

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ FOSFOR BİLEŞİKLERİNİN FARKLI POLİMER MATRİSLERİNDE
ANTİOKSİDANT PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hüseyin Çağdaş ASLAN
145101002**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA

HAZİRAN 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hüseyin Çağdaş ASLAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**ÇEŞİTLİ FOSFOR BİLEŞİKLERİNİN FARKLI POLİMER MATRİSLERİNDE ANTİOKSİDANT PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA**
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Tezcan PARALI
Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi



Teslim Tarihi : 13 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 13 Haziran 2016





Aileme,



ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar olanaklarının kapılarını sonuna kadar açan, Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nin değerli yöneticilerine, yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Polimer Mühendisliği Bölümü'nün saygıdeğer akademisyenlerine teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması başta olmak üzere, Yüksek Lisans öğrenimim boyunca katkılarıyla bana önderlik eden, yolumu aydınlatan, karar alma süreçlerinde daima bana güvenerek çalışmalarımın en büyük destekçisi olan, değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif Kaya'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Malzeme temini sürecinde katkılarını esirgemeyen Üçgen Pigmentler ve Polimer Katkıları Tic. ve San. A.Ş. ve Evci Plastik'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam boyunca, konu ne olursa olsun, desteğe ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan değerli meslektaşlarım Tolga Yirmibeşoğlu, Merve Ün, Mehmet Kaya, Seçil Babaoğlu, Reyhan Özdoğan, Serhat Oran, Soner Alayurt, M. Hurşit Kangaloğlu, Zehra Betül Ahi ve Arş. Gör. Emre Tekay'a, analizler sürecinde beni kırmayarak hiç bir ricamı geri çevirmeyen Uzm. Dr. Nurcan Karaca ve Uzm. Özgür Ceylan'a, üniversite hayatım boyunca yaşadığım en küçük problemde yanımda olup, fikirleriyle yolumu aydınlatan Doç. Dr. İ. Gökhan Temel'e bana kattıkları değerler için teşekkür ediyorum.

Lisansüstü öğrenimim boyunca destekleri ve dostluklarıyla yanımda olan Yalova Üniversitesi Sağlık Kültür ve Spor Daire Başkanlığı, Kültür Şube Müdürü Müddesir Kırtepe ve Daire Başkanı Ersan Şahin başta olmak üzere değerli SKS çalışanları ve yöneticilerine; tez çalışmalarında kullandığım Polimer İşleme Laboratuvarı'ndaki aksaklıklara hızla çözüm üretmek için bütün imkanları kullanan Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı'nın değerli çalışanları ve yöneticilerine; değerli arkadaşlarım Eren Soylu, Can Eren Demir ve Salih Doğu'ya; destekleriyle her an yanımda olan, Murat, Fatih, Adem ve Ömer Güneri'ye ayrıca teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca yanımda olan, bana her konuda güvenerek fikirlerim ve kararlarımın destek olan, her aksaklıkta elimden tutan değerli aileme sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Emeklerinize lâyık olabilmek umuduyla...

Haziran 2016

Hüseyin Çağdaş Aslan
Polimer Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | vii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| KISALTMALAR | xi |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | xv |
| ÖZET..... | xvii |
| SUMMARY | xix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. PLASTİKLERE KATILAN KATKI MADDELERİ | 3 |
| 2.1 Dolgu Maddeleri | 5 |
| 2.2 Plastikleştiriciler..... | 5 |
| 2.3 Alev Geciktiriciler..... | 6 |
| 2.4 Isı Stabilizatörleri | 6 |
| 2.5 UV Stabilizatörleri | 6 |
| 2.6 Antimikrobiyal Katkı Maddeleri..... | 6 |
| 2.7 Darbe Direnci Arttırıcılar | 7 |
| 2.8 Takviyelendiriciler | 7 |
| 2.9 İşleme Kolaylaştırıcılar | 7 |
| 2.10 Antistatik Ajanlar | 7 |
| 2.11 Köpürtücüler..... | 8 |
| 2.12 Antioksidanlar | 8 |
| 2.12.1 Oksidasyon..... | 9 |
| 2.12.1.1 Termal Oksidasyon | 9 |
| 2.12.1.2 Foto-Oksidasyon | 10 |
| 2.12.1.3 Radyo-Oksidasyon | 11 |
| 2.12.2 Radikal oluşumu | 11 |
| 2.12.3 Oksidasyonun ilerlemesi ve otooksidasyon | 12 |
| 2.12.4 Oksidasyonun engellenmesi..... | 13 |
| 2.12.4.1 Birincil antioksidanlar (radikal süpürücüler) | 15 |
| 2.12.4.2 İkincil (sekonder) antioksidanlar (peroksit bozucular) | 17 |
| 2.12.4.3 Biyolojik kaynaklı antioksidanlar | 19 |
| 2.12.5 Antioksidan aktivite | 21 |
| 3. POLİMERLERİN İŞLENME YÖNTEMLERİ..... | 23 |
| 3.1 Enjeksiyon Kalıplama | 23 |
| 3.2 Ekstrüzyon Kalıplama | 24 |
| 4. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 31 |
| 4.1 Kullanılan Kimyasallar | 31 |
| 4.1.1 Çeşitli fosfor bileşikleri..... | 31 |
| 4.1.1.1 O,O,O – tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosforotiyoat (FA1)..... | 31 |
| 4.1.1.2 Bis(2,6-di-ter-bütil-4-metilfenil)fosfonat (FA2) | 32 |
| 4.1.1.3 Tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosfat (FA3)..... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.1.4 3,3,5,5-tetra-ter-butil-(1,1-bifenil)-4,4-diil bis(hidrojen fosfonat) (FA4) | 33 |
| 4.1.1.5 2,10-dimetil-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioksafosfosin 6-oksit (FA5) | 34 |
| 4.1.1.6 Dietil (3,5-di-ter-bütül-4-hidroksibenzil)fosfonat (FA6) | 34 |
| 4.1.2 Ticari antioksidanlar | 34 |
| 4.1.2.1 Songnox 1010 (TA1) | 35 |
| 4.1.2.2 Songnox 1076 (TA2) | 36 |
| 4.1.3 Doğal kaynaklı antioksidanlar | 37 |
| 4.1.3.1 Kayısı meyvesi | 37 |
| 4.1.3.2 Kayısı çekirdeği (BA) | 37 |
| 4.1.4 Polimerler | 37 |
| 4.2 Kullanılan Cihazlar | 38 |
| 4.2.1 Ekstruder | 38 |
| 4.2.2 Değirmen | 38 |
| 4.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) | 38 |
| 4.2.4 Çekme test cihazı | 39 |
| 4.3 Yöntem | 39 |
| 4.3.1 Örnek hazırlama | 39 |
| 4.3.1.1 Kayısı meyvelerinin katkı maddesi olarak hazırlanması | 39 |
| 4.3.1.2 Kayısı çekirdeklerinin katkı maddesi olarak hazırlanması | 39 |
| 4.3.1.3 Bileşiklerin polimerlere ilavesi | 40 |
| 4.3.2 Karakterizasyon | 41 |
| 4.3.2.1 Antioksidan aktivite tayini | 41 |
| 4.3.2.2 Mekanik özelliklerin tayini | 43 |
| 4.3.2.3 Alev geciktirme özelliklerinin tayini | 43 |
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 45 |
| 5.1 Fosfor Bileşiklerinin Erime Sıcaklıkları | 45 |
| 5.2 Mekanik Karakterizasyon | 46 |
| 5.2.1 Saf polimerlerin mekanik davranışlarının belirlenmesi | 46 |
| 5.2.2 AYPE polimerine ilave edilen katkıların mekanik özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi | 48 |
| 5.2.3 ABS polimerine ilave edilen katkıların mekanik özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi | 50 |
| 5.2.4 PLA polimerine ilave edilen katkıların mekanik özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi | 52 |
| 5.3 Antioksidan Performansının Belirlenmesi | 54 |
| 5.3.1 AYPE matrisli örneklerin OIT sonuçları | 54 |
| 5.3.2 ABS matrisli örneklerin OIT sonuçları | 56 |
| 5.3.3 PLA matrisli örneklerin OIT sonuçları | 58 |
| 5.4 Termal Karakterizasyon | 59 |
| 5.4.1 AYPE'ye eklenen katkıların erime sıcaklığına etkisinin belirlenmesi | 59 |
| 5.4.2 ABS'ye eklenen katkıların erime sıcaklığına etkisinin belirlenmesi | 60 |
| 5.4.3 PLA'ya eklenen katkıların erime sıcaklığına etkisinin belirlenmesi | 61 |
| 5.5 Bileşiklerin alev geciktirme özelliklerinin belirlenmesi | 61 |
| 5.5.1 AYPE örneklerinin yanma süreleri | 61 |
| 5.5.2 ABS örneklerinin yanma süreleri | 62 |
| 5.5.3 PLA örneklerinin yanma süreleri | 63 |
| 6. DEĞERLENDİRME | 65 |
| KAYNAKLAR | 67 |
| ÖZGEÇMİŞ | 71 |

KISALTMALAR

| | |
|--------------|---|
| ABS | : Akrlonitril Bütadien Stiren |
| AYPE | : Alçak Yoğunluklu Polietilen |
| BA | : Biyolojik Antioksidan - Kayısı Çekirdeği |
| D | : Ekstruder Vida Çapı |
| DSC | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre |
| EFSA | : Avrupa Gıda Güvenliği Ajansı |
| FA1 | : O,O,O – tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosforotiyoat |
| FA2 | : Bis(2,6-di-ter-bütil-4-metilfenil)fosfonat |
| FA3 | : Tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosfat |
| FA4 | : 3,3,5,5-Tetra-ter-butyl-(1,1-bifenil)-4,4-diil bis(hidrojen fosfonat) |
| FA5 | : 2,10-Dimetil-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioksafosfosin 6-oksit |
| FA6 | : Dietil (3,5-di-ter-bütil-4-hidroksibenzil)fosfonat |
| FAO | : Gıda ve Tarım Örgütü |
| FDA | : Amerika Gıda ve İlaç Dairesi |
| HALS | : Engellenmiş Amin Işık Stabilizatörü |
| HDPE | : Yüksek Yoğunluklu Polietilen |
| L | : Ekstruder Vida Uzunluğu |
| LDPE | : Alçak Yoğunluklu Polietilen |
| LLDPE | : Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen |
| OIT | : Oksidatif İndükleme Süresi |
| PLA | : Poli(laktik asit) |
| TA1 | : Songnox 1010 |
| TA2 | : Songnox 1076 |
| TGA | : Termogravimetrik Analiz |
| TNPP | : Tris nonil fenil fosfit |



ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 4.1 : Songnox 1010'un teknik özellikleri | 35 |
| Çizelge 4.2 : Songnox 1076'nın kimyasal özellikleri..... | 36 |
| Çizelge 4.3 : Kullanılan AYPE'ye ait teknik özellikler | 37 |
| Çizelge 4.4 : Kullanılan ABS'ye ait teknik özellikler | 38 |
| Çizelge 4.5 : Kullanılan PLA'ya ait teknik özellikler | 38 |
| Çizelge 5.1 : Fosfor bileşiklerinin erime sıcaklıkları..... | 46 |
| Çizelge 5.2 : Saf Polimerlerin Mekanik Test Sonuçları | 47 |
| Çizelge 5.3 : AYPE matrisli örneklerin OIT sonuçları..... | 55 |
| Çizelge 5.4 : Katkısız ABS örneklerinin farklı sıcaklıklardaki OIT sonuçları..... | 56 |
| Çizelge 5.5 : ABS matrisli örneklerin OIT sonuçları | 57 |
| Çizelge 5.6 : PLA matrisli örneklerin OIT sonuçları | 58 |



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Katkı maddelerinin ürün prosesine katıldığı noktalar | 4 |
| Şekil 2.1. Polimerlerde oksidasyon ve korunma..... | 9 |
| Şekil 2.2. Hidroperoksit konsantrasyonunun oksidasyon süresine bağlı değişimi | 10 |
| Şekil 2.3. Tipik bir foto-oksidasyon mekanizması | 11 |
| Şekil 2.4. Radio-oksidasyonun başlama ve yayılma mekanizması..... | 11 |
| Şekil 2.5. Radikallerin oluşumu..... | 12 |
| Şekil 2.6. Peroksiradikaller ve hidroperoksitlerin oluşumu..... | 12 |
| Şekil 2.7. Peroksitlerin ayrılması ve yeni radikallerin oluşumu | 12 |
| Şekil 2.8. Otooksidasyon çevrimi | 13 |
| Şekil 2.9. Oksidasyon başlangıcında antioksidasyon mekanizması | 14 |
| Şekil 2.10. Oksidasyonun yayılması sırasında antioksidasyon mekanizması..... | 14 |
| Şekil 2.11. Birincil ve ikincil antioksidanların devreye girdiği evreler..... | 14 |
| Şekil 2.12. Engellenmiş fenol türevli antioksidanların çalışma prensibi..... | 15 |
| Şekil 2.13. Örnek bir HALS bileşiğinin kimyasal yapısı | 16 |
| Şekil 2.14. Antioksidasyonun şematik gösterimi..... | 17 |
| Şekil 2.15. TNPP'nin kimyasal yapısı | 19 |
| Şekil 2.16. Kayısı çekirdeği | 20 |
| Şekil 2.17. OIT süresinin hesaplanması..... | 21 |
| Şekil 3.1. Tipik bir enjeksiyon sisteminin elemanları..... | 24 |
| Şekil 3.2. Tipik bir ekstrüderin elemanları | 25 |
| Şekil 3.3. Tipik bir ekstrüder vidasının bölümleri | 27 |
| Şekil 3.4. Eritici bariyerler..... | 28 |
| Şekil 3.5. Maddock karıştırıcılı vida..... | 28 |
| Şekil 3.6. Pinli karıştırıcılı vida | 28 |
| Şekil 3.7. Gaz çıkış ventilli kovan | 29 |
| Şekil 3.8. Tipik gaz alma vidası..... | 29 |
| Şekil 4.1. FA1 bileşiğinin kimyasal yapısı | 32 |
| Şekil 4.2. FA2 bileşiğinin kimyasal yapısı | 32 |
| Şekil 4.3. FA3 bileşiğinin kimyasal yapısı | 33 |
| Şekil 4.4. FA4 bileşiğinin kimyasal yapısı | 33 |
| Şekil 4.5. FA5 bileşiğinin kimyasal yapısı | 34 |
| Şekil 4.6. FA6 bileşiğinin kimyasal yapısı | 34 |
| Şekil 4.7. Songnox 1010'un kimyasal yapısı..... | 36 |
| Şekil 4.8. Songnox 1076'nın kimyasal yapısı..... | 36 |
| Şekil 4.9. Öğütme işlemi öncesi ve sonrasında kayısı çekirdekleri..... | 39 |
| Şekil 4.10. AYPE İşleme Sıcaklıkları..... | 40 |
| Şekil 4.11. ABS İşleme Sıcaklıkları | 41 |
| Şekil 4.12. PLA İşleme Sıcaklıkları..... | 41 |
| Şekil 4.13. OIT'nin hesaplanması..... | 42 |
| Şekil 4.14. Yakma testinin uygulanması..... | 43 |
| Şekil 5.1. Saf polimer örneklerinin gerilim-gerinim eğrileri. | 46 |

| | |
|--|----|
| Şekil 5.2. AYPE matrisli örneklerin çekme dayanımları..... | 48 |
| Şekil 5.3. AYPE matrisli örneklerin yüzde uzama miktarları..... | 49 |
| Şekil 5.4. ABS matrisli örneklerin çekme dayanımları | 50 |
| Şekil 5.5. ABS matrisli örneklerin yüzde uzama miktarları | 51 |
| Şekil 5.6. PLA matrisli örneklerin çekme dayanımları..... | 52 |
| Şekil 5.7. PLA matrisli örneklerin yüzde uzama miktarları | 53 |
| Şekil 5.8. AYPE matrisli örneklerin karşılaştırmalı OIT sonuçları | 55 |
| Şekil 5.9. AYPE matrisli örneklerin karşılaştırmalı OIT sonuçları | 57 |
| Şekil 5.10. PLA matrisli örneklerin karşılaştırmalı OIT sonuçları | 59 |
| Şekil 5.10. AYPE matrisli örneklerin erime sıcaklıkları | 59 |
| Şekil 5.13. AYPE matrisli örneklerin yanma süreleri..... | 62 |
| Şekil 5.14. ABS matrisli örneklerin yanma süreleri | 62 |
| Şekil 5.15. PLA matrisli örneklerin yanma süreleri..... | 63 |



ÇEŞİTLİ FOSFOR BİLEŞİKLERİNİN FARKLI POLİMER MATRİSLERİNDE ANTIOKSİDANT PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Polimerlerde oksidasyon ısı, ışık, oksijen, basınç gibi birden çok etkenin varlığında kolaylıkla başlayabilen ve müdahale edilmediği sürece devam ederek polimerlerin kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerinin bozulmasına yol açan, kullanım ömrünü kısaltan ve okside olmuş polimer ile temas eden canlı hücrelere zarar veren reaksiyonlardır. Bu nedenle polimer endüstrisinde oksidasyon problemleriyle çok sık karşılaşmaktadır. Günümüz teknolojisinde geliştirilen katkı maddeleri ile oksidasyon kaynaklı problemler en aza indirilmiş olsa da, alternatif kaynaklara yönelim ile birlikte ve doğal kaynaklı antioksidan bileşiklerine olan ilgi de giderek artmaktadır.

Düşük Yoğunluklu Polietilen (AYPE) ve Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS) terpolimeri, plastik endüstrisinde oldukça yüksek miktarlarda kullanılan hammaddelerdir. Bununla birlikte doğal kaynaklara olan eğilimin artışıyla doğal kaynaklı bir polimer olan Poli(laktik asit)'in (PLA) kullanımını da giderek artmıştır. Poli(laktik asit) son yıllardaki teknolojik gelişmeler ile birlikte sıklıkla kullanılan ve biyomedikal uygulamalarda biyoyuumluluk nedeniyle tercih edilen bir polimerdir. AYPE, ABS ve PLA, diğer polimerler gibi oksidasyon etkisi altında kullanım ömürleri azalan malzemelerdir.

Antioksidan özellik içeren kimyasallar, serbest radikallerin zararlı etkilerini, yapılarındaki fazla elektronları vererek sönmüleyebilen bileşiklerdir. Bu nedenle antioksidanlar hem insanlar için sağlıklı bir besin kaynağı, hem de polimerler için bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bilimsel çalışmalarda alternatif antioksidanlara ve genel eğilime bağlı olarak da biyolojik esaslı antioksidanlara, düşük maliyet ve biyo-uyumluluk özellikleri nedeniyle ilgi artmaktadır.

Bu çalışmada laboratuvarında sentezlenen fosfor bileşikleri ile biyo-kaynaklı bileşikler antioksidan katkısı olarak seçildi ve ticari antioksidan bileşikleriyle karşılaştırmalı performans değerlendirmeleri yapıldı.

Örneklerin hazırlanması için 16 mm vida çapı ve L/D oranı 35 olan eş yönlü çift vidalı ekstruder, uygun vida hızı ile uygun kovan ve kalıp sıcaklığı ile kullanılmıştır.

Hazırlanan örneklerin antioksidan performansları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak Oksijen İndükleme Süresi (OIT) analizi ile belirlendi. Ayrıca bileşiklerin mekanik özellikler üzerindeki etkilerini incelemek için uzama ve çekme dayanım testleri de örnekler üzerine uygulandı.



INVESTIGATION OF ANTIOXIDANT PERFORMANCE IN DIFFERENT POLYMER MATRICES OF VARIOUS PHOSPHORUS COMPOUNDS

SUMMARY

Oxidation process is a very powerful chemical reaction presence of heat, light, oxygen and pressure that produce harmful free radicals can damage to the cells in living organism or the chains and can deterioration physical, mechanical and chemical properties in all polymer matrices. Therefore, polymer oxidation problems are being encountered frequently in polymer industry.

Low density polyethylene (LDPE) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) terpolymer are the raw materials which used in relatively high amounts in the plastic industry. However, with the increasing trend for using natural resources, it is increasing the use of natural sourced Poly(lactic acid). Polylactic acid (PLA) is often used in conjunction with technological advances in recent years, and it is the preferred polymer due to its biocompatibility in biomedical applications. Life times of LDPE, ABS, and PLA decreases under oxidation effect like other polymers.

Polylactic acid (PLA) is a commonly used material in polymer applications recent years. In order to prevent of devastating effect of oxidation reactions, antioxidants were performed a very important role in both living organisms and polymers.

Antioxidants can scavenge free radicals by donating electrons to them and changing harmless forms. Hence antioxidants are widely used both in dietary supplements for humans and in additives for polymers. Studies on more effective, economic and bio-based antioxidants were drew interest due to provide desired effects.

In this study lab-synthesized various phosphorous compounds and bio-based compounds were investigated as antioxidant. Different commercial type of antioxidants were also used for comparison of performances in polymers.

Preparation of samples were achieved by using co-rotating intermeshing twin screw extruder (16 mm, L/D ratio:35) under constant suitable rate at suitable temperature profile according to melting and degradation points of polymers.

Antioxidant performances of all compounds were evaluated by determination of oxygen induction times (OIT) of obtained homogenous, well mixed samples with DSC equipment. Mechanical test such as tensile strength and elongation test were also performed in order to expose of effects of antioxidant additives to mechanical properties.



1. GİRİŞ

Plastik malzemelerin ortaya çıkması ve hayatımızda yaygın olarak kullanılmaya başlaması, farklı polimerlerin sentezi ve üretim yöntemlerinin çeşitlenmesini, geleneksel yöntemler ile işlenemeyen polimerlerin de kolaylıkla şekillendirilebilmesi için farklı yöntem ve bileşenlerin keşfini sağlamıştır. Günümüzde yüzlerce polimer malzeme onlarca yöntem ile şekillendirilmekte ve gündelik hayatın her alanında kullanılmaktadır.

Polimer malzemelerin kullanım alanlarının genişlemesi ve hemen her sektörde değer bulmasıyla birlikte polimer malzemeler farklı etkilere maruz kalmıştır. Bu etkiler işleme esnasında ısı, sıcaklık ve basınç olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimerlerin gündelik hayatta kullanılmaya başlaması ise güneş ışığı, atmosfer, yüksek basınç, nem ve darbe gibi etmenlerin polimerler üzerindeki etkilerinin ortaya çıkmasına neden oldu.

Bu gelişmeler polimerlerin kullanım ömürleri ile ilgili kaygıların ortaya çıkmasına neden olmuş ve polimerlerin genel özelliklerini iyileştirme çalışmalarının başlamasına öncülük etmiştir. Bu çalışmalar ise beraberinde katkı maddelerinin keşfini sağlamıştır. Katkı maddeleriyle birlikte polimerler için yeni kullanım alanları keşfedilmiştir ve kullanım süreleri önemli ölçüde artırılarak şekillendirme maliyetleri düşürülmüştür. Katkı maddeleri özellikle plastiklerde kullanılmaktadır, ancak kauçuk ve elyaf endüstrisinde de katkı maddelerine önemli ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada plastiklerde kullanılan katkı maddeleri ele alınmış ve laboratuvarda sentezlenen alternatif bileşikler ile biyo uyumlu uygulamalarda kullanılacak, bitkisel kaynaklı bileşikler, sıklıkla kullanılan polimer matrislerinde, ticari olarak kullanılan antioksidan bileşikleri ile karşılaştırmalı olarak incelendi.

Polimer seçiminde kullanım sıklığı ve kullanım alanları dikkate alındı. Yaygın (commodity) ticari plastikler için poliolefin ailesinden, alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), mühendislik polimerleri için stirenik bir terpolimer olan akrilonitril

bütadien stiren (ABS) ve son yılların önemli araştırma trendlerinin merkezindeki biyobozunma ve biyoyum özellikleriyle ön plana çıkan polilaktik asit (PLA) matris olarak tercih edildi.

AYPE, Dünya’da en çok kullanılan endüstriyel plastiktir ve bilinen hemen her yöntem ile şekillendirilebilir. Kimyasal ve nem dayanımıyla ön plana çıkmasıyla beraber, gıda ile temasta toksik etkilerinin olmaması ve uygun termoplastik özellikleri nedeniyle tercih sebebidir.

ABS, parlaklık ve sağlamlık istenen uygulamalarda, stirenin sağladığı parlaklık, akrilonitirilin getirdiği mekanik özellikler, kimyasal dayanım ve bütadienin sağladığı darbe dayanım etkileri ile ön plana çıkan bir terpolimerdir. Sertlik, hafiflik ve yüksek mukavemet gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır.

PLA, doğal kaynaklı olması nedeniyle biyoyumluluk ve biyobozunma özellikleriyle ön plana çıkan bir termoplastiktir.

2. PLASTİKLERE KATILAN KATKI MADDELERİ

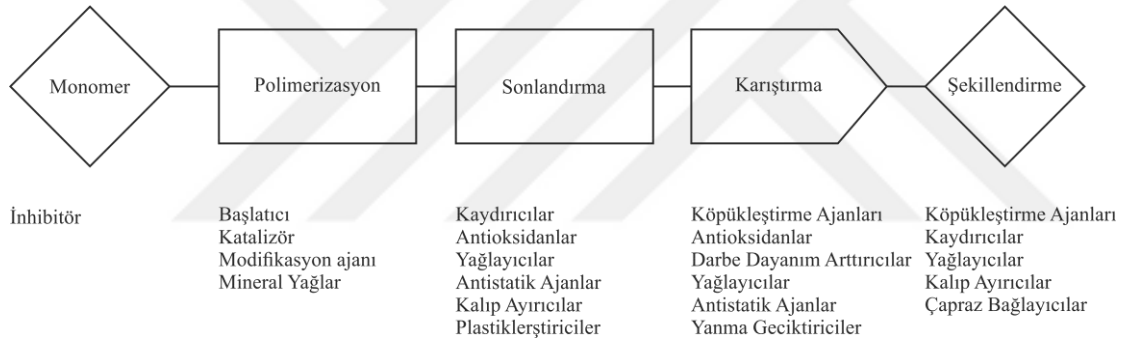
Plastik endüstrisinin başından bu yana polimerleri işlenebilir ve şekillendirilebilir hale getirmek için birçok katkı maddesi kullanılmıştır. İşleme şartları oldukça zor olan, yüksek erime sıcaklığına sahip çoğu polimer, eriyik viskozitesi yüksek olan ve işleme makineleri içerisinde eriyik hareketi oldukça kısıtlı olan plastikler, işleme ve bozunma sıcaklıkları birbirine yakın olan dolayısıyla işlenmeleri sırasında kolaylıkla yanma eğilimi gösteren, sıcaklık karşısında kontrolsüz bir şekilde renk değiştiren ya da katılma sırasında zincir yapısı oldukça bozularak mekanik özelliklerini kaybeden malzemeler gibi birçok malzemenin şekillendirilmesi sırasında çok farklı türdeki katkı maddeleri kullanılmıştır. Plastik ve kauçuk endüstrisinin, özellikle İkinci Dünya Savaşı ve sonrasında yaşadığı gelişmeler, polimerlere katılan katkı maddelerinin de aynı zamanda gelişmesini sağlamıştır. Katkı maddeleri neredeyse bütün polimer yapılarının şekillendirilmesi için kullanılır ancak özellikle plastik sektörü katkı maddelerinin en önemli kullanıcısı konumundadır (Kaya, 2005).

Plastiklere katılan katkı maddeleri genel olarak plastik malzemeler ile birlikte kullanılarak polimerlerin kullanım ömürlerinin artırılmasında rol oynayan bileşiklerdir. Polimerler tek başlarına kullanıldıklarında buldukları ortamın şartlarından etkilenerek; renk değişimleri, fiziksel deformasyonlar ve kimyasal bozunmalar sonucunda kullanılamaz hale gelirler (Kaya, 2005).

Katkı maddeleri plastik malzemeler ile birlikte kullanıldıklarında, malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi veya geliştirilmesi, malzemeye ek özellikler kazandırılması, malzemedeki kozmetik ihtiyaçların karşılanması, istenmeyen özelliklerin bertaraf edilmesi gibi olası birçok sorunun çözümünde önemli rol oynarlar. Polimer endüstrisinde kullanılan katkı maddeleri şekillendirme sırasında karşılaşılan zorlukların giderilmesinde, ısı, ışık, basınç gibi kullanım sırasında plastiklerin maruz kaldığı etkilerin plastik malzeme üzerinde oluşturabileceği bozulmaların geciktirilmesinde ve önlenmesinde, atmosfer şartlarının plastikler üzerindeki etkilerinin azaltılmasında kullanılır (Kaya, 2005).

İşleme sırasında karşılaşılan, çok yüksek veya çok düşük viskozite, ısı ve basınç altında bozunma, çok yüksek işleme sıcaklığı, sürtünme, metale ve kalıba yapışma gibi önemli ve çözümü ek maliyet gerektiren sorunların önlenmesinde de katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır. İşleme sırasında katkıların kullanılması, aynı zamanda işlenmesi oldukça güç olan plastiklerin kolaylıkla işlenmesini ve şekillendirilmesini sağlarken, dolaylı olarak şekillendirme maliyetlerini de düşürmektedir (Kaya, 2005).

Katkı maddeleri, monomerlerin depolanmasından, polimerizasyona, polimerlerin ön şekillendirilmesinden, son ürün eldesine kadar geçen süreçlerin herhangi bir noktasında sürece dâhil olabilirler. Şekil 2.1.'de örnek bir monomerden son ürün eldesine kadar geçen sürede ihtiyaç duyulan katkı maddelerinin kullanım noktaları gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Katkı maddelerinin ürün prosesine katıldığı noktalar (Bart, 2005)

Polimer katkıları, polimerizasyon ya da kimyasal modifikasyonlar sırasında hızlandırma, zincir büyüme kontrolü, uyumlaştırma, çapraz bağlama ve başlatıcı olarak kullanılırlar. Ürün eldesi sırasında ve işlenebilirliğin artırılması amacıyla köpükleştirme ve şişirme, akış başlatma, plastikleştirme, proses kolaylaştırma, kaydırma ve yağlama, yüzey gerilimini düşürme, ıslatma ve vizkozite düşürme amacıyla görev yaparlar. Uygulama ve şekillendirme sırasında bozunma dayanımının artırılması amacıyla, asit süpürücü, biyouyumlaştırıcı, ışık ve UV stabilizatörü, metal deaktivatörü, ısı ve proses stabilizatörü olarak görev yaparlar. Mekanik dayanımın artırılması için uyumlaştırıcı, çapraz bağlayıcı, takviyelendirici, dolgu ve dayanım arttırıcı, çekirdeklendirici, plastikleştirici olarak, ürün performansının artırılması amacıyla da antistatik ajan, şişirme ajanı, yanma geciktirici, sürtünme

ajanı olarak kullanılırlar. Yüzey kalitesinin artırılması ve optik özelliklerin iyileştirilmesi için yapışkanlık arttırıcı, buğu ve sis önleyici, bloklaşma önleyici, ıslatma, renklendirici olarak kullanılırlar. (Bart, 2005)

Polimerler için kullanılacak katkı maddeleri seçimi yapılırken dikkat edilmesi gereken birçok nokta vardır, bunlar; kullanılacak katkı maddesinin işlenme sırasında termal bozunmaya uğramaması, son üründe koku oluşumu ve renklendirme gibi istenmeyen durumlara yol açmaması, kullanılacak polimer ile uyumlu olması, düşük maliyetli olması, tüketici ürünlerinde sağlık açısından güvenli olması, istenen özelliği sağlarken polimere ait diğer özelliklerde düşüğe sebep olmaması gibi özelliklerdir. (Subramanian, 2013).

2.1 Dolgu Maddeleri

Polimerlerde maliyetleri düşürebilmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Dolgu maddeleri polimerlerde optimum düzeyin üzerinde karıştırıldıklarında polimerlerin mekanik özelliklerinde düşüğe neden olmaktadır. Genel olarak kütlece %10 ile %60 arasında değişen miktarlarda kullanılırlar. Kalsiyum karbonat, silikatlar, kaolin, mika, karbon siyahı, kâğıt hamuru, odun talaşı, cam küreler, meyve kabukları, grafit, baryum sülfat gibi malzemeler dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar (Saçak, 2005).

2.2 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler genel olarak polimerlerde esneklik ve yumuşaklık sağlamak amacıyla kullanılırlar. Az miktarda kullanıldıklarında PVC gibi işlenmesi zor olan plastiklerde işleme kolaylaştırıcı olarak görev yaparlar, yüksek miktarda kullanıldıklarında ise sünger yumuşaklığına kadar polimerler yumuşatılabilmektedir. Yeterli miktarda kullanıldıklarında, polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını düşürerek kauçuğumsu davranışa geçirilebilirler ancak fazla miktarda kullanıldıklarında ise mekanik özellikleri düşürürler (Saçak, 2005).

2.3 Alev Geciktiriciler

Polimerler, diğler organik malzemeler gibi yanıcı maddelerdir ve yandıklarında ortama zehirli gazlar çıkarabilirler. Çoğru polimer kolaylıkla alevlenebilir ve oluşan alev hızla yayılabilir. Bu nedenle alevlenmenin başlaması ve yayılım süreci ne kadar geciktirilebilirse, sağlıklı bir sındırme operasyonu ve yanma alanında uzaklaşma için yeterli sũre sağlanabilir.

Alev geciktiriciler endotermik tepkimeleri tetikleyerek sıcaklığı dũřũrme, yanma oluşan bũlgeye gaz tabakası oluşturarak oksijen girişini engelleme ve ortamda yanmayan gaz ve katı madde oluşturarak yanabilen maddelerin derişimlerinin dũřũrũlmesi esasına dayalı olarak çalışırlar (Saçak, 2005).

2.4 Isı Stabilizatũrleri

Isı stabilizatũrleri işlenme ve kullanım sırasında yũksek sıcaklığa maruz kalan polimerlerin bozulmalarının engellenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Isı stabilizatũrleri, ortamdaki ısıyı polimerden daha hızlı soğurup, polimer sıcaklığının artmasının önler ve polimerin bozunmadan kalmasını sağlar (Kaya, 2005).

2.5 UV Stabilizatũrleri

Doğrudan gũneř altında kullanılan plastikler UV ışığına ve dolayısıyla etkilerine en çok maruz kalan polimerlerdir. UV ışığı organik bileşiklerdeki kimyasal bağları kırabilecek niteliktedir. Dolayısıyla UV ışığı polimer zincirlerini kırarak, zincir ayrılmasına neden olur. Kırılan zincirler ise polimerin fiziksel özelliklerinde zayıflamaya neden olur ve polimerlerin servis mũrlerini kısaltır.

2.6 Antimikrobiyal Katkı Maddeleri

Mikroorganizmalar kolaylıkla çoğalabilen ve yaşam şartları oldukça asgari olan canlı organizmalardır. Bu nedenle plastiklerin kullanıldıkları her alanda yaşayabilir ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilirler. Bununla birlikte mikroorganizmalar plastikte öncelikle renk değişimlerine neden olmakla birlikte ilerleyen sũrete koku oluşumu ve yaşam dngũsũ sonucunda oluşan atıkların plastik

ile etkileşimi sonucu bozunmaya varan istenmeyen sonuçlar doğurabilmektedirler. Esas olarak plastikler bakteri ve mikroplara karşı dayanıklı maddeler olsa da kullanılan bazı katkı ve dolgular nedeniyle bu tür organizmaların yaşamasına olanak sağlamaktadırlar. Bu nedenle plastik malzemeler üzerinde bakterileri ve mikropların yaşamasını engellemek amacıyla antimikrobiyel ve antibakteriyel katkı maddeleri kullanılmaktadır (Kaya, 2005).

2.7 Darbe Direnci Arttırıcılar

Darbe direnci arttırıcılar sert ve kırılğan olan plastiklerde darbe sırasındaki direncin arttırılması için kullanılan katkı maddeleridir. Plastik matrisine katılan kauçuk ve elastomer türevi bileşikler darbe sönümleyici olarak görev yaparak darbe enerjisinin azaltılmasını sağlar.

2.8 Takviyelendiriciler

Takviye edici katkı maddeleri plastiğe sertlik, dayanıklılık, darbe direnci, sıcaklık dayanımı ve boyutsal stabilite sağlamaktadırlar. Farklı boyutlardaki pamuk, kağıt hamuru, cam elyafı, metalik elyaflar, kağıt hamuru, seramik elyaflar, karbon elyafı, poliakrilonitril, poliamid, poliester ve polietilenteraftalat elyafları takviyelendirici olarak kullanılmaktadır (Kaya, 2005).

2.9 İşleme Kolaylaştırıcılar

İşleme sırasında ortaya çıkan sorunların önüne geçilebilmesi amacıyla kullanılan katkı maddeleridir. Kalıp ayırıcılar, viskozite düşürücü ajanlar, bloklaşma önleyiciler, kaydırıcılar, işleme kolaylaştırıcı katkı maddeleridir.

2.10 Antistatik Ajanlar

Statik elektrik yükü, elektrik iletme yükü farklı olan iki maddenin teması sonucu ortaya çıkar. Polimerlerde statik yük birikimi, polimer malzeme ya da son ürün üzerinde toz tanelerinin toplanmasına, depolama ya da paketlenme sırasında birbirine yapışma ve elektriksel şok gibi sorunların ortaya çıkmasına neden olur (Saçak, 2005). Antistatik ajanlar polimerlerde elektriksel yük birikimini engelleyen katkı maddeleridir.

2.11 Köpürtücüler

Polimerlerde darbe dayanımını arttırma, hacim yükseltme, hafiflik sağlamak gibi yeni özellikteki malzemeler elde etmek için köpürtme işlemi yapılır. Köpürtme işlemi için köpürtücü katkı maddeleri kullanılır.

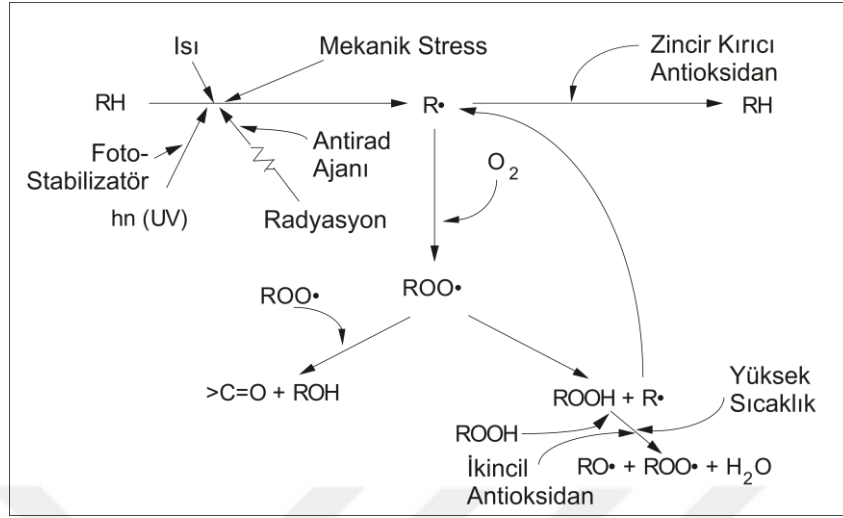
2.12 Antioksidanlar

Bütün organik bileşikler de görüldüğü gibi, oksidasyon reaksiyonları polimerlerde de görülmektedir. Bu reaksiyonlar, plastiklerin özellikle işlenmesi sırasında karşımıza çıksa da plastiklerin sentezinden depolanmasına, kullanım sürecinden geri dönüştürülmesine kadar olan yaşam süreçlerinin tamamında oksidasyon reaksiyonları, oksijenin bulunduğu her ortamda, yani plastiklerin bütün yaşam ömrü sürecinde kolaylıkla başlar ve kontrol altına alınmadığı sürece devam eder.

Oksidasyon reaksiyonlarındaki bu süreklilik, plastik malzemelerdeki kimyasal bağları zayıflatır ve plastiklerde ilk başlarda renk bozulması, yüzeyde beyazlama, mikro çatlak oluşumu, parlaklık kaybı gibi sonuçlar doğurarak devam eder ve kırılabilirlik artışı olarak kendini gösterir. Oksidasyon reaksiyonlarının başlaması, polimerlerin özellikle işlenmesi sırasında maruz kaldığı ısı ve basınç gibi faktörlerin etkisi ile olur. Ancak polimerler depolanma ve kullanım sırasında da oksidasyona uğrayarak bozunabilirler. Polimerler nem ya da aşırı kuruluk ve sıcaklık gibi atmosferik koşullardan, etkisi altında kaldıkları güneş ışığı ve diğer ışıklardan, mekanik baskılardan, işleme sırasındaki sıcaklık ve basınçtan, kullanım sırasında polimer zincirlerinin üzerindeki etkiyi dengeleyebilmek için yaptığı gerilme ve gevşeme hareketlerinden, polimerizasyon sırasında kullanılan başlatıcı, hızlandırıcı, katalizör gibi safsızlıklardan ve radyasyon varlığından kaynaklanan nedenlerle kolaylıkla bozunabilirler.

Bozunma temel olarak kimyasal bağlardaki, yani kimyasal yapıdaki özelliklerin değişimine neden olur. Kimyasal özelliklerdeki değişim ise başta fiziksel ve mekanik özelliklerin değişmesine, plastik malzemelerdeki darbe ve çekme mukavemetlerinin azalmasına, yanıcı ve zehirli gazların açığa çıkmasına neden olur. Polimer zincirindeki bir bileşen ısı, ışık ve mekanik etki gibi nedenlerle koptuğunda, havada bulunan serbest haldeki oksijen ile reaksiyona girerek oksidasyonu başlatır ve ortamda radikal zincirler açığa çıkar (Saçak, 2005). Serbest radikaller ise

oksidasyonu devam ettirir ve kontrol altına alınmadığı sürece kendiliğinden devam ederek, istenmeyen sonuçların ortaya çıkmasına neden olur.



Şekil 2.1. Polimerlerde oksidasyon ve korunma (Ilie ve Senetscu, 2009)

Plastiklerdeki olası oksidasyon reaksiyonlarını engelleyerek plastiklerin bozulmasını önleyen, oksijenin polimerler üzerindeki olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesini sağlayan ve bu amaçla polimerlere katılan katkı maddelerine antioksidanlar denir. Çünkü polimerlerin var olduğu hemen her ortamda oksijen vardır ve oksidasyon kaçınılmazdır. Yalnızca oksijenin değil, aynı zamanda yüksek sıcaklık, nem, güneş ışığı, radyasyon gibi dış etkenlerin de oksidasyon reaksiyonlarının başlaması için önemli etkenler oldukları önceki çalışmalarda rapor edilmektedir.

2.12.1 Oksidasyon

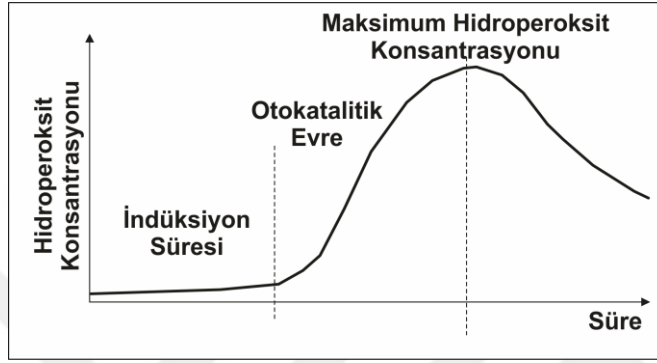
Genel olarak oksidasyon ya da diğer adıyla yükseltgenme, bir atom ya da molekülden bir elektronun koparılması olarak tanımlanır. Polimerler için oksidasyon ise, polimer zincirlerindeki radikallerin oksijen ile tepkimeye girmesi olarak açıklanabilir. Oksidasyonun başlamasına temel olarak, ortamdaki radikaller neden olur. Radikaller ise birçok nedenle oluşabilir. Radikallerin oluşum türlerine göre oksidasyon, termal oksidasyon, foto oksidasyon ve radyasyonel oksidasyon olarak üç ana grupta incelenebilir.

2.12.1.1 Termal Oksidasyon

Polimer malzemelerde termal oksidasyon ya da diğer adıyla termooksidasyon, malzemenin moleküler oksijen ile reaksiyonunun termal yollar ile başlatılması olarak

tanımlanır. Termal oksidasyona karşı korunma yeteneği, C-H bağının kuvvetine, kristallik derecesine, substitüe grupların ve katalizörlerin varlığına bağlıdır (Herdan ve Ark., 1995; Scott, 1993).

Termal oksidasyonda, Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi, oksijen absorpsiyonu indüksiyon süresinden sonra başlar ve hidroperoksit konsantrasyonunun artmasıyla devam eder ve pik noktasına ulaşır, peroksi grupların kendilerini sonlandırmalarıyla tamamlanır (Jirakova ve Pospisil, 1973).



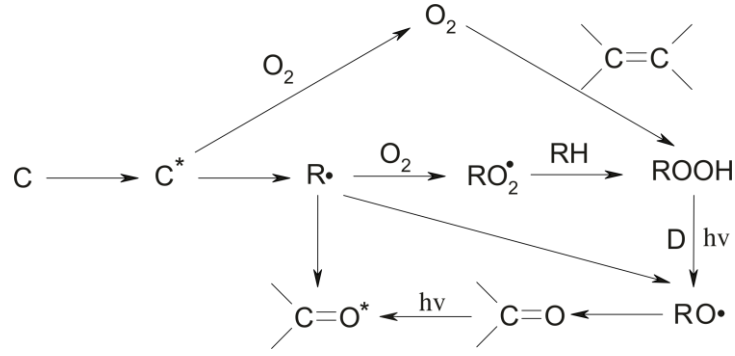
Şekil 2.2. Hidroperoksit konsantrasyonunun oksidasyon süresine bağlı değişimi

Burada indükleme süresi, polimer malzemenin yapısı, türü ve yoğunluğu gibi etkenlere bağlıdır ve polimerin yüzey alanı ile orantılıdır. Absorblanan oksijen miktarı polimerin kristallik derecesine bağlıdır. Oksidasyon reaksiyonu polimerin amorf bölgelerinde başlar (Ilie ve Senetscu, 2009).

2.12.1.2 Foto-Oksidasyon

Güneş enerjisi, polimer ve elastomerlerdeki çifte bağları uyardığından oksidasyon için önemli bir etkidir. Oksijenin ve güneş enerjisinin polimer malzemeler üzerindeki etkileri modifikasyon, renk değişimi, zincir kırılması ya da çapraz bağlanma olarak açığa çıkar (Mendes ve Ark., 2003).

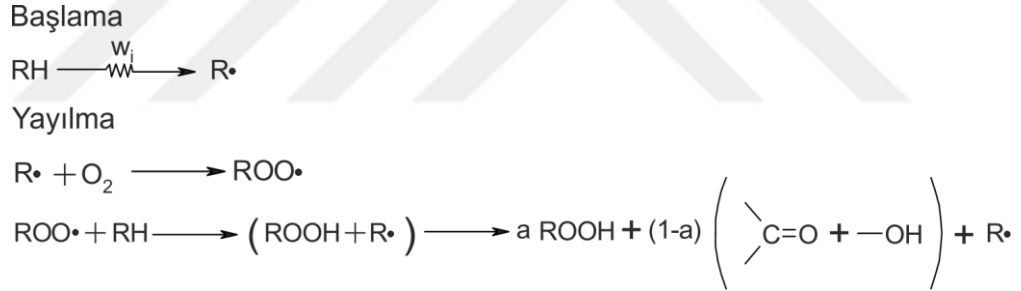
Foto-oksidasyon mekanizması termal oksidasyondaki gibidir ancak başlama reaksiyonu farklıdır. Burada oksidasyonu başlatan termal etkiler değil ışıktır. Termal oksidasyonda olduğu gibi foto-oksidasyonda da polimerin türü, yüzey alanı gibi özellikler foto-oksidasyonu kontrol eden etmenlerdir (Ranby ve Rabek, 1975).



Şekil 2.3. Tipik bir foto-oksidasyon mekanizması (Ilie ve Senetscu, 2009)

2.12.1.3 Radyo-Oksidasyon

Radyasyon, malzeme üzerine çok yüksek miktardaki enerjinin aktarımıdır. Bu enerji transferi sonucunda, polimer üzerindeki atom ya da moleküller uyarılır ve radikaller oluşur. Radikal oluşumu da oksidasyonun başlamasına neden olur. Radyo-oksidasyonu termal oksidasyondan ayıran temel fark ise başlama ve yayılma reaksiyonlarını yönlendiren etkinin termal faktörler değil radyoaktif ışınmalar olmasıdır (Fiti, 1973; Charlesby, 1991).

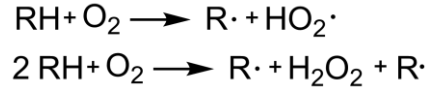


Şekil 2.4. Radio-oksidasyonun başlama ve yayılma mekanizması (Ilie ve Senetscu, 2009)

2.12.2 Radikal oluşumu

Oksidasyonun başlamasına neden olan radikaller, polimerler üzerindeki ısı, ışık ve basınç gibi faktörlerin, polimer zincirleri üzerindeki etkilerinin ortaya çıkması ile oluşur. Bu etkiler genelde plastiklerin şekillendirilmesi sırasında ortaya çıkar. Polimerlerin tamamı şekillendirme sırasında, yüksek ısı, kesme kuvvetleri ve basınç etkilerine maruz kalırlar. Polimerler üzerindeki bu etkiler, polimer zincirlerinin hareketlenmesine neden olur. Polimer zincirleri üzerindeki sıcaklık ile basınç arttıkça zincirler bu etkileri karşılayamayacak hale gelir ve bağ kırılmaları meydana gelir.

Bağ kırılmaları sonucunda da zincir kırılmaları ve buna bağlı olarak da radikal oluşumu gözlenir. (Bkz. Şekil 2.5.)

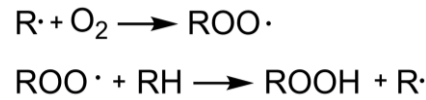


Şekil 2.5. Radikallerin oluşumu

Benzer şekilde, yalnızca şekillendirilme esnasında değil, depolanma sırasında da polimerler, güneş ışığı, nem, yüksek sıcaklık, açık hava basıncı gibi faktörlerin etkisi altında kalırsa, radikal oluşumu yeniden başlar. Bunlara ek olarak şekillendirilme sonucu oluşan son ürünün kullanım şartları da radikal oluşumu için önemli bir faktördür. Örneğin, ambalaj olarak kullanılmak üzere üretilen bir ürün, radikal oluşumunu tetikleyecek, reaktivitesi yüksek bir kimyasal maddenin ambalajlanmasında kullanılırsa ya da sürekli olarak güneş ışığı ve atmosfer altında kullanılan bir plastik parça, radikal oluşumunu ve buna bağlı olarak oksidasyonun başlaması için gerekli şartları sağlamış olur.

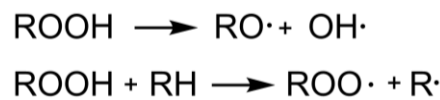
2.12.3 Oksidasyonun ilerlemesi ve otooksidasyon

İlk radikallerin oluşumuyla birlikte ortamdaki oksijen ve ozon nedeniyle indirgenme reaksiyonları da başlar ve indirgenme tepkimeleri sonunda peroksidikler oluşur. Peroksidikler ise polimer zincirinde hidroperoksitlerin oluşmasına neden olur. (Bkz. Şekil 2.6.) Hidroperoksitler ısı ya da ışık gibi etkiler altında kolaylıkla parçalanarak yeni radikallerin oluşmasına neden olurlar.



Şekil 2.6. Peroksidikler ve hidroperoksitlerin oluşumu

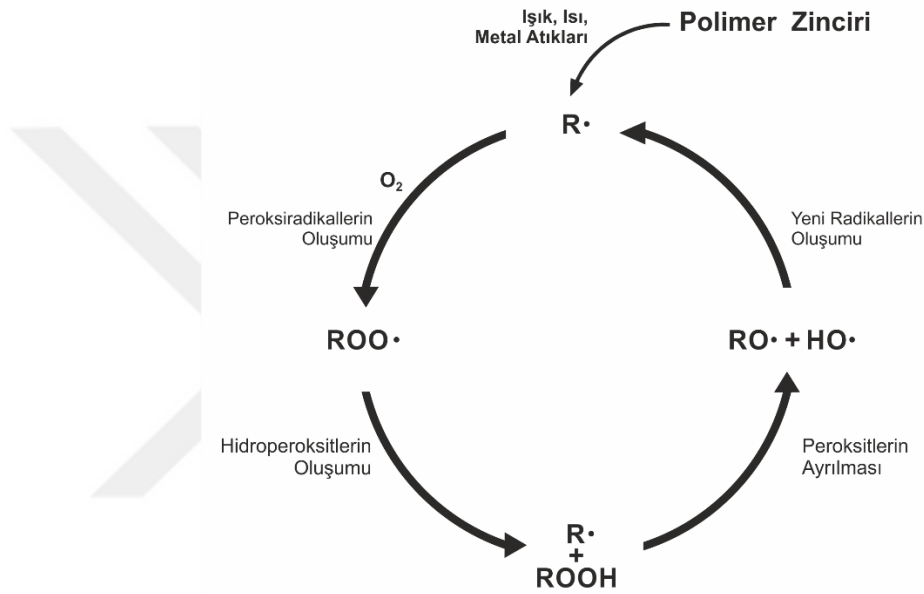
Isı, ışık ve basınç etkisi altındaki polimer zincirlerinde bulunan hidrojen kolaylıkla zincirden ayrılır ve ortamdaki radikaller ile birleşir. Bu birleşme sonucunda da yeniden polimer radikalleri oluşur. (Bkz. Şekil 2.7.)



Şekil 2.7. Peroksitlerin ayrılması ve yeni radikallerin oluşumu

Yeni polimer radikali ortamdaki oksijen ile yeniden reaksiyona girer ve peroksiradikali yeniden oluşturur. Oluşan peroksiradikal polimer zincirinden bir hidrojen atomu daha koparır ve hidroperoksit, alkol ya da serbest hidrokarbon radikali oluşturur.

Bu reaksiyon engellenmediği sürece sürekli devam eder. Bu olaya otooksidasyon denir. (Bkz. Şekil 2.8.) Otooksidasyonlar sonucu polimer zincirlerinde sürekli olarak bağ kırılmaları görülür. Bu durumda ilk olarak molekül ağırlığında düşüş başlar ve bu polimerlerin bozunma süreçlerinin başlangıcını oluşturur.



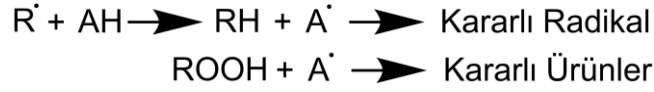
Şekil 2.8. Otooksidasyon çevrimi

2.12.4 Oksidasyonun engellenmesi

Oksidasyon, engellenmesi aslında pek de kolay olmayan reaksiyonlar bütünüdür. Polimer malzemeler gibi bütün organik malzemeler için ortamdaki serbest oksijenin tamamı kaldırılıp ortam inert hale getirilse dahi malzemenin kendi yapısındaki oksijen de oksidasyonu kolaylıkla başlatabilir. Bu nedenle oksidasyonun tam olarak engelenemese de en azında kullanım ömürlerinin arttırılması için özel olarak tasarlanan bileşiklerin yani antioksidanların kullanılması gerekir (Scott, 1993; Allen, 1983).

Antioksidanlar oksidasyonun başlaması sırasında metal-iyon katalizlerinin devre dışı bırakılması ile alkil ve peroksi gibi serbest radikallerin transferler ile yeni radikal oluşturmalarının engellenmesi görevlerini üstlenirler. Aynı zamanda hidroperoksit

polimerlerin de kararlı ürünlere dönüştürülmesini sağlayarak oksidasyon zincirini kırarlar (Horun ve Sebe, 1983). Şekil 2.9.'da oksidasyonun başlangıcında antioksidasyon mekanizması görülmektedir.



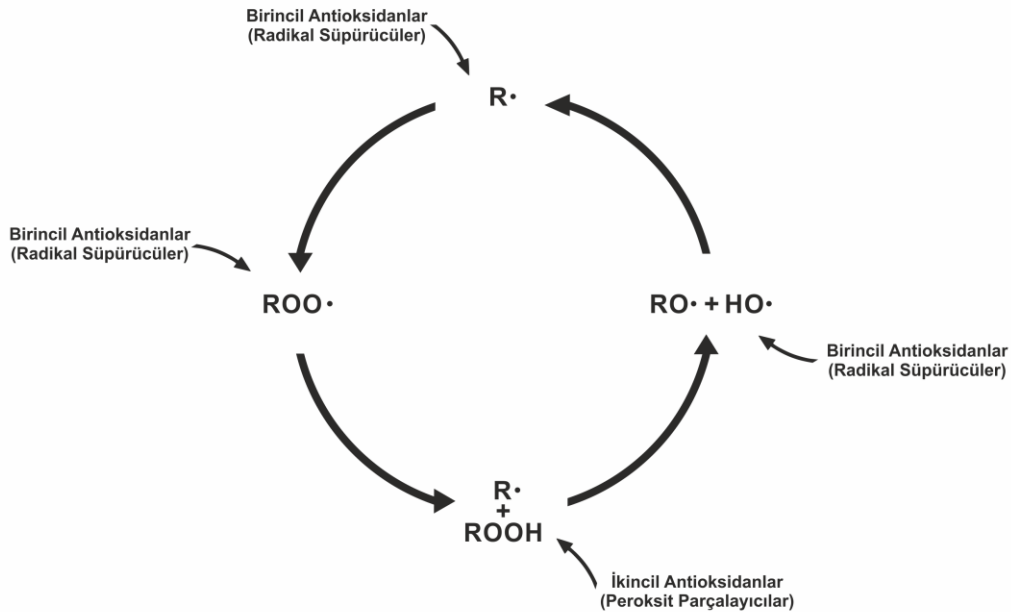
Şekil 2.9. Oksidasyon başlangıcında antioksidasyon mekanizması

Oksidasyonun yayılması sırasında ise zincir transferlerini engelleyerek, peroksi radikallerin çoğalmasını önlerler (Horun ve Sebe, 1983).



Şekil 2.10. Oksidasyonun yayılması sırasında antioksidasyon mekanizması

Antioksidanlar reaksiyonlara etki mekanizmalarına bağlı olarak iki farklı türde incelenir. Bunlar, polimer zincirlerini sonlandırma esasına bağlı olarak çalışan birincil (primer) ve hidroperoksitler ile reaksiyona girerek onları kararlı hale getirme esasına bağlı çalışan ikincil (sekonder) antioksidanlar olarak isimlendirilirler. Şekil 2.11.'de birincil ve ikincil antioksidanların, oksidasyon çevriminde devreye girdikleri evreler şematik olarak gösterilmiştir.



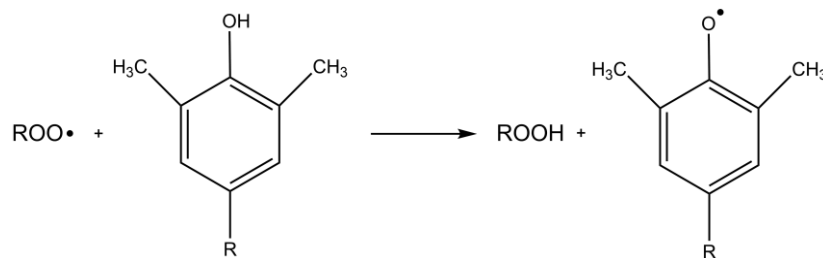
Şekil 2.11. Birincil ve ikincil antioksidanların devreye girdiği evreler

2.12.4.1 Birincil antioksidanlar (radikal süpürücüler)

Birincil antioksidanlar OH ve NH grupları bulundurarak zincir sonlandırıcı olarak etkirler (Saçak, 2005). Kısaca bir birincil antioksidan, serbest radikallere bir elektron vererek yani radikallerdeki eşlenmemiş elektron çiftlerini örterek, radikalleri kararlı hale getirir. Bu durum sonunda antioksidan maddenin kendisi de radikale döner ancak kimyasal yapısı nedeniyle serbest radikallerden daha kararlı olan antioksidan molekülleri diğer radikallerin polimer zinciri ile reaksiyonunu engeller. Ayrıca ortamdaki diğer radikaller ile reaksiyona girer ve daha kararlı yapılar oluşturur. Birincil antioksidanlar, alkoksi ve peroksi radikaller gibi oksijen atomu eklenmiş bir oksidasyon ürünü gibi davranır (Tolinsky, 2009).

Engellenmiş fenol türevli antioksidanlar

Engellenmiş fenol antioksidanlar en çok tercih edilen antioksidan türleridir. “Engellenmiş” olarak adlandırılmalarının nedeni her molekülün reaktif hidroksil grubu (OH), halkadaki her bir komşu karbon atomuna bağlanmış hidrokarbon birimleri tarafından sterik olarak engellenen noktadan fenolik halkaya atak etmiş olmalarıdır. Birincil antioksidanların kimyasal yapıları üzerlerindeki OH gruplarından bir hidrojen atomunu serbest radikallere vererek radikalleri kararlı hale getirmeye izin verir. Hidrojen aktarımı sonucunda oluşan antioksidan radikali ise kararlıdır ve polimer zincirinden hidrojen koparamaz. (Bkz. Şekil 2.12.) Yüksek işleme ve uygulama sıcaklıklarında yüksek molekül ağırlığına sahip (genellikle 200 ile 1000g/mol) antioksidanlar polimerlere %0,5 oranına kadar katılırlar. Yeterli miktarda sisteme eklenen fenolik antioksidanlar serbest radikallerin bozunma çevrimine katılmasına neden olan yan reaksiyonları engelleyerek ve hem eriyik kararlılığı, hem de uzun bir kullanım ömrü sağlar (Tolinsky, 2009 ; Saçak, 2005).



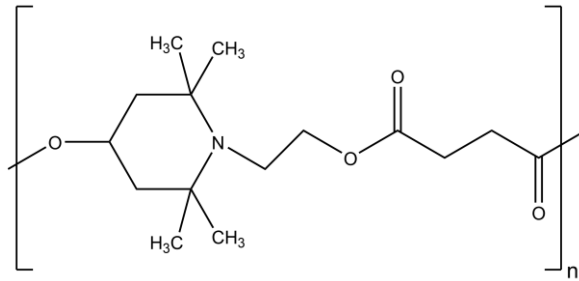
Şekil 2.12. Engellenmiş fenol türevli antioksidanların çalışma prensibi

Bunlara karşın, fenolik bileşiklerin polimerlerde antioksidan olarak kullanılmalarının bazı sorunlara yol açtığı bilinmektedir. Fenolik antioksidan bileşiklerin kendileri de

asında uygun şartlar altında oksidasyona uğrayabilirler. Bu durumda kullanıldığı polimer malzemede renk bozunmaları, sararmalar ve işleme sırasında gaz çıkışı neticesinde yüzey kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda fenol bileşikleri de peroksiradikaların oluşmasına neden olabilir. Ayrıca, asit süpürücülerin kullanılmadığı sistemlerde polimerizasyondan kalan asidik metal katalizörleri de antioksidan bileşiklerinin oksidasyona uğramasına neden olabilir. Bu nedenle fenolik antioksidanlar ikincil antioksidanlar ile birlikte kullanılmaktadırlar (Tolinsky, 2009).

Amin türevli (fenolsüz) antioksidanlar

Fenolsüz antioksidanlar, fenol türevli antioksidanların yaptığı etkinin aynısını yaparken, fenolik antioksidanlardan kaynaklanan renk bozulması, yüksek sıcaklıklarda gaz çıkışı gibi istenmeyen özelliklerin de ortaya çıkmasına sebebiyet vermez. Genellikle engellenmiş amin bazlıdır, “Engellenmiş Amin Işık Stabilizatörü (HALS)” olarak adlandırılır ve radikal süpürücü olarak görev yaparlar. Fenol türevli antioksidanlara önemli bir alternatif olan yüksek molekül ağırlıklı HALS bileşiği aynı zamanda uzun süreli ısı stabilizatörü olarak da görev yapabilmektedir. Örnek bir HALS bileşiğinin kimyasal yapısı Şekil 2.13’de verilmiştir. (Tolinsky, 2009).



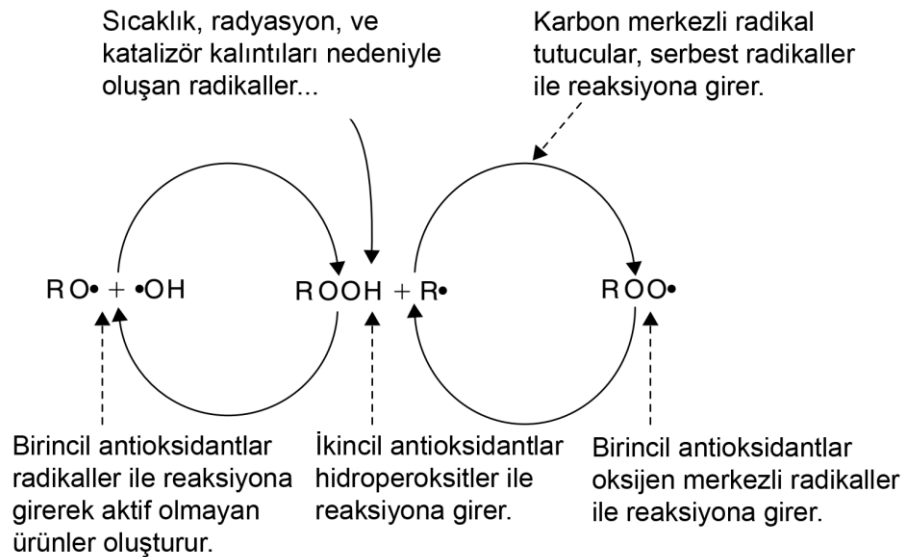
Şekil 2.13. Örnek bir HALS bileşiğinin kimyasal yapısı

Düşük sıcaklıklarda ise fenolik antioksidanlardan daha etkin koruma sağlamaktadır. Ancak fenolik antioksidanlar gibi uzun süreli kullanımlarda mekanik özellikleri aniden düşüren sonuçlar doğurmaz, daha doğrusu mekanik özelliklerin servis ömrüne yayılan bir zaman diliminde yavaş yavaş düşmesine neden olur. HALS molekülünün çalışma prensibi diğer fenolik antioksidanların çalışma şekli ile aynıdır. Polimer zincirlerinden önce oksidasyona uğrar ve engellenmiş amin kısmından reaktif bir hidrojen atomunu kaybeder, ortaya nitroksil radikali çıkar ve otooksidasyon

çevrimine dahil olur. Bu reaksiyonda nitroksil, radikal süpürme etkisini kaybedinceye kadar kendisini yeniler (Tolinsky, 2009).

Bununla birlikte lakton ve hidrosilamin bazlı antioksidanlar ise yine radikal süpürücü olarak kullanılırlar ve fenol türevli antioksidanlar ile birlikte kullanıldıklarında renk farklarının önemli olduğu uygulamalarda renk kararlılığı sağlayarak malzemede sararma ve renk bozulmalarının önüne geçilebilir (Tolinsky, 2009).

Birincil antioksidanlar, polimer malzeme yapısında radikal süpürücü olarak görev yaparak yüksek oranda oksidasyonu engelleseler de oluşan hidroperoksitler, otooksidasyonu yürütmeye devam eder. Bu nedenle yalnızca birincil antioksidanlar yerine, birincil ve ikincil antioksidanlar birlikte kullanılarak oksidasyona karşı en yüksek düzeyde koruma sağlanabilir.



Şekil 2.14. Antioksidasyonun şematik gösterimi (Tolinsky, 2009)

2.12.4.2 İkincil (sekonder) antioksidanlar (peroksit bozucular)

Oksidasyonun ilerleme reaksiyonlarına bağlı olarak otooksidasyon reaksiyonları oldukça kararsız olan hidroperoksitlerin (ROOH) oluşmasına neden olur. Hidroperoksitler kolaylıkla parçalanarak otooksidasyon çevrimini yeniden başlatma eğilimdeki maddelerdir. Bu nedenle peroksitlerin başka bir antioksidan malzeme ile daha kararlı bir yapıya getirilmesi gerekir. (Tolinsky, 2009).

İkincil antioksidanlar, hidroperoksitlerin kendilerini oksitlemesine izin verir ve onlardan bir oksijen alır. İkincil antioksidanların birincil antioksidanlar ile birlikte

kullanılmasıyla yaratılan, radikal süpürücü ajanlar ile peroksit çözücüleri arasındaki etkileşim polimerlerin oksidasyona karşı korunmasında sinerjik bir etki ortaya çıkarmaktadır. İkincil antioksidanlar, doğru oranda kullanıldıklarında kendilerine göre daha pahalı olan birincil antioksidanların yüksek maliyetlerini de düşürebilmektedirler (Tolinsky, 2009).

Fosfit bazlı antioksidanlar

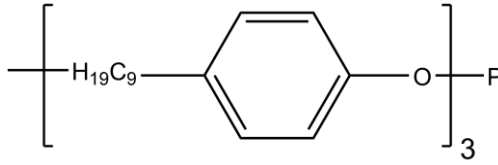
Fosfit bazlı antioksidanlar hidroksiperoksitlerden bir oksijen atomu çekerek, plastiklerin eritilmesi esnasında kararlılığı sağlar. Bu reaksiyonlar sonucunda kendileri fosfata dönerken, hidroperoksitler de alkole çevrilerek daha kararlı hale gelir. Ayrıca su molekülü ile de reaksiyona girerek hidroliz başlatmaya da uygundur. Hidroliz reaksiyonu sonucunda asit oluştururlar. Bu durumda da eriyik akışında değişiklikler, siyah noktalar ve korozyon oluşturarak, hem proses hem de servis sırasında diğer katkı maddeleri ya da sistemdeki diğer kimyasalların yapısının bozunmasında olumsuz rol oynayabilirler. Bu tür problemlerin önüne geçebilmek için farklı fosfat bileşikleriyle birlikte kullanılarak ana fosfat bileşiğinin sterik olarak korunması sağlanır ve hidrolize karşı dayanıklılık oluşturulur. Genellikle yüksek fosfor içeriğine sahip fosfat molekülleri; düşük fosfor oranına sahip moleküllere göre daha fazla proses kararlılığına sahiptirler. Birincil antioksidanların birlikte kullanılmasıyla fosfat molekülü, eriyik akış özelliklerine ve birincil antioksidanın tek başına kullanılmasıyla oluşturulan proses sırasındaki renk kararlılığına çok daha fazla katkıda bulunur. Hatta fosfat ve engellenmiş fenoller, kuru olarak karıştırılabilir ve bilinen yöntemler ile sisteme beslenebilir (Tolinsky, 2009).

Tris nonilfenil fosfit antioksidanlar (TNPP)

Tris nonilfenil fosfit antioksidanlar (TNPP) polimerik malzemelerde kullanılan en eski ve en bilinen stabilizatörlerdendir. Sıvı formdadır ve bilinen fosfat bileşiklerine göre, sıvı formda olduğundan, hem ölçme hem de taşıma açısından çok daha kolay ve ekonomik olan bir bileşiktir. Genelde LLDPE poşetlerde ve HDPE polimerinin şişirme ile kalıplanmasında kullanılır. TNPP bileşiğinin gıda temaslı ürünlerde kullanımı, Avrupa Gıda Güvenliği Ajansı (EFSA) ve Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından serbest bırakılmış olsa da bilimsel çalışmalarda nonilfenil içeriği nedeniyle, potansiyel toksisiteye dikkat çekilmektedir. İnsan hayatı üzerindeki olumsuz etkileri tam olarak tespit edilmemiş olsa da, nonilfenil içeriğinden kaynaklanan toksisitenin sucul yaşam üzerindeki etkilerinin, çevredeki birikiminden

endişe edilmektedir. TNPP genel olarak hidrolize karşı dirençli olsa da az bir miktardaki TNPP'nin polimer işleme sırasında hidrolize uğraması bile nonilfenil türevi bileşiklerin ürün olarak ortaya çıkmasına neden olur (Tolinsky, 2009).

Ortaya çıkan nonilfenil türevi kimyasallar nem, topaklanma, besleme problemleri ve siyah nokta oluşumu gibi işleme sorunlarının oluşmasına neden olur ve son üründe servis sırasında kalite düşüklüğüne yol açar. TNPP'nin kimyasal yapısı Şekil 2.15.'de verilmiştir.



Şekil 2.15. TNPP'nin kimyasal yapısı

Tiyoester bazlı antioksidanlar

Tiyoester bazlı antioksidanlar kükürt içerikli ikincil antioksidanlardır ve genellikle birincil antioksidan bileşikleriyle kullanıldığında “tiyosinerjik” olarak adlandırılırlar. Fosfat bazlı antioksidanlara benzer şekilde, tiyosinerjik yapılar reaktif peroksit gruplarını, alkol gruplarına çevirerek uzun süreli koruma sağlar (Tolinsky, 2009).

2.12.4.3 Biyolojik kaynaklı antioksidanlar

Günümüzde çevresel sorunların artmaya başlaması ve kimyasalların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle hemen her alanda biyolojik kaynaklı malzemelere olan ilgi giderek artmaktadır. Buna bağlı olarak polimerler için kullanılabilir biyolojik kaynaklı katkı maddeleri konusunda da çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada da antioksidan katkı maddelerine alternatif olabilecek doğal bir malzeme olan kayısı meyvesi çekirdeği kullanılmıştır.

Kayısı ve kayısı çekirdeği

Kayısı, sert çekirdekli türler arasında önemli bir yeri bulunan ve Rosales takımının Rosacea familyasının Prunoideae alt familyasının Prunus cinsi içerisinde yer alan önemli bir meyve türüdür (Alpaslan ve Hayta, 2006).

Özellikle Akdeniz ülkelerinde, Rusya, İran, Pakistan, Amerika Birleşik Devletleri ve Türkiye’de bol miktarda üretilmektedir. FAO kaynaklarına göre Türkiye’de yıllık yaş kayısı üretimi 500 bin ton ve kuru kayısı üretimi de 120 bin ton civarındadır.

Dünya üzerinde yapılan toplam yaş kayısı üretimi ise 2,2-2,7 milyon ton civarındadır. Dünya kuru kayısı üretiminin yaklaşık % 80-85'i Malatya ve yöresi tarafından karşılanmaktadır ve bundan dolayı da Malatya yöresi kayısı üretiminde özel bir yere sahiptir (Asma ve Öztürk, 2000).

Bu tez kapsamında çekirdekleri kullanılan, Hacıhaliloğlu kayısı türü Malatya ilinin en önemli kurutmalık kayısı çeşididir. Bölgede yaygın olarak yetiştirilmekte ve kayısı ile ilgili raporlarda, kayısı ağacı varlığının üçte ikisini oluşturduğu belirtilmektedir. Meyvesi az sulu, çok tatlı, aromalı, kuru maddesi ve fenol bileşiği oranı yüksektir. Bu nedenle daha önce denenmemiş olmasına karşın yapısındaki fenol bileşiği, kayısı ve çekirdeğinin polimerlerde de birincil antioksidan olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Kayısı çekirdek içi örneklerinin bileşimi incelendiğinde protein düzeyinin ortalama % 16, selülozun % 5 olduğu görülmektedir (Açkurt, 1998).

Gıdaların depolanmaları ve ısı işlem görmeleri sırasında gerçekleşen Maillard esmerleşme reaksiyonları gıda kalitesi açısından önemli reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar fırıncılık ürünlerinde, kavrulmuş ve kızartılmış gıdalarda gerçekleşmesi istenen reaksiyonlardır. Fıstık, badem, kayısı çekirdeği, kabak çekirdeği gibi birçok çerezin kavrulması, bu gıdalarda olumlu etki yapar. (Durmaz, 2002)

Maillard reaksiyonu indirgen şekerlerle aminoasitler, proteinler veya peptidler arasında meydana gelen reaksiyonlara verilen isimdir. Daha önceki çalışmalarda Maillard reaksiyonu ara ürünleri olan redükthanların güçlü antioksidan etkilerinin olduğu rapor edilmektedir. Kayısı meyvesinin çekirdeği ile ilgili çalışmalarda çekirdeğin kavrulma sıcaklığı ve süresinin antioksidan aktivite üzerindeki farklı etkileri gösterilmiştir. Durmaz'a göre 150°C kavurma açısından en uygun sıcaklık derecesidir.



Şekil 2.16. Kayısı çekirdeği

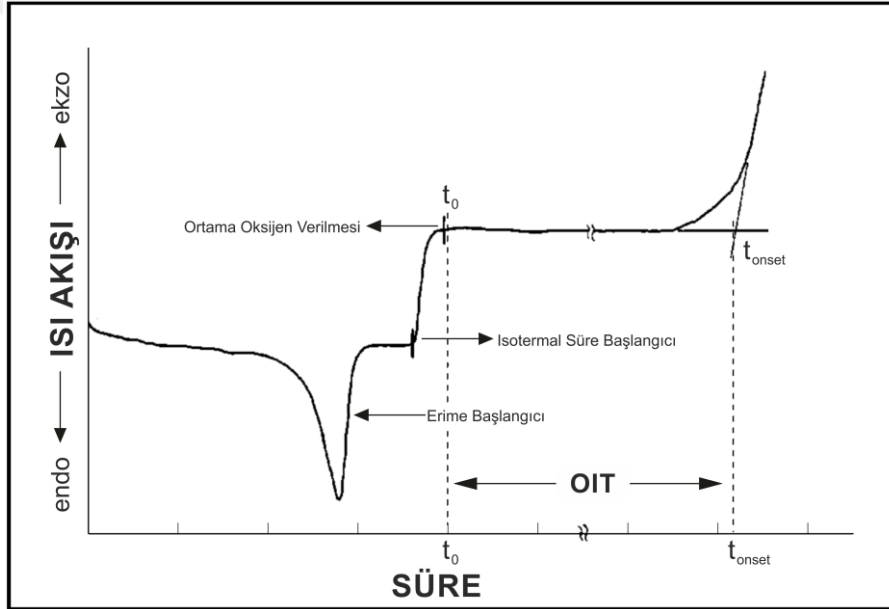
2.12.5 Antioksidan aktivite

Antioksidan aktivite, antioksidan bileşiminin polimerin proses, depolanma ve kullanım sırasında oksidasyona karşı korunma kapasitesidir (Jirakova ve Pospisil, 1973).

Oksidatif indükleme süresi (Oxidation Induction Time - OIT), polimer malzemenin antioksidasyona bağlı stabilizasyonunun bir ölçüsüdür. OIT, DSC cihazı hücreesine yerleştirilen örneğin inert ortamda programlı şekilde ısıtılması ve test sıcaklığına ulaştıktan sonra ortama oksijen ya da hava verilmesi sonrasında gerçekleşen tepkimelerin izlenmesi esasına dayanır. Test sıcaklığına ulaşılmasının ardından ortama oksijen verilir ve bu süre başlangıç anı olarak (t_0) kayıt edilir. (Şekil 2.17) Oksidasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan bir süre sonra örnek, ortamdaki oksijen ile tepkime vererek ekzotermik pik gösterir. Oksijenin ortama verilmesinden sonra ekzotermik pikin gözlenmeye başlandığı süre (t_{onset}) tayin edilir, eşitlik 2.1'e göre OIT hesaplanır (ASTM D3895; ASTM E1858).

$$OIT = t_{onset} - t_0$$

(2.1)



Şekil 2.17. OIT süresinin hesaplanması

OIT için izotermal test sıcaklığı ASTM D3895 ve ASTM E1858 standartlarına göre 150°C ile 200°C arasındadır. Test sıcaklığı yükseldikçe OIT değeri de düşer. Test edilen malzemenin oksijen dayanımı çok yüksek ise OIT de çok yüksek çıkacaktır.

Bu nedenle OIT süresini kısaltmak için test sıcaklığı yükseltilebilir. OIT süresinin 10 dakikanın altında çıkması halinde test daha düşük sıcaklıkta, 60 dakikanın üstünde çıkması durumunda ise daha yüksek sıcaklıkta yapılması gerekir (Ehrenstein ve Ark, 2004; BS EN 11357-6).

Bağıl antioksidan aktivite, farklı antioksidan bileşiklerinin aktivitelerinin, standart olarak seçilen bileşiklere bağlı olarak değerlendirilmesidir ve 2.2 eşitliği ile ifade edilir.

$$A_r = \frac{OIT_i^s - OIT_i^0}{OIT_i^e - OIT_i^0} \quad (2.2)$$

Burada A_r bağıl antioksidan aktiviteyi, OIT_i^0 antioksidan kullanılmayan bir örneğin OIT değerini, OIT_i^s antioksidan kullanılan örneğin OIT değerini, OIT_i^e standart olarak kullanılan bir örneğin OIT değerini ifade eder. Polimeri en kolay yoldan oksidasyona karşı koruyabilen antioksidan bileşiği standart olarak kabul edilir. Diğer antioksidan bileşiklerin aktiviteleri, standart olarak kabul edilen bileşiğin değeri ile kıyaslanarak bağıl olarak hesaplanır. (Ilie ve Senetscu, 2009).

Otokatalitik evredeki yavaşlama etkileri nedeniyle bağıl antioksidatif aktivite 2.3 eşitliğine göre de belirlenebilir.

$$S_r = \frac{V_{ox}^0}{V_{ox}^s} \quad (2.3)$$

Burada S_r bağıl antioksidan aktiviteyi, V_{ox}^0 antioksidan kullanılmayan polimer örneğinin OIT süresini, V_{ox}^s antioksidan kullanılan polimer örneğinin OIT süresini ifade eder (Ilie ve Senetscu, 2009).

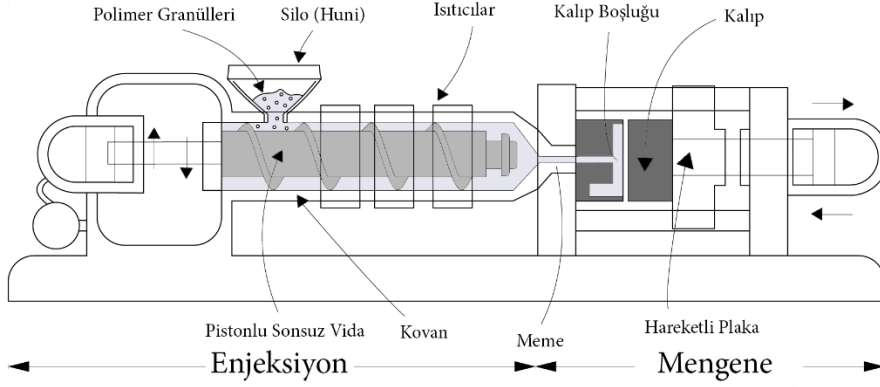
3. POLİMERLERİN İŞLENME YÖNTEMLERİ

Polimerler kimyasal yapıları nedeniyle kolaylıkla işlenebilen malzemelerdir ancak yapı çeşitliliği nedeniyle her polimerin aynı yöntem ile şekillendirilebilmesi imkânsızdır. Bu nedenle plastiklerin işlenebilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Günümüzde endüstride en çok kullanılan şekillendirme yöntemi enjeksiyon kalıplama olsa da ekstrüzyon sistemi polimerlerin hem şekillendirilmesinde hem de karışım hazırlama uygulamalarında en etkin yöntemdir. Bu tez çalışmasında da polimerlerin antioksidan bileşikleriyle kompozit haline getirilmesi sürecinde ekstrüzyon sistemi kullanılmıştır. Polimerlerin işlenmesi için hâlihazırda enjeksiyon ve ekstrüzyon sistemlerinin dışında, döner (rotasyonel) kalıplama, ısı ile şekillendirme (termoforming), basınçlı kalıplama, daldırma ile kalıplama, şişirme gibi sistemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte reaktif işleme teknikleri, elyaf çekme, döküm kalıplama gibi yöntemler de mevcuttur.

3.1 Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, katı haldeki polimerin eriyik haline getirilerek, enjeksiyon kalıbına basınç yardımıyla doldurulması ve eriyiğin soğutulmasıyla katılaştırılması esasına dayanan bir şekillendirme yöntemidir. Enjeksiyon kalıplama yöntemi sayesinde 2-3 gramlık en küçük plastik parçalardan, 24-25 kg'lık parçalara kadar üretim yapılabilmektedir. Enjeksiyon kalıplama sistemi günümüzde en sık kullanılan şekillendirme yöntemidir.

Tipik bir enjeksiyon sisteminde temel olarak, polimerin eritilmesi ve basınçlandırılarak enjekte edilmesini sağlayan enjeksiyon ünitesi, eriyik polimerin ürün formuna getirilmesini sağlayan kalıp, kalıp parçalarının hareketini ve enjeksiyon sırasında kapalı tutulmasını sağlayan mengene ünitesi ve sistemin kontrolünü sağlayan bir kontrol sistemi bulunur. Şekil 3.1.'de tipik bir enjeksiyon sisteminin elemanları verilmektedir.



Şekil 3.1. Tipik bir enjeksiyon sisteminin elemanları

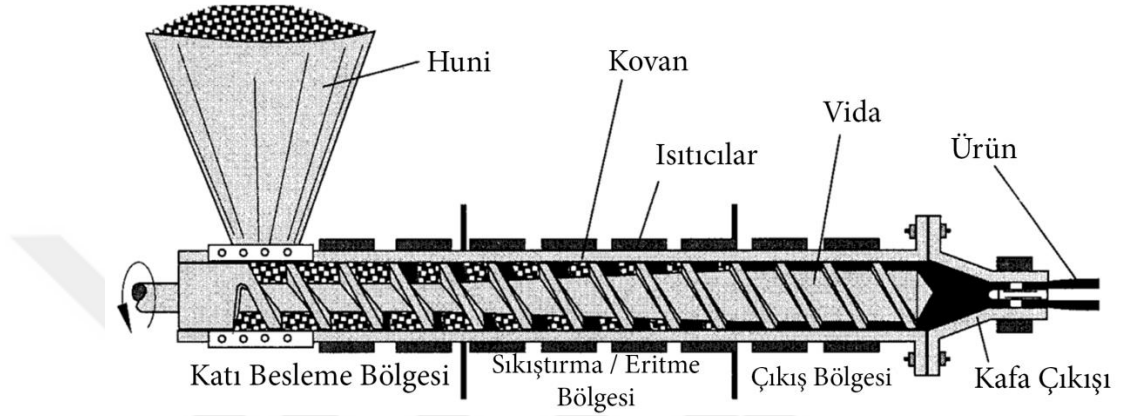
3.2 Ekstrüzyon Kalıplama

Ekstrüzyon kalıplama sabit kesitli plastik ürünlerin şekillendirilmesinde, iki veya daha çok polimerin karışım (blend) haline getirilmesinde veya farklı katkı maddelerinin polimer matrisi içinde dağıtılmasında kullanılan kesiksiz bir üretim yöntemidir. Bu yöntemle sonsuz bir vidanın bulunduğu kovana beslenen malzeme sıcaklık, sürtünme ve basınç etkisiyle eritilir ve çıkış bölgesine doğru basınçlandırılarak kalıba gönderilir. Ekstrüder çıkışında eriyik haldeki polimer malzeme boru, çubuk, tel, film, levha gibi sabit kesitli formlarda şekillendirilir. Şekillendirme dışında polimer-polimer ve polimer-katkı karışımları hazırlamak ya da mevcut polimerler üzerinde modifikasyon ve benzer uygulamalar gibi reaksiyonlar için de sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. (Rosato, 1996)

Ekstrüzyon prosesinde aynı kesitte, hassas ölçülerde ve istenilen uzunlukta ürünler elde edilebilir. Boru, çubuk ya da daha farklı kesitteki profiller, levha, kablo kılıflama gibi ürünler sürekli proseste ekstruder ile üretilebilir. Ekstrüzyon prosesinde ilk kurulum maliyetleri yüksektir ancak hatların ihtiyaca uygun dizayn edilmesiyle, sürekli üretimde ilk kurulum maliyetleri kolaylıkla karşılanabilir. Ekstrüder sistemlerinde genel olarak ekstrüder çıkışında ek işlemler uygulanır. Bu işlemler şişirme, kesme, kalibre etme, soğutma, çekme, sarma, taşıma, paketleme, etiketleme gibi işlemlerdir. Birçok ekstrüzyon prosesinde şekil kararlılığı sağlamak için “ölçülendirme ünitesi” (sizing unit) ve “soğutma ünitesi” kullanılır. Bu işlemler üretilecek ürünün yapısına ve kullanılan polimer malzemenin termal ve mekanik

özelliklerine göre dizayn edilir ve ekstrüzyon sürekliliğini bozmayacak şekilde çalışır (Hatzikiriakos ve Migler 2005).

Ekstrüzyon sisteminin çalışma prensibi temel olarak kıyma makinelerine benzer. Kıyma makinelerindeki taşıma ve basınçlandırma işlemine ek olarak ekstrüzyon sistemlerinde polimerin eritilmesi için ısıtma ve karıştırma da yapılır.



Şekil 3.2. Tipik bir ekstrüderin elemanları

Sistem granül, toz ve hatta eriyik haldeki tek polimerin, iki veya daha fazla polimer içeren karışımların ya da birden fazla katkı maddesi türünün besleme hunisinden başlayarak, sonsuz bir vida içeren ve 400° C gibi yüksek sıcaklıklara dayanabilen bir kovanda ısıtıcılar yardımıyla eritilerek karıştırılması ve basınçlandırılarak çıkış bölgesine gönderilmesi esasına dayanır. Bir ekstrüzyon makinesi temel olarak besleme hunisi, sonsuz vida, kovan ve çıkış olmak üzere 4 bölümden oluşur. Şekil 3.2’de tipik bir ekstrüderin elemanları gösterilmektedir.

Sürekli besleme ile kovanın içine alınan polimer, ısıtmaya başlanır ve vida yardımıyla itilir. Çıkış bölgesine doğru polimer yumuşayarak erir. Isıtma işleminde, kovan içerisinde bulunan elektrikli ısıtıcılar ya da indüksiyon etkisi görev yapar. Ancak ekstrüzyon prosesinde ısıtmanın en önemli yardımcısı sürtünme etkisidir. Malzemenin kovan içindeki hareketleri nedeniyle oluşan sürtünmenin oluşturduğu ısı, eritme işleminde büyük rol oynar. Basınçlandırılarak kafa çıkış bölgesine gönderilen polimer ekstrüderden ayrılmadan önce basıncı eşit dağıtmak amacıyla koparma plakalarından ve filtrelerden geçirilir ve kafa çıkışında şekillendirilir.

Ekstrüderler, polimer işlemede çok geniş kullanım alanlarına sahip ekipmanlardır. Üretim yapılan ürün veya kullanılan hammaddeye göre ekstrüzyon sistemi değişkenlik gösterir.

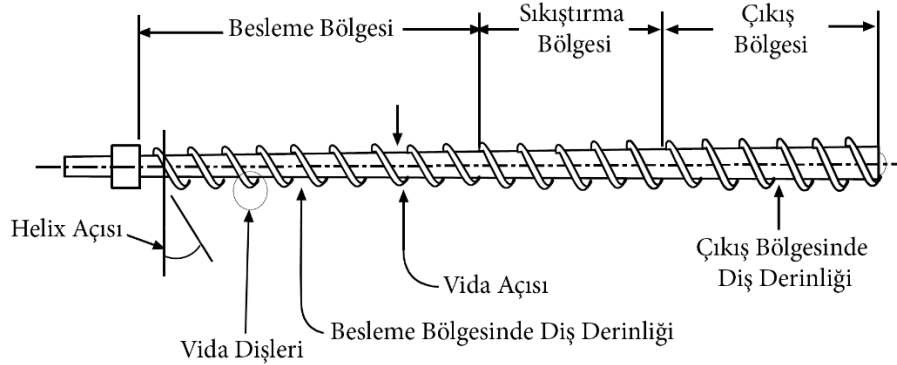
Kovan sistemlerinin çoğunda besleme, basınçlandırma ve eritme, çıkış gibi üç ana sıcaklık bölgesi ile soğutma ve ısıtma sistemleri bulunur. Soğutma sistemlerinin kullanılma sebebi, sürtünme gibi etkenler nedeniyle kontrolsüz biçimde yükselen sıcaklığı kontrol altına alabilmektir.

Ekstrüder sınıflandırılmasında en önemli nokta vida uzunluğunun (L) vida çapına (D) olan oranıdır. L/D oranı esas olarak polimer malzemenin kovan içerisinde maruz kalacağı sıcaklık, basınç, karıştırma gibi etkenlerin de miktarını belirler. L/D oranına bakılarak işleme prosesinin ve malzemenin özelliğine göre ekstrüder seçimi yapılır. Esas olarak vida çapı ve uzunluğu ile vidanın dış yüksekliği ekstrüderin hacmini, malzemenin taşınma hızını, kalıplama basıncını ve ısı iletimini doğrudan etkileyen faktörlerdir. Ekstrüder kafa çıkışındaki basınç, kafanın yapısı/şekli, kırma plakaları, filtre, vidanın heliks açısı ve vidanın dış yüksekliği ile doğrudan bağlıdır.

L/D oranının yüksek olması, polimer malzemenin kovan içerisinde daha fazla kalması (residence time), karıştırma ve ısıtma etkilerine daha fazla maruz kalması demektir. Kovanda kalma süresinin yüksek olması çoğu polimer malzeme için daha yüksek karıştırma ve etkin eritme işlemi demek olsa da bozunma sıcaklığı düşük olan PVC gibi polimerlerde bu sürenin uzun olması malzemenin termal bozunmaya uğramasına neden olur.

Reaktif ekstrüzyon ya da polimer karışımlarının hazırlanması gibi etkin karıştırma gerektiren süreçlerde çift vidalı ekstruder sistemleri kullanılır. Çift vidalı sistemlerde karıştırma etkinliği tek vidalılara göre çok daha fazladır. Bununla birlikte vida sayısı kadar vida dönme yönleri de büyük öneme sahiptir. Bu noktada çift vidalı ekstruderler, vida dönme yönüne göre; eş yönlü ve zıt yönlü olarak iki kısımda incelenebilir. Eş yönlü dönen vidaya sahip bir ekstruderde polimerin kovan içerisinde kalma süresi oldukça uzundur. Bu, eriyik haldeki polimerin katkı ve başka polimerler ile çok daha etkin karışmasını sağlar. Zıt yönlü vidalara sahip ekstruderlerde ise kovanda kalma süresi oldukça kısadır. Bu tür bir ekstrüder ise bozunma sıcaklığı erime sıcaklığına yakın olan polimerlerin şekillendirilmesi için kullanılır.

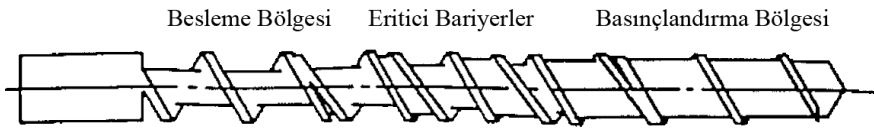
Ekstrüzyon kalıplamada önemli olan bir diğer özellikte vida geometrisidir. Vidanın şekli, diş derinliği ve vida üzerinde bulunan elemanlar, vidadaki termal ve mekanik bölgeler, proses edilecek polimerler için önemli parametrelerdir. Tipik bir ekstruder vidası, Şekil 3.3.'de gösterildiği üzere, diş derinliği besleme bölgesinden erime bölgesine doğru azalan bir yapı sergiler. Bu çoğu ekstrüzyon sistemi için idealdir. Bununla birlikte işlenecek polimerin türüne göre ekstruder vidası, eşit uzunlukta olmamakla birlikte farklı termal ve mekanik bölgelere ayrılarak incelenebilir. Besleme bölgesinde diş derinliğinin yüksek olması, daha fazla polimerin kovan içine alınması için idealdir. Eritme ve basınçlandırma bölgesinde diş derinliği azaltılarak polimerler tanelerinin vida kovan çeperlerine yaklaştırılmaları ve kovan çeperindeki sıcaklığın polimere transfer edilmesi sağlanırken aynı zamanda hacim azaltılarak iç basınç artırılır. Çıkış bölgesinde ise diş derinliği oldukça azaltılır ve polimerin çıkış bölgesine yüksek basınçla gelmesi sağlanır. Oluşan yüksek basınç, polimer malzemenin kafa çıkışında şekillendirilirken aynı zamanda şekillendirme için gereken eriyik akışının da gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 3.3. Tipik bir ekstruder vidasının bölümleri

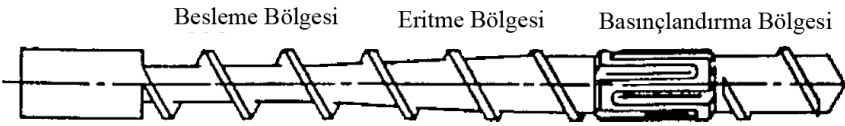
Vida dişleri, vida şaftı üzerine belirli bir açıyla yerleştirilir. Bu açığa heliks açısı denir ve malzemenin hareketi için gerekli olan itmeyi sağlar. Polimer karışımlarının hazırlanması, reaktif işleme gibi ekstrüzyon proseslerinde ise tipik bir ekstruder vidasından farklı olarak karıştırma elemanları ve zor eriyen polimerlerin etkili bir şekilde erimesini sağlamak için eritme elemanları ve gaz alma (degazör) elemanları bulunur. Erime sıcaklığı yüksek ve ısı transfer katsayısı oldukça düşük olan bir polimer, tipik bir ekstruder vidasında eritilmek istenirse yüksek miktarda enerji sarfiyatı gerekir ve bu maliyet artışına neden olur. Bu nedenle vida geometrisinde

değişiklikler yapılarak ve vida şaftı üzerine farklı elemanlar yerleştirilerek eritme etkinliği artırılabilir. Şekil 3.4.'de gösterilen bariyerli vida tipinde, vida dişleri arasına ikincil bariyerler yerleştirilmiştir. Bariyerler ile vida dişleri arasındaki uzaklık önce kısa sonra uzun ve sonra tekrar uzun tutularak katı haldeki polimerin vida dişleri ile bariyer arasına girmesi sağlanır ve mesafe kısaltılarak hacmin küçülmesi sağlanır. Hacmin küçülmesi vida şaftına yakın olan polimerin giderek vida kovanına, dolayısıyla ısıtıcılara yaklaşmasını sağlar. Böylelikle ısı transfer hızı artırılır ve zor eriyen polimerler için daha etkin bir eritme sağlanmış olur.

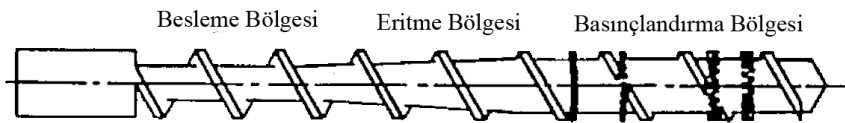


Şekil 3.4. Eritici bariyerler (Belofsky, 1995)

Şekil 3.5.'de gösterilen Maddock karıştırıcılı vida, kullanılan katkı maddeleri gibi yardımcıların eriyik haldeki polimer matrisi içinde homojen dağılması için geliştirilmiş elemana sahip bir vida tipidir. Bununla birlikte Şekil 3.6.'de gösterilen Pinli Tipte Vida da yine aynı şekilde karıştırma etkinliğini arttırmak için kullanılan bir vida tipidir.



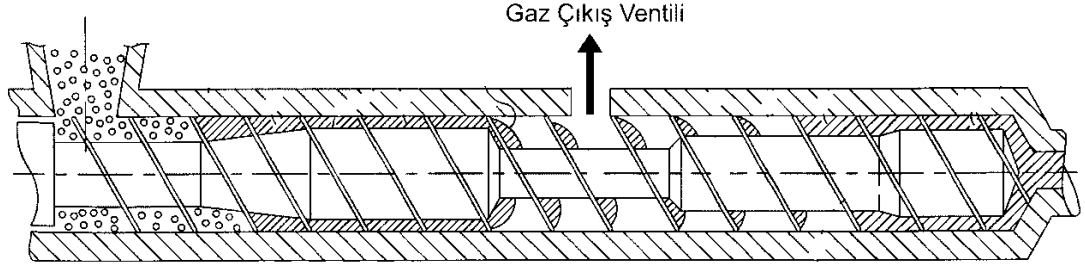
Şekil 3.5. Maddock karıştırıcılı vida (Belofsky, 1995)



Şekil 3.6. Pinli karıştırıcılı vida (Belofsky, 1995)

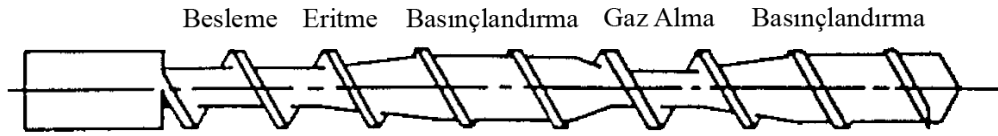
Ekstrüzyon beslemelerinin genelde kuru malzeme ile yapılmasına karşın, polimerlerin nem çekebilme özelliklerinden dolayı proseste ve üründe çıkabilecek olası işleme kusurlarının önlenmesi için bazı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden birisi nemli polimerin beslemeden önce kurutulmasıdır. Bir diğer yöntem ise kovanında gaz çıkış açıklığı bulunan ekstrüder kullanmaktır. (Bkz. Şekil 3.7.)

Böylelikle ön kurutma işleminden tasarruf edilerek ısıtma sırasında buharlaşan su veya olası reaksiyonlar sonucu oluşan diğer gazların kafa çıkışından önce kovandan dışarı atılması sağlanarak olası işleme hataları giderilmiş olur.



Şekil 3.7. Gaz çıkış ventilli kovan

Gaz çıkış ventili bulunan ekstruderlerde kullanılan vida geometrisi de polimer eriyiği ile kovan arasına hapsolmuş gazların sistemden ayrılmasına müsaade edecek şekilde dizayn edilir. Bu tür bir vidada katı haldeki polimer önce eritilerek basınçlandırılır. Ardından basınç aniden düşürülerek gazların sistemden ayrılması sağlanır ve polimer yeniden basınçlandırılarak çıkışa gönderilir. Şekil 3.8.'de tipik bir gaz alma vidası görülmektedir.



Şekil 3.8. Tipik gaz alma vidası (Belofsky, 1995)

Karıştırma işlemi polimerlerde ürün sürekliliğini sağlamak için önemli parametrelerin başında gelir. Kullanılan katkı maddesinin polimer matrisinde ya da farklı polimerlerin birbiri içerisinde homojen bir şekilde karıştırılması için vida shaftı üzerinde farklı türdeki karıştırma elemanları yerleştirilir. Karıştırma elemanlarının çalışma prensipleri farklı olsa da hepsinin tek amacı etkin bir karıştırma sağlamaktır. Bununla birlikte karıştırma etkinliğini arttırmak için, vida elemanı haricinde başka yöntemler de mevcuttur. Bu yöntemlerde de temel olarak kesme uygulanarak eriyik akışı türbülansa uğratılır ve karıştırma sağlanır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması sırasında yapılan araştırma ve deneyler; Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarları olanaklarından yararlanılarak gerçekleştirildi.

4.1 Kullanılan Kimyasallar

4.1.1 Çeşitli fosfor bileşikleri

Aşağıda isimleri ve kimyasal yapıları verilen farklı fosfor bileşikleri Rusya Kazan Ulusal Teknoloji Üniversitesi'ndeki araştırmacılar tarafından sentezlenerek, antioksidan özelliklerinin tespiti amacıyla, bu çalışmada kullanılmak üzere tarafımıza gönderildi.

O,O,O – tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosforotiyolat (FA1),

Bis(2,6-di-ter-bütil-4-metilfenil)fosfonat (FA2),

Tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosfat (FA3),

3,3,5,5-Tetra-ter-butyl-(1,1-bifenil)-4,4-diil bis(hidrojen fosfonat) (FA4),

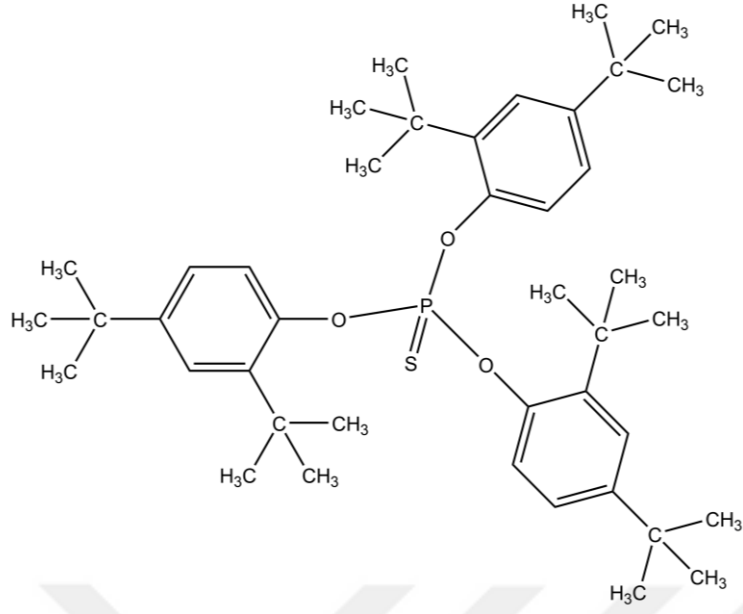
2,10-Dimetil-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioksafosfosin 6-oksit (FA5) ve

Dietil (3,5-di-ter-bütil-4-hidroksibenzil)fosfonat (FA6).

Bu bileşiklerin sentez yöntemleri aşağıda verilmektedir.

4.1.1.1 O,O,O – tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosforotiyolat (FA1)

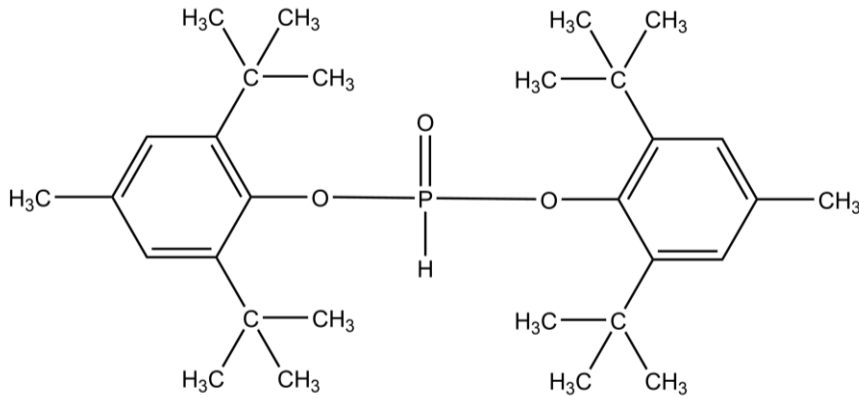
20 g. tris(2,4-di-ter-bütilfenil) fosfit, 40 mL toluen ve 1.2 g kükürt ilavesinden sonra kapalı hale getirilen otoklavın sıcaklığı 135 °C'ye ayarlandı. Sabit sıcaklık ve sabit karıştırma hızı (1000 rpm) altında 9 saat boyunca sürdürülen reaksiyonun sonunda otoklav ve içeriği 20 °C'ye soğutuldu. Reaksiyon çözeltisi petri kabına döküldü ve oda koşulları altında kurutularak saflaştırıldı. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 4.1.'de verilmektedir.



Şekil 4.1. FA1 bileşiğinin kimyasal yapısı

4.1.1.2 Bis(2,6-di-ter-bütül-4-metilfenil)fosfonat (FA2)

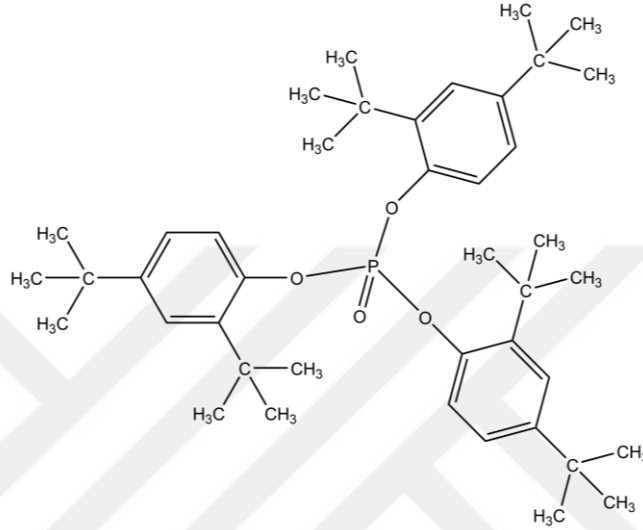
30g. 2,6-di-ter-bütül-4-metilfenol, 75ml heksanda çözüldü. Ardından çözeltiye 10.8ml piridin eklendi. Sıcaklığı 20-25°C de iken 6 mL PCl₃, 30 dk içerisinde karışıma damlatılarak ilave edildi. Sıcaklık 39°C ye çıkartılarak karıştırma hızı 1000 rpm'e sabitlendi. Reaksiyon sonucunda Oluşan çökelti filtre edildi ve soğutuldu. Çökeltiye 10mL su damlatıldı ve oluşan hidrojen klorür nedeniyle çökelti sıcaklığı 20°C'den 40°C'ye çıktı. Çökelti tekrar filtre edildi ve oda koşullarında kurutuldu. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 4.2.'de verilmektedir.



Şekil 4.2. FA2 bileşiğinin kimyasal yapısı

4.1.1.3 Tris(2,4-di-ter-bütilfenil)fosfat (FA3)

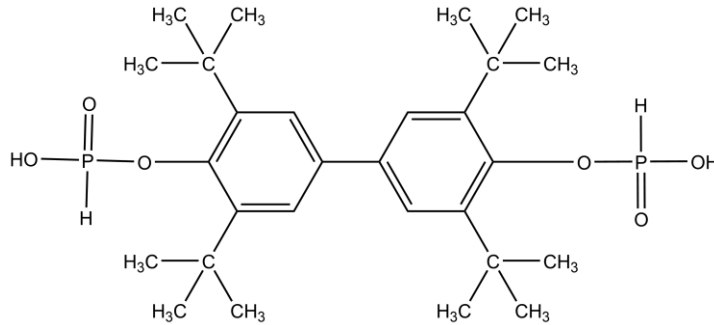
30 g. Tris(2,4-di-ter-butylphenyl) 60 mL toluen de çözüldü. Çözeltiye 22°C'de 5,4 mL %30'luk hidrojen peroksit eklendi. Karışımın sıcaklığı 70°C'ye yükseltildi ve karıştırma hızı 1000 rpm olarak ayarlandı. 3 saat reaksiyon süresinden sonra içerik 20 °C ye soğutuldu ve ürün çökteldi. Çökelti filtre edildi ve oda koşullarında kurutuldu. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 4.3.'de de verilmektedir.



Şekil 4.3. FA3 bileşiğinin kimyasal yapısı

4.1.1.4 3,3,5,5-tetra-ter-butyl-(1,1-bifenil)-4,4-diil bis(hidrojen fosfonat) (FA4)

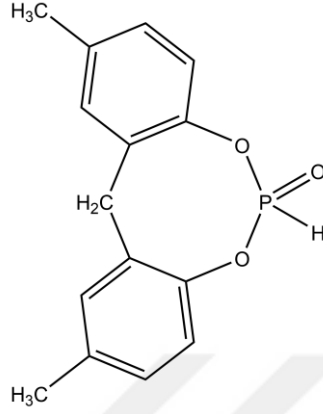
10g 4,4'-bis(2,6-di-ter-butyl-phenol) 30mL toluende çözüldü. Sonra 4 mL piridin çözeltiye eklendi. Sıcaklığı 20-25°C de iken 4,5 mL PCl₃ 30 dk içerisinde karışıma damla damla ilave edildi. Sıcaklık 45°C'ye çıkartılarak, karıştırma hızı 1000 rpm yapıldı. Oluşan çökelti filtre edildi ve soğutuldu. Sonra çökeltiye 10 mL su damlatıldı, çökelti filtre edildi ve oda koşullarında kurutuldu. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 4.4.'de verilmektedir.



Şekil 4.4. FA4 bileşiğinin kimyasal yapısı

4.1.1.5 2,10-dimetil-12H-dibenzo(d,g)(1,3,2)dioksafosfosin 6-oksit (FA5)

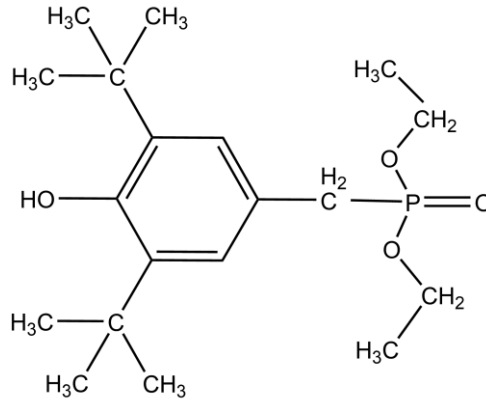
Bileşik yukarıda verilen diğer fosfor bileşiklerinin sentezi esas alınarak benzer yöntemler ile sentezlendi. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.5. FA5 bileşiğinin kimyasal yapısı

4.1.1.6 Dietil (3,5-di-ter-bütül-4-hidroksibenzil)fosfonat (FA6)

Bileşik yukarıda verilen diğer fosfor bileşiklerinin sentezi esas alınarak benzer yöntemler ile sentezlendi. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 4.6’de verilmektedir.



Şekil 4.6. FA6 bileşiğinin kimyasal yapısı

4.1.2 Ticari antioksidanlar

Sentezlenen çeşitli fosfor bileşiklerinin antioksidan performanslarının karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmesi amacıyla iki farklı ticari antioksidan (TA) katkısı çalışmaya dâhil edildi. Songwon Industrial Co. Ltd. Firması tarafından

üretilmekte olan antioksidan katkıları, Üçgen Pigmentler ve Polimer Katkıları Tic. ve San. A.Ş. tarafından bu tez çalışmasında kullanılmak üzere hibe edildi.

Ticari antioksidantların kimyasal yapılarına bakıldığında (Şekil 4.7, Şekil 4.8) fenolik esaslı antioksidantlar olduğu görülmektedir. Çalışmada performansları belirlenmeye çalışılan sentezlenen antioksidan bileşiklerinin kimyasal yapısının fosfor esaslı (Şekil 4.1, Şekil 4.6), doğal bir antioksidan olarak devreye alınan kayısı meyvesi ve çekirdeğinin yapısında bulunan antioksidanların ise fenolik esaslı olduğu bilinmektedir (Karav ve Eksi, 2012; Durmaz,2002).

Çalışmamızda, sentezlenen fosfor bileşiklerinin antioksidan performansları belirlenirken, çalışma mekanizmaları ve etkinlik tipleri değil, farklı polimer matrislerinde ne ölçüde malzemeleri koruyabildikleri belirlenmeye çalışıldı. Benzer şekilde doğal kaynaklı antioksidan olarak kayısı meyve ve çekirdeği de yapısında taşıdığı fenolik antioksidanların tipi, miktarı ve çalışma mekanizmalarını belirlemek yerine bu maddenin antioksidan olarak performansının belirlenmesi hedeflendi.

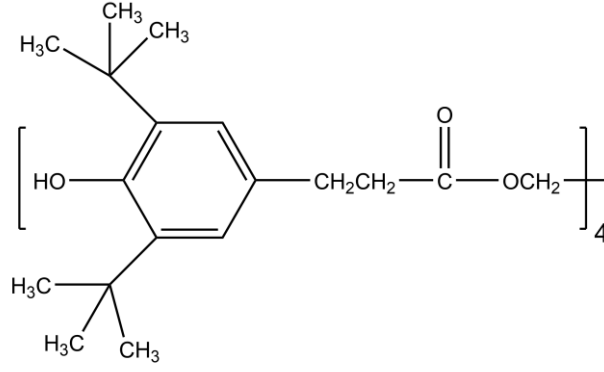
Fenolik esaslı ticari antioksidanlar seçilirken, bu kimyasalların sektörde kullanım sıklığı, maliyeti ve çalışmaya esas olan polimer matrisleri ile uyumu ön plana alındı.

4.1.2.1 Songnox 1010 (TA1)

Songwon Industrial Co. Ltd. firması tarafından üretilmekte ve endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Fenolik antioksidanlar grubuna ait bir bileşiktir, birincil antioksidan olarak görev yapmaktadır. Teknik özellikleri Çizelge 4.1’de ve kimyasal yapısı Şekil 4.7’de görülebilir.

Çizelge 4.1 : Songnox 1010’un teknik özellikleri

| Özellik | Değer |
|-------------------------|---|
| Üretici | Songwon Industrial Co. Ltd. |
| IUPAC Adı | Tetrakis(methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) methane |
| CAS No | 6683-19-8 |
| Molekül Ağırlığı | 1178 g/mol |
| Erime Noktası | 110-125°C |



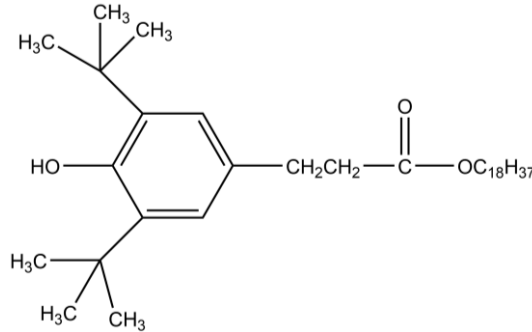
Şekil 4.7. Songnox 1010'un kimyasal yapısı

4.1.2.2 Songnox 1076 (TA2)

Songwon Industrial Co. Ltd. firması tarafından üretilmekte ve endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Fenolik antioksidanlar grubuna ait bir bileşiktir, birincil antioksidan olarak görev yapmaktadır. Teknik özellikleri Çizelge 4.2'de ve kimyasal yapısı Şekil 4.8'da görülebilir.

Çizelge 4.2 : Songnox 1076'nın kimyasal özellikleri

| Özellik | Değer |
|------------------|---|
| Üretici | Songwon Industrial Co. Ltd. |
| IUPAC Adı | Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate |
| CAS No | 2082-79-3 |
| Molekül Ağırlığı | 531 g/mol |
| Erime Noktası | 50-55 °C |



Şekil 4.8. Songnox 1076'nın kimyasal yapısı

4.1.3 Doğal kaynaklı antioksidanlar

4.1.3.1 Kayısı meyvesi

Çalışmalarda Malatya bölgesinde yetişen Hacihaliloğlu türüne ait kayısı meyveleri kullanıldı.

4.1.3.2 Kayısı çekirdeği (BA)

Çalışmalarda Malatya bölgesinde yetişen Hacihaliloğlu kayısı türüne ait meyvelerin çekirdekleri, biyolojik kaynaklı alternatif antioksidan (BA) kaynağı olarak kullanıldı.

4.1.4 Polimerler

Polimer seçiminde kullanım sıklığı ve kullanım alanları dikkate alındı. Yaygın (commodity) ticari plastikler için poliolefin ailesinden, alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), mühendislik polimerleri için stirenik bir terpolimer olan akrilonitril bütadien stiren (ABS) ve son yılların önemli araştırma trendlerinin merkezindeki biyobozunma ve biyoyum özellikleriyle ön plana çıkan polilaktik asit (PLA) matris olarak tercih edildi.

AYPE, Dünya’da en çok kullanılan endüstriyel plastiktir ve bilinen hemen her yöntem ile şekillendirilebilir. Kimyasal ve nem dayanımıyla ön plana çıkmasıyla beraber, gıda ile temasta toksik etkilerinin olmaması ve uygun termoplastik özellikleri nedeniyle tercih sebebidir. Kullanılan AYPE’ye ait özellikler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Kullanılan AYPE’ye ait teknik özellikler

| Özellik | Değer |
|----------------------------------|------------------------------|
| Üretici | Petkim |
| Ürün Kodu | Petilen G 03-5 |
| Erime Noktası | 104-115°C |
| Eriyik Akış İndeksi (ASTM D1238) | 0,23-0,37 gr/10dk |
| Yoğunluk (ASTM D1505) | 0,91-0,92 gr/cm ³ |
| Ürün Şekli | Pellet - Granül |

ABS, parlaklık ve sağlamlık istenen uygulamalarda, stirenin sağladığı parlaklık, akrilonitrilin getirdiği mekanik özellikler, kimyasal dayanım ve bütadienin sağladığı darbe dayanım etkileri ile ön plana çıkan bir terpolimerdir. Sertlik, hafiflik ve yüksek mukavemet gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Kullanılan ABS’ye ait özellikler Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Kullanılan ABS'ye ait teknik özellikler

| Özellik | Değer |
|---|------------------------------|
| Üretici | LG Chem |
| Ürün Kodu | ABS HF380 |
| Erime Noktası | 210-240°C |
| Eriyik Akış İndeksi (ASTM D1238) | 42 gr/10dk |
| Yoğunluk (ASTM D792) | 1,04-1,08 gr/cm ³ |
| Ürün Şekli | Pellet - Granül |

PLA, doğal kaynaklı olması nedeniyle biyoyoumluluk ve biyobozunma özellikleriyle ön plana çıkan bir termoplastiktir. Son yıllarda doğal kaynaklı ürünlere olan yönelimle beraber kullanım alanı da oldukça genişleyen bir polimerdir. Bu çalışmada da bitkisel kaynaklı olması ve termoplastik özelliği nedeniyle tercih edilmiştir. Kullanılan PLA'ya ait özellikler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Kullanılan PLA'ya ait teknik özellikler

| Özellik | Değer |
|---|-------------------------|
| Üretici | NatureWorks |
| Ürün Kodu | Ingeo 4032D |
| Erime Noktası | 230°C |
| Eriyik Akış İndeksi (ASTM D1238) | 7 gr/10dk |
| Yoğunluk (ASTM D792) | 1,24 gr/cm ³ |
| Ürün Şekli | Pellet - Granül |

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Ekstruder

Antioksidan malzemelerin polimerler ile karıştırılması için Gülnar Plastik Makineleri A.Ş. firmasının ürettiği 16 mm vida çapına sahip L/D oranı 24 olan eş yönlü çift vidalı laboratuvar tipte ekstruder kullanıldı.

4.2.2 Değirmen

Kayısı çekirdeğinin prosese uygun hale getirilmesi amacıyla IKA A-10-B su soğutmalı laboratuvar tip değirmen kullanıldı.

4.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sentezlenen fosfor bileşiklerinin termal özelliklerinin belirlenmesi ve ekstruder yardımıyla hazırlanan örneklere Oksijen İndükleme Zamanı (OIT) (Oxygen Induction Time) analizi yapabilmek amacıyla Seiko DSC7020 marka ve modeldeki DSC cihazı kullanıldı.

4.2.4 Çekme test cihazı

Kullanılan antioksidanların polimerler üzerindeki mekanik özelliklerini saptayabilmek amacıyla Zwick/Roell marka 1000 N'luk çekme test cihazı kullanıldı.

4.3 Yöntem

4.3.1 Örnek hazırlama

4.3.1.1 Kayısı meyvelerinin katkı maddesi olarak hazırlanması

Malatya bölgesinde yetiştirilen olgunlaşmış kayısı meyveleri güneş altında 4 gün kurutuldu ve kabuklu çekirdekler ile meyve birbirinden ayrılarak kuru meyveler alındı. Kuru meyveler 70°C'lik etüvde 72 saat ve ardından vakum altında 50°C'lik etüvde 24 saat boyunca kurutuldu ve değirmen yardımıyla 5'er saniyelik periyotlar halinde toplam 30 saniye boyunca, uygun boyuta gelinceye kadar küçültüldü. Küçültme ve işleme sırasında meyve yapısındaki şeker nedeniyle yapışma ve karamelize olma gibi sorunlar görüldü. Bu nedenle yapıdaki şekeri ayırmak için, kayısı meyveleri, 70°C'deki 1 litre suda 12 saat bekletilerek süzüldü ve elde edilen çökelti 50°C'lik etüvde vakum altında 24 saat süre ile kurutuldu.

4.3.1.2 Kayısı çekirdeklerinin katkı maddesi olarak hazırlanması

Malatya bölgesinde yetiştirilen olgunlaşmış kayısı meyveleri güneş altında 4 gün kurutuldu ve kabuklu çekirdekler ile meyve birbirinden ayrılarak kabuklu çekirdek alındı. Ayrılan çekirdeklerden kırma sonucu iç çekirdekler ayrıldı. Ayrılan iç çekirdekler 70 °C'lik etüvde 48 saat ve ardından vakum altında 50 °C'lik etüvde 24 saat boyunca kurutuldu ve değirmen yardımıyla 5'er saniyelik periyotlar halinde toplam 1 dakika boyunca, uygun boyuta gelinceye kadar küçültüldü. (Bkz. Şekil 4.9.)



Şekil 4.9. Öğütme işlemi öncesi ve sonrasında kayısı çekirdekleri

4.3.1.3 Bileşiklerin polimerlere ilavesi

Bileşiklerin, polimerlere ilavesi için ekstruzyon tekniği kullanıldı.

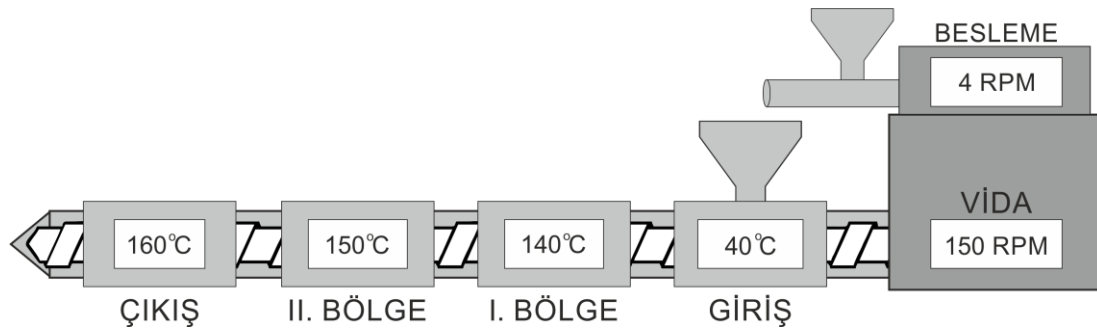
AYPE

Ticari antioksidan örnekler için kullanım miktarı önerileri ve literatürdeki genel eğilim üzerinden antioksidan miktarı polimer kütlesine kıyasla %0,5 oranında belirlendi. Kayısı çekirdeği için ise miktar, saf antioksidan formunda olmadığından miktar ticari antioksidanlara ve fosfor bileşiklerine kıyasla 5 ve 10 kat daha fazla alındı.

Buna göre;

- Sentezlenen fosfor bileşikleri kullanılan polimere oranla kütlece % 0,5,
- Toz formdaki ticari antioksidan bileşikleri kullanılan polimere oranla kütlece %0,5,
- Doğal antioksidan kaynağı olan kayısı çekirdekleri kullanılan polimere oranla kütlece % 2,5 ve % 5 oranlarında kullanıldı.

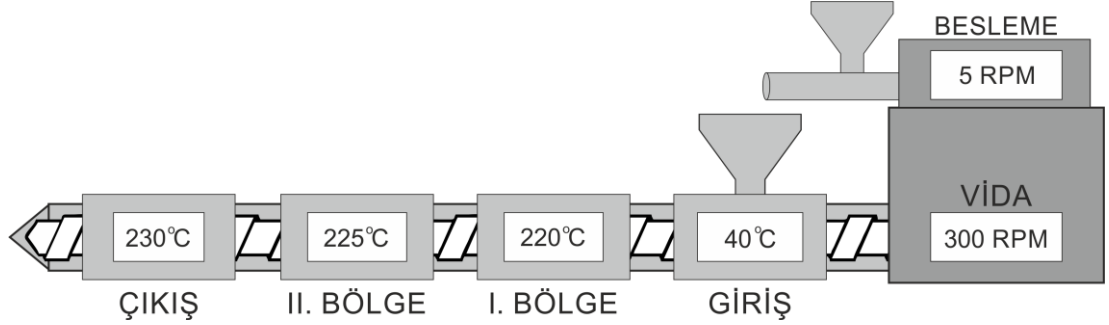
Yukarıda belirtilen oranlardaki antioksidan katkıları ve polimer aynı kap içerisinde alınarak, malzemelere çalkalama yoluyla ön karıştırma uygulandı. Karıştırma yapılan malzemeler hacimsel besleme yöntemiyle sürekli olarak ekstrüdere beslendi ve iplik kalıbı (strand die) kullanılarak dairesel kesitte ürünler ekstruder çıkışından alındı. Çıkışın ardından 20-25°C'deki su banyosundan geçirilerek soğutulan polimer karışımları, sabit hızda çekilerek çap stabilitesi sağlandı. Şekillendirme sırasında antioksidasyon etkilerinin tam olarak analiz edilmesi amacıyla antioksidan bileşikleri dışında herhangi bir katkı maddesi kullanılmadı. Buna göre AYPE için kullanılan kovan bölge sıcaklıkları ile hacimsel besleme (volumetric feeding) ve vida dönüş hızları Şekil 4.10'de verilmektedir.



Şekil 4.10. AYPE İşleme Sıcaklıkları

ABS

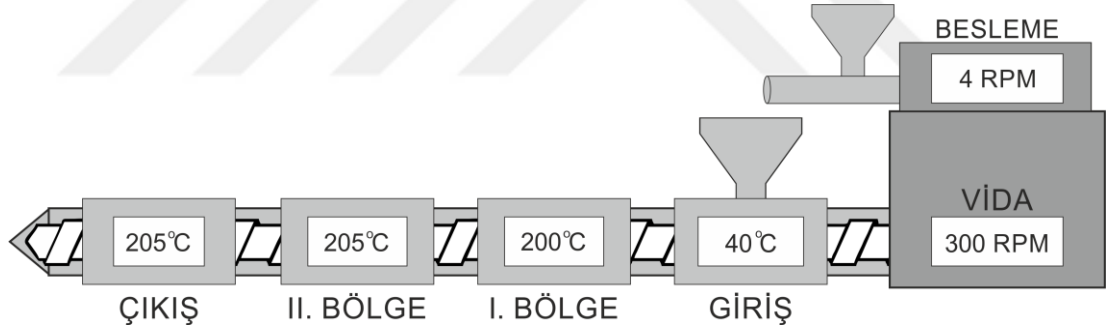
Antioksidan katkılarının ABS'ye ilavesi AYPE ile aynı oranlarda ve benzer yöntemlerle gerçekleştirildi. ABS için Şekil 4.11.'de belirtilen hacimsel besleme, vida dönüş hızı ve sıcaklık profili kullanıldı.



Şekil 4.11. ABS İşleme Sıcaklıkları

PLA

Antioksidan katkılarının PLA'ya ilavesi AYPE ve ABS ile aynı oranlarda ve benzer yöntemlerle gerçekleştirildi. PLA için Şekil 4.12.'de belirtilen hacimsel besleme, vida dönüş hızı ve sıcaklık profili kullanıldı.



Şekil 4.12. PLA İşleme Sıcaklıkları

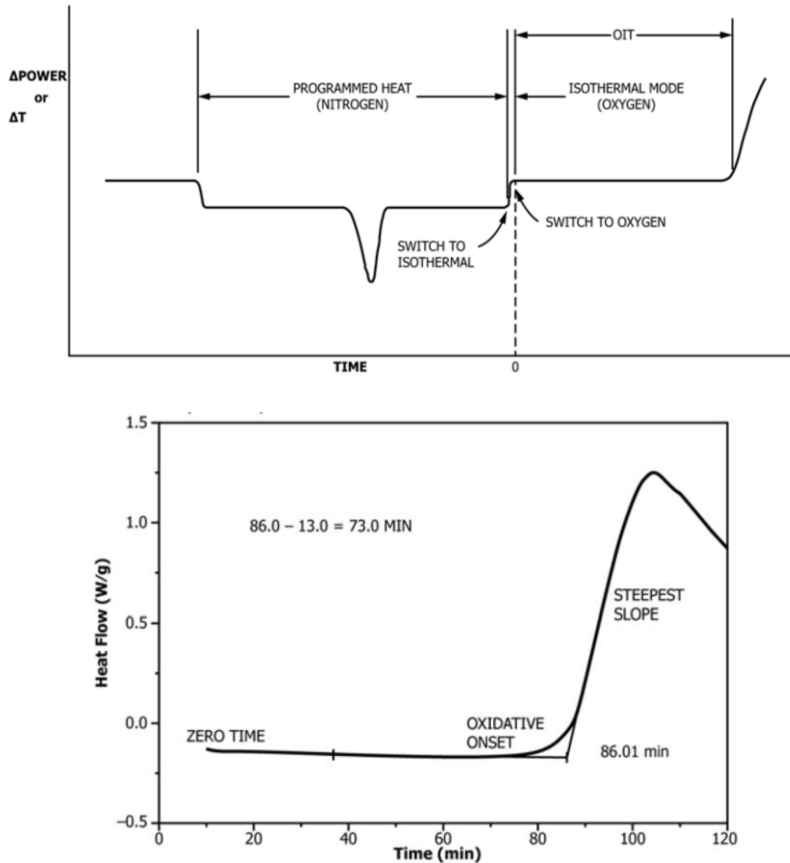
4.3.2 Karakterizasyon

4.3.2.1 Antioksidan aktivite tayini

Ekstrüzyon yöntemiyle polimer matrislerinde dağıtılan bileşiklerin antioksidan performanslarının tesbiti için ASTM D3895 ve ASTM E1858 standartlarına uygun olarak Oksidatif İndükleme Süresi (OIT) analizi yapıldı. OIT analizi için, Seiko DSC7020 marka ve modeldeki DSC cihazı kullanıldı.

OIT analizi için kullanılan örnekler, 50 mL/dk besleme yapılarak oluşturulan azot atmosferinde, 20°C/dk sıcaklık artışı ile oda sıcaklığından test sıcaklığına kadar ısıtıldı. Hücre sıcaklığı test sıcaklığına geldikten sonra sistem 5 dakika boyunca termal dengeyi sağlamak için azot atmosferinde bekletildi. Dengeleme süresi tamamlandıktan sonra ölçüm ortamından 50 mL/dk hızında oksijen gazı geçirilmeye başlandı ve oksijenin verilmeye başlandığı an test başlangıcı olarak kabul edildi. Sisteme oksijen verildikten bir süre sonra antioksidan bileşiği etkisini yitirdi ve polimer malzeme bozunmaya başladı. Bozunma ekzotermik bir reaksiyon olduğundan ısı akışı-zaman grafiğinde ekzotermik pik'in oluştuğu süre işlemin sonu olarak kayıt edildi.

Oluşan grafik üzerinden Şekil 4.13'de görüldüğü gibi, ekzotermik pik'in oluştuğu an ile sisteme oksijen verilmesi arasında kalan süre hesaplanarak OIT değerleri belirlendi.



Şekil 4.13. OIT'nin hesaplanması

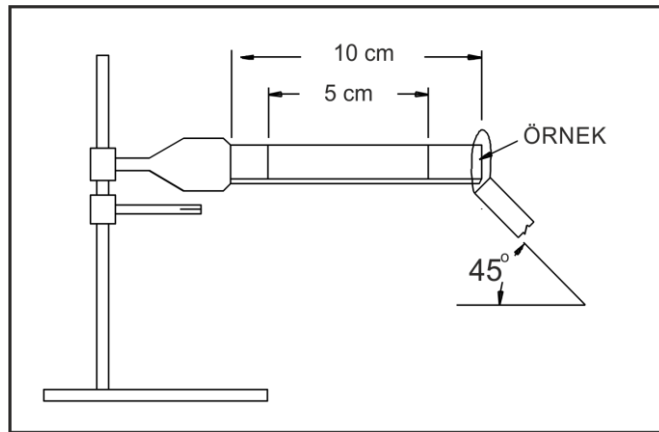
4.3.2.2 Mekanik özelliklerin tayini

Polimerlere katılan bileşiklerin polimerlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini saptayabilmek amacıyla elde edilen örneklere çekme testi uygulandı. Çekme testleri için Zwick/Roell marka 1000 N'luk test cihazı kullanıldı.

Ekstruder çıkışında yuvarlak kesitte şekillendirilen test numuneleri 15 cm'lik parçalar halinde kesilerek teste uygun hale getirildi. Numuneler aralarında 5 cm açıklık bulunan çenelere tutturuldu. Dairesel formdaki numunelerin kesit alanları hesaplandı ve cihaza ait yazılıma girildi. AYPE numunelere uygulanan testlerde 50 mm/dk çekme hızı kullanıldığında, AYPE numunelerin kopma davranışı göstermediği görüldü. Bu nedenle çekme hızı on kat artırılarak 500mm/dk olarak uygulandı. PLA ve ABS numuneler için uygulanan 50 mm/dakika çekme hızında malzemeler kopma gösterdi.

4.3.2.3 Alev geciktirme özelliklerinin tayini

Polimerlere katılan bileşiklerin alev geciktirme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla örneklere UL-94 standartına göre yakma testi uygulandı. UL-94 standartına göre hazırlanan örnekler, yakma test kabini içerisine yatay olarak bağlandı. Örneklere Şekil 4.14.'de gösterildiği üzere 45°'lik açı ile 10 saniye boyunca alev uygulandı ve yanma davranışları izlenerek 5 cm'lik örneğin yanma süresi tespit edildi.



Şekil 4.14. Yakma testinin uygulanması



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan fosfor bileşikleri, ticari antioksidanlar ve biyolojik antioksidan olarak kullanılan kayısı çekirdeği AYPE, ABS ve PLA matrislerinde ekstrüzyon yöntemi kullanılarak homojen bir şekilde dağıtıldı. Mekanik testler başta olmak üzere gerçekleştirilen diğer testler için çoklu numunelerin kullanımı ve bu numunelerden elde edilen değerlerin birbirleri ile uyumlu olması, katkı maddelerinin polimer matrislerinde homojen bir şekilde karıştırıldığı sonucunu bize vermektedir.

Diğer tüm antioksidan tipleri için homojen, sorunsuz bir polimere ilave işlemi gerçekleştirilmesine karşın, kayısı meyvesinin polimerlere ilavesi sırasında meyvenin yapısında bulunan başta şeker ve diğer organik bileşiklerin işleme sıcaklığında polimer matrisine olumsuz etkiler sağlayacak nitelikte bozunması, önlenmesi gereken en temel sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu problemin en temel sebebi olan meyvedeki yoğun şekerin uzaklaştırılmasına yönelik olarak küçültülmüş kayısı meyveleri saf su ile muamele edildi. Bu işlem sonucunda meyve miktarında çok yüksek oranlarda kayıplar (% 98) ile karşılaşıldığından, kayısının meyve formunun katkı olarak kullanımının çok uygun olmadığı kanaatine varıldı.

5.1 Fosfor Bileşiklerinin Erime Sıcaklıkları

Rusya Kazan Ulusal Teknoloji Üniversitesi'ndeki araştırmacılar tarafından sentezlenen fosfor bileşiklerine DSC analizi uygulandı. Uygulanan termal analiz sonucunda saptanan erime sıcaklıkları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Değerlere bakıldığında ve fosfor bileşiklerinin ABS ve PLA polimerlerinin ekstrüzyonunda kullanılan sıcaklık profilleri göz önüne alındığında, bu sıcaklık değerlerinde fosfor bileşiklerinin eriyerek polimer matrisinde homojen bir şekilde rahatlıkla dağılabileceği söylenebilir. AYPE polimeri için kullanılan ekstrüzyon sıcaklık profil değerleri göz önüne alındığında ise FA4 ve FA5 kodlu fosfor bileşiklerinin erimeden matris içine dağıtılması zorunluluğunun ortaya çıktığı

görülmektedir. Bu zorluk AYPE matrisi içinde bu bileşiklerin homojen olarak dağılıp dağılmadığı sorusunu beraberinde getirmektedir.

Gerçekleştirilen mekanik testler ve OIT testlerindeki sonuçların değerlendirilmesi ile, başta AYPE olmak üzere ABS ve PLA polimerlerinden alınan farklı örneklerin benzer karakterler sergilediği görülmektedir. Bu durum bizi kullanılan fosfor bileşiklerinin AYPE, ABS ve PLA matrisleri içinde fosfor bileşiklerinin homojen bir şekilde dağıldığı, homojen bir dağılım ile ilgili bir sorun olmadığı sonucuna ulaştırmaktadır.

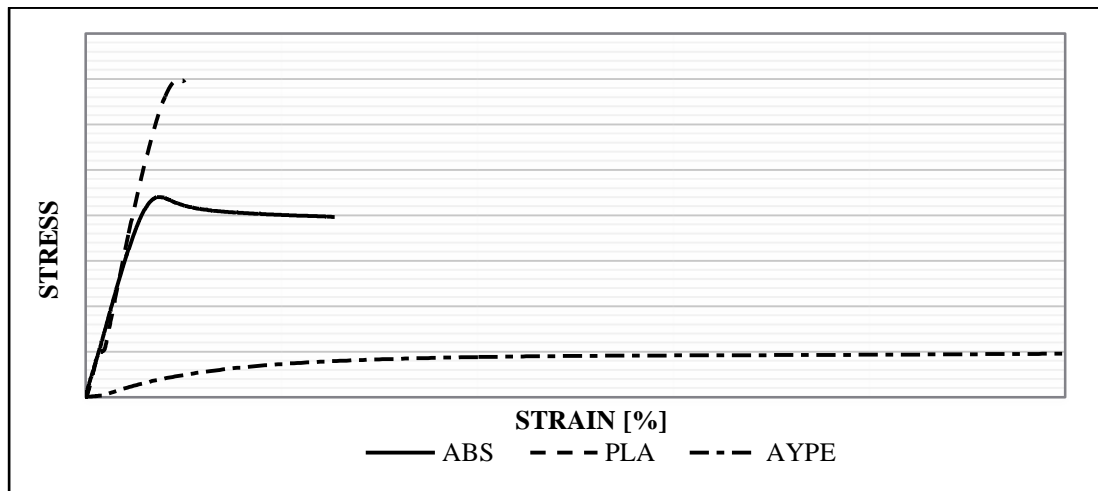
Çizelge 5.1 : Fosfor bileşiklerinin erime sıcaklıkları

| Bileşik | Erime Sıcaklığı |
|---------|-----------------|
| FA1 | 151,0°C |
| FA2 | 77,6°C |
| FA3 | 101,7°C |
| FA4 | 202,9°C |
| FA5 | 200,2°C |
| FA6 | 121,7°C |

5.2 Mekanik Karakterizasyon

5.2.1 Saf polimerlerin mekanik davranışlarının belirlenmesi

Saf polimer örneklerinin mekanik davranışlarını ortaya koyan mekanik test sonucunda elde edilen gerilim-gerinim eğrileri Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1. Saf polimer örneklerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Elde edilen değerlere bakıldığında,

PLA polimerinin kimyasal yapısı nedeniyle yüksek kristaliniteye sahip olmasının bir getirisi olarak sert, kırılğan bunun yanında daha mukavemetli bir davranış sergilediği ve kopma dayanımının diğer polimerlere göre yüksek olduğu saptandı. PLA'nın dâhil olduğu poliesterlerden beklenildiği gibi diğer polimerlere kıyasla daha duşuk uzama değerleri sergilemektedir. Bu iki sonuç, PLA'nın kimyasal yapısı nedeniyle sahip olduğu yüksek kristalinite ile açıklanabilir.

Uygulanan testlerden ABS polimerinin, PLA'ya kıyasla daha duşuk kopma mukavemetine ve daha yüksek uzama değerlerine sahip bir karakter sergilediği görülebilir. ABS polimerinin AYPE'ye kıyasla daha yüksek kopma mukavemeti değerleri ile daha duşuk uzama değerleri verdiği görülmektedir.

AYPE polimerinin ise tüm örnekler arasında en elastik karakteri sergilediği söylenebilir. En duşuk kopma mukavemeti ve en yüksek uzama miktarları sergileyen AYPE polimeri, sahip olduğu duşuk camsı geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklığı ile bu sonuçlara ulaşılmasını anlamlı kılmaktadır.

Özetle PLA, ABS ve AYPE polimerlerinin katkısız saf halleri için gerçekleştirilen mekanik testler sonucunda bu polimerlerin kimyasal yapıları nedeniyle sahip oldukları kristalinite ve termal değerlerine uygun şekilde bir sıralamaya sahip oldukları görülmektedir.

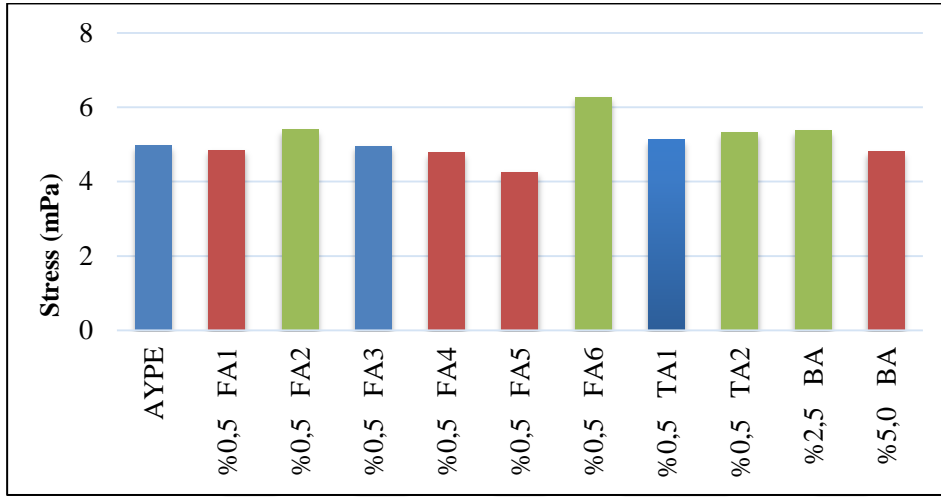
Çalışmanın bu aşamasında gerçekleştirilen denemeler sonucu elde edilen değerler, polimerlerin kendi içerindeki mekanik karakterlerinin belirlenmesinden ziyade, her polimere ilave edilen katkı maddelerinin bu değerler üzerinde ne şekilde bir değişime yol aacağının tespitinde kullanılması hedeflenmektedir. Bu testlerden elde edilen kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri izelge 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.2 : Saf Polimerlerin Mekanik Test Sonuçları

| Polimer | Kopma Mukavemeti | Kopma Uzaması |
|----------------|-------------------------|----------------------|
| AYPE | 4,9 MPa | % 980 |
| ABS | 44,1 MPa | % 18,33 |
| PLA | 69,3 MPa | % 6,46 |

5.2.2 AYPE polimerine ilave edilen katkıların mekanik özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi

Ekstrüzyon yöntemi ile AYPE polimerinin saf ve antioksidan katkı ilave edilen formlarına ait örneklere 500 mm/dk çekme hızında uygulanan mekanik testlerden elde edilen kopma mukavemet değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.2. AYPE matrisli örneklerin çekme dayanımları

Kopma mukavemet değerlerine bakıldığında;

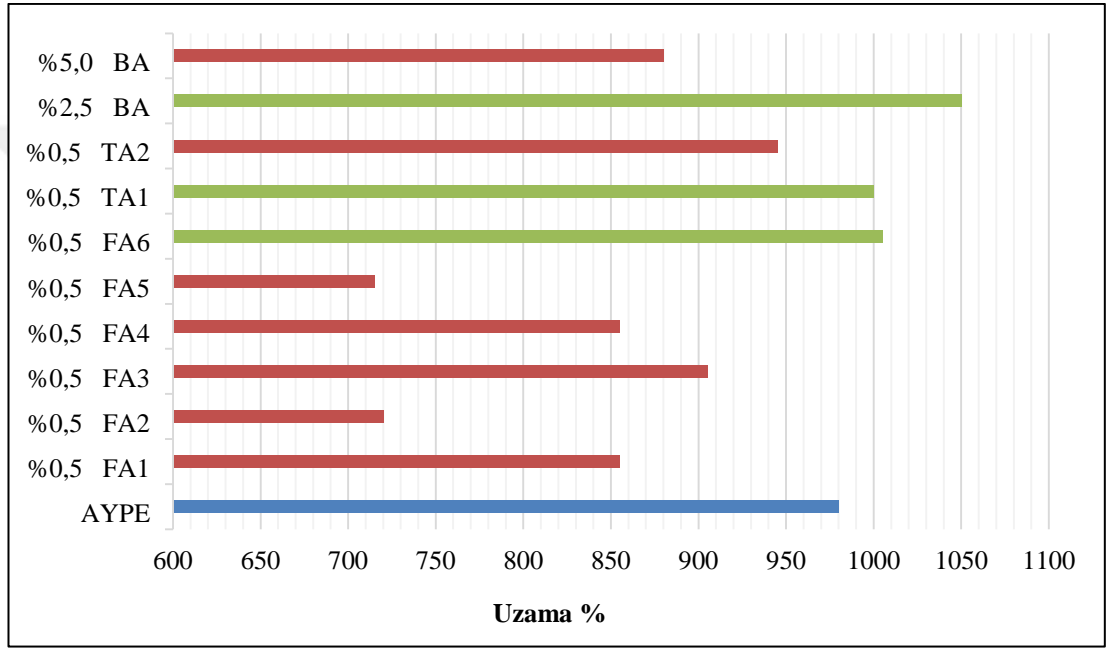
- Saf AYPE'nin yaklaşık 5 MPa'lık bir kopma mukavemetine sahip olduğu,
- AYPE polimerine % 0,5 oranında FA1, FA4, FA5 fosfor bileşikleri ile % 5 oranındaki kayısı çekirdeği ilavesinin kopma mukavemeti değerlerinde azalmaya sebep olduğu,
- AYPE polimerine % 0,5 oranında katılan diğer tüm katkıların ise kopma mukavemet değerlerini ya değiştirmedeği ya da arttırarak mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmektedir.

Testlerin sayısal değerleri incelendiğinde, mekanik özelliklerde en büyük düşüşün gözlemlendiği FA5 katkısının, AYPE matrisine girmesi ile mukavemet değerlerini yaklaşık % 14 azalttığı saptandı. Elde edilen bu değer ile mekanik özellikler açısından düşüşe sebep olan antioksidan tiplerinin, AYPE matrisinde kullanımının, kabul edilebilir ölçülerde olduğu değerlendirildi. Bunun yanında diğer antioksidanlar ise mekanik özellikler üzerinde değişime sebep olmadıkları ya da iyileşme

sağladıklarından dolayı AYPE polimer matrisinde kullanım için uygun olarak değerlendirilmektedir.

Antioksidan katkıların kimyasal yapılarının mekanik özellikler üzerindeki etkileri ile ilgili bir korelasyon tespit edilemedi. Çalışmanın bu aşamasında AYPE matrisi için mekanik özellikler açısından hangi katkıların kullanılabilir olduğu değerlendirildi.

Ekstrüzyon yöntemi ile AYPE polimerinin saf ve antioksidan katkı ilave edilen formlarına ait örneklere 500 mm/dk çekme hızında uygulanan mekanik testlerden elde edilen kopma uzama değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.3’de verilmektedir.



Şekil 5.3. AYPE matrisli örneklerin yüzde uzama miktarları

AYPE örneklerinin kopma uzaması değerlerine bakıldığında;

- Saf AYPE'nin yaklaşık % 980'lik bir kopma uzaması gösterdiği,
- AYPE polimerine % 0,5 oranında FA1, FA2, FA3, FA4, FA5 ve TA2 bileşikleriyle % 5 oranındaki kayısı çekirdeğinin ilavesinin kopma uzamasında azalmaya sebep olduğu,
- AYPE polimerine % 0,5 oranında katılan diğer katkıların ise kopma uzama değerlerini arttırdığı görülmektedir.

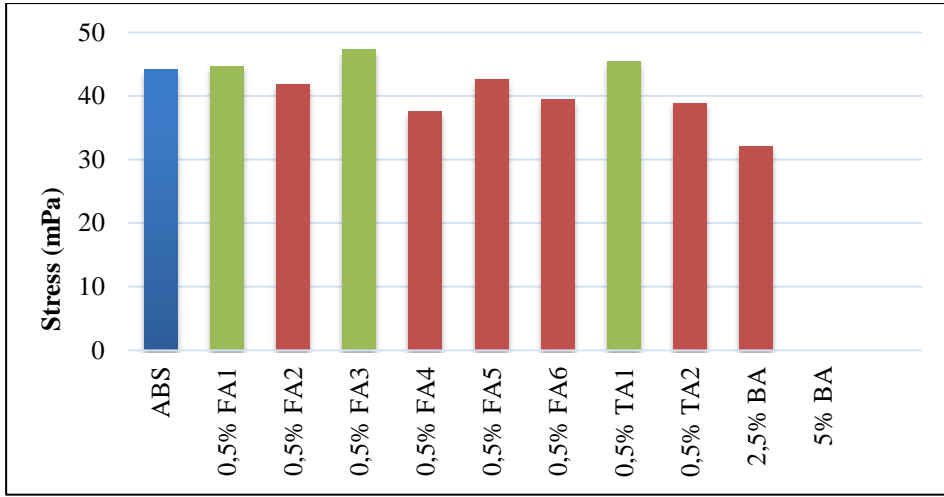
Mekanik test sonuçları birlikte incelendiğinde, TA1'in kopma mukavemet değerlerini değiştirmeksizin, uzama değerlerini az da olsa arttırdığı, FA6 ve %2,5

oranında kullanılan BA'nın kopma mukavemeti ve uzama değerlerinin her ikisini de arttırdığı gözlemlendi.

Buna bağlı olarak AYPE matrisi için en uygun antioksidan bileşiklerinin TA1, FA6 ve % 2,5'lük BA bileşiği olduğu değerlendirildi.

5.2.3 ABS polimerine ilave edilen katkıların mekanik özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi

Ekstrüzyon yöntemi ile ABS polimerinin saf ve antioksidan katkı ilave edilen formlarına ait örneklere 50 mm/dk çekme hızında uygulanan mekanik testlerden elde edilen kopma mukavemet değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5.4. ABS matrisli örneklerin çekme dayanımları

ABS örneklerinin kopma mukavemet değerlerine bakıldığında;

- Saf ABS'nin yaklaşık 44 MPa'lık bir kopma mukavemetine sahip olduğu,
- ABS polimerine %0,5 oranında FA2, FA4, FA5, FA6 ve TA2 bileşikleriyle ve % 2,5 oranındaki kayısı çekirdeği ilavesinin kopma mukavemet değerlerinde azalmaya sebep olduğu,
- ABS polimerine %0,5 oranında katılan diğer katkıların ise kopma mukavemet değerlerini artırarak mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmektedir.
- %5 oranında kayısı çekirdeği kullanılarak hazırlanan örneğe test uygulanamamıştır.

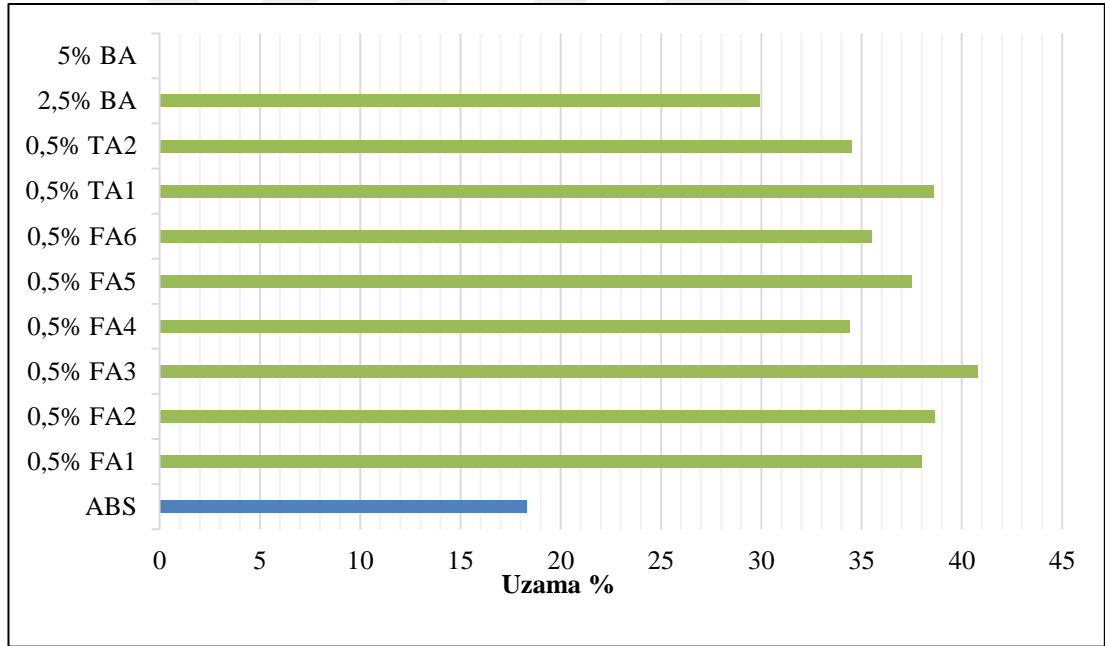
Testlerin sayısal değerleri incelendiğinde, %2,5 BA, FA4, FA6 ve TA2 bileşiklerinin mekanik özellikler üzerinde ciddi oranda düşüşe yol açtığı görülmektedir. FA5 ve FA2 bileşiklerinin ABS matrisine ilaveleri ile kopma mukavemet değerlerinde

sırasıyla %3,17 ve % 5'lik düşümlere sebep oldukları bu nedenle bu antioksidan tiplerinin, ABS matrisinde kullanımının, kabul edilebilir ölçülerde olduğu değerlendirildi.

Bunun yanında diğer antioksidan bileşiklerinin (FA1, FA3, TA1) ise polimerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağladıkları, bu nedenle ABS matrisinde kullanım için uygun oldukları değerlendirilmektedir.

Antioksidan katkıların kimyasal yapılarının mekanik özellikler üzerindeki etkileri ile ilgili bir bağlantı tespit edilemediğinden çalışmanın bu aşamasında katkıların, ABS matrisi için mekanik özellikler açısından kullanılabilir olup olmadıkları değerlendirildi.

Ekstrüzyon yöntemi ile ABS polimerinin saf ve antioksidan katkı ilave edilen formlarına ait örneklere 50 mm/dk çekme hızında uygulanan mekanik testlerden elde edilen kopma uzama değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.5'de verilmektedir.



Şekil 5.5. ABS matrisli örneklerin yüzde uzama miktarları

ABS örneklerinin kopma uzaması değerlerine bakıldığında;

- Katkısız ABS'nin yaklaşık % 18'lik bir kopma uzaması gösterdiği,
- ABS polimerine % 0,5 oranında fosfor bileşikleri ve ticari antioksidanlar ile % 2,5 oranındaki kayısı çekirdeğinin ilavesinin kopma uzamasında artışa sebep olduğu,

- ABS matrisinde kullanılan hiçbir katkı maddesinin ABS'nin kopma uzamasına olumsuz yönde etkilemediği görülmektedir.

Mekanik test sonuçları birlikte incelendiğinde FA1, FA3 ve TA1 bileşiklerinin kopma mukavemeti ve uzama değerlerinin her ikisine de olumlu yönde etki yaptığı gözlemlendi.

Buna bağlı olarak ABS matrisi için en uygun antioksidan bileşiklerinin FA1, FA3 ve TA1 oldukları değerlendirildi.

5.2.4 PLA polimerine ilave edilen katkıların mekanik özellikler üzerine etkisinin belirlenmesi

Ekstrüzyon yöntemi ile PLA polimerinin saf ve antioksidan katkı ilave edilen formlarına ait örneklere 50 mm/dk çekme hızında uygulanan mekanik testlerden elde edilen kopma mukavemet değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.6'de verilmektedir.



Şekil 5.6. PLA matrisli örneklerin çekme dayanımları

PLA örneklerinin kopma mukavemet değerlerine bakıldığında;

- Saf PLA'nın yaklaşık 69 MPa'lık bir kopma mukavemetine sahip olduğu,
- PLA polimerine %0,5 oranında katılan fosfor bileşikleriyle %2,5 oranındaki kayısı çekirdeğinin ilavesinin kopma mukavemeti değerlerinde azalmaya sebep olduğu,
- PLA polimerine %0,5 oranında katılan ticari antioksidanların (TA1 ve TA2) katkıların ise kopma mukavemeti değerlerini arttırarak mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmektedir.

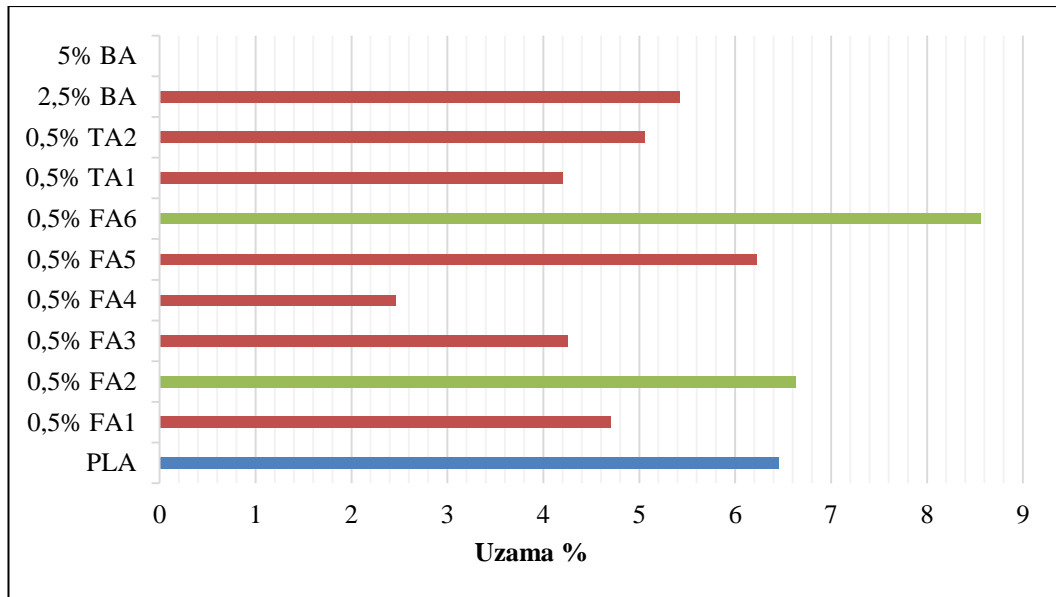
- %5 oranında kayısı çekirdeği kullanılarak hazırlanan örneğe test uygulanamamıştır.

Antioksidan katkıların kimyasal yapılarının mekanik özellikler üzerindeki etkileri ile ilgili bir bağlantı tespit edilemediğinden çalışmanın bu aşamasında katkıların, PLA matrisi için mekanik özellikler açısından kullanılabilir olup olmadıkları değerlendirildi.

Testlerin sayısal değerleri incelendiğinde, FA4 bileşiğinin mekanik özellikler üzerinde ciddi oranda düşüşe yol açtığı görülmektedir. FA1, FA2, FA3, FA5, FA6 ve % 2,5 BA bileşiklerinin PLA matrisine ilaveleri ile kopma mukavemet değerlerinde %2 ile %12 aralığında bir azalmaya sebep oldukları bu nedenle bu antioksidan tiplerinin, PLA matrisinde kullanımının, kabul edilebilir ölçülerde olduğu değerlendirildi.

Bunun yanında diğer antioksidan bileşiklerinin (TA1, TA2) ise polimerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağladıkları, bu nedenle PLA matrisinde kullanım için uygun oldukları değerlendirilmektedir.

Ekstrüzyon yöntemi ile PLA polimerinin saf ve antioksidan katkı ilave edilen formlarına ait örnekler 50 mm/dk çekme hızında uygulanan mekanik testlerden elde edilen kopma uzama değerleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.7’de verilmektedir.



Şekil 5.7. PLA matrisli örneklerin yüzde uzama miktarları

PLA örneklerinin kopma uzaması değerlerine bakıldığında;

- Katkısız PLS'nın yaklaşık % 6,50'lik bir kopma uzaması gösterdiği,
- PLA polimerine % 0,5 oranında fosfor bileşiklerinden FA2 ve FA6 ilavesinin kopma uzamasında artışa sebep olduğu,
- PLA matrisinde kullanılan % 0,5 oranında fosfor bileşiklerinden FA1, FA3, FA4 ve FA5, ticari antioksidanlar ve % 2,5 oranındaki kayısı çekirdeğinin ilavesinin PLA'nın kopma uzamasına olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.

Mekanik test sonuçları birlikte incelendiğinde kullanılan bileşiklerinin kopma mukavemeti veya uzama değerlerinin en az birisine olumsuz yönde etki yaptığı gözlemlendi. PLA matrisi için incelenen antioksidan maddelerin seçiminde üretilmesi planlanan malzemeden beklenen performans özelliklerine uygun olarak bir seçimin yapılmasının uygun olduğu kanısına ulaşıldı. Buradan hareketle, üretilen malzemede elastik özelliğin ön plana çıktığı durumlar için FA2 ve FA6 kodlu antioksidanların, mukavemet istenen durumlarda ise TA1 ve TA2 kodlu antioksidanların uygun seçim olduğu söylenebilir.

5.3 Antioksidan Performansının Belirlenmesi

5.3.1 AYPE matrisli örneklerin OIT sonuçları

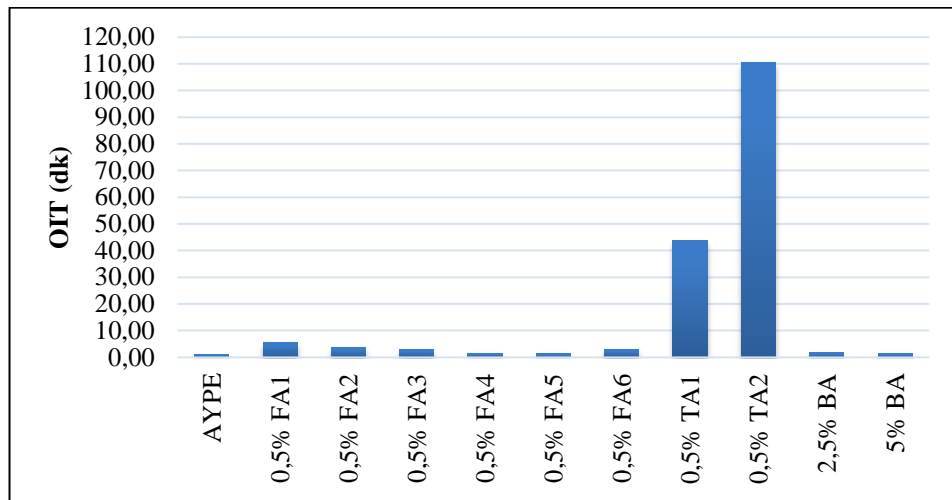
AYPE matrisinde kullanılan bileşiklerin antioksidan performanslarının tespitinde bileşiklerin karmaşık antioksidasyon mekanizmalarının aydınlatılmasından ziyade içlerine katıldığı polimer matrisi ne ölçüde oksidasyona karşı koruduğunun tespitine odaklanıldı. Bu maksatla antioksidan ilaveli AYPE polimer örneklerinin oksidasyona ne süre ile dayandığı bilgisine bizi ulaştıracak olan Oksijen İndükleme Süresi (OIT) testleri gerçekleştirildi. Testler sonrasında elde edilen OIT süreleri Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.3 : AYPE matrisli örneklerin OIT sonuçları

| Örnek | Oksijen İndükleme Süresi (OIT) | |
|-----------------|--------------------------------|-----------|
| | Süre (dk) | Süre (sn) |
| AYPE | 1,12 | 67,18 |
| 0,5% FA1 | 5,38 | 322,8 |
| 0,5% FA2 | 3,65 | 219 |
| 0,5% FA3 | 2,96 | 177,6 |
| 0,5% FA4 | 1,47 | 88,2 |
| 0,5% FA5 | 1,20 | 72 |
| 0,5% FA6 | 3,03 | 181,8 |
| 0,5% TA1 | 43,55 | 2613 |
| 0,5% TA2 | 110,40 | 6624 |
| 2,5% BA | 1,68 | 100,8 |
| 5% BA | 1,46 | 87,6 |

Değerlere bakıldığında;

- Kullanılan fosfor bileşikleri ve kayısı çekirdeklerinin AYPE matrisindeki antioksidan aktivitelerinin ticari olanlara göre çok zayıf kaldıkları,
- Katkısız AYPE ile karşılaştırıldığında özellikle FA1 bileşiğinin AYPE'nin OIT süresini yaklaşık 5 kat arttırdığı,
- Fosfor bileşiklerinden FA4 ve FA5'in diğer antioksidanlara göre en az düzeyde koruma sağladığı,
- Biyolojik kaynaklı antioksidan bileşiklerinin kütlece %2,5 kullanıldığında, %5 kullanılan örneğe göre daha iyi koruma sağladığı görülmektedir.



Şekil 5.8. AYPE matrisli örneklerin karşılaştırmalı OIT sonuçları

Sonuç olarak Şekil 5.8’den de görüldüğü üzere TA2 bileşiği AYPE matrisinde 110 dakikalara varan sürelerde antioksidan aktivite sergilerken, fosfor bileşikleri ve doğal antioksidant kaynaklarının AYPE matrisindeki oksidasyona karşı koruma kapasitesi ticari olanlara göre oldukça düşük kalmıştır. Bunun yanında kullanılan tüm antioksidan bileşiklerinin ticari tipteki antioksidanlara kıyasla düşük performans göstermelerine rağmen AYPE polimerinin oksidasyona karşı korunmasında görev alabilecekleri tespit edildi.

5.3.2 ABS matrisli örneklerin OIT sonuçları

ABS matrisinde kullanılan bileşiklerin antioksidan performanslarının tespitinde bileşiklerin karmaşık antioksidasyon mekanizmalarının aydınlatılmasından ziyade içlerine katıldığı polimer matrisi ne ölçüde oksidasyona karşı koruduğunun tespitine odaklanıldı. Bu maksatla antioksidan ilaveli ABS polimer örneklerinin oksidasyona ne süre ile dayandığı bilgisine bizi ulaştıracak olan Oksijen İndükleme Süresi (OIT) testleri gerçekleştirildi. ABS için uygun olan test sıcaklığının tespiti amacıyla katkısız ABS örneğine farklı sıcaklıklarda OIT testi uygulandı. Sonuçlara göre test sıcaklığının arttırılması OIT süresini kısalttı. Elde edilen sonuçlara uygun olarak test sıcaklığının polimer malzemenin tamamen eriyik hale geçmesinin ardından başlaması için OIT testi 240°C de yapılmasının uygun olduğu bulundu saf ABS polimeri için farklı sıcaklıklarda uygulanan OIT sonuçları Çizelge 5.4’de verilmektedir.

Çizelge 5.4 : Katkısız ABS örneklerinin farklı sıcaklıklardaki OIT sonuçları

| Test Sıcaklığı | Oksijen İndükleme Süresi (OIT) | |
|----------------|--------------------------------|-----------|
| | Süre (dk) | Süre (sn) |
| 150°C | 0,416 | 24,96 |
| 160°C | 0,360 | 21,60 |
| 170°C | 0,335 | 20,10 |
| 240°C | 0,280 | 16,60 |

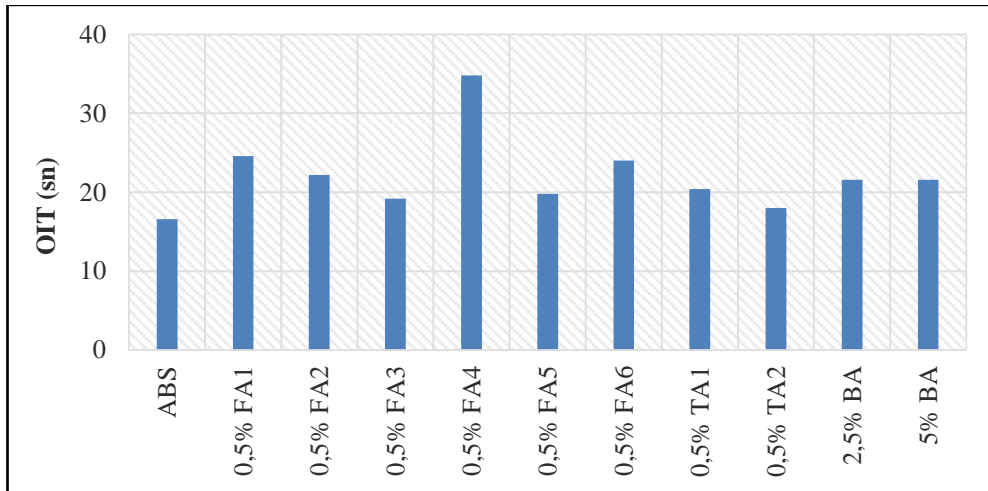
Antioksidan içeren ABS matrisli örnekler için 240°C’de uygulanan OIT test sonuçları Çizelge 5.5’de verilmektedir.

Çizelge 5.5 : ABS matrisli örneklerin OIT sonuçları

| Örnek | Oksijen İndükleme Süresi (OIT) | |
|-----------------|--------------------------------|-----------|
| | Süre (dk) | Süre (sn) |
| ABS | 0,28 | 16,6 |
| 0,5% FA1 | 0,41 | 24,6 |
| 0,5% FA2 | 0,37 | 22,2 |
| 0,5% FA3 | 0,32 | 19,2 |
| 0,5% FA4 | 0,58 | 34,8 |
| 0,5% FA5 | 0,33 | 19,8 |
| 0,5% FA6 | 0,40 | 24,0 |
| 0,5% TA1 | 0,34 | 20,4 |
| 0,5% TA2 | 0,30 | 18,0 |
| 2,5% BA | 0,36 | 21,6 |
| 5% BA | 0,36 | 21,6 |

Değerlere bakıldığında,

- FA4 bileşiğinin, ABS matrisinde diğerlerine oranla en yüksek korumayı sağladığı,
- Fosfor esaslı bileşiklerden diğerlerine göre en düşük düzeyde korumayı FA3 ve FA5 bileşiği sağladığı, bunun yanında fosfor bazlı bileşiklerin ABS matrisinde kullanılmak üzere uygun olmadıkları, antioksidan aktivitelerinin yetersiz kaldığı,
- Ticari antioksidan bileşiklerinden her ikisinin de antioksidan performansının, FA4 bileşiğine ulaşmasa da, katkısız ABS'ye oranla daha iyi oldukları,
- Biyolojik antioksidan kaynaklarının ise ABS matrisinde katkısız ABS'ye oranla daha etkin koruma sağladıkları tespit edildi.



Şekil 5.9. ABS matrisli örneklerin karşılaştırmalı OIT sonuçları

Sonuç olarak Şekil 5.9'den de görüldüğü üzere kullanılan tüm antioksidan bileşiklerinin ABS polimerinin oksidasyona karşı korunmasında görev alabilecekleri tespit edildi.

5.3.3 PLA matrisli örneklerin OIT sonuçları

PLA matrisinde kullanılan bileşiklerin antioksidan performanslarının tespitinde bileşiklerin karmaşık antioksidasyon mekanizmalarının aydınlatılmasından ziyade içlerine katıldığı polimer matrisi ne ölçüde oksidasyona karşı koruduğunun tespitine odaklanıldı. Bu maksatla antioksidan ilaveli PLA polimer örneklerinin oksidasyona ne süre ile dayandığı bilgisine bizi ulaştıracak olan Oksijen İndükleme Süresi (OIT) testleri gerçekleştirildi. Testler sonrasında elde edilen OIT süreleri Çizelge 5.6'da verilmektedir.

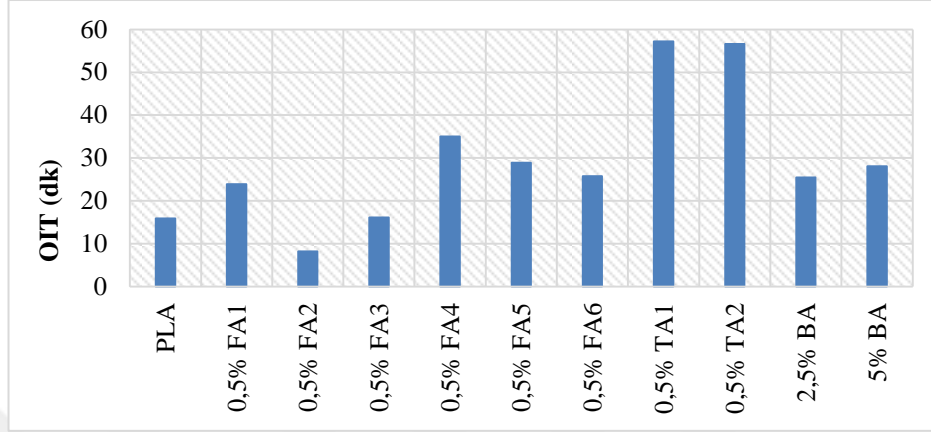
Çizelge 5.6 : PLA matrisli örneklerin OIT sonuçları

| Örnek | Oksijen İndükleme Süresi (OIT) | |
|-----------------|--------------------------------|-----------|
| | Süre (dk) | Süre (sn) |
| PLA | 15,89 | 953,4 |
| 0,5% FA1 | 23,88 | 1432,8 |
| 0,5% FA2 | 8,22 | 493,2 |
| 0,5% FA3 | 16,14 | 968,4 |
| 0,5% FA4 | 35,03 | 2101,8 |
| 0,5% FA5 | 28,94 | 1736,4 |
| 0,5% FA6 | 25,77 | 1546,2 |
| 0,5% TA1 | 57,19 | 3431,4 |
| 0,5% TA2 | 56,62 | 3397,2 |
| 2,5% BA | 25,50 | 1530 |
| 5% BA | 28,06 | 1683,6 |

Değerlere bakıldığında,

- Fosfor esaslı bileşiklerden diğerlerine göre en iyi performansı FA4 bileşiği gösterdiği, FA2 bileşiğinin ise PLA'nın işleme sıcaklığında bozunma nedeniyle antioksidan etkinliğe olumsuz yönde etki yaptığı,
- Ticari antioksidanlar diğerlerine göre yüksek düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği,

- Biyolojik kaynaklı antioksidanların ise fosfor esaslı bileşikler kadar olmasa da oksidasyonu geciktirdiği,
- PLA matrisi için kullanılan bileşiklerin antioksidasyon performanslarının ticari antioksidanlara göre düşük olduğu görüldü.



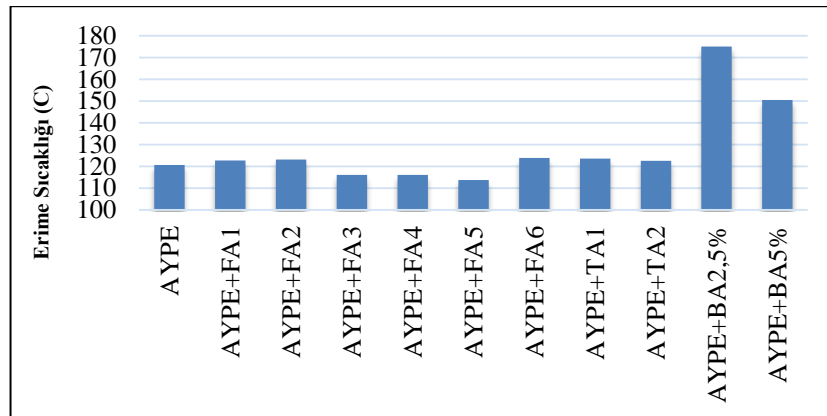
Şekil 5.10. PLA matrisli örneklerin karşılaştırmalı OIT sonuçları

Sonuç olarak Şekil 5.10'da da görüldüğü üzere FA2 haricindeki kullanılan tüm antioksidan bileşiklerinin PLA polimerinin oksidasyona karşı korunmasında görev alabilecekleri tespit edildi.

5.4 Termal Karakterizasyon

5.4.1 AYPE'ye eklenen katkıların erime sıcaklığına etkisinin belirlenmesi

Antioksidan bileşiklerinin AYPE polimerinin erime noktalarına olan etkilerini saptayabilmek amacıyla DSC cihazı kullanılarak yapılan erime noktası tayini analizinin sonuçları Şekil 5.11'de verilmektedir.



Şekil 5.11. AYPE matrisli örneklerin erime sıcaklıkları

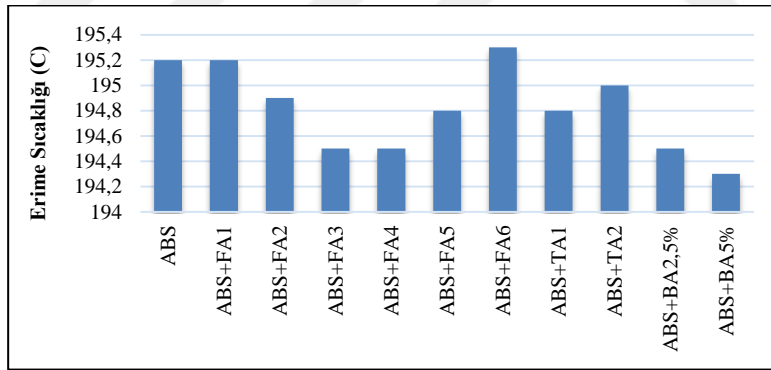
AYPE matrisli örneklerin erime sıcaklıklarına bakıldığında,

- Kullanılan fosfor esaslı bileşiklerden FA3, FA4 ve FA5'in AYPE'nin erime sıcaklığını 5-10°C düşürdüğü,
- Diğer fosfor esaslı ile ticari antioksidanların, AYPE'nin erime noktasını 1-2°C yükselttiği,
- Kullanılan biyolojik antioksidanlardan %2,5'lik olan örneğin erime sıcaklığını 175°C'ye ve %5'lik örneğin erime sıcaklığını 150,4°C'ye yükselttiği tespit edildi.

Sonuç olarak biyolojik antioksidanlar haricindeki tüm bileşiklerin AYPE'nin erime noktası üzerinde çok ciddi değişikliklere yol açmadığı bu nedenle de kullanımları esnasında polimer şekillendirmede çok önemli bir parametre olan işleme sıcaklık profilleri üzerinde değişiklik yapılması gerekliliğini ortadan kaldırdığı söylenebilir.

5.4.2 ABS'ye eklenen katkıların erime sıcaklığına etkisinin belirlenmesi

Antioksidan bileşiklerinin ABS polimerinin erime noktalarına olan etkilerini saptayabilmek amacıyla DSC cihazı kullanılarak yapılan erime noktası tayini analizinin sonuçları Şekil 5.12'de verilmektedir.



Şekil 5.12. ABS matrisli örneklerin erime sıcaklıkları

Değerlere bakıldığında,

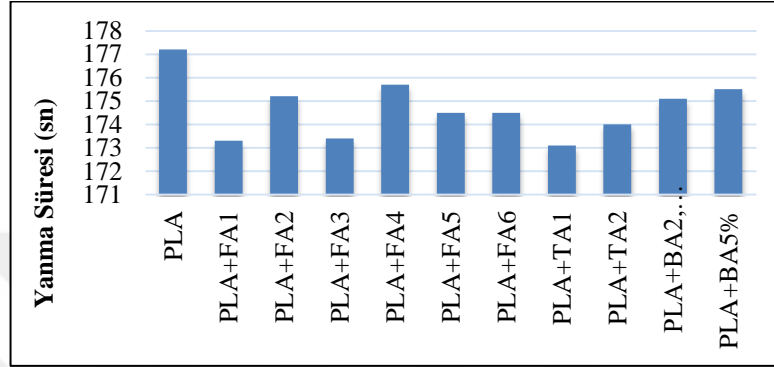
- Kullanılan bileşiklerin ABS polimerinin erime sıcaklığını yaklaşık $\pm 1^\circ\text{C}$ arasında değiştirdiği görülmektedir.

Sonuç olarak tüm bileşiklerin ABS'nin erime noktası üzerinde çok ciddi değişikliklere yol açmadığı bu nedenle de kullanımları esnasında polimer şekillendirmede çok önemli bir parametre olan işleme sıcaklık profilleri üzerinde değişiklik yapılması gerekliliğini ortadan kaldırdığı söylenebilir.

5.4.3 PLA'ya eklenen katkıların erime sıcaklığına etkisinin belirlenmesi

Antioksidan bileşiklerinin PLA polimerinin erime noktalarına olan etkilerini saptayabilmek amacıyla DSC cihazı kullanılarak yapılan erime noktası tayini analizinin sonuçları Şekil 5.13'de verilmektedir.

Kullanılan bileşiklerin PLA'nın erime sıcaklığında 2-6°C arasında değişen sıcaklıklarda azalttığı görüldü.



Şekil 5.13. PLA matrisli örneklerin erime sıcaklıkları

Değerlere bakıldığında,

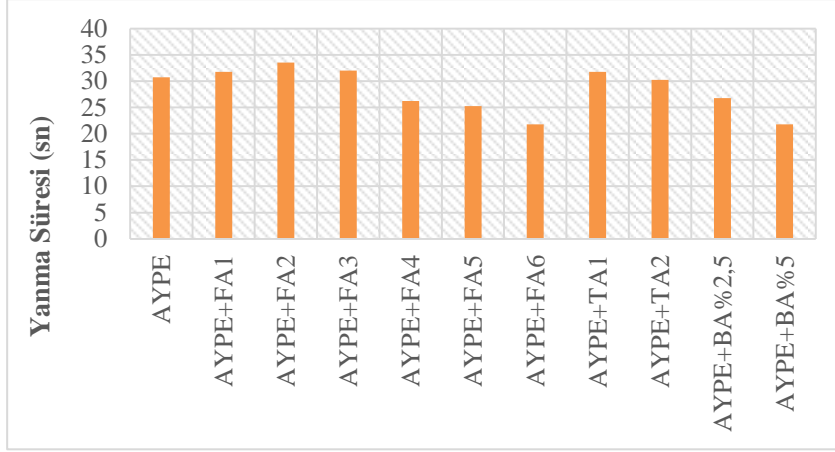
- Kullanılan bileşiklerin PLA'nın erime sıcaklığında 2-6°C arasında değişen sıcaklıklarda azalttığı görüldü.

Sonuç olarak tüm bileşiklerin PLA nin erime noktasını aşağıya çektiği bu nedenle de daha düşük sıcaklıklarda işlenebilmesine imkan sağladığı söylenebilir.

5.5 Bileşiklerin alev geciktirme özelliklerinin belirlenmesi

5.5.1 AYPE örneklerinin yanma süreleri

Kullanılan bileşiklerin, AYPE polimerinin yanma davranışlarına olan etkilerini belirleyebilmek amacıyla örneklere UL 94 standartına uygun olacak şekilde yanma testi uygulandı. Test sonucu elde edilen yanma süreleri Şekil 5.14'de verilmektedir.



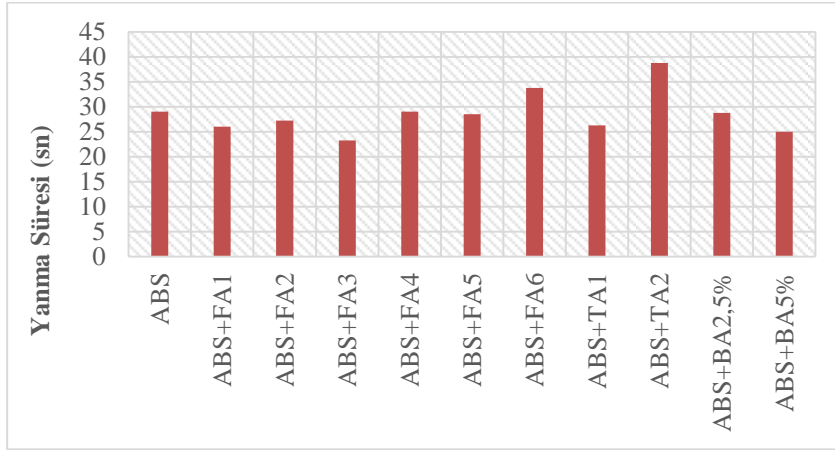
Şekil 5.14. AYPE matrisli örneklerin yanma süreleri

Değerlere bakıldığında,

- AYPE polimer matrisine ilave edilen tüm antioksidan bileşiklerinin, alev geciktirici bir katkı fonksiyonu icra edemediği, bu anlamda başta fosfor esaslı bileşikler olmak üzere bu beklentiyi karşılayamadıkları söylenebilir.

5.5.2 ABS örneklerinin yanma süreleri

Kullanılan bileşiklerin, ABS polimerinin yanma davranışlarına olan etkilerini belirleyebilmek amacıyla örneklere UL 94 standartına uygun olacak şekilde yanma testi uygulandı. Test sonucu elde edilen yanma süreleri Şekil 5.15’de verilmektedir.



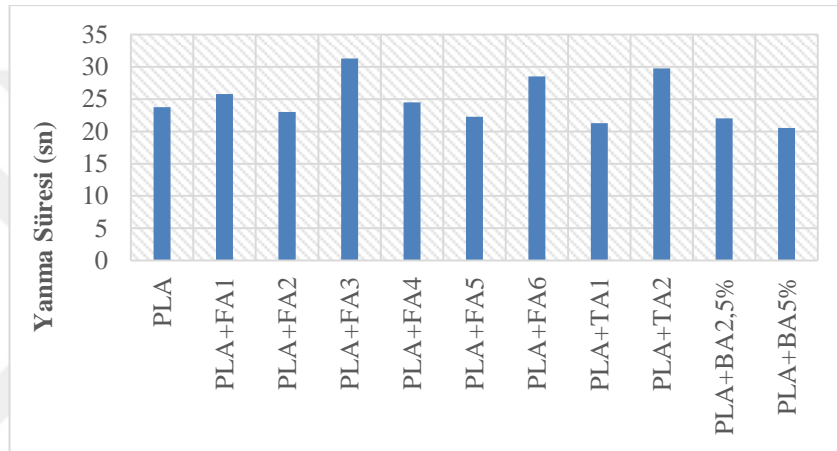
Şekil 5.15. ABS matrisli örneklerin yanma süreleri

Değerlere bakıldığında,

- ABS polimer matrisine ilave edilen tüm antioksidan bileşiklerinin, alev geciktirici bir katkı fonksiyonu icra edemediği, bu anlamda başta fosfor esaslı bileşikler olmak üzere bu beklentiyi karşılayamadıkları söylenebilir.

5.5.3 PLA örneklerinin yanma süreleri

Kullanılan bileşiklerin, PLA polimerinin yanma davranışlarına olan etkilerini belirleyebilmek amacıyla örneklere UL 94 standartına uygun olacak şekilde yanma testi uygulandı. Test sonucu elde edilen yanma süreleri Şekil 5.16'da verilmektedir.



Şekil 5.16. PLA matrisli örneklerin yanma süreleri

Değerlere bakıldığında,

- ABS polimer matrisine ilave edilen tüm antioksidan bileşiklerinin, alev geciktirici bir katkı fonksiyonu icra edemediği, bu anlamda başta fosfor esaslı bileşikler olmak üzere bu beklentiyi karşılayamadıkları söylenebilir.



6. DEĞERLENDİRME

Polimer malzemelerde oksidasyonun önlenmesi, plastik ürünlerin kullanım ömürlerinin arttırılması sürecindeki önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle polimer malzemelerde kullanılan katkı maddelerinin önemi her geçen gün artmaktadır.

Alternatif katkı malzemeleri arayışı ile ilgili çalışmalar günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Bu tez kapsamında incelenen bileşikler, alternatif malzemelerin keşfi için sonraki çalışmalara da katkı sunacaktır.

Bu çalışmada Rusya Kazan Ulusal Teknoloji Üniversitesi'ndeki araştırmacılar tarafından sentezlenen çeşitli fosfor bileşiklerinin farklı polimer matrislerindeki antioksidan performansları ve bu bileşiklerin polimer matrisinin mekanik özelliklerine etkisi incelendi. Fosfor bileşiklerine ek olarak doğal kaynaklı olan kayısı çekirdeği, alternatif antioksidan kaynağı olarak kullanıldı. Karşılaştırmalar için ticari olarak kullanılan iki farklı türdeki antioksidan bileşiği çalışmaya dâhil edildi.

Test sonuçlarına bakıldığında, kullanılan katkı maddelerinin AYPE matrisinde FA6, TA1 ve BA bileşiklerinin mekanik dayanıma olumlu yönde etkilediği, bu nedenle bu bileşiklerin, mekanik özelliğin ön planda olduğu uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir. Oksidatif bozunma etkilerinin yüksek olduğu ancak mekanik özelliğin ön planda olmadığı uygulamalarda ise AYPE polimeri için TA1 ve TA2 ticari antioksidan bileşiklerine alternatif olarak FA1 bileşiğinin kullanılabileceği, test sonuçlarına dayanılarak anlaşılmaktadır.

Bileşiklerin ABS matrisindeki etkinlikleri göz önüne alındığında ise; mekanik mukavemetin ön planda olduğu uygulamalarda oksidasyona karşı korunma için FA1, FA3 ve TA1 bileşikleri uygun olacaktır. Oksidasyon etkilerine karşı yüksek koruma istenen uygulamalarda ise FA1, FA4 ve FA6 bileşikleri ABS uygulamalarında istenen şartları sağlayacak düzeyde olacaktır.

PLA uygulamalarında ise, mekanik özelliklerde olumlu etki yapan FA2 ve FA6 ile ticari antioksidanların yüksek mukavemet istenen uygulamalarda oksidatif koruma için uygun olduğu değerlendirilmektedir. Yüksek düzeyde oksidatif koruma istenen uygulamalarda ise ticari antioksidan bileşiklerinin PLA matrisi için, kullanılan diğer bileşiklere oranla daha etkin koruma sağlayacağı söylenebilir.

Bileşiklerin farklı matrislerdeki davranışları incelendiğinde her bileşiğin farklı matrislerde baskın özellik gösterdiği, aynı bileşiğin her polimer türü için aynı etkiyi göstermediği söylenebilir. Bununla birlikte AYPE'nin mekanik ve termal özelliklerinde artış sağlayan bileşiklerin farklı poliolefin türevi polimerler için de aynı özelliği gösterip göstermeyeceği ise antioksidasyon mekanizmaları üzerine bir çalışma gerçekleştirilmediğinden tam olarak belirtilemeyecektir.

Çalışmada kullanılan doğal kaynaklı antioksidan olan kayısı çekirdeği ise, LDPE ve PLA matrislerinde kütlece %2,5 olarak kullanıldığında mekanik dayanımın artmasını sağladı. Kayısı çekirdeği, ABS terpolimerinde ise tam tersi mekanik etki yaparak katkısız ABS'nin çekme dayanımını azaltıcı bir etki göstermiştir.

Kayısı çekirdeğinin polimer matrislerinde katkı olarak kullanılması için ağırlıkça %2,5'lük değer, %5'lik değerde kullanılanlardan daha iyi sonuç vermektedir. Bu durum sonraki çalışmalarda alternatif bir antioksidan ve plastikleştirici olarak kullanılabilir katkı kayısı çekirdeği için kullanılması gereken optimum oranın belirlenmesinde yol gösterici olabilecek niteliktedir.

Sonraki yıllarda yapılacak çalışmalarda, çevresel kaygılar nedeniyle ortaya çıkan doğal malzemelere yönelime uygun olarak alternatif katkı maddelerinin keşfi ve polimerlere uyumlu hale getirilmesi, bitkisel kaynağın daha verimli kullanılmasıyla daha kullanılabilir hale gelecek ve sonraki çalışmalar için de umut verici olacaktır.

KAYNAKLAR

- Açkurt, F. 1998.** Sağlıklı beslenmede kayısının önemi ve yeni kayısı ürünleri. 1. Kayısı Şurası Sonuç Raporu, Malatya. 21-29.
- Al-Malaika, S. 1993.** Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- Allen, N.S. 1983.** Degradation and Stabilization of Polyolefins, Applied Science Publishers Ltd., London and New York
- Alpaslan, M. Hayta, M. 2006.** Apricot kernel: Physical and chemical properties. Journal of the American Oil Chemists' Society, 83: 469-471.
- Asma, B.M., Kan, T. 2001.** Dünya kayısı üretimi ve önemli üretici ülkeler. Kayısı Sempozyumu, 5 Nisan 2001. Malatya. 35-40
- ASTM D3895.** Standart test method for oxidative induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry, West Conhohocken, United States
- ASTM E1858.** Standart test method for determining oxidation induction time of hydrocarbons by differential scanning calorimetry, West Conhohocken, United States
- ASTM E2009.** Standard test methods for oxidation onset temperature of hydrocarbons by differential scanning calorimetry, West Conhohocken, United States
- Bart, J.C.J. 2005.** Additives in polymers, industrial analysis and applications, John Wiley and Sons, LTD, Chichester, England
- Belofsky, H. 1995.** Plastics: Product Design and Process Engineering, Hanser Publishers, Cincinnati, United States
- BS EN ISO 11357-6. 2015.** Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC), London, United Kingdom
- Charlesby, A. 1992.** Irradiation Effects on Polymers, Concise Encyclopedia of Semiconducting Materials & Related Technologies, Elsevier Applied Science, London and Newyork

- Crompton, R. 2007.** Determination of additives in polymers and rubbers, Rapra Technology Limited, Shropshire, United Kingdom
- Durmaz, G. 2002.** Kayısı meyvesinin ve kavrulmuş kayısı çekirdeğinin antioksidan özellikleri. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Malatya
- Durmaz, G., Alpaslan, M. 2007.** Antioxidant properties of roasted apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernel. Food Chemistry, Elsevier, 100: 1177–1181.
- Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel P. 2004.** Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice, Hanser Publishers, Munich and Cincinnati
- Fiti, M. 1973.** Chemical Dosimetry of Ionising Radiations, Editura Tehnica, Bucuresti
- Forest, M. J. 2002.** Analysis of plastics, Rapra Technology Limited, Shropshire, United Kingdom
- Hatzikiriakos, G. S., Migler, B. K. 2005.** Polymer Processing Instabilities Control and Understanding, Marcel Dekker, Newyork, United States
- Herdan, J.M., Giurginca, M., Meghea, A. 1995.** Antioxidanș, Editura Tehnica, Bucuresti
- Horun S., Sebe, O. 1983.** Degradation and stabilization of polymers, Editura Tehnica, Bucuresti
- Ilie, S., Senetscu, R. 2009.** Polymeric Materials Review on Oxidation, Stabilization and Evaluation using CL and DSC Methods, CERN Technical Report, TE-Note-2009-004, Switzerland
- Jirakova, L., Pospisil, J. 1973,** The activity of phenolic antioxidants with substituents containing O, S, or N atoms in the stabilization of polypropylene, European Polymer Journal, Vol. 9, 71 – 76, Prague
- Kamiya, Y., Niki, E. 1978.** Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- Karav, S., Eksi, A., 2012.** Antioxidant capacity and total phenolic contents of peach and apricot cultivars harvested from different regions of Turkey, International Journal of Food And Nutrition Science,1, 4
- Kartalkanatlı, A. 2014.** Kayısı ve Çekirdeklerinin Tiyoil Antioksidan Düzeyleri ve Radikal Süpürücü Özelliklerinin Kıyaslamalı Araştırılması, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Malatya

- Kaya, F. 2005.** Ana Hatlarıyla Plastikler ve Katkı Maddeleri, Birsen Yayınları, İstanbul
- Mendes, L.C., Rufino, E.S., Paula, O.C., Torres JR., A.C. 2003,** Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, Polymer Degredation and Stability, 371-383, Elseiver, Rio de Janeiro, Brazil
- Murphy, J. 2001.** Additives for plastics handbook, Elseiver, Oxford, United Kingdom
- Rosato, D.V. 1997.** Plastics processing data handbook, Chapman and Hall, Cambridge, United Kingdom
- Ranby, B., Rabek J.F. 1975.** Photodegradaion, Photooxidation and Photostabilization of Polymers, Journal of Poylmer Science, Wiley, Newyork-London
- Saçak, M. 2005.** Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara
- Savaşçı, T., Uyanık N., Akovalı G., 2008.** Ana Hatları İle Plastikler Ve Plastik Teknolojisi, Pagev Yayınları, İstanbul
- Scott, G. 1993.** Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Free Radical Biology and Medicine, Elsevier Publishing Company, Amsterdam
- Stivala, S. S., Kimura, J., Gabbay, S. M. 1983.** Degradation and Stabilization of Polyolefins, Applied Science Publishers, London and New York
- Subramanian, M.N. 2013.** Plastics additives and testing, Wiley, Massachusetts, United States
- Tolinsky, M. 2009.** Additives for polyolefins, Elseiver, Oxford, United Kingdom
- UL94.** Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing
- Üçüncü, M. 2011.** Gıda Ambalajlama Teknolojisi, Ambalaj Sanayicileri Derneği Yayınları, İstanbul



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Hüseyin Çağdaş Aslan

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya, 1989

Adres: Adnan Menderes Mah. Conk Bayırı Sok. Yoğurtcu Galip 2 Apt. No:4 Yalova

E-Posta: hcagdasaslan@gmail.com

Lisans: Polimer Mühendisliği, Yalova Üniversitesi, 2014

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Aslan H. Ç., Kaya M. A., 2016, Investigation of antioxidant performance of various compounds in different polymer matrices. 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, April 21-22, 2016, Afyonkarahisar, Turkey.
- Aslan H. Ç., Kaya M. A., 2016, Çeşitli Bileşiklerin Antioksidan Performanslarının Poli(laktik asit) (PLA) Matrisinde İncelenmesi. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ağustos, 23-26, 2016, İzmir/Türkiye