

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPROPİLENİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ DOZDAKİ ⁶⁰Co
KAYNAKLI RADYASYONUN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeliha CEYLAN

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİPROPİLENİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ DOZDAKİ ⁶⁰Co
KAYNAKLI RADYASYONUN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeliha CEYLAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih

Tezin Savunulduğu Tarih

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr Mesut YAVUZ

Diğer Jüri Üyeleri :

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
TEŞEKKÜR	XI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1.GİRİŞ	1
1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	2
1.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	4
2. POLİPROPİLEN	7
2.1 Polipropilen	7
2.2. Üretimi	9
2.3. Polimerizasyon Mekanizması	9
2.4. Kullanım Alanları, Özellikleri	10
3. RADYASYON	11
3.1.Radyasyon Çeşitleri	11
3.1.1.İyonlaştırıcı Radyasyon	12
3.1.1.1. Alfa Parçacıkları	12
3.1.1.2.Beta Parçacıkları	12
3.1.1.3.X Işınları	13
3.1.1.4.Gama Işınları	13
3.1.1.5.Nötronlar	13
3.1.2.İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon	14
3.2.Radyasyonla İlgili Kullanılan Birimler	14
3.3.Radyasyon Kaynakları	16
3.3.1.Doğal Radyasyon Kaynakları	16

3.3.2.Yapay Radyasyon Kaynakları	17
4. RADYASYONLA POLİPROPİLENİN KONTROLLÜ BOZUNMASI (DEGRADASYON)	18
4.1. Kobalt-60 (⁶⁰ Co) Kaynağı İle Gama Işınlaması Uygulamaları	19
4.1.1.Gıda Işınlama Teknolojisi	19
4.1.2.Sterilizasyon	20
4.1.3.İlaç ve Kozmetik Sanayi Dalında.....	21
4.1.4.Gıda ve Ambalaj Sanayi Dalında	21
4.1.5. Diğer Sanayi Dallarında	21
4.1.6.Gama Işınlama Tesisleri ve Işınlama İşlemi	21
5.KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER.....	25
5.1.Kullanılan Kimyasallar	25
5.1.1. Polipropilen PP-MH418.....	25
5.1.2. Polipropilen PP-EH102	25
5.1.3. Polipropilen PP-EH251	25
5.2.Cihazlar	25
5.2.1. Erime Akış Hızı Cihazı	25
5.2.2. Gerilme Dayanımı Cihazı	25
5.2.3.Sıcak ve Soğuk Pres	26
5.2.4 Kalıplama Aparatı.....	26
5.2.5.Sertlik Cihazı	26
5.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	26
5.2.7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	26
5.2.8. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)	26
5.3.Deneysel Yöntemler	27
5.3.1.Numunelerin Hazırlanması.....	27
5.3.2. Erime Akış Hızı (EAH).....	28
5.3.3. Gerilme Dayanımı	28
5.3.4. Termal Analiz	28
6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	29

6.1. Numunelerin Mekanik Analizleri.....	29
6.2. Termal Analizler	34
6.2.1. Polipropilen numunelerin DSC Analizleri	34
6.2.2.Termogravimetrik (TG) Analizler	40
6.3.Sem Analizleri	45
6.4. Sonuçların Değerlendirilmesi	50
KAYNAKLAR	52

SEMBOL LİSTESİ

M_n (g/mol)	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_v (g/mol)	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
M_w (g/mol)	: Kütlece ortalama molekül ağırlığı
M_z (g/mol)	: z-ortalama molekül ağırlığı
T_c (°C)	: Kristallenme noktası
T_m (°C)	: Erime noktası
X_c	: % Kristallik
ΔH_c (J/g)	: Kristallenme entalpisi
ΔH_f (J/g)	: Erime entalpisi
ΔH_{crys} (J/g)	: % 100 kristal polimerin kristallenme ısısı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Kopolimer Yapıları	3
Şekil 1.2. Polimerlerin Molekül Yapıları	3
Şekil 1.3. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı	5
Şekil 2.1. Propilenin polimerizasyonu	7
Şekil 2.2. İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik yapıların gösterimi	7
Şekil 3.1. Radyasyon çeşitleri	11
Şekil 4.1. Polipropilenin degradasyon mekanizması	19
Şekil 4.2. Gama Radyasyonla Işınlama Tesisi	24
Şekil 6.1. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime akış hızındaki değişim	32
Şekil 6.2. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu sertlik miktarındaki değişim	32
Şekil 6.3. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu akmada gerilme dayanımındaki değişim	33
Şekil 6.4. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada gerilme dayanımındaki değişim	33
Şekil 6.5. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada uzama miktarındaki değişim	34
Şekil 6.6. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime sıcaklıklarındaki değişim	38
Şekil 6.7. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime entalpilerindeki değişim	38
Şekil 6.8. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kristallenme sıcaklıklarındaki değişim	39
Şekil 6.9. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kristallenme entalpilerindeki değişim	39
Şekil 6.10. Numunelerin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kristallenme oranlarındaki değişim	40
Şekil 6.12. EH-102 numunesinin çeşitli dozlarda radyasyona maruz kalması sonucu oluşan TG eğrileri	42
Şekil 6.14. PP-MH418 in 0 kGy deki SEM görüntüsü	45
Şekil 6.15. PP-MH418 in 50 kGy deki SEM görüntüsü	46
Şekil 6.16. PP-MH418 in 100 kGy deki SEM görüntüsü	46
Şekil 6.17. PP-EH102 in 0 kGy deki SEM görüntüsü	47
Şekil 6.18. PP-EH102 in 50 kGy deki SEM görüntüsü	47

Şekil 6.19. PP-EH102 in 100 kGy deki SEM görüntüsü.....	48
Şekil 6.20. PP-EH251 in 0 kGy deki SEM görüntüsü.....	48
Şekil 6.21. PP-EH251 in 50 kGy deki SEM görüntüsü.....	49
Şekil 6.22. PP-EH251 in 100 kGy deki SEM görüntüsü.....	49

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1.Petkim petrokimya fabrikasında üretilen polipropilen	8
Çizelge 3.1.Radyasyon birimleri ve dönüşümleri	15
Çizelge 5.2. Numunenin kodları ve uygulanan Radyasyon miktarı	27
Çizelge 6.1. MH-418 numunesinin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim	29
Çizelge 6.2. EH-102 numunesinin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim.....	30
Çizelge 6.3. EH-251 numunesinin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim.....	31
Çizelge 6.4. MH-418 numunesinin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu termal özelliklerindeki değişim.....	34
Çizelge 6.5. EH-102 numunesinin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu termal özelliklerindeki değişim.....	36
Çizelge 6.6. EH-251 numunesinin ⁶⁰ Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu termal özelliklerindeki değişim.....	37
Çizelge 6.7. Numunelerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları	44

KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
CAC	: Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu
DEAC	: Di-etil alüminyum klorür
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GMP	: İyi imalat uygulaması
GRP	: İyi radyasyon uygulaması
IAEA	: Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
PP	: Polipropilen
SANAEM	: Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi
SEM	: Tarayıcı Elektron Mikroskobu
TAEK	: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
TGA	: Termogravimetrik Analiz Cihazı
WHO	: Dünya Sağlık Teşkilatı

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımda ve tezimin hazırlanması esnasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr Mesut YAVUZ' a ve tez çalışmalarım boyunca yol gösteren ve destek veren hocam Yrd. Doç. Dr Kamil ŞİRİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, her zaman yanımda olan ve beni destekleyen aileme de sabır ve emeklerinden dolayı saygımı, sevgimi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

ÖZET

POLİPROPİLENİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ DOZDAKİ ⁶⁰Co KAYNAKLI RADYASYONUN ETKİLERİ

Zeliha CEYLAN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: **Yrd. Doç. Dr. Mesut YAVUZ**

51 sayfa

Polimerlerin kolaylıkla işlenmesi ile değişik şekil ve özelliklerde malzemeler elde edilmektedir. Bu malzemeler düşük yoğunlukları, yüksek ısı ve elektrik dirençleri, kimyasal maddelere karşı olan dayanıklılıkları, yüksek mekanik dirençleri nedeniyle endüstrinin hemen her alanında ve dolayısıyla günlük yaşantıda kullanılmaktadır. Ayrıca polimer ürünler, sanayide tek başlarına üretime katıldıkları halde çoğu zaman çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle de kullanılabilirler. Bu katkı maddeleri ise polimerin yapısında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere sebep olurlar.

Literatürde polipropilenin radyasyonla etkileşimi sonucunda polipropilenin yapısında kontrollü bozunma(degradasyon) meydana geldiği bilinmektedir. Bu çalışmada molekül ağırlıkları birbirinden farklı olan polipropilen MH-418, EH-102, EH-251 numunelerine ⁶⁰Co kaynağından 10, 30, 50, 70, 100 kGy dozlarında radyasyon uygulandı. Numunelerin erime akış hızları, sertlik, mekanik analizleri(akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı, kopmada uzama), termal analizleri (DSC, TG) ve SEM görüntüleri incelendi.

Numunelerin erime akış hızları incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış hızlarında çok ciddi bir artış görülmüştür. Numunelerin mekanik analizleri incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı, kopmada uzama değerlerinde çok ciddi bir azalış görülmüştür. Özellikle radyasyon miktarı 100 kGy olan numuneler deformasyona uğradığı için ölçüm alınamamıştır.

Numunelerin DSC analizleri incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime sıcaklığı T_m , kristallenme sıcaklığı T_c , erime entalpisi ΔH_f , kristallenme entalpisi ΔH_c ve kristallenme oranının X_c değerlerinde bir azalma görülmüştür.

Numunelerin termogravimetrik TG analizlerinde sıcaklığa karşı kütle kayıpları incelenmiştir. MH-418 numunesinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak %1, %10, %50, %99 'luk kütle kayıp sıcaklıklarında artış görülürken, EH-102 ve EH-251 numunelerine bakıldığında ise artan radyasyon miktarına bağlı olarak %1, %10, %50, %99 'luk kütle kayıp sıcaklıklarında azalma görülmüştür.

Numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında ise 50 kGy kadar olan radyasyonun yüzeyi pürüzleştirdiği görülmüştür. Radyasyon miktarı 100 kGy çıkıldığında ise yüzeyin pürüzlülüğünün oldukça azaldığı görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Polipropilen, degradasyon, radyasyon, mekanik analiz, termal analiz, SEM

ABSTRACT

THE EFFECTS OF VARIOUS AMOUNTS OF ^{60}Co RADIATION POLYPROPYLENE ON MECHANIC AND THERMAL PROPERTIES

Zeliha CEYLAN

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: **Asst. Prof. Dr. Mesut YAVUZ**

51 pages

By treating polymer easily materials of different size and shape can be obtained. These materials can be used in daily life and in any area of industry thanks to its high mechanic resistance, their resistance to chemical materials, low condensation and high temperature and electric resistance features. In addition, though polymer products take part in production by itself they can also be used by adding various additives material. These additives lead to different chemical and physical changes in the structure of polymer.

In literature, it is known that when polypropylene interacts with radiation, degradation takes place in the structure of polypropylene. In this study, radiation of 10, 30, 50, 70, 100 kGy doses was applied from ^{60}Co source to the samples of polypropylene MH-418, EH-102, EH-251 which have different molecule weight. Melting flow speed of samples, hardness, mechanical analysis (durability of strain in flowing, durability of strain for burst, extension for burst) thermal analysis (DSC, TG) and SEM images were observed.

When melting flow index of the samples was examined, it was determined that there was a significant increase in the speed of melting flow in connection with increasing radiation amount. When the mechanical analysis of the samples were examined, there was a significant decrease in resistance of strain for flowing, resistance of strain for burst and extension of burst values. Particularly, as the samples with 100 kGy radiation amount had deformation, there was no reading for the values.

When DSC analysis of the samples were examined, depending on the increasing radiation amount, there was a decrease in melting temperature T_m , crystallization temperature T_c , melting enthalpy ΔH_f , crystallization enthalpy ΔH_c and the rate of crystallization X_c values.

It was observed that there was mass loss against heat in TG analysis of samples. Depending on the increasing radiation amount of MH-418 sample there was an %1, %10, %50, %99 increase in mass loss temperature, whereas there was a %1, %10, %50, %99 decrease in mass loss temperature for EH-102, EH-251 samples.

When SEM images of samples were examined, radiation of 50 kGy led to roughness on the surface. When the radiation amount was up to 100 kGy, the roughness on the surface decreased significantly

Key words: Polypropylene, degradation, radiation, mechanical analysis, thermal analysis, SEM

1.GİRİŞ

1839 yılında Goodyear'ın vulkanizasyon işlemini bulmasıyla polimer endüstrisi başlamış ve sentetik polimerler hayatımıza dâhil olmuştur. Bu tarihten itibaren plastik üretimi her yıl adeta katlanarak 1950 yılında 1,7 milyon tona, 2010 yılında ise 265 milyon tona ulaşmıştır (**Plastics Europe, 2011**).

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molekül ağırlıklı kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türemiştir. Polimerler sentetik veya doğal olarak oluşabilir. Sentetik polimerler uç uca ekleme ile veya basamaklı polimerizasyon ile oluşur. Doğal polimerlerin yapısı sentetik olanlara göre daha karışıktır. Polimer farklı alt gruplara ayrılır. Sadece bir çeşit monomer bir polimeri oluşturmak üzere birleşiyorsa buna homopolimer denir. Eğer zincirler iki çeşit monomerden oluşuyorsa bu maddeye kopolimer denir ve eğer monomer üç farklı çeşitse bir zincirde bu da terpolimer olarak adlandırılır (**Cowie, 1973; Saçak, 2002**).

Polimerlerin kolaylıkla işlenmesi ile değişik şekil ve özelliklerde malzemeler elde edilmektedir. Bu malzemeler düşük yoğunlukları, yüksek ısı ve elektrik dirençleri, kimyasal maddelere karşı olan dayanıklılıkları, yüksek mekanik dirençleri nedeniyle endüstrinin hemen her alanında ve dolayısıyla günlük yaşantıda kullanılmaktadır.

Ticari olarak en yaygın kullanılan polimerler polietilen, polivinilklorür, polistiren, polipropilen, poliamidler v.b. polimer teknolojinin temel taşlarıdır. Kullanım alanlarının yaygınlığı fiziksel ve kimyasal dirençlerinin yüksek oluşundandır. Ayrıca fiziksel ve kimyasal yöntemlerle özellikle mekanik özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi bu polimerlerin kullanıldığı alanları gün geçtikçe arttırmaktadır. Günlük yaşantıda kullanılan birçok malzeme ya polimerlerden yapılmıştır ya da polimer katkıdır. Bunun dışında ileri teknoloji alanlarında özellikle uzay teknolojisinde, nükleer santrallerde, sağlık koşullarının çok hassas kontrol edildiği tıp endüstrisi ve biyoteknoloji alanlarında, gıda, tekstil, ambalaj, boya ve daha pek çok alanlarda kullanılmaktadır.

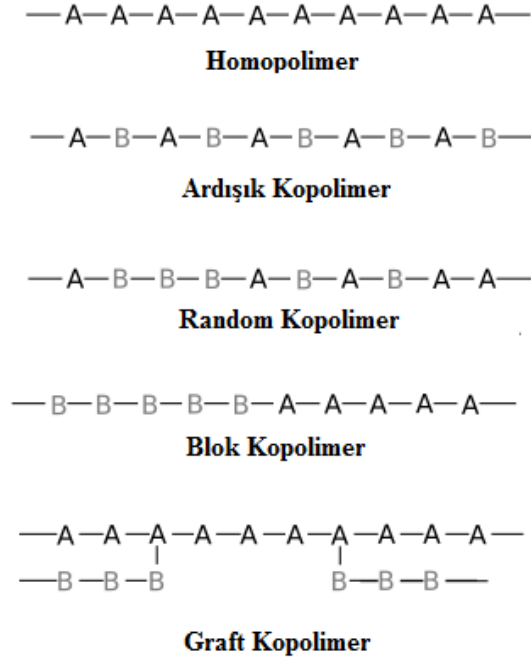
Bu maddeler günlük yaşantıda metal kökenli birçok malzemenin yerine geçmiştir. Bütün bu gelişmelerin temel sebebi olarak polimerin yapılarında istenilen amaca yönelik birçok değişikliklerin yapılabilmesi ve sonuçta kullanabilme seviyesinin ve çeşitliliğinin artırılması gösterilebilir (**Sevil, 1993**).

1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

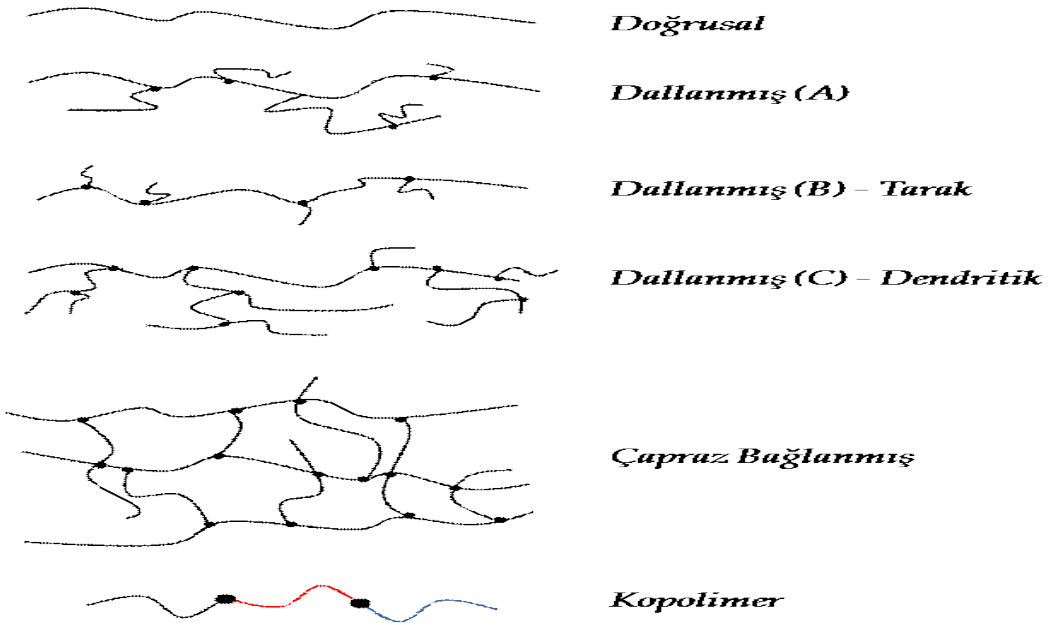
- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isı ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf)
- Zincir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

Molekül yapılarına göre sınıflandırmada polimer zincirini oluşturan monomerler göz önüne alınmaktadır. Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimeri oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aş kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir. Bu yapıların gösterimi Şekil 1.1'de verilmektedir.



Şekil 1.1. Kopolimer Yapıları

Bir başka sınıflandırma çeşidinde, polimerler, moleküllerinin uzaydaki konfigürasyonlarına göre gruplandırılır. Bu sınıflandırmada polimer molekülleri doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilir. Şekil 1.2'de polimerlerin molekül yapılarına göre sınıflandırılmaları gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Polimerlerin Molekül Yapıları

Diğer bir sınıflandırmaya göre polimerler termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üçe ayrılır. Termoplastikler, ısıyla birden fazla kez şekillendirilebilen yapılardır. Zincirleri arasında çapraz bağlar görülmez. Termoset malzemeler yapılarındaki yoğun çapraz bağlardan dolayı serttirler. Bir kez şekil verildikten sonra yeniden eritmeleri mümkün değildir, yüksek sıcaklıklarda erimeden bozunmaya uğrarlar. Elastomerler ise yüksek elastikiyet sahibi olan malzemelerdir. Çekme kuvvetine maruz kaldıklarında yüksek oranda uzarlar, çekme kuvveti kalktığında ise hemen ilk boyutlarına dönebilirler. Yapılarında az oranda çapraz bağ bulunabilir (Saçak, 2004).

Fiziksel durumlarına göre sınıflandırmada ise polimer zincirlerinin moleküler yapıdaki düzenlenmesi önem kazanmaktadır. Her hangi bir düzene sahip olmayan amorf yapıdaki polimerler düşük sıcaklıkta camsı özellik gösterirken yüksek sıcaklıkta yumuşaktırlar. Yarı kristal yapıdaki polimerler ise yapılarında hem kristal hem de amorf bölgeler içerirler. Amorf polimerlerden farklı olarak yarı kristal yapıdaki polimerlerin belirli bir erime ve kristallenme noktaları vardır.

1.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Polimer molekül ağırlığı diye bahsettiğimiz fiziksel kavramı açıklamak için öncelikle polimerizasyon derecesi' ni tanımlayalım. Bir polimer molekülünün büyüklüğü (ya da uzunluğu) tekrar eden monomer birimlerinin sayısı ile verilir ve buna polimerizasyon derecesi denir. Bir polimerin molekül ağırlığı ise polimeri oluşturan tekrar birimlerinin molekül ağırlığı ile polimerizasyon derecesinin çarpımıdır ve "g/mol" birimi ile ifade edilir. Mesela, polietilen örneğini ele alırsak, her bir etilen monomerinde 2 karbon ve 4 hidrojen ($-CH_2-CH_2-$) bulunur ve monomerin molekül ağırlığı yaklaşık 28 g/mol'dür. O zaman, polimerizasyon derecesi 1000 olan, yani 1000 adet etilenden oluşan, polietilenin molekül ağırlığı 28000g/mol olur. Polimerleri tanıırken molekül ağırlığı kavramını iyi anlamak gerekir çünkü sentetik ya da doğal farketmeksizin, polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığıyla doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle polimerler için basit bileşiklerde kullanıldığı gibi net bir molekül ağırlığından bahsetmek mümkün değildir. Onun yerine polimerler için "ortalama molekül ağırlığı" kavramı kullanılmaktadır. Polimerlerin moleküler ağırlığı, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Moleküler ağırlığı bulmada uygulanan yöntemle elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgili ise, moleküler ağırlığı türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde, Sayıca-ortalama moleküler ağırlığı (M_n), Ağırlıkça-ortalama moleküler ağırlığı (M_w), Viskozite-ortalama moleküler ağırlığı (M_v), z-ortalama moleküler ağırlığı (M_z) şeklinde dört ayrı moleküler ağırlığı tanımı yapılır.

Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), molekül boyutunun önemli olmadığı, molekül sayısına göre hesaplama yapılan molekül ağırlığı türüdür. M_n değeri, polimerlerdeki son grup analizlerine

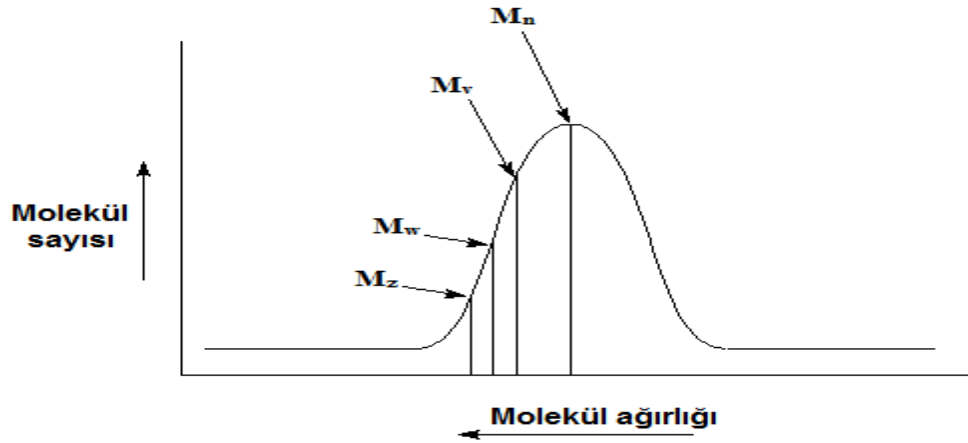
(hidroksil, karboksil sayısı) ya da sayısal (koligatif) özelliklere (ozmotik basınç, buhar basıncı, donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi) dayalı yöntemler sonucu bulunur. Bütün bu yöntemlerin ortak özelliği ölçüm yaparken molekülün büyüklüğünü değil sayısını göz önüne almalarıdır.

Kütlece ortalama molekül ağırlığı (M_w) değerinin hesaplanması, seyreltik polimer çözeltisinin içerisinde geçen ışığın saçılma esasına dayanır. Saçılan ışığın şiddeti molekül ağırlığının karesi ile doğru orantılı olduğundan büyük moleküllerin bu ağırlık türüne yaptığı katkı M_n 'e göre daha fazladır.

Viskozite ortalama molekül ağırlığında (M_v) polimerlerin seyreltik çözeltilerinin viskoziteleri önem kazanır. Moleküller büyüdükçe moleküller arası etkileşimin artmasına bağlı olarak akışa karşı gösterdikleri direnç artar. Çözelti içindeki polimer moleküllerinin gösterdiği bu dirençten yola çıkılarak polimerin ortalama molekül ağırlığı hesaplanır.

Bir polimerin seyreltik çözeltisi santrifüje konulduğunda polimer molekülleri, santrifüj kuvvetinin etkisiyle molekül büyüklüklerine bağlı olarak dağılım gösterirler. Bu yöntemle ölçülen ortalama ağırlık türüne de z-ortalama molekül ağırlığı (M_z) adı verilir. M_z , molekül büyüklüğünün en çok önem kazandığı molekül ağırlığı türüdür.

Şekil 1.3'te bir polimerin molekül ağırlık dağılımında bahsi geçen ortalama molekül ağırlıklarının yerleşimi gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı

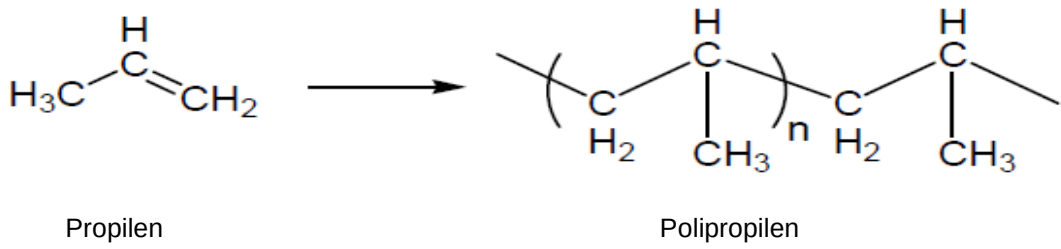
Şekil 1.3'te molekül büyüklüğünün molekül ağırlıkları üzerine etkisi de açıkça görülmektedir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı M_n , dağılımın molekül ağırlığı en düşük kısmında yer alırken, z-ortalama molekül ağırlığı dağılımın en yüksek kısmında yer almıştır.

Polimerdeki molekül ağırlık dağılımı daraldıkça molekül ağırlığı türleri arasındaki mesafe de daralmakta ve ortalama ağırlık değerleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Bu duruma bağlı olarak ortaya çıkan polidispersite kavramı da polimerin molekül ağırlık dağılımının dar ya da geniş olmasının bir ölçüsüdür. Polidispersite değeri M_w 'nin M_n 'e bölünmesi ile bulunur. Buna göre değer 1'e yaklaştıkça molekül ağırlık dağılımı daralır, 1'den uzaklaştıkça molekül ağırlık dağılımı genişler (Cazes,1989).

2. POLİPROPİLEN

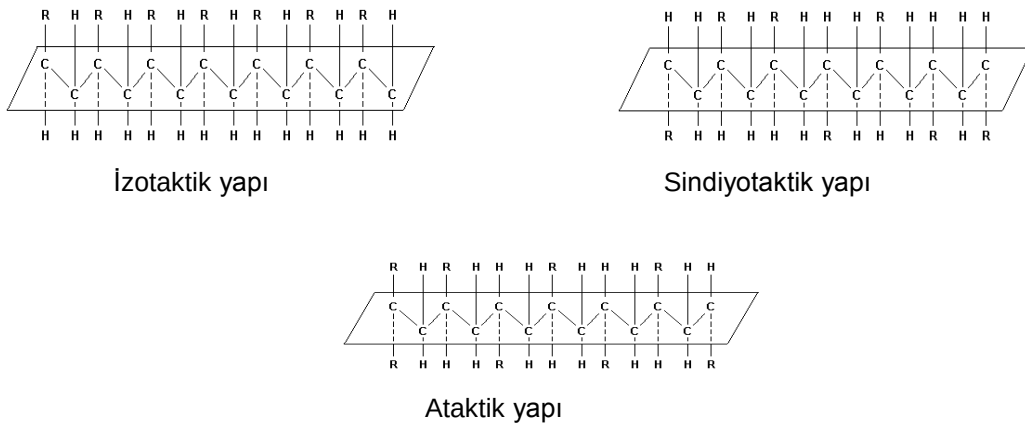
2.1 Polipropilen

Polipropilen (PP) stereoregüler polimerler arasında ilk üretilen polimerdir. Üretimi, 1957'de başlamıştır ve hızla artarak kısa zamanda büyük miktarlara ulaşmıştır. PP, propilenin kontrol edilen ısı ve basınç altında organometalik ve stereospesifik katalizörlerle (Ziegler-Natta) polimerizasyonu ile elde edilir.



Şekil 2.1. Propilenin polimerizasyonu

Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak üretilen polimerin molekül yapısı üç farklı tipte stereokimyasal konfigürasyon gösterir. Bunlar izotaktik, sindiotaktik ve ataktik konfigürasyonlardır (**Beşergil, 2002**). Polipropilenin bu üç formülde bulunabilmesinin sebebi; polipropilenin başlangıç materyali olan propilenin polietilenin başlangıç materyali olan etilenden hidrojen yerine fazladan bir metil grubu içermesidir. Polipropilenin izotaktik formuna bakıldığında polimer zinciri boyunca olan her metil grubunun bağlandığı karbon atomu aynı moleküler yapıya sahiptir. Sindiyotaktik formda ise metil grupları sıralı bir şekilde yukarı ve aşağı olarak bağ yapması mümkün olan karbon atomlarına bağlanırlar. Ataktik formda, metil grupları karbon atomlarına rastgele bir şekilde bağlanırlar (**Ötles, 2003**).



Şekil 2.2. İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik yapıların gösterimi

Çalışmalarımızda kullanılan polipropilen ambalaj, otomotiv, inşaat, boya, kablo, tekstil, boru, film gibi birçok sanayi dalına hammadde sağlayan Petkim petrokimya fabrikasından temin edilmiştir.

Çizelge 2.1.Petkim petrokimya fabrikasında üretilen polipropilen

Kapasite	144.000 Ton/Yıl
Lisansör Firma	Mitsubishi Petrochemical Co. JAPONYA
Mühendislik ve Tedarik Müteahhidi	Chiyoda Eng. Ltd. & Mitsubishi Co. JAPONYA
Montaj Firması	AEA – TÜRKİYE
İşletmeye Alınış Tarihi	04.08.1985
Tevsii Tarihi	1993, 2005
Üretim Teknolojisi	Polipropilen, propilenin Ziegler-Natta katalizörü ile polimerizasyonu sonucu elde edilir. Üretim sonucu isotaktik polipropilen ve ataktik polipropilen oluşur. İsoaktik polimer, propilen moleküllerinin polimer zinciri boyunca aynı yönde dizilmesi ile elde edilen kısmen kristal yapıda bir polimerdir. Bu polimer tozuna çeşitli stabilizörler ilave edildikten sonra pellet haline getirilir ve piyasaya verilir. Ataktik polimer ise propilen moleküllerinin belirli bir sıra izlemeden geliş güzel dizilmesiyle oluşur. Plaka halinde kesilerek piyasaya verilir.
Ana Girdiler	Propilen (Polimer Safılıkta)
Ürünler	PP Elyafılık (EH-251, EH-241, EH-112, EH-102) Çuvalılık (MH-418, MH-220)
Kullanım Alanları	Örgü, çuval, halı ipliği, halat, masa örtüleri, paspas, filtre bezleri, keçe, tekerlek lastiği, kord bezi, boru, kablo kılıfı, balık ağı, fırça yapımında kullanılır.

2.2. Üretimi

Çalışmalarda kullanılan polipropilen, slurry polimerizasyonu yöntemiyle üretilir. Slurry polimerizasyonu, ana ürün izotaktik polipropilenle, yan ürün olarak meydana gelen ataktik ürünlerin ayrılmasına olanak verdiği için tercih edilir. Slurry prosesi aşağıdaki kademelerden oluşur:

Katalizör Hazırlama: Polimerizasyon reaksiyonunda iki bileşenli katalizör sistemi kullanılır; sistem titanyum triklorür ($TiCl_3$) katalizörü ile dietil-alüminyum klorür (DEAC) yardımcı katalizöründen (ko-katalizör) oluşur.

Propilen ve Heptan Kurutma Sistemleri: Katalizör sistemlerinin verimli çalışabilmesi için propilenin içerdiği su ile heptanda bulunabilecek su ve bütanol gibi safsızlıklar, bu amaçla kurulmuş olan sistemlerden geçirilerek tutulur.

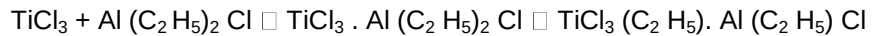
Polimerizasyon: Fabrikada 5 reaktör vardır, üretim yığın (Batch) işlemiyle yapılır. Reaktör girdileri heptan, propilen, hidrojen ve katalizör sistemidir ($TiCl_3 + DEAC$). Reaksiyon $75^\circ C$ sıcaklıkta ve 9 kg/cm^2 basınç altında 2-3 saatte tamamlanır. Molekül ağırlığı kontrolü H_2 konsantrasyonu ile sağlanır.

Paketleme: ürün 25 kg.lık torbalarda paketlenerek piyasaya verilir (**DPT, 1994**).

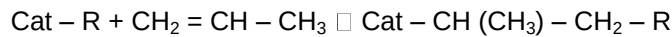
2.3. Polimerizasyon Mekanizması

Polimerizasyonun ilk aşaması, kompleks oluşumu ve titanyum bileşiğinin alkilasyonudur. Bunu başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları izler (**Mark et al, 1988**).

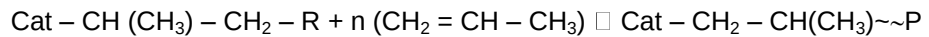
(1) Kompleks oluşumu ve alkilasyon:



(2) Başlama:



(3) Çoğalma:

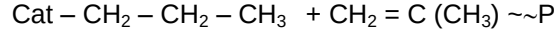


(4) Sonlama: sonlanma reaksiyonları dört farklı mekanizma üzerinden yürür;

β – Hidrojen ayrılması:



Monomerle zincir transferi:



Proton aktif maddelerle zincir sonlanması:



Hidrojenle zincir transferi (hidrojen molekül ağırlığı düzenleyicidir):



2.4. Kullanım Alanları, Özellikleri

Polipropilen Kullanım alanları mutfak eşyaları, banyo gereçleri, plastik bahçe mobilyaları, Tanklar, döner filtreler, Fan, Aspiratörler, küvetler, elbise askıları, düğmeler, elektrik malzemeleri, kablolar, iplikler, Şamandıralar, Laboratuar eşyaları, Kanallar, streç filmler vb gibi çok geniş bir alandır.

Polipropilen, yorulmaya karşı çok iyi direnç gösterir. Düşük maliyetlidir, iyi bir darbe dayanımı vardır. Sürtünme katsayısı düşük olup, çok iyi elektrik yalıtımı sağlar. Kimyasal direnci iyidir. Tüm termoplastik işleme proseslerine uygundur. Polipropilenin, erime sıcaklığı 160 °C derece civarındadır.

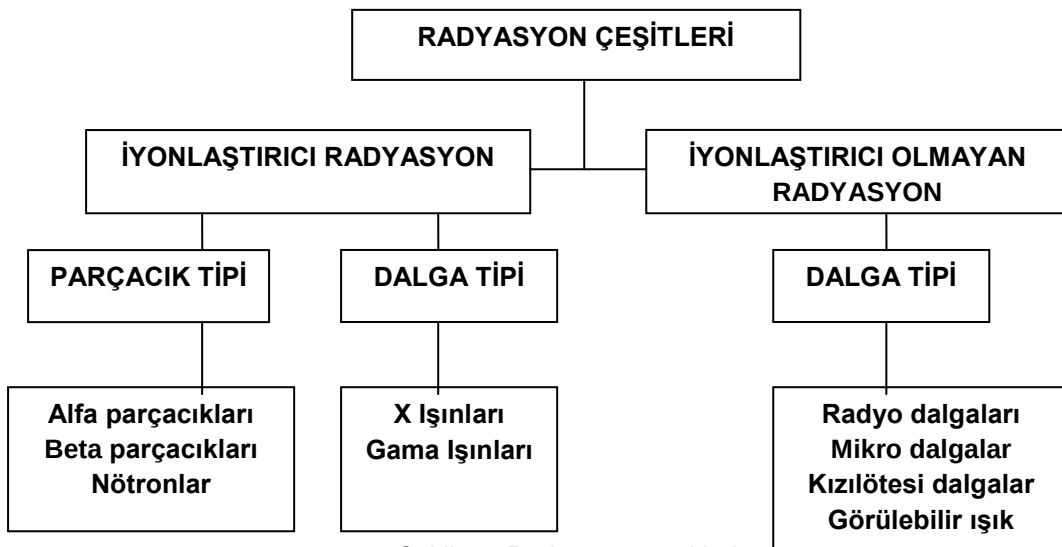
Buna karşın şu dezavantajlara sahiptir. UV ışını dayanımı azdır, yüksek termal genleşme gösterir. Boya ve kaplaması zordur. Dış hava şartlarına dayanımı azdır, oksitlenmeye açıktır. Yanıcı olup, klor içeren solventler ile etkileşime girer.

3. RADYASYON

Radyasyon, yeryüzünde hayatın başladığı ilk andan beri vardı. Ancak insanlığın radyasyonu tanı, tedavi ya da güç kaynağı olarak kullanılabilmesi için teknolojik olarak uzun yollar katedilmesi gerekti. İnsanlar tüm yaşamları boyunca radyasyonla iç içe olmuşlardır. Radyasyon kaynakları var olduğu müddetçe radyasyon olacak ve bundan kaçınmak mümkün olmayacaktır. 19. yüzyılın sonlarına doğru X ışınları ve radyoaktivitenin keşfiyle birlikte tıbbi ve endüstriyel alanlardaki kullanımının günümüze kadar giderek artan bir hızla yaygınlaşması radyasyonu yaşantımızın ayrılmaz bir parçası haline getirmiştir **(Yaren ve diğerleri, 2005)**. Radyasyon teknolojisi toplumsal yaşamı kolaylaştırmasının yanında maruziyete bağlı birçok sağlık sorununu da beraberinde getirmiştir.

3.1.Radyasyon Çeşitleri

Radyasyonu, en temel anlamda “ortamda yol alan enerji” olarak tanımlamak mümkündür ve bu kapsamda doğal ya da yapay radyoaktif çekirdeklerin kararlı yapıya geçebilmek için dışarı saldıkları hızlı parçacıklar ve elektromanyetik dalga şeklinde taşınan fazla enerjileri de “radyasyon” olarak adlandırılır. Radyasyon esas olarak iki kısımda incelenebilir; “parçacık” ve “dalga” tipi radyasyon. Parçacık radyasyonu; belli bir kütle ve enerjiye sahip çok hızlı hareket eden parçacıkları ifade eder. Dalga tipi radyasyon; belli bir enerjiye sahip ancak kütesiz radyasyondur. Dalga tipi radyasyon, titreşim yaparak ilerleyen elektrik ve manyetik enerji dalgaları gibidir. Bütün dalga tipi radyasyonlar ışık hızıyla (3×10^8 metre/saniye) hareket ederler. Parçacık ve dalga tipi radyasyonları da yine iki gruba ayırmak mümkündür. Bunlar, “iyonlaştırıcı” ve “iyonlaştırıcı olmayan” radyasyonlardır. Genel kabul gören radyasyon sınıflaması aşağıda olduğu gibidir **(Yaren ve diğerleri, 2005)**.



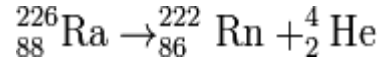
Şekil 3.1.Radyasyon çeşitleri

3.1.1.İyonlaştırıcı Radyasyon

İyonlaştırıcı radyasyon, çarptığı maddede yüklü parçacıklar (iyonlar) oluşturabilen radyasyon demektir. İyonlaşma, radyasyonla etkileşen herhangi bir maddede ve insanlar dâhil tüm canlıların vücudunda da meydana gelebilir. Başlıca beş iyonlaştırıcı radyasyon çeşidi vardır. Bunlar, Alfa parçacıkları, Beta parçacıkları, X ışınları, Gama ışınları ve nötronlardır.

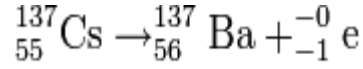
3.1.1.1. Alfa Parçacıkları

Alfa parçacığı iki proton ve iki nötrondan oluşmuş bir helyum (${}_2\text{He}^4$) çekirdeğidir ve pozitif yüklüdür. α işaretiyle sembolize edilirler. Çekirdeğin, alfa çıkararak parçalanması olayı atom numarası büyük izotoplarda görülür ve genellikle doğal radyoaktif atomlarda rastlanır. Alfa parçacıklarını çok küçük kalınlıklardaki maddelerle (örneğin ince bir kâğıt tabaka ile) durdurmak mümkündür. Bunun sebebi diğer radyasyon çeşitlerine göre sahip oldukları nispeten büyük elektrik yükleridir. Sahip oldukları bu elektrik yükü, alfa parçacıklarının herhangi bir madde içerisinde geçerken yolları üzerinde yoğun bir iyonlaşma meydana getirmelerine ve bu yüzden de enerjilerini çabucak kaybetmelerine yol açar. Enerjilerini bu şekilde çabucak kaybeden alfa parçacıklarının erişme uzaklıkları da dolayısıyla çok kısadır. Bu yüzden de normal olarak dış radyasyon tehlikesi yaratmazlar. Ancak, mide, solunum ve yaralar vasıtasıyla vücuda girdiklerinde tehlikeli olabilirler (Oyar, 1988).



3.1.1.2.Beta Parçacıkları

Çekirdekteki enerji fazlalığı çekirdek civarında, $E = mc^2$ eşitliğiyle açıklanabilen, bir kütle oluşturur. Bu kütle çekirdekteki fazla yükü alır ve dışarıya bir beta ışını olarak çıkar. Bunlar pozitif veya negatif yüklü elektronlardır. Pozitif yüklü elektronlar " β^+ " ile negatif yüklü iyonlar ise " β^- " işaretiyle sembolize edilirler. Çekirdekteki enerji fazlalığı proton fazlalığından meydana geliyorsa β^+ , nötron fazlalığından meydana geliyorsa β^- çıkar. Beta parçacıkları da alfa parçacıkları gibi belli bir yük ve kütleye sahip olduklarından madde içerisinde geçerken yolları üzerinde iyonlaşmaya sebep olurlar. Ancak bu iyonlaşma, alfa parçacıklarının oluşturduğu iyonlaşmadan daha azdır. Çünkü bu parçacıklar alfa parçacıklarına göre daha hafif ve yüz kere daha giricidirler. Yine de bunlardan korunmak için ince alüminyum levhadan yapılmış bir zırh malzemesi yeterlidir (Oyar, 1988).



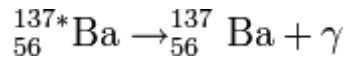
3.1.1.3.X Işınları

Röntgen ışınları da denilen X ışınları, görünür ışık dalgaları ve mor ötesi ışınları gibi dalga şeklindedir. Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar koparırlar. Atomdan kopan bu elektronun yerine daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X ışını şeklinde dışarı salınır.

Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nütürleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir halkadan bir elektron atlamasıyla X ışını meydana gelebilir. Bunların dışında da X ışını yapay olarak, röntgen tüplerinde de elde edilir (**Oyar, 1988**).

3.1.1.4.Gama Işınları

Gama ışınlarının kaynağı atomun çekirdeğidir. Bu ışınlar atom çekirdeğinin enerji seviyelerindeki farklılıklardan meydana gelir. Çekirdek bir alfa veya bir beta parçacığı çıkarttıktan sonra genellikle kararlı bir durumda olmaz. Fazla kalan çekirdek enerjisi bir elektromanyetik radyasyon halinde yayınlanır. Gama ışınları, beta ışınlarından daha yüksek enerjili ve dolayısıyla daha girici (nüfuz edici) ışınlardır. γ ile sembolize edilirler. Gama ve X ışınlarının, alfa ve beta parçacıklarına göre madde içine nüfuz etme kabiliyetleri çok daha fazla, iyonlaşmaya sebep olma etkileri ise çok daha azdır. Ancak birkaç santimetre kalınlığındaki kurşun tuğlalarla ve sadece belli bir kısmı durdurulabilir. Madde içerisinden geçerken üstel bir fonksiyon şeklinde bir şiddet azalmasına uğrarlar. Yüksüz olduklarından elektrik ve manyetik alanda sapma göstermezler (**Mısır, 2001**).



3.1.1.5.Nötronlar

Nötronlar yüksüz parçacıklardır. Bu özelliklerinden dolayı herhangi bir madde içerisine kolaylıkla nüfuz edebilirler. Doğrudan bir iyonlaşmaya sebep olmazlar. Ancak atomlarla etkileşimleri, iyonlaşmaya neden olan alfa, beta, gama veya X ışınlarının ortaya çıkmasına neden olabilir. Nötronlar sadece kalın beton, su veya parafin kütleleriyle durdurulabilirler (**Mısır, 2001**).

3.1.2.İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon

İnfrared (IR) ve ultraviyole (UV) olmak üzere iki tipi vardır. Farklı mekanizmalarla etki gösterirler. IR oluşturduğu ısı ile tahribat gücüne sahiptir. UV ise karşılaştığı hücrelerde çeşitli reaksiyonları başlatarak ölüme neden olur (**Gopal, 1978**).

3.2.Radyasyonla İlgili Kullanılan Birimler

Curie: Bir gram Radiumun bir saniyede yapmış olduğu ışıma sayısıdır ve 3.7×10^{10} parç/sn (Becquerel) olarak verilir.

Becquerel: Bir saniyedeki bir ışımaya 1 Becquerel denir. Böylece 1 Bq=1parç/sn ifadesi yazılabilir.

Rad: 1 gramlık maddeye 100 erg'lik enerji aktaran radyasyon miktarıdır.

Rem: 1 gramlık canlı dokuya 1 Rad'lık radyasyon bırakan radyasyon miktarıdır.

Röntgen: Normal hava şartlarında (0° C ve 760 mm Hg basıncı) havanın 1kg'ında 2.58×10^{-4} Coulomb'luk elektrik yükü değerinde (+) ve (-) iyonlar oluşturan X veya gama radyasyonu miktarıdır.

Gray: Işınlanan maddenin 1 kg'ında 1 Joule'lük enerji soğurulması meydana getiren radyasyon miktarıdır. Gy şeklinde gösterilir.

Sievert: 1 Gy'lık X ve gama ışını ile aynı biyolojik etkiyi meydana getiren herhangi bir radyasyon miktarıdır. Sv olarak gösterilir.

Çizelge 3.1.Radyasyon birimleri ve dönüşümleri

BİRİMİ		
ESKİ	YENİ	DÖNÜŞÜM
Ci (Curie)	Bq (Becquerel)	1 Ci=3.7x10 ¹⁰ Bq 1 Ci=37 GBq Işınlama
R (Röntgen)	C/kg (Coulomb/kilogram)	1 C/kg=3876 R 1 R=2.58x10 ⁻⁴ C/kg
rad (Radiation absorbed dose)	Gy (Gray)	1 Gy= 100 rad 1 rad= 0.01 Gy
rem (Röntgen equivalent man)	Sv (Sievert)	1 Sv=100 rem

3.3.Radyasyon Kaynakları

İnsanoğlu varoluşundan bu yana sürekli olarak radyasyonla iç içe yaşamak zorunda kalmıştır. Dünyanın oluşumuyla birlikte tabiatta yerini alan çok uzun ömürlü radyoaktif elementler yaşadığımız çevrede normal ve kaçınılmaz olarak kabul edilen doğal bir radyasyon düzeyi oluşturmuşlardır. Geçtiğimiz yüzyılda bu doğal düzey, nükleer bomba denemeleri ve bazı teknolojik ürünlerin kullanımı ile bir hayli artış göstermiştir. Maruz kalınan doğal radyasyon seviyesinin büyüklüğünü belirleyen birçok neden vardır. Yaşanılan yer, bu yerin toprak yapısı, barınılan binalarda kullanılan malzemeler, mevsimler, kutuplara olan uzaklık ve hava şartları bu nedenlerden bazılarıdır. Yağmur, kar, alçak basınç, yüksek basınç ve rüzgâr yönü gibi etkenler de doğal radyasyon seviyesinin büyüklüğünü belirler. Radyasyon kaynaklarını, doğal ve yapay olmak üzere, iki sınıfa ayırabiliriz (**Gençay, 1994**).

Doğal Radyasyon, insanların katkısı olmaksızın oluşan radyasyonlardır. Dış ve iç kaynaklı olabilirler. Dış kaynaklı olanlar kozmik radyasyon ve yeryüzündeki kayalar ve toprakların yapısında bulunan radyoaktif elementlerin yaydığı radyasyonlardır. İç kaynaklı olan ise canlıların vücudunda doğal olarak bulunan potasyum-40, karbon-14, radyum-226 gibi radyoaktif izotopların yaydığı radyasyondur. Bütün canlıların etkisi altında olduğu bu radyasyona çevre radyasyonu (background radyasyonu) adı verilmektedir.

Nerede yaşadığımıza, toprağın bileşimine, içinde yaşadığımız binaların yapı malzemelerine, mevsimlere, yüksekliklere ve bir dereceye kadar da hava koşullarına bağlı olarak bu radyasyon seviyeleri değişebilmektedir. Yapay Radyasyon, insan aktiviteleri sonucu çevreye ilave olan radyoaktif maddeler nedeniyle oluşur. Son yüzyılda silah testleri ve nükleer güç tesisleri gibi aktivitelerle doğal radyasyon düzeylerinde artışlar olmuştur. Radyasyonun barışçıl amaçlı kullanımı ise bugün hayatımızın hemen her alanında işimizi kolaylaştırmaktadır. Doğal kaynaklı çevre radyasyonu herkesi etkilediği halde, yapay radyasyonlar belli zamanlarda ve ilgili kişileri etkiler (meslekleri gereği veya teşhis ve tedavi amaçlı, vb). Yapay radyasyonlar bugün birçok alanda kullanılmaktadır (**Gençay, 1994**).

3.3.1.Doğal Radyasyon Kaynakları

Doğal radyasyonun bir kısmını uzaydan gelen kozmik ışınlar oluşturur. Bu ışınların büyük bir kısmı dünya atmosferinden geçmeye çalışırken tutulurlar. Sadece küçük bir miktarı yerküreye ulaşır. Bir dağın tepesinde veya havada yol alan bir uçakta bulunan bir kişi, deniz seviyesinde bulunan bir kişiden çok daha fazla kozmik ışına maruz kalır. Bu yüzden bir pilot, uçuş süresi boyunca, deniz seviyesinde çalışan bir kişinin maruz kaldığı doğal radyasyon düzeyinden yaklaşık 20 kat daha fazla bir radyasyon dozuna maruz kalır. Günlük yaşantımızda, kozmik ışınlar nedeniyle maruz kaldığımız radyasyon dozunun dünya ortalaması 0.39 mSv / yıl'dır.

Fosil yakıtlar doğal ve uzun ömürlü radyoaktif elementler içerirler. Bu tür elementler yakıt içinde iken bir radyasyon tehlikesi yaratmazlar. Ancak fosil yakıtlar yakıldıklarında bu elementler atmosfere yayılır ve daha sonra toprağa dönerek doğal radyasyon düzeyinde az da olsa bir artışa neden olur. Doğada mevcut kısa ömürlü radyoaktif elementlerin yaydığı gama ışınlarının da katkısıyla topraktan maruz kaldığımız radyasyon dozunun dünya ortalaması 0.46 mSv/yıl dır. Vücudumuzda bulunan radyoaktif elementlerden (özellikle Potasyum-40 radyoaktif elementinden) dolayı da belli bir radyasyon dozuna maruz kalırız. Bir yıl boyunca bu şekilde maruz kaldığımız iç radyasyon dozunun dünya ortalaması 0.23 mSv kadardır. Yiyecek, içecek ve teneffüs ettiğimiz havadan maruz kaldığımız dozun dünya ortalaması yaklaşık 0.25 mSv/yıl'dır. Özellikle kabuklu yiyecekler daha fazla radyoaktif madde içerirler ve bu ürünleri fazla miktarda tüketen insanlar bu ortalamanın üzerinde bir radyasyon dozu alırlar. Doğal radyasyon düzeyini arttıran en önemli sebeplerden biri, yer kabuğunda yaygın bir şekilde bulunan radyoaktif radyum elementinin (^{226}Ra) bozunması sırasında salınan "radon gazı"dır. Bu bozunma sırasında oluşan diğer radyoaktif maddeler toprak içerisinde kalırken maalesef radon toprak yüzeyine doğru yükselir. Eğer bu gaz, yayılmalar sonucu seyrelirse herhangi bir sorun oluşturmaz. Ancak, radon gazının yayıldığı yüzey üzerinde bulunan evlerde iyi bir havalandırma sisteminin olması gerekir. Böyle bir havalandırma yoksa radon gazı evin içinde dışarıdakinden yüz kat hatta bin kat daha fazla olacaktır. Bu gaz teneffüs edildiği takdirde akciğerlere geçici olarak yerleşip tüm dokuların radyasyona maruz kalmasına neden olabilir (**Şeker ve diğerleri, 1997**).

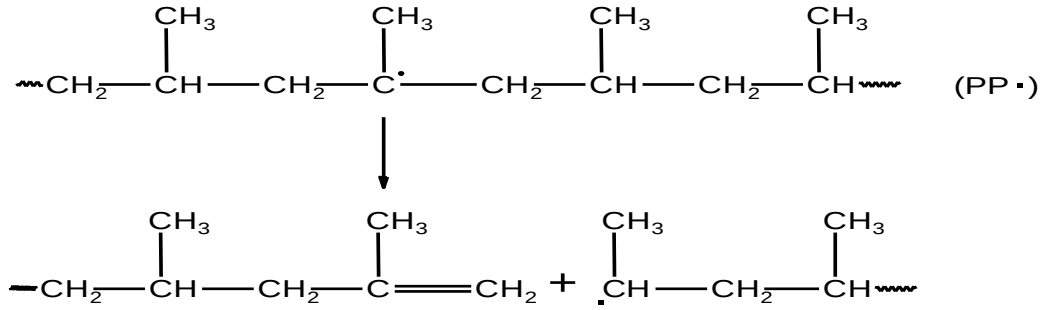
3.3.2.Yapay Radyasyon Kaynakları

Gelişmiş endüstriyel ekonomilerin ve yüksek yaşam standartlarının, doğada mevcut olmayan bazı radyasyon kaynakları kullanılmadan süreklilik gösterebileceğini düşünmek şimdilik pek mümkün gözükmemektedir. İşte bu yüzden insanoğlu, teknolojik gelişiminin gereği olarak, bazı radyasyon kaynaklarını yapay yollarla üretme ihtiyacı duymuştur. Bu kaynaklar, birçok işin daha iyi, daha kolay, daha çabuk, daha ucuz ve daha basit yapılmasına olanak sağlar. Bazı durumlarda ise alternatifleri yok gibidir. Yapay radyasyon kaynakları da tıpkı doğal radyasyon kaynakları gibi belli miktarlarda radyasyon dozuna maruz kalınmasına neden olurlar. Ancak bu doz miktarı, talebe bağlı olarak artsa da, doğal kaynaklardan alınan doza göre çok daha düşüktür. Doğal radyasyon kaynaklarının aksine tamamen kontrol altında olmaları da maruz kalınacak doz miktarı açısından önemli bir özelliktir. Tıbbi, zirai ve endüstriyel amaçla kullanılan X ışınları ve yapay radyoaktif maddeler, nükleer bomba denemeleri sonucu meydana gelen nükleer serpintiler, çok az da olsa nükleer güç üretiminden salınan radyoaktif maddeler ile bazı tüketici ürünlerinde kullanılan radyoaktif maddeler bilinen başlıca yapay radyasyon kaynaklarıdır (**Göksel, 1973; Keskin, 2004**).

4. RADYASYONLA POLİPROPİLENİN KONTROLLÜ BOZUNMASI (DEGRADASYON)

Kimyasal, fiziksel veya biyolojik yöntemlerle polimer zincir yapısının değiştirilmesini içeren ve genellikle moleküler ağırlığın azalmasına yol açan süreçlere, polimer bozunması veya polimer degradasyonu denir. Degradasyon, zincir uzunluğunun azalmasına yol açmasının yanı sıra bazı fonksiyonel grupların karakterlerinin değişmesi şeklinde de görülebilir (**Çiftçioğlu, 2006**). Zincir bölünmesi bir makro radikalın yanındaki C-C bağının daha küçük iki parçaya bölünme eğilimi göstermesiyle olur. Bu durum polipropilende tipiktir çünkü polipropilen molekülünde oluşan tersiyer radikal, polietilendeki sekonder radikalden daha az reaktiftir (**Sirin, 2008**). Uzun zincirli polimerlerde, ana zincirlerindeki reaksiyonlarla veya asılı gruplarda çapraz bağlı yeni fonksiyonların oluşumu görülür. Bozulan polimerin karakterine göre, C=C bağlarında doymamışlıklar, farklı oksijen grupları oluşumu, ana zincirin bozulmasından dolayı moleküler ağırlıkta değişiklikler, düşük moleküler ağırlıklı türlerin artması, çevrim, dallanma ve çapraz bağlanma görülür. Polimerlerin işlenmesinde radyasyon kullanımı polimerin molekül yapısını değiştiren geleneksel kimyasal metotlara alternatif olarak önerildiğinden git gide ilgi çekmektedir (**Spadaro et al, 2000**). Polimerlerin radyasyonla işlenmesinde katalizörler ya da katkı maddeleri reaksiyonun başlatılması için gereklidir (**Gueven, 2003**). Polimerin yapısına etki eden iyonlaştırıcı radyasyonlar düşük dozlarda olsa bile çeşitli fiziksel ve kimyasal değişikliklere sebep olurlar (**Albano et al, 2005**). Polimerlerin iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşimi sonucu, yüksek enerjili ışınları absorblayan moleküllerde önce bir takım uyarılmalar ve iyonlaşmalar sebebiyle kararsız ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler daha sonra bir dizi tepkimeye girerek kararlı radyoliz ürünlerine dönüşür. Bu süreç sonunda polimerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde bir takım değişiklikler meydana gelir. Bu değişikliklerin niteliği ve niceliği; polimerin kimyasal ve fiziksel yapısına, kullanılan iyonlaştırıcı ışının türüne, ışınlama ortamına ve sıcaklığına bağlı olarak değişiklikler gösterir. Genel olarak, iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılan polimerlerde kontrollü bozulma ve çapraz bağlanma aynı anda meydana gelebilir. Polimerlerin çapraz bağlanması ya da kontrollü bozulması tamamen polimerin karakteristik özelliklerine bağlıdır. Degradasyon yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin kimyasında çok önemli bir reaksiyondur. Polimer bileşiklerin yapısını belirlemek ve doğal polimerlerden düşük değerli molekül ağırlıklı maddeler elde etmek için kullanılır. Bazen de degradasyon polimerlerin üretimini kolaylaştırıp polimerlerin molekül ağırlığını azaltmak için kullanılır. Serbest radikaller oluşturmak için polimer makro moleküllerin bölme modifiye polimerler sentezlenmesi için kullanılır. Aynı zamanda, polimerlerin parçalanması sık sık polimerlerin kimyasal dönüşümü, imalat ve kullanım sırasında ortaya çıkan istenmeyen bir yan reaksiyondur (**Hegazy et al, 2009**).

Polimerin malzeme olarak kullanımı açısından ise degradasyon; mekanik, optik veya elektrik özelliklerde, çatlama, erozyon, renk bozukluğu, faz ayrımı veya tabakalanma şeklinde değişikliklere yol açabilir. Ticari plastiklerin birçoğu zincir polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile üretilir. Bu reaksiyonlar polimer moleküllerinin belirli moleküler ağırlık, dallanma derecesi ve kompozisyonlarda üretilmesi için kontrol edilir. Isı, ışık, su, hava, radyasyon ve mekanik yük polimerlerde degradasyona yol açabilir. Bu reaksiyonlar polimerin optik ve fiziksel özelliklerini değiştirebilir. Çalışmamızda polipropilenin radyasyona maruz kalması sonucunda yapısında degradasyon meydana geldiği görülmüştür. Bu işlem (^{60}Co) ışın kaynağı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Polipropilenin degradasyon mekanizması

4.1. Kobalt-60 (^{60}Co) Kaynağı İle Gama Işınlaması Uygulamaları

Endüstriyel ışınlama işlemi gama ısınları, hızlandırılmış elektron demetleri ve X-ışınları kullanılmak suretiyle sterilizasyon, gıda ışınlaması ve polimerlerinde yapı değişikliği gerçekleştirilen ileri teknoloji bir işlemdir. Işınlama teknolojisi sağlık, gıda ve plastik sanayinde 30-40 yıldan beri uygulanmakta olup, günümüzde 50 değişik ülkede 200 kadar gama ışınlama tesisi bulunmaktadır.

4.1.1. Gıda Işınlama Teknolojisi

Gıda sektöründe hasatı yapılmış ürünlerin korunması ve gıda maddeleri üzerinde gıda kaynaklı hastalıkların kontrolü için etkin bir yöntem olan gama ışınlama teknikleri, hızla artan dünya nüfusunun sağlıklı beslenmesi için önemli katkılar yapmaktadır. Radyasyonla gıda ışınlaması teknikleri sayesinde gıda zehirlenmelerine neden olan hastalık yapıcı mikroorganizmaların zararsız hale getirilmesi, gıdalarda bozulmaya ve çürümeye neden olan mikroorganizmaların öldürülmesi, sebzelerde filizlenmenin önlenmesi, meyvelerde olgunlaşmanın geciktirilmesi, tahıl ürünleri, baklagiller ve baharatlar ile sebzelerde böceklenmenin önlenmesi sağlanmaktadır. Gama ışınlama işlemi esnasında gama ışınları aracılığıyla ışınlanan gıda ürünleri üzerinde

gıdalara bulaşık bakteri, küf, maya gibi mikroorganizmalar yok edilmekte, parazit ve böcekler ile bunların yumurta ve larvaları zararsız hale getirilmek suretiyle gıdanın kalitesi korunmakta ve gıdaların raf ömrü uzatılmaktadır. Baharat ışınlama enfeksiyonların yok edilmesi, raf ömrünün iyileştirilmesi, gıda kaynaklı patojenlerin yok edilmesi gibi yararlı etkileri elde etmek amacıyla yapılan bir işlemdir. Gama ışınlaması baharatların kalitesinin uzun süre devam ettirebilmesi için şu an etkili bir uluslararası metot olarak kabul edilir (**Horvathova et al, 2007**). Patates, soğan, kökler ve yumrular; Depolama sırasında filizlenme, çimlenme ve tomurcuklanmanın önlenmesi amacıyla 0,2 kGy'lık gama ışınlama dozları ile ışınlanmaktadır. Taze meyve ve sebzeler, hububat, öğütülmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller, kurutulmuş sebzeler, kurutulmuş meyveler, taze ve dondurulmuş çiğ balıklar, kabuklu deniz ürünleri, beyaz ve kırmızı et ürünleri, kuru sebzeler, baharatlar, kuru otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar; Olgunlaşmayı geciktirme, böceklenmeyi önleme, raf ömürlerini uzatma, karantina kontrolü, mikroorganizmaları azaltma, bazı patojenik organizmaları yok etme, parazitler enfeksiyonları kontrol altına alma ve küf kontrolü amaçları için 1 ila 10 kGy arasında değişen radyasyon dozlarına maruz bırakılmaktadır. Radyasyonla ışınlama teknikleri, gıda ürünlerinde kaçınılmaz şekilde bulunan mikroplar bağlamında mikroorganizma güvenliği temini perspektifleri açısından stratejik boyutta çok önemli olan mikroplardan arıtma, mikropsuzlaştırma ve dezenfeksiyon yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization-FAO), Dünya Sağlık Teşkilatı (World Health Organization-WHO) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (International Atomic Energy Agency-IAEA) ışınlanmış gıdaların güvenilirliği içeriğinde tüm kaynaklarını harekete geçirmiş durumdadır. Bu kapsamda 1963'de FAO ve WHO tarafından küresel gıda standartlarını ileri düzeye getirmek için kurulan Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu (Codex Alimentarius Commission-CAC), 1993 yılında bir Uluslararası Işınlanmış Gıda Standardı yürürlüğe koymuştur. Söz konusu standartta 10 kGy'e kadar dozlarla ışınlanan gıda ürünleri içinde sağlığa zararlı bir değişiklik oluşmadığı ve gıda güvenilirliği sağlandığı kesin ifadeler ile belirtilmektedir.

4.1.2.Sterilizasyon

Hastanelerde oluşan ve bulaşıcı enfeksiyonların önlenmesi halk sağlığı açısından oldukça önemlidir. AIDS ve Hepatit gibi ölümcül hastalıklar yaygın olarak bu şekilde bulaşmaktadır. Bu tip bulaşmaların önlenmesi için tek kullanımlık hastane malzemelerinin kullanımı gerekli hale gelmiştir. Tıbbi aletlerin kullanımında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri steriliteyi sağlamaktır. Günümüzde gama radyasyonla sterilize edilen ürünlerin basında tek kullanımlık tıbbi malzeme ve cihazlar ile sağlık bakım ürünleri gelmektedir. Tek kullanımlık tıbbi ürünlerin çoğu plastik malzemelerden yapılmış olduğundan 110-120 °C' de erimekte veya şekilleri bozulmaktadır. Radyasyonla sterilizasyon soğuk bir yöntem olduğundan, tek kullanımlık tıbbi malzeme ve cihazlar ile sağlık bakım ürünlerinin sterilizasyonunda kullanılmaktadır. Gama

radasyonla sterilizasyon işleminde, tek kullanımlık tıbbi ürünler ve sağlık bakım ürünleri için gerekli sterilite düzeyi çoğu kez 20 kGy'lık radyasyon dozunda sağlanmıştır.

4.1.3.İlaç ve Kozmetik Sanayi Dalında

Gelişmiş ülkelerde özellikle Fransa' da çok büyük hacimlerde kozmetik hammaddeleri ışınlanarak dekontamine edilmektedir. Kozmetik amaçla kullanılan ve çevreden toplanan bitkilerin kontaminasyon düzeyleri oldukça yüksektir ve ancak ışınlama yolu ile kabul edilebilir düzeylere çekilebilmektedir. Yapılan araştırmalar sonunda söz konusu ürünler için dekontaminasyon amaçlı ışınlama dozu 5-10 kGy arasında değişmektedir (Naki, 2003).

Talk pudrası, nişasta, şeker, antibiyotikler, vitaminler gibi hammadde ve mamüllerin biyolojik arıtılması, ambalaj maddeleri sterilizasyonu, laboratuvar malzemesi sterilizasyonu, bebek müstahzaratının biyolojik arınması veya sterilizasyonu, şampuanda bakteri seviyesi azaltılması, kozmetik mamüllerde kalite seviyesi ayarlanması, hijyenik tampon hijyenik seviye kontrolü gama radyasyonla dekontamine edilmektedir.

4.1.4.Gıda ve Ambalaj Sanayi Dalında

Ambalaj malzemesi sterilizasyonu, sütü mamüller, meyve suları ve meşrubat aseptik kaplarının sterilizasyonu, kurutulmuş sebze, çay ve baharatta biyolojik kalite kontrolü, fındıkta böcek küf ve mantar kontrolü, fındık ezmesi, fındık unu, ufalanmış fındık gibi mamüllerde mikrobiyolojik arıtma, donmuş balık, tavuk v.b. mamüllerde salmonella ve diğer bakterilerin kontrolü, hayvan gıdasında mikrobiyolojik arıtma, şarap mantarı sterilizasyonu gibi işlemler gama ışınlama tesisinde yapılmaktadır (Taner, 2008).

4.1.5. Diğer Sanayi Dallarında

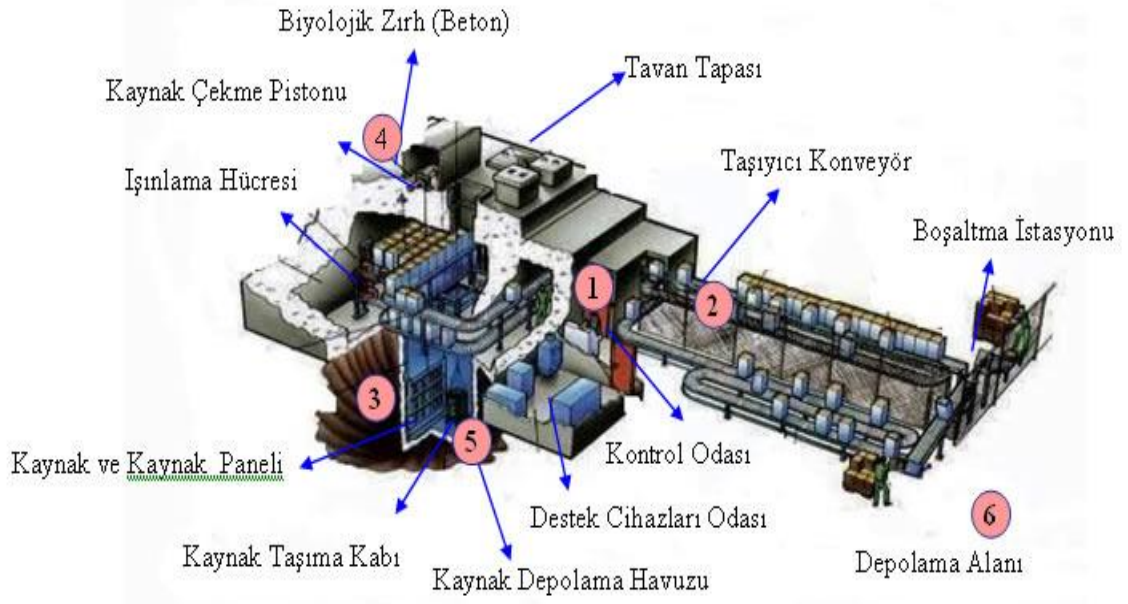
Cam mamüllerin dekoratif renklendirilmesi, az değerli mücevher taşlarının renklendirilmesi, yarı iletkenlerin işlenmesi, yün ve yünlü mamüllerde böcek ve küf kontrolü, tütünde küf kontrolü, plastiklerin güçlendirilmesi, kauçuğun vulkanizasyonu, bitki tohumlarının böcek kontrolü ve geliştirilmesi, bahçe toprağının yabancı otlardan arındırılması için gama ışınlaması hizmetleri verilmektedir.

4.1.6.Gama Işınlama Tesisleri ve Işınlama İşlemi

Gama ışınlama tesisleri genelde tıbbi malzemelerin sterilizasyonu ve gıda maddelerinin ışınlaması amaçlarına uygun şekilde tasarımları yapılmaktadır. Ekonomik yönden fizibilitesi müsait malzemeler arasında tek kullanımlık atılabilir tıbbi ürünlerin radyasyonla sterilizasyonu öne çıkmaktadır. Endüstriyel radyasyon sterilizasyonu yönteminde iyi imalat uygulaması (Good Manufacturing Practice-GMP) ve iyi radyasyon uygulaması (Good Radiation Practice-GRP)

birincil önceliklidir. Gama Işınlama Tesisleri türleri nükleer güvenlik ve nükleer emniyet perspektifleri kapsamında GRP ve GMP koşulları gözetilerek dizaynları yapılmaktadır. Dünyada 100 kCi ^{60}Co ışınlama tesislerinden 10 MCi ^{60}Co gama ışınlama tesislerine kadar sistemler faaliyet göstermektedir. Radyolojik güvenlik felsefesi içeriğinde çevre ve çalışanların radyasyondan korunması için gama ışınlama odası duvarları tesislerin ^{60}Co aktivitesine uygun olarak 175 cm ila 250 cm arasında değişen kalınlıklarda normal betonla zırhlanmaktadır. Gama ışınlama tesisi türleri kaynak çubukları ve ürün taşıyıcı kap veya kutular büyüklüklerine göre ikiye ayrılmaktadır. Ürün taşıma kaplarının büyüklüğü kaynak boyutlarından büyük ise ürün-büyük gama ışınlama tesisleri veya kutu tipi gama ışınlama tesisi, kaynakların boyutu ürün taşıyıcı sistem boyutundan büyük ise kaynak-büyük gama ışınlama tesisleri ya da yığın tipi gama ışınlama tesisi olarak adlandırılmaktadır. Kutu ve yığın tipi gama ışınlama tesisleri ışınlanan ürünler her yönden eşit radyasyon dozları alacak şekilde tasarımları yapılmış sistemlerle teçhiz edilmiştir. Gama ışınlama tesislerinde bulunan ^{60}Co kaynakları çubuklar içine doldurulmuş çok sayıda ^{60}Co kaleminden oluşmaktadır. ^{60}Co kalemleri radyoaktif madde sızdırmaz biçimde iki kat paslanmaz çelik ile kaplanmıştır. ^{60}Co ışınlama kaynaklarının depolanması 6 metre ila 10 metre arasında derinliklere sahip yaklaşık herbiri 50 ton deiyonize su bulunan havuzlar içinde yapılmaktadır. ^{60}Co radyoizotopları içeren radyoaktif kalemler nükleer reaktörler içerisinde defalarca ışınlanıp daha sonra yine ışınlama tesislerinde uzunca süre kullanılmaktadır. Havuzlarda kullanılan deiyonize su sayesinde suyun iletkenliği düşürülmekte böylece söz konusu kalemler üzerinde muhtemel metal eskimesi, metal yorgunluğu, metal yorulması, metal kirliliği, metal korozyonu yani metal aşınması, metal yenimi, metal oksitlenmesi gibi fiziksel ve kimyasal istenmeyen olayların önlenmesi sağlanmaktadır. Bu nedenle söz konusu ^{60}Co radyoaktif kalemlerde düzenli aralıklarla kalite temini ve kalite kontrolü çalışmaları yapılmaktadır. Bunun için herbir ^{60}Co kalemi kesinlikle kaybolmayacak şekilde numaralandırılmış ve sertifikalanmak suretiyle lisanslandırılmıştır. Ayrıca, havuz suyu radyoaktif kontaminasyon ve radyasyon kirliliği yönünden sürekli olarak denetlenmektedir. Gama ışınlama tesisi ^{60}Co kaynak kapasitesi 300 kCi'yi aştığında havuzdaki deiyonize suyun soğutulması gerekmektedir. Gama ışınlama tesislerinde ürün ışınlaması sırasında ^{60}Co kaynak çubukları su yüzeyine çıkarılmaktadır. Işınlama bittikten sonra ^{60}Co radyoaktif kaynak çubukları yine havuz içine gönderilmektedir. Havuzdaki su ^{60}Co gama ışınları için bir zırh görevi yapmaktadır. Yaklaşık 4.5 metre su 2 metre normal beton eşdeğerinde olup, gama radyasyonları karşısında iyi zırhlama sağlamaktadır. Bu sayede ^{60}Co radyasyon kaynakları havuz içinde olduğu sırada gama ışınlama odası içerisinde tabii radyasyon düzeyi ya da doğal radyasyon seviyesi ölçülmektedir. Radyolojik güvenlik, nükleer güvenlik ve nükleer emniyet stratejileri yönünden ancak radyoaktif kaynak çubukları havuz içerisinde bulunduğu zamanlarda gama ışınlama odasına girip çıkmak mümkün olmaktadır. Radyoaktif kaynakların havuzun dışında bulunduğu ve ürünlerin ışınladığı sürelerde gama ışınlama odasına girmek olanaksızdır. Bunun için gama

ışınlama tesislerinde radyasyon güvenliği kapsamında tüm modern nükleer emniyet ve nükleer güvenlik önlemleri alınmıştır. ^{60}Co radyoizotopu kalemlerinden ibaret olan radyoaktif kaynak çubuklarının üretildikleri nükleer reaktörlerden gama ışınlama tesislerine ve ışınlama tesislerinden tekrar nükleer santrallere taşınmaları ağırlıkları 5 ton ila 7 ton arasında değişen kurşun zırhlı radyoaktif madde taşıma kapları içinde yapılmaktadır. Kurşun kaplı taşıyıcı kaplarının ağırlıkları taşınan ^{60}Co kaynak çubuklarının toplam aktiviteleri, kurşun zırh yüzeyinde ve 1 metre mesafede ölçülen doz hızlarına göre değişmektedir. Gama ışınlama tesisine ^{60}Co kaynakları yüklenmesi için kurşun zırhlı taşıyıcı kap vinç yardımı ile havuz dibine indirilmektedir. Bundan sonra ^{60}Co kaynakları yüklenmesi ve boşaltılması için havuz içinde uzaktan kumandalı maşalar kullanılmaktadır. Radyoaktif ^{60}Co çubuklar; ışınlama tesislerinin kapasite kullanımlarına göre dizayn edilmiş radyoaktif kaynak rafları içerisine maşalar yardımı ile deiyonize su içinde montajı yapılmaktadır. Gama ışınlama tesislerinin tüm radyolojik güvenlik ve nükleer emniyet parametreleri ile ilgili bilgiler bilgisayar yardımı ile tesis kontrol odasından izlenmektedir. Sistem yazılımı sayesinde hatalar ve tesis arızaları sürekli olarak bilgisayardan liste alınarak takip edilmektedir. Genel olarak ışınlama tesisini oluşturan ana üniteler; zırhlı ışınlama odası, personel giriş labirenti, malzeme giriş labirenti, tesis ve ışınlama kontrol odası, su arıtma ve deiyonize su üretme odası, elektrik dağıtım odası, radyoaktif kaynakların hareket mekanizmaları ve havalandırma odası, hava kompresörü odasından ibarettir. Yukarıda belirtilen ana üniteler çoğunlukla zırhlanmış ışınlama odasına bitişik konumdadır. Sadece radyasyon kaynakları hareket mekanizması sistemi ve havalandırma bölümü gama ışınlama odasının üzerindedir. Türkiye’de biri devlete diğeri özel sektöre ait iki adet ^{60}Co Gama Işınlama Tesisi faaliyet göstermektedir. Ankara’da Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) tarafından Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (SANAEM)’de 140 kCi ^{60}Co aktiviteli Gama Işınlama Tesisi işletilmektedir. SANAEM Gama Işınlama Tesisi Mayıs-1993’den beri hizmet vermektedir. Mayıs-2010’da 200 kCi ^{60}Co kaynağı ilavesi sayesinde gama ışınlama kapasitesi 2.5 kat artırılması planlanmıştır. 140 kCi (kilocurie) ^{60}Co kaynağı aktivitesi açık ifade ile 140000 Curie’dir. Tesiste 2009 yılında gıda ışınlaması kapsamında patojenik mikroorganizmaların azaltılması amacı ile karabiber, pul biber, acı toz biber, nane, kekik, kimyon, yeni bahar ve çeşitli baharat karışımları olmak üzere toplam 1700 metreküp gıda maddesi ışınlanmıştır. Radyasyonla sterilizasyon içeriğinde 2009’da tek kullanımlık atılabilir tıbbi malzemelerin sterilizasyonu bağlamında katkı, ameliyat örtüsü, sargı bezi, A/V setleri, swab, kan gazı enjektörü, ameliyat malzemesi, ortopedik malzeme, su soketi gibi 1470 metreküp tıbbi ürün ışınlanmıştır. Kutu tipi olan SANAEM gama ışınlama tesisi bir defalık ürün ışınlama kapasitesi 9.5 metreküp’tür. Özel sektör tarafından işletilen Gamma-Pak Sterilizasyon Sanayi ve Ticaret A.Ş.’ye ait şu anda 1MCi ^{60}Co radyoizotopu yüklü Gama Işınlama Tesisi Haziran-1994’de hizmete alınmıştır. 1MCi (milyoncurie) ^{60}Co radyasyon kaynağı aktivitesi açık ifade ile 1000000 Curie’dir (Taner, 2008).



- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1. Kontrol Odası | 4. Biyolojik Zırh |
| 2. Taşıyıcı Konveyör | 5. Kaynak Depolama Havuzu |
| 3. Kaynak ve Kaynak Paneli | 6. Depolama Alanı |

Şekil 4.2. Gama Radyasyonla Işınlama Tesisi

5.KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER

5.1.Kullanılan Kimyasallar

5.1.1. Polipropilen PP-MH418

Bu çalışmada, Petkim Petrokimya A. Ş. Aliağa fabrikalarında üretilen çuvallık tür PP-MH418 kullanıldı. PP-MH418 in yoğunluğu 0.905 g cm^{-3} , erime akış indeksi $4\text{--}6 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ (230°C 2160g),erime noktası 165°C , akmada gerilme dayanımı 350 kg/cm^2 , kopmada gerilme dayanımı 430 kg/cm^2 dır.

5.1.2. Polipropilen PP-EH102

Bu çalışmada, Petkim Petrokimya A. Ş. Aliağa fabrikalarında enjeksiyon kalıplamayla üretilen tür olan PP-EH102 kullanıldı. PP EH-102 nin yoğunluğu $0,905 \text{ g cm}^{-3}$ ve erime akış indeksi $11 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ (230°C ,2160g), erime noktası 165°C , akmada gerilme dayanımı 355 kg/cm^2 dır.

5.1.3. Polipropilen PP-EH251

Bu çalışmada, Petkim Petrokimya A. Ş. Aliağa fabrikalarında enjeksiyon kalıplamayla üretilen tür olan PP EH-251 kullanıldı. PP EH-251 in yoğunluğu $0,905 \text{ g cm}^{-3}$ erime akış indeksi $24 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ (230°C , 2160g),erime noktası 165°C , akmada gerilme dayanımı 350 kg/cm^2 dır.

5.2.Cihazlar

5.2.1. Erime Akış Hızı Cihazı

Polimer malzemenin belirlenen bir sıcaklıkta, belirli bir yükün ağırlığı altında 2.095 mm çapında bir aralığa sahip orifis içinden geçtiği andaki akışkanlığını ölçen bir cihazdır. Bu çalışmada Tester-Sangyo marka erime akış hızı cihazı kullanılmıştır.

5.2.2. Gerilme Dayanımı Cihazı

Polimer malzemenin elastik özelliklerini incelemek için kullanılan bir cihazdır. Uygun şekilde kalıplanmış numuneyi belli bir kuvvet altında uzatarak numunenin uzama miktarını, uzamaya ve kopmaya karşı dayanımını ölçer. Bu çalışmada Instron marka gerilme dayanımı cihazı kullanılmıştır.

5.2.3.Sıcak ve Soğuk Pres

Granül halindeki polimer malzemenin belli kalınlıkta plaka haline getirilmesi için sıcak pres kullanılmaktadır. Presin sıcaklığıyla plaka haline gelen malzeme kalınlığının şişerek değişmemesi için kalıplandıktan hemen sonra soğuk preste oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Bu çalışmada Petkim'deki Shinto Metal Industrie SFA-37 pres cihazları kullanılmıştır.

5.2.4 Kalıplama Aparatı

Preste hazırlanan numunelerden yapılacak deneye uygun şekilde numune kesmek için kalıplama aparatı kullanılmaktadır.

5.2.5.Sertlik Cihazı

Sabit stant üzerinde belli kuvvet ile plastik numuneye batırılan iğnenin derinliği ölçülerek plastiğin göreceli sertlik derecesinin tayini yapılır. Sert Plastikler için sertlik Shore D, yumuşak plastikler için Shore A 'ya göre ölçülür.

5.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Termal analizde yoğun olarak kullanılan cihazlardan biri olan diferansiyel taramalı kalorimetre, referans bir malzemeye karşı bir numunenin sıcaklığını artırmak için gerekli olan ısıyı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplar. Bu cihaz yardımıyla polimer malzemelerin faz değişim sıcaklıkları (Erime noktası, kristallenme noktası, camsı geçiş sıcaklığı, vb) ve faz değişim entalpileri hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada Perkin-Elmer marka diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılmıştır.

5.2.7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

TGA cihazı kontrollü bir atmosfer ortamında sıcaklıkla numunedeki ağırlık değişimlerini inceleyen bir cihazdır. Bu cihaz yardımıyla polimer malzemelerin degradasyon sıcaklıkları, malzeme içerisindeki nem oranı ya da malzemelerdeki inorganik ve organik bileşen miktarları tayin edilebilmektedir. Bu çalışmada Perkin Elmer Diamond marka TGA cihazı kullanılmıştır.

5.2.8. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)

Tarayıcı elektron mikroskobu bir numunenin yüzeyini elektron demetiyle tarayarak yüzey resmini görüntüleyen bir cihazdır. SEM kullanılarak bir yüzeyin görüntüsü 500.000 kata kadar büyütülebilir. Cihaz sayesinde malzemelerin yüzey yapıları detaylı olarak incelenebilir. Bu

çalışmada numunelerin SEM analizleri İzmir yüksek teknoloji enstitüsünde Philips XL-305 FEG marka SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.

5.3. Deneysel Yöntemler

5.3.1. Numunelerin Hazırlanması

Petkim'de üretilen polipropilen numuneleri 200×200×1mm boyutlarında hazırlandı. Hazırlanan bu numunelere ⁶⁰Co kaynağından 10, 30, 50, 70 ve 100 kGy dozlarında radyasyon uygulanmıştır. Numunelere saatte 0.632 kGy dozunda radyasyon uygulanmıştır (www.taek.gov.tr). Bu işlem Türkiye Atom Enerjisi kurumunda yapılmıştır. Işınlanacak ürünler tesiste 45x45x90 cm boyutlarındaki ışınlama kutularına (maksimum 50 kg) yüklenirler. Bu nedenle ürün ışınlama kutuları içine girecek şekilde olması zorunludur. Ürünlerle doldurulmuş ışınlama kutuları ray üzerinde hareket eden taşıyıcı araba ile radyasyon kaynağının bulunduğu ışınlama odasına alınırlar. Işınlama kutuları radyasyon kaynağı etrafında dolaştırılarak içindeki ürünlerin ışınlanması sağlanır.

Çalışmamızda kullanılan MH-418 numunesi A, EH-102 numunesi B, EH-251 numunesi ise C olarak kod verilmiştir.

Çizelge 5.2. Numunenin kodları ve uygulanan Radyasyon miktarı

RADYASYON DOZU (kGy)	PP-MH418	PP-EH102	PP-EH251
0	A1	B1	C1
10	A2	B2	C2
30	A3	B3	C3
50	A4	B4	C4
70	A5	B5	C5
100	A6	B6	C6

5.3.2. Erime Akış Hızı (EAH)

ASTM D1238 test metoduna uygun şekilde erime akış hızı deneyi yapılarak numunelerin 230°C sıcaklıkta 2.16 kg yük altındaki akışkanlıkları ölçüldü. 6 dakika boyunca ön ısıtma yapılan numunenin, ön ısıtma sonrasında destek çekilerek yük altında serbest halde akması sağlandı. Akan malzemeden belli zaman aralıklarında kesim alınarak 10 dakikada akan numune ağırlığı hesaplandı.

5.3.3. Gerilme Dayanımı

Pres cihazında hazırlanan plakalardan kalıplama aparatı yardımıyla ASTM D638'e uygun olarak gerilme dayanımı testi için numuneler kesildi. Kesilen bu numuneler gerilme dayanımı cihazına yerleştirildi ve 50 mm/dk uzama hızıyla çekme kuvvetine maruz bırakıldı. Test sonucunda numunelerin akmada gerilme dayanımı (MPa), kopmada gerilme dayanımı (MPa) ve kopmada uzama (%) değerleri ölçülmüş oldu.

5.3.4. Termal Analiz

Hazırlanan karışımların ASTM D3418'e uygun olarak DSC testleri yapıldı. Numunelerden küçük parçalar (5-10mg) kesilerek diferansiyel taramalı kalorimetre cihazına konuldu. Numunenin termal hafızasının silinmesi için numune 10°C/dk hızla 180°C'ye kadar ısıtıldı, 180°C'de 1 dakika bekletildikten sonra numune yine 10°C/dk hızla soğutuldu. Sonrasında aynı işlem tekrarlandı ve ikinci seferde alınan termogramlardaki piklerden erime ve kristallenme noktaları (°C), piklerin altındaki alanlardan ise erime ve kristallenme enerjileri (J/g) hesap edildi.

6. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. Numunelerin Mekanik Analizleri

Polipropilen MH-418, EH-102, EH-251 numunelerinin artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış indeksi, sertlik, akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı, kopmada uzama gibi mekanik analizlerine ait sonuçlar çizelge 6.1, 6.2, 6.3 'te verilmiştir.

Çizelge 6.1. MH-418 numunesinin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim

NUMUNE KODU	ERİME AKIŞ İNDEKSİ* (g/10min)	SERTLİK (SHORE D)	AKMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA UZAMA (%)
A1	5,6	66,0	396,0	430,0	670,0
A2	21,0	66,9	387,8	370,4	83,0
A3	60,0	67,5	362,3	339,5	19,1
A4	126,0	67,8	316,7	317,6	9,3
A5	224,0	67,9	296,5	290,0	5,6
A6	393,0	69,7	***	***	***

*** Numune kırılğan olduğu için kalıptan çıkarılamadı.

MH-418 numunesinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış hızı 5,6-393,0 g/min ve sertlik değerlerinde 66,0-69,7 şeklinde artış görülmüştür. Buna karşın akmada gerilme dayanımı 396,0-296,5 kg/cm², kopmada gerilme dayanımı 430,0-290,0 kg/cm² ve kopmada uzama 670,0-5,4 değerlerinde azalma görülmüştür.

Çizelge 6.2. EH-102 numunesinin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim

NUMUNE KODU	ERİME AKIŞ İNDEKSİ* (g/10min)	SERTLİK (SHORE D)	AKMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm^2) ± 2	KOPMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm^2) ± 2	KOPMADA UZAMA (%)
B1	11,0	66,2	360,0	420,0	540,0
B2	46,0	67,3	325,0	323,9	15,0
B3	148,0	67,5	290,0	326,5	9,3
B4	343,0	68,1	255,7	315,6	6,3
B5	393,0	68,7	223,8	280,7	3,4
B6	645,0	69,5	***	***	***

*** Numune kırılğan olduğu için kalıptan çıkarılamadı.

EH-102 numunesinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış hızı 11,0-645,0 g/min ve sertlik değerlerinde 66,2-69,5 şeklinde artış görülmüştür. Buna karşın akmada gerilme dayanımı 360,0-223,8 kg/cm^2 , kopmada gerilme dayanımı 420,0-280,7 kg/cm^2 ve kopmada uzama 540,0-3,4 değerlerinde azalma görülmüştür.

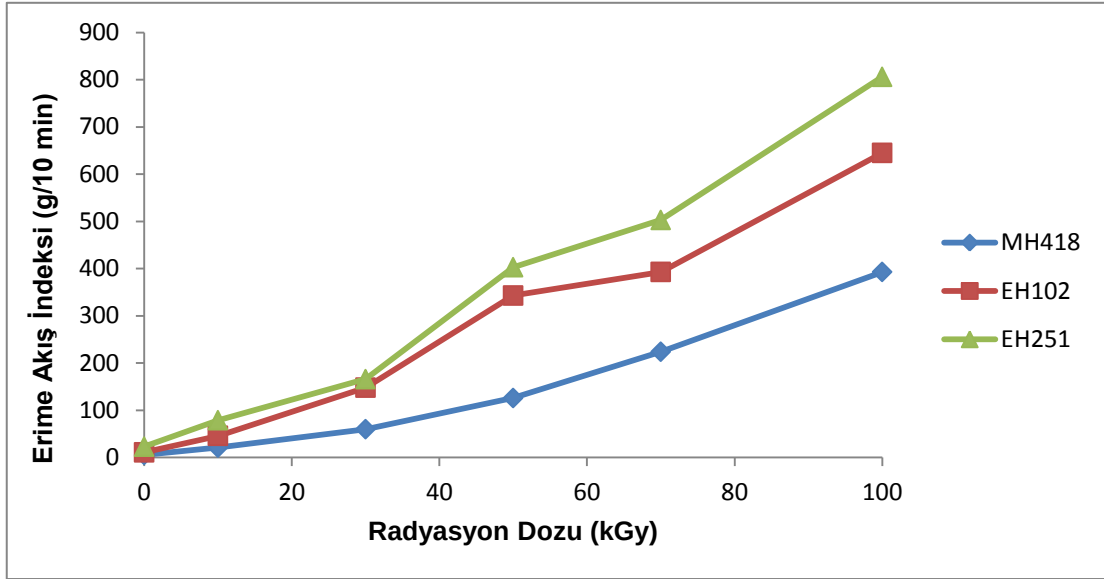
Çizelge 6.3. EH-251 numunesinin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim

NUMUNE KODU	ERİME AKIŞ İNDEKSİ* (g/10min)	SERTLİK (SHORE D)	AKMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA UZAMA (%)
C1	23,0	66,0	350,0	430,0	490,0
C2	79,0	67,4	310,0	306,6	30,6
C3	166,0	68,3	280,0	303,2	12,5
C4	403,0	68,4	250,0	290,0	9,0
C5	503,0	68,5	215,0	270,8	3,6
C6	806,0	68,7	***	***	***

*** Numune kırılğan olduğu için kalıptan çıkarılamadı.

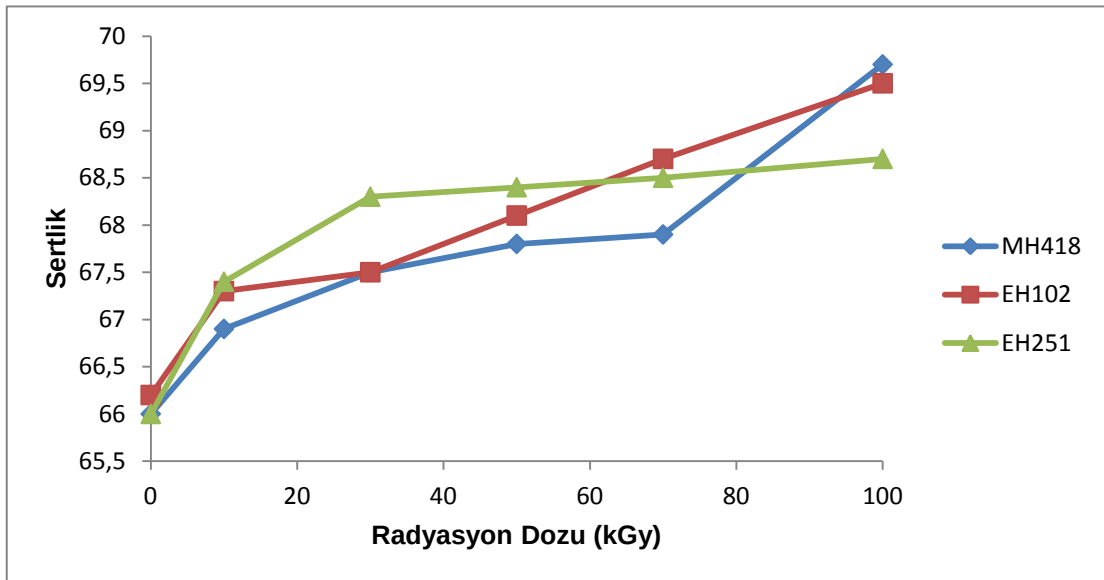
EH-251 numunesinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış hızı 23,0-806,0 g/min ve sertlik değerlerinde 66,0-68,7 şeklinde artış görülmüştür. Buna karşın akmada gerilme dayanımı 350,0-215,0 kg/cm², kopmada gerilme dayanımı 430,0-270,8 kg/cm² ve kopmada uzama 490,0-3,6 değerlerinde azalma görülmüştür.

Polipropilen numunelerinde artan radyasyon dozuna bağlı olarak erime akış hızlarının çok ciddi bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu durum şöyle açıklanabilir, artan radyasyon miktarı ile polipropilenin yapısının etkilendiği ve moleküler arası bağların degradasyona uğradığı sonucu çıkarılmıştır. Numunelerin mekanik analizleri incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde ciddi bir azalış görülmüştür. Özellikle radyasyon miktarı 100 kGy olan numuneler deformasyona uğradığı için ölçüm alınamamıştır.



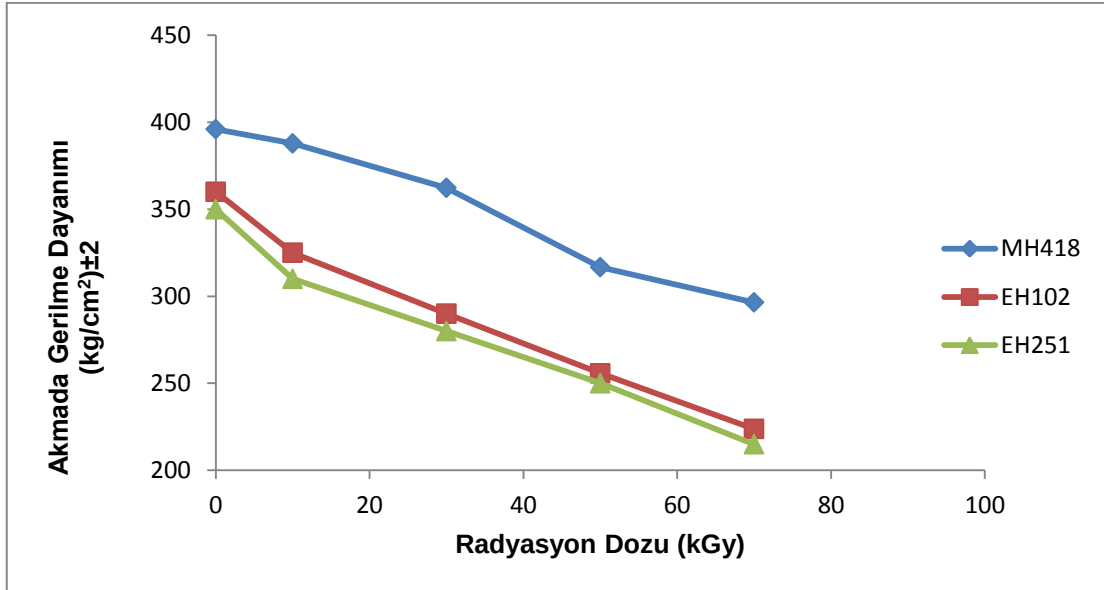
Şekil 6.1. Numunelerin ^{60}Co kaynağından radyasyona maruz kalmaları sonucu erime akış hızındaki değişim (230°C 2.16 kg)

Numunelerin erime akış hızları incelendiğinde her bir numune için artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış hızlarında çok ciddi bir artış görülmüştür.



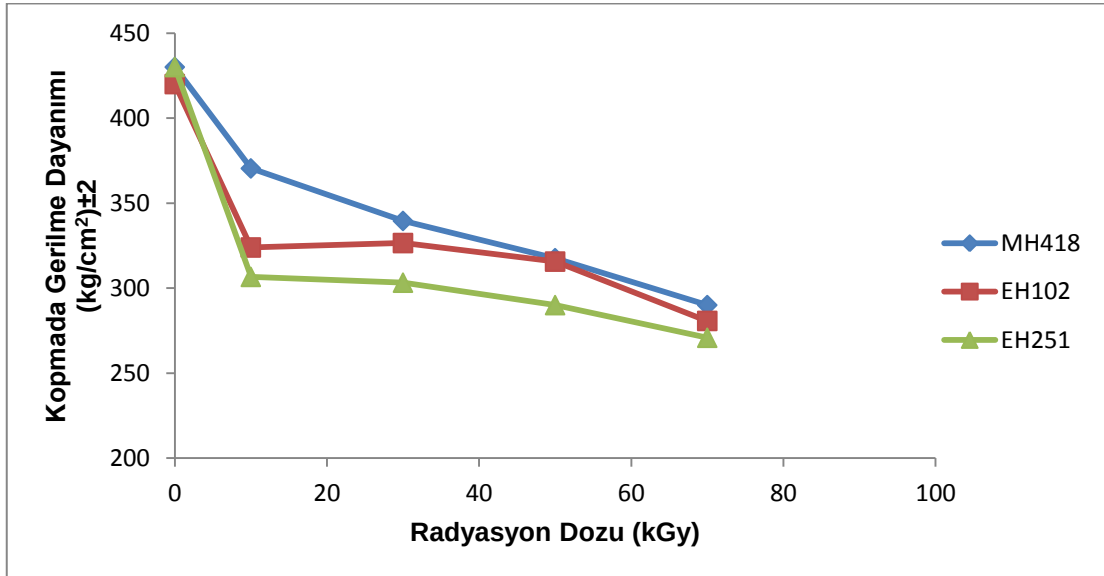
Şekil 6.2. Numunelerin ^{60}Co kaynağından radyasyona maruz kalmaları sonucu sertlik miktarındaki değişim (230°C 2.16 kg)

Numunelerin sertlik değerleri incelendiğinde her bir numune için artan radyasyon miktarına bağlı olarak sertliklerinde bir artış görülmüştür.



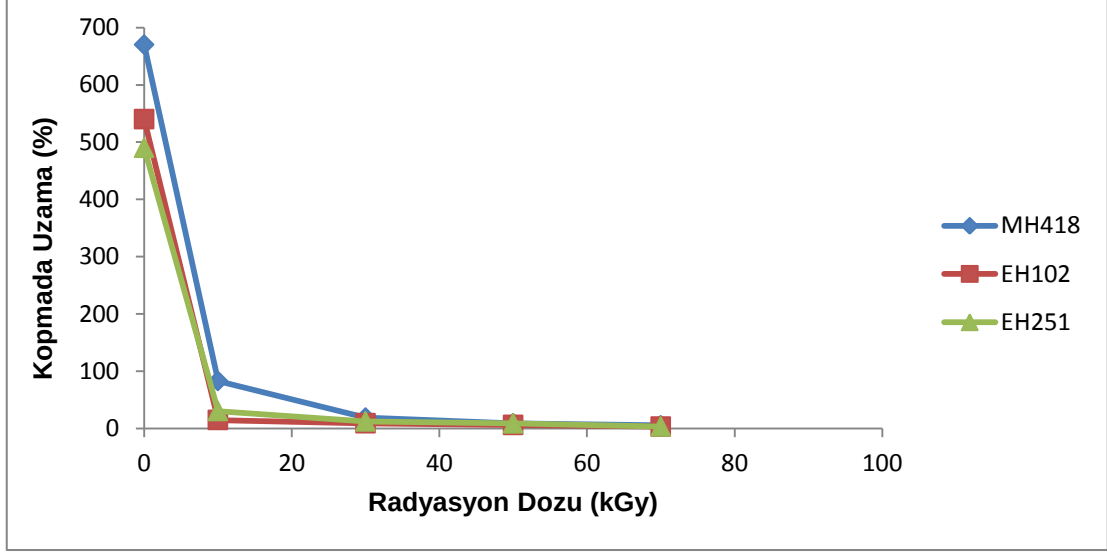
Şekil 6.3. Numunelerin ^{60}Co kaynağından radyasyona maruz kalmaları sonucu akma gerilme dayanımındaki değişim (230°C 2.16 kg)

Numunelerin akma gerilme dayanımı değerleri incelendiğinde her bir numune için artan radyasyon miktarına bağlı olarak akma gerilme dayanımlarında ciddi bir azalış görülmüştür.



Şekil 6.4. Numunelerin ^{60}Co kaynağından radyasyona maruz kalmaları sonucu kopma gerilme dayanımındaki değişim (230°C 2.16 kg)

Numunelerin kopmada gerilme dayanımı değerleri incelendiğinde her bir numune için artan radyasyon miktarına bağlı olarak kopmada gerilme dayanımlarında ciddi bir azalış görülmüştür.



Şekil 6.5. Numunelerin ^{60}Co kaynağından radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada uzama miktarındaki değişim (230°C 2.16 kg)

Numunelerin kopmada uzama değerleri incelendiğinde her bir numune için artan radyasyon miktarına bağlı olarak kopmada uzama değerlerine ciddi bir azalış görülmüştür.

6.2. Termal Analizler

6.2.1. Polipropilen numunelerin DSC Analizleri

DSC analizleri yardımı ile Numunelerin erime(T_m), kristallenme(T_c) sıcaklıkları, erime entalpileri(ΔH_f), kristallenme entalpileri (ΔH_c) ve kristallenme yüzdeleri (X_c) belirlendi. Entalpi değerleri hesaplanırken pp nin erime entalpi değerleri 293 Jg^{-1} olarak alınmıştır (**Şirin et al, 2009**).

Hesaplamalar

$$\% \text{ Kristallenme } (X_c) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{crys}} \times 100$$

ΔH_f = Erime entalpisi (J/g)

ΔH_{crys} = 100% kristal polimerin kristallenme enerjisi (J/g) verilerine göre yapılmıştır.

Çizelge 6.4. MH-418 numunesinin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu termal özelliklerindeki değişim

Numune Kodu	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J/g})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c (\text{J/g})$	X_c
A1	162,02	107,80	119,82	103,45	51,58
A2	161,80	109,78	116,09	102,35	52,53
A3	161,44	104,88	111,18	101,90	50,18
A4	160,56	97,05	109,44	95,85	46,43
A5	159,40	92,34	109,22	94,44	44,18
A6	158,06	90,24	109,05	93,60	43,17

Radyasyon işlemi sonucunda MH-418 numunesinin DSC sonuçlarına bakıldığında artan radyasyon miktarına bağlı olarak (0-100 kGy) arasında erime sıcaklığı T_m (162,02-158,06 $^{\circ}\text{C}$), kristallenme sıcaklığı T_c (119,82-109,05 $^{\circ}\text{C}$), erime entalpisi ΔH_f (107,80-90,24 J/g), kristallenme entalpisi ΔH_c (103,45-93,60 J/g) ve kristallenme oranının X_c (51,58-43,17) şeklinde azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.5. EH-102 numunesinin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu termal özelliklerindeki değişim

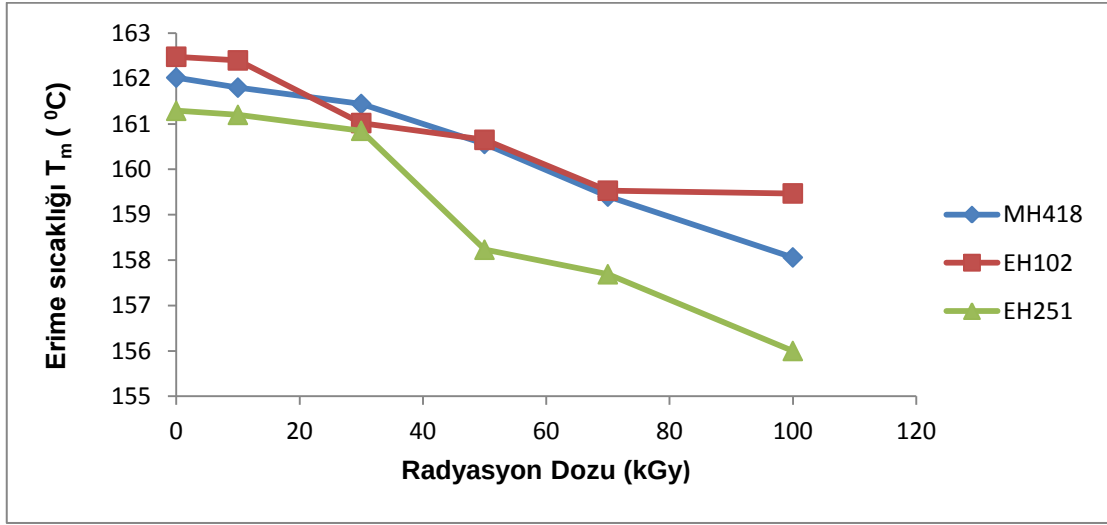
Numune Kodu	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J/g})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c (\text{J/g})$	X_c
B1	162,48	93,91	111,43	100,84	44,93
B2	162,40	89,45	110,50	98,82	42,80
B3	161,02	86,52	109,45	93,56	41,40
B4	160,65	81,20	109,32	90,78	38,85
B5	159,53	76,50	108,85	85,65	36,60
B6	159,47	60,23	107,98	74,26	28,82

Radyasyon işlemi sonucunda EH-102 numunesinin DSC sonuçlarına bakıldığında artan radyasyon miktarına bağlı olarak (0-100 kGy) arasında erime sıcaklığı T_m (162,48-159,47 $^{\circ}\text{C}$), kristallenme sıcaklığı T_c (111,43-107,98 $^{\circ}\text{C}$), erime entalpisi ΔH_f (93,91-60,23 J/g), kristallenme entalpisi ΔH_c (100,84-74,26 J/g) ve kristallenme oranının X_c (44,933-28,818) şeklinde azaldığı görülmüştür.

Çizelge 6.6. EH-251 numunesinin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu termal özelliklerindeki değişim

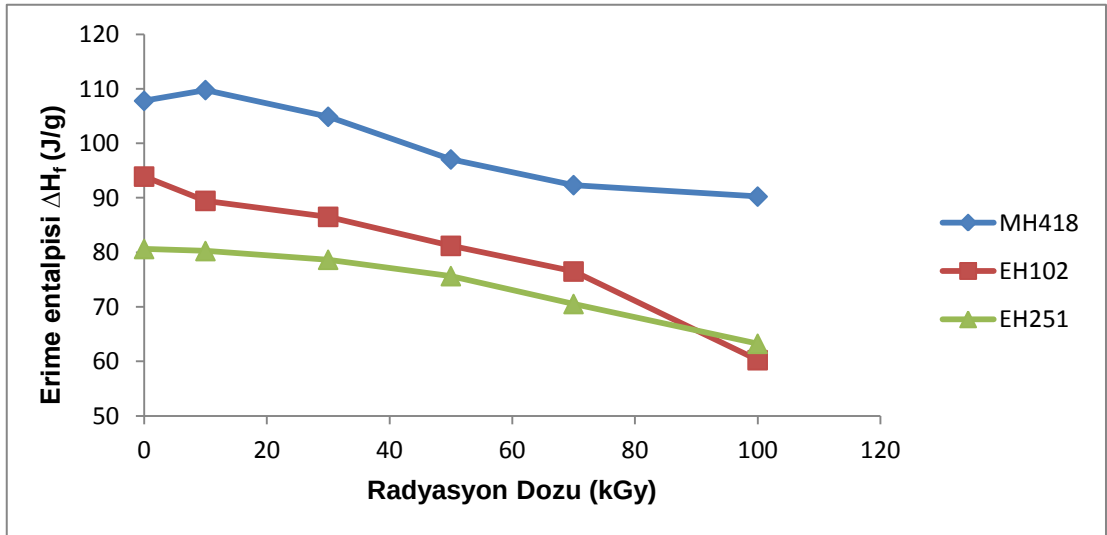
Numune Kodu	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f (\text{J/g})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c (\text{J/g})$	X_c
C1	161,29	80,63	111,13	91,55	38,58
C2	161,20	80,25	111,02	90,45	38,40
C3	160,85	78,65	110,32	84,35	37,63
C4	158,23	75,65	108,28	78,81	36,20
C5	157,69	70,54	106,68	70,97	33,75
C6	156,00	63,24	105,85	67,25	30,26

Radyasyon işlemi sonucunda EH-251 numunesinin DSC sonuçlarına bakıldığında artan radyasyon miktarına bağlı olarak (0-100 kGy) arasında erime sıcaklığı T_m (161,29 -156,00 $^{\circ}\text{C}$), kristallenme sıcaklığı T_c (111,13 -105,85 $^{\circ}\text{C}$), erime entalpisi ΔH_f (80,63 -63,24 J/g), kristallenme entalpisi ΔH_c (91,55 -67,25 J/g) ve kristallenme oranının X_c (38,58-30,26) şeklinde azaldığı görülmüştür.



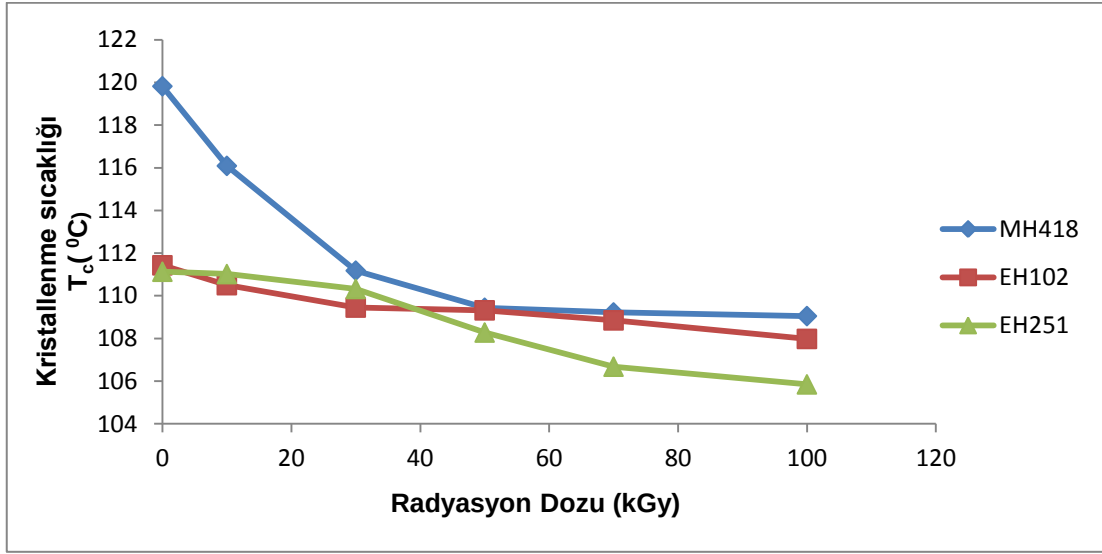
Şekil 6.6. Numunelerin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime sıcaklıklarındaki değişim

Numunelerin erime sıcaklıkları incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime sıcaklıklarında azalma görülmüştür.



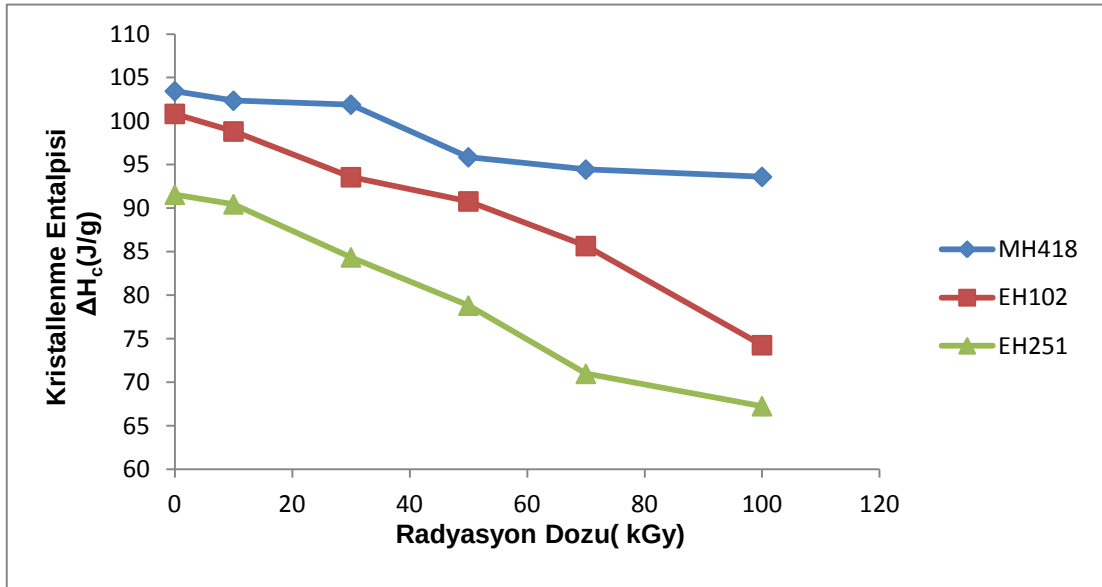
Şekil 6.7. Numunelerin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime entalpilerindeki değişim

Numunelerin erime entalpileri incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime entalpilerinde azalma görülmüştür.



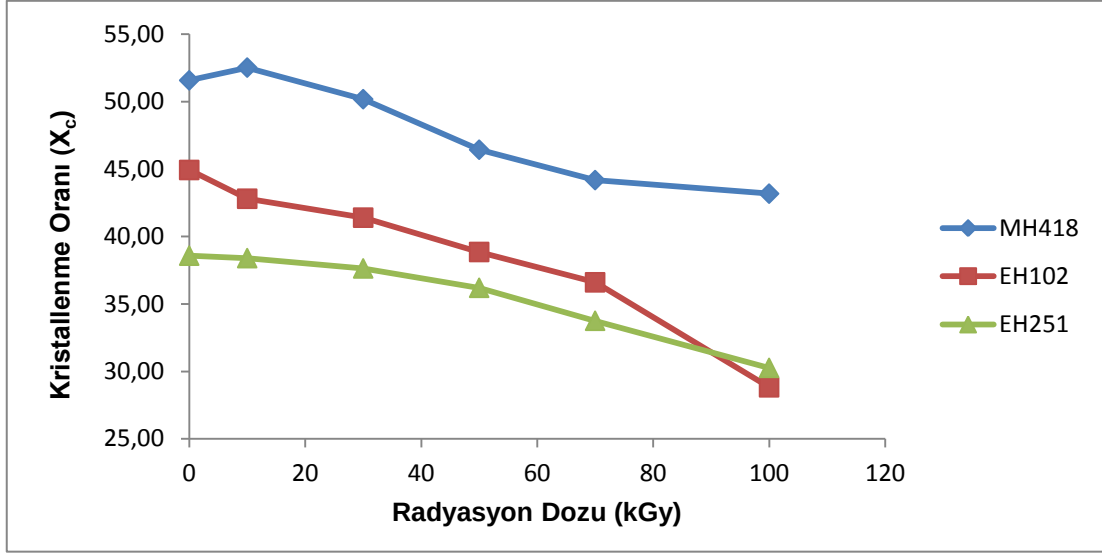
Şekil 6.8. Numunelerin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kristallenme sıcaklıklarındaki değişim

Numunelerin kristallenme sıcaklıkları incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak kristallenme sıcaklıklarında azalma görülmüştür.



Şekil 6.9. Numunelerin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kristallenme entalpilerindeki değişim

Numunelerin kristallenme entalpileri incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak kristallenme entalpilerinde azalma görülmüştür.



Şekil 6.10. Numunelerin ^{60}Co kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kristallenme oranlarındaki değişim

Numunelerin kristallenme oranları incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak kristallenme oranlarında azalma görülmüştür.

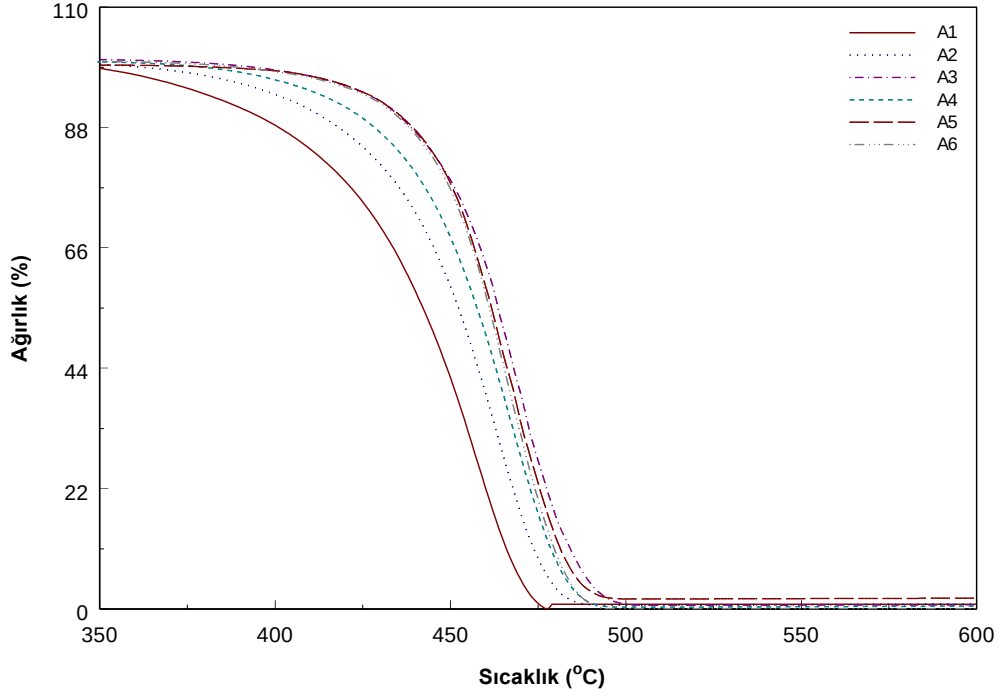
6.2.2. Termogravimetrik (TG) Analizler

Bu yöntem, incelenecek örneğin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak [$m = f(t \text{ veya } T)$] kaydedildiği yöntemleri kapsamaktadır. TG eğrilerine dayanarak örneğin ağırlığının termal enerjinin etkisi ile nasıl değiştiğini saptamak olasıdır

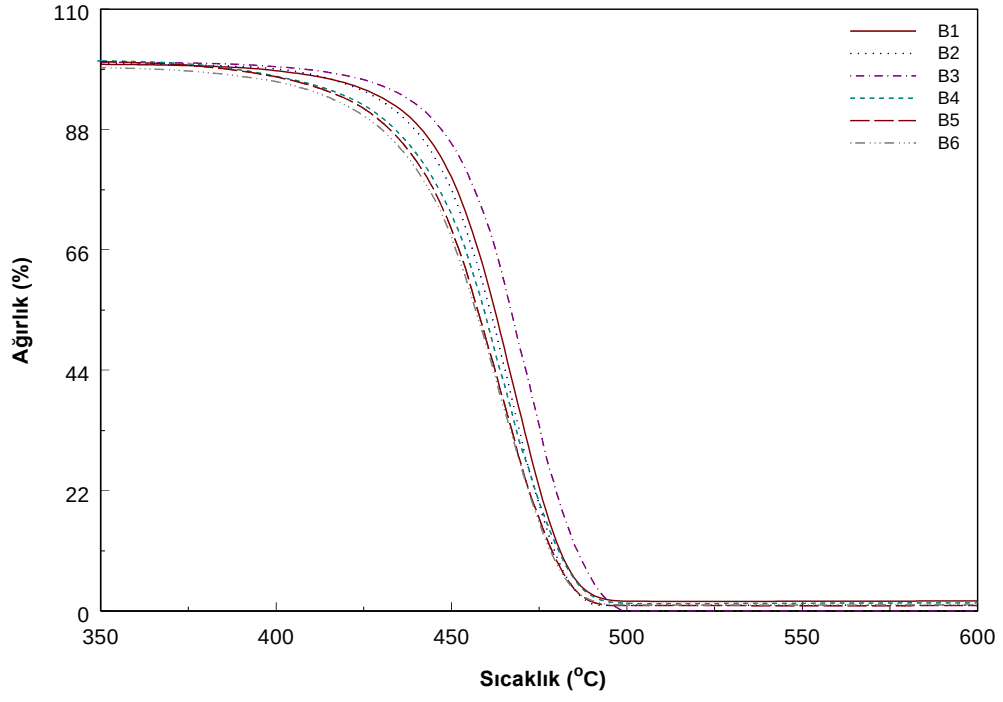
Yapılan çalışmaya bağlı olarak termogravimetrik analiz üç değişik şekilde uygulanır.

1. Örneğin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği “izotermal termogravimetri”,
2. Örneğin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı “quasi-izotermal termogravimetri”.
3. Örneğin sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen doğrusal hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı “dinamik termogravimetri”.

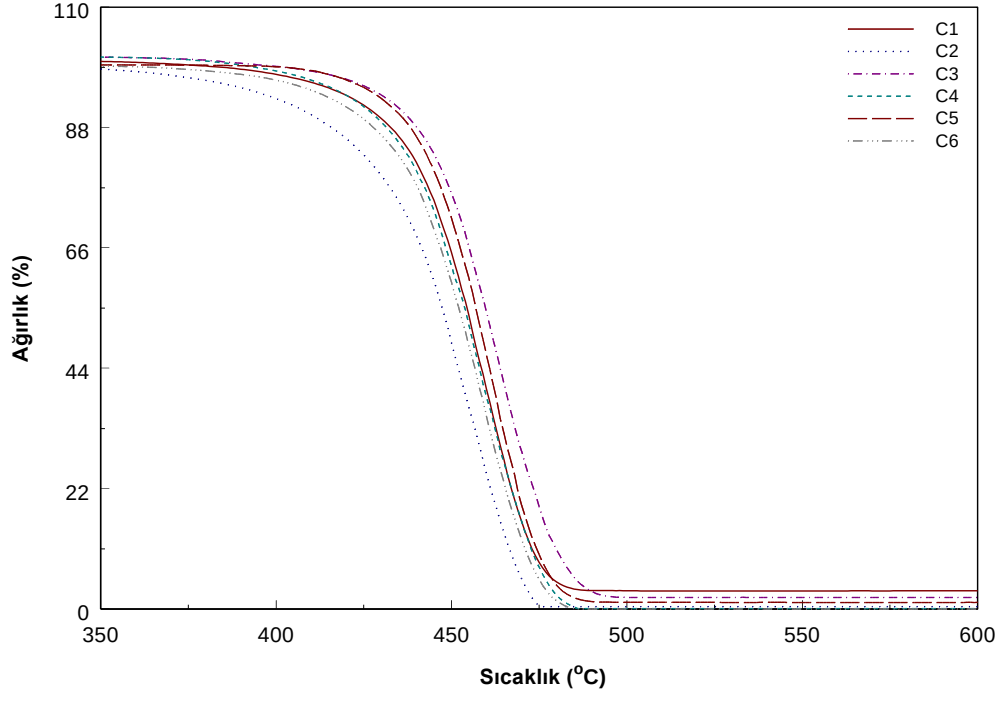
Yaptığımız çalışmada numunelerin izotermal termogravimetri analizleri yardımı ile numunelerde meydana gelen kütle kayıpları incelenmiştir elde edilen sonuçlar şekil 6.11-13’te ve çizelge 6.7 de verilmiştir.



Şekil 6.11. MH-418 numunesinin çeşitli dozlarda radyasyona maruz kalması sonucu oluşan TG eğrileri



Şekil 6.12. EH-102 numunesinin çeşitli dozlarda radyasyona maruz kalması sonucu oluşan TG eğrileri



Şekil 6.13. EH-251 numunesinin çeşitli dozlarda radyasyona maruz kalması sonucu oluşan TG eğrileri

Çizelge 6.7. Numunelerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları

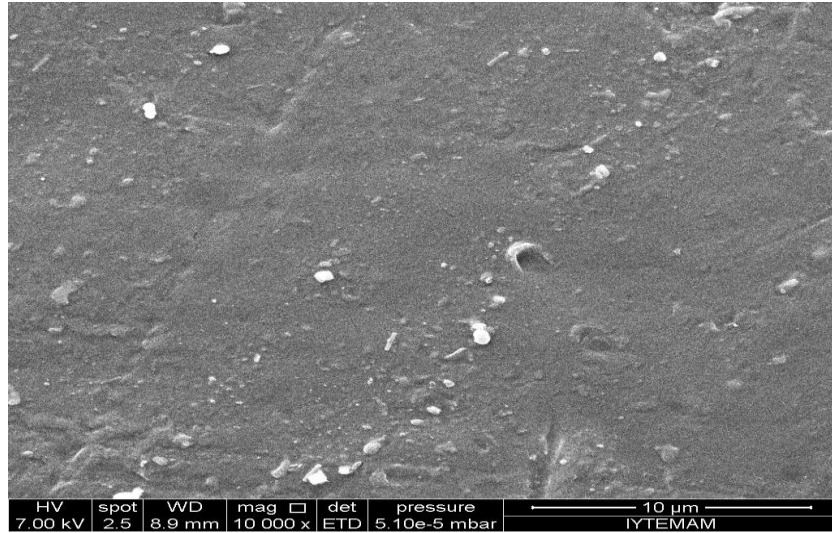
Numune Kodu	Kütle Kaybı (%)			
	T(°C)/1	T(°C)/10	T(°C)/50	T(°C)/99
MH-418 (A1)	348.00	395.00	446.00	475.00
MH-418 (A2)	362.00	413.00	455.00	487.00
MH-418 (A3)	394.00	436.00	466.00	499.00
MH-418 (A4)	380.00	424.00	460.00	491.00
MH-418 (A5)	384.00	436.00	464.00	505.00
MH-418 (A6)	390.00	435.00	463.00	490.00
EH-102 (B1)	396.00	438.00	464.00	521.00
EH-102 (B2)	401.00	436.00	463.00	491.00
EH-102 (B3)	408.00	444.00	469.00	496.00
EH-102 (B4)	388.00	430.00	461.00	505.00
EH-102 (B5)	386.00	429.00	456.00	495.00
EH-102 (B6)	366.00	426.00	459.00	496.00
EH-251 (C1)	385.00	429.00	456.00	526.00
EH-251 (C2)	340.00	410.00	449.00	474.00
EH-251 (C3)	402.00	437.00	462.00	501.00
EH-251 (C4)	394.00	428.00	456.00	483.00
EH-251 (C5)	402.00	436.00	459.00	529.00
EH-251 (C6)	365.00	424.00	454.00	481.00

Termogravimetrik TG analizlerinde sıcaklığa karşı kütle kayıplarına bakıldığında MH-418 numunesinin radyasyon uygulanmadan önceki % 1'lik, % 10'luk, %50'lik, % 99'luk kütle kaybı sıcaklıklarının uygulanan radyasyon dozuna bağlı olarak arttığı görülmektedir.

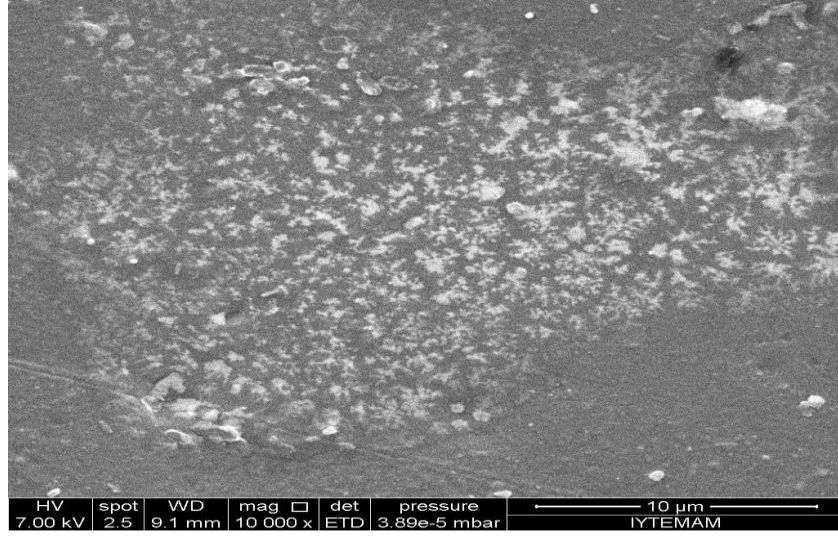
EH-102 ve EH-251 numunelerinde ise radyasyon uygulanmadan önceki %1'lik, %10'luk, %50'lik, %99'luk kütle kaybı sıcaklıklarının uygulanan radyasyon dozuyla azaldığı görülmektedir.

6.3.Sem Analizleri

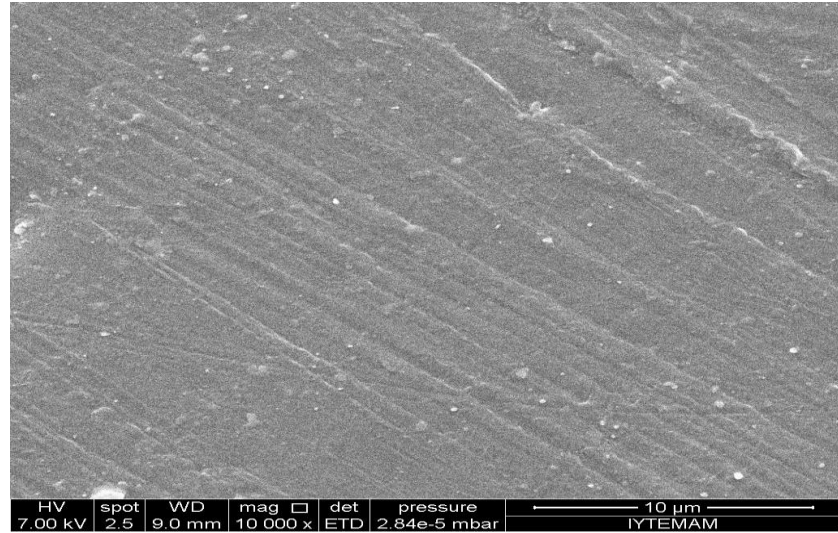
Numunelerin SEM analizleri İzmir yüksek teknoloji enstitüsünde Philips XL-305 FEG cihazı ile gerçekleştirildi elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.14. PP MH-418 in 0 kGy deki SEM görüntüsü

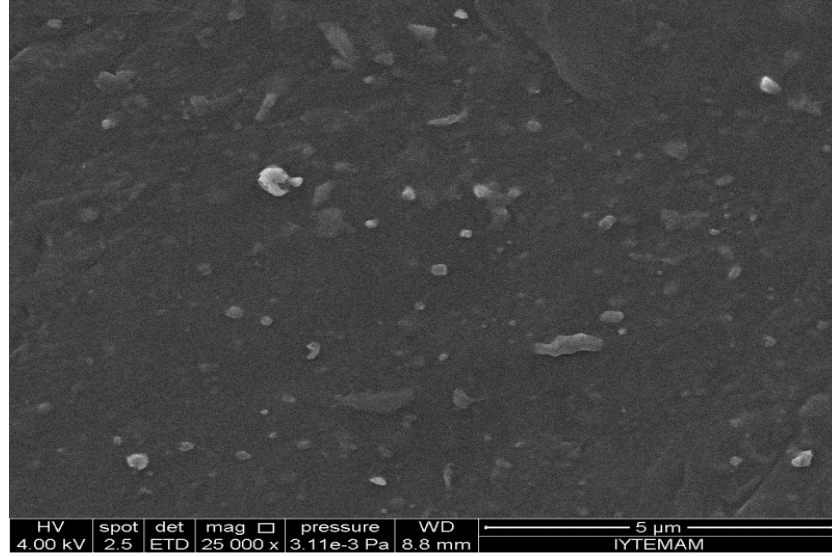


Şekil 6.15. PP MH-418 in 50 kGy deki SEM görüntüsü

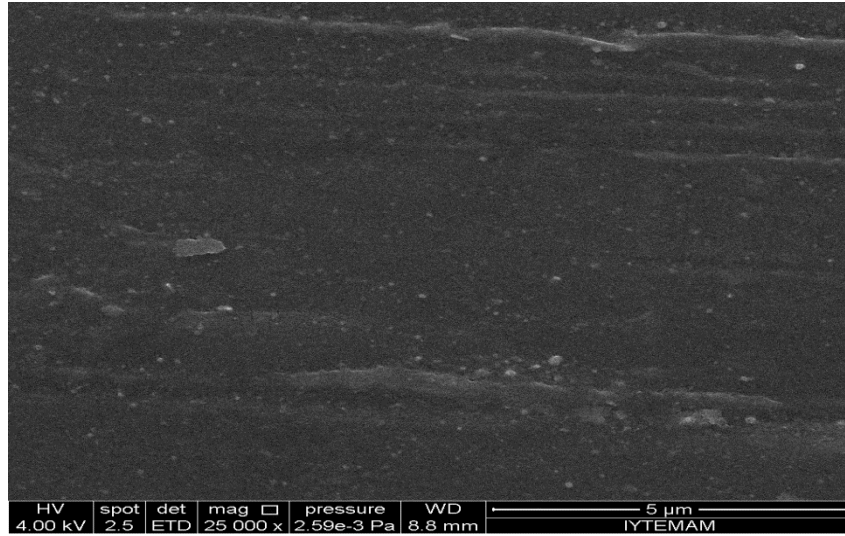


Şekil 6.16. PP MH-418 in 100 kGy deki SEM görüntüsü

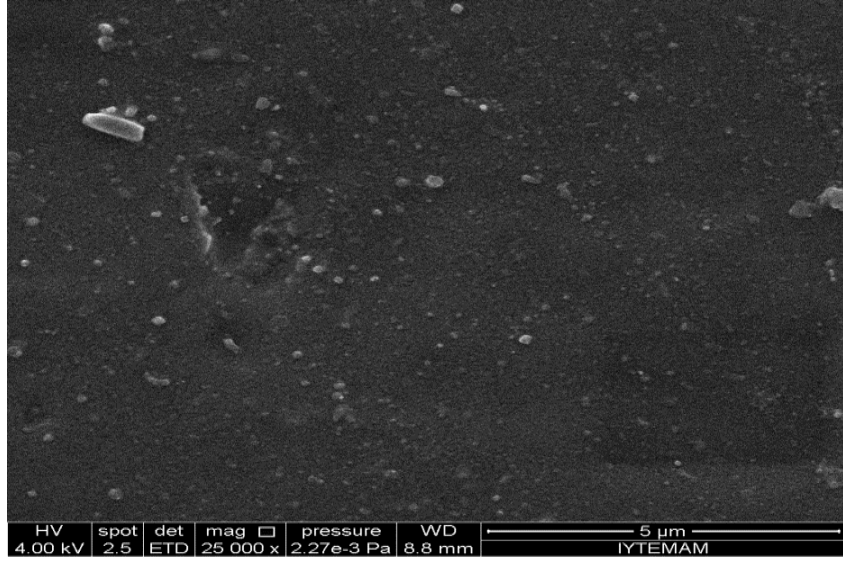
MH-418 numunesinin 10 µm'lik sem görüntüsünde radyasyon uygulanmadan önceki yüzey görünümü oldukça pürüzlü iken, 50 kGy'lik radyasyon uygulandığında pürüzlülüğün boyutlarının birbirine yakın hale geldiği, 100 kGy'lik radyasyon uygulandığında ise pürüzlülüğün boyutlarının küçüldüğü ve azaldığı görülmektedir.



Şekil 6.17. PP EH-102 in 0 kGy deki SEM görüntüsü

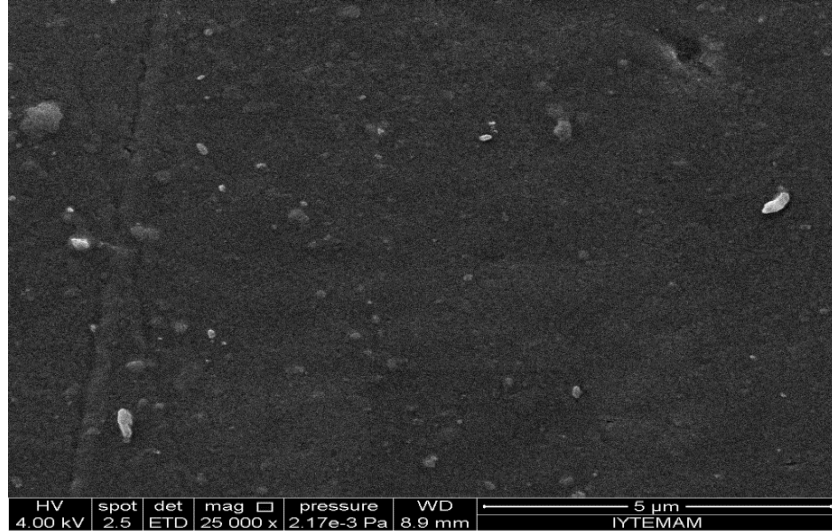


Şekil 6.18. PP EH-102 in 50 kGy deki SEM görüntüsü

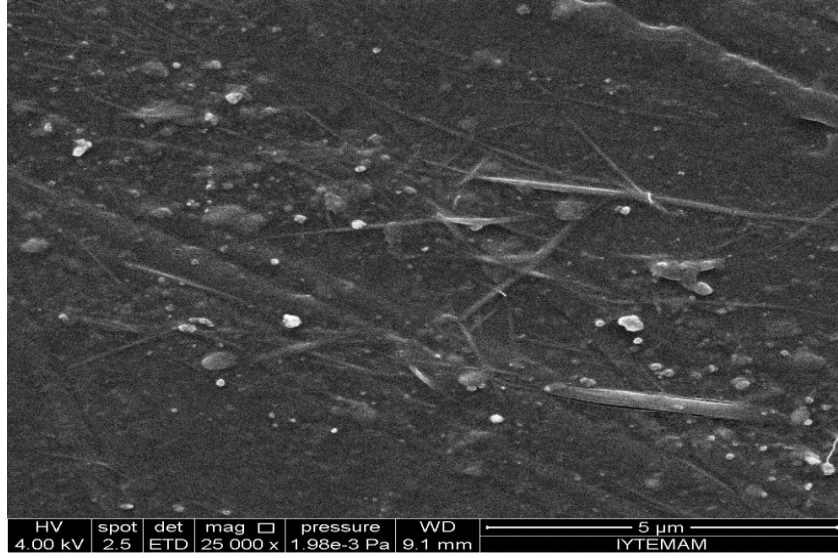


Şekil 6.19. PP EH-102 in 100 kGy deki SEM görüntüsü

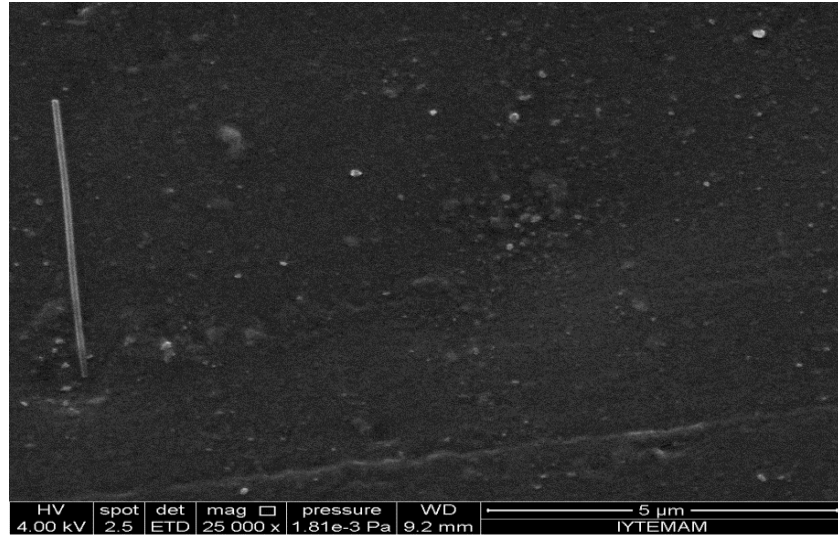
EH-102 numunesinin 5 μm'lik sem görüntüsünde radyasyon uygulanmadan önce görünen pürüzlü yüzeyin 50 ve 100 kGy' lik radyasyon uygulandığında azaldığı görülmektedir.



Şekil 6.20. PP EH-251 in 0 kGy deki SEM görüntüsü



Şekil 6.21. PP EH-251 in 50 kGy deki SEM görüntüsü



Şekil 6.22. PP EH-251 in 100 kGy deki SEM görüntüsü

EH-251 numunesinin 5 µm'lik sem görüntüsünde radyasyon uygulanmadan önce pürüzsüz olan yüzey, 50 kGy' lik radyasyon uygulandığında pürüzlülüğün arttığı, 100 kGy' lik radyasyon uygulandığında ise radyasyon uygulanmadan önceki yüzeye göre daha pürüzsüz hale geldiği görülmüştür.

6.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada molekül ağırlıkları birbirinden farklı olan MH-418, EH-102, EH-251 polipropilen numuneleri kullanılmıştır. Bu numuneler Petkim Petrokimya holding A.Ş elde edilmiştir. Numunelerin erime akış hızları indeksleri sırasıyla 4-6 g/10min, 9-13 g/10min, 20-28 g/10min (230°C 2.16kg)'dir.

Petkim'de üretilen polipropilen numuneleri 200×200×1mm boyutlarında plakalar şeklinde hazırlandı. Hazırlanan bu numunelere ⁶⁰Co kaynağından 10, 30, 50, 70 ve 100 kGy dozlarında radyasyon uygulanmıştır. Numunelere saatte 0.632 kGy dozunda radyasyon uygulanmıştır. Bu işlem Türkiye Atom Enerjisi kurumunda yapılmıştır. Bu numunelerin mekanik analizleri akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı, kopmada uzama, Shore -D sertlik analizleri ve erime akış hızları ölçüldü.

Erime akış Hızı Sonuçları incelendiğinde; Polipropilen numunelerinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak erime akış hızlarının çok ciddi bir şekilde arttığı görülmüştür. Numunelerin mekanik analizleri incelendiğinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde ciddi bir azalış gözlemlenmiştir. Özellikle radyasyon miktarı 100 kGy olan numuneler deformasyona uğradığı için ölçüm alınamamıştır.

Ayrıca numunelerin termal analizleri DSC analizleri sonucu Erime sıcaklıkları T_m , Kristallenme sıcaklıkları T_c , Erime Entalpileri ΔH_f ve kristallenme entalpileri ΔH_c hesaplanarak polimerin kristal yapısı hakkında bilgi edinildi.

Her bir numune için uygulanan ⁶⁰Co radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin DSC analizleri incelendiğinde artan radyasyon miktarına karşılık polipropilen numunelerinin erime ve kristallenme sıcaklıklarında çok fazla bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan polipropilen numunelerinin erime entalpisi (ΔH_f), kristallenme entalpisi (ΔH_c) ve kristallenme oranı (X_c) değerlerinin ise artan radyasyon miktarına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir.

Numunelerin termogravimetrik TG analizlerinde sıcaklığa karşı kütle kayıpları incelenmiştir. MH-418 numunesinde artan radyasyon miktarına bağlı olarak %1, %10, %50, %99 'luk kütle kayıp sıcaklıklarında artış görülürken, EH-102 ve EH-251 numunelerine bakıldığında ise artan radyasyon miktarına bağlı olarak %1, %10, %50, %99 'luk kütle kayıp sıcaklıklarında azalma görülmüştür.

Numunelerin sem görüntülerine bakıldığında genel olarak 50 kGy'e kadar olan radyasyonun yüzeyi pürüzleştirdiği görülmüştür. Radyasyon dozu 100 kGy'e çıkıldığında ise yüzeyin pürüzlülüğünün oldukça azaldığı görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada molekül ağırlıkları farklı olan MH-418, EH-102, EH-251 numunelerine çeşitli dozlarda radyasyon uygulanıp polimerin mekanik ve termal özelliklerindeki değişimler incelendi. Sonuç olarak polipropilen numunelerine artan radyasyon miktarına bağlı olarak polipropilenin yapısında degradasyon(kontrollü bozunma) meydana geldiği görülmüştür.

50 kGy' lik radyasyona maruz kalınabilecek ortamlarda MH-418, EH-102, EH-251 polimerlerinin özelliklerini genel olarak koruyabilecekleri, dayanıklılık gösterebilecekleri kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. **Albano, C., Karam, A., Gonza'lez, G., Domi'nguez, N., Sa'nchez, Y., Manzo, F. and Guzma'n-Garci'a, C.** (2005) Effect of gamma irradiation on HDPE/HA (80:20) composites, *Polym Adv Technol*, 16, pp 283–285.
2. **Beşergil, B.** (2002) *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitapevi.
3. **Beşergil, B.** (2007) *Ham Petrolden Petrokimyasallara*. İzmir: Tükeltmat matbaacılık
4. **Cazes J.** (1989) A Question of Molecular Weight.
5. **Cowie, J.M.G.** (1973) *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, International Texbook Company Limited, Glasgow, UK.
6. **Çiftçioğlu, D.** (2006) UV radyasyonu ile polimer zincirlerinin kırılmasının kinetiği ve bilgisayar programı ile bu degradasyonun modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
7. **DPT.** (1994) Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu.
8. **Gençay, Ş.** (1994) Nükleer Elektrik ve Çevre, Elektrik Enerjisi ve Teknolojileri Sempozyumu, İstanbul: İTÜ Yayınları.
9. **Gopal, N.G.S.** (1978) Radiation Sterilization of Pharmaceuticals and Polymers, *Radiat. Phys. Chem.* 12, pp.35-50.
10. **Göksel, S.** (1973) Radyasyonun Biyolojik Etkileri ve Korunma. İstanbul: İTÜ matbaası.
11. **Gueven, O.** (2003) An overview of current developments in applied radiation chemistry of polymers. *Advances in radiation chemistry of polymers*, 1011–4289, pp 33-38.
12. **Hegazy, E.A., Abdel-Rehim, H., Dıaa, D.A. , El-Barbary, A.** (2009) Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers. *Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers*, 1011–4289, pp 67-84.
13. **Horvathova, J., Suhaj, M. and Polovka, M.** (2007) Effect of Gamma Irradiation on Trichromatic Values of Spices. *Chem. Pap.* 61 (4) 282—285.
14. **Keskin, H.** (2004) Nükleer Tekniklerin Endüstriye Uygulanması. Yüksek lisans Semineri Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
15. **Mark, H., Bikales. N.M.** (1988) *Encyclopedia of Polymer Science*, V. 13.
16. **Mısır, M.Ş.** (2001) Radyoaktif Elementlerin Endüstriyel Alanda Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
17. **Naki, N.** (2003) Kozmetik Ürünlerin ve Kozmetik Urun Hammaddelerinin Gama Radyasyonla Dekontaminasyonu / Sterilizasyonu Üzerinde Çalışmalar. Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
18. **Oyar, O.** (1998) *Radyolojide Temel Fizik Kavramlar*. İzmir: Nobel Tıp Kitapevi.
19. **Ötleş, S.** (2003) Gıda endüstrisinde polipropilen kullanımı ve Polipropilenin kimyasal yapısı, *Plastik & Ambalaj Teknolojisi*, 70-73.

20. **Plastics Europe.** (2011) Plastics - the Facts 2011 An analysis of European plastics production, demand and recovery for.
21. **Saçak, M.** (2002) Polimer Kimyası. Ankara: Gazi Kitabevi.
22. **Saçak, M.** (2004) Polimer Kimyası. 2.Baskı Ankara: Gazi. 9758640275.
23. **Sevil, U.A.** (1993) Gama ışınları ile ışınlanmış polipropilenin yaşlanması. Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
24. **Spadaro, G.,Valenza, A.** (2000) Polym. Deg. Stab. 67- 449.
25. 3. Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi Abstract Kitabı (02-04. Ekim. 2003), s:226.
26. **Şeker, S., Çerezci, O.** (1997) Çevremizdeki Radyasyon ve Korunma Yöntemleri. İstanbul: Boğaziçi Üniversitesi Yayınları.
27. **Şirin, K.** (2008) Preparation of polymer blends and their composites, and determination of their properties. Ph. D, Ege University.
28. **Şirin, K., Balcan, M.** (2009) Mechanical properties and thermal analysis of low-density polyethylene + polypropylene blends with dialkyl peroxide. Polymers for Advanced Technologies, Vol 21, No 4, pp. 250 - 255.
29. **Taner, A.C.** (2008) Atom, Radyoaktivite, Radyoizotoplar ve Radyasyon Türleri, Mühendisleri Odası Yayınları.
30. <http://www.taek.gov.tr/olcum-analiz/analiz-hizmetleri/84-analiz-hizmetleri-sanaem/123-sanaemde-yapilan-deneyler.html>,erişim