

**POLİKARBONAT'IN ATMOSFERİK VE SULU
ORTAMLARDA UV IŞINLARI İLE BOZUNUMU**

İSMAİL KUTLUGÜN AKBAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ - 2014**

POLİKARBONAT'IN ATMOSFERİK VE SULU ORTAMLARDA UV IŞINLARI İLE BOZUNUMU

İSMAİL KUTLUGÜN AKBAY

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR**

**MERSİN
TEMMUZ – 2014**

“İsmail Kutlugün AKBAY tarafından Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR danışmanlığında
“Polikarbonat’ın Atmosferik ve Sulu Ortamlarda UV Işınları ile Bozunumu” başlıklı
bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans
Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Ayla ÖZER



Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR



Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ŞEVİK



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
03/09/2016 tarih ve 2016/19/527 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü

*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı
Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

POLİKARBONAT'IN ATMOSFERİK VE SULU ORTAMLARDA UV IŞINLARI İLE BOZUNUMU

İsmail Kutlugün AKBAY

ÖZ

Bir mühendislik plastiği olan polikarbonat günlük yaşantımızda, elektronik ve optik uygulamalarından, gıda paketlenmesine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışma ile polikarbonatın atmosferik ve sulu ortamda UV ışını ile bozunumu ve iki ortamdaki bozunma mekanizmaları arasındaki farklılıkların anlaşılması amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında sulu ve atmosferik ortamlarda farklı sürelerde UV ışınları ile ışınlanan polikarbonat örneklerinin mekanik, morfolojik ve ısı analizleri yapılmıştır. Her iki ortamda UV ışınları ile ışınlanan polikarbonat örneklerinde zincir kesilmesi sonucunda yüzeyde bozunmalar gözlenmiş ve morfolojik özelliklerde değişiklikler görülmüştür. Atmosferik ve sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin SEM-EDX analizi sonuçlarından oksijen içeriğinde farklılıklar gözlenmiştir. Sulu ve atmosferik ortamlarda UV ışınları ile ışınlanan polikarbonat örneklerinin polimerik yapısının bozunması sonucunda örneklerin ısı kapasitesi (C_p) değerlerinin arttığı, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) ise azaldığı gözlenmiştir. Sulu ve atmosferik ortamlarda UV ışınları ile ışınlanan polikarbonat örneklerinin NMR analizi sonucunda bozunmanın yapı içerisindeki metil grupları üzerinden yürüdüğü belirlenmiş; UV-vis ve FTIR analizleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanan polikarbonat örneklerinin HPLC analizi sonucunda polikarbonat yapısındaki Bisfenol-A'nın sulu ortama geçtiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polikarbonat, UV bozunumu, Fotooksidasyon, Foto-Fries, Bisfenol A, Endokrin Distrübitörü

Danışman: Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

UV DEGRADATION OF POLYCARBONATE AT AQUOUS AND ATMOSFERIC ENVIRONMENTS

İsmail Kutlugün AKBAY

ABSTRACT

Polycarbonate, which is an engineering plastic, is used for electronic, optic applications, food packing, traffic lights, screwdriver spare parts etc. in our daily life. This study involves polycarbonate's degradation mechanism in two different medium, atmospheric and in water, respectively. This thesis aim is to investigate degradation mechanism and two medium's effects to degradation. In the content of this thesis, mechanical, morphologic and thermal analysis was done with different irradiation time for each medium. In both medium, due to chain scission, was seen that sample surface was degraded and morphologic properties changing was found. SEM-EDX analysis was done and for each medium, different properties was found. Due to polymeric content decreasing, while C_p values decreasing, an increase on T_g values was observed. Polycarbonate samples which irritated with two mediums was analyzed by NMR and degradation on polycarbonate was found only on the methyl groups of polycarbonate and this results was similar to UV-vis and FTIR analysis. Additionally, Polycarbonate samples which irritated on aqueous medium was analyzed with HPLC and Bisphenol A in polycarbonate's content was found to pass in to the aqueous medium.

Keywords: Polycarbonate, UV degradation, Photo-Oxidation, Photo-Fries, Bisphenol A, Endocrine Distributor

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR, Mersin University, Department of Chemical Engineering

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. POLİMER	3
2.2. POLİKARBONAT	4
2.2.1. Polikarbonat'ın Üretimi	4
2.2.2. Polikarbonat'ın Kullanım Alanları.....	4
2.3. POLİMERLERİN BOZUNUMU	5
2.3.1. Oksidatif Bozunum	6
2.3.2. Foto Bozunum.....	7
2.3.3. Isıl Bozunum	7
2.3.4. Mekanik Bozunum	8
2.3.5. Kimyasal Bozunum.....	8
2.4. POLİKARBONAT'IN BOZUNUMU	9
2.4.1 Foto-Fries Düzenlenmesi	9
2.4.2. Foto-Oksidasyon Reaksiyonları	9

2.4.3. Suda Bozunum	10
2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
2.6. ÇÖZÜCÜNÜN SEÇİMİ	13
2.6.1. Polimer çözünürlüğü için kurallar	14
2.6.2. Polimer çözünürlüğünün termodinamik incelenmesi.....	14
2.6.3. Çözünürlük Parametresi	15
2.6.4. Hansen'in üç boyutlu çözünürlük parametresi.....	16
2.7. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE	18
2.7.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) eğrileri	18
2.7.2. Kullanım Alanları.....	19
2.7.3. Polimerler için DSC	19
2.8. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU.....	20
2.8.1. Çalışma Prensipleri	20
2.8.2. Numune ile Etkileşim.....	20
2.9. UNİVERSAL TEST CİHAZI.....	20
2.9.1 Test Yöntemi.....	21
2.10. FOURİER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROFOTOMETRESİ	21
2.11. NÜKLEER MANYETİK REZONANS	21
2.12. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROFOTOMETRESİ.....	22
2.12.1 UV-vis tekniğinin temelleri.....	22
2.13. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ	22
2.14. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	24
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	24

3.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI.....	25
3.4. YAPILAN ANALİZLER.....	25
3.4.1 SEM Analizi.....	25
3.4.2. Su Emilimi	25
3.4.3. DSC Analizi	25
3.4.4. Mekanik Testler	26
3.4.5. Sarılık İndeksi	26
3.4.6. TGA Analizi.....	26
3.4.7. UV-vis Analizi	26
3.4.8. NMR Analizi.....	26
3.4.9. FTIR Analizi	26
3.4.10 HPLC Analizi.....	27
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	28
4.1. ÇÖZÜCÜNÜN SEÇİMİ.....	28
4.2 SEM ANALİZİ	30
4.2.1. Kırılma Davranışı.....	30
4.2.2. Kimyasal dağılım	34
4.2.3. Yüzey Özellikleri	35
4.3. SU EMİLİMİ.....	38
4.4. DSC ANALİZİ.....	40
4.5. ÖZGÜL ISI DEĞİŞİMİ	41
4.6. MEKANİK TESTLER.....	44
4.6.1. Sulu ortamda ışınlanan örnekler.....	44
4.6.2. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler.....	46
4.7. SARILIK İNDEKSİ.....	48

4.8. TERMAL ANALİZ	50
4.9. UV GÖRÜNÜR BÖLGE ANALİZİ.....	56
4.9.1 Sulu ortam	56
4.9.2. Atmosferik Ortam	57
4.10. NMR ANALİZİ	57
4.10.1. H ¹ -NMR analizi	57
4.10.2. C ¹³ -NMR analizi	59
4.11. FTIR ANALİZİ.....	60
4.12. HPLC ANALİZİ	63
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	72
1. H-NMR GRAFİKLERİ.....	72
2. C-NMR SONUÇLARI.....	79
3. DSC ANALİZİ İÇİN HESAPLAMALAR	86
ÖZGEÇMİŞ.....	88
ESERLER.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Çeşitli çözücülerin üç boyutlu çözünürlük parametreleri.....	17
Çizelge 4.1. Hansen Çözünürlük Hesaplamaları.....	25
Çizelge 4.2. EDX analizinde atmosferik ortamda ışınlanmış örneklerin yüzde dağılımı.....	34
Çizelge 4.3. EDX analizinde sulu ortamda ışınlanmış örneklerin yüzde dağılımı.....	35
Çizelge 4.4. Su emilim verileri.....	37
Çizelge 4.5. DSC sonuçları.....	41
Çizelge 4.6. Sulu örnekler için çekme sonuçları.....	44
Çizelge 4.7. Atmosferik numuneler için çekme sonuçlar.....	46
Çizelge 4.8. TGA Sonuçları.....	56
Çizelge 4.9. H NMR sonuçları.....	59
Çizelge E.3.1. 124 saat sulu numuneleri DSC sonuçları.....	88
Çizelge E.3.2. DSC sonuçları.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polikarbonat'ın sentezi.....	4
Şekil 4.1. Camsı etki görülen polikarbonat film.....	28
Şekil 4.2. Kontrol numunesi için SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.3. 16 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için SEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.4. 16 saat sulu ortam da ışınlanan numuneler için SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.5. 32 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.6. 32 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4.7. 56 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü.....	32
Şekil 4.8. 56 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.9. 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.10. 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.11. 12 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri.....	35
Şekil 4.12. 12 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri.....	36
Şekil 4.13. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri.....	36
Şekil 4.14. 65 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri.....	36
Şekil 4.15. 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri.....	37
Şekil 4.16. 200 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri.....	38
Şekil 4.17. 124 saat ışınlanmış örneğin su emilim grafiği.....	38
Şekil 4.18. 5 saat ışınlanmış örneğin su emilim grafiği.....	39
Şekil 4.19. Kontrol numunesini su emilim grafiği.....	39
Şekil 4.20. Su emilim farklarının incelenmesi.....	40
Şekil 4.21. DSC Analiz sonuçları.....	40
Şekil 4.22. Kontrol numunesi için Cp değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	42
Şekil 4.23. 10 saat süre ile atmosferik ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin Cp değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	42
Şekil 4.24. 10 saat süre ile sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin Cp değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	42
Şekil 4.25. 124 saat süre ile atmosferik ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin Cp değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	43

Şekil 4.26. 124 saat süre ile sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin Cp değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	43
Şekil 4.27. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için elastik modül değerleri.....	44
Şekil 4.28. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için % uzama değerleri.....	45
Şekil 4.29. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için çekme gerilimi.....	45
Şekil 4.30. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için elastik modül değerleri.....	46
Şekil 4.31. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için % uzama değerleri.....	47
Şekil 4.32. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için Çekme Gerilimi.....	47
Şekil 4.33. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için sarılık indeksi grafiği.....	48
Şekil 4.34. Atmosferik örnekler için sarılık indeksi grafiği.....	48
Şekil 4.35. Sulu ve Atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin sarılık indeksi grafiği.....	49
Şekil 4.36. 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için TGA termogramı.....	50
Şekil 4.37. 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı.....	50
Şekil 4.38. 5 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı.....	51
Şekil 4.39. 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı.....	51
Şekil 4.40. 10 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı.....	52
Şekil 4.41. 10 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı.....	52
Şekil 4.42. 10 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı.....	53
Şekil 4.43. 10 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı.....	53
Şekil 4.44. 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı.....	54
Şekil 4.45. 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı.....	54
Şekil 4.46. 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı.....	55
Şekil 4.47. 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı.....	55
Şekil 4.48. Sulu ortam için UV vis grafiği (310 nm).....	56
Şekil 4.49. Atmosferik ortam için UV vis grafiği (310nm).....	57
Şekil 4.50. 65 saat için benzen halkasında quartlet görünümü.....	58
Şekil 4.51. 65 saat atmosferik ortam için C NMR grafiği.....	60
Şekil 4.52. Kontrol numunesi FTIR spektrumu.....	61
Şekil 4.53. 25 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerde oluşan bozunum.....	61
Şekil 4.54. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin bozunum.....	62
Şekil 4.55. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin bozunma eğrisi.....	62
Şekil 4.56. 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin bozunumu.....	62

Şekil 4.57. 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için bozunum grafiği....	63
Şekil 4.58. HPLC analizi için kalibrasyon eğrisi.....	64
Şekil 4.59. 16 saat ışınlanmış örneklerin HPLC grafiği.....	65
Şekil 4.60. 32 saat ışınlanmış örneklerin HPLC grafiği.....	65
Şekil 4.61. 48 saat ışınlanan örneklerin HPLC grafiği.....	66
Şekil E.1.1. 15 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği.....	73
Şekil E.1.2. 15 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği.....	73
Şekil E.1.3. 20 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği.....	74
Şekil E.1.4. 20 saat için sulu ortamda ışınlanan örneklerin H-NMR grafiği.....	74
Şekil E.1.5. 25 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği....	75
Şekil E.1.6. 25 saat sulu ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği.....	75
Şekil E.1.7. 35 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği....	76
Şekil E.1.8. 35 saat sulu ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği.....	76
Şekil E.1.9. 45 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği....	77
Şekil E.1.10. 45 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği.....	77
Şekil E.1.11. 55 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örneklerin H-NMR grafiği.....	78
Şekil E.1.12. 55 saat sulu ortamda ışınlanmış örneklerin H-NMR grafiği.....	78
Şekil E.1.13. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği....	79
Şekil E.1.14. 65 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği.....	79
Şekil E.2.1. 15 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	80
Şekil E.2.2. 15 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	80
Şekil E.2.3. 20 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği.....	81
Şekil E.2.4. 20 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği.....	81
Şekil E.2.5. 25 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	82
Şekil E.2.6. 25 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	82
Şekil E.2.7. 35 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	83
Şekil E.2.8. 35 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	83
Şekil E.2.9. 45 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	84
Şekil E.2.10. 45 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	84
Şekil E.2.11. 55 saat için atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği..	85
Şekil E.2.12. 55 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği.....	85
Şekil E.2.13. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR sonuçları....	86

Şekil E.2.14. 65 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği.....	86
Şekil E.3.1. 124 saat sulu numunesi 100-150 DSC eğrisi.....	87
Şekil E.3.2. 124 saat sulu numunesi 150-160 DSC eğrisi.....	87
Şekil E.3.3. 124 saat sulu numunesi 140-150 DSC eğrisi.....	88



SİMGELER VE KISALTMALAR

PC	Polikarbonat
nm	Nanometre
UV	Ultraviyole
C	Karbon
H	Hidrojen
O	Oksijen
Si	Silisyum
BPA	Bisfenol A
DVD	Dijital video disk
PVC	Polivinilklorür
PMMA	Polimetilmetaakrilat
PP	Polipropilen
PID	Doğrusal İntegral Diferansiyel Kontrol
CED	Kohezif Enerji Yoğunluğu
H	Entalpi
K	Kalorimetre Sabiti
A	Alan
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
C _p	Özgül Isı
HSP	Hansen Çözünürlük Parametreleri
DCM	Diklorometan

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun giderek artışı ile birlikte ortaya çıkan talep artışının paralelinde gelişen teknolojik imkânlarından dolayı endüstriyel tesislerde polimer ve plastik üretimi artmıştır. Polimerler, gerek kolay işlenmesi, gerek diğer materyallere göre daha ucuz olması sebebiyle kullanım alanı oldukça geniş malzemelerdir. Bu nedenle dünyadaki atıkların %10'u plastik kökenlidir (Patel, 2003).

Günlük hayatta doğal polimerler olarak kullanımı sonrasında, gelişen teknoloji ile birlikte polimerlerin sentetik olarak üretilmesi ile polimerik malzemelerin kullanım miktarı ciddi olarak artmıştır.

Polimerik malzemeler plastiklerin temelini oluşturmaktadır. Plastiklerin neredeyse tamamı, doğal şartlar olan güneş ışığı, nem, sıcaklık gibi ortam şartlarında bozunur. Plastik malzemelerin bozunum ürünleri, endokrin distribütörü, insülin direnci, kanserojen gibi etkilere sahiptir. Bu yüzden plastiklerin bozunum mekanizmalarının anlaşılması oldukça önemlidir (Allcock ve ark, 2003).

Plastikler arasında önemli yer tutan malzemelerden biri de polikarbonat malzemelerdir. Polikarbonat'lar; özellikle çeşme sularının tüketiminin azalması ile kullanımları daha da artmıştır, diğer taraftan polikarbonatların araba farları ve iç tasarım ekipmanları gibi parçalarda da kullanımı ve söz konusu malzemenin ucuz olması sebebi ile tercih edilirler. Polikarbonat, son derece yüksek mukavemete sahip, nem/UV ışınlarına karşı gösterdiği dirençle, gerek otomotiv gerekse de havacılık sektöründe, gıda sektöründe, tıp alanında, elektrik uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Şeffaf ve kolay temizlenebilir olması, darbe dayanımı, ışık geçirgenliğinin yüksek olması, polikarbonat'ı cazip bir plastik yapmaktadır (Norma ve ark, 2003).

Polikarbonat, bisfenol ile fosgen'den sentezlenmektedir. Polikarbonatlar, alifatik ve aromatik yapıda olabilmektedir. Polikarbonat'ın alifatik yada aromatik oluşu, kullanılan bisfenol'ün yapısı ile ilgilidir. Dayanım gereken hallerde daha çok "A" tipi kullanılırken optik uygulamalarda genelde "S" tipi bisfenoller kullanılır.

Polikarbonat'ın bozunum ürünlerinden en önemlisi kuşkusuz "Bisfenol A"dır. Bisfenol A, 1957'den beri plastiklerin üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bisfenol A'nın hormonları taklit eden yapısından dolayı, 2008'den

beri birçok kurum ve kuruluş Bisfenol A'nın zararları hakkında çalışmalar yapmıştır. Uluslar arası Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) bebek ürünlerinde ve gıda ambalajlarında BPA'nın kullanımını önermemektedir. (Biedermann ve ark, 2009).

Literatürde bozunum olaylarının çalışıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. UV ışınları, ısı kararlılık gibi konularda birçok çalışma yapılmıştır. UV ışınları ile yapılan çalışmalarda genel olarak sadece atmosferik ortamda olan bozunum davranışları incelenmiştir. Ancak hem sulu hem de atmosferik ortamda bozunum davranışının incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada; pellet, dogbone ve film halindeki polikarbonat örnekleri hem sulu ortamda hem de atmosferik ortamda UVC ışınları ile ışınlanmış ve polikarbonat malzemenin morfolojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra kimyasal özelliklerindeki değişimlere ve suya monomer geçişinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. POLİMER

Polimer; çok sayıda aynı ya da farklı grubun kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kelimesinin Latince karşılığı, "poli"; çok, "meros"; yapı, kelimelerinin birleşmesinden, çoklu yapı anlamına gelmektedir. Polimer ve polimerik malzeme, gösterdiği olağanüstü özellik ve çeşitlilik ile günlük yaşamda çok önemli ve her an aranan bir malzeme olmuştur (Pişkin ve ark, 1987).

Polimerlerin sınıflandırılması birçok ölçüte göre yapılabilmektedir. Bu sınıflandırma ölçütlerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- Sentezlenme şekillerine göre

Polimerle ısıya gösterdiği davranışa göre iki gruba ayrılır.

- Termosetler
- Termoplastikler

Termosetler; ısıtıldıktan sonra şekillerini koruyan polimerlere denir. Isıtıldıklarında bozunmaya başlarlar, bu yüzden yalnızca polimerleşme ve işleme sırasında şekillenebilir. Termoset plastiklere örnek olarak; poliüretan, poliimid, polibütadien ve vulkanize kauçukları verilebilir (Sperling,2006).

Termoplastikler; ya da diğer tabiri ile sıcakta eriyen plastikler, ısıtılınca şekil verilebilen, soğutulunca eski haline dönebilen polimerlere denir. Her ne kadar termoplastikler, eritilerek yeniden geri kazanılabilir gözükse de, bozunuma uğramaları ve oluşan atıklar, son ürünün fiziksel özelliklerini değiştirir.

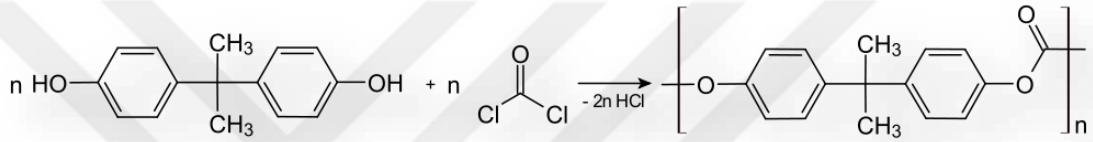
Elastomerler, elastik ve polimer kelimelerinin bileşiminden gelir ve polimeri oluşturan monomerler genelde C, H, O, Si'dan oluşur. Elastomerler, silgi, bebek bezi, conta gibi birçok alanda kullanılır.

2.2. POLİKARBONAT

Polikarbonatlar ismini bünyesinde bulunan karbonat grubundan; $(-O-(C=O)-O-)$ alır ve yüksek dayanıklılık, saydamlık, sertlik gösteren bir mühendislik termoplastığıdır, kolaylıkla çalışılır, eritilir ve kalıplanır. Polikarbonatların dezavantajı, dış etkiler olan UV ışınları, nem ve oksijen ile bozunabilmesidir.

2.2.1. Polikarbonat'ın Üretimi

En yaygın polikarbonat grubu, Bisfenol A(BPA) gruplarına sahip olanıdır. Polikarbonat'ın en çok üretildiği reaksiyon;



Şekil 2.1: Polikarbonat 'ın Sentezi (Sperling, 2006)

Polikarbonat sentezi iki basamakta yürümektedir. Öncelikle NaOH ilavesi ile hidroksi (-OH) grupları, deprotonlanır, ardından fosgen(COCl_2) ile reaksiyona girer, böylece hidroklorik asidin etkisi bertaraf edilmiş olur (Sperling, 2006).

Alternatif bir üretim yöntemi ise transesterifikasyondur. BPA, difenil karbonat ile reaksiyona girerek fosgen gazının etkilerinden kurtulur ve bu üretim yöntemi daha çevre dostu bir üretim yöntemidir (Painter ve ark, 1997).

2.2.2. Polikarbonat'ın Kullanım Alanları

Polikarbonatlar sanayide en çok elektronik uygulamalarının koruyucu bölümlerinde kullanılır, ayrıca yüksek akım kapasitörlerinin dielektrik bölümü olarak da kullanılmaktadırlar. Polikarbonatlar, elektrik ve telekomünikasyon ile ilgili ürünlerde yüksek ısı dayanımı ve yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı tercih edilir.

Polikarbonatın bir diğer kullanım alanı bilgi saklama sistemleridir. Kompakt diskler, DVD'ler ve Blu-Ray diskler gibi ürünler polikarbonattan , ayrıca reklam panolarında(posterler, işaretler, billboardlar) kullanılırlar (Painter ve ark, 1997).

Diğer bir uygulama alanı olarak, polikarbonat malzemeler, kalp ameliyatlarında kullanılan oksijenatörlerde de kullanılmaktadır, gösterdiği biouyumluluk ve sterilize edilebilirlik gibi özelliklerinden dolayı bu uygulamada tercih edilmektedir.

Optik özellikleri ve yüksek mekanik dayanımı nedeniyle, araç camlarında ve farlarında da kullanılmaktadır, camdan daha hafif ve daha sağlam olması tercih edilmesini sağlamıştır.

2.3. POLİMERLERİN BOZUNUMU

Polimerik malzemeler sentezlemesi aşamasından başlamak üzere işlenmesi, kullanılması aşamalarında bozunuma uğramaktadırlar. Polimerik malzemeler, istenen işlevi yerine getirirse bile, uygulamalar esnasında bozunuma uğraması önemli bir problemlerin ortaya çıkmasına neden olabilir.

Polimerlerin bozunuma uğramasına neden olan en önemli unsurlar; ısı, radyasyon ve mekanik enerjilerdir. Bunlara ek olarak oksijen ve nem; polimerlerin bozunumunda önemli bir yere sahiptir ve birçok uygulamada karşılaşılr.

Radyasyon ile bozunumda en önemli unsur güneş kökenli UV ışınlarıdır. 300nm dalga boyundaki bir fotonun enerjisi yaklaşık 100 kcal/mol'dür. Bu değer birçok bağın bozunma enerjisinden büyüktür.

Bilindiği üzere, polimerlerde zincir kopması ve çapraz bağlanmalar, polimerik malzemenin moleküler ağırlık dağılımını değiştirerek kimyasal yapının bozunumuna yol açtığı bilinmektedir (Robertson ve ark, 2001).

Günlük hayatta en çok kullanılan polimerler; polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), polietilen terafitalat (PET), polistiren (PS), polikarbonat (PC) ve polimetilmetakrilat (PMMA)'dır. Bu polimerler kullanılan polimerlerin %98'sini kapsar. Bu polimerik malzemelerden PE, PP, PMMA; oksijene ve UV ışınlarına karşı dayanıksızdır. PVC yüksek sıcaklıklarda klor gazı açığa çıkarır ve renk değiştirir. PET hidrolize ve asitlere karşı dayanıksızdır ve PC alkali metallerde depolimerizasyona uğradığı bilinmektedir (Kim ve ark, 2013).

Polimerik malzemelerin bağ yapıları, bu malzemenin olası bozunum süreci ile doğrudan bağlantılıdır. Üçüncül ve allilik bağlar genel olarak birincil ve ikincil karbon atomlarına göre daha zayıf bağlardır. Genel olarak birincil ve ikincil

atomlardan oluşan polimerlerde, saldırması kolay bölgeler oluşturduğundan bu bağlar istenmez.

En sık rastlanılan polimer bozunma mekanizması, rastgele zincir kopmasıdır. Makromoleküllerde genel olarak bağlar çoğunlukla aynı kırılma enerjisine sahiptir. Bazı bozunum süreçleri sadece polimer içindeki zayıf bölgelerde başlarken, söz konusu başlangıç reaksiyonları sonrasında bozunum süreci başladıktan sonra radikaller üzerinden rastgele devam eder.

Polimerik malzemenin bir diğer bozunum/modifikasyon süreci ise çapraz bağlanmadır. Çapraz bağlanma oranı arttıkça polimerik malzemenin ağırlık ortalaması, sayı ortalama moleküler ağırlıktan daha fazla artmaya başlar. Bu işlem sonucunda jelleşme olarak tanımlanan durum ortaya çıkar.

2.3.1. Oksidatif Bozunum

Hidrokarbonların oksidasyonu uzun zamandır bilinen bir olgudur. Polimer oksidasyonu genel olarak ilk başta hiçbir değişikliğin gözükmediği bir başlangıç evresinden geçer. Ancak bu süre geçtikten sonra otokataliz sonucunda, devam eden bozunum sürecinde ise bozunum süresi oksidasyon ürünleri tarafından hızlandırılır (Soai ve ark, 2001).

Bilindiği üzere, oksidasyon sonucunda polimerlerin moleküler ağırlığı düşer ve renkte değişimlere yol açar. Oksidatif bozunum sonucunda polimerlerin mekanik özelliklerinde azalma görülür. Polimerik yapı içerisinde, oksijen konsantrasyonu düşük olduğunda, polimer çapraz bağlanabilir. Bu polimerler daha sert, kırılğan ve sürünmeye karşı daha az duyarlı olurlar(Kim ve ark, 2013).

Diğer taraftan polimerik yapı içerisindeki amorf bölgelere gazların difüzyonu daha hızlı şekilde gerçekleşir ve bu nedenle amorf yapı polimerler daha hızlı şekilde oksitlenir.

Oksidasyon ürünleri, ilk maddenin oksidasyon hızını etkileyebilir. İlk oluşan ürünler polimerden daha hızlı oksitlendiğinden, otokataliz gerçekleşir. Hidroperoksitler, oksidatif bozunumun en önemli ürünüdür ve daha sonraki bozunumlar için kuvvetli bir başlatıcı olarak görev yapabilir (Rabek,1990).

2.3.2. Fotobozunum

Fotobozunum, ışığın madde tarafından absorpsiyonu, moleküllerin elektronlarının uyarılması ve enerji geçişinden oluşur. Güneş ışınlarının UV bölgesi her ne kadar atmosferde tutulsa da, %6'sı yeryüzüne ulaşır.

UV ışınları ile etkileşen polimerik malzemelerden özellikle karbonil grubu içeren polimerlerde Norrish reaksiyonları gerçekleşir. Norrish I tipi reaksiyonlarda; aldehit ve ketonlar, iki serbest radikal haline geçer. Norrish II tipindeki reaksiyonlarda ise alkol ya da ketonlar oluşur, devamında ise olefin ve aldehit olarak devam eder (Fries ve ark, 1910).

Fotobozunum polimerin moleküler ağırlığını düşüren bir süreçtir. Özellikle monomer ve oligomer şeklinde koparak serbest radikallerin oluşmasını sağlar. Foto bozunum sürecinde özellikle alkoksi ve alkilperoksi radikalleri oluşur ve oksijen ve hidroksijen radikallerinin birleşmesi ile biter (Clodoaldo ve ark, 2006).

Ultraviyole ışınlar polimerik yapı içerisinde serbest radikaller oluşturur. Bu radikaller oksijenle birleşir ve ana zincirde karbonil grupları oluşturur. UV absorplayan grupları olan polimerler, özellikle aromatik gruba sahip, UV ışınlarına karşı daha hassastır.

UV radyasyonunun kuantum enerjisinden dolayı bazı polimerik malzeme ile etkileştiğinde kimyasal değişimlere yol açar. Bunlar; depolimerizasyon, çapraz bağlanma, polimer zincirinde çift bağ oluşumu ve zincir kesilmesidir kopmalarıdır. Bu etkilere genel olarak foto bozunum denir (Andrady ve ark, 1992).

UV ışınlarına maruziyet süresi arttıkça polimerik malzemede şeffaftan sarıya, sarıdan da koyu kahverengiye kadar bir renk değişimi gerçekleşir. Polimerik malzemede ki renk solması; plastik yaşlanmasının genel bir göstergesidir ve genel olarak karbonaforların oluşumundan kaynaklanmaktadır (Guedri ve ark, 2004).

2.3.3. Isıl Bozunum

Isıl bozunum, polimerik yapıların ısı etkisi sonucu yapılarındaki bozunmasıdır. Uç gruplarda bulunan moleküller koparak bir diğer molekül ile reaksiyona girer ve polimerin özellikleri değişir (Villette ve ark, 2002).

Isıl bozunum genel olarak malzemelerin servis sıcaklığının belirlenmesinde bir limit değerdir. Isıl bozunum sırasında olan yapısal değişimler malzemenin mekanik ve optik özelliklerini değiştirir.

Diğer taraftan ısı bozunum genel olarak moleküler ağırlık dağılımını değiştirir. Bu değişimler kırılma, gevreme, renk değişimi, çatlaklar ve yumuşamadır (Weibin ve ark,2009).

2.3.4. Mekanik Bozunum

Mekanik bozunum, fiziksel etki sonucunda, polimerik malzemenin yapısında meydana gelen plastik deformasyonlar ve zincir kopmaları olarak gösterilir. Deformasyon, çizme, çatlama, kırılma, yorulma gibi etkenler polimerik malzemede bozunmalara yol açmaktadır.

Genel olarak polimerlerin mekanik bozunumu, yukarıda bahsedilen kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan, uzama, akma, kopma gibi deformasyonlar olarak gösterilir (Roiter ve ark, 2005)

2.3.5. Kimyasal Bozunum

Kimyasal bozunum; her türlü madde için gerçekleşse de genel olarak polimerlerde yapıdaki çift bağların kırılması sonucunda ortaya çıkar. Basamaklı polimerleşme sonucu üretilen polimerler, poliester, poliamid ve polikarbonatlar, solvolizle ve genel olarak hidroliz ile daha küçük moleküllere bozunabilirler.

Solvoliz ve hidroliz reaksiyonları genel olarak sulu ortamda asit ya da baz katalizör eşliğinde gerçekleşir.

Polimerik malzeme içerisinde olabilecek ozon difüzyonu sonucunda yapı içerisinde birçok çatlak oluşabilir. Ozon çatlakları genelde gergin maddelerde gerçekleşir ve genel olarak germe yönüne dik olarak ortaya çıkar.

Kimyasal bozunuma örnek olarak gösterilen ozon saldırıları genel olarak araba lastiklerinde dik yönde olarak karşımıza çıkar. Bu etkiye ozonoliz denir (Kim ve ark, 2013).

Klora bağlı çatlaklar genel olarak ikinci, üçüncü ve allilik karbon atomlarına saldırır. Bu bağları oksitler ve bağlarda kopmalara neden olur. Klora bağlı çatlaklar genel olarak ikinci, üçüncü ve allilik karbon atomlarına saldırır. Bu bağları oksitler

ve bağlarda kopmalara neden olur. Bu etkilere en çok su şebekelerinde klor ile temizlenen sularda karşılaşılır (Faudree ve ark, 1991).

2.4. POLİKARBONAT'IN BOZUNUMU

Polikarbonat'ın ısıl bozunumu uzun yıllardır çalışıyor olsa da, bozunum sırasında olan reaksiyon tam olarak bilinmemektedir. Bozunum sürecinde değişik sıcaklık aralıklarında, bozunum mekanizması ve etkin radikal grupların değiştiği görülmüştür.

Isıl bozunumda önce hidroksi iyonları oluşmakta ve ardından suya dönüşmektedir. Bu iki oluşumla aynı zamanda, çapraz olarak birbirleri ile de reaksiyona girmekte ve değişik ürünlere dönüşmektedirler.

UV ışınları ile bozunum ise ikiye ayrılır, bunlar foto-fries düzenlenmesi ve fotooksidasyondur.

2.4.1 Foto-Fries Düzenlenmesi

Polikarbonat 'ın UV ışınlarına maruz kaldığında bozunumu maruz kaldığı ışınının dalga boyu ile alakalıdır. Yapılan çalışmalarda 300nm dalga boyunun altında foto-Fries düzenlemesi etkinken, 300nm'nin üstünde foto-oksidasyon reaksiyonlarının baskın olduğu görülmüştür.

Foto-fries düzenlemesinde; UV ışınının absorblanması ile fenil ester grubunun yeniden düzenlenmesidir, ancak değişik çalışmalarda, yürüyen mekanizma farklı açıklanmıştır.

Yapıda oluşan fenil ester, lewis asidi kataliziyle hidroksi aril keton'a dönüşmektedir. Bu değişimi sağlayan, bağın -orto, -para, seçilimine göre değiştirmesidir(Fries ve ark, 1910).

2.4.2. Foto-Oksidasyon Reaksiyonları

Foto-oksidasyon reaksiyonları; UV ışınlarını adsorblayan radikal grupların tetiklenerek foto-oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesidir. Foto-oksidasyon yan reaksiyonda ilk olarak foton absorblar ve serbest radikaller oluşur. Serbest radikallerden biri oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikali oluşur, ardından oluşan peroksi radikali, PC ile reaksiyona girerek bir hidroperoksit oluşturur.

Dallanma kısmında; hidroperoksit, fotoliz ile oksijen radikali ve hidroksiye dönüşür, oluşan hidroksi PC ile reaksiyona girerek, alkil radikalleri oluşturur. Burada oluşan serbest radikaller, dalga boyu, nem, sıcaklık gibi koşullar ile birbirine bağlanır (Diepens ve ark, 2009).

2.4.3. Suda Bozunum

Polikarbonatın sulu ortamda bozunduğu bilinmektedir; polikarbonat suya maruz kaldığı zaman Bisfenol A'nın çözündüğü görülmüştür, ayrıca malzemenin ortamın aerobik ya da anaerobik olması da bozunum sürecinde bir diğer etken olarak belirtilmiştir (Vom Saal ve ark, 2005).

Aerobik koşullarda PC hemen bozunmaya başlarken, anaerobik koşullarda 3 ay sonra bozulmaya başladığı rapor edilmiştir (Coulter ve ark,2006).

2.5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Polikarbonat, gerek yüksek dayanımı, gerekse de yüksek geçirgenliği sayesinde, günlük hayatta oldukça yüksek oranda kullanılmaktadır. PC'nin bozunumunun incelenmesi bu yüzden önemlidir ve araştırmacıların ilgisini uzun zamandır çekmektedir.

Factor ve arkadaşları(1987), PC'nin bozumunda oksijenin etkisini incelemişlerdir. Florida'da dört yıl boyunca kullanılan bir örnekten aldıkları numune üzerinde yaptıkları çalışmada, foto-Fries ürünlerine çok az rastlanmış, genel olarak renklenmeye sebep olan bozunumun ürünlerinin halka oksidasyonu nedeniyle oluştuğunu belirtmişlerdir. Güneş ışığında bulunan dalga boylarında foto-Fries reaksiyonları sönük kalmış, anaerobik fotooksidasyon daha baskın çıkmıştır. Ayrıca reaksiyonlar devam ettikçe, foto-Fries bozunum ürünlerinin kendi içinde bozunuma uğradıkları belirtilmiştir.

Pankasem ve arkadaşları(1994), PC'nin fotokimyasal bozunumunu incelemiş ve difenil karbonatı model bileşen olarak kullanmışlardır. Model bileşen için en yüksek etkinliği 300 nm civarında almışlardır. Foto ara ürünler ve ürünler incelendiğinde, oksijen ile reaksiyona giren türler arasında foto-Fries'dan çok fotooksidasyonun baskın olduğu görülmüştür. 250 nm'de yapılan analizlerde, PC'nin uç gruplarında, daha çok fenolik olan gruplarda zincir kopmaları görülmüştür. Ayrıca oksijen'in asıl rolünün ilk mekanizma bittikten sonra, ilk prosede oluşan radikallerin, polimerin uçlarında bulunan metil gruplarındaki hidrojenleri koparmak olduğu görülmüştür.

İtagaki ve arkadaşları(1995), yaptıkları fotofiziksel çalışmada; düşük dalga boylarında foto-Fries reaksiyonları olması sonucunda ariloksil ve ariloksikarbonil radikallerinin oluştuğunu, yüksek dalga boylarında ise, dimetil ve aromatik grupların yanı sıra, foto-Fries sonrası oluşan bozunum ürünleri üzerinde de oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu sonuçların akabinde, PC'nin üretimi sırasında oluşan safsızlıkların saf PC filmlerden daha az geçirgen olduklarını belirtmişlerdir.

Wang ve arkadaşları(1999), yaptıkları çalışmada, PC'nin yanma gecikmesini arttırmak için fosfor içerikli yapı eklemişleridir. Yaptıkları IR, viskozite ve DSC analizi ile ölçümler yapmış ve sonuç olarak malzemenin ısıl ve yanma geciktirici özelliğinin önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir. Fosfor içeriği eklendikten sonra

camsı geçiş sıcaklığında bir miktar düşme olmuş, bunun nedeni ise polimerin molekül ağırlığının düşmesi olarak yorumlanmıştır.

Sajiki ve arkadaşları(2001), deniz suyuna PC'dan BPA geçişini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Yirmi ve otuzyedi derecede yaptıkları deneylerde, 4,8ng BPA'nın deniz suyuna geçtiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca sodyum iyonunun potasyum iyonuna göre daha etkili olduğu ifade edilmiştir.

Sivalingam ve arkadaşları(2002), PC'nın süperkritik ve subkritik Benzen içinde yaptıkları ısıl bozunum çalışmasında, PID kontrol sistemli bir reaktörde moleküler ağırlık çalışmaları yapmıştır. Değişik sıcaklıklar için reaksiyon için hız sabiti incelenmiş ve sıcaklık arttıkça hız sabitinin arttığı belirtilmiştir.

Montaudo ve arkadaşları(2002), termal oksidasyon mekanizmasının anlaşılması için yaptıkları çalışmada, 300 °C'de polikarbonatın bozunumu incelemiş, ve küçük molekül ağırlıklı oligomerlere ve uç gruplarda asetofenon ve penol gruplarının oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Gonzales ve arkadaşları(2002), gama ile ışınlanmış PC'nın pirolizini incelemiş,150 °C'de, karbondioksit, metan, benzen, tolüen, fenol ve 4-metilfenola bozunduğubelirtilmiştir.

Montaudo ve arkadaşları(2002), değişik sıcaklıklarda PC'nın bozunumunu incelemişleridir. Değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde, 300, 350, 400 derecelerde 15, 30, 45, 60 dakikada yapılan analizlerde, 300°C'de halkalı oligomerlerde azalma olduğu ve moleküler ağırlığının arttığı belirtilmiştir. Bunun nedeni kondenzasyon sonrası polimerizasyon reaksiyonlarının devam etmesi olarak belirtilmiştir.

Jang ve arkadaşları(2004), yaptıkları çalışmada nitrojen ortamında polikarbonat'ın ısıl bozunumu incelemiş, temel bozunum mekanizması olarak, izopropilidin bağlarında kopmalar olduğunu, ve karbonat bağlarında hidrolizlerin olduğunu görmüşlerdir. Bu hidrolizlerin sonucunda alkollerin oluştuğu, karbonat bağlarından ise eter bağlarına dönüştüğünü rapor edilmiştir.

Migahed ve arkadaşları (2006), yaptıkları çalışmada polikarbonat filmler oluşturmuş ve bu filmleri UV ışınları ile ışınlamıştır. Işınlamalardan sonra, karbonat grubunda bağ kırılmalarının oluştuğu, metil grubunun ise koparak metil ester olarak değiştiği belirtilmiştir. Diğer taraftan malzemenin optik özellikleri de incelenmiş ve

bozunmalara rağmen polikarbonatın optik ürünler için halen kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir.

Diepens ve arkadaşları(2008) yaptığı çalışmada, ekstrüzyon işlemi ile 0.2mm kalınlıkta hazırlanan PC filmlerini 340nm dalga boyunda ve 40 derece sıcaklıkta ışınlamıştır. Yapılan analizler sonucunda baskın bozunmanın yan zincir oksidasyonu olduğu görülmüştür. Diepens ve arkadaşları (2009) yaptıkları diğer bir çalışmada foto-oksidayonda oksijenin rolüne bakmışlardır. Absorplanan oksijenin foto-oksidayonu başlatan radikallere dönüştüğünü görmüşlerdir.

2.6. ÇÖZÜCÜNÜN SEÇİMİ

Bir maddenin başka bir madde içinde gözle görülmeyecek kadar küçük tanecikler halinde dağılarak, homojen karışım oluşturmaya çözünme, elde edilen karışıma da çözelti denir.

Polimer çözeltileri hazırlanırken durum biraz daha karmaşıktır. Polimer çözeltileri seçilirken, polar – apolar ya da hidrofilik – hidrofobik gibi yöntemlerle çözücü seçilmesi kolay değildir.

Küçük yapılu maddeler, çözücüsü içerisinde direkt olarak çözünürken, polimerler çözünmeden önce daha farklı değişimler gösterir.

Bir polimer uygun çözeltilisinin içinde çözünmeye başlamadan önce şişer, bu şişme durumu polimer'in amorf veya kristal yapılu olmasına göre değişir. Polimer, amorf ise camsı geçiş sıcaklığına kadar, kristal yapılu ise erime sıcaklığına kadar şişecektir. Bu şişme hali, camsı geçiş sıcaklığı ya da erime sıcaklığı, ortam sıcaklığına düşene kadar devam edecektir (Serini ve ark, 2000).

Sıcaklık, ortam sıcaklığına ulaştığında, çözücü polimerin içine nüfuz etmeye başlar ve çözünme tamamlanır. Ortam sıcaklığına ulaşması için gereken süre, çözücünün ne kadar uyumlu olduğu ile ilgilidir ve toplam süreyi etkiler.

Bu yüzden, kullanılan polimer ile çözücünün uyumlu olması hem süreyi, hem de çözünmenin tam olarak sağlanması açısından önemlidir.

Genel olarak bir polimer çözeltisi oluştururken üç parametre öne çıkar. Bunlar, dispersiyon, polarite ve hidrojen bağlarıdır. Bu değerler kullanılarak, iyi bir çözelti hazırlanabilir.

Polimerlerin literatürde birçok farklı özelliği tanımlanmıştır. Bunlar, çözünürlük, geçirgenlik, gerilme, çatlama, kimyasal direnç, termal kararlılık, fotooksidasyon, yaşlanma, biyouyumluluk gibi birçok özelliği vardır. Bu kadar çok özelliğin olduğu bir alanda çözücü seçimi oldukça önemlidir. İyi bir çözücü, bu bütün özellikleri kapsayabilmelidir.

2.6.1. Polimer çözünürlüğü için kurallar

- 1) Benzer benzeri çözer; apolar çözeltiler apolarları, polar çözücüler polar polimerleri çözer.
- 2) Belirli bir sıcaklıkta, polimer çözünürlüğü, molekül ağırlığının artması ile azalır.
- 3) a) Çapraz bağlanma, çözünürlüğü elimine eder.
b) Polimer, erime sıcaklığına kadar ısıtılırsa, çözücü içinde polimerin daha rahat çözünmesi sağlanır.
- 4) Kristallik, çözünürlüğü azaltır.
- 5) Polimerin çözünürlük hızı, moleküler ağırlığın artması ile azalır. Polimer ve çözücünün difüzyon hızı bu kuralda önemlidir.
- 6) Çözünürlük hızı, küçük moleküllerin daha kolay nüfuz etmesine izin verdiği için, dallanmış grupları küçük olan polimerlere doğru gittikçe artar. Dallanmış grupları büyük olan gruplarda ise, etkileşimler, molekülleri ayırmaya zorlaştırdığı için çözünürlük hızı azalır (Rubistein ve ark, 2003).

2.6.2. Polimer çözünürlüğünün termodinamik incelenmesi

$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$ olursa; çözeltili oluşumu, termodinamik olarak uygundur. Burada, ΔG_m Gibbs Serbest Enerjisindeki değişim, ΔH_m entalpideki değişim, ΔS_m ise entropideki değişimi ifade eder.

$\Delta H > 0$ ise, çözücü ve polimer kendi hallerinde kalmayı ister,

$\Delta H < 0$ ise, çözücü ve polimer molekülleri arasında H bağı bir özellikli etkileşimler vardır.

Genellikle $\Delta S > 0$ 'dır, çünkü moleküller çözeltilde katı hale göre daha rastgele dağılırlar (Patterson, 1968).

ΔS , polimer çözeltilerinin oluşumunda normal çözeltilerinin oluşumuna göre daha düşüktür. Düşük molekül ağırlıklı çözünen, rastgele dağılılabılır.

Konfigürasyonel olasılıkların sayısı polimere göre daha fazladır (Brandrup ve ark, 1999).

2.6.3. Çözünürlük Parametresi

Çözünürlük parametresi, düzenli çözeltilerin oluşumu için çözeltilinin birim hacminde meydana gelen iç enerji değişimidir. Çözücü ve çözünen arasında özel etkileşimler oluşmaz.

$$\Delta H_m = \phi_1 \phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \cdot V_m \cong \Delta E \text{ (cal/cm}^3\text{)} \quad (2.6.3.1)$$

Burada; ϕ , hacim fraksiyonlarını, δ , çözünürlük parametresini, alt indislerden 1; polimeri, 2; çözücüyü, ΔE ise iç enerjideki değişimi ifade eder.

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{v}\right)^{1/2} \text{ [(cal/cm}^3\text{)}^{1/2}] \quad (2.6.3.2)$$

Burada; CED, kohezif enerji yoğunluğu, sıvı halde molekülleri bir arada tutan moleküller arası kuvvetlerin gücünün ölçüsü, ΔE_v , buharlaşmada iç enerjideki molar değişim, cal/g.mol, v , sıvının molar hacmini, $\text{cm}^3/\text{g.mol}$ tanımlar[Hansen ve ark(1967)].

Sabit hacim ve sabit basınçta, iç enerji ve entalpideki değişim eşittir. Çünkü çözeltilideki hacim değişimi çok azdır. Bu polimer ve çözeltilinin çözünürlük parametreleri bilindiğinden, çözeltilinin entalpisini hesaplamayı sağlar.

δ_1 ve δ_2 'nin değerlerine bakılmaksızın, ΔH_m her zaman pozitifdir. Çünkü sadece özellikli etkileşimlerin varlığında, ΔH_m negatif olur. Çözünürlük için;

$$|\delta_1 - \delta_2| < 1 \text{ olmalıdır.} \quad (2.6.3.3)$$

Düşük molekül kütleli çözünenin çözünürlük parametresini belirlemek kolaydır. Diğer yandan polimerler buharlaşma sıcaklığına ulaşmadan bozunurlar. Bu nedenle ΔH doğrudan belirlenemez. Polimerin çözünürlük parametresi çözücününkine yakınsa, polimer çok büyük bir çözünme isteği içindedir. Polimer çapraz bağlı ise, çözünmez, sadece şişer. Maksimum şişme, polimer ve çözücünün, çözünürlük parametreleri yakın olduğunda gözlenir. Bu yüzden polimer çözünürlük parametreleri belirlenirken, çapraz bağlı polimer, çözünürlük parametreleri bilinen bir seri çözücüye batırılıp çıkarılır. Çözücüde maksimum şişmenin görüldüğü değer, polimerin çözünürlük parametresi olarak alınır.

Çözücü karışımının çözünürlük parametresi, aşağıdaki denklemden kolayca hesaplanabilir.

$$\delta_{\text{karışım}} = \frac{x_1 v_1 \delta_1 + x_2 v_2 \delta_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} = \delta_A \phi_A + \delta_B \phi_B \quad (2.6.3.4)$$

Yukarıdaki denklem, daha önce açıklandığı gibi, polimerin çözünürlük parametresini belirlemede bir çözücü karışımı serisi hazırlamak için kullanılır. Çapraz bağlı polimer, tercihen çözünürlük parametresinin daha yakın olduğu çözücü bileşenini absorplar. Bu olaya koazervasyon denir.

Çözücülerle ilgili veri yokluğunda, çözücü ve polimer için çözünürlük parametresi grup molar katkı sabitiyle tahmin edilmektedir (Baeurle ve ark, 2009).

$$\delta = \rho \sum F_i / M_0 \quad (2.6.3.5)$$

Burada; ρ , amorf polimerin yoğunluğu, M_0 , tekrarlanan birimin mol kütlelerini, $\sum F_i$ ise molar katkı sabitlerinin toplamını ifade eder.

Çözünürlük parametresi kavramı birçok yerde fayda sağlarken, maalesef yetersizliği ortaya çıktığı birkaç özel durum vardır.

- 1) Düzenli çözelti teorisini birkaç eksiği vardır.
- 2) Polimer çözünürlüğü tek bir parametre ile tanımlanamayacak kadar karmaşık bir olgudur.

Bu yetersizliklerden dolayı, hidrojen bağı ve dipol momentler üzerine kantitatif bilgi ile ek çözünebilirlik parametreleri önerilmiştir. Bunların en basit olanlarından biri, çözücülerini hidrojen bağı yeteneğine göre zayıf, orta ve güçlü olarak üç kategoride toplamaktır. Her bir polimerin, her bir çözücü kategorisi için, üç farklı δ değeri verilir. Çözücü polimerin hidrojen bağı için δ aralığında olursa, polimeri çözer.

2.6.4. Hansen'in üç boyutlu çözünürlük parametresi

Hansen'e göre buharlaşmada iç enerjideki toplam değişme yani ΔE_v , her bir boyutun katkılarının toplamı olarak düşünülebilir.

$$\Delta E_v = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (2.6.3.6)$$

Molar hacme bölünürse;

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \text{ olur.} \quad (2.6.3.7)$$

Kohezif enerji δ^2 ; üç kısımdan oluşur.

1. Dispersiyon kuvvetleri
2. Polar kuvvetler

3. Hidrojen bağı

Bu nedenle, δ çözünürlük parametresi, d, p ve h olmak üzere üç boyutlu vektör olarak düşünülebilir. δ_{p1} , δ_{d1} , δ_{h1} koordinatları ile verilen çözücü uzayda bir nokta olarak kabul edilir. Orjinden bu noktaya olan vektör δ' 'dir.

Çizelge 2.1. Çeşitli çözücülerin üç boyutlu çözünürlük parametreleri

Çözücü	δ_d	δ_p	δ_H	δ
Kloroform	808	1,5	2,8	9,36
THF	802	2,8	3,9	9,50
MEK	7,77	4,4	2,5	9,27
m-kresol	8,8	2,5	6,3	11,1
Metanol	7,4	6,0	10,9	14,5
Toluen	8,82	0,7	1,0	8,91
Su	6,0	15,3	16,7	12,5
Polistiren	8,6	3,0	2,0	9,33
Stiren	9,09	0,49	2,0	9,32

Aynı zamanda polimer δ_{p2} , δ_{d2} , δ_{h2} , koordinatları ile karakterize edilir. Ayrıca tamamen deneysel temele dayanarak bulunmuştur ki, eğer δ_p , δ_d , δ_h için kullanılan büyüklüğün iki kadar gösterilirse, tüm çözücüler, $(\delta_{p2}, \delta_{d2}, \delta_{h2})$ noktası etrafındaki R yarıçaplı küre içine düşen polimeri çözer (Hansen ve ark, 1967).

R deneysel olarak, polimere az miktarda çözücü eklenmesiyle, örneğin 0,5 g polimere 5 cm³ çözücü eklenmesi ile gözlenir. Çok eklenirse, şişme görülmeyebilir.

Üç boyutlu denklem, polimer küre merkezinin $(\delta_{p2}, \delta_{d2}, \delta_{h2})$, çözücüyü gösteren nokta $(\delta_{p1}, \delta_{d1}, \delta_{h1})$ arasındaki vektör büyüklüğünü hesaplayarak elde edilir. Bu R'den daha az ise polimer çözünebilir. Çözünürlük için;

$$[(\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2] < R \text{ olmalıdır.} \quad (2.6.3.8)$$

4 faktörü küresel çözünürlük bölgesine ulaşmak için δ_d 'yi iki katı yapmak için deneysel ihtiyaçtan kaynaklanır.

2.7. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE

Diferansiyel taramalı kalorimetre ya da DSC, maddenin sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı ölçen ve referans ve ana maddeyi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplayan bir tekniktir.

Deney sırasında örnek ve referans sıcaklığı bir biri ile eşit olarak ilerler. Genel olarak örnek kabının sıcaklığı, zamanla lineer olacak şekilde artacak şekilde programlanmıştır. Referans kabının ısı kapasitesi, taranacak sıcaklıklar için özel olarak belirlenir.

DSC tekniği, 1962 yılında Watson ve O'Neill tarafından bulunmuştur. İlk adyabatik DSC ise Prialov ve Monaselidze tarafından 1964 yılında bulunmuştur.

Teknik kısaca, örnekte gerçekleşen bir fiziksel değişim sırasında, örnek olarak faz geçişi verilebilir, referans örneğin sıcaklığında sabit olarak tutabilmek için gereken enerji farkının ölçülmesidir. Enerjinin daha az ya da daha çok olmasını belirleyen unsur, sürecin endotermik ya da ekzotermik olması ile alakalıdır (Norma ve ark, 2003).

Bir katı örnek erimeye başladığında, referans kabından daha fazla enerjiye ihtiyaç duyacaktır, çünkü katıdan sıvıya geçerken endotermik bir faz geçişinin olmasındandır. Benzer şekilde örnek ekzotermik bir faz geçişi geçirdiğinde, örnekten daha az ısıya ihtiyaç duyacaktır. Aradaki bu ısı farkının ölçülmesiyle, bu tarz fiziksel değişimlerde ne kadar ısı farkının oluştuğu öğrenilebilir.

DSC analizi, camsı geçiş sıcaklığı gibi daha hassas ölçümlerin gerektiği testler için de kullanılabilir. Örnek saflığı ve polimer özelliklerinin belirlenmesinde endüstriyel olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

2.7.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) termogramları

Bir DSC testinin sonucunda oluşan sonuç, zamana karşı sıcaklığın olduğu bir eğridir. İki farklı sonuç çıkabilir. Ekzotermik ya da endotermik oluşuna göre, pozitif ya da negatif yönde pik verebilir. Bu daha çok kullanılan cihazın programlanması ile alakalıdır. Bu eğri kullanılarak, değişimler gerçekleşen entalpiler hesaplanabilir. Bu hesaplama, geçiş olan bölgenin alanı bulunarak hesaplanabilir.

$$\Delta H = K \cdot A \quad (2.7.1.1)$$

Burada H, geçiş sırasındaki entalpiyi, K, kalorimetre sabitini ve A ise eğri altında kalan alanı gösterir. Kalorimetre sabiti, kullanılan cihaz tipi ve türüne göre değişir ve entalpisi iyi bilinen örneklerle hesaplanır.

2.7.2. Kullanım Alanları

DSC, ölçüm yapılan örneğin birçok karakteristik özelliğinin belirlenmesi için kullanılabilir. Bu teknik kullanılarak, füzyon ve kristalizasyon gibi olayların yanı sıra camsı geçiş sıcaklığı, oksidasyon ve birçok kimyasal reaksiyon içinde kullanılabilir.

Camsı geçiş, amorf bir katının sıcaklığı arttırıldığında görülen bir olaydır. Bu olay DSC eğrisinde bir adım şeklinde görülecektir. Bunun nedeni örneğin ısı kapasitesi değişirken, aslında tam olarak fiziksel bir değişimin olmamasından gerçekleşir (Norma ve ark, 2003).

Sıcaklık arttıkça, amorf katı daha az viskoz olacaktır. Bir noktadan sonra moleküller spontane hareket edecek kadar serbestliğe ulaşır ve kristal bir form oluştururlar. Buna kristalizasyon sıcaklığı denir. Bu amorf katıdan kristal katıya geçiş, ekzotermik bir olaydır ve DSC eğrisinde bir pik olarak gözükecektir. Sıcaklık arttıkça katı en son olarak erime sıcaklığına kadar gelecektir. Bu olay, DSC eğrisinde endotermik bir pik olarak gözükür. Geçiş sıcaklıklarını ve entalpileri hesaplayabilmesi birçok kimyasal sistemin analizinde DSC'yi oldukça ön plana çıkarmaktadır.

2.7.3. Polimerler için DSC

DSC, polimerik malzemelerin termal geçişlerinin belirlenmesi için sıklıkla kullanılır. Ölçülen termal geçişler, materyallerin kıyaslanmasında, her ne kadar maddenin kompozisyonunu vermese de, kullanılabilir.

Erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı bir çok polimer için mevcuttur ve polimer bozunumu hakkında bilgiyi, beklenen sıcaklıklardan daha düşük olarak verebilir. Bu geçiş sıcaklıkları ayrıca, polimerin molekül ağırlıklarına göre de değişir ve düşük molekül ağırlıklı bir polimer için daha düşük olarak görülebilir.

Yüzde kristallik oranı da, kristallik pikleri literatürdeki füzyon ısıları referans alınarak hesaplanabilir. Polimer içindeki safsızlıklar DSC eğrisindeki anormal pikler ile tespit edilebilir. Plastikleştiriciler ise kendi kaynama noktalarındaki pikleri ile kendilerini belli ederler.

2.8. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu, birçok alanda çalışmalarda kullanılmasının yanı sıra, sanayi alanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskopunda görüntü, yüksek voltaj altında elektronların numune üzerinde odaklanması ve elektronlar ile yüzey arasında gerçekleşen etkileşimlerin detektörlerde toplanması ile oluşan sinyallerin dijital sinyallere çevrilmesi ile oluşturulur (Lapshin ve ark, 2010).

2.8.1. Çalışma Prensibi

Taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olarak üç bölümden oluşur. Optik kolon, elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, numuneye doğru elektronları hızlandıran anot, elektron demetlerinin oluşması için mercekler, elektronların odaklanması için odak merceği ve gelen elektronları taramak için, tarama bobinlerinden oluşur. Bütün kolon elektronların daha etkili olması için belli bir vakum altında tutulmaktadır.

2.8.2. Numune ile Etkileşim

Yüksek voltaj ile hızları artan elektronlar, numune ile su damlasına benzer bir şekilde bir etkileşime girerler. Yüksek enerjili elektronlar numunede bulunan dış orbitaldeki elektronlar ile etkileşime girerek düşük enerjili Auger elektronlarını oluşturur. Bu elektronlar, numune ile ilgili yüzey özelliklerini taşır ve yine elektronlar ile olan girişimler sonucunda orbitallerden atılan ve enerjisi azalmış elektronlar, numune yüzeyinde toplanır. Bunlara ikincil elektronlar da denir. İkincil elektronlar numune yüzeyinde bulunan girinti ve çıkıntılar hakkında bilgi verir ve topografik görüntünün elde edilmesinde kullanılır (Sainsbury ve ark, 1992).

2.9. UNİVERSAL TEST CİHAZI

Çekme testi, bir numunenin kopana dek tek bir eksende çekme kuvvetlerine maruz bırakıldığı bir temel testtir. Bu test yoluyla maksimum çekme gerilmesi, maksimum uzama ve bu değerlerden yararlanarak, Young modülü, Poisson oranı, akma mukavemeti ve pekleşme gibi birçok değer elde edilebilir.

2.9.1 Test Yöntemi

Test edilecek numune cihaza konur ve kopana kadar çekme kuvveti uygulanır. Kuvvetin uygulanma süresi boyunca standart kesitteki uzama miktarı uygulanan kuvvete karşılıklı bir şekilde kaydedilir. Uzama miktarındaki veriler deformasyonu bulmak için kullanılır.

Kuvvet verileri de kullanılarak gerilme hesaplanır, bu verilerden de bir gerilme-deformasyon eğrisi çizdirilir.

2.10. FOURİER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROFOTOMETRESİ

Kızıl ötesi absorpsiyon bir çeşit titreşim spektroskopisidir. IR ışınları, titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Işıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı yarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak bileşiklerin içindeki fonksiyonel gruplar, bağ yapılar ya da aromatik ya da alifatik yapılı olduğu gibi bilgiler elde edilir.

2.11. NÜKLEER MAGNETİK REZONANS

Nükleer magnetik rezonans, atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı fiziksel bir olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı diğer çekirdeklerin bir manyetik momenti vardır. En yaygın kullanılan türleri H^1 ve C^{13} olup, diğer elementler için de kullanılabilir.

NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momenti dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönelmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle bozulur.

Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momenti yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, öbürü ile manyetik alanla aynı yönde, yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir ve sonuç olarak bir rezonans oluşturur.

2.12. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROFOTOMETRESİ

Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi; ultraviyole bölgede, absorpsiyon ya da yansıtma spektrometresi olarak gösterilebilir. Bu, görünür bölge ve UV bölgesindeki ışıkları kullandığını göstermektedir. Absorpsiyon ya da yansıtma, kimyasalın bulunduğu kabın rengi ile doğrudan alakalıdır. Bu elektromanyetik bölgede, moleküller elektronik geçişlere maruz kalır.

2.12.1 UV-vis tekniğinin temelleri

Moleküllerden, pi bağı içerenler ve n elektronu içeren maddeler, ultraviyole ya da görünür bölge ışığının enerjisini soğurabilir. Bu çeşitte elektron içeren maddelerin yüksek enerjili moleküler orbitallerinin verdiği tepki daha yüksektir. Ayrıca absorplanan dalga boyu arttıkça, elektronları uyarmakta daha kolay hale gelmektedir.

2.13. TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ

Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 dereceye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken, kütlesi sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol elemanı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer, İnert bir atmosfer gerektiği durumlarda bunu sağlayacak ek test cihazları eklenebilir.

Termogravimetrik sistemlerde elektromanyetik terazi kullanılır. Örnek kütlesindeki değişim, ışının normal konumundan sapmasına neden olur ve sapma oluşur. Bu sapma fotoakımı yükseltir ve bir galvanometre bu artışı azaltacak yönde beslenir.

Termogravimetrik bir cihazın fırını, önceden belirlenen bir hızda doğrusal olarak yükseltilebilecek şekilde programlanır, Cihazların genel olarak çalışma sıcaklığı 1200 °C kadar çıkabilir. Fırın sıcaklığı bir termokupl ile izlenir.

2.14. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOGRAFİSİ

HPLC, analitik kimyada kullanılan ve çözelti içindeki her bir componentin belirlenebildiği bir yöntemdir. Sıkıştırılmış sıvı çözelti, katı adsorbent bulunan bir kolonun içerisinden geçirilir. Çözelti içindeki her component, adsorbent maddesi ile farklı tepkiler verir, ve akışın da değişmesini sağlar. Bu sayede, bazı componentler katıya tutunurken, akış devam ettikçe çözeltinin ayrılmasını sağlar.

Analiz yapılırken az miktarda çözelti, sisteme verilir ve kolonda akmakta olan mobil faz ile kolon içerisinden geçirilir. Her componentin hızı, kimyasal yapısına bağlıdır. Kolon içinde kalma süresi, analitin karakterini belirleyen bir değer olarak belirlenir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Çözeltilerin hazırlanması sırasında, Kloroform (Sigma-Aldrich, 288306, %99, 0,1 etanol stabilizörlü) ve Diklorometan (Sigma-Aldrich, 270997, %99,8, 100 ppm amilen stabilizörlü) kullanılmıştır. Bu kimyasallar, alındıkları özellikleri ile kullanılmıştır. HPLC analizi için, kalibrasyon doğrularını hazırlamak için, Bisfenol A (Sigma-Aldrich 239658, %99) kullanılmıştır. Bu kimyasal, alındığı özellikleri ile kullanılmıştır. Deneylede, Sabic üreticisinde temin edilen LS2 numaralı polikarbonat pellet temin edilmiştir. Alınan ürün, film ve papyon haline getirilerek kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Analizler sırasında,

- UVP 100CL 254nm UV ışınlama cihazı
- Bruker Ultrashield Plus Biospin Avance III 400 MHz NMR cihazı
- Agilent 1200 HPLC Cihazı, Zeiss Supra 55 SEM cihazı
- PelkinElmer FTIR FT-IR/FIR/NIR/ATR Spectrometer Frontier cihazı
- Analytik Jena Specord 210 Plus UV-vis cihazı
- Machpet Sarılık İndeksi (Yellowness Index) cihazı
- Binder Vacumm 1200 Etüv cihazı
- PelkinElmer Diamond DSC cihazı
- PelkinElmer Pyris 1 TGA cihazı
- Shimadzu AGS-J 100 Çekme cihazı
- DACA Instruments MicroInjector kalıplama cihazı

kullanılmıştır.

3.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Işınlama esnasında 9 cm çaplı petri kabı ve 30 cm çaplı porselen ışınlama kabı kullanılmıştır. Filmler hazırlanırken, %5 DCM-PC çözeltisi hazırlanmış ve petri kaplarına 6 mL çözelti konulmuştur. Oluşan filmin, 0,305 gr olduğu hesaplanmıştır.

Mekanik deneylerde kullanılan, papyon (dogbone) örnekler, ASTM D638 standardına göre, 10 cm olacak şekilde hazırlanmış ve enjeksiyon ile, 295 °C sıcaklıkta 8,6 bar basınç altında, 5 dakika bekletme süresi ile hazırlanmıştır.

3.4. YAPILAN ANALİZLER

3.4.1 SEM Analizi

SEM görüntüleri, kırılma davranışları için; 5 kV yoğunlukta 6,1 mm genişlikte ve 100 kat büyütme ile alınmıştır. Yüzey özellikleri çekilirken, 5 kV yoğunlukta, 6,3mm genişlikte ve 10000 ve 50000 kat büyüme kullanılmıştır. Numuneler platin ile kaplanmıştır.

3.4.2. Su Emilimi

Su emilimi, ASTM D2842 standardına uygun olarak yapılmıştır. Belirli sürelerde suda bekletilen numuneler, üstünde su kalmayacak şekilde kurutulmuş ve mg hassasiyetinde tartılmıştır.

3.4.3. DSC Analizi

DSC analizinde, test sonucunda eğriler lineerleştirilerek 3 parçaya ayrılmıştır. Bulunan bu üç doğrunun orta noktada kesişimi T_g sıcaklığının bulunması için kullanılmıştır. Bu hesaplamalar detaylı olarak EK-3'te verilmiştir. Numuneler, 20 °C'den, 200 °C'ye 10 °C hızla ısıtılmıştır. İnert gaz olarak azot kullanılmıştır ve 30 mL/dk hızla sisteme beslenmiştir.

Özgül ısı değerleri, DSC verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Enerjinin korunumundan, test verileri çekilerek C_p değerleri hesaplanmıştır.

$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$; burada C_p değeri yalnız bırakılırsa;

$\frac{mW}{s} \times \frac{1}{mg} \times \frac{dk}{\Delta T} \times \frac{60 sn}{1 dk} = C_p$ birim dönüşümü yapılır ve sonuçta J/g.K birimine geçilir.

3.4.4. Mekanik Testler

Çekme deneyinde, numuneler 1mm/dk hızla çekilmiş ve uzama ve yük değerleri kaydedilmiştir. Bu değerlerden young modülü, yüzde uzama ve çekme gerilimi değerleri bulunmuştur.

3.4.5. Sarılık İndeksi

Sarılık indeksinde, ışınlanmamış numune referans alınarak, sarılık bir değer olarak, parlaklıktaki azalmanın referansa oranı şeklinde hesaplanmıştır.

3.4.6. TGA Analizi

TGA analizinde örnekler, 5 °C/dk hızla, hava ortamında deneye tabi tutulmuş ve sıcaklıkla, kalan örnek miktarı kaydedilmiştir.

DTA verileri, TGA verileri üzerinden, diferansiyeli alınarak hesaplanmıştır. Bu sayede, bozunumun olduğu sıcaklıklar net olarak hesaplanmıştır.

3.4.7. UV-vis Analizi

UV-vis analizinde 200 ile 800 nm arasında absorbans değerleri okunmuştur. Deneyde çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. Kör numune olarak gene kloroform kullanılmıştır.

3.4.8. NMR Analizi

NMR analizinde 8 ppm ile 0 ppm arasında ölçümler yapılmıştır. Referans madde olarak tetrametilsilan, H-NMR ölçümleri için döteryum içeren kloroform ve C-NMR ölçümleri için ise gene döteryum içeren kloroform kullanılmıştır.

3.4.9. FTIR Analizi

FTIR analizinde 400 ile 4000 cm⁻¹ arasında yüzde geçirgenlik değerlerine bakılmıştır. Numunelere herhangi bir hazırlık işlemi yapılmamıştır.

3.4.10 HPLC Analizi

HPLC analizinde, metod olarak 3 µL örnek hacminde, 250 bar kolon basıncında ve 25 °C kolon sıcaklığında çalışılmıştır. Mobil faz %60 asetonitril, %40 su kullanılmıştır. Numune FLD tipi dedektör ile okunmuş ve kolon olarak Ascentis C18 tipi, 2,7µL hacminde kolon kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri 5,10,20,30 ve 40 ppb konsantrasyonunda Bisfenol A çözeltisi ile hesaplanmıştır.



4.BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. ÇÖZÜCÜNÜN SEÇİMİ

Çözücü için önce literatürden kloroform ile film oluşumuna başlanmış, ancak camsı etki denilen bir etki nedeniyle filmlerde istenilen saydamlık yakalanamamıştır.

Polimer çözücüsünün içindeyken, camsı geçiş sıcaklığı, ortam sıcaklığına eşittir. Çözücü uçarken, polimer filmi oluşur, ancak bazı durumlardan dolayı polimerin camsı geçiş sıcaklığı ortam sıcaklığında kalırken, diğer kısımlar polimerin normal camsı geçiş sıcaklığına kalır.

Ortam sıcaklığında kalan bölümler kristal yapılı kalırken, gerçek camsı geçiş sıcaklığına dönen bölümler amorf olur. Bu durumda oluşan filmin homojen olmasını engeller (Siemann, 2005).

Kloroform, bu etkiye iki sebepten ötürü ulaşır. Bunlardan ilki, kloroform'un yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasıdır. İyi bir çözücü, oda sıcaklıklarında buharlaşabilmelidir.

İkinci neden ise, kloroform hava ile temas ettiğinde, hidroklorik aside dönüşür ve genel olarak bu da malzemenin uç kısımlara denk gelir.

Şekil 4.1' de bu etkinin görüldüğü bir filmin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.1. Camsı etki görülen polikarbonat film

Şekil 4.1' de verilen durumun önlemesi için, daha iyi bir çözücü bulmak amacıyla, Hansen çözücü parametrelerinden yararlanılmıştır. Literatürden bir dizi uygun olabileceği düşünülen çözücü için hesaplamalar yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Hansen Çözünürlük Hesaplamaları

İsim	Dipol dipol momenti	Polarite	Hidrojen bağı	Ro - (Ra/Ro)
PC	19,6	8,8	5,7	10,20
Di klorometan	17	7,3	7,1	0,55
Kloroform	17,8	3,1	5,7	0,66
Tetrahidrofuran	16,8	5,7	8	0,67
Aseton	15,5	10,4	7	0,83
Etil asetat	15,8	5,3	7,2	0,83
Dimetilformamid	17,4	13,7	11,3	0,85
1,4 - Dioxane	17,5	1,8	9	0,86
Toulene	18	1,4	2	0,87
dimetil sülfoksit	18,4	16,4	10,2	0,90
Benzene	18,4	0	2	0,97
Di etil eter	14,5	2,9	4,6	1,16
Asetonitril	15,3	18	6,1	1,24
n-Butanol	16	5,7	15,8	1,25
Asetik asit	14,5	8	13,5	1,26
formik asit	14,6	10	14	1,28
isopropanol	15,8	6,1	16,4	1,31
n-propanol	16	6,8	17,4	1,36
Hexane	14,9	0	0	1,38
Etanol	15,8	8,8	19,4	1,54
Metanol	14,7	12,3	22,3	1,92
Su	15,5	16	42,3	3,74

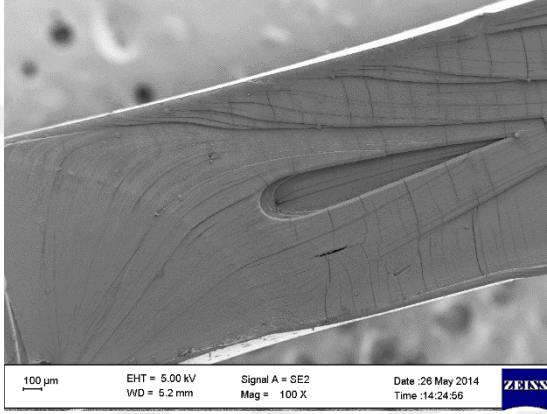
Yapılan hesaplamaların sonucu Çizelge 4.1'de verilmektedir. Buradaki verilerden, Eşitlik 2.6.3.8' den yararlanılarak hesaplama yapılmış ve Polikarbonata en çok benzeşen çözücünün Diklorometan olduğu bulunmuştur. Burada, hesaplanan R değeri, Polikarbonatın en yakın olduğu değer olarak alınmıştır, 0,55 ile en iyi değer Diklorometan olduğu hesaplanmıştır.

4.2 SEM ANALİZİ

Polikarbonat bozunurken sadece kimyasal olarak değil yüzey özelliklerinde de bozulmalara uğrar. Başlangıçta pürüzsüz bir yapıda olan polikarbonat, zamanla yüzeyde girinti ve çıkıntılara, boşluklara ve çatlaklara doğru bir yapı sergiler.

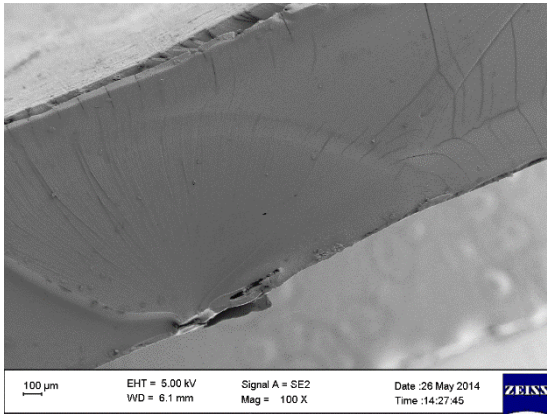
4.2.1. Kırılma Davranışı

Polimerler kırılırken gösterdikleri davranış, yapı özellikleri hakkında fikir vermesi ile önemli değere sahiptir.



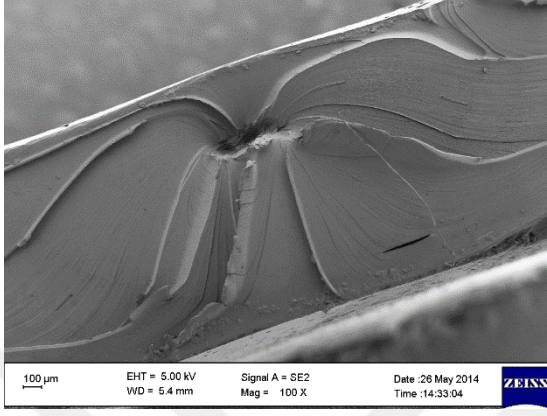
Şekil 4.2. Kontrol numunesi için SEM görüntüsü

Şekil 4.2.'de SEM görüntüsü verilen kontrol numunesi için, kırılma halinde yüzey özellikleri değişmemiş ve düzgün bir şekilde kırıldığı gözükmektedir. Polikarbonat'ın gevrek bir kırılmaya uğradığı olduğu görülmektedir.



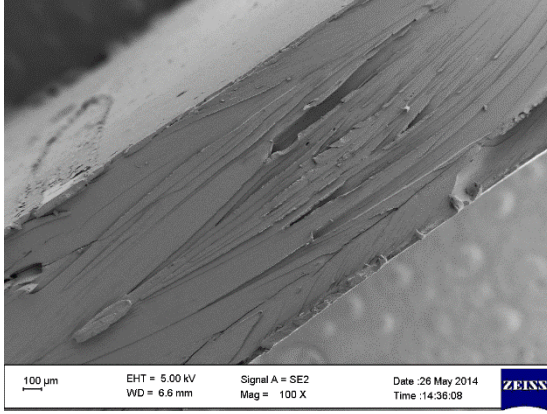
Şekil 4.3. 16 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için SEM görüntüsü

Şekil 4.3'te verilen SEM görüntüsü için,16 saat süresince atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yapı özellikleri çok değişmese de yüzey üzerinde boşluklara ve kabarcıklara rastlanılmaya başlanmıştır. Kontrol numunesine göre yapının gevredığı görülmektedir.



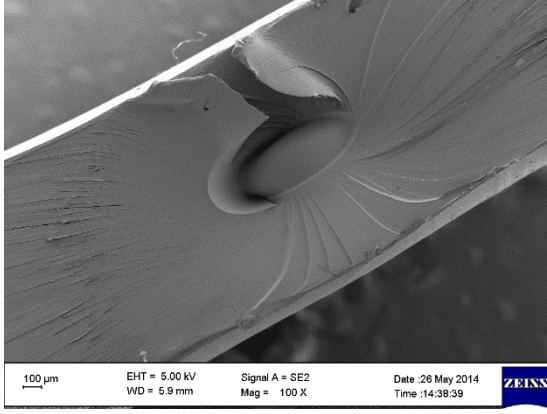
Şekil 4.4. 16 saat sulu ortamda ışınlanan numuneler için SEM görüntüsü

Şekil 4.4.'te görülen 16 saat sulu ortada ışınlanan numunelerin SEM görüntüsünde, atmosferik ortamda ışınlanan örnekler göre yapının daha da gevredığı göstermektedir.



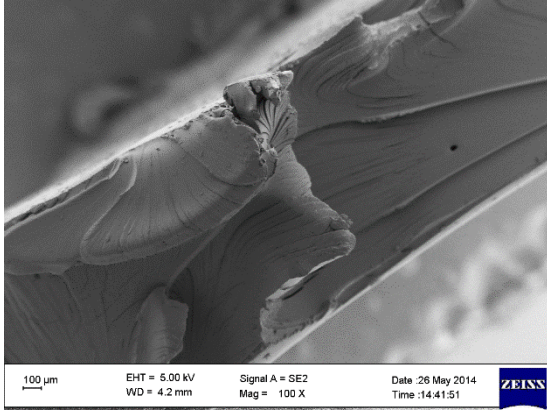
Şekil 4.5. 32 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için SEM görüntüsü

Şekil 4.5.'te 32 saat atmosferik ortamda ışınlanan numunelerin SEM görüntüsünde görüldüğü üzere; 32 saat ışınlanan numunelerde kırılma davranışı genel olarak kırılmadan daha çok yırtılmaya doğru gitmektedir.



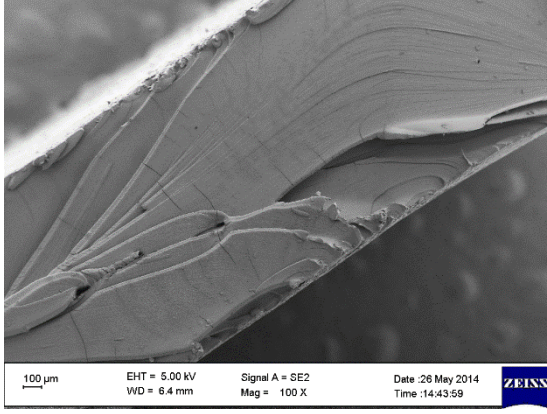
Şekil 4.6. 32 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü

Şekil 4.6.'da verilen sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsünde; su emilimi artarak, yırtılma ve kırılma çizgilerinin daha düzgün olduğu görülebilir. Bu, atmosferik ortama göre daha gevrek bir kırılma olduğunu göstermektedir.



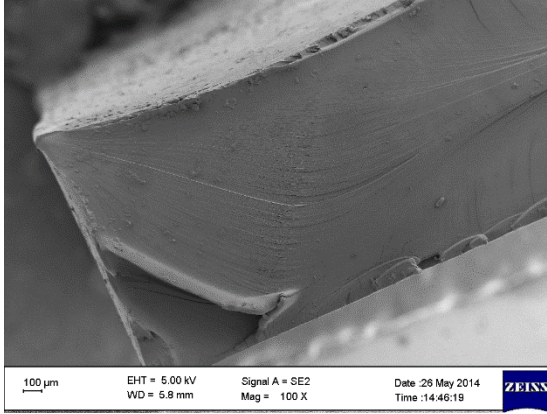
Şekil 4.7. 56 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü

Şekil 4.7.'de verilen 56 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsünde; 56 saat sonunda yırtılmalar iyice artmıştır. Sulu ortama göre ise malzemenin daha sünek olduğu görülmektedir.



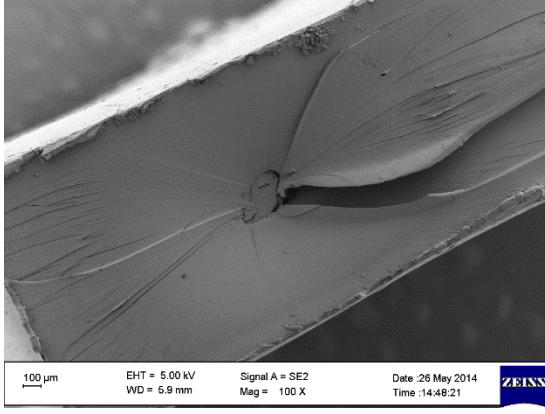
Şekil 4.8. 56 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü

Şekil 4.8.'de verilen 56 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsünde, malzeme daha da gevrekleşmiştir. Yanal çizgilerin artması bu durumu kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.9. 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü

Şekil 4.9.'da; yırtılmalar daha düzenli bir hale gelmektedir. Bu, yapının 56 saate göre daha gevrek olduğunu gösterir.



Şekil 4.10. 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsü

Şekil 4.10.'da verilen 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için SEM görüntüsünde; sulu ortam içerisinde olmak, polimerin daha da gevremesine neden olmaktadır.

4.2.2. Kimyasal dağılım

EDX metodu ile, kimyasal içerik tespit edilmiştir ve atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin sonuçları Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. EDX analizinde atmosferik ortamda ışınlanmış örneklerin yüzde dağılımı

Zaman	Karbon	Oksijen
Kontrol	72,58	27,42
%		
16 saat	74,88	25,12
%		
32 saat	77,85	22,14
%		
56 saat	75,57	24,43
%		
124 saat	74,82	25,18
%		

Çizelge 4.2.'de görüldüğü üzere, örnekler oksijen yüzdesinin 16 saat ışınlama süresinde azalmaya başladığı, 56 saat ışınlama süresinde ise tekrar arttığı

görülmüştür. . Bu durumun nedeni oksijen oranının atmosferik ortamda fazla olması olduğu düşünülmüştür.

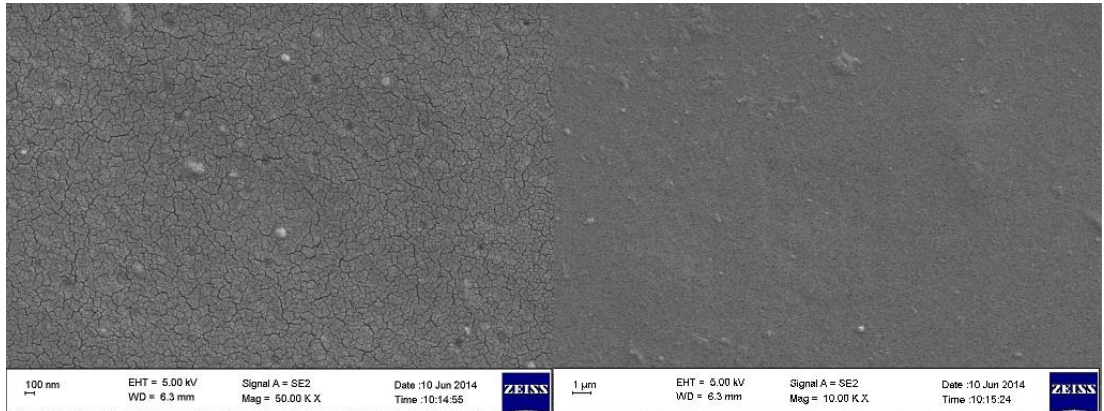
Çizelge 4.3. EDX analizinde sulu ortamda ışınlanmış örneklerin yüzde dağılımı

Zaman	Karbon	Oksijen
Kontrol	72,57	27,43
%		
16s	75,23	24,77
%		
32s	72,92	27,08
%		
56s	78,42	21,58
%		
124s	77,97	22,03
%		

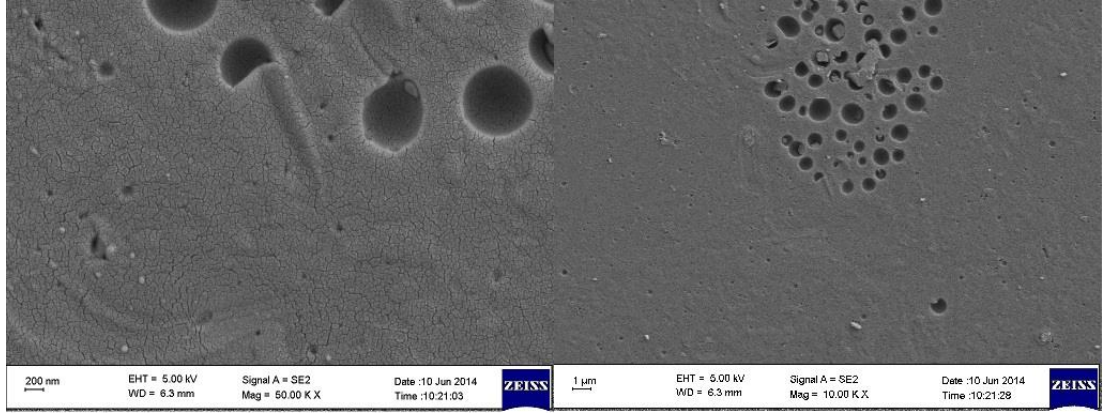
Çizelge 4.3'te verilen sulu ortamda ışınlanmış örneklerin yüzde dağılımında, oksijen oranının ışınlanma süresinin sonunda %27'den %22'ye azaldığı görülmektedir. Bu atmosferik ortamda rastlanmayan bir durumdur. Bunun sebebi olarak suda bulunan oksijen konsantrasyonunun atmosferik ortama göre daha düşük olması olarak gösterilebilir.

4.2.3. Yüzey Özellikleri

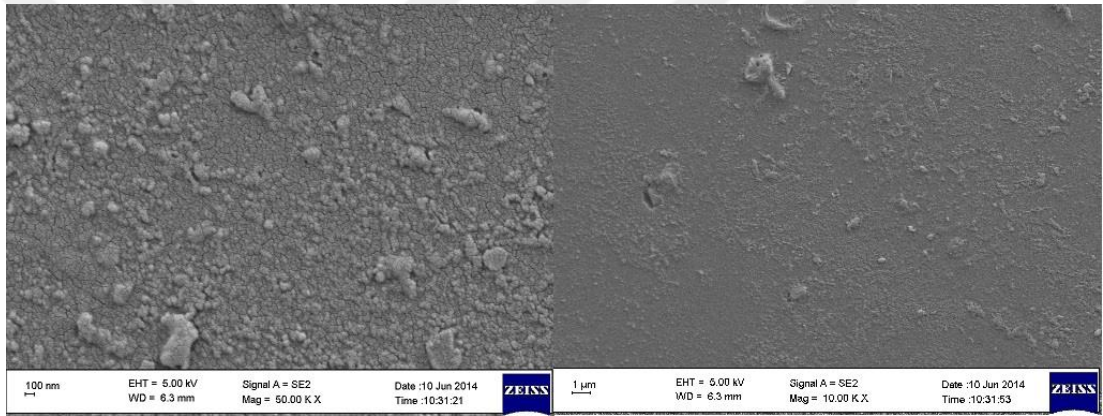
Yüzey özellikleri, mekanik özelliklerin yanında kimyasal özellikler ile de değişebilir. Yüzey özelliklerindeki değişim, polimerik yapının yanında, mekanik özellikleri de etkilemektedir.



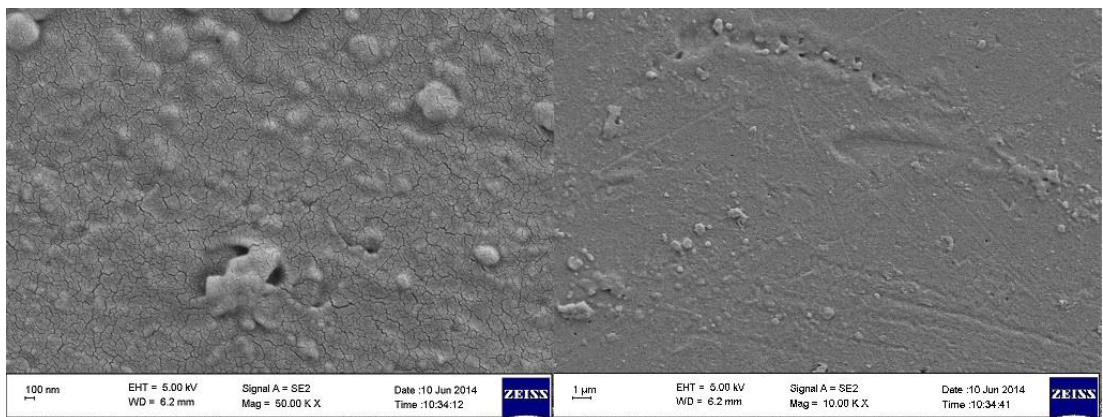
Şekil 4.11. 12 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri



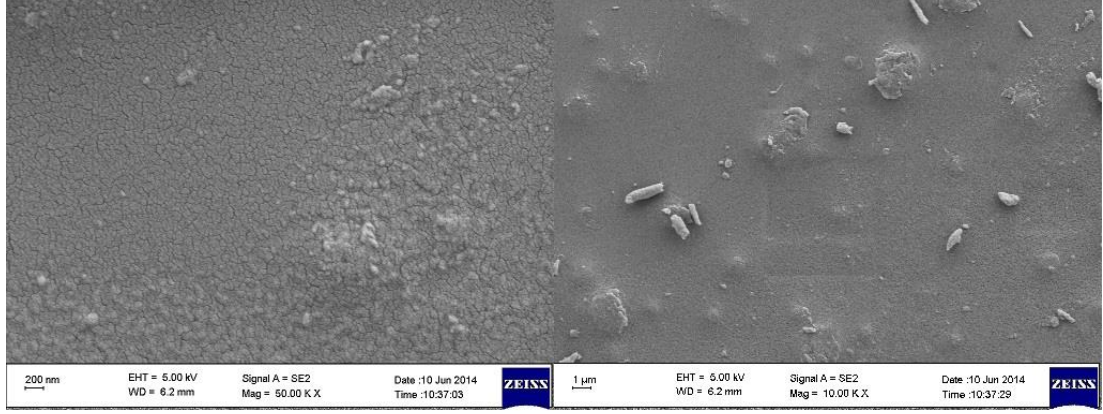
Şekil 4.12. 12 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri



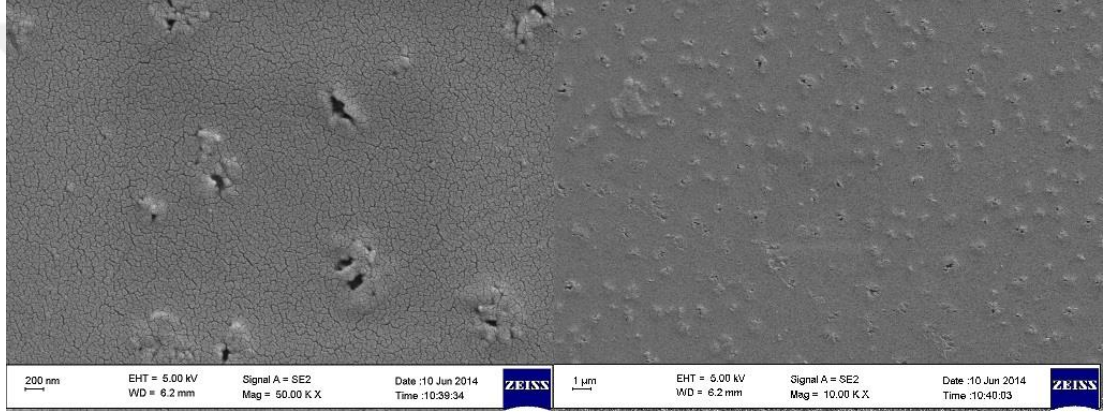
Şekil 4.13. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri



Şekil 4.14. 65 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri



Şekil 4.15. 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri



Şekil 4.16. 200 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin yüzey özellikleri

Işınlanan numunelerin yüzey görüntüleri, Şekil 4.12.-16.'da verilmektedir. Bu görüntülerden yüzey morfolojisinin bozulduğu ve yüzey üzerinde atmosferik ortamda özellikle kabarmaların olduğu görülmekte, sulu ortamda ise yüzeyde yırtılmalar ve kopmaların olduğu görülmektedir.

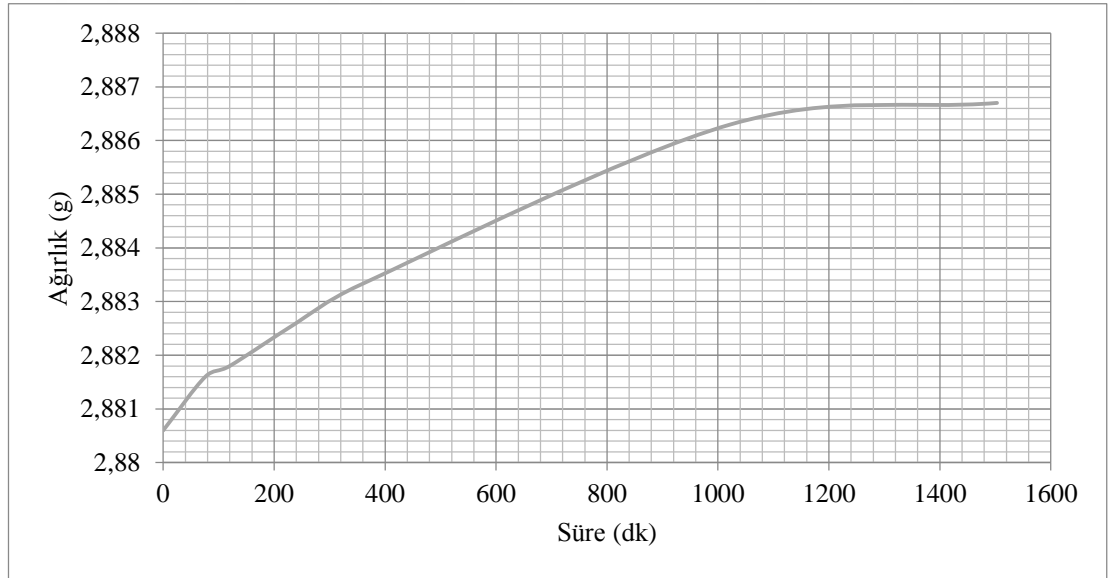
4.3. SU EMİLİMİ

Polikarbonat numuneler belirli süreler zarfında su içerisinde bırakılmış ve ne kadar su emdikleri kaydedilmiştir.

Çizelge 4.4. Su emilim verileri

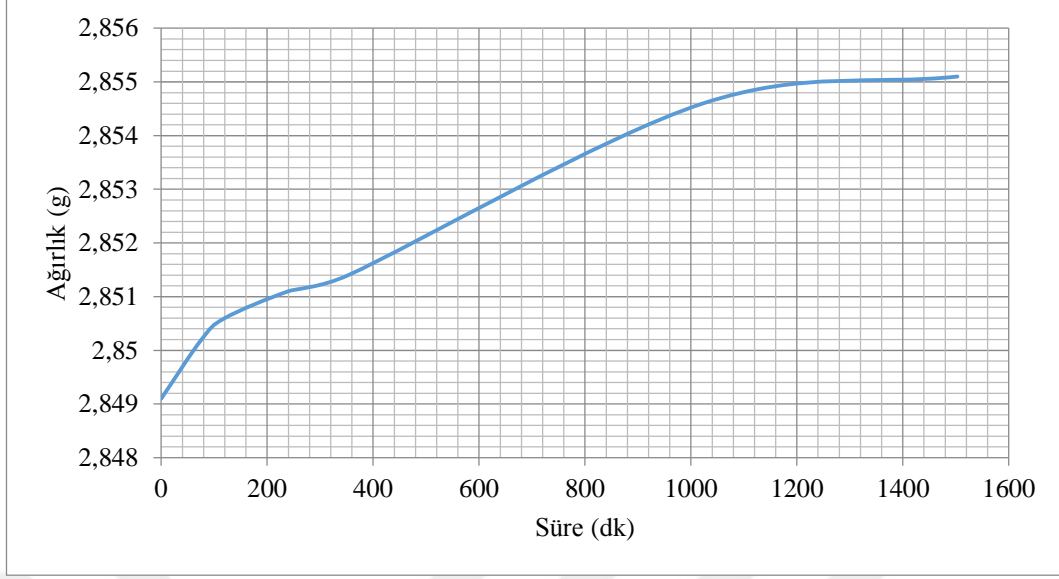
Emilim Süresi (dk)	Işınlanma Süresi		
	0 saat	5 saat	124 saat
0	2,8857 g	2,8491 g	2,8806 g
76	2,8865 g	2,8502 g	2,8816 g
120	2,8869 g	2,8506 g	2,8818 g
240	2,8877 g	2,8511 g	2,8826 g
353	2,8880 g	2,8514 g	2,8833 g
1023	2,8912 g	2,8546 g	2,8863 g
1503	2,8916 g	2, 8551 g	2,8867 g

Çizelge 4.4. incelendiğinde, ilk başta belli bir ivme ile artarken süre arttıkça emilim olan su miktarı artmaktadır. Su emilimi belli bir saatten sonra ise doygunluğa ulaşmaktadır.

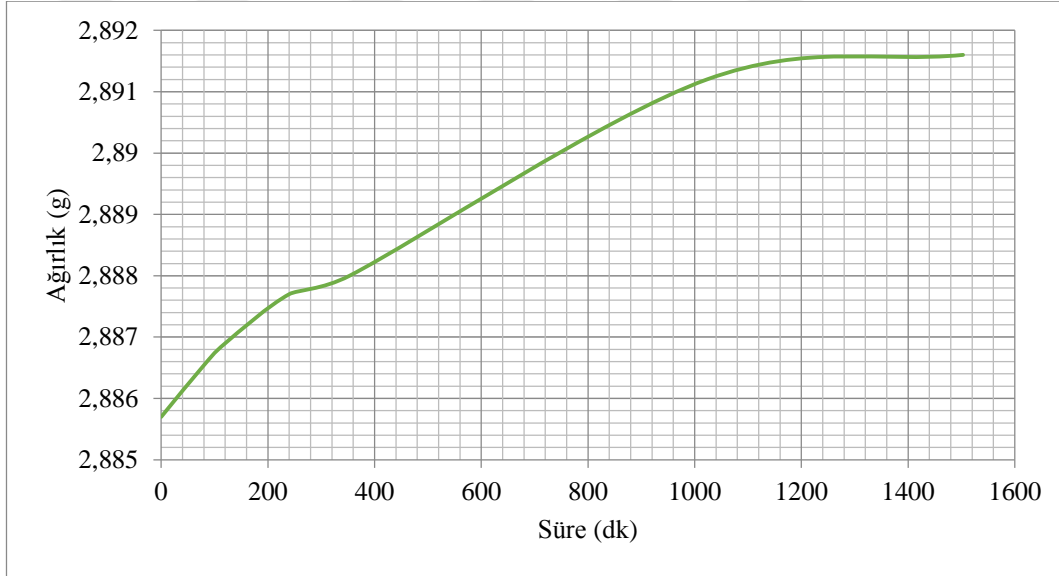


Şekil 4.17. 124 saat ışınlanmış örneğin su emilim grafiği

Şekil 4.17. incelendiğinde, yüzyirmibeş dakika civarında, bir artış olduğu binyüzellinci dakikada ise emilimin iyice azaldığı ve değişmediği görülebilir..

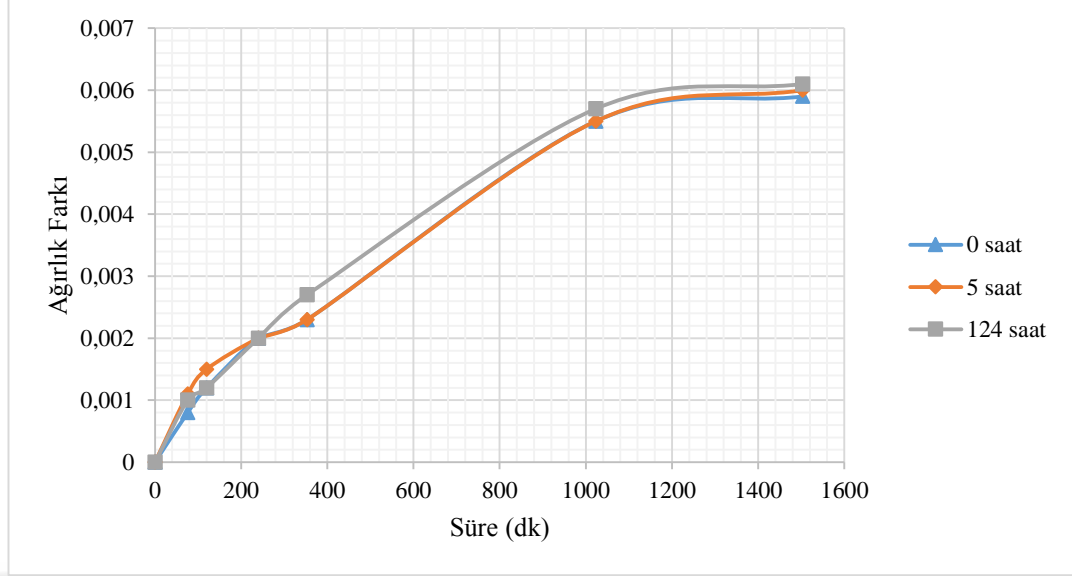


Şekil 4.18. 5 saat ışınlanmış örneğin su emilim grafiği



Şekil 4.19. Kontrol numunesini su emilim grafiği

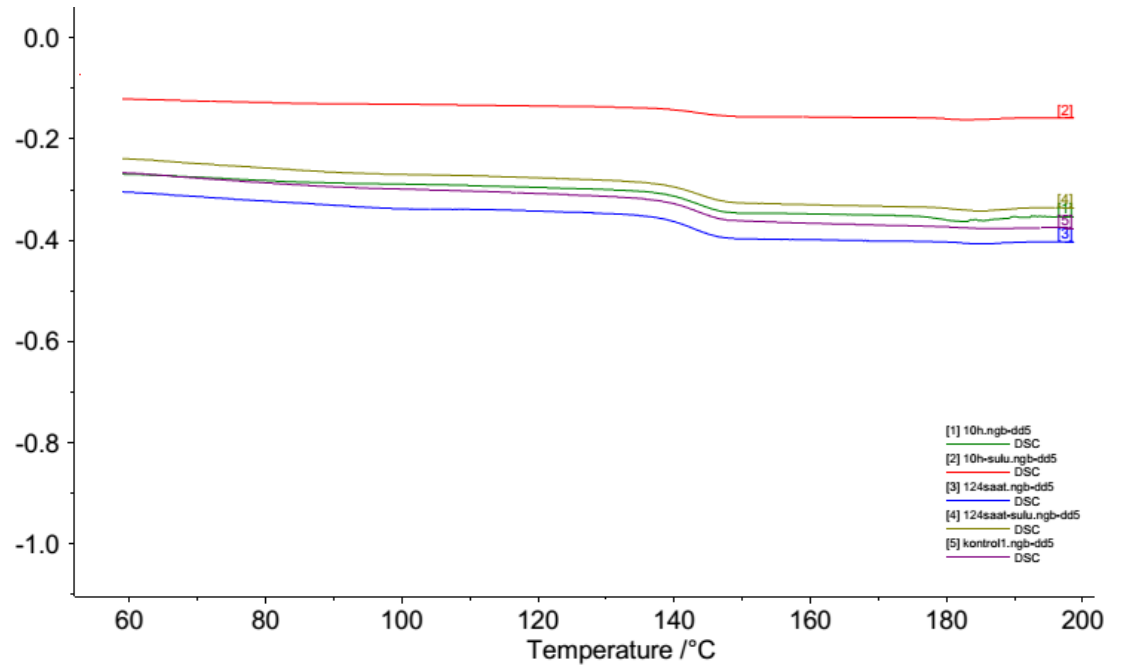
Şekil 4.18. ve Şekil 4.19. incelendiğinde, sırasıyla yüzdoksan ve ikiyüzyirmi dakikada ivmelenmeye başladığı, binikiyüz ve binyüzellinci dakikalarda ise emilimin iyice azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.20. Su emilim farklarının incelenmesi

Şekil 4.20’de görüldüğü üzere, ışınlanma süresi arttıkça, çatlakların arttığı ve yüzey özelliklerinin azaldığı söylenebilir. Bozunum sonucunda su emilimi zamanla artmaktadır.

4.4. DSC ANALİZİ



Şekil 4.21. DSC Analiz sonuçları

Şekil 4.21.'de, sulu ortamda ışınlanan örneklerde, su emilimi, ısı kararlılığı azaltılmaktadır. Şekil 4.21.'de bulunan eğrinin karakteri camsı geçiş olduğunu gösterir. Camsı geçiş sıcaklığının hesaplanabilmesi için eğrinin dönüm noktasının bulunması gerekir. Bu işlem ile ilgili hesaplamalar EK-3'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. DSC sonuçları

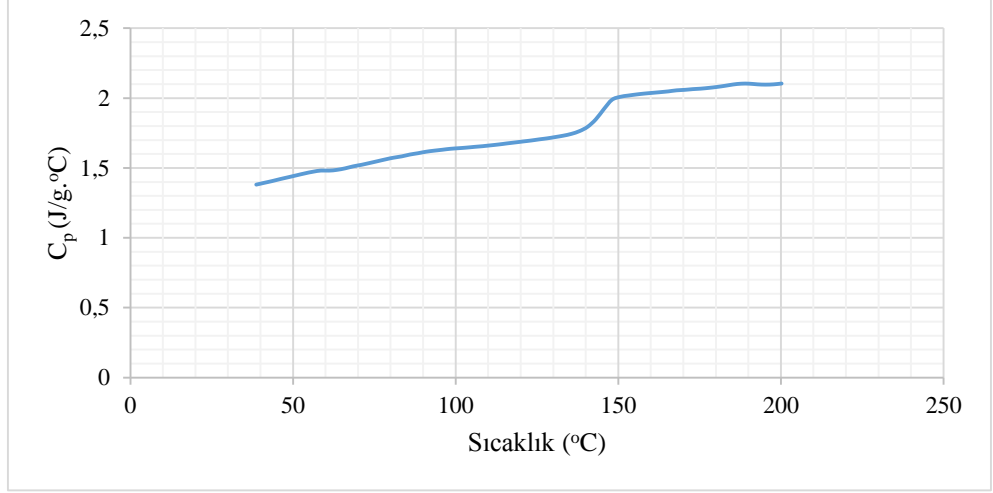
	T_f	T_e	T_g
Kontrol	139,7254	148,9486	144,337
10	138,1485	149,2537	143,7043
10s	138,5184	149,306	143,9134
124	137,8354	149,0251	143,4297
124s	137,6756	150,1047	143,8892

Çizelge 4.5.'te bulunan sonuçlara bakılarak, ışınlanma süresi arttıkça, camsı geçiş sıcaklığı düşmektedir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklığı aralığı genişlemektedir. Sulu ortamda ışınlanan örneklerde bozunma mekanizması değişmekte ve camsı geçiş sıcaklığı diğer örneklerle nazaran daha az düşmektedir.

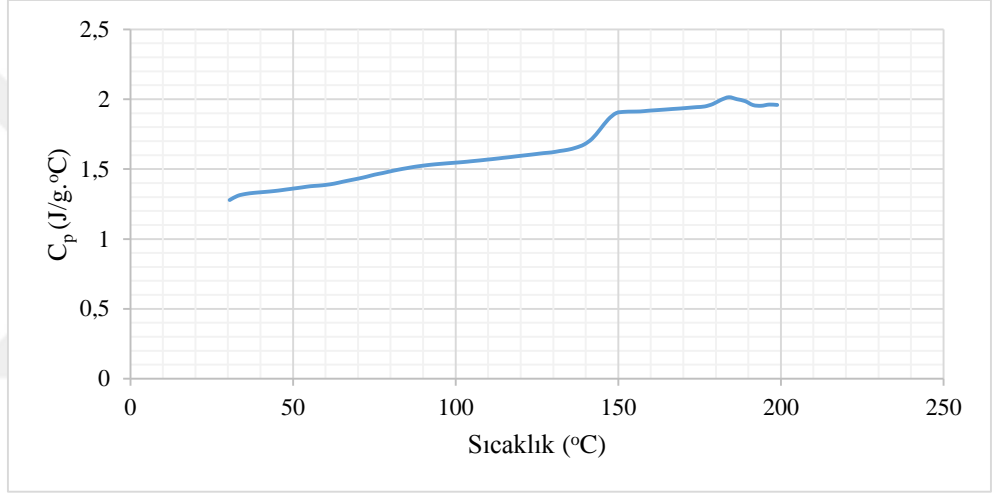
Bu sonuçlar, polimerik yapının bozunduğu ve yapıda kırılmalar olarak moleküler ağırlığın azalmaya başladığını göstermektedir.

4.5. ÖZGÜL ISI DEĞİŞİMİ

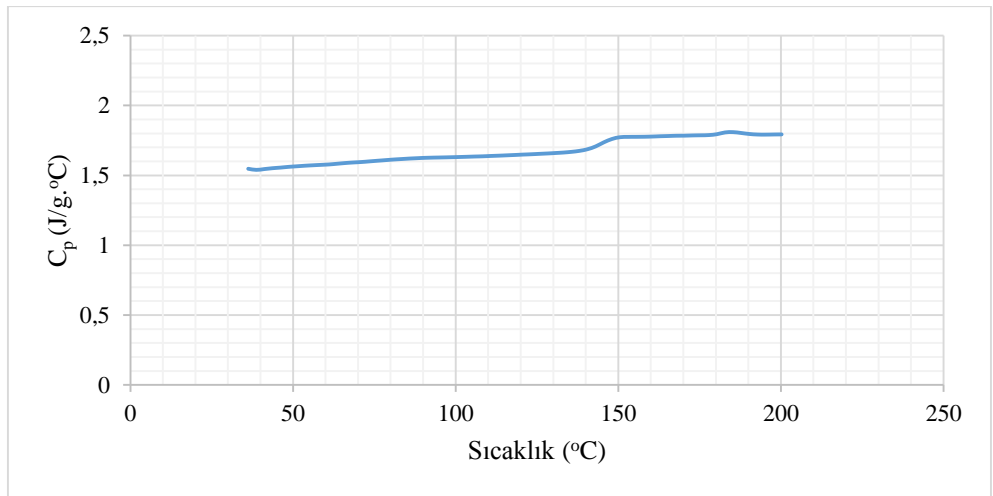
Polikarbonat, amorf bir malzeme olmasından dolayı, birinci dereceden bir faz değişimi geçirmez. Bu yüzden, sıcaklık arttıkça özgül ısısı da sabit kalmayacaktır. DSC sonuçlarından C_p değişimi hesaplanmıştır. C_p değerindeki ani artış, camsı geçiş aralığının göstergesidir.



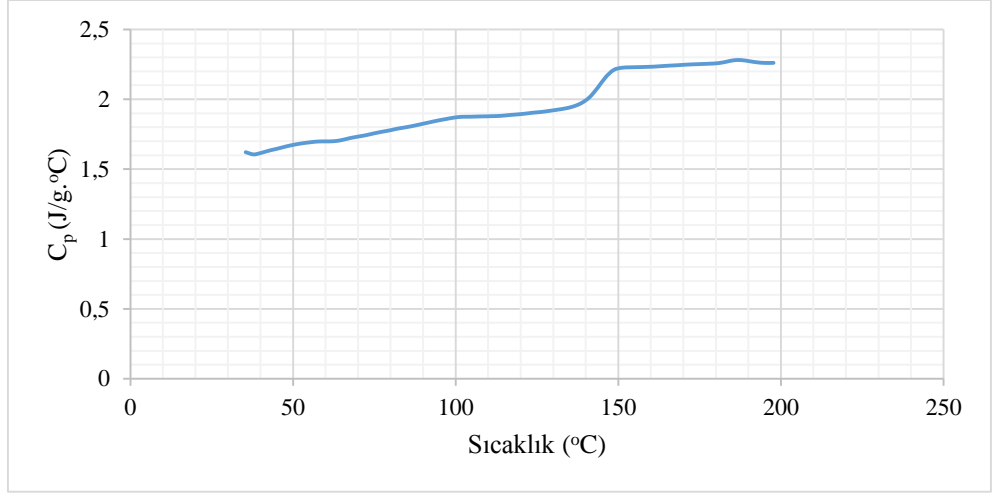
Şekil 4.22. Kontrol numunesi için C_p değerlerinin sıcaklıkla değişimi



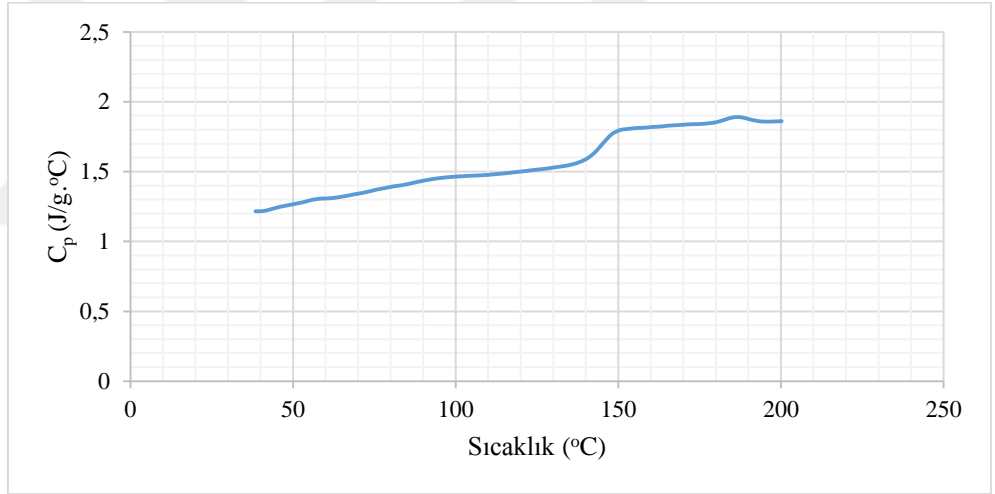
Şekil 4.23. 10 saat süre ile atmosferik ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin C_p değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.24. 10 saat süre ile sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin C_p değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.25. 124 saat süre ile atmosferik ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin C_p değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.26. 124 saat süre ile sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanan örneklerin C_p değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.22.-4.26. grafikleri incelendiğinde, atmosferik örneklerde artış, sulu örneklerde ise C_p'nin azaldığı görülmüştür. Buradan iki mekanizmanın birbirinden farklı olduğu söylenebilir.

4.6. MEKANİK TESTLER

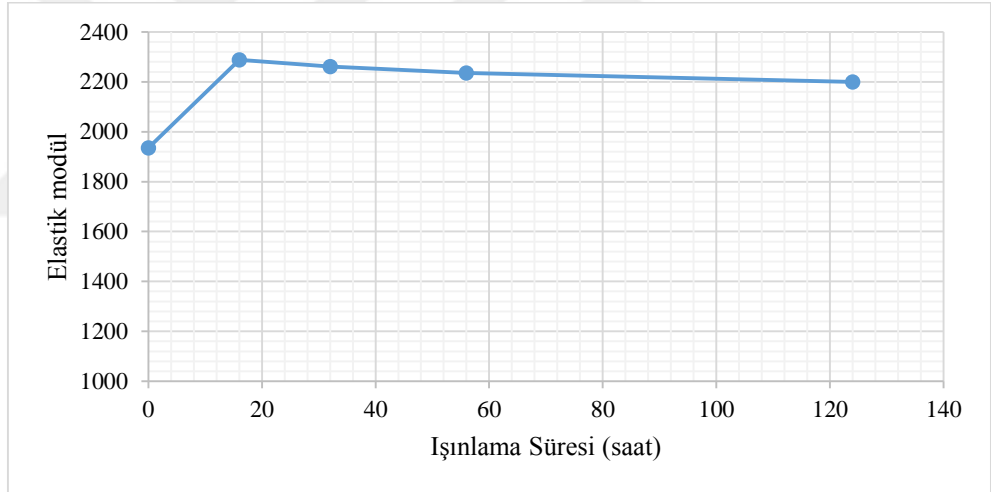
4.6.1. Sulu ortamda ışınlanan örnekler

Sulu ortamda UV ışınları ile ışınlanmış örneklerde çekme deneyi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sulu örnekler için çekme sonuçları

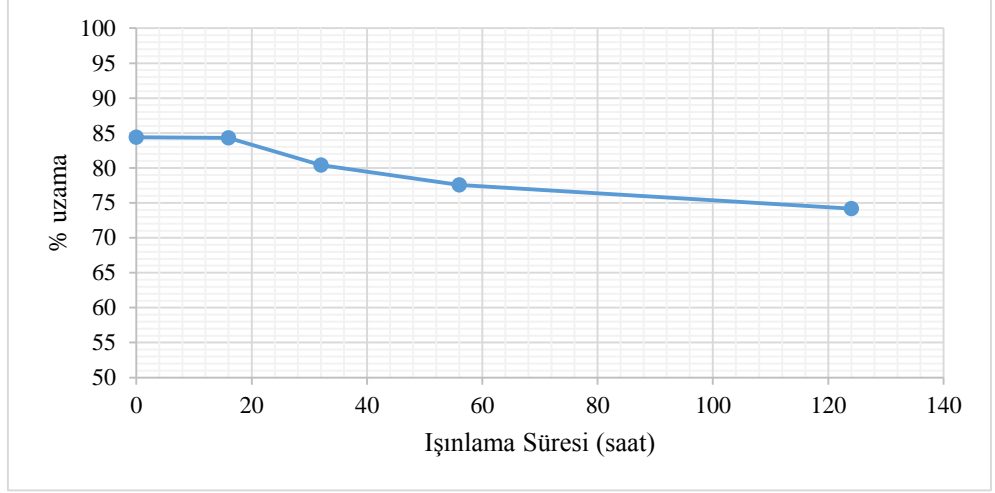
	Elastik Modül (N/m ²)	% Uzama	Çekme Gerilimi (kPa)
Kontrol	1934,90	84,39	62,55
16	2288,05	84,29	64,76
32	2260,68	80,40	65,80
56	2235,76	77,58	64,74
124	2199,96	74,16	63,88

Elastik modülün ışınlama süresi ile değişimi Şekil 4.27'de verilmektedir.



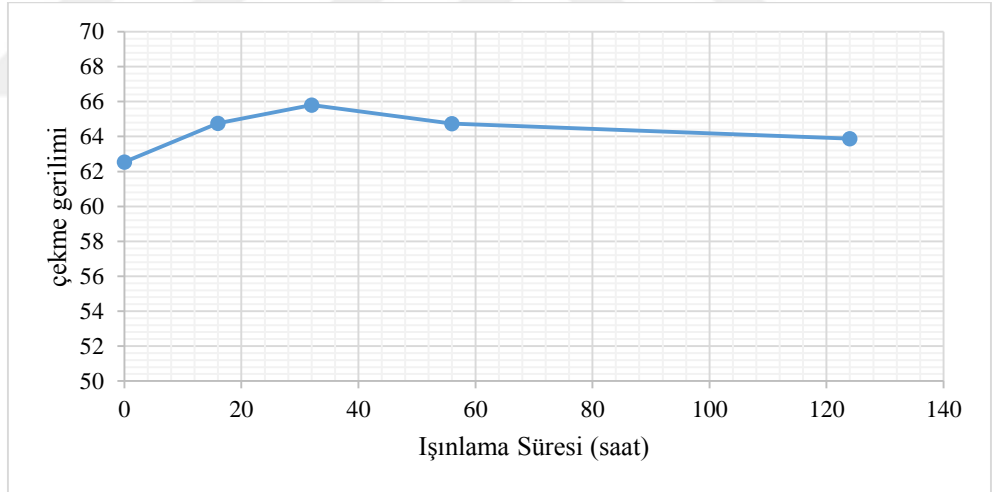
Şekil 4.27. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için elastik modül değerleri

Şekil 4.27'de görüldüğü üzere, ışınlanma süresinin artması ile elastik modülde bir miktar artış olmuş daha sonra azalmaya başlamıştır. Elastik modülün zamanla azalması yapının ışınlama ile bozulduğunun göstergesidir.



Şekil 4.28. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için % uzama değerleri

Şekil 4.28.'de görülen yüzde uzama değerlerinden, % uzamanın ışınlama süresi ile azalması, polimerin yapısının bozulduğunu göstermektedir. Bu sonuç elastik modüldeki değişimle paralellik göstermektedir.



Şekil 4.29. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için çekme gerilimi

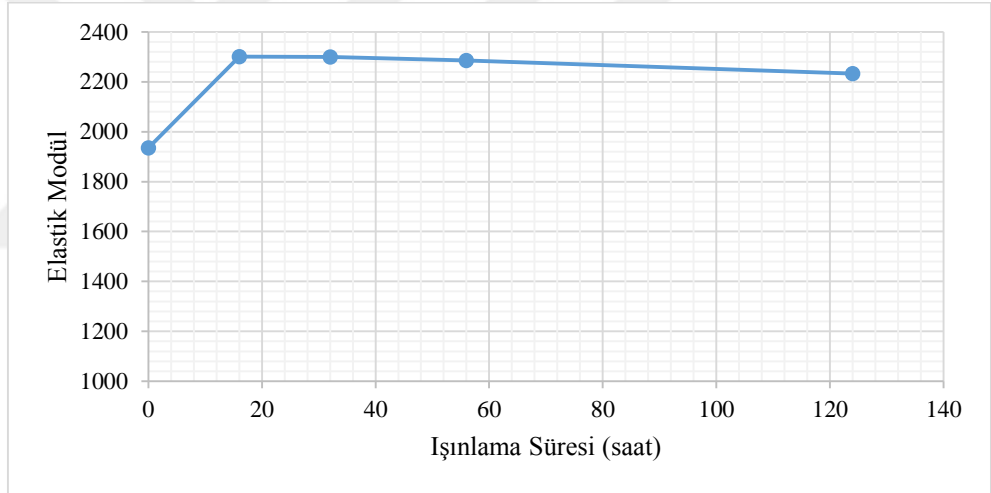
Şekil 4.29.'da görülen çekme gerilimi grafiğinden, çekme gerilimde net bir düşüş görülmemiştir. Bunun nedeni malzeme kalınlığının heterojen oksidasyona sebebiyet vermiş olmasıdır.

4.6.2. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler

Atmosferik ortamda UV ışınları ile ışınlanmış örnekler için çekme deneyi yapılmış ve Çizelge 4.7.'deki sonuçlar elde edilmiştir.

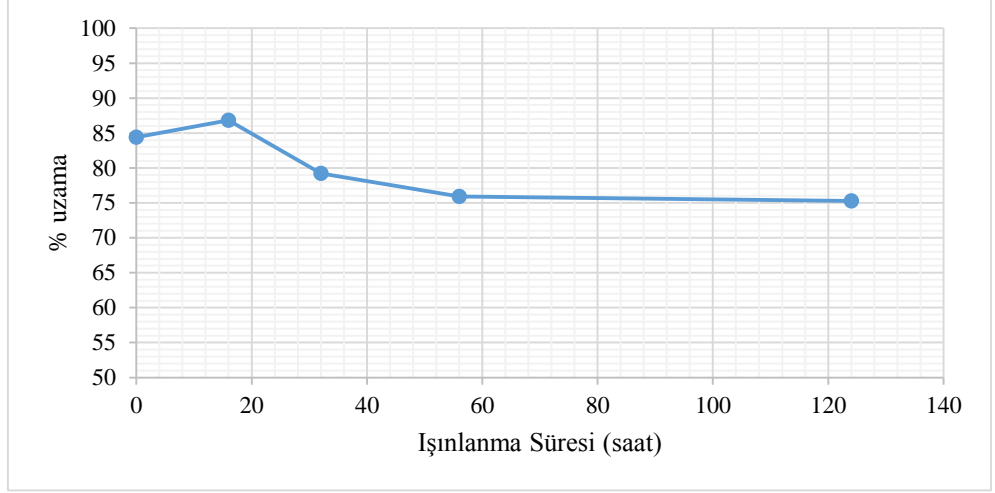
Çizelge 4.7. Atmosferik numuneler için çekme sonuçları

	Elastik Modül (N/m ²)	% Uzama	Çekme Gerilimi (kPa)
Kontrol	1934,90	84,39	62,55
16	2300,64	86,84	64,23
32	2299,46	79,21	64,29
56	2285,13	75,94	66,29
124	2233,03	75,27	64,29



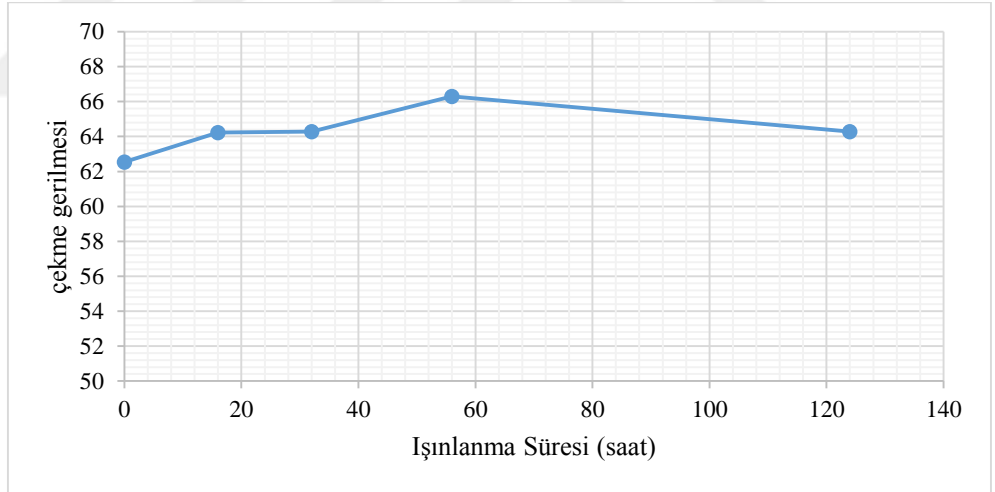
Şekil 4.30. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için elastik modül değerleri

Şekil 4.30.'da verilen elastik modül grafiği için, ışınlama ile elastik modül değişimi sulu ortamda elde edilen sonuçlara paralellik göstermektedir. Işınlama süresi arttıkça elastik modül önce bir artış göstermiş daha sonra ışınlanma süresinin artmasıyla elastik modül azalmıştır.



Şekil 4.31. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için % uzama değerleri

Şekil 4.31.'de % uzama değerlerinin ışınlama süresi ile değişimi verilmiştir. Bu grafikte, ışınlama süresinin artmasıyla, % uzama değerlerinin azaldığı görülmüştür.

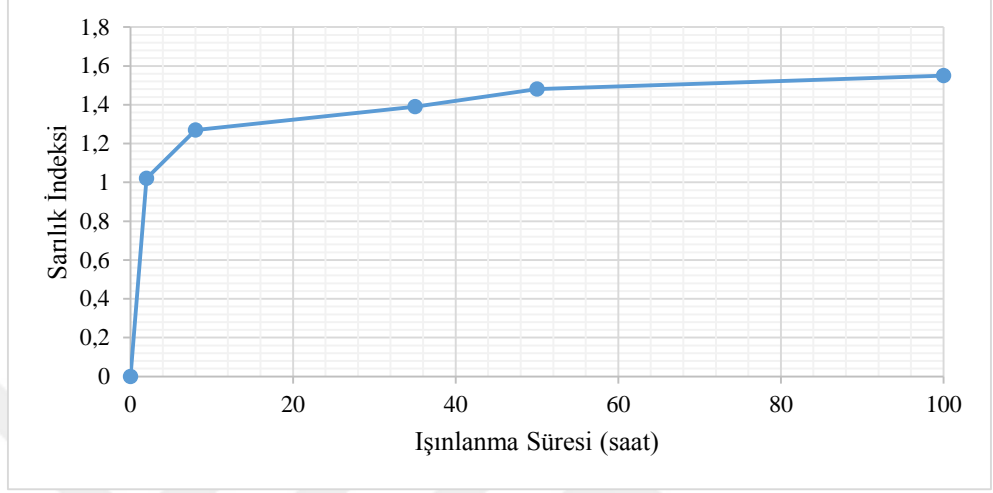


Şekil 4.32. Atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için Çekme Gerilimi

Şekil 4.32'te görülen çekme gerilimi grafiğinde, çekme geriliminin artması UV ışınlarının etkisiyle çapraz bağlanma reaksiyonlarının oluştuğunun göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

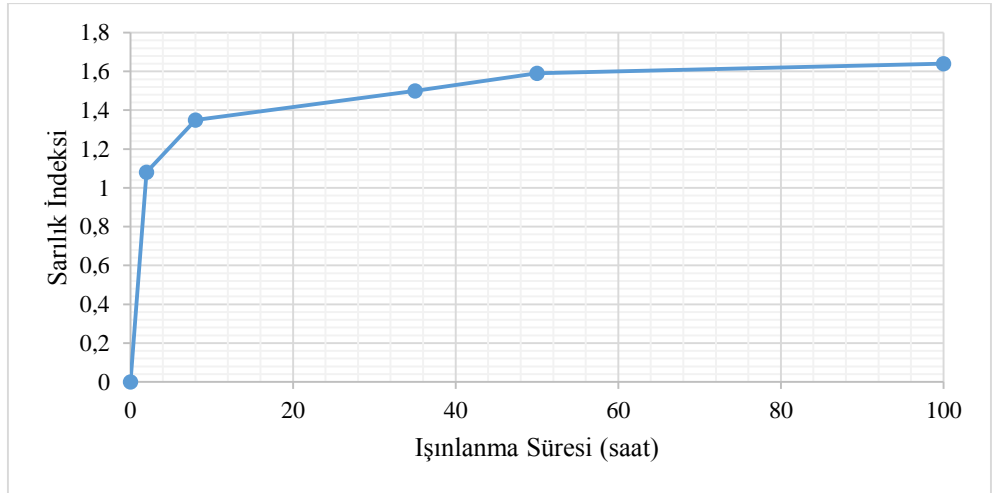
4.7. SARILIK İNDEKSİ

Sarılık indeksi, sadece malzemenin görsel özelliklerinin değil aynı zamanda, kimyasal değişiminin de bir ölçütüdür. Polikarbonat'ın sararması, oksidasyonun bir göstergesidir.



Şekil 4.33. Sulu ortamda ışınlanan örnekler için sarılık indeksi grafiği

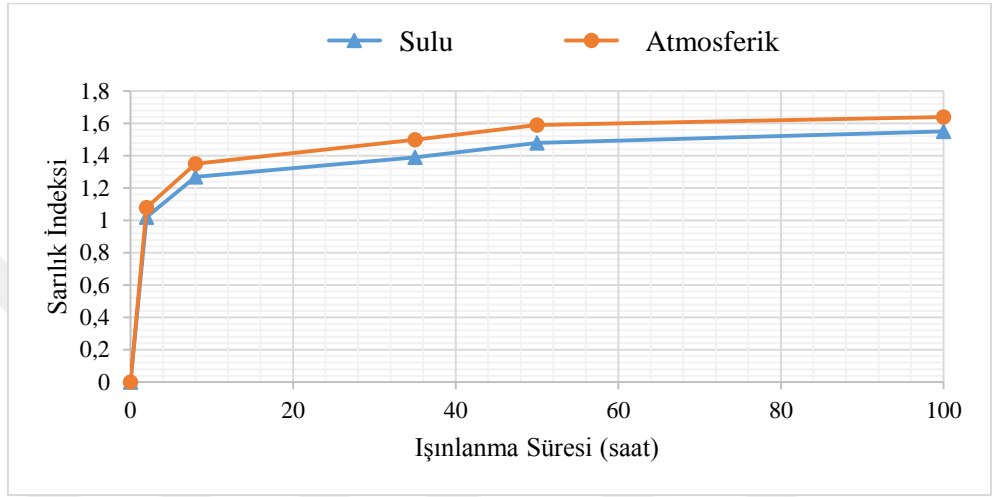
Şekil 4.33.'de sulu ortamda ışınlanan örnekler için sarılık indeksi grafiği verilmiştir, Polikarbonat, ilk 5 saat içerisinde belli bir sarılığa ulaştıktan sonra, sararma hızı düşmektedir. Bunu nedeni üst katmanda polimerin oksitlenmesi ile bir katmanın oluşması ve malzemenin daha fazla sararmasına engel olmasıdır.



Şekil 4.34. Atmosferik örnekler için sarılık indeksi grafiği

Şekil 4.34.'de atmosferik örnekler için, sulu ortamda ışınlarla benzer şekilde, atmosferik ortamda ışınlanan örneklerde ilk 5 saat sonunda bir sabit hızla sararmaktadır. Atmosferik ortamda sararmanın daha fazla olması, sulu ortamda, oksijenin difüzyonunda limitasyon oluşturmasıdır.

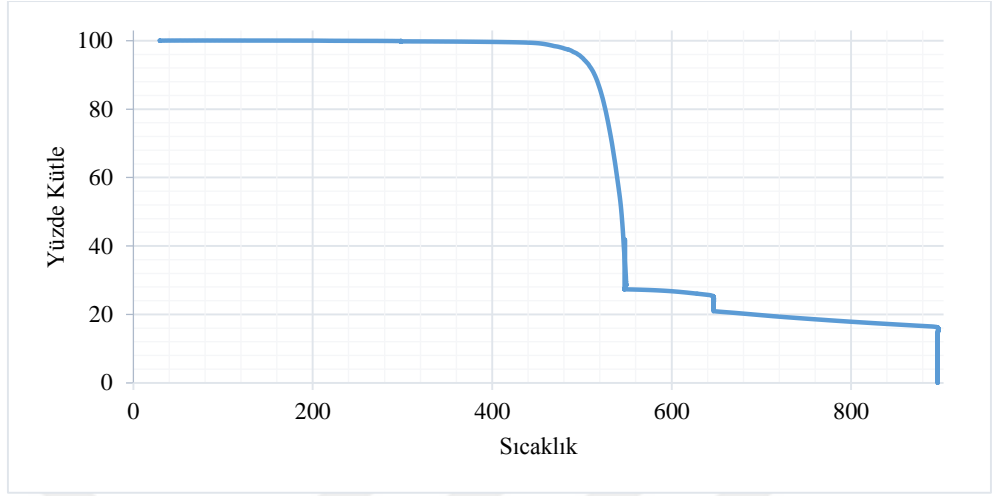
Sulu ve atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin sarılık indeksi değişimi Şekil 4.35'te gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Sulu ve Atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin sarılık indeksi grafiği

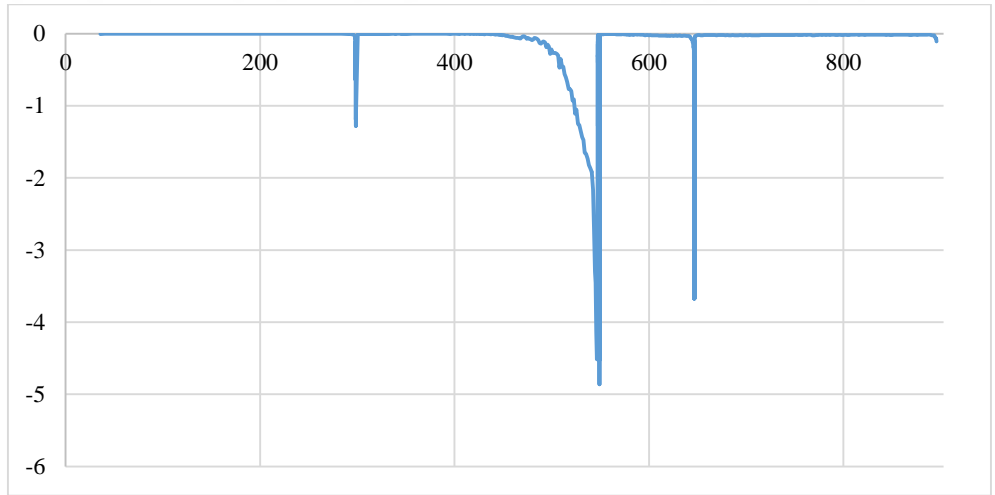
Şekil 4.35'te verilen sulu ve atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin sarılık indeksi grafiğinde, Atmosferik ortamda oksijenin yapı içine daha fazla difüzlenmesi, numunenin daha fazla sararmasına neden olmuştur.

4.8. TERMAL ANALİZ



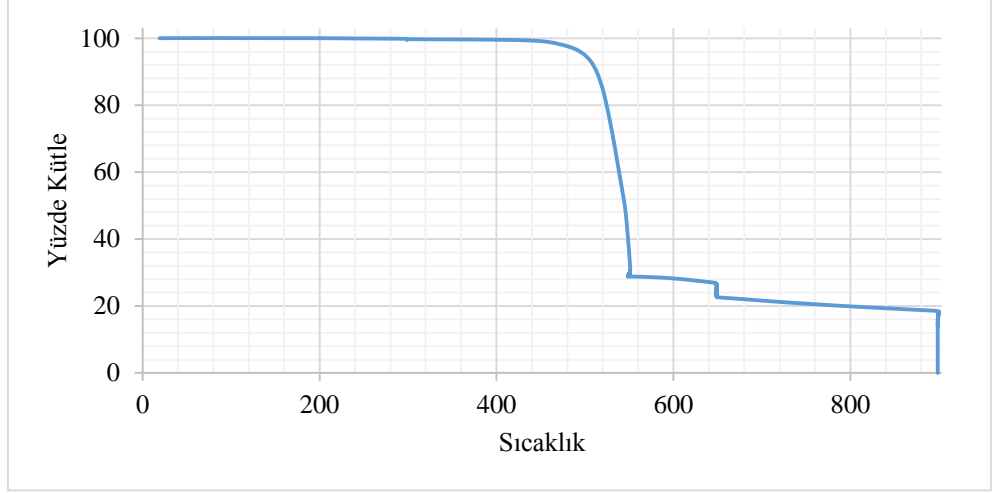
Şekil 4.36. 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için TGA termogramı

Şekil 4.36.'da 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için TGA termogramı verilmiştir. Bu termogram incelendiğinde, 550 °C'de başlangıç kütlelerinin %27,3'ü kalmış, 650 °C'de ise %21,0'i kaldığı bulunmuştur. T₅₀ sıcaklığı ise, 543,9 °C olarak bulunmuştur.



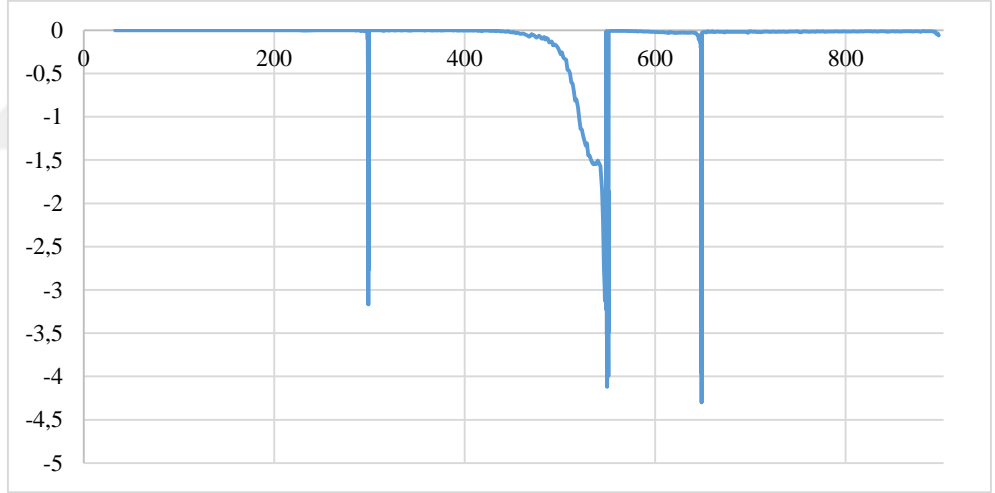
Şekil 4.37. 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA grafiği

TGA termogramının birinci türevi alınarak DTA grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.37.'de verilen DTA grafiğinden bozunumun olduğu sıcaklıklar daha net olarak görülebilir. Bu sıcaklıklar sırasıyla 549,0 ve 646,4 olarak bulunur.



Şekil 4.38. 5 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı

Şekil 4.38.'de verilen 5 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı incelendiğinde, 550 °C de başlangıç numunesinin %28,8'i kalmış, 650 derecede ise %22,5 örnek kalmıştır. T_{50} sıcaklığı ise 544,8 olarak bulunmuştur.



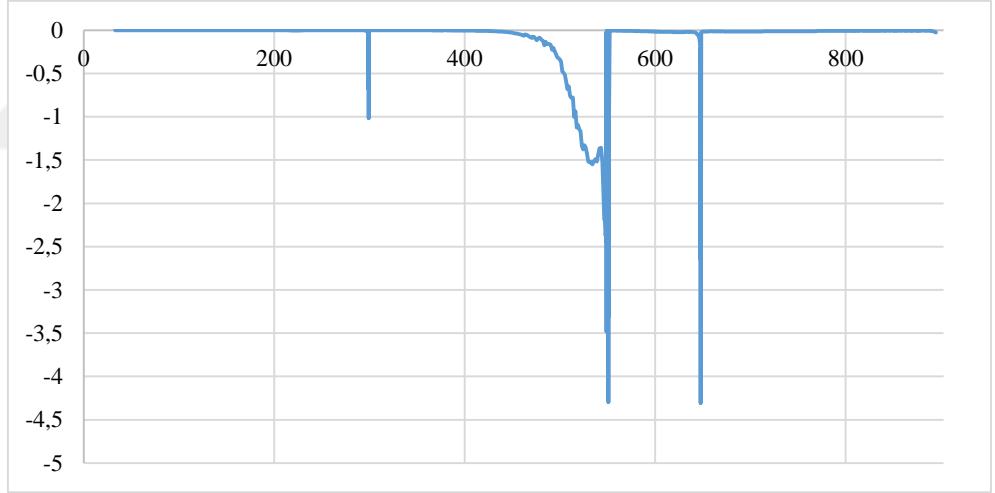
Şekil 4.39. 5 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı

TGA termogramının birinci türevi alınarak DTA grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.39'.da verilen DTA grafiğinden bozunumun olduğu sıcaklıklar daha net olarak görülebilir. Bu durumda sıcaklıklar sırasıyla 549,8 ve 648,7 olarak bulunur.



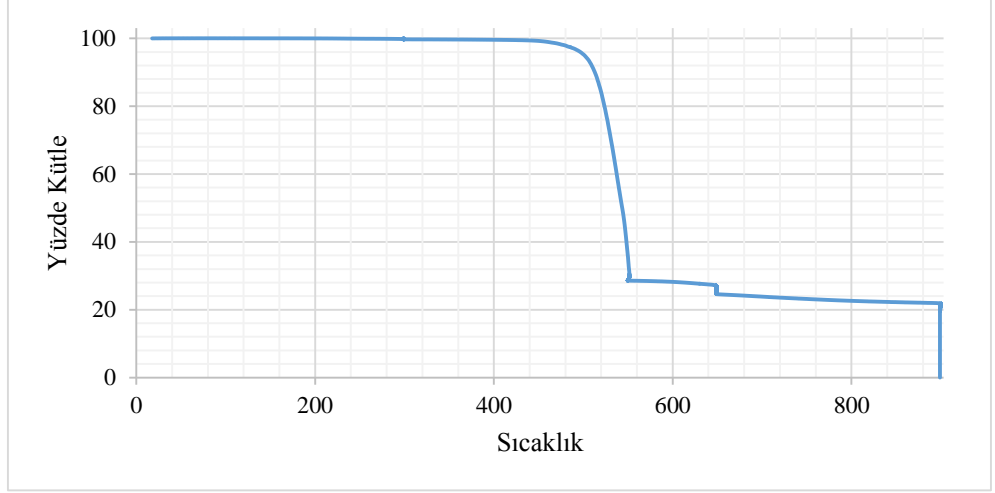
Şekil 4.40. 10 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı

Şekil 4.40.'da verilen 10 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı incelendiğinde, 550 °C'de %27,399 örnek kalmış, 650 °C'de ise %22,8 örnek kalmıştır. T₅₀ sıcaklığı ise 540,5 olarak bulunmuştur.



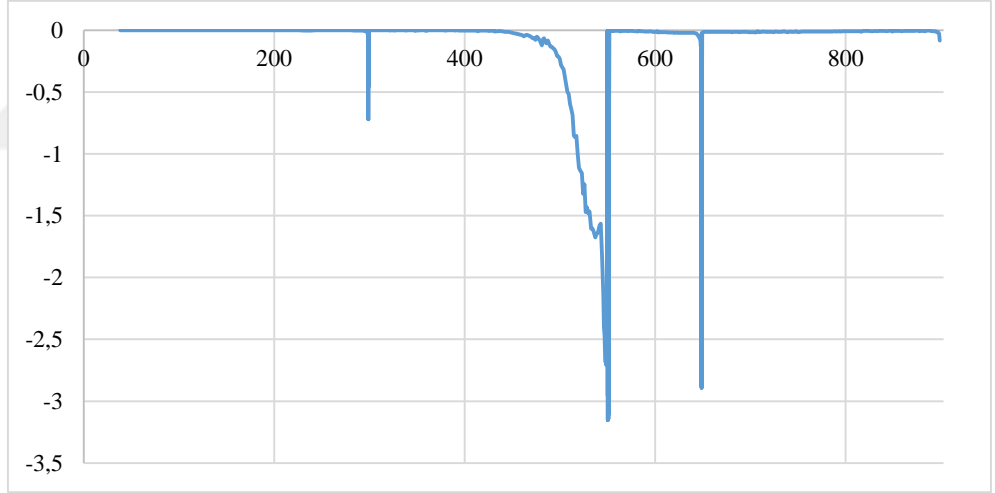
Şekil 4.41. 10 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı

TGA termogramının birinci türevi alınarak DTA grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.41.'de verilen DTA grafiğinden bozunumun olduğu sıcaklıklar daha net olarak görülebilir. Bu durumda sıcaklıklar sırasıyla 551,164 ve 648,193 olarak bulunur.



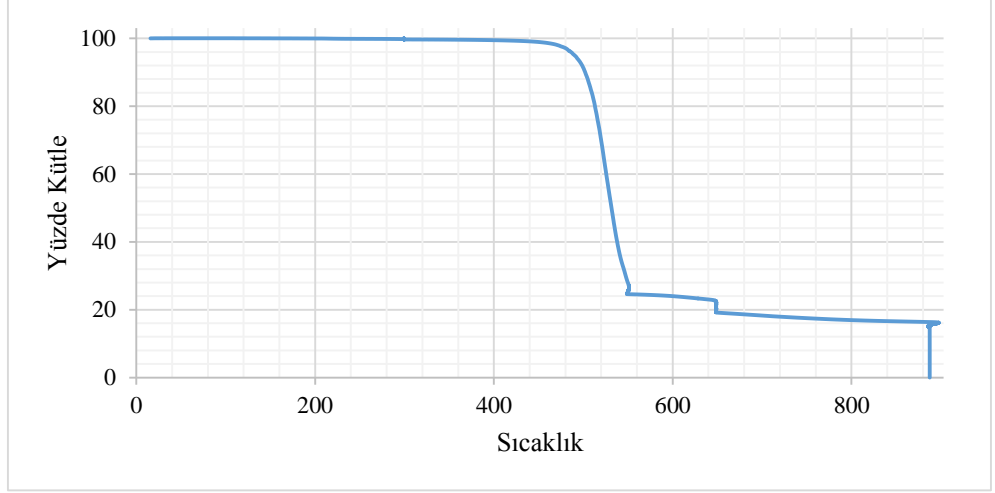
Şekil 4.42. 10 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı

Şekil 4.42.'de verilen 10 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı incelendiğinde, 550 °Cde %28,5 örnek kalmış, 650 °C'de ise %24,5 örnek kalmıştır. T_{50} sıcaklığı ise 543,3 olarak bulunmuştur.



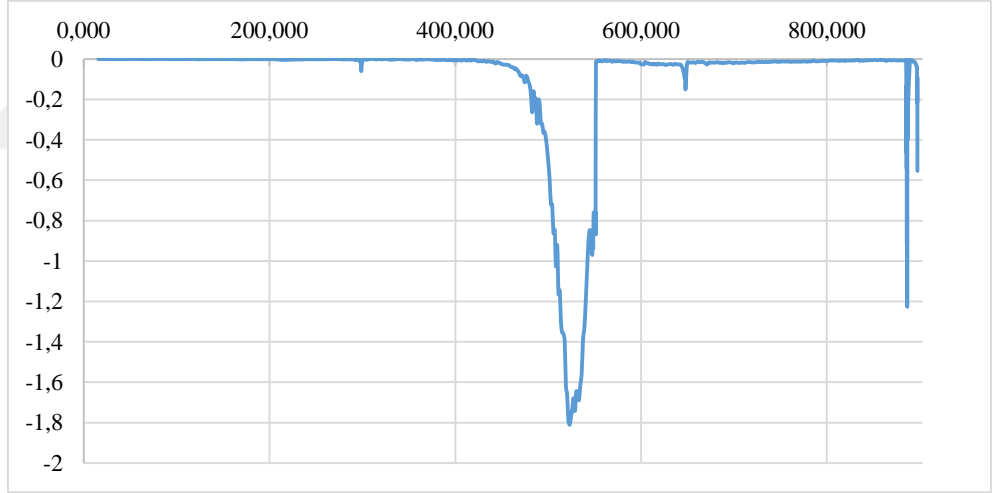
Şekil 4.43. 10 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı

TGA termogramının birinci türevi alınarak DTA grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.43.'de verilen DTA grafiğinden bozunumun olduğu sıcaklıklar daha net olarak görülebilir. Bu durumda sıcaklıklar sırasıyla 551,05 ve 649 olarak bulunur.



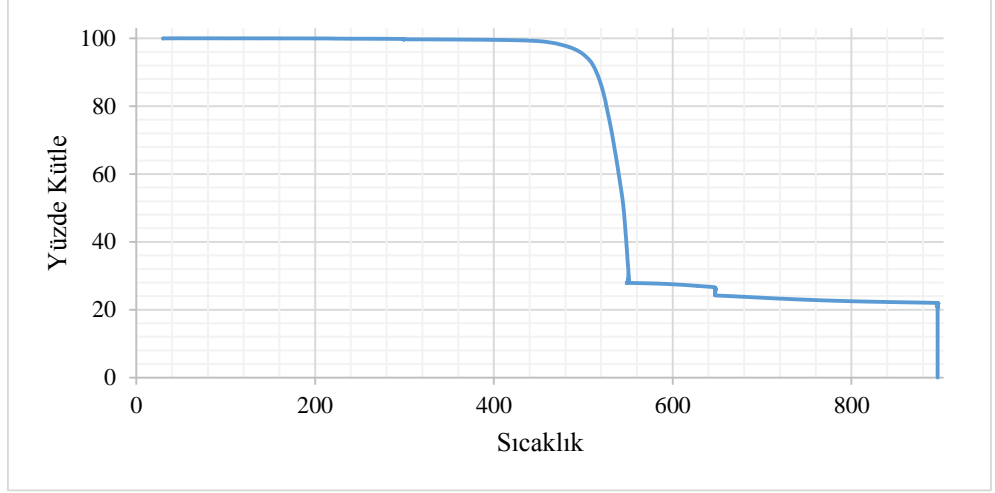
Şekil 4.44. 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı

Şekil 4.44.'de verilen 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı incelendiğinde, 550 derece de %24,6 örnek kalmış, 650 °C'de ise %19,5 örnek kalmıştır. T_{50} sıcaklığı ise 531,7 olarak bulunmuştur.



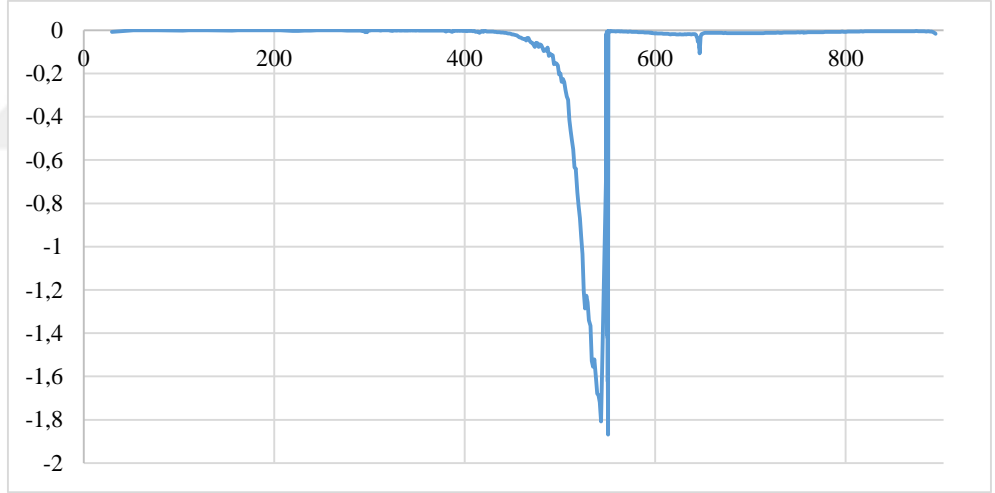
Şekil 4.45. 124 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı

TGA termogramının birinci türevi alınarak DTA grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.45.'te verilen DTA grafiğinden bozunumun olduğu sıcaklıklar daha net olarak görülebilir. Bu durumda sıcaklıklar sırasıyla 547,5 ve 647,7 olarak bulunur.



Şekil 4.46. 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı

Şekil 4.46.'da verilen 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için TGA termogramı incelendiğinde, 550 derece de %27,9 örnek kalmış, 650 °C'de ise %24,4 örnek kalmıştır. T_{50} sıcaklığı ise, 542,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.47. 124 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için DTA termogramı

TGA termogramının birinci türevi alınarak DTA grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.47.'de verilen DTA grafiğinden bozunumun olduğu sıcaklıklar daha net olarak görülebilir. Bu durumda sıcaklıklar sırasıyla 550,6 ve 646,9 olarak bulunur.

TGA analizi sonucu ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.8. TGA Sonuçları

Örnekler	Işınlama Ortamı	T ₅₀ Sıcaklığı (°C)	550 °C'de kalan yüzde kütle
5	Atmosferik	543,941	27,325
10	Atmosferik	543,320	27,399
124	Atmosferik	542,912	27,898
5 s	Sulu	544,805	28,841
10 s	Sulu	543,320	28,491
124 s	Sulu	531,912	24,632

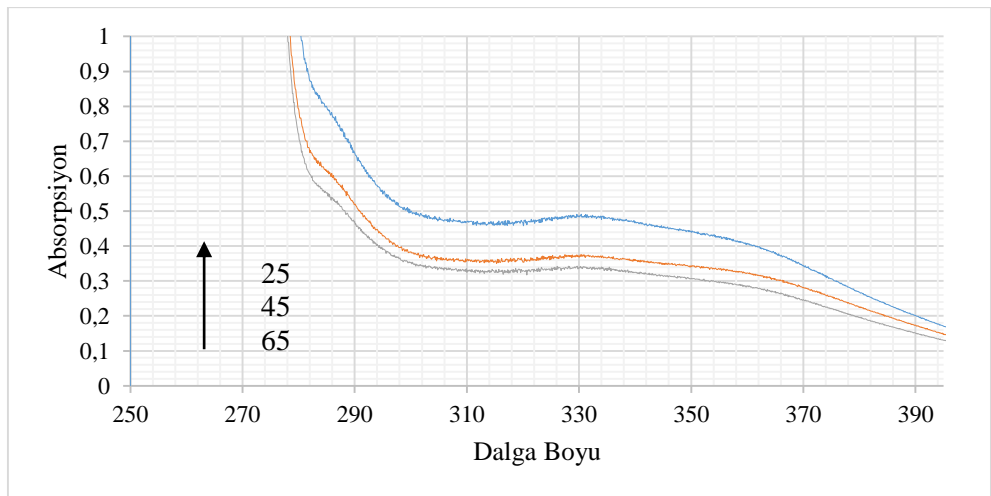
Çizelge 4.8. incelendiğinde, sulu ortamda ışınlanan örneğin, ışınlama sonucunda atmosferik ortamda ışınlanan örneklere göre, daha fazla bozunuma uğradığı net olarak görülmektedir.

Atmosferik ortamda 124 saat ışınlanan numune, sulu ortamda 124 saat ışınlanan numuneye kıyasla daha yüksek ısıl kararlılığa sahiptir.

4.9. UV GÖRÜNÜR BÖLGE ANALİZİ

4.9.1 Sulu ortam

Sulu ortamda yapılan ışınlamalarda yapıda ki benzen halkasından çok, saldırıya daha açık olan karbonat grubundaki oksijeni etkileyecektir. Genel olarak karbonat oksijeni 310 nm civarında pik verdiği bilinmektedir.

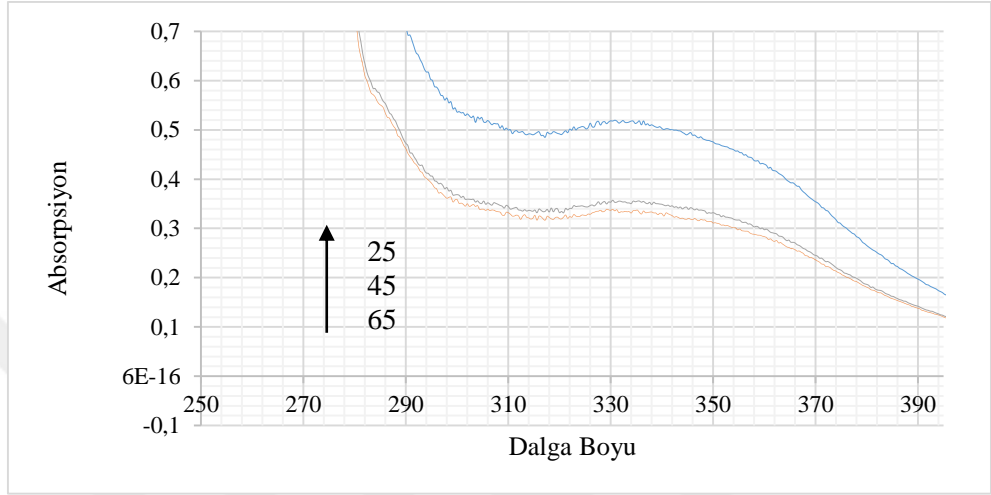


Şekil 4.48. Sulu ortam için UV vis grafiği (310 nm)

Şekil 4.48.'de ilk 65 saat civarında fotooksidasyonun ilk adımı olarak karbonat grubundaki oksijendeki azalma açıkça görülmektedir.

Polikarbonat yapısında bulunan benzen grubu 255nm'de pik verir. 65 saate kadar bir bozunuma uğramadığı halen yapıda olduğunun bir göstergesidir.

4.9.2. Atmosferik Ortam



Şekil 4.49. Atmosferik ortam için UV vis grafiği (310nm)

Şekil 4.49.'da da benzer piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Sulu ortamda örnekler, oksijen difüzyonu bakımından atmosferik ortamda yapılan numunelere göre daha oksijen ile etkileşime girerler. Atmosferik örneklerde ise kendi kendini katalizleme reaksiyonlarının daha fazla olduğu görülebilir.

Benzer şekilde atmosferik ortamda da benzen halkası grubunda herhangi bir değişme olmamaktadır. Bunun nedeni halka açılımı reaksiyonlarının daha yüksek enerjilerde başlaması olarak yorumlanabilir.

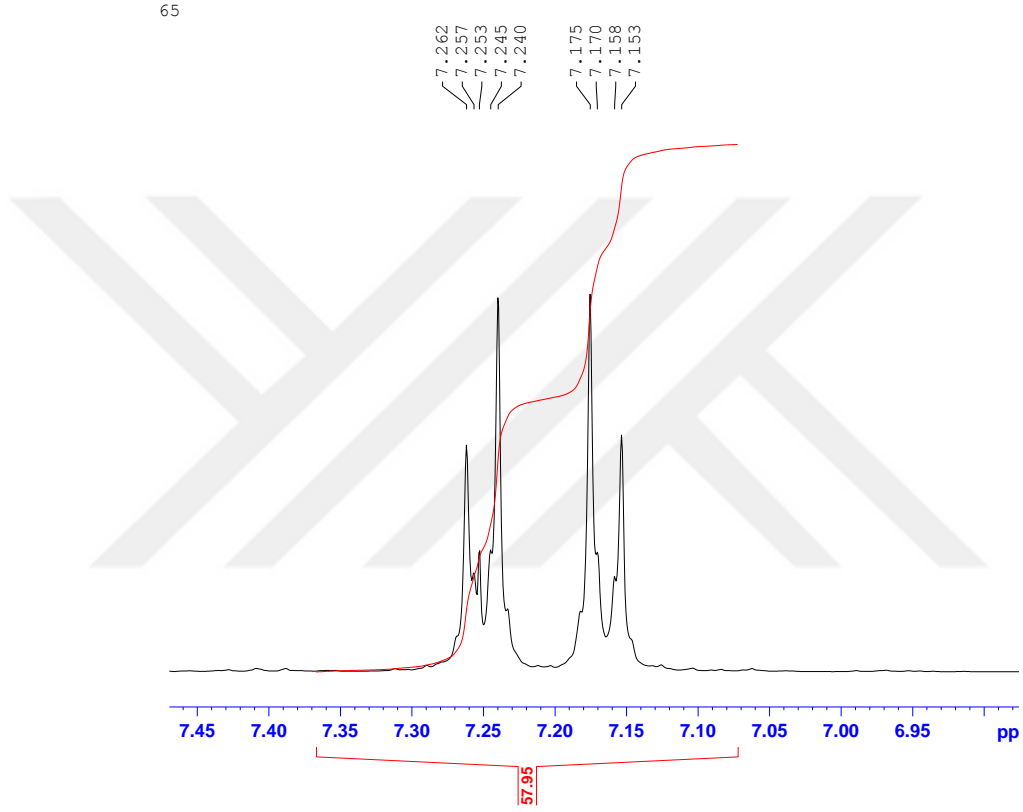
4.10. NMR ANALİZİ

4.10.1. H¹-NMR analizi

H¹-NMR, malzeme içerisindeki özgün hidrojen sayısı kadar pik verir. Bu pikler malzemenin kimyasal yapısı ve gruplar içindeki hidrojenlerin sayıları hakkında bize bilgi verir.

Bozunuma uğramamış bir PC için; hidrojen içeren gruplar benzen ve metil gruplarıdır. Bu durumda iken iki grubun birbirine oranı 1,33 olarak bulunur.

Bir H NMR grafiğinde, 7,25 ppm'de benzen halkası, 1,8 ppm de ise metil grubu pik verecektir. Aromatik gruplar komşu oldukları hidrojen sayısı kadar piklerinin bölündüğü özel bir durum vardır. Buna spin spin kayması da denir. Bu işlem komşu olan hidrojen sayısının bir fazlası kadar olacaktır. İki benzen halkası iki metil grubuna komşu olduğundan benzen halkasının piki 4'e bölünmüş olarak görülür.



Şekil 4.50. 65 saat için benzen halkasında quartlet görünümü

Şekil 4.50.'de verilen şekilde, ayrılan bölümler incelendiğinde, 1:3:3:1 birim olacak şekilde ayrıldığı görülebilir.

NMR sonuçları EK.1'de ayrıntıları ile belirtilmiştir.

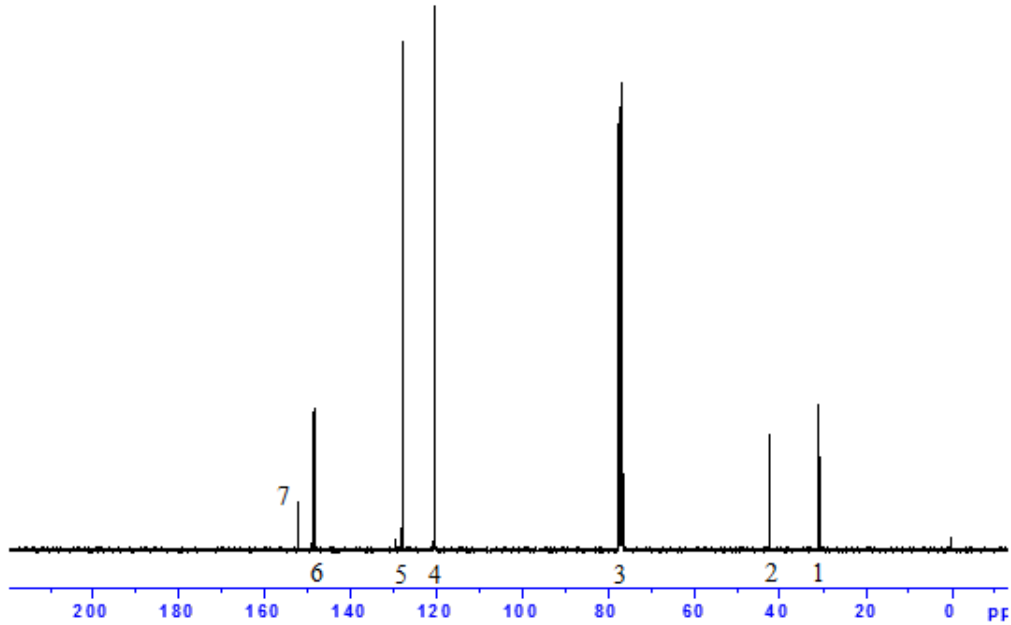
Çizelge 4.9. H-1 NMR sonuçları

Saat	Sulu	Atmosferik
15	1,35	1,38
20	1,35	1,38
25	1,36	1,39
35	1,35	1,35
45	1,37	1,36
55	1,37	1,36
65	1,37	1,38

Çizelge 4.9.'daki sonuçlar irdelendiği zaman sulu ortamda özellikle hidroksi iyonundan kaynaklanan metil grubundaki azalma olarak değerlendirilmiştir. Atmosferik ortamda ise, 30 saat civarında kendi kendine katalizleme başladığı ancak bu etkinin yaklaşık olarak 60 saat civarında bittiği görülmektedir.

4.10.2. C¹³-NMR analizi

PC yapısı itibari ile C¹³-NMR analizinde 7 pik verir. Bunlar 30, 40, 120, 130, 150 ve 155 ppm dir. 77 ppm de görülen pik ise çözücünün pikidir. 1 ppm'de görülen ise tetrametilsilan pikidir. Bunlar orta bölümden bulunan C atomu, iki metil grubu, benzen halkaları ve karbonat grubunda bulunan C atomudur.

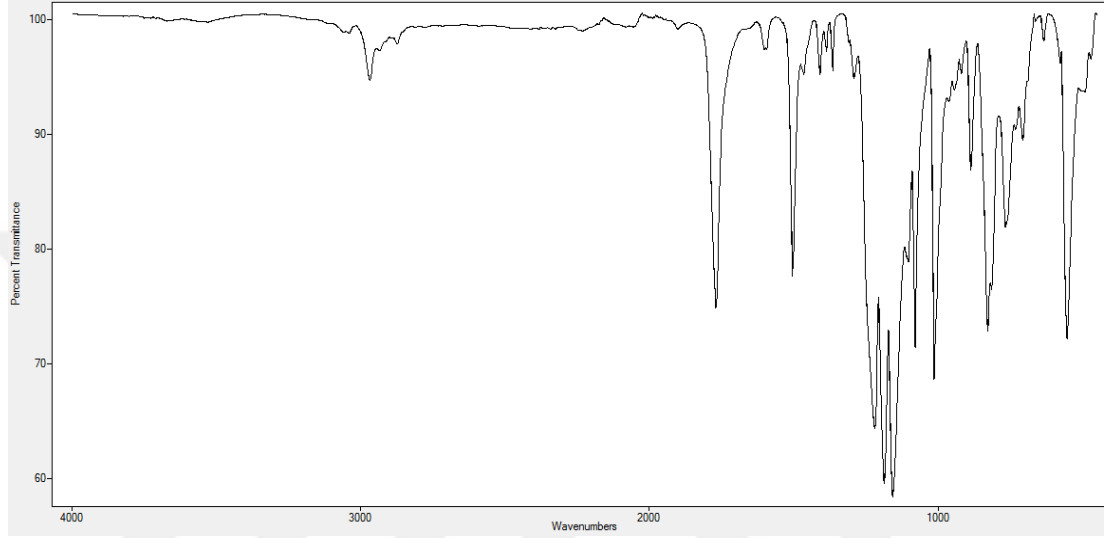


Şekil 4.51. 65 saat atmosferik ortam için C NMR grafiği

Çıkan sonuçlar irdelenmiş ve ilk 65 saat ışınlama süresi için C bulunan komponentlerden bir değişim NMR sonuçlarından izlenememiştir. Bunun nedeni özellikle 100 saatten sonra başlayan halka açılımı reaksiyonları olarak gösterilebilir.

C-13 NMR sonuçları ayrıntılı olarak EK.2'de sunulmuştur.

4.11. FTIR ANALİZİ

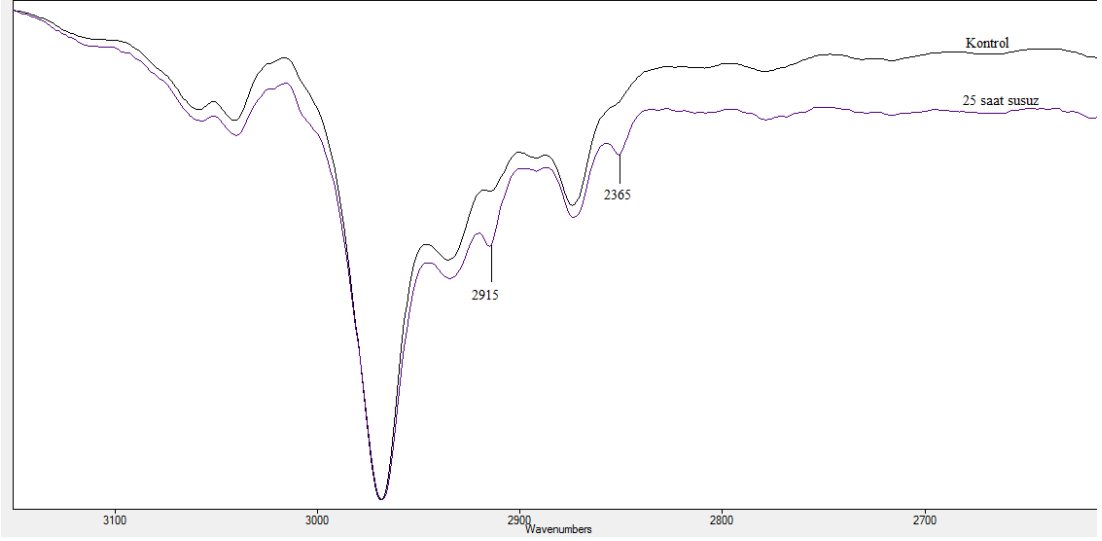


Şekil 4.52. Kontrol numunesi FTIR spektrumu

Şekil 4.52.'de verilen FTIR spektrumunda, 3050 cm^{-1} bölgesinde bulunan pik, $\text{sp}^2\text{ C-H}$ aromatik grubunun verdiği piktir. 2875 cm^{-1} bölgesinde ise $\text{sp}^3\text{ C-H}$ bağı ile ilgili pik vardır. Bunlar yapıdaki metil gruplarının pikleridir.

1770 cm^{-1} bölgesinde bulunan karboksil C=O gerilmesi, 2971 cm^{-1} bölgesindeki C-H grubu ile kanıtlanmıştır. 1409 , 1291 ve 945 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikler, sırasıyla O-H , C-O ve O-H bağlarının karakteristik pikleridir.

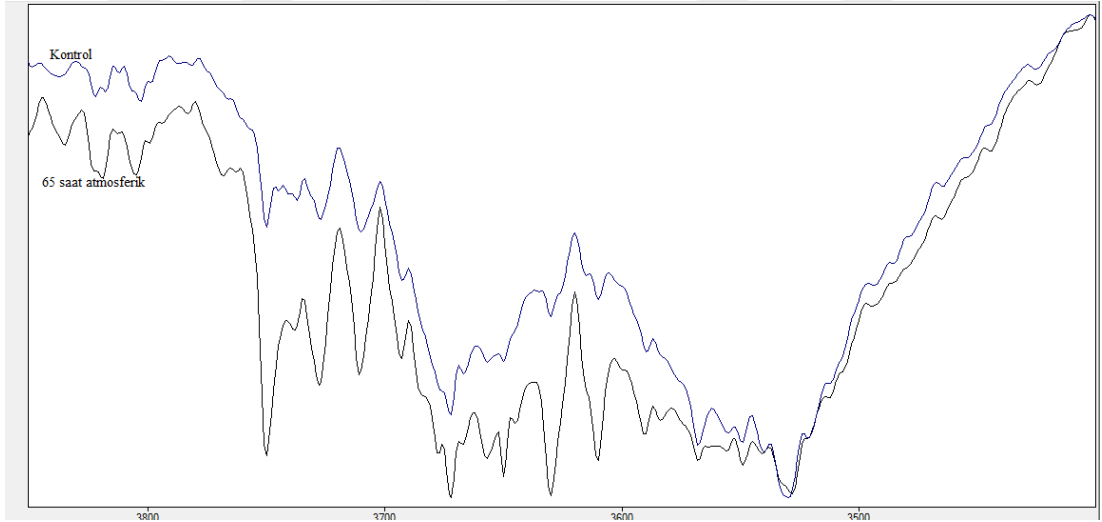
1594 ve 1505 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikler, Benzen yapısında bulunan C=C gerilmelerinin pikleridir ve bir arada çıkan piklerdir.



Şekil 4.53. 25 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerde oluşan bozunum

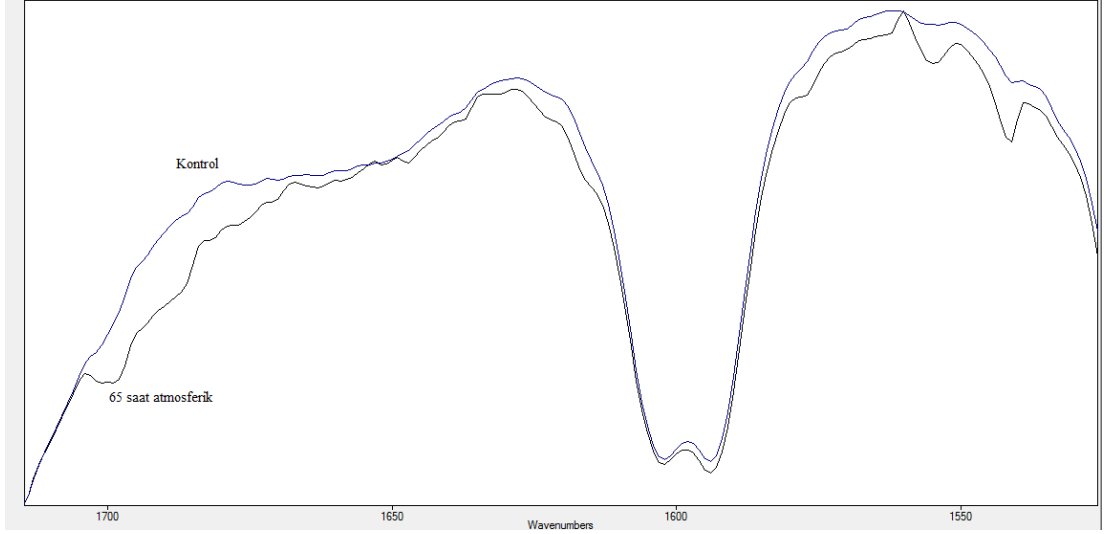
Şekil 4.53.'te verilen 25 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için verilen FTIR spektrumunda, 2915 ve 2865 cm^{-1} bölgelerinde görülen piklerde C-H gruplarında oluşan bozunma görülmektedir.

Sulu ortamda ışınlanan örneklerde ise oksijen difüzyonunun az olmasından dolayı benzer bozunumlar görülmemiştir.



Şekil 4.54. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerde oluşan bozunum

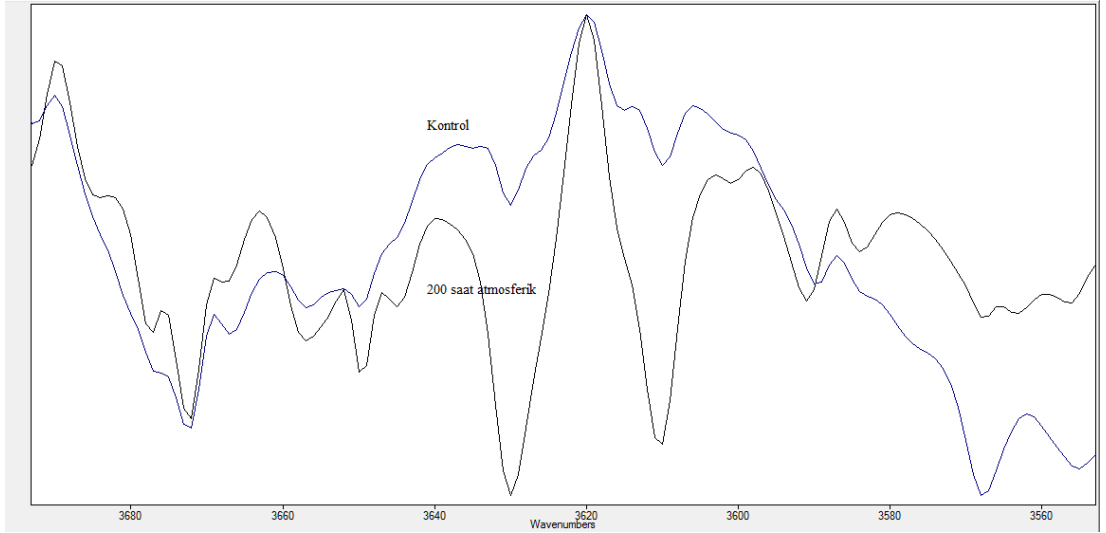
Şekil 4.54.'de verilen 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için verilen FTIR spektrumunda, 3600 cm^{-1} bölgesinde bulunan O-H grubu pikindeki artış görülmektedir. Bu oksidasyonun arttığının bir göstergesidir.



Şekil 4.55. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin bozunma eğrisi

Şekil 4.55.'te verilen 65 saat atmosferik ortamda bozunma eğrisinde, 1690 ve 1575 cm^{-1} civarında oluşan iki pik, C=C bağına olan titreşimi gösterir, ilk pik C=C bağına, ikinci pik ise C-H bağına aittir.

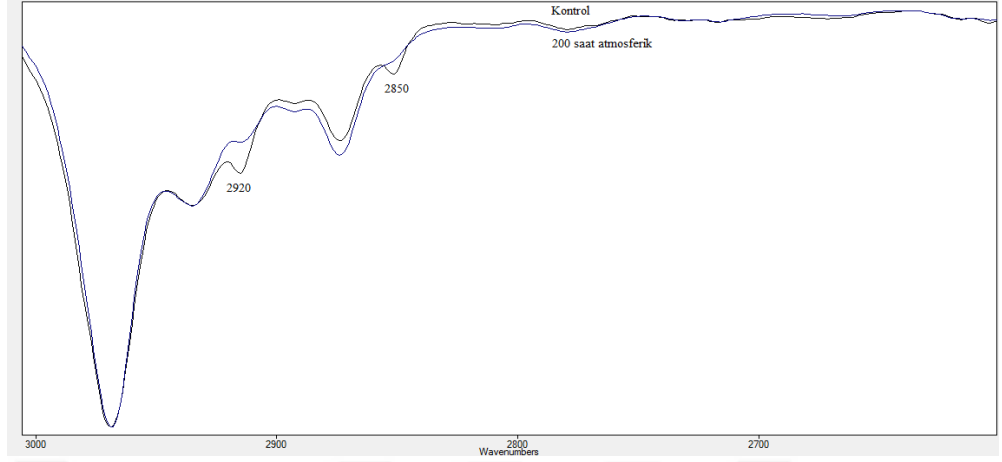
Sulu ortamda Şekil 4.54 ve 4.54'te verilen piklere yakın bozunumlar gözlenirken, 1550 cm^{-1} bölgesinde pikler görülmemiştir.



Şekil 4.56. 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin bozunumu

Şekil 4.56'da verilen 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin FTIR spektrumunda, 3600 cm^{-1} civarında pik veren O-H grubunda artış olduğu görülmüştür.

Sulu ortamda ışınlanan örneklerde de bu pikler görülmüş ancak atmosferik ortamda ışınlanan örneklerde daha fazla bozunuma uğradığı görülmüştür.



Şekil 4.57. 200 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için bozunum grafiği

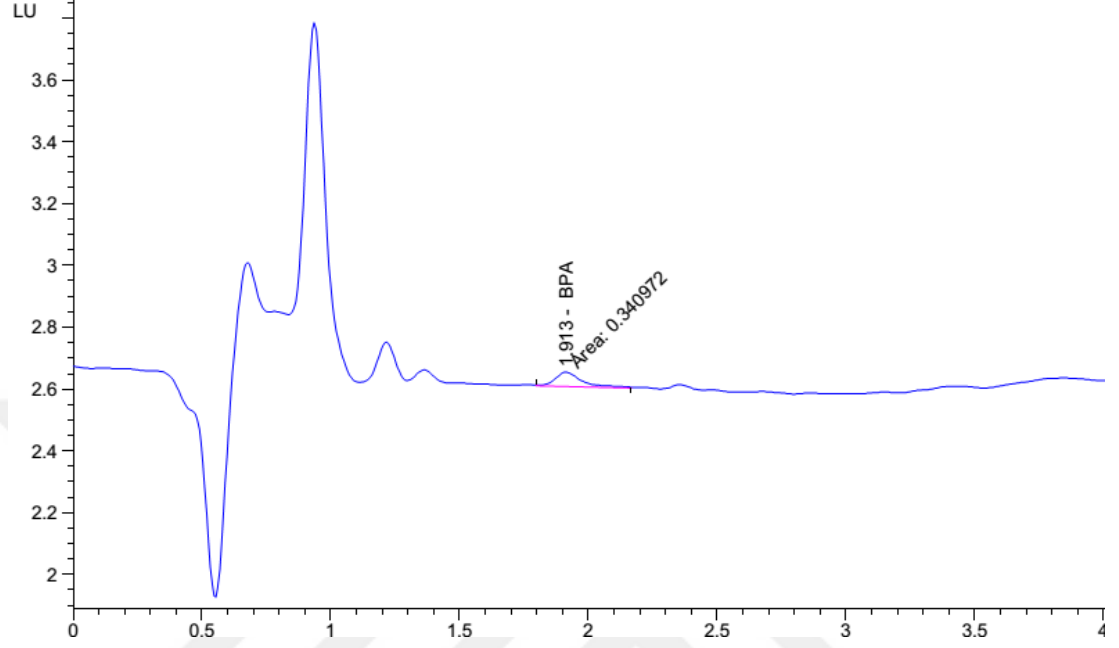
Şekil 4.57.'da verilen grafikte, 2920 ve 2850 cm^{-1} bölgesinde pik veren C-H gruplarında oluşan bozunum görülmektedir. Bu foto-Fries reaksiyonları sonucunda oluşan yer değiştirmelerin bir sonucu olduğu değerlendirilmiştir. Sulu ortamda yapılan ışınlamalarda bu piklere rastlanılmamıştır. Bunun nedeni iki mekanizmanın farklı olması olarak yorumlanmıştır.

4.12. HPLC ANALİZİ



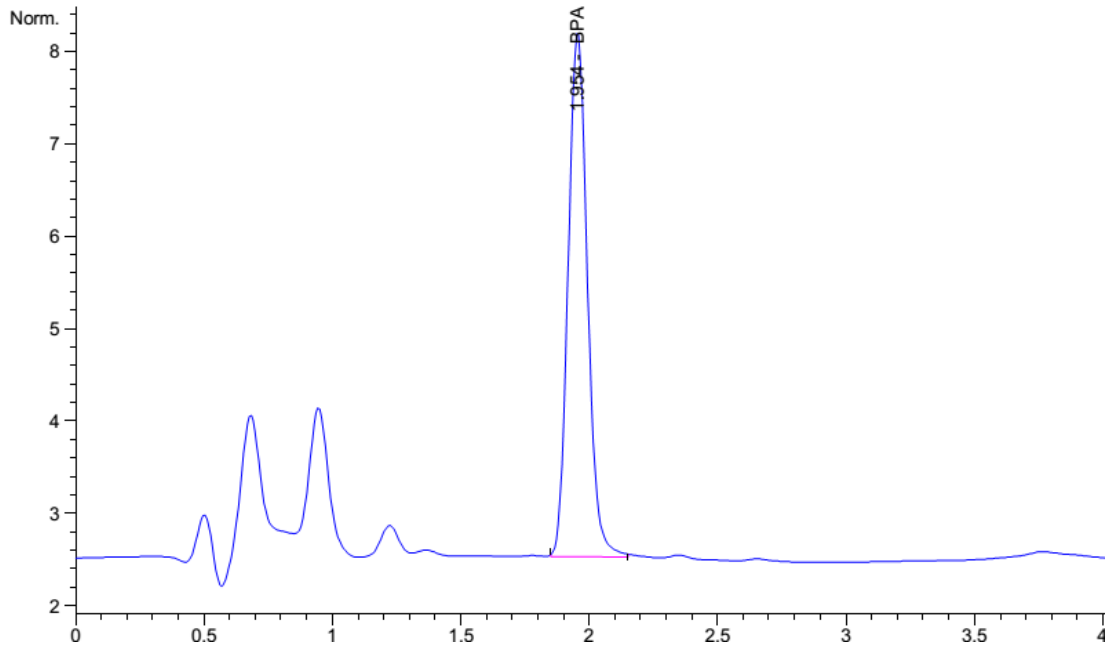
Şekil 4.58. HPLC analizi için kalibrasyon eğrisi

HPLC sonuçları, Şekil 4.58.'de verilen kalibrasyon eğrisi ile değerlendirilmiş, 16 saatlik sürede 0,076 ppb, 32 saatlik sürede 34,67 ppb ve 48 saatlik süre için 146,4 ppb Bisfenol A monomerinin suya geçtiğini belirlenmiştir.



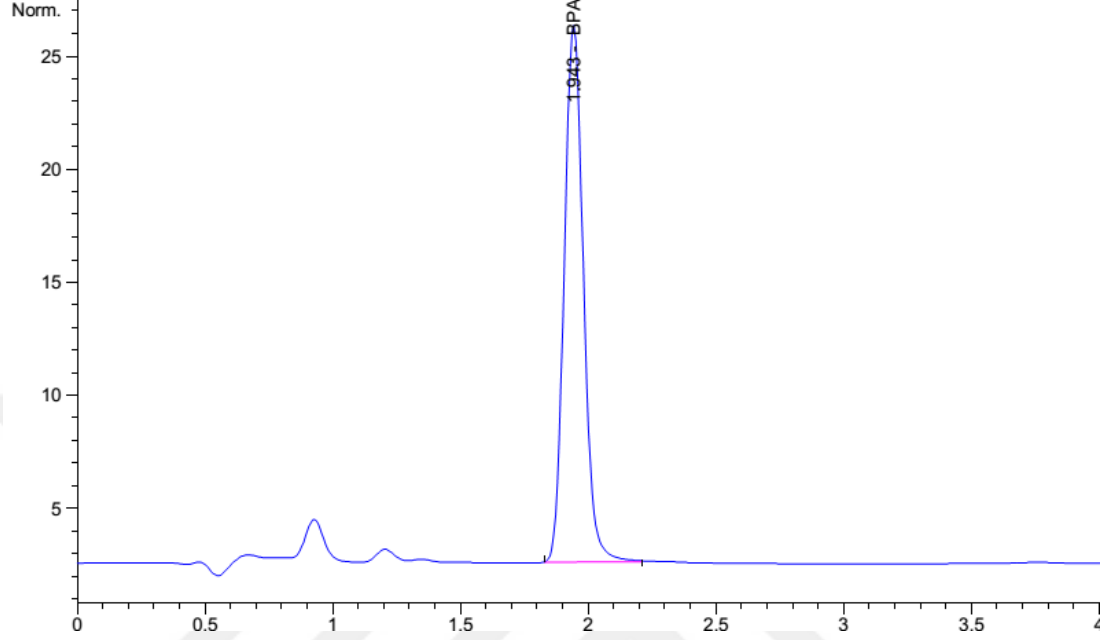
Şekil 4.59. 16 saat ışınlanmış örneklerin HPLC grafiği

16 saat itibari ile suya monomer geçişi başlamıştır. Eğri altında kalan alan; 0,34 br² olarak bulunmuştur.



Şekil 4.60. 32 saat ışınlanmış örneklerin HPLC grafiği

32 saat itibari ile suya monomer geçişi üstel olarak artmıştır. Eğri altında kalan alan $29,59 \text{ br}^2$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.61. 48 saat ışınlanan örneklerin HPLC grafiği

48 saat sonunda, suya monomer geçişinin hızı üstel olarak artmıştır. Eğri altında kalan alan $124,05 \text{ br}^2$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, kendi kendini katalizme durumuna benzer sonuçlar göstermiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, polikarbonat'ın sulu ve atmosferik ortamda bozunumu incelenmiş ve çalışma sonucunda aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Film oluşturma sırasında, camsı etki görülmesi nedeniyle, HSP yöntemi ile yapılan hesaplamalarda DCM kullanılması uygun bulunmuştur.
- Kırılma davranışında; monomer ve radikal oluşumu ile yüzeyde çatlak ve kabarmalara neden olduğu saptanmıştır. Bu bozulmalar malzemeyi daha gevrek hale getirmiştir.
- EDX analizi ile; 124 saat süresince atmosferik ortamda ışınlanan numuneler için yapıda %74,82 C, %25,18 O bulunduğu, sulu ortamda ışınlanan örneklerde ise %77,29 C, %22,02 O olduğu görülmüştür.
- Polikarbonat'ın yüzey özellikleri incelenmiş ve özellikle sulu ortamda oligomer ve mer kopmaları görülmüş ve yüzeyde boşluklar oluşmuştur.
- Su emilimi, ışınlanma süresi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Yüzey özelliklerine bağlı kalarak, yüzeyde bulunan boşluk ve çatlakların artması, su emilimini arttırmıştır.
- DSC analizi sonuçlarından ve polimerik yapının bozunduğu, moleküler ağırlığın azaldığı ve camsı geçiş sıcaklığında düşmenin olduğu görülmüştür.
- DSC sonuçlarından elde edilen, C_p değerlerinininirdelenmesi sonucunda ve atmosferik ortamda ışınlanan örneklerde artışın, sulu örneklerdekinden daha az olduğu görülmüştür.
- Mekanik testlerin sonucunda, sulu ortamda ışınlanan örneklere kıyasla atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin mekanik özelliklerinin daha fazla azaldığı görülmüştür.
- Işınlanan polikarbonat'ın sarılık indeksi özellikle elli saat ışınlanma süresinin ardından malzemenin sararma hızında azalma görülmüştür. Bunun nedeni, üst katmanla alt katman arasında ışık geçirgenliği düşük bir tabaka oluşturmasıdır.
- TGA sonuçlarından, ısıl kararlılığın ışınlanma süresi ile azaldığı görülmüştür. Sulu ortamdaki örnekler nazaran, atmosferik ortamdaki örneklerin daha çok bozunuma uğradığı bulunmuştur.

- UV-vis analizinde özellikle ilk 65 saatte benzen halkalarında değişim olduğu görülmemiş ve mekanizmanın yan gruplar üzerinden yürüdüğü anlaşılmıştır.
- NMR analizinde metil ve hidroksi iyonlarında genel olarak bozunmalara rastlanılmıştır. C-NMR analizinde C yapısında değişimin az olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni 12 tane C'nu yapısında bulunduran benzen grubunun 65 saat içerisinde bozunmaması olarak gösterilebilir.
- FTIR analizinde, ışınlanma süresi arttıkça bozunmanın arttığı ve özellikle C=O ve C-H bağlarında bozunmaların olduğu görülmüştür. Sulu ve atmosferik ortamda aynı mekanizmaların yürümediği yorumu yapılmıştır.
- Sulu ortamda ışınlanan örneklerde, suya monomer geçişi incelenmiş, HPLC analizinde 16 saatte 0,076 ppb, 32 saatte 34,67 ppb ve 48 saatte 146,4 ppb Bispenol A monomerinin suya geçtiği kantitatif olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Allcock R, Lampe Frederick W; Mark James E, "Contemporary Polymer Chemistry", Pearson Education, 546 s, (2003)
- Andrady A L , Searle N D , Crewdson L F E , "Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation", *Polymer Degradation and Stability*, 35, 235-247, (1992)
- Baeurle S A, "Multiscale modeling of polymer materials using field-theoretic methodologies: a survey about recent developments", *Journal of Mathematical Chemistry*, 46, 2, 363–426, (2009)
- Biedermann S, Grab K, "Release of bisphenol A from Polycarbonate baby bottles; water hardness as the most relevant factor", *Eur Food Res Technol*, 228, 679-684, (2009)
- Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, "Polymer Handbook", Wiley-Interscience, 181-185 s, (1999)
- Clodoaldo S, Fabio Z, Marco G, Maria I F, "Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 12, 3301-331, (2006)
- Coulier L, Kaal E.R, Hankemeier Th, Towards early detection of the hydrolytic degradation of poly(bisphenol A) carbonate by hyphenated liquid chromatography and comprehensive two-dimensional liquid chromatography, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 271-279, (2006)
- Diepens M, "Degradation and Stability of Bisphenol A Polycarbonate in Weathering Conditions", *Polymer Degradation and Stability*, 37-70, 103-112, (2009)
- Factor A, Ligon W V, May R J, "The Role of Oxygen in the Photoaging of Bisphenol A Polycarbonate", *Macromolecules*, 20, 2461-2468, (1987)
- Faudree M C, "Relationship of Graphite/Polyimide Composites to Galvanic Processes", *Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE) Journal*, 2, 1288–1301, (1991)
- Fries K, Pfaffendorf W, "Über ein Kondensationsprodukt des Cumaranon und seine Umwandlung in Oxindirubin", *Chemische Berichte*, 43, 1, 212–219, (1910)

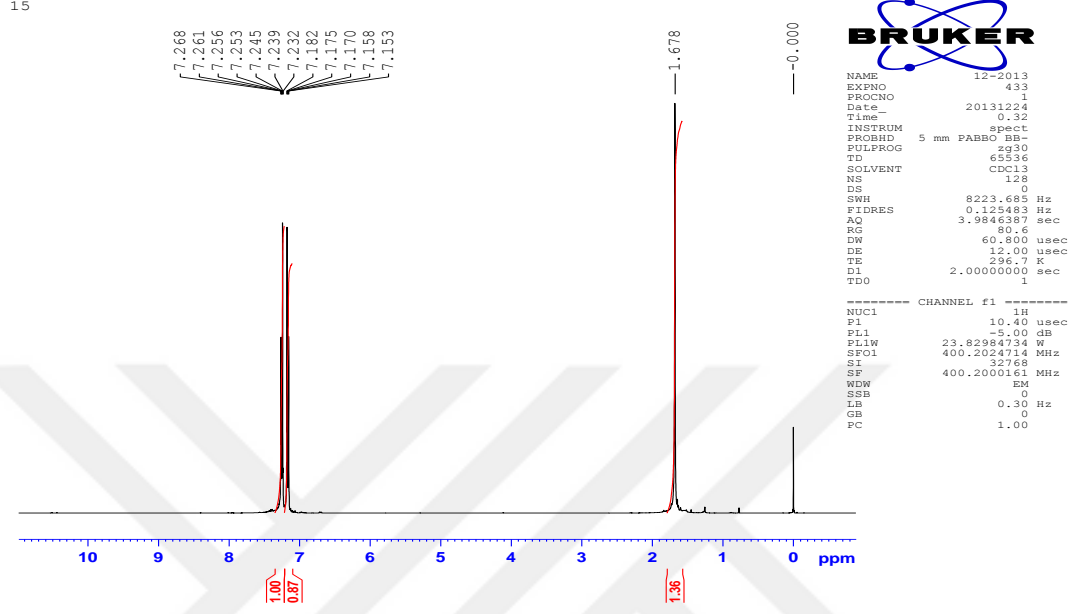
- Gonzales R N, Coll P, Aliev R, "Pyrolysis of γ -irradiated bisphenol-A polycarbonate", *Polymer Bulletin*, 48, 43-51, (2002)
- Itagaki H, Umeda Y, "Photophysical studies of amorphous solids of bisphenol A polycarbonate", *Polymer*, 36, 29-34, (1995)
- Gonzales R N, Coll P, Aliev R, "Pyrolysis of γ -irradiated bisphenol-A polycarbonate", *Polymer Bulletin*, 48, 43-51, (2002)
- Guedri-Knani L, Gardette J L, Jacquet M, Rivaton A, "Photoprotection of poly(ethylene-naphthalate) by zinc oxide coating", *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 71-75, (2004)
- Hansen C, "The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient and Their Importance in Surface Coating Formulation", Danish Technical Press, Copenhagen, (1967)
- Jang B N, Wilkie C A, "A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate", *Polymer Degradation and Stability*, 86, 419-430, (2004)
- Kim H M, Lee J J, You J E, Eom H S, Choi K Y, Byun D J, "Morphological and compositional evolution of polymeric colloidal monolayer during UV irradiation", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1648-1654, (2013)
- Lapshin R, Alekhin A, Kirilenko K, "Vacuum ultraviolet smoothing of nanometer-scale asperities of poly(methyl methacrylate) surface", *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 4, 1, 1-11, (2010)
- Migahed M D, Zidan H M, "Influence of UV-irradiation on the structure and optical properties of polycarbonate films", *Current Applied Physics*, 6, 91-96, (2006)
- Montaudo G, Carroccio S, Puglisi C, "Mechanisms of Thermal Oxidation of Poly(bisphenol A carbonate)", *Macromolecules*, 35, 4297-4305, (2002)
- Montaudo G, Carroccio S, Puglisi C, "Thermal and thermoxidative degradation processes in poly(bisphenol a carbonate)", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64, 229-247, (2002)
- Norma S, "Environmental effects on polymeric materials", *Plastics and the Environment*, 12, 313-358, (2003)
- Painter Paul C, Colman Micheal M, "Principles of polymer engineering", Oxford University Press, 1-25s, (1997)

- Pankasem S, Kuczynski J Thomas K J, "Photochemistry and Photodegradation of Polycarbonate", *Macromolecules*, 27, 3373-3781, (1994)
- Patel A H, "Plastics Recycling and The Need For Bio-polymers", *EnviroNews Archives*, 9, 4, (2003)
- Patterson D, "Role of Free Volume Changes in Polymer Solution Thermodynamics", *J. Polym. Sci. Part C*, 16, 3379–3389, (1968)
- Pişkin E, "Polimer Kimyasına Giriş", *İnkılap Kitabevi*, 1-11 s, (1987)
- Prasertsung I, Damrongsakkul S, Saito N, "Degradation of B-chitosan by solution plasma process (SPP)", *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2089-2093, (2013)
- Rabek J F, "Photostabilization of Polymers:Principles and Application", Elsevier, England, (1990)
- Robertson J E , "Thermal Degradation studies of Polycarbonate", *Digital Library and Archives*, 1-54 s, (2001)
- Roiter Y, Minko S, "AFM Single Molecule Experiments at the Solid-Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 45, 15688–15689, (2005)
- Rubinstein M, Colby H. "Polymer physics", Oxford ; New York: Oxford University Press, 6 s, (2003)
- Sainsbury M, "Aromatic Chemistry"Oxford University Press, 65 s, (1992)
- Sajiki J, Yonekubo J, "Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species", *Chemosphere*, 51, 55-62, (2003)
- Serini V, "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, «Polycarbonates»", Mc Graw Hill, 25-30 s (2000)
- Siemann U, "Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production", *Progr Colloid Polym Sci*, 130, 1-14, (2005)
- Sivalingam G, Madras G, "Kinetics of Degradation of Polycarbonate in Supercritical and Subcritical Benzene" *Ind Eng Chem Res*, 41, 5337-5340, (2002)
- Sperling L H , "Introduction to physical polymer science", Wiley, 10 s, (2006)

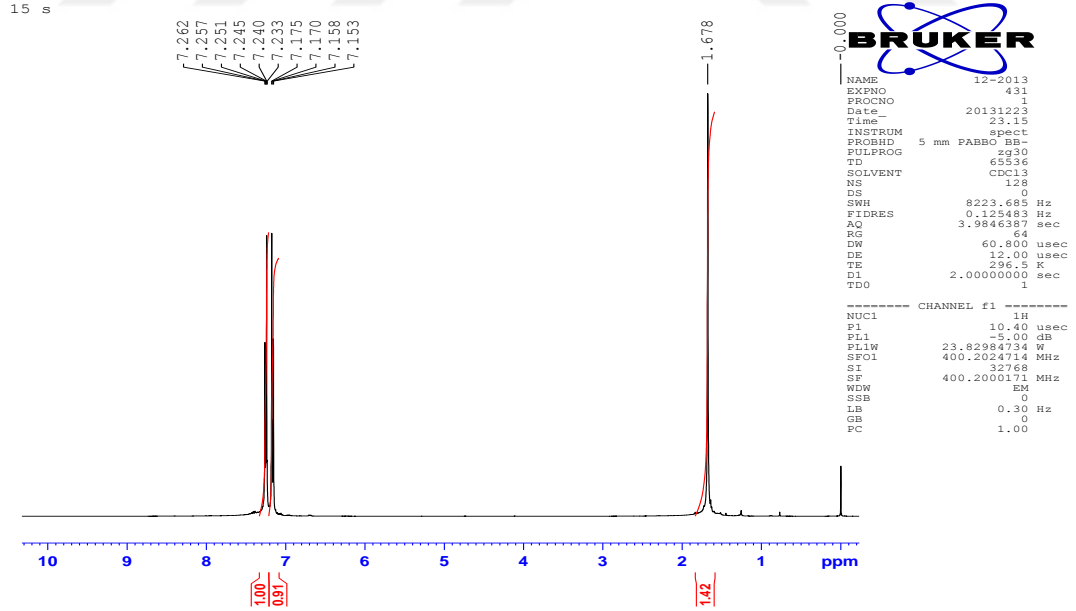
- Soai K, Sato I, Shibata T, "Asymmetric autocatalysis and the origin of chiral homogeneity in organic compounds", *The Chemical Record*, 1, 4, 321-332, (2001)
- Villette M A, Crespo J S, Soldi S, Pires T N, Borsali R, Soldi V, "Thermal degradation of natural polymers", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 295-303, (2002)
- Vom Saal, FS, Hughes C, "An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment", *Environ. Health Perspect.*, 113, 926–33, (2005)
- Wang C S, Shieh J Y, "Synthesis and Flame Retardancy of Phosphorus Containing Polycarbonate", *Journal of Polymer Research*, 6, 149-154, (1999)
- Weibin G, Shimin H, Minjiao Y, Jiong J, Dan Y, "The effects of hydrothermal aging on properties and structure of bisphenol A polycarbonate", *Polymer Degradation and Stability*, 94, 13-17, (2009)

EKLER

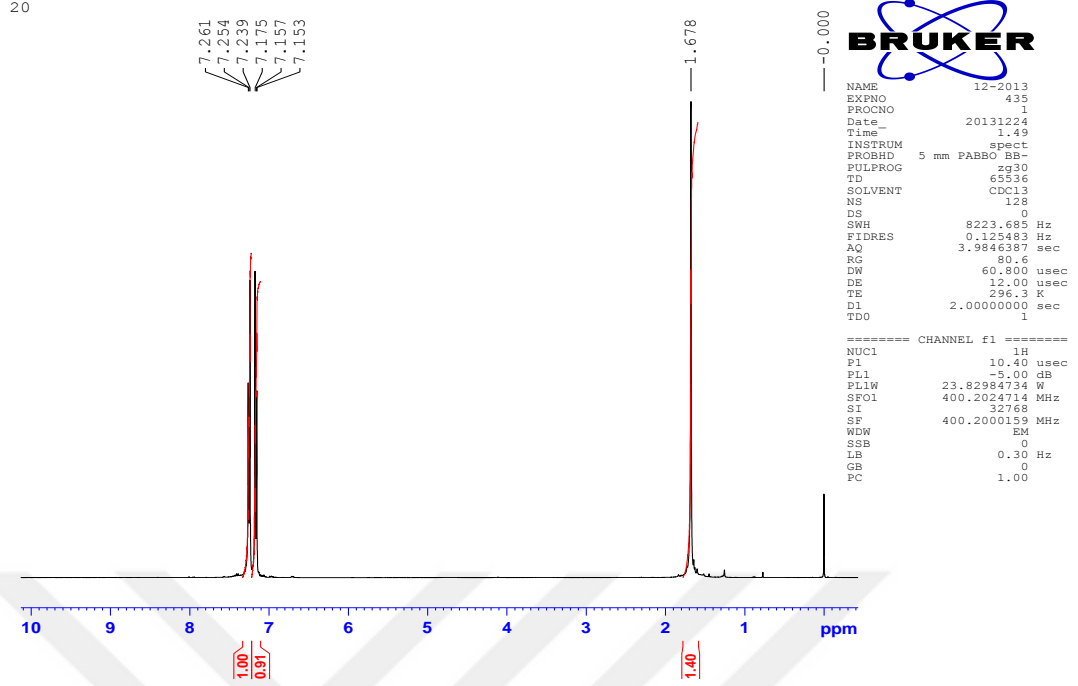
1. H-1 NMR GRAFİKLERİ



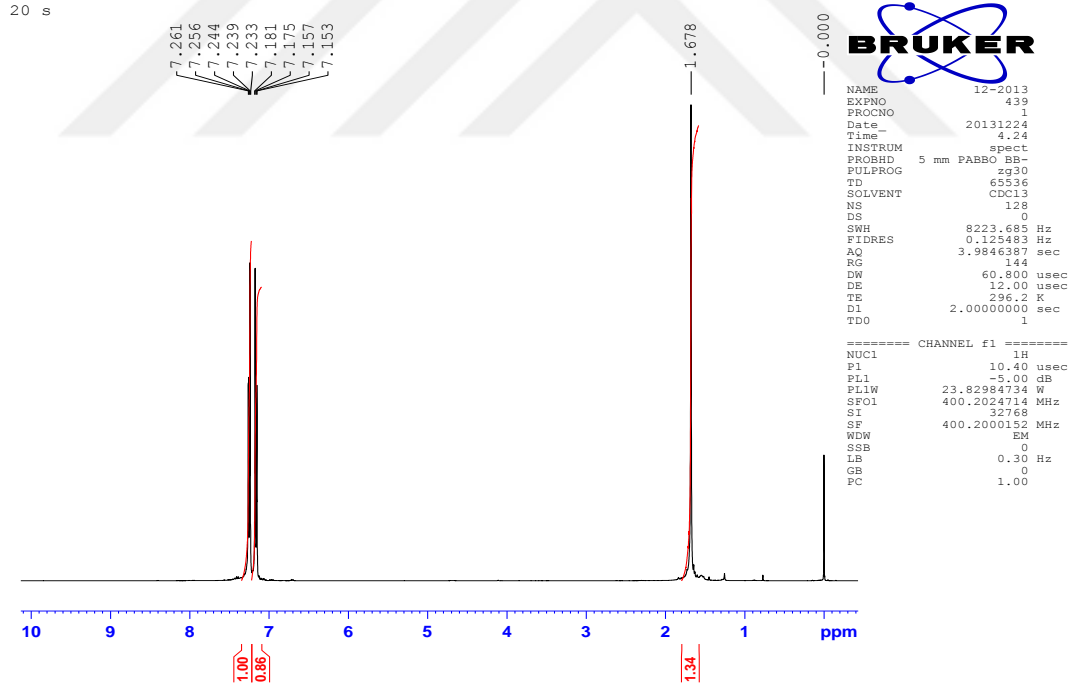
Şekil E.1.1. 15 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği



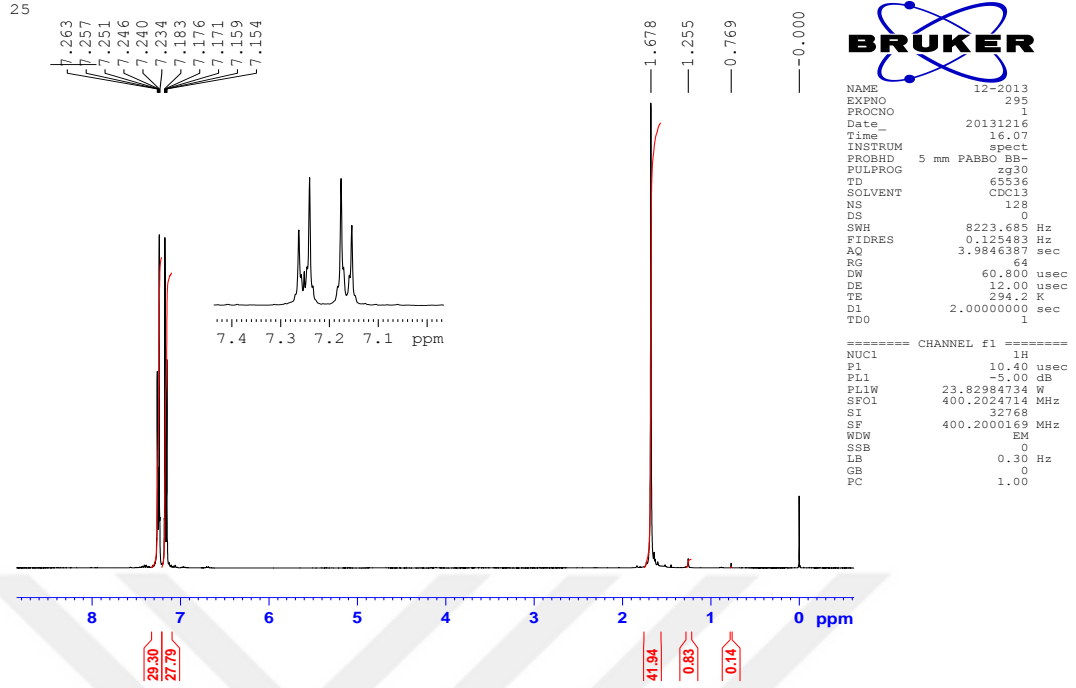
Şekil E.1.2. 15 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği



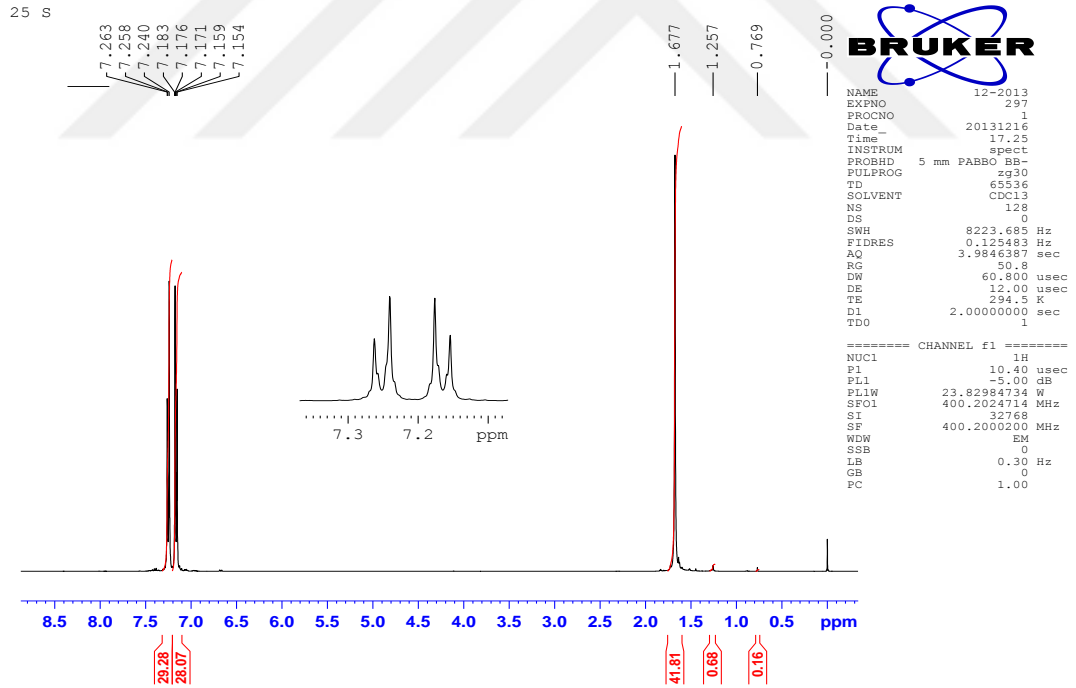
Şekil E.1.3. 20 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği



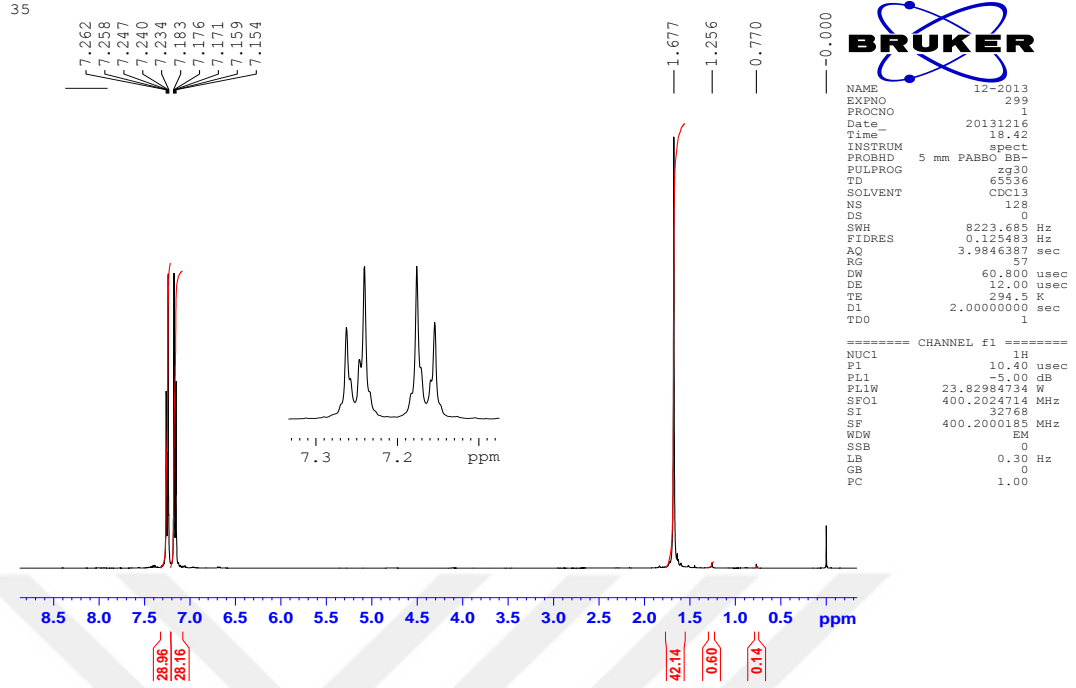
Şekil E.1.4. 20 saat için sulu ortamda ışınlanan örneklerin H-NMR grafiği



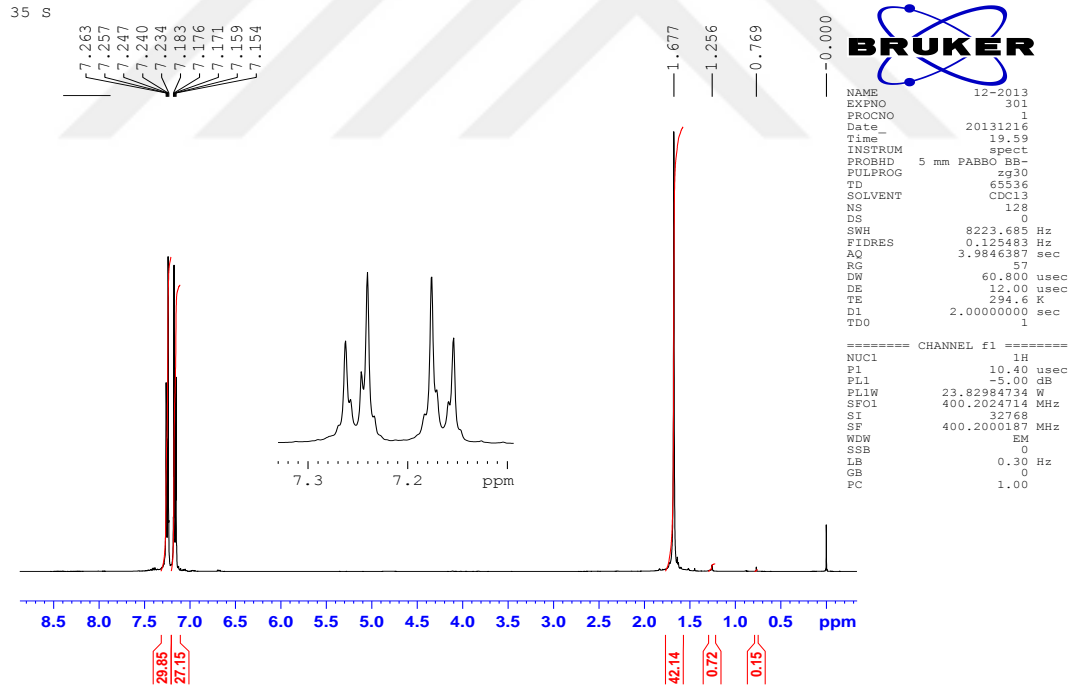
Şekil E.1.5. 25 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği



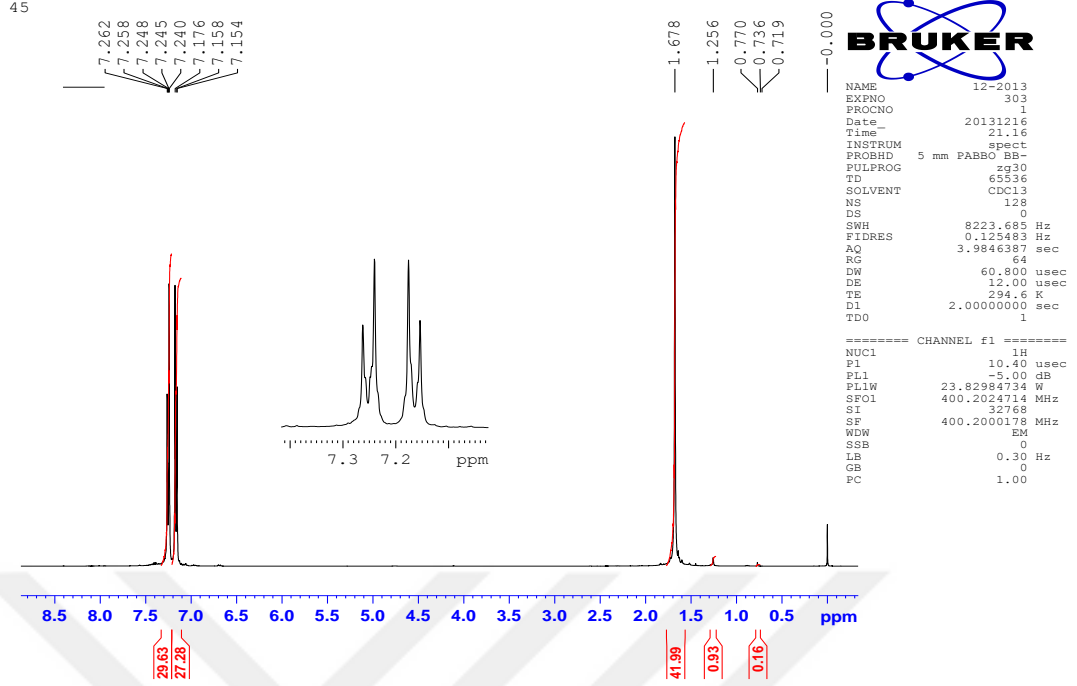
Şekil E.1.6. 25 saat sulu ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği



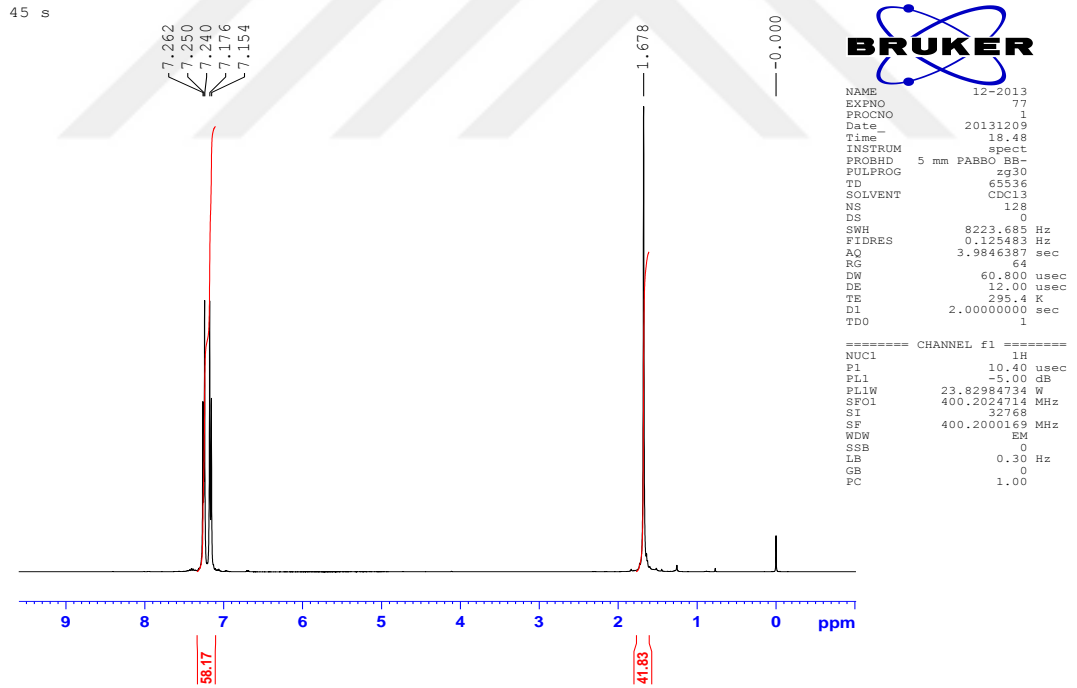
Şekil E.1.7. 35 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği



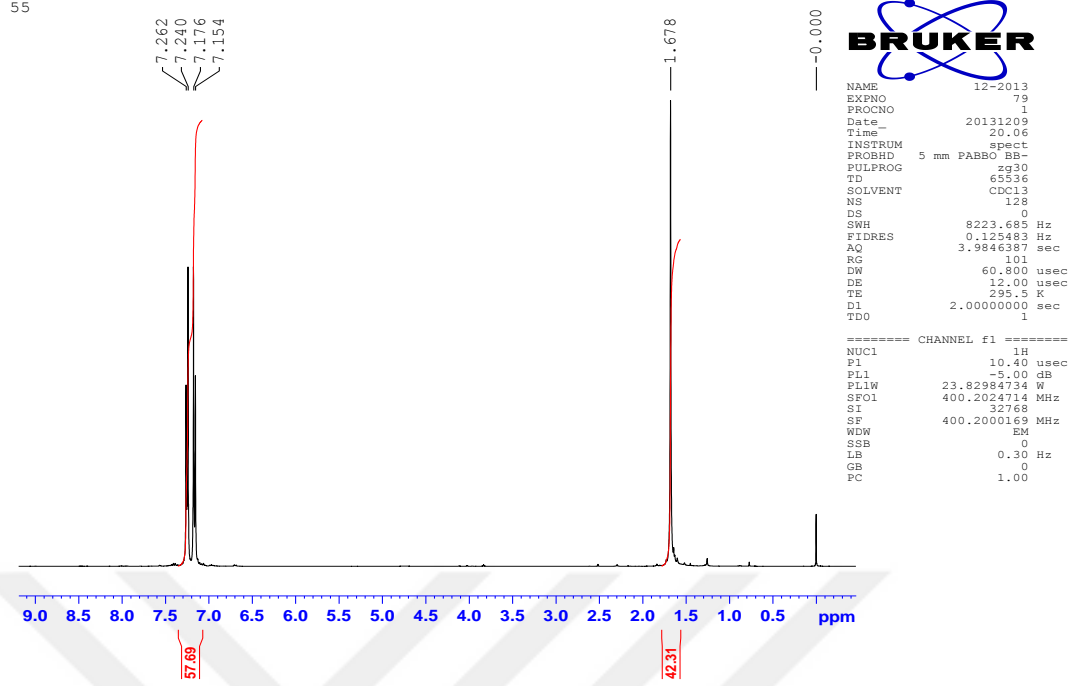
Şekil E.1.8. 35 sulu ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği



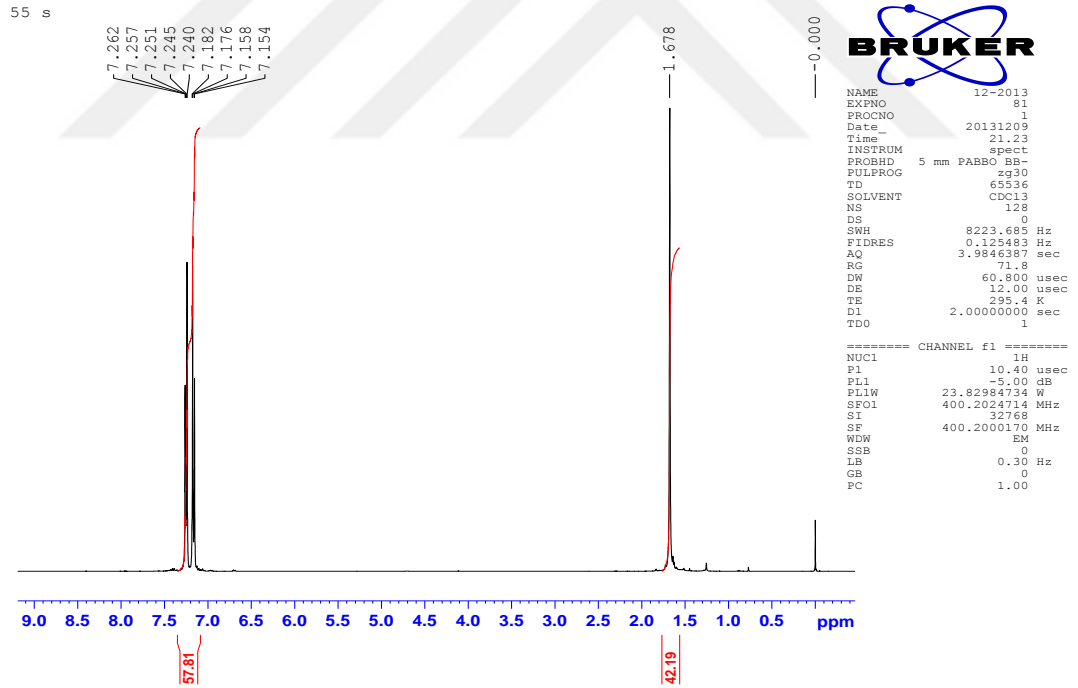
Şekil E.1.9. 45 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örnekler için H-NMR grafiği



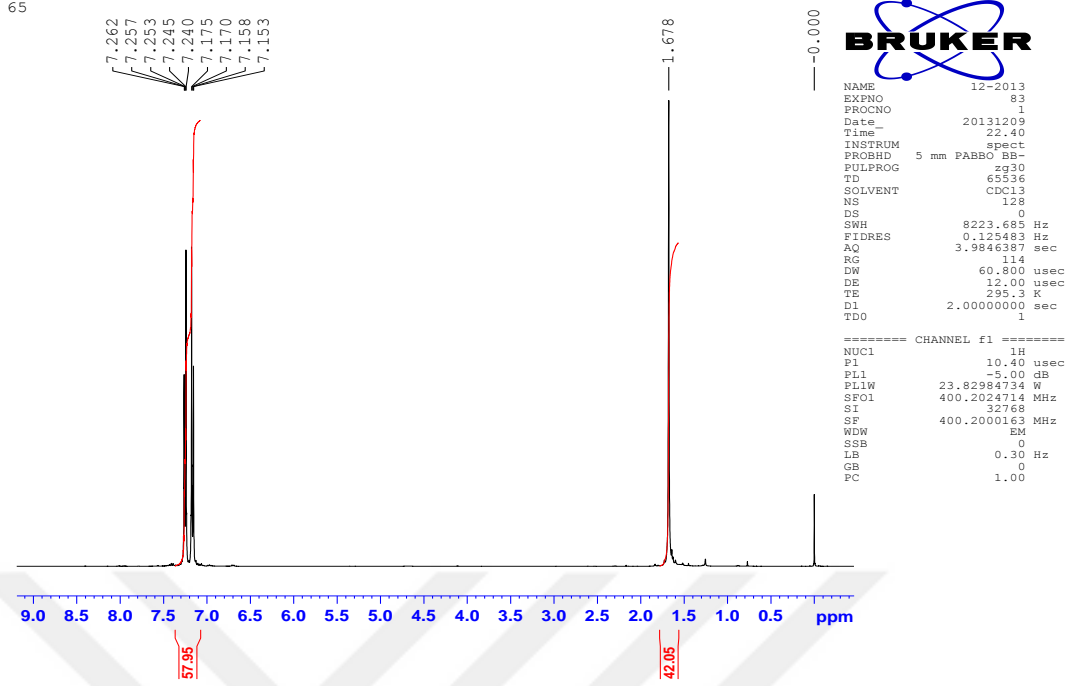
Şekil E.1.10. 45 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği



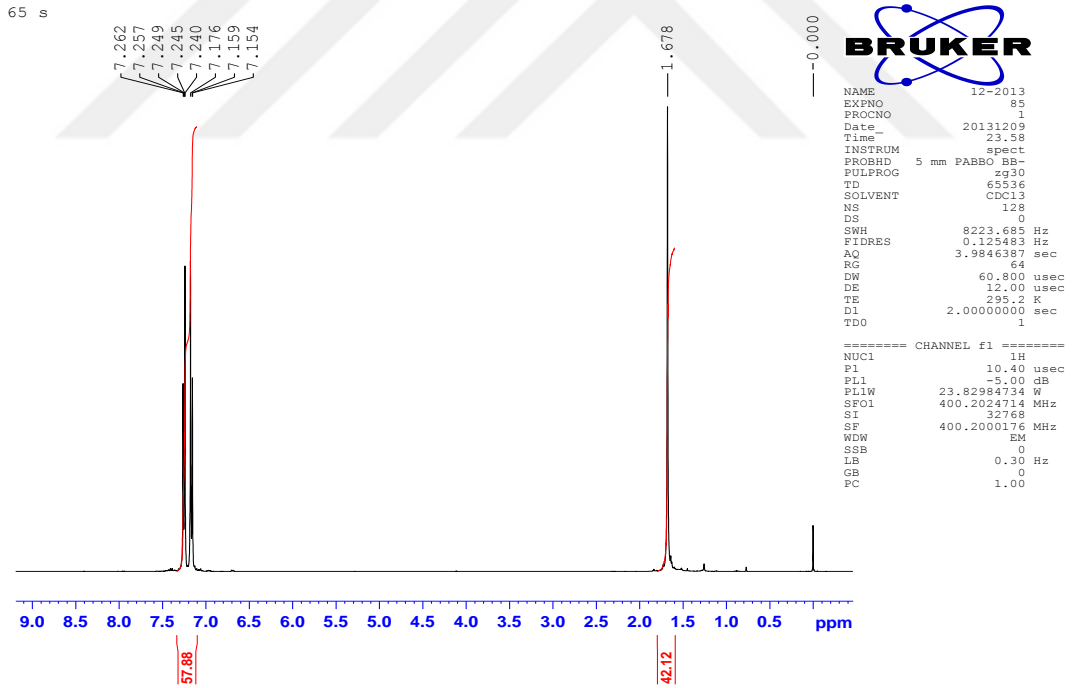
Şekil E.1.11. 55 saat atmosferik ortamda ışınlanmış örneklerin H-NMR grafiği



Şekil E.1.12. 55 saat sulu ortamda ışınlanmış örneklerin H-NMR grafiği

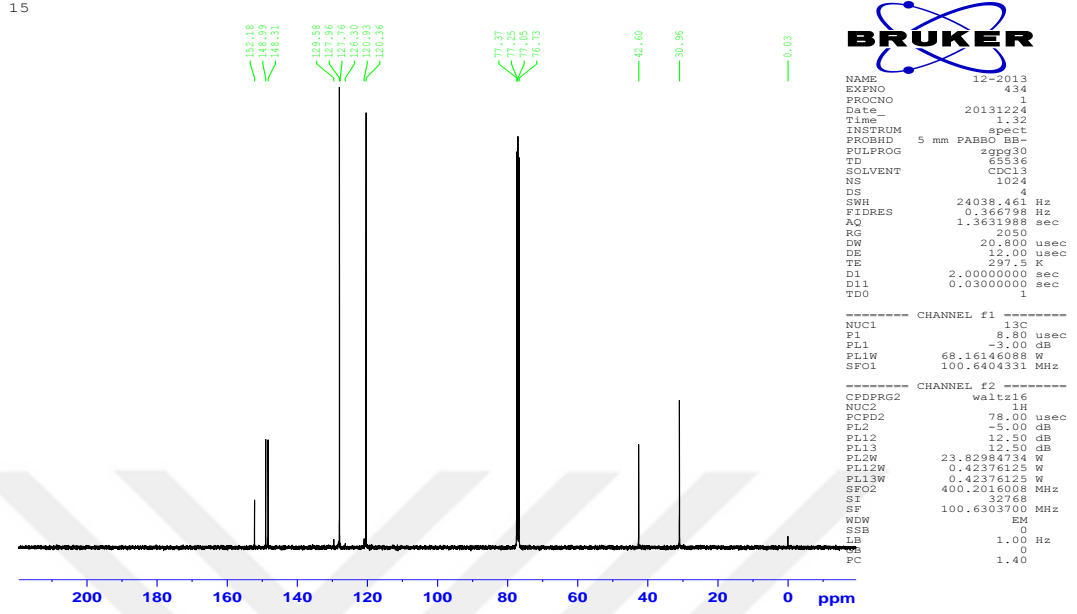


Şekil E.1.13. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği

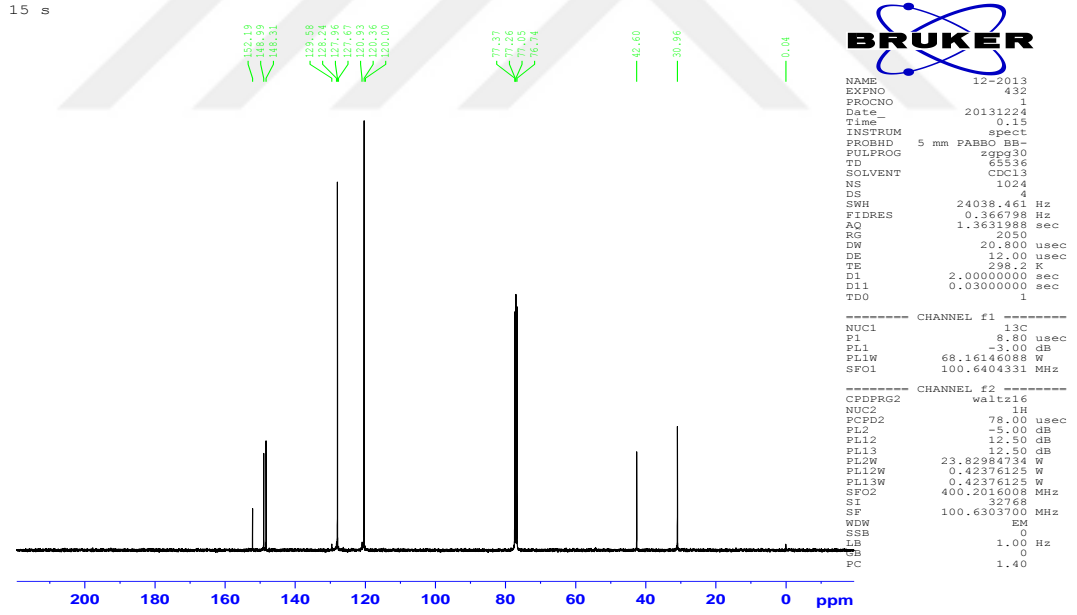


Şekil E.1.14. 65 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için H-NMR grafiği

2. C-13 NMR SONUÇLARI

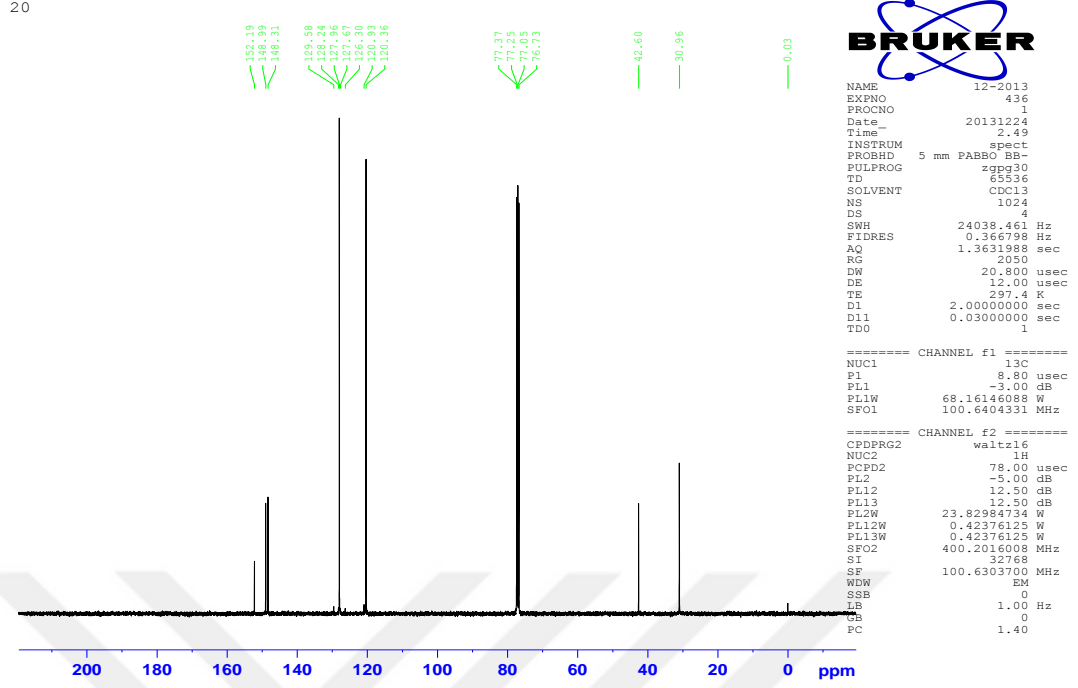


Şekil E.2.1. 15 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği



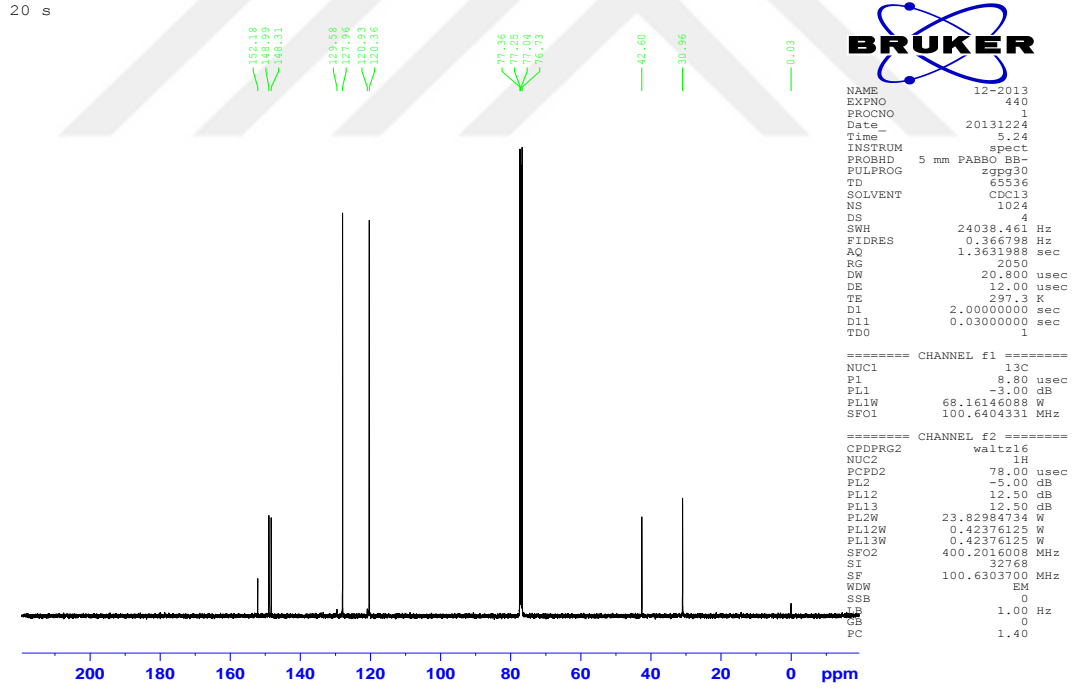
Şekil E.2.2. 15 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği

20

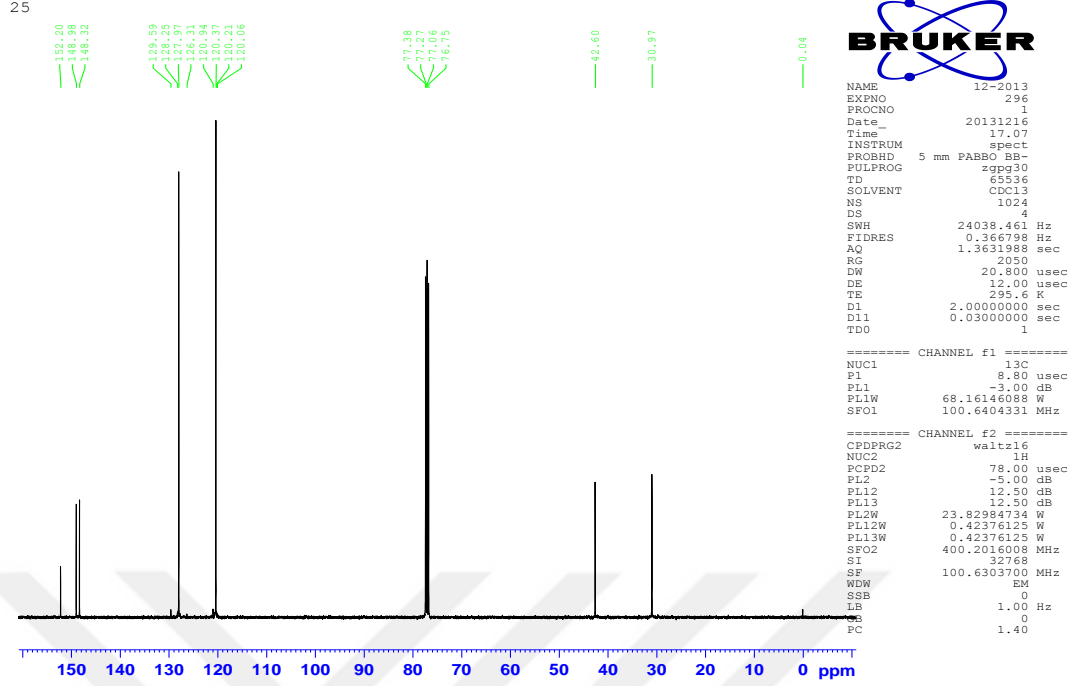


Şekil E.2.3. 20 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği

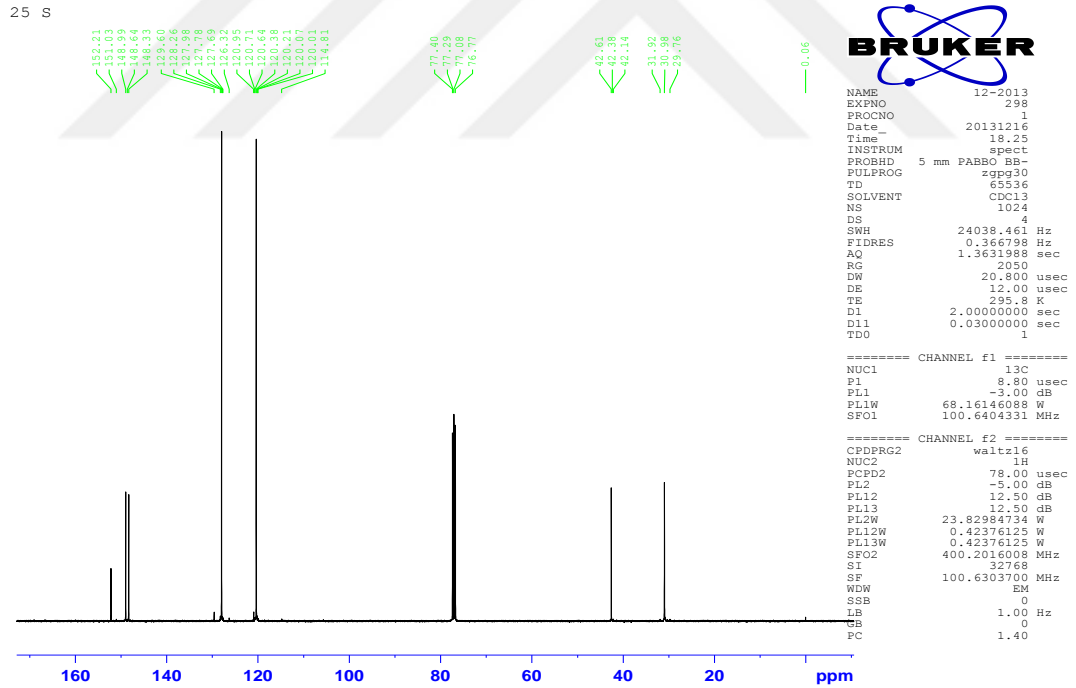
20 s



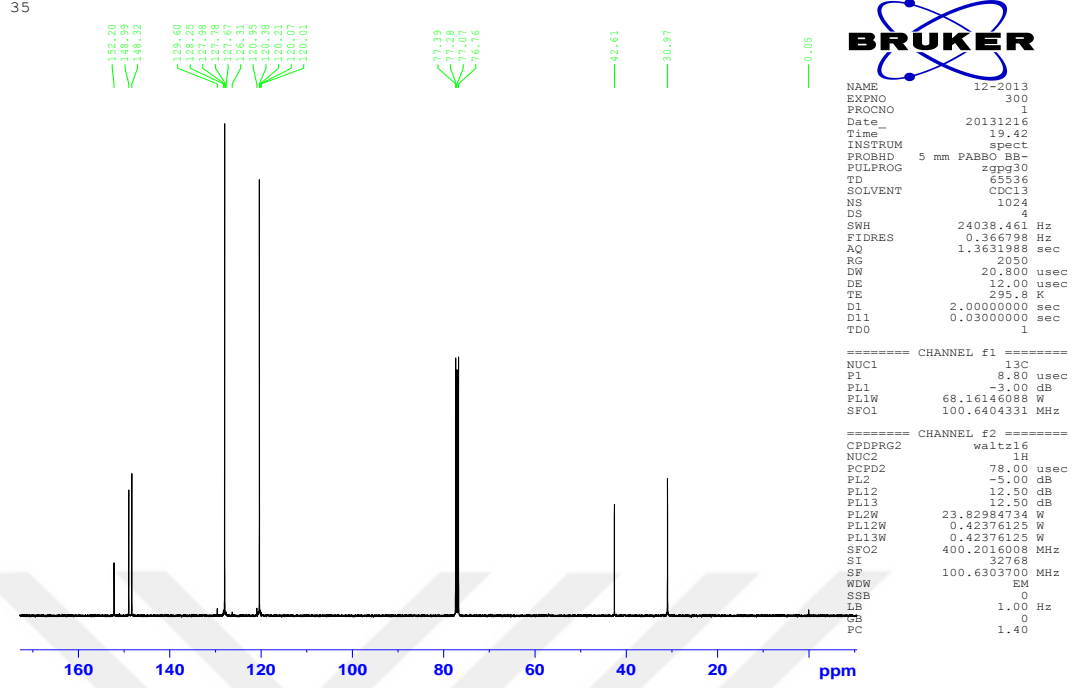
Şekil E.2.4. 20 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği



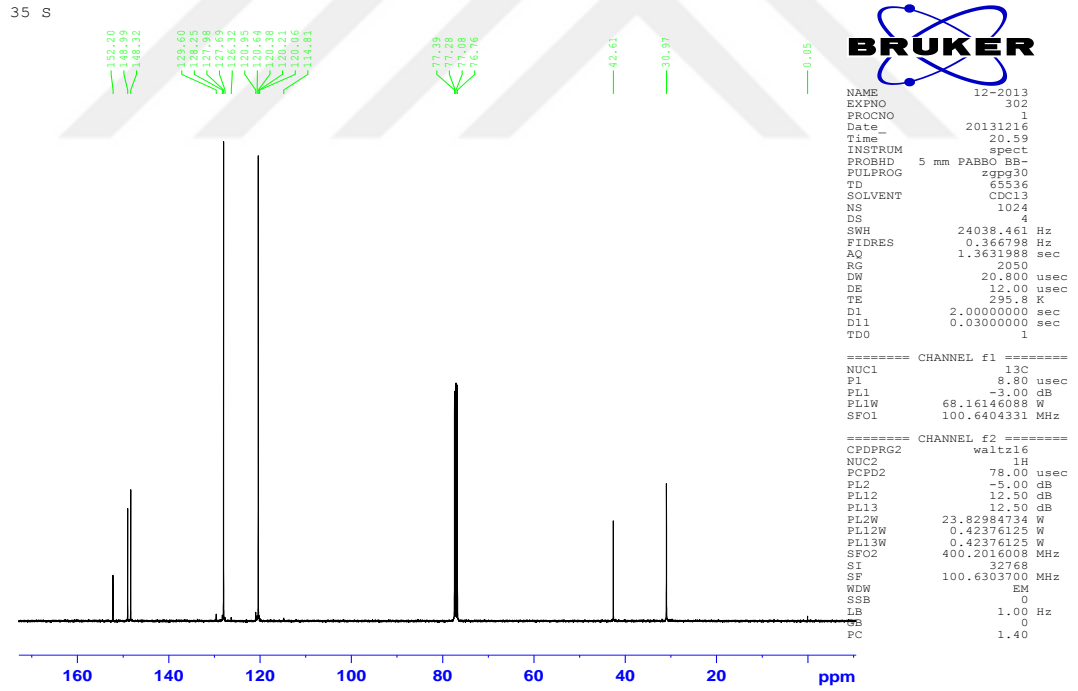
Şekil E.2.5. 25 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği



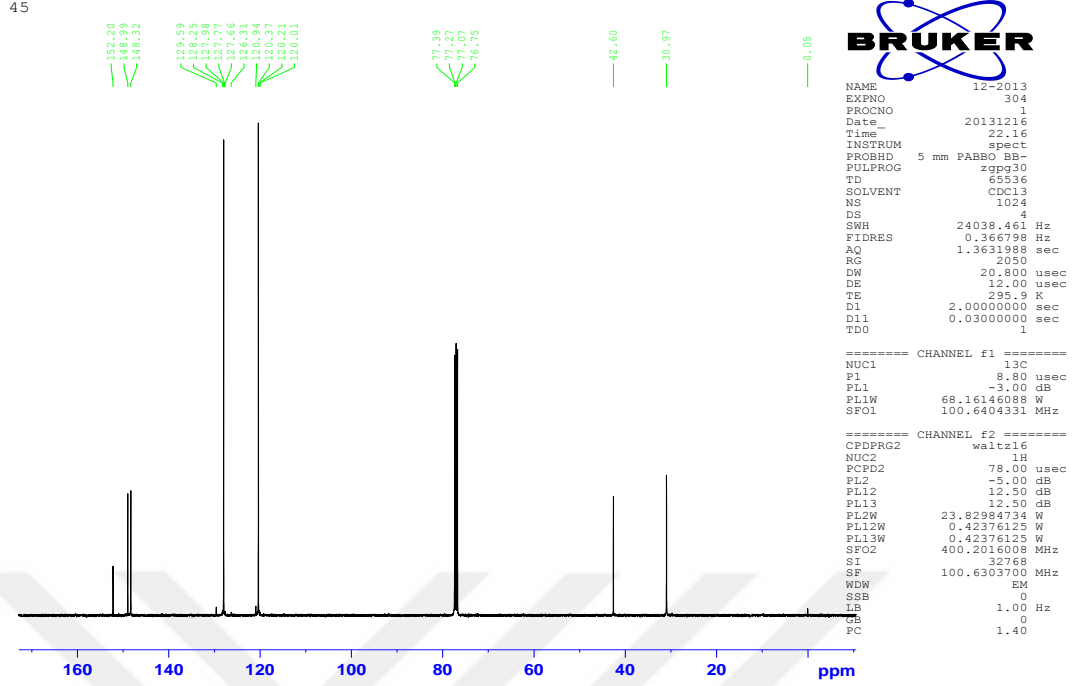
Şekil E.2.6. 25 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği



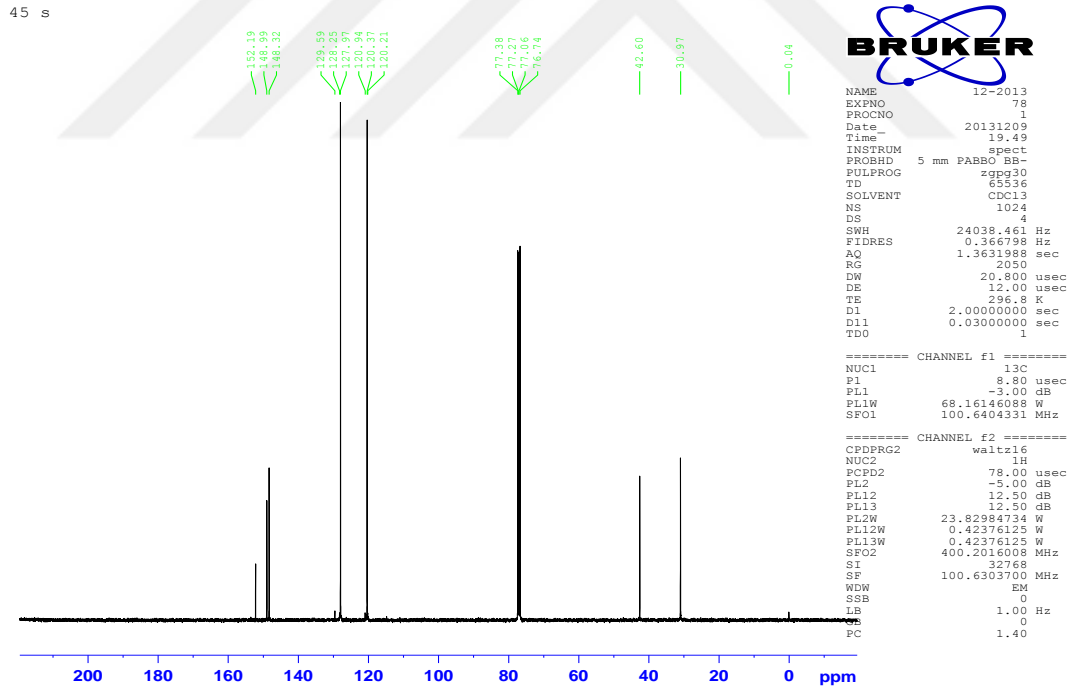
Şekil E.2.7. 35 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği



Şekil E.2.8. 35 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği

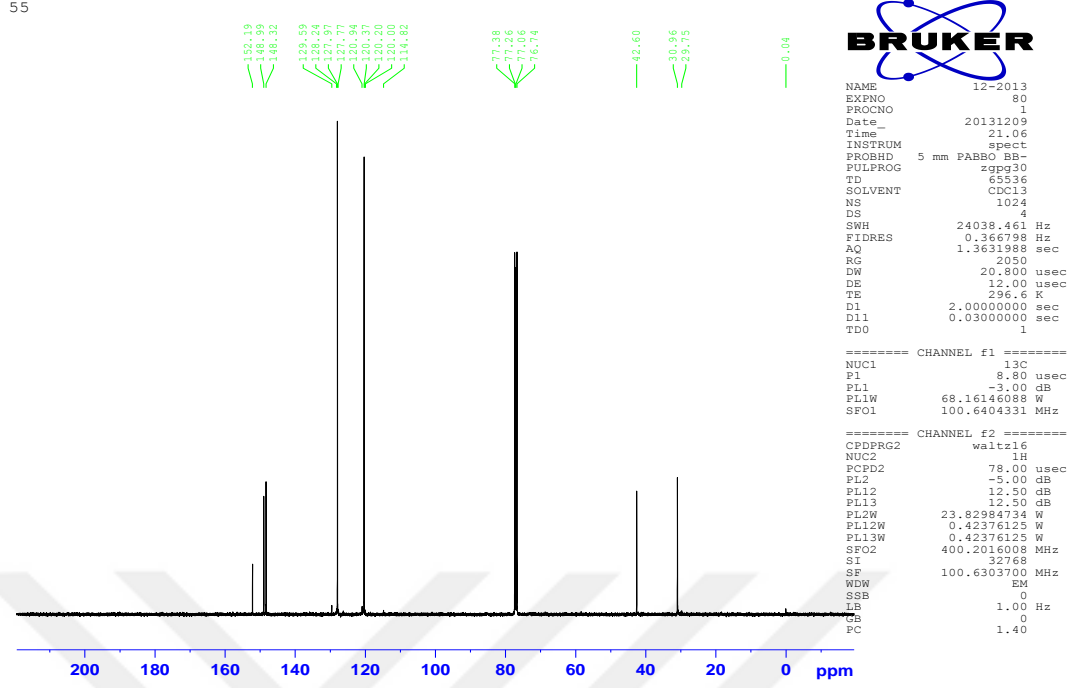


Şekil E.2.9. 45 saat atmosferik ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği



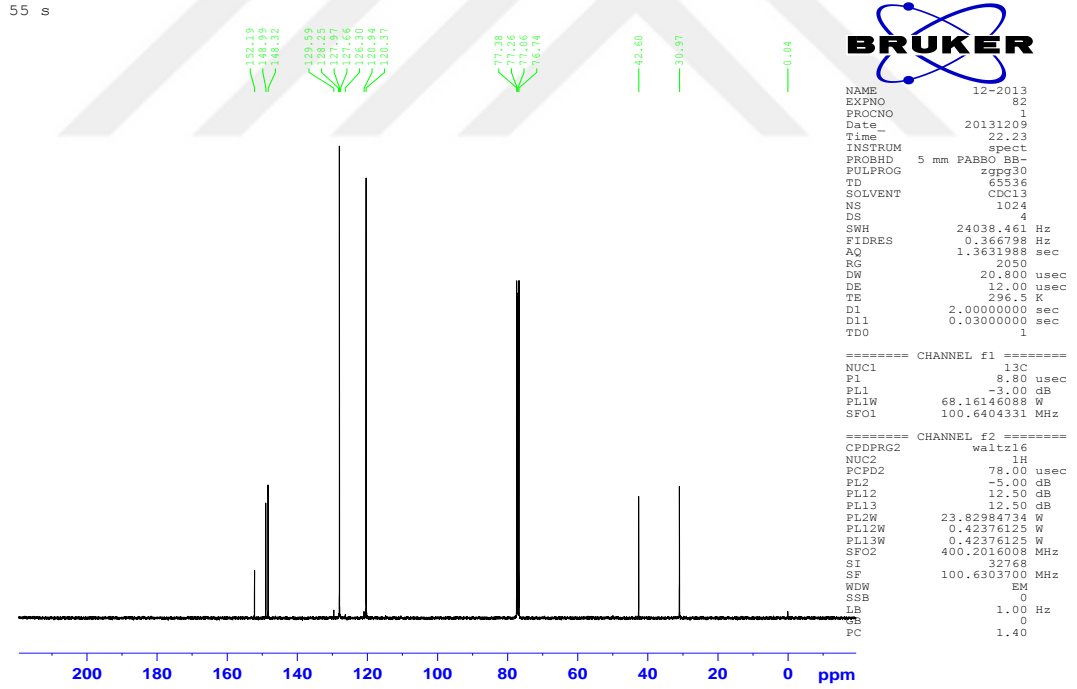
Şekil E.2.10. 45 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği

55



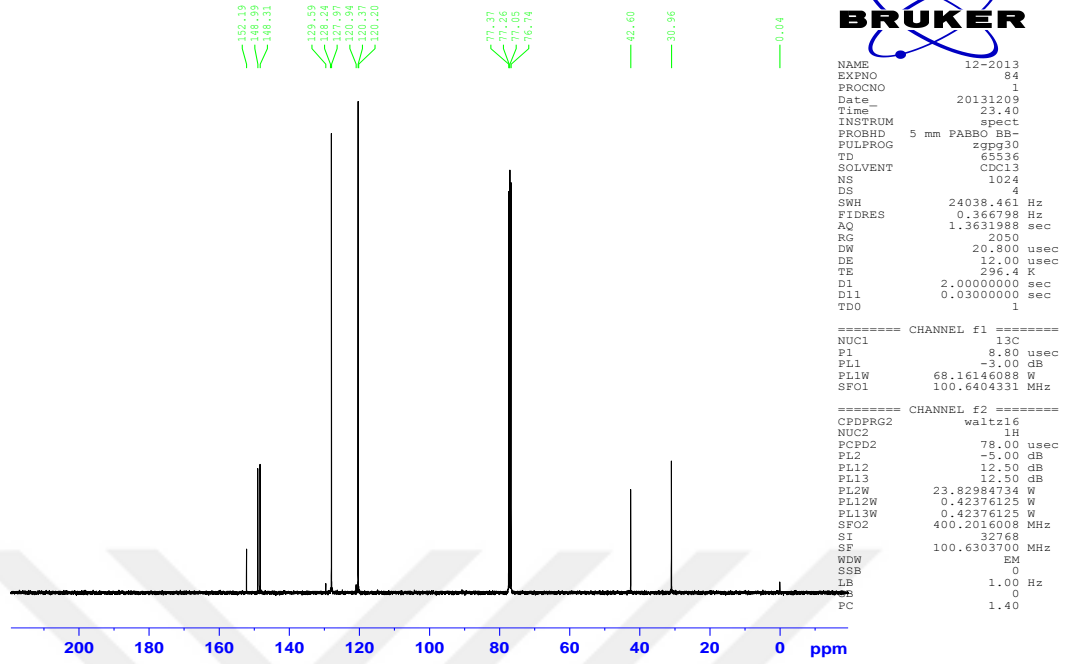
Şekil E.2.11. 55 saat için atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği

55 s



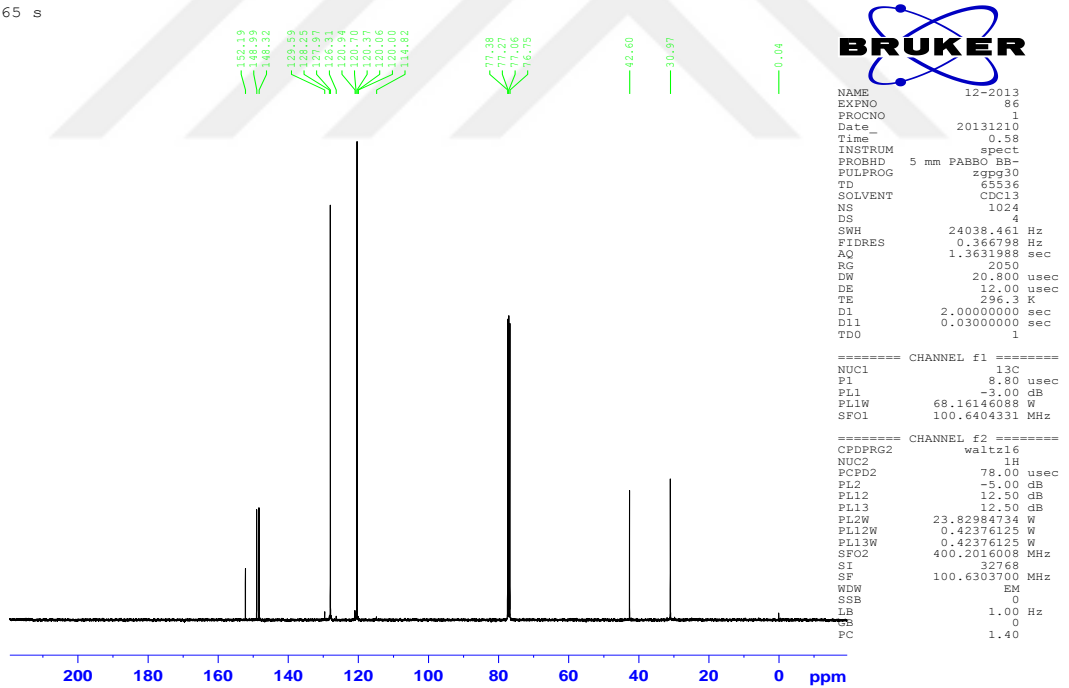
Şekil E.2.12. 55 saat sulu ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR grafiği

65



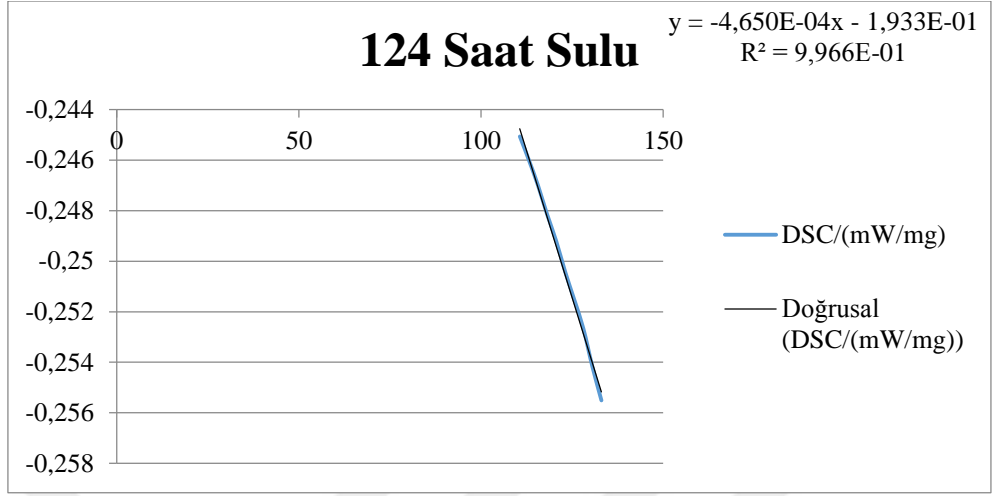
Şekil E.2.13. 65 saat atmosferik ortamda ışınlanan örneklerin C-NMR sonuçları

65 s



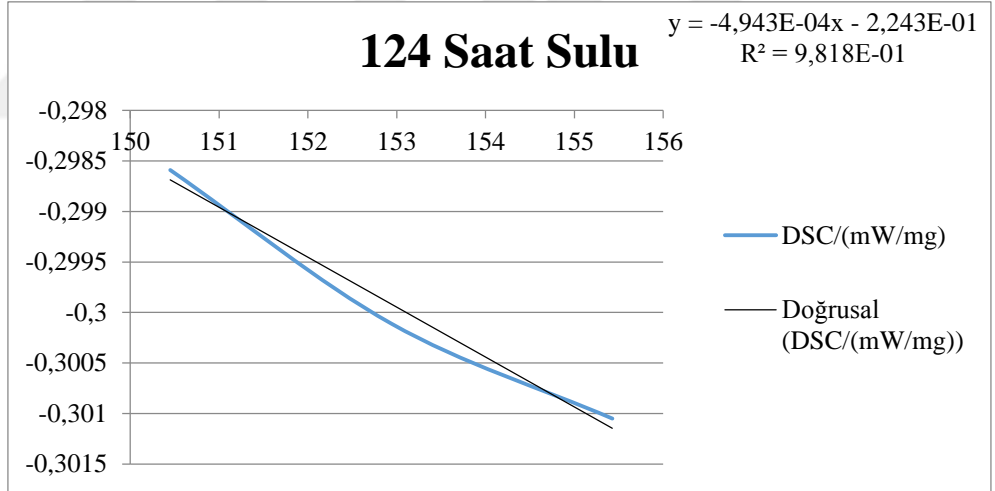
Şekil E.2.14. 65 saat sulu ortamda ışınlanan örnekler için C-NMR grafiği

3. DSC ANALİZİ İÇİN HESAPLAMALAR



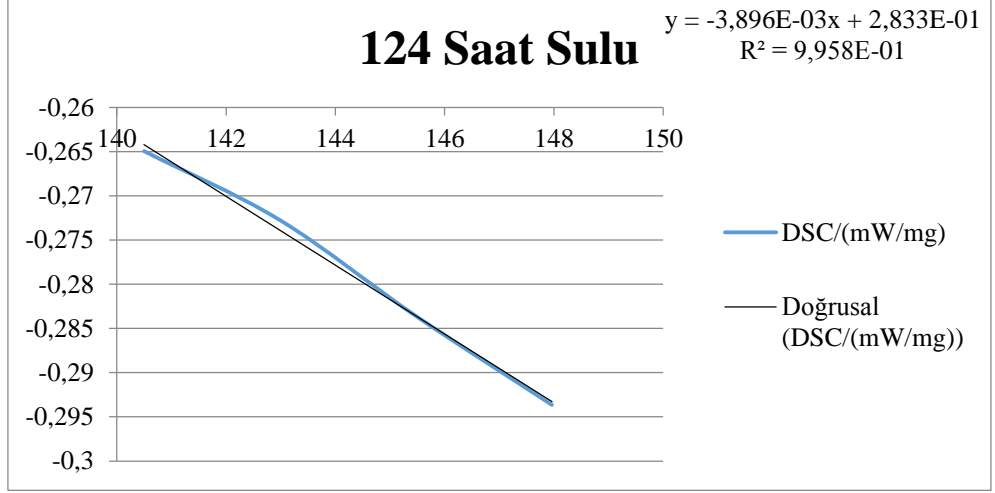
Şekil E.3.1. 124 saat sulu ortam ışınlanan numunenin 100-150 °C aralığı DSC eğrisi

Grafik ilgili hesaplamaların yapılabilmesi için 3'e bölünmüştür. İlk grafikten T_f değeri hesaplanmıştır.



Şekil E.3.2. 124 saat sulu ortam ışınlanan numunenin 150-160 °C aralığı DSC eğrisi

İkinci grafik, iki uçtaki eğrinin birleşim yerini ve T_e değerini verecek olan eğridir. İki eğri bu grafik üzerinde birleştirilir.



Şekil E.3.3. 124 saat sulu ortam ışınlanan numunenin 140-150 °C aralığı DSC eğrisi

Üçüncü ve son grafik, T_g 'nin alınacağı grafikdir. İki eğriden gelen teğetler birleştirilirse, iki doğrunun kesim noktası camsı geçiş sıcaklığını verecektir.

Bu veriler ışığında, hesaplamalar yapılırsa, ilgili değerler bulunur.

Çizelge E.3.1. 124 saat sulu numuneleri DSC sonuçları

	a	b	Tf	Time(int)	
1	-4,65E-04	-1,93E-01	137,6756	11,73042	Tmid
2	-3,31E-03	1,99E-01	Te	12,35382	143,8892
3	-4,94E-04	-2,24E-01	150,1047	12,97723	

Çizelge E.3.2. DSC sonuçları

	Tf	Te	Tg
Kontrol	139,7254	148,9486	144,337
10	138,1485	149,2537	143,7043
10s	138,5184	149,306	143,9134
124	137,8354	149,0251	143,4297
124s	137,6756	150,1047	143,8892

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: İsmail Kutlugün AKBAY

Doğum Tarihi: 1988

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	Yusuf Kalkavan A.L.	2002-2006
Lisans	Kimya Mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2007-2011
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2012-

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2013-
Araştırmacı	Mersin Üniversitesi BAP projesi "Polikarbonat'ın UV Işınları ile Bozunumu"	2013-2014

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. "Use of EPDM Rubber in the Nuclear Industry: Future Perspective", Sözlü Sunum. 1st International Symposium on Plastic and Rubber Technologies and Exhibition-2013, Ankara, 29-31 Mayıs 2013.
2. "Yenilenebilir enerji kaynakları ve Doğu Akdeniz bölgesi", Sözlü Sunum, East Mediterranean Energy Summit, Mersin, 14-16 Aralık 2013.

