

ISIL KARARLI KILICILARIN PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ PVC'NİN ISIL KARARLILIĞINA ETKİLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Çağıl KORKUSUZ

UŞAK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ

MART, 2018

ÖZET

PVC üretim süreci ve kullanım ömrü boyunca uğradığı ısıll işlemler nedeniyle bozulmaya uğrar. Kararlı kılıcılar polimerin işlenmesi veya kullanımı sırasında ısıll, oksidatif ve UV ışığının yarattığı stresten polimeri korurlar.

Bu çalışmada gıda ambalajı gibi esnek PVC uygulamalarında kullanılacak plastikleştirilmiş PVC (p-PVC) sistemlerinin ısıll kararlılığı ve renk değişimi üzerine ısıll kararlı kılıcı türünün etkisi incelenmiştir. Öncelikle p-PVC plastisollerinde elde edilmiştir. Plastisol hazırlama işlemi için plastikleştirici olarak di-oktil tere ftalat (DOTP), ısıll kararlı kılıcı olarak bazı metal tuzları ve bunların karışımları, maleimidler, tioller, inorganik kararlı kılıcı olarak da hidrotalsit kullanılmıştır. Küçük plastisol numuneleri 150 µm kalınlığında cam plakalara yayılmış ve 160 ° C'ye ayarlanmış hava sirkülasyonlu bir fırında 15 dakika süreyle kürlenmiş ve plastijel filmleri elde edilmiştir.

**THE EFFECTS OF HEAT STABILIZERS ON THE HEAT STABILITY OF
PLASTICIZED PVC**

(M.Sc Thesis)

Çağıl KORKUSUZ

USAK UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

MARCH, 2018

ABSTRACT

The PVC is subjected to deterioration due to the heat treatments during its production and service life. Stabilizers protect the polymer from thermal, oxidative and UV light generated during processing or use of it.

In this study, the effect of thermal stabilizer type on the thermal stability and color change of plasticized PVC (p-PVC) systems to be used in flexible PVC applications such as food packaging has been investigated. Firstly p-PVC plastisols were obtained. For plastisol preparation di-octyl terephthalate (DOTP) was used as plasticizer, some metal salts and their mixtures, maleimides, thiols, hydrotalcite were used as heat stabilizers. Small aliquots of plastisols were spreaded at 150 µm thickness on glass plates and were cured (gelled) for 15 minutes in an air-circulating oven set to 160°C and plastijel films were obtained.

The films were heat treated at temperatures of 100 and 150 ° C for up to 420 minutes.

The thermal degradation mechanisms of heat treated films were evaluated by Thermal Gravimetric Analysis (TGA). Structural changes and oxidation indices in the materials were monitored by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. The concentration of the polyene sequences during heat treatment were determined by UV-vis spectroscopy. Color change of the films after degradation were followed by the colorimetry. The diffusion of plasticizers from the prepared p-PVC films into the air was found by mass loss. Kinetic parameters for diffusion (diffusion rate constant, activation energy) were calculated.

It is believed that the results will contribute to the thermal stability of PVC by different stabilizers and blends.

Science Code :

Key Words : Poli (vinyl chloride), heat stabilizer, thermal degradation, kinetic study

Page Number: 118

Adviser: Yrd. Doç.Dr A. Pınar TÜZÜM DEMİR

TEŞEKKÜR

Öncelikle tezimin her aşamasında bilgi, hoşgörü ve yardımlarını benden esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç Dr. Ayőe Pınar TÜZÜM Demir'e minnet ve teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri sabır, hoşgörü ve maddi ve manevi destekleri için aileme ve yardımlarını esirgemeyen, kıymetli dostum Özen Oğuz ve ailesine çok teşekkür ederim.

UBAP 06 2016/TP005 numaralı BAP Projesi ile maddi desteği için UŞAK ÜNİVERSİTESİ'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. PVC ÜRETİMİ.....	5
2.1 PVC Üretiminin Tarihçesi ve Uygulamaları.....	5
2.2 PVC Üretim Süreci.....	6
2.3 PVC'nin Bozunma Mekanizması.....	8
2.3.1 PVC'nin termal bozunma mekanizması.....	8
2.3.2 PVC'nin termal oksidatif bozunması.....	10
2.3.3 PVC'nin foto-oksidatif bozunması.....	10
2.4 PVC'ye Eklenen Katkı Maddeleri.....	11
2.4.1 Plastikleştiriciler ve plastikleştirme mekanizması.....	12
2.4.2 Isıl kararlı kılıcılar.....	18
2.5 PVC Plastisol ve PVC Plastijel.....	28
3. PVC BOZUNMASINI BELİRLEMEK İÇİN KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ....	30
3.1. Yapısal Değişimlerinin ve Oksitlenme İndisinin FTIR Spektroskopisi ile Belirlenmesi.....	30
3.2 Polien Oluşumunun UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Belirlenmesi.....	32
3.3 PVC'nin Isıl Bozunma Sürecinde Renk Değişiminin Sarılık İndeksi ile İzlenmesi.....	34
3.4 Plastikleştirici Göçünün Belirlenmesi için Difüzyon Katsayısının Hesaplanması.....	36
3.5 Bozunma Kinetiğinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile Belirlenmesi.....	37
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	40
4.1. Malzeme.....	40

4.1.1 Malzemelerin bileşimi.....	40
4.2 Yöntem.....	42
4.2.1. PVC plastisol üretimi	43
4.2.2. P-PVC plastijel üretimi	43
4.3 Analiz Yöntemleri	44
4.3.1 Yapısal değişimlerinin ve oksitlenme indisinin (OI) FTIR spektroskopisi ile belirlenmesi	44
4.3.2 Polien oluşumunun UV-görünür bölge spektroskopisi ile belirlenmesi.....	45
4.3.3 PVC'nin ısı bozunma sürecinde renk değişiminin sarılık indeksi ile izlenmesi	45
4.3.4 Plastikleştirici göçünün belirlenmesi için difüzyon katsayısının hesaplanması	45
4.3.5 Bozunma kinetiğinin TGA ile belirlenmesi	45
5. SONUÇLAR	46
5.1. Yapısal Değişimlerinin ve Oksitlenme İndisinin FTIR Spektroskopisi ile Belirlenmesi.....	46
5.2 Polien Oluşumunun UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Belirlenmesi.....	52
5.3 PVC'nin Isıl Bozunma Sürecinde Renk Değişiminin Sarılık İndeksi ile İzlenmesi	85
5.4 Plastikleştirici Göçünün Belirlenmesi için Difüzyon Katsayısının Hesaplanması.....	88
5.5 Bozunma Kinetiğinin TGA ile Belirlenmesi.....	91
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	94
7. KAYNAKLAR	96
EKLER.....	106
EK -1 P-PVC Örneklerin Absorbans Değerleri	107
EK 2 P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri	111
ÖZGEÇMİŞ	117

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Molar absorpsiyon katsayısı $H-(-CH=CH-)_n-H$	33
Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasallar.....	41
Çizelge 4.2. Plastisollerin içerdiği ısıl kararlı kılıcı türleri.....	44
Çizelge 5.1. 100°C 'de Malzemelerin OI değerleri.....	49
Çizelge 5.2. 150°C 'de Malzemelerin OI değerleri.....	50
Çizelge 5.3. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	55
Çizelge 5.4. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	55
Çizelge 5.5. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası BZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	56
Çizelge 5.6. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası BZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	56
Çizelge 5.7. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CMZ/P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	57
Çizelge 5.8. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CMZ/P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	57
Çizelge 5.9. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri.....	58
Çizelge 5.10. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MZ /P-P içeren P-PVC film için	

A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	58
Çizelge 5.11. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası KZ /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	59
Çizelge 5.12. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası KZ /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	59
Çizelge 5.13. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MI /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	60
Çizelge 5.14. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MI /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	60
Çizelge 5.15. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası TNFF /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	61
Çizelge 5.16. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası TNFF /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	61
Çizelge 5.17. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası HT /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	62
Çizelge 5.18. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası HT /P-P içeren P-PVC film için A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	62
Çizelge 5.19. CZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 120 dk ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	66
Çizelge 5.20. CZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	66
Çizelge 5.21. CZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	67
Çizelge 5.22. CZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	67
Çizelge 5.23. BZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	68
Çizelge 5.24. BZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	68
Çizelge 5.25. BZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	69
Çizelge 5.26. BZ /P-P için ısıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L	69

Çizelge 5.27. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	70
Çizelge 5.28. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	70
Çizelge 5.29. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	71
Çizelge 5.30. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	71
Çizelge 5.31. MZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	72
Çizelge 5.32. MZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	72
Çizelge 5.33. MZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	73
Çizelge 5.34. MZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	73
Çizelge 5.35. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	74
Çizelge 5.36. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	74
Çizelge 5.37. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	75
Çizelge 5.38. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	75
Çizelge 5.39. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	76
Çizelge 5.40. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	76
Çizelge 5.41. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	77
Çizelge 5.42. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	77
Çizelge 5.43. TNFF /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	78
Çizelge 5.44. TNFF /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	78

Çizelge 5.45. TNFF /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 360 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	79
Çizelge 5.46. TNFF /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 420 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	79
Çizelge 5.47. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 120 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	80
Çizelge 5.48. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 240 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	80
Çizelge 5.49. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 360 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	81
Çizelge 5.50. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 420 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, Cn, mol/L	81
Çizelge 5.51. P-PVC filmlerin ısıtım bozunma sonrası polien oluşumu için hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.....	85
Çizelge 5.52. 100-150°C ısıtım işlem sürecinden sonra P-PVC filmlerin SI değerleri.....	86
Çizelge 5.53. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin ısıtım işlem sürecindeki ağırlık kayıpları.....	88
Çizelge 5.54. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin zamana göre ağırlık kayıpları.....	89
Çizelge 5.55. P-PVC filmlerin difüzyon katsayıları.....	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. PVC'nin yapısı.....	5
Şekil 2.2. PVC'ye eklenen plastikleştiriciler.....	13
Şekil 2.3. Frye- Horst mekanizmasına göre ısı kararlı kılıcı etkisi.....	20
Şekil 2.4. PVC ısı kararlı kılıcıların sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.5. PVC borularının kullanımında gözlenen organo-kalay bileşiklerinin kimyasal yapıları.....	26
Şekil 2.6. Epoksi ısı kararlı kılıcının metal tuzları varlığında PVC ile reaksiyonu.....	27
Şekil 4.1. Deneysel yöntem için organizasyon şeması.....	42
Şekil 5.1. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin IR spektrumu.....	47
Şekil 5.2. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin IR Spektrumu.....	48
Şekil 5.3. 100°C'de P-PVC filmlerinin ısı işlem sürecinde OI değerleri.....	51
Şekil 5.4. 150°C'de P-PVC filmlerinin ısı işlem sürecinde OI değerleri.....	51
Şekil 5.5. P-PVC filmlerin 100°C'de ısı işlem sürecinde UV spektrumları.....	53
Şekil 5.6. P-PVC filmlerin 150°C'de ısı işlem sürecinde UV spektrumları.....	54
Şekil 5.7. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	64
Şekil 5.8. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin A_{λ}/A_{1100} değerleri.....	64
Şekil 5.9. 100 ve 150 °C'de P-PVC filmlerin polien oluşumuna bağlı olarak zaman ile relatif değerleri.....	65

Şekil 5.10. P-PVC filmlerin bozunması sırasında oluşan polienin toplam konsantrasyonu.....	83
Şekil 5.11. P-PVC filmlerin $(1 - x_{cab})$ değerlerinin t (zaman)'ye karşı grafiği.....	84
Şekil 5.12. 100°C' de ısıtılma sürecinde P-PVC filmlerinin SI değerleri.....	87
Şekil 5.13. 150°C' de ısıtılma sürecinde P-PVC filmlerinin SI değerleri.....	87
Şekil 5.14. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin yayınlılığı.....	90
Şekil 5.15. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin yayınlılığı.....	90
Şekil 5.16. BZ/P-P, MZ/P-P, CMZ/P-P filmlerin DTA grafikleri.....	92
Şekil 5.17. BZ/P-P, MZ/P-P, CMZ/P-P filmlerin TG termogramları.....	93

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim

Sayfa

Resim 4.1. P-PVC plastijel üretimi.....43



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Semboller	Açıklamalar
A	Absorbans
λ	Dalga Boyu, nm
b	Plastijel Filminin Kalınlığı, cm
C	Plastikleştirici Derişimi, mol/L
C_n	Polienlerin Derişimi
D	Yayınan Moleküllerin Yayınlılığı, m ² /s
De	Etkin Yayınlılık Katsayısı, m ² /s
ϵ_λ	Molar Absorpsiyon Katsayısı, L/mol cm
E_A	Aktivasyon Enerjisi, J/mol
T	Sıcaklık, K
k	Reaksiyon Hız Sabiti, dk ⁻¹
k_0	Arheniuss Sabiti
n	Konjuge dienlerin Sayısı
N	Polienlerin Mol Kesri
$M_t,$	t zamanında Yayınan Kütle, g

M_{∞} t_{∞} zamanlarında l kalınlığındaki filmde yayınan kütle miktarlarını, g

R Evrensel gaz sabiti, 8,314 J/molK

t Zaman, dakika

x Tabaka kalınlığı, cm

X_{cdb} Çift bağ mol fraksiyonları

$X_{n,i}$ Her n değerindeki polien dizilerinin mol fraksiyonu

X_{ps} Polien dizilerinin mol fraksiyonları

Kısaltmalar

Açıklamalar

ABD Amerika birleşik devletleri

BBP Butilbenzilftalat

BZ/P-P Baryum Çinko Stearat /Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür

CMZ/P-P Kalsiyum Magnezyum Çinko Stearat/ Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür

CZ /P-P Kalsiyum Çinko Stearat /Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür

DBP Dibutilftalat

DBLC Dibazik kurşun karbonat

DBT Dibutilkalay

DEHTP Di(2-Etilhegzil) Tereftalat

DEHP Dietilhegzilftalat

DINP Diizononilftalat

DIDP Diizodesilftalat

DINA Diizononiladipat

DINCH	1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid, diisononyl ester
DMT	Dimetilkalay
DOA	Diocyladipat
DOP	Dioktilftalat
DOS	Di-2-Etilheksilsebakat
DOTP	Diocylterephthlate
DOZ	Di-2-Etilheksilazelat
DPGDP	Benzoatdipropilen glikol dibenzoat
ELO	Epoksidize Keten Tohumu Yağı
EPA	Çevreyi koruma ajansı
EPSO	Epoksidize Soya Yağı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
HCl	Hidroklorik Asit
HT/P-P	Hidrotalsit /Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür
KZ/P-P	Potasyum Çinko Stearat /Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür
LSN 117	Dioktil Kalay Biisoaktilyoglikat
L, a, b	Renk Tristimulus Değerleri
MZ/P-P	Magnezyum Çinko Stearat /Plastikleştirilmiş Poli Vinil
Klorür	
MI /P-P	Maleimid /Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür
MMT	Monometil Kalay
MBT	Monobutil Kalay

N-OTM	N-Oksi Kalay Merkaptid
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OI	Oksidasyon İndeksi
OET	Oktil epoksitallat
PVC	Poli (Vinil Klorür)
P-PVC	Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür
TCP	Triokresil Fosfat
TNFF /P-P	Trinonilfenilfosfit /Plastikleştirilmiş Poli Vinil Klorür
TMA	Trimellitik Anhidrit
TOTM	Trioktiltrimellitit
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
UV	Mor Ötesi
VCM	Vinil Klorür Monomeri
SI	Sarılık İndisi
ZB	Çinko Borat
ZP	Çinko Fosfat

1. GİRİŞ

Plastik malzemeler endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Fizikokimyasal özellikleri farklı olan bu malzemelerden farklı plastik ürünleri elde edilerek çeşitliliğin artması sağlanır. Endüstride kullanılan plastik malzemelere istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklerini veren polimerik malzeme yanında katkı maddeleridir [1].

Serbest radikal polimerizasyonu ile üretilen ve işlem gördükten sonra toksik özellik taşımayan poli (vinil klorür) (PVC) alev geciktiriciliği, ısı kararlılığı, ekonomik oluşu, yüksek ürün performansı, direnci, dayanıklılığı ve hafifliği nedeniyle ticari açıdan geniş bir kullanıma sahiptir. PVC karbon atomlarına kovalent bağlarla tutunmuş poliklorlu zincir yapısındadır. Zincir boyunca moleküller arasında oluşan çift kutuplu güçlü etkileşimlerin sonucunda sert bir polimerik malzeme elde edilir [2].

Modern ve hızlı extruderlerin geliştirilmesiyle PVC ürün imalatında yüksek ısılarda çalışılmaktadır. Birçok uygulamada PVC'nin uzun ömürlü olması için ısı kararlılığının iyileştirilmesi gereklidir [1]. Bunda katkı maddelerinin önemi büyüktür [3].

Katkı maddelerinin polimere eklenmesi, PVC'nin esnek ve sert uygulamalarda kullanılmasını sağlar. Böylece PVC yapı, ambalaj, medikal ve otomotiv gibi değişik uygulama alanlarında kullanılır [4].

PVC'nin kullanımında ve işlenmesinde karşılaşılan en önemli problem düşük ısı kararlılığına sahip olmasıdır. Malzeme, üretim süreci ve hizmet ömrü boyunca uğradığı ısı işlemler nedeniyle bozulmaya uğrar [3].

PVC'nin dehidroklorinasyonu (PVC'den bozunma sonrası HCl ayrılması) yaklaşık 100°C'de başlamaktadır. Bu durum reaksiyon polimer zincirinde konjuge çifte bağların (polien, dien) oluşumuna neden olmaktadır [5].

Oluşan zararlı maddeler ve reçinenin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin değişmesi ile renk değişimi gözlenir [6, 7-9]. Polimerin rengi sarıdan turuncuya daha sonra kahverengi ve siyaha dönüşür. Dehidroklorinasyon reaksiyonu PVC'nin bozunumu sırasında ortaya çıkan hidrojen klorür ile katalizlendiği gibi diğer kuvvetli asitlerle de katalizlenmektedir. Oluşan HCl gazı korozyona neden olarak ürünün kirlenmesine yol açar [6, 7-9].

PVC'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek amacıyla; plastikleştiriciler, kararlı kılıcılar, kayganlaştırıcılar, dolgu maddeleri, alev geciktirici maddeler, pekiştirici ve dayanım artırıcılar, renklendiriciler, anti statikler, UV koruyucular, antioksidanlar, köpürtücüler ve yanma dayanımı arttırıcı katkı maddeleri kullanılır [10].

Kararlı kılıcılar polimerin işlenmesi veya kullanımı sırasında ısı, oksidatif ve UV ışığının yarattığı stresten polimeri korurlar [3]. PVC'nin ısı kararlı kılınmasıyla ilgili günümüzde etkili, ve çevreci çalışmalar yapılmaktadır. Metal bileşikleri PVC zincirinde bozunmaya neden olan alilik klor atomuyla yer değiştirmeyi sağlayıp zincirde daha kararlı bir yapı oluşturdukları için ısı kararlı kılıcı olarak 1930'lardan bu yana kullanılmaktadırlar [5]. PVC'nin ısı bozunmasını önlemede genellikle geleneksel ısı kararlı kılıcılar (kurşun veya metal tuzları, organotin bileşikleri gibi) kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarının yüksek kararlı kılıcı etkinliğine sahip olmasına rağmen toksik olmaları dolayısıyla kullanımı kısıtlandırılmıştır [3].

Plastikleştiriciler (ftalatlar, adipatlar, trimetillatlar, sebakatlar, sitratlar vb.) katkı maddelerinin en önemli sınıflarından birisidir ve uygulama alanı çok geniştir. Plastikleştiriciler sert ve darbeye karşı duyarlı olan PVC'ye esneklik ve dayanıklılık sağlarlar. Sıhhi tesisat parçaları, inşaat malzemeleri, otomotiv, mobilya, elektrik yalıtımı vb. uygulamalar plastikleştirilmiş PVC'nin kullanım alanlarıdır [11].

PVC'ye plastikleştirici, dolgu maddesi, ısı kararlı kılıcı ve pigment gibi katkıların karıştırılması ile elde edilen plastisol yapısındaki pasta 180-200°C'ye kadar ısı işlem gördüğünde plastijel denilen plastikleştiricinin PVC taneciklerinin arasına girdiği, parçacıkları şişirip füzyonla katı kütleyi oluşturduğu son ürüne dönüşür [12].

PVC'nin herhangi bir plastikleştirici ile (genellikle uzun zincirli ftalatlar) süspansiyonu sağlanarak elde edilen PVC plastisoller kaplama, film ve köpük üretimlerinde kullanılmaktadır [4]. Kullanılan plastikleştiriciler polimer eriyiğinin viskozitesini, camsı geçiş sıcaklığını, son ürünün esneklik modülünü düşürüp, plastik malzemenin akıcılığını ve termoplastikliğini arttırarak son ürün özelliklerini iyileştirirler [12].

PVC'nin ısı kararlılığını arttırmak için literatürde çalışmalar mevcuttur [6, 10-15].

Tüzüm Demir ve Ulutan, 2015, yaptıkları çalışmada çeşitli plastikleştiricilerle hazırlanan plastikleştirilmiş PVC (P-PVC) filmlerinin ısı bozunma kinetiğini PVC Termomat cihazı ile uzaklaşan HCl'nin iletkenliğinin ölçülmesine göre yaparak plastikleştirici etkisini incelemişlerdir. Isıl kararlı kılıcı olarak Ca-Zn ısı kararlı kılıcı karışımı kullanmışlardır [6].

Kosuda ve ark. 2012, yaptıkları çalışmada PVC'nin ısı bozunmasında PVC'den HCl ayrılması sonucu oluşan polienlerin son ürünün verimi üzerine etkili olduğunu belirtmişlerdir [13].

Beltran and Marcilla, 1997, yaptıkları çalışmada TGA analizi ile gözlenen plastikleştirici göçünden kaynaklı ağırlık azalması ve HCl uzaklaşmasından kaynaklı ağırlık azalmasının ayırd edilmesinin zor olduğunu belirtmişlerdir [14].

Fang ve arkadaşları 2013, yaptıkları çalışmada talaşın PVC'nin ısı bozunmasına etkisine çalışmışlardır [15].

Tüzüm Demir ve Ulutan, 2015, yaptıkları çalışmada çeşitli plastikleştiricilerle hazırlanan plastikleştirilmiş PVC (P-PVC) filmlerinin ısı bozunması sonrası oluşan polienlerin derişimini UV Spektroskopi tekniği ile belirlemişlerdir [6].

Bu çalışmada, P-PVC filmlerinin ısı bozunma sürecinde ısı kararlılığı, bozunma kinetiği ve renk değişimine kararlı kılıcıların türünün etkisi incelenmiştir. Öncelikle yöntemde belirtilen formülasyondan P-PVC plastisollerinde elde edilmiştir.

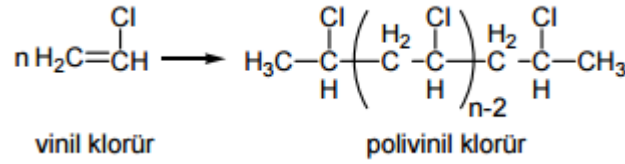
PVC reçinesine, plastikleştirici olarak di-oktil tere ftalat (DOTP), ısı kararl kılıcı olarak bazı metal tuzları ve bunların karışımları (Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Mg-Zn, Mg-Zn, K-Zn Stearatlar), maleimidler, tioller, inorganik kararl kılıcı olarak hidrotalsit kullanılmıştır.

Elde edilen plastisollerden 150µm kalınlığında filmler çekilerek bu filmlerin 15 dakika 160°C'de etüvde jelleştirilmesi sağlanarak plastijel filmleri elde edilmiştir. Malzemelerdeki yapısal değişimler ve oksitlenme indeksleri FT-IR spektroskopisi ile izlenmiştir. Bozunma sırasında oluşan polienler ve polienlerin derişimi UV spektrofotometresi ile belirlenmiş ve polien oluşum hızı için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Plastikleştiricinin P-PVC'den göçü ısı bozunma çalışmaları ile yapılmış ve difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Difüzyon kinetiği incelenmiş ve gerekli hesaplar yapılmıştır. Filmlerin ısı bozunma sonrası renk değişimleri renk spektrofotometresi kullanılarak sarılık indisi hesabı ile belirlenmiştir. Filmlerin termal bozunma mekanizmaları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile değerlendirilmiştir. Çalışmanın literatürdeki çalışmalara geleneksel ve yeni nesil çevre dostu farklı kararl kılıcıların ve karışımlarının PVC'nin ısı bozunmasına etkisini ortaya koyarak katkı sağlayacağı düşünölmektedir.

2. PVC ÜRETİMİ

2.1 PVC Üretiminin Tarihçesi ve Uygulamaları

PVC, vinil klorür monomerinden (VCM) elde edilen dayanımı yüksek, dirençli ve hafif amorf bir termoplastiktir. Karbon atomlarına bağlı olan klor atomları PVC'nin sert ve yanmaya dayanıklı bir plastik olmasında etkilidir [16].



Şekil 2.1. PVC'nin yapısı

VCM 1838'de ilk defa Fransız fizikçi Regnault tarafından diklor etilenden elde edilmiştir [17].

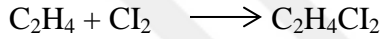
1912'de Ostromislensky, ışınlandığı zaman vinil klorürün reçinemi bir madde oluşturduğunu görmüştür. İlk ticari üretimi, Almanya'da, asetilene hidrojen klorür katılımıyla gerçekleştirilmiştir [18]. 1913 yılında Alman Mucit Friedrich Heinrich PVC'nin patentini almış ve sentetik hale getirilmesi için çalışmalar başlatmıştır [19].

1920 'li yıllarda üretiminde durgunluk yaşansa da İkinci Dünya Savaşı ile yeniden canlanarak tekstil ürünleri (yağmurluk, duş perdeleri), askeri malzemeler, kablo endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır [18].

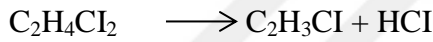
1930'lu yıllarda ise VCM'in endüstriyel üretimi asetilen ile başlamıştır. Asetilen kalsiyum karbür ve sudan üretilmektedir. Karbür üretimi için yüksek enerji ihtiyacı ve kirliliği, bu yöntemin kullanılmasını olumsuz etkilese de 1940-1950'li yılları arasında yaygın olarak kullanılmıştır [20].

Günümüzde etilen temelli prosesler geliştirilmiştir. Bu proseslerin ticari değeri daha yüksektir. Üretilen VCM'in %90'ından fazlası etilen oksiklorinasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntem VCM ve su üretmek için doğrudan klorlama yöntemi ve oksiklorinasyon yöntemini birleştirmektedir [21].

Doğrudan klorlama prosesinde etilen diklorür üretmek üzere etilene klor eklenir.



Isıl dehidrojenasyon ile bağlar kırılarak VCM ve hidrojen klorür elde edilir[22].



2.2 PVC Üretim Süreci

PVC serbest radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilir. Kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon ve mikro süspansiyon polimerizasyonları ile elde edilebilir[23].

PVC için en çok kullanıma sahip polimerizasyon tekniği süspansiyon polimerizasyonudur. Dünyada üretilen PVC'nin %80'i süspansiyon polimerizasyonu ile üretilir. Emülsiyon polimerizasyonu ve kütle polimerizasyonu süspansiyon polimerizasyonunu takip eder. Çözelti polimerizasyonu ile erime kabiliyeti ve film haline getirilebilen polimerlerin kullanılması gerektiğinden diğer polimerizasyon tekniklerine göre daha az tercih edilir [24]. Süspansiyon polimerizasyonu prosesinde serbest radikaller veren başlatıcıların kullanıldığı heterojen serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizması ile yürütülür.

Süspansiyon ortamı sudur monomerler su içerisinde damlalar (partikülboyutu: 30-40 μm) halinde bölünürler. Kullanılan başlatıcı organik fazda monomerde çözünebilmelidir. Polimerizasyon 40-70°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek saflıkta ürün elde edilmektedir [25].

Emülsiyon polimerizasyonu prosesinde monomer (100 kısım) suda çözünen bir başlatıcı (1- 1,2 kısım) ve emülsiyon yapıcı madde; sodyum lauril sülfat, sodyum dodesil benzen sülfonat, sodyum dioktilsülfosüksinat gibi anyonik emülsiyonlaştırıcılar (1-2 kısım) bulunur. Tampon maddeler, asitler, bazlar, bozunmasını engellemek amacıyla kullanılan maddeler yardımcı olarak konulabilir. Emülsiyon polimerizasyonunda monomer yada monomer karışımı uygun bir kap içerisinde emülsiyon yapıcı sulu bir çözelti içerisinde emülsiyon haline getirilmektedir. Polimerizasyonun sonucunda elde edilen lateks halindeki polimer kurutulur. Emülsiyon polimerizasyonu ile küçük parça boyutlarına ulaşılabilir [26].

Mikrosüspansiyon polimerizasyonu emülsiyon polimerizasyonuna benzerdir. Mikrosüspansiyon polimerizasyonunda monomer (100 kısım) yağda çözünen başlatıcı (1 kısım) ve emülsiyon yapıcı madde (1 kısım) bulunur. Mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile boyutları (0.1-5 μm) olan küçük partiküller elde edilir [27].

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen emülsiyon PVC diğer üretim yöntemlerine göre kinetik ve teknolojik avantajlar sunar. Plastisol yapımında emülsiyon polimerizasyonu ile polimerleştirilmiş PVC kullanmak avantajlıdır. PVC üretim süreci oluşturulacak reçinenin dağılımını etkiler. Dispersiyon ortamının ucuz, yanıcı ve toksik olmayan, kokusuz su olması daha avantajlıdır. Bu yöntem ile yüksek reaksiyon hızı, daha hızlı ısı transferi, polimerizasyon sırasında daha iyi sıcaklık kontrolü, yüksek molekül ağırlıklı ve düşük viskoziteli bir polimer elde etmek mümkündür [28].

2.3 PVC'nin Bozunma Mekanizması

2.3.1 PVC'nin termal bozunma mekanizması

PVC 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında veya UV ışını, gama ışınına maruz bırakıldığında bozunur [29]. PVC'nin bozunması iki aşamalıdır. Birinci aşama, PVC zincirinde çifte bağ veya karbonil grubu yanındaki alilik klor atomlarının molekülden ısı etkisi ile ayrılmasıdır. İkinci aşama, serbest radikal mekanizmasına göre zincirleme bir reaksiyon sonucu konjuge çifte bağların oluşmasıdır. Isıl kararlı kılıcılar oynak (alilik) klor atomları yerine geçerek daha kararlı bağlar yapar. Bu bağlarında kararlılığı sınırlıdır. Sonunda bu bağlar da ısı etkisi ile molekülden kopar ve PVC'nin bozunması başlar [30].

Oluşan HCl gazının PVC'den ayrılması da yapının gözenekli veya gözeneksiz oluşuna bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir. PVC'nin üretim şartları ve tedarik koşullarına bağlı olarak termal bozunmaya karşı duyarlılığı değişir.

Sentez şartları, yapısal düzenlemeler PVC'nin kararlılığının artırılmasını sağlayabilir ancak bozunmasını tamamen engelleyemez. Isıl kararlı kılıcılar PVC'nin bozunmasını engellemek amacıyla kullanılmaktadırlar [9].

Üçüncül (tersiyer) ve alilik klor atomlarının molekülden ayrılması gibi yapısal düzensizliklerin ortaya çıkması hızlı bir dehidroklorinasyon sürecini başlatır [31]. Tersiyer karbon atomuna bağlı olan klor kolayca bir çift bağ oluşturmak üzere ayrılabilir ve HCl'nin oluştuğu allilik bir yapı meydana getirir [32].

HCl varlığı bozunum için bir katalizör görevi görür. Kritik bir sıcaklığın üzerinde olduğunda, HCl oluşum hızı yükselir ve kimyasal reaksiyon kendisini katalize eder ve zipdehidroklorinasyon olarak adlandırılan bir fermuar zincir reaksiyonu meydana gelir. Oluşan her bir HCl, PVC'nin bozunmasında önemli katalitik rol oynar [33].

Lewis asitleri $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3 , $GaCl_3$ dehidroklorinasyon tepkimelerinde ilerlerler. Bu işlem PVC'nin hızlı bozunma reaksiyonunu başlatır ve rengin değişmesine neden olur [18].

Alilik klor atomlarının oluşması bozunma sürecini hızlandıran bir etkidir. Tek ve çift bağlar bozulmuş PVC'de Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), UV Spektroskopisi ile tespit edilir [27].

Bozunma koşulları altında alilik klorürlerin bazı formları kararlı alken çift bağları olarak görülür. Konjuge polien dizileri bozulmanın başladığı ilk andan itibaren paralel süreçler oluşturur. Derişimleri zamanla lineer olarak artar. Paralel doğruların eğimi ile hesaplanan sıfırdan hız sabitleri çift bağların artmasıyla katlanarak azalır [34].

İlk yok olma (CH_2-CHCl) zincirinin yapısal düzensizlik sonucu bir klor atomu ($CH_2-CCI<$) ve aktif ara ürün oluşturmasıyla başlar. İkinci süreç birinci sürece benzer ve bu süreçte çift bağ dizileri üretilir. Bu şekilde bozunma devam eder. Her bir maddenin derişimi bir önceki derişimden küçüktür. Sonuç olarak hidrojen, ikincil karbon atomları üzerinde çok daha yüksek derişime sahiptir. Daha yüksek derişime sahip hidrojen ikincil karbon atomu sayesinde konjuge polien dizileri oluşturur [31].

Bozunma sonucu açığa çıkan HCl, eritme işleminde önemli bir sorundur. PVC kullanılan makineler diğer plastiklerde kullanılanlara göre titizlikle temizlenmelidir. Aksi takdirde oluşan asit patlayıcı bir reaksiyon başlatabilir. PVC'nin yakılmasından ortaya çıkan HCl etkisini en aza indirmek için özel çeliklerin kullanılması gerekmektedir. Savaş gemilerinde PVC yalıtımlı kabloların yakılmasından kaynaklanan iletişim donamındaki korozyon ve hasar, alternatif halojen içermeyen malzemeler aramaya teşvik etmiştir [35].

2.3.2 PVC'nin termal oksidatif bozunması

Oksijen PVC'nin bozunmasını hızlandırır, molekül ağırlığını düşürür, mekaniksel özelliklerinin zayıflamasına neden olur. Ancak PVC'nin renk değişimi termal bozunmada gözlenen kadar şiddetli olmaz. Bozunma hızı, sadece oksijenin oluşan çift bağlarla reaksiyonuna bağlı olmayıp aynı zamanda parçalanmış C-C bağlarının sayısına da bağlıdır [36-37].

Termal oksidatif bozunma radikal üreten bir başlatma adımıyla başlar. Bozunma, fiziksel (sıcaklık, UV radyasyonu, mekanik işlem) veya kimyasal (peroksitler ve hidroperoksitler) faktörler tarafından başlatılabilir [37].

Termal oksidatif bozunmada HCl çıkışı ile oluşan polienleri peroksi radikalleri ve hidroperoksit oluşumu izler. Hidroperoksitlerin alkoksi ve hidroksi radikalleri olarak ayrılması ve keton formdaki asit klorürleri oluşturması oksidasyon sürecini hızlandırır [38].

2.3.3 PVC'nin foto-oksidatif bozunması

Bir polimerin ışığa bağlı bozunum potansiyeli, UV ışınını absorbe edebilme kabiliyeti ve polimer zincirlerinin bozunmasına neden olan aktif parçacıkların (radikal) oluşumuna katılımı ile belirlenir. Çoğu polimer, $\lambda < 300$ nm olan mor ötesi ışınımı (UV) absorbe edebilirken, karbonil grupları ve doymamış merkezler gibi kromoforlara sahip olanlar, daha uzun dalga boylarındaki (UV) radyasyonu emebilirler. Yakın ultraviyole (UV) ve görünür ışınım ile ilişkili foton enerjileri, polimerler de dahil olmak üzere organik moleküllerdeki ortak kovalent bağların bağ ayrılma enerjileri ile aynı aralıktadır [39].

PVC, doymamış (C=C) bağları, karbonil, hidroperoksit ve polimer zincirlerindeki hidroksil gruplarının varlığına bağlı olarak 253-310 nm dalga boyu aralığında zayıf ışık kararlılığına sahiptir. Vinil klorür polimerlerinin 250-350 nm'de ışığa maruz kalması, tipik bozunma etkileri göstermektedir [40].

2.4 PVC'ye Eklenen Katkı Maddeleri

PVC'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek amacıyla katkı maddelerinin önemi büyüktür. PVC polar karakteri nedeniyle katkı maddeleri ile uyumludur. Katkı maddeleri genellikle işleme, performans, görünüm ve kullanımını iyileştirmek için küçük miktarlarda kullanılmaktadır. Eklenen katkı maddeleri ile PVC'nin bozunma dayanımı, performansı ve bunların sonucunda kullanım ömrü arttırılmaktadır [41].

PVC'nin formülasyonunda kullanılan ana katkı maddeleri; plastikleştiriciler, ısıl kararlı kılıcılar ve dolgu maddeleridir. PVC formülasyonu ve elde edilen üründe katkı maddeleri tek başına kullanıldıklarında son ürün özelliklerinde istenen özelliği sağlayamayabilirler. Bunun için katkı malzemelerinin beraber kullanımını sinerjik etki sağlar [10].

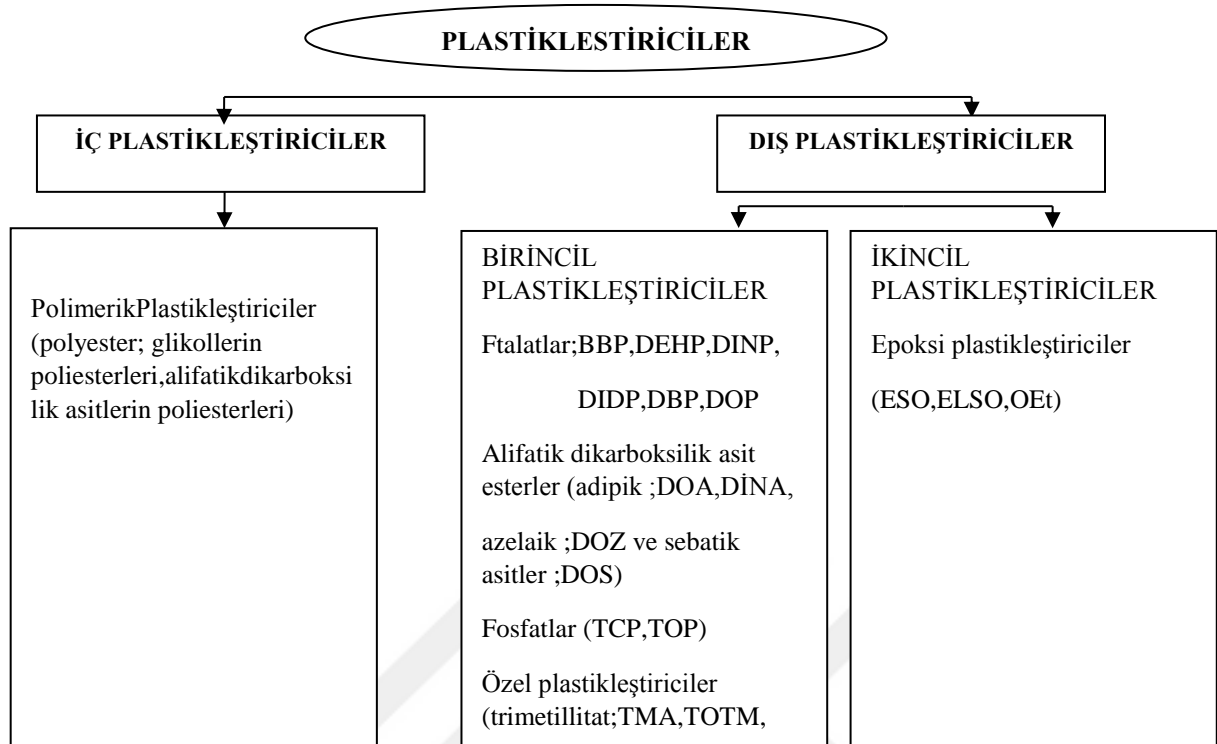
Kullanılan Katkı Maddeleri;

- Plastikleştiriciler
- Isıl Kararlı Kılıcılar
- Kayganlaştırıcılar
- Dolgu Maddeleri
- Alev Geciktirici Maddeler
- Pekiştirici Ve Dayanım Arttırıcılar
- Renklendiriciler
- Anti statikler
- Ultraviyole Işın Dengeleyiciler
- Antioksidanlar
- Köpürtücüler ve yanma dayanımı arttırıcılardır [42].

2.4.1 Plastikleştiriciler ve plastikleştirme mekanizması

Plastikleştiriciler, polimerleri daha esnek ve yumuşak yapmak için kullanılan katkı maddeleridir. Saf PVC sert ve kırılındır ve bu haliyle daha çok boru yapımında kullanılır. PVC'ye az miktarda plastikleştirici katıldığında kırılabilirliği azalarak işlenmesi kolaylaşır ve kap, şişe gibi ürünlerin yapımına uygun hale gelir. Daha fazla plastikleştirici katıldığında ise otomobil koltuğu, ambalaj filmi yapılabilecek esneklikte polimere geçilir. Ayrıca PVC'nin işleme sıcaklığı düştüğü için ısı bozunma azalır ve merdaneleme gibi yöntemlerle işlenebilir [43]. PVC için yeterli miktarda plastikleştirici katıldığında camsı haldeki (sert, kırılabilir) bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı da oda sıcaklığının altına düşebilmekte ve kauçugsu (yumuşak, esnek) davranışa geçebilmektedir [44].

Bir plastikleştiricide polimere uygunluk, yüksek plastikleşme özelliği, uygun ısısal dayanıklılık, ışığı geçirme, az uçuculuk, soğuga dayanıklılık, plastik maddeden ayrılmama, yanmazlık, elektrik özelliklerinin iyiliği ve zehirli olmaması aranan özelliklerdir. Plastikleştiricilerin polimere uygun olup olmaması, plastikleştirici ile polimeri arasındaki çekme kuvvetine bağlıdır [45]. Genel olarak plastikleştiriciler iç ve dış plastikleştiriciler olarak iki grupta incelenmektedirler. Şekil 2.2' de PVC plastikleştiricileri gösterilmiştir [46].



Şekil 2.2. PVC'ye eklenen plastikleştiriciler

İç Plastikleştiriciler:

İç plastikleştirme polimerlerin sentezi sırasında uygulanır. Esas yapıyı oluşturan polimer yapısına daha esnek yapıdaki polimerin aşılama kopolimerleşmesi yoluyla yapılır. Örneğin vinil asetatın vinil klorür ile poli(vinil asetat-vinil klorür) kopolimeri vermek için kopolimerize edilmesi sonucunda içsel olarak plastikleştirilmiş polimer elde edilmektedir [47].

Polyester (polimerik) plastikleştiriciler; Alifatik hidrokarbonların molekül ağırlıklarının yüksek olması plastikleştiricinin polimerden göçünü zorlaştırmakta, uçuculuk kayıplarını en aza indirmektedir. Polimerik plastikleştiriciler genellikle glikollerin poliestesterleri ve özellikle alifatik dikarboksilik asitlerin poliestesterleridir [48].

Dış plastikleştiriciler:

Dış plastikleştiriciler, polimer ile sadece fiziksel olarak etkileşime girerek polimere esneklik kazandırır. Dış plastikleştiriciler iki grupta incelenmektedir. Birincil plastikleştiriciler polimer zincirleriyle doğrudan etkileşim sağlar ve çok iyi uyum sağlayıp tek başına kullanıma uygundur [49].

Ftalat esterleri, özellikle dialkilftalatlar, 1930'dan beri plastikleştirici uygulamalarında en fazla kullanılan birincil plastikleştiricilerdir. Ftalik asit diesterleri (benzen 1,2-dikarboksilik asit) olarak bilinen ftalatlar, uzun zincirli (C₇-C₁₀) alkoller ile ftalik anhidritin esterleşmesi ile üretilirler. Suda çözünürlükleri düşük, yağda çözünürlükleri yüksek ve uçuculukları düşüktür [50].

Yaygın olarak kullanılan ftalatlar; dioktilftalat (DOP) ((2-etilhekzil) ftalat (DEHP)), di-izonilftalat (DINP), di-izodesilftalat (DIDP), di-butilftalat (DBP) ve butilbenzilftalat (BBP) türleridir [51].

DOP, ucuz olması, piyasadan kolayca sağlanabilmesi, uçuculuğunun ve sudaki çözünürlüğünün düşük olması gibi yönleriyle en yaygın kullanılan plastikleştiricidir.

Bununla birlikte ftalatlar, özellikle DOP, kimyasal olarak ürünlere bağlanmadıklarından dolayı temasta buldukları ortamlara göç ederek, bu ortamların kirlenmesine neden olurlar [12].

DOP 2008 yılında Avrupa ve Amerika' da REACH tüzüğüne göre; çevre ve insan sağlığı açısından risk değerlendirmeleri yapılarak DOP'nin böbrek hastalıkları, cilt tahrişi, çevre kirliliği ve üreme açısından risk değerlendirmeleri yapılarak insan üremesinde zehirli etkisi olduğu gerekçesiyle Çok Yüksek Önem Arz Eden Maddeler listesinde yer almış ve kullanımı yasaklanmıştır. Bu sorun ftalatların yapıdan uzaklaşmasının azaltılması ve ftatlara seçeneğe olabilecek plastikleştiricilerin geliştirilmesi ve kullanımı konusunda çeşitli çalışmalara yönelmiştir [52].

DINP, otomotiv sektöründe, kablo üretiminde, suni deri üretiminde, PVC yer muşambalarında kullanılabilir. DOP' a göre daha düşük viskozitede pasta elde edilebilir ve yoğunluğu daha düşük olduğu için hacimsel avantaj sağlar. Elektriksel direnç sağlar, genellikle bütün polimerik maddeleri kolaylıkla ve süratle jelleştirebilir.

DIDP, ısı kararlılığı ve veriminden dolayı tercih edilen plastikleştiriciler arasındadır. Düşük buharlaşma, mükemmel elektriksel özellikler, su ve UV ışınlarına dayanım gibi özellikler sağlar [53].

Yeni nesil plastikleştiriciler içerisinde tereftalatlar, özellikle de dioktiltereftalat (DOTP) olarak bilinen di(2-etilhegzil) tereftalat (DEHTP), kaplamalar, vinil döşemeler, elektrik bağlantıları, giyim, şişe kapakları, oyuncaklar ve tıbbi cihazlar gibi birçok uygulama alanı bulmaktadır [12].

Bir diğer yeni nesil plastikleştirici DINP'nin hidrojenasyonu ile üretilen ancak ftalat yapısında olmayan diizononil 1,2-siklo hegzandikarboksilik asit (DINCH)' dir. DINCH teknik özellikler yönünden DOP ile benzeşmektedir ancak toksik özellikte olmaması, düşük sıcaklıklarda daha esnek yapıda olması ve UV ışınlarının etkisiyle bozunma sonucu sarılık direncinin daha yüksek olması gibi özellikleri nedeniyle oyuncak, tıbbi ürünler gibi hassas uygulamalarda kullanımı sağlanmıştır [54].

Alifatik dikarboksilik asit esterleri (adipik, azelaik ve sebakik asitler); Düşük sıcaklıklarda kullanılan polimerlere esneklik kazandırma amacıyla katılan plastikleştiricilerdir. Di-2-etilheksil adipat (DOA) bu sınıfta, en çok kullanılan plastikleştiricidir.

Di-2-etilheksil azelat (DOZ), di-2-etilheksil sebakat (DOS) ve diizononiladipat (DINA) daha düşük sıcaklık uygulamaları için kullanılır [55].

Fosfat içeren plastikleştiriciler; Genellikle PVC ile çok iyi uyumluluk gösterirler ve PVC yanında birçok polimer içinde uçuculuk verimlilik alev geciktiricilik dengesini sağlamak amacıyla kullanılırlar. Triaril fosfatlar en yüksek alev geciktiricilik özelliği sağlamalarına karşılık, düşük plastikleştirme özelliğine sahiptirler.

Alkil diaril fosfatlar ise, iyi bir alev geciktirme yanında etkin plastikleştirme sağlarlar. Polimer endüstrisinde kullanılan triaril fosfat, m- ve p- kresollardan üretilen trikresil fosfattır (TCP) ve en etkili alev geciktiricilik sağlayan plastikleştiricidir. Trialkil fosfatların alev geciktiricilik özellikleri biraz daha düşüktür [56].

Özel plastikleştiriciler; Çeşitli diglikol esterleri, glikol benzoat esterleri, mellitat esterleri kısmen hidrojenlenmiş terfeniller özel plastikleştirici grubundadırlar. Trimelliatmonohidrik alkoller ve trimellitik anhidrit ürünüdür (TMA) . Düşük uçuculuk özellikleri nedeniyle tercih edilen plastikleştiricilerdir. TrioktilTrimellitat (TOTM) en çok kullanılan trimellitat plastikleştiricisidir. Trimellitik anhidritin 2-etilhekzanol ile tepkimesinden elde edilen ester tüm PVC reçine ve kopolimer uygulamalarında kullanılan iyi bir plastikleştiricidir. Yalıtım gerektiren uygulamalarda tel ve kablo yalıtımında kullanılabilir [57].

Benzoatlar benzoik asit ve glikollerin (genellikle dioller) esterleşme tepkimeleri sonucunda elde edilen plastikleştiricilerdir. Genellikle kullanılan benzoatdipropilen glikol dibenzoat (DPGDP)'dir. Düşük molekül ağırlıkları, yüksek çözünürlüklerinden dolayı genellikle sert zeminlerde levhalarda butilbenzilftalata alternatif olarak kullanılırlar. İkincil plastikleştiriciler tek başına kullanıldıklarında zamanla polimerden ayrılırlar. Bu nedenle ikincil plastikleştiriciler, birincil plastikleştiriciler ile maliyeti düşürmek, sıcaklık özellikleri ve kalıcılığı arttırmak için birlikte kullanıma uygundur [58].

Epoksi plastikleştiriciler; Düşük toksisite ve göç karakteriyle, ftalatlara alternatif olarak görülen bitkisel yağların kullanımına giderek artan bir talep vardır. PVC'nin ısı ve ışık kararlılığını ve direncini artırıcı etkiye sahiptir. Epoksidize soya fasülyesi yağı (EPSO), keten tohumu yağı ve oktilepoksitallat (OEt); bilinen epoksi plastikleştiricileridir [59].

2.4.1.1. Plastikleştiricilerin plastikleştirme mekanizması

Plastikleştiricilerin PVC katkı maddelerinden en yaygın olarak kullanılması ve hesaplama yöntemlerinin geliştirilmesiyle birlikte çeşitli plastikleştirme mekanizmaları öne sürülmüştür. Bu yöntemler kayganlık teorisi, jelleşme teorisi ve serbest hacim teorisidir.

Kayganlık teorisi

Kayganlık teorisinde plastikleştiriciler, PVC molekülleri arasına nüfuz ederek polimerin van der waals kuvvetlerini zayıflatırlar. PVC molekülleri arasındaki moleküler arası sürtünmeyi azaltıp, polimer etkileşim kuvvetlerini zayıflatarak katı ağ oluşumunu önlerler. PVC'nin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşürür ve PVC'nin sert yapısını esnek forma getirirler [60].

Jelleşme teorisi

Jel teorisi kayganlık teorisinde PVC molekülleri arasındaki ikincil kuvvetlerin (van der waals, hidrojen bağı) ve üç boyutlu ağ yapısı (bal peteği) oluşturduğu düşünülmektedir. Plastikleştiriciler jel esnekliği sağlayarak polimer molekülleri arasındaki boşluğu artırır ve polimer moleküllerinin serbest bir şekilde hareketliliğini sağlar [60-61].

Serbest hacim teorisi

Serbest hacim teorisi, plastikleştiricilerin serbest hacmi arttırdığını ve polimer zincirlerinin hareket edebileceği boş yerler oluşturduğunu öne sürer. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı düşer.

Plastikleştiriciler, mol kütleleri polimerlerden düşük, kaynama sıcaklıkları yüksek kimyasallardır. Plastikleştirici katılmış sistemde polimerlerden kaynaklanan zincir uçları sayısı değişmemekle birlikte, toplam molekül sayısı açısından (polimer ve plastikleştirici moleküllerinin toplamı) molekül uçları sayısı artar. Molekül uçlarının sayısının artması, uçlar arasında boşlukların daha fazla olacağı dolayısıyla kullanılabilir hacmin artacağı anlamına gelir [43].

Plastikleştirici derişiminin artırılması polimerin camsı geçiş sıcaklığını düşürme yanında camsı geçiş bölgesinin sıcaklık aralığını da genişletir. Plastikleştiricinin birim kütlesinin, camsı geçiş sıcaklığında yaptığı düşüş miktarına *plastikleştirici etkinliği* denir. Plastikleştirici ile polimer arasındaki etkileşimin derecesi, filmin mekanik özelliklerini, camsı geçiş sıcaklığını (T_g) ve filmin geçirgenliğini etkileyecektir.

Genel olarak, plastikleştiricinin moleküler ağırlığı ne kadar düşük olursa, polimer üzerinde göstereceği plastikleştirici etkisi de o kadar büyük olur [62].

Plastikleştirici katılmış polimerlerden yapılan ürünlerin yüzeyinde bulunan plastikleştirici molekülleri, buharlaşma veya başka etkenlerle sürekli yüzeyden uzaklaşırlar. Bu nedenle ürün yüzeyindeki plastikleştirici derişimi her zaman ürünün yüzeye yakın veya daha iç kısımlardaki plastikleştirici derişiminden daha düşüktür [63].

2.4.2 Isıl kararlı kılıcılar

Modern ve süratli extruder'lerin geliştirilmesiyle PVC'nin kullanımında yüksek sıcaklıklarda çalışma zorunluluğu ortaya çıkmıştır. PVC'nin düşük ısıl kararlılığı nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramasından dolayı ısıl kararlı kılıcılarının önemi artmıştır. Isıl kararlı kılıcı katılmayan bir PVC reçinesinde bozunma etkisiyle HCl ayrılması, 100-120°C'de olmaktadır. 160-180°C'de ise düzgün bir şekilde bozunma ilerlemektedir. Bununla birlikte ısıl kararlı kılıcı katılarak hazırlanan bir PVC reçinesi ise önemli miktarda HCl kaybı olmadan çok daha yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilirler [64].

Isıl kararlı kılıcılarının sahip olması gereken bazı özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- PVC'nin yüksek sıcaklıklarda işlenmesi sırasında ortaya çıkan HCl ile reaksiyona girerek hidroklorinasyon zincirleme reaksiyonuna engel olmalı,
- Mor ötesi ışınlarını süzebilmeli,
- Serbest radikalleri absorplama özelliğine sahip olmalı,
- Antioksidan etkiye sahip olmalı,
- Renk veren polien sistemlerini yok edebilmeli ayrıca oksidasyonu ve karbonil gruplarının oluşmasını önleyebilmeli,
- Kirleri ve bozunma ürünlerini nötralize etmeli [65],
- Toksik, zehirleyici, iletken, uçucu, esnek olmamalı ve neme karşı dirençli, yapışmaz, kokusuz ve tatsız olmalıdır [66].

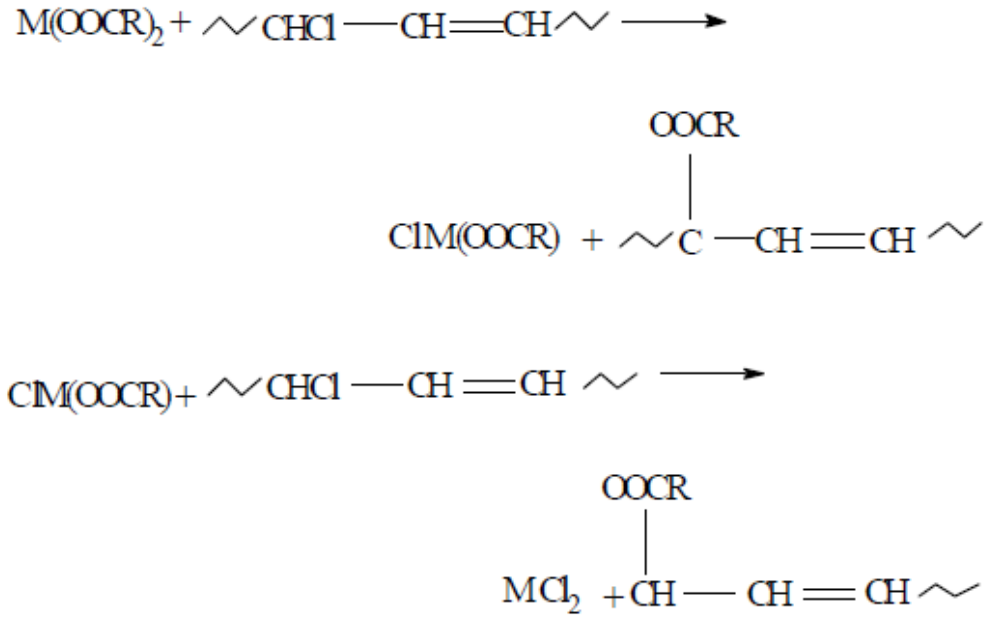
Bu özelliklerin tümü ısı kararlı kılıcılar için önemlidir, ancak değişen derecelerde, varsayımsal olarak ideal ısı kararlı kılıcı yoktur. Ancak uygun ısı kararlı kılıcı aranan vasıflara uygun ısı kararlı kılıcı karışımları ile sağlanır [65-67].

PVC formülasyonlarında ısı kararlı kılıcılar; metal stearatların veya karboksilatların genel olarak metal (II) iyonunun yağ asidi tuzunun PVC'nin esterleştirici bir şekilde yer değiştirmesi ile reaksiyona girdiği Frye-Horst mekanizması ile açıklanmıştır. Kararsız klor atomları ısıya karşı daha kararlı karboksilat grupları ile yer değiştirir. Böylece aşamalı dehidroklorlama önlenmektedir [68].

Toprak alkali metal karboksilatlar nispeten yavaş tepki verir ve başta dehidroklorinasyonun gecikmesine neden olur. Kovalent metal karboksilatlar ise önemli bir problem oluştururlar. Yer değiştirme reaksiyonunun sonucu olarak üretilen metal klorürler daha hızlı bozunmaya neden olmaktadır. $ZnCl_2$ ve $FeCl_3$ gibi Lewis asidi karakterli metal klorürler, PVC molekülleri ile polien yapıları arasındaki alkilasyon reaksiyonları için katalizör olarak görev yapar ve aynı zamanda hidrojen klorür üretirler. Parçalanma hızla ilerlerken PVC, bozunarak rengi koyulaşır [69].

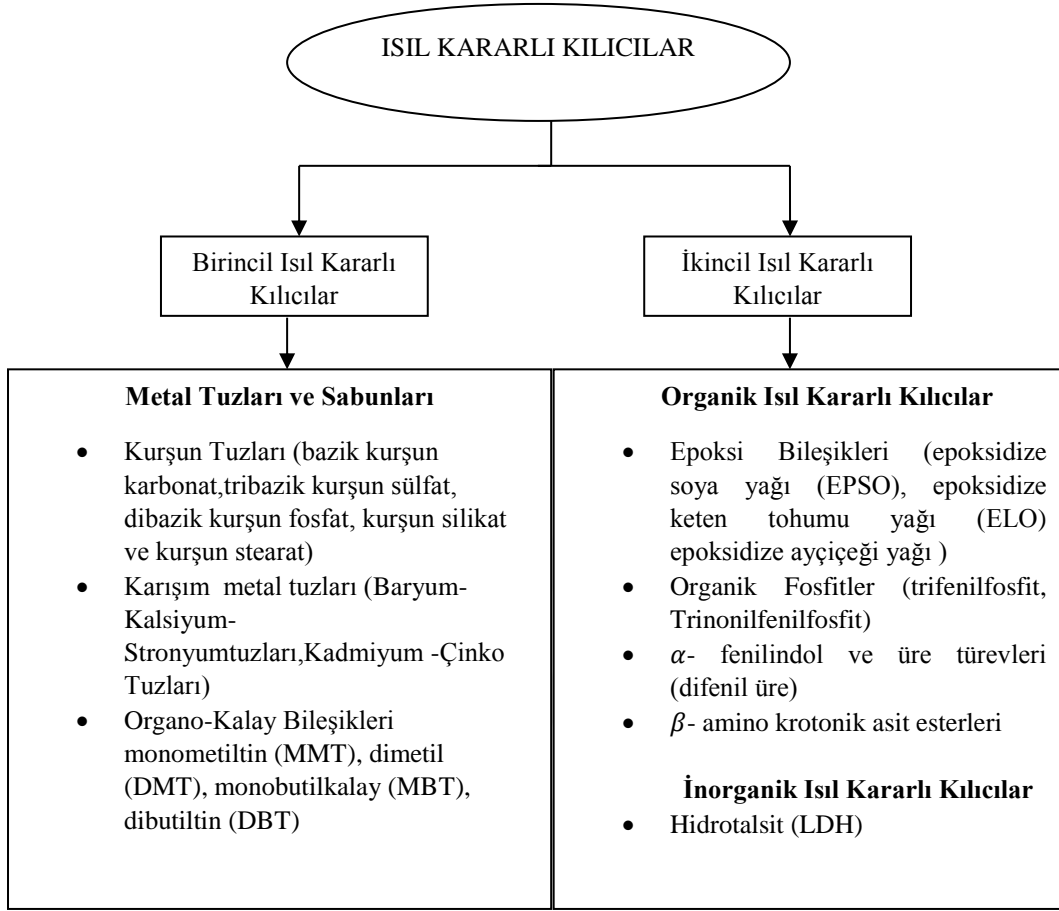
Metal karboksilatların ısı kararlılığını arttırmak için, karışımlar, genellikle (toprak alkali / kovalent) metal karboksilatlar kullanılır. Toprak alkali metal karboksilatlar, kovalent metal klorürler ile ester değişimi reaksiyonlarına girerler. Böylece kovalent metalkarboksilatı yeniden üretirler. Böylece, toprak alkali karboksilatlar, kovalent metal klorürün potansiyel olarak yıkıcı etkisini ortadan kaldırır [68-70].

Frye-Horst mekanizmasına göre, ısıl kararlı kılıcı etkisi Şekil 2.3’de görülmektedir [65].



Şekil 2.3. Frye- Horst mekanizmasına göre ısıl kararlı kılıcı etkisi

Isıl kararlı kılıcılar; birincil ve ikincil ısıl kararlı kılıcılar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.4’de ısıl kararlı kılıcılarının sınıflandırılması görülmektedir [3].



Şekil 2.4. PVC ısı kararlı kılıcılarının sınıflandırılması

2.4.2.1 Birincil ısı kararlı kılıcılar

Birincil ısı kararlı kılıcılar PVC yapısında oluşan kararsız klorin atomu ile reaksiyona girerek yapıdan HCl ayrılmasını önleyen kimyasal maddelerdir. Birincil ısı kararlı kılıcılarının oluşan uzun polien zincirlerini azaltmak ve klorür radikali yada anyonu ile kompleks oluşturmak için Lewis asit özellikleri göstermesi gerekmektedir [71].

Birincil ısı kararlı kılıcı olan metalik tuz türevleri tek başlarına kullanıldıklarında kalsiyum stearat gibi PVC ısı kararlılığında çok etkili olmasalar bile diğer birincil ısı

kararlı kılıcı olan baryum stearat ile birlikte kullanımında etkili olmuştur. Metal tuzları ve ikincil ısı kararlı kılıcı olan organik ısı kararlı kılıcı karışımları yine PVC ısı kararlılığında kullanılmaktadır. Birincil ısı kararlı kılıcılarla ilgili pek çok araştırma ve uygulama olmasına rağmen mekanizmaları ile ilgili tam bir açıklama henüz bulunamamaktadır [3].

Kurşun tuzları

Kurşun tuzları bilinen en eski ısı kararlı kılıcılardandır. Bu ısı kararlı kılıcıların en büyük avantajı iyi bir ısı kararlılık sağlaması, ekonomik olması, elektrik ve yalıtım uygulamalarında kullanılabilir olmasıdır.

En iyi bilinen ticari kurşun tuzları;

- bazik kurşun karbonat, [2 PbCO, Pb(OH)]
- tribazik kurşun sülfat, [3 PbO Pb SOHO]
- kurşun silikat [3 PbO.SiO₂]ve
- kurşunstearatır [C₃₆H₇₀O₄Pb][72].

Kurşun tuzları, HCl ile tepkimeye girerek uzun süreli kararlılık sağlayarak termal bozunmayı engeller.



Bu tepkime bir veya birden fazla Pb-OH, Pb-Cl ile yer değiştirmekte ve bozunma sonucunda oluşan HCl asit oluşumunu engellemekte, alilik aktivasyon derecesini düşürmektedir [73].

Kurşun tuzlarının olumlu özelliklerinin yanı sıra olumsuz özellikleri de bulunmaktadır. Toksik oluşları nedeniyle tıbbi ürünler, gıda ile temas eden ambalajlar ve oyuncak sanayisi için uygun değildirler [18].

Kumar ve ark. 2007, yaptıkları çalışmada, PVC'den üretilmiş kurşun ve kadmiyum içerikli Delhi, Mumbai ve Chennai'den şehirlerinden rastgele satın alınan 111 oyuncakta toplam kurşun ve kadmiyum düzeylerini saptamışlardır. Kurşun ve kadmiyum, tüm oyuncak örneklerinde değişen derişimlerde bulunmuştur. Sekiz örnekte kurşun derişiminin 200 ppm'den yüksek olduğu, beş numunede ise 600 ppm'lik ABD EPA limitini aşan yüksek derişimde olduğu görülmüştür [74].

Kurşun tuzlarının çevreye zararlı etkileri sonucunda alternatif ısıl kararlı kılıcılara talep artmış ve uygulama alanı kısıtlanmıştır. Kurşun bazlı ısıl kararlı kılıcıların çevreye zararlı etkileri nedeniyle üretim hacmi ve kullanımı düşmüş ve zamanla bu düşüş kalsiyum bazlı ısıl kararlı kılıcıların kullanımını arttırmıştır. 2007-2013 döneminde kalsiyum bazlı ısıl kararlı kılıcıların kullanımı Norveç, İsviçre ve Türkiye'de 30,643 ton artarken kurşun tuzlarının kullanımı 81,372 ton (%81,4) oranında azalmıştır [75].

Karışım metal tuzları

PVC için yağ asitleri ve karışım metal ısıl kararlı kılıcılar stearatlar; çinko (Zn), kalsiyum (Ca), aliminyum (Al), baryum (Ba), antimon (Sb), lityum (Li), magnezyum (Mg), sodyum (Na), potasyum (K), stronyum (Sr) ve kadmiyum (Cd) metalleri içerir. Karışık metal ısıl kararlı kılıcılar ile elde edilen sinerjik etki ile ısıl kararlılığın yüksek olması sağlanmıştır [18].

Karışım metal ısıl kararlı kılıcılar, genel olarak Ba-Cd türleri, Ba-Zn türleri, Ca-Zn türleri vb içeren PVC metal tuzlarının en azından iki farklı türünün karşılıklı etkileşimine dayanan karışık metal tuzları ve sabunlarından oluşan kompleks karışımlarıdır [76].

Karışım metal ısıl kararlı kılıcılar, uyumlu tuz çiftlerini içerir. Tipik PVC kompozisyonunda, kutup bölgelerinde ayrışmamış metal tuzları bulunur. Metal karışımı, PVC'de bozunmanın gerçekleştiği alanla koordinasyon için uygun polariteye sahip olmalıdır. Birincil metal ısıl kararlı kılıcısı olarak adlandırılan bu bileşen, kararsız klorürün yerine geçebilir. İkincil metal ısıl kararlı kılıcısı ise çok zayıf bir Lewis asididir, fakat termal olarak oldukça kararlı bir klorür oluşturmakla görevlidir.

Her iki ısı kararlı kılıcıda da anyonlar, iki tuz arasında yakın bir yaklaşıma ve kompleks oluşumuna izin vermek için yeterli hareketlilik kazandırmaktadır. Birincil metal katyonlar çoğunlukla kadmiyum ve çinko ve bazen kalay içerir. İkincil metaller arasında baryum ve kalsiyum ve bazen stronsiyum veya magnezyum bulunur [73].

Çinko klorür, güçlü bir Lewis asidi olduğundan, baryum veya kalsiyum gibi daha bazik ve daha zayıf Lewis asitleri ısı kararlı kılıcı olarak PVC'ye çinkodan daha yüksek bir seviyede ilave edilmelidir. Baryum ve kalsiyum dengeleyiciler çinko bileşikleri gibi etkin olarak PVC üzerindeki kararsız klorürlerle doğrudan reaksiyona girmez. Ancak baryum ve kalsiyum bileşikleri klor iyonlarını anyon değişimiyle çinkodan alırlar[66].

Baryum-Kalsiyum-Stronsiyum bazlı ısı kararlı kılıcılar yavaş stabilizatör etkisi göstermektedir. Yavaş ısı kararlı kılıcılar kadmiyum-çinko bazlı ısı kararlı kılıcılarla kullanılabilir ancak tek başına yeterli değildir. Bileşiklerin iki ya da üçlü karışımları da PVC ısı kararlı kılıcılar olarak kullanılırlar. Metal bazlı ısı kararlı kılıcılar toz, sıvı veya macun şeklinde kullanılabilirler [77].

Özellikle esnek uygulamalarda kullanıma uygun Ca/Zn bazlı bileşikler ağır metal bazlı ısı kararlı kılıcılarının yerini almaktadır. Ca/Zn bazlı ısı kararlı kılıcılarla karıştırılarak elde edilmiş karışım ısı kararlı kılıcılar iyi mekanik ve elektiriksel özellikler sağlar. Bu özelliklerinden dolayı Ca/Zn bazlı ısı kararlı kılıcılar oyuncaklar, kan torbaları, gıda ambalajları, su şişeleri, su boruları gibi pek çok uygulama alanına sahiptir [78].

Nadia A. Mohamed ve ark 2015, yaptıkları çalışmada bazı ticari ısı kararlı kılıcılar ile karışık maleimidfenil üre türevlerinin sinerjik etkisini karşılaştırmak amacıyla dört farklı antimikrobiyal maleimidofenil üre stabilizatör 1-4 fenil üre ve bunun türevleri (p-metil kloro ve p-karboksi) ile N-[4-(klorokarbonil) fenil] maleimid sentezlemiştir. Ticari ısı kararlı kılıcı olarak dibazik kurşun karbonat (DBLC), kadmiyum baryum çinko stereat (Cd- Ba- Zn), n-oksi kalay merkaptid (n-OTM) kullanarak 180°C'de PVC'nin termal bozunmasını araştırmıştır. PVC'nin degradasyonu sonucu ayrılan HCl miktarına karşı bozunma süresi açısından kıyaslanmıştır [79].

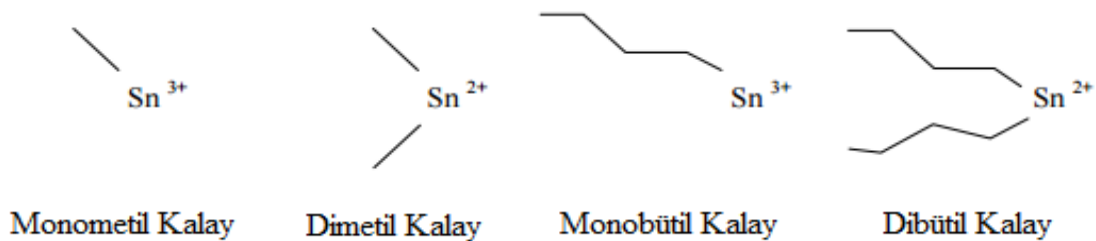
Hazırlanan ısı kararlı kılıcılar termal bozunmaya karşı ticari ısı kararlı kılıcı DBLC (Cd-Ba-Zn), n-OTM'ye göre daha dirençli olduğunu görmüşlerdir. Bununla da karma ısı kararlı kılıcının sinerjik etkisi olduğu gözlemlenmiştir”.

Organo-kalay bileşikleri

Organo-Kalay bileşiklerinin ilk çalışması 1859 yılında dietilkalay-diiodür sentezlenmesiyle Sir Edward Frankland tarafından bulunmuş, ticari olarak ilk üretimi 1950 yılında Avrupa ve Japonya tarafından PVC ısı kararlı kılıcısı olarak başlamıştır [80].

Organo-Kalay ısı kararlı kılıcılar dört değerlikli kalaydan türetilmiş, en az bir karbon atomu ile doğrudan kalay atomuna bağlanmış düz zincirli alkil yapısındadır. Genel olarak R_3SnA_3 (mono alkali kalay), R_2SnA_2 (di alkali kalay) yapısında olan organokalay bileşiklerinin R_3SnA , R yapısında olan bileşikleri de bulunmaktadır. Burada R, ester ve alkil grubunu (metil, etil, bütül, propil ya da fenil) temsil eder ve A, kalay, sülfür içermeyen bir karboksilik asit veya ester tipi substituent grubu temsil eder. Organo- kalay bileşikleri az miktarlarda kullanımda bile etkili, karışım olarak kullanılabilme özelliklerine sahip ve genellikle zehirlidir [81].

Geniş uygulama alanına sahiptir ancak ürün işlenmesi sırasında kötü bir koku çıkarır. PVC borularında ısı kararlılık sağlamak amacıyla kullanılan organokalay bileşiklerinin en yaygın türleri monometil kalay(MMT), dimetilkalay (DMT), monobütül kalay (MBT), ve dibütül kalay (DBT) bileşikleridir [82]. Bu bileşiklerin yapıları Şekil 2.5' de gösterilmiştir [83].



Şekil 2.5. PVC borularının kullanımında gözlenen organo-kalay bileşiklerinin kimyasal yapıları

2.4.2.2 İkincil ısı kararlı kılıcılar

İkincil ısı kararlı kılıcılar tek başlarına etkili değildirler, birincil ısı kararlı kılıcılarla birlikte kullanılmaları ve bozunma sırasında oluşan HCl gazını absorblama ve nötralize etme kapasitesine sahip oldukları için PVC'nin bozunması aşamasında etkilidir [66].

Organik ısı kararlı kılıcılar genellikle toksik olmayan ve homojen olarak PVC reçine içerisinde dağılabilen yapılarından dolayı birincil ısı kararlı kılıcılarla birlikte sinerjik etki sağlayarak ikincil ısı kararlı kılıcı olarak kullanılırlar [71].

Epoksi bileşikleri, organik fosfitler, α - Fenilindol ve Üre Türevleri (Difenil Üre), β -Amino Krotonik Asit Esterleri, İnorganik Isıl Kararlı Kılıcılar ikincil ısı kararlı kılıcılar olarak kullanılmaktadırlar [84].

Epoksi bileşikleri

Epoksi bileşikleri, doğal olarak bulunan doymamış yağ asitlerinin (soya yağı gibi) veya oleik asit gibi doymamış yağ asidi esterlerinin epoksidasyonu ile elde edilirler ve sıvı formunda bulunurlar. Plastikleştirici özellikleri gösterdikleri gibi ısı kararlı kılıcı özelliği de gösterirler.

Epoksi bileşiklerinin en belirgin özelliği, metalik sabun ve organokalay türevleri gibi birincil kararlı kılıcılar ile birlikte ikincil ısı kararlı kılıcı olarak kullanılırlar. Isıl ve ışık kararlılığında birincil kararlı kılıcılarının etkisini arttıırırlar [3].

En çok bilinen epoksi bileşikleri;

- Epoksidize soya yağı (EPSO),
- Epoksidize keten tohumu yağı (ELO)
- Epoksidize ayçiçeği yağıdır [84].

Bu bileşik aynı zamanda çift hidroksit anyonik kil katmanlı (LDH) olarak da bilinmektedir. PVC ısı kararlılığını geliştirmek amacıyla ısı kararlı kılıcı olarak kullanıldığı gibi alev geciktirici duman bastırıcı olarak da kullanılmaktadır [9].

Gupta ve ark.2008, yaptıkları çalışmada PVC ısı kararlılığını incelemek amacıyla ısı kararlı kılıcı olarak nano boyutta Ca-Al LDH sentezlemiş ve LDH'ın ısı kararlılığını ve bozunma sonrasında oluşan HCl gelişimini hacimsel ölçüm yoluyla değerlendirmişlerdir. LDH içeren örnekler PVC için daha uzun indüksiyon süreleri sağlamıştır [85].

2.5 PVC Plastisol ve PVC Plastijel

Polimer-plastikleştirici etkileşimini, jelleşme ve füzyonu denetleyen başlıca unsurlar, pastanın viskozitesi, polimerin tane boyutu ve molekül ağırlığı dağılımıdır. Plastisol; PVC, plastikleştirici ve dolgu maddesi, ısı kararlı kılıcı ve pigment gibi katkıların karıştırılması ile elde edilen pasta yapısıdır. 180-200°C'ye kadar ısı işlem gördüğünde plastikleştirici PVC taneciklerinin arasına girer, parçacıkları şişirip füzyonla *plastijel* denilen katı kütleyi oluşturur ve son ürün şeklini alır [12].

Jelleşme ve füzyon sırasında bazı ara adımlar meydana gelmiştir. Sıcaklık ve gerçekleştirilen deney türüne bağlı olarak, bir deney diğerine göre biraz farklı olmuştur. Ancak birçok araştırmacının çalışmalarında beş adım belirlenmiştir. Birinci adımda, jelleşme sürecinin başlangıcında, plastikleştirici molekülleri geri dönüşü olmayan bir şekilde gözenekli PVC yapıya nüfuz eder ve plastikleştirici adsorpsiyonu gerçekleşir.

İkinci adımda, plastikleştirici, yavaş yavaş reçineyi sararak bir indüksiyon süreci oluşturur [60]. Üçüncü adımda, PVC plastikleştiriciyi emmeye başlar. PVC'nin toplam hacmi azaltır ve PVC parçacıkları şişer. Bu difüzyon işlemi düşük aktivasyon enerjisi ile gerçekleşir. Absorplama oranı PVC tanecik yapısına ve plastikleştirici yapısına bağlıdır [45].

Dördüncü aşamada, yüksek aktivasyon enerjisi ile plastikleştirici transferi gerçekleşir. Polar ve hidrojen bağların ayrışmasını içeren bu adım, üçüncü aşamaya paralel olarak meydana gelir.

Plastikleştirici polimer molekülleri arasında kümeler oluşturur. Sıcaklık ve plastikleştirici aktivitesinin artmasıyla birlikte PVC'nin polar ve hidrojen bağları ayrışır, plastikleştirici PVC moleküllerinin arasına nüfuz eder. Bu adım sırasında, PVC parçacıkları yayınır ve karışım erimiş homojen bir madde olarak görülebilir [86].

Dördüncü aşama sonunda tüm plastikleştirici adsorbe olmaz ve polar, hidrojen bağlar tamamen ayrışmaz. Isıtma devam ettikçe polimer ve plastikleştirici kümeleri kaybolur ve homojen bir malzeme oluşur. Beşinci adım düzenli yapıların yıkımını içermektedir [45].

3. PVC BOZUNMASINI BELİRLEMEK İÇİN KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.1. Yapısal Değişimlerinin ve Oksitlenme İndisinin FTIR Spektroskopisi ile Belirlenmesi

Bozunma veya yaşlanma sırasında oksijen polimer içerisine yayınarak serbest radikaller ile reaksiyona girer ve oksidasyona yol açar. Bu proses sonucunda oksitlenmiş yüzey kalınlaşır. Bozunma veya yaşlanma zamanı arttıkça oksidasyon indeksi (OI) değeri artar. OI, FTIR spektrumunda yaklaşık 1720 cm^{-1} deki karbonil bandının (C=O) absorbans değerinin 1363 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} veya 2920 cm^{-1} bandında $-\text{CH}_2-$ referans grubunun absorbans değerine oranlanması ile hesaplanır (Eş.3.1)[87].

$$OI = \frac{A_{C=O}}{A_{ref}} = \frac{A_{[1722\cdot\text{cm}^{-1}]}}{A_{[2920\cdot\text{cm}^{-1}]}} \times 100 \quad (3.1)$$

Zeddani, C. ve ark. 2010, yaptıkları çalışmada ağırlıkça %4.5 Irgastab (17 mok) organo-kalay ısıtılabilir kılıcısı PVC içerisine katılmış gıda benzeri maddelere (hekzan ve etanol) göç çalışması incelenmiştir. FT-IR spektroskopisi göç olgusunu araştırmak ve matematiksel modeller kullanılarak difüzyon katsayıları tahmin etmek için kullanılmıştır. Organo-kalay ısıtılabilir kılıcısının FT-IR spektrumu alındığında C=O grubu (1730 cm^{-1}), CO gerilme titreşimleri ($1540-1380\text{ cm}^{-1}$) de pik vermiştir. C-S grubu $1293-2854\text{ cm}^{-1}$ de pik gösterirken, C-Sn grubu 1184 cm^{-1} de pik göstermiştir. Organo-kalay spektrumu saf PVC spektrumu ve ısıtılabilir kılıcısı katılmış PVC spektrumları karşılaştırıldıklarında PVC'de organo-kalayın 1540 , 1732 , 2854 bandlarında mevcut olduğu görülmüştür [88].

Mona, M. ve ark 2012, yaptıkları çalışmada biyolojik aktif N-benzil-4- (N-maleimido) fenilhidrazid (BMPH) sentezlenmiştir ve yapısı, element analizi ve çeşitli spektral araçları ile teyit edilmiştir. Havada 180°C'de katı PVC için bir ısıl kararlı kılıcı etkinliği incelenmiştir. Aromatik halkalar için gerilme titreşimi kabul edilen 1509 ve 1603 cm^{-1} piki BMPH yapısından dolayı ortaya çıkmıştır. Maleimid yapısı için 830 cm^{-1} özel bir bant, hidrazid yapısı dolayısıyla karbonil gruplarının gerilme titreşim için güçlü bir bant 1650 cm^{-1} 'de, özel bir bant 1714 cm^{-1} maleimid parçasının imit bağları C = O için ve -NH- germe bandı ise 3239 cm^{-1} piki ile gözlenmiştir [89].

Beltrán, M. ve ark 1997, yaptıkları çalışmada PVC içerisine DOP (65 kısım) konularak elde ettikleri filmlerin yapısını FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Reçine spektroskopisinde karakteristik şeritler CI-CI germe titreşimine karşılık gelen 600-700 cm^{-1} bölgesinde görülmüştür. Bu karmaşık bantların polimerin yapısı ve CI-CI atomlarının konumuna bağlı olduğu düşünülmüştür. Bazı durumlarda klor atomunun artışı C-C ve C-H titreşimlerine karşılık gelmiştir. Plastikleştirici DOP ftalat spektrumu 1580 ve 1600 cm^{-1} 'de tipik dublet piki sergilemiştir. Karbonil ve ester grubuna karşılık gelen bantlar, aromatik ve alifatik C-H bağlarına karşılık gelen bantlarla aynı zamanda görülmüştür. Plastisol spektrumu 1427-1435 cm^{-1} olarak iki bant olarak görülebilir. Ancak plastisol spektrumunda reçine katkısı çok belirgin görülmemiştir.

Reçine etkisiyle 600-700 cm^{-1} metilen grupları içeren bölge CI-CI bağlarının farklı titreşimlerini içermektedir. 3100-2800 cm^{-1} ve 1350-1150 cm^{-1} arasında bölgelerde reçine ve plastikleştirici uyumu ve reçine katkısı spektrumu daha belirgindir [90].

3.2 Polien Oluşumunun UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Belirlenmesi

PVC'nin dehidroklorinasyonu sonucu oluşan konjuge çift bağların mol kesirleri ve derişimleri filmlerin UV spektrumları kullanılarak hesaplanmıştır. Oluşan polienlerin çift bağlarının toplam sayısı açığa çıkan HCl moleküllerinin sayısına eşittir.

Isıl işlem sürecinde PVC'nin bozunması sırasında uçucu bileşiklerin buharlaşması dolayısıyla madde kaybı olmaktadır.

HCl'nin uzaklaşması sonucu ısıl işlem görmüş filmlerde polien oluşumundan dolayı UV-görünür bölge spektrumunda konjuge çift bağların maksimum absorbands yaptığı 268-447 nm arasında oluşan çift bağ sayısı oranında güçlü absorpsiyon gözlenir [91].

Bozunarak dehidroklorine olmuş PVC filmlerde n (konjugedienlerin sayısı) değeri UV absorpsiyon değerlerine karşılık gelen molar absorpsiyon katsayıları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Oluşan polienlerin derişimi, C_n (mol/L), 'Eş. 3.2' ile hesaplanır [92].

Çizelge 3.1. Molar absorpsiyon katsayısı H-(-CH=CH-)_n-H [92].

Konjugedienlerin sayısı	En güçlü absorpsiyonun meydana geldiği dalga boyu	Molar absorpsiyon katsayısı
N	λ	ε _λ × 10 ⁻³
3	268	34,6
4	304	72,0
5	334	121,0
6	364	138,0
7	390	174,0
8	410	203,5
9	428	232,0
10	447	261,0

$$Cn = \frac{A}{\epsilon_{\lambda} \cdot b} \quad (3.2)$$

Burada; A λ dalga boyundaki absorbansı, ϵ_{λ} molar absorpsiyon katsayısı, b plastijel filminin kalınlığı (cm), n konjuge çift bağ içeren polienlerin mol kesri ‘Eş.3.3’ ile verilmiştir. C , PVC plastijelde tekrarlanan vinil klorür birimlerinin derişimidir [65].

$$x_n = C_n / C \quad (3.3)$$

Her n değerindeki ($X_{n,i}$) polien dizilerinin mol fraksiyonu ‘Eş.3.4’ kullanılarak belirlenir.

$$x_{n,i} = C_{n,i} / C \quad (3.4)$$

Polien dizilerinin mol fraksiyonları (X_{ps}), ve çift bağ mol fraksiyonları (X_{cdb})’Eş 3.5’ ve ‘Eş.3.6’da verilmiştir.

$$x_{ps} = \sum x_{n,i} \quad (3.5)$$

$$x_{cdb} = \sum(n_i \times x_{n,i}) \quad (3.6)$$

Polien dizilerinin toplam çift bağ mol fraksiyonları sayısı yaklaşık olarak ayrılan HCl moleküllerine eşittir. Termal bozunma reaksiyonu birinci dereceden bir reaksiyondur ve ‘Eş.3.7’ buna göre elde edilir. Birinci dereceden reaksiyonun hız sabiti (k_1) ile zaman (t) ile verilir ve (x_{cdb}) buna göre hesaplanır.

$$-\ln(1 - x_{cdb}) = k_1 \cdot t \quad (3.7)$$

$$x_{cdb} = k_1 \cdot t \quad (3.8)$$

Reaksiyonun hız sabiti k ’dan Arrhenius Denklemi ile polien oluşumu için aktivasyon enerjisi ‘Eş.3.9’ ile hesaplanır. Burada k_0 kinetik Arrhenius sabit, E_A (J/mol) aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK) ve T (K) sıcaklıktır [93].

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3.9)$$

3.3 PVC’nin Isıl Bozunma Sürecinde Renk Değişiminin Sarılık İndeksi ile İzlenmesi

PVC'nin yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında ve ışığa uzun süre maruz kalması durumunda yapısal bozunmaya uğraması sonucunda renk değişimleri gözlenmektedir. Beyaz plastiklerde bunun ilk işareti, sarılık şeklinde ortaya çıkan önemsiz miktardaki renk değişimi bir yapısal bozunmanın işareti şeklinde algılanmıştır.

Daha önceden belirlenmiş bir beyazlığın üzerinde bir sarılığın işaret edilmesi, hatta bu doğrultuda çok az bir renk değişikliğinin olması ciddi bir problemin oluşumu konusunda başlıca etkiyi yaratacaktır [93].

Polien oluşumundan dolayı gözlenen renk değişimi görünür spektroskopik teknikler kullanılarak izlenebilir. Sarılık İndisi (Yellowness index (SI), beyaz renk ile karşılaştırıldığında renk değişiminin bir ölçüsüdür.

Renk L, a ve b değeri olmak üzere üç değişkenden oluşur. Burada L beyaz ve siyah arasında, a kırmızıdan yeşile, b sarıdan maviye lokalizasyonu gösteren değerlerdir. Plastijellerin SI değerleri rengin L, a, b değerleri kullanılarak ‘‘Eş.3.10’’da verildiği gibi hesaplanır [6].

$$SI = \frac{(0.72a+1.79b)100}{L} \quad (3.10)$$

Erdoğdu C.A ve ark. 2009, yaptıkları çalışmada PVC' ye ısıl kararlı kılıcılarının etkisini incelemek amacıyla Çinko borat (ZB) ve çinko fosfat (ZP) ısıl kararlı kılıcılarını kullanmış, 140°C ve 160°C sıcaklıkta indüksiyon ve kararlılıklarını araştırmıştır. ZP ve ZB miktarlarının farklı sıcaklık ve farklı sürelerde sarılık indeksleri hesaplanmıştır. Sarılık indeksinin yüksek olması örneklerin daha sarı bir renge sahip olduğunu göstermektedir. 90 dakika boyunca 140°C 'de yüzde 0,68 ağırlık içeren ZB ve ZP ısıl kararlı kılıcılarını düşük SI değerine sahip olmuştur. Bu örnek 160°C' ye ısıtıldığında filmler aşırı derecede tahrip olmuştur ve rengi kahverengiye dönmüştür. Bu rengin iyileştirilmesi sağlanmak için ZP % 1,29 (ağırlıkça) ve ZP % 0,27 (ağırlıkça) bileşimi konulmuştur ve 160°C sıcaklıkta -3.7 SI elde edilmiştir. 140°C 'de çinko fosfat ilavesi (ZP) SI değerini azaltmıştır. PVC plastisol'e çinko borat ilavesi (ZB) SI değerini arttırmış ve 160°C 'de koyu kahverengi renk elde edilmesini sağlamıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda polien dizilerinin oluşumu nedeniyle PVC plastisol'ün SI değeri artmıştır [94].

3.4 Plastikleştirici Göçünün Belirlenmesi için Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Plastikleştiricilerin yayınlıkları göç sürecinde önemli bir parametredir. Plastikleştirici göçü incelenirken, yayınmanın Fick Yasası'na uyduğu belirtilmektedir. Polimer filmleri için "Eş.3.11'de verilen yayınma denkleminde yararlanılır. Bu eşitlikte D_e etkin yayınlık, C plastikleştirici derişimi, t zaman, x tabaka kalınlığı olarak alınır. "Eş.3.11'in kısa zaman çözümü "Eş.3.12" ile, yayınlığın hesaplanması ise "Eş.3.13" ile verilmiştir. "Eş 3.13'de, polimerik filmde yayınan moleküllerin yayınlığı, D , M_t/M_∞ 'a karşı $t^{0.5}$ grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanır. Buradaki M_t , t zamanında ve M_∞ da, t_∞ zamanlarında l kalınlığındaki filmde yayınan kütle miktarlarını göstermektedir [95].

$$J = -D_e \frac{dc}{dz} \quad (3.11)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left(\frac{4}{l}\right) * \left(\frac{D_e t}{\pi}\right)^{0.5} \quad (3.12)$$

$$D_e = \pi * \left(\frac{l\theta}{4}\right)^2 \quad (3.13)$$

Balköse ve ark. 2005, yaptıkları çalışmada orgonokalay bileşiklerinin PVC'nin ısı kararlılığına etkisini incelemek amacıyla ısı kararlı kılıcı olarak LSN 117 (dioktil kalay biisoaktilyoglikat), plastikleştirici olarak DOP kullanmışlardır. Filmler hazırlanırken 100 kısım PVC, 60 kısım DOP kullanılarak plastikleştirici ile 2 kısım ısı kararlı kılıcı LSN 117 kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin IR kızılötesi spektroskopisi ile yapısı ve TGA ısı gravimetrik analizi ile ısı davranışı incelenmiştir. IR absorpsiyon değerlerinin yoğunluk azalışı difüzyon oranı ile kontrol edilmiştir [96].

Filmlerin aşağıdaki Difüzyon katsayıları "Eş.3.17"e göre hesaplanmıştır. IR absorpsiyon değerleri A_0 , A_t , A_∞ değerlerine göre denklemde düzenlenmiş "Eş.3.14" elde edilmiştir

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = [(A_0 - A_t) - (A_0 - A_\infty)] \quad (3.14)$$

Tüzüm Demir ve Ulutan 2013, yaptıkları çalışmada farklı plastikleştiricilerin P-PVC filmlerinden havaya göç etme davranışını incelemişler. Bunun için ftalat ve ftalat içermeyen yeni nesil plastikleştiricilerden hazırladıkları filmleri 4 farklı sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutmuşlar, ısıtılma işlemi sonrasında plastikleştiricilerin filmlerden havaya difüzyonunu incelemişler, difüzyon katsayısı ve aktivasyon enerjilerini bulmuşlardır [95].

3.5 Bozunma Kinetiğinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile Belirlenmesi

Polimerlerin bozunma reaksiyonlarının çalışmalarında en çok kullanılan teknik TGA tekniğidir. Bu çalışmada ısıtılma sürecinde inert atmosfer altında PVC'nin dehidroklorinasyon hızı ve sıcaklık arasında ilişkiyi belirlemek için bu yöntem kullanılmıştır. Test örneklerinin ısıtılma veya soğutulma durumlarında aynı grafiğin Y ekseninde çizilen DTA ve TGA eğrilerinden DTA'nın pik noktası işaretlenir ve TGA'nın ağırlık kaybı/artışı karşılaştırılabilir. TGA kimyasal reaksiyonlar sonrası malzemedeki ağırlık kaybının ölçülmesidir.

Hangi sıcaklık değerinde bozunmanın başladığı belirlenebilmektedir. PVC örneğindeki zamanla ağırlık kaybından madde kaybolma hızı hesaplanabilir [14].

TGA analizi sonucu elde edilen TGA eğrilerinden belli sıcaklık ve sürelerde malzemedeki görünen ağırlık kayıpları belirlenebilir. Bu toplam ağırlık kaybı plastikleştiricinin yüzeyden difüzyonu ve termal bozunma sonrası ayrılan HCl miktarına eşittir.

Yüzeyden buharlaşan plastikleştirici miktarını bulmak için işlem sıcaklığında plastikleştiricinin film yüzeyinden difüzyon katsayısı sabit olarak kabul edilmiştir. Yüzeyden difüzyonlanan plastikleştirici miktarı 'Eş.3.12' ile belirlenebilir veya literatürde sıvı DOP plastikleştiricisine ait TGA verilerinden yararlanılarak bulunabilir. Ayrılan HCl dönüşümünü (X_{HCl}) bulmak için 'Eş.3.15' den yararlanılır.

$$X_{HCl} = (M_T - M_t)/M_{HCl} \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte;

M_T : TGA eğrisinden hesaplanan toplam ağırlık kaybıdır. Plastikleştiricinin yüzeyden difüzyonu ve termal bozunma sonrası ayrılan HCl miktarına eşittir.

M_t : Yüzeyden difüzlenen plastikleştirici miktarı Eşitlik 12 ile belirlenebilir veya literatürde sıvı DOP plastikleştiricisine ait TGA verilerinden yararlanılarak bulunabilir.

M_{HCl} : Filmlerin içerdiği toplam HCl miktarı, formülasyondan bulunmuştur.

Ayrılan HCl sıcaklığa bağlı dönüşüm hızı "Eş.3.16" ile verilmiştir.

$$\frac{dX_{HCl}}{dT} = \frac{k}{\beta} (1 - X_{HCl})^n \quad (3.16)$$

Bu eşitlikte; k (zaman⁻¹): reaksiyon hız sabiti(Arrhenius Eşitliği, Eş.3.17), B : Isıtma hızı (dT/dt), n : reaksiyon derecesi. Reaksiyonun birinci merteye kinetiğe uyduğu belirtilmiştir [96].

Arrhenius eşitliğine göre;

$$k = k_0 \times e^{-E_A/R \times T} \quad (3.17)$$

Bu eşitlikte; k_0 : preexponensial faktör, E_A (J/mol): aktivasyon enerjisi, R : Universal gaz sabiti (8.314 J/mol K), ve T (K): sıcaklıktır.

Bu denklemlerin çözümünden Eş.3.18 elde edilmiştir.

$$\ln \frac{dX_{HCl}/dt}{(1-X_{HCl})} = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (3.18)$$

Eşitlik 18'den $\ln((dX_{HCl}/dt)/(1-X_{HCl}))-1/T$ grafiğinin eğiminden E_A , aktivasyon enerjisi ve doğrunun y eksenini kestiği noktadan k_0 , preexponensial faktör bulunarak filmlerden ısı işlemler sürecinde ayrılan HCl dönüşüm hız sabiti (**Eş.3.17**) ve hızı bulunur [95].

Egbuchunam T.ve ark.2007, yaptıkları çalışmada kauçuk tohumu yağı çinko sabunu (RSO) ve epoksilenmiş kauçuk tohumu yağı (ERSO) PVC ısı kararlı kılıcısı olarak kullanılmış ve termal davranışları incelenmiştir. RSO çinko sabunundan çökelme tepkimeleri ile Zn^{-1} ve Zn^{-2} elde edilmiştir. Zn^{-2} için 130-160°C sıcaklıkta TGA analizi sonucu %3 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Sabunlar 200°C 'ye kadar kararlı yapısını korumuştur ve %5 ağırlık kaybı göstermiştir. 600°C 'de kalan toplam ağırlıkları; Zn^{-1} için %50, Zn^{-2} için %67 olmuştur. ERSO 200°C'e kadar %1 ağırlık kaybı gösterirken 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda %30 ağırlık kaybı göstermiştir. 600°C'de ise kalan toplam ağırlığı %38,7 olmuştur [97].

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzeme

4.1.1 Malzemelerin bileşimi

Reçine olarak emülsiyon tipi PVC plastikleştirici olarak DOTP, ısıl kararlı kılıcı olarak bazı metal tuzları ve bunların karışımları (Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Mg-Zn, Mg-Zn, K-ZnStearatlar), maleimidler, tioller, inorganik kararlı kılıcı olarak hidrotalsit kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

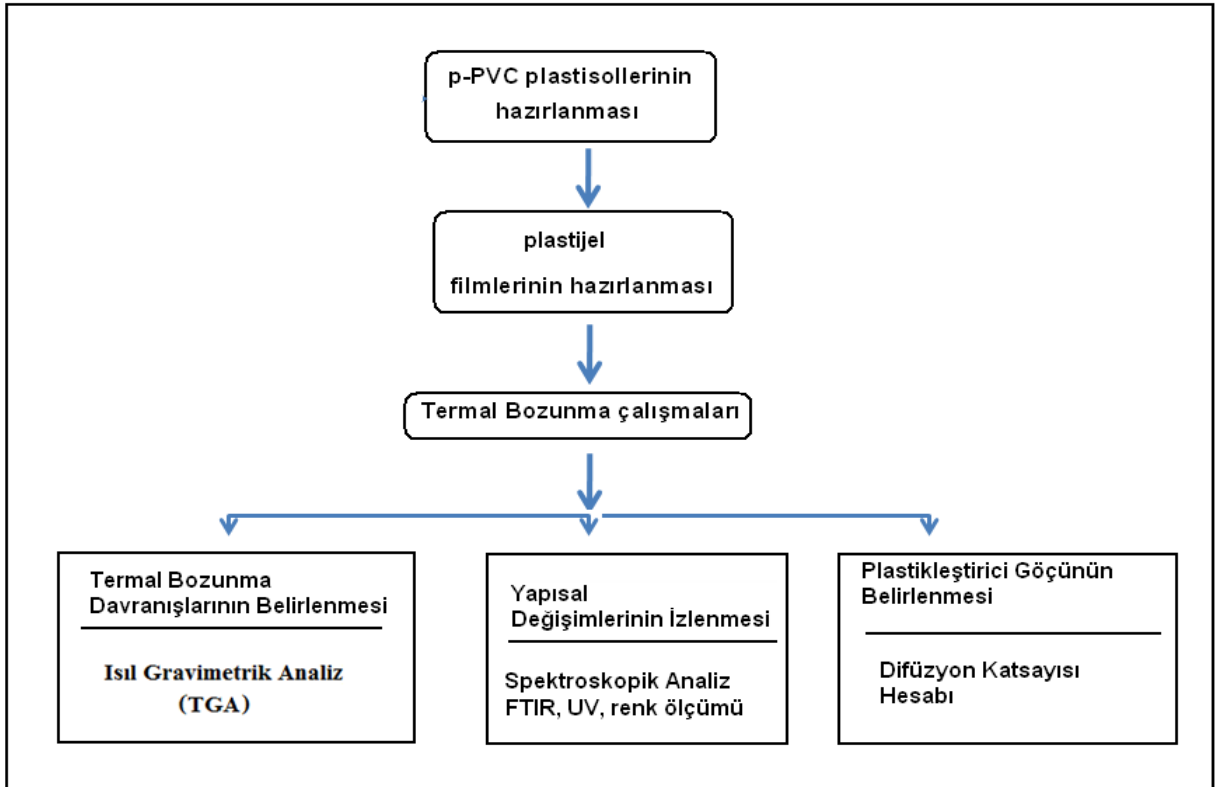
Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasallar

Kimyasal isim	Kimyasal Formülü
Poli vinil klorür	Emülsiyon, (Petkim)<63µmK# 71-75 Mw (97300-110643)g/mol
Dioktil tereftalat, DOTP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Kalsiyum stearat, CaSt ₂	C ₃₆ H ₇₀ O ₄ Ca
Çinko Stearat, ZnSt ₂	C ₃₆ H ₇₀ O ₄ Zn
Baryum Stearat, BaSt ₂	Ba(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂
Magnezyum Stearat, MgSt ₂	Mg(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂
Potasyum Stearat, KSt ₂	C ₁₈ H ₃₅ KO ₂
Maleimid, MI	H ₂ C ₂ (CO) ₂ NH
Trinonilfenilfosfit, TNFF	C ₄₅ H ₆₉ O ₃ P
Hidrotalsit, HT	[Mg ₆ A ₁₂ (OH) ₁₆][(CO ₃).4H ₂ O
Epoksizde Soya Yağı, EPSO	C ₅₇ H ₁₀₆ O ₁₀

4.2 Yöntem

Belirtilen formülasyondan P-PVC plastisolleri elde edilmiştir. Deneysel yöntem için organizasyon şeması Şekil 4.1’de gösterilmiş ve aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

- i) Farklı ısıl kararlı kılıcılar kullanılarak plastikleştirilmiş PVC plastisollerinin formülasyona göre hazırlanması
- ii) Hazırlanan plastisollerin jelleştirilmesi ile P-PVC filmlerinin hazırlanması,
- iii) Isıl Bozunma çalışmalarının yapılması
- iv) Yapısal değişimlerin ve bozunma davranışının izlenmesi için gereken test ve analizlerin yapılması.



Şekil 4.1. Deneysel yöntem için organizasyon şeması

4.2.1. PVC plastisol üretimi

Plastisol hazırlamak için reçine olarak ağırlıkça 100 kısım PVC, plastikleştirici olarak 60 kısım DOTP, 5 kısım EPSO ve ısıl kararlı kılıcı olarak 3 kısım metal tuzları ve bunların karışımları (Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Mg-Zn, Mg-Zn, K-ZnStearatlar), maleimidler, tioller, inorganik kararlı kılıcı olarak hidrotalsit kullanılmıştır. Bunun için önce toz bileşenler mixer yardımıyla 2 dakika karıştırılmış ve sonra sıvı bileşenler ilave edilerek 5 dk. daha karıştırılarak hamur kıvamına (plastisol) gelmesi sağlanmıştır.

4.2.2. P-PVC plastijel üretimi

Sheen marka bir film aplikatörü yardımı ile Resim 4.1'deki gibidir. Bir cam plaka üzerine $150\mu\text{m}$ kalınlığında filmler çekilmiştir. Daha sonra kürlenme sıcaklığına 160°C 'ye ayarlanmış etüvde 15 dakika jelleştirilmiştir. Filmler hazırlanırken önemli olan nokta plastisolün homojen bir şekilde cam plaka üzerine yayılmasıdır. Isıtılan filmler oda sıcaklığında cam tabaka üzerinden soyulup çıkartılmıştır. Böylece P-PVC filmler üretilmiştir. Hazırlanan P-PVC filmler 5 eşit parçalara ayrılıp farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmak üzere saat camlarına yerleştirilmiştir.



Resim 4.1. P-PVC plastijel üretimi

P-PVC filmlerinin içerdiği ısıl kararlı kılıcılar ve filmlerin kodları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Plastisollerin içerdiği ısıl kararlı kılıcı türleri

Örnek Kodu	Isıl Kararlı Kılıcı
CZ /P-P	Kalsiyum Çinko Stearate Ca-ZnSt ₂ /P-VC
BZ/P-P	Baryum Çinko Stearate Ba-Zn St ₂ /P-VC
CMZ/P-P	Kalsiyum Magnezyum Çinko Stearate Ca-Mg-Zn St ₂ /P-VC
MZ/P-P	Magnezyum Çinko Stearate Mg-Zn St ₂ /P-VC
KZ/P-P	Potasyum Çinko Stearate K-Zn St ₂ /P-VC
MI /P-P	Maleimid MI /P-VC
TNFF /P-P	Trinonilfenilfosfit Tnff /P-VC
HT/P-P	Hidrotalsit HT/P-VC

4.3 Analiz Yöntemleri

4.3.1 Yapısal değişimlerinin ve oksitlenme indisinin (OI) FTIR spektroskopisi ile belirlenmesi

P-PVC filmlerin ısıl işlem sonrası yapısal değişimleri ve oksitlenme indeksleri Perkin Elmer (Spectra 100) FTIR spektrometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

4.3.2 Polien oluşumunun UV-görünür bölge spektroskopisi ile belirlenmesi

HCl'nin uzaklaşması sonucu ısıtılmış filmlerin UV-görünür bölge spektrumunda konjuge çift bağların maksimum absorpsiyon yaptığı 268-447 nm arasında polien oluşumu Perkin Elmer Lambda 45 UV Spektrofotometre cihazı kullanılarak gözlemlenmiştir.

4.3.3 PVC'nin ısıtılma sürecinde renk değişiminin sarılık indeksi ile izlenmesi

P-PVC filmlerin bozunmasının renk değişimiyle tespit edilmesi ve filmlerin sarılık indeksleri B&W Tek Glacier X Model Renk Spektrofotometre cihazı kullanılarak gözlemlenmiştir.

4.3.4 Plastikleştirici göçünün belirlenmesi için difüzyon katsayısının hesaplanması

100°C ve 150°C'de P-PVC filmler hava sirkülasyonlu etüvde (Binder) 420 dakikaya varan ısıtılma sürelerine tabi tutulmuş ve örneklerdeki ağırlık azalmaları dijital tartıda (Denver Instrument; SI:234, max:230 g, d:0,1 mg) izlenmiştir.

4.3.5 Bozunma kinetiğinin TGA ile belirlenmesi

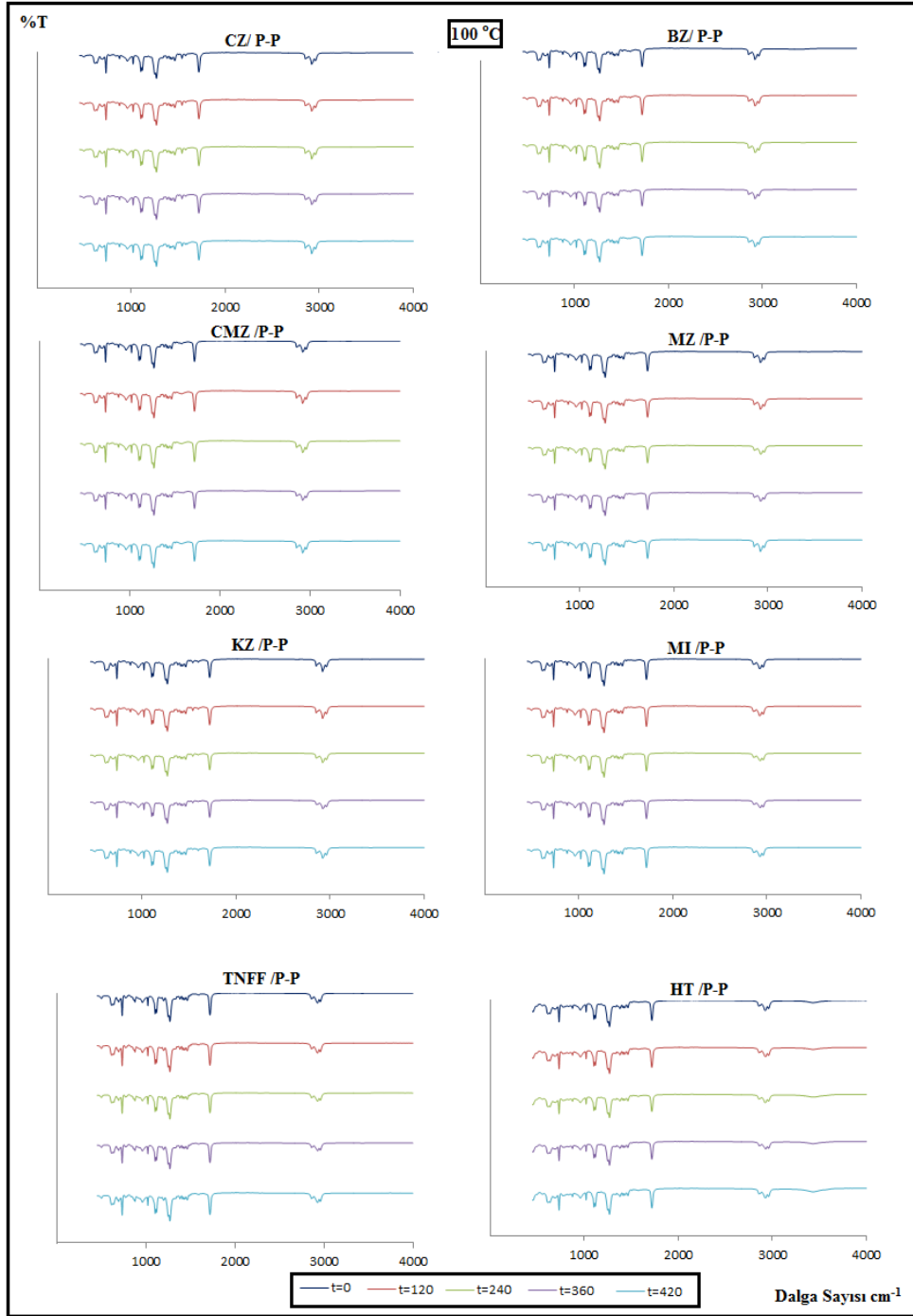
Polimerin hangi sıcaklık değerinde bozunmaya başladığının belirlenmesi ve ağırlık kaybının ölçülmesi için Hitachi 7000 Simultaneous DTA-TG Aparatus model termal analiz cihazı kullanılmıştır.

5. SONUÇLAR

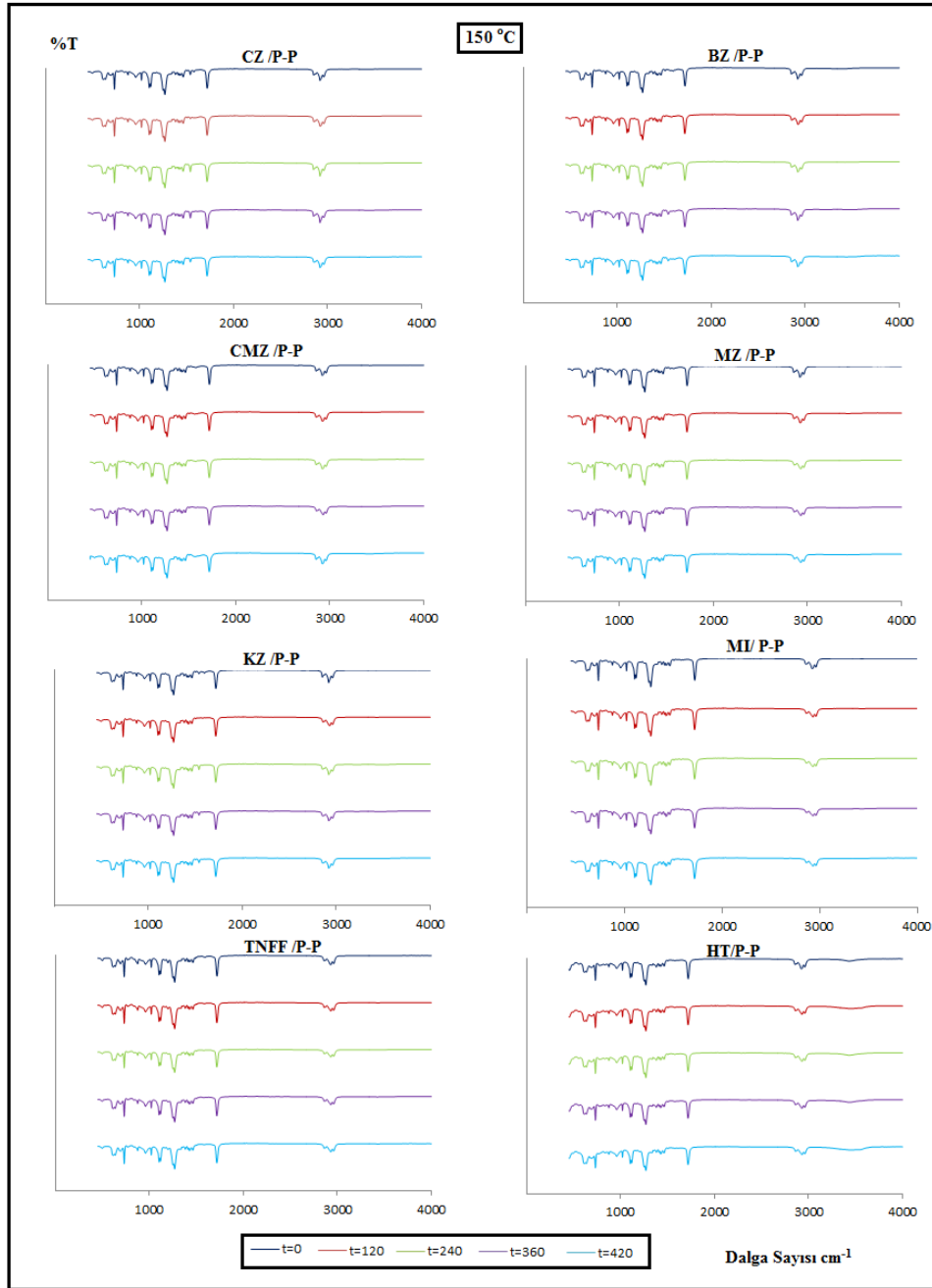
5.1. Yapısal Değişimlerinin ve Oksitlenme İndisinin FTIR Spektroskopisi ile Belirlenmesi

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de ısıl işlem görmemiş ve 100 ve 150°C sıcaklıkta, 420 dakikaya varan sürelerle ısıl işlem görmüş P-PVC filmlerin FTIR spektrumları verilmiştir. Bozunma sürecinde polimer içine oksijen difüzyonunda ve serbest radikal oluşumu ile malzeme oksitlenmektedir. Bu da FTIR spektroskopisi ile OI değerlerindeki artıştan gözlenmektedir.

Sıcaklık, OI değerlerini önemli ölçüde etkilememiştir. OI değerlerinin genel olarak aynı sıcaklık için ısıl işlem süreci ile az da olsa arttığı söylenebilir. Ancak OI değerlerinin sıcaklıkla belirgin bir şekilde artması beklenirken gözlenen azalma 1720 cm⁻¹ pikinin bozunma ürünü olan karbonil miktarı ile artması ve aynı zamanda plastikleştiricinin azalmasından kaynaklı ester pikinin de aynı band üzerinde pik vermesi dolayısıyla azalması ile açıklanabilir. Dolayısı ile ester kaybı ve karbonil oluşumunun aynı pik üzerinde gözlenmesi OI’nin sıcaklıkla değişimini açıklamayı zor kılmaktadır.



Şekil 5.1. 100°C Sıcaklıkta P-PVC filmlerin IR spektrumu



Şekil 5.2. 150°C Sıcaklıkta P-PVC filmlerin IR spektrumu

P-PVC filmlerinin OI değerlerinin zamana karşı değişim grafikleri 100 ve 150°C sıcaklık değerler için sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmiştir. Bozunma zamanı ve sıcaklık OI değerlerinde çok fazla değişime yol açmamıştır.

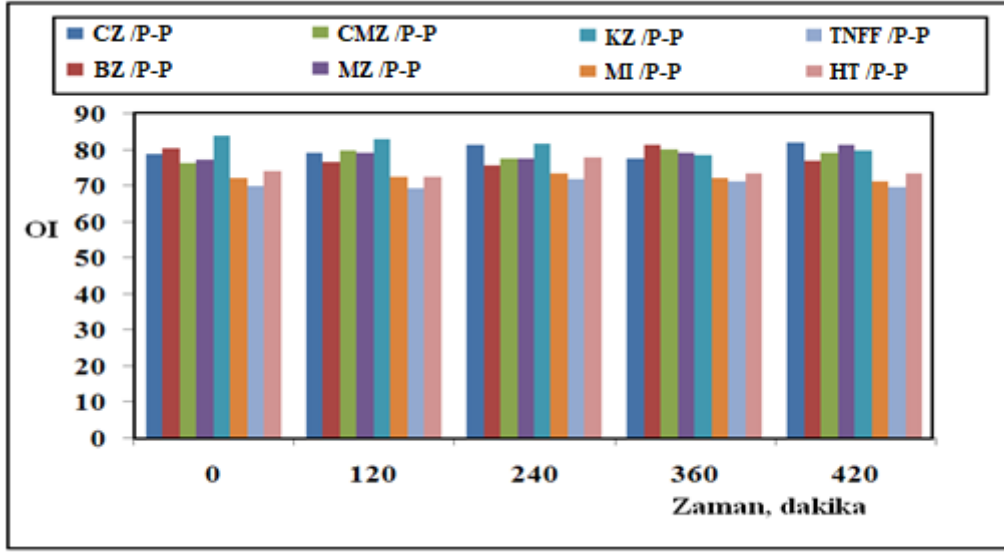
P-PVC filmlerin 1720 cm⁻¹ karbonil bandı (C=O) absorbans değerleri ve 2920 cm⁻¹ referans grubunun absorbans değerlerinin oranları ve Eşitlik 1 ile hesaplanan OI değerleri 100 ve 150°C sıcaklık değerleri için sırasıyla Çizelge 5.1-Çizelge 5.2’de verilmiştir

Çizelge 5.1. 100°C ’de Malzemelerin OI değerleri

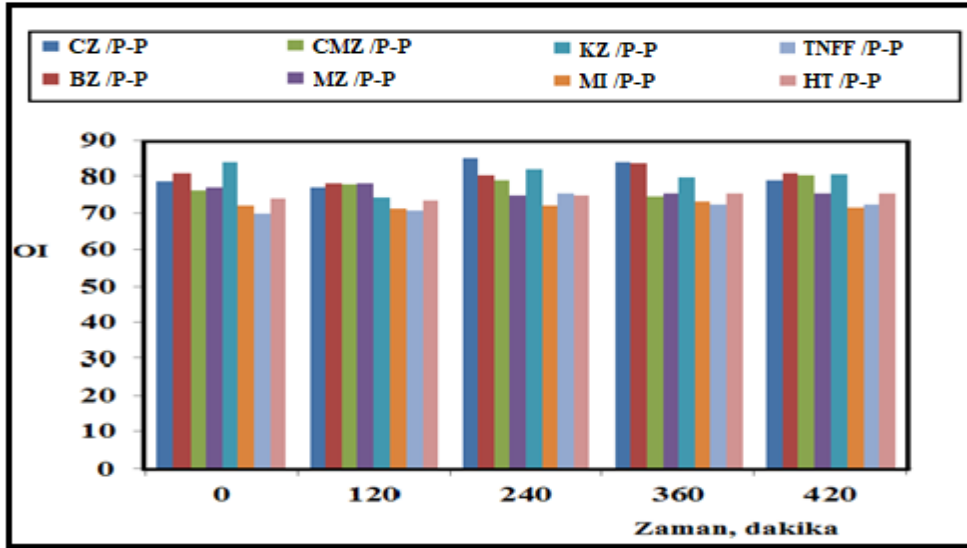
Zaman, dakika	0	120	240	360	420
Film Kodları	OI				
CZ /P-P	78,85	79,08	81,44	77,50	82,06
BZ/P-P	80,60	76,70	75,76	81,34	76,85
CMZ/P-P	76,47	80,01	77,55	80,25	79,18
MZ/P-P	77,17	79,07	77,76	79,11	81,42
KZ/P-P	83,91	82,93	81,72	78,53	79,76
MI /P-P	72,24	72,59	73,40	72,29	71,29
TNFF /P-P	70,06	69,39	71,92	71,23	69,77
HT/P-P	74,19	72,71	78,04	73,41	73,44

Çizelge 5.2. 150°C 'de Malzemelerin OI değerleri

Zaman, dakika	0	120	240	360	420
Film Kodları	OI				
CZ /P-P	78,85	77,27	85,01	83,85	79,21
BZ/P-P	80,60	78,38	80,07	83,49	80,55
CMZ/P-P	76,47	78,21	79,29	74,66	80,24
MZ/P-P	77,17	78,49	75,14	75,68	75,71
KZ/P-P	83,91	74,56	81,79	79,59	80,31
MI /P-P	72,24	71,24	72,14	73,24	71,70
TNFF /P-P	70,06	70,73	75,66	72,54	72,35
HT/P-P	74,19	73,71	74,98	75,47	75,68



Şekil 5.3. 100°C’de P-PVC filmlerinin ısıtılma sürecinde OI değerleri



Şekil 5.4. 150°C’de P-PVC filmlerinin ısıtılma sürecinde OI değerleri

Genel olarak OI değerlerindeki en yüksek değerler CZ/P-P ve KZ/P-P içeren filmlerde gözlenmiştir. En düşük değerler TNFF ve MI içeren filmlerde gözlenmiştir.

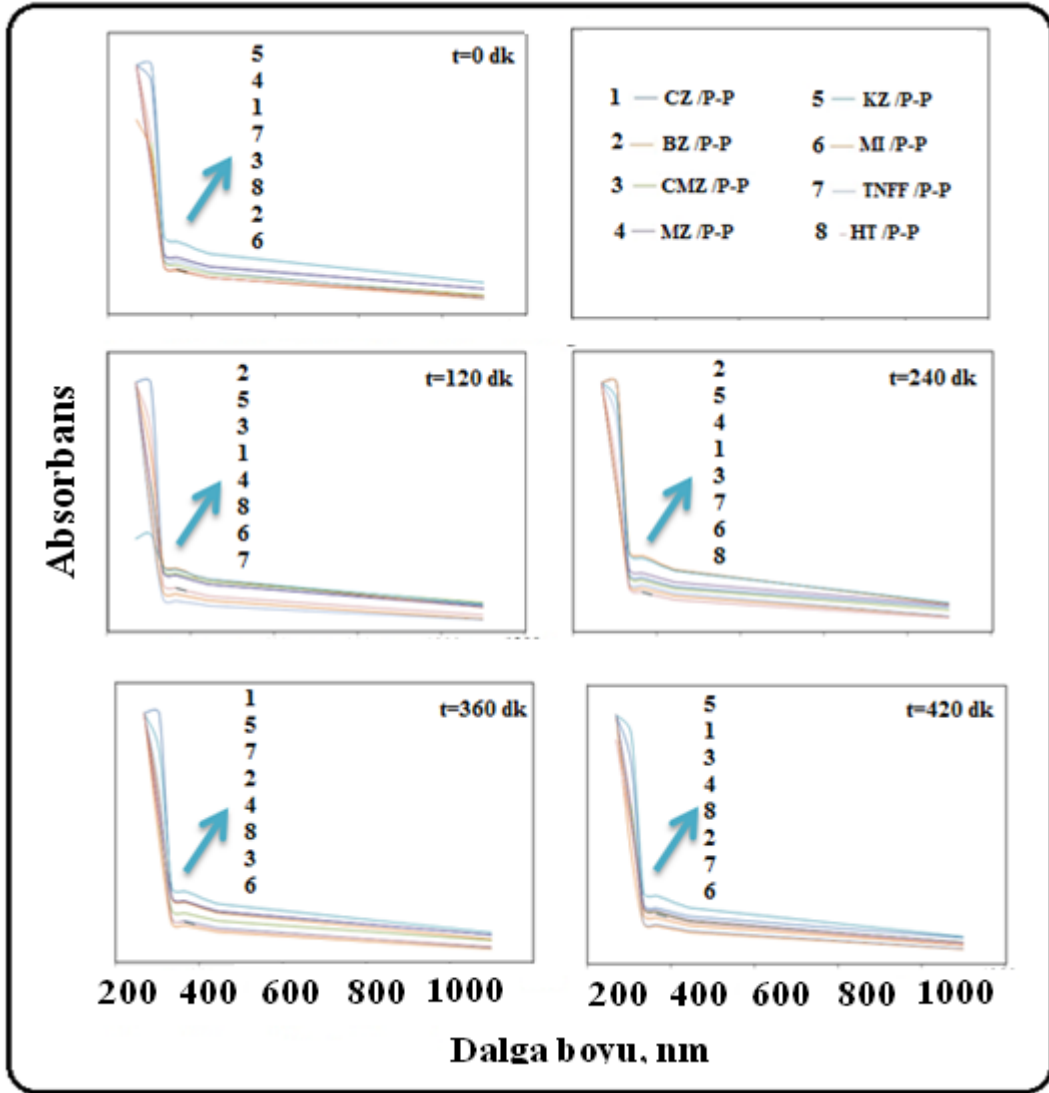
100°C 'de CZ/P-P 150°C 'de CMZ/P-P içeren filmlerde zamanın artmasıyla birlikte, OI değerlerinde genel olarak artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın ve zamanın artması ile birlikte OI değerlerinde en yüksek artış gözlenen film BZ/P-P olmuştur.

Folarin O. M. ve ark 2012, yaptıkları çalışmada PVC'nin termal bozunma kinetiği 170-190°C sıcaklık aralığında Ximenia americana tohum yağı (XSO) Pb, Cd, Br, Ca, Zn sabunları varlığında araştırılmıştır. FTIR spektrumları incelendiğinde karboksilatların PVC ile etkileşimi nedeniyle 1540-1577 cm⁻¹'de ve allilik klor atomunun metal karboksilatlar ile yer değiştirmesi sonucu C=O çift bağları oluşturması nedeniyle 1723-1728 cm⁻¹'de pik verdiği gözlemlenmiştir [70].

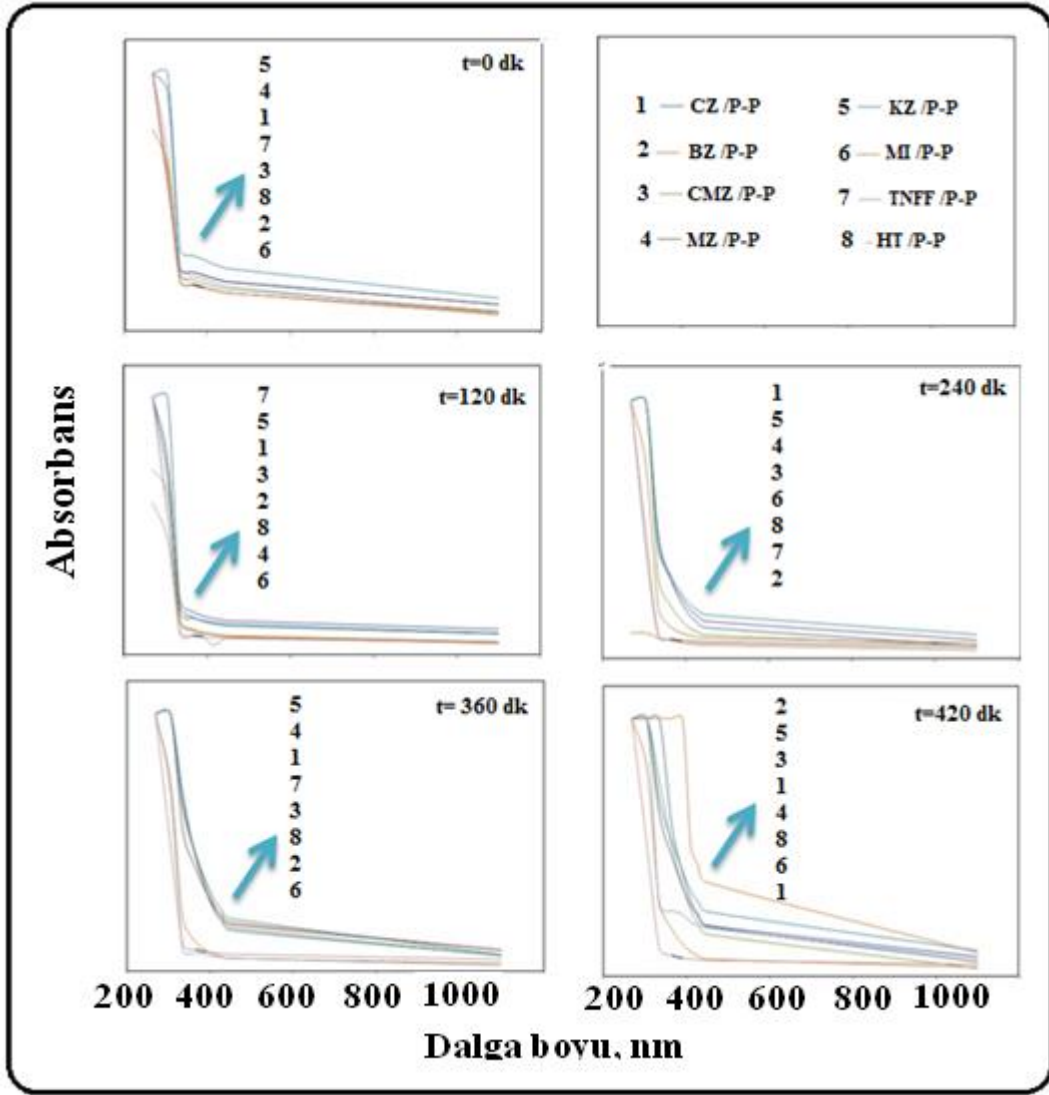
Labuschagne F.J.W.J. ve ark 2015, yaptıkları çalışmada PVC'nin termal bozunma kinetiğini, Katmanlı çift hidroksit LDH ve metal tuzlarını ısı kararlı kılıcı olarak kullanarak incelemiştir. FTIR spektrumlarının CaAl-LDH, MgZnAl-LDH, MgCuAl-LDH ve MgFeAl-LDH için benzer olduğunu ve 2993-2961 cm⁻¹ arasında gözlemlenen iki pikin stearik asit kaplamasından oluşabileceğini, 3470 cm⁻¹ pikinin OH gerilme titreşimlerine bağlı olabileceği sonucuna varmışlardır [99].

5.2 Polien Oluşumunun UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Belirlenmesi

Poliolenler UV bölgede geçirgendir. Bozunma sonrası renk değişimine bağlı olarak UV bölgede absorpsiyon verirler. Isıl işlem sürecinde PVC'nin dehidroklorinasyonu ile açığa çıkan HCl ve sonrasında oluşan konjuge çift bağlar UV spektrumunda 268-447 nm dalga boyu aralığında maksimum absorpsiyon verirler. 268 and 447 nm dalga boyu arasında (268, 304, 334, 364, 390, 410, 428, and, 447 nm) 3-10 arasında konjuge polien oluşur. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da 100 ve 150°C sıcaklık değerleri için zamana karşı polimer filmlerin UV spektrumları verilmiştir. Sıcaklık ve zamanın artışına bağlı olarak filmlerde üçlü konjuge bağların oluşumu daha net gözlemlenmiştir. 150°C sıcaklık, 420 dakika'da en yüksek konjuge bağ oluşumu BZ/P-P filmi için gözlemlenmiştir.



Şekil 5.5. P-PVC filmlerin 100°C’de ısıl işlem sürecinde UV spektrumları



Şekil 5.6. P-PVC filmlerin 150°C’de ısıl işlem sürecinde UV spektrumları

UV spektrumlarında 268-447 nm dalga boyu arasında polienlerin oluşumuna bağlı olarak eğimde artış görülmektedir. Polien oluşumuna bağlı absorbans (A) değerlerinin 1100-nm referans absorbans (A_{1100}) değerlerine oranlanması ile ısıl işlem ile değişen film kalınlıkları normalize edilmiştir [98]. Çizelge 5.3’de 100°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranları gösterilmiştir. Çizelge 5.4’de 150°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranları gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
CZ /P-P	0	10	9	2	2	2	2	2	2	31
	120	9	9	2	2	2	2	2	2	30
	240	10	10	2	2	2	2	2	2	32
	360	9	9	2	2	2	2	2	2	30
	420	9	8	2	2	2	2	2	2	29

Çizelge 5.4. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
CZ /P-P	120	12	12	2	2	2	2	1	1	35
	240	20	20	10	6	4	3	3	2	68
	360	16	16	11	7	5	4	3	3	66
	420	18	18	18	10	7	5	4	3	84

Çizelge 5.5’de 100°C’de BZ/P-P için A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.6’da 150°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.5. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası BZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\frac{\sum A_\lambda}{A_{1100}}$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447		
t, min	A_λ/A_{1100}									
BZ /P-P	0	13	8	3	2	2	2	2	2	34
	120	10	7	3	3	2	2	2	2	31
	240	9	9	3	3	3	2	2	2	33
	360	11	7	3	3	2	2	2	2	32
	420	13	8	3	2	2	2	2	2	34

Çizelge 5.6. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası BZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\frac{\sum A_\lambda}{A_{1100}}$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447		
t, min	A_λ/A_{1100}									
BZ /P-P	120	23	17	3	2	2	2	2	2	53
	240	3	3	2	2	2	2	2	2	17
	360	12	12	8	5	4	3	3	2	49
	420	11	11	11	11	11	5	5	4	68

Çizelge 5.7’de 100°C’de CMZ /P-P için A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir. Çizelge 5.8’da 150°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.7. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CMZ/P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
CMZ /P-P	0	13	9	3	3	2	2	2	2	36
	120	9	5	2	2	2	2	2	2	25
	240	11	7	2	2	2	2	2	2	31
	360	11	6	2	2	2	2	2	2	29
	420	11	7	3	2	2	2	2	2	31

Çizelge 5.8. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası CMZ/P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
CMZ /P-P	120	14	13	2	2	2	2	2	1	38
	240	20	20	6	4	3	2	2	2	59
	360	16	16	10	7	5	4	3	3	65
	420	32	32	24	16	11	8	7	5	134

Çizelge 5.9'da 100°C'de için MZ /P-P A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.10'da 150°C'de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir

Çizelge 5.9. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
MZ/P-P	0	10	5	2	2	2	2	2	2	27
	120	10	6	2	2	2	2	2	2	28
	240	9	5	2	2	2	2	2	2	26
	360	9	5	2	2	2	2	2	2	26
	420	11	7	3	2	2	2	2	2	31

Çizelge 5.10. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
MZ/P-P	120	10	7	2	2	2	1	1	1	26
	240	14	14	6	4	3	3	2	2	48
	360	12	12	7	5	4	3	3	2	48
	420	13	13	8	6	5	4	3	3	54

Çizelge 5.11’de 100°C’de için KZ /P-PA değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir. Çizelge 5.12’de 150°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.11. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası KZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
KZ /P-P	0	8	8	2	2	2	2	2	2	28
	120	3	4	2	2	2	2	2	2	19
	240	9	8	3	3	2	2	2	2	31
	360	8	7	2	2	2	2	2	2	27
	420	9	8	3	2	2	2	2	2	30

Çizelge 5.12. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası KZ /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
KZ /P-P	120	12	9	2	2	2	2	1	1	30
	240	11	11	5	3	3	2	2	2	38
	360	15	15	10	7	5	4	4	3	64
	420	10	10	7	5	4	3	3	3	45

Çizelge 5.13'de 100°C'de için MI /P-P A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir. Çizelge 5.14'de 150°C'de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.13. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MI /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

	N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$
	λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}
	t, min		A_λ/A_{1100}							
MI /P-P	0	12	10	3	3	3	3	3	2	39
	120	19	9	3	3	3	3	3	2	45
	240	16	9	3	3	3	2	2	2	40
	360	18	9	3	3	3	2	2	2	42
	420	16	7	3	3	2	2	2	2	37

Çizelge 5.14. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası MI /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

	N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$
	λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}
	t, min		A_λ/A_{1100}							
MI /P-P	120	20	11	3	2	2	2	1	1	41
	240	16	12	3	2	2	1	1	1	39
	360	32	23	6	4	3	2	2	2	74
	420	29	23	8	5	4	3	2	2	76

Çizelge 5.15’de 100°C’de için TNFF /P-P A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir. Çizelge 5.16’de 150°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.15. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası TNFF /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

	N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\frac{\sum A_\lambda}{A_{1100}}$
	λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	
	t, min	A_λ/A_{1100}								
TNFF /P-P	0	15	15	3	3	3	3	3	3	48
	120	20	9	3	3	2	2	2	2	43
	240	16	13	3	3	3	3	2	2	45
	360	17	12	3	3	3	3	2	2	45
	420	16	10	3	3	2	2	2	2	40

Çizelge 5.16. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası TNFF /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

	N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\frac{\sum A_\lambda}{A_{1100}}$
	λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	
	t, min	A_λ/A_{1100}								
TNFF /P-P	120	21	12	2	2	1	1	1	1	41
	240	19	8	2	1	1	1	1	1	36
	360	43	30	4	3	3	3	2	2	90
	420	15	15	4	4	4	3	3	3	50

Çizelge 5.17’de 100°C’de için HT /P-P A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir. Çizelge 5.18’de 150°C’de A değerlerinin A_{1100} değerlerine oranı gösterilmiştir.

Çizelge 5.17. Isıl işlem öncesi ve 100°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası HT /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
HT /P-P	0	14	8	3	3	2	2	2	2	36
	120	15	12	3	3	2	2	2	2	41
	240	18	12	3	3	3	2	2	2	45
	360	16	9	3	3	2	2	2	2	39
	420	11	7	3	3	2	2	2	2	32

Çizelge 5.18. 150°C sıcaklıkta ısıl işlem sonrası HT /P-P içeren P-PVC film için A_λ/A_{1100} değerleri

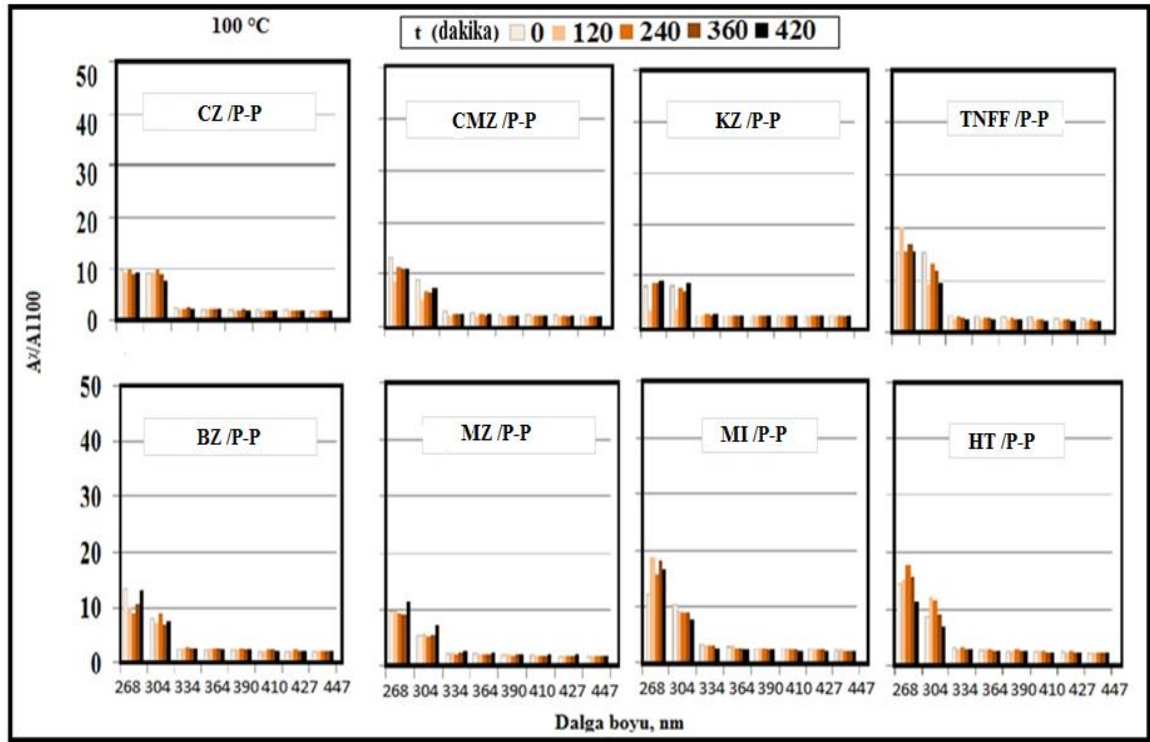
N	3	4	5	6	7	8	9	10	$\sum A_\lambda$	
λ, nm	268	304	334	364	390	410	428	447	A_{1100}	
t, min	A_λ/A_{1100}									
HT /P-P	120	13	10	2	2	2	1	1	1	30
	240	23	11	2	2	2	2	1	1	44
	360	22	11	2	2	2	2	1	1	42
	420	21	11	2	2	2	1	1	1	42

Tüm P-PVC filmlerin 268 nm'de parçalanmasıyla üçlü ve dörtdü konjuge C=C bağları oluşmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte absorbans değerlerinde yaşanan artış en fazla CMZ /P-P filminde görülmektedir. Artan absorbans değerinin bozunma sonrası oluşan çift bağların sayısı ile ilişkili olduğu için en fazla bozunmanın bu örnekte gözlemlendiği sonucuna varılabilir. Artan zaman ve sıcaklık ile tüm filmlerde polien sayısı artmaktadır.

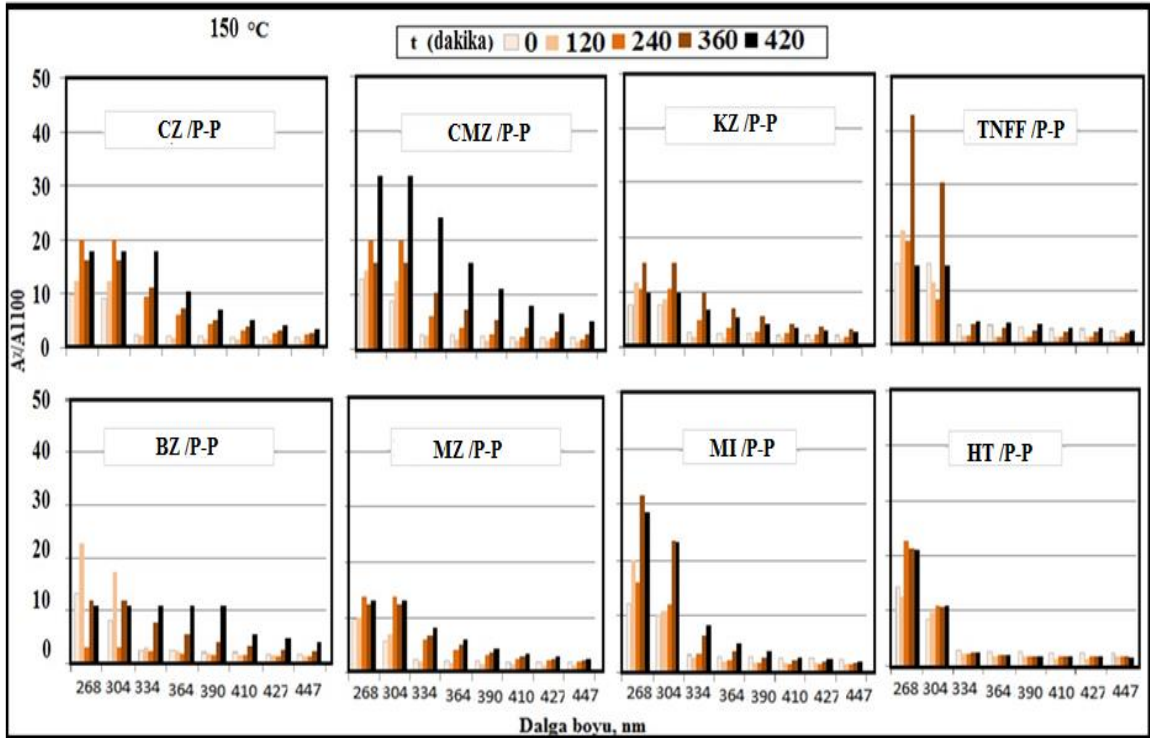
Şekil 5.7 ve 5.8'de A_{λ}/A_{1100} değerleri 100°C ve 150°C sıcaklık ve farklı süreler için verilmiştir. 100°C'de 268- 304 nm'de en çok üçlü ve dörtdü konjuge bağ yapan örnek TNFF/P-P olduğu gözlemlenmektedir. Sıcaklık 150°C yükseltildiğinde polien oluşumuna bağlı olarak zaman ile A_{λ}/A_{1100} değerlerinin genel olarak 268- 304 nm'de arttığı görülmektedir. TNFF/P-P filminin 150°C sıcaklıkta da en yüksek değerleri verdiği görülmüştür.

En yüksek ısıl işlem süreci için (150°C, 420 dk. için) en düşük toplam absorbansı HT içeren örnek yaparken en yüksek toplam absorbansı CMZ içeren örnek yapmıştır. Hidrotalsit (HI) inorganik ısıl kararlı kılıcı olup bozunmada etkili olduğu için kullanımı yaygınlaştırılmalıdır.

Benaiba ve ark, yaptıkları çalışmada epoksitlenmiş ayçiçek yağı (ESO) varlığında farklı metal karboksilatların (Ba / Cd ve Ca / Zn stearatların) PVC'nin ısıl işlemi üzerindeki etkileri araştırılmışlardır. UV spektrumunda Ca/Zn-ESO, Ca/Zn içeren filmler için örnekler alınmıştır. 268 nm'de ESO Ca/Zn içeren filmde pikler görülürken, Ca/Zn-ESO içeren filmde belirgin pikler gözlemlenememiştir [100].

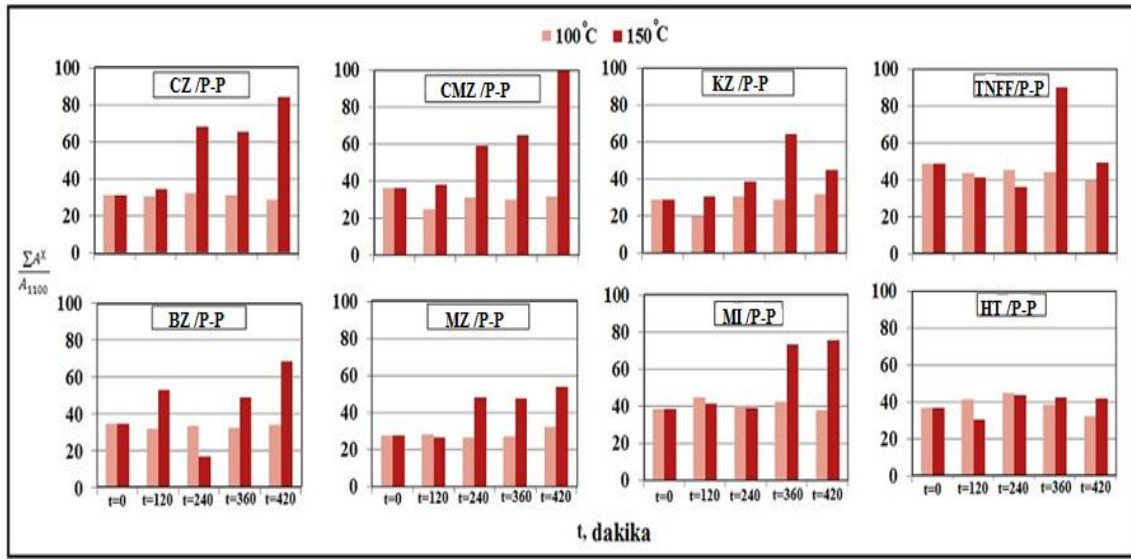


Şekil 5.7. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin A_{λ}/A_{1100} değerleri



Şekil 5.8. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin A_{λ}/A_{1100} değerleri

Şekil 5.9’da 100 ve 150°C’de P-PVC filmlerin polien oluşumuna bağlı olarak zaman ile relatif absorbands değerleri verilmiştir. P- PVC filmlerin 268-447 nm aralığında relatif UV absorbands eğrilerinin eğiminde ısıtma işlemi ile polien oluşumundan dolayı artış görülmektedir. Oluşan polienlerin sayısı yüksek ısıtma sürecinde zaman ile artmaktadır. Şekilde 100 ve 150°C’de filmlerin toplam absorbands değerlerinin oranı verilmiştir. Zaman ile tüm filmlerde toplam absorbands değerleri artmakta birlikte HT/P-P içeren filmde en az değişim gözlenirken, CMZ/P-P içeren filmde çok değişim gözlenmiştir.



Şekil 5.9. 100 ve 150 °C’de P-PVC filmlerin polien oluşumuna bağlı olarak zaman ile relatif değerleri

Oluşan polienlerin derişimi, C_n (mol/L), konjugedienlerin sayısı (3-10), ile hesaplanmıştır. (Bkz. Eş.3.2) Çizelge 5.19- Çizelge 5.50 arasında ısıtma işlemi öncesi ve 100-150°C’de 120-420 dk. ısıtma işlem sürelerinden sonra P-PVC filmlerde oluşan polienlerin derişimleri verilmiştir.

Çizelge 5.19. CZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dk ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri

		C_n , mol/L						
		Isıl işlem öncesi		100		150		
T, °C								
CZ /P-P	N, polien sayısı	A	$C_n * 10^3$, mol/L	A	$C_n * 10^3$, mol/L	A	$C_n * 10^3$, mol/L	
	3	A ₂₆₈	7,71	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	3,44	3,44	4,00	3,70	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,53	0,53	0,96	0,53	0,75	0,41
	6	A ₃₆₄	0,44	0,44	0,91	0,44	0,59	0,28
	7	A ₃₉₀	0,33	0,33	0,86	0,33	0,52	0,20
	8	A ₄₁₀	0,31	0,31	0,82	0,31	0,49	0,19
	9	A ₄₂₈	0,23	0,23	0,79	0,23	0,47	0,13
	10	A ₄₄₇	0,19	0,19	0,76	0,19	0,45	0,11

Çizelge 5.20. CZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n , mol/L

		C_n , mol/L						
		Isıl işlem öncesi		100		150		
T, °C								
CZ /P-P	N, polien sayısı	A	$C_n * 10^3$, mol/L	A	$C_n * 10^3$, mol/L	A	$C_n * 10^3$, mol/L	
	3	A ₂₆₈	7,71	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	3,44	3,44	4,00	3,70	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,53	0,53	0,925	0,51	1,91	1,05
	6	A ₃₆₄	0,44	0,44	0,87	0,42	1,23	0,60
	7	A ₃₉₀	0,33	0,33	0,83	0,32	0,86	0,33
	8	A ₄₁₀	0,31	0,31	0,79	0,30	0,67	0,25
	9	A ₄₂₈	0,23	0,23	0,76	0,22	0,56	0,16
	10	A ₄₄₇	0,19	0,19	0,73	0,19	0,48	0,12

Çizelge 5.21. CZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 360 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
CZ/P-P	3	A ₂₆₈	7,71	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	3,44	3,44	4,00	3,70	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,53	0,53	1,04	0,58	2,74	1,51
	6	A ₃₆₄	0,44	0,44	0,98	0,48	1,78	0,86
	7	A ₃₉₀	0,33	0,33	0,93	0,36	1,24	0,47
	8	A ₄₁₀	0,31	0,31	0,88	0,34	0,94	0,36
	9	A ₄₂₈	0,23	0,23	0,85	0,24	0,77	0,22
	10	A ₄₄₇	0,19	0,19	0,82	0,21	0,64	0,16

Çizelge 5.22. CZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 420 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
CZ/P-P	3	A ₂₆₈	7,71	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	3,44	3,44	3,239	3,00	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,53	0,53	0,96	0,53	4,00	2,20
	6	A ₃₆₄	0,44	0,44	0,90	0,44	2,34	1,13
	7	A ₃₉₀	0,33	0,33	0,86	0,33	1,60	0,61
	8	A ₄₁₀	0,31	0,31	0,82	0,31	1,17	0,45
	9	A ₄₂₈	0,23	0,23	0,79	0,23	0,96	0,27
	10	A ₄₄₇	0,19	0,19	0,76	0,20	0,78	0,20

Çizelge 5.23. BZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 120 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
BZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,43	2,25	2,86	2,65	3,01	2,79
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	1,07	0,59	0,52	0,29
	6	A ₃₆₄	0,70	0,34	1,02	0,49	0,39	0,19
	7	A ₃₉₀	0,67	0,26	0,96	0,37	0,34	0,13
	8	A ₄₁₀	0,64	0,24	0,89	0,34	0,32	0,12
	9	A ₄₂₈	0,61	0,18	0,88	0,25	0,30	0,09
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,84	0,21	0,28	0,07

Çizelge 5.24. BZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 240 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
BZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	0,39	0,76
	4	A ₃₀₄	2,43	2,25	4,00	3,70	0,39	0,37
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	1,28	0,71	0,32	0,18
	6	A ₃₆₄	0,70	0,34	1,22	0,59	0,27	0,13
	7	A ₃₉₀	0,67	0,26	1,16	0,44	0,25	0,10
	8	A ₄₁₀	0,64	0,24	1,09	0,42	0,23	0,09
	9	A ₄₂₈	0,61	0,18	1,04	0,30	0,22	0,06
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	1,00	0,25	0,21	0,05

Çizelge 5.25. BZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 360 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
BZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,43	2,25	2,63	2,44	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	1,01	0,56	2,52	1,39
	6	A ₃₆₄	0,70	0,34	0,96	0,47	0,76	0,87
	7	A ₃₉₀	0,67	0,26	0,91	0,35	1,32	0,50
	8	A ₄₁₀	0,64	0,24	0,86	0,33	1,04	0,40
	9	A ₄₂₈	0,61	0,18	0,83	0,24	0,89	0,26
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,79	0,20	1,80	0,20

Çizelge 5.26. BZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 420 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
BZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,43	2,25	2,32	2,16	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	0,79	0,44	4,00	0,37
	6	A ₃₆₄	0,70	0,34	0,74	0,36	4,00	1,93
	7	A ₃₉₀	0,67	0,26	0,70	0,27	4,00	1,53
	8	A ₄₁₀	0,64	0,24	0,67	0,26	2,00	0,77
	9	A ₄₂₈	0,61	0,18	0,65	0,19	1,72	0,50
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,62	0,16	1,46	2,20

Çizelge 5.27. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150		
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
CMZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	2,86	5,53
	4	A ₃₀₄	2,75	2,55	2,38	2,21	2,51	2,32
	5	A ₃₃₄	0,85	0,47	0,99	0,55	0,49	0,27
	6	A ₃₆₄	0,79	0,38	0,94	0,45	0,39	0,19
	7	A ₃₉₀	0,74	0,29	0,89	0,34	0,35	0,13
	8	A ₄₁₀	0,71	0,23	0,85	0,28	0,32	0,11
	9	A ₄₂₈	0,68	0,20	0,83	0,24	0,31	0,09
	10	A ₄₄₇	0,65	0,17	0,80	0,21	0,30	0,08

Çizelge 5.28. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150		
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
CMZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,75	2,55	2,34	2,17	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,85	0,47	0,88	0,48	1,22	0,68
	6	A ₃₆₄	0,79	0,38	0,83	0,40	0,81	0,39
	7	A ₃₉₀	0,74	0,29	0,78	0,30	0,59	0,23
	8	A ₄₁₀	0,71	0,23	0,74	0,25	0,47	0,15
	9	A ₄₂₈	0,68	0,20	0,72	0,21	0,41	0,12
	10	A ₄₄₇	0,65	0,17	0,69	0,18	0,37	0,09

Çizelge 5.29. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150		
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
CMZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,75	2,55	2,20	2,04	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,85	0,47	0,83	0,46	2,62	1,44
	6	A ₃₆₄	0,79	0,38	0,79	0,38	1,85	0,89
	7	A ₃₉₀	0,74	0,29	0,75	0,29	1,33	0,51
	8	A ₄₁₀	0,71	0,23	0,72	0,24	1,00	0,33
	9	A ₄₂₈	0,68	0,20	0,69	0,20	0,83	0,24
	10	A ₄₄₇	0,65	0,17	0,66	0,17	0,69	0,17

Çizelge 5.30. CMZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150		
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
CMZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,75	2,55	2,56	2,37	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,85	0,47	0,90	0,50	3,04	1,68
	6	A ₃₆₄	0,79	0,38	0,84	0,41	2,01	0,97
	7	A ₃₉₀	0,74	0,29	0,75	0,29	1,41	0,54
	8	A ₄₁₀	0,71	0,23	0,71	0,23	1,02	0,33
	9	A ₄₂₈	0,68	0,20	0,72	0,21	0,82	0,24
	10	A ₄₄₇	0,65	0,17	0,69	0,18	0,66	0,17

Çizelge 5.31. MZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 120 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,27	2,11	2,31	2,14	2,76	2,56
	5	A ₃₃₄	0,97	0,53	0,95	0,52	0,82	0,46
	6	A ₃₆₄	0,91	0,44	0,90	0,44	0,67	0,32
	7	A ₃₉₀	0,87	0,33	0,85	0,33	0,60	0,23
	8	A ₄₁₀	0,83	0,27	0,81	0,27	0,57	0,19
	9	A ₄₂₈	0,80	0,23	0,78	0,23	0,55	0,16
	10	A ₄₄₇	0,77	0,20	0,75	0,19	0,53	0,13

Çizelge 5.32. MZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 240 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,27	2,11	2,29	2,12	2,76	3,70
	5	A ₃₃₄	0,97	0,53	1,00	0,55	0,82	0,95
	6	A ₃₆₄	0,91	0,44	0,94	0,46	0,67	0,60
	7	A ₃₉₀	0,87	0,33	0,89	0,34	0,60	0,36
	8	A ₄₁₀	0,83	0,27	0,85	0,28	0,57	0,25
	9	A ₄₂₈	0,80	0,23	0,82	0,24	0,55	0,19
	10	A ₄₄₇	0,77	0,20	0,79	0,20	0,53	0,15

Çizelge 5.33. MZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 360 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,27	2,11	2,43	2,25	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,97	0,53	1,04	0,58	2,18	1,20
	6	A ₃₆₄	0,91	0,44	0,98	0,48	1,60	0,78
	7	A ₃₉₀	0,87	0,33	0,93	0,36	1,22	0,47
	8	A ₄₁₀	0,83	0,27	0,88	0,29	0,98	0,32
	9	A ₄₂₈	0,80	0,23	0,85	0,25	0,85	0,24
	10	A ₄₄₇	0,77	0,20	0,82	0,21	0,73	0,19

Çizelge 5.34. MZ /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 420 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MZ /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,27	2,11	2,45	2,27	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	0,97	0,53	0,92	0,51	2,52	1,39
	6	A ₃₆₄	0,91	0,44	0,86	0,42	1,86	0,90
	7	A ₃₉₀	0,87	0,33	0,81	0,31	1,39	0,53
	8	A ₄₁₀	0,83	0,27	0,77	0,25	1,09	0,36
	9	A ₄₂₈	0,80	0,23	0,74	0,21	0,93	0,27
	10	A ₄₄₇	0,77	0,20	0,71	0,18	0,79	0,20

Çizelge 5.35. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

KZ/P-P	T, °C	Isıl işlem öncesi		100		150	
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	1,49	2,88	4,00
4	A ₃₀₄	4,00	3,70	1,56	1,45	3,01	2,79
5	A ₃₃₄	1,25	0,69	1,03	0,57	0,64	0,35
6	A ₃₆₄	1,17	0,57	0,99	0,48	0,56	0,28
7	A ₃₉₀	1,11	0,43	0,95	0,36	0,53	0,20
8	A ₄₁₀	1,05	0,40	0,90	0,35	0,51	0,19
9	A ₄₂₈	1,01	0,29	0,87	0,25	0,49	0,14
10	A ₄₄₇	0,97	0,25	0,84	0,22	0,48	0,12

Çizelge 5.36. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

KZ/P-P	T, °C	Isıl işlem öncesi		100		150	
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00
4	A ₃₀₄	4,00	3,70	3,70	3,44	4,00	3,70
5	A ₃₃₄	1,25	0,69	1,24	0,69	1,76	0,97
6	A ₃₆₄	1,17	0,57	1,18	0,57	1,29	0,63
7	A ₃₉₀	1,11	0,43	1,13	0,43	1,01	0,39
8	A ₄₁₀	1,05	0,40	1,06	0,41	0,84	0,32
9	A ₄₂₈	1,01	0,29	1,02	0,29	0,75	0,22
10	A ₄₄₇	0,97	0,25	0,98	0,25	0,68	0,17

Çizelge 5.37. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıl işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
KZ/P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	4,00	3,70	3,40	3,16	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	1,25	0,69	1,19	0,66	2,56	1,42
	6	A ₃₆₄	1,17	0,57	1,14	0,55	1,83	0,89
	7	A ₃₉₀	1,11	0,43	1,08	0,41	1,40	0,54
	8	A ₄₁₀	1,05	0,40	1,02	0,39	1,11	0,42
	9	A ₄₂₈	1,01	0,29	0,98	0,28	0,95	0,27
	10	A ₄₄₇	0,97	0,25	0,94	0,24	0,82	0,21

Çizelge 5.38. KZ /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıl işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
KZ/P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	0,26
	4	A ₃₀₄	4,00	3,70	3,70	3,43	4,00	3,70
	5	A ₃₃₄	1,25	0,69	1,15	0,63	2,74	1,51
	6	A ₃₆₄	1,17	0,57	1,10	0,53	2,10	1,02
	7	A ₃₉₀	1,11	0,43	1,04	0,40	1,64	0,63
	8	A ₄₁₀	1,05	0,40	0,98	0,38	1,32	0,51
	9	A ₄₂₈	1,01	0,29	0,94	0,27	1,15	0,33
	10	A ₄₄₇	0,97	0,25	0,90	0,23	1,01	7,71

Çizelge 5.39. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 120 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıl işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MI/P-P	3	A ₂₆₈	3,12	6,03	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,56	2,37	1,96	1,82	2,18	2,02
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	0,63	0,35	0,50	0,28
	6	A ₃₆₄	0,72	0,35	0,60	0,29	0,37	0,18
	7	A ₃₉₀	0,68	0,26	0,57	0,22	0,33	0,13
	8	A ₄₁₀	0,65	0,25	0,55	0,21	0,32	0,12
	9	A ₄₂₈	0,62	0,18	0,53	0,15	0,30	0,09
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,50	0,13	0,29	0,07

Çizelge 5.40. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 240 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıl işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MI/P-P	3	A ₂₆₈	3,12	6,03	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,56	2,37	2,31	2,14	3,01	2,79
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	0,74	0,41	0,78	0,43
	6	A ₃₆₄	0,72	0,35	0,70	0,34	0,49	0,24
	7	A ₃₉₀	0,68	0,26	0,66	0,25	0,40	0,15
	8	A ₄₁₀	0,65	0,25	0,63	0,24	0,36	0,14
	9	A ₄₂₈	0,62	0,18	0,60	0,17	0,34	0,10
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,58	0,15	0,32	0,08

Çizelge 5.41. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150	
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MI/P-P	3	A ₂₆₈	3,12	6,03	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,56	2,37	1,98	1,84	2,93	2,72
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	0,62	0,35	0,80	0,45
	6	A ₃₆₄	0,72	0,35	0,59	0,29	0,46	0,22
	7	A ₃₉₀	0,68	0,26	0,56	0,22	0,32	0,12
	8	A ₄₁₀	0,65	0,25	0,54	0,21	0,26	0,10
	9	A ₄₂₈	0,62	0,18	0,51	0,15	0,23	0,07
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,49	0,13	0,20	0,05

Çizelge 5.42. MI /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150	
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
MI/P-P	3	A ₂₆₈	3,12	6,03	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,56	2,37	1,81	1,68	3,23	3,00
	5	A ₃₃₄	0,76	0,42	0,65	0,36	1,15	0,63
	6	A ₃₆₄	0,72	0,35	0,61	0,30	0,73	0,36
	7	A ₃₉₀	0,68	0,26	0,58	0,22	0,50	0,19
	8	A ₄₁₀	0,65	0,25	0,56	0,21	0,38	0,15
	9	A ₄₂₈	0,62	0,18	0,54	0,15	0,32	0,09
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,51	0,13	0,27	0,07

Çizelge 5.43. TNFF /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 120 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

T, °C	Isıtım işlem öncesi			100		150		
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
TNFF /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	4,00	3,70	1,82	1,69	2,17	2,01
	5	A ₃₃₄	0,88	0,49	0,52	0,29	0,31	0,17
	6	A ₃₆₄	0,85	0,41	0,49	0,24	0,28	0,14
	7	A ₃₉₀	0,80	0,31	0,47	0,18	0,27	0,10
	8	A ₄₁₀	0,76	0,29	0,46	0,18	0,27	0,10
	9	A ₄₂₈	0,73	0,21	0,44	0,13	0,26	0,07
	10	A ₄₄₇	0,69	0,18	0,42	0,11	0,25	0,07

Çizelge 5.44. TNFF /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 240 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

T, °C	Isıtım işlem öncesi			100		150		
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
TNFF /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	4,00	3,70	3,40	3,16	1,70	1,58
	5	A ₃₃₄	0,88	0,49	0,78	0,43	0,34	0,19
	6	A ₃₆₄	0,85	0,41	0,75	0,36	0,30	0,15
	7	A ₃₉₀	0,80	0,31	0,72	0,27	0,29	0,11
	8	A ₄₁₀	0,76	0,29	0,68	0,26	0,28	0,11
	9	A ₄₂₈	0,73	0,21	0,65	0,19	0,27	0,08
	10	A ₄₄₇	0,69	0,18	0,62	0,16	0,27	0,07

Çizelge 5.45. TNFF /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 360 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

TNFF /P-P	T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150	
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
4	A ₃₀₄	4,00	3,70	2,75	2,55	2,81	2,60	
5	A ₃₃₄	0,88	0,49	0,69	0,38	0,32	0,18	
6	A ₃₆₄	0,85	0,41	0,67	0,32	0,28	0,14	
7	A ₃₉₀	0,80	0,31	0,64	0,24	0,26	0,10	
8	A ₄₁₀	0,76	0,29	0,61	0,23	0,23	0,09	
9	A ₄₂₈	0,73	0,21	0,58	0,17	0,22	0,06	
10	A ₄₄₇	0,69	0,18	0,56	0,14	0,20	0,05	

Çizelge 5.46. TNFF /P-P için ısıtıl işlem öncesi ve 420 dakika ısıtıl işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

TNFF /P-P	T, °C	Isıl işlem öncesi			100		150	
	N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	
	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
4	A ₃₀₄	4,00	3,70	2,43	2,25	4,00	3,70	
5	A ₃₃₄	0,88	0,49	0,67	0,37	1,07	0,59	
6	A ₃₆₄	0,85	0,41	0,64	0,31	1,01	0,49	
7	A ₃₉₀	0,80	0,31	0,61	0,23	0,96	0,37	
8	A ₄₁₀	0,76	0,29	0,58	0,22	0,84	0,32	
9	A ₄₂₈	0,73	0,21	0,56	0,16	0,79	0,23	
10	A ₄₄₇	0,69	0,18	0,54	0,14	0,75	0,19	

Çizelge 5.47. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 120 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
HT /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	2,35	4,54
	4	A ₃₀₄	2,33	2,16	3,23	2,99	1,78	1,65
	5	A ₃₃₄	0,77	0,43	0,76	0,42	0,36	0,20
	6	A ₃₆₄	0,72	0,35	0,70	0,34	0,30	0,15
	7	A ₃₉₀	0,68	0,26	0,66	0,25	0,28	0,11
	8	A ₄₁₀	0,65	0,25	0,63	0,24	0,16	0,06
	9	A ₄₂₈	0,62	0,18	0,60	0,17	0,19	0,05
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,57	0,15	0,26	0,07

Çizelge 5.48. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 240 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
HT /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,27	2,11	2,63	2,44	1,93	1,79
	5	A ₃₃₄	0,97	0,53	0,70	0,39	0,36	0,20
	6	A ₃₆₄	0,91	0,44	0,64	0,31	0,30	0,15
	7	A ₃₉₀	0,87	0,33	0,60	0,23	0,28	0,11
	8	A ₄₁₀	0,83	0,27	0,57	0,22	0,26	0,10
	9	A ₄₂₈	0,80	0,23	0,54	0,16	0,25	0,07
	10	A ₄₄₇	0,77	0,20	0,51	0,13	0,24	0,06

Çizelge 5.49. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 360 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
HT /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	4,00	7,71	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,27	2,11	2,27	2,11	1,99	1,84
	5	A ₃₃₄	0,97	0,53	0,70	0,39	0,41	0,23
	6	A ₃₆₄	0,91	0,44	0,65	0,32	0,34	0,16
	7	A ₃₉₀	0,87	0,33	0,61	0,23	0,30	0,12
	8	A ₄₁₀	0,83	0,27	0,58	0,22	0,29	0,11
	9	A ₄₂₈	0,80	0,23	0,56	0,16	0,28	0,08
	10	A ₄₄₇	0,77	0,20	0,53	0,14	0,26	0,07

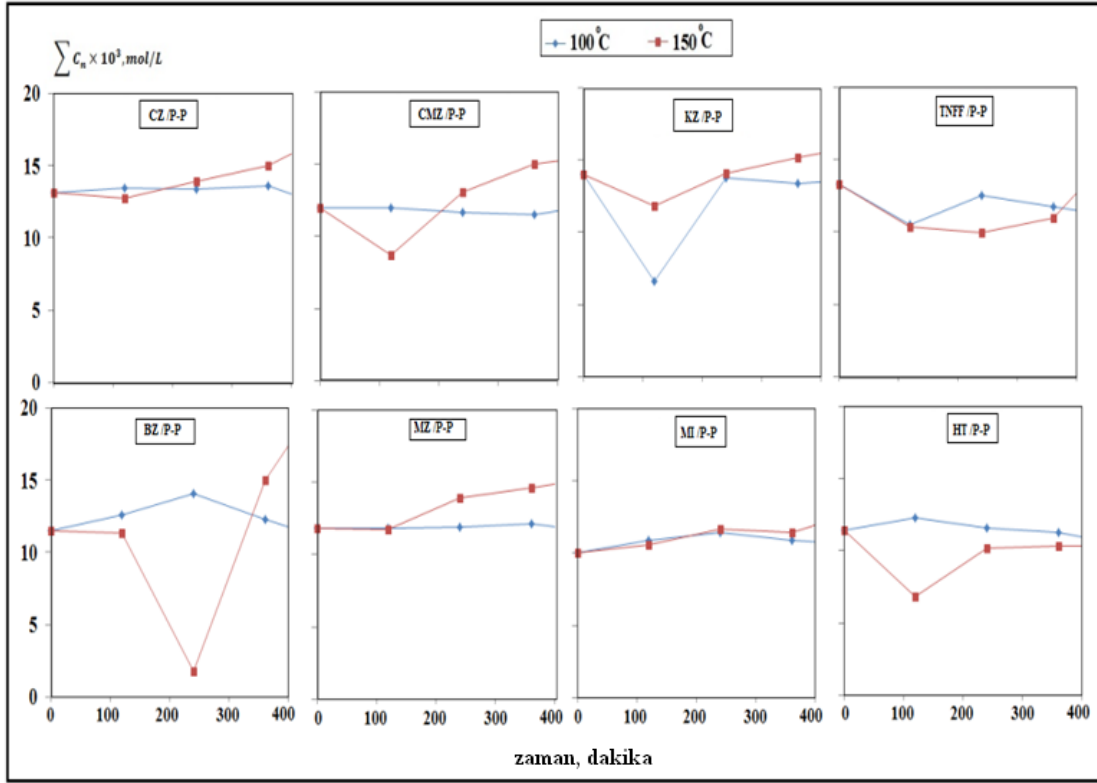
Çizelge 5.50. HT /P-P için ısıtım işlem öncesi ve 420 dakika ısıtım işlem sonrası polien derişimleri, C_n, mol/L

	T, °C	Isıtım işlem öncesi		100		150		
		N, polien sayısı	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L	A	C _n *10 ³ , mol/L
HT /P-P	3	A ₂₆₈	4,00	7,71	3,60	6,94	4,00	7,71
	4	A ₃₀₄	2,33	2,16	2,21	2,05	2,05	1,90
	5	A ₃₃₄	0,77	0,43	0,87	0,48	0,43	0,24
	6	A ₃₆₄	0,72	0,35	0,81	0,39	0,32	0,16
	7	A ₃₉₀	0,68	0,26	0,76	0,29	0,28	0,11
	8	A ₄₁₀	0,65	0,25	0,73	0,28	0,27	0,10
	9	A ₄₂₈	0,62	0,18	0,70	0,20	0,26	0,07
	10	A ₄₄₇	0,59	0,15	0,67	0,17	0,25	0,06

CZ/P-P,BZ/P-P,CMZ/P-P,HT/P-P içeren filmlerde 100°C 'de zamanla polien derişimleri artmış, 150°C 'de ise daha yüksek derişimler saptanmıştır. MZ/P-P içeren filmde 100°C'de polien derişimlerinde zamanla genel olarak değişiklik olmamış, 150°C 'de ise polien derişimlerinde artış gözlemlenmiştir. KZ/P-P, MI/P-P,TNFF/P-P içeren filmlerde 100°C'de zamana bağlı olarak değerler azalmış, 150°C sıcaklıkta ise değerler yükselmiştir. Tüm filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak polien derişimleri zamana bağlı olarak artmıştır.

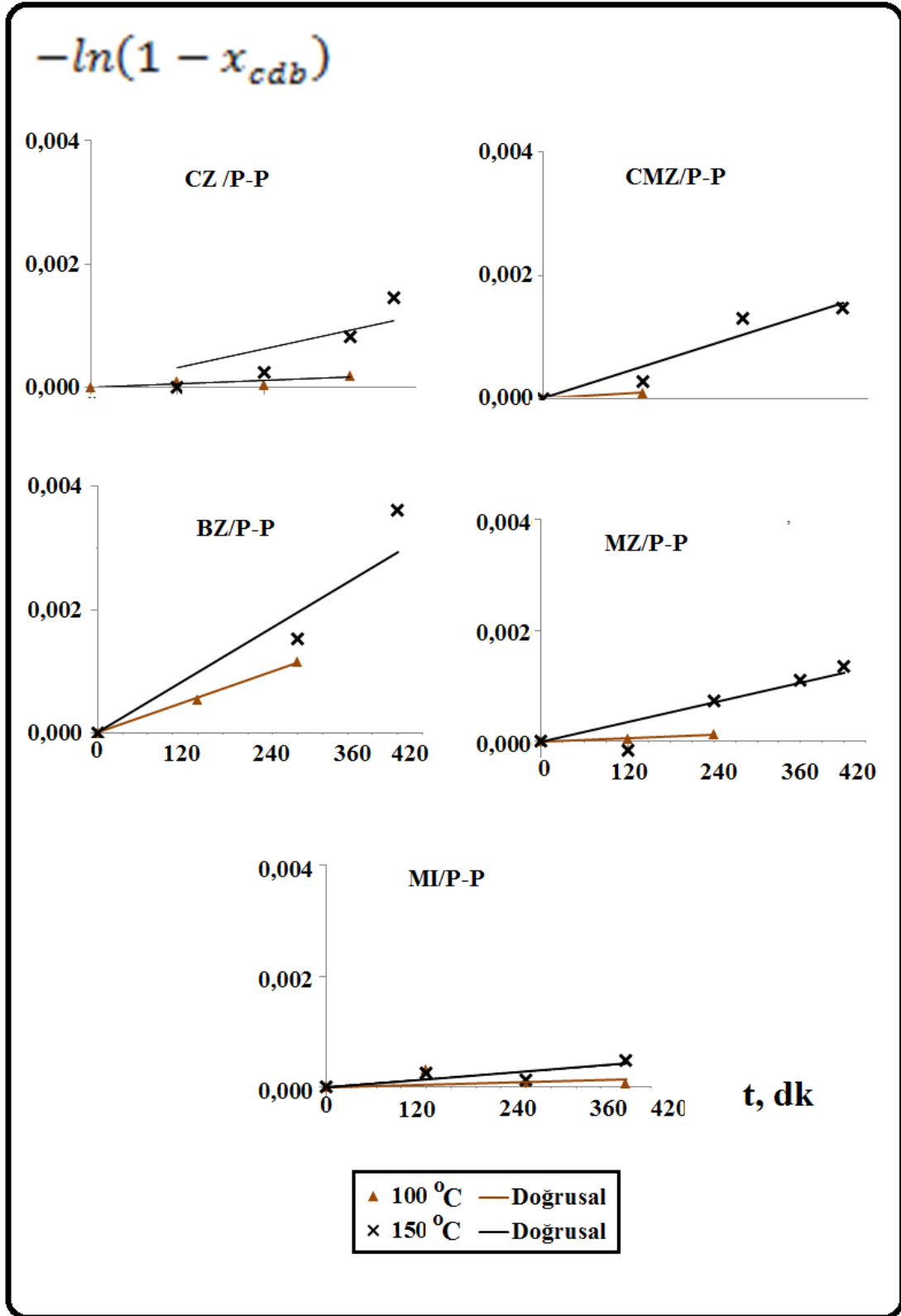
Şekil 5.10'da P-PVC filmlerin 100 ve 150°C 'de bozunma sırasında oluşan toplam polien derişimleri verilmiştir. En yüksek polien derişimi 150°C sıcaklıkta BZ /P-P için gözlenirken, en düşük polien derişiminin 100°C sıcaklıkta KZ/P-P içeren filmde gözlendiğini söylenebilir. Ortalama derişimler $10-15 \cdot 10^{-3}$ mol/L arasında olup Toplam polien derişimleri genel olarak zaman ve sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. HT/P-P içeren filmde sıcaklık artışına bağlı olarak toplam polien derişimi azalmıştır.

Atakul ve ark, 2004 yaptıkları çalışmada ısıl kararlı kılıcı olarak Çinko stearat, Calsiyum Stearat ve doğal zeolit, plastikleştirici olarak DOP kullanarak PVC'nin yapısal değişimlerini UV spektroskopisi ile incelemişlerdir. Filmlerde 90-140-160°C sıcaklık değerlerine göre absorbans değerleri örnek alınmıştır. Sıcaklık arttıkça absorbans değerleri artmıştır. Absorbans değerleri 350-600 nm arasında yükselmiştir. DOP 200-300 nm arasında pik vermiştir. 364 nm'de C_n değerleri hesaplanmış sıcaklık ve zaman arttıkça C_n değerleri artmıştır [65].



Şekil 5.10. P-PVC filmlerin bozunması sırasında oluşan polienin toplam konsantrasyonu

$-\ln(1 - x_{cab})$ değerlerinin t'ye karşı grafiğe geçirilmesi sonucunda şekil 5.11 elde edilmiştir. Reaksiyonun hız sabiti k 'dan Arrhenius Denklemi ile polien oluşumu için aktivasyon enerjisi "Eş.3.9" ile hesaplanır. Polimerik filmlerin Aktivasyon Enerjileri, k hız sabitleri ve k_0 Arrhenius sabitleri Çizelge 5.51'de verilmiştir.



Şekil 5.11. P-PVC Filmlerin $(1 - x_{cab})$ değerlerinin t (zaman)'ye karşı grafiği

Çizelge 5.51. P-PVC filmlerin ısııl bozunma sonrası polien oluşumu için hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi

P-PVC Filmler	CZ/P-P	BZ/P-P	CMZ/P-P	MZ/P-P	KZ/P-P	MI/P-P	TNFF/P-P	HT/P-P
$k_1 \cdot 10^7, \text{min}^{-1}$ (100 °C)	4	4,8	8	5	19	12	4,4	1
$k_1 \cdot 10^7, \text{min}^{-1}$ (150 °C)	25	81	43	30	36	12	59	28
$K_0 \cdot 10^7$, Arheniuss sabiti	67	147	113	80	146	12	89	86
E_A, J/mol	0,005	0,0082	0,0087	0,0062	0,0137	-	0,0037	0,0072

P-PVC filmlerin bozunması için gereken aktivasyon enerjisi, ısııl işlem periyodu arttıkça artar. P-PVC filmlerde sıcaklık artışı ile birlikte genel olarak reaksiyon hız sabitleri artış göstermiştir. Reaksiyon hız sabiti en yüksek BZ/P-P için gözlenirken, en düşük MI/P-P için gözlemlenmiştir. Aktivasyon Enerjisi en düşük olan P-PVC film CZ/P-P'dir. Dolayısıyla CZ/P-P diğer ısııl kararlı kılıcılara göre daha PVC'nin bozunmasında daha düşük aktivasyon enerjisi sunmaktadır.

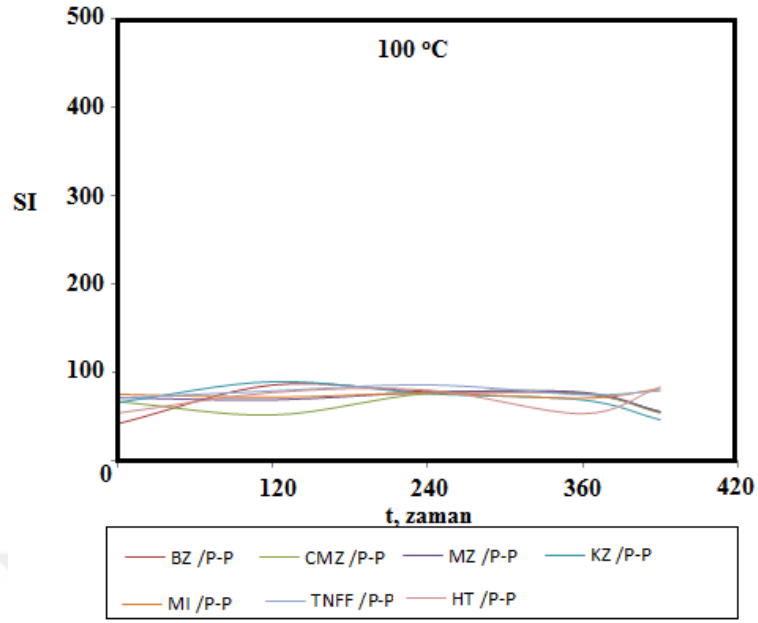
5.3 PVC'nin Isıl Bozunma Sürecinde Renk Değişiminin Sarılık İndeksi ile İzlenmesi

Polien oluşumundan dolayı gözlenen renk değişimi Sarılık İndisi (SI), L,a,b değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Bknz Eş.3.14). P-PVC filmlerinin SI değerleri Çizelge 5.52'de, SI değerlerinin zamanla değişimi 100°C için Şekil 5.12'de 150°C için Şekil 5.13'de verilmiştir.

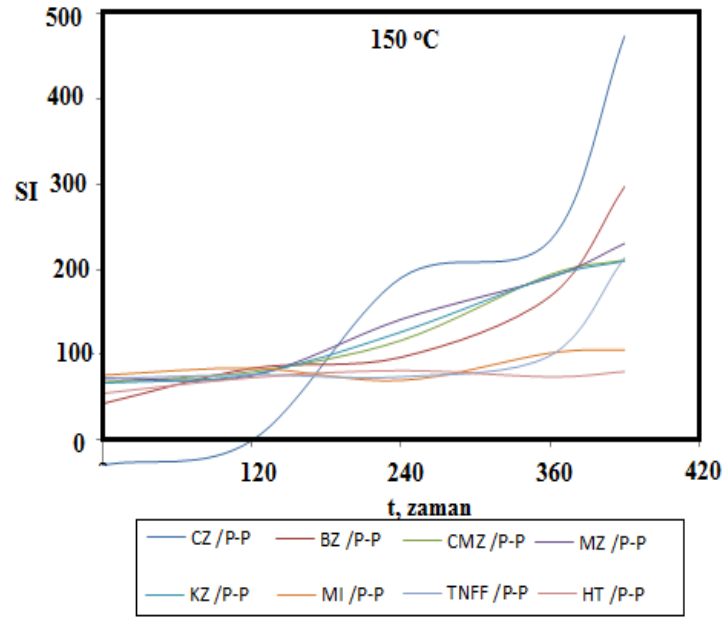
Çizelge 5.52. 100-150°C ısıtım sürecinden sonra P-PVC Filmlerin SI değerleri

T, °C	100					150			
	t, min								
P-PVC Filmler	0	120	240	360	420	120	240	360	420
CZ /P-P	-29,7	-38,8	-32,8	-17,8	-9,59	-1,09	189,9	233,6	474,0
BZ /P-P	42,2	86,1	78,6	76,3	56	83,7	96,6	168,1	297,2
CMZ /P-P	67,6	52,3	76,6	76,9	54,3	79,9	116,4	193,6	210,9
MZ /P-P	71,9	69,4	77,8	77,9	55,8	75,1	141,2	190,3	230,3
KZ /P-P	66,3	89,9	76,5	69,2	46,7	76,6	126,4	191,4	209,8
MI /P-P	75,7	72,3	77,0	71,2	81,8	84,0	69,5	101,7	105,5
TNFF /P-P	71,5	79,4	86,4	75,3	79,5	76,3	73,7	98,6	213,5
HT /P-P	54,3	77,7	80,53	53,82	84,0	72,8	81,1	73,8	79,8

Tüm P-PVC filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak bozunma sonucunda renk değişimleri gözlemlenmiştir. En büyük renk değişimi CZ/P-P için gözlemlenmekle birlikte, En yüksek SI değerleri CZ/P-P, BZ/P-P için gözlemlenmiştir. 100°C’de zamanın artmasıyla birlikte filmlerde sararmalar gözlenirken, 150°C sıcaklıkta zamana bağlı olarak renkte siyahlaşmalar gözlenmiştir.



Şekil 5.12. 100°C’ de ısıl işlem sürecinde P-PVC filmlerinin SI değerleri



Şekil 5.13. 150°C’ de ısıl işlem sürecinde P-PVC filmlerinin SI değerleri

5.4 Plastikleştirici Göçünün Belirlenmesi için Difüzyon Katsayısının Hesaplanması

Farklı ısı kararlı kılıcı içeren P-PVC filmlerinden plastikleştiricilerin göç davranışı incelenirken difüzyon katsayısı hesabı için gerekli olan filmlerin ısı işlem sürecindeki ağırlık kayıpları 100°C ve 150°C için sırasıyla Çizelge 5.53 ve Çizelge 5.54’de verilmiştir.

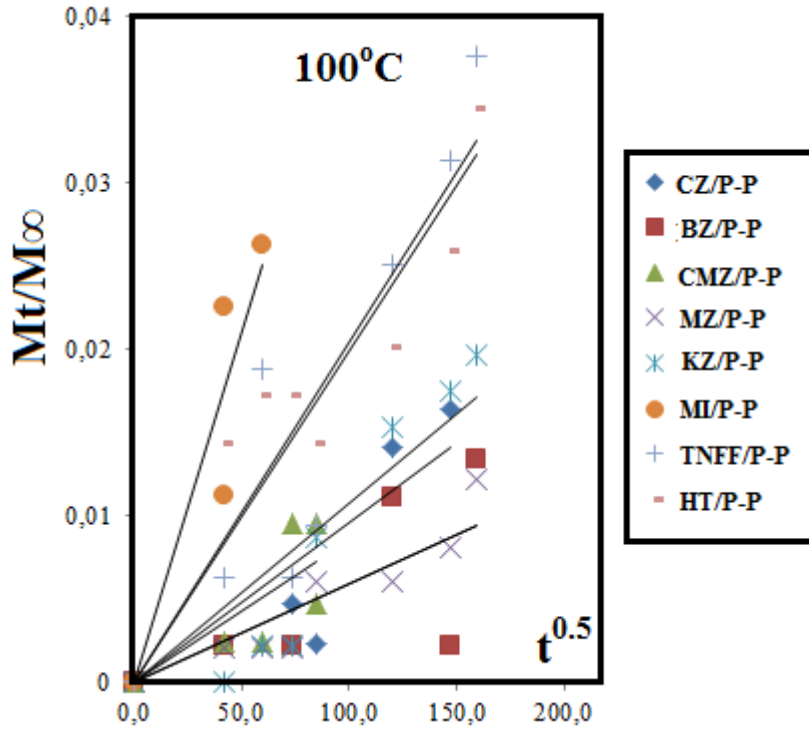
Çizelge 5.53. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin ısı işlem sürecindeki ağırlık kayıpları

Zaman, Dk	CZ/P-P	BZ/P-P	CMZ/P-P	MZ/P-P	KZ/P-P	MI/P-P	TNFF/P-P	HT/P-P
0	0,1194	0,1256	0,1176	0,1384	0,1283	0,0746	0,0894	0,0975
30	0,1194	0,1255	0,1178	0,1383	0,1283	0,0747	0,0892	0,097
60	0,1202	0,1251	0,1178	0,1383	0,1282	0,0743	0,0888	0,0969
90	0,1197	0,1255	0,1177	0,1383	0,1282	0,074	0,0892	0,0969
120	0,1199	0,125	0,1179	0,1381	0,1279	0,074	0,0891	0,097
240	0,1198	0,1254	0,1175	0,1381	0,1276	0,074	0,0886	0,0968
360	0,1193	0,1249	0,1775	0,138	0,1275	0,0739	0,0884	0,0966
420	0,1192	0,1248	0,1175	0,1378	0,1274	0,0739	0,0882	0,0963

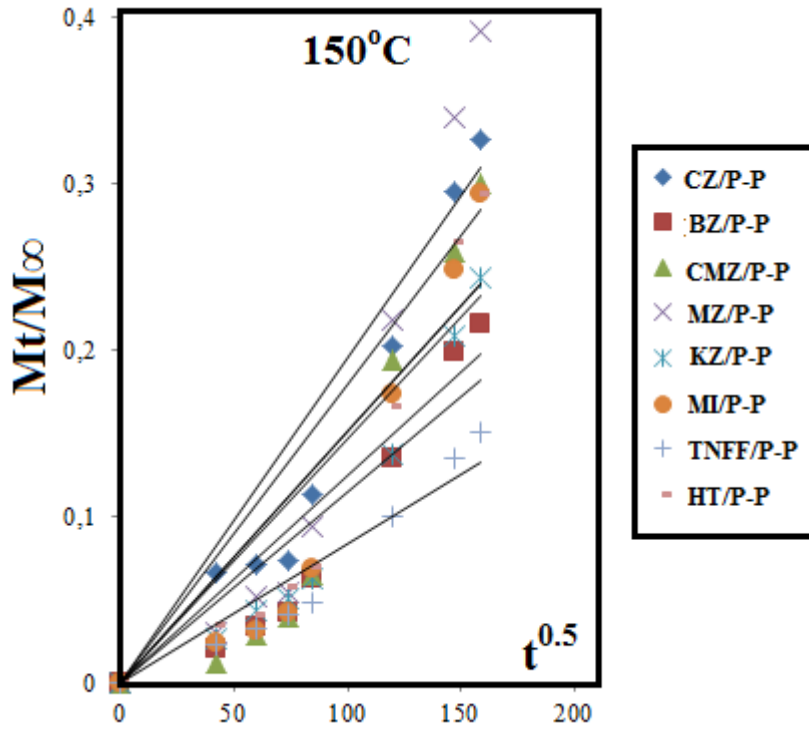
Çizelge 5.54. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin zamana göre ağırlık kayıpları

Zaman	CZ/P-P	BZ/P-P	CMZ/P-P	MZ/P-P	KZ/P-P	MI/P-P	TNFF/P-P	HT/P-P
Dk								
0	0,1063	0,1468	0,2035	0,1127	0,1606	0,1511	0,1951	0,0876
30	0,1038	0,1457	0,2026	0,1115	0,1591	0,1498	0,1935	0,0865
60	0,1036	0,145	0,2014	0,1106	0,1581	0,1494	0,1928	0,0863
90	0,1035	0,1446	0,2006	0,1105	0,1577	0,1488	0,1922	0,0858
120	0,102	0,1435	0,1987	0,1089	0,157	0,1474	0,1917	0,0854
240	0,0986	0,1397	0,1893	0,1039	0,1527	0,1417	0,1881	0,0824
360	0,0951	0,1364	0,1845	0,099	0,1486	0,1377	0,1857	0,0793
420	0,0939	0,1355	0,1815	0,0969	0,1466	0,1352	0,1846	0,0784

M_t/M_∞ 'a karşı $t^{0.5}$ grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden, polimerik filmden yayınan moleküllerin yayıncılığı, D hesaplanır. Şekil 5.14 ve 5.15'te 100°C-150 °C sıcaklıkta P-PVC filmlerin yayıncılığı gösterilmiştir. Çizelge 5.55'de P-PVC filmlerin Difüzyon Katsayıları verilmiştir. P-PVC filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak ağırlık kayıpları gözlemlenmektedir. Zaman ve sıcaklık artışına bağlı olarak tüm P-PVC filmlerde ağırlık kayıpları artmıştır.



Şekil 5.14. 100°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin yayınlılığı



Şekil 5.15. 150°C sıcaklıkta P-PVC filmlerin yayınlılığı

Çizelge 5.55. P-PVC filmlerin difüzyon katsayıları

P-PVC Filmler	CZ/P-P	BZ/P-P	CMZ/P-P	MZ/P-P	KZ/P-P	MI/P-P	TNFF/P-P	HT/P-P
Sıcaklık, °C	$D_e * 10^{17}, m^2/s$							
100	1,80	2,29	1,38	1,01	3,29	9,16	12,46	11,30
150	905,93	373,92	644,68	1086,19	441,78	602,69	194,78	644,68

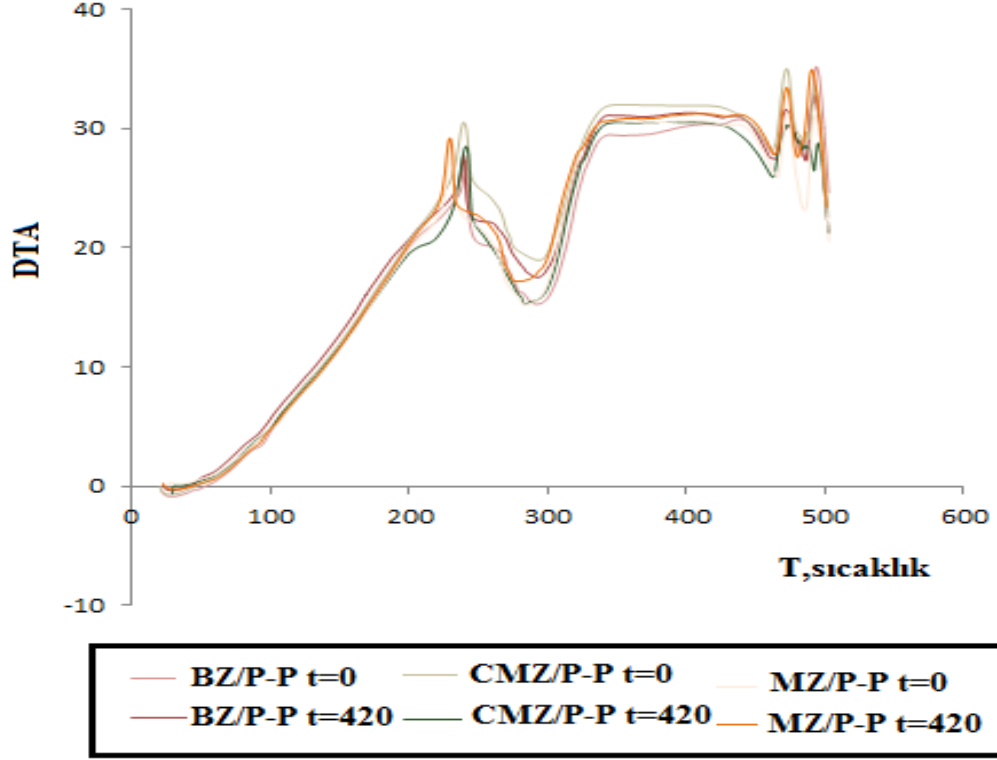
Plastikleştiricinin etkin difüzyon katsayısı sıcaklık ile birlikte beklenen sonuçta artmıştır. P-PVC filmlerin havadaki yayınlığı göz önüne alındığında, 100°C için en yüksek TNFF/P-P, 150°C sıcaklık için MZ/P-P'dir.

5.5 Bozunma Kinetiğinin TGA ile Belirlenmesi

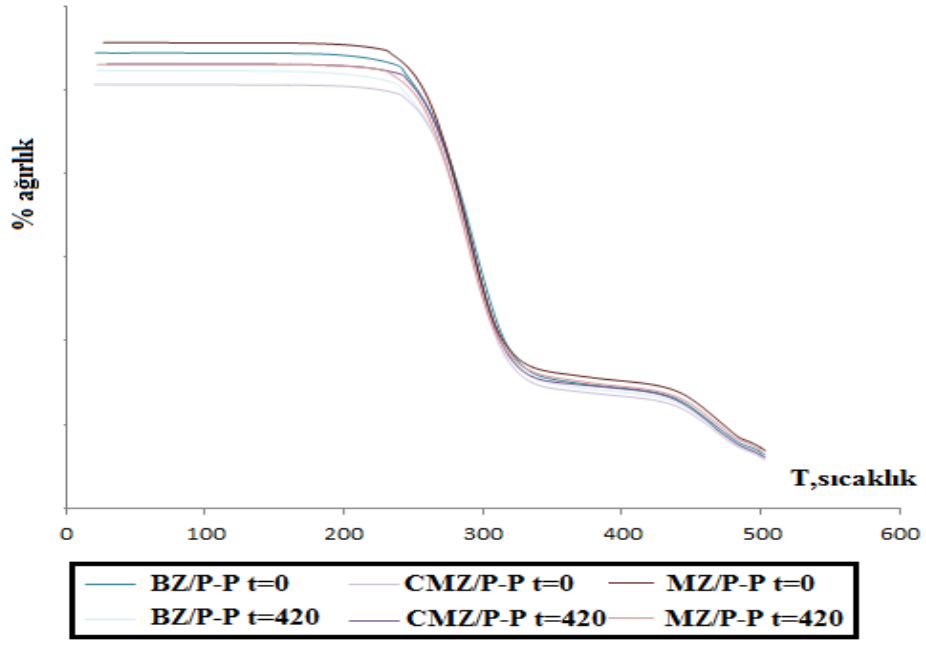
P-PVC filmlerinin ayrışma davranışı, Şekil 5.17'de verilen sıcaklığa karşı numunenin ağırlık kayıplarının grafiği TGA termogramları ile gözlemlenir. Bu TGA termogramları, yaklaşık 220-240 °C'de başlayıp bozunmayı göstermektedir. Ağırlık kayıpları incelendiğinde en çok ağırlık kaybı MZ/P-P için en az ise CMZ/P-P için gözlenmiştir. CMZ/P-P filminde zamanın artışıyla birlikte ağırlık kaybı artmış, BZ/P-P ve MZ/P-P filmlerinde ise zaman ile ağırlık kaybı gözlemlenememiştir.

Balköse ve ark, 2010 yaptıkları çalışmada PVC'nin termal kararlılığı üzerinde ısıl kararlı kılıcılarının etkisinin araştırılması amacıyla; kauçuk çekirdeği yağının iki değerlikli metal (baryum ve kadmiyum) sabunları sulu alkolde metatez ile hazırlandı ve termal yöntemlerle (diferansiyel tarama kalorimetresi ve termogravimetri) karakterize etmişlerdir. Metal sabunların benzer bozulma davranışları ve bozulma modelinin tek aşamalı bir süreç olduğu gözlemlenmiştir. 200°C'nin altında % 3 ağırlık kaybıyla, 200 ila 300°C arasındaki sıcaklıklarda % 10 ağırlık kaybı ile bozunmanın başladığı görülmüştür.

Kadmiyum sabunu için 320 °C'den sonra Baryum sabunu için 400 °C'den sonra ani kilo kayıpları yaşanmıştır [68].



Şekil 5.16. BZ/P-P, MZ/P-P, CMZ/P-P filmlerin DTA grafikleri



Şekil 5.17. BZ/P-P, MZ/P-P, CMZ/P-P filmlerin TG termogramları

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

PVC imalatında yüksek ısılarda çalışılmaktadır. Malzeme üretim süreci ve kullanım ömrü boyunca uğradığı ısı işlemler nedeniyle bozulmaya uğrar. Isıl PVC'nin ısı bozunmasını önlemede genellikle geleneksel ısı kararlı kılıcılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada alternatif ısı kararlı kılıcılar ile PVC filmlerinin bozunma kinetiği için hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi gibi kinetik parametreleri belirlenmiştir. Bunun için filmlerin termal bozunma davranışları (TGA) analizi ile yapısal değişiklikleri (FT-IR) spektroskopisi, UV spektrofotometresi ile renk değişimi ise sarılık indisi hesabı ile hesaplanmıştır. Hazırlanan P-PVC filmlerden plastikleştiricilerin havaya difüzyonu ağırlık kaybı hesabı ile bulunmuş ve difüzyon için kinetik parametreler (difüzyon hız sabiti, aktivasyon enerjisi) hesaplanmıştır. Genel olarak OI değerlerindeki en yüksek değerler CZ/P-P ve KZ/P-P içeren filmlerde gözlenmiştir. En düşük değerler TNFF ve MI içeren filmlerde gözlenmiştir. 100°C 'de CZ/P-P 150°C 'de CMZ/P-P içeren filmlerde zamanın artmasıyla birlikte, OI değerlerinde genel olarak artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın ve zamanın artması ile birlikte OI değerlerinde en yüksek artış gözlenen film BZ/P-P olmuştur.

Tüm P-PVC filmlerin 268 nm'de parçalanmasıyla üçlü ve dördü konjuge C=C bağları oluşmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte absorban değerlerinde yaşanan artış en fazla CMZ /P-P filminde görülmektedir. Artan absorban değerinin bozunma sonrası oluşan çift bağların sayısı ile ilişkili olduğu için en fazla bozunmanın bu örnekte gözlemlendiği sonucuna varılabilir. Artan zaman ve sıcaklık ile tüm filmlerde polien sayısı artmaktadır. Sıcaklık 150°C yükseltildiğinde polien oluşumuna bağlı olarak zaman ile A_{λ} / A_{1100} değerlerinin genel olarak arttığı görülmektedir.

TNFF/P-P filminin 150°C sıcaklıkta da en yüksek değerleri verdiği görülmüştür. En yüksek ısı işlem süreci için (150°C, 420 dk. için) en düşük toplam absorbanı HT içeren örnek yaparken en yüksek toplam absorbanı CMZ içeren örnek yapmıştır.

P- PVC filmlerin 268-447 nm aralığında relatif UV absorbans eğrilerinin eğiminde ısı işlem ile polien oluşumundan dolayı artış görülmektedir. Oluşan polienlerin sayısı yüksek ısı işlem sürecinde zaman ile artmaktadır. Zaman ile tüm filmlerde toplam absorbans değerleri artmakla birlikte HT/P-P içeren filmde en az değişim gözlenirken, CMZ/P-P içeren filmde çok değişim gözlenmiştir.

Tüm filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak polien derişimleri zamana bağlı olarak artmıştır. En yüksek polien derişimi 150°C sıcaklıkta BZ /P-P için gözlenirken, en düşük polien derişiminin 100°C sıcaklıkta KZ/P-P içeren filmde gözlendiğini söylenebilir. Ortalama derişimler $10-15 \cdot 10^{-3}$ mol/L arasında olup Toplam polien derişimleri genel olarak zaman ve sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. HT/P-P içeren filmde sıcaklık artışına bağlı olarak toplam polien derişimi azalmıştır.

P-PVC filmlerde sıcaklık artışı ile birlikte genel olarak reaksiyon hız sabitleri artış göstermiştir. Reaksiyon hız sabiti en yüksek BZ/P-P için gözlenirken, en düşük MI/P-P için gözlemlenmiştir. Aktivasyon Enerjisi en düşük olan P-PVC film CZ/P-P'dir. Dolayısıyla CZ/P-P diğer ısı kararlı kılıcılara göre daha PVC'nin bozunmasında daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir.

Tüm P-PVC filmlerde sıcaklık artışına bağlı olarak bozunma sonucunda renk değişimleri gözlemlenmiştir. En büyük renk değişimi CZ/P-P için gözlemlenmekle birlikte, En yüksek SI değerleri CZ/P-P, BZ/P-P için gözlemlenmiştir. 100°C'de zamanın artmasıyla birlikte filmlerde sararmalar gözlenirken, 150°C sıcaklıkta zamana bağlı olarak renkte siyahlaşmalar gözlenmiştir.

Zaman ve sıcaklık artışına bağlı olarak tüm P-PVC filmlerde ağırlık kayıpları artmıştır. Plastikleştiricinin etkin difüzivite katsayısı sıcaklık ile birlikte beklenen sonuçta artmıştır. P-PVC filmlerin havadaki yayınlığı göz önüne alındığında, 100°C için en yüksek TNFF/P-P, 150°C sıcaklık için MZ/P-P'dir. Ağırlık kayıpları incelendiğinde en çok ağırlık kaybı MZ/P-P için en az ise CMZ/P-P için gözlenmiştir. CMZ/P-P filminde zamanın artışıyla birlikte ağırlık kaybı artmış, BZ/P-P ve MZ/P-P filmlerinde ise zamanın artışıyla ağırlık kaybı çok fazla gözlemlenmemiştir.

Hidrotalsit (HI) inorganik ısı kararlı kılıcı olup bozunmada etkili olduğu için kullanımı yaygınlaştırılmalıdır.

7. KAYNAKLAR

- 1.** Klampfl C.W., 2013, "Mass Spectrometry As A Useful Tool For The Analysis Of Stabilizers In Polymer Materials", Trends In Analytical Chemistry, vol 50, 53–64.
- 2.** Wang, Q., Storm, B.K., 2005, "Seperation and Analysis of Low Molecular Weight Plasticizers in PVC Tubes" Polymer Testing, vol 24, 290–300.
- 3.** Stepek, J., Daoust, H. 1983. "Additives For Plastics, Polymer Properties And Applications", Springer-Verlag, New York.
- 4.** Jiménez, A., Torre, L., Kenny, J.M., 2001, "Thermal Degradation Of Poly (Vinyl Chloride) Plastics Based On Low-Migration Polymeric Plasticizers", Polymer Degradation And Stability, vol 73, 447-453,
- 5.** Vrandečić, N.S., Klarić, I., Roje, U., 2001 "Effect Of Ca/Zn Stabiliser On Thermal Degradation Of Poly(Vinyl Chloride)/Chlorinated Polyethylene Blends", Polymer Degradation And Stability, vol 74, 203-212.
- 6.** Tüzüm-Demir, A.P., Ulutan, S. 2015. "Degradation Kinetics Of PVC Plasticized With Different Plasticizers Under Isothermal Conditions", J Appl Polym Sci., 132, Issue 10.
- 7.** Wei Z., Dandan D., Zhong W., Yanqing M. 2014. "Synthesis Of Lanthanum Ricinoleate And Its Effect On Thermal Stability And Mechanical Properties In PVC", J Rare Earths, Vol. 32, 1089
- 8.** Chen G., Gu, L., Yao Y. 2014. "A Novel Zinc-Containing Additive For The Long-Term Thermal Stabilization Of Poly(Vinyl Chloride)", Polymer Degradation And Stability vol 107, 113-119.
- 9.** Folarin O. M., Sadiku E. R., 2011. "Thermal Stabilizers For Poly(Vinyl Chloride): A Review", International Journal Of The Physical Sciences Vol. 6(18), 4323-4330.

- 10.** Felger K.H., Ed.,Kunststoff-Handbuch, 1986., " Polyvinylchloride", Volume 2/1, Munich, Germany.
- 11.**Bolgar, J. Hubbal, J. Groger And S. Meronek, 2007 ‘‘*Handbook For The Chemical Analysis Of Plastic And Polymer Additives*’’, CRCPress, Boca Raton,
- 12.**Tüzüm Demir.,A.P.,Kurt Çömlekçi,G.,Ulutan,S.,2012, "Esnek PVC Üretiminde Kullanılan Plastikleştiricilere İlişkin Sorunlar",Plastik Ambalaj Teknolojisi,vol 175,54-60.
- 13.** Kosuda, T., Okada, T., Nozaka, S., Matsuzawa, Y., Shimizu, T., Hamanaka, S., Mishima, S. 2012. ‘‘Characteristics And Mechanism Of Low Temperature Dehydrochlorination Of Poly(Vinyl Chloride) İn The Presence Of Zinc(II) Oxide’’, Polym Degradation and Stability., vol 97, 584-591.
- 14.** Marcilla, A., Beltran, M. 1997. ‘‘Effect Of The DMP Concentration On The Thermal Decomposition Behaviour Of Plastics From A Commercial PVC Resin’’, Polymer Degradation and Stability., vol 57, 101-107
- 15.** Fanga Y., Wanga Q., Guoa C., Songa Y., Cooper P.A. 2013. ‘‘Effect Of Zinc Borate And Wood Flour On Thermal Degradation And Fire Retardancy Of Polyvinyl Chloride (PVC) Composites ‘’, Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, vol 100, 230–236.
- 16.** Chanda, M., Roy, S.K., 2008. "Industrial Polymers", Specialty Polymers And Their Applications. Plastics Engineering Series. CRC Press, Taylor & Francis Group, Syf: 1-6, Boca Raton.
- 17.**Mishra, K.M., Yağcı, Y., 2008. ‘‘Handbook of vinyl Polymers’’ , Radical Polymerization Process, and Technology, CRC Press, Taylor& Francis Group, Vol 2, syf: 668, Boca Raton
- 18.**Titow W.V., 1985 ‘‘PVC Technology’’, 4th Edition, Elsevier Applied Science Publishers, London , New York
- 19.** Logowski, J.J., 2004 ‘‘Chemistry Found and Application’’, Macmillan Refence , syf: 265, USA.

- 20.** Dreher, E.L. Torkelson, T.R., Beutel, K. K.,2012 " Chloroethane and chloroethylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH, syf: 719-788, Weinheim.
- 21.**Ibeh, C.C., 2011 " Thermoplastic materials properties, Manufacturing methods and Applications" CRC Press, Taylor& Francis Group, syf: 275-317, Boca Raton.
- 22.** Yih Wong, R.C.C.,Santos de Matos,H.A, Špatenka, Š., 2014 " Advanced Modelling Of Vinyl Chloride Monomer Production Via Thermal Cracking Of Ethylene Dichloride" Doktora Tezi, Tecnico Lisboa Üniversitesi, Lisboa, Portekiz
- 23.** Mishra, K.M., Yağcı, Y., 1998. "Handbook of Radical Vinyl Polymerization" , Marcel Dekker, Vol 48, syf: 340, New York.
- 24.**Tundo,P. Nian,L. , Lokteva, E. , Mota, C., 2016, "Chemistry Beyond Chlorine", Chlorine Derivatives Utilization and Recycle : Utilization", Springer International Publishing, syf: 551, Switzerland.
- 25.**Alexopoulos, A., Kiparissides C.,2007 "On The Prediction Of Internal Particle Morphology In Suspension Polymerization Of Vinyl Chloride. Part I: The Effect Of Primary Particle Size Distribution", Chem. Eng. Sci, Vol. 62, syf: 3970 – 3983.
- 26.**Eliseeva, V.I, Ivanchev, S.S, Kuchanov, S.I, Lebedev, A.V. 1981 Emulsion Polymerization And Its Applications In Industry, Vol 20, New York
- 27.**Wypych ,G., 2008 PVC Degradation & Stabilization , Toronto: Chemtec Pub , 3th Ed.) , vol 48, 25-47 ,Chicago.
- 28.** Yıldırım Erbil, H., 2000 "Vinyl Acetate Emulsion Polymerization And Copolymerization With Acrylic Monomers" CRC Press, Taylor& Francis Group, syf: 39, Boca Raton.
- 29.**Trioitskii B.B, Tritskaya, L.S., Pethrick R.A (editör) 1999, "Polymer Yearbook 16", Some Aspects of The Thermal Degredation of Poly(Vinyl Chloride) , Harwood academic Publishers, syf: 237, Amsterdam.

30. Pielichowski, K. , Njuguna, J. , 2005 ‘‘Thermal Degradation Of Polymeric Materials’’ Poly (Vinyl Chloride), Rapra Technology Limited, Syf: 62-72.

31. Bacaloglu, R., Fisch, M. H. 1994, "Degradation And Stabilization Of Poly(Vinyl Chloride) II. Kinetics Of The Thermal Degradation Of Poly(Vinyl Chloride)", Polymer Degradation And Stability, vol 45, 325-333.

32. Gornall, T. , 2011, ‘‘Catalytic Degradation of Waste Polymers’’, Doctora Tezi, Central Lancashire Üniversitesi, İngiltere.

33. Gomez, L., Llyod, P. , Nass, L., 1992 ‘‘Encyclopedia of PVC, 2. Baskı : Compounding Processes, Product Design and specifications’’, Testing Rigid PVC Products, Marcel Dekker vol 3, 231-291, New York.

34. Thomas, G. K., Gary, M. C. A 1991 "Review Of The Relationship Of Tin Content And Ligand Structure On Stability Of Rigid PVC Compositions", Journal Of Vinyl And Additives Technology, vol 13, 47-49.

35. Wright, D.C. , 2001 ‘‘ Failure of Polymer Products Due to Thermo-Oxidation’’, Oxidation and Stabilisation of Polyvinyl Chloride, Rapra Technology, vol 11, syf: 18,

36. Owen, E.D, 1984 ‘‘Degradation And Stabilization Of PVC’’ Elsevier Applied Science, syf: 59, London.

37. Braun, D., 1971, ‘‘Thermal degradation of polyvinyl chloride’’ ,Pure Appl. Chem., Vol.26, No. 2, syf: 173-192.

38. Peterson, J.D. , Vyazovkin, S. , Wight, C.A. , 2001 ‘‘Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)’’ Macromol. Chem. Phys., vol 202, 775–784, USA.

39. Balcı, S. , Süzer, Ş. , 2002 ‘‘ The Mechanism Of Hydroquinone Assisted Photodegradation of PVC’’ , Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Ankara.

40. Yousif, E. , Hasan, A. , 2015’’ Photostabilization of Poly(vinyl chloride)’’ Journal of Taibah University for Science, vol 9, 421–448.

- 41.** Huang, C., Chen, J., Cheremisinoff, P., (1997) "Polyvinylchloride (PVC)/Thermoplastic Polyurethane (TPU) polymeric Blends", Handbook of Engineering Polymeric Materials, 137-145, New York.
- 42.** Pannico, M. , (2010), "Novel Flexible PVC Compounds Characterized by Improved Sustainability and Reduced Plasticizer Migration" Degli Studi Di Napoli Üniversitesi, Doktora Tezi, Napoli.
- 43.** Saçak, M., 2005, Polimer Teknolojisi, vol 2, 389-402, Gazi Kitabevi, Ankara,
- 44.** Patel, S. V. , 1983 " Processing, Structure and Properties Of Plasticized PVC" Doktora Tezi, Loughborough University Of Technology, Great Britain.
- 45.** Ramos, Devalle, L.F., 1988, " Plasticization Of Poly(Vinyl Chloride) : PVC/Plasticizer Compatibility And Its Relationship With Processing And Properties Of Plasticized PVC", Doktora Tezi, Loughborough University Of Technology, Great Britain.
- 46.** Carraher, C. E. ,2003 "Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition" Marcel Dekker vol 7,527-543, New York
- 47.** Whelan, T., 1994, "Polymer Technology Dictionary", Chapman & Hall, Syf: 207, New York.
- 48.** Vroman ,I., Tighzert.L., 2009, "Biodegradable Polymers", Materials, vol 2, 307-344.
- 49.** Alger, M., 1997 "Polymer Science Dictionary: Second Edition " Chapman & Hall, syf: 264, London.
- 50.** Gilbert, M., 2016, " Brydson's Plastics Materials Second Edition" Elsevier Applied Science Publishers, syf: 347-359.
- 51.** Gupta, R. C. ,2011, "Reproductive and Developmental Toxicology" Elsevier Applied Science Publishers, syf: 471-673.

52. EU Directives, 2007 (www.vinyl2010.org)
53. ECHA (<http://echa.europa.eu>)
54. Grossman, R.F (ed), Godwin, A. D. , Krauskopf, L.G. , 2008 "Handbook of Vinyl Formulating Second Edition", Monomeric Plasticizers, Wiley- Interscience, syf: 173-239.
55. Eldridge, J., W., 1994, The Uv Resistance Of Adipate Based Polymeric Plasticizers In PVC, vol 16, 26-34
56. Brydson, J. A., 1995, Plastics Materials 6th Edition, Butterworth-Heinemann, London, Syf: 312-332
57. Wilkes C. E., Summers J. W., Daniels C. A, 2005, "Plasticizers", PVC Handbook, Hanser Publishers, Munich, 173-193
58. Wilson, A.S. , 1996 "Plasticisers: Selection, Applications and Implications", Rapra Technology, vol 8, 9-18, United Kingdom.
59. Earla, A. , 2016 "Plasticization of PVC: Covalently Linked Plasticizers Using Thermal or Copper- Catalyzed Azide- Alkyne Cycloadditions" Doktora Tezi, California Santa Cruz Üniversitesi, California.
60. Marcilla, A., Beltrán, M., Wypych, G., 2004, "Mechanisms Of Plasticizers Action", Handbook Of Plasticizers, Chem. Tec Publishing, Canada-Usa, 107-121
61. Vch, W. , 2016, "Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes", Fundamentals, John Wiley & Sons, vol 1, 1-601.
62. Felton, A. L., McGinity, W .J. , 2008 "Aqueous Polymeric Coatings for Pharmaceutical Dosage Forms- Third Edition", Polymer Interactions With Drugs and Excipients, CRC Press, vol 176, 369-409.
63. Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Gevert, T., 1999, Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC), *Polymer Degradation and Stability*, 66: 415-421pp

64.Nass, L., 1992, ‘‘Encyclopedia of PVC, Second Edition: Compounding Processes, Product Design, and Specifications’’, Marcel Dekker, Vol 3, syf: 231-291.

65. Atakul, S. ,2004, ‘‘Synergistic Effect of Zinc Stearate and Natural Zeolite on PVC Thermal Stability’’Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi, İzmir.

66. Craver, C. ,Carraher, C. , 2000, ‘‘Applied Polymer Science: 21st Century First Edition’’ Elsevier Applied Science Publishers, Syf: 231-257, Oxford.

67. Npcs Board Of Consultants & Engineers, 2009,‘‘The Complete Book On Rubber Chemicals’’, Asia Pacific Business Press, syf: 347-410, India.

68.Egbuchunam, T. O, Okieimen, F. E. , Balköse, D. , 2010 , ‘‘ Stabilizing Effect of Biobased Additives on the Thermal Degradation of PVC’’, International Journal of Engineering Research in Africa, Vol: 1, syf: 47-56, Switzerland

69. Thomas, N. L, 2003, ‘‘Zinc Compounds As Flame Retardants And Smoke Supperessants For Rigid PVC’’, Plastics, Rubber and Composites, 32 (8-9), syf: 413-419.

70. Folarin, O. M, Eromosele, I. C, Eromosele, C. O, 2012, ‘‘Thermal Stabilization of Poly(Vinyl Chloride) by Metal Carboxylates of Ximenia Americana Seed Oil Under Inert Condition’’, J. Mater. Environ. Sci. 3 (3) , Syf: 507-514.

71.Hawkins, W.L, 1972, ‘‘Environmental Deterioration Of Polymers In Polymer Stabilization’’, Wiley And Sons Inc., New York.

72. Mizuno, K., Hirukawa, H., Kawasaki, O., Noguchi, H., and Suzuki, O., 1999, ‘‘Development of Non-Lead Stabilized PVC Compounds for Insulated Wires and Cables’’, Furukawa Review No. 18, 111-118.

73.Grossman, R. F., Lutz Jr, J.T., 2000, ‘‘Polymer Modifiers and Additives’’, Crc Press, syf: 273-313, Boca Raton.

74. Kumar, A. , Pastore, P. , 2007, ‘‘Lead And Cadmium In Soft Plastic Toys’’, Current Science, Vol 93, No 6, India.

75. The European PVC Industry's Experience In Replacing Lead And Cadmium-Based Stabilisers, 2014

(www.Vinylplus.Eu)

76. Eyerer, P. , Weller, M. , Hübner, C. , 2010, "Polymers - Opportunities And Risks II: Sustainability, Product Design And Processing", Springer, Vol 2, Syf: 97-147.

77. Neiman, M.B, 1965, " Aging and Stabilization of Polymers", Consultants Bureau, syf: 161-216, New York.

78. Yunus, M.A. A, 2013 "Studies on the Development of Synergistic Heat Stabilizers for Polyvinyl Chloride ", Doktora Tezi, North Maharashtra Üniversitesi, Jalgaon.

79. Nadia, M., Nahed, A. , Mona, F., 2015, "Synergistic Stabilizing Effect Of Combination Of Maleimido Phenyl Thiourea Derivatives And Some Commercial Stabilizers Against Thermal Degradation Of PVC", International Journal Of Advanced Research In Chemical Science ,2, 1-11.

80. Hoch, M. 2001, "Organotin Compounds In The Environment - An Overview." Applied Geochemistry, 16(7-8), Syf: 719-743.

81. Baggenstoss, J., 2004, "The Fate Of Organotin Compounds In a Waste Water Treatment Plant" Doktora Tezi, École Polytechnique Fédérale De Lausanne Üniversitesi, Lausanne.

82. Nordberg, G.F. , Fowler, B. A. , Nodberg, M., 2014 "Handbook on The Toxicology of Metals-Fourth Edition" Elsevier Applied Science Publishers, Vol 1, Syf: 1241-1285.

83. Richardson, R., Edwards, M., 2009, "Vinyl Chloride and Organotin Stabilizers in Water Contacting New and Aged PVC Pipes", Web Report, Denyer, Water Research Foundation.

84. Madbouly, S. , Zhang, C. , Kessler, M.R. ,2015, "Bio-based Plant Oil Polymers and Composites", Elsevier Applied Science Publishers, syf: 19-33.

85. Gupta, S., Agarwal, D.D., Banerjee, S., 2008, "Synthesis And Characterization Of Hydrotalcites", Potential Thermal Stabilizers For PVC, Indian J. Chem., 47, 1004-1008

- 86.**Haryono, A. , Triwulandari, E. , Jiang, P. , 2017“ Interaction between vegetable oil based plasticizer molecules and polyvinyl chloride, and their plasticization effect”AIP Conference Proceedings , Vol: 1803, Issue 1.
- 87.** Karmalm, P., Hjertberg, T., Jansson, A., Dahl, R.. 2009. “Thermal Stability Of Poly(Vinyl Chloride) With Epoxidised Soybean Oil As Primary Plasticizer”, Polym Degrad Stab., 94, 2275–2281
- 88.**Zeddami,C.,Belhaneche,N., 2010. "Application Of Ft-Ir Spectroscopy To The Specific Migration Study Of An Organotin Heat Stabilizer From Rigid Poly(Vinyl Chloride) Into Food Simulants" J Of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials 59,650-660.
- 89.**Mona , M., Fahmy, Riham, R., Mohamed A. , 2012. "Novel Antimicrobial Organic Thermal Stabilizer And Co-Stabilizer For Rigid PVC", "Molecules".,17, 7927-7940.
- 90.** Beltran M., Garcia J.C., Marcilla A., 1997 “Infrared Spectral Changes In PVC And Plasticized PVC During Gelation And Fusion”, European Polymer Journal, 33, 453-462.
- 91.**Tüzüm Demir, A. P., 2011, "Natural And Applied Sciences Institute",Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye
- 92.**Baltacıoğlu, H., Balköse, D., 1999, Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP Plastigels,Journal of Applied Polymer Science, 74: 2488-2498pp.
- 93.** Keita,G.,Renaudineau,J., 1995, Low Yellow Index Polymer Compositions, Polymerizable Compositions And Lenses Using Said Compositions, US Patent 5,442,022.
- 94.**Erdoğan,C., Atakul,S., Balköse,D.,Ülkü.S.,2009, "Development Of Synergistic Heat Stabilizers For PVC From Zinc Borate Zinc Phosphate", Chemical Engineering Communications, 196:148-160.
- 95.** Tüzüm-Demir, A.P., Uluhan, S. 2013. “Migration Of Phthalate And Non-Phthalate Plasticizers Out Of Plasticized PVC Films Into Air”, J Appl Polym Sci., 128, 1948-1961.
- 96.** Balköse,D.,Arkış,E., 2005, "Thermal Stabilisation Of Poly(Vinyl Chloride) By Organotin Compounds", Polymer Degradation And Stability, 88, 46-51.

- 97.** Egbuchunam T. O., Balköse D., Okieimen F. E., 2007, "Effect Of Zinc Soaps Of Rubber Seed Oil (RSO) And/Or Epoxidised Rubber Seed Oil (ERSO) On The Thermal Stability Of PVC Plastigels", *Polymer Degradation And Stability*, 92, 1572-1582.
- 98.** Tüzüm-Demir, A.P., Ulutan, S. 2018. ‘ ‘ Assessment Of Degradation Of Plasticized Poly(Vinyl Chloride) Films Through Polyene Formation Under Isothermal Conditions, *J. Appl. Polym. Sci*, 135, 46092.
- 99.** Labuschagn,F.J.W.J., Molefe, D.M., Focke, W. 2015‘‘Heat stabilising flexible PVC with layered double hydroxide Derivatives’’, *Polymer Degradation and Stability* 113, 46-54.
- 100.** Benaniba, M.T.,Bensemra, B., Gelbard. G., 2001 ‘‘Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride)’’, *Polymer Degradation and Stability* 74, 501–505.



EKLER

EK -1 P-PVC Örneklerin Absorbans Değerleri

P-PVC filmlerin 1720 cm^{-1} karbonil bandı (C=O) absorbans değerleri ve 2920 cm^{-1} referans grubunun absorbans değerleri Çizelge 1.1-1.4’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. 100°C ’de malzemelerin 1720 cm^{-1} absorbans (A) değerleri

Zaman, dakika	0	120	240	360	420
Film Kodları	A				
CZ /P-P	59,67	60,08	60,44	59,87	59,63
BZ/P-P	61,79	59,47	59,43	65,46	60,23
CMZ/P-P	59,86	60,37	59,51	65,25	60,06
MZ/P-P	59,22	61,19	63,88	65,00	61,01
KZ/P-P	62,12	61,47	65,48	64,54	61,16
MI /P-P	57,92	57,98	62,65	61,89	57,87
TNFF /P-P	57,82	56,67	61,30	61,70	57,49
HT/P-P	58,58	59,24	64,81	63,34	59,39

EK -1 P-PVC Örneklerin Absorbans Değerleri (Devam)

Çizelge 1.2. 100°C 'de malzemelerin 2920 cm⁻¹ absorbans (A) değerleri

Zaman, dakika	0	120	240	360	420
Film Kodları	A				
CZ /P-P	75,67	75,98	74,21	77,25	72,67
BZ/P-P	76,66	77,53	78,44	80,48	78,37
CMZ/P-P	78,27	75,44	76,74	81,30	75,84
MZ/P-P	76,74	77,38	82,14	82,15	74,93
KZ/P-P	74,02	74,12	80,12	82,18	76,67
MI /P-P	80,17	79,87	85,36	85,61	81,17
TNFF /P-P	81,75	81,67	85,24	86,61	82,39
HT/P-P	78,95	81,47	83,04	86,27	80,87

EK -1 P-PVC Örneklerin Absorbans Değerleri (Devam)

Çizelge 1.3. 150 °C’de malzemelerin 1720 cm⁻¹ absorbans değerleri

Zaman, dakika	0	120	240	360	420
Film Kodları	A				
CZ /P-P	59,67	60,28	61,71	61,61	61,10
BZ/P-P	61,79	62,42	62,88	63,16	61,88
CMZ/P-P	59,86	63,38	62,96	62,37	61,95
MZ/P-P	59,22	62,68	62,38	63,42	63,64
KZ/P-P	62,12	62,07	63,85	63,28	63,10
MI /P-P	57,92	60,72	61,32	63,37	61,70
TNFF /P-P	57,28	59,88	63,32	61,59	61,19
HT/P-P	58,58	61,85	62,72	63,18	64,49

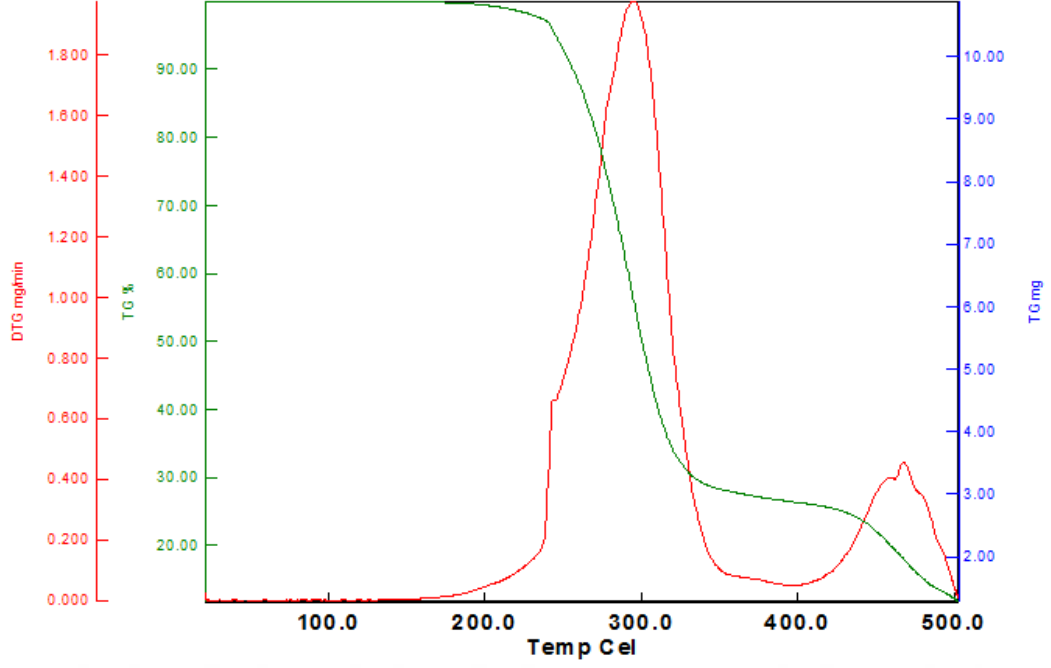
EK -1 P-PVC Örneklerin Absorbans Değerleri (Devam)

Çizelge 1.4. 150°C 'de malzemelerin 2920 cm⁻¹ absorbans değerleri

Zaman, dakika	0	120	240	360	420
Film Kodları	A				
CZ /P-P	75,67	78,00	72,59	73,47	77,13
BZ/P-P	76,66	79,63	78,53	75,64	76,82
CMZ/P-P	78,27	81,03	79,40	83,54	77,20
MZ/P-P	76,74	79,86	83,01	83,79	84,05
KZ/P-P	74,02	83,25	78,06	79,50	78,57
MI /P-P	80,17	83,23	84,99	86,52	86,05
TNFF /P-P	81,75	84,65	86,33	84,91	84,57
HT/P-P	78,95	83,90	83,64	83,71	85,22

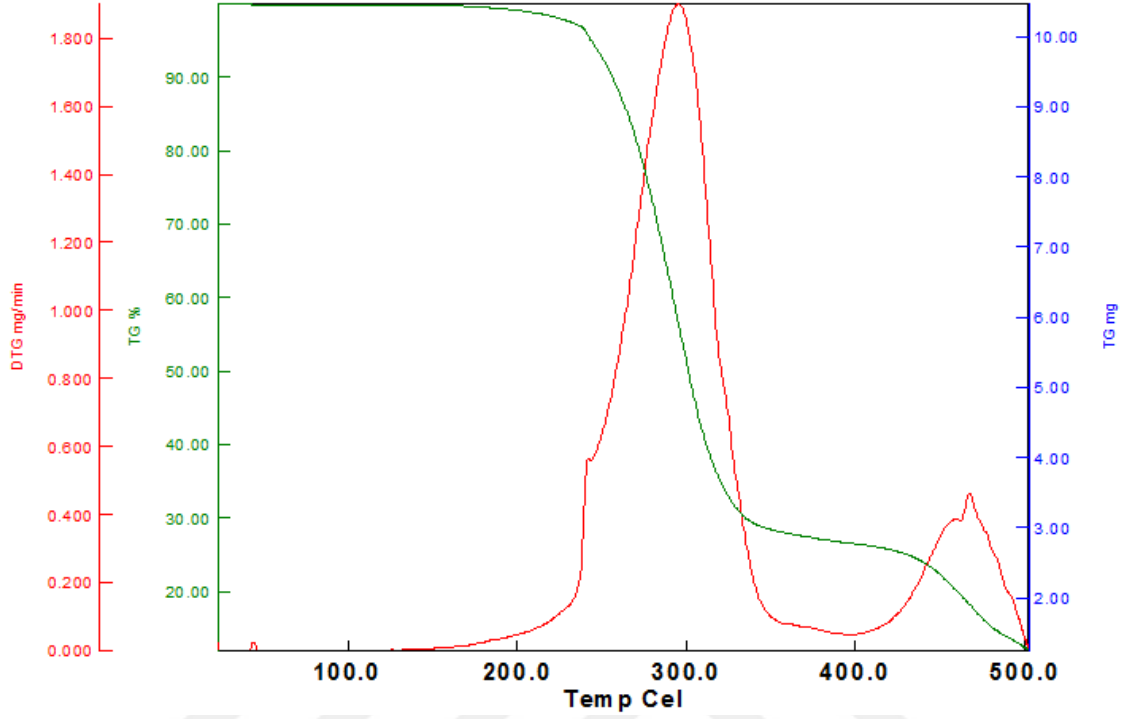
EK 2 P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri

Şekil 2.1-Şekil 2.6 'da BZ, CMZ, MZ içeren P-PVC filmlerin TGA eğrileri verilmiştir.



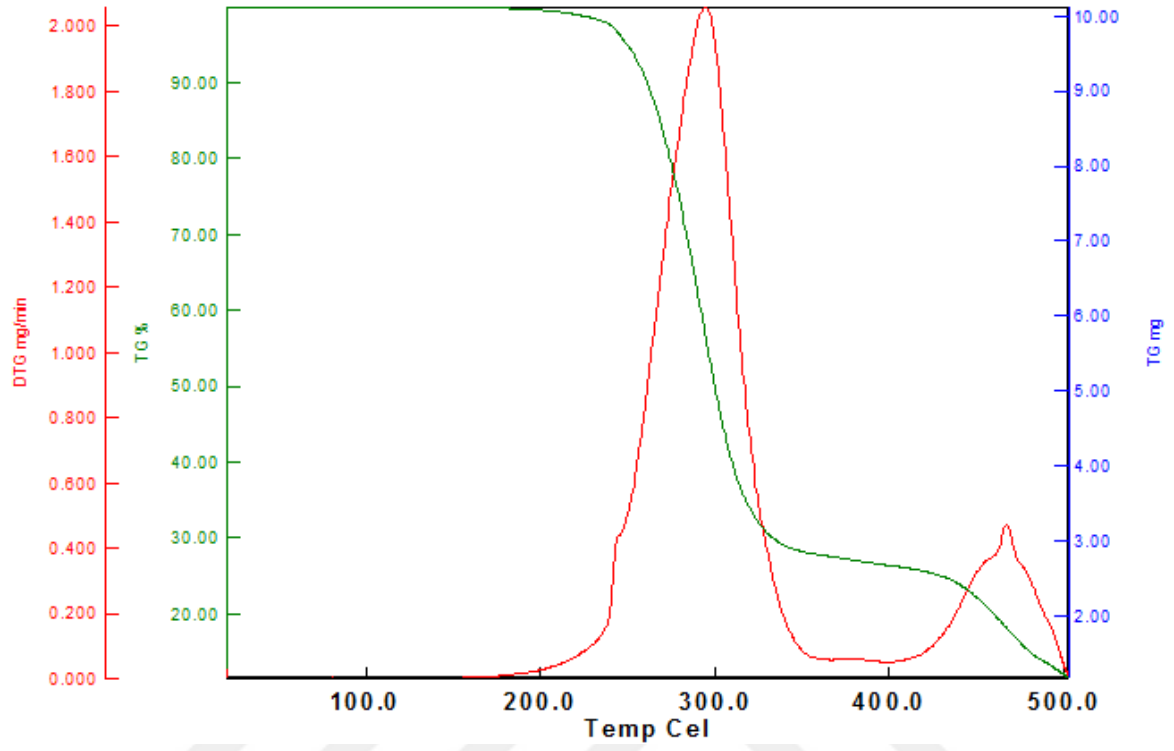
Şekil 2.1. BZ/P-P t=0, TGA termogramı

EK 2 (Devam) P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri



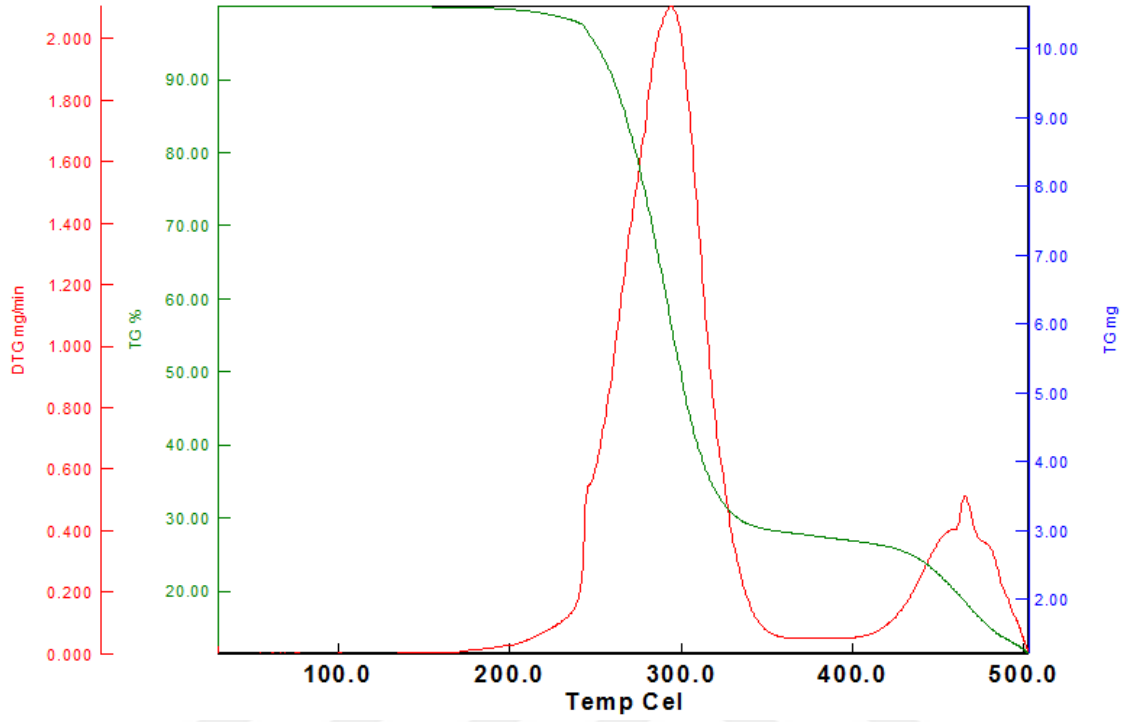
Şekil 2.2. BZ/P-P t=420, TGA termogramı

EK 2 (Devam) P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri



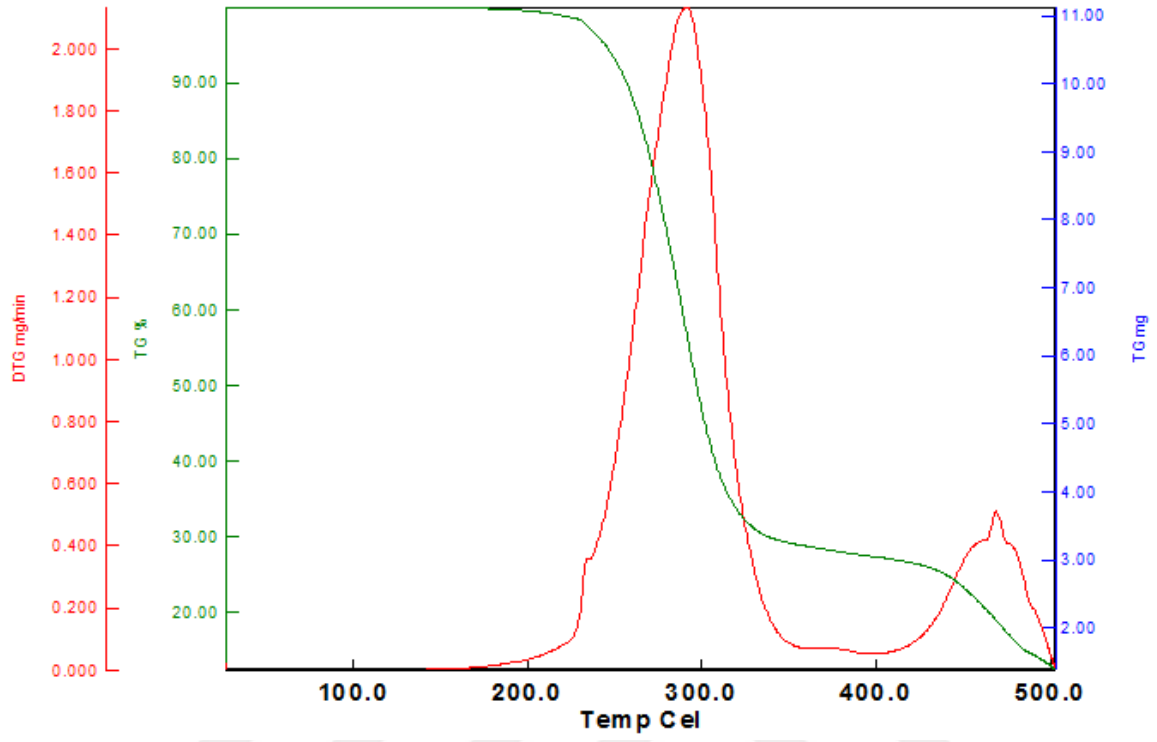
Şekil 2.3. CMZ/P-P t=0, TGA termogramı

EK 2 (Devam) P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri



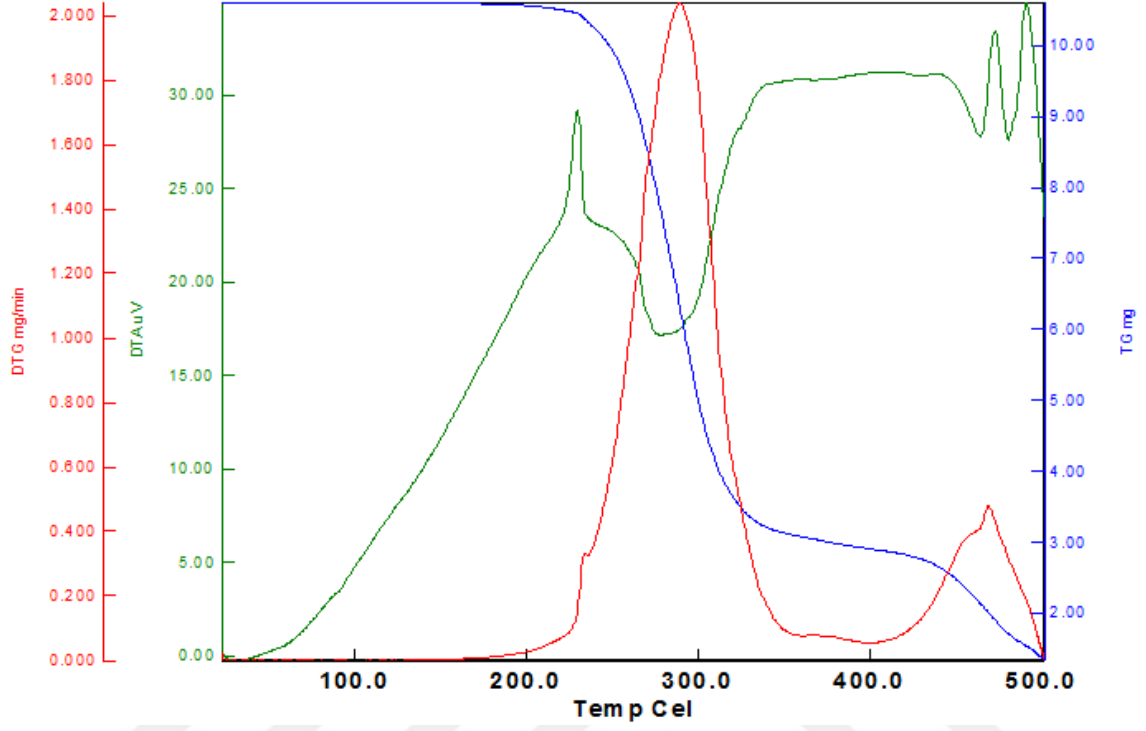
Şekil 2.4. CMZ/P-P t=420, TGA termogramı

EK 2 (Devam) P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri



Şekil 2.5. MZ/P-P t=0, TGA termogramı

EK 2 (Devam) P-PVC Örneklerin TGA Eğrileri



Şekil 2.6. MZ/P-P t=42, TGA termogramı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Korkusuz Çağıl

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 09.01.1992, Manisa

Medeni hali : Bekâr

Telefon : 05076835740

e-mail : cagil.korkusuz@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	:Uşak Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2014
Lise	:Doruk Koleji	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017	Mosb-Med	İş Güvenliği Uzmanı
2017-2018	Akredite Belgelendirme	İş Geliştirme Uzmanı
2017-2018	Rabsoil	Kimya Mühendisi
2018-	Teleset Elektronik	Kalite Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Hobiler

Tenis, Bilgisayar teknolojileri, Yüzme

