

PCLİ (VINİL KLORÜR) POLİMERİNİN ÖZELLİKLERİ,
KATKI MADDELERİ VE UYGULAMALARI

Tamer Ertuğrul

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

1992

POLI(VİNİL KLORÜR) POLİMERİNİN ÖZELLİKLERİ,

KATKI MADDELERİ VE UYGULAMALARI

Tamer Ertuğrul

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Bilim Dalı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır

Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hayrettin Türk

Şubat-1992

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

Tamer Ertuğrul'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Poli(Vinil Klorür) Polimerinin Özellikleri, Katkı Maddeleri ve Uygulamaları başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof. Dr. Lale ZOR

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜRK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..¹¹.. gün
ve ..308-2.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

"Poli(Vinil Klorür) Polimerinin Özellikleri, Katkı Maddeleri ve Uygulamaları" konusundaki bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Yrd. Doç. Dr. Hayrettin Türk'ün danışmanlığında yapılmıştır.

Çalışmamda, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarımın titizlik ve anlayışla ilgilenen Danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hayrettin Türk'e minnet ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca Yüksek Lisans çalışmamı sağlayan Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne ve Enstitü Müdürü Sayın Prof. Dr. Rüstem Kaya'ya, Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına ve Başkan ve jüri üyem Sayın Prof. Dr. Lale Zor'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca jürimde bulunmak nezaketinde bulunan Sayın.Yrd. Doç. Dr. Ayşe Eren Pütün'e ve Kimya Anabilim Dalı'ndaki Sayın hocalarıma, çalışmalarımın laboratuvar ve işletmesinden faydalandığım Gapsan A. Ş. Genel Müdürü Sayın Mehmet Ersoy'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma, maddi-manevi yardımlarını esirgemeyen Kent Holding A. Ş. Yönetim Kurulu Başkanı ve Genel Müdürü Sayın Ergun Çağlar'a, her konuda sonsuz özverili davranan değerli aileme ve bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen herkese teşekkür ederim.

Tamer Ertuğrul

ÖZET

Plastik malzemesi olarak bilinen sentetik polimerler, son 40-50 yılda büyük gelişme göstererek, günümüzde hacim olarak metallerle eşit oranda kullanılmaya başlanmıştır.

Bunun başlıca nedenleri; bu malzemelerin diğer malzemelere oranla daha ucuz, kolay işlenebilir, hafif, yüksek kimyasal ve korozyon dirençlerine, yüksek ısı ve elektriksel özelliklere, yeterli mekanik özelliklere sahip olmalarıdır. Ayrıca bu malzemeler; cam, karbon ve fiberlerle kuvvetlendirilerek mekanik ve fiziksel özellikleri son derece iyileştirilmektedir.

Bu çalışmada öncelikle plastiklerin genel bir tanımı, özellikleri, katkı maddeleri ve uygulama alanları ile ilgili bilgiler verilmiştir. Daha sonra sert poli(vinil klorür) ve sert PVC boru teknolojisi ele alınarak; bu boruların üretimleri ile Kütahya'daki Gapsan A.Ş.'nde basınçlı borulara ait formülasyon ve kalite kontrol çalışmalarına ait bulgular açıklanmıştır.

SUMMARY

In the last 40-50 years, synthetic polymers used mainly to make plastic goods have showed great progress in their development and today they are used as much as metals in every field. The main reasons for the increase in demand for synthetic polymers are that they are cheaper and lighter than other materials and show good electrical, heat and mechanical properties. Also they can be processed easily and show excellent resistance to chemicals and corrosion. Synthetic polymers can be reinforced with glass, carbon and fibers to improve the mechanical and physical properties.

In this study, first a general information about plastics and their properties were given, then plastic additives and applications were discussed. Finally the application, formulation and quality controls of rigid poly(vinyl chloride) pipes produced by Gapsan A. Ş. in Kütahya were discussed.

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
c. Görünür Yoğunluk	34
d. Kaynama Ve Kuruma Zamanları İçin Tork Reometre Testleri	35
e. Renk Ve Isı Kararlılığı	35
3.3.2. PVC'nin Özelliklerini Etkileyen Faktörler	36
a. Kararlı Hale Getirilmemiş PVC'nin Termal Kararlılığı ve BOzunması	36 $\alpha +$
b. PVC'nin Fiziksel Özellikleri	38
c. PVC'nin Mekaniksel Özellikleri	39
d. PVC'nin Kimyasallara Olan Direnci	39
e. PVC'nin Kristal Yapısı	40
3.4. PVC'nin İşlenmesi	41
3.5. PVC Katkı Maddeleri	41 $\alpha +$
3.5.1. Isı Stabilizatörleri	42
a. Kurşun Tuzları	44
b. Karışık Metal Tuzları	45
c. Organo-Kalay Bileşikleri	45
d. Diğer Stabilizatörler	46
3.5.2. Kaydırıcılar	47
a. Dış Kaydırıcılar	47
b. İç Kaydırıcılar	47
3.5.3. İşleme Yardımcıları	48
3.5.4. Darbe Modifiye Ediciler	49
3.5.5. Dolgu Maddeleri	49 $+$
3.5.6. Boyar Maddeler	50 $-$
3.5.7. Antioksidantlar	53 $\alpha -$
4. POLİ(VİNİL KLORÜR) 'E KATILAN PLASTİKLEŞTİRİCİLER	54 α
4.1. Genel Amaçlı Plastikleştiriciler	57
4.2. İşleme Kolaylığı SAĞlayan ve Son Kullanıma Hizmet Eden Özel Plastikleştiriciler	59 $\alpha +$

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3. Plastikleştirme Mekanizması	64
4.3.1. Jel Teorisi	65
4.3.2. Mekanistik Teori	65
4.3.3. Serbest Hacim Teorisi	66
4.3.4. Yağlayıcılık Teorisi	68
4.4. Poli(Vinil Klorür) Ve Plastikleştirme	68 $\alpha+$
4.4.1. PVC'yi Plastikleştirme Yöntemleri	69
a. Sıcak Kompounding	69
b. Kuru Harmanlama	70
c. Plastisollar	70
d. Çözeltiler	70
e. Lateksler	70 $\alpha+$
4.4.2. PVC Fiziksel Özelliklerinin Plastikleştirici İle Değiştirilmesi	71
4.4.3. PVC'nin Kimyasal Özelliklerine Plastikleştirici Etkisi	72
a. Isıya Dayanıklılık	72
b. Oksitlenme Kararlılığı	73
c. Potansiyel Bozunma	73
d. Işığa Dayanıklılık	75
e. Alevlenebilirlik	75
5. POLİ(VİNİL KLORÜR)'ÜN İŞLENME YÖNTEMLERİ	76
5.1. Poli(Vinil Klorür)'ün Ekstrüzyonu	76
5.2. Poli(Vinil Klorür)'ün Kalenderlenmesi	77
5.3. Poli(Vinil Klorür)'ün Kalıplanması	78
6. SERT POLİ(VİNİL KLORÜR) İÇME SUYU BASINÇLI BORU ÜRETİMİ	79
6.1. Sert Poli(Vinil Klorür) İçme Suyu Basınçlı Boru Uygulaması ve Formülasyonu	79

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2. Laboratuvar Çalışmaları	83
6.3. Sert Poli(Vinil Klorür) İçme Suyu Basıncılı Boru Üretimi Sırasında Yapılan Testler	85
6.3.1. Gözle Yapılan Kontroller	85
6.3.2. Boyut Kontrolleri	85
6.3.3. Ağırlık Kontrolleri	86
6.3.4. Zaman Bağlı İç Basıncı Deneyi	86
6.3.5. Yırma-Eğme (Kırılgenlik) Deneyi	87
6.3.6. Su Emme Deneyi	89
6.3.7. Isı İle Boruların Bozunma Testi	90
6.4. Deneysel Kısım Ve Sonuçlar	91
KAYNAKLAR	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Plastiklere ait genel çekme-uzama eğrisi	11
2.2. Bazı plastiklerin çekme gerilimine sıcaklığın etkisi	12
3.1. PVC'deki pozisyon izomerliği	29
4.1. Polimer sistemlerinde serbest hacim kaynakları	67
4.2. DOP'un PVC üzerinde plastikleştirme etkisi	72
4.3. Plastikleştiricilerin oksidasyonunun etkileri	74
6.1. Ekstruder Ve Bölümleri	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Yıllara göre poli(vinil klorür) üretimi	3
2.1. Bazı plastiklerin devamlı ısıya karşı dayanıklılıkları	7
2.2. Bazı termoplastik polimerler	7
2.3. Bazı genel termosetler	8
2.4. Bazı termosetlerin devamlı ısıya karşı dayanıklılıkları ...	9
2.5. Bazı termoplastik ve termosetler için kimyasal özellikler .10	
2.6. Bazı plastıklere ait mekanik özellikler	13
2.7. Bazı plastıklere ait termal özellikler	15
2.8. Bazı plastıklere ait elektriksel özellikler	16
2.9. Bazı plastiklerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları	22
3.1. Vinil klorür monomerinin fiziksel özellikleri	26
3.2. Bazı S-PVC'lerin elek analizleri	33
3.3. Bazı S-PVC'lere ait paketleme yoğunlukları	35
3.4. PVC homopolimerinin genel özellikleri	40
3.5. S-PVC bileşimlerinde kullanılan temel katkı maddeleri sınıfları	42
3.6. PVC için bazı kurşun stabilizatörleri	44
3.7. PVC formülasyonlarında kaydırıcı olarak kullanılan maddeler	48
3.8. PVC'de kullanılan bazı renk verici pigmentler	52
4.1. Primer, sekonder plastikleştiriciler ve uzatıcılar	57
5.1. Süspansiyon ve kütle PVC homopolimer işleme yöntemleri ve kullanım alanları	76
6.1. Petvinil S27/R/63, S29/R/64, S23/R/59 ve S39/R/71' ait özellikler	81

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.2. K-sayıları farklı Petvinil S27/R/63, S29/R/64, S23/R/59 ve S39/R/71 ile ilgili denenen basınçlı boru formülasyonları .	82
6.3. Petvinil S27/R/63 ile yapılan formülasyon denemeleri	84
6.4. Sert PVC 100'ün TS 201 ve 274'e göre özellikleri	84
6.5. Bazı sert PVC içme suyu basınçlı boru örneklerine ait zamana bağlı iç basınç deney sonuçları	87
6.6. Vurma-eğme deneyi için deney örneği ve cihaz ölçüleri	88
6.7. Vurma-eğme deney sonuçları	89
6.8. Su emme deneyi sonuçları	90
6.9. Isı ile boruların bozunma test sonuçları	90

ŞEMALAR DİZİNİ

<u>Şema</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Etilenden vinil klorür monomeri eldesi	24
3.2. Vinil klorür monomeri eldesi	25
3.3. Dehidroklorinasyon reaksiyonu ile polien eldesi	37

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
PVC	Poli(vinil klorür)
PP	Polipropilen
PE	Polietilen
PS	Polistiren
VCM	Vinil klorür monomeri
EDK	Etilen diklorür
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
η	Viskozite
\bar{M}_v	Viskozite-ortalaması molekül ağırlığı
\bar{M}_n	Sayı-ortalaması molekül ağırlığı
UV	Ultraviöle
μm	Mikrometre
DOP	Bis(2-etilhekzil) ftalat
DIDP	Di-izodesil ftalat
BBP	Butil benzil ftalat
TCP	Trikrasil fosfat

1. TARİHSEL GELİŞİM

Tarihte ilk olarak kullanılan polimerik maddeler, doğal polimer olan nişasta, selüloz ve kauçuk idi. Fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri yetersiz, işlenmesi zor olan bu doğal polimerlerin yerini zamanla yarı sentetik ve sentetik polimerler almıştır. Yarı sentetik bir polimer olan selüloid, pamuk selülozundan J.Hyatt tarafından 1868'de sentezlenmiştir. Günümüzdeki modern plastik endüstrisinin başlangıcı olarak kabul edilen fenol-formaldehit reçinesi olan bakalit'in eldesi, 1909'da L.Baekeland tarafından gerçekleştirilmiştir. Bunu, 1917'de Alman kimyacıların dimetil butadien'den suni kauçuk eldesi izlemiştir. Elde edilen bu polimerler, polimerik yapının nasıl olduğunun bilinmediği dönemlere rastlar ve 1924'e kadar polimerik yapının kolloid agregat halinde küçük moleküllerden oluştuğu düşünülmekteydi. Ancak, 1924-1927 tarihleri arasında H.Staudinger tarafından yapılan araştırmalar sonucunda, polimerlerin zincir şeklinde makromoleküller oldukları ve bu moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış küçük moleküllerden oluştukları bulunmuştur (Akkurt, 1991, s.7). Poli(vinil klorür) (PVC) polimerinden ilk olarak 1872'de Baumann tarafından bahsedilmiş (Baumann,1872,p.308) ve endüstriyel üretimi 1927'de gerçekleştirilmiştir. Bu tarihten II.Dünya Savaşı'na kadar düzensiz ve aralıklı olarak gelişen polimer endüstrisi ve bilimi, özellikle 1950'den sonra hızlı bir gelişme göstermiştir. Bu dönem içinde

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki plastik üretimi 1930'da 23.000 ton/yıl iken, 1949'da 570.000 ton/yıl'a ve 1959'da 2.730.000 ton/yıl'a yükselmiştir. Dünya'da 1975-1985 yılları arasındaki 10 yılda polimer üretimi, 15.000.000 ton/yıl'dan 25.000.000 ton/yıl'a ulaşmıştır (Brighton,1971,p.305).

Günümüzde kimyasal açıdan birbirinden farklı 40 plastik hammaddesi, yüzlerce plastik bileşiği ve binlerce plastik ürünü üretilmektedir. Plastik malzemesi olarak uygulama alanı çok geniş olan poli(vinil klorür)tüketimi, II.Dünya Savaşı'ndan bu yana iki kez dışında sürekli artmıştır. Poli(vinil klorür) tüketimindeki ilk düşüş, 1970'lerin başında petrol fiyatlarının ani yükselişinden kaynaklanan ekonomik nedenlerden dolayı olmuştur. İkinci düşüş ise, 1980'deki ekonomik kriz ve poli(vinil klorür)üreten yeni işletmelerin devreye girmesi nedeniyle olup, bu durum 1983'e kadar sürmüştür. Bu düşüş nedeniyle, poli(vinil klorür) (PVC) endüstrisinde geniş çaplı reorganizasyona gidilmiş, bazı üreticiler piyasadan çekilirken, bazıları da rakip firmalarla işbirliğine gitmişlerdir. Örneğin Amerika Birleşik Devletleri'ndeki PVC üretici sayısı 1980'de 21 iken 1987'de 13'e, Avrupa'daki üretici sayısı 31 iken 16'ya inmiştir. PVC sektörü 1983-1984 yılları arasında biraz canlanmış ve PVC'ye olan istek artmaya başlamıştır (Smallwood,1989,p.874;Brighton,1971,p.307).

Plastikler boru yapım malzemesi olarak ilk defa 1930'ların ortasında kullanılmışlardır. Malzemelerdeki, formülasyondaki ve

ekstrüzyon teknolojisindeki hızlı gelişme sonucu, bugün Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen plastik boruların parasal değeri, çelik borulardan sonra gelmeye başlamış olup pişirilmiş toprak, bakır, asbest-çimento, alüminyum, demir ve beton boruları parasal yönden geçmiştir. Mevcut plastik boru yapım malzemelerinin en önemlisi PVC'dir. Bu malzeme dayanıklılık, esneklik, sertlik ve ekonomiklik gibi boru için önemli olan faktörleri birarada bulundurmaktadır. Ekonomik oluşu PVC'yi basınçlı ve basınçsız boru uygulamaları için maliyetçe en etkin seçim nedeni yapmıştır. 1984 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde PVC üretiminin % 44'ü boru yapımı için kullanılmıştır (Reinhart, 1971, s.227). Ülkemizde de PVC üretiminin % 55-60'ı boru yapımında kullanılmaktadır. Çizelge 1.1'de Dünya PVC üretiminin yıllara göre miktarları verilmiştir.

Bölge	Polimer Türü	1970	1975	1980	1985	1987
Dünya	-	6.100	8.200	11.500	14.300	16.400
ABD	Süspansiyon ^a	1.010	1.300	2.090	2.670	3.225
	Kopolimer ^b	235	180	200	210	170
	Pasta	165	175	190	190	195
	T O P L A M	1.410	1.655	2.480	3.070	3.640
Batı Avrupa	Süspansiyon	-	-	3.330	3.700	4.020
	Kopolimer	-	-	130	125	150
	Pasta	-	-	420	495	550
	T O P L A M	2.550	3.100	3.880	4.320	4.720
Japonya	T O P L A M	-	1.105	1.415	1.550	1.660

a : Süspansiyon ve kütle polimeri

b : Vinil asetat kopolimeri

Çizelge 1.1. Yıllara göre poli(vinil klorür) üretimi, 10 ton
(Smallwood, 1989, p.875).

Türkiye'de plastik hammaddeye istek, 1950'lerin başlarında başlamıştır. Plastik hammadde isteğinin 1960'lı yıllardaki artışı ile ülkemizde bir petrokimya endüstrisinin kurulmasının ekonomik olacağı ortaya çıkmış, bu amaçla 1965'te Petkim A.Ş. kurulmuş ve 1970'te ilk plastik hammaddelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu tarihte Petkim A.Ş. tarafından yapılan polietilen (PE) ve poli(vinil klorür) (PVC) üretimi 6.700 ton iken 1977'de 66.000 tona yükselmiştir. Ayrıca 1977'de 13.000 ton da polistiren (PS) üretilmiştir. Bu yıllarda plastik hammaddesi isteğini karşılamak için yerli üretimin yanında ithalatta yapılmıştır. İthal edilen PE ve PVC toplam miktarı 1970'de 37.500 ton iken 1977'de 120.000 tona çıkmıştır. Plastik malzemelerin yerli üretimi ve ithalatı 1988'de 466.000 tona ulaşmıştır. Türkiye'nin altıncı beş yıllık kalkınma planında plastik hammadde üretiminin yılda ortalama % 10,8 oranında artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca 1990 yılı sonu itibarıyla % 2,6'sı ihraç edilen plastik esya üretiminin, 1994 yılında % 4,5'unun ihraç edilmesi ve buna karşılık aynı yılda iç talebin % 0,5'inin ithalatla karşılanması planlanmıştır. Plastik endüstrisinde hedeflenen üretim gerçekleştirilebilirse, 1988 yılında 466.000 ton olan plastik hammadde üretimi 1994 yılında 775.000 tona yükselecek ve bu hammaddenin 200.000 tonunu poli(vinil klorür) (PVC), 90.000 tonunu yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), 250.000 tonunu alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), 85.000 tonunu polistiren (PS) ve 150.000 tonunu polipropilen (PP) oluşturacaktır. Ülkemizde poli(vinil klorür) (PVC)'nin çoğu, rijit uygulamalarda kullanılır ve bu sektör plastik uygulama piyasasında hızla büyümektedir (Akkurt, 1991, s.9).

Ayrıca plastik sektörü ile beraber, plastik katkı maddeleri sektörü de aynı hızla gelişmiştir. Plastik hammaddesine katılan ilk plastikleştirici madde kafur'dur(Hyatt,et.al.,1870,US Patent 105338). Kafur, selüloz nitrat'ın işlenebilirliğini arttırmak için 1870'den itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Bu ürün, II.Dünya Savaşı'na kadar en önemli plastikleştirici olarak kalmıştır. Kafur'un yüksek fiyatı, kötü kokusu ve kolay buharlaşabilirliği, selüloz nitrat için başka plastikleştiricilerin araştırılmasına yol açmıştır. Trifenil fosfat, plastikleştirici olarak kafur'un yerini başarılı bir şekilde almış ve bunu başka fosfatlar izlemiştir. Plastikleştirici olarak çeşitli ftalatların kullanımı 1920'lerin başına rastlar. Bu ftalatlar içinde bu yüzyılın en iyi plastikleştiricisi olarak kabul edilen ve en çok kullanılanı bis (2-etilbenzil) ftalat (DOP)'tur (Darby, et.al., 1971, p.229 ; Colborne,1950,p.471).

2. PLASTİKLER

Plastikler, normal sıcaklıkta genellikle katı halde bulunan, basınç ve ısı kullanılarak mekanik yöntemlerle şekillendirilebilen veya kalıplanabilen organik polimerik maddelerdir (Kaya,1983,s.7). Plastikler genel anlamda iki ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar, 1.Termoplastikler, 2.Termosetler'dir.

Termoplastikler; ısı ve basınç uygulandığında plastik özelliklerini kaybetmeyip koruyan plastikler olup, ısı ve basınç uygulanarak defalarca şekillendirilebilirler. Bu özellik bir mumun eritilip, kalıplandıktan sonra soğutulup başka bir şekle sokulmasında olduğu gibidir. Termoplastiklerin kullanılma süreleri, malzemenin yorgunluğuna bağlıdır ve kendi ağırlıkları altında 65 °C ile 120 °C arasında, bazen de yapılarına bağlı olarak 260-270 °C'ye varan sıcaklıklarda bozunurlar. Bu nedenle termoplastiği işleme sırasında sıcaklık iyi kontrol edilmelidir. Çizelge 2.1'de bazı termoplastikler için devamlı ısıya karşı dayanıklılıkları verilmiştir (Rudin,1982,p.23; Odian,1981,p.113).

Poli(vinil klorür)polimeri bir termoplastiktir ve bu çalışmanın temel konusunu, PVC polimeri ve bu polimerin bir kullanım alanı olan sert PVC basınçlı plastik boru teknolojisi oluşturmaktadır. Çizelge 2.2 'de bazı genel termoplastik polimerler verilmiştir.

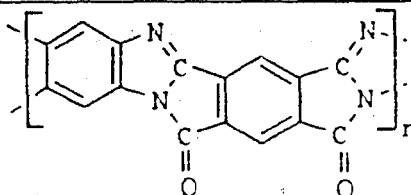
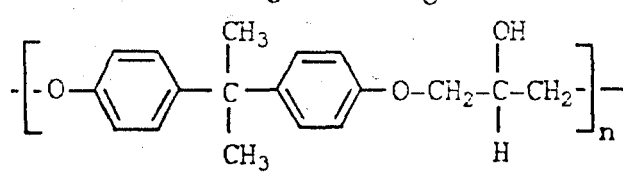
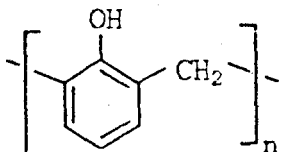
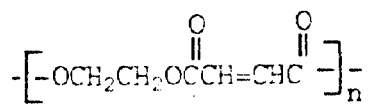
Termoplastik	Devamlı Isıya Karşı Dayanıklılık (°C)
Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)	55 - 60
Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE)	75 - 80
Sert Poli(Vinil klorür) (HPVC)	60 - 80
Yumuşak Poli(vinil klorür) (LPVC)	40 - 60
Poliamid (PA)	80 - 100
Polistiren (PS)	65 - 75
Selüloz Asetat (CA)	60 - 100

Cizelge 2.1. Bazı plastiklerin devamlı ısıya karşı dayanıklılıkları (Akbaba, 1973, s.96).

Termoplastik	Kısaltılmış Gösterim	Yinelenen Birim
Polietilen	PE	$\left[\text{CH}_2\text{-CH}_2 \right]_n$
Polipropilen	PP	$\left[\text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Poli(vinil klorür)	PVC	$\left[\text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Poli(vinil alkol)	PVAL	$\left[\text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
Poli(vinil asetat)	PVAC	$\left[\text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c} \\ \text{OC(O)CH}_3 \end{array} \right]_n$
Poli(teflour etilen)	PTFE	$\left[\text{CF}_2\text{-CF}_2 \right]_n$
Poli(metil metakrilat)	PMMA	$\left[\text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$

Cizelge 2.2. Bazı termoplastik polimerler (Akkurt, 1991, s.42).

Termosetler ise; bir kere ısı ve basınç altında şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemeyen plastiklerdir. Ancak bir defa işlenebilirler, çünkü, şekillendirme işlemi sırasında kimyasal değişim ile şebeke yapısına dönüşürler ve plastik özelliğini yitirerek sert bir madde haline gelirler. Bu sert madde torna, freze gibi makinalarda işlenebilir. Termosetlerin piyasada pekçok türleri vardır. Kendilerine özgü özelliklerinden dolayı termoset plastikler tek başlarına kullanılmayıp, termoplastikler gibi diğer katkı maddeleri ile karıştırılarak kullanılırlar (Rudin,1982,p.23; Odian, 1981,p.113). Çizelge 2.3'de bazı genel termosetler verilmiştir. Termosetler yapılarına göre 60 °C ile 150 °C arasında, bazı termosetler ise 230 °C sıcaklığa kadar kararlıdırlar. daha yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Çizelge 2.4'de bazı termosetler için devamlı ısıya karşı dayanıklılıkları verilmiştir.

Termoset	Yinelenen Birim
Alkid Reçineler	
Epoksi Reçineler	
Fenolik Reçineler	
Doymamış poliester reçineler	

Çizelge 2.3. Bazı genel termosetler (Rudin, 1982, Odian,1981).

Termoset	Devamlı Isıya Karşı Dayanıklılık (°C)
Fenolik Polimerler	100 - 150
Üre Polimerleri	60 - 80
Melamin-Formaldehit Polimerler	120 - 150

Çizelge 2.4. Bazı termosetlerin devamlı ısıya karşı dayanıklılıkları (Akbaba, 1973, s.96).

2.1. Plastiklerin Genel Özellikleri

Plastiklerin hafif oluşları, kolay işlenebilirliği, korozyona karşı dayanıklılığı, iyi elektrik ve ısı yalıtkanlığı gibi özellikleri nedeniyle; makina, uçak, elektrik-elektronik endüstrileri gibi bir çok endüstri dalında büyük miktarlarda kullanılırlar. Ancak, plastikler metalik ve diğer mühendislik malzemelerine göre farklı özelliklere sahiptirler. Plastiği oluşturan polimerlerin molekül ağırlığı, yapısı, çapraz-bağlanma derecesi ve iskeletin içinde bulunduğu fonksiyonel gruplar, plastiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Plastiklerin kimyasal, mekanik, termal, elektriksel, havaya karşı bozunma, sertlik ve görünüş özellikleri kısaca şu şekilde açıklanabilir (Kaya, 1983, s.8 ; Baysal, 19, s.17).

2.1.1. Plastiklerin Kimyasal Özellikleri

Plastikler metallere göre, kimyasal maddelere daha dayanıklıdırlar. Termoplastikler zayıf asit, baz ve tuz

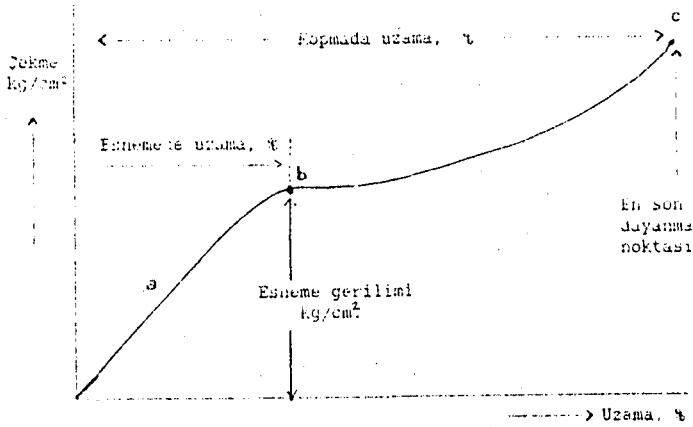
çözeltilerinden etkilenmemelerine karşın, organik çözücülerde çözünürler ve şişerler. Ayrıca termoplastikler kuvvetli asit ve bazlardan kimyasal olarak etkilenirler. Termosetler, termoplastiklere göre kimyasal maddelere daha az duyarlıdırlar. Plastiğe kimyasal maddelerin teması sırasında bozunmanın ilk başladığı bölgeler, plastikte kullanım sırasındaki eğilme, büzülme ve benzeri gerilmeler sonucu oluşan çatlaklardır. Çizelge 2.5'de bazı termoplastikler ve termosetler için kimyasal özellikler verilmiştir.

Kimyasal Özellikler	Termoplastikler		Termosetler	
	Sert PVC	Polipropilen	Fenolikler	Melaminler
Su absorpsiyonu (24h.%)	0.1	< 0.1	0.01-2.5	03.-2
Su buharı geçirgenliği (gr/cmh.torr)	$2-4 \times 10^{-8}$	-	yok	-
Asitlerin Etkisi:				
Zayıf asit	Etkilenir	Dayanıklısıdır	Az etkilenir	Az etkilenir
Kuvvetli asit	"	Az etkilenir	"	Dayanıklısıdır
Alkaliilerin Etkisi:				
Zayıf alkali	"	Dayanıklısıdır	"	"
Kuvvetli alkali	"	"	"	"
Organik Solventlerin Etkisi :				
İçinde erir	Aseton, dioksan Tetrahidrofuran	Aseton, dioksan tetrahidrofuran	Bütün solventlere dayanıklısıdır	Bütün solventlere dayanıklısıdır
İçinde şişer	Keton, kaydırıcı yağlarda	Kaydırıcı yağlarda	"	"
Dayanıklısıdır	Hemen hemen bütün solvent- lerde	Hemen hemen bütün solvent- lerde	"	"

Çizelge 2.5. Bazı termoplastik ve termosetler için kimyasal özellikler (Akbaşı 1973, s.96).

2.1.2. Plastiklerin Mekanik Özellikleri

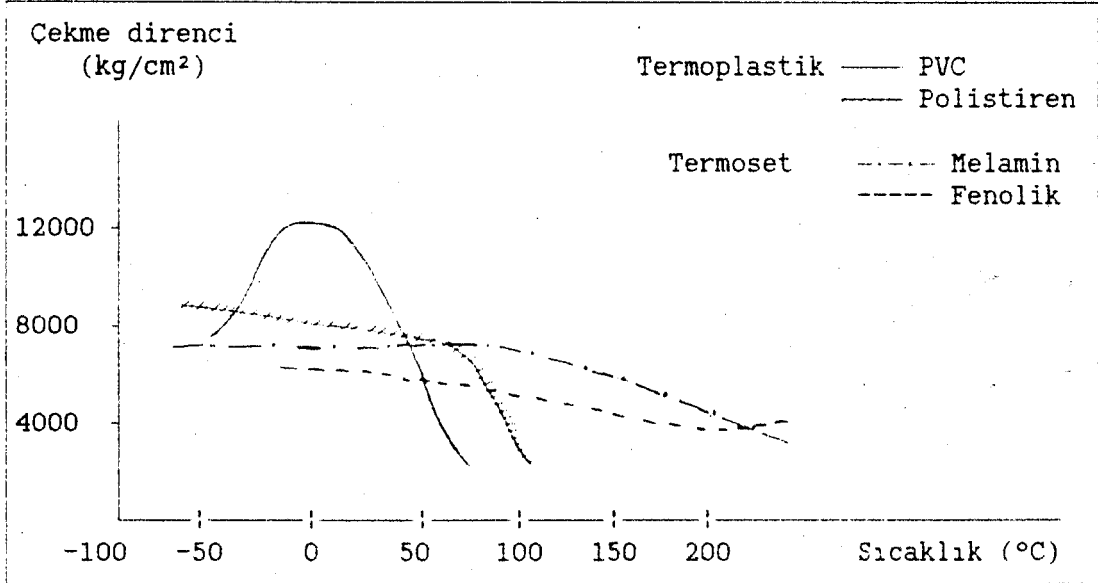
Plastiklerde mekanik özellikler olarak kopma gerilimi, çekme-uzama, eğilip-bükülme gerilimi, elastikiyet modülü, sıkışma gerilimi ve kırılma (sertlik) sayılabilir. Plastiklere ait genel bir çekme-uzama eğrisi Şekil 2.1'de verilmiştir. Bu eğri başlangıçta (a kısmında) düzdür ve polistiren gibi çekilemeyen (uzamayan) plastikler burada yer alırlar. Bu plastikler esneme noktası (b)'ye gelmeden kırılırlar. Eğrinin ilk dirseğindeki uzamaya esneme noktası denir ve bu nokta kalıcı bir deformasyonun (bozunmanın) başladığı gerilimdir. Eğrinin sona erdiği (c) noktası ise, plastik için en son çekmeyi (dayanmayı) gösterir ve (b) ile (c) arasındaki uzama, kopmadan önce plastiğin gösterdiği bozunmanın bir ölçüsüdür. Eğrinin altında kalan alan ise, plastiğin çekmeye karşı dayanıklılığını verir.



Şekil 2.1 : Plastiklere ait genel çekme-uzama eğrisi (Kaya,1983,S.11).

Sıcaklık, plastiklerin mekanik özelliklerine en çok etki eden faktörlerden biridir. Genelde sıcaklık artışı ile plastiğin esneme noktası, kopma ve elastikiyet modülü hızla düşerek uzaması artar.

Elastikiyet modülü, çekmenin uzamaya olan oranıdır ve Young Esneklik Modülü olarak da adlandırılır. Şekil 2.2'de sıcaklığın farklı plastiklerin çekme gerilimi üzerine yaptığı etki görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi PVC dışında, diğer plastiklerde başlangıçta (düşük sıcaklıklarda) çekme gerilimi maksimum bir değere sahiptir. Sıcaklık arttıkça bu plastiklerin çekme gerilimi azalmakta ve buna bağlı olarak kopma ve elastikiyet modülü de azalmaktadır. Bu da, sonuçta plastiklerin uzamasına neden olur. PVC'de de 0 °C'den sonraki durum aşağıdaki şekilde gibidir. Ancak PVC'de farklı olarak, -50 °C'de 8.000 kg/cm² olan çekme gerilimi 0°C'de 12.000 kg/cm²'ye yükselmektedir. Dolayısıyla bu sıcaklık aralığında PVC'nin çekme gerilimine bağlı olarak, kopma ve elastikiyet modülü artmakta, uzaması azalmaktadır.



Şekil 2.2 : Bazı plastiklerin çekme gerilimine sıcaklığın etkisi (Kaya, 1983, s.13).

Bir plastiğin krep (deformasyon) özellikleri, plastiğin yapısına bağlıdır. Moleküllerin birbirlerine göre hareket serbestliği arttıkça, plastiğin deformasyona uğraması kolaylaşır. Plastiğin deformasyon özellikleride, sıcaklık ve nemden etkilenir.

Plastiğin mekanik özelliklerinin zamanla değişmesi ve dayanıklılık süresi, kullanım sırasındaki koşullara bağlıdır. Mekanik özellikleri başta sıcaklık, ışık, nem, oksitleyici ve kimyasal maddelerle etkileşim etkiler. Bazı plastiklerde, üretim aşamasında başlayan bazı kimyasal reaksiyonlar plastiğin kullanım aşamasında da devam eder. Bu tür reaksiyonlar plastiğin özelliklerini ve kullanım süresini etkileyeceğinden, plastiğe katkı maddeleri ve plastikleştirici (yumuşatıcı) katılarak önlenabilir. Çizelge 2.6'da bazı plastikler için mekanik özellikler verilmiştir.

Mekanik Özellikler	Termoplastikler		Termosetler	
	Sert PVC	Polistiren	Fenolikler	Melaminler
Kopma gerilimi, kg/cm ²	100-200	400-500	150-250	350-500
Uzama, %	10-20	1-3	-	-
Eğilme gerilimi, kg/cm ²	1.100	1.00	500-700	400-1000
Elastikiyet modülü, kg/cm ²	30.000	30.000	6000-10000	80000-150000
Sıkışma gerilimi, kg/cm ²	700-900	800-1100	1000-3000	2000-2500
Sertlik, kg/cm ²	800-1000	1000	1200-2000	1600-2000

Çizelge 2.6. Bazı plastiklere ait mekanik özellikler (Akbaba, 1973, s.96).

2.1.3. Plastiklerin Termal Özellikleri

Plastiklerin çoğu belli sıcaklık aralarında yumuşarlar ve bu yumuşama sıcaklıkları, plastiğin maksimum kullanma sıcaklığı olmayıp, plastik seçimi için bir ön bilgidir. Plastiklerin ısı iletkenliği genelde kötüdür. Metallerde 200×10^{-4} - 1000×10^{-4} cal/cm.sn.°C arasında değişen ısı iletkenliği, plastiklerde 1×10^{-4} - 8×10^{-4} cal/cmsn°C arasındadır. Düşük ısı iletkenlikleri nedeniyle, sürtünmelerden veya tekrarlanan gerilmelerden dolayı plastik içerisinde ısı birikmesi olur ve zamanla bu birikme plastiğin ısıl yorulmasına neden olur. Meydana gelen bu ısıl yorulmayı azaltmak için, plastiklere katkı maddeleri katılır. Plastik malzemelerin işlenmesi sırasında en önemli sorun olan ısıl genişleme ise, metallere göre daha büyük bir değer olup, katsayısı 2×10^{-5} - $21 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Plastiğe kuvvetlendirici elyafların ilavesiyle ısıl genişmesi önemli ölçüde azaltılabilir ve ısıl iletkenlik gibi ısıl genişleme de, polimerin molekül ağırlığı ve yapısı ile değişir.

Plastikler alevle karşı çok hassastırlar. Termoplastiklerin çoğu alevle veya aşırı ısı ile temas ettiğinde kullanılmaz hale gelir. Plastiklere yumuşaklık kazandırmak daha iyi plastik özelliği veren plastikleştiricilerden içermeyen PVC, alevden uzaklaştırıldığında kendiliğinden söner, ancak bazı termoplastikler ise yanmaya devam ederler. Yanıcı plastiklerin yanma hızı, yanmayan (aditif) bir madde ile yavaşlatılabilir. Plastiklerin yanma özelliklerinin ölçülmesinde kullanılan ve ASTM 2863 ile standartlaştırılan deney, Kritik Oksijen

indeksi (COI)'dir. Bu indeks, plastikte sabit yanmayı devam ettirebilen minimum oksijen miktarıdır. Hava yaklaşık % 21 O₂ içerdiğinden, COI değeri 0.21 'den büyük olan plastikler tuşturulduklarında kendiliğinden sönerler. Çizelge 2.7'de bazı plastikler için termal özellikler verilmiştir.

Isı Özellikleri	Termoplastikler		Termosetler	
	Sert PVC	Polistiren	Fenolikler	Melaminler
Yumuşama sıcaklığı, °C	155-170	100-115	-	-
Erime Sıcaklığı, °C	-	-	-	-
Bozunma Sıcaklığı, °C	170	-	-	-
Yanıcılığı	Az	Yanıcı	Kendi kendilerini söndürürler	
Kırılma sıcaklığı, °C	81	80	-	-
Özgül ısısı, Cal/gr.°C	$2,4 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}	$2,5 \times 10^{-4}$ - 4×10^{-4}	4×10^{-4}
Isı iletken. Cal/cmsn°C	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$ - $1,4 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-5}$ - $6,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$ - $3,5 \times 10^{-5}$
Isı ile genleşme, 1/°C	7×10^{-5}	6×10^{-5} - 8×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-5}$ - 5×10^{-5}	8×10^{-5}

Çizelge 2.7. Bazı plastıklere ait termal özellikler (Akbaba, 1973, s.96).

2.1.4. Plastiklerin Yoğunluğu

Plastik malzemeler ağaç hariç, diğer malzemelere göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Plastiklerin yoğunluğu 0,9 gr/cm³ ile 2,5 gr/cm³ arasındadır. Pratikteki uygulamaları hacme göre olmasına karşın, ağırlık hesabıyla satılmaları, ağırlığın birinci planda olduğu yerlerde plastiğin geçerliliğini arttırmıştır.

2.1.5. Plastiklerin Elektriksel Özellikleri

Plastiklerin tümü normal gerilim ve frekanslarda iyi yalıtıcıdır. Yalıtkanlıkları, gerilim ve frekans düştükçe artmasına karşın sıcaklık arttıkça azalır. Polimerin yapısında zincirlerin sert ve bükülmez olması, zincirlerin birbirini kuvvetli etkilemesi ve yönlendirme olayları, elektronların serbest hareketliliğini engellemekte ve plastiklerin düşük elektrik iletkenliğine neden olmaktadır. Elektrik iletkenliği yerine bunun tersi olan elektriksel direnç terimi de kullanılmaktadır. Genel olarak plastiklerin elektriksel direnci kimyasal bileşime, dolgu maddelerine, sıcaklığa ve neme bağlı olarak değişir. Nem, polar plastiklerde elektriksel direncin düşmesine yol açar. Çizelge 2.8'de bazı plastiklere ait elektriksel özellikler verilmiştir.

Elektriksel Özellikler	Termoplastikler		Termosetler	
	Sert PVC	Poliamid	Fenolikler	Melaminler
Volumetrik direnç, ohm.cm	$10^{10} - 10^{11}$	$3 \times 10^{10} - 9 \times 10^{10}$	$10^{11} - 10^{12}$	$10^{11} - 10^{12}$
Yüzey direnci, ohm.	10^{13}	-	$10^{11} - 10^{12}$	$10^{10} - 10^{11}$
Dielektrik Sabiti, sıkl.	3-4 (800)	3.3 - 3.8 (10^5)	5-20 (10^4)	8-11.5 (60)
Güç Faktörü, sıkl.	0.015-0.02 (800)	2.2-2.7 (10^{10})	0.02-0.1 (800)	0.02-0.14 (60x10 ⁶)
Direnç voltajı, kV/cm	300-500	120-500	enaz 30	100-150

Çizelge 2.9. Bazı plastiklere ait elektriksel özellikler (Kaya 1982; Akbaba 1973 s.96).

2.1.6. Plastiklerin Hava Etkisiyle Bozunmaları

Plastiklerin zamanla yıpranmasına termik, mekanik, fotokimyasal, radyoaktif, biyolojik ve kimyasal etkenler neden olur. Açıktaki plastik bir malzeme her zaman UV radyasyonuna, oksidasyona ve kozmik radyasyona uğrar. Ayrıca uçan parçacık aşındırması, yağmur (veya dolu) erozyonu, ısı, bakteriler ve hava kirliliği de polimerin yıpranmasına neden olur. Bu faktörlere karşı plastiklerin dayanıklılıkları plastiğin türüne bağlıdır, örneğin PVC'nin dayanıklılığı çok iyi, selüloz asetat'ın dayanıklılığı ise çok zayıftır. Plastiğin boyutlarının değişmesine, havanın nemi ve nemdeki değişimlerde neden olur. Bu etkiye daha çok, uzun süre güneş ışığına maruz kalan borularda rastlanır. Plastik maddeler üzerinde UV 'nin etkisi, renk kaybına yol açar. Plastik maddelerin hava ve iklim etkilerine karşı dayanıklılıklarını arttırmada, antioksidant ve stabilizatör (ısı, ışık gibi) gibi katkı maddeleri kullanılır.

2.1.7. Plastiklerin Sertliği

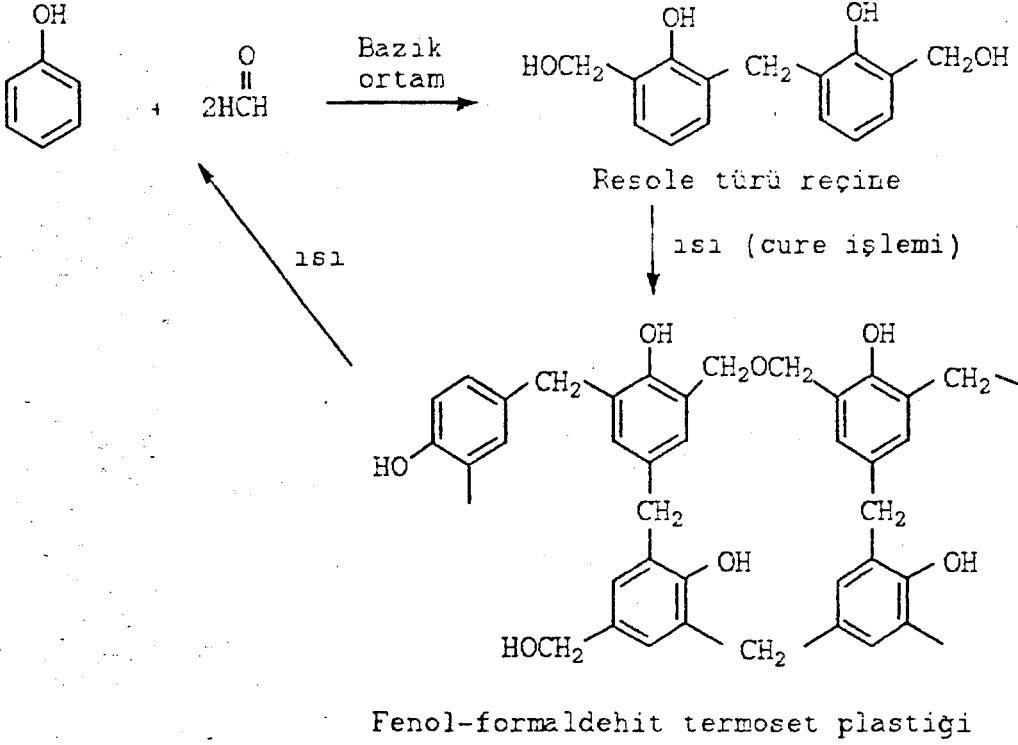
Plastik maddelerin yumuşak ve çizilmeye karşı az dirençli olmaları, kendileri için bir dezavantajdır. Termoplastiklerin sertliği, sıcaklık ve katılan plastikleştirici maddelerin artmasıyla azalır, yani yumuşar. Termosetlerde ise, sıcaklık artışı sertlik üzerinde pek önemli etki yapmaz. Plastikler cam, seramik ve metallere göre daha az serttirler.

2.2. Plastiklerin Tanınması

Plastikleri tanımada ilk basta plastiğin termoplastik mi yoksa termoset mi olduğunun belirlenmesi gerekir. Bunun için, örnek plastik madde bir deney tüpünde ısıtılır. Eğer örnek ;

- Yumuşamadan kararır ve bozunursa; termoset,
- Erirse; genelde termoplastiktir.

Ancak eriyen bu örnek bir termoset plastiğinin prepolimeri (cure edilmemiş hali) de olabilir. Örneğin bir prepolimer olup olmadığını anlamak için de, eriyen örnek madde soğutulup tekrar ısıtılır ve karararak bozunup bozunmadığına, veya fenol ve formaldehit kokuları verip vermediğine bakılır. Eğer bu gözlemler yapılırsa, bu bir termoset plastiğidir. Örnek olarak bazik koşullarda fenolun ortamda fazla miktarda bulunan formaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan Resol-türü reçinenin ısıtıldığında bir termoset plastiğine dönüşmesi verilebilir(Rudin,1982,p.21). Oluşan bu termoset plastiği soğutulup tekrar ısıtıldığında kısmen bozunarak fenol ve formaldehit verir. Bazen plastiklerin elle veya gözle bir takım kontrolden geçirerek ne tür plastik olduğunu anlamak mümkündür.



Plastiğin termoplastik olduğu anlaşıldıktan sonra türünü anlamak için çeşitli testler uygulanır. Bu testlerin başlıcaları;

1. Yakma testi,
2. Koku testi,
3. Erime noktası testi,
4. Çözünürlük testi,
5. Klor testi (Bakır tel deneyi)'dir.

2.3. Plastiklerin Yapısı

Plastikler, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı ve zincir yapılı sentetik makromoleküllerdir. Plastiklerde de bir çok polimerlerde olduğu gibi

ana iskeleti, $-C-C-$ bağı oluşturur. Bu bağı yanında ana iskelette $-C(O)O-$, $-C(O)N=$, $-C-O-C-$ bağlarına da rastlanır. Polimerler monomerlerine bağlı olarak lineer (düz) zincir şeklinde veya üç boyutlu çapraz bağlı (uzay ağı, şebeke) yapıda da olabilirler. Plastiklerde bu yapısal ayrılık, plastiğin termoplastik veya termoset olmasına neden olur. Termoplastikler lineer moleküler yapıya, termosetler de üç boyutlu moleküler yapıya sahip polimerlerdir (Rudin,1982,p.21).

Termoplastiklerde zincirler arasındaki etkileşim zayıf elektrostatik çekme (Van der Waals kuvvetleri) kuvvetidir. Zincirlerin birbirlerine göre hareketlerini kısıtlayan ve ısıya karşı duyarlı olan bu kuvvet, plastiğin sıcaklığı yükseldikçe zayıflar. Bu nedenle termoplastikler ısıtıldıklarında moleküllerinin birbirlerine göre hareketliliği artar ve belli bir sıcaklığın üstünde termoplastik akışkan hale gelir. Böylece termoplastiklere istenilen şekil, kolayca verilebilir ve şekil verme defalarca tekrarlanabilir. Zincirler arası uzaklık ile, zincirler arası çekme (Van der Waals) kuvveti ilişkili olduğundan, zincirleri iyi paketlenen plastiklere akışkanlık kazandırılması biraz daha güçtür. Zincirler arası uzaklıkta, zincirlerin lineer veya dallanmış olmaları ile ilgilidir. Lineer zincirlerin birbirlerine göre düzenlenmeleri kolay olduğundan sıkı paketlenmiş bir yapıya sahip olurlar ve zincirler arası uzaklık bu tür termoplastiklerde azdır. Dolayısıyla zincirler arası etkileşim kuvveti yüksektir ve bu tür plastiğe ısıtılarak akışkanlık

kazandırmak, dallanmış zincire sahip plastiklere göre daha zordur. Dallanmış zincirlerde iyi paketlenme olmadığından moleküller arası uzaklık fazla, etkileşim az ve zincirler arası kuvvet zayıftır. Moleküller arası kuvvetler ve dolayısıyla plastiğin mekanik özellikleri plastiğin molekül ağırlığından önemli şekilde etkilenir.

Plastikler yapısal olarak amorf ve kristalin olmak üzere iki halde bulunabilirler. Ancak plastiklerin çoğu bu iki yapıyı da birarada bulundururlar, bir başka deyimle amorf polimerik yapının içinde kristalin bölgeler çoğu zaman görülür. Bu nedenle plastiklerin çoğunluğunun yapısı "kısmikristalin" dir. Kristalin derecesi lineer molekül zincirlerine sahip plastiklerde daha yüksektir. Dallanmış zincir yapısına sahip plastiklerde ise zincirler birbirlerine çok yaklaşamadıklarından, iyi paketlenemezler ve polimer kolayca kristalin halini alamaz ve genellikle bu tür plastikler amorf yapıdadırlar. Kristalin yapıya sahip plastikler amorf yapıya olanlara göre daha rijid olup, yüksek ve keskin ergime sıcaklığına, büyük çekme direncine, sürtünme dayanıklılığına, ısı dayanıklılığına ve yüksek yoğunluğa sahiptirler. Yüksek ergime sıcaklığı ve vizkozitesinden dolayı kristalin yapıdaki bir plastiğin teknolojisi zor olmasına karşın, kalıplandırarak şekil verilmesi kolaydır. Amorf yapıdaki bir plastikte ise, yukarıdaki özellikler daha az veya düşüktür. Daha yumuşak ve tok olan amorf plastiklerin teknolojisi kolay, fakat kalıpla şekillendirilmeleri zordur(Odian,1981,p.21).

Kristalin ve amorf yapı arasındaki kısmi kristalin yapıya sahip plastikler, camsı geçiş (T_g) ve ergime sıcaklığına (T_m) sahiptirler. Camsı geçiş sıcaklığı polimerdeki amorf bölgelerin camsı, sert halden lastiğimsi hale geçme sıcaklığı; ergime sıcaklığı ise polimerdeki kristalin yapının tamamen ortadan kalkarak polimerin sıvı hale geçme sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı, polimer zincirleri arası kuvvetlerin, polimer molekül ağırlığının, zincir içerisinde ünitelerin rijitliğinin ve çapraz bağların sayısının artması ile artar. Plastiklerin camsı geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklığı yanında bir de yıpranma sıcaklığı (T_d) vardır. T_g , T_m ve T_d sıcaklıkları, plastiklerin kullanma alanlarını, limitlerini ve işleme teknolojisini belirlemektedir (Rudin, 1982, p.379 ve 394). Çizelge 2.9'da bazı termoplastiklerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları verilmiştir. Bu çalışmada PVC termoplastiği incelendiğinden sadece lineer moleküllere sahip termoplastiklerin özellikleri ele alınmıştır ve termoset türü plastiklerin üzerinde durulmamıştır.

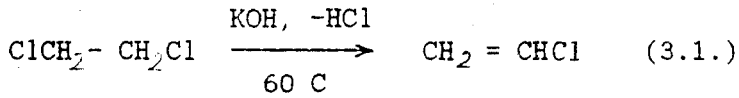
Termoplastik Adı	Yinelenen birim	T_g (°C)	T_m (°C)
Polietilen	$\{CH_2CH_2\}_n$	- 127	137
Poliizopren (doğal kauçuk)	$\{CH_2C(CH_3)=CHCH_2\}_n$	- 73	28
Polipropilen	$\{CH_2CH(CH_3)\}_n$	- 13	176
Poli(viniliden klorür)	$\{CH_2CCl_2\}_n$	- 18	200
Poli (vinilklorür)	$\{CH_2CHCl\}_n$	81	273
Polistiren	$\{CH_2CH(C_6H_5)\}_n$	100	240

Çizelge 2.9. Bazı Termoplastiklerin camsı geçiş (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m), (O'dian, 1982, p.31).

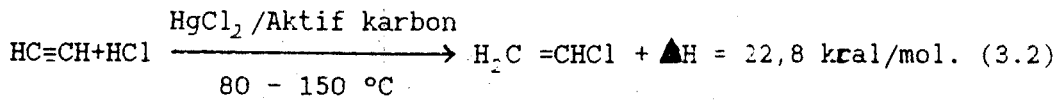
3. POLI(VİNİL KLORÜR), PVC

3.1. Vinil Klorür Monomeri, (VCM)

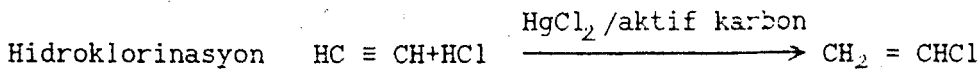
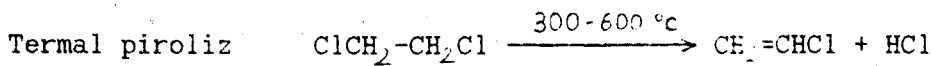
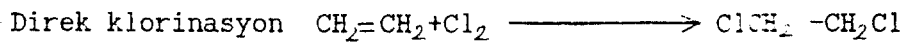
Polimer üretiminde maliyete etki eden en önemli faktör, monomer üretimidir. Poli(vinil klorür)'den yapılan ürünlere isteğin son yılda artmış olması, vinil klorür monomerinin daha ucuz ve verimli sentez ve üretimi için çeşitli araştırmaların yapılmasına neden olmuştur (Newman,1989,p.822). Vinil klorür ilk olarak laboratuvarında, etilen diklorürün (EDK) potasyum hidroksit ile 60°C'de dehidroklorinasyonundan elde edilmiştir (Regnault,1835,p.307). Ancak bu reaksiyonun endüstriyel uygulaması olmamıştır (Reaksiyon 3.1).



İlk verimli endüstriyel vinil klorür eldesi ise, asetilenin hidroklorinasyonu ile olmuştur ve bu yöntem vinil klorür monomeri üretiminde 1940'ların sonuna kadar en çok kullanılan yöntem olmuştur (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron,1912,Pat.278249). Bu hidroklorinasyon reaksiyonu gaz fazında olan bir reaksiyon olup, katalizör civa(II) klorürdür (Reaksiyon 3.2.). Asetilen, genellikle üretimi yüksek enerji gerektiren kalsiyum karbür ile suyun reaksiyonundan elde edilir. Dolayısıyla bu yöntemle üretilen asetilen pahalı olmakta ve bu maliyet vinil klorür monomeri ve poli(vinil klorür) üretimlerinin maliyetlerine yansımaktaydı.



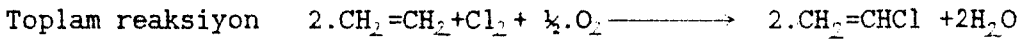
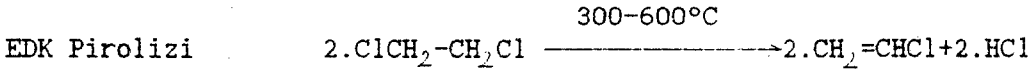
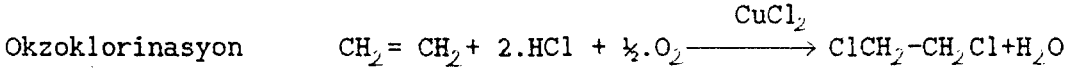
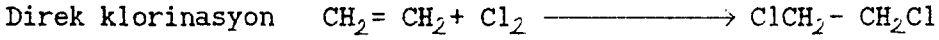
1950'lerin başında, hafif petrol fraksiyonlarından etilenin bol miktarda ve ucuz eldesi ile özellikle ABD'de etilen ve klordan önce etilen diklorür, ardından vinil klorürün üretimini sağlayan yeni prosesler geliştirilmiştir (Şema 3.1). Bu proseste önce etilen diklorür, etilen ve klordan elde edilir, elde edilen etilen diklorür saflaştırıldıktan sonra termal piroliz ile vinil klorür ve HCl'e dönüştürülür. Yan ürün olarak ortaya çıkan HCl ise, asetilen ile reaksiyona sokularak hidroklorinasyon reaksiyonuna göre vinil klorür eldesinde kullanılır. Sonuçta bu şekildeki bir üretimde, vinil klorür üretiminin yarısı etilenden, diğer yarısı ise asetilenden olmaktadır.



Şema 3.1. Etilenden vinil klorür monomeri eldesi.

Asetilenden vinil klorür eldesi geçerliliğini, etilenden okzoklorinasyon reaksiyonu ile etilen diklorür üretimi bulununcaya

kadar korumuştur (Brighton, 1971, p.314). Bu proseste etilen, HCl ve oksijen reaksiyona sokularak etilen diklorür elde edilir (Şema-3.2) ve bu reaksiyon için gerekli HCl'de etilenden direk klorinasyon ve okzoklorinasyon ile elde edilen etilen diklorürün pirolizinden sağlanır. Okzoklorinasyonda kataliz olarak bakır (II) klorür kullanılır ve reaksiyon gaz fazı reaksiyonudur. Bu prosese ait ilk patent, 1953 yılında Shell firmasına verilmiş olup, bu prosesin endüstriyel kullanımı 1960'lı yılların başına rastlar. Böylece bu proses ile net bir HCl üretimi veya tüketimi olmaksızın, vinilklorür monomeri elde edilir.



Şema-3.2. Vinil klorür monomeri eldesi (Brighton, 1989, p.823).

Bugün Dünya'daki vinil klorür üretiminin çoğu, etilenin direk klorinasyonundan ve okzoklorinasyonundan elde edilen etilen diklorürün pirolizi ile olmaktadır. Endüstriyel kullanımı 1960 yılında başlayan bu proses, o yıldan beri daha verimlileştirilmiş,

elde edilen ürünün kalitesi arttırılmış ve işletme kapasiteleri büyük miktarlara çıkarılmıştır. Vinil klorür monomerinin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmistir.

Fiziksel Özellikler	Sayısal Değerler
Molekül ağırlığı, gr/mol	62,501
Normal kaynama noktası, °C	-13,370
Donma noktası, °C	-153,790
Flaş noktası, °C	-78
Sıvı Yoğunluğu, gr/cm ³ (-20°C'de)	0,98343
Vizkozite, cP (-20°C'de)	0,274
Yüzey gerilim, din/cm (-20°C'de)	22,27
Defraktif indis, n _D ¹⁵	1,398
Kritik basma, atm	52,2
Kritik sıcaklık, °C	158,4
Oluşum entalpisi, cal/gr-mol	9000
Dielektrik sabiti, 10 ⁵ Hz (17,2°C'de)	6,26

Çizelge 3.1. Vinil klorür monomerinin fiziksel özellikleri (Brighton, 1971,p.318; 1989, p.824).

3.2. Poli(Vinil Klorür) Üretimi

Poli(vinil klorür), vinil klorür monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen bir termoplastik polimerdir. Vinil klorür polimerizasyonu üç tür polimerizasyon reaksiyonuyla gerçekleştirilir.

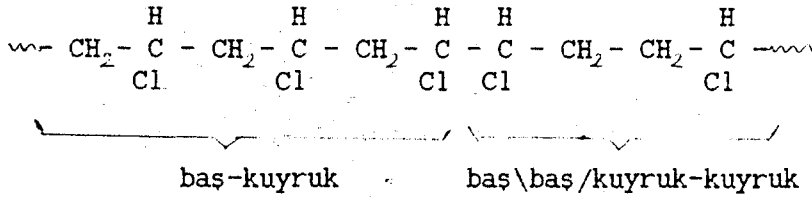
Bunlar, 1. Yığın veya kütle polimerizasyonu, 2. Çözelti polimerizasyonu, 3. Süspansiyon-Emülsiyon polimerizasyonudur (Benton, et.al., 1971,p.320; Gasparini,et.al.,1968,p.117; Micheals,et.al.,1962,p.121; Dunlop,et.al.,1948,p.654; Rudin, 1982,p.358). Sert PVC içme suyu basınçlı boru üretiminde kullanılan PVC polimeri, süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerdir. Süspansiyon polimerizasyonunda polimerizasyon, sulu bir ortamda gerçekleştirilir. Monomer sulu fazda 0,001-0,5 cm. çapında damlacıklar halinde dağıtılır. Bu polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar, monomer damlacıklarında yani organik ortamda çözünen başlatıcılardır. Damlacıkların birleşmelerini önlemek (süspansiyonu korumak) amacıyla karışım mekanik olarak devamlı karıştırılır ve karışıma stabilizatörler ilave edilir. Stabilizatörlerin işlevi, polimerizasyonda kısmen polimerleşmiş yapışkan partiküllerin birbirlerine yapışmasını önlemek olup, stabilizatör olarak jelatin, metil selüloz, poli(vinil alkol) gibi suda çözünen organik polimerler yanında magnezyum silikat, kaolin, baryum sülfat gibi suda çözünmeyen inorganik bileşiklerde kullanılır. Tipik bir süspansiyon PVC formülasyonu şu şekildedir(Benton,et.al.,1971,p.339).

Deiyonize edilmiş su	= 6.000 kg. -
Monomer (vinil klorür)	= 3.000 kg. -
Başlatıcı (Benzoil peroksit)	= 4 kg. -
Stabilizatör (poli(vinil alkol))	= 100 kg. -

Süspansiyon polimerizasyonunda her monomer damlası küçük bir kütle polimerizasyon sistemini andırır ve bu polimerizasyonda ısı ve

vizkozite kontrolü oldukça kolaydır. Elde edilen son ürüne bakılarak, bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denilir. Birçok PVC uygulaması için polimerde gözeneklilik istenir. Bunun nedeni de PVC'nin kuru-harman yöntemi ile harmanlanması sırasında önemli miktarda katkı maddesini kolayca absorblayabilmesi içindir. PVC'de gözeneklilik partiküller içinde reaksiyona girmemiş monomerin hızlı bir şekilde partiküllerden uzaklaştırılması ile sağlanır. Bu nedenle PVC'nin süspansiyon polimerizasyonunda dönüşüm % 80'nin üzerine çıkarılmaz.

Vinil klorürün polimerizasyonu, birkaç izomerik yapı ile yapısal hatalara sahip makromoleküller verir. Bir vinil klorür monomeri polimer zincirine başa-baş veya baş-kuyruğa şeklinde katılır. Poli(vinil klorür)'ün yapısını aydınlatma çalışmaları sonucu, zincire katılımın genelde baş-kuyruk ilavesi şeklinde olduğudur. Aşağıda PVC'deki pozisyon izomerliği verilmiştir (Şekil 3.1) (Marks, et.al., 1971, p.358; Sample, et.al., 1939, p.3241; Rudin, 1982, p.123). Bazen bir monomerin büyüyen zincire eklenmesi sırasında polimer yapısında hatalara yol açan yan reaksiyonlarda olur veya benzer hatalar safsızlıklar sebebiyle de ortaya çıkabilir. PVC'deki yapısal hatalar polimerin rengini ve termal kararlılığını, kristalliliğini, işleme davranışını ve son ürünün mekanik özelliklerini etkiler.



Şekil 3.1. : PVC'deki pozisyon izomerliği.

3.3. Poli(vinil klorür) Test Metodları ve PVC'nin Özellikleri

3.3.1. PVC Test Metodları

PVC reçinesinin kalite kontrolleri için, çok çeşitli testler geliştirilmiştir. Ancak International Organization For Standardization (ISO) tarafından hazırlanmış standartlar ve testler bugün, dünyaca kabul edilmiş standart ve testlerdir. Ayrıca ülkemizde Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından ulusal standartlara uygun normlar, her üründe olduğu gibi, PVC ve PVC ürünleri için de tanımlanmış ve uygulamaya alınmıştır. Sert PVC içme suyu basınçlı borularının üretim, kontrol ve pazarlanmaları ile ilgili standartlar ilgili bölümlerde verilmiştir. (Benton, et.al., 1971, p.372; TS201, 1970; TS 274, 1974; TS 275, 1975).

a) **Molekül Ağırlığı** : Çoğu ticari PVC reçinelerinin sayı-ortalaması molekül ağırlığı (\bar{M}_n) 50.000 ile 120.000 arasındadır. Bir polimerin sayı-ortalaması molekül ağırlığı, polimer çözeltisinin

kolligatif özelliklerinden faydalanılarak bulunabilir. Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması olan \bar{M}_w ise, ışığın saçılması ile bulunabilir. Polimerler için bir başka molekül ağırlığı da, viskozite-ortalaması molekül ağırlığıdır (\bar{M}_v). Bu molekül ağırlığının belirlenmesi için sadece polimer çözeltisinin viskozitesinden yararlanıldığından, \bar{M}_v 'yi belirlemek oldukça kolay ve pratiktir. Bir polimer çözeltisinin viskozitesi çözücü türüne, çözelti derişimine ve sıcaklığa bağlıdır (Brighton, et.al., 1971, p.372; Kinsinger, et.al., 1971, p.717). PVC'nin viskozite-ortalaması molekül ağırlığı tayini için, Ubbelohde viskometresi kullanılır ve bu viskometrenin kapilerinden sabit sıcaklıkta ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) geçen seyreltik PVC çözeltisinin akış zamanı (t) ile saf çözücünün akış zamanı (t_0) ölçülür. PVC için en iyi çözücü sikloheksanondur. Çözeltinin akış zamanının (t), saf çözücünün akış zamanına (t_0) oranı; bağımlı viskozite ($\eta_{\text{bağımlı}}$) olarak bilinir ve,

$$\eta_{\text{bağımlı}} = \frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

şeklinde ifade edilir (Rudin, p.358 ; Billmeyer, Jr, 1962). Burada η polimer çözeltisinin viskozitesi, η_0 ise saf çözücünün viskozitesidir. Bağımlı viskozite değerine çözücü ve çözelti derişiminin etkisi vardır. Bu etkileri içermeyen özgün (intrinsic) viskozite ($[\eta]$) ise;

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) \text{ veya } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)$$

şeklinde ifade edilir. Burada c çözeltinin derişimi olup, birimi genellikle gr/cm^3 veya gr/100 cm^3 .dür. Özgün (intrinsic) viskozite, karışımın viskozitesi ile çözücünün viskozitesi arasındaki farka, polimerik çözünenin yaptığı katkıdır. Bir polimerin özgün viskozitesini bulabilmek için farklı derişimlerde hazırlanmış polimer çözeltilerinin bağıl viskoziteleri kullanılarak derişime (c) karşı $c^{-1} [(\eta/\eta_c)-1]$ veya $c^{-1} \ln (\eta/\eta_c)$ grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilip sıfır derişime ekstrapolasyonu ile özgün viskozite elde edilir. Özgün viskoziteyi bulmak için yukarıda açıklanan yolun uzun olması nedeniyle ve yaklaşık bir özgün viskozite değeriyle yetinebileceği durumlarda tek bir polimer çözeltisinin bağıl viskozitesi kullanılarak özgün viskozite aşağıdaki ilişki ile hesaplanabilir (Kinsinger, 1971, p.727).

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \left[\frac{\eta}{\eta_c} - 1 - \ln \left(\frac{\eta}{\eta_c} \right) \right]^{1/2}$$

Özgün viskozite ile viskozite-ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_v) arasındaki ilişki, Mark-Hauwink eşitliği olarak bilinir ve $[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$ şeklindedir. Burada K ve a sabitleri çeşitli polimerler için çeşitli çözücü ve sıcaklıklarda deneysel olarak bulunmuş ve çizelgelenmiştir. Fraksiyonlanmış ve fraksiyonlanmamış PVC örnekleri için 25 °C'de sikloheksanonda K ve a sabitleri için çeşitli gruplar tarafından ölçümler yapılmıştır (Brighton, 1989, p.366).

Burada Boyut

Bunlardan tipik iki tanesi;

$$K = 2,04 \times 10 \quad a = 0,56 \quad (\text{Fraksiyonlanmış PVC})$$

$$K = 1,95 \times 10 \quad a = 0,79 \quad (\text{Fraksiyonlanmamış PVC})$$

şeklinde bulunmuştur.

Endüstride polimerlerin molekül ağırlığı genellikle K - değeri denilen bir büyüklükle ifade edilir. Polimerin K- değeride polimer çözeltisinin viskozitesinden faydalanılarak bulunur. PVC reçinelerinde K-sayısı, 1,2 dikloretan veya sikloheksanon içinde % 0,5'lik PVC çözeltisinin 25°C'daki viskozitesinin tayini ile yapılır. Sikloheksanonda çözülmüş PVC'nin bağımlı viskozitesini bularak vizkozite indisi veya K-sayısı aşağıda verilen Fikentscher formülü ile hesaplanır (Fikentscher,1932,p.58). Petkim A.Ş. ürettiği PVC'nin molekül ağırlığını bu formülü kullanarak hesaplamaktadır (TS 7239,1989; TS 5833,1988; TS 3424,1979).

$$\log \text{bağıl} = \left[\frac{75 k}{1+1,5 kc} + k \right] .c \quad (\text{K- sayısı} = 1000 k)$$

Burada;

c : çözeltinin derişimi, çözeltinin 100 ml'sindeki gram PVC miktarı, grPVC/100 ml.

η : bağıl viskozite
bağıl

b. Partikül Boyutu :Polimer portikül boyutunu ölçmek için kullanılacak tekniğin seçimi, polimerin partikül boyutuna bağlıdır.

Kütle ve süspansiyon polimerizasyonu yolu ile elde edilen PVC reçineleri 50-200 μ m çapında olup, bu tür reçinelerin partikül boyutları elekler kullanılarak belirlenir (Talamini, et.al.,1968, p.117; Brighton, et.al.,1971,p,358). Elek tekniği ince ve kaba partiküllerin ölçümünde daha doğru sonuç verir. Partikül boyutu belirlenmesinde klasik elek tekniği yanında lazer difraksiyon, Coulter Sayma ve Resistive pulse teknikleride vardır. Petkim A.Ş. tarafından üretilen ve sert PVC içme suyu basınçlı boru yapımında kullanılan bazı reçinelerin elek analizi sonuçları Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Bu konuda Türk Standartları'na ait standartlar, TS 7239, 1168, 1723, 2415, 5833, 720, 299, 1308 ve 3424'de verilmiştir.

Elek Analizi, gr/kg	S-27/R/63	S-23/R/59	S-29/R/64	S-65/R/68
A)0,177 mm elekte kalan	30	10	15	30
B)0,177 mm-0,088 mm elek arasında kalan	60	60	60	60
C)0,063 mm elekten geçen	15	10	10	15

Çizelge 3.2 : Bazı S-PVC'lerin elek analizleri (Petkim A.Ş.Tanıtım Yayınları, 1990).

Pasta türü reçinelerin partiküllerinin boyut tayini toz (granül) halindeki reçinelerinkine göre daha zordur. Çünkü pasta türü reçinede partiküller çok küçüktür. Böyle bir reçinenin partikül boyutunu ölçmek için reçine önce sprey edilerek kurutulur ve öğütülür. Partikül boyutu 30 μ m'den büyük olanlar yaş elek yöntemi

ile, aŖađı yukarı 5 μ m'ye kadar olanlar Coulter sayıcılarla, 1 μ m çapa kadar olanlar ise lazer difraksiyonu tekniğiyle ölçülürler. PVC lateks partiküllerinin boyutu ise, elektron mikroskopu tekniği ile belirlenir (Smallwood,1989,p.878).

c. Görünür Yoğunluk : Polimerin görünür yoğunluğu; polimerin gözenekliliğine, tanecik boyutuna ve tanecik Ŗekline bağlıdır. PVC reçinelerine ait görünür yoğunluk tayini Türk Standartları'na göre iki Ŗekilde yapılmaktadır. İlk Ŗekil olan sıkıŖtırılmamıŖ (gerçek) yığınlarda görünür yoğunluk tayini, TS 443/1967 (I.Baskı) nolu standartta verilmiŖtir. Bu standartta toz halindeki süspansiyon veya kütle polimer ağırlığı ve hacmi belli olan metal kaba alınır. Kabin üzerindeki fazla toz polimer atılır ve kap tekrar tartılır. Elde edilen polimer ağırlığının kabin hacmine bölünmesi ile polimerin sıkıŖtırılmamıŖ (gerçek) görünür yoğunluğu elde edilir.

Diğer Ŗekilde yapılan sıkıŖtırılmıŖ görünür yoğunluk tayini ile, süspansiyon ve kütle polimerlerine ait paketleme (ambalajlama) yoğunluğu bulunur. Türk Standartları TS 2415/1976'e göre bu yoğunluk; belli miktardaki PVC reçinesinin bölüntülü bir cam silindire konulup belli koŖullar altında çalkalanıp sıkıŖtırılması ile elde edilen hacminden hesaplanır.

Her iki yöntemde de sonuç, kg/dm³ biriminden ifade edilir. Petkim A.Ŗ. tarafından üretilen bazı S-PVC'ler için sıkıŖtırılmıŖ görünür yoğunluk (paketleme yoğunluğu) Çizelge 3.3'de verilmiŖtir.

Paketleme Yoğunluğu	S 27/R/63	S 23/R/59	S 29/R/64	S 65/R/68
(kg/dm ³)	0,65-0,70	0,58-0,68	0,55-0,65	0,61-0,69

Cizelge 3.3 : Bazı S-PVC'lere ait paketleme yoğunlukları
(Petkim A.S. Tanıtım Yayınları, 1990).

d. Kaynama ve Kuruma Zamanları için Tork Reometre Testleri :

PVC reçinelerinin işlenme karakteristikleri pek çok faktöre bağlıdır. Tork geçiş testleri PVC'nin kaynama (füzyon), jelleşme, toz karıştırma karakteristikleri ve dinamik ısı kararlılığını belirlemek için kullanılır. Tork testi için ölçüm, belli koşullar altında materyalin karışması sırasında Tork Reometresi ile yapılır. Tork testlerine ait standartlar, Türk Standartları TS 3424/1979'da verilmiştir.

e. Renk ve Isı Kararlılığı : Poli(vinil klorür)'ün ısı kararlılığı çoğunlukla dehidroklorinasyon testiyle belirlenir (Brighton, et.al.,1971,p.372). Bu teste ait standart TS 1676/1974'de verilmiş olup, bu test için belli ağırlıkla saf PVC (veya PVC çözeltisi), bir test tüpüne (veya hücreye) koyulur, ardından tüp veya hücre, 120°C 'daki yağ banyosuna batırılır. Dehidroklorinasyon nedeniyle ortaya çıkan HCl gazının miktarı, çeşitli teknikler yardımıyla kantitatif olarak belirlenir. Bu tekniklerden birisi; oluşan HCl gazını suda çözüp, çözeltinin iletkenlik artışını veya pH düşüşünü ölçmektir. Bu şekilde belli koşullar altında, dehidroklorinasyon hızı kantitatif olarak belirlenebilir.

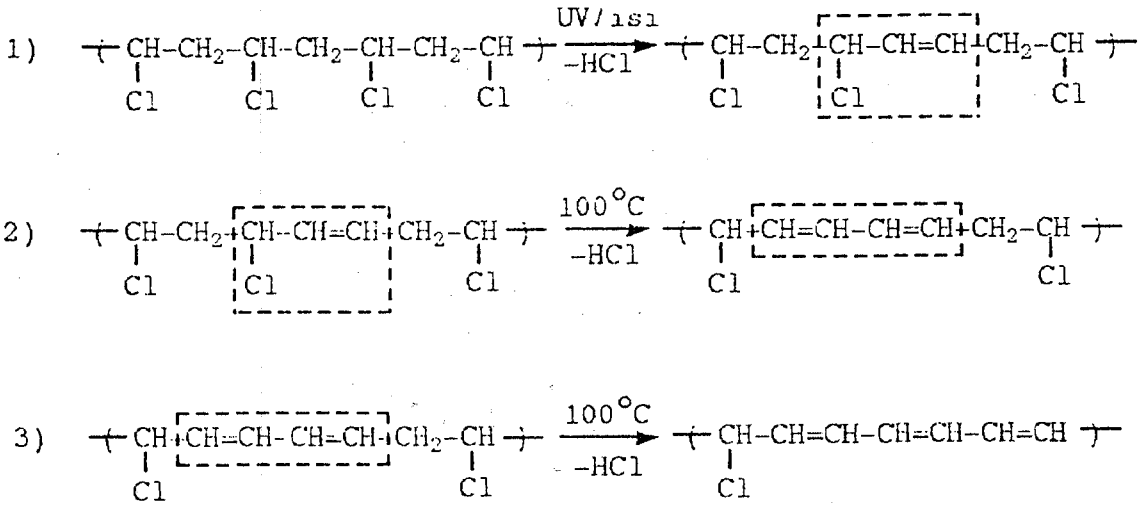
Dehidroklorinasyon testi, işlenmiş PVC'nin davranışı ile her zaman ilişkili değildir. İşlenmiş polimerin ısı kararlılığı için ise bir örnek preslenir, ardından fırında ısıtılır ve siyahlaşma zamanı kaydedilir. Bu siyahlaşma zamanını gösteren ölçümler, polimerin işlenmesi sırasındaki davranışını gösteren indikatörlerdir.

Poli(vinil klorür)'ün renk kararlılığı testinde ise, tipik bir formülasyon hazırlanır. Bu formülasyon ile hazırlanan örnek ekstrude edilir veya preslenerek uygun şekle sokulur, oluşan renk bir kolorimetrede incelenir ve bu renk işlenmiş polimerin görüntüsüne ait bir ölçüdür (Brighton, 1989,p.851).

3.3.2. PVC'nin Özelliklerini Etkileyen Faktörler :

a. Kararlı Hale Getirilmemiş PVC'nin Termal Kararlılığı ve Bozunması : PVC stabilizatör madde içermediği zaman, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklığa ısıtıldığında veya U.V. ışınına veya gamma ışınına maruz bırakıldığında bozunur (Brighton,1971,p.386). Bozunma ürünlerinden birisi HCl gazıdır. Bu oluşan HCl molekülü, zincirdeki bir sonraki yinelenen birimden HCl molekülü eliminasyonunu katalizler ve bu katalizleme eliminasyon zincirleme devam eder (Arlman,1954,p.543;Morikawa,1968,p.505;Winkler,1959,p.3), (Şema-3.3). Sonuçta bu hızlı çözme reaksiyonu ile, 6-14 konjuge çift bağ içeren ve maksimum 30 yinelenmiş birimli polien dizileri elde edilir. Ayrıca

PVC'de zincirleme dehidroklorinasyon reaksiyonunun oksijenli ortamda çok hızlı yürüdüğü gözlenmiştir. HCl eliminasyonu ile oluşan uzun polien zincirleri PVC'nin önce sarıya, daha sonra kahverengiye ve sonuçta siyaha dönmesine neden olur. Polienler kesilme, çaprazlama, aromatik gruplar oluşturma gibi ikinci derece reaksiyonlara da uğrayabilirler ve sonuçta PVC'nin özellikleri üzerinde çok etkili olurlar. PVC'de polien oluşumu, polimerin çözünürlüğünü azaltır ve elektriksel-mekaniksel özelliklerini düşürür. PVC'nin termal kararlılığında, PVC'nin molekül ağırlığı azaldıkça düşer. Bu konudaki TSE standartları; TS 720/1985, TS 6752/1989 ve TS 1676/1974'de verilmiştir. Dehidroklorinasyonun mekanizması 3 basamakta olur.



Polien

Şema-3.3. Dehidroklorinasyon reaksiyonu ile polien eldesi (Farstab/
Farglas A.Ş., 1989; Arlman, 1954, p.543).

ADYER
MÜHÜR
MÜHÜR

b. PVC'nin Fiziksel Özellikleri : PVC, termal özellikler açısından diğer amorf termoplastiklere benzer özellikler gösterirler. Bu özelliklerin bazıları Çizelge 3.4'de verilmiştir. Saf PVC şeffaf ve renksiz bir polimer olup, kırılma indisi 1,537'dir. Ancak katkı maddeleri içeren PVC opak veya şeffaf olabilir. PVC tipik bir organik yalıtıcıdır. Örneğin süspansiyon PVC 23°C'de 10^5 ohm'dan daha fazla bir hacimsel dirence ve 10^{14} ohm seviyesinde yüzeysel dirence sahiptir. PVC'nin hacimsel ve yüzey dirençleri polimerin cinsine, katkı maddelerinin cins ve miktarına bağlı olarak değişir. Genellikle katkı maddeleri PVC'nin hacimsel ve yüzey dirençlerini düşürür (Kaya,1983,s.115).

PVC'nin bazı özellikleri, camsı-geçiş sıcaklığından önce ve sonra farklılık gösterir. PVC'den yapılan bir malzemenin yoğunluğu, polimere ve içindeki katkı maddelerine bağlı olarak değişir. Ayrıca işleme anında erime basıncına da bağlı olan PVC yoğunluğu, ortalama 1.41 gr/cm^3 değerindedir. PVC polimerinin kesin bir erime sıcaklığı yerine bir camsı geçiş sıcaklığı vardır ve bu sıcaklık 65 - 85 °C arasındadır. Camsı geçiş sıcaklığı (yani yumuşama sıcaklığı) polimerin cinsine, bileşimine ve test metoduna bağlıdır. Polimere plastikleştirici katılması camsı geçiş sıcaklığını düşürür. Ticari PVC'lerin gözenekliliği $0,1-0,4 \text{ cm}^3/\text{gr}$ arasındadır ve özellikle rijit boru uygulamaları için düşük gözenekli ve yüksek yoğunluklu PVC'ler gerekir. PVC'de bir miktar gözeneklilik, işleme sırasında PVC'den suyun ve vinil klorür monomerinin uzaklaştırılmasına yardım

ettiği için gereklidir. PVC'nin gözenekli olması, PVC'nin K-değerindeki azalma ile doğru orantılıdır. Gözenekli partiküllere sahip PVC'lerde bulunan plastikleştiriciler, gözenekli PVC'lerin etkisi ile daha iyi karışım sağlarlar ve film, tabaka türü ürünlerin kalitesini arttıırırlar. Birçok PVC polimerinin görünen yoğunluğu 450-650 kg/m³ arasındadır. Yüksek K-değerli PVC'lerin yoğunluğu 400 kg/m³ 'e kadar düşmektedir. Aynı K-değerlerine sahip PVC'lerden ticari kütle polimerizasyonu ile hazırlanmış olanlar, süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış olanlardan daha yüksek yoğunluğa sahiptir.

c. PVC'nin Mekanik Özellikleri : PVC'den yapılmış bir malzemenin mekanik özellikleri PVC'nin özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan PVC'den yapılan malzemenin mekanik özelliklerine PVC etkisi, PVC'nin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımına bağlıdır (Rudin,p.358). Ayrıca malzemenin mekanik özellikleri katkı maddelerinin cins ve miktarıyla değişir. Örneğin PVC'ye genel plastikleştiricilerin katılması, PVC'nin mekanik özelliklerini değiştirir. PVC'ye az miktarda plastikleştirici ilavesi polimerde antiplastikleşmeye neden olur, bunun sonucu olarak da polimerde dayanıklılıkla birlikte kırılganlıkta yapay bir şekilde artar (Kaya, 1983,s.115). Çizelge 3.4'de PVC homopolimerinin genel özellikleri verilmiştir.

d. PVC'nin Kimyasallara Olan Direnci : Oksijen ve ozonun PVC'ye etkisi olmamasına karşın potasyum permanganat gibi bazı oksitleyici

maddeler, PVC'yi bozarlar. Klorun PVC üzerinde kötü bir etkisi yoktur, ancak brom ve flor oda sıcaklığında bile PVC'yi etkiler.

e. PVC'nin Kristal Yapısı : Ticari PVC genelde amorf polimer olup % 5 oranında küçük ve düzgün (mükemmel) olmayan kristalitler içerir. Kristalitlerin boyutu ve mükemmelliğinde artış, PVC'nin erime noktasında ve camsı-geçiş sıcaklığında yükselişe neden olur. Kristalit yapının artmasıyla kırılma direnci de artar. Plastikleştirici içeren PVC'nin kristalliği ve gerilme direnci fazla, plastikleştirici içermeyen PVC'nin kristalliği ve gerilme direnci ise azdır. Kristalit yapısı fazla olan yumuşak PVC'nin çözünürlüğü, kristalit yapısı az olan sert PVC'ye göre daha azdır (Rudin, p.379).

Özellik	ASTM(Test Met)	Rijit(Sert)	Flexible(Esnek)
PROSES ETME			
Molding kalitesi		zayıf-iyi	iyi
Sıkıştırma oranı		2,0-3,0	2,0-3,0
Spesifik yoğunluk	D 792	1,35-1,45	1,16-1,35
Spesifik hacim, inch ³ /lb	D 792	20,5-19,1	23,8-20,4
MEKANİK ÖZELLİKLER			
Tensil dayanıklılığı, atm	D638,D651	5000	-
Uzama, %	D 638	2,0-4,0	200-450
Darbe dayanıklılığı, ft-Pb/in	D 256	0,4-20	Plastikleş-tirmeye bağlı
Sertlik, shore	D 785	65-850	50-100 A
TERMAL ÖZELLİKLER			
Termal ilet. 10 ⁻⁴ cal/sn.cm ² (°C/cm)	C 177	3,0-7,0	3,0-4,0
Spesifik ısı, cal/°C/gr(25°C)		0,2-0,28	0,3-0,5
Termal genleşme, 10 ⁻⁵ in/in°C	D 696	5,0-18,5	7,0-25
Camsı geçiş sıcaklığı, °C		65-85	40-60
Kristalin erime noktası, °C		120-210	105-120

Çizelge 3.4:PVC homopolimerinin genel özellikleri(Brighton,1989,p.364).

3.4. PVC'nin İşlenmesi

Bugün ticari kullanım amacıyla çok çeşitli PVC polimerleri üretilmekte olup, üretimde uygun PVC seçimi için işleme metoduna ve son kullanım koşullarına uygunluk dikkate alınır. PVC'nin işleme özelliklerini ve mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktör, PVC'nin molekül ağırlığıdır ve genellikle K-değeri olarak tanımlanır. K-değerleri 50'nin altından 90'ın üstüne kadar çıkan PVC'ler üretilmektedir. K-değeri küçük olan (molekül ağırlığı düşük olan) PVC'ler kolay işlenirler. Ancak bu tür PVC'lerin mekanik özellikleri zayıftır. Buna karşılık yüksek K-değerli PVC'leri işlemek zor olup, K-değeri 70'den büyük olan PVC'ler sadece sınırlı birkaç rijit uygulama için kullanılır. Bu sınırlı kullanımın başlıca nedeni de, PVC'nin molekül ağırlığında artış nedeniyle mekanik özelliklerinde kazanılabilecek iyileşmenin PVC'yi tam jel haline getirmedeki zorluklara göre daha önemsiz olmasıdır. PVC'ye plastikleştirici katılması, PVC'yi daha kolay işlenebilir hale getirir ve plastikleştirici içeren formülasyonlarda plastikleştirici içermeyen formülasyonlarda kullanılması gerekenden daha yüksek K-değerli PVC'ler kullanılabilir.

3.5. PVC Katkı Maddeleri

Vinil klorür polimerlerine, işleme özelliklerini iyileştirmek, maliyeti düşürmek ve uygulama için istenilen

nitelikleri kazandırmada bazı katkı maddeleri katılır (Brighton, 1971,p.394). Katkı maddelerinin seçimi, genelde göreceği işlevler ile fiyatları dikkate alınarak yapılır. Ayrıca seçimde dikkate alınması gereken diğer faktörler arasında, kurumların koyduğu düzenlemelere uygunluk, maddenin kalitesi ve katkı maddesinin temininde kolaylık sayılabilir. PVC temel katkı sistemleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. PVC'ye katılan katkı maddelerinin bir çoğu esas işlevinin yanında birkaç işlevi daha yerine getirir. Örneğin, kalsiyum karbonatın PVC'de esas işlevi dolgu maddesi olmasına karşın, stearat ile kaplandığında üründeki yapıyı, kararlılığı ve ürünün mekanik özelliklerini iyileştirir.

PLASTİKLEŞTİRİLMEMİŞ PVC	PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ PVC
İşleme İyileştiricileri Özellik Değiştiricileri	
-Yağlayıcılar (iç-dış) (kaydırıcılar), -İşleme yardımcıları,	-Darbe artırıcılar -Dolgular -Gazlar (köpük) -Geciktiriciler (duman) -Pigmentler -U.V.Stabilizatörleri -Antistatik ajanlar -Kuvvetlendiriciler
	-Birincil ve ikincil plastikleştiriciler -Alev geciktiriciler -Pigmentler -Gazlar -Fungisitler
* Hem plastikleştirilmiş hem de plastikleştirilmemiş PVC, ısı stabilizatörü içerir.	

Çizelge 3.5 : S-PVC bileşimlerinde kullanılan temel katkı maddeleri Sınıfları * (Brighton,C.A.,1989,p.868).

3.5.1. Isı Stabilizatörleri

Isı ve ışık gibi etkiler PVC'de bozunmaya neden olurlar. Bu nedenle ısı stabilizatörleri PVC polimerlerinin yüksek

sıcaklıklarda işlenmesi sırasında gerekli olan katkı maddeleridir. Çünkü bu stabilizatörler, PVC'nin yüksek sıcaklıkta işlenmesi sırasında ortaya çıkan HCl ile reaksiyona girerek Şema-3.3.'de mekanizması verilen dehidroklorinasyon zincirleme reaksiyonuna engel olurlar. Sonuçta, polimer zinciri boyunca klorürlerin otokatalitik bir şekilde koparılması stabilizatör tarafından engellenmiş olur. Ayrıca ısı stabilizatörleri PVC'de ultraviyole veya gamma ışınları nedeniyle olan bozunmalara da engel olurlar. Bir stabilizatörün seçiminde sağlaması gereken kararlılığın yanında şunlar da önemlidir.

1. Polimerle uygunluk,
2. Uçuculuk,
3. Koku,
4. Zehirlilik,
5. Plastik işleme metodu üzerine etkisi,
6. Ürün verimi üzerine etkisi,
7. Ekonomiklik.

PVC için kullanılan ve çeşitli ticari adlar altında pazarlanan stabilizatörler genellikle aşağıdaki madde sınıflarını içerirler.

1. İnorganik metal tuzları (özellikle kurşun tuzları),
2. Metalik sabunlar (özellikle baryum-kadmiyum sabunları),
3. Organo-kalay bileşikleri (mono ve dialkil kolay bileşikleri)
4. Fenoller,
5. Epoksi bileşikleri (soya yağı, oleik asit),
6. Çeşitli organik bileşikler,
7. Metal kompleksleri.

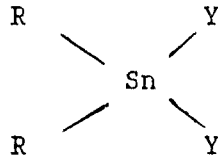
a. Kurşun Tuzları : Kurşun içerikli stabilizatörler PVC'de ısı stabilizatörü olarak en çok kullanılanlar olup, başlıcaları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Bu stabilizatörler içinde ucuzluğu nedeniyle bazik kurşun karbonat en fazla kullanılanıdır ve çok düşük bir derişimde bile ürünü opak hale dönüştürür. Dibazik kurşun fosfit dış uygulamalar (boru v.b.) için uygun ancak pahalı bir stabilizatördür. Tribazik kurşun sülfat opak tatbikatlar, dibazik kurşun fosfat renk verici ve opak tatbikatlarda kullanılır. Kurşun stearat PVC tatbikatlarında kaydırıcı, dibazik kurşun stearat da hem stabilizatör hemde kaydırıcı olarak kullanılır. Bu stabilizatörler aynı zamanda plastikleştirilmiş PVC uygulamalarında hacim dirençliliğini de arttıırırlar. Ancak kurşun içerikli stabilizatörlerin olumsuz yönleri, zehirli oluşları ve şeffaflık istenen uygulamalarda kullanılmamalarıdır. Zehirli oluşları sıkı düzenlemelere tabidir (Brighton,1989, p.869). Kurşun stabilizatörlerin çoğu pasta olarak veya granül halinde satılır. İnorganik metal tuzlarından sodyum karbonat, baryum silikat ve baryum polifosfat da stabilizatör olarak kullanılabilir. Ancak bunlar pek etkili stabilizatör değildirler.

İsim	Formül	Uygulama Alanı
bazik kurşun karbonat (beyaz kurşun)	2 PbCO Pb(OH)	Düşük sıcaklık esnek uygulama için.
tribazik kurşun sülfat	3 PbO Pb SO H O	Esnek ve rijit uygulamalar için.
dibazik kurşun ftalat	2 PbO Pb(OOC) C H	Yüksek sıcaklık esnek uygulamalar için.
dibazik kurşun fosfit	2 PbO PbHPO $\frac{1}{2}$ H O	Mükemmel yüksek sıcaklık özelliği ve hava direnci bina dış uygulamalar için.
dibazik kurşun stearat	2 PbO.Pb(C H COO)	Düşük erime noktalı (105-110°C).
normal kurşun stearat	Pb(C H (COO)	yağlayıcı olarak kullanılırlar.

Çizelge 3.6 : PVC için bazı kurşun stabilizatörler (Brighton, 1989, p.869).

b. Karışık Metal Sabunları : Metallerin organik yağ asitleri ve organik asitlerle yaptığı stearat, asetat, benzoat ve karboksilat sabun karışımları da PVC stabilizatörü olarak işlev görürler. En yaygın kullanımı olan karışık sabunlar baryum-kadmiyum, baryum-çinko ve kalsiyum-çinko karboksilatlarıdır. Kadmiyum ve çinko sabunları plastiğin rengini korurlar ve labile klorürleri değiştirerek oluşan HCl'i absorblayarak plastiğe kararlılık kazandırırılar. Metal sabunları katı veya sıvı halde olabilirler ve katı metal sabunlarının kaydırıcılık özellikleride bulunduğu için sert uygulamalarda kullanılırlar. Kalsiyum-çinko sabunları zehirli olmayan stabilizatörler olup, gıda maddeleri pakatleme malzemelerinde kullanılırlar.

c. Organo-Kalay Bileşikleri : Kalay içerikli stabilizatörler tetravalent veya mono veya dialkil kalay bileşikleridir. Dialkil kalayların özellikleri, taşıdıkları alkil gruplarına (R) ve asit gruplarına (Y) bağlıdır.



Dialkil kalay bileşiklerinin zehirliliği, alkil zincirinin C-sayısı arttıkça azalır. Bu nedenle yiyeceklere temas eden PVC malzemelerde ısı stabilizatörü olarak oktil grubu içeren kalay bileşikleri kullanılır. Isı stabilizatörü olarak kullanılan bir başka

sınıf organo-kalay bileşiği ise, kükürt içeren tiyo-kalay bileşikleridir. Dibutil kalay bis(izo-oktilmerkaptasetat) bu tür bir bileşik olup, polimere mükemmel ısı kararlılığı ve şeffaflık verir. Ancak, genelde tiyo-kalay bileşikleri kötü kokuludurlar ve ısıya dayanıklılıkları zayıftır. Kalay bileşiklerinin bu sonuçlarını ortadan kaldırmak için modifiye edilmiş veya harmanlanmış stabilizatörler hazırlanmıştır. Kalay stabilizatörlerinin en olumsuz yönü, fiyatlarının yüksek oluşudur.

d. Diğer Stabilizatörler : Fenol içeren bileşikler, polimerler için daha çok antioksidant olarak kullanılırlar ve dolaylı olarak da polimerin ısıl bozunmasını engellerler. Genellikle bu bileşikler baryum ve çinko metalik sabunları ile birlikte kullanılırlar.

Epoksi stabilizatörleri ise, tabii olarak bulunan doymamış yağ asitlerinin (soya yağı gibi) veya oleik asit gibi doymamış asit esterlerinin epoksidasyonu ile elde edilirler ve hepsi sıvı olarak bulunurlar. Plastikleştirici özellikleri gösterdikleri gibi stabilizasyon özelliği de gösterirler. Epoksi stabilizatörlerinin en belirgin özelliği, diğer stabilizatörler üzerinde onların etkisini arttırıcı bir etki meydana getirerek polimerin ısı ve ışık stabilitesini daha da arttırırlar.

3.5.2. Kaydırıcılar

PVC'nin işlenmesi sırasında ortaya çıkan baskı ve kuvvetleri azaltmak için ortama kaydırıcı olarak adlandırılan düşük molekül ağırlıklı maddeler katılır (Çizelge 3.7.). Bu maddeler polimerin işlenme özelliklerini geliştirirler ve iyileştirirler. Kötü dengelenmiş kaydırıcı sistemler işleme ekipmanının yüzeyinde katıların birikmesine ve sonuçta ekipmanın devreden çıkarılıp temizlenmesine neden olurlar. Kaydırıcılar, temelde iç ve dış kaydırıcılar olmak üzere iki sınıftır (Kaya,1983,s.175; Akkurt,1991, s.71).

a. Dış Kaydırıcılar : İşleme sıcaklıklarındaki PVC bileşimleri ile uyumsuzluk gösteren (PVC içinde çözünmeyen veya homojen bir şekilde dağılmayan) maddelerdir (Çizelge 3.7.). Dolayısıyla bu tür kaydırıcılar PVC bileşimleri ile işleme ekipmanlarının metal yüzeyleri arasında arayüz olarak davranırlar ve erimiş PVC'nin işleme ekipmanına yapışmasına engel olurlar. PVC'nin işleme ekipmanı içindeki davranışı dış kaydırıcı içeriğine bağlıdır. Ayrıca bu maddeler jellesme işlemi sırasında polimer partikülleri arasındaki sürtünmeyi azaltarak ısı birikimini geciktirir ve jellesmeyi engellerler.

b. İç Kaydırıcılar : İç kaydırıcılar PVC ile daha iyi uyumluluk gösteren maddelerdir (Çizelge 3.7.). Bunlar, PVC içerisinde iyi çözü-

polimer eriyiğinin vizkozitesini değiştirirler. Bu yardımcılar kaynaşmanın ilk aşamasında PVC partikülleri arasındaki ilişkiyi arttırmaları ve partiküllerin daha kolay şekillerini kaybedip kaynaşmasını sağlarlar.

3.5.4. Darbe Modifiye Ediciler

Darbe modifiye edici maddeler, PVC'ye sertlik kazandıran lastiğimsi maddelerdir ve PVC ile karıştırıldıklarında ayrı bir faz oluştururlar. PVC sert bir polimer olmasına rağmen bazı PVC uygulamaları, basit plastikleştirilmemiş formülasyonlardakinden daha yüksek sertlik veya düşük sıcaklıklarda sertlik ister. Bu tür uygulamalar için PVC formülasyonuna darbe modifiye ediciler katılır. PVC'de darbe modifiye edici olarak şeffaflık isteyen uygulamalarda metil metakrilat-butadien-stiren (ABS) kopolimeri kullanılır. Her iki kopolimerin refraktif indisi de PVC'ninki ile aynı olacak şekilde üretilebilirler. Ayrıca akrilik lastikler, klorlanmış polietilenler ve etilen-vinil asetat kopolimerleri dış uygulamalarda kullanılan PVC'ler için darbe modifiye edici olarak kullanılır.

3.5.5. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri hem rijit hemde plastikleştirilmiş PVC'ye katılırlar. Dolgu maddelerinin katılma nedenleri olarak ürünün

maliyetini düşürmek, ürüne sağlamlık ve sertlik vermek, ürünün ısıya karşı dayanıklılığını geliştirmek, direncini arttırmak, ürünün görünüşünü ve yoğunluğunu değiştirmek sayılabilir. Dolgu maddeleri küresel ve sferoidal maddeler olup, polimerle aralarında azda olsa bir çekme kuvveti olduğundan kolaylıkla polimerlere karışırlar. Formülasyonda dolgu maddesi oranı arttıkça polimer daha kırılğan bir yapıya sahip olur. Dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat, kalsine edilmiş killer (kaolin), cam, karbon, selülozik maddeler, karbonhidratlar ve bazı metal oksitler kullanılır. Kullanılacak dolgu madde miktarı amaca bağlı olarak değişir, örneğin basınçsız boru uygulamalarında kalsiyum karbonat dolgu maddesi olarak kullanılır ve PVC polimerinin her 100 kg. ına 15-20 kg. katılır.

3.5.6. Boyar Maddeler

Plastiklerin boyar maddelerle renklendirilmesinde amaç, ürünün daha çekici ve güzel görünmesi içindir. Boyar maddeler ile plastikleri renklendirmek için 3 yöntem vardır. Bunlar,

1. Ürünün formülasyonuna boyar madde katarak renklendirme,
2. Ürünün üretimi sırasındaki renklendirme,
3. Üretimden sonra ürünün yüzeyinin boyanmasıdır.

ürünün formülasyonuna boyar madde katarak renklendirme yönteminde, boyar madde polimer ile çok iyi bir şekilde karıştırılmalı

ve homojen bir karışım elde edilmelidir. Bunu sağlamak için de toz veya granül halindeki plastik ile boyar madde karıştırıcılarla birbirine karıştırılır ve bu karıştırma sırasında sürtünme sonucu oluşan statik elektrik yükü nedeniyle boyar madde toz veya granüler polimerin yüzeyine yapışır. Ortama bu yapışmayı kolaylaştıran maddelerin eklenmesiyle renklendirme daha da kolay hale gelir. Ürünün üretimi sırasındaki renklendirme ise, plastik maddeyi şekillendiren makinalarda yapılır. Üretimden sonra ürünün boyanması ise, ürüne renk vermede en çok uygulanan yöntemdir. Son şekli verilmiş plastik madde, boyar maddenin bir çözücünde veya sudaki çözeltisine daldırılarak veya üzerine boyar madde çözeltisinin püskürtülmesiyle renklendirilir.

Plastik boyar maddeler, pigmentler ve boyalar olmak üzere 2 sınıftırlar. Pigmentler katıldıkları ortamda çözünmeyen maddelerdir ve plastiklerde dağılarak şeffaf veya opak renk verirler. Boyalar ise sadece şeffaftırlar, ışığı emer ve dağıtırlar. Bunun nedenide boyalarla pigmentlerin partikül büyüklüklerinin farklı olmasıdır. Pigment partikülleri daha büyük olup, ışığı kırar ve ayırırlar. Dolayısıyla boyaların sağladığı yüksek şeffaflığı sağlayamazlar. Renk verici olarak pigmentler organik veya inorganik, doğal veya yapay kökenli olabilirler. İnorganik pigmentler özgül ağırlığı yüksek ve partikülleri büyük olan maddelerdir ve boyalara göre yüzey alanları azdır.

Sert PVC basınçlı boru üretiminde beyaz renk verici olarak kullanılan pigment, titan dioksit (TiO_2)'dir. Bu pigment ucuzluğu,

boyama gücü, opaklığı, reaksiyona az girmesi ve mükemmel ısı dayanıklılığından dolayı her zaman tercih edilmektedir. PVC dahil plastiklerde kullanılan diğer pigmentler, demir oksitleri ve kurşun kromat bileşikleridir. Ayrıca verdikleri renklere göre inorganik pigmentler beyaz, mavi, kırmızı, sarı, yeşil, kahverengi ve metalik pigmentler olarak da sınıflandırılırlar.

Polimer boyar maddelerinin diğer sınıfı olan organik boyaların boyama gücü pigmentlere göre daha fazladır ve bunlar organik çözücü ile polimerde daha kolay ve çabuk çözünürler. Başlıca plastik boyar maddeleri azo boyaları, vat boyaları (antrakinon, tiyoindigo), karbon siyahı, perlen, Isoindolinones boyaları, Quinacridone ve ftalosiyanın'dir. PVC plastiğinde en çok kullanılan organik boyalar Isoindolinones boyaları, tetrakloromaroon ve karbon siyahıdır. Karbon siyahı plastiğe siyah renk vermesinin yanında plastiği UV ışınlarına karşı korur, termal kararlılığını ve fiziksel özelliklerini arttırır ve antistatik madde olarak işlev görür. PVC'de kullanılan bazı pigmentler Çizelge 3.8.'de verilmiştir.

Verilen Renk	Sentetik İnorganik Pigmentler	Sentetik Organik Pigmentler
Siyah	Karbon siyahı ve demir oksit	Anilin siyahı
Beyaz	Titan oksit	-
Kırmızı	Kadmiyum kırmızısı ve kurşun molibdat	Azo kırmızısı, perilen kırmızısı ve isoindolinone
Kırmızı- Kahverengi	Indian demir oksit	-
Sarı	Krom sarısı	Azo sarısı
Yeşil	Krom yeşili	Ftalosiyanın yeşili
Mavi	Kobalt mavisi	Ftalosiyanın mavisi

Çizelge 3.8 : PVC'de kullanılan bazı renk verici pigmentler
(Kaya, 1983, s.138).

3.5.7. Antioksidantlar

Plastik maddeler işleme sırasında, depoda dururken, kullanılırken havanın oksijeninden, ışıktan, mekaniki baskıdan ve kimyasal reaksiyonlardan dolayı buzunurlar ve sonuçta plastiğin kimyasal, fiziksel ve mekaniki özellikleri değişir. Dış çevrenin plastik üzerindeki bu olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için plastıklere antioksidantlar katılır. Antioksidant olarak kullanılacak bir madde plastik üzerinde dış çevrenin kötü etkisini azaltmanın yanında; zehirli olmayan, ucuz, polimere istenmeyen özellikler vermeyen, kötü kokmayan, polimerle iyi uyum sağlayan, polimere renk vermeyen ve plastik maddenin kullanımı sırasında malzemeyi terketmeyen bir madde olmalıdır. Plastiklerde antioksidant olarak alkilenmiş fenol ve bisfenoller, fenol kondansasyon ürünleri, polifenoller, aminler, esterler ve organik fosfitler kullanılır. Ayrıca PVC için kullanılan bazı stabilizatörler de antioksidant işlevi görürler (Kaya, 1983,s.132).

4. POLİ(VİNİL KLORÜR)'E KATILAN PLASTİKLEŞTİRİCİLER

Plastikleştiriciler bir polimere katıldığında onun işlenebilirliğini kolaylaştıran, elastikiyetini arttıran veya genişleyebilmesini sağlayan maddelerdir (Rudin, 1982, p.358). Birçok polimer sert, kırılğan ve uzaması olmayan maddeler olup, bunlara plastikleştiriciler katıldığında bu özelliklerinde azalma veya iyileşme görülür. Plastikleştiriciler; genellikle organik içerikli yüksek kaynama noktasına sahip, yüksek molekül ağırlıklı sıvılar veya düşük erime noktalı katılardır. En genel plastikleştiriciler karboksilik asit ve fosforik asit esterleridir. Daha az kullanımı olan plastikleştiriciler ise bazı hidrokarbonlar, holojenli hidrokarbonlar, eterler, poliglikoller ve sülfonamidlerdir. Ayrıca bazı düşük molekül ağırlıklı sıvı yada elastomerik polimerler plastikleştirici işlevi görürler (Darby, et.al.,1971,p.229).

Bazı polimerler (polietilen, polipropilen ve polistiren gibi), plastikleştiriciye gerek olmaksızın işlenebilirken; selüloz nitrat, selüloz asetat, selüloz bütirat ve bazı PVC'ler plastikleştiricisiz işlenemezler. Bu plastikleştiricide polimere uygunluk, yüksek plastikleşme özelliği, uygun ısasal dayanıklılık, ışığı geçirme, az uçuculuk, soğuğa dayanıklılık, plastik maddeden ayrılmama, yanmazlık, elektrik özelliklerinin iyiliği ve zehirli olmaması aranan özelliklerdir (Kaya, 1983, s.188). Plastikleştiricilerin polimere uygun olup olmaması, plastikleştirici ile polimer arasındaki çekme

kuvvetine bağılıdır. Ayrıca plastikleştiriciler genelde polimerlerin işleme sıcaklığını düşürdüklerinden, bunların işlenmesi sırasında bozunmasını önlerler. Plastikleştiriciler sıkça, polimere işleme kolaylığı sağlamanın yanında son kullanıma da fayda sağlamak için katılırlar. İşleme kolaylıkları olarak daha iyi iç kaydırıcılık kazanılması, metal ekipmana polimerin yapışmasının azalması, düşük sıcak-erime vizkozitesinin azalması ve daha yüksek polimer kararlılığına erişilmesi sayılabilir. Çoğu zaman bir plastikleştirici, bunların hepsini aynı anda sağlar ve son kullanıma yani ürüne hizmet eden plastikleştiricilerden polimerin camsı geçiş sıcaklığında düşürmeleri istenir. Bunun sonucu olarak, plastikleştiricilerin yardımıyla daha geniş bir elastomerik aralık (polimerin üst ve alt kullanım sıcaklık aralığı) elde edilir. Gerçekte bu ideal sonuç, formülasyona plastikleştirici eklenmesiyle tamamen elde edilemez. PVC'ye bis (2-etilhekzıl) ftalat ilave edildiğinde, PVC'nin elastomerik aralığı 105-120 °C arasında genişlemesine karşın, PVC'nin faydalı üst kullanım sıcaklık sınırı az miktarda düşer. PVC bu davranışı ile diğer plastikleştirici içeren polimerlere göre çok farklıdır. Bazı polimerlere plastikleştirici ilave edildiğinde elastomerik aralıklarında çok az bir artma olur ve hatta bazen azalma bile görülür.

Plastikleştiriciler plastikle uygunluk derecelerine göre 3 grupta toplanırlar.

1. Primer Plastikleştiriciler : Plastikle çok iyi uyum gösterirler.

2. Sekonder Plastikleştiriciler : Plastikle belli bir süre uyum gösterip, daha sonra plastikten ayrılırlar.

3. Uzaticılar : Kendi başlarına plastiğe uyum göstermeyip, primer plastikleştiricilerle birlikte kullanılırlar. Primer, sekonder ve uzatıcı plastikleştiricilere örnekler Çizelge 4.1.'de verilmiştir (Kaya,1983.s.188).

Bir plastikleştiricinin bir polimerde etkin olabilmesi için öncelikle, polimer ile plastikleştirici birbiri içinde çok iyi karıştırılmalıdır. Bu karıştırma işlemi için iki yöntem vardır. Bu yöntemlerin birinde polimer plastikleştiricinin içinde çözününceye kadar ısıtılır ve elde edilen karışım şekillendirilir ve soğutulur. Diğer yöntemde ise; polimer ve plastikleştirici bir çözücüde çözülerek karıştırılır, daha sonra çözücü buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır.

Plastikleştirici, formülasyonlarda normal ölçülerde kullanıldığında plastik madde istenilen esneklik ve yumuşaklığı kazanır. Formülasyonda plastikleştirici fazla miktarda kullanıldığında plastik maddenin çekme geriliminde, sertliğinde, yoğunluğunda ve yumuşama sıcaklığında bir azalma ve elastikiyetinde, dayanıklılığında, yumuşaklığında bir artma gözlenir.

Plastikleştiriciler, temel olarak termoplastik polimerler için kullanılır ve en yaygın kullanım alanını PVC endüstrisi oluşturur. PVC çok farklı yapılardaki plastikleştiriciler ile uyumluluk gösterir (Sears, et.al.,1989,p.229).

Plastikleştirici ve diğer katkı maddeleri katılmadan PVC işlendiğinde, tanecikli özelliğini kaybetmediği, ısıdan dolayı kısmen bozunup siyah-kahverengi renge dönüştüğü, sert ve kırılğan olduğu gözlenir. PVC'ye bir miktar plastikleştirici karıştırılıp 160°C'ye ısıtıldığında tanecikler birbirine kaynar ve homojen bir yapı oluşur. Plastikleştirilmiş PVC'nin soğutulduğunda şeffaf ve yarı elastik bir yapıya sahip olduğu görülür.

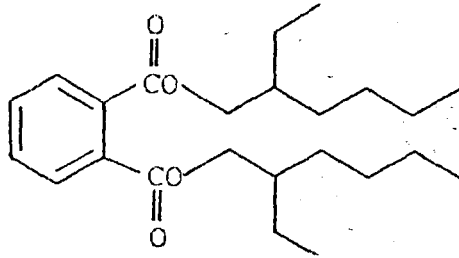
Primer Plastikleştiriciler	Sekonder Plastikleştiriciler	Uzaticılar
Dibutil ftalat, (DBP)	Dioktil adipat, (DOP)	Klorlanmış parafin
Dioktil ftalat, (DOP)	Di-izooktil adipat, (DiDA)	Mineral yağı
Di-izo-oktil ftalat, (DiOP)	Di-alfanil adipat, (DAA)	
Di-alfanil ftalat, (DAP)	Di-oktil sebasat, (DOS)	
Di-nonil ftalat, (DPN)	Di-izooktil sebasat, (DIOS)	
Di-izodesil ftalat, (DiDP)	Di-alfanil sebasat, (DAS)	
Di-tridesil ftalat, (DTOP)	Di-izooktil aselat, (DiOZ)	

Çizelge 4.1 : Primer, Sekonder Plastikleştiriciler ve Uzaticılar

4.1. Genel Amaçlı Plastikleştiriciler

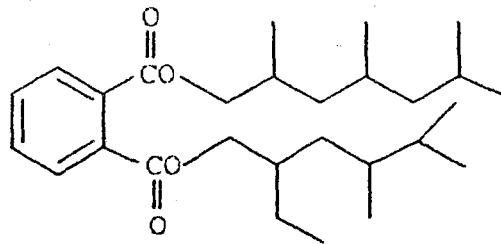
Ftalat esterleri, özellikle dialkil ftalatlar, 1930'dan beri plastikleştirici uygulamalarında en fazla kullanılan

plastikleştiricilerdir. Yıllardır bis(2-etilhekzil) ftalat (DOP), PVC'de kullanılan genel amaçlı plastikleştiriciler içinde, endüstri standardı olarak kabul edilmiştir ve diğer plastikleştiriciler içinde, bir karşılaştırma referansı olarak alınmıştır.



bis(2-etilhekzil) ftalat, (DOP)

Bis(2-etilhekzil) ftalat'ın genelde polimer ile olan uyumu, esneklikteki etkinliği, düşük uçuculuğu, ekstrüzyona olan direnci çok iyidir. Bu nedenle DOP, toplam plastikleştirici üretiminin 1/4'ünü yalnız başına oluşturur. DOP'un yanında plastikleştirici olarak kullanılmak üzere okzo prosesi ile çok dallı alkil ftalatlar da geliştirilmiştir. Bunlardan di-izodesilftalat (DIDP) ve di-tridesilftalat (DTDP), DOP'a göre daha az uçucudurlar, ancak bunların plastikleştirmedeki etkinlikleri ve oksidasyona dirençleri DOP'a göre daha azdır.

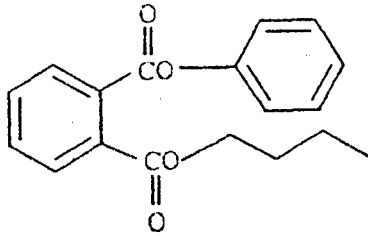


di-izodesilftalat, (DIDP), (tek bir izomeri gösterilmiştir.)

4.2. İşleme Kolaylığı Sağlayan ve Son Kullanıma Hizmet Eden

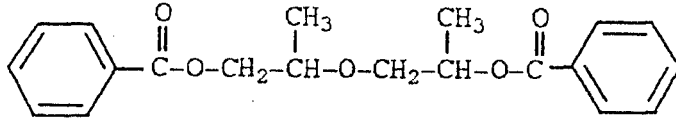
Özel Plastikleştiriciler

İşleme kolaylığı sağlayan ve son kullanıma hizmet eden özel plastikleştiriciler olarak çeşitli ftalatlar, diglikol esterleri, glikol benzoat esterleri, mellitat esterleri kısmen hidrojenlenmiş terfeniller ve çeşitli alkil aril fosfatlar sayılabilir. Dimetoksietil ftalat ve DOP'un p-izomeri bis(2-etilhekzil) tereftalat (DOTP), genel amaçlı plastikleştiricilerin polimere verdikleri özelliklere yakın özellikler sağlayan plastikleştiricilerdir. Benzil ftalatlar ise tek başına veya daha çok dialkil ftalatlar ile harmanlanıp kullanıldığında, yaklaşık olarak genel amaçlı plastikleştiriciler gibi davranırlar ve özellikle PVC'de hızlı füzyonu ve daha kolay işlenmeyi sağlarlar. Polimerlere katılan benzil ftalat plastikleştiriciler içinde en çok kullanılanı butilbenzil ftalat (BBP)'tir ve BBP'deki aromatik grup plastikten bu plastikleştiricinin çözücü tarafından ekstraksiyonunu güçleştirir.



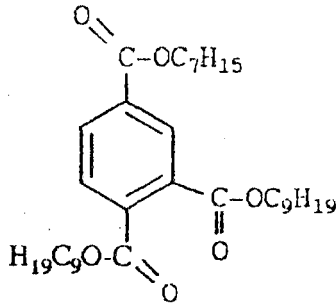
Butil benzil ftalat, (BBP)

Plastikleştiricilerdeki aromatik grup sayısının artması ile kazanılan özellikler, glikollerin benzoat esterleri veya diglikollerin esterleri ve poliglikoller tarafındanda sağlanabilir. Bu tür bir plastikleştiriciye en tipik örnek, dipropilen glikol benzoat verilebilir.



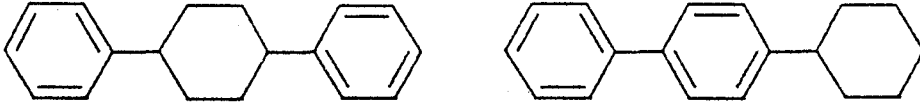
Dipropilen glikol dibenzoat

Tri(2-etilheksil) mellitat ve tümüyle lineer heptil ve nonil alkollerin karışık esterleri gibi trimellitatlara, çok düşük uçuculukları olan plastikleştiricilerdir ve ftalatlar gibi iyi denge özellikleri sağlamak için geliştirilmişlerdir. Bu plastikleştiriciler çok düşük uçuculukları, oksidasyona iyi dirençleri ve oldukça düşük polarlılıkları nedeniyle, özellikle elektrik tellerinin ve kablolarının izolasyonunda kullanılan PVC'de plastikleştirici olarak kullanılırlar.



Tri(heptil, nonil) trimellitat

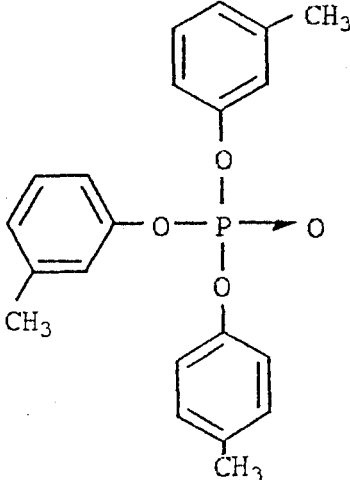
Bazı hidrokarbonlarda PVC'de plastikleşme sağlarlar. Hidrokarbon plastikleştiricilerin en çok kullanılan grubu, kısmi hidrojenlenmiş terfenillerdir. Başka sentetik hidrokarbon plastikleştiriciler ise; alkillenmiş naftalinler, benzillenmiş toluenler ve benzer türevlerdir.



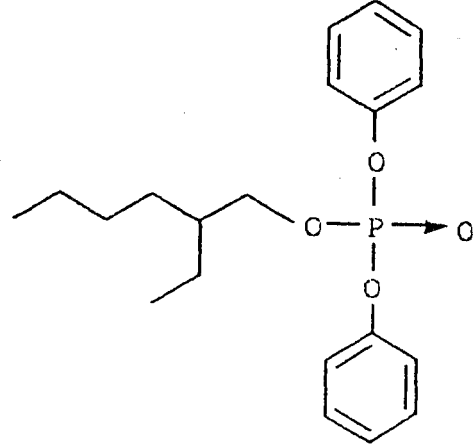
Kısmen hidrojenlenmiş terfeniller

Polimer endüstrisinde kullanılan bir başka grup plastikleştirici de ürünün yanmasını ve alev almasını geciktiren plastikleştiricilerdir. Bu tür plastikleştiriciye gereksinim, esnek vinil polimerlerinin konutlarda ve taşıma araçlarında artan bir şekilde kullanılması ve güvenlik nedeniyledir. Hem plastikleştirici hemde alev geciktirici işlevi gören plastikleştiriciler, klorlanmış parafin hidrokarbonlar ve alkil aril fosfatlardır. Fosfat içeren plastikleştiriciler genellikle PVC ile çok iyi uyumluluk gösterirler ve PVC yanında birçok polimer içinde alev geciktirici işlevi görürler. Triaril fosfatlar en yüksek alev geciktiricilik özelliği sağlamalarına karşılık, düşük plastikleştirme özelliğine sahiptirler. Alkil diaril fosfatlar ise, iyi bir alev geciktirme yanında etkin plastikleştirme sağlarlar. Polimer endüstrisinde kullanılan klasik triaril fosfat,

m- ve p- kresollardan üretilen trikresil fosfattır (TCP), ayrıca aril grupları özellikle izopropil ve t-butil alkil süstitüentlere sahip olan triaril fosfat plastikleştiriciler sık aranan plastikleştiricilerdir. Bu tür plastikleştiricilerin kullanımı en yaygın olanı 2-etilhekzil difenil fosfattır.



trikresil fosfat, (TCP)

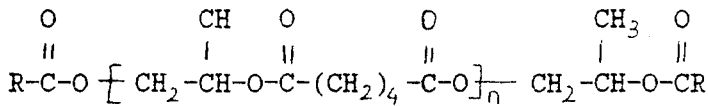


2-etilhekzil difenil fosfat

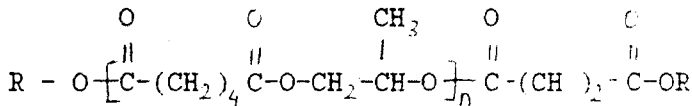
Düşük sıcaklıklarda kullanılan polimerlere esneklik kazandırmak amacıyla plastikleştirici olarak, alifatik dikarboksilik asit esterleri geliştirilmiştir. Bunların en yaygını adipik, azelaik ve sebakik asitlerin di(2-etilhekzil) esterleridir. Adipatların çeşitli alkil uzantıları ile üretimi, performans-fiyat ilişkisinin uygun oluşu nedeniyle oldukça artmıştır. Azelatlar ve sebakatlar ise az buharlaşmaları nedeniyle oldukça faydalı plastikleştiricilerdir.

$\text{HOOC} (\text{CH}_2)_4 \text{COOH}$,	Adipik asit
$\text{HOOC} (\text{CH}_2)_7 \text{COOH}$,	Azelaik asit
$\text{HOOC} (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$,	Sebakik asit

Bir başka grup plastikleştirici ise, polimerik plastikleştiricilerdir. Plastikleştiricinin yüksek molekül ağırlıklı olması, plastik maddeden ayrılma, ekstrüzyon ve uçuculuk kayıplarını en aza indirger. Polimerik plastikleştiriciler genellikle glikollerin poliesterleri ve özellikle alifatik dikarboksilik asitlerin poliesterleridir. Bu tür plastikleştiricilerin molekül ağırlıkları 800-6000 arasında, ortalama 2000 civarındadır. Yapı blokları glikol ve karboksilik asit olup, 2-4 karbonlu glikollerle adipik ve pentandioik asitler en genelleridir. Polimerik plastikleştiricilerin polimerizasyonunu sonlandıran grup seçimi önemli olup, bu grubun PVC ile iyi uyumlluk sağlayan bir grup olması gerekir.

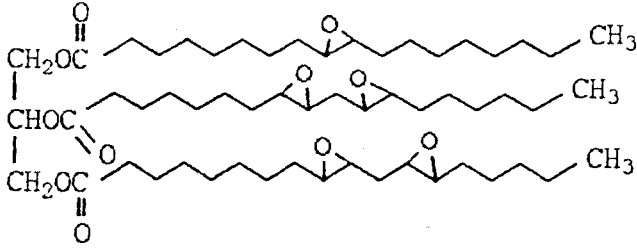


adipat poliesteri (yağ asidi ile sonlandırılmış)



adipat poliesteri (alkol ile sonlandırılmış)

Ayrıca epokside edilmiş plastikleştiriciler olarak bilinen ve molekül ağırlıkları yaklaşık 1000 olan bitki yağlarının özellikle soya yağının ve linseed yağının epoksitleri polimerik plastikleştiricilerin bazı özelliklerine sahiptirler.



Epoksitlenmiş soya yağı

Bazı plastikleştiricilere ait çeşitli özellikleri veren bir çizelge, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" adlı kitabın plastikleştiricilere ait ekinde sayfa 570-574 arasında verilmiştir.

4.3. Plastikleştirirmenin Mekanizması

Polimerler üzerinde plastikleştiricilerin nasıl işlev gördüklerini açıklamak için dört genel teori önerilmiştir. Bu teoriler jel, mekanistik, serbest hacim ve yağlayıcılık teorileridir (Darby, et.al., p.229; Bruins, et.al., Ünite 1, p.1965). Plastikleştirici molekülleri polimer molekül zincirleri arasındaki bağları zayıflatarak, bu moleküllerin hareketlilik kazanmalarını sağlarlar. Dolayısıyla plastik malzeme esneklik ve yumuşaklık kazanır. Ancak, bu durumda plastik malzemenin çekme ve kimyasal dayanıklılığı azalır ve polimerin camsı geçiş sıcaklığı T_g düşer.

4.3.1. Jel Teorisi

Bu teoriye göre polimerin şekil değiştirmeye direnci, polimerin iç yapısı, üç boyutlu arı peteği yapısı veya jel yapısından kaynaklanır. Jel yapısı, polimer zincirlerinin birbirlerine belli aralıklarda gevşek bir şekilde bağlanmaları sonucu oluşur. Kırılgan veya sert bir polimerde zincirlerin hücre oluşturdukları bağlanma noktaları birbirine yakındır ve oluşan bu hücrelerin boyutları küçüktür. Bu nedenle polimeri şekil değiştirmeye zorlamak için yapılan bir baskı, kütle içindeki bir hareketle karşılanamaz veya kütle içinde bir harekete veya kaymaya neden olmaz. Dolayısıyla böyle bir polimerin elastikiyet sınırı düşüktür. Makromolekül zincirleri arasında bağlanma noktaları birbirinden oldukça uzak olan termoplastikler (hatta termosetler) plastikleştiricisiz bile esnektirler. Dışarıdan eklenen plastikleştirici olmaksızın yapısal nedenlerle polimerin yumuşak ve esnek bir yapı kazanması bir çeşit iç plastikleştirmedir.

4.3.2. Mekanistik Teori

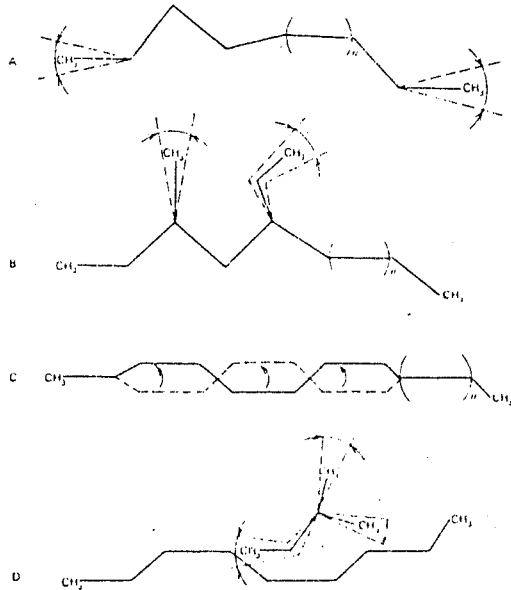
Farklı plastikleştiriciler makromoleküller tarafından farklı büyüklükte kuvvetlerle çekilirler veya plastikleştirici ve makromoleküllerin birbirlerine uyumluluğu özelliklerine bağlıdır. Ancak, plastikleştiriciler makromoleküllerdeki aktif gruplara ve çekim merkezlerine sürekli olarak bağlanmayıp, dinamik olarak bu

gruplara bağlanırlar ve ayrılırlar. Bir başka ifade ile, bir plastikleştiricinin bağlanıp ayrıldığı gruba bir süre sonra bir başka plastikleştirici molekül bağlanır. Sonuçta, solusyon desolusyon arasında dinamik bir denge oluşur ve plastikleştiricilerin polimerdeki işlevini bu denge ile açıklayan teoriye, Mekanistik Teori denir. Bu teori ile ilgili NMR çalışmaları sonucunda dibutil ftalat (DBP) ile plastikleştirilmiş PVC'deki DBP moleküllerinin serbest olmadığı gözlenmiş ve kısmen de olsa hareketlerinin engellendiği veya PVC'ye bağlandığı görülmüştür.

4.3.3. Serbest Hacim Teorisi

Bu teoride, moleküller arasında hiçbir şeyin olmadığı ve sadece boşluk olduğu kabul edilir. Moleküller arasındaki bu serbest hacim, sıcaklık arttıkça moleküllerinin hareketliliğinin artmasına bağlı olarak artar ve moleküllere daha fazla hareket alanı sağlar. Serbest hacim atomların, moleküllerin veya zincir parçacıklarının içine girmesi için yanbaşlarında bulunan bir delik veya oyuk gibidir. Polimer zincir uçları (Şekil 4.1.A) ve polimer zincirine bağlı esnek yan zincirlerin bulunması (Şekil 4.1.B), serbest hacime katkıda bulunur. Ayrıca polimer ana zincirinin yarattığı bir serbest hacim vardır (Şekil 4.1.C). Polimerin ana zincirindeki bu serbest hacim, bazı polimerlerin darbeye dayanıklılıklarını etkiler. Polimerlerde serbest hacim artışı yaratan tüm bu nedenler, "iç

plastikleştirme" işlevi görürler ve bu amaçla kullanılırlar. Bu koşullardaki serbest hacim, polimer molekülüne bağlı olarak sabit bir değerdir. Dışarıdan küçük bir molekülün ilavesi (şekil 4.1.D) ise, ilave edilen miktara göre polimerdeki serbest hacmi büyük ölçüde etkiler. Dışarıdan küçük molekül ilavesiyle sağlanan plastikleştirme "dışarıdan plastikleştirme" denir. İlave edilen molekülün büyüklüğü, şekli ve bu molekülün içerdiği atomların ve grupların özellikleri, bu molekülün nasıl bir plastikleştirici olacağını belirler. Bir polimerin serbest hacmi arttıkça, polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) düşer, modülüs ve tensile dayanıklılıkları azalır, uzama ve darbe dayanıklılıkları artar.



Şekil 4.1 : Polimer sistemlerinde serbest hacim kaynakları (Sears, et .al., 1979, p.576).

4.3.4. Yağlayıcılık Teorisi

Bir polimerin şekil değiştirmeye (deformasyona) direnci veya sertliği, moleküller arasındaki sürtünmeye bağlıdır. Plastikleştiriciler makromoleküllerinin birbirine göre olan hareketlerinde, kaydırıcı (yağlayıcı) gibi davranırlar ve bir çeşit iç kaydırıcılık sağlarlar. iç ve dış kaydırıcılar arasındaki yavaş etkileşim, polimerin işlenmesi sırasında yüzeylere yapışmasını önler ve polimerin işlenmesini kolaylaştırır.

4.4. Poli(Vinil Klorür) ve Plastikleştirme

Poli(vinil klorür)'ün özelliklerinin plastikleştiriciler yardımıyla değiştirilmesi, plastikleştirme için bir standart olarak kabul edilir. PVC, fiziksel özelliklerinde rijit katıdan yumuşak jel'e (veya vizkoz sıvıya) kadar değişmeye yol açan çok büyük miktarda plastikleştirici kabul eder. PVC zincirleri sarmal bir yapıya sahiptir ve bir sarmal dönüşümünde 14 tane PVC yinelenen birimi ($C_{28}H_{42}Cl_{14}$) vardır (Brighton, 1971, p.434). Zhurkov Kanunu'na göre, polimer zincirindeki herbir polar grubun bir adet plastikleştirici molekülü tarafından kapatılması gerektiği kabul edilir. Bu nedenle, her 100 birim PVC'yi tam plastikleştirmek için 45 birim DOP'a gereksinim vardır. PVC'nin sarmal yapısı ve bir çeşit moleküler düzen göstermesi, PVC'nin ilginç plastikleşme davranışının kısmen sorumlusudur (Stein,et.al.,1965,p.49). Genellikle, poli(vinil klorür)

ve poli(vinil klorür-co-vinilasetat) polimerleri için birincil plastikleştiriciler, alifatik ve aromatik dikarboksilik ve trikarboksilik asitlerin esterleri ve organik fosfatlardır. Birincil plastikleştiriciler, plastiğin tüm kullanımı süresince plastikte iyi uyumluluk gösterirler. İkinci derece plastikleştiriciler ise; yüksek molekül ağırlıklı alkil aromatik hidrokarbonlar, klorlanmış alifatik hidrokarbonlar ve benzerleridir. Bu plastikleştiriciler, belli bir kullanım süresinden sonra plastik maddeden ayrılırlar.

4.4.1. PVC'yi Plastikleştirme Yöntemleri

PVC gibi polimerlere plastikleştiricilerin katılması işlemi çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Başlıca yöntemler olarak sıcak kampaunding (formülasyon), kuru harmanlama, plastisollar, çözeltiler ve lateksler verilebilir (Darby,et.al.,p.229;1971, Penn, 1962).

a. Sıcak Kampaunding (formülasyon) :Bu yöntemle plastikleştirme işleminde plastikleştirici (ve diğer katkı maddeleri olan kaydırıcılar, pigmentler, dolgu maddeleri ve stabilizatörler) ile toz (granül) polimer karıştırılır ve elde edilen bu karışım 150-175°C sıcaklıktaki iki silindir arasından geçirilir. Bazen silindir yerine pervaneli karıştırıcı kullanılır. Karıştırıcıdan veya değirmenden çıkan sıcak karışım, bir ekstrudere veya enjeksiyona verilerek film, tabaka veya büyük levhalara dönüştürülür. Çok çeşitli kampaunding ekipman ve karıştırıcı maddeleri vardır.

b. **Kuru Harmanlama** : Bu yöntemde plastikleştiriciler, polimerle 50-80 °C sıcaklıktaki bir ortamda 1-2 dakika karıştırılarak polimere absorbe edilirler ve kuru bir toz karışımı veya harmanı haline getirilirler. Bu harmanlama sonucu oluşan plastikleştirilmiş polimerin dış görünüşü, plastikleştirici içermeyen polimerin dış görünüşünden pek farklı değildir. Kuru harmanlamadan sonra, polimer granüllerinin kümeleşmelerini engellemek için hızlı soğutma yapılır. Bu yöntemle plastikleştirilmiş polimer uzun süre depolanabilir, değirmenlenebilir, eritilebilir veya ekstrude edilebilir.

c. **Plastisollar** : Pasta reçineleri diye adlandırılan özel olarak formüllendirilmiş bu PVC polimerleri, oda sıcaklığında plastikleştiriciler tarafından ısıtılırlar ancak polimer tarafından absorbe edilmezler ve polimeri çözmezler. Oluşan bu madde ısıtıldığında, kürecikler birbirine kaynayarak iyi plastikleştirilmiş polimere dönüşür.

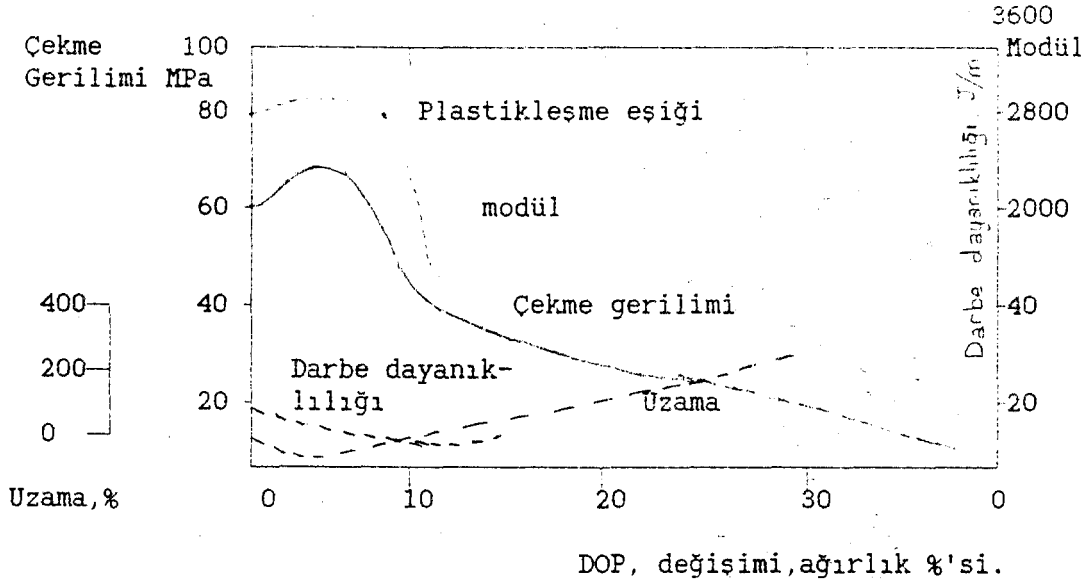
d. **Çözeltiler** : PVC'nin sikloheksanon ve tetrahidrofuran gibi uygun çözücülerde çözünmesiyle elde edilen çözeltilere, plastikleştirici karıştırılır ve elde edilen çözelti yüzey kaplama veya film yapımında kullanılır.

e. **Lateksler** : PVC lateksi ile plastikleştirici oda sıcaklığında karıştırılır ve bu plastikleştirici moleküllerinin polimer partiküllerine difüze olması için uzun süre (48 saat) beklenir.

4.4.2. PVC Fiziksel Özelliklerinin Plastikleştirici ile Değiştirilmesi

PVC'nin fiziksel özellik ve performansına etki eden temel değişkenler; plastikleştirici türü ve derişimleridir (Darby,et.al.,p.229; Ghera, 1958,p.135).

Çeşitli plastikleştiriciler için plastikleştirici derişiminin artmasıyla PVC'nin çekme direncinin ve modülünün eğimi, maksimumdan sonra negatif değer alır. Şekil 4.2.'de DOP'un PVC üzerinde plastikleştirme etkisi verilmiştir. Bu şekilde de gösterildiği gibi, eğimdeki yumuşaklık DOP gibi düşük polariteli lineer esterlerde görülür. Plastikleştirici moleküllerin kompaktlığı ve polarlıkları arttıkça, eğimdeki bu yumuşaklık kaybolur. Genel olarak PVC sistemi küresel yapılı ve polar kompakt yapılı plastikleştiricilerin ilavesine, lineer ve az polar olan plastikleştiricilerden daha hassastır. Oda sıcaklığında DOP için plastikleştirme işlevine başlama eşiği, PVC'nin ağırlık yüzdesi olarak % 10'dur. Bu değer, lineer alifatik plastikleştiriciler için daha düşük, aromatik ve polarlıkları yüksek plastikleştiriciler içinse daha yüksektir.



Çizelme 4.2. DOP'un PVC üzerinde plastikleştirme etkisi (Brighton, 1989, p.601).

PVC'nin fiziksel özelliklerine plastikleştirici tipi ve derişiminin yanında işleme koşulları, zaman, sıcaklık ve metod da ayrıca etki eder. Örneğin PVC filminin yırtılma dayanıklılığı, işleme sıcaklığı arttırılarak veya formülde biraz daha fazla çözücü özelliğine sahip plastikleştirici kullanılarak yükseltilebilir. Polimerin termal özellikleri, artan plastikleştirici derişimi ile değişir.

4.4.3. PVC'nin Kimyasal Özelliklerine Plastikleştirici Etkisi

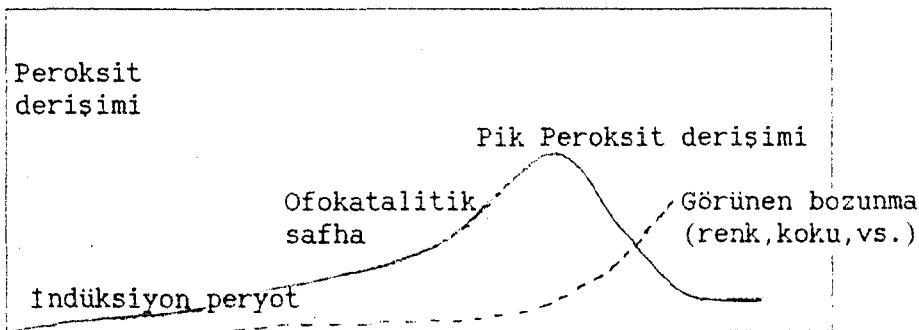
a. Isıya Dayanıklılık : PVC'ye plastikleştiricinin katılması, işleme sırasında ısı nedeniyle PVC'nin bozunmasını engeller. Bu engellemenin mekanizması tam olarak açık değildir. Ama iki fiziksel faktör; yağlamada artış ve sıcak-erimiş haldeki

viskozite düşüşü ve bazı kimyasal faktörlerin bu bozunmayı etkilediği sanılmaktadır. Epoksi ve oksijen grupları içeren plastikleştiriciler, plastikleştirici işlevleri yanında aynı zamanda PVC ve buna benzer polimerlerde kullanılan ilk stabilizatörlerdir. Bu plastikleştiriciler dehidrohlojenasyon reaksiyonu ile ortaya çıkan HCl ile reaksiyona girmeleri için ilave edilirler ve ısı etkisini geciktirirler. Genellikle, elastik vinil polimerlerinin uygulamalarında ağırlıkça % 2-10 kısım epoksi stabilizatör-plastikleştirici kullanılır. Rijit vinil polimerlerde, 2-3 kısım (ağırlıkça %) epoksi stabilizatör plastikleştirici, polimerin fiziksel özelliklerinde ciddi bir değişime yol açmaz.

b. Oksitlenme Kararlılığı : PVC'yi işleme sırasındaki koşullar oto-oksidasyonu başlatmak için elverişlidir. Özellikle oto-oksidasyona uğrama eğilimi olan yapılara sahip plastikleştiriciler, polimerde erken renk değişimine ve bazı istenmeyen diğer etkilere katkıda bulunabilirler. Bu sorunları ortadan kaldırmak için polimerlerde sıkça antioksidantlar kullanılır. İlk başlarda plastikleştirici teknolojisinde kullanılan bisfenolA(4,4'-izopropiliden difenol), PVC için en etkili oksitlenme kararlılığı sağlayan maddeydi, ancak günümüzde, birçok yüksek molekül ağırlıklı (az uçucu, daha kalıcı ve daha az renk verici) hindered fenol bu amaçla kullanılmaktadır.

c. Potansiyel Bozunma : Bazen PVC'de istenilmeyen özellikler gerek işleme sırasında, gerek işlemeden sonra kısa bir zaman içinde

ortaya çıkmayıp; daha uzun sürede, özellikle sıcak yerlerde depolandıklarında ortaya çıkar. Bu potansiyel bozunmanın kaynağı PVC'nin işlenmesi sırasında katılmış olan plastikleştiricinin oksidasyon ürünleri olan renksiz, kokusuz hidroperoksitlerdir. PVC'nin işlenmesi anında oluşan bu hidroperoksitler bozunmaya başlayıncaya kadar veya daha ileri oksidasyona uğrayıncaya kadar, ürüne herhangi bir zararları yoktur. Zarar (bozunma) ortaya çıktığında ürünün kahverengimsi, lekeli ve plastikleştirmeden dolayı yapışkan bir hal aldığı gözlenir. Plastikleştiricilerin oksidasyonu ile ilişkili bu etkiler Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Plastikleştirici molekülleri oksitlenip parçalandıklarında, düşük molekül ağırlıklı ürünler verirler ve bu ürünler polimer ile uyumsuzluk gösterirler. Aynı zamanda bu bozunma ürünleri buharlaşarak veya göçerek, aynı paketteki oksidasyona uğramamış PVC ürünlerine de bozunmayı uğrattırır. Yeterli antioksidant kullanımı, bu problemleri ortadan kaldırır.



Çizelge 4.3 : Plastikleştiricilerin oksidasyonu ile ilişkili etkiler, (Brighton, 1989, p.606).

d. Işığa Dayanıklılık : PVC'nin ışığa dayanıksızlığının nedeni, bünyesinde U.V. absorbe eden bir grubun bulunmamasıdır. Genelde plastikleştiriciler, PVC'ye plastikleşme özelliği verdiği miktarda kullanıldıklarında, PVC'nin ışığa olan dayanıklılığını da arttıırırlar. Karboksilik asit ester plastikleştiricileri, ışığa karşı kararlılıkta yapılarına bağlı olarak belli derecede kararlılık sağlarlar. Işığa karşı kararlılığı arttıırmak için PVC'de ve çeşitli polimerlerde az miktarlarda organik fosfitler yaygın olarak kullanılır. Trifenil fosfitler yada başka aromatik ve alifatik fosfitler, 0,5 phr. miktarında (ağırlıkça % olarak) kullanıldıklarında, plastikleştirilmiş PVC'nin dış ortamlardaki ışığa dayanıklılığını arttıırırlar.

e. Alevlenebilirlik : Yüksek miktarda klor içermesi yüzünden PVC zorlukla yanar, ancak katılan plastikleştiriciler PVC'nin yanıcılığını arttıırırlar. Dolayısıyla yanıcılıkta bu artma PVC'ye katılan plastikleştiricinin derişimine ve tipine bağlıdır. Örneğin ftalat, adipat ve poliester kökenli plastikleştiriciler PVC'nin yanmasını kolaylaştırırlar. Triaril ve alkil aril fosfat kökenli plastikleştiriciler ise, PVC'nin yanmasını güçleştirirler. Uygulamalarda çeşitli plastikleştiriciler harmanlanarak PVC'de kabul edilebilir alev dayanıklılık ve istenilen fiziksel özelliklerin dengesi sağlanır.

5. POLİ(VİNİL KLORÜR)'ÜN İŞLENME YÖNTEMLERİ

PVC'nin 3 tür işleme yöntemi vardır. Bunlar, ekstrüzyon, kalenderleme(şerit ve levha haline getirme) ve kalıplama'dır(Brighton 1989,p.864). Bu işleme yöntemleri kullanılarak PVC'nin birçok alanlarda uygulamaları gerçekleştirilebilir. Bu uygulamaların bazıları Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

İşleme Yöntemleri	Plastikleştirilmemiş Uyg.	Plastikleştirilmiş Uyg.
Ekstrüzyon	Basınçlı borular, sulama ve pıssu boruları, şişe, profiller, tabaka ve foyller.	Su ve hava hortumları tüpler, filmler ve kablolar-kayışlar.
Kalenderleme	Yer Döşeme karoları, paketlenme tabakaları, film ve foyl, dekoratif tabaklar, sert tabakalar	Yer karoları, tabaka ve foyl, yüzme havuzu kaplamaları ve oyuncak yapımı.
Kalıplama (Enjeksiyon- Kompresyon)	Boru bağlantı parçaları elektrik ve ekipmanları yatak yuvaları.	Ayakkabı, sandalet ve ayakkabı topukları.

Çizelge 5.1 : Süspansiyon ve Kütle PVC homopolimer işleme yöntemleri ve kullanım alanları, (Brighton, 1971, p.434).

5.1. Poli (Vinil Klorür)'ün Ekstrüzyonu

Plastik bir maddenin akıcı hale getirilerek (jel) belirli bir şekil vermek üzere, dar ve şekilli kalıplardan basınçla geçirilmesi olayına "ekstrüzyon" denir. Plastikleştirici katılmış

veya katılmamış PVC'nin ekstrüzyonu ile özellikle boru üretimi ve kablo kılıflama, en belli başlı uygulamalardır. Ekstrüzyonda kullanılan PVC, kampaund haline getirilmiş granül, renklendirilmemiş granül veya toz halindeki karışımlardır. Eğer PVC hurdalarının tekrar ekstruderde kullanılmaları istenirse, hurdada atmosferden emilen ve yıkanmadan kalan suyun kurutulması gerekir. Ekstrüzyon yoluyla aşağıdaki özel işlemler yapılabilir.

1. Profil çekimi (şekillendirilmesi)
2. Boru ve hortum çekimi,
3. Kablo izolasyonu ve kılıflama,
4. Ekstrüzyon-üfleme ile kalıplama,
5. Levha çekimi.

5.2. Poli(Vinil Klorür)'ün Kalenderlenmesi

Kalenderleme, şerit ve levha üretiminin temel uygulaması olup, prensip olarak birbirine karşı dönen iki merdane arasındaki açıklıktan malzemenin geçirilerek film ve şerit haline getirilmesidir. Kalenderlemenin üstünlükleri nedeniyle, ekstrüzyonla şerit ve levha üretimi ikinci plana kalmıştır. Kalenderleme yoluyla yapılan bazı uygulamalar kumaş kaplaması ve suni deri yapımıdır. Ayrıca PVC'den yapılmış yumuşak ve sert yer döşemeleri de kalenderleme ile üretilirler.

5.3. Poli (Vinil Klorür)'ün Kalıplanması

Düşük yumuşama ve akış sıcaklıklarından dolayı plastikleştirici içeren PVC kolayca kalıplanabilir. Kalıplanmış PVC kalıptan çıkarılmadan önce diğer kalıplanan termoplastikler gibi soğutulmalıdır ve kalıp tekrar yüklenilmek için ısıtılmalıdır. PVC'nin kalıplanması enjeksiyon kalıplama ve kompresyon kalıplama olarak iki şekilde yapılabilir. Her iki kalıplama yönteminin temeli, basınçla polimere şekil verilmesidir. PVC'nin enjeksiyonla kalıplanması plastikleştiricili ve plastikleştiricisiz PVC için olmak üzere iki şekilde düşünülebilir. Plastikleştiricisiz PVC'nin enjeksiyonlanması ile bazı sert PVC boru ekleme parçaları, şişeler ve elektrik ekipmanları üretilmektedir. Kompresyon kalıplama PVC için pek uygun değildir. ancak bazı uygulamalarda kompresyonla kalıplama PVC için kullanılması gereken bir işlemdir. Kompresyon kalıplama ile plaklar, levha ve bazı plastik maddelerin yüzeylerinin parlatılması ve üretimi sağlanabilir.

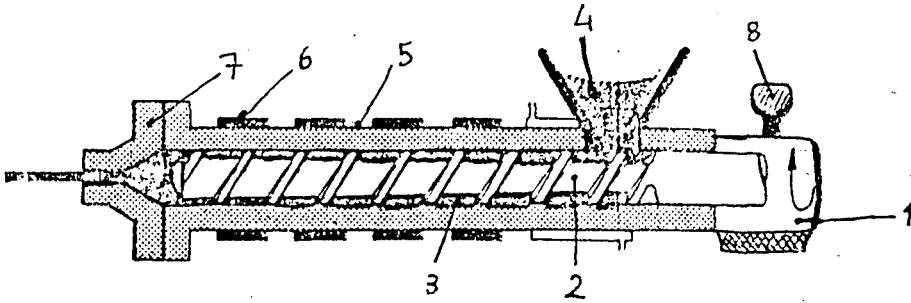
6. SERT POLİ(VİNİL KLORÜR) İÇME SUYU BASINÇLI BORU ÜRETİMİ

6.1. Sert Poli(Vinil Klorür) İçme Suyu Basınçlı Boru Uygulaması ve Formülasyonu

Termoplastik borular az miktarda stabilizatör, antioksidant, kaydırıcı gibi katkı maddeleri içeren bir polimer karışımından yapılırlar ve bu amaçla en çok kullanılan polimer sert poli(vinil klorür)'dür. PVC'nin birçok kimyasal maddeden, asit ve alkalilerden etkilenmemesi, boru hatlarının üretiminde geniş çapta kullanılmasının nedenidir. Bunlar arasında ana ve tali su boruları, sulama boruları, akıtma boruları, pissu ve drenaj boruları sayılabilir. Termoplastik boru yapımı için önceden hazırlanmış uygun bileşimdeki palet veya toz polimer ile katkı maddelerinin kuru harmanı kullanılır ve pratikte bütün sert PVC boruları, kuru harmandan ekstrüzyon ile üretilirler (Brighton,1971,p.452).

Plastik boruları çeken (şekillendiren) makinalara "ekstruder" denir ve ekstruder esas olarak, elektrikle ısıtılan bir silindir ve bu silindir içerisinde dönen helezonik dişli bir veya bir çift vidadan oluşmuştur (Şekil 6.1.). Plastik boru karışımı (kuru harman), vidanın bir ucundaki huniden silindir içerisine verilir ve vidanın dönüşü ile basınçla ileri doğru itilir. Bu sırada kısmen silindir ısı, kısmen de vida hareketi ile oluşan sürtünme ısı nedeniyle karışım ısınarak erir veya jel haline gelir. Jellesme, polimer ve

katkı maddelerinin yumuşayarak şekillerini kaybetmesi ve yapışması olarak tanımlanabilir. Bu erimiş plastik madde, vida ucuna ulaşır ve silindir ucuna bağlı kafadan şekillenerek çıkar. Ürün daha sonra vakumda soğutularak tam dairesel bir şekilde sertleştirilir.



Şekil 6.1. Ekstruder ve bölümleri (1-Motor, 2-Vida, -3.Vida yatağı, 4-Huni ve besleme boğazı, 5-Gövde, 6-Isıtıcılar, 7-Kalıp ve 8-Otomatik kontrol paneli).

Bu çalışmanın yapıldığı plastik boru üretici firma GAPSAN Gediz-Altıntaş Plastik San. ve Tic.A.Ş.'nde sadece, sert PVC içme suyu basınçlı borular üretilmektedir. İşletmede üretilen sert PVC içme suyu basınçlı borularının karışımları, kullanılan hammaddenin ve üretilen borunun özellikleri ile ürün kalite kontrolleri üzerine bu çalışma yapılmıştır.

GAPSAN A.Ş.'nde, sert PVC içme suyu basınçlı boru üretimi için kullanılan PVC polimeri, Petkim Petro Kimya Holding A.Ş. tarafından

üretilmekte ve ticari ismi "Petvinil" olarak bilinmektedir. Petkim tarafından üretilen ve sert, içme suyu basınçlı borularında kullanılan PVC polimeri, süspansiyon polimerizasyon tekniği ile üretilmekte olup, her bir PVC polimer tipi için tipini, formül numarasını, türünü ve K-sayısını belirten bir kodlama sistemi kullanılmaktadır. Petvinil için örnek bir kodlama şu şekildedir.

S 27 / R / 63

Burada, S : Polimer tipi (S--- Süspansiyon),

27 : Formül numarası (Petkim A.Ş.'ye ait),

R : Polimer türü (R--- rijit ekstrüzyon),

63 : K-Sayısı (ortalama).

GAPSAN A.Ş.'nde sert PVC içme suyu basınçlı boru üretimi için, Petkim A.Ş.'nin ürettiği PVC polimerlerinden Petvinil S 27/R/63 , S29/R/64, S 23/R/59 ve S 39/R/71 kullanılmaktadır. Bu dört petvinil PVC tiplerine ait özellikler Çizelge 6.1.'de toplanmıştır (Petkim A.Ş.Tanıtım Yayınları, 1990). Özellikleri verilen bu dört Petvinil PVC ile ilgili sert PVC içme suyu basınçlı borulara ait, GAPSAN A.Ş.'nde denenmiş formülasyonlar da Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Özellikler	S27/R/63	S29/R/64	S23/R/59	S39/R/71
KALINLIĞI				
Silindirikte, 25°C	61-66	62-65	54-58	69-73
Dikizometerde, 25°C	58-62	57-61	50-54	64-69
YÜZEL ALAN				
Silindirikte, 25°C	1.460-1.540	1.465-1.525	1.354-1.417	1.404-1.486
Dikizometerde	1.420-1.467	1.412-1.443	1.304-1.355	1.471-1.562
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI KAPALI	0.65-0.7	0.55-0.65	0.58-0.68	0.5-0.6
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	0.55-0.6			
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	40	40	40	40
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	1.5	1.10	1.10	1
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	30-40	40-50	40-50	40-50
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI				
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	0	20	20	20
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	400	400	400	400
YÜZEL ALANIN KATLAMALI KAPALI KAPALI	150	100	100	100

Çizelge 6.1 - Petvinil S27/R/63, S29/R/64, S23/R/59 ve S39/R/71'e ait özellikler

Denenen Formülasyon Bileşenleri	İşlevi	Karışım Oranı(KG)
1. Formül: Basınca Dayanıklı Boru Formülasyonu		
PVC Polimeri (Petvinil S27/R/63) ¹	Hammadde	100
Kurşun bazlı kompleks (Akropan FP 901 S) ²	Isı-Işık stabilizatörü	2,0-3,0
Asit Wax. (Aklub K-AS) ³	Dış kaydırıcı	0,2-1,0
Ester Wax. (Aklub K-LM) ⁴	İç kaydırıcı	0,2-0,5
Karbon siyahı (Carbon Black) ⁵	Renk verici madde	0,05-0,1
Kalsiyum karbonat (DYG) ⁶	Dolgu maddesi	0-50
2. Formül : Basınca Dayanıklı Boru Formülasyonu		
PVC polimeri (Petvinil S23/R/59 veya S29/R/64) ¹	Hammadde	100
Modifiye tribazik kurşun sülfat (Kimstab BKS) ⁷		
(Akstab Pb KLS) ⁸	Isı-Işık stabilizatörü	1,2-5,0
Gliseril monostearat (Kimstab GMS) ⁹	Dış kaydırıcı	0,5-2,0
Kurşun stearat (Kimstab KS) ¹⁰	Kaydırıcı ve ısı stabilizatörü	0,5-1,5
Karbon siyahı ⁵	Renk verici madde	0,05-0,1
Kalsiyum karbonat ⁶	Dolgu maddesi	0-10
3. Formül : Basınca Dayanıklı Boru Formülasyonu		
PVC polimeri (Petvinil S29/R/64 veya S39/R/71) ¹	Hammadde	100
Dibazik kurşun stearat (Kimstab BKS) ¹¹		
(Akstab Pb BLS 51) ¹²	Isı-Işık stabilizatörü	0,4-0,7
Modifiye tribazik kurşun sülfat ⁷	Isı-Işık stabilizatörü	1,0-1,5
Kalsiyum stearat (Akstab CA) ¹³	İç kaydırıcı	0,5-1,0
Stearik asit (Stearik asit) ¹⁴	Dış kaydırıcı	0,6-0,7
Karbon siyahı ⁵	Renk verici madde	0,05-0,1
Kalsiyum karbonat ⁶	Dolgu maddesi	0-6
4. Formül : Basınca Dayanıklı Boru Formülasyonu		
PVC polimeri (Petvinil S29/R/64) ¹	Hammadde	
Kurşun bazlı kompleks ²	Isı-Işık stabilizatörü	2,0-3,0
Asit Wax. ³	Dış kaydırıcı	0,2-1,0
Ester Wax. ⁴	İç kaydırıcı	0,2-0,5
Karbon siyahı ⁵	Renk verici madde	0,05-0,1
Kalsiyum karbonat ⁶	Dolgu maddesi	10-30
1,5 : Petkim A.Ş.'ne ait ticari isimlerdir.		
2,3,4,8,12,13,14 : Akdeniz Kimya San.ve Tic.A.Ş.'ne ait ticari isimlerdir.		
6 : DYO A.Ş.'ne ait ticari isimlerdir.		
7,9,10,11 : Kimens Kimya Endüstrisi San.ve Tic.A.Ş.'ne ait ticari isimlerdir.		

Çizelge 6.2 : K sayıları farklı Petvinil S27/R/63, S23/R/59, S29/R/64 ve S39/R/71 ile ilgili denenen basınçlı boru formülasyonları.

6.2. Yapılan Laboratuvar Çalışmaları

Bu çalışmada yapılan deneylerde, Çizelge 6.2.'de verilen formülasyonlar baz olarak alındı ve bu formülasyonlardan üretilen borulardan alınan örneklere Türk Standartları Enstitüsü'nün standart testleri uygulandı. Kullanılan katkı ve dolgu maddelerinin türü değiştirilmeden, formülasyona katılım oranları üzerinde sistemli olarak ayarlama yapılarak, elde edilen ürünün kalitesi kontrol edildi. İşletme'nin "mikser"(karıştırıcı) bölümünde hazırlanan bu karışımlarda, hammadde olarak Petvinil S 27/R/63 kullanıldı. Çünkü, Gapsan A.Ş.'nde bu hammadde ile yapılan üretim, çalışmanın yapıldığı tarihte daha fazlaydı ve diğer hammaddelerin temin edilmesi de zor olduğundan sadece Petvinil S 27/R/63 PVC kullanıldı. Bu hammadde ile yapılan formülasyon denemeleri Çizelge 6.3.'de verilmiştir. Bu formülasyonlar, kuru harmanlama yöntemi ile fabrikanın mikser bölümünde hazırlandı, kağıt torbalara konarak tek tek kodlandı ve daha sonra deneme üretimi için ekstruder makinasına verildi. Karışımlara göre ekstruder ısıları ayarlandı ve üretim gerçekleştirildi. Üretim sonunda elde edilen borulardan, boruyu temsil eden örnekler alındı ve bu örneklere İşletme'nin Kalite Kontrol Laboratuvarında Türk Standartları'nın öngördüğü standart testler uygulandı.

Sert PVC içme suyu basınçlı borularına ait standartlar, Türk Standartları Enstitüsü'nün TS 201 ve TS 274 sayılı standartlarında belirlenmiştir. Bu standartlar sert PVC içme suyu basınçlı borularının ve ekleme (bağlantı) parçalarının tanımını,

sınıflandırılmalarını ve özelliklerini, kontrol ve deneylerini, piyasaya sunuluşlarını ve denetlenmelerini kapsamakta olup, bunlara ilişkin açıklamaları içermektedir.

Türk Standartları (TS) 201 sert PVC içme suyu basınçlı borularını, üretildikleri polimerin cinsine göre PVC 60 ve PVC 100 olarak iki şekilde tanımlar. Bu 60 ve 100 sayıları, PVC polimerinin kgf/cm cinsinden gerilim sınır değerlerini gösterir ve sert PVC içme suyu basınçlı borularında gerilim sınır değeri büyük olan PVC 100 polimeri kullanılır. Bu PVC 100 polimerine ait, Türk Standartlarının belirlediği bazı özellikler Çizelge 6.4.'de verilmiştir.

Formül No	PVC Polimeri	Kurşun Bazlı Kompleks	Asit Wax.	Ester Wax.	Karbon Siyahı	Kalsiyum Karbonat
1 (Deneme-1)	100	3	0,4	0,2	0,08	10
1 (Deneme-2)	100	3	0,4	0,2	0,08	30
2 (Deneme-1)	100	1	0,4	0,2	0,08	10
2 (Deneme-2)	100	3	0,4	0,2	0,08	10
3 (Deneme-1)	100	3	0,1	0,2	0,08	10
3 (Deneme-2)	100	3	0,4	0,2	0,08	10
4 (Deneme-1)	100	3	0,4	0,05	0,08	10
4 (Deneme-2)	100	3	0,4	0,2	0,08	10
5 (Deneme-1)	100	3	0,4	0,2	0,08	10
5 (Deneme-2)	100	3	0,4	0,2	0,08	10

Çizelge 6.3 :Petvinil S27/R/63 ile yapılan formülasyon denemeleri (Değerler ağırlıktadır).

Özellikler	Sayısal Değerler
Ortalama molekül ağırlığı	50.000-100.000
Ortalama yoğunluk, gr/cm ³	1,38-1,40
Isı iletkenliği, 1/°C	80x10 ⁻⁵
Esneklik modülü, kgf/cm ²	30.000
Yüzey direnci, ohm.	> 10 ¹²
İşletme basıncı (20°C'de), kgf/cm ²	10
İç basınca dayanıklılıkları, atm.	4,6,10 ve 16
Klor oranı, %	57

Çizelge 6.4 : Sert PVC 100'ün TS 201 ve TS 274'e göre özellikleri.

6.3. Sert Poli(Vinil Klorür) İçme Suyu Basıncılı Boru Üretimi Sırasında Yapılan Testler

Sert PVC içme suyu basınçlı boru üretimi sırasındaki kontrol ve testler, Türk Standartları TS 201 ve TS 274'e göre yapılmıştır.

6.3.1. Gözle Yapılan Kontroller

Alınan boru örneklerinin iç ve dış yüzeyleri, uygun bir ışık düzeninde gözle kontrol edildi. Boru yüzeyinde kabarcık, boşluk, doku bozukluğu, renk homojensizliği, pürüz ve boyuna çizgilerin bulunup bulunmadığı incelendi. Bu düzensizliklere sahip borular, TS 201 ve 274'e göre standarda uygun üretilmiş sayılmamaktadırlar.

6.3.2. Boyut Kontrolleri

Örneklerin ortalama dış çapı 0,1 mm duyarlılıkta 5 farklı yerden ölçüldü. Alınan numunenin başlangıcından itibaren 25 mm aralıklarla kesilen parçaların tek tek çapları ölçülerek, ortalamaları alındı. Çap mikrometresi veya kumpas ile yapılan bu ölçümlerde ayrıca et kalınlığı da 0,01 mm duyarlılıkla ölçüldü ve Türk Standartlarının TS 201 ve 274'de öngördüğü değerlerle karşılaştırıldı.

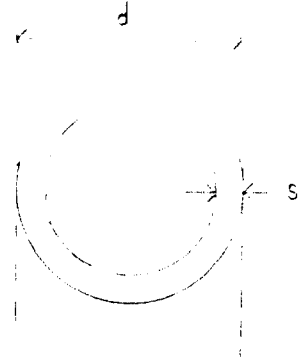
6.3.3. Ağırlık Kontrolü

Belli uzunlukta alınan boru örnekleri hassas terazide tartıldı ve standart 201-274'ün değerleri ile karşılaştırıldı. Ağırlıkların standartta istenen değerlerde olmaması durumunda, sorunun kaynağı araştırıldı.

6.3.4. Zamana Bağlı İç Basınç Deneyi

Türk Standartları Enstitüsü'nün 201 ve 274 sayılı standartlarına göre yapılan bu deney, sert PVC içme suyu basınçlı boruları için en önemli kalite kontrol deneyidir. Deney için Petvinil S 27/R/63'den üretilen sert PVC içme suyu basınçlı borusundan $250(\text{mm})+3d+x(\text{mm})$ uzunluğunda parça kesildi. Burada d; boru dış çapı (mm), x;borunun iki ucunu kapamaya yarayan tapa boyu (110 mm)' dur. Alınan bu $250+3d+x(\text{mm})$ uzunluğundaki boru örneklerinin bir ucuna körtapa, diğer ucuna basınçlı su girişi bağlantısı olan tapa takıldı. Tapa takılmış bu borulara boru et kalınlığına ve çapına bağlı olarak 20 ± 1 °C sıcaklıktaki basınçlı su basıldı ve aynı sıcaklıktaki su banyosunda 1 saat bekletildi. daha sonra su basıncı 10-15 saniye süreyle, aşağıdaki formül ile hesaplanan 25 atmosferlik deney basıncına (P) yükseltildi. Bu deney, 20 °C'de 25 atm.deney basıncında 60 dakikalık sürede 6 atm'lik basınca dayanabilen 420 kgf/cm^2 deney gerilimine sahip sert PVC içme suyu basınçlı borusuna uygulandı.

$$P = \frac{2 \cdot s \cdot Q}{d - s}$$



Burada , P : Deney basıncı, kgf/cm²

d : Boru dış çapı, mm

s : Boru et kalınlığı, mm

Q : Sert PVC 100 için 20°C'deki deney gerilimi, 420 kgf/cm²

Standart TS 201 ve 274'e göre sert PVC içme suyu basınçlı borusunun bu testten geçebilmesi için, deney sırasında test örneğinde çatlama, şişme ve parçacıklara ayrılarak patlama olmamalıdır. Boru örneklerine yapılan testlerin sonuçları Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Karışım Kodları	Dış Çap (mm)	Et Kalınlığı (mm)	Patlama Basıncı (atm)
Standarda göre	110+0,3	3,2+0,5	25
F :1/ D:1	110+0,1	3,2	25
F :2/ D:2	109,8	3	18
F :3/ D:1	109,6	2,2	15

Deneyde kullanılan örnek borular, Çizelge 6.3'deki formül denemelerinden elde edilmiştir ve F : Formül, D : Deney'i ifade eder.

Çizelge 6.5 : Bazı sert PVC içme suyu basınçlı boru örneklerine ait zamana bağlı iç basıncı deney sonuçları.

6.3.5. Vurma-Eğme (Kırılgenlik) Deneyi

Bu test için boru ölçüleri Çizelge 6.6.'da verilen örnek parçalar kullanıldı. Bu test için alınacak örnek parçanın ölçüsü, örneğin et kalınlığına ve çapına göre belirlenir. Örneğin test

edilecek borunun dış çapı 25 mm'ye eşit ve büyük ve et kalınlığı 10 mm'den büyük ise boru örneğinin boyu 120 mm, genişliği 15 mm olmalıdır. Bu örneğe uygulanacak sarkaç vurma enerjisi 1,5 kgf/m² ve örneğin konacağı iki ayak arası uzaklık 70 mm olmalıdır.

Bu çalışma için Çizelge 6.6.'daki 2.tip örnek parçaları ölçüsünde 10 adet örnek alındı. Örneklerin dış yüzeylerine 40 mm'lik dayanak aralığında 1,5 kgf/m² lik sarkaç enerjisi ile vuruşlar yapıldı. Test sonunda örneklerde kırılma olup olmadığına bakılarak borunun sağlamlığı yüzde olarak belirlendi. Standart 201 ve 274'e göre örneklerinin % 90'ının bu testte kırılmaması, borunun sağlam olduğunu gösterir. Eğer % 90'dan daha düşük bir sağlamlık kaydedilirse, aynı boruya ait örnekler tekrar testten geçirildi. Eğer bu iki testin sağlamlık olarak sonucu % 90'ın altına düşerse, test yapılan boru sağlam değildir ve standart dışıdır. Deney sonucunda alınan örneklerin gösterdiği sağlamlık Çizelge 6.7.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre F:1/D:1 dışındaki boru örnekleri standart 201-274'e uygun değildir.

Örnek Tipleri	Boru		Deney Parçası		Deney Düzeni	
	Dış Çapı (mm)	Et Kalınlığı (mm)	Boy (mm)	Genişliği (mm)	Sarkaç Enerjisi (max.kgf/m ²)	Dayanak arası (mm)
1	<25	<3	100	100	1,5	70
2	≥25	≤10	50±1	6±0,2	1,5	40
3	≥25	>10	120±2	15±0,5	1,5	70

Çizelge 6.6 : Vurma-eğme deneyi için deney örneği ve cihaz ölçüleri (Türk Standartları 201-274).

Karışım Kodları	Örnek Sayısı (Adet)	Kırılan Örnek (Adet)	Sağlam Örnek (Adet)	Sağlamlık
Standarda göre	10	-	10	% 100
F : 1 / D : 1	10	-	10	% 100
F : 2 / D : 1	10	8	2	% 80
F : 3 / D : 1	10	10	-	% 0

Bu deneyde kullanılan örnekler, elge 6.3'deki formüllerden üretilen borulardan alındı.

Çizelge 6.7 : Vurma-eğme deney sonuçları.

6.3.6. Su Emme Deneyi

Bu deney için örnek olarak, tüm yüzey alanları toplamı 50-60 cm olan üç boru parçası kesildi. Kesilen bu deney örneklerinin yüzey alanlarının doğru olarak belirlenebilmesi için, kesilen yüzeylerdeki kumpas ile ölçülerek yüzey alanları hesaplandı. Bu örnekler daha sonra 1 mg duyarlılıkta tartıldı ve kaynayan damıtık su içinde 24 saat süreyle bırakıldı. Bu sürenin sonunda örnekler soğutulularak tekrar tartıldı ve su emme miktarları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Su Emme Miktarı} \left(\begin{array}{c} M \\ \text{su emme miktarı} \end{array} \right) = \frac{\text{Son ağırlık-İlk Ağırlık}}{\text{Toplam Alan}}$$

Örneklere ait su emme deney sonuçları Çizelge 6.8.'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre tüm örnekler TSE'nin TS 201 ve 274 no'lu standartlarına uygun bulundu.

Karışım Kodları	Boru Çapı (mm)	Et Kalınlığı (mm)	Yüzey Alanı (cm ²)	İlk Ağırlık (mg)	Son Ağırlık (mg)	Su Em. Mik. (mg/cm ²)
Standarda göre	110±0,3	3,2±0,5	50-60	200	240	4
F : 1 / D : 1	110,1	3,2	59 759	176	177	0,0167
F : 2 / D : 1	109,8	3	59 345	150	190	0,514
F : 3 / D : 1	109,6	2,2	55 420	145	200	0,992

Bu deneyde alınan örnekler Çizelge 6.3'deki formülasyonlardan elde edilen borulardan alındı.

Çizelge 6.8 : Su emme deneyi sonuçları.

6.3.7. Isı ile Boruların Bozunma Testi

TS 201 ve 274'e göre yapılan bu deneyde örnek olarak, uzunluğu dış çapının iki katı olan boru parçaları alındı ve uzamasına ve genişlemesine engel olunmayacak şekilde hava dolaşımını bir etüve yatay olarak konuldular. Sıcaklığı 150±3°C'de tutulan etüvde bu örnekler 30 dakika bekletildikten sonra, dışarı alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Örneklerin boy ve kesitlerindeki ölçü değişimleri yüzde olarak hesaplandı ve örneklerde çatlama, pullanma ve kabarma oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Bu deneye ait örneklerin sonuçları Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Karışım Kodları	Et Kalınlığı (mm)	Dış Çap (mm)	Ovalite (mm)	İlk boy (mm)	Son boy (mm)	Uzunluk Değişimi (%)	İlk Çevre (mm)	Son Çevre (mm)	Çevre Değiş. (%)
Standarda göre	3,2±0,5	110±0,5	+0,7	220±1	210	5	348	339	2,5
F : 1 / D : 1	3,2	110,1	+0,5	219	214	2,3	347	345	0,5
F : 2 / D : 1	3	109,8	+9	220	208	5,4	348	337	3,1
F : 3 / D : 1	2,2	109,6	-9	219	205	6,4	346	335	3,2

Bu deneyde kullanılan örnekler Çizelge 6.3'deki formüllerden üretilen borulardan alındı.

Çizelge 6.9 : Isı ile boruların bozunma testi sonuçları.

6.4. Deneysel Kısım ve Sonuçları

Yapılan bu testlerin sonuçları, standart 201 ve 274'de öngörülen değerlere uygun ise, üretilen borular kalitelidir ve standarda uygundur. Kalite kontrol testlerinin % 100'ünden olumlu çıkan örneklerin standarda uygun oldukları kabul edildiğinden örneklerin, testlerin bazılarında olumlu bazılarında olumsuz çıktığı durumlarda, bu örneklerle ait borular TS 201 ve 274'e göre standart dışıdır.

GAPSAN A.Ş. Kalite Kontrol Laboratuvarında yapılan sert PVC içme suyu basınçlı borularının kalite kontrolleri, Çizelge 6.3'deki deneme formülasyonları ile ilgili su sonuçları vermiştir.

Formülasyon-1'de sadece dolgu maddesi olarak işlev gören kalsiyum karbonat miktarında değişiklik yapılmıştı. Bu denemede CaCO_3 oranı % 10 du. Birinci deneme sonucunda elde edilen boru, başta iç basınca dayanıklılık deneyi olmak üzere Türk Standardı 201 ve 274'ün öngördüğü tüm kalite kontrol testlerinden olumlu çıktı. Üretilen borunun dış yüzeyi parlak, pürüzsüz, işlenmesi kolay ve dayanıklı olduğu görüldü. İkinci denemeden elde edilen boruda ise bu testlerin bazıları olumsuzdu. Çünkü bu denemede kalsiyum karbonat oranı % 30 idi. Ekstruderde karışımın yürümesi çok zor oldu. Çünkü bu orandaki bir dolgu maddesinin, diğer bileşenlerle uyumluluk göstermesi çok zor olduğundan kaliteli bir boru elde edilemedi. Elde edilen borunun dış

yüzeyi parlak, pürüzsüz olmasına karşın; borunun silindir şeklinin verildiği vakum-kalibrasyon kısmının ayarı, vakum tutmaması ve sık sık kalsitten dolayı su deliklerinin ve kanallarının tıkanması istenilen şekilde boru üretimini engelledi. Polimer molekülleri arasında çok fazla sayıda dolgu maddesi taneciğinin girmesi ve tam plastikleşmenin sağlanamaması sonucu, vakumu tutturmakta zorlanıldı. Normal üzerinde bir vakumla ve kısa bir süre için, ancak deneme üretimi yapılabilirdi. Ayrıca bu deneme, en önemli test olan iç basınca dayanıklılık testinden geçemedi ve ısı ile bozunma testinde de deforme oldu. Kırılgan ve çok sert olduğu için, tüm kalite kontrol testlerinden olumsuz çıktı. Ekstruder sıcaklıkları arttırılarak plastikleştirme arttırılmaya ve daha iyi boru elde edilmeye çalışıldıysa da, bir süre sonra boru yüzeyinde fazla ısıdan dolayı yanmalar gözlenerek bu uygulamadan vazgeçildi.

Formülasyon-2 denemelerinde ısı stabilizatörü oranında değişiklikler yapıldı ve 1. denemede kaliteli üretim sağlanamadı. Yüksek oranda (% 57) klor içeren sert PVC'nin bu klordan dolayı yanmasının az olması beklendiği halde, ısı stabilizatörünün az miktarda olması nedeniyle karışım, ekstruder 200-225 °C arası sıcaklıktaki polimerleşme-çıkış bölümünde yandı ve üretilen tüm boruların iç-dış yüzeyleri yanmadan dolayı sarımsı-kahverengimsi bir renk aldı. Çok kırılgan ve şekillendirilmesi zor olan bu örnekler TS 201-274'e göre kalite kontrol testleri uygulandığında, su emme deneyi dışındaki tüm testlerden olumsuz çıktı.

Formülasyon-3 ve 4'te sadece iç-dış kaydırıcı miktarlarında değişiklikler yapıldı. İç-dış kaydırıcı oranları düşük olan birinci denemeler sonucunda üretilen boruların iç-dış yüzeylerinin yer yer yanık olduğu gözlemlendi. Çünkü kaydırıcılar, karışım eriğinin ekstruderden rahatça geçerek tam plastikleşmesini sağlarlar ve bunların az olması, karışımın ekstruderde yanmadan geçmesini güçleştirir. Ayrıca üretilen bu boruların şekillendirilmeleri güçtür. Karışımın yanmasını engellemek için ekstruderin sıcaklığı düşürüldü veya karışımın ekstruderden çabuk çıkması sağlandı. Bu durumda da, plastikleşme tam olarak sağlanamadığından çıkan boru yanık, kırılgan ve basınca dayanıksız oldu.

Formülasyon-5'de PVC polimerinin oranının değiştirildiği deneydir. İkinci denemede PVC oranı ilk denemeye göre % 25 düşürüldü ve hazırlanan karışım ekstrudere verildi. Karışım ekstruderde hiç yürümedi çünkü, PVC oranı 75 kısma düşünce diğer bileşenler Çizelge 6.2'de verilen karışım oranlarından fazla katılmış oldular. Bu karışımın ekstruder içerisinde kaydırıcıların oranının yüksek olması nedeniyle, sıvımsı hal almasına neden oldu. Böyle bir formülasyondan sert PVC içme suyu basınçlı boru üretilmesi mümkün olmadı.

Sonuç olarak; bu çalışmada temel amaç, sert PVC içme suyu basınçlı boru üretimi teknolojisi ve formülasyon denemeleriydi. Bu amaçla ilk önce plastiğin ne olduğu ve özellikleri hakkında bilgi verilerek, katkı ve dolgu maddelerinin ne oldukları ve nasıl

uygulandıkları açıklandı. Poli(vinil klorür)'ün tanımı, özellikleri, uygulama alanları ve katkı-dolgu maddeleri ile özel bir uygulaması olan sert PVC içme suyu hakkındaki araştırma ve deneysel özellikler açıklandı. Bu konuda yapılan işletme ve laboratuvar çalışmalarına yer verilerek, deney sonuçları açıklandı ve yorumları yapıldı. Sonuçta, sert PVC'nin hammaddeden mamule kadar geçirdiği tüm evreler detaylıca ele alınmış oldu.

Kaynaklar

1. Akbaba, A, Plastik İşletmecisinin El Kitabı,1973, p.5,21,36,68,72,89,111.
2. Akdeniz Kimya San. ve Tic. A.Ş., Katkı Maddeleri Broşür ve Yayınları, İzmir 1990.
3. Akkurt, S., Plastik Malzeme Bilgisi, İstanbul 1991, p.7, 9, 15, 20, 29, 42, 71.
4. Arlman, E.J, J. Polymer Sci. 12, 1954, p. 543
5. Baysal, B., Polimer Kimyası, ODTÜ Ankara, 1981, p.9, 17, 321, 332, 341
6. Benton, J.L., Brighton, C.A., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Cilt 14, New York, 1971, p. 320, 339
7. Billmeyer, J.R., Textbook of Polymer Science, interscience Publishers, New York, 1962
8. Brighton, C.A., Encyclopeda of Polymer Science and Tehnology, Mark, H.F. and Gaylor, N.G. (eds.), Cilt 14, interscience Publishers, New York, 1971, p.305, 307, 314, 318, 394, 434, 452
9. Colborne, R.S., Elastomers and Plastomers Their Chemistry, Physics and Technology (R. Hauwink, ed.), Cilt 1, Elsevier, New York, 1950, p;.471
10. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Ger.Pat. 278249
11. Crosato, A.-Arnaldi; Gasparini,P.; Talamini, G., Makromol Chem, 117, 1968, p.140

12. Darby, J.R.; Sears, J.K., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Mark, H.F., and Gaylord, N.G., (eds.), 1971, Cilt 10, p.229
13. Doolittle, A.K., Mechanism of Plasticization; Bruins, P.F., ed., Cilt 1, Reinhold Publishing Co. New York, 1965, Ünite 1
14. Dunlop, R.D.; Reese, F.E., ind. Eng. Chem 40(4), 1948, p.654
15. Farglas/Farstab A.Ş., Katkı Maddeleri Yayınları, İstanbul-1990
16. Gapsan A.Ş. Sert PVC Boru Teknolojisi Tanıtım Broşürü, 1991
17. Ghera, P., Modern Plastics 36(2), 1958, p.135
18. Hyatt, S.W.; Hyatt, I.S., US Patent 105338, 1870
19. ISO DR 1624, International Standards Organization
20. Kaya, F., Plastik Katkı Maddeleri, 1983, p.6, 7, 33, 46, 115, 132, 135, 138, 148, 169, 175, 214, 265
21. Kinsinger, J.B., Encyclopedio of Polymer Science and Technology, Mark, H.F., and Gaylor, N.G. (eds), Cilt 14, 1871, p.717
22. Kimens-Kimya Endüstrisi San. ve Tic. A.Ş. Tanıtım ve Katkı Maddeleri Broşürü, 1991
23. Mark, G.C.; Brighon, C.A.; Benton, J.L., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Mark, H.F., and Gaylor, N.G. (eds.), Cilt 14, p. 358, 372, 386
24. Marvel, C.S.; Sample, J.H; Roy, M.F., J. American Chem.

Soc. 51, 1939, p.3241

25. Morikawa, T., Chem. High Polymers 25, 1968, p.505
26. Newmann, M.W., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, supplement, c.1989, p.822
27. Odian, G., Principles of Polymerization, John Wiley and Sons, New York, 1981, p.25, 113
28. Penn, N.S., PVC Techonolgy, Mac Laren and Sons, Ltd., London, 1962
29. Petkim, Petrokimya Holding A.Ş., Petvinil Yayınları, 1990
30. Regnault, V., Ann. Chim. Phys. 58(1835), p.307
31. Reinhart, F.W., Encyclopedio of Polymer Science and Technology H.F. Mark ve N.G. Gaylor (eds) Cilt 10, p.227
32. Rudin, A., The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic Press, Orlando, Florida, 1982, p.21, 23, 93, 123, 156, 358, 376, 379, 394, 417, 445
33. Smallwood, P.V., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, eds. Mark, H.F.; Wileys, J.,C. 1989, p.822
34. Stephenson, R.C., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, supplement, c. 1989, p.867
35. Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, TS 201, 274, 275, 443, 2415, 3424, 5833, 6752, 6753
36. Utsuo, A.; Stein, R.S., Polymer Letters 3, 1965, p.49