



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**KALENDERLEME PROSESİNDE İKİ FARKLI POLİMER
HAMMADDENİN KARIŞTIRILARAK İŞLEME VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH TAYYİB AKÇAY

DANIŞMAN: DOÇ. DR. OZAN TOPRAKÇI

**YALOVA
AĞUSTOS 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

KALENDERLEME PROSESİNDE İKİ FARKLI POLİMER HAMMADDENİN
KARIŞTIRILARAK İŞLEME VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH TAYYİB AKÇAY
195101028

DANIŞMAN: DOÇ. DR. OZAN TOPRAKÇI

YALOVA
AĞUSTOS 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “**Kalenderleme Prosesinde İki Farklı Polimer Hammaddenin Karıştırılarak İşleme ve Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi**” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Abdullah Tayyib AKÇAY

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman yol gösterici olan, etik bir mühendis olmanın yollarını gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI'ya ve sayın hocam Doç. Dr. Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI'ya teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, eğitim hayatım boyunca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve canım annem Halime AKÇAY'a minnettarım. Hayatımın yoldaşı sevgili eşim Nazlıcan AKÇAY'a her konuda olduğu gibi bu yolda da destek olduğu için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/0002) teşekkür ederim.

Ağustos – 2022

Abdullah Tayyib AKÇAY



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimerlerin Tarihi	2
1.2 Polimerlerin Termal Özellikleri	5
2. POLİVİNİL KLORÜR	7
2.1 PVC'nin Özellikleri	7
2.2 PVC İşleme Yöntemleri	7
2.2.1 Ekstrüzyon işleme yöntemi.....	8
2.2.2 Kalıplanma metodu	8
2.2.3 Kalenderleme metodu	9
2.3 PVC'nin Kullanım Alanları	10
2.3 PVC Formülasyonunda Kullanılan Katkı Maddeleri.....	11
2.3.1 İç ve dış kaydırıcı katkı maddeleri.....	12
2.3.2 İşleme kolaylaştırıcı katkı maddeleri	12
2.3.3 Darbe artırıcı katkı maddeleri	13
2.3.4 Plastikleştirici katkıları.....	13
2.3.5 Dolgu katkıları	14
3. POLİMERLERİN KARIŞILABİLİRLİĞİ	15
3.1 Polimerlerin Karışabilirliğinin Termal Olarak İncelenmesi	19
3.2 Polimerlerin Karışabilirliğinin Mekanik Olarak İncelenmesi.....	21
4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	23
4.1. PVC/PE karışımları.....	23
4.2. PVC/PP karışımları	24
4.3. PVC/PMMA karışımları	24
5. MATERYAL VE METOT	25
5.1. Materyal	25



5.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan polimer malzemeler.....	25
5.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan katkı malzemeleri	25
5.2. Yöntem.....	27
5.2.1 Numune hazırlama aşamasında kullanılan cihazlar	27
5.2.1.4 Hassas terazi.....	29
5.2.2 Analizlerde kullanılan cihazlar	30
5.3. PVC Formülasyonun Hazırlanması.....	33
5.4. Polimer Karışımlarının Hazırlanması	34
5.5. Karışımların Film Haline Getirilmesi	35
6. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	36
6.1. FTIR Analizi	36
6.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	39
6.3 Mekanik Analiz.....	42
6.4 Proses Değerleri	48
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
7.1 Sonuçlar	49
7.1 Öneriler	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	55
TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	55



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

Δ	: Delta, değişim
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
cm^{-1}	: 1/Santimetre
A	: Amper
rpm	: Dakikadaki devir sayısı

KISALTMALAR

CaCO_3	: Kalsit
DOTP	: Dioktil teraftalat
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HCl	: Hidrojen Klorür
PE	: Polietilen
PEVAL	: Poli(etilen-ko-vinil alkol)
PLGA	: Poli(laktik-ko-glikolid asit)
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil Klorür
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TiO_2	: Titandioksit
T_m	: Erime sıcaklığı

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 PVC'nin kullanım alanları [18]	11
Çizelge 5.1 Hazırlanan PVC formülasyonu	33
Çizelge 5.2 Polimer karışımları tablosu	34
Çizelge 6.1 PVC'nin sergilediği titreşim modları ve dalga boyları.....	36
Çizelge 6.2 PVC ve karışımların T_g ve T_m çizelgesi.....	42
Çizelge 6.2 PVC ve karışımların ortalama kopma dayanımı, kopma uzaması ve elastik modülü değerleri	43
Çizelge 6.3 Two roll mill cihazının çalışma değerleri	48





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Termoplastiklerin T_m ve T_g bölgelerindeki davranışı	6
Şekil 2.1 Kalenderleme prosesinin şematik gösterimi (a) Kalenderleme prosesi (b) Kalenderleme silindirleri.....	9
Şekil 2.2 Yumuşak ve sert PVC görselleri (a) Yumuşak PVC (b) Sert PVC	10
Şekil 3.1 Birbiri ile karışabilen polimerin DSC analizi a) %100 PLGA b) %50 PLGA / %50 PEVAL c) %100 PEVAL	19
Şekil 3.2 Birbiri ile karışamayan polimerin DSC analizi a) %100 PMMA b) %50 PMMA / %50 PS c) %100 PS	20
Şekil 3.3 Birbiri ile karışabilen polimerin çekme kopma testi.....	21
Şekil 3.4 Birbiri ile karışamayan polimerlerin çekme kopma testi.....	22
Şekil 4.1 PVC ve PE karışımlarında PE oranına bağlı değişim grafiği.	23
Şekil 4.2 PVC ve PE ile yapılan karışımlarda PE oranına bağlı değişim grafikleri (a) 5 MFI (b) 20 MFI.	24
Şekil 5.1 Sıcak - soğuk mikser.....	28
Şekil 5.2 Blender.....	28
Şekil 5.3 Laboratuvar tipi kalenderleme cihazı.....	28
Şekil 5.4 Hassas terazi.....	29
Şekil 5.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre cihazı	30
Şekil 5.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	31
Şekil 5.7 Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	31
Şekil 5.8 Çekme testi cihazı	32
Şekil 5.9 a) ASTM D882 standardı numune kesme cihazı ve b) ASTM D882 standardı numune kesme aparatı	35
Şekil 5.10 Çalışmanın akış şeması	35
Şekil 6.1 PVC-PMMA karışımları FTIR analizi grafiği.....	37
Şekil 6.2 PVC-PP karışımları FTIR analizi grafiği.....	37
Şekil 6.3 PVC-PE karışımları FTIR analizi grafiği	38
Şekil 6.4 Polimer oranına göre T_g değişimi	39
Şekil 6.5 %100 PVC DSC grafiği.....	40
Şekil 6.6 %95 PVC- %5 PMMA karışımı DSC grafiği.....	41
Şekil 6.7 %95 PVC- %5 PP karışımı DSC grafiği.....	41
Şekil 6.8 %95 PVC- %5 PE karışımı DSC grafiği	42
Şekil 6.9 PVC-PE karışımlarına ait çekme kopma testi sonuçları.....	44
Şekil 6.10 PVC-PMMA karışımlarına ait çekme kopma testi sonuçları	45



Şekil 6.11 PVC-PP karışımlarına ait çekme kopma testi sonuçları	46
Şekil 6.12 PVC ile yapılan karışımlara ait çekme kopma testlerinin tamamı.....	47





KALENDERLEME PROSESİNDE İKİ FARKLI POLİMER HAMMADDENİN KARIŞTIRILARAK İŞLEME VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Polivinil klorür (PVC), tüm dünyada en çok kullanılan polimerlerden bir tanesidir. Polipropilen (PP) ve polietilenden (PE) sonra dünyada en çok üretilen ve kullanılan polimer PVC'dir. PVC'nin mekanik ve işleme özelliklerinin iyileştirilmesi için pek çok farklı katkı maddesi kullanılmaktadır. Bu çalışmada kalenderleme prosesinde işlenebilirliği artırmak için PE, PP ve poli(metil metakrilat) (PMMA) kullanılmıştır. Bu çalışmada PVC ile PE, PP, PMMA polimerleri belirli oranlarda karıştırılarak, ısı, morfolojik ve mekanik açılarından karakterize edilmiştir. Karışımlar çift taraflı ters yöne dönen miller yardımıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar film haline getirilmiştir. Karışımlar PVC ile değişik oranlarda (%1, %5, %10) ve sabit dönme hızları (arka silindir 3,5 dev/dk, ön silindir 4,5 dev/dk) ile hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin karışım esnasındaki makine ve amper değerleri incelenmiş ve film haline gelme özellikleri irdelenmiştir.

Kalenderleme prosesinden elde edilen filmler için mekanik, termal, analitik ve görsel yöntemler uygulanmıştır. Termal test olarak diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. DSC analizinde malzemelerin birbiri ile karışımları incelenerek camı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Mekanik test olarak ise çekme kopma testi uygulanmış olup, karışımların mukavemetlerinde ve kopma özelliklerindeki değişimler gözlemlenmiştir. Analitik yöntemle ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. FT-IR ile malzeme oranlarının etkisi incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile ise görsel analizler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(vinil klorür) karışımları, Kalenderleme prosesi, Polimer karışımları



IMPROVEMENT OF PROCESSING AND MECHANICAL PROPERTIES BY MIXING TWO DIFFERENT POLYMERS IN THE CALENDERING PROCESS

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC) is one of the most used polymers all over the world. After polypropylene (PP) and polyethylene (PE), PVC is the most produced and used polymer in the world. Many different additives are used to improve the mechanical and processing properties of PVC. In this study, polyethylene (PE), polypropylene (PP) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were used to increase machinability in the calendaring process. In this study, PVC and PE, PP, PMMA polymers were mixed in certain proportions and characterized in terms of thermal, morphological and mechanical aspects. Mixtures were prepared with the help of double-sided counter-rotating shafts. The prepared mixtures were made into films. The mixtures were prepared with PVC at different ratios (1%, 5%, 10%) and with constant rotational speeds (rear cylinder 3.5 rpm, front cylinder 4.5 rpm). The machine and amperage values of the prepared films during the mixing were examined and their filming properties were examined.

Mechanical and thermal tests were applied for the films obtained from the calendaring process. Differential scanning calorimetry (DSC) was used as thermal test. In the DSC analysis, the changes in the glass transition temperature (T_g) values were observed by examining the mixtures of the materials with each other. As the mechanical test, tensile test was applied and the changes in the strength tensile properties of the mixtures were observed. For the analytical method, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used. The effect of material ratios was investigated with FTIR. Visual analyzes were made with a scanning electron microscope (SEM).

Keywords: Poly(vinyl chloride) blends, Calendaring process, Polymer blends



1. GİRİŞ

Polimerler, monomer adı verilen moleküllerin birbirlerine bağlanarak uzun zincirler oluşturduğu, büyük molekül ağırlıklarına çıkabilen bileşikler olarak tanımlanır. Monomerlerden oluşabilecek polimerlerin türleri direk olarak monomerin kendisine bağlıdır. Farklı türde bağlanma çeşitleri ve monomer çeşitleri bulunduğundan dolayı polimer türleri epeyce fazladır. Monomere örnek olarak vinil klorür, fenol, formaldehit, stiren, propilen, etilen verilebilir. Polimer yapısında farklı monomerler bulunduran kimyasal yapılara ise kopolimer adı verilir [1].

Polimerler, oda sıcaklığında genellikle katı halde bulunurlar. Polimerler, basınç ve ısı etkisiyle kolayca istenilen şekli alabilir. Petrol, kömür ve doğalgaz esaslı üretilebilirler [1].

Polimer hammaddeler ile üretilen malzemelerin pek çok farklı üstün özellikleri bulunmaktadır. Günümüzde üretilen ürünlerin ucuz ve istenilen özelliklere sahip olması hedefine polimerlerden üretilen ürünler bu konuda dikkat çekebilmektedir. Polimerlerin işleme özelliklerinin kolay oluşu, farklı türde işleme olanaklarının bulunması, kimyasallara karşı dayanımlarının oluşu, istenilen mekanik özelliklerde ürünlerin üretilebilmesi, düşük maliyetlerde üretilebilmeleri üstün özellikler olarak gösterilebilir. Polimerlerin üstün mekanik özellikleri ve düşük yoğunlukta olmaları, giderek metallerin yerini almaktadır. Metallerde göre işleme sırasındaki enerji sarfiyatı daha az olduğundan maliyet açısından da çok daha ön plandadır [2].

İstenilen özelliklere sahip polimer malzemeler üretebilmenin iki yolu vardır. Bunlar; istenilen özelliklere sahip yeni bir polimer sentezlemek ve istenilen özelliklerde iki farklı polimeri karıştırarak polimerik karışımlar hazırlamaktır.

Birinci yöntemin dezavantajları istenilen özelliklerde ürünün üretilmemesi, üretim yöntemlerinin maliyetinin yüksek olması, piyasada bu yöntem ile üretilmiş ürünlerin istenilen yeri bulamaması olarak sayılabilir.

İkinci yöntem ise yeni bir sistemin kurulması ve yeni bir polimerin sentezlenmesinden ziyade çok daha uygun maliyetli ve kolaydır. Çünkü bu yöntem kullanılarak karışımın hazırlanması ile karışımında kullanılacak olan her polimerdeki özellikler kolaylıkla birbiri ile kombine edilebilir.

Karışım hazırlama yöntemiyle kompozisyonların oluşturulabilmesi için polimerin birbiri ile karışabilirliği göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Karışım oluşabilmesi için termodinamik açısından sistemin Gibbs serbest değişimi negatif olması gereklidir.

Birbiriyle karışmayan polimerlerin birbiri ile karışabilmesini sağlamak için genellikle uyumlaştırıcılar kullanılabilir. Uyumlaştırıcılar genellikle oluşacak olan karışımın komponentlerinin kopolimeri kullanılabilir.

1.1 Polimerlerin Tarihi

Polimerlerin tarihi bilinen yakın zamandan çok daha eskidir. İnsanlık tarihinde önemli alanlarında kullanılan polimerler ilk olarak Kolombiya’da yaşayan Amerikalı yerliler tarafından kullanılmıştır. Kolombiya’lılar polimerleri lateksleri pıhtılaştırarak elde ettikleri kauçuk toplarını spor oyunlarında kullanmıştır [3].

İngiltere’de Macintosh ve Hancock, 1839 yılında kauçuğun kükürt ile karıştırılması sonucuyla ısı yardımıyla yararlı, toksik olmayan bir malzeme elde edebileceğini keşfettiler böylece kauçuğun otomobil lastiği olarak kullanılmasında John Dunlop’a öncülük ettiler (1888) [3].

1844’de J.Mercer pamuğu bazla etkileştirerek kristalinitesi yüksek ve boyaması iyi olabilen endüstriyel olarak kullanıma uygun hale getirdi. 1947’de ise Schönbein pamuğu asit ile etkileştirerek nitrolanmış selülozu elde etti. Selüloz nitrat bilardo topu, golf topu, sinema filmleri ve özellikle patlayıcı olarak kullanıldı. Benzer yıllarda Menard, etanol-etil eter ile eşit miktarlarda selüloz nitrati bir karışımda çözerek koloidal çözelti elde etti. Bu karışım o dönemlerde yer kaplamalarında kullanıldı [4].

19. yüzyılların başlarında Baeyer, Michael ve Kleeberg fenol ile formaldehitin kondensasyonunu araştırdı ve çapraz bağlı fenolik ürünler elde ettiler. Fakat, o dönemlerde yapılan çalışmalarda tepkimeleri kontrollü bir şekilde yürütemediklerinden dolayı yapılan çalışma yararsız görüldü ve çalışmalar devam ettirilmedi. Bu çalışmanın sürdürülmemesinin sebebi fonksiyonel grup kavramının bilinmemesiydi [4].

1860’lı yıllarda Parkes ve Hyatt koloidal çözelti daha az oranlarda nitrolayarak “celluloid”i sentezlediler. Celluloid’i sıcaklık ve basınç altında şekillendirerek tarak, tuvalet eşyaları vb gibi değişik eşyalar yapıldı. Parkes bu malzemeyi sentezlerken kastor yağını Hyatt ise kamforu plastikleştirici olarak kullanmıştır. Plastik endüstrisinin

başlangıcı ise 1907 yılında fenolün formaldehitte reaksiyonu sonucu oluşan materyalle başlamıştır. Baekeland bu çalışmanın öncüsüdür. Baekeland, fonksiyonel grup sayısının önemini anlayarak uygun miktarda fenol ve formaldehit kullanıp kontrollü fenolik termoplastik reçine sentezledi. Asidik ortamda az miktarlarda formaldehitte fenolü tepkimeye sokarak “novalak”, bazik koşullarda fenol ve aşırı formaldehitten “bakalit” adındaki termoplastik reçinelerini sentezledi. İlk sentetik plastik bakalit olarak kabul edilmektedir [4].

1860’lı yıllarda G.Williams doğal kauçuğu distilleyerek, destilasyon ürününü (izopren) 8 hidrojen ve 5 karbondan oluştuğunu öne sürdü. Daha sonraları ise C. Harries (1904) izoprenden kauçuğa doğru geçişe yönelik ilk çalışmalar yayınlandı. Harries kauçuğun yapısında çift bağlar olduğunu ve kauçuğun halkalı yapıdaki bileşiklerden oluştuğunu önerdi [4].

Thomas Graham 1861’de İngiltere’de selüloz ve nişasta üzerinde yaptığı araştırmalar esnasında bu maddelerin çözeltilerinin ince gözenekli yapılarının süzgeç kağıdından geçmediğini ve kristallenmediklerini gözlemledi. Selüloz ve nişasta gibi maddelerin, molekül içerisindeki atomları bir arada tutan etkileşimlerin atomları bir arada tutan etkileşimden çok daha zayıf olduğunu öne sürdü ve ardından bu maddeler için “koloit” tanımını kullandı [4].

Schtuzenberg 1870 yılında pamuğu 180 °C’de pamuğu ve asetik anhidritle etkileştirdi ve selüloz asetatı sentezledi. 1870 yılında ise Franchimont sülfürik asit ve çinko klorürle ile bu tepkimeyi katalizleyerek selüloz asetat endüstrisinin gelişmesine önderlik etti [4].

1920 yıllarda Staudinger’in makromolekül hipotezinden sonra polimerler üzerindeki çalışmalar hızlanmıştır. Selüloz asetat elyaf (suni ipek) 1924’de, selüloz asetat ve PVC üretimi 1927’de gerçekleşmiştir. PMMA 1931’de, poli(vinil asetat) 1936’da ve polistiren 1937 yılında üretime başlanmıştır [4].

Kuhn, Mark ve Guth 1930-1934 yılları arasında kauçuksal elastikliğin polimer konformasyonu ile ilişkisini araştırdı. Kuhn, makromoleküller üzerine yönelik istatistiksel yöntemler çalışması yaptı. II. Dünya savaşı sırasında Devye, ışık saçılma yöntemini makromoleküller sistemlere uyguladı. Flory istatistiksel yaklaşımları konformasyonel analiz tekniklerini ve diğer fizikokimyasal yöntemi sistematik olarak polimerlere uyguladı [4].

1940’larda bütadienden sodyum metaliyle kauçuk benzeri polimer sentezlendi (Bu-na kauçuğu). Bütadien-stiren (Buna-S-Kauçuğu) ve bütadien akrilonitril (Buna-N-Kauçuğu) aynı yıllarda üretimine başlandı.

1941 yıllarında polietilen geliştirildi. Günümüzde birçok alanda kullanılan polietilen tonlarca tüketimi olduğu bilinmektedir [5].

Watson, Crick, Wilkins, Frankin, Kendrew ve Hodgkin x-ışınları analizi yöntemiyle DNA, hemoglobin ve insülin gibi polimerlerin yapılarını aydınlatmada kullandılar. Polietilenin tek kristali Keller ve Till tarafından 1957’de seyreltik çözeltilerden yapılan kristallendirmeye elde edildi [4].

Philips Petroleum and Standard Oil şirketi 1954’de etilenin metal oksit katalizörleri desteğiyle daha az dallanmış polimerlere dönüşebileceğini bildirdi. Aynı yıl Karl Ziegler, oda sıcaklığında ve yavaşça yükseltile basıncalarda alüminyum alkileri veya titanyum tetraklorür katalizörlüğünde yüksek yoğunluklu polietilen üreterek patent ve nobel ödülünü kazanmıştır. Aynı katalizörler ile Guilio Natta tarafından propilenden düz zincirli polipropilen üretiminde kullanılmış ve nobel ödülünü almaya hak kazanmıştır [6].

James Economy, yüksek sıcaklık polimerlerinden olan “ekonol”ü geliştirdi. Bu polimer, sıvı kristal polimerlerin gelişmesinde yol açıcı olmuştur. Ekonol, elektronik araç-gereçlerde ve uçaklarda kullanılmaktadır [4].

1960’lardan sonra NMR’ın, 1980’de katı hal NMR’ının ve FTIR’ın daha sonraları ise Raman spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin kullanılması önemli basamaktır [4].

1960 sonlarında NMR ve 20 yıl sonrasında ilse katı hal NMR cihazının ardından ise FTIR cihazının ve en son Raman spektroskopisinin bulunması ve analizlerde kullanılmaya başlanmıştır [4].

Polimerlerin iletkenlikleri için yapılan araştırmalar ise 1977 yıllarından Shrakawa, MacDiarmid ve Hegeer tarafından yayınlanmıştır ve nobel almışlardır.

S.Kwolek 1971 yıllarında “kevlar”ı geliştirmiştir. S.Kwolek polimer biliminde 37’den fazla patent sahibidir [7].

Günümüzde çelik, alüminyum ve bakır oplamından daha çok plastikler kullanılmaktadır. İlk olarak 1976'da polimer/plastik endüstrisi en çok kullanılan materyal olan çeliği geride bıraktı [7].

İlk karışım fikrini Thomas Hancock ortaya atmıştır. Doğal kauçuk ve gutta percha malzemesini birbiri ile karıştırarak giyside kullanılması ve su geçirmez bir malzeme edilmesini sağlayan kişi de Thomas Hancock'tur [6].

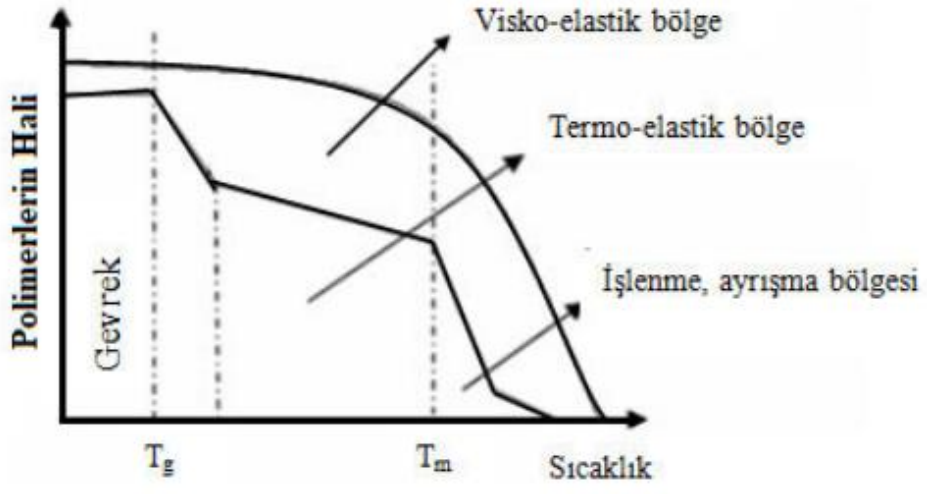
PVC ile NBR karışımı modern anlamda dünyadaki ilk ticari termoplastik karışımdır. Bu karışım 1942 yılında ortaya çıkmıştır. 1946 yılında doğal kauçuk ile stiren-co-akrilonitrilin mekanik karışımı takip etmiştir. Ardından 1948 yılında, aralarında nitroselüloz/poli(vinilasetal), nitroselüloz/poli(metilmetakrilat) ve benzilselüloz/polistirenin bulunduğu 35 polimer çiftinin karışabileceği anlaşılmıştır.

1960 yılları polimer karışımları için en önemli yıllar olmuştur. En fazla kullanılan dört polimerden polietilen ve polistiren karışımı bu yıl hazırlanmıştır. 1962 yılında EPR ve EPDM'in polimer karışımları mukavemeti artırdığı bulunmuştur.

1984 yılında otomotiv sektöründe en çok kullanılan karışımlardan bir tanesi olan ABS/PA karışımı otomobil ön panelinde kullanılmak üzere Borg-Warner tarafından geliştirilmiştir [8].

1.2 Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin kullanım esnasında en önemli özelliklerinden birisi termal özellikleridir. Polimerler genellikle 100 °C – 180 °C aralığında kullanılabilirler. 250 °C'ye kadar dayanıklı olabilecek polimerlerde vardır, bunlar politetrafloraetan ve polifenilen sülfid gibi polimerlerdir. Polimerlerin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesini belirleyen parametre T_g 'dir. T_g polimer malzemelerin maksimum kullanım sıcaklıkları değildir. Aynı şekilde kullanılacak polimerin kullanım koşullarındaki zorlamalar, stres altında kalması ve uzun süreli çevre şartlarında kullanılması polimerin kullanım şartlarını değiştirebilmektedir [9].



Şekil 1.1 Termoplastiklerin T_m ve T_g bölgelerindeki davranışı [10]

2. POLİVİNİL KLORÜR

PVC günümüzde en fazla kullanılan ve en önemli polimer türlerinden birisi olarak kabul gören bir termoplastiktir. Poliolefinlerden sonra ve stiren polimerlerinden önce gelen ikinci sırada yer alan bir polimerdir. PVC kolay işlenebilirliği ve yüksek mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı farklı uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir [11].

PVC amorf bir polimerdir. Toz halde üretilir ve renkleri beyaz veya açık sarı şeklinde olabilir. Normal üretilen PVC yaklaşık olarak %55 oranında klor içerir. Kimyasallara karşı dayanıklıdır ve alkol, benzin gibi sıvılar PVC'yi etkilemez. PVC elektroliz özelliği yüksek ve alev almayan bir polimerdir. PVC 140 °C sıcaklıkta yavaş ve 170 °C'de kolayca HCl ayrılması sonucu çift bağ meydana getirir. PVC'nin esnek ve sert olmak üzere iki farklı çeşidi bulunmaktadır [10].

2.1 PVC'nin Özellikleri

PVC, termoplastiklere benzer özelliklerde ısısal özellikler gösterir. Kırılma indisi 1,537 olarak ölçülen, renksiz ve şeffaf bir polimerdir. Katkı maddeleri içeren PVC'ler ise şeffaflığı kaybederek opak olabilir. PVC yalıtkan bir polimerdir. PVC'nin mukavemeti, katkı malzemelerinin türüne ve kullanım oranına göre değişiklik gösterebilir. Çoğunlukla kullanılan katkıları PVC'nin yüzeysel ve hacimsel mukavemetini azaltır [12].

PVC'nin bazı özellikleri T_g öncesinde ve sonrasında farklılık göstermektedir. PVC'nin erime sıcaklığı bulunmamaktadır. Amorf bir polimer olduğundan dolayı T_g gözlemlenmektedir. T_g 'si 65 – 85 °C arasındadır. Bu sıcaklık polimerin türüne, iç yapısına, deney yöntemine ve kullanılan katkılarına göre değişiklik gösterebilir. Örneğin plastikleştirici eklenmesi T_g 'yi düşürmektedir. PVC'nin boşluklu olması K değerinin azalmasıyla değerlendirilir. Boşluğu fazla olan PVC'ye plastikleştirici eklenmesi sonucunda dağılım homojen gerçekleşir ve film üretiminde niteliği artırabilirler [4].

2.2 PVC İşleme Yöntemleri

PVC'nin temel olarak birkaç farklı işleme yöntemi bulunsa da günümüz gelişen teknolojisinde çok farklı üretim yöntemlerinde de kullanılabilir. Temel olarak ekstrüzyon, kalenderleme ve enjeksiyon proseslerinde PVC kullanılabilir [12].

2.2.1 Ekstrüzyon işleme yöntemi

Polimerlerin akışkan duruma getirilerek, ısı ve basınç yöntemiyle sıkıştırılarak belirli bir form içeren kalıplardan alınmasına ekstrüzyon adı verilir. Plastikleştirici ilave edilmiş veya hiç eklenmemiş PVC ekstrüzyon prosesinden geçirilebilir. Ekstrüzyon yönteminde PVC, hazır karışım yapılmış granül şeklinde veya toz şeklinde kullanılabilir [12].

PVC ile genellikle ekstrüzyon prosesi ile aşağıdaki ürünler üretilebilir;

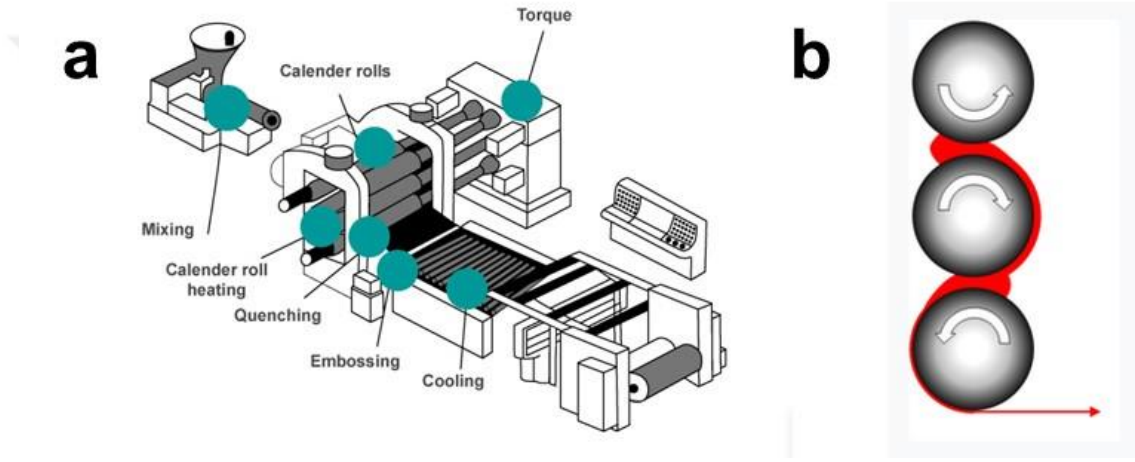
- Kablo yalıtımı ve kılıf oluşturma,
- Panel olarak ürün üretilmesi,
- Hortum veya boru üretimi,
- Granül üretimi.

2.2.2 Kalıplanma metodu

Kesikli bir üretim yöntemi olan kalıplama metodu ile PVC rahatlıkla işlenebilir. Düşük sıcaklıklarda bulunan ve makine içerisinde oluşan sıcaklık ile birlikte kalıplama işlemi yapılabilir. PVC ile kalıplama yöntemi diğer termoplastiklere oldukça benzemektedir. Kalıptan çıkmadan önce PVC diğer termoplastikler gibi soğutulması gerekmektedir. Ardından kalıp yeniden işlem için tekrar ısıtılmalıdır. PVC'nin kalıplanması kompresyon yöntemi ve enjeksiyon kalıplama olarak ikiye ayrılabilir. Bu yöntemler ile ısı ve basınç yardımıyla PVC'ye şekil verilmektedir. Plastikleştirici bulunan veya bulunmayan PVC ile kalıplama yapılabilir. Plastikleştirici eklenmeyen PVC ile sert olarak üretilebilecek, boru ilave parçaları, bazı şişeler veya elektrik parçaları üretilebilir. Kompresyon yöntemi ile çok yaygın üretim yapılsa da plakalar, levha ve bazı yüzey kısımlarının parlatılması için kullanılabilir [12].

2.2.3 Kalenderleme metodu

Kalender polimer eriyiklerinin, levha veya film oluşturulmasını sağlayan silindirlere oluşan sistemler bütünüdür. Şekil 2.1’de kalenderleme işlemi şematik olarak gösterilmiştir. Kalender ilk bulunduğu zamanlar yalnızca kauçuk işlemede kullanılmasına rağmen günümüz teknolojilerinde termoplastiklerin işlenmesi için de kullanılmaya başlanmıştır. Temel olarak basit bir yapı üzerinde düşünülse de kalenderleme prosesinde bazı büyük zorluklar vardır. Bunların temelinde silindirlerin ısılarının kontrolü yatmaktadır. Polimerin işlenirken silindirlerin ısılarının sürekli olarak sabit olması ve polimerin aynı özelliklerde işlenmesi sağlanmalıdır [13].



Şekil 2.1 Kalenderleme prosesinin şematik gösterimi (a) Kalenderleme prosesi (b) Kalenderleme silindirleri [14]

Kalenderlemede polimerin sıcaklık yardımıyla yumuşatılması ve eritilmesi sağlanır, iki veya daha fazla silindirin arasından geçirilerek silindirler arasında bank adı verilen yığının oluşturulması sağlanmalıdır. Oluşan banklar sayesinde sürekli olarak film veya levha halinde işlenmiş polimerler elde edilebilir (Şekil 2.1) [15].

2.3 PVC'nin Kullanım Alanları

PVC'nin birçok alanda kullanımı bulunmaktadır. PVC'yi çekici yapan en büyük özelliği maliyetinin düşük olmasıdır. PVC, özellikle pencere ve kapı profilleri olmak üzere, kimyasal ekipmanların depolanmasında, sıcak soğuk su boru hatlarında, bazı ambalajlarda, sağlık ve bilişim sektöründe kullanılabilir [16].

Sert PVC'nin kullanım sıcaklığı $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişebilmektedir. Bu sebeple dış yapı uygulamalarında, inşaat sektöründe bolca kullanılmaktadır. Kanalizasyon ve pis su taşıma borularında, pencere ve kapı profillerinde, bazı duvar ve tavan kaplamalarında, havalandırma borularında vb. kullanılabilir.

Yumuşak PVC'ye eklenen plastikleştirici miktarına göre sıcaklık değerleri $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ila $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişebilmektedir. Yumuşak PVC ile üretilen ürünler sektörde daha çok malzemede kullanılmaktadır. Örneğin branda, yer döşemeleri, kablo, oyuncak, eldiven vb. üretimlerinde kullanılmaktadır. Yumuşak PVC çok iyi bir ısı yalıtım özelliği gösterdiğinden kablo yalıtım malzemesi olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. [17]



Şekil 2.2 Yumuşak ve sert PVC görselleri (a) Yumuşak PVC (b) Sert PVC

Çizelge 2.1 PVC'nin kullanım alanları [18]

İşleme şekli	Tür	Kullanım yeri
Kalenderleme	Sert	Yer döşemeleri, mobilya kaplamaları
	Yumuşak	Masa örtüsü, sera örtüleri
Enjeksiyon	Sert	Boru birleşim dirsekleri, elektrik kutuları
	Yumuşak	Genellik conta, ayakkabı ve yumuşak oyuncaklar
Ekstrüzyon	Sert	Temiz ve pis su boruları, pencere profilleri bazı elektrik kanalları
	Yumuşak	Bahçe hortumları, bazı yumuşak istenen profiller, elektrikli aksamalarda kullanılan kablo kılıfları
Toz kalıplama	Yumuşak	Mobilyalar, bazı büyük sepetler
Şişirme	Sert	Şişe, kavanoz vb. kaplar

2.3 PVC Formülasyonunda Kullanılan Katkı Maddeleri

PVC ilk bulunduğu zamanlarda da saf olarak katkısız bir şekilde kullanılamamış ve yıllar sonra yapılan araştırmalarla bazı katkıların kullanılması sonucu ürün elde edilebilmiştir. İşlenmemiş PVC'de ısı ve ışığın etkisiyle kimyasal tepkimeler oluşabilmektedir. Bu sebeple PVC'yi işlemeden önce ısı ve ışığın etkisini azaltmak için birçok katkı malzemesi kullanılmaktadır. Malzemenin ısı etkisiyle kararlı halinin bozulması durumunda kurumaya ve erime işlemine sebep olmaktadır. Karbon monoksit ve diğer aromatik hidrokarbonların oluşmasıyla hidrokarbonlara dönüşebilmektedir. Diğer bir bozunma şekli olan foto kimyasal bozunmalara ise neden olan birçok dış faktör bulunmaktadır. UV etkilerine karşı dayanıklılığın azalması veya dayanıklılığın tamamen tükenmesi sonucunda PVC'nin renginde değişiklikler görülebilir ve işleme

sonrasında malzemede mekanik problemlere sebep olmaktadır. Katkı maddeleri PVC'nin bu gibi eksikliklerini ortadan kaldırarak daha kullanılabilir bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Bu katkı maddeleri; stabilizatörler, mukavemet artırıcılar, alev geciktiriciler, UV stabilizatörler, iç ve dış kaydırıcılar, plastikleştirici gibi katkılar PVC için gerekli olan katkılardır [19].

PVC için son üründe istenilen özellikler göz önünde bulundurularak reçete oluşturulmalıdır. Son üründeki istenilen özelliklere göre katkı maddelerinin miktarı ve içeriği değişebilmektedir.

2.3.1 İç ve dış kaydırıcı katkı maddeleri

PVC'nin işleme esnasında hem zincirler arası sürtünmeler hem de makine ve hammadde arasındaki sürtünme kuvvetlerini azaltmak için formülasyona kaydırıcı olarak bilinen düşük yoğunluklu katkılar ilave edilir. Bu katkılar sayesinde polimer daha kolay bir şekilde işlenmektedir. Kötü ya da fazla kullanılan katkılar sonucunda malzeme makine aksamına yapışabilir ve erime gözlemlenmeden topaklaşma görülebilir. Böyle bir durumda makine ve üretim duruşuna sebep olacaktır. Kaydırıcı iç ve dış kaydırıcı olarak ikiye ayrılır.

Dış kaydırıcılar, işleme makinasının metal yüzeyi ile PVC arasında bir ara yüzey oluşturur ve erimiş PVC'nin metal parçalara yapışmasını engeller. PVC'nin makine içerisindeki dış kaydırıcıya bağlıdır. Kaydırıcı sayesinde ısı birikimi engellenir ve malzemenin deformasyonu engellenmiş olur.

İç kaydırıcılar ise PVC polimeri içerisinde iyi çözünür ve polimer molekül kuvvetlerini güçsüzleştirerek moleküller arasındaki sürtünme kuvvetini azaltmakta, PVC akışkanlığını ve ürün kalitesini artırmaktadır. Bu katkılar PVC ile iyi uyum sağlayan bir katkı türüdür. Genellikle iç kaydırıcılar, T_g 'yi ve bazı özellikleri azaltmaktadır [19].

2.3.2 İşleme kolaylaştırıcı katkı maddeleri

Bu tipteki katkı maddeleri, PVC hammaddenin taneciklerinin kolaylıkla kaynaşmasını sağlayarak erimiş PVC'nin viskozite değerlerini değiştirirler böylece işleme esnasında malzemenin daha akışkan ve stabil olmasını sağlarlar. Bu katkı maddeleri genellikle polistiren akrilonitril ve polimetil metakrilat gibi amorf polimerlerden oluşurlar. Bu katkı maddeleri direk ile PVC ile uyumluluk gösterirler ve kaynaşmanın ilk

zamanlarında PVC taneciklerinin arasındaki ilişkiyi artırarak işlemeyi kolaylaştırırlar [19].

2.3.3 Darbe artırıcı katkı maddeleri

Darbe artırıcı katkı maddeleri PVC polimeri için ekstra sertlik kazandırır. PVC ile kullanıldığında farklı bir faz daha oluştururlar. PVC uygulamalarında düşük sıcaklıklarda daha fazla sertlik istendiği çalışmalarda kullanılabilir. Darbe artırıcı katkıları, PVC’de şeffaflık isteniyorsa metil-metakrilat-bütadien-stiren kopolimeri kullanılır. Bu katkı refraktif değeri PVC ile aynı olacak biçimde üretildiğinden dolayı şeffaflığı sağlayabilir. Dış uygulamalar için ise akrilik bazlı bazı lastikler ve kauçuk parçacıkları kullanılabilir [19].

2.3.4 Plastikleştirici katkıları

Plastikleştirici katkıları polimere ilave edildiğinde işleme özelliklerini oldukça kolaylaştıran ve polimerin eriyik özelliklerinin artmasını sağlayan malzemelerdir. Kullanılan birçok polimer katı, kırılğan ve uzama yapmayan özelliktedirler. Plastikleştiricilerin kullanılmasıyla, bu özelliklerde iyileşme ya da azalma görülebilir. Bu katkıları genellikle organik esastır ve yüksek kaynama sıcaklığı değeri taşırlar. Bu katkıları yüksek molekülü sıvılar veya erime noktası oldukça düşük olan katılar şeklinde olabilir. Fosforik ve karboksilik asit esterleri en yaygın olarak kullanılan plastikleştirici katkı malzemeleridir. Poliglikoller, sülfonamidler, bazı hidrokarbonlar ve eterler kullanımı az olan plastikleştirici katkı malzemeleridir.

Polipropilen, polietilen ve polistiren gibi bazı polimer malzemelerin işlenmesinde plastikleştirici gerekmez. Fakat PVC gibi bazı polimerlerde plastikleştirici katkı ilave edilmeden işlemek mümkün değildir. Bu katkıının kullanılmasında en önemli olan özellikler polimere uygunluk ve yüksek plastikleştirme özellikleri olması gerekmektedir. Plastikleştirici katkıların ışığı geçirmesi, yanıcı olmaması, polimer malzemeye yapışma özelliği, uçuculuğun az olması, soğuk ortamlarda dayanıklı olması, uygun termal özellikler taşıması, toksik olmaması gibi özellikleri aranmaktadır [19].

2.3.5 Dolgu katkıları

Dolgu malzemeleri hem sert hem yumuşak PVC'de kullanılabilir. Dolgu malzemelerinin kullanılmasının temel sebebi ürün maliyetini düşürmektir. Bunun yanında kullanılan dolgu malzemeleri, ürünün sağlamlığını, sertliğini, ısıya karşı direncinin artırılması, mukavemet kazandırmak ve yoğunluk değerlerini değiştirmek içinde kullanılır. Küresel yapıda olan dolgu malzemeleri polimer matrisi içerisinde az oranda çekim kuvveti oluşmasına sebep olur böylece polimer malzemeye kolaylıkla karışabilirler. Formülasyonda kullanılan dolgu malzemesi arttıkça polimer daha gevrek hale gelmektedir. CaCO_3 , kaolin, cam, karbon, selülozik malzemelerin, karbonhidratlar ve bazı metal oksitler dolgu malzemesi olarak kullanılabilir [20].

İstenilen ürün özelliğine göre kullanılan dolgu malzemeleri farklılık göstermektedir. Mesela basınç içermeyen boru üretimlerinde CaCO_3 dolgu malzemesi kullanılabilir. PVC'ye %15-20 oranlarında katılabilmektedir [19].

3. POLİMERLERİN KARIŞILABİLİRLİĞİ

Polimer karışımlarının geliştirilmesi aşamasında seçilen polimerlerin birbiri ile karışabilirliği önemlidir. Karışabilen karışımlarda, seçilen polimerler ya da grupların arasında Gibbs serbest enerjisinin değişiminin azalmasına sebep olabilecek bazı spesifik etkileşimler bulunmaktadır. Karışabilen karışımlarda bir faz bulunuyorken, karışmayan karışımlarda ise ayrı fazlar bulunur. Polimer karışımları özellikleri, karışımı oluşturan polimerlerin karışma derecesine direkt olarak bağlıdır. Polimer karışımlarının çoğu karışmayan haldedir. Son çalışmalarla birlikte karışabilen karışımların sayısı artmaktadır [21].

Genellikle polimer karışımları endotermik bir olaydır, dolayısıyla uyumluluk harici bir durumdur [21].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG 'nin açıklaması "Gibbs serbest enerjisinin değişimidir. $\Delta G < 0$ şartı sağlandığı zaman karışma gerçekleşebilir.

Denkleme göre karışma proseslerinin gerçekleşmesi şu prensiplere dayanır. $T\Delta S > \Delta H$ ise serbest enerji negatif olur böylece karışımdaki farklı tipteki moleküller birbirini çekmeye eğilimlidir. Yani proses esnasında absorplanan enerji ($T\Delta S$), entalpi değişimi (ΔH)nden büyükse karışımın Gibbs serbest enerjisi değişimi negatif olacaktır ve karışım gerçekleşecektir.

Sistemin entropisi düzensizliğinin bir ölçütüdür ve moleküllerin serbestlik derecesi arttıkça düzensizlik azalır ve ΔS pozitif olur. İki çeşit molekülün karışması, serbestlik derecesinin azaldığının kabulüdür çünkü her çeşit için kendi alanında tekrar bir araya gelme zorlaşmış olacaktır. Dolayısıyla serbestlik derecesi artar ve entropide artış meydana gelir. Yani karıştırma esnasında ΔS pozitifdir. Eğer karışım enerjisi (entalpi) $\Delta H = 0$ veya $\Delta H < T\Delta S$ olursa karışım gerçekleşir. Bu nedenle;

1. Karışma sıcaklık artışından etkilenir.
2. Entropideki artış ne kadar büyük olursa çeşitlerin karışma olasılığı o kadar büyüktür.

Entalpinin düşük olması karışma bilirliliği olumlu yönde etkiler.

Polimerlerin karışabilirliği, polimerlerin taktik dizilimine de bağlıdır. Termodinamikte moleküler seviyede tek faz içinde bulunmak karışa bilirlık olarak adlandırılırken, pratikte sistemin homojen olarak görünmesi karışa bilirlık olarak adlandırılabilir. [6]

Karışımı oluşturan kimyasal grupların arasındaki etkileşimler polimer karışımlarında önemli rol oynamaktadır. Çekim etkileşimleri karışa bilirlığe ekzotermik olarak neden olmaktadır ve bu etkileşimler çok güçlü veya çok zayıf kuvvetler olabilir [16].

Polimer zincirleri arasındaki moleküller arası etkileşimler şu şekildedir.

- Van der Waals kuvvetleri
 - Zayıf ve güçlü dipol etkileşimleri
 - Dispersiyon kuvvetleri
 - İndüksiyon kuvvetleri
- Hidrojen bağları
- İyonomerlerdeki iyonik etkileşimler
 - Yük transfer kompleksleri

Bu etkileşimler arasında en önemlisi hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağları polimer zincirlerinde bulunan moleküllerin iki fonksiyonel grup arasında oluşur. Hidrojen bağı; hidroksil, karboksil, amin ve amid gibi proton verici asidik gruba bağlanan hidrojen atomu sebebiyle oluşur. Hidrojen bağı oluşturulan hidrojen atomu genellikle, karbonil, eter veya hidroksillerdeki oksijen veya amid ve aminlerdeki azot gibi bazen de halojen gibi bazik gruplarda bulunur [17].

Polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen bir diğer ikincil kuvvetler ise Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan dipol kuvvetleri, indüksiyon kuvvetleri ve dispersiyon kuvvetleridir. Sürekli dipol momente sahip dipol-dipol etkileşimlere sebep olan kuvvet dipol kuvvetleri olarak adlandırılır. Dipol kuvvetleri sıcaklığa direk olarak bağlıdır. İndüksiyon kuvvetleri ise, sürekli olarak dipol momentine sahip olmayan geçici dipoller arasındaki küçük ve sıcaklığa bağlı olmayan kuvvetlerdir. Son olarak dispersiyon kuvvetleri ise, elektron ve çekirdeklerin kısa süreli farklı konumlarda bulunmalarından kaynaklanan ve dalgalanmalar nedeniyle komşu atomların elektron bulutlarının bozulmasıyla oluşan kuvvetlerdir bu kuvvetlerde sıcaklığa bağlı değildir [17].

İkincil kuvvetler polimerin daha çok fiziksel özelliklerini belirlerken, kovalent bağlar, iyonik bağlar gibi asıl kimyasal bağlar, polimerleri etkileyecek kimyasal etkiler, ısı ve yüksek enerji içeren ışınlar gibi kimyasal bozunmalara karşı kararlı olmasıyla sorumludur. İkincil kuvvetler molekülleri birbirine çekerek veya iterek konumlarını değiştirmeye çalıştıklarından dolayı, uçuculuk, viskozite, yüzey gerilimi ve sürtünme özelliklerini etkiler bu sebeple karışa bilirlğe etkisi daha çoktur.

Polimer karışımlarını karışabilen veya karışamayan olarak belirleyebilmek için farklı yöntemler kullanılabilir. Karışabilen veya karışamayan karışımlar termal, mekanik, morfolojik veya spektroskopik özellik olarak incelenebilir ve sonuçlara göre karışım durumu incelenebilir. Karışabilen polimerik karışımlar termal olarak, T_g belirlenebileceği test yöntemler ile belirlenebilir. Karışabilir karışımlar oluştuğunda homojen bir yapı gösterirler, karışımlar hazırlandığında karışılabilirliği belirleyen moleküler arası etkileşimlerin varlığı da tespit edilir karışılabilirlik hakkında yorum yapılabilir. Oluşturulan karışımların mekanik ve termal özellikleri incelenerek ise kullanım alanlarına önerilerde bulunulabilir. Bu çalışmada PVC ile PE, PP, PMMA polimerleri karışımları hazırlanmış ve bu karışımların mekanik, termal ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir [3].

Günümüzde, polimer karışımları büyük öneme sahiptir. Ticari açıdan birçok hammadde ile karışım denemeleri devam etmektedir. Yeni karışabilen polimer karışımlarının varlığı ve karışmayan polimerler için ise karıştırılabilirlik çalışmaları devam etmektedir.

Polimer karışımları genellikle iki farklı yöntemle hazırlanır. Birinci yol, ortak çözücü belirlenerek bir çözücü yardımıyla çözerek, çözücüü uçurmaktır. Çözücülerin maliyeti yüksek olduğundan dolayı endüstriyel boyutta uygulaması çok zordur aynı zamanda çözücüler çevreye de zararlar çok olduğundan dolayı uygulaması zordur ve uygun değildir. Bu yöntemde karışım yapılacak polimerlerin ortak bir çözücüsü belirlenir ardından polimerler çözücüde çözülür ve daha sonra çözücü uçurulur. Film haline gelen karışım sprey kurutma yöntemiyle kurur [22].

İkinci yöntem ise karışım yapılacak polimerler T_g üzerine ısıtılarak karıştırılır, karıştırma işlemi uygulamak için ekstrüder, kalenderleme, laboratuvar tipi kalender gibi makineler kullanılabilir. Karıştırma eriyik halde gerçekleştirildikten sonra karışım elde edilmiş olur [23].

Ortak çözücü yardımıyla karışım hazırlama yöntemi ile mekanik karıştırma ile karışım hazırlama yöntemi kıyaslandığında mekanik olarak karışım daha ekonomiktir. Fakat karışımın son özellikleri bu noktada hesaba katılmalıdır [24].

Ayrıca,

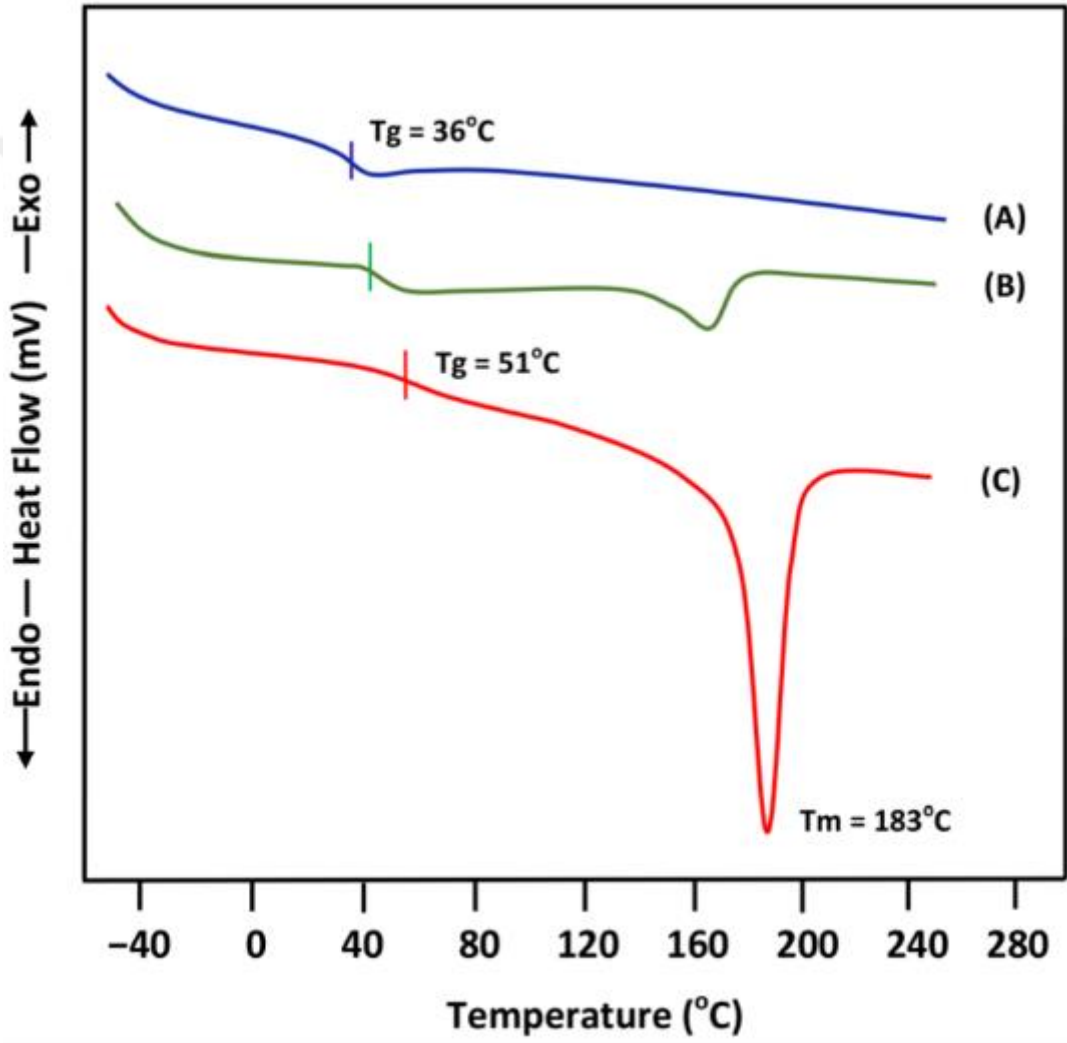
- Karıştırma halinin lateks olması
- Toz halinde karıştırma
- Monomeri diğer bileşenlerin çözücüsü olarak kullanma
- IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı polimer) teknolojisi ile de polimer karışımları oluşturulabilir [24].

Oluşan karışımın homojen olması karıştırma yöntemine direkt olarak bağlıdır. Bu sebeple mekanik olarak karışımlarda karışıma ısı kullanarak karışımın elde edilmesi daha avantajlıdır. Bu yöntemle daha fazla miktarda polimer kullanılsa dahi, homojen karışımın oluşturulması için daha doğrudur [24].

Polimerlerin karışabilirliği; termal, mekanik, morfolojik ve analitik olarak da incelenebilir.

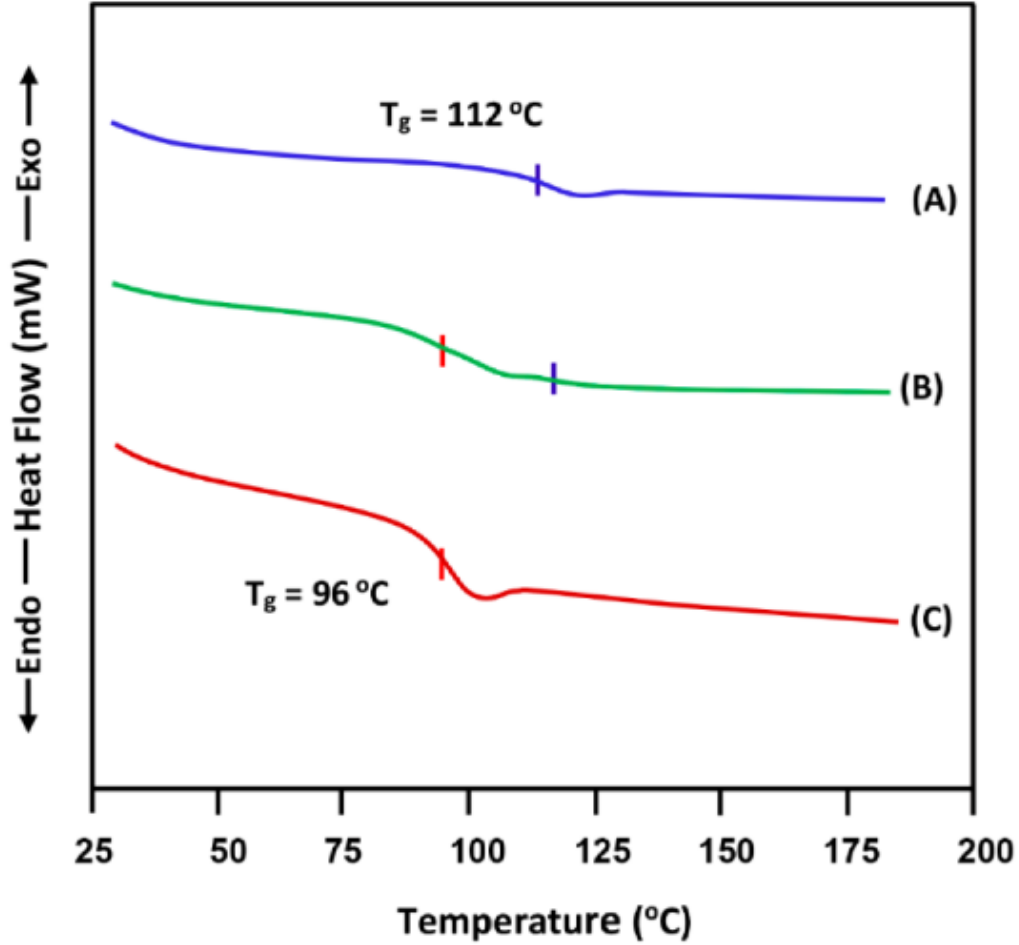
3.1 Polimerlerin Karışabilirliğinin Termal Olarak İncelenmesi

AlShehri ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, polimer karışımlarında birbiri ile karışabilen polimerler poli(etilen-ko-vinil alkol) (PEVAL) ve poli(laktik-ko-glikolid asit) (PLGA) incelendiğinde Şekil 3.1’de görüleceği gibi tek bir noktada T_g değeri verir. PLGA’nın T_g ’si 36 °C, PEVAL’ın T_g ’si 51 °C’dir bu iki polimer birbiri ile karıştırıldığında, iki polimerin arasında bulunan 41 °C’de T_g değeri gözlemlenmiştir ve başka bir T_g değeri gözlemlenmemiştir. [25]



Şekil 3.1 Birbiri ile karışabilen polimerin DSC analizi a) %100 PLGA b) %50 PLGA / %50 PEVAL c) %100 PEVAL [25]

AlShehri ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, polimer karışımlarında birbiri ile karışamayan PMMA ve polistiren (PS) polimerlerinin termal davranışları incelenmiştir. Şekil3.2’de görüleceği gibi, iki polimerin T_g ’lerinin birbiri ile ortak olarak değil ayrı noktalarda olduğu görülmektedir. %100 PMMA’nın T_g ’si 112 °C, %100 PS’in T_g ’si ise 96 °C’dir. Bu iki polimer karıştırıldığında ise 86 °C ve 103 °C iki ayrı T_g gözlemlenmiştir. [25]

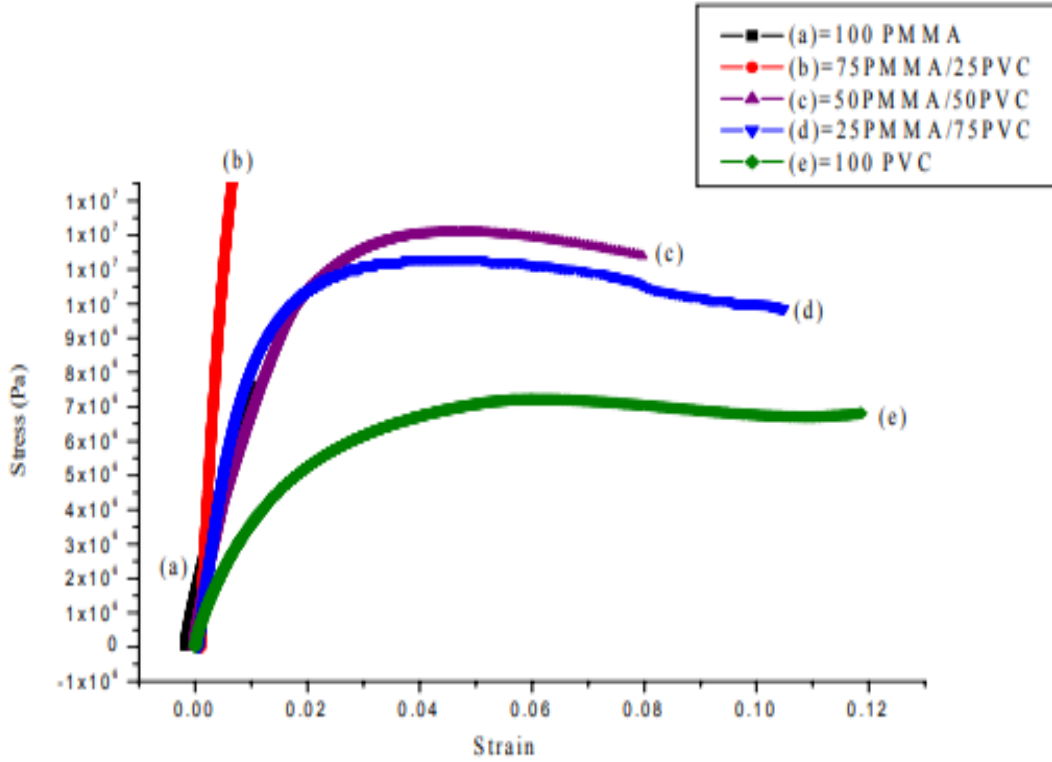


Şekil 3.2 Birbiri ile karışamayan polimerin DSC analizi a) %100 PMMA b) %50 PMMA / %50 PS c) %100 PS [25]

3.2 Polimerlerin Karışabilirliğinin Mekanik Olarak İncelenmesi

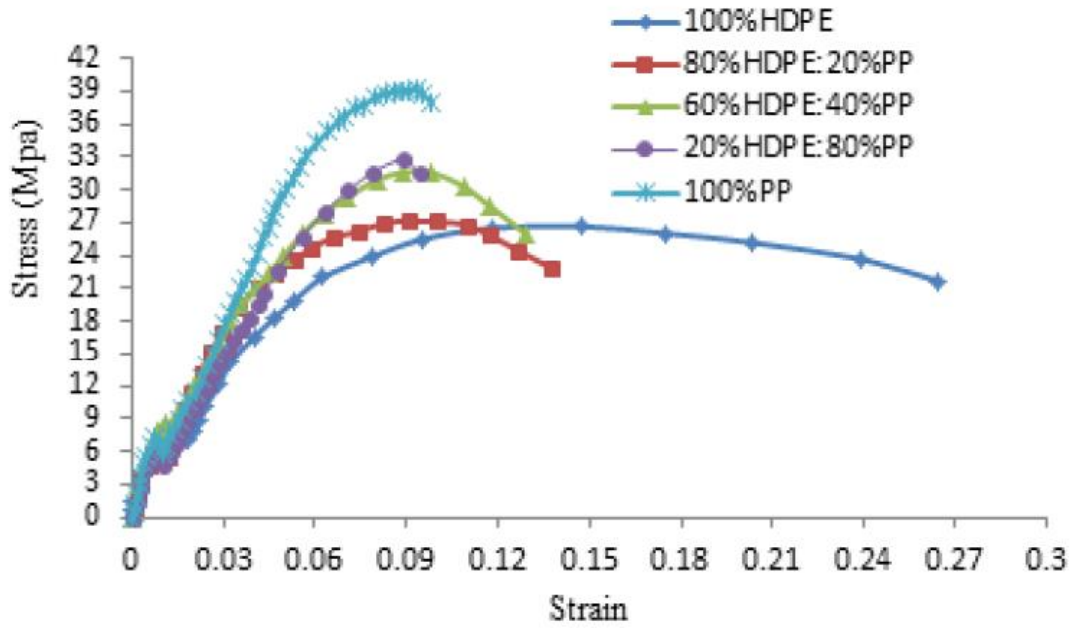
Polimer karışımlarında, birbiri ile karışabilen veya karışamayan polimerler mekanik olarak da incelenebilir.

Chandramohan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada birbiri ile karışabilen polimerler olan PVC ile PMMA belli oranlarda karıştırılmıştır ve karışım oranlarına bağlı olarak akma dayanımlarında artış ve buna bağlı olarak da uzamalarda artış gözlemlenmiştir. Şekil 3.3'de görüleceği üzere %100 PVC'de akma noktası düşükken PMMA oranı artırıldıkça akma noktasında artış görülmüştür. %100 PMMA ve %75 PMMA'da ise uzama görülmezken PVC oranı artırıldıkça uzama değerlerinde artış gözlemlenmiştir. [26]



Şekil 3.3 Birbiri ile karışabilen polimerin çekme kopma testi [26]

Sihama E. Salih ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, birbiri ile karışamayan PE ve PP polimerleri birbiri ile karıştırılmış ve çekme testi yapılmıştır. Şekil 3.4’de görüleceği gibi %100 PE ile yapılan testte uzama yüksekken PP oranı artırıldıkça uzama değerleri düşmüştür. Yine %100 PP çekme testi uygulandığında akma değeri yüksekken PE oranı artırıldıkça akma değerleri oldukça düşmüş, uzama değerleri ise artmamıştır. [27]

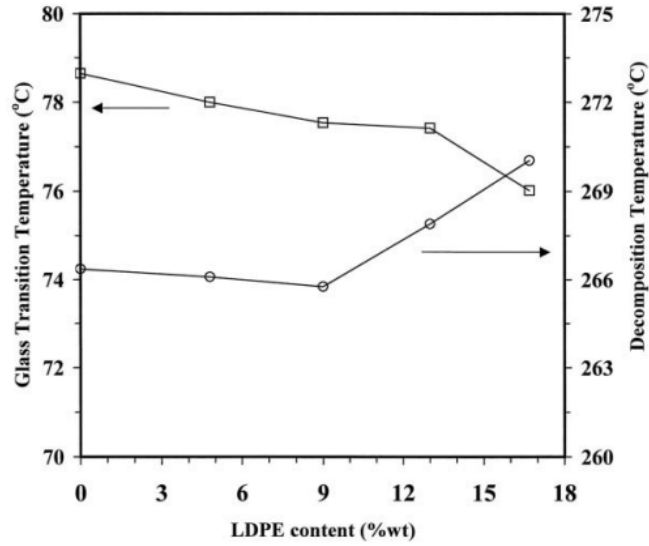


Şekil 3.4 Birbiri ile karışamayan polimerlerin çekme kopma testi [27]

4. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

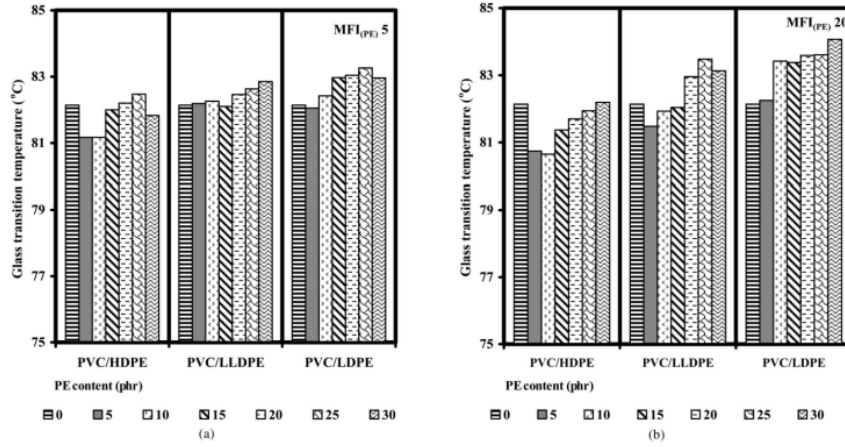
4.1. PVC/PE karışımları

Sombatsompop vd. yaptıkları çalışmada, Polietilen hammaddesi ile Poli(vinil klorür hammaddesi karıştırılmıştır, çalışma sonucunda yapılan karışımın ekstrüzyon prosesinden geçirilerek molekül ağırlığındaki değişim, renk değişimleri, Tg ve bozunma sıcaklıkları gibi değerleri incelemiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere PE oranı arttıkça bozunma sıcaklığında artışa bağlı olarak, camsı geçiş sıcaklığında önce düşüş sonra artış gözlemlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan yöntemde ekstrüzyon prosesi ele alınmış ve incelenmiştir [28].



Şekil 4.1 PVC ve PE karışımlarında PE oranına bağlı değişim grafiği [28]

Thongpin vd. yaptıkları çalışmada PE hammaddesi ile PVC hammaddesi karıştırılmıştır, çalışma sonucunda yapılan karışım PE'nin MFI değerine göre incelenmiş ve ayrılmıştır. Çalışma sonucunda yapılan karışımın bozunma sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, polien indeksi ve karışımdaki PVC'nin morfolojik durumu incelenmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere PE oranlarındaki artışa bağlı olarak önce gözle görülür bir düşüş %5 ve üzerinde ise camsı geçiş sıcaklıklarında artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2 PVC ve PE ile yapılan karışımlarda PE oranına bağlı değişim grafikleri (a) 5 MFI (b) 20 MFI [29].

4.2. PVC/PP karışımları

Roussi vd.'nin yaptığı çalışmada, high impact polistiren (HIPS), akrilonitril bütadien stiren (ABS), polikarbonat (PC) hammaddelerinin PP ve PVC ile karışımları incelenmiş ve pirolitik bozunma kinetiği incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda termogravimetrik piroliz analizde, HIPS ve PC karışımlarının tek bir tepe noktası veriyorken diğer karışımların kısmen birbirini içerisine geçmiş iki tepe noktası verdiği görülmüştür [30].

4.3. PVC/PMMA karışımları

Gulalkari vd. yaptığı çalışmada, PVC ile PMMA hammaddeleri karıştırılarak 40°C ile 80°C arasında oluşturulan karışımın iletkenlik özellikleri ölçülmüştür. Poole-Frenkel, Fowler-Nordheim, Schottky, $\log(J)$ -T grafiği ve Arrhenius grafiği ışığında analiz yapılmıştır. Bu çalışmada yapılan analizler karışımın tamamen elektriksel iletkenliği üzerinde durulmuştur [31].

Yukarıda literatür çalışmalarından da görüleceği üzere yapılan çalışmalarda PVC ile PMMA, PP ve PE hammaddeleriyle yapılan karışımlara ait çalışmalar yapılsa bile kalenderleme ve işleme özelliklerine ilişkin çalışmalar bulunmamaktadır. Bu çalışmada PVC ile yapılan bu karışımlar sonucunda prodesteki makine ısıları, dönme hızları, motor amperleri incelenmiş ve kullanılabilirliği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda ayrı ayrı karışımlara yer verilse de PMMA, PP ve PE'nin birlikte incelendiği ve özellikle kalenderleme prosesinde kullanımı incelenmemiştir.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan polimer malzemeler

5.1.1.1 Polivinil klorür

Hazırlanan karışım formülasyonunda PVC kompozisyonunu belirleyen PVC hammadde Petkim'den temin edilmiştir. Petkim K58 kodlu ürünü kullanılmıştır.

5.1.1.2 Polimetil metakrilat

PMMA hammaddesi karışım formülasyonunda kullanılmış olup SABIC firmasının 17OP kodlu ürünü temin edilmiştir.

5.1.1.3 Polietilen

PE hammaddesi karışım formülasyonunda kullanılmak üzere PETKİM firmasından Petilen F2-21T kodlu ürünü temin edilmiştir.

5.1.1.4 Polipropilen

PP hammaddesi karışım formülasyonunda kullanılmak üzere CARMEL OLEFINS firmasından Capilene QM 45F kodlu ürünü temin edilmiştir.

5.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan katkı malzemeleri

5.1.2.1. Plastikleştirici

PVC formülasyonunu oluştururken birçok farklı katkı maddesi kullanılmıştır. Bunların en başında plastikleştiriciler yer almaktadır. Plastikleştiriciler dioktil teraftalat (DOTP) tipi plastikleştiricilerdir. Plastikleştiriciler Akdeniz Kimya şirketinden temin edilmiştir.

5.1.2.2. Dolgu maddeleri

CaCO₃ ise PVC formülasyonunda dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Akdeniz kimya şirketinden temin edilen 2T CaCO₃ kullanılmıştır.

5.1.2.3. Titandioksit (TiO₂)

TiO₂ hammaddesi PVC formülasyonunda renklendirmek için kullanılmıştır boyar malzemedir. Aynı zamanda ürünün UV ışık altında aynı renkte kalmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

5.1.2.4. Stabilizatörler

Stabilizatörler ise PVC formülasyonunda kalsiyum ve çinko esaslı stabilizatörler kullanılmıştır. Stabilizatörler Kimfor şirketinden temin edilmiştir.

5.1.2.5. Kaydırıcılar

PVC formülasyonunda iç ve dış kaydırıcılar kullanılmıştır. Bu malzemeler Fine Organics şirketinden temin edilmiştir.

5.1.2.6. Darbe Önleyiciler

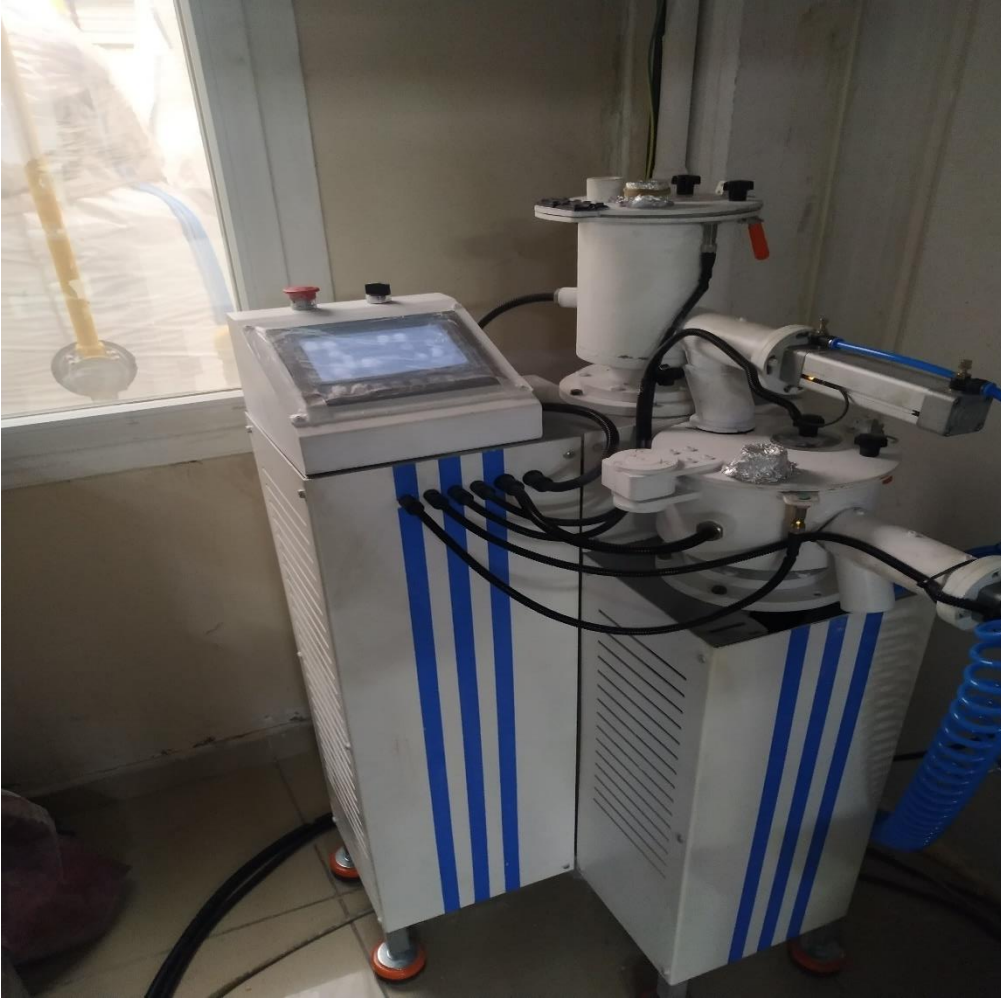
Kullanılan darbe önleyici katkıları akrilik bazlı olup düşük zincir uzunluğuna sahip PMMA hammaddelerinden oluşmaktadır. Darbe önleyiciler Kimfor firmasından temin edilmiştir.

5.2. Yöntem

5.2.1 Numune hazırlama aşamasında kullanılan cihazlar

5.2.1.1 Sıcak – soğuk mikser

Numune hazırlama aşamasında PVC formülasyonunu hazırlamak, PVC ve katkıların birbirleri içerisinde iyi karışmasını sağlamak ve katkı ve PVC içerisindeki nemi uzaklaştırmak için sıcak soğuk turbo mikser kullanılmıştır. Sıcak soğuk mikser iki bölümden oluşmaktadır. Sıcak mikserde formülasyondaki malzemeler eklenir. Mikser çalıştırılarak, sürtünme etkisiyle karışımın sıcaklığı artırılır. 110 °C'ye geldiğinde sıcak mikserdeki karışım soğuk mikserde aktarılır. Soğuk mikserde karıştırıcı pervane sıcak mikserde göre çok daha yavaş dönmektedir. Karışımın sıcaklığı 45 °C'ye kadar soğutulup karışım alınır. Sıcak soğuk mikser Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Sıcak - soğuk mikser

5.2.1.2 Blender

Blender PVC karışımı ve granül haldeki polimerlerin birbiri içerisinde karışmasını sağlayan sistemdir. Çalışmada laboratuvar tipte blender kullanılmıştır. Şekil 5.2’de kullanılan blender tipi görülmektedir.



Şekil 5.2 Blender

5.2.1.3 Laboratuvar tipi kalenderleme

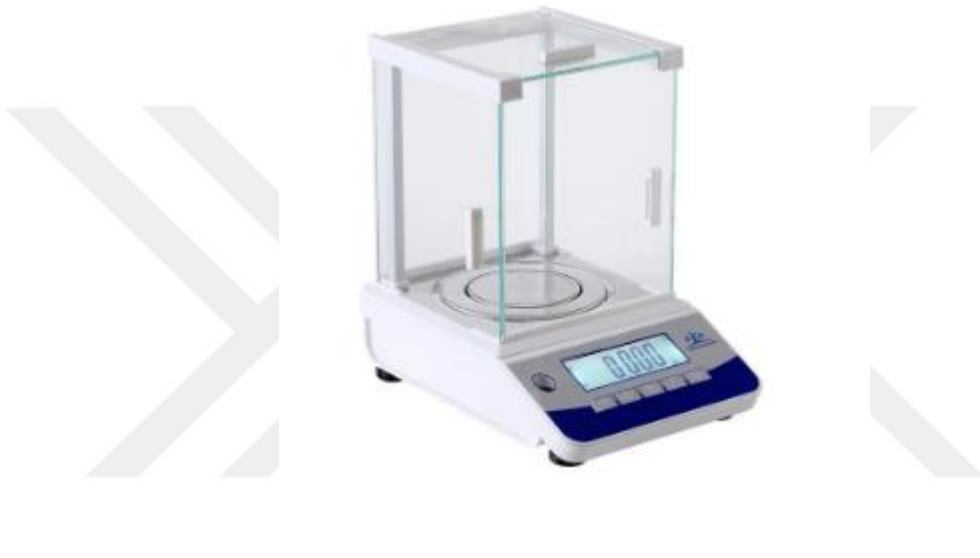
Çalışmada kullanılan laboratuvar tipi kalenderleme birbiri tersine dönen iki adet silindirden oluşmaktadır. Film oluşumu esnasında kalenderleme prosesini simüle etmek için kullanılmaktadır. Sıcaklık ve dönme hızları ayarlanabilir bir sistemdir. Şekil 5.3’de kullanılan laboratuvar tipi kalenderleme görülmektedir.



Şekil 5.3 Laboratuvar tipi kalenderleme cihazı

5.2.1.4 Hassas terazi

Hassas terazi tüm çalışma boyunca PVC formülasyonunun hazırlanması, katkıların tartılması ve karışım yapılacak polimerlerin tartılması işleminde kullanılmıştır. Weightlab WL-603 laboratuvar hassas terazisi kullanılmıştır. Hassas terazi Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Hassas terazi

5.2.2 Analizlerde kullanılan cihazlar

5.2.2.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre

Üretilen numuneler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR) cihazı ile analitik analizi yapılmıştır. FT-IR cihazı Şekil 5.5’de gösterilmiştir. FT-IR analizleri Perkin Elmer spektrum model 100 marka $500-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler laboratuvar ortam şartlarında yapılmış ve herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. $500-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında belirlenen adsorbans değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar belirlenmiştir.



Şekil 5.5 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre cihazı

5.2.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Üretilen numuneler, termal analiz olarak diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazına tabii tutulmuştur. Bu analiz sonucunda numunelerin T_g , T_m ve kristalizasyon sıcaklıklarındaki değişimler incelenmiştir. Analiz üç adımla gerçekleştirilmiştir. 30 °C'den 200 °C'ye dakikada 10 °C olarak ısıtılmış ardından -90 °C'ye dakikada 50 °C olacak şekilde soğutulmuştur ardından tekrardan 200 °C'ye dakikada 20 °C olarak ısıtılmıştır. Her test azot gazı ortamında yapılmış olup inert bir ortamda gerçekleştirilmiştir. DSC cihazı Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

5.2.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışmada hazırlanan numunelerin mikroskop görüntüleri alınması için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çekilen numune görüntülerinde karışımın olup olmadığı, faz ayrımına bakılmıştır. Çalışmada FEI Inc., Inspect S50 model SEM kullanılmıştır. Şekil 5.7'de SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 5.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

5.2.2.4 Çekme testi cihazı

Üretilen numuneler mekanik test değęerlerinin gözlemlenebilmesi için çekme testi uygulanmıştır. Yapılan testler ASTM D882 standartına göre yapılmıştır. Çekme numuneleri 0.3 mm kalınlıkla ayarlanmıştır. Numunelerin analizi için Devotrans BPSP/R model cihazla yapılmıştır. Çekme testi cihazı Şekil 5.8’de gösterilmiştir.



Şekil 5.8 Çekme testi cihazı

5.3. PVC Formülasyonun Hazırlanması

PVC formülasyonu hazırlanırken aşağıdaki Çizelge 5.1’de verilen oranlar kullanılmıştır. Karışım yapılacak PVC formülasyonu sabit tutulmuş, polimer oranları üzerinde değişiklikler yapılmıştır. PVC formülasyonunda bulunan plastikleştirici, CaCO₃, TiO₂, stabilizatör, iç ve dış kaydırıcılar ve darbe önleyicilerin oranları sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.1 Hazırlanan PVC formülasyonu

Hammadde	phr
PVC	100
Plastikleştirici	3
CaCO ₃	12,5
TiO ₂	7,5
Stabilizatör	2,75
İç kaydırıcı	1
Dış kaydırıcı	0,5
Darbe önleyici	5

Tabloda verilen oranlarda katkı maddeleri hassas terazide tartılarak sıcak mikserde elle dökülmüştür. Ardından sıcak mikser çalıştırılarak 110 °C’ye çıkarılmıştır. Otomatik olarak sıcak mikserden soğuk mikserde formülasyon aktarılmış ve soğuk mikserde 45 °C’ye kadar soğutulmuştur.

5.4. Polimer Karışımlarının Hazırlanması

Hazırlanan PVC formülasyonu ile polimer hammaddelerin karıştırılması için blender kullanılmıştır. Blender 155 °C'ye set edilmiştir. Çalışma boyunca blender sıcaklığı değiştirilmemiştir. Blenderda yumuşatılarak polimerlerin birbiri ile karışması sağlanmıştır. Çalışmada Çizelge 5.2'de verilen oranlar kullanılmıştır.

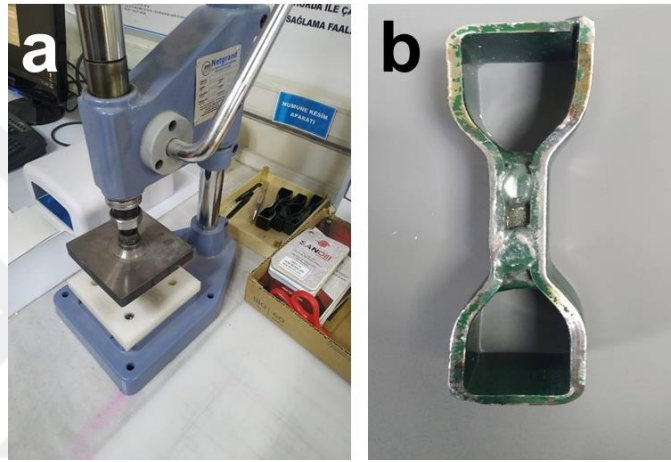
Çizelge 5.2 Polimer karışımları tablosu

Karışım No	Hammadde	Oran (%)	Hammadde 2	Oran (%)
1	PVC	99	PP	1
2	PVC	95	PP	5
3	PVC	99	PE	1
4	PVC	95	PE	5
5	PVC	99	PMMA	1
6	PVC	95	PMMA	5
7	PVC	90	PMMA	10

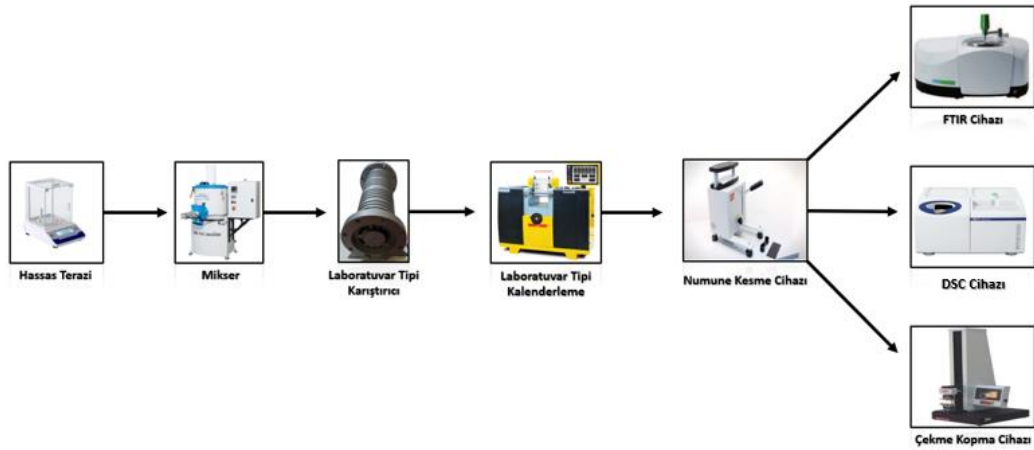
5.5. Karışımların Film Haline Getirilmesi

Blenderda hazırlanan karışım film haline getirmek için laboratuvar tipi kalenderleme ürün geçirilmiştir. Millerin sıcaklıkları 180 °C'ye ayarlanmıştır. Tüm numunelerde mil sıcaklıkları sabit tutulmuştur. Millerin dönme hızları ise; arka mil: 3.5 rpm, ön mil: 4.5 rpm'e ayarlanmıştır. Hazırlanan numunelerin tamamı 0.3 mm olarak hazırlanmıştır.

Ardından hazırlanan filmler 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. ASTM D882 standartına göre çekme numuneleri hazırlanmıştır. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da numunenin hazırlandığı standart kesim aparatları gösterilmiştir.



Şekil 5.9 a) ASTM D882 standardı numune kesme cihazı ve b) ASTM D882 standardı numune kesme aparatı



Şekil 5.10 Çalışmanın akış şeması

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

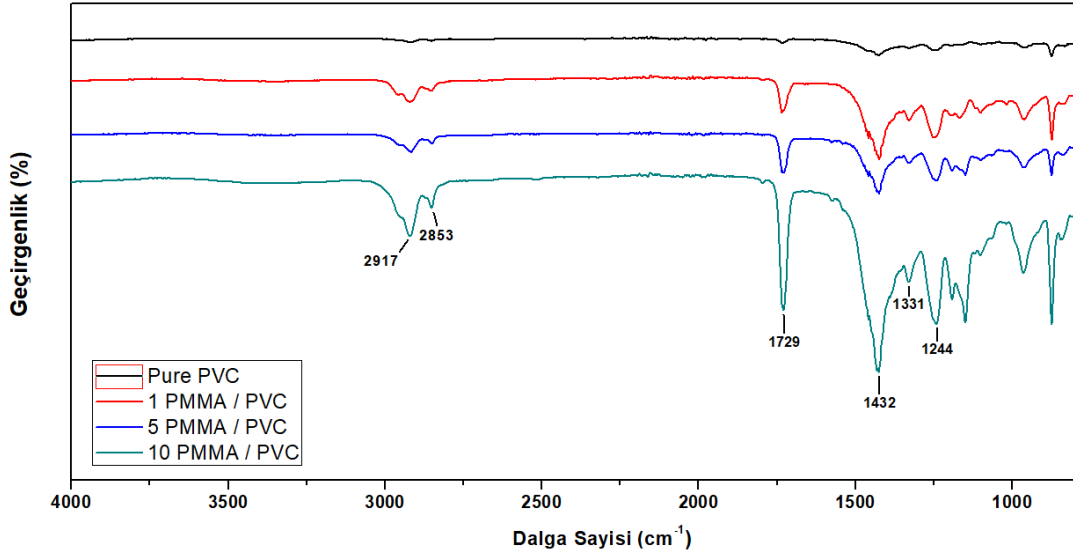
6.1. FTIR Analizi

Çizelge 6.1 Polimer Karışımları Tablosu'nda yapılan tüm karışımların arasındaki olası kimyasal ve fiziksel reaksiyonları kontrol etmek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.1'de PVC-PMMA-PE ve PP polimerlerine ait FTIR spektrumundaki dalga boylarına karşılık gelen bağ yapıları bulunmaktadır.

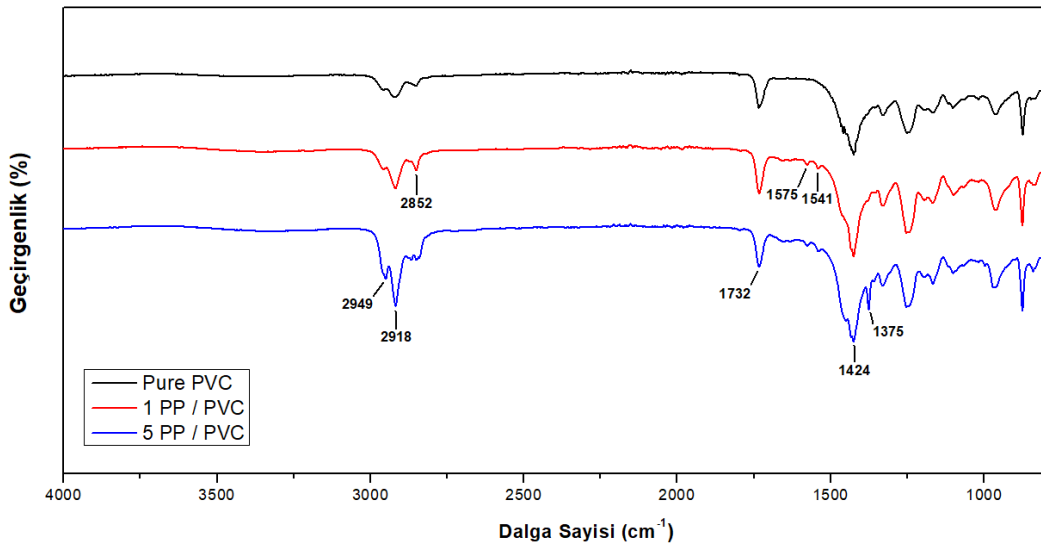
Çizelge 6.1 PVC'nin sergilediği titreşim modları ve dalga boyları

Titreşimlerin tanımı	Dalga boyları (cm ⁻¹)	Polimer
C-H gerilmesi	2890-2958	PVC
CH ₂ gerilmesi	1339	
CH deformasyonu	1240-1257	
CH ters esnemesi	961	
C-Cl gerilmesi	844	
CH düz esnemesi	600	
C-H gerilmesi	2927 - 2986	PMMA
C=O gerilmesi	1700 - 1744	
CH ₃ gerilmesi	1439	
-OCH ₃ gerilmesi	1195	
C-H gerilmesi	2922	PP
CH ₂ deformasyonu	1460- 1378	
C-C gerilmesi	1167	
C-H deformasyonu	844 - 810	
C-H gerilmesi	2919	PE
CH ₂ deformasyonu	1473- 1463	
CH ₃ deformasyonu	1377	
CH esnemesi	1366-1351	
C-H deformasyonu	731-720	



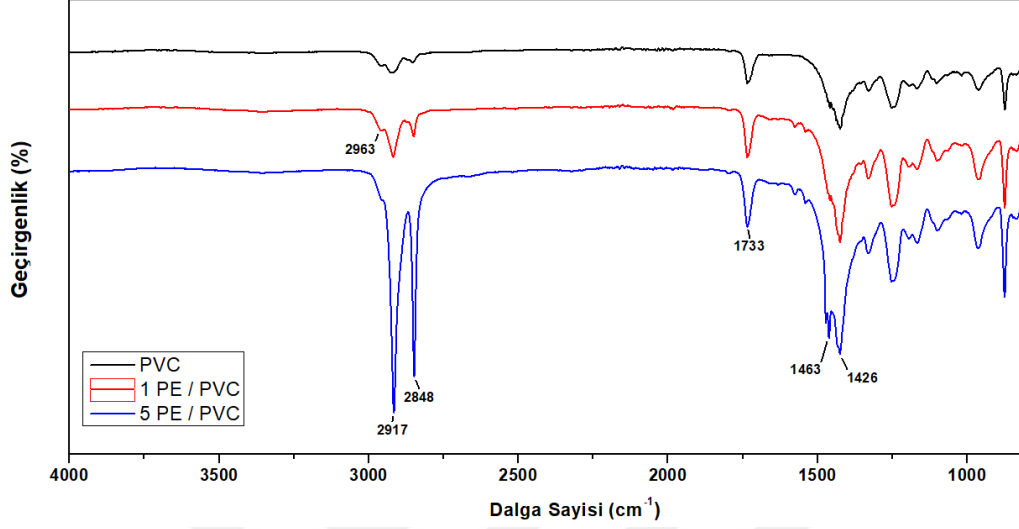
Şekil 6.1 PVC-PMMA karışımları FTIR analizi grafiği

Şekil 6.1’de PVC- PMMA grafiği incelendiğinde, karışımı oluşturan PMMA ve PVC’nin birçok gerilimde karşılaştığı görülmektedir. Ayırt edici özellikler arasında PMMA’ya ait olan C=O 1729 cm⁻¹ pikindeki PMMA oranına bağlı artış ve FTIR analizinde, 1331 cm⁻¹ ve 1244 cm⁻¹ piklerinde görülen gerilimler PMMA’nın varlığı arttıkça artış göstermiştir. Yalnızca PVC içeren grafikte bu gerilimlerin görülme sebebi, darbe artırıcı olarak PMMA bazlı küçük damlacık içeren katkıların kullanılmasıdır.



Şekil 6.2 PVC-PP karışımları FTIR analizi grafiği

Şekil 6.2’de PVC-PE grafiği incelendiğinde PE varlığı arttıkça 1463 cm^{-1} ve 1426 cm^{-1} CH_2 gerilmelerine ait ayrılmanın arttığı gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde 1575 cm^{-1} ve 1541 cm^{-1} oluşan yeni piklerin de PE oranına bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.3 PVC-PE karışımları FTIR analizi grafiği

Şekil 6.3’de PVC-PP grafiği incelendiğinde, PP ile karışım oranı hazırlandıkça 1575 cm^{-1} - 1541 cm^{-1} piklerine ait CH_2 gerilmelerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Yine 1375 cm^{-1} pikindeki CH esnemesine ait pikin de PP oranının arttıkça oluştuğu gözlemlenmiştir.

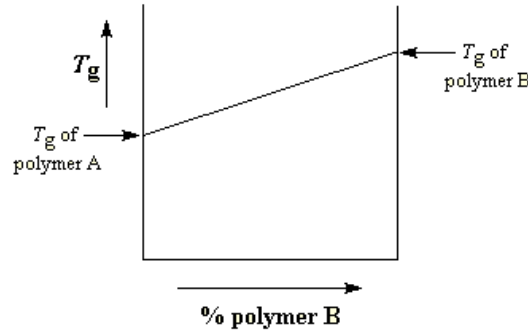
6.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

DSC polimerik malzemelerin, çeşitli fiziksel ve termal geçişlerinin tanımlanması için kullanılan bir analitik araçtır. Isı etkisiyle polimerik malzemelerin termal geçişlerindeki değişimlerin incelenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknik ile T_g , T_m , kristalleşme, özgül ısı kapasitesi, kürlenme süreci, saflık, oksidasyon davranışı ve termal kararlılık gibi birçok malzeme özelliklerini incelemek için güçlü bir tekniktir.

DSC, örnek ile referans numunelerinin sıcaklıklarının sürekli olarak eşit olması sağlanır. Herhangi bir termal geçiş esnasında numune olarak koyulan malzeme ısı absorplar veya ısı açığa çıkarır. Bu sırada örnek olarak koyulmuş numunenin sıcaklığı sabit kalır ve referans sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Numune ile referans arasında sıcaklık ortaya çıkmış olur ortaya çıkan bu fark nedeniyle de numune tarafında bulunan ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı ısı verilir. Yöntemde, çok hassas olarak ölçülebilen nicelik olan elektrik akımı sayesinde güvenilir bir test yöntemidir.

Polimer karışımlarında da karışabilirliğin incelenmesi için DSC analizi sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde T_g incelenir. Tek bir T_g var ise karışımın karışabilir olduğunu ifade eder. Fakat birden fazla T_g gözlemlenmiş ise karışımı oluşturan her bir komponentin farklı bir T_g gösterdiği gözlemlenir. Bu karışımın oluşmadığını göstermektedir.

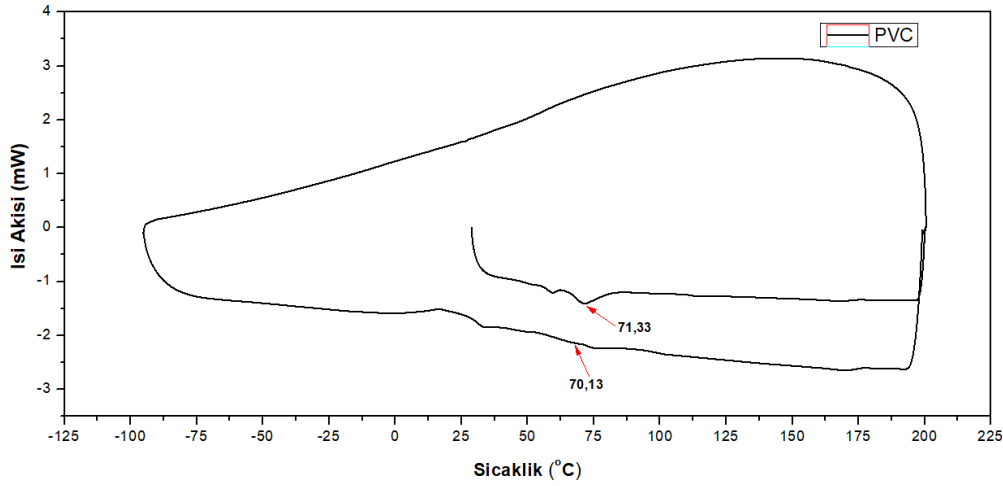
Karışımın T_g 'si ise, kompozisyonu oluşturan polimerlerin oranına bağlıdır. Şekil 5.4'de görüldüğü üzere kullanılan polimerlerin oranlarındaki farklılığa göre oluşan karışımın T_g 'si belirlenebilir.



Şekil 6.4 Polimer oranına göre T_g değişimi

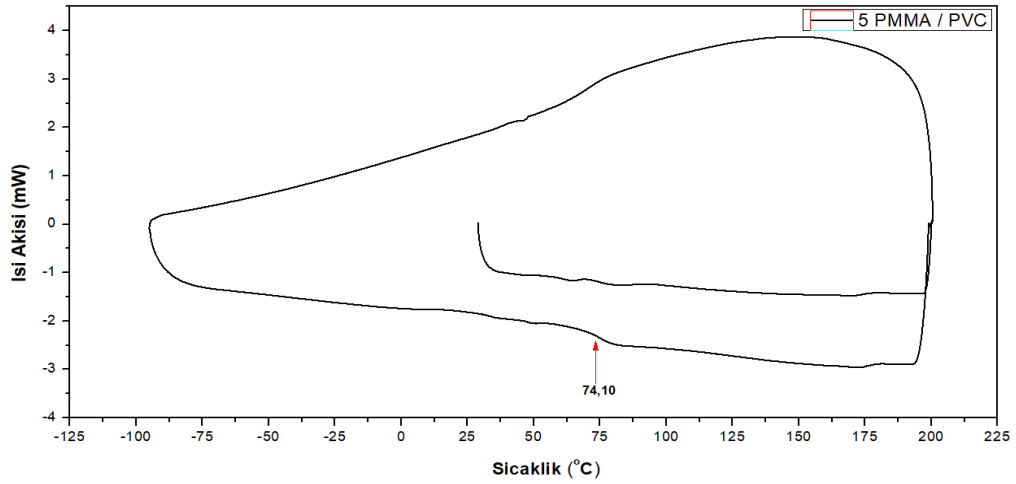
İki komponentli karışımlar, iki geçişten oluşan iki farklı T_g 'ye ve tek geçişten oluşan tek bir T_g 'ye sahip olabilirler. İki komponentli karışımların kompozisyonları morfolojisini belirler. Polimerlerin T_g literatürde iki farklı yaklaşımla açıklanır. Bunlardan ilki “serbest hacim” modelidir. Bu modelde T_g kinetik kontrolünü varsayar, T_g serbest hacminin düşük sıcaklıkla karakterize edilen bir hali olarak düşünülür. Diğer model ise “konformasyonel entropi” modelidir. Bu modelde ise esnek bağlardaki konformasyonel değişmelerin etkisi göz önünde bulundurulur ve camı maddenin konformasyonel entropi için ikinci derece faz değişimiyle karakterize eden dördüncü hali olarak düşünülür. [23]

Üretilen numunelere analiz üç adımla gerçekleştirilmiştir 30 °C'den 200 °C'ye dakikada 10 °C olarak ısıtılmış ardından -90 °C'ye dakikada 50 °C olacak şekilde soğutulmuştur ardından tekrardan 200 °C'ye dakikada 20 °C olarak ısıtılmıştır. Her test azot gazı ortamında yapılmış olup inert bir ortamda gerçekleştirilmiştir.



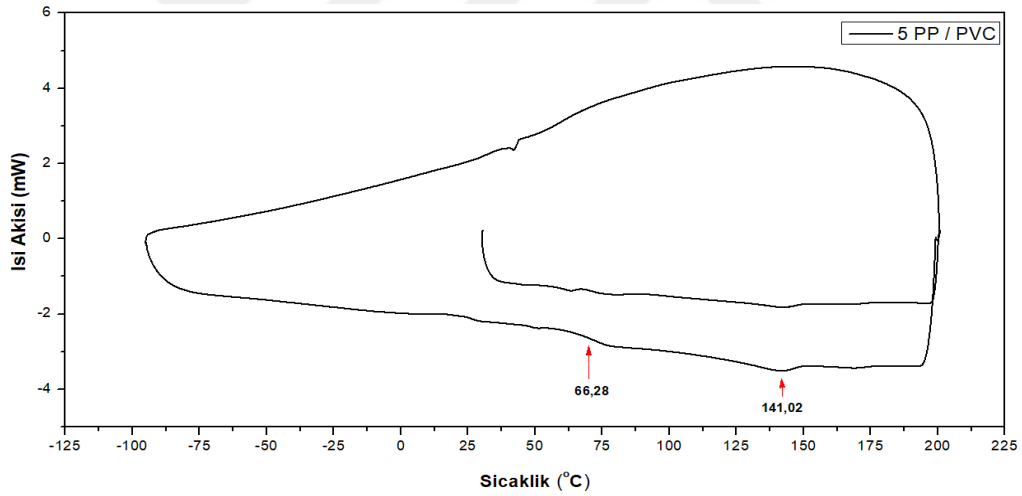
Şekil 6.5 % 100 PVC DSC grafiği

Şekil 6.5 'de grafiği gösterilen, PVC'ye yapılan DSC analizine göre T_g değeri, 70,13 °C olarak analiz edilmiştir.



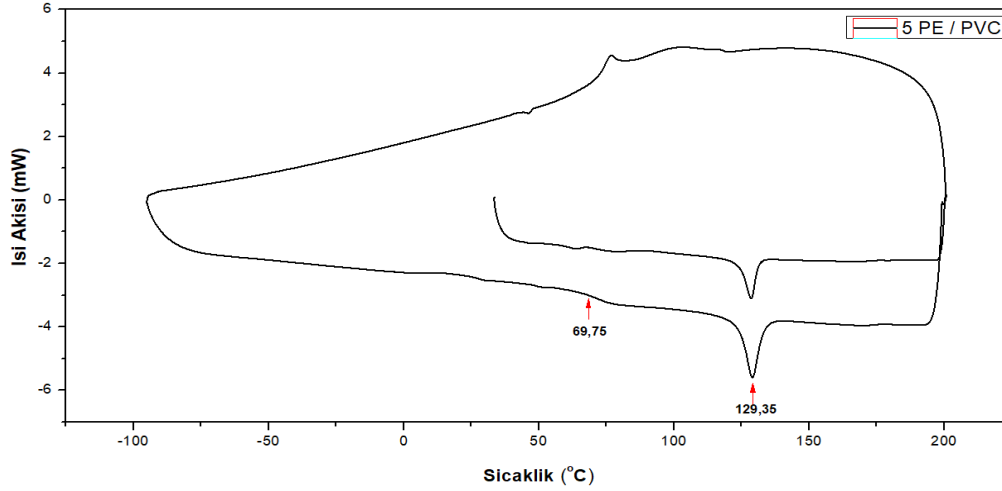
Şekil 6.6 %95 PVC- %5 PMMA karışımı DSC grafiği

Şekil 6.6'da grafiği gösterilen PVC ve PMMA karışımlarına yapılan analizde ise yine tek bir noktada T_g görülmüş ve T_g 'nin 70,13 °C'den 74,10 °C'ye kaydığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7 %95 PVC- %5 PP karışımı DSC grafiği

Şekil 6.7'de grafiği gösterilen PVC ve PP karışımlarına yapılan analizde ise tek bir noktada T_g görülürken aynı zamanda PP'den kaynaklı olan T_m görülmüştür. T_g 'nin 70,13 °C'den 66,28 °C'ye geri yönde kayma olduğu gözlemlenmiştir. T_g düşmesi işleme özelliklerinde iyileşme olabileceği göstergesidir.



Şekil 6.8 % 95 PVC- %5 PE karışımı DSC grafiği

Şekil 6.8’de grafiği gösterilen PVC ve PE karışımlarına yapılan analizde ise yine tek bir noktada T_g görülmüş ve PE hammaddesinden kaynaklı olarak T_m ’de görülmüştür. T_g ’nin 70.13 °C’den 69,75 °C’ye kaydığı gözlemlenmiştir. T_g ’nin düşmesi işleme özelliklerinde iyileşme olabileceği göstergesidir.

Çizelge 6.2 PVC ve karışımların T_g ve T_m çizelgesi

Numune Kodu	T_g (°C)	T_m (°C)
%100 PVC	70,13	-
%95 PVC / %5 PMMA	74,1	-
%95 PVC / %5 PP	66,28	141,02
%95 PVC / %5 PE	69,75	129,35

Çizelge 6.2’de görüleceği gibi PMMA ile karışımlarda camsı geçiş sıcaklıklarında artış gözlemlenirken, PP ve PE karışımlarında göreceli düşüşler gözlemlenmiştir. Bunun sebebi PMMA polimerinin sert bir yapıda olması ve T_g değerinin PVC’den fazla olmasıdır. PP ve PE’nin T_g değerleri çok daha düşüktür.

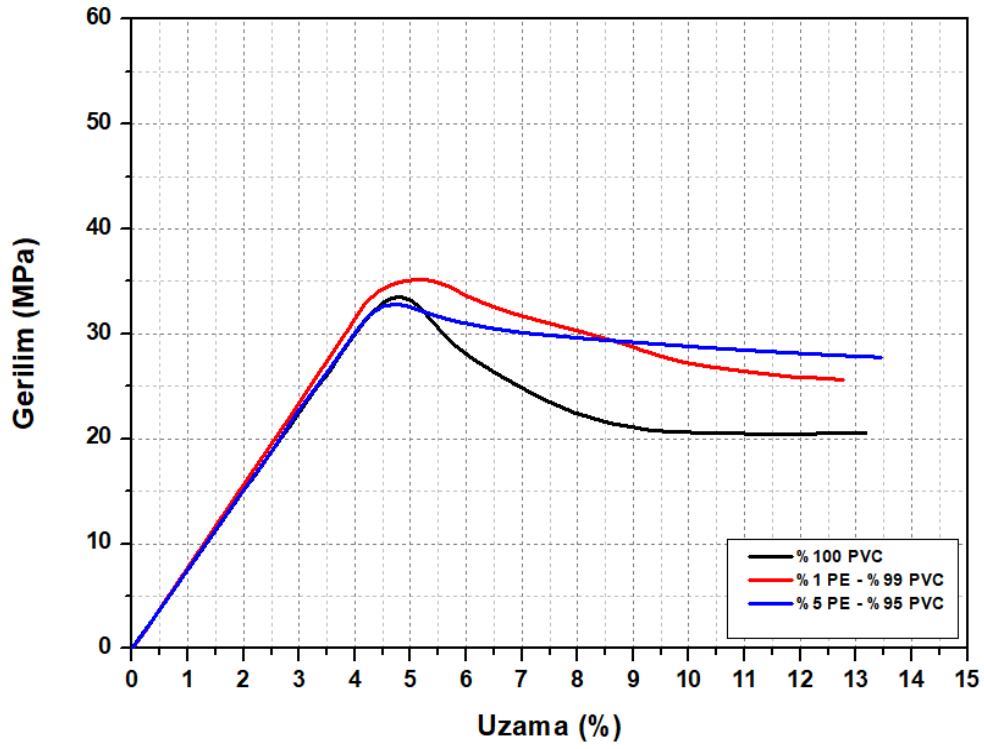
6.3 Mekanik Analiz

PVC ile hazırlanan karışım formülasyonları ayrı ayrı her oranla çekme kopma testine tabii tutulmuştur. Aşağıdaki şekil 5.9 ila şekil 5.15 arasındaki tüm grafikler verilmiştir. Çizelge 5.1’de grafiklere ait olan kopma dayanımı, elastik modülü ve kopma uzaması

verilmiştir. Her numune iki defa çekme testine tabii tutulmuş ve ortalamaları alınmıştır. Grafikler incelendiğinde en fazla kopma dayanımının %95 PVC ile %5 PP ile yapılan karışım ve %90 PVC ile %10 PMMA'da olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin yapılan karışımlarda PVC'ye göre daha sert ve kopma dayanımı yüksek olan polimerlerin polimer matrisi içerisinde dağılıp olumlu bir etki gösterdiği anlaşılmıştır. Yine kopma uzamasının saf PVC'de yüksek olması kopma dayanımındaki değişikliği doğrulamaktadır. Elastik modülü incelendiğinde en fazla oranların PMMA ile yapılan karışımlarda olduğu gözlemlenmiştir. PMMA ile yapılan karışımlarda PMMA, PVC matrisi içerisinde iyi dağılmış ve darbe sönmüleyici özelliği göstermiştir. Bu sebeple elastik modül, PMMA ile yapılan karışımlarda en yüksek seviyededir.

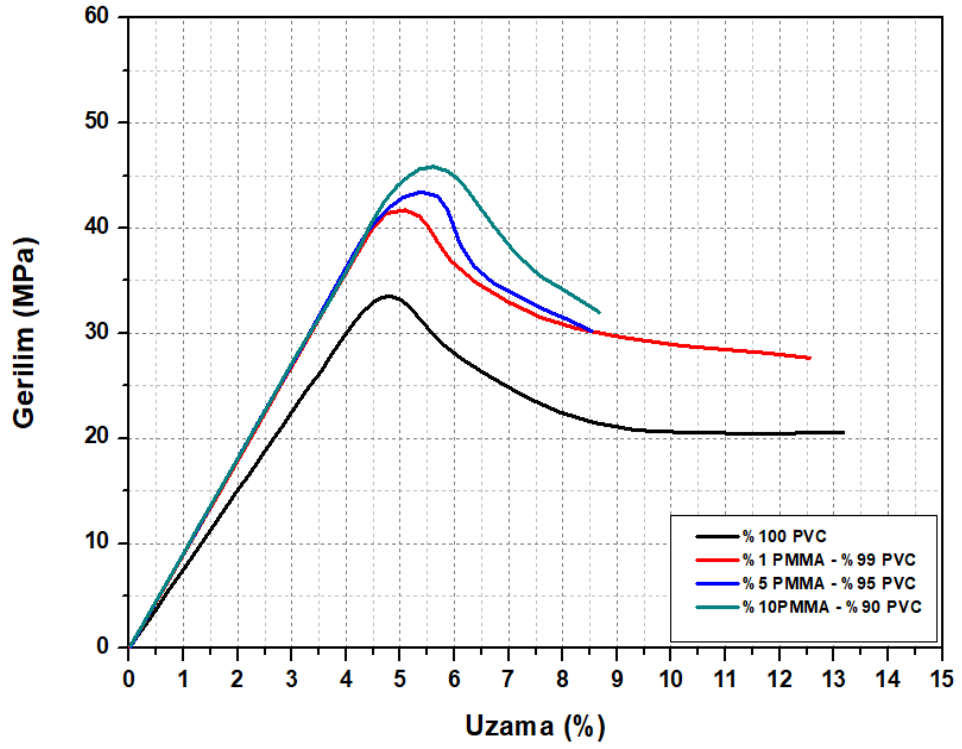
Çizelge 6.2 PVC ve karışımların ortalama kopma dayanımı, kopma uzaması ve elastik modülü değerleri

Numune Kodu	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modül (MPa)	Akma Noktası (MPa)
% 100 PVC	21,3	13,63	835,15	33,52
%99 PVC / %1 PE	26,3	12,8	888	31,8
%99 PVC / %1 PMMA	27,7	12,52	1125	42,3
%99 PVC / %1 PP	32,3	8,25	840	38,523
%95 PVC / %5 PE	28,4	13,5	900	35,6
%95 PVC / %5 PP	33,5	7,85	965,2	37,5
%95 PVC / %5 PMMA	30,5	8,5	819	43,8
%90 PVC / %10 PMMA	32,58	8,65	1049	46,8



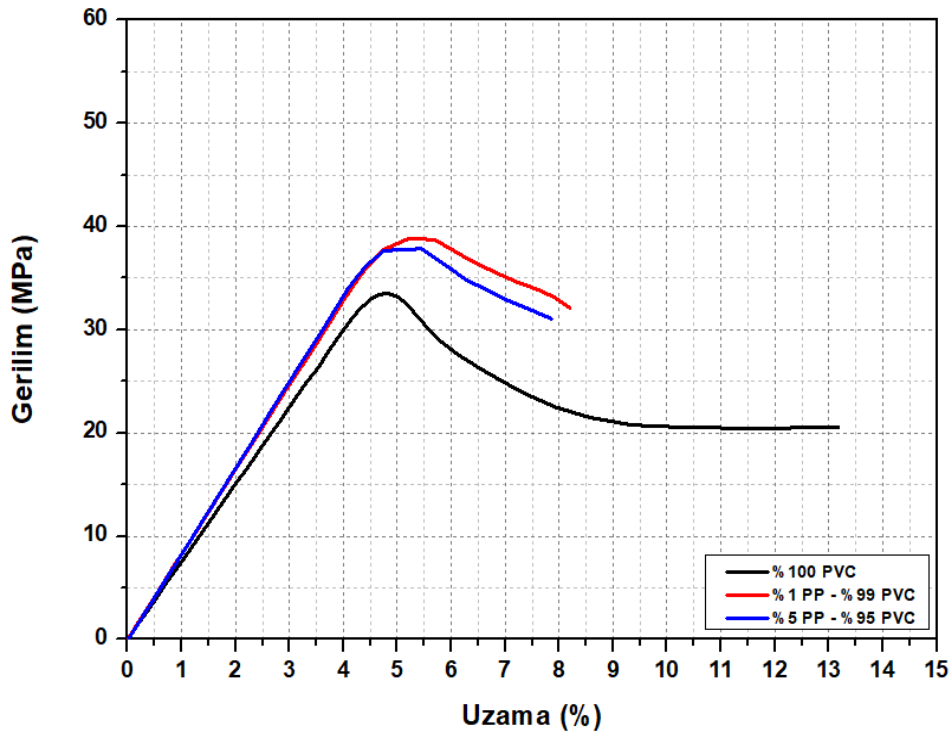
Şekil 6.9 PVC-PE karışımlarına ait çekme kopma testi sonuçları

PVC ve PE ile yapılan karışımlarda şekil 6.9'da da görüleceği üzere kopma uzamalarında PVC ile benzer özellikler göstermiştir. Akma dayanımlarında ise PVC'ye benzer değerler elde edilmiştir. PVC ile PE'nin çekme kopma testi sonuçlarından da anlaşılacağı üzere PE ve PVC'nin birbiri ile karışmayan polimerler oluşu literatür çalışmalarıyla örtüşmektedir.



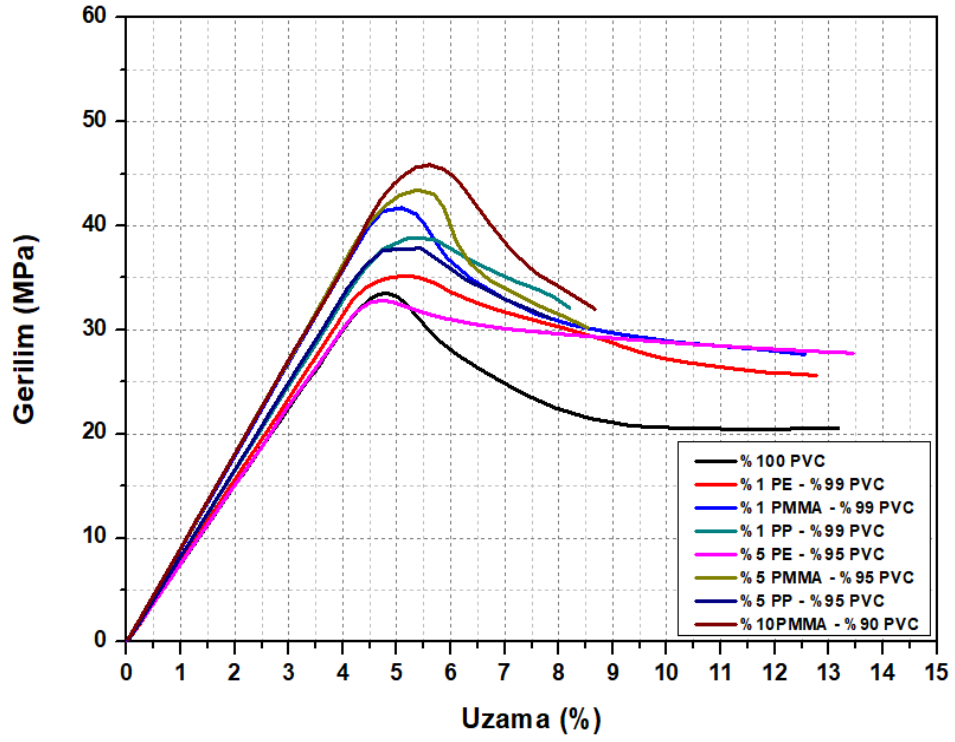
Şekil 6.10 PVC-PMMA karışımlarına ait çekme kopma testi sonuçları

Şekil 6.10'da PVC ve PMMA ile yapılan karışımlarda, PMMA oranı arttırıldıkça kopma uzaması değerlerinin azaldığı ve akma dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir. PMMA oranına bağlı olarak 46,8 MPa'a kadar artış olduğu gözlemlenmiştir. PMMA oranı arttırıldıkça kopma dayanımları artarak uzama değerleri azalmıştır. PMMA ve PVC'nin birbiri ile karışabilen polimerler olduğundan PMMA, PVC ile karıştırılarak mekanik dayanımlarında iyileşmeler olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.11 PVC-PP karışımlarına ait çekme kopma testi sonuçları

Şekil 6.11’de PVC ve PP ile yapılan karışımlarda, PP oranı artırıldıkça kopma uzaması değerlerinde ciddi bir azalış olduğu gözlemlenmiş ve akma dayanımlarında maksimum 37,5 MPa’ a kadar bir artış olduğu gözlemlenmiştir. PVC ve PP birbiri ile karışamayan polimerlerden olduğundan mekanik özellikleri negatif etkilenmiştir.



Şekil 6.12 PVC ile yapılan karışımlara ait çekme kopma testlerinin tamamı

Şekil 6.12’de PVC ile yapılan bütün karışımlar incelendiğinde, PMMA’nın akma dayanımına oldukça büyük bir etkisi olduğu gözlemlenirken, PP ve PE’in akma dayanımına büyük etkiler oluşturmadığı ve uzama değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir.

6.4 Proses Değerleri

Çalışmada PVC ile oluşturulan karışımların laboratuvar tipi kalenderleme cihazındaki film oluşturma sırasında gözlemlenen değerler Çizelge 6.3'de gösterilmiştir. Laboratuvar tipi kalenderleme cihazındaki çalışma değerleri incelendiğinde, her karışımın çalışma değerleri üzerinde olumlu bir etkisi olmuştur. Çalışma esnasında en büyük etki PE hammadde ile oluşturulan karışımlarda gözlemlenmiştir. PE oranı arttıkça motor amperinde azalma ve bank oluşma süresinde azalmalar gözlemlenmiştir. PP hammaddesi PE ile yapılan karışımlara yakın sonuçlar verse bile değerleri PE ye göre daha yüksektir. PMMA ise diğer polimer karışımlarına göre daha yüksek motor amperi ve bank oluşma süresiyle işlenmiştir. Fakat işleme süresinde ne homojen görüntü PMMA polimeriyle oluşturulmuştur. PE ve PP hammaddeleri ile yapılan karışımlarda yüzeyde kabartıların olduğu gözlemlenmiştir. %5 üzerinde PMMA kullanımında makine işleme değerlerinde artışın başladığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.3 Two roll mill cihazının çalışma değerleri

Numune Kodu	Motor Amperi (A)	Bank oluşma süresi (sn)
%100 PVC	37	85
%99 PVC / % 1 PE	30	78
%99 PVC / % 1 PMMA	34	82
%99 PVC / % 1 PP	32	83
%95 PVC / %5 PE	25	75
%95 PVC / %5 PP	28	77
%95 PVC / %5 PMMA	30	80
%90 PVC / % 10 PMMA	32	81

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

PVC yalnız başına işlendiğinde ısı dayanımı ve mekanik özelliklerin endüstriyel olarak bazı beklentileri karşılamayan bir polimerdir. PVC'nin işlenebilmesi için halihazırda kullanılan saf PVC içerisine mutlaka bazı katkıların katılması gerekmektedir. İç ve dış kaydırıcılar, stabilizatörler vb. kimyasal katkıları PVC için önem arz etmektedir. Bu katkıları sayesinde polimerler kırılğan yapıdan daha esnek yapıya ve ısı karşısında daha az duyarlı hale gelebilir. PVC hammadde ile yapılan ürünler genellikle oyuncak, bazı içme suyu şişeleri, mutfak eşyaları, pencere profilleri, suni deriler, yer karoları, oyuncaklar, boru vb. ürünlerdir. Farklı ürün çeşitliliğinin PVC ile üretiminde ise birçok farklı formülasyon kullanılmak gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan katkıların yanında farklı polimerlerle karışım yapılmış, termal, mekanik ve morfolojik testler uygulanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda ise PMMA hammadde ile yapılan %5'lik karışımların mekanik özelliklerinde iyileşme ve makinenin kullanım parametrelerinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. PMMA'nın %10'luk karışımıyla yapılan çalışmada ise mekanik özelliklerin en iyi olduğu gözlemlense dahi makine parametrelerinde PMMA granüllerinin erimesi için artış olduğu gözlemlenmiştir, bu sebeple PMMA için ideal olan oran %5 olarak belirlenmiştir. PE ve PP hammaddeleri ile yapılan karışımlar incelendiğinde, oran arttıkça makine parametrelerinde iyileşme olduğu gözlemlenmiş fakat malzemelerin mekanik test değerlerinde düşme olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda PP ve PE hammaddeleri PVC ile karıştırıldığında kopma dayanımında PVC'ye göre artış olduğu gözlemlense bile çekme uzamasında azalmalar gözlemlenmiştir. PP ve PE hammaddelerinin kullanılması T_g 'de azaldığı gözlemlenmiştir. T_g 'nin düşmesi makine parametrelerindeki iyileşmeyi doğrulamaktadır. PP ve PE hammaddelerinin %10'luk karışımları hazırlanamamıştır çünkü PVC ile yapılan karışımlar laboratuvar tipi kalenderlemeden geçirilirken malzeme silindirlere yapışarak sağlıklı sonuçların alınamamasına sebep olmuştur.

7.1 Öneriler

Yapılan çalışmada gerçekleştirilen PVC ile PP, PE, PMMA karışımları incelenmiştir. Yapılan karışımlar blender makinasından geçirilerek laboratuvar tipi kalenderlemede film haline getirilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen malzemelere bağlı olarak bazı gözlemler, sorunlar ve ileriki çalışmalar için öneriler aşağıda sıralanmıştır.

1. PMMA ile yapılan karışımlarda %1, %5 ve %10 oranlarındaki PMMA kullanımlarında en ideal karışım %5'de olmuştur. Hem makine parametrelerinin iyileştirilmesi hem de mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde kullanılabilir.
2. PE ile yapılan karışımlarda %1 ve %5 oranlarında PE çalışması yapılmıştır. %5 oranının üzerinde yapılan çalışmalarda malzemenin işlenemediği, PE hammaddenin silindirlere yapıştığı ve böyle PVC ile karışım sağlamadığı gözlemlenmiştir. PE hammaddenin PVC ile yapılan karışımında kopma dayanımında düşüş gözlemlenmiştir.
3. PP ile yapılan karışımlarda ise PE hammadde ile yapılan karışımlara benzemektedir. PP ile yapılan %1'lik ve %5'lik karışımlarda T_g 'de düşüşler gözlemlenmiş, makine parametrelerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. Fakat %5 üzerinde oran kullanıldığında malzeme silindirlere yapışmış ve çalışma tamamlanamamıştır.
4. PMMA, PVC ile karışımlarda %5'e kadar kullanılabilirken PE ve PP hammaddelerinde mekanik mukavemetin düştüğü ve belirli oranın üzerine çıkıldığında yapışmalar yaşandığı gözlemlenmiştir.
5. PMMA karışımlarında yüzeyler daha pürüzsüzken, PP ve PE karışımlarında karıştırma oranı arttıkça yüzeyde bozulmalar gözlemlenmiştir.
6. PMMA karışımlarında karışım oranı arttırıldıkça, makine işleme değerlerinde önce düşüş sonra artış olduğu gözlemlenmiştir.
7. PMMA ile yapılan %5 karışımlarda %20 enerji tasarrufu sağlanırken %5 verim artışı sağlanmıştır.
8. PMMA ve PVC ile yapılan karışımlara yönelik ileriki çalışmalarda %10 ve üzerinde karışımlar denenerek mekanik özelliklerdeki değişimler gözlemlenebilir.
9. PE ve PP ile yapılan çalışmalarda, mekanik mukavemeti arttırmaya yönelik farklı katkıları kullanarak hem işleme özelliklerinde hem de mekanik değerlerde iyileşmeler gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ö. F. Akyüz, Plastikler ve plastik enjeksiyon teknolojisine giriş, İstanbul, PAGEV Yayınları, 2001, pp. 18-25.
- [2] S. Akkurt, Plastik Malzeme Bilgisi, İstanbul: Birsen Yayınevi, 1991.
- [3] F. Rodriguez, C. Cohen ve C. K. Ober, Principles of Polymer Systems, Florida: CRC Press, 2015.
- [4] M. Saçak, Polimer Kimyası, Ankara: Gazi Yayınevi, 2002.
- [5] History of Polymers, [Çevrimiçi]. Available: <http://matse1.matse.illinois.edu/polymers/time.html>. [Erişildi: 10 07 2022].
- [6] L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, Liberty City: Hanser Publication Inc., 1989.
- [7] H. G. Elias, An Introduction to Polymer Science, Wiley-VCH, 1997.
- [8] M. Taşdemir, *Düşük yoğunluklu polietilen ve poliamid-6 ve polistiren ile yüksek yoğunluklu polietilen polimer alaşımlarının mekanik, fiziksel ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi*, Marmara Üniversitesi: Doktora Tezi, 2000.
- [9] M. E. Rogers ve T. E. Long, Synthetic Methods in Step-Growth Polymers, Wiley-Interscience, 2003.
- [10] E. Gökalp, *Odunsu materyal kullanımının polyester esaslı (mermerit) levhaların bazı teknolojik özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi: Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2006.
- [11] P. Z. Xu, S. Saha, P. S. Braterman ve N. Dsouza, The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, cilt 91, no. 12, pp. 3237-3244, 2006.
- [12] A. Kuyulu, *Polimerlerin İşlenmesi*, Kimya Mühendisliği Bölümü: Yıldız Teknik Üniversitesi, 2001.
- [13] M. Xanthos, Polymer Processing, New Jersey: Applied Polymer Science: 21st Century, 2000.
- [14] GM, Calendering, 06 06 2017. [Çevrimiçi]. Available: http://polymer360.blogspot.com/2017/06/calendering_6.html. [Erişildi: 02 08 2022].
- [15] M. Chanda ve S. K. Roy, Plastics Technology Handbook, CRC Press, 2006.
- [16] A. Ezdeşir, E. Erbay ve İ. Taşkırı, Polimerler I, İstanbul: PAGEV Yayınları, 2006.

- [17] R. İlhan ve E. Feyzullahoğlu, Cam Elyaf Takviyeli Polyester (CTP) Kompozit Malzemelerde Kullanılan Doğal Elyaf ve Dolgu Maddeleri, *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, cilt 6, no. 2, pp. 355-381, 2019.
- [18] M. Titow, *PVC Technology*, Springer, 1984.
- [19] H. Aydın, *PVC Üretimi ve Katkı Maddeleri*, Lisans Bitirme Tezi: Osmangazi Üniversitesi, 2004.
- [20] Y. Qin, Applications of advanced technologies in the development of functional medical textile materials, *Medical Textile Materials*, cilt 27, no. 27, pp. 55-70, 2015.
- [21] R. T. subramaniam, A. H. Yahaya ve A. K. Arof, Miscibility studies of PVC blends (PVC/PMMA and PVC/PEO) based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, cilt 148, no. 3, pp. 483-486, 2002.
- [22] M. M. Vuksanović ve R. Heinemann, Micro and nanoscale morphology characterization of compatibilized polymer blends by microscopy, *Compatibilization of Polymer Blends*, pp. 299-330, 2020.
- [23] N. F. A. Zainal ve C. H. Chan, Crystallization and melting behavior of compatibilized polymer blends, *Compatibilization of Polymer Blends*, pp. 391-433, 2019.
- [24] J. L. White ve S. H. Bumm, *Polymer Blend Compounding and Processing*, Wiley, 2011.
- [25] M. M. AlShehr, Z. A. AlOthman, A. Y. B. H. Ahmed ve T. Aouak, New Method Based on Direct Analysis in Real-Time Coupled with Time-of-Flight Mass Spectrometry (DART-ToF-MS) for Investigation of the Miscibility of Polymer Blends, *Polymers*, cilt 19(4), no. 1644, 2022.
- [26] Chandramohan, B. Rajam ve V. Rao, Miscibility studies, characterization and properties evaluation of PVC/PMMA blends, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, cilt 7, no. 8, pp. 1766-1782, 2016.
- [27] S. E. Salih, A. F. Hamood ve A. H. Alsabih, Comparison of the Characteristics of LDPE : PP and HDPE:PP Polymer Blends, *Canadian Center of Science and Education*, cilt 7, no. 3, p. 2013, 2013 .
- [28] N. Sombatsompop, K. Sungsanit ve C. Thongpin, Structural changes of PVC in PVC/LDPE melt-blends: Effects of LDPE content and number of extrusions, *Polymer Engineering and Science*, cilt 44, no. 3, pp. 487 - 495, 2004.
- [29] C. Thongpin, O. Santavitee ve N. Sombatsompop, Degradation mechanism and mechanical properties of PVC in PVC-PE melt blends: Effects of molecular

architecture, content, and MFI of PE, *Vinyl and Additive Technology*, cilt 12, no. 3, pp. 115 - 123, 2006.

- [30] A. T. Roussi, E. C. Vouvoudi ve D. S. Achilias, Pyrolytic degradation kinetics of HIPS, ABS, PC and their blends with PP and PVC, *Thermochimica Acta*, cilt 690, 2020.
- [31] R. S. Gulalkari, Y. G. Bakale ve D. K. B. & V. S. Deogaonkar, Electrical conduction mechanism of polyvinyl chloride (PVC)-polymethyl methacrylate (PMMA) blend film, *Pramana*, cilt 69, no. 14, pp. 485 - 490, 2007.
- [32] S. Das, S. K. Samal, S. Mohanty ve S. K. Nayak, Crystallization of Polymer Blend Nanocomposites, *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*, pp. 313-339, 2018.





ÖZGEÇMİŞ

Abdullah Tayyib AKÇAY ilkokul yıllarını Denizli’de geçirmiştir. Liseyi Afyonkarahisar Anadolu Öğretmen Lisesi’nde tamamlamıştır. Ardından lisans eğitimini 2018 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümünde tamamlamıştır. Halen İzmir’de bulunan bir otomotiv firmasında çalışma hayatına devam etmektedir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- 1) Abdullah Tayyib AKÇAY, H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI, Ozan TOPRAKÇI, Preparation of Polyvinyl Chloride Blends by Using Calendering Process, 2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences (ICENSS), Ankara / Turkey. (Sözlü sunum)
- 2) Abdullah Tayyib AKÇAY, H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI, Ozan TOPRAKÇI, Kalenderleme Prosesi Kullanılarak Polivinil Klorür Karışımlarının Hazırlanması, 4. Doğa ve Mühendislik Bilimlerinde Güncel Tartışmalar, 6-10, 2022, Bilgin Kültür Sanat Yayınları