

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VİSKOZİTE DÜZENLEYİCİ
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Taner BOSTANCI**

Anabilim Dalı: MÜHENDİSLİKTEKİ İLERİ TEKNOLOJİLER

Program: MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

TEMMUZ 2004

**VİSKOZİTE DÜZENLEYİCİ
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Taner BOSTANCI
706021007**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Temmuz 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Temmuz 2004**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. E. Seniha GÜNER

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İ. T. Ü)
Prof. Dr. Ayşen ÖNEN (İ. T. Ü)**

TEMMUZ 2004

ÖNSÖZ

Bilimin ve teknolojinin çok hızlı gelişmesi, toplumsal ihtiyaçlarının karşılanması da en önemli iki faktör olmuştur. Özellikle bu çağda bilginin doğru yer ve zamanda kullanılarak eksiklerin giderilmesi hem ülkemiz hem de dünya için kaçınılmaz bir gerçektir. Bu amaçla ülkemizin üretimde çok geri kaldığı plastik katkılar alanında ‘‘Viskozite Düzenleyici Malzemelerin Üretilmesi’’ adlı projeyi yapmayı uygun gördüm. Elde edilen sonuçların ve birikimin bu alanda çalışmak isteyen arkadaşlara bir ışık olacağı düşüncesindeyim.

Elbette böyle bir projenin gerçekleştirilmesi takım çalışmasını gerektirir. Bu çalışmaları sırasında bilgi birikimini, tecrübesini, maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen saygı değer hocam sayın Doç. Dr. F. Seniha GÜNER’e, vatan ve millet sevgisiyle bize moral veren, tecrübesi ve bilgi birikimiyle bizleri aydınlatan, heyecanlandıran hocam sayın Prof. Dr. Tuncer ERÇİ YES’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmaları sırasında beni yalnız bırakmayan ve her anımı beraber paylaştığım değerli arkadaşım Yük. Müh. Mert Umut ÖZKAYNAK’a, özellikle numunelerin testleri sırasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Kim Müh. Yusuf AK’a, manevi destekleri ve yardımlarıyla devamlı yanımda olan arkadaşlarımla Serkan ÇAĞLI, Ayşenur GÜL, Andelip ERDOĞAN ve Didem OMA’ya teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak beni bu günlere getiren, iyi günümde kötü günümde hep yanımda olan ve benden desteğini, umudunu yitirmeyen sevgili aileme ve özellikle anneme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2004

Saygılarımla,
Taner BOSTANCI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1. PVC'nin yapısı ve akış özelliği	3
2.1.1. PVC'nin yapısı	3
2.1.2. Reolojik özellikler	5
2.2. Yağlayıcılar	8
2.2.1. Yağlayıcıların genel tanımları	8
2.2.2. Yağlayıcılardan beklenen özellikler	11
2.2.3. Yaygın olarak kullanılan yağlayıcılar	11
2.2.3.1. Hidrokarbon yağlayıcılar	11
2.2.3.2. Karboksilik asitler ve tuzları	12
2.2.3.3. Esterler	13
2.2.3.4. Hidroksil Bileşikler (Alkoller)	14
2.2.3.5. Amino asitler	15
2.2.4. Yaygın olarak kullanılan yağlayıcı test yöntemleri	15
2.2.4.1. Kapiler viskosimetre	15
2.2.4.2. Mikser (Hastograflar)	15
2.3. PVC üretim yöntemlerine göre yağlayıcı seçimi	16
2.4. Yağın yapısı	18
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
3.1. Yapısal Karakterizasyon	20
3.1.1. Asit değeri	20

3. 1. 2 İyot sayısı	21
3. 1. 3. Peroksit değeri	22
3. 1. 4 FTI R	22
3. 1. 5. Molekül ağırlığı	22
3. 1. 6 Genel değerlendirme	23
3. 2 Brabender mikser test sonuçları	23
3. 3. Ekstruder test sonuçları	24
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	27
KAYNAKLAR	28
EKLER	30
ÖZGEÇMİŞ	45

KISALTMALAR

THF	: Tetrahi dr of uran
HMDA	: H egza metilen D a n i n
PVC	: Poli vi nil K l or ü r
GPC	: Gel Per mi ssi on Ch ro ma to graphy
VCM	: V n il K l or ü r M o n o m e ri
AY	: Ay çi çe ğ i Ya ğ ı
KG	: K s m i G i s e ri d
OK	: Oksitlenmiş K s m i G i s e ri d
AYYA	: Ay çi çe ğ i Ya ğ ı Ya ğ A si ti
OAYYA	: Oksitlenmiş Ay çi çe ğ i Ya ğ ı Ya ğ A si ti
AE	: A si t E s t e ri
AA	: A si t A n i d i
AR	: A l k i d R e ç i n e si

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2 1	Hidrokarbon yağlayıcılar ve kullanımları 12
Tablo 2 2	PVC de kullanılan karboksilat ve karboksilik asit yağlayıcıları..... 13
Tablo 2 3	PVC de yağlayıcı olarak kullanılan esterler..... 14
Tablo 2 4	PVC de yağlayıcı olarak kullanılan amidler..... 15
Tablo 2 5	Ayçiçeği yağının yağ asidi bileşenleri..... 19
Tablo 3 1	Ürünlerin yoğunluk, viskozite, kırılma indisi, akma ve bulutlanma noktaları..... 20
Tablo 3 2	Ürünlerin asit, iyot, sabunlaşma ve peroksit değerleri..... 21
Tablo 3 3	Ürünlerin molekül ağırlıkları..... 22
Tablo 3 4	Brabender mikser test sonuçları..... 24
Tablo 3 5	Brabender gerilme kuvveti ve enerji sonuçları..... 24
Tablo A 1	PVC işleminde kullanılan bazı ticari yağlayıcılar ve asit değerleri 30
Tablo A 2	PVC işleminde kullanılan bazı ticari yağlayıcılar ve iyot sayıları 30
Tablo A 3	Yağlayıcısız Brabender Plastogram test sonuçları..... 31
Tablo A 4	Finalux G 101 Brabender Plastogram test sonuçları..... 32
Tablo A 5	AE Brabender Plastogram test sonuçları..... 33
Tablo A 6	AR Brabender Plastogram test sonuçları..... 34
Tablo A 7	OAY Brabender Plastogram test sonuçları..... 35
Tablo A 8	OKG Brabender Plastogram test sonuçları..... 36
Tablo A 9	KG Brabender Plastogram test sonuçları..... 37
Tablo A 10	AYYA Brabender Plastogram test sonuçları..... 38
Tablo A 11	OAYYA Brabender Plastogram test sonuçları..... 39
Tablo A 12	AA Brabender Plastogram test sonuçları..... 40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	: Türkiye’deki plastik tüketim dağılımı.....	1
Şekil 2.1	: PVC için elde edilen DSC eğrisi.....	5
Şekil 2.2	: Paralel iki plaka arasındaki akış modeli.....	6
Şekil 2.3	: Akışkan davranışları için akış ve viskozite eğrileri.....	7
Şekil 2.4	: Yağlayıcıların yapısı.....	9
Şekil 2.5	: Moleküler düzeyde iç yağlama mekanizması (Göbülleri).....	10
Şekil 2.6	: Dış yağlama mekanizması.....	10
Şekil 2.7	: Tipik plastografe eğrisi.....	16
Şekil 2.8	: Hastifiyan ve yağlayıcı mekanizmaları	18
Şekil 3.1	: Çekilen boru profillerinin görüntüleri.....	26
Şekil A.1	: Yağlayıcısız Gerilme- Zaman eğrisi.....	31
Şekil A.2	: Hialux G 101 Gerilme- Zaman eğrisi.....	32
Şekil A.3	: AE Gerilme- Zaman eğrisi.....	33
Şekil A.4	: AR Gerilme- Zaman eğrisi.....	34
Şekil A.5	: OAY Gerilme- Zaman eğrisi.....	35
Şekil A.6	: OKG Gerilme- Zaman eğrisi.....	36
Şekil A.7	: KG Gerilme- Zaman eğrisi.....	37
Şekil A.8	: AYYA Gerilme- Zaman eğrisi.....	38
Şekil A.9	: OAYYA Gerilme- Zaman eğrisi.....	39
Şekil A.10	: AA Gerilme- Zaman eğrisi.....	40
Şekil A.11	: AY (kırmızı) ve OAY (yeşil) IR’si.....	41
Şekil A.12	: AY (yeşil) ve KG (kırmızı) IR’si.....	41
Şekil A.13	: AY (yeşil) ve AYYA (kırmızı) IR’si.....	42
Şekil A.14	: AYYA (kırmızı) ve OAYYA (yeşil) IR’si.....	42
Şekil A.15	: AYYA (kırmızı) ve AE (yeşil) IR’si.....	43
Şekil A.16	: KG (kırmızı) ve OKG (yeşil) IR’si.....	43
Şekil A.17	: KG (kırmızı) ve AR (yeşil) IR’si.....	44

SEMBOL LİSTESİ

τ	: Kayma gerilmesi
γ	: Kayma hızı
η	: Viskozite
c	: Kohezyon enerji yoğunluğu
ΔH	: Buharlaşma ısısı
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
V_m	: Molar hacim

VİSKOZİTE DÜZENLEYİCİ MALZEMELERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Plastiğin farklı alanlarda kullanılmalarının artması nedeniyle plastik hammaddelerin üretimi ve işlenmesi konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. En çok tüketilen plastiklerden biri olan PVC'nin yüksek sıcaklıktaki işleme koşullarında farklı akış özelliği göstermesi, yağlayıcılar olarak adlandırılan katkı malzemelerini kullanımı zorunlu kılar. İç yağlayıcılar moleküler düzeyde sürtünmeyi, dış yağlayıcılar ise yağın polimer ve metal ekipman arasında film oluşturarak polimer yağın sürtünmesini azaltır. Bu yolla yağın polimerin viskozitesi düşürülerek üretilen ürünün yüzey özelliklerinde gelişmeler sağlanmakta, birim zamanda daha fazla ürün elde edilebilir ve yapışma engellendiği için ekipman bakım masrafları azalmaktadır.

Yapılan çalışmada PVC'nin ekstruderde işlenmesi sırasında yağlayıcı olarak kullanılacak viskozite düzenleyici malzemelerin üretimi hedeflenmiştir. Oligomer ve polimer sentezinde kullanılmak üzere ilk olarak serbest hidroksil grubu içeren kısım gliserid ve serbest asit grubu içeren ayçiçeği yağı yağı asidi sentezlenmiştir. Daha sonra ftalik anhidrit, HMDA ve hava kullanılarak oksijen, ester, ve amid bağları içeren ürünler üretilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısal karakterizasyonu ve fiziksel özellikleri belirlendikten sonra reolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla örnek numunelerin mikserde yağın polimer üstündeki fonksiyonu incelenmiştir.

PRODUCTION OF VISCOSITY IMPROVERS

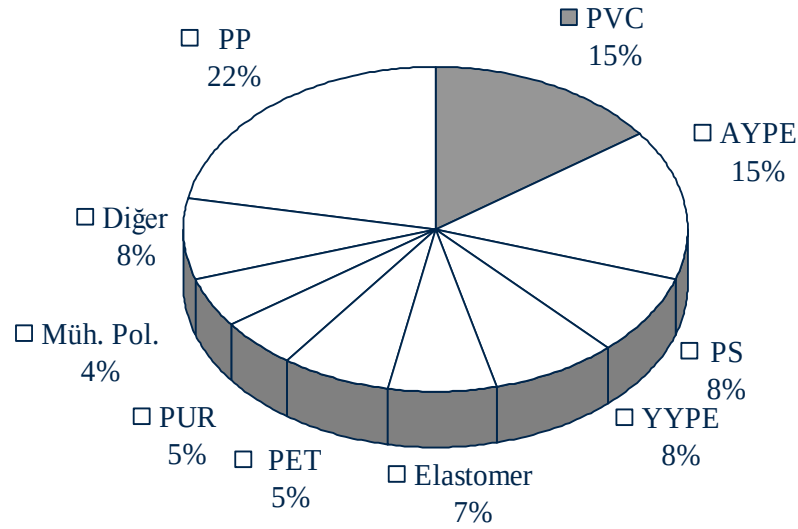
SUMMARY

There are so many researches about production and processing of plastics because of the increasing demand in so many different fields. Among the most consumed polymers, PVC shows different flow characteristic at an elevated temperatures; fluid and particle flows at the same time. To improve the flow characteristic of PVC, viscosity improvers that are called lubricants, are used. While internal lubricants reduce intermolecular friction between the small particles of PVC, external lubricants used for the reduction of the friction between the bulk polymer and metal parts of machine. Viscosity improvers provide lower viscosity for bulk polymer and improve surface roughness. At the same time they increase flow rate of production and decrease maintenance cost of machine.

The aim of this study is to produce viscosity improvers that can be used in processing of PVC. First of all, partial glyceride containing free hydroxyl group and fatty acids containing free acid groups are synthesized. Then using phthalic anhydride, HMDA and air with partial glyceride and fatty acid, products containing oxygen, amide and ester bonds are produced. After structural characterization and physical properties of the products are determined, they are used in mixer to understand the influence of them on bulk polymer.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Geçmiş 40 yıla dayanan Türk Plastik Endüstrisi oldukça hızlı bir şekilde büyümektedir. Son yıllarda, özellikle de 2003 yılında %5'lik rekor bir büyümeye kaydedilmiştir ve toplam plastik hammadde tüketimi 2004 yılı itibarıyla yıllık 6.6 milyon tona ulaşmıştır. Şu anda Türkiye 2002 yılındaki 2.8 milyon ton tüketimi ile Avrupa'da İspanya'dan sonra 6 ncı sırada gelmektedir.



Şekil 1.1 Türkiye'deki plastik tüketim dağılımı [1]

Türkiye'deki plastik tüketimine bakıldığında polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve polistiren (PS) gibi plastiklerin ağırlıklı olarak tüketimin büyük bir kısmını oluşturduğu görülmektedir (Şekil 1.1). PE ambalaj filmlerinde, sera örtülerinde, sulama borularında, bidon ve şişe üretiminde, PP çuval, sentetik elyaf, sıhhi tesisat boruları ve ev eşyalarında, PVC profil, boru, ambalaj filmlerinde ve suni deri üretiminde, PS ise ambalaj kaplarında ve ev gereçlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple plastik tüketiminin farklı alanlarda artması nedeniyle

plastik hammaddelerin üretilmesi ve işlenmesi konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Türkiye’de en çok tüketilen malzemelerden biri olan PVC işlenmesi açısından diğer plastiklerden farklılıklar göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda sıvı akışından ziyade hem sıvı hem de partikül akışını aynı anda gösteren PVC’nin akış davranışını düzenleyen ve yağlayıcılar olarak adlandırılan katkı maddelerine gereksinimi vardır. Pürüzsüzlük gibi yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, birim zamanda daha fazla ürün üretilmesi ve enerji gereksiniminin düşürülmesi gibi artıları beraberinde getiren yağlayıcılar tüm plastik ailesi içinde yaklaşık olarak % 65 oranında PVC için kullanılmaktadır. Yağlayıcıların Türkiye’de üretilmesi yoktur ve üretilecek PVC’ye göre kullanım oranı %0.5-5 arasında değişmektedir. Ortalama olarak 2-2.5 Euro arasında fiyatı olan yağlayıcıların, PVC tüketimi göz önünde bulundurulduğunda Türkiye’ye maliyeti 2004 yılı rakamlarıyla 95-115 trilyon arasında değişmektedir [1].

Bu çalışmada PVC’nin ekstruderde işlenmesi sırasında yağlayıcı olarak kullanılacak oligomer ve polimerlerin üretilmesi hedeflenmiştir. İlk olarak doğal trigliserid kaynağı olan ayçiçeği yağından serbest hidroksil ve asit grubu içeren ürünler hazırlanmıştır. Serbest hidroksil grubu içeren kısmi gliserid, ayçiçeği yağıyla gliserinin transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir ve hidroksil değeri 120.1 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Serbest asit grubu içeren örnek ayçiçeği yağ yağ asidi dir ve asit değeri 196.0 mg KOH/g’dir. Daha sonra elde edilen asit ve hidroksil gruplarından hareketle oksijen, ester, ve amid bağları içeren ürünler sentezlenmiştir. Oksitlenme reaksiyonları 120°C’de ve 2 lt/dak hava debisinde, esterleşme reaksiyonu 220°C’de çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Poliamid ise 160-170°C’de çözücü ortamında hazırlanmıştır. Ürünlerin yapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın son kademesi reolojik özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaçla örnekler mikserde yığın polimer üstündeki fonksiyonu incelenerek ekstruderde yağlayıcı olarak kullanılmışlardır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 PVC'nin Yapısı ve Akış Özelliği

2.1.1 PVC'nin Yapısı

PVC, monomerlerin farklı ortam koşullarında birleşmesiyle meydana gelen, uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı polimerdir. PVC süspansiyon, emülsiyon ve kütle polimerizasyonu olmak üzere üç değişik yöntemle üretilmektedir [2].

Süspansiyon polimerizasyonunda istenen molekül ağırlığını (K-değeri) elde etmek amacıyla, belirli sıcaklık ve zamanda vinil klorür monomeri (VCM) damlacıkları su içerisinde süspansiyon ajanı ile dağıtılır. Polimerizasyonda başlatıcı olarak benzoil peroksit gibi başlatıcılar kullanılmaktadır. Süspansiyonun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen karboksimetilselüloz, baryum karbonat, bentonit gibi stabilizörler eklenir. Bu yöntemde ısı ortamdaki su tarafından giderilir ve sıcaklık kontrolü kesin olarak sağlanır. Polimer, çok küçük parçacıklar halinde elde edilir ve yüzeyleri düzensiz şekilli olduğundan dolayı sıvı plastikleştiricileri ve toz katkı malzemelerini absorblamaya uygundur. Bu bakımdan diğer polimerizasyon yöntemlerine göre avantajlıdır ve sanayi de yaygın olarak kullanılır.

Emülsiyon polimerizasyonunda suda çözünmeyen monomer, su, yüzey aktif madde ve suda çözünen potasyum persülfat, hidrojen peroksit gibi katalizörler kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonunda olduğu gibi, sıvı monomer yüzey aktif madde yardımıyla suda emülge edilir. Bu yüzden, reaksiyon ortamı sürekli karıştırılmalıdır.

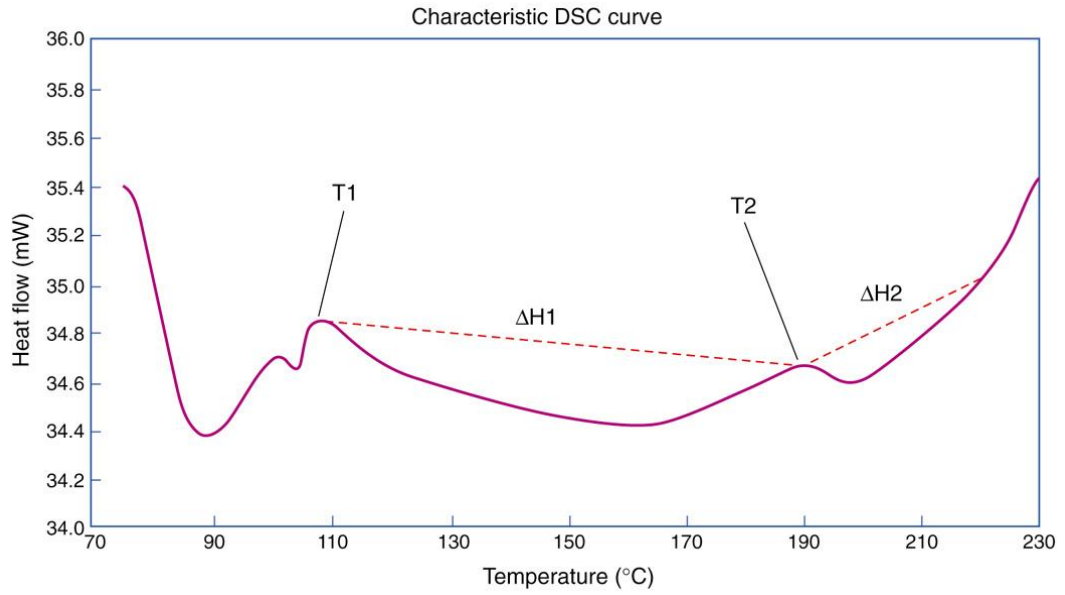
Kütle polimerizasyonunda reaksiyon ortamında saf monomer ve başlatıcı bulunur. Bu proseste monomer ısıtılarak, ultraviyole ışınların etkisi ile veya başlatıcılar eklenerek polimerleştirilir. Kütle polimerizasyonu reaksiyonları ekzotermik

olduğundan ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkansız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı dağılımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur. Bu yüzden, kütle polimerizasyonu önce %30-35 dönüşüm kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık artırılarak %80-100 dönüşümü sağlamak amacıyla iki aşamada gerçekleştirilir. Bu yöntemde elde edilen PVC'nin partikül boyutu ve şekli süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen ürününe benzer. Ancak K değeri açısından kıyaslandığında kütle polimerizasyonunda bu değer daha büyüktür [2,3].

PVC'nin polimerizasyonunda oluşan, on birim monomer uzunluğundan daha büyük PVC zinciri kendini oluşturan VCMi içinde çözünmez. Dolayısıyla PVC'nin üretimi daha çok çökelme polimerizasyonu olarak bilinir. Bu şekilde PVC'nin monomerdan ayrılma yöntemi ve büyüme mekanizması son ürünün özelliklerinde ve işlenmesinde oldukça etkilidir. Üretim şekline bağlı olarak PVC'nin tanecik boyutu iki türdür. Süspansiyon ve kütle polimerizasyonları ile üretimde tanecik boyutu yaklaşık olarak 100 - 180 μm iken emülsiyon polimerizasyonunda üretilen tanecik boyutu 0.1 - 3.0 μm arasında değişmektedir [4].

Bir çok parçacığın birleşmesiyle meydana gelen PVC taneciği bu yapıyla diğer polimerlerden ayrılmaktadır. Yaklaşık boyutu 10nm civarında olan nodüllerin birleşmesiyle 1 μm boyutundaki globüller ve globüllerin birleşmesiyle de PVC tanecikleri meydana gelir. Dolayısıyla PVC proseslerinde sıcaklık arttırıldıkça bu parçacıklar büyüten küçüğe doğru parçalanır. Yaklaşık olarak 190°C civarındaki proses sıcaklığında tanecikler globüllere ve bu sıcaklık üstünde de nodüllere dönüşür. Bu olay **PVC'nin füzyonu** olarak tanımlanır. Ancak PVC'de hiçbir zaman tam bir sıvı akışı gerçekleşmez; sıvıyla birlikte tanecik akışı da söz konusudur.

PVC için DSC'den elde edilen termogramdan (Şekil 2.1) caması geçiş üstündeki sıcaklıkta T_1 ve T_2 olmak üzere iki farklı erime piki görülmektedir. Bu da PVC taneciklerinin daha küçük partiküllere iki kademeli erime işlemi ile dönüştüğünü desteklemektedir [5].



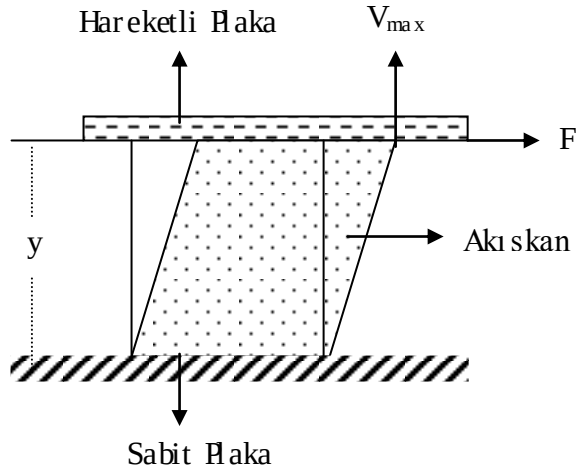
Şekil 2.1 PVC için elde edilen DSC eğrisi [5]

2.1.2 Reolojik Özellikler

Isaac Newton tarafından konan viskozite kanununa göre; ideal bir sıvının üzerine belirli bir kuvvet uygulandığında, belirli bir kayma hızında akar. Kayma geriliminin kayma hızına oranı viskozite olarak tanımlanır.

$$\tau = \frac{A}{V} \cdot \eta \quad (2.1)$$

Newton yukarıdaki eşitliği açıklamak amacıyla en basit akış modeli olan Şekil 2.3'teki paralel iki levha arasındaki akış modelini incelemiştir. Akışkan y kadar birbirinden uzakta düz ve birbirine paralel iki levha arasındadır. Üst plaka ile alt plaka arasında hareketsiz duran akışkan, A kesit alanlı üst plakaya bir F kuvvetinin uygulanması ile kuvvet yönünde hareket eder. Uygulanan kuvvete karşı akış hızı, sıvının iç direncine, viskozitesine bağlıdır. Maksimum akış hızı (V_{max}) üst sınır tabakada yer alır. Hz, ara tabaka boyunca azalarak sabit alt plakaya temas eden alt sınır tabakasında $V_{min} = 0$ değerine düşer.



Şekil 2.2 Paralel iki plaka arasındaki akış modeli [6]

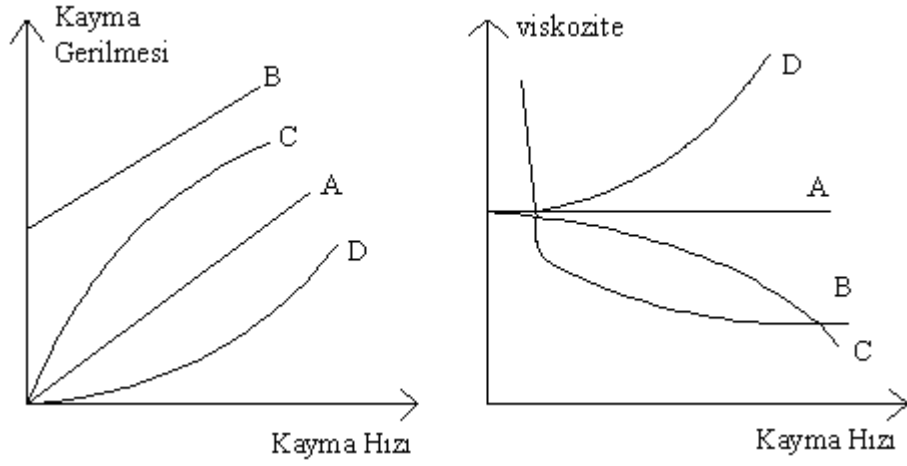
$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{N m}^{-2} = \text{Pascal}) \quad (2.2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (1/s) \quad (2.3)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = (\text{N m}^{-2}). (\text{s}) = [\text{Pascal.s}] \quad (2.4)$$

İdeal akış davranışı gösteren Newtoniyen akışkanlarda uygulanan gerilme kuvvetine bağlı olarak, gerilme kuvveti ve kayma hızı oranı sabittir. Newtoniyen olmayan akışkanlar için ise Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, oran akışkan türüne göre değişkendir.

Bingham plastiklerinde (Şekil 2.3 B) maddenin akmaya başlaması için uygulananması gereken bir başlangıç gerilimi (τ_0) vardır. Bu, sıfır kayma hızındaki kayma kuvveti olarak açıklanır. Psödo plastik akışkanlarda (Şekil 2.3 C) kayma hızı arttıkça viskozite azalır. Dilatant akışkanlarda (Şekil 2.3 D) ise kayma hızı arttıkça viskozite de artar [6].



A: Newtonien Akışkan B,C ve D: Newtonien Olmayan Akışkan

Şekil. 2.3 Akışkan davranışları için akış ve viskozite eğrileri [7]

Bölüm 2.1.2’de açıklandığı gibi PVC’de tamamen sıvı akışı olmadığından newtonien akış gözlenmez. Partiküllerin sürtünmesi de göz önünde bulundurulduğunda PVC’nin psödo plastik akışkan davranımını gösterdiği bilinmektedir. Psödo plastik akışkanlarda kayma hızının dolayısıyla kayma gerilmesinin artmasıyla düşük viskozite değerlerine ulaşılmaktadır. Ancak yüksek kayma gerilmesi son ürünün yüzey özellikleri üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Aynı zamanda kayma gerilmesinin artmasıyla beraber enerji tüketimi de artacağından optimum kayma gerilmesinin tespit edilmesi gerekmektedir [5, 7].

2.2 Yağlayıcılar

2.2.1 Yağlayıcıların Genel Tanımı

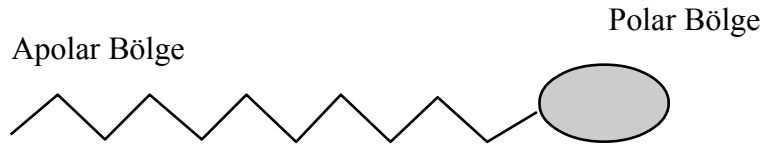
Yağlayıcılar, plastik malzemelerin yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında makinelerin değişik parçalarına yapışmasını engelleyen ve aynı zamanda iç ve dış sürtünmeleri azaltarak birim zamanda daha fazla ürünün elde edilmesi amacıyla kullanılan katkı maddeleridir [7].

Akış özellikleri üzerindeki olumlu etkisinin yanı sıra yağlayıcı kullanımının son ürünün fiziksel özelliklerinde de bir takım olumlu değişikliklere sebep olduğu bilinmektedir. Özellikle makine parçaları ve kalıplar üzerindeki kaydırıcı özelliği ile son üründe parlak ve pürüzsüz yüzeyler elde edilmektedir. Ayrıca beraberinde kullanılan dolgu malzemeleri ve pigmentler gibi katkıların homojen yayınmasına sebep olmaktadır [8].

Genel olarak yağlayıcılar *iç yağlayıcılar* ve *dış yağlayıcılar* olarak iki gruba ayrılır. Ancak katkı malzemesi olarak kullanılan yağlayıcıların bu şekilde nitelendirilmesi hiçbir zaman kesin olarak yapılamaz. İç yağlayıcılar polimer matrisine erime öncesi ve süresince moleküller arasındaki iç sürtünmeyi azaltır. Plastik matrisle uyumu daha düşük olan dış yağlayıcılar, plastik ile sıcak metal yüzey arasında film tabaka oluşturarak dış sürtünmeyi ve yapışmayı azaltır. Bu sayede makine içindeki yerel birikimleri ve bunun sonucunda oluşabilecek yanmaları, bozunmaları engeller. Yağlayıcının kullanıldığı plastik hammaddesi ve kullanılan yağlayıcı miktarı gibi faktörlerden dolayı tek bir amaçla yönelik düşünülen bu maddelerin her biri hem iç hem de dış yağlayıcı olarak kullanıldığı prosesler mevcuttur. Bu durumun en çok rastlanan örneği stearik asittir. Düşük derişimlerde iç yağlayıcı olarak kullanılan stearik asit, yüksek derişimlerde plastik ile oldukça uyumlu dış yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca plastik malzemenin yapısı da yağlayıcının ne amaçla kullanıldığında etkili bir parametredir. Çünkü PVC'de iyi uyumu nedeniyle kullanılan iç yağlayıcı gliserol monostereat, polaritesi düşük olan poliol efimlerde dış yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Tüm bu parametrelere ek olarak kullanılan ısı stabilizörü, ışık stabilizörü vb. gibi katkı malzemeleri bir yağlayıcıdan beklenen

etkiyi tamamen değistirebilir. Bu değişimin en büyük sebebi katkı malzemeleri arasındaki sinerjik etkilerdir [7].

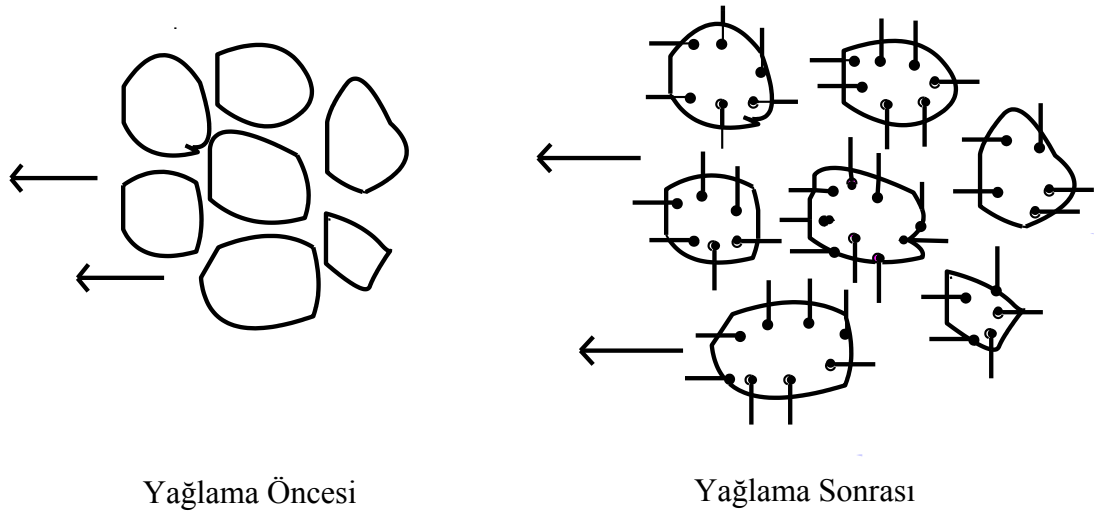
Yağlayıcılar, zincir yapıda çok veya daha az etkin olan polar grupların ve bu polar gruplara ek olarak apolar bölgelerin bulunduğu kuyruk-baş yapısındadırlar. PVC içerdiği klor atomlarından dolayı polar yapıya sahiptir ve yağlayıcıların polar gruplarıyla etkileşimiçerisinde.



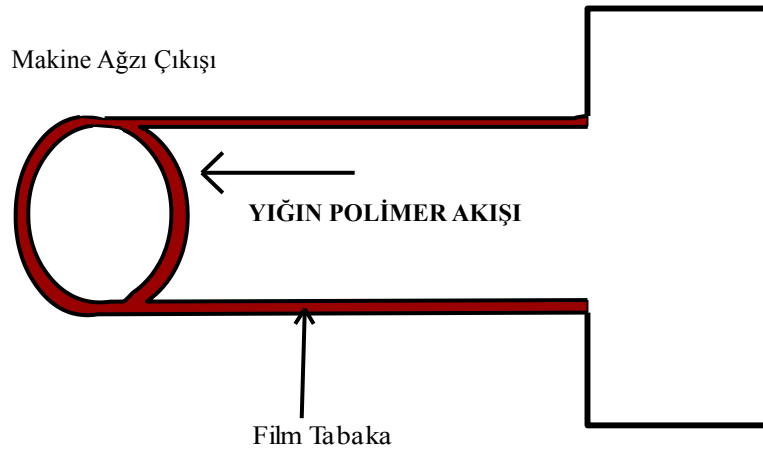
Şekil 2.4 Yağlayıcıların yapısı

Yağlayıcılar ile PVC polimeri karıştırıldığında, yağlayıcılar taneciklerinin yüzeyini kaplar ve soğuk makine bölümlerinde bile karışımın akışını kolaylaştırır. Sıcaklığın yükseltilmesi ile beraber polimer yumuşamaya, yağlayıcılar erimeye başlar. Dolayısıyla yağlayıcıların polimere nüfuzu kolaylaşır. Bu açıdan bakıldığında yağlayıcıların etkin bir şekilde polimere nüfuz etmesi için yağlayıcıların erime noktası ve erime viskozitesi gibi parametreleri oldukça önemlidir. Yağlayıcı malzemenin polaritesi ve yağlayıcının yapısına bağlı olan polimer matris içindeki çözünürlüğü nüfuz hızında etkili diğer parametrelerdir.

İç yağlayıcılar Şekil 2.5'te görüldüğü gibi zincirlerin birbiri üzerinde kayma mekanizması ile moleküller (tanecikler) arasındaki sürtünmeyi azaltarak polimere etki eder. Yüksek sıcaklıkta yağlayıcılar polar kısımları ile birlikte polimer matrisine nüfuz eder ve bu şekilde moleküller arasındaki Van-der Waal's çekim kuvvetleri azaltılarak zincirlerin birbirleri üzerinde kayması gerçekleştirilir. Sıcaklığın son üründe azalmasıyla beraber iç yağlayıcılar çöker ve fonksiyonunu yitirir. İç yağlayıcıların polimer matris içindeki homojen yayınından dolayı son ürünün berraklığında çökme neden kaynaklanan bozulma gözle görülebilir düzeyde değildir [8,12].



Şekil 2.5 Moleküler düzeyde iç yağlama mekanizması (Gobüller) [8]



Şekil 2.6 Dış yağlama mekanizması

Dış yağlayıcıların nasıl mekanizması ise tanecekle halindeki eriyik akışı ile metal aksam arasındaki sürtünmenin azaltılmasıdır. Şekil 2.6'dan da görüleceği gibi, genellikle eriyik ile uyumsuzluğundan ve metal ile arasındaki çekim gücünden dolayı dış yağlayıcılar proses sırasında eriyik ile metal arasında film tabakası olarak işlev görürler; sürtünme kuvvetini azaltırlar [10].

2.2.2 Yağlayıcılardan Beklenen Genel Özellikler

Yağlayıcıların kullanı m m i kt arları, beraberinde kullanılan mal ze n e n i n yapısı na ve m i kt arı na ba ğ lı olarak farklılık gösterir. Genel olarak yağlayıcılardan beklenen özellikler aşağı da sıralanm ıştır [10].

Son ür ün de istenen özelliklerin sağ lan m ası, prosesi n kes i ntisiz ve sorunsuz iş le m esi gi bi genel özelliklerin yanı nda yağlayıcı n ın

- Uç ucul u ğ un düşük ol m ası ve iş le m e sıcaklı ğ ı nda du m anlaş m ası
- Er ğ i miş plasti ğ i n ısı l kararlılı ğ ı nı boz m ası
- Son ür ünün mekani k özelliklerinde değ iş i kli ğ e neden ol m ası
- Yüzeye göç ederek son ür ünün yüzey özelliklerini boz m ası
- G i da mal ze m e leri ile te m as halindeyken i nsan sağ lı ğ ı na zarar ver m esi
- Son ür ünün ış ık ve cevre et kileri ne karşı dayanı m ı nı boz m ası
- Yalıtı m a m acı ile kullanılan plastik mal ze m e leri n üreti m inde bu mal ze m e lere elektriksel ile tkenlik sağ la m ası
- Yüzeye difüze ol m ası ve katkı m addelerini yüzeye taşıyarak eki p m anda biriki ntilere ve dolayısıyla üreti m i n dur m ası na neden ol m ası
- Mol eküller arası sürtün me kuvveti ni azalt m ası
- PVC ni n ısı l bozunum u nı geciktir m esi
- Enerji sarfı yatı m ı azaltm ası ve biri m za m anda iş lenen ür ün m i kt arı nı arttır m ası

gi bi ayrı ncı özelliklere sahi p ol m ası beklen me ktedir. [7, 11]

2.2.3 Yaygın Olarak Kullanılan Yağlayıcılar

2.2.3.1 Hidrokarbon Yağlayıcılar

Yağlayıcı olarak kullanılan baş lı ca hidrokarbonlar moleküler yapı olarak alifatik zincir yapısında dır ve genel olarak molekül a ğ ı rlı ğ ı 350 ve üst ü olanları bu alanda terci h edil me ktedir. Bu grupta yer alan hidrokarbonlar, doğ al olarak m i neral yağ ları ve vakslar, sentetik olarak ise polietilen ve Fischer-Tropsch sentezi nden elde edilen sentetik vakslardan oluş m a k t a dır.

Hidrokarbon yağlayıcılar çok iyi dış yağlayıcı olduklarından dolayı makine parçaları arasında sıkça kullanılmaktadır. İç yağlayıcı olarak da işlev gören hidrokarbonlar son ürün ile olan uyumsuzluk sorunundan dolayı sınırlı olarak kullanılmaktadır. İç yağlayıcı olarak kullanılan hidrokarbonların bileşimi daha çok sentetik fiberlere uygundur. Plastik endüstrisinde kullanılan hidrokarbonlar ise kalıptan daha rahat çıkmayı sağladığından ve plastikleştirici özelliğinden dolayı tercih edilmektedir [12].

Tablo 2.1 Hidrokarbon yağlayıcılar ve kullanımları [11]

Yağlayıcı	Yağlayıcı Türü	Uygulama Tipi	Miktar (%)
Mneral Yağ	Poli vinil klorür	İç Yağlayıcı	0.7
Vakslar	Polistiren	Plastikleştirici	1
Mneral Yağ	Poli olefin	Fiber	3-5
Emülsiyelabilen Poli etilen	Poli amid	Fiber	3-5
Emülsiyelabilen Poli etilen	Poli ester	Fiber	----
Mneral Yağ	Poli üre tan	Fiber	----
Poli etilen ve Plastikleştirilmiş PVC	Epoksi Reçineleri	Ayırıcı Ajan	----

2.2.3.2 Karboksilik Asitler ve Tuzları

Bu grup en yaygın olarak kullanılmakta olan yağlayıcıları kapsamaktadır. Çoğunlukla iç yağlayıcı olarak kullanılan bu grup aynı zamanda kalıp ayırıcıdır ve ürünün kalıptan daha rahat çıkmasını sağlar. Kolay ve ucuz üretilmeleri ve kullandığı bir çok malzemeyle uyumluluk göstermesi açısından tercih edilmektedir. Genellikle ürün ısıtılmadan ve kalıba yatırılmadan önce ön karıştırılmaya tabi tutulur. Karboksilik asitlerde polaritesi yüksek karboksil gruplarının arasında oluşan hidrojen bağı nedeniyle iki asit molekülü daha büyük tek bir molekül gibi davranabilir. Bu yolla PVC gibi polar polimerlerde kullanıldıklarında gerek iç gerekse dış yağlayıcı özellikleri artar. Stearik asit, miristik asit ve saf laurik asit, tuzlarda ise çinko, kalsiyum, kurşun, magnezyum, baryum ve sodyum stearatlar en yaygın kullanılanlardır. Bu ürünler içinde birbirine fiziksel özellikleri çok yakın olan iki tuzdan tanecik boyutu küçük olan daha iyi yağlayıcı özellik göstermektedir [7, 11].

İnsan sağlığı ve makine parçalarının ömrü açısından düşük asit eğerine sahip yağlayıcılar tercih edilmektedir. Ancak stearik asit gibi yüksek asit değerine sahip

yağlayıcılar da kullanıldığında iyi sonuçlar vermektedir [13]. Tablo 2.2’de genel olarak kullanılan karboksilik asitler ve tuzları görülmektedir.

Tablo 2.2 PVC’de kullanılan karboksilat ve karboksilik asit yağlayıcıları [11]

Yağlayıcı	Uygulama Tipi	Miktar (%)
Dibazik Kurşun Stearat	Şeffaf ve Şeffaf Olmayan Malzemeler İçin	1.5’e kadar
Normal Kurşun Stearat	İç Yağlayıcı-Isı Stabilizörü	1.5’e kadar
Stearik Asit	Şeffaf Malzemelerde Genel Amaçlı Kullanılan İç Yağlayıcı	0.5
Kalsiyum Stearat Kalsiyum Risinolat	Toksit Olmayan İç Yağlayıcı	0.5
Çinko Stearat	İç Yağlayıcı ve Ayrılma Ajanı	0.1
Baryum Stearat Kadmium Stearat	Ekstruderde Şeffaf Malzemeler İçin Kullanılan İç Yağlayıcılar	0.2-0.5
Lityum Stearat	Yüksek Sıcaklık Proseslerinde Kullanılan İç Yağlayıcı	----
Kalay Oktat	Stabilizör ve İç Yağlayıcı	----

2.2.3.3 Esterler

Yağlayıcılar arasında az miktarda kullanılan ve geniş bir ürün yelpazesi nesahip olan esterlerin yüksek moleköl ağırlıklı, uzun zincirli alifatik yapıda olanları iç yağlayıcı, düşük moleköl ağırlığındakileri ise dış yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Esterler hiç bir zaman tek başlarına kullanılmazlar; ya ester karışımları halinde yada diğer yağlayıcıların bir bileşeni şeklinde değerlendirilirler [14].

Montan, ceresin ve dammar gibi doğal olarak oluşan vakslar ester türüdür ve oldukça iyi yağlayıcı özelliklere sahiptir. Doymuş trigliseritler ve hidrojenlenmiş formları ısıl dayanımları düşük olduğundan dolayı nadiren kullanılmaktadır. Daha sıklıkla trigliseritler, kısmi esterlere dönüştürölür. Sentetik esterler ise uzun zincirli yağ asitlerinden veya alifatik ve eter alkollerinden elde edilir. Etıl stearat, n-bütıl stearat, n-oktil stearat gibi sentetik esterler bazı kopolimer karışımları için oldukça yararlıdır. Esterler aynı zamanda plastikleştirici özelliklere de sahip olduğundan dolayı çok amaçlı olarak kullanılabilmektedir [11].

Karboksilik asit esterlerinin erimiş haldeki viskoziteleri yüksek olduğundan son üründe aranan özelliklere ve işleme koşullarına göre iç ve dış yağlayıcı olarak

kullanılabilirlerdir [7]. PVC üretimiinde yaygın olarak kullanılan esterler Tablo 2.3'te görülmektedir.

Tablo 2.3 PVC'de yağlayıcı olarak kullanılan esterler [11]

Yağlayıcı	Uygulama Tipi	Miktar (%)
Doğal Vakslar, Setil Palmitat ve Stearil Stearat	Ekstrüzyon ve Kalıba Yatırma Proseslerinde Yağlayıcı Olarak	0.5-2
Etil, n-bütül, n-oktil Stearat ve Giseril Monostearat		0.5-2
Giseril Monostearat -oleat veya risinoleat		0.5-3
Di-eten Glikolün Stearatları, Oleatları veya Risinoleatları		0.1-1
Montan Esterleri	Kalıba Yatırmada Yağlayıcı Olarak	1.1-1.5
Yağ Asit Giseritleri	Ürünle Kalıba Yatırmada Yağlayıcı Olarak	0.5

2.2.3.4 Hidroksil Bileşikler (Alkoller)

Stearil, setil ve olil gibi polar bileşiklerden, C₈-C₁₈ alkol karışımlarından ve etilen ile propilen glikolün reaksiyonu sonucu elde edilen polioksialkilen glikolden oluşmaktadır. Bu grubun en önemli kullanımları film üretimidir. Çokça iyi kalıp ayırıcıdır ve bu özelliklerinin yanında ısı stabilizantı olarak da kullanılmaktadır. Genel olarak düşük molekül ağırlığına sahip olanları tercih edilmektedir. Kalıba yatırma (Calendering) yöntemi ile PVC üretimiinde özellikle stearil alkol ve palmitil alkol iç yağlayıcı olarak ağırlıkça %1.5-2 oranında yaygın şekilde kullanılmaktadır [7,11].

2.2.3.5 Amidler

Yağlayıcıların toplam tüketimi içinde oldukça önemli bir yeri olan amidlerin iç yağlayıcı olarak kullanılmalarına rağmen büyük ölçüde dış yağlayıcı özelliği de bulunmaktadır. Aynı zamanda antistatik özellik de göstermektedirler. Oleamidler, erusamidler ve bis-stearamidler tüketilen toplam amid miktarının % 25-30'unu oluştururlar ve yağlayıcı olarak hemen her tür termoplastikle kullanılabilirler [11].

Yağlayıcı olarak kullanılan amidler Tablo 2.4'te gösterilmektedir.

Tablo 2.4 PVC’de yağlayıcı olarak kullanılan amidler [11]

Yağlayıcı	Uygulama Tipi	Miktar (%)
Etilen bi-stearamid	Rijid Tabaka Üretimi	1-2
Etilen bi- stearamid (Hidroksi stearamid)		1-2
Doymuş Yağ Amidleri	Ekstrüzyon	1
Etilen bi-stearamid		1
Metilen bi-stearamid		0.05-4

2.2.4 Yaygın Olarak Kullanılan Yağlayıcı Test Yöntemleri

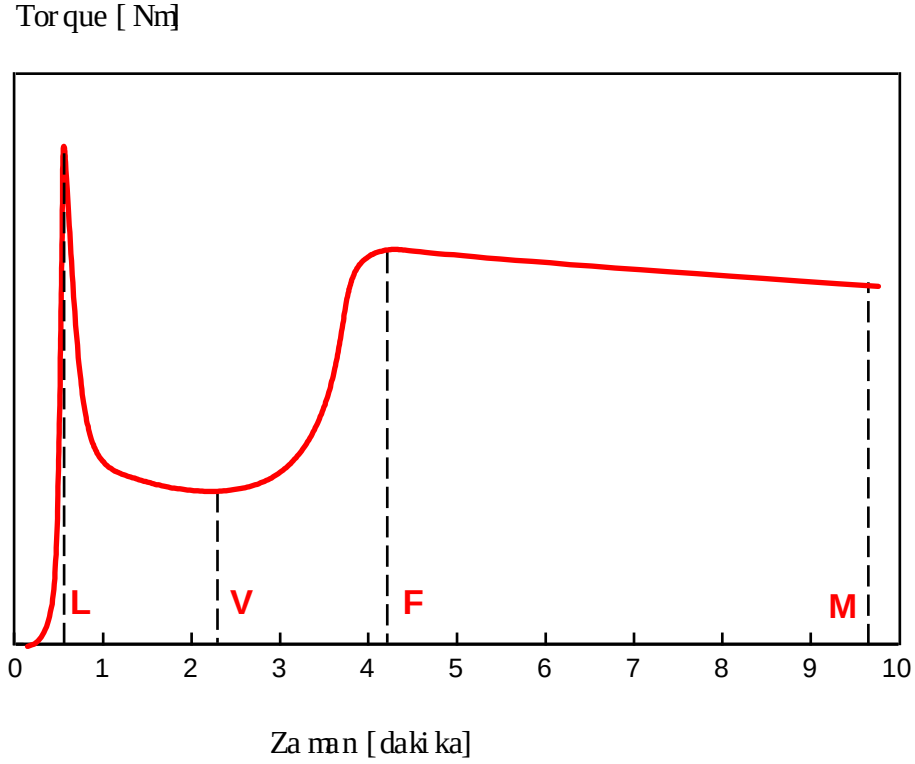
2.2.4.1 Kapiler Visko metre

Plastik eriyiklerin akış davranışının belirlenmek amacıyla kullanılan yaygın test yöntemlerinden biridir. Yağlayıcı etkisinin incelenmesi amacıyla endüstriyel uygulamalarda da görülen 10^{-1} - 10^5 sn^{-1} kayma hızında ölçü yapılır. Uygulanan bu test yönteminde test edilecek eriyik bir silindiri içinden hidrolik veya pnömatik olarak hareket eden bir piston vasıtasıyla dışarı itilir. Sabit kayma geriliminde hacimsel debi veya sabit kayma hızı, sabit besleme gibi değerlere karşılık kapilerdeki basınç veya basınç farkı değerleri elde edilmektedir. Farklı uzunluk/çap oranlarında viskozite kayma geriliminin bir fonksiyonu olarak hesaplanır [8].

2.2.4.2 Mikser (Hastogranlar)

Yağlayıcıların test edilmesi amacıyla kullanılan en önemli ve geçerliliği en fazla kabul edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemde uygulanan gerilme kuvvetinin ve yığın polimer sıcaklığının zamanla göre değişimi elde edilmektedir. Partikül yapının partikül akışına dönüşümü rahatlıkla takip edilebilmektedir. Birbirine zıt olarak dönen iki karıştırıcının bulunduğu kübik yapıda bir cihazdır. Numune ve katkı malzemeleri test cihazına birlikte konulur.

Şekilden 2.7’de tipik bir plastogramdan görüleceği gibi L noktasında numune miksera yüklenmektedir. V noktası eriyimin başladığı, F noktası ise sona erdiği noktadır. Mnoktası ise uygulanan gerilim minimumu olduğu noktadır. Bu noktalar, özellikle maksimum gerilme ve füzyon süresi (V-F arası), göz önünde bulundurularak kıyaslamalar yapılabilir ve yağlayıcıların performansları değerlendirilmektedir.



Şekil 2.7 Tipik plastogram eğrisi [15]

Test sonucunda elde edilen sabit gerilme kuvveti numunenin akış davranışını açıklamakta oldukça önemli ip uçları vermektedir ancak sıcaklığın test süresince değişimi ve bu değişimin uygulanan gerilme üstündeki etkisi saptamaların zorlukla yapılmasına neden olmaktadır [8].

2.3 PVC Üretim Yöntemlerine Göre Yağayıcı Seçimi

Sıvılar ısıtıldıkları zaman kaynama noktasına kadar sıcaklıkları artar ve bu sıcaklıkta sıvı molekülleri arasındaki Van-der Waals kuvvetleri yenilerek buharlaşma başlar. Buharlaşmanın sonlanmasıyla sisteme verilen enerjiden dolayı sistemin sıcaklığı artmaya devam eder. Buharlaşma ısısı, sıvı moleküllerini bir arada tutmanın fiziksel bir göstergesi olan kohezyon enerji yoğunluğu ile direk olarak ve Van-der Waals kuvvetleri ile dolaylı yoldan ilişkilidir.

$$c = \frac{\Delta H - RT}{V_m} \quad (2.5)$$

Benzer şekilde iki sıvı karıştırıldığında, bir sıvının molekülleri fiziksel olarak diğer sıvının molekülleri tarafından Van-der Waals kuvvetleri yenilerek ayrılır. Dolayısıyla her iki durumda da Van-der Waals kuvvetleri yenilmek zorundadır. Bu benzerlikten hareketle belirli bir çözücünün çözme davranışını açıklamak amacıyla geliştirilmiş sayısal bir değer olan çözünürlük parametresi 1936 yılında Joel H Hildebrand tarafından tanımlanmıştır (Denkle m2.6).

$$\delta = \sqrt{c} = \left[\frac{\Delta H - RT}{Vm} \right]^{\frac{1}{2}} = \text{MPa}^{1/2} \quad (2.6)$$

İki sıvının karışma şartları, yüksek sıcaklıkta akışkan hale gelen yağlayıcı ve kullanılacağı plastik hammadde için de geçerlidir. Yağlayıcıların tam olarak işlev kazanması düşünüldüğünde plastik üreti minde yağlayıcı seçimi oldukça önemlidir. Genel olarak yağlayıcının iç yağlayıcı veya dış yağlayıcı olarak kullanılmasını belirleyen faktör **çözünürlük parametresi**'dir. İç yağlayıcılarda yağlayıcının polar kısmının çözünürlük parametresi, PVC göz önünde bulundurulduğunda yapıda tekrar eden polar - CHCl - iskeletinin çözünürlük parametresinden yüzlerce kat daha düşük $\text{MPa}^{(1/2)}$ olması istenir. Benzer şekilde yağlayıcının apolar kısmının çözünürlük parametresinin PVC'nin yapısındaki apolar - CH₂- iskeletini nki nden aynı derecede düşük olması beklenir. Aksi taktirde yağlayıcıdaki apolar kısmın çözünürlük parametresi artarak PVC'deki apolar kısmın değerine yaklaşırsa iç yağlayıcı olarak düşünülen yağlayıcılar plastikleştirici olarak işlev görür [17].

Plastikleştiriciler ile iç yağlayıcıların işlevselliği Şekil 2.8'de incelendiğinde her iki katkı maddesinin de zincirlerin ve polimer partiküllerin hareketini kolaylaştıran etkiye sahip oldukları görülür. Plastikleştiriciler PVC partikülüne tamamen katılarak mekanik özellikleri değiştirir. Yağlayıcılarda ise polar uç PVC'ye Van-der Waals bağları ile tutunur ve mekanik özelliklerde herhangi bir etkiye sahip değildir. Ancak plastikleştiriciler yağlayıcılara kıyasla daha fazla kullanılırlar ve kullanıldıkları polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde istenen değişikliklere neden olur. Dolayısıyla bu iki katkı maddesi, plastikleştiriciler yapısal özellikleri değiştirmek,

yağlayıcılar ise polimerin işlenebilirliğini değiştirme amacıyla kullanılır şeklinde ayrılabilir [6].

Hastikleşme Mekanizması



Yağlama Mekanizması



Şekil 2.8 Plastifiyan ve yağlayıcı mekanizmaları [4]

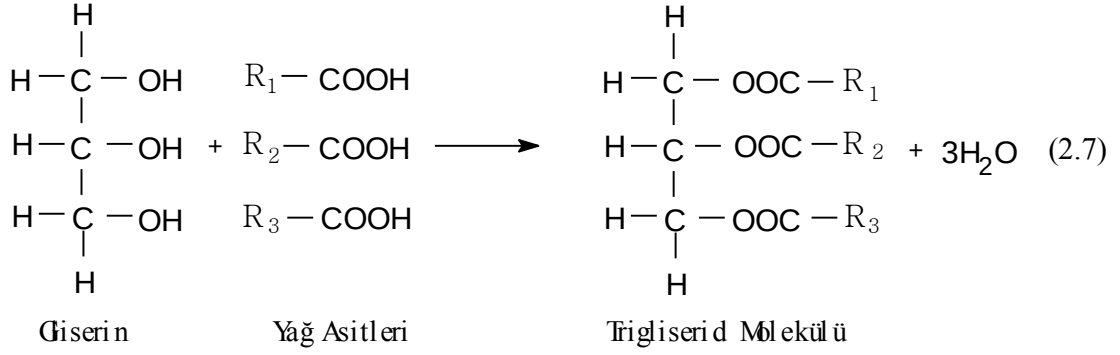
Ayrıca çözünürlük parametresi yanında **konsantrasyon** da etkisini yağlayıcının işlevselliği üzerinde etkilidir. Yağlayıcının çözünürlük limiti üstündeki çözünmeyen kısım dış yağlayıcı işlevi görür [3].

İç yağlayıcılarda olduğu gibi dış yağlayıcılarda da polar ve apolar kısımların çözünürlük parametrelerine bakılır. Parametreler birbirlerine her iki durumda da $1-2 \text{ MPa}^{(1/2)}$ civarında yakınsa kullanılan yağlayıcı dış yağlayıcı olarak işlev görür. Dolayısıyla genel olarak yağlayıcıların iç yağlayıcı ve dış yağlayıcı olarak nitelendirilmesinde bu iki etken göz önünde bulundurulur [17].

2.4 Yağın Yapısı

Bitkiler ve hayvanlardan elde edilen yağlar ana bileşeni trigliserid olan maddelerdir. Doğal yağlar yapılarında uzun zincirli karboksilik asit içerirler.

Trigliseridler sentetik olarak bir molekül gliserin ile üç molekül yağ asidinden oluşmaktadır (Denkle m 2. 7). Yağ asitleri aynı olduğu zaman oluşan ürün basit trigliseridir. Eğer asitler farklı ise özel yöntemlerle üretilebilen karışık trigliseridler elde edilir. Bir trigliseridin yapısına bakıldığında gliseril ($\text{R}-\text{COO}$) kısmın molekül ağırlığı 41'dir. Dolayısıyla molekül ağırlığının yaklaşık olarak % 94-96'sını teşkil eden yağ asitleri trigliserid molekülünün büyük kısmını oluşturdıklarından, yağın kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir.



Yağlarda trigliserid moleküllerinden başka çok az miktarlarda fosfatidler, antioksidanlar, pigmentler, vitaminler, steroller, serbest yağ asitleri ve hidrokarbonlar gibi farklı yapıdaki maddeler de bulunmaktadır.

Tablo 2.5 Ayçiçeği yağının yağ asidi bileşenleri [18]

Asit Cinsi	Miktarı (%W)	Eri me Noktası (°C)
Palmitik Asit	3-6	62,9
Stearik Asit	1-3	69,6
Oleik Asit	14-23	14,6
Linolik Asit	41-75	-5
Linolienik Asit	1-2	-11

Yağların yapısında yer alan asitler (Tablo 2.5) doymuş ve doymamış yağ asitleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doymuş yağ asitlerinin birbirinden farklı olmasındaki ana neden zincirdeki karbon atomu sayısıdır. Doymamış yağ asitlerinde ise karbon atomları arasındaki çift bağların sayısı, yeri ve aynı zamanda zincirdeki karbon atomu sayısı yağ asidinin cinsini ve özelliklerini belirler. Bu asitlerin yağ içindeki miktarlarına bağlı olarak ayçiçeği yağı, zeytinyağı ve ketenyağı gibi farklı türlerde yağ çeşitleri ortaya çıkmıştır [19].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Yapısal Karakterizasyon

Yapısal karakterizasyon yapmak amacıyla ürünlerin asit, iyot, sabunlaşma ve peroksit değeri, kırılma indisi, yoğunluk, viskozite, akma ve bulutlanma noktası gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir (Tablo 3.1, 2.2)

Tablo 3.1 Ürünlerin yoğunluk, viskozite, kırılma indisi, akma ve bulutlanma noktaları

Nu mune	Yoğunluk (gr/ c m ³ , 25° C)	Kırılma İndisi (25° C)	Akma Nok. (° C)	Bulutlanma Noktası (° C)	Viskozite (25° C)
AY	0.918	1.4711	-14	-6	0.50
OAY	0.931	1.4731	-15	-7	1.00
KG	0.941	1.4708	1	12	0.80
OKG	0.942	1.4722	-2	17	0.90
AR	0.985	1.4862	-16	-1	3.40
AYYA	0.898	1.4618	9	19	0.50
OAYYA	0.916	1.4655	10	24	0.60
AE	0.912	1.4680	0	21	0.50
AA	---	---	Katı	Katı	Katı

3.1.1 Asit Değeri

PVC'nin yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında açığa hidroklorik asit gazı çıkmaktadır. Yağlayıcı olarak geliştirilen katkı malzemesinde serbest halde bulunan asitler HCl gazı oluşumunu hızlandırır [6]. Bu gazın insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bilindiğinden dolayı üretilen katkı maddelerinde serbest asit miktarının bir ölçüsü olan **asit değeri** minimum bir değere indirgenmeye çalışılır. Ancak tüm bu olumsuz etkilerine rağmen Tablo A.1'den de görüleceği üzere stearik asit gibi yüksek asit değerine sahip ticari yağlayıcılar da PVC'nin işlenmesi sırasında kullanılmaktadır [13]. Bu nedenle yapılan çalışmada hem asit değeri düşük hem de yüksek örnekler hazırlanmıştır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 Ürünlerin asit, iyot, sabunlaşma ve peroksit değerleri

Nu mune adı	Asit Değeri (mg KOH/g)	İyot Değeri (gI ₂ /100g)	Sabunlaşma Değeri (mg KOH/g)	Peroksit Değeri (mg KOH/100g)
AY	1.4	115.9	199.6	8.1
OAY	1.7	108.9	239.4	303.8
KG	1.1	108.3	186.6	27.3
OKG	1.7	101.2	187.3	181.2
AR	18.2	91.6	261.4	18.2
AYYA	196.0	128.0	206.0	10.3
OAYYA	180.2	112.4	210.4	11.9
AE	34.4	115.8	192.1	43.9
AA	10.3	111.2	6.8	0

AYYA ve OAYYA'nın asit değerlerinin yüksek oluşu ürünlerin yapısından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen diğer ürünlerin asit değerleri ise ticari olarak kullanılan yüksek asit değerli yağlayıcılardan daha uygun ve düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir.

3.1.2 İyot Sayısı

PVC işlenmesi sırasında kullanılacak katkı maddelerinin yapısında bulunan çift bağlar yüksek sıcaklıkta polimerizasyon reaksiyonuna girer. Bunun sonucu üretilen ürünün özelliklerinde olumsuz etkiler oluşur. Bu etkileri azaltmak amacıyla yağlayıcıların yapısındaki çift bağın göstergesi niteliğindeki *iyot sayısı* mümkün olduğu kadar düşürülmeye çalışılır. Bununla birlikte iyot değeri yüksek ticari yağlayıcılar da kullanılmaktadır (Tablo A2)

Yapısı gereği AY, KG ve AYYA'inde çift bağlar bulunmaktadır. Çift bağları azaltmak amacıyla oksidatif polimerizasyona uğratılan örnekler de hazırlanmıştır. Tablo 3.1'den de görüleceği üzere AY baz alındığında OAY'ında iyot sayısı düşürülmüştür. Yapı içindeki çift bağların oksidasyon reaksiyonu ile açılmasıyla birlikte yapıda peroksit bağları oluşmuştur. Benzer durum OKG ve OAYYA içinde geçerlidir. AR, AE ve AA'da ise iyot sayılarındaki azalma, ayçiçeği yağına veya yağ asidine ilave bir bileşenin katılması sonrası yapıdaki çift bağ yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır.

3.1.3 Peroksit Değeri

Yapıdaki çift bağların oksidatif polimerizasyon ile azaltılmasıyla beraber peroksit bağları oluşmakta ve peroksit değeri artmaktadır. AY'dan üretilen OAY'nın peroksit değeri beklendiği gibi artmıştır. Aynı durum KG ve OKG içinde geçerlidir. Ancak tüm koşullar sabit tutulmasına rağmen OAYYA'da peroksit değeri iyot sayısındaki azalmaya rağmen düşük çıkmıştır.

3.1.4 FTIR

Oksidatif polimerizasyon reaksiyonlarının tamamında karbon çift bağı ($-C=C-$) için $725-750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki pikin reaksiyon başlangıcına göre azaldığı görülmüştür (Şekil A 11- A 17). AY'den hareketle elde edilen KG'ye bakıldığında, 3500 cm^{-1} dalga boyunda $-OH$ pikinin görülmektedir. Ayrıca KG'den üretilen AR'de $-OH$ pikindeki azalma reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Şekil A 4'ten de görüleceği gibi AYYA'dan üretilen OAYYA'da herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir.

3.1.5 Molekül Ağırlığı

Ürünlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Reaksiyonların başarıyla gerçekleştiği, daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomer, ve polimerlerin sentezlendiği ve üretilen ürünlerin polidispersite değerleri incelendiğinde monodispers ürünler hazırlandığı görülmüştür.

Tablo 3.3 Ürünlerin molekül ağırlıkları

Nu mune	Molekül Ağırlığı (M_n) g / mol	Molekül Ağırlığı (M_w) g / mol	Poli dispersite (M_w / M_n)
AY	1528.3	1520.5	1.01
OAY	1993.0	1621.4	1.23
KG	1078.2	957.6	1.13
OKG	1204.5	1017.0	1.18
AR	2076.5	1620.9	1.28
AYYA	416.0	406.8	1.02
OAYYA	679.4	521.8	1.30
AE	958.1	756.3	1.27
AA	1203.6	962.8	1.25

3.1.6 Genel Değerlendirme

Genel olarak AY na göre iyot değerlerindeki azalma yapıdaki çift bağların istendiği gibi açıldığının göstergesidir. AYYA ve OAYYA için Şekil A 14'ten de görüleceği gibi durum biraz farklıdır. OAYYA'nın iyot değeri düşüşüne karşılık peroksit değerindeki artışın çok az olması, reaksiyon sıcaklığında peroksit bağları yerine karbon-karbon bağlarının oluşmasıyla açıklanabilmektedir. Reaktanların ve ürünlerin hidroksil, asit ve iyot değerini belirlemesiyle reaksiyonların gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca molekül ağırlıklarındaki artış ve IR spektrumlarının incelenmesiyle reaksiyonların gerçekleştiği görülmektedir. Yoğunluklar incelendiğinde beklenen artış gözlenmiştir. Akma noktası depolama ve taşıma gibi durumlarda kullanılmaktadır. Bulutlanma verilerinden hareketle yağlayıcı fonksiyonu üzerine genel bir kanı elde etmek mümkün olmaktadır.

3.2 Brabender Mikser Test Sonuçları

Kullanılan yağlayıcıların fonksiyonunu belirlemek amacıyla füzyon süresi yani erime süresi belirlenir. Bu süre ne kadar büyük ise kullanılan yağlayıcının daha baskın dış yağlayıcı, ne kadar küçük ise kullanılan yağlayıcının daha baskın olarak iç yağlayıcı olduğu söylenebilir [16]. Çünkü iç yağlayıcılar moleküler düzeyde sürtünmeyi engelleyerek taneciklerin erimesini hızlandırır. Tablo 4.4'ten de görüleceği gibi AA füzyon süresini düşürdüğünden dolayı iç yağlayıcı olarak işlev görmektedir. Yağlayıcısız kullanılan deneme ile yağlayıcı kullanılarak yapılan deneyler irdelendiğinde üretilen yağlayıcıların daha ziyade dış yağlayıcı olarak kullanılabilecekleri gerçeği ortaya çıkar. Ancak özellikle füzyon zamanı 79.8 s olan AR ve 94.2 s olan AYYA baskın olarak dış yağlayıcıdır. Füzyon ve bozulmada uygulanan gerilme kuvvetleri incelendiğinde füzyon zamanı ile paralellik gösterdikleri görülmektedir. Sıcaklıklarda ise genel itibarıyla fazla bir değişimin olmadığı ve istenen aralıkların sağlandığı görülmektedir. Üretilen yağlayıcıların fonksiyonları ve ürüne vereceği yüzey özellikleri yanı sıra enerji sarfıyatı üzerindeki etkileri de göz önünde bulundurulmaktadır. Tablo 3.5 incelendiğinde birim numune miktarına (W) bağlı olarak yüklemenden bozulmaya kadar geçen süreçte harcanan enerjinin AYYA ile hazırlanan hamurda minimum seviyeye indiği görülmektedir.

Tablo 3.4 Brabender mikser test sonuçları

Numune Adı	Füzyon			Bozulma		
	Zaman (s)	Torque (Nm)	Sıc. (°C)	Zaman (s)	Torque (Nm)	Sıc. (°C)
AE	61.8	32.7	189	4.80	25.9	206
AR	79.8	32.1	192	4.83	25.4	206
OAY	66.0	32.1	190	4.83	25.4	206
OKG	67.8	33.7	190	4.83	25.8	206
KG	58.2	33.7	189	4.83	26.0	206
AYYA	94.2	27.7	192	4.83	26.1	204
OAYYA	67.8	32.5	191	4.87	26.1	206
AA	49.8	34.2	189	4.83	25.9	206
Yağlayıcısız	58.2	35.7	190	4.83	27.0	207
Finalux G 101	58.2	34.1	189	4.83	25.6	206

Ayrıca AE, AR, OAY ve OKG ile hazırlanan hamurlarda yüklenmeden bozulmaya kadar (A-D) geçen süre içerisinde genel olarak gerilme kuvvetinde sağlanan düşüşle birlikte enerji tüketiminde azalma sağlanmıştır. Gerilme kuvveti AR’de 44.8 kNm ve AYYA’de 41.9 kNm seviyesine düşerek spesifik enerji göz önünde bulundurulduğunda ticari ürün olan Finalux G 101’e göre oldukça iyi sonuçlar vermiştir.

Tablo 3.5 Brabender gerilme kuvveti ve enerji sonuçları

Numune Adı	Torque [kNm]	Spesifik Enerji
	A-D	(W Örnek Ağırlığı) [kNm/g]
AE	47.1	0.84
AR	44.8	0.80
OAY	46.2	0.83
OKG	47.5	0.85
KG	48.5	0.87
AYYA	41.9	0.75
OAYYA	49.2	0.88
AA	49.8	0.89
Yağlayıcısız	50.7	0.91
Finalux G 101	48.6	0.87

3.3 Ekstruder Test Sonuçları

Homojenleştirme mikserde tanımlandıktan sonra msket (pellet) haline getirilen hamur tek burgulu ve ağız bölgesi hariç üç ısıtma bölgesi bulunan (1.ısıtma bölgesi

180° C ikinci ısıtma bölgesi 175° C üçüncü ısıtma bölgesi 170° C ve ağız bölgesi 185° C olan) ekstruderden geçirilerek temiz su borusu profili çekilmiştir. Ekstruderde uygun burgu dönme hızını belirlemek amacıyla farklı devirler, 20 rpm 30 rpm 40 rpm 50 rpm ve 60 rpm denenmiş ve dönme hızının yüzey özellikleri üstündeki etkileri incelenmiştir. Ürünlerin çekilmiş fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 3.1) yüksek devirlerde çekilen boru profillerinde yüzey özelliklerinde ve renklerinde daha iyi sonuçların elde edildiği görülmektedir. Düşük devir hızlarında boru profillerinin yanarak renk değiştirmesinin sebebi ekstruderde kalma süresinin artmasıdır. Ürünlerin renklerinde görülen farklılıklar yağ ayıcıların diğer katkı malzemeleri ile olan sinerjik etkileşiminden ve kullanım miktarlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca AA'deki serbest amino grupları ve yağ ayıcılar içindeki çift bağlar da renk değişimindeki etkenlerden görülmektedir [8].



Yağ ayıcısı z



Finalux G 101



AE



AR



OAY



OKG



KG



AYYA



OAYYA



AA

Şekil 3.1 Çekilen boru profilleri nin görünt üleri

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında PVC'nin yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında yağlayıcı olarak kullanılabilecek katkı malzemeleri üretilmiştir. Bu amaçla doğal trigliserid kaynağı olan ayçiçeği yağından serbest hidroksil ve asit grubu içeren ürünler hazırlanmıştır. Elde edilen asit ve hidroksil gruplarından hareketle oksijen, ester, ve amid bağları içeren ürünler sentezlenmiştir. Ürünlerin yapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın son bölümünde örnekler mikserde yığın polimer üstündeki fonksiyonu incelenerek ekstruderde yağlayıcı olarak kullanılmışlardır.

Asit ve iyot değeri gibi fiziksel özellikler incelendiğinde ticari olarak kullanılmakta olan yağlayıcılara yakın değerlere sahip ürünler hazırlanabilmektedir. Elde edilen Brabender mikser sonuçları incelendiğinde, AYYA ve AR' de enerji sarfıyatımını ticari olarak kullanılmakta olan Finalux G-101' den daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca ekstruderden çıkan boru profillerinin renk ve yüzey özellikleri 60 rpm dönüş hızında 50, 40 ve 30 rpm gibi düşük dönüş hızlarına göre daha iyidir. İleriki çalışmalarda 50, 60 rpm arası dönüş hızlarında çalışılarak daha iyi sonuçlar elde edilip edilemeyeceğine bakılabilir.

Çalışmada Brabender mikser testleri PVC miktarına göre sadece %0.8 oranında yağlayıcı numuneleri kullanılarak yapılmıştır. Her bir numune farklı özellik gösterdiğinden dolayı ileriye dönük çalışmalarda numunelerin farklı oranlarda denenmesi ile optimum nokta bulunabilir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.pagev.org.tr> (15.04.2004)
- [2] <http://www.plastics.com/pvcprimer.php> (13.02.2004)
- [3] **Kurbanova, R ve Mrzaoglu, R**, 1996. Poli mer Ki myası Deneyler ve Analizler Kıt abı, Selçuk Üni versitesi Yayınları, Konya.
- [4] **Alsopp, M W and Manello, G**, 2002. In-Depth Description of the Production of Polyvinyl Chloride.
- [5] **Richter, E**, 1999. Lubricants for Film Manufacture, *PVC Films and Alternatives Süddeutsches Kunststoff-Zentrum Würzburg Germany*, 7 July 1999 1-15.
- [6] **Baysal, B**, 1981. Poli mer Ki myası, ODTÜ Yayınları, Ankara.
- [7] **Uyanık, N, Akovalı, G ve Savaşçı, Ö T**, 2002. Anahatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi, PAGEV Yayıncılık İstanbul.
- [8] **Gächter, R and Miller, H**, 1993. Lubricants and Related Additives, in *Plastics Additives Handbook*, pp. 423-480, Hanser-Gardner Publications, Inc., Cincinnati.
- [9] **Stevens, MP**, 1999. Polymer Chemistry, Oxford University Press, New York
- [10] **FINE ORGANICS**, Geofine Organics (Thailand) Co., LTD
- [11] **Lubricants**, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pp. 325-337, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1981.
- [12] **Fras, I., Cassagnau, P and Mcheal, A**, 1999. Lubrication and slip flow during extrusion of plasticized PVC compounds in the presence of lead stabilizer, *Polymer*, 1261-1269.
- [13] **Fredriksen, O**, 1969. Calciumstearate-stearic acid as lubricants for rigid PVC. Capillary rheometer measurements and extrusion properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 69-80.
- [14] **Axel**, 2004. Mold Release and Process Aid Additives, Internal Lubricants; Process additives yield profits and productivity, *Plastics additives and Compounding*.

- [15] <http://www.haake.com> (15.04.2004)
- [16] <http://www.akdenizkimya.com.tr> (12.01.2004)
- [17] **Wickson, E.J.**, 1993. Lubricants, in *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*, pp. 369-391, A Wiley Interscience Publication, New York.
- [18] **Altay, D.**, 2000. Kısmi gliserid karışımından monogliseridlerin ekstraksiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Mattil, E.K., Norris, E.A., Stirton, A.J. and Swern, D.**, 1945. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Wiley and Sons Press, London.
- [20] **Benariba, M.T., Belhaneche-Bensemla, N. and Gelbard, G.**, 2001. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 501-505.
- [21] **Cocks, L.V. and Van Rede, C.**, 1966. *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts*, Academic Press, London.

EK A

Tablo A1 PVC işlenmesinde kullanılan bazı ticari yağlayıcılar ve asit değerleri

Ticari adı	Kullanım Şekli	Asit Değeri (mg KOH/g)
Li galub 9 GE Giserid Trihidroksi deat	PVC folyo üretiminde iç yağlayıcı olarak	max. 2
Li galub 45 ITD İzotridecil Stearat	PVC işlenmesinde iç ve dış yağlayıcı olarak	max. 3
Stearik asit	PVC işlenmesinde iç yağlayıcı olarak	180- 185

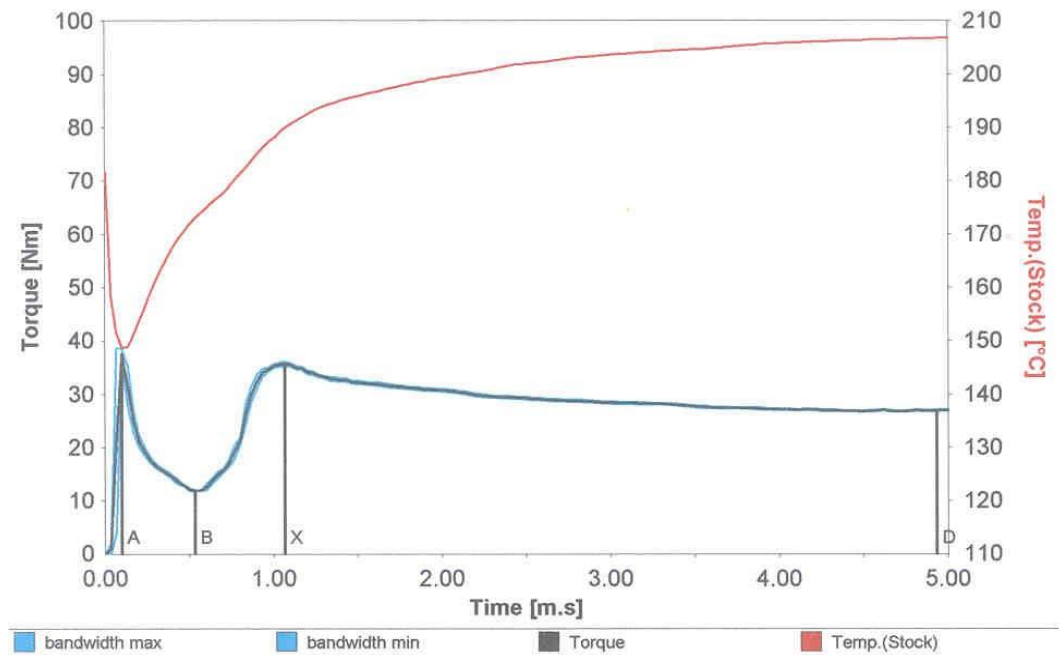
Tablo A2 PVC işlenmesinde kullanılan bazı ticari yağlayıcılar ve iyot sayıları

Ticari adı	Kullanım Şekli	İyot Değeri (gI ₂ /100g)
LI GALUB 13 GE	İç ve dış yağlayıcı olarak	100- 115
LI GALUB 10 GE	PVC folyo üretiminde iç yağlayıcı olarak	90- 105
FI NALUX- G 101	Rijid PVC üretiminde iç yağlayıcı olarak	65- 80
FI NALUX- G 1	Rijid PVC üretiminde iç ve dış yağlayıcı olarak	max. 5
FI NALUX- G 401	PVC kablo ve boru üretiminde iç olarak	max. 3

Hazırlanan örnekleri nemi z su boru for mül asyonundaki et kisi ni incelemek amacıyla m i kserde deneyler yapılmış ve aşağıda görülen tablo ve grafi kler elde edilmiştir.

Tablo A3 Yağlayıcısız Brabender Plastogram test sonuçları

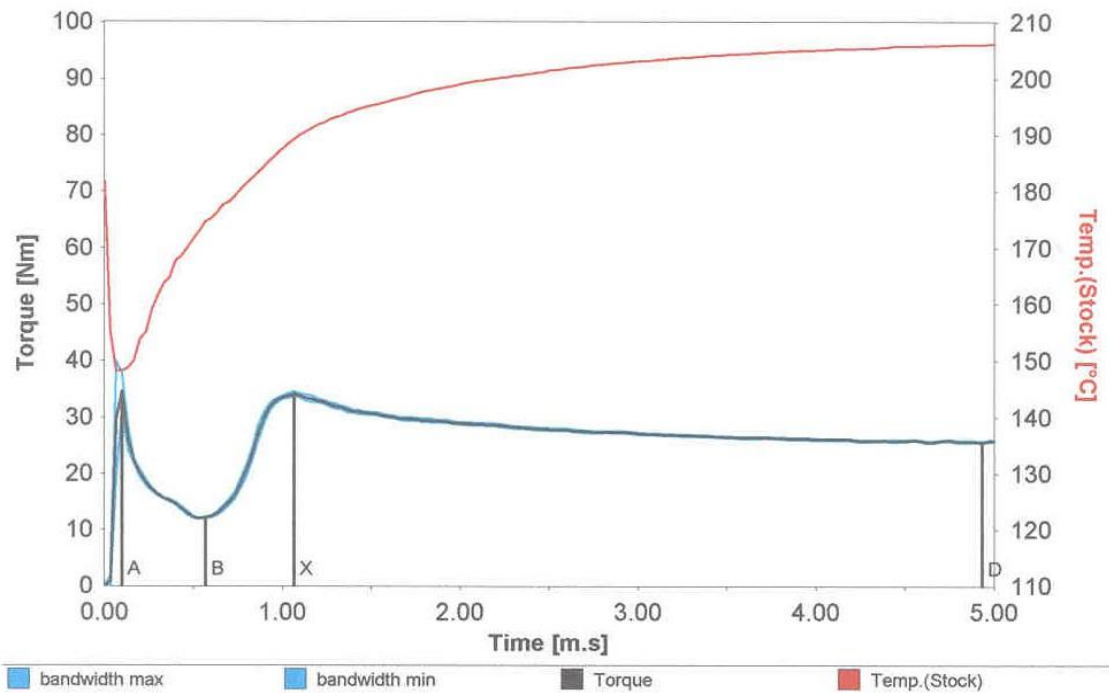
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 16:12	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn Yağlayıcısız	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	37.5	149
Minimum	B	0.53	11.9	173
Maximum	X	1.07	35.7	190
Decomposition	D	4.93	27.0	207
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.9 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	4.9 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	42.8 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	7.8 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	50.7 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.91 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	0.97 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A1 Yağlayıcısız Cerilne- Zaman eğrisi

Tablo A4 Finalux G 101 Brabender Plastogram test sonuçları

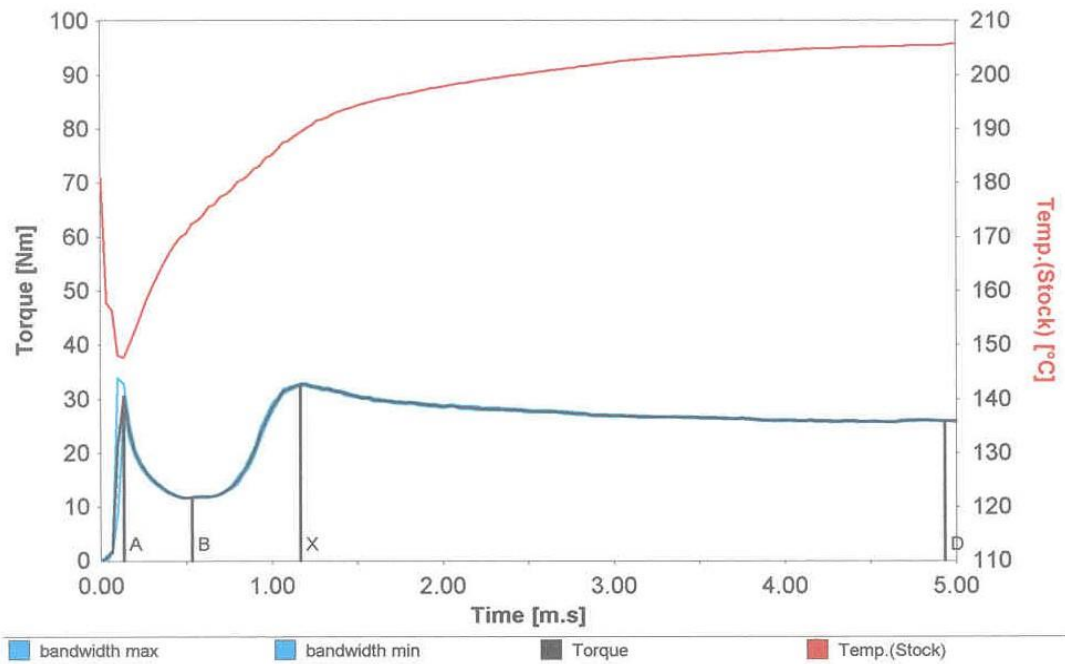
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 15:57	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn Finalux G 101	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	34.5	148
Minimum	B	0.57	12.2	175
Maximum	X	1.07	34.1	189
Decomposition	D	4.93	25.6	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.9 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	4.6 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	41.1 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	7.5 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	48.6 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.87 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	0.97 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A2 Finalux G 101 Gerilme- Zaman eğrisi

Tablo A5 AE Brabender Plastogram test sonuçları

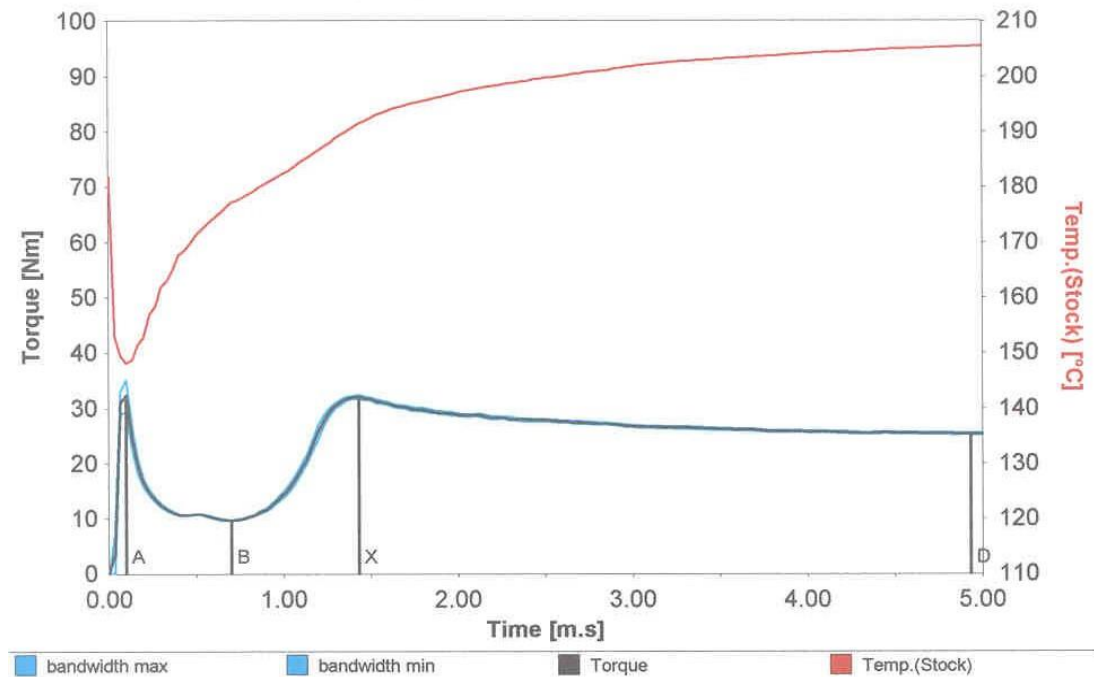
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 16:21	Start Temp.	: 181° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn AE	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.13	30.5	148
Minimum	B	0.53	11.8	172
Maximum	X	1.17	32.7	189
Decomposition	D	4.93	25.9	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.3 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	5.0 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	39.7 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	7.3 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	47.1 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.84 [kNm/g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	1.03 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.80 [ms]	



Şekil A3 AE Gerilme- Zaman eğrisi

Tablo A6 AR Brabender Hastogra m test sonuçları

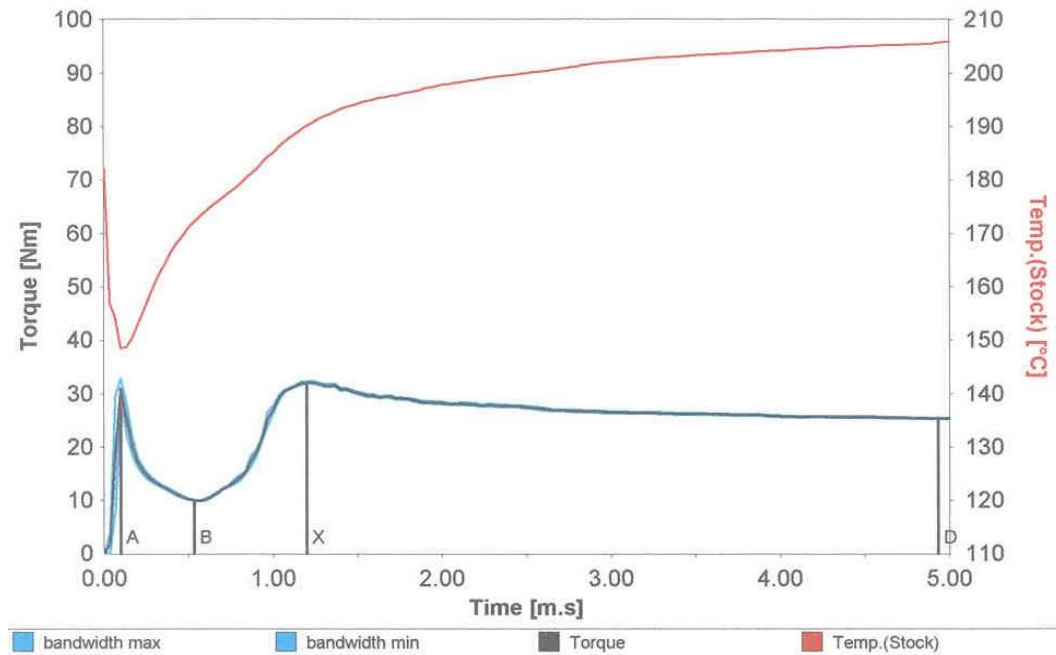
BRABENDER Hastogra m PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operat or	:	Hasan ŞAHİN	M xer T e mp.	: 180° C
Dat e	:	11/05/04 16:29	Start T e mp.	: 182° C
Driv e Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
M xer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Da mpi ng	: 5
Loadi ng Chute	:	Ma nuel + 5 kg	Test Ti me	: 5 min
Sampl e	:	Ca- Zn AR	Sampl e W e igh t	: 56.0 g
Additiv e	:	% 2.5 Ca Zn (stab.)	Code N umber	: %3 kalsit- %0.8
Na me		Ti me [ms]	Torque [Nm]	Stock T e mp. [° C]
Loadi ng Peak	A	0.10	32.3	148
M ni m um	B	0.70	9.7	177
M a xi m um	X	1.43	32.1	192
Decomposition	D	4.93	25.4	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to M ni m um		A- B	2.9 [kNm]	
M ni m um to M a xi m um		B- X	5.6 [kNm]	
M a xi m um to Decomposition		X- D	36.3 [kNm]	
Loading Peak to M a xi m um		A- X	8.5 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	44.8 [kNm]	
Specific Energy (W Sampl e W e igh t)			0.8 [kNm/ g]	
Results				
Fusi on Ti me (t)		A- X	1.33 [ms]	
Decomposition Ti me (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A4 AR Gerilme- Zaman eğrisi

Tablo A7 OAY Brabender Plastogram test sonuçları

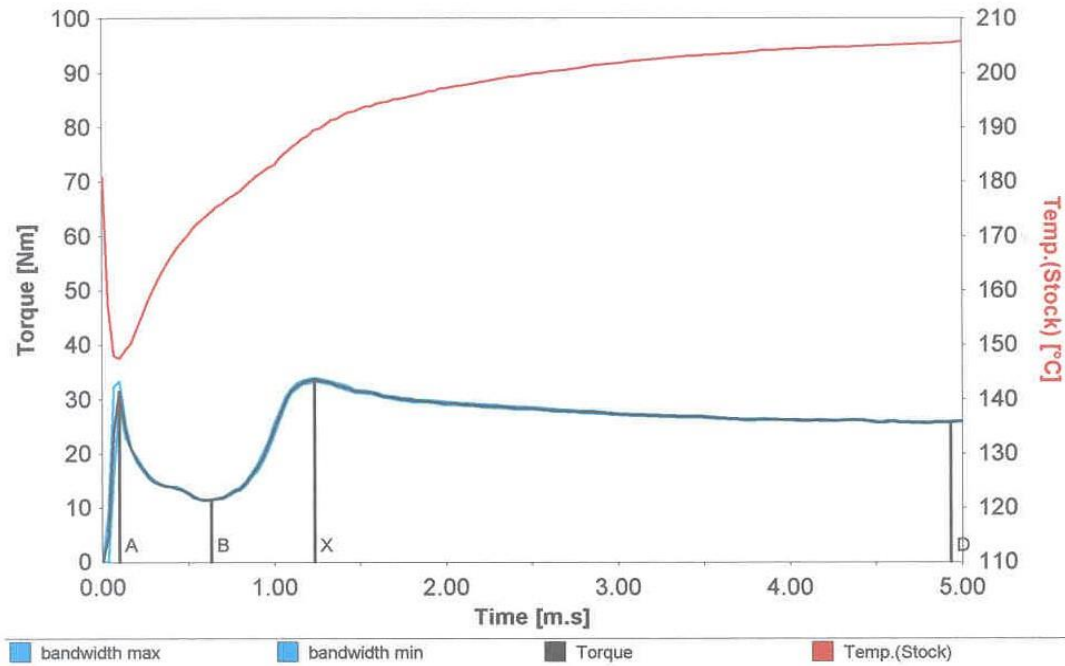
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/ 05/ 04 16: 37	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn OAY	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	30.9	149
Minimum	B	0.53	10.0	172
Maximum	X	1.20	32.1	190
Decomposition	D	4.93	25.4	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.3 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	5.2 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	38.7 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	7.5 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	46.2 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.83 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	1.10 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A5 OAY Gerilme-Zaman eğrisi

Tablo A8 OKG Brabender Plastogram test sonuçları

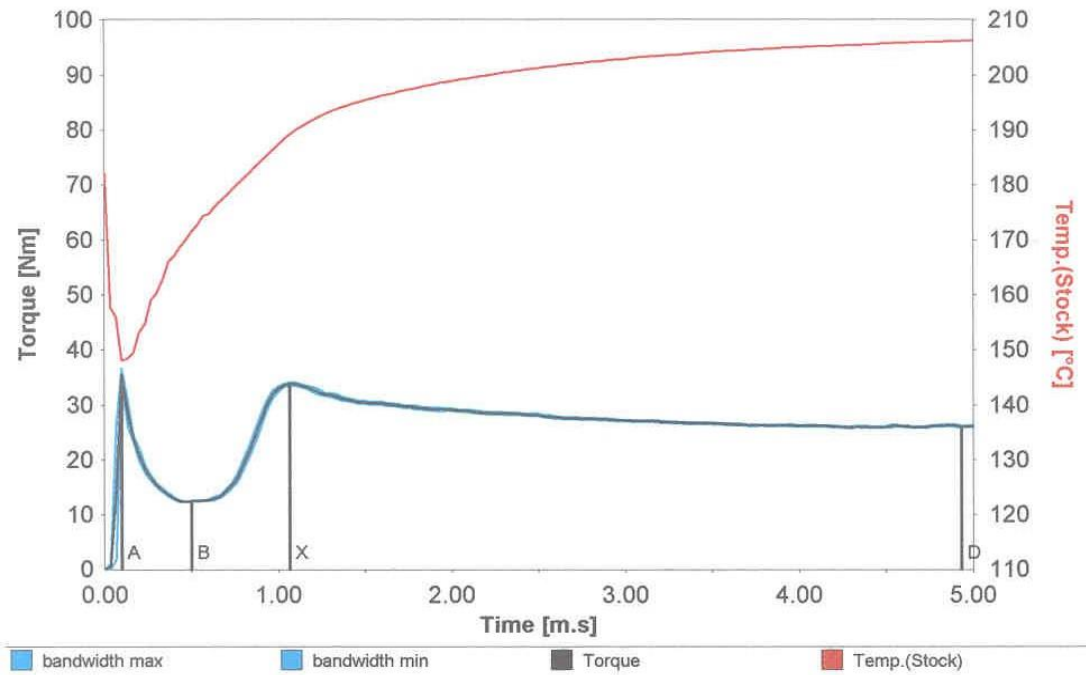
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 17:07	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Dampering	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn OKG	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	31.4	148
Minimum	B	0.63	11.5	175
Maximum	X	1.23	33.7	190
Decomposition	D	4.93	25.8	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	3.1 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	5.1 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	39.3 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	8.1 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	47.5 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.85 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	1.13 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A6 OKG Cerilme-Zaman eğrisi

Tablo A9 KG Brabender Hastogram test sonuçları

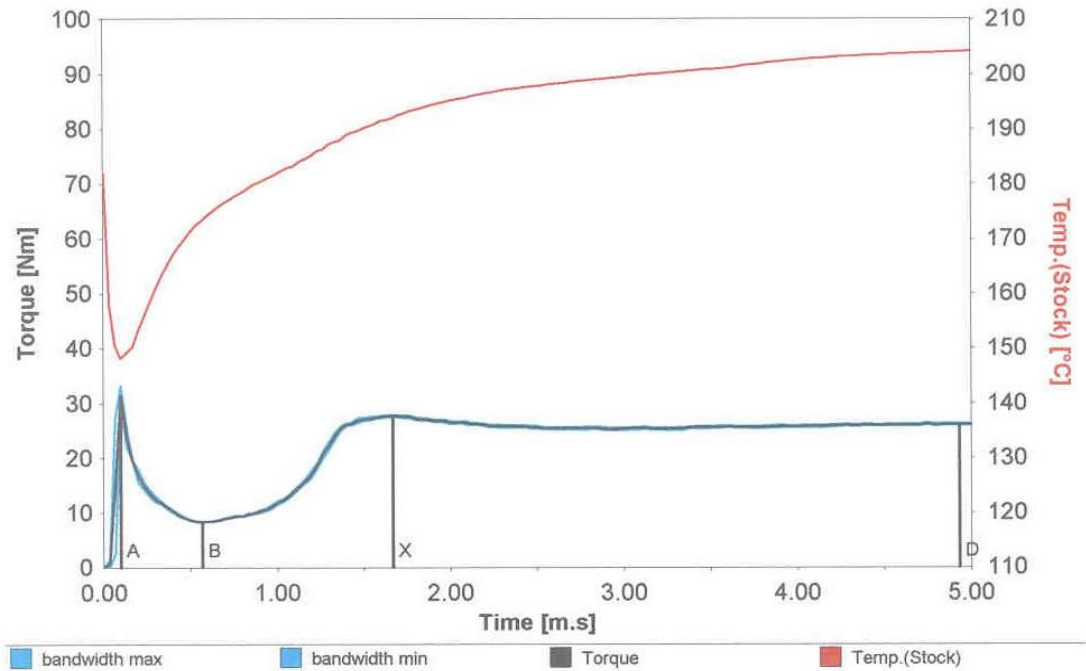
BRABENDER Hastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 16:53	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn KG	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	35.5	148
Minimum	B	0.50	15.5	171
Maximum	X	1.07	33.7	189
Decomposition	D	4.93	26.0	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.6 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	4.7 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	41.2 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	7.2 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	48.5 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.87 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	0.97 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A7 KG Gerilme-Zaman eğrisi

Tablo A 10 AYYA Brabender Plastogram test sonuçları

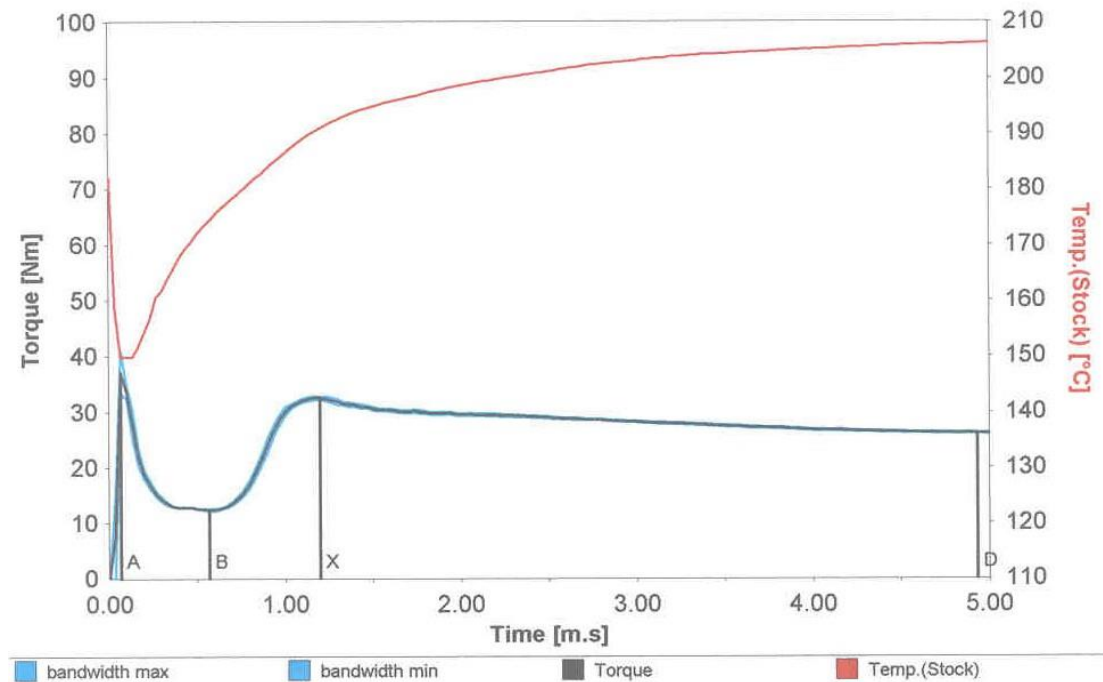
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 17:02	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn AYYA	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	31.5	148
Minimum	B	0.57	8.3	173
Maximum	X	1.67	27.7	192
Decomposition	D	4.93	26.1	204
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.3 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	7.2 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	32.3 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	9.5 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	41.9 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.75 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	1.57 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



Şekil A 8 AYYA Gerilme-Zaman eğrisi

Tablo A11 OAYYA Brabender Hastogra m test sonuçları

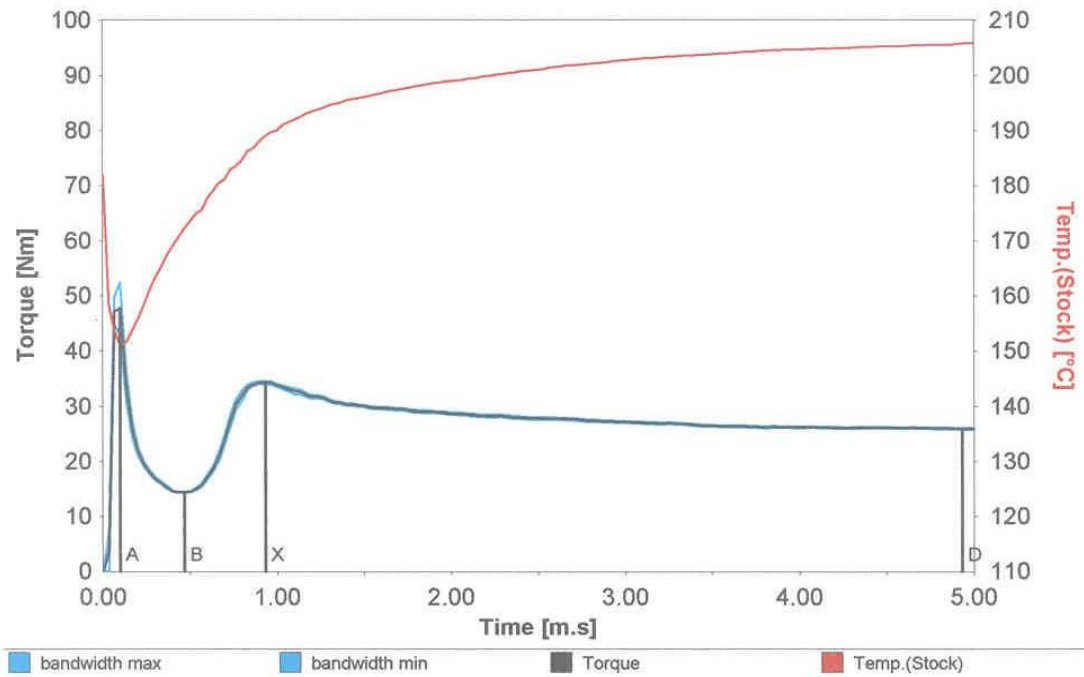
BRABENDER Hastogra m PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operat or	:	Hasan ŞAHİN	M xer Te mp.	: 180° C
Dat e	:	11/ 05/ 04 17: 10	Start Te mp.	: 182° C
Driv e Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
M xer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Da mpi ng	: 5
Loadi ng Chute	:	Ma nuel + 5 kg	Test Ti me	: 5 min
Sampl e	:	Ca- Zn OAYYA	Sampl e Wei ght	: 56.0 g
Additiv e	:	% 2.5 Ca Zn (stab.)	Code Nu mber	: %3 kalsit- %0.8
Na me		Ti me [ms]	Torque [Nm]	Stock Te mp. [° C]
Loadi ng Peak	A	0.07	37.1	150
M ni m um	B	0.57	12.4	174
Mä xi m um	X	1.20	32.5	191
Decomposition	D	4.93	26.1	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Mini m um		A- B	3.2 [kNm]	
M ni m um to Mä xi m um		B- X	5.6 [kNm]	
Mä xi m um to Decomposition		X- D	40.3 [kNm]	
Loading Peak to Mä xi m um		A- X	8.8 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	49.2 [kNm]	
Specific Energy (W Sampl e Wei ght)			0.88 [kNm/ g]	
Results				
Fusi on Ti me (t)		A- X	1.13 [ms]	
Decomposition Ti me (t D)		A- D	4.87 [ms]	



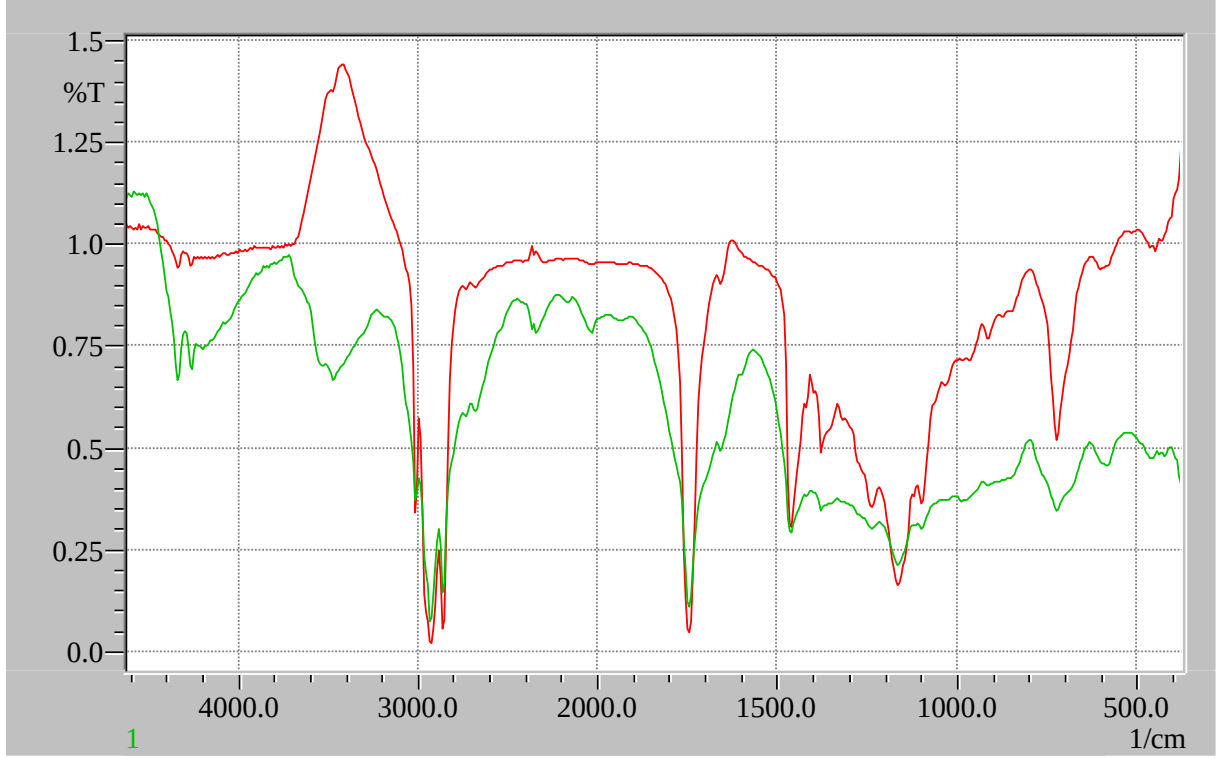
Şekil A9 OAYYA Gerilme- Zaman eğrisi

Tablo A 12 AA Brabender Plastogram test sonuçları

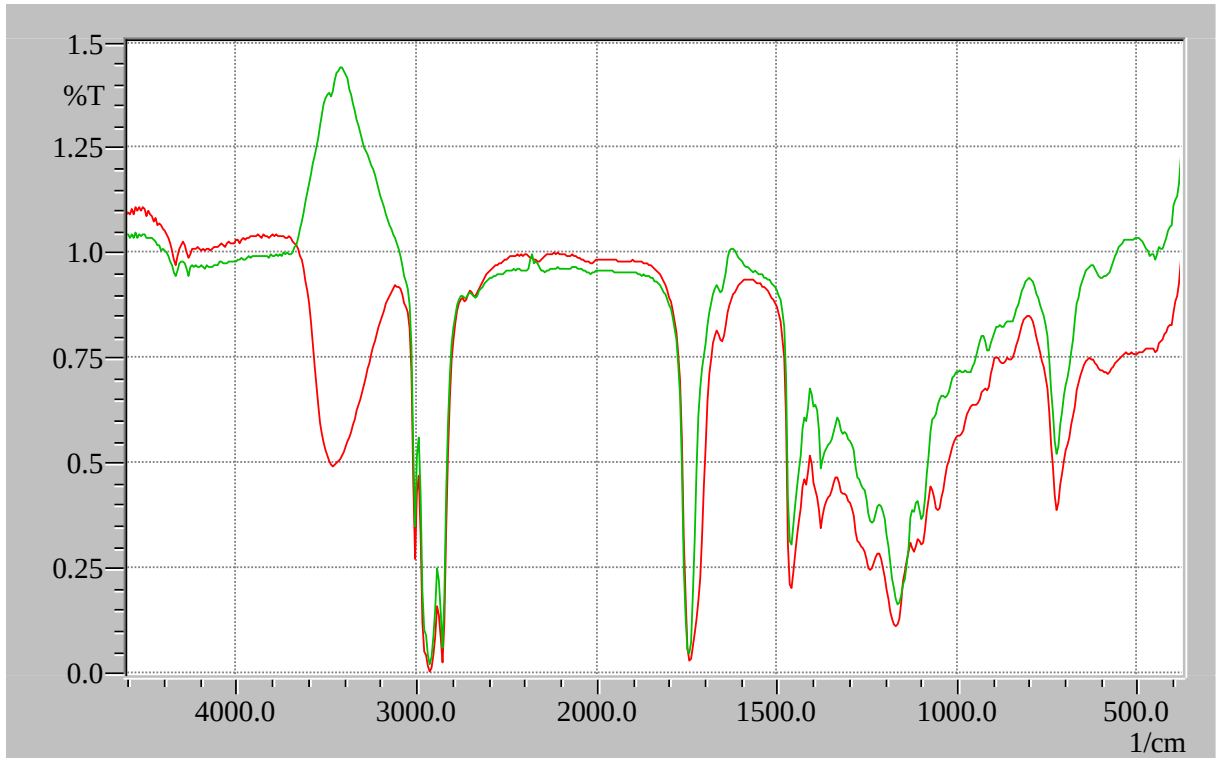
BRABENDER Plastogram PLASTI- CORDER and Mixer Measuring Head				
Test Conditions				
Order	:	BRABENDER	Speed	: 60 rpm
Operator	:	Hasan ŞAHİN	Mixer Temp.	: 180° C
Date	:	11/05/04 17:17	Start Temp.	: 182° C
Drive Unit	:	PL2200- C3	Meas. Range	: 100 Nm
Mixer	:	W 50 EHT – 3 Zones	Damping	: 5
Loading Chute	:	Manuel + 5 kg	Test Time	: 5 min
Sample	:	Ca- Zn AA	Sample Weight	: 56.0 g
Additive	:	% 2.5 CaZn (stab.)	Code Number	: %3 kalsit- %0.8
Name		Time [ms]	Torque [Nm]	Stock Temp. [° C]
Loading Peak	A	0.10	47.8	141
Minimum	B	0.47	14.5	172
Maximum	X	0.93	34.2	189
Decomposition	D	4.93	25.9	206
Integration/ Energy				
Loading Peak to Minimum		A- B	2.7 [kNm]	
Minimum to Maximum		B- X	4.5 [kNm]	
Maximum to Decomposition		X- D	42.6 [kNm]	
Loading Peak to Maximum		A- X	7.2 [kNm]	
Loading Peak to Decomposition (W		A- D	49.8 [kNm]	
Specific Energy (W Sample Weight)			0.89 [kNm/ g]	
Results				
Fusion Time (t)		A- X	0.83 [ms]	
Decomposition Time (t D)		A- D	4.83 [ms]	



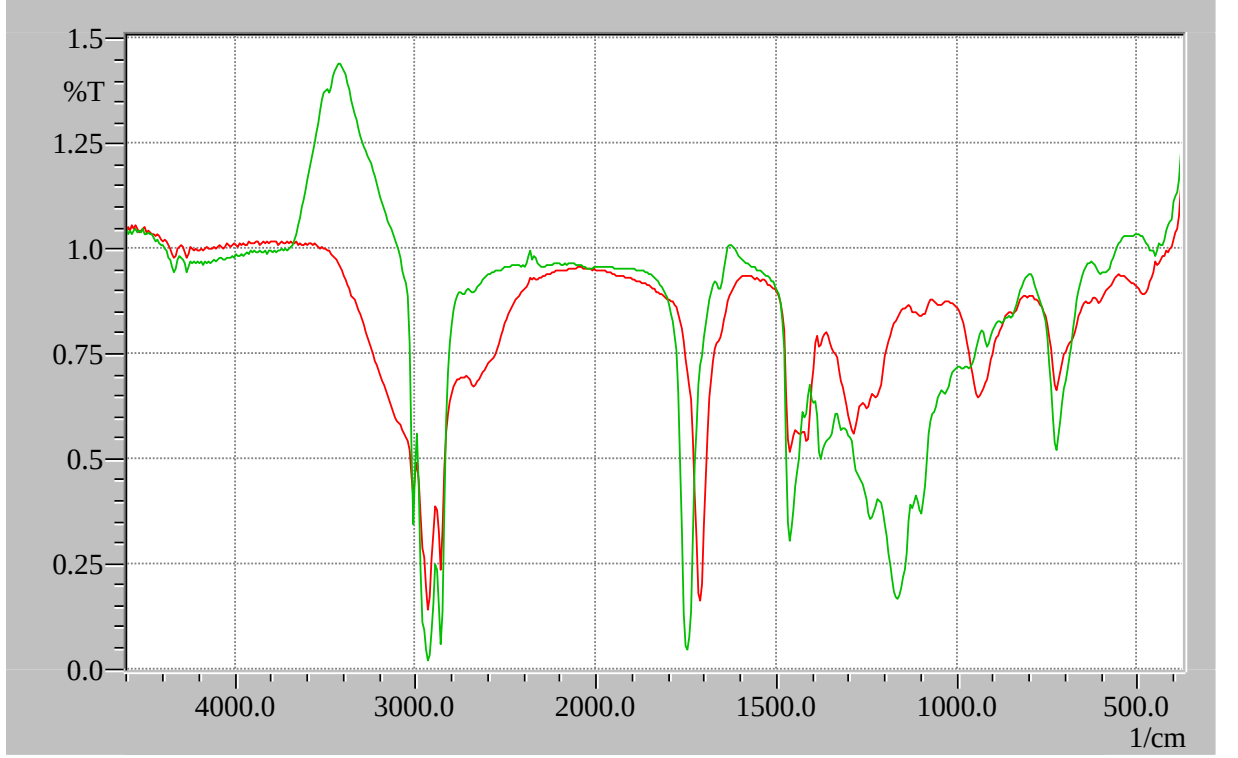
Şekil A 10 AA Gerilme-Zaman eğrisi



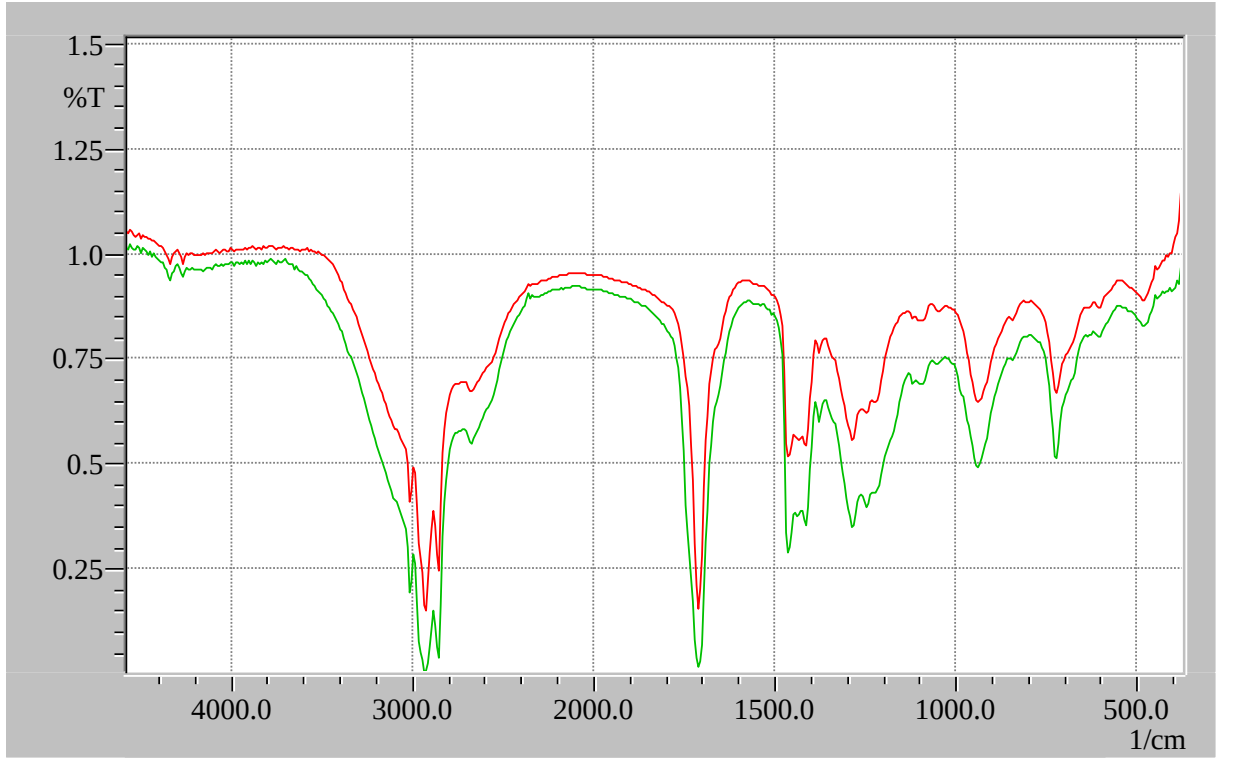
Şekil A11 AY (kırmızı) ve OAY (yeşil) IR'si



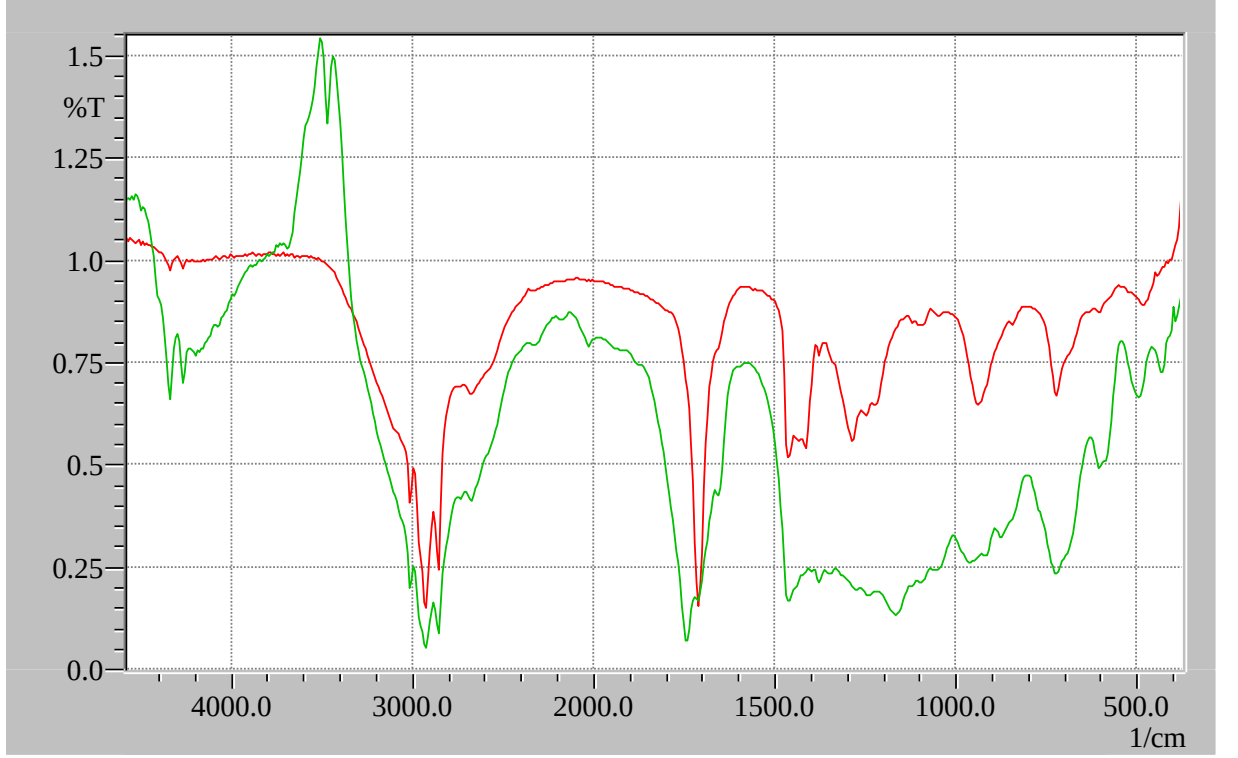
Şekil A12 AY (yeşil) ve KG (kırmızı) IR'si



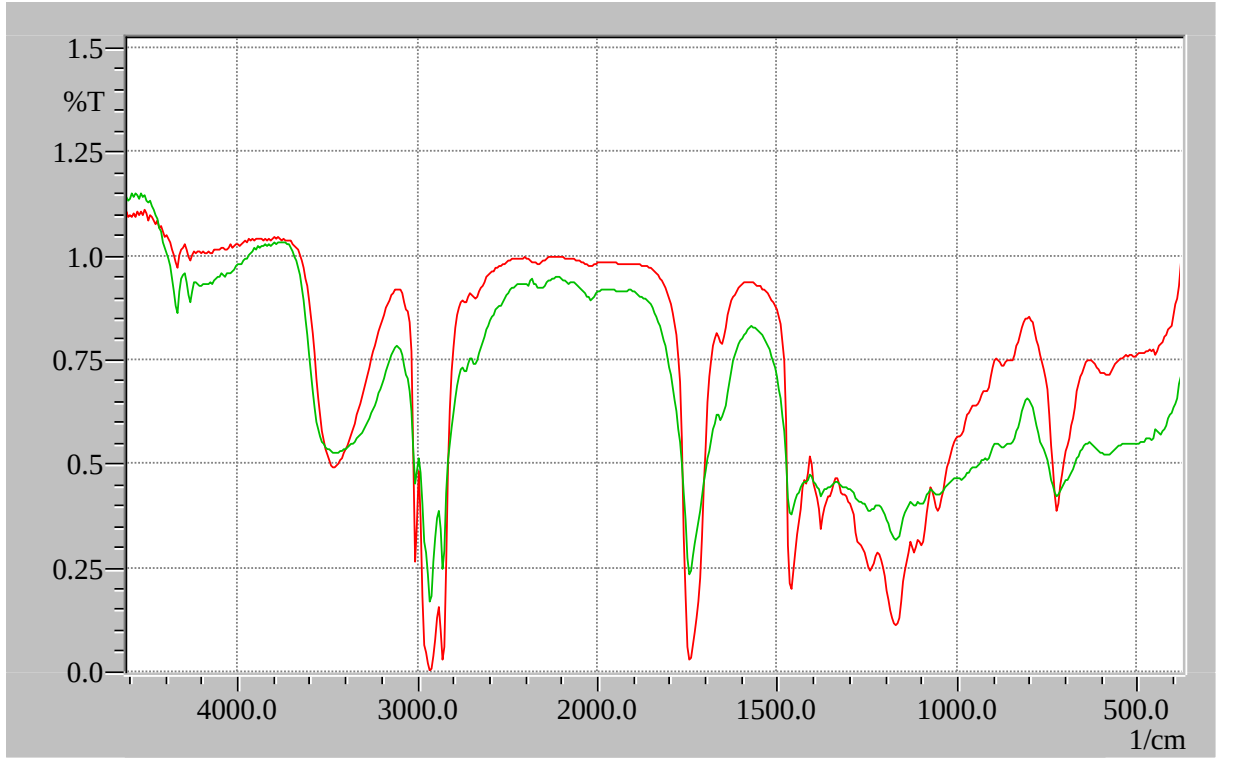
Şekil A 13 AY (yeşil) ve AYYA (kırmızı) IR'si



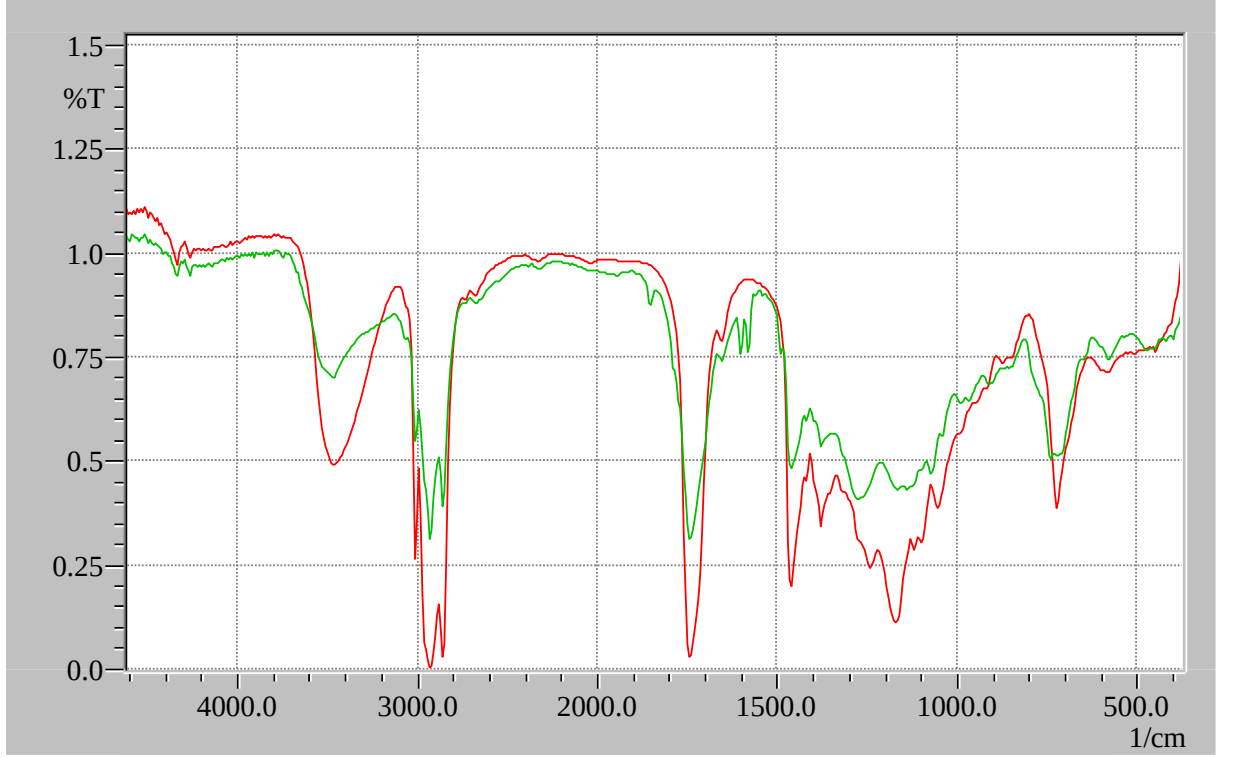
Şekil A 14 AYYA (kırmızı) ve OAYYA (yeşil) IR'si



Şekil A 15 AYYA (kırmızı) ve AE (yeşil) IR'si



Şekil A 16 KG (kırmızı) ve OKG (yeşil) IR'si



Şekil A17 KG (kırmızı) ve AR (yeşil) IR'si

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul’da doğdu. İlk öğrenimini Ziya Paşa İlköğretimi okulu, orta ve lise öğrenimini Çağlayan Lisesi’nde tamamladı. 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Dil ve İnkılap Tarihi bölümünde İngilizce eğitimi aldı. 1998 yılında Kıyma Mühendisliği öğrenimine başlayarak 2002-Haziran ayında mezun oldu. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen bu öğrenimine devam etmektedir.