

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ
DOZDAKİ Co-60 KAYNAKLI RADYASYONUN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Uğur KONUK

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ
DOZDAKİ Co-60 KAYNAKLI RADYASYONUN ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Uğur KONUK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

Tezin Savunulduğu Tarih:

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mesut YAVUZ

Jüri Üyeleri :

:

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR LİSTESİ	x
TEŞEKKÜR.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması	1
1.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	3
1.3 Moleküler Yapı	5
1. 4 Asimetrik Karbon Atomu Konfigürasyonu	6
2. TERMOPLASTİKLER	8
2.1 Termoplastikler	8
2.2. Termosetler	8
2. 3. Polipropilen (PP)	9
2.3.1.Pektim petrokimya fabrikasında üretilen polipropilen	10
2.4. Polietilen	11
2.4.1 Yüksek Yoğunluk Polietilen (YYPE)	12
2.4.2. Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LAYPE)	12
2.4.3. Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE)	12
2.4.4. Pektim petrokimya fabrikalarında üretilen AYPE –T	13
2.5. Poliolenlerde Serbest Radikaller	14
3.RADYASYON.....	17
3.1.Radyasyon Çeşitleri	17
3.1.1.İyonlaştırıcı Radyasyon.....	17
3.1.1.1.Alfa Partikülleri	18

3.1.1.2.Beta Partikülleri.....	18
3.1.1.3.Gama Işınları	19
3.1.1.4.Nötronlar	19
3.1.1.5.X Işınları	20
3.1.2.İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon:	20
3.2.Radyasyonla İlgili Kullanılan Çeşitli Birimler:	20
4. KOBALT-60 (CO-60) VE RADYASYON KAYNAKLARI	22
4.1. Kobalt-60 (Co-60) Kaynağı İle Gama Işınlaması Uygulamaları.....	24
4.1.1.Gıda Işınlama Teknolojisi.....	25
4.1.2.Sterilizasyon.....	26
4.1.3.İlaç ve Kozmetik Sanayi Dalında	26
4.1.4.Gıda ve Ambalaj Sanayi Dalında	26
4.1.5. Diğer Sanayi Dallarında	26
4.2. Gama Işınlama Tesisleri ve Işınlama İşlemi	27
5. POLİETİLENDE ÇAPRAZ BAĞLANMA	29
5.1. Radyasyon Etkisiyle Çapraz Bağlanma	29
5.2. Organosilanlar Etkisiyle Çapraz Bağlanma	32
5.3. Peroksit Etkisiyle Çapraz Bağlanma.....	34
6. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER	38
6.1. Kullanılan Kimyasallar.....	38
6.1.1. Alçak Yoğunluk Polietilen AYPE F2-21T	38
6.1.2. Alçak Yoğunluk Polietilen AYPE F5-21T	38
6.1.3. Alçak Yoğunluk Polietilen AYPE I22-19T	38
6.2. Cihazlar	37
6.2.1.Erime Akış Hızı Cihazı.....	38
6.2.2. Gerilme Dayanımı Cihazı.....	38
6.2.3. Sıcak ve Soğuk Pres.....	39
6.2.4. Kalıplama Aparatı	39
6.2.5.Sertlik Cihazı	39

6.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	39
6.2.7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)	39
6.2.8. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)	39
6. 3. Deneysel Yöntemler	40
6.3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Radyasyon Uygulanması	40
6.3.2.Erime Akış Hızı (EAH)	41
6.3.3.Gerilme Dayanımı	41
6.3.4. Termal Analiz	41
7. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI	42
7.1. Numunelerin Mekanik Analizleri	42
7.2. Termal Analizler	46
7.2.1. Polietilen numunelerin DSC Analizleri	46
7.3.Termogravimetrik (TG) Analizler	50
7.4. SEM Analizleri	54
7.5. Sonuçların Yorumlanması	59
8.KAYNAKLAR	61

SEMBOL LİSTESİ

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

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1: Kopolimer Yapıları	2
Şekil 1.2: Polimerlerin Molekül Yapıları.....	3
Şekil 1. 3: Polimerin molekül ağırlığı dağılımı	5
Şekil 1.4: İzotaktik sindiyotaktik ve ataktik yapıların gösterimi.....	7
Şekil 2.1: Etilenin polimerizasyonu.....	11
Şekil 2.2. Farklı polietilen türlerine ait molekül yapıları	11
Şekil 2.3 Poliolefin zincirlerinde makroradikal oluşumu	14
Şekil 2.4: Poliolefin zincirlerindeki çift bağlar	15
Şekil 2.5: Polipropilenin degradasyon mekanizması.....	15
Şekil 2.6 Polietilen zincirinde çapraz bağlanma	16
Şekil 2.7 Terminal vinil gruplarının çapraz bağlanması	16
Şekil 3.1: Radyasyon Çeşitleri	17
Şekil 4.1: Gama Radyasyonla Işınlama Tesisi.....	28
Şekil 5.1: Oksijenli ortamda makro radikal reaksiyonları	31
Şekil 5.2: Polietilene silan aşılınması	33
Şekil 5.3: Silan bazlı çapraz bağlanma	34
Şekil 5.4: Peroksitlerin Dekompozisyonu	36
Şekil 7.1. Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime akış hızındaki değişim (190 °C, 2160g).....	44
Şekil 7.2. Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu sertlik miktarındaki değişim.....	44
Şekil 7.3. Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu akmada gerilme dayanımındaki değişim.....	45
Şekil 7.4. Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada gerilme dayanımındaki değişim.....	45
Şekil 7.5. Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada uzama miktarındaki değişim.....	46
Şekil 7.6: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin erime sıcaklıklarındaki değişim.....	48
Şekil 7.7: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin erime entalpilerindeki değişim	49
Şekil 7.8: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin kristallenme sıcaklıklarındaki değişim	49
Şekil 7.9 Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin kristallenme entalpilerindeki değişim	50

Şekil 7.10: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin kristallenme oranlarındaki değişim	50
Şekil 7.11 AYPE-F2-21T numunelerinin çeşitli dozlardaki gama ışınlaması sonucu oluşan TG eğrileri.....	51
Şekil 7.12 AYPE-F5-21T numunelerinin çeşitli dozlardaki gama ışınlaması sonucu oluşan TG eğrileri.....	52
Şekil 7.13 AYPE-I22-19T numunelerinin çeşitli dozlardaki gama ışınlaması sonucu oluşan TG eğrileri.....	52
Şekil 7.14 AYPE F2-21T 0 kGy' deki SEM görüntüsü	54
Şekil 7.15 AYPE F2-21T 50 kGy' deki SEM görüntüsü	55
Şekil 7.16 AYPE F2-21T 100 kGy' deki SEM görüntüsü	55
Şekil 7.17 AYPE F5-21T 0 kGy' deki SEM görüntüsü	56
Şekil 7.18 AYPE F5-21T 50 kGy' deki SEM görüntüsü	56
Şekil 7.19 AYPE F5-21T 100 kGy' deki SEM görüntüsü	57
Şekil 7.20 AYPE I22-19T 0 kGy' deki SEM görüntüsü.....	57
Şekil 7.21 AYPE I22-19T 50 kGy' deki SEM görüntüsü.....	58
Şekil 7.22 AYPE I22-19T 100 kGy' deki SEM görüntüsü.....	58

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Radyasyon Birimleri	21
Çizelge 4.1 Kobalt elementinin özellikleri	22
Çizelge 4.2 Radyasyon Kaynakları	24
Çizelge 6.1 Hazırlanan numunelerin adı, kodu ve miktarı	40
Çizelge 6.2 Numunenin kodları ve uygulanan Radyasyon miktarı	40
Çizelge 7.1 F2-21T numunesinin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim	42
Çizelge 7.2 F5-21T numunesinin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim	42
Çizelge 7.3 I22-19T numunesinin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim	43
Çizelge 7.4. Radyasyon miktarına bağlı olarak F2-21T numunesinin termal özelliklerindeki değişim	47
Çizelge 7.5. Radyasyon miktarına bağlı olarak F5-21T numunesinin termal özelliklerindeki değişim	47
Çizelge 7.6. Radyasyon miktarına bağlı olarak I22-19T numunesinin termal özelliklerindeki değişim	47
Çizelge 7.7 Numunelerin sıcaklığına karşı kütle kayıpları	53

KISALTMALAR LİSTESİ

AYPE	: Alçak Yoğunluk Polietilen
ASTM	: American Society for Testing and Materials
DAP	: Dialkil peroksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
LAYPE	: Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen
MONOSİL	: Tek aşamalı yöntemle silan bazlı çapraz bağlama
MWD	: Molekül ağırlığı dağılımı
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
SEM	: Tarayıcı elektron mikroskobu
SIOPLAS	: İki aşamalı yöntemle silan bazlı çapraz bağlama
TGA	: Termogravimetrik Analiz
VTMS	: Vinil trimetoksi silan
YYPE	: Yüksek Yoğunluk Polietilen

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana destek veren ve her türlü yardımı benden esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mesut YAVUZ ' a, tez çalışmalarım boyunca bana yardım eden ve yol gösteren Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN ' e, yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana bir çok kez yardımı dokunan Celal Bayar Üniversitesi araştırma görevlisi Ali Avcı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Gülçin Karaca'ya, Aslı Özlü'ye ve bütün dostlarıma teşekkür ederim.

Son olarak bana her zaman inanan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Uğur KONUK

DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ÇEŞİTLİ DOZDAKİ Co-60 KAYNAKLI RADYASYONUN ETKİLERİ

ÖZET

Polimer ürünler, sanayide tek başlarına üretime katılabildikleri halde çoğu zaman çeşitli katkı ilaveleriyle güçlendirilerek kullanılırlar. Bu katkıların birçoğu polimerin yapısına katılmadan işlev görürken bir kısmı ise polimerin yapısal, dolayısıyla fiziksel özelliklerinde değişikliğe yol açarak fayda sağlar.

Literatürde radyasyonun polietilen molekülünde çapraz bağlanmaya yol açtığı bilinmektedir. Bu çalışmada Polietilen numuneleri üzerine ⁶⁰Co kaynağından 10, 30, 50,70 ve 100 kGy dozlarında radyasyon uygulanmıştır. Mevcut çalışmada, termal özellikler (DSC) ve mekanik özellikler (Akmada Gerilme Dayanımı, Kopmada Gerilme Dayanımı, Kopmada Uzama) üzerine ışınlamanın etkisinin araştırılması amaçlandı ve hesaplamalar detaylı olarak incelendi.

Erime akış Hızı Sonuçları incelendiğinde; Polietilen numunelerde artan radyasyon dozuna bağlı olarak erime akış hızları çok ciddi bir düşüş göstermiştir.

Mekanik analizleri incelendiğinde polietilen numunelerin akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı değerlerinde 70 kGy'e kadar sürekli bir artış gözlenmiştir. 70-100 kGy arası radyasyon dozları uygulandığında ise bu değerlerde azalma eğilimi söz konusudur. Numunelerin kopmada uzama değerlerinde ise belirgin bir azalış söz konusudur. Uygulanan radyasyonun miktarındaki artış ile mekanik özelliklerindeki artış polimerin yapısında crosslink' e (çapraz bağlanmaya), yani kırılganlığa neden olduğunu göstermiştir.

Her bir numune için uygulanan Co-60 radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin DSC analizleri incelendiğinde erime ve kristallenme sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Diğer bir yandan Co-60 kaynağında radyasyona bırakılan PE numunelerin erime entalpisi, kristallenme entalpisi ve kristallenme oranı değerlerinde artan radyasyon dozuna bağlı olarak 70 kGy'e kadar önce bir artış; 70-100 kGy arası radyasyon dozlarında ise erime entalpisi, kristallenme entalpisi ve kristallenme oranı değerlerinde artan radyasyon dozuna bağlı olarak bir azalış gözlemlenmiştir.

Tg sonuçlarına baktığımızda F2-21T ile F5-21T AYPE numunelerinde maruz kalınan radyasyon dozu arttıkça kütle kaybı sıcaklıklarında artış görülmekle beraber 122-19T numunesinde maruz kalınan radyasyon dozu ile kütle kaybı sıcaklığında pek bir artış meydana gelmemiştir. SEM görüntülerinde ise uygulanan radyasyon dozu ile neredeyse bütün numunelerde yüzeyde pürüzlenmenin arttığı görülmektedir.

Anahtar sözcükler: Çapraz bağlanma, erime akış hızı, alçak yoğunluk polietilen, mekanik testler, termal analiz

THE EFFECT OF VARIOUS DOSES Co-60 RADIATION SOURCE ON THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

ABSTRACT

Though they can be used in the industry by their own, polymers are generally used by adding various additives to strengthen their various properties. Many of these additives will serve without joining the structure of the polymer but some additives contribute by changing the structure, thus the physical properties of the polymer.

According to literature, radiation are known to cause cross-linking between polyethylene molecules. In this study 10,30,50,70,100 kGy doses radiation is implemented to samples of polyethylene from the source ^{60}Co . In the present study, thermal properties (DSC) and mechanical properties (tensile strength at yield, tensile strength at break, elongation at break) to investigate the effect of irradiation on, and the calculations were analyzed in detail.

Melt flow rate results analyzed, samples of polyethylene melt flow have shown a serious decline due to the increased radiation dose rates.

Mechanical analysis analyzed, polyethylene samples' tensile strength at yield and tensile strength at break was observed a steady increase in values until 70 kGy. When applied radiation doses from 70 to 100 kGy, there is a roll-off rate in these values. There is a distinct decrease in elongation at break values of the samples. This situation has shown us that increase in the amount of radiation applied with increase in the mechanical properties caused cross-linking namely friableness the polymer structure.

For each sample was applied to the amount of Co-60 radiation DSC analysis of the samples analyzed, the melting and crystallization temperatures observed to be close proximity.

On the other hand released to Co-60 radiation source, Depending on the increasing radiation dose levels the samples of PE melting enthalpy, crystallization enthalpy and crystallization rate values first increased up to 70 kGy; as to radiation doses from 70 to 100 kGy in the melting enthalpy, crystallization enthalpy and the crystallization rate values have observed a decrease depend on the increased radiation dose values.

Looking at the results of Tg, F2-21T and F5-21T AYPE samples imposed upon increasing radiation dose increased mass loss temperature is seen that the sample of I22-19T imposed upon radiation dose mass loss temperature rise hardly occurred. The SEM images showed that with the radiation dose applied almost all the samples increased surface roughness.

Key words: Cross-linking, melt flow rate, low density polyethylene, mechanical tests, thermal analysis

1. GİRİŞ

Polimerler küçük monomerlerin bir araya gelmesi ile oluşan makromoleküllerdir. Günümüzde en çok kabul edilen polimer tanımını Carothers yapmıştır. Bu tanıma göre; bağımsız olarak var olamayan radikalleri R ile gösterirsek bir polimer -R-R-R-R-R- şeklinde gösterilen bir makro yapıdır [1].

Yün, ipek, pamuk gibi doğal polimerler insan yaşamında yüzyıllardan beri kullanılmaktayken, 1839 yılında Goodyear'ın vulkanizasyon işlemini bulmasıyla polimer endüstrisi başlamış ve sentetik polimerler hayatımıza dahil olmuştur. Bu tarihten itibaren plastik üretimi her yıl adeta katlanarak 1950 yılında 1.7 milyon tona, 2010 yılında ise 265 milyon tona ulaşmıştır. Polimerlerin üretiminde kullanılan organik monomer ürünlerinin çoğu petrokimya sanayisinin ana hammaddelelerinden olan nafta ya da doğal gazdan üretilmektedir [2].

Polimer malzemelerin üretim aşamalarındaki esneklik, ihtiyaca göre çok farklı yapılarda polimerlerin üretilmesine imkan sağlamaktadır. Dolayısıyla bir polimer yapısına göre sert veya yumuşak, rijit veya esnek, doğa şartlarına dayanıklı ya da biyobozunur olabilmektedir.

Polimer endüstrisinin gelişmesi ve bu sayede plastik malzeme üretiminin artması polimerlerin bir çok hammaddeyle (metal, cam, ahşap, vb) rekabet eder hale gelmesine sebep olmuştur. Polimerlerin pazarda rekabetçi olmasını sağlayan bazı avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Düşük ağırlıkları dolayısıyla araçlarda ve nakliye esnasında yakıt tasarrufu
- Kimyasal dayanım
- İşleme kolaylığı
- Korozyona dayanıklılık
- Elektrik yalıtımı, vb.

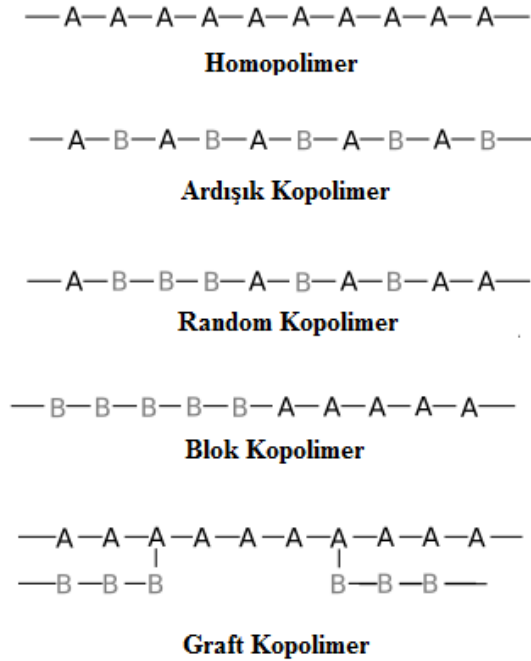
Yukarıda bir kısmı sayılan avantajları sayesinde polimerler günümüzde hayatın ayrılmaz bir parçası haline gelmişlerdir.

1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri sınıflandırmada kullanılan birçok faktör vardır. Molekül yapıları, molekül konfigürasyonu, ısı ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışlar ya da fiziksel durumları bu

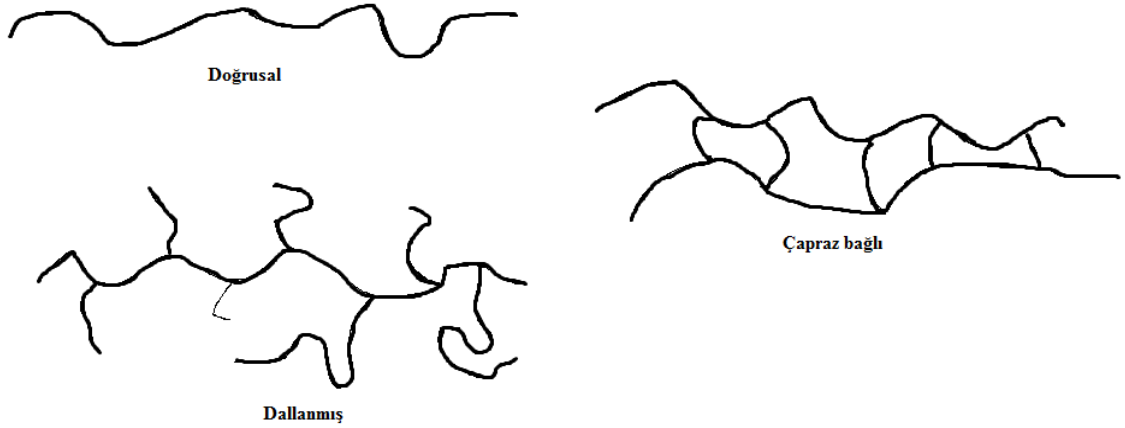
faktörlere örnek olarak verilebilir.

Molekül yapılarına göre sınıflandırmada polimer zincirini oluşturan monomerler göz önüne alınmaktadır. Eğer bir polimer zinciri tek bir monomer türü tarafından oluşturulmuşsa buna homopolimer adı verilmektedir. Zinciri oluşturan farklı monomerler varsa o zaman bu yapı kopolimer olarak adlandırılmaktadır. Kopolimerler zincir yapısındaki monomerlerin kümelenmesine göre ardışık, blok, random ya da graft kopolimer olarak adlandırılırlar. Bu yapıların gösterimi Şekil 1.1'de verilmektedir.



Şekil 1.1: Kopolimer Yapıları

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



Şekil 1.2: Polimerlerin Molekül Yapıları

Diğer bir sınıflandırmaya göre polimerler termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üçe ayrılır. Termoplastikler, ısıyla birden fazla kez şekillendirilebilen yapılardır. Zincirleri arasında çapraz bağlar görülmez. Termoset malzemeler yapılarındaki yoğun çapraz bağlardan dolayı serttirler. Bir kez şekil verildikten sonra yeniden eritilmeleri mümkün değildir, yüksek sıcaklıklarda erimeden bozunmaya uğrarlar. Elastomerler ise yüksek elastikiyet sahibi olan malzemelerdir. Çekme kuvvetine maruz kaldıklarında yüksek oranda uzarlar, çekme kuvveti kalktığına ise hemen ilk boyutlarına dönebilirler. Yapılarında az oranda çapraz bağ bulunabilir [3].

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

1.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Bir polimer farklı moleküler büyüklükte, dolayısıyla farklı molekül ağırlığındaki bir çok molekülün karışımından oluşur. Bu nedenle polimerler için basit bileşiklerde kullanıldığı gibi net bir molekül ağırlığından bahsetmek mümkün değildir. Onun yerine polimerler için "ortalama molekül ağırlığı" kavramı kullanılmaktadır.

Ortalama molekül ağırlığı kavramı polimerler için sıklıkla kullanılsa da tek başına yeterli bir anlamı yoktur. Çünkü molekül ağırlığı ortalamasına ulaşmak için kullanılan fiziksel ve

kimyasal yöntemlerin türüne göre çok farklı değerler elde etmek mümkündür. Buna bağlı olarak da farklı molekül ağırlığı ortalamaları ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında en çok kullanılanlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), kütlece ortalama molekül ağırlığı (M_w), viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır (M_z).

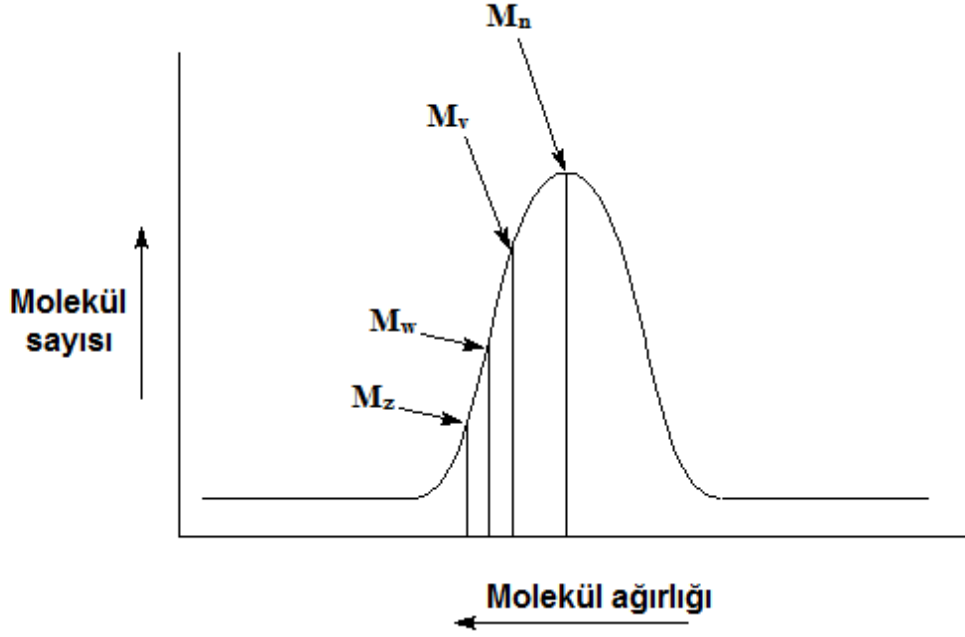
Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), molekül boyutunun önemli olmadığı, molekül sayısına göre hesaplama yapılan molekül ağırlığı türüdür. M_n değeri, polimerlerdeki son grup analizlerine (hidroksil, karboksil sayısı) ya da sayısal (koligatif) özelliklere (ozmotik basınç, buhar basıncı, donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesi) dayalı yöntemler sonucu bulunur. Bütün bu yöntemlerin ortak özelliği ölçüm yaparken molekülün büyüklüğünü değil sayısını göz önüne almalarıdır.

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

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

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

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



Şekil 1. 3: Polimerin molekül ağırlığı dağılımı

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

Polimerdeki molekül ağırlık dağılımı daraldıkça molekül ağırlığı türleri arasındaki mesafe de daralmakta ve ortalama ağırlık değerleri birbirlerine yaklaşmaktadır. Bu duruma bağlı olarak ortaya çıkan polidispersite kavramı da polimerin molekül ağırlık dağılımının dar ya da geniş olmasının bir ölçüsüdür. Polidispersite değeri M_w 'nin M_n 'e bölünmesi ile bulunur. Buna göre değer 1'e yaklaştıkça molekül ağırlık dağılımı daralır, 1'den uzaklaştıkça molekül ağırlık dağılımı genişler [1,4].

1.3 Moleküler Yapı

Polimerik bir zincirdeki yapı birimleri, iskelet zinciri boyunca doğrusal modelden sapmalar gösterir. Polimerizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen ikincil reaksiyonlar, yan zincirlerin veya dallanmaların oluşmasına yol açarlar. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak az sayıda fakat uzun dallanmalar olabileceği gibi, çok sayıda ve kısa dallanmalar da olabilir. Normal bir dallanma uzun ve kısa yan zincirlerin bulunduğu karışık dallanma halidir. Değişik dallanmış zincirler içeren polimerlerin erimiş haldeki viskoziteleri ve işlenme özellikleri oldukça

farklıdır.

Polimerik zincirlerin şekline (konformasyon) göre polimerler ya amorf (şekilsiz) veya kristalin halde bulunurlar. Bütün polimerler yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda ve çözeltide amorf haldedir. Düşük sıcaklıklarda ve solvent bulunmadığı koşullarda sadece amorf polimerik zincirler rastgele konformasyonlarını korurlar. Fakat moleküler hareketlerin yavaşlaması, zincirlerdeki parçaların yer değiştirmelerini büyük ölçüde engelleyeceğinden polimer katı hal davranışları gösterir.

Amorf polimer sıvı haldeyken yük uygulanarak kısmi bir düzenlenme sağlanabilir. Ancak yük kaldırıldığında polimer tekrar eski rastgele konformasyonuna döner. Polimer yük altındayken, moleküler hareketin önemsiz olduğu bir sıcaklığa kadar soğutularak kısmi amorf düzenlenmenin bozulmaması sağlanabilir. Bu tip moleküler düzenlemeler polimerlerin özelliklerini etkiler.

Pek çok polimer kısmen kristalin yapıdadır. Kristalin polimerlerin X-ışını difraksiyon çalışmaları, düzgün üç boyutlu bölgelerle bir arada bulunan keskin şekiller yanında, sıvılara benzeyen ve moleküler düzensizlikleri belirten çok girici şekillerin de olduğunu göstermiştir. Bu iki tip şeklin oluşumu, pek çok kristalin polimerde hem düzenli ve hem de düzensiz (amorf) bölgelerin bir arada varlığını gösterir.

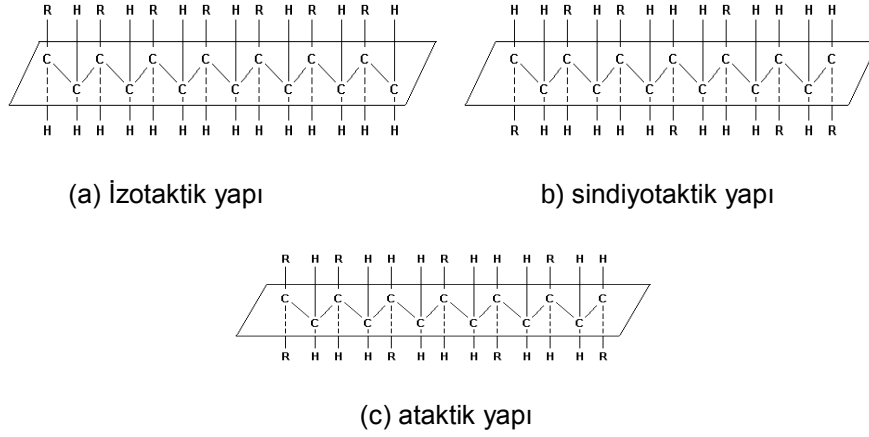
Moleküler yapının düzenliliği ve kristalinite arasında yakın bir ilişki vardır. Tipik kristalin polimerlerde moleküller, kimyasal ve geometrik olarak düzenli bir yapıdadır. Kristallenme zaman bağımlı bir işlemdir; işlem koşulları kristalizasyonun hızını ve oluşan morfolojiyi (mikroyapı; kristalin bölgelerin ve polimerik zincirlerin yerleşimleri) etkiler. Hızlı soğutma, çok sayıda küçük kristallerin oluştuğu ince bir yapının, yavaş soğutma ise büyük kristallerin bulunduğu kaba bir morfolojik yapının meydana gelmesine neden olur [1-5].

1. 4 Asimetrik Karbon Atomu Konfigürasyonu

Monosüstitüe olefin polimerlerinin, zincir boyunca bir dizi asimetrik karbon atomu içermesi, bu polimerlerin stereoregüler düzende sentezlerine olanak vermiştir. Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak, üretilen polimerin moleküler yapısı üç farklı stereokimyasal konfigürasyon gösterir. Bunlar izotaktik, sindiotaktik ve ataktik konfigürasyonlardır (Şekil 1.4). Polimer zinciri gerdirilmiş düzlem zigzag konformasyonda bulunduğu tüm R grupları ana zincir düzleminin üstünde (veya altında) ise bu konfigürasyona izotaktik, R grupları sırayla düzlemin bir üstünde, bir altında yer aldığı sindiyotaktik, bir düzen içinde değil de gelişigüzel (rastgele, random) bağlanırlarsa ataktik

polimerler elde edilir.

Polipropilen ve diğer poli (a-olefinler), polistiren, poli (metil metakrilat) ve poli (vinil izobütil eter) izotaktik konfigürasyonda, Poli(metil metakrilat) ve polibütadien sindiyotaktik konfigürasyonda üretilen tipik polimerlerdir; sindiyotaktik yapı, -40°C 'nin altında homojenleşen $\text{VCl}_4 + \text{DEAC}$ katalizör sistemiyle elde edilir. Aşağıda bu yapılar şematik olarak gösterilmiştir (R, CH_3 gurubunu tanımlar).



Şekil 1.4: İzotaktik sindiyotaktik ve ataktik yapıların gösterimi

2. TERMOPLASTİKLER

Plastikler, organik yapay maddelerdir; teknolojik ve fiziksel davranışları, üretildikleri polimerler tarafından belirlenir. Plastiklerde kullanılan polimerler, ya doğal organik ürünlerin (selüloz, protein, yağ asitleri, gibi) kimyasal modifikasyonu veya petrokimya endüstrisinde üretilen monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler.

ASTM D 883 Standardında 'plastik, ana maddesi, bir veya daha çok sayıda yüksek molekül ağırlıklı polimerik madde olan bir malzemedir; akışkan haldeyken şekillendirilir, son hali ise katıdır' şeklinde tanımlanır. Plastikler, aynı zamanda, mekanik özelliklerini yükseltecek, ve işlenmelerini kolaylaştıracak katkı maddeleri de içerir. ASTM D-883 Standardı plastikleri iki grupta toplar: teknolojik ve kimyasal davranışına göre, mekanik özelliklerine göre.

Teknolojik ve kimyasal davranışına göre de plastikler iki gruba ayrılır:

(a) termoplastikler, (b) termosetler.

2.1 Termoplastikler

Yüksek sıcaklıklarda akış yeteneklerini uzun zaman koruyabilirler. İşlem yapılacak plastik, örneğin kalıplama için, akışkan hale gelinceye kadar ısıtılır, akışkan kütle yüksek basınçla soğuk kalıbın içine basılır. İşlem sonunda kalıp soğutulur, eriyik halindeki plastik katılaştıktan sonra kalıp açılır ve kalıplanmış ürün çıkarılır.

Termoplastikler ısı ve basınç altında plastik özelliklerini korurlar; bu nedenle de işlenmiş ürünlerin yeniden işlenmesine, ve tamamen fiziksel ve tersinir olan bu dönüşümlerle defalarca değişik ürünler elde edilmesine olanak verirler. Çok yaygın kullanım alanları olan polimerlerin hemen hepsi ve diğer polimerlerin de çoğu termoplastiktir.; polipropilen, polietilen, polivinil klorür, polistiren, polikarbonatlar, polietilen tereftalat, asetal polimerleri, polibütlen, poliüretan, akrilatlar, naylonlar, gibi.

2.2. Termosetler

Termoset malzemeler, akışkanlaşma sıcaklığı dolayında çapraz bağlanma reaksiyonlarına uğrar, dolayısıyla akışkanlık azalır ve malzemeye şekil vermek için gerekli zaman bulunamaz. Bu nedenle ısıtma, plastiğin akışkan hale yaklaştığı, fakat kütleme sıcaklığına ulaşmadığı bir dereceye kadar yapılır. Bu durumda akışkan maddenin viskozitesi, termoplastiklerin, örneğin, kalıplanmasında elde edilen viskoziteye göre oldukça yüksektir. İşlemden, genel olarak, kalıplar önceden ısıtılır; bu ısı ve termosetin basılırken sürtünmeyle

oluşan ısıнын toplamı, k rlemeyi başlatmak için gerekli sıcaklığı sağlar. İşlenen parça kararlı şekle geldiğinde kalıptan çıkartılır; bu anda k rleme reaksiyonu hala tamamlanmamıştır. Malzeme, k rlemenin sona ermesi için, bir dakika kadar, sıcaklığını koruyacak şekilde korunur ve sonra soğutulur. Bu örnekten de görüldüğü gibi, işlenme yönteminin seçiminde plastiğin yumuşama sıcaklığı, kararlılığı ve tabii son ürünün şekli ve büyüklüğü dikkat edilmesi gereken önemli hususlardır.

Termosetler bir defa işlem gördükten sonra yeniden şekillendirilmek için ısıtıldıklarında yumuşamaz ve ergimezler. Isının yükseltilmesine devam edilmesi halinde, önce ilk katı hallerini korurlar, ısıtmanın daha da yükselmesiyle, polimer zincirlerindeki bağlar koparak malzeme bozunur. Anlaşıldığı gibi, termoset bir malzeme, ısı ve basınç altında bir defa şekillendirildikten sonra plastik özelliğini kaybeder; burada olay tersinmezdir. Fenolikler (fenol formaldehit, üre formaldehit), doymamış poliestерler, furanlar, alkidler, silikonlar aminolar ve termoset poliidler tipik termosetler olarak sayılabilirler.

Mekanik  zelliklerine göre plastikler üç grupta toplanabilir: rijid plastikler, elastiklik modülü 700 MPa'dan yüksek olanlar; yarı rijid plastikler, elastiklik modülü 70-700 MPa arasında olanlar; rijid olmayan plastikler, elastiklik modülü 70 MPa'la kadar olanlar. Bazı yarı rijid ve rijid olmayan plastikler, genellikle elastomer olarak adlandırılırlar. Elastomer malzemeler, üzerlerine uygulanan kuvvet kalktığında oda sıcaklığında derhal orijinal boyutlarına dönebilen makromoleküler yapıda maddelerdir [1-6].

2. 3. Polipropilen (PP)

Polipropilen, propilen monomerinin, kontrol edilen ısı ve basınç altında koordinasyon katalizörleriyle polimerleştirilmesiyle elde edilir. Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak, üretilen polimerin moleküler yapısı üç farklı stereokimyasal konfigürasyon gösterir. Bunlar izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik yapılardır. Üretimde sindiyotaktik ve ataktik yapılar, uygun katalizör sistemlerinin seçimiyle, en az düzeye indirilerek izotaktik yapılı polipropilen elde edilir. Polipropilen slurry, k lte (bulk) ve gaz fazı polimerizasyonlarıyla üretilir. İzotaktik polipropilenin kristallenebilir özellikte olması ticari yönden tercih edilmesini sağlar. İzotaktik polipropilen doğrusal, (lineer), yüksek kristalinite derecesine sahip, yoğunluğu 0,90 g/cm³, erime noktası ~167  C, camsı geçiş sıcaklığı -20  C olan bir polimerdir.

Çalışmalarda kullanılan polipropilen, slurry polimerizasyonu yöntemiyle üretilir. Slurry polimerizasyonu, ana ürün izotaktik polipropilenle yan ürün olarak meydana gelen ataktik

ürünlerin ayrılmasına olanak verdiğiinden tercih edilir [1-7].

2.3.1.Pektim petrokimya fabrikasında üretilen polipropilen

Kapasite: 144.000 Ton/Yıl

► Lisansör Firma: Mitsubishi Petrochemical Co. JAPONYA

► Mühendislik ve Tedarik Müteahhidi: Chiyoda Eng. Ltd. & Mitsubishi Co. JAPONYA

► Montaj Firması: AEA - TÜRKİYE

► İşletmeye Alınış Tarihi: 04.08.1985

► Tevsii Tarihi: 1993, 2005

► Üretim Teknolojisi: Polipropilen, propilenin Ziegler-Natta katalizörü ile polimerizasyonu sonucu elde edilir. Üretim sonucu isotaktik polipropilen ve ataktik polipropilen oluşur. İso-taktik polimer, propilen moleküllerinin polimer zinciri boyunca aynı yönde dizilmesi ile elde edilen kısmen kristal yapıda bir polimerdir. Bu polimer tozuna çeşitli stabilizörler ilave edildikten sonra pellet haline getirilir ve piyasaya verilir. Ataktik polimer ise propilen moleküllerinin belirli bir sıra izlemeden geliş güzel dizilmesiyle oluşur. Plaka halinde kesilerek piyasaya verilir.

► Ana Girdiler: Propilen (Polimer Safılıkta)

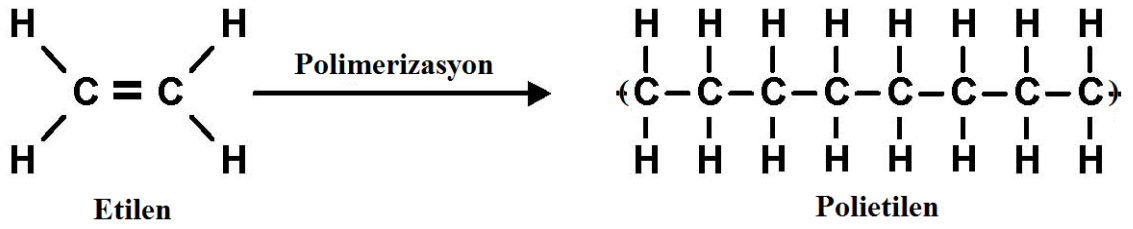
► Ürünler: PP Elyafılık (EH-251, EH-241, EH-112, EH-102)
Çuvalılık (MH-418, MH-220)

► Kullanım Alanları: Örgü, çuval, halı ipliği, halat, masa örtüleri, paspas, filtre bezleri, keçe, tekerlek lastiği, kord bezi, boru, kablo kılıfı, balık ağı, fırça yapımında kullanılır [10].

2.4. Polietilen

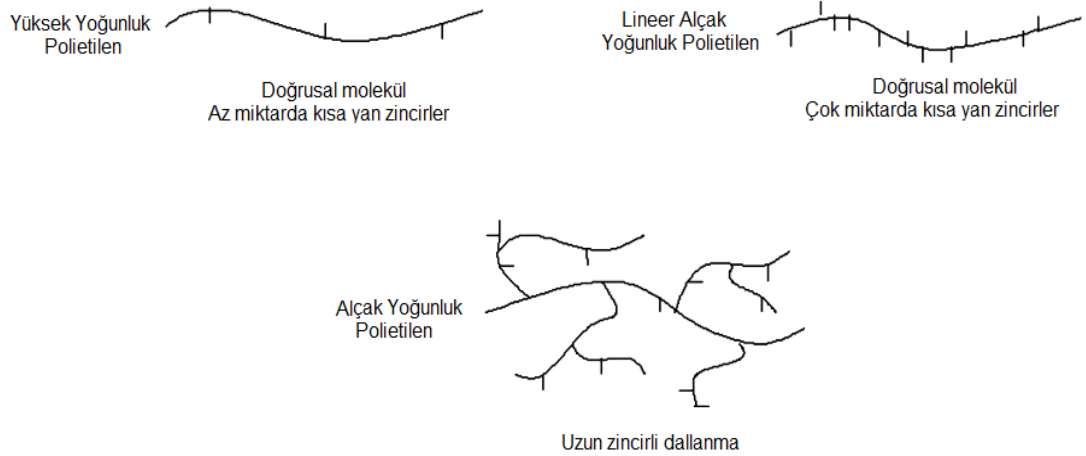
Etilenin polimerizasyonu sonucu oluşan bir polimer olan polietilen, plastik ürünleri arasında dünyada en yaygın kullanımı olan polimer türüdür. 2010 yılı itibariyle Avrupa'daki plastik talebinin % 29'unu polietilen sağlamıştır [2].

Etilenin polimerizasyonu Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Etilenin polimerizasyonu

Polietilen yöntemine göre çok farklı çeşitlerde üretilebilmektedir. Üretim miktarlarına göre en önemli polietilen türleri Yüksek Yoğunluk Polietilen, Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen ve Alçak Yoğunluk Polietilendir. Bu türlerin molekül yapıları Şekil 2.2 'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Farklı polietilen türlerine ait molekül yapıları

2.4.1 Yüksek Yoğunluk Polietilen (YYPE)

Etilenin Ziegler-Natta katalizörleri eşliğinde düşük basınçta polimerleştirilmesi sonucu yüksek yoğunluk polietilen elde edilir. Reaksiyonda katalizör olarak titanyum tetraklorür ve yardımcı katalizör olarak trietil alüminyum kullanılır. Reaksiyon 70–80°C sıcaklık ve 8 bar basınç altında gerçekleştirilir [8].

Yüksek yoğunluk polietilenin yoğunluğu 0.945 g/cm³'ün üzerindedir. Molekül yapısı alçak yoğunluk polietilenin aksine doğrusaldır. Dallanma fazla görülmez. Erime noktası 130°C civarındadır.

2.4.2 Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LAYPE)

Lineer alçak yoğunluklu polietilen, etilenin α -olefinlerle (1-büten, 1-hekzen, 1-okten gibi) Ziegler-Natta ya da metalosen katalizörleri eşliğinde düşük basınçta kopolimerizasyonu ile üretilir. Yapısı doğrusal olmasına rağmen içeriğinde bulunan çok sayıda kısa zincirli dallanmalar sebebiyle yoğunluğu düşüktür.

Lineer alçak yoğunluk polietilen, alçak yoğunluk polietilene nazaran daha güçlü fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen işlenmesi daha zor bir polietilen türüdür. Sanayide genellikle alçak yoğunluk polietilen ile karıştırılarak kullanılır. 120°C civarında erime noktasına sahip olan türün yoğunluğu 0.915 - 0.925 g/cm³ aralığındadır [9].

2.4.3. Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE)

Alçak yoğunluk polietilen, etilenin yüksek basınçta peroksit katalizörler yardımıyla polimerizasyonu sonucu oluşur. Otoklav ve tübüler proses olmak üzere iki çeşit üretim yöntemi vardır.

Otoklav proste 15 - 30 bar civarında reaktöre gelen etilen gazının basıncı kompresörler yardımıyla 1000 barın üzerine çıkarılır. Bu basınçta 170 - 310°C sıcaklık aralığında peroksit katalizörler ile tepkimeye girerek polietilene dönüşür. Reaksiyon verimi % 20 civarındadır.

Tübüler proste ise polimerizasyon yaklaşık 2 km uzunluğundaki bir boru hattında gerçekleştirilir. Etilen yaklaşık 17-22 bar aralığında üretim sürecine girer. Birincil kompresörde etilenin basıncı 3 kademe sonunda yaklaşık 250 - 280 bara çıkarıldıktan sonra ikincil kompresöre gelir. İkincil kompresörde iki kademe de reaksiyon basıncı yaklaşık 2500 bara,

sıcaklık ise 170°C'ye yükseltilir ve etilen reaktöre gönderilir. Reaktörde peroksit katalistler yardımıyla reaksiyona giren etilen polietilene dönüşür.

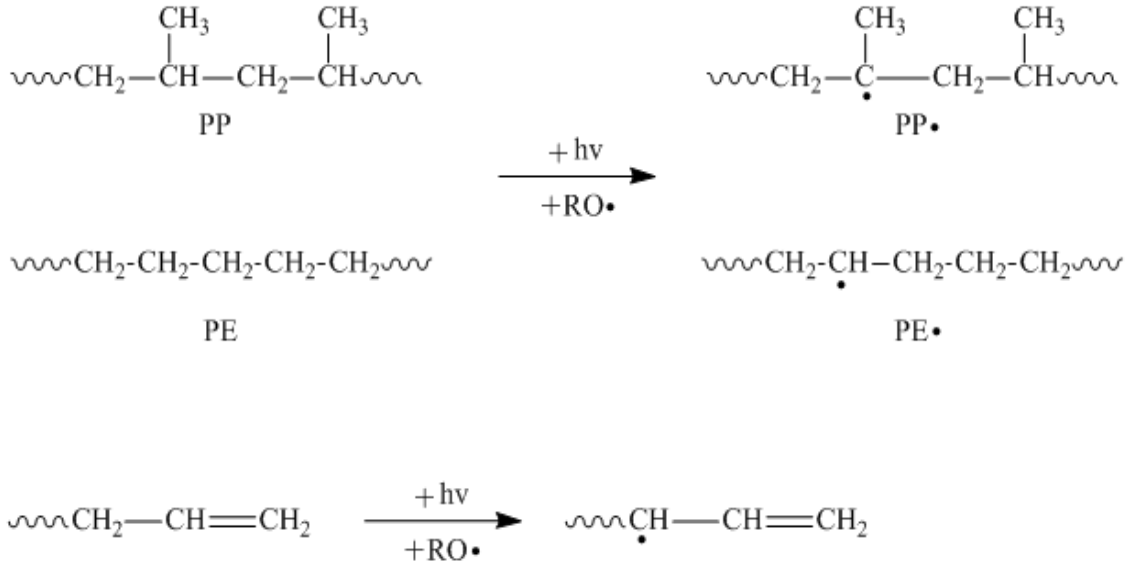
Alçak yoğunluk polietilen 0.915 - 0.930 g/cm³ yoğunluğa sahip esnek bir polietilen türdür. Molekül yapısı dallanmış şekilde olduğundan kristallenme oranı nispeten düşüktür. Erime noktası 110°C civarındadır [1-7].

2.4.4. Pektim petrokimaya fabrikalarında üretilen AYPE –T

Kapasite :	120.000 Ton/Yıl
► Lisansör Firma :	Sabtec-HOLLANDA
► Mühendislik ve Tedarik Müteahhidi :	Technip-FRANSA
► Montaj Firması :	Tokar A.Ş.-TÜRKİYE
► İşletmeye Alınış Tarihi :	24.05.2005
► Üretim Teknolojisi :	Fabrikada lisansör Sabtec'in geliştirdiği kendi kendini temizleyen borulu (tubuler) reaktör teknolojisi kullanılmaktadır. Üretim sürekli proses esasına dayalı olup yüksek basınçta (2550 kg/cm ²) ve 170 - 295 °C sıcaklıkta organik peroksitler ile etilenin yaklaşık %35'i polietilene dönüşmektedir. Polietilene dönüşmeyen etilen sisteme geri kazanılmaktadır.
► Ana Girdiler :	Etilen
► Ürünler :	AYPE-T (G03-21T, G08-21T, F2-21T, H2-21T, F5-21T, I22-19T)
► Kullanım Alanları :	Ağır hizmet torbası,sera örtüsü,ambalaj filmi, kablo kılıflama,ev eşyası, oyuncak, boru, hortum, tüp,şişe,kumaş ve metal kaplamaları, rotasyonlar, kalıplama maddeleri vs.yapımında kullanılır [10].

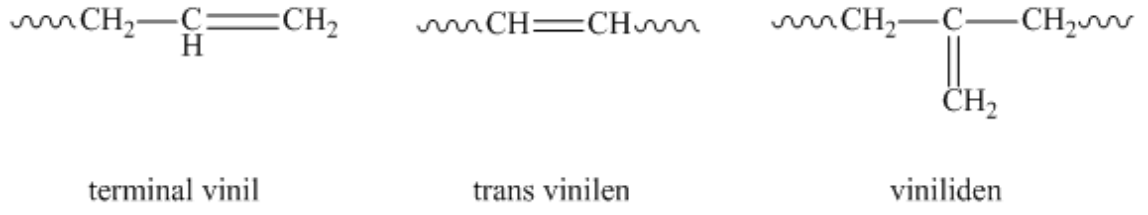
2.5. Poliolefinlerde Serbest Radikaller

Poliolefinlerde makro radikal oluşturmak için farklı yöntemler (radyasyon, peroksit, vb) vardır. Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın makro radikallerin oluşumu poliolefin yapısına bağlıdır. C-H bağı kırıldıktan sonra oluşacak olan makro radikalın kararlılığı ve reaktivitesi bu konudaki en belirleyici etkindir. Radikal kararlılığından dolayı tersiyer bir alkandan (R_3C-H) hidrojen koparmak sekonder bir alkandan (R_2C-H) ve sekonder bir alkandan hidrojen koparmak da primer bir alkandan (RCH_2-H) daha kolaydır. Dolayısıyla primer alkanın bu yapılar arasında reaktifliği en düşük yapı olduğu söylenebilir. Bu açıdan bakıldığında peroksit radikalleri doymuş poliolefinlerde tersiyer hidrojen atomlarını tercih edecektir. Ancak lineer polietilen gibi yapılardaki sekonder hidrojen atomlarının bolluğu ve agresif reaksiyon şartları sekonder hidrojen atomlarının da koparılmasına yol açmaktadır. Poliolefinlerde makro radikallerin oluşumu Şekil 2.3 'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Poliolefin zincirlerinde makroradikal oluşumu

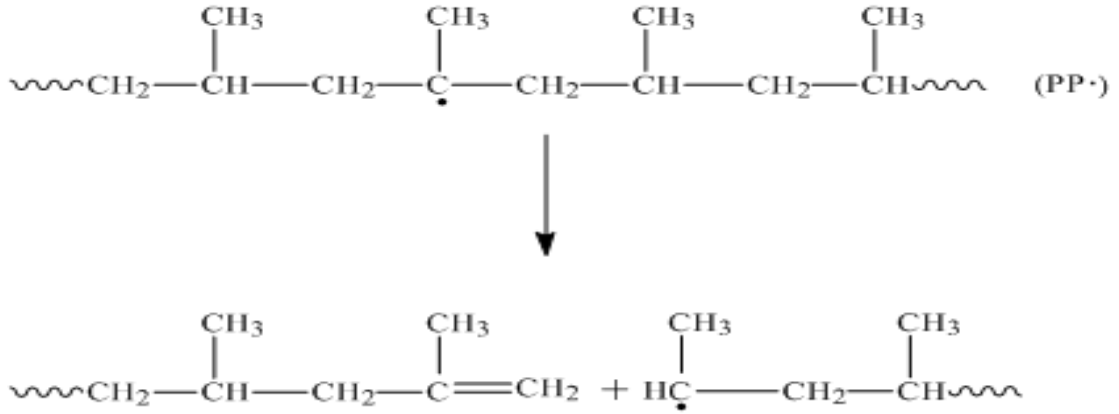
Poliolefin zincirlerindeki C=C bağları hidrojen koparılması için diğer tercih edilir bölgelerdendir. Terminal vinil grupları baskın olsa da lineer polietilen zincirleri (YYPE, LLDPE) çift bağların her üç türünü de içerebilir (Şekil 2.4). Ancak alçak yoğunluk polietilende sadece terminal vinil grupları bulunur. Hem lineer hem dallanmış yapıdaki polietilende peroksitle çapraz bağlanma esnasında terminal vinil gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olur ve çapraz bağlanmanın etkinliği büyük oranda bu vinil gruplarına bağlıdır [11-7, 12-13].



Şekil 2.4: Poliolefin zincirlerindeki çift bağlar

Oluştuktan sonra poliolefin makro radikalleri iki tip reaksiyona uğrarlar: Zincir bölünmesi (degradasyon) veya moleküler büyüme reaksiyonları (dallanma, çapraz bağlanma). Bu reaksiyonların olma ihtimali makroradikallerin doğasına dolayısıyla polimer iskeletinin yapısına bağlıdır.

Zincir bölünmesi bir makro radikalın yanındaki C-C bağının daha küçük iki parçaya bölünme eğilimi göstermesiyle olur. Bu durum polipropilende tipiktir çünkü polipropilen molekülünde oluşan tersiyer radikal polietilendeki sekonder radikalden daha az reaktiftir (Şekil 2.5). Dolayısıyla iki PP makro radikalının birbiriyle birleşme ihtimali düşüktür [12-14].



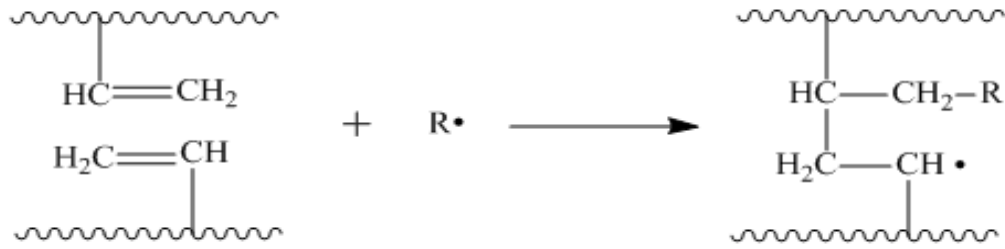
Şekil 2.5: Polipropilenin degradasyon mekanizması

Polietilende ise durum farklıdır. Daha reaktif olan makro radikaller birbirleriyle birleşme ve uzun zincirli dallı bir yapı oluşturma eğilimindedir. Eğer ki makro radikaller birleşme yoluyla yok olmaya devam ederlerse sonuçta çeşitli çapraz bağlanma seviyelerine sahip üç boyutlu bir ağ yapısı oluşabilir (Şekil 2.6). Polietilen makroradikalleri allilik hidrojenin kopmasıyla oluşmuşsa oluşan çapraz bağlı yapı da trans vinilen C=C bağı içerebilir.



Şekil 2.6: Polietilen zincirinde çapraz bağlanma

Polietilendeki doymamış yapıların, özellikle de vinil gruplarının varlığı, makroradikallerin çift bağlara da saldırma eğilimi olduğu için çapraz bağlanma verimliliğini artırır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Terminal vinil gruplarının çapraz bağlanması

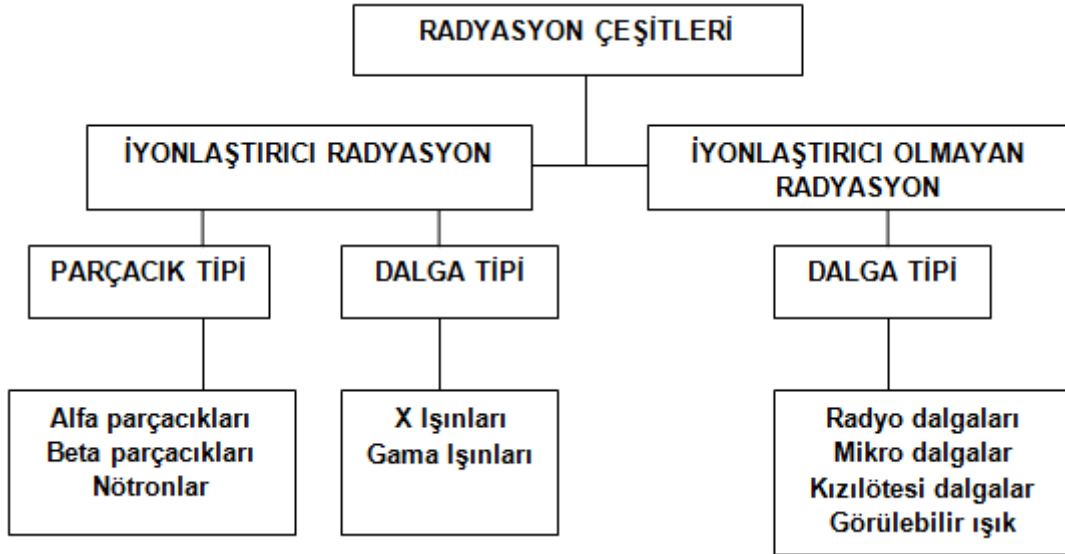
Polimer matrisi içinde oluşan poliolefin makroradikallerinin reaksiyon rotası (çapraz bağlanma, zincir bölünmesi ya da monomer aşılama) ortamda oksijenin olması durumunda değişir. Bu reaksiyonlar oksijenli ortamda özellikle yüzeylerde kısmen veya tamamen inhibe olur. Oksijen poliolefin radikalleriyle aşırı derecede hızlı reaksiyona girer ($P^{\bullet} + O_2 \rightarrow POO^{\bullet}$), sonuçta oluşan peroksi makroradikalleri ise kıyasen daha yavaş reaksiyona girerler. Dolayısıyla oksijen bulunan ortamdaki çapraz bağlanmanın verimi oksijensiz ortama göre daha düşüktür.

3.RADYASYON

Radyasyon, basit olarak hareket halinde bulunan bir enerji türüdür. Varoluşlarından bu yana insanlar hep radyasyonla iç içe yaşamak zorunda kalmışlardır. Dünyanın oluşumuyla doğada yer alan ve çok uzun yarı ömre sahip radyoaktif elementler yaşadığımız çevrede doğal radyasyonu oluşturmaktadırlar. Ayrıca, nükleer denemeler ve bazı teknolojik ürünlerin kullanımıyla doğal radyasyonun arttığı gözlenmiştir. Doğal radyasyonun bir kısmını da uzaydan gelen kozmik ışınlar oluşturmaktadır. Fosil yakıtlar, doğal ve uzun ömürlü radyoaktif element içermektedir. Endüstriyel gelişmeler ve tıbbi amaçlı kullanım sonucu bir çok yapay radyasyon kaynağı da doğadaki radyasyona eklenmiştir.

3.1.Radyasyon Çeşitleri

Radyasyon elektron, proton gibi parçacıkların oluşturduğu partiküllerin yayılmasıyla oluşan elektromagnetik ışımadır. İyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak iki gruba ayrılır [15].



Şekil 3.1: Radyasyon Çeşitleri

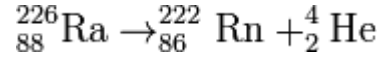
3.1.1.İyonlaştırıcı Radyasyon

Çarptığı maddede yüklü partiküller oluşturan radyasyona iyonlaştırıcı radyasyon denir. İyonizasyon, maddenin radyasyonla etkileşmesi sonucu ortaya çıkan bir olaydır. İyonizan radyasyon her türlü canlıya zarar verebilir ve önlem alınması gerekmektedir. Başlıca beş tip

iyonlaştırıcı radyasyon vardır. Bunlar alfa partikülleri, beta partikülleri, x ışınları, gama ısınları ve nötronlardır.

3.1.1.1. Alfa Partikülleri

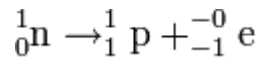
Bir atom çekirdeğinin parçalanmasından meydana çıkan helyum çekirdeklerine (2 proton, 2 nötron) alfa parçacıkları denir. Alfa ışınları bu parçacıkların yayılmasından oluşur. Bir radyum-226, 88 proton ve 138 nötrona sahiptir. Bu durumda nötron sayısı, proton sayısına göre daha fazla olduğu için, atomun çekirdek yapısı sağlam değildir. Bu yüzden radyum, çekirdeğinden bir helyum çekirdeği ayırarak parçalanır ve radyumdan, 86 proton ve 136 nötrona sahip olan yeni element radon oluşur. Radyum çekirdeğinden ayrılan 2 protonlu helyumdan alfa ışınları oluşur:



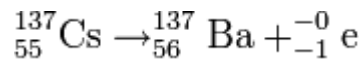
Madde içinden geçerken yolları üzerinde yoğun bir iyonizasyon oluşturur. Enerjilerini kısa sürede kaybederler. Bu yüzden dalga boyları kısadır. Kağıt gibi oldukça ince materyallerle engellenebilirler.

3.1.1.2. Beta Partikülleri

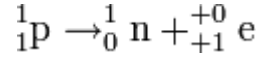
Beta ışınları da alfa ışınları gibi bir atom çekirdeğinin parçalanmasından oluşur. Bu parçalanmada çekirdekten 2 proton değil, bir elektron veya bir pozitron ayrılır. Bu elektron, çekirdeğin içindeki bir nötronun bir protona dönüşmesinden oluşur ve asla atomun kendi elektronu değildir. Çekirdeğin içindeki bir protonun bir nötrona dönüşmesinde bir pozitron oluşur. Bu çekirdekte oluşan elektronlara beta⁻ parçacıkları denir, pozitronlara ise beta⁺ parçacıkları. Bu parçacıklardan beta⁻ veya beta⁺ ışınları oluşur. Beta⁻ ışınları oluşması için çekirdeğin içinde bir nötron, bir proton ve bir elektrona dönüşür:



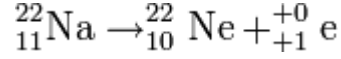
Bir 55 protonlu sezyum atomundan beta⁻ parçalanmasında 56 protonlu baryum oluşur:



Beta⁺ parçalanmasında çekirdekten bir elektron değil, bir pozitron ayrılır. Bu pozitron bir protonun bir nötrona dönüşmesinden oluşur:



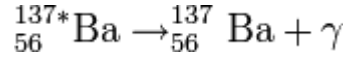
Bu durumda atomun proton sayısı bir eksilir. Örneğin 11 protonlu sodyum çekirdeğinden bir pozitron ayırarak 10 protonlu neona dönüşür:



Belli bir kütle ve yüke sahip olduklarından madde içinden geçerken belli bir iyonlaşmaya neden olurlar. Alfa parçacıklarına göre daha hafif ve daha gircidirler. Alüminyum levha gibi biraz daha kalın bir materyalle durdurulabilirler.

3.1.1.3. Gama Işınları

Gama ışınlarının dalga boyu ışığın dalga boyundan daha kısa olmasına rağmen ışık gibi fotonlardan oluşur ve ışık hızıyla yayılır. Atom çekirdeğinden bir alfa veya bir beta parçacığı ayrıldıktan sonra çekirdekte fazladan enerji oluşur. Gama ışınları, atomun fazladan sahip olduğu enerjiyi çekirdeğinden ayırmasından oluşur. Yüksek enerji seviyesine sahip olan atom çekirdeğinin yapısı kararsız olur. Kararlı bir yapıya sahip olmak için çekirdekten enerji ayrılır. Gama ışınları çekirdekten ayrılan elektromanyetik enerjidir. Enerji seviyesi yüksek olan baryum atomu kararsız yapıdadır ve bu enerjiyi gama ışınları şeklinde çekirdeğinden ayırır:



Gama parçacıklarının enerjisi kütlesiyle eşit değer de olduğu için Einstein'ın $E=mc^2$ formülüyle enerji miktarına göre gama parçacıklarının kütlesi hesaplanabilir:

$$E = m * c^2 \rightarrow m = E/c^2$$

Bu formül ile hesaplanmış olan gama parçacıklarının kütlesi bir elektron kütlesi ile aynıdır. Gama ışınları bilinen röntgen ışınları ile benzerdir. Tek farkı çekirdeğin enerjisinden oluşmasıdır.

3.1.1.4. Nötronlar

Yüksüz partiküllerdir. Herhangi bir madde içine kolaylıkla penetre olurlar. Kalın bir betonla durdurulabilirler.

3.1.1.5.X Işınları

Dalga şeklindedir. Atomun iç halkalarındaki elektronların kopması ve bunların yerine dış halkalardan elektronların geçmesi esnasında ortamda meydana gelen enerji fazla X ışını şeklinde yayılır.

3.1.2.İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon:

Infrared (IR) ve ultraviyole (UV) olmak üzere iki tipi vardır. Farklı mekanizmalarla etki gösterirler. IR oluşturduğu ısı ile tahribat gücüne sahiptir. UV ise karşılaştığı hücrelerde çeşitli reaksiyonları başlatarak ölüme neden olur [15].

3.2.Radyasyonla İlgili Kullanılan Çeşitli Birimler:

Curie: Radyoaktivite ölçümü için kullanılan aktivite birimidir.

Röntgen: X ve gama ışını tarafından havada oluşturulan iyon miktarıdır. R ile gösterilir.

Rad: Herhangi bir tip radyasyonun madde tarafından adsorbe edilen radyasyon doz birimidir.

Rem: Ölçülmüş radyasyon ışımasının biyolojik etki oluşturan doz eşdeğeridir.

Gray: Adsorbe edilen doz miktarı birimidir. Gy şeklinde gösterilir.

Sievert: Doz eşdeğeri miktar birimi olarak türetilmiştir. Sv olarak gösterilir

Becquerel: Bir saniyedeki bir ışımaya 1 Becquerel denir. Böylece 1 Bq=1parç/sn ifadesi yazılabilir [16].

Çizelge 3.1 Radyasyon Birimleri

Terim	Birimi		Dönüşüm
	Eski	Yeni	
Aktivite	Curie, Ci	Becquerel, Bq	1 Ci=3.7x10 ¹⁰ 1 Ci=37GBq
Işınlama Dozu	Röntgen, R	Coulomb/kilogram, C/kg	1 C/kg=3876 R 1 R=2.58x10 ⁻⁴
Soğurulmuş Doz	Radiation Absorbed Dose, rad	Gray, Gy	1 Gy= 100 rad 1 rad= 0.01 Gy
Doz Eşdeğeri	Röntgen Equivalent Man, rem	Sievert, Sv	1 Sv=100 rem

4. KOBALT-60 (CO-60) VE RADYASYON KAYNAKLARI

Atom numarası 27 olan kobalt, periyodik tablonun yedinci grubunda olup, tipik bir geçiş elementidir. Kobaltın elektronik konfigürasyonu [Ar].3d7.4s2dir [17].

Çizelge 4.1 Kobalt elementinin özellikleri

Atom Numarası	27
Simge	Co
Kütle Numarası	58,933
Kaynama Noktası(°C)	2900
Erime Noktası(°C)	1495
Yoğunluk(gr/cm ³)	8,9
Buharlaşma Isısı(kcal/g-atom)	93
Kaynaşma(Füzyon) Isısı(kcal/g-atom)	3,64
Elektriksel İletkenlik(1/ohm)	16
Özgöl Isı Kapasitesi(cal/gr)	0,099

Kobalt kimyasal bir element olup, atom ağırlığı 59'dur. İsveçli kimyacı George Brandt tarafından 1735 yılında keşfedilmiştir. Adını Alman mitolojisi ve Alman maden öykülerinde gümüş çalan gulyabani ya da çirkin yaratık manasına gelen Kobold'dan almıştır. Günümüzde kimyagerler olarak anılan Orta Çağda yaşayan Alşimistler kurşunu altına dönüştürmek için beyhude şekilde büyük uğraş verdiler. Kurşunu altına çevirmek için yoğun mücadele eden Alşimistler yada Simyacılar bugün yaşamış olsalardı kuşkusuz kobalt-60'ı dünyadaki tüm altınlara tercih ederlerdi. Çağımızda nükleer atıklar konusunda yoğun araştırmalar yapan nükleer fizikçiler eskinin simyacılara benzetilmektedir. Orta Çağda çok değerli altın ve gümüşün yerini şimdilerde fizikçiler için düşsel ürün radyoaktif atıklar almış durumdadır. Nükleer atıkların idaresi veya radyoaktif atık yönetimi perspektifleri kapsamında nükleer atıkların yok edilmesi, radyoaktif atıkların bertarafı, nükleer atıkların arıtılması, radyoaktif atıkların daimi depolanması ve nükleer atıkların geçici depolanması yanında nükleer atıkların tecrit edilmesi stratejileri konularına basitleştirilmiş aynı zamanda sadeleştirilmiş, maliyetleri düşük ileri nükleer atık teknolojileri getirilmeye çalışılmaktadır. Hızlandırıcılar, nükleer elektrik reaktörleri çalıştırılması temel prensibi dahilinde oluşan nötronlar ve yüksek nötron akıları, modern nükleer

transmutasyon yöntemleri kullanılmak sureti ile sadeleştirilmiş çağdaş nükleer atık yönetimleri ve radyoaktif atıkların tecridi teknolojileri araştırılmaktadır. İşte bu nükleer araştırmalar yapılmaya başlandığı ilk yıllara paralel şekilde transuranyum elementleri, bir başka deyimle uranyum ötesi radyoizotoplar yanında reaktörlerde kobalt-59 (Co-59) ışınlanması sayesinde tamamı ile yapay radyoizotop ve suni radyasyon kaynağı kobalt-60 (Co-60) bulunmuştur. Uzunca süre boya sanayinde kullanılan radyoaktif madde olmayan kobalt-59 (Co-59)'un nükleer santraller vasıtasıyla nötronlarla ışınlanması suretiyle eşsiz değere sahip kobalt-60 (Co-60) radyoizotopu'na dönüştürülmesi yaklaşık 50 yıl önce keşfedilmiştir. Kobalt-59 cevheri doğada nadir olarak bulunan elementler arasında sayılmaktadır. Yerkürede % 0.001 oranında bulunan kobalt-59 halihazırda büyük miktarlarda Zaire ve Zambiya (Zambia)'da üretilmektedir. Kanada, Rusya Federasyonu, Fas, Zimbabve (Zimbabwe), Yeni Kaledonya (New Caledonia) gibi az sayıda ülkede de önemli ölçüde kobalt-59 rezervleri keşfedilmiştir. Co-59 doğada radyoaktivitesiz, radyasyonsuz başka bir deyişle radyasyon yaymayan kararlı izotoplar konumunda bulunmaktadır. Yeryüzünde nikel maden yatakları içerisinde bulunan kobalt-59 cevheri üretimi yıllık 30000 ton düzeyinde gerçekleşmektedir. Geniş kobalt-59 rezervi bulunan ülkelerden biri olan Kanada'da Sudbury-Ontario ve Thompson-Manitoba eyaletlerinde nikel maden ocakları içinden Co-59 çıkarılmaktadır. Nükleer güç reaktörleri kanalıyla paslanmaz çelik çubuklar içerisinde nötronlarla ışınlanan Co-59 yaklaşık bir yılda nükleer transmutasyon, nükleer dönüşüm ve nükleer transformasyon sayesinde 1 nötron alarak Co-60 radyoizotopu haline dönüşmektedir. Dünyada Co-60 üretimi % 80 gibi çok yüksek oranda Kanada'nın elinde bulunmaktadır. Önceleri Kanada'da Ontario eyaletinde bulunan Pickering ve Bruce nükleer elektrik santralleri Co-60 üretimi yapmakta idi. Daha sonraları Kanada'ya ait New Brunswick ve Ontario eyaletlerinde bulunan Point Lepreau ve Darlington CANDU tipi nükleer güç santralleri Co-60 üretimi yapmaya başladılar. Örneğin, Kanada'da 685 MW kapasiteli elektrik üretimi yapan Québec eyaleti Trois-Rivières yakınlarında Hydro-Québec şirketi tarafından işletilen Gentilly 2 nükleer güç reaktörü ayrıca 1984'den beri Co-60 üretmektedir. Diğer taraftan, Arjantin, Güney Kore ve Romanya'da faaliyet gösteren CANDU tipi nükleer reaktörler ile de Co-59'un nötronlarla ışınlanması sonucu Co-60 üretimi hizmeti verilmektedir. Rusya Federasyonu'da Co-60 üretimi yapan ülkeler arasındadır. Kobalt-60; nükleer güç endüstrisi tarafından üretilen bir radyoaktif atık kesinlikle değildir. Aynı zamanda nükleer sanayi sektöründe nükleer fisyon ve nükleer reaksiyonlar içeriğinde katıyetle bir yan ürün olmayan Co-60, tamamıyla insan yapısı suni radyoizotoplar ve yapay radyoaktif kaynaklar kategorisinde ya da radyoaktif elementler arasında yer almaktadır. Kobalt-60 gama ışınlama kaynakları; kanser hastalıkları tedavisi, tek kullanımlık tıbbi malzemelerin sterilizasyonu, farmasötik ve kozmetik ürünler içindeki mikroorganizmaların öldürülmesi amaçları için tıp sektöründe yaygın biçimde kullanılmaktadır. Sanayide polietilen boruların radyasyonlarla ışınlanma sonucu kimyasal anlamda atomlar arasında moleküler düzeyde kuvvetli bağlar meydana getirmek suretiyle

çapraz bağlanma (crosslinking) oluşturulmaktadır. Yüksek doz hızları vasıtasıyla da daha yüksek oranlarda çapraz bağlanma gerçekleştirilmektedir. Böylece, polietilen boruların çekme ve kırılma kuvvetlerine karşı dayanıklılığının artırılması, patlama basıncı karşısında yüksek direnç, sıcak ile soğuğa karşı dayanma gücü ve sertlikte artma, aynı zamanda kimyasallara karşı daha iyi direnç gösterme temini sayesinde söz konusu boruların kalitesi son derece yükseltilmektedir. Ayrıca, endüstriyel ölçekte gama ışınlanması ile kanalizasyon, lağım çamuru ve atık sular içinde bulunan sağlığa zararlı mikroorganizmalar yok edilmektedir [18].

Çizelge 4.2 Radyasyon Kaynakları

Kaynak	Yarılanma Süresi(yıl)	Radyasyon	Gama Enerjisi - MeV	Gama Sabiti – mikroSvh/MBq
Ra-226	1620	alfa, beta, gama	0,2-2,4	0,213
Cs-137	30	beta, gama	0,662	0,081
Am-241	432	alfa, gama	0,059	0,003
Co-60	5,27	beta, gama	1,17-1,33	0,351
Ir-192	74	beta, gama	0,13-1,06	0,13
U, Th	Milyar yıl	alfa, beta, gama	0,1-2	-
Pu	24000	alfa, gama	0,05	-

4.1. Kobalt-60 (Co-60) Kaynağı ile Gama Işınlaması Uygulamaları

Endüstriyel ışınlama işlemi gama ısınları, hızlandırılmış elektron demetleri ve x-ısınları kullanılmak suretiyle sterilizasyon, gıda ışınlaması ve polimerlerinde yapı değişikliği gerçekleştirilen ileri teknoloji bir işlemdir. Işınlama teknolojisi sağlık, gıda ve plastik sanayinde 30-40 yıldan beri uygulanmakta olup, günümüzde 50 değişik ülkede 200 kadar gama ışınlama tesisi bulunmaktadır. Ayrıca polimerlerin modifikasyonunda basta çapraz bağlama işlemi olmak üzere fabrika üretim bantlarına bağlı olarak çalışan pek çok elektron hızlandırıcısı cihaz bulunmaktadır. Türkiye’ de birisi Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) bünyesinde Sarayköy-Ankara diğeri ise Gamma-Pak A.S. bünyesinde Çerkezköy-Tekirdağ’ da kurulmuş iki adet gama ışınlama tesisi bulunmaktadır. Her iki cihaz da kobalt 60 (Co-60) kaynaklı, sulu depolamalı ve otomatik kutu taşıyıcılı tiptedir. TAEK ışınlama tesisi 1 milyon Ci kapasiteli olup daha ziyade araştırma ve kısmen tıbbi sterilizasyon amacı ile kullanılmaktadır. Gamma-Pak ışınlama tesisi ise 3 milyon Ci kapasiteli olup sterilizasyon, gıda ışınlama ve polietilen borularında çapraz bağlama işlemleri için kullanılmaktadır [19].

4.1.1.Gıda Işınlama Teknolojisi

Gıda sektöründe hasatı yapılmış ürünlerin korunması ve gıda maddeleri üzerinde gıda kaynaklı hastalıkların kontrolü için etkin bir yöntem olan gama ışınlama teknikleri, hızla artan dünya nüfusunun sağlıklı beslenmesi için önemli katkılar yapmaktadır. Radyasyonla gıda ışınlaması teknikleri sayesinde gıda zehirlenmelerine neden olan hastalık yapıcı mikroorganizmaların zararsız hale getirilmesi, gıdalarda bozulmaya ve çürümeye neden olan mikroorganizmaların öldürülmesi, sebzelerde filizlenmenin önlenmesi, meyvelerde olgunlaşmanın geciktirilmesi, tahıl ürünleri, baklagiller ve baharatlar ile sebzelerde böceklenmenin önlenmesi sağlanmaktadır. Gama ışınlama işlemi esnasında gama ışınları aracılığıyla ışınlanan gıda ürünleri üzerinde gıdalara bulaşık bakteri, küf, maya gibi mikroorganizmalar yok edilmekte, parazit ve böcekler ile bunların yumurta ve larvaları zararsız hale getirilmek suretiyle gıdanın kalitesi korunmakta ve gıdaların raf ömrü uzatılmaktadır. Baharat ışınlama enfeksiyonların yok edilmesi, raf ömrünün iyileştirilmesi, gıda kaynaklı patojenlerin yok edilmesi gibi yararlı etkileri elde etmek amacıyla yapılan bir işlemdir. Gama ışınlaması baharatların kalitesinin uzun süre devam ettirebilmesi için şu an etkili bir uluslararası metot olarak kabul edilir [12]. Patates, soğan, kökler ve yumrular; Depolama sırasında filizlenme, çimlenme ve tomurcuklanmanın önlenmesi amacıyla 0,2 kGy'lık gama ışınlama dozları ile ışınlanmaktadır. Taze meyve ve sebzeler, hububat, öğütülmüş hububat ürünleri, kabuklu yemişler, yağlı tohumlar, baklagiller, kurutulmuş sebzeler, kurutulmuş meyveler, taze ve dondurulmuş çiğ balıklar, kabuklu deniz ürünleri, beyaz ve kırmızı et ürünleri, kuru sebzeler, baharatlar, kuru otlar, çeşniler ve bitkisel çaylar; Olgunlaşmayı geciktirme, böceklenmeyi önleme, raf ömürlerini uzatma, karantina kontrolü, mikroorganizmaları azaltma, bazı patojenik organizmaları yok etme, paraziter enfeksiyonları kontrol altına alma ve küf kontrolü amaçları için 1 ila 10 kGy arasında değişen radyasyon dozlarına maruz bırakılmaktadır. Radyasyonla ışınlama teknikleri, gıda ürünlerinde kaçınılmaz şekilde bulunan mikroplar bağlamında mikroorganizma güvenliği temini perspektifleri açısından stratejik boyutta çok önemli olan mikroplardan arıtma, mikropsuzlaştırma ve dezenfeksiyon yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization-FAO), Dünya Sağlık Teşkilatı (World Health Organization-WHO) ve Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (International Atomic Energy Agency-IAEA) ışınlanmış gıdaların güvenilirliği içeriğinde tüm kaynaklarını harekete geçirmiş durumdadır. Bu kapsamda 1963'de FAO ve WHO tarafından küresel gıda standartlarını ileri düzeye getirmek için kurulan Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu (Codex Alimentarius Commission-CAC), 1993 yılında bir Uluslararası Işınlanmış Gıda Standardı yürürlüğe koymuştur. Söz konusu standartta 10 kGy'e kadar dozlarla ışınlanan gıda ürünleri içinde sağlığa zararlı bir değişiklik oluşmadığı ve gıda güvenilirliği sağlandığı kesin ifadeler ile belirtilmektedir.

4.1.2.Sterilizasyon

Hastanelerde oluşan ve bulaşıcı enfeksiyonların önlenmesi halk sağlığı açısından oldukça önemlidir. AIDS ve Hepatit gibi ölümcül hastalıklar yaygın olarak bu şekilde bulaşmaktadır. Bu tip bulaşmaların önlenmesi için tek kullanımlık hastane malzemelerinin kullanımı gerekli hale gelmiştir. Tıbbi aletlerin kullanımında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri steriliteyi sağlamaktır. Günümüzde gama radyasyonla sterilize edilen ürünlerin basında tek kullanımlık tıbbi malzeme ve cihazlar ile sağlık bakım ürünleri gelmektedir. Tek kullanımlık tıbbi ürünlerin çoğu plastik malzemelerden yapılmış olduğundan 110-120 °C' de erimekte veya şekilleri bozulmaktadır. Radyasyonla sterilizasyon soğuk bir yöntem olduğundan, tek kullanımlık tıbbi malzeme ve cihazlar ile sağlık bakım ürünlerinin sterilizasyonunda kullanılmaktadır. Gama radyasyonla sterilizasyon işleminde, tek kullanımlık tıbbi ürünler ve sağlık bakım ürünleri için gerekli sterilite düzeyi çoğu kez 20 kGy' lik radyasyon dozunda sağlanmıştır [19].

4.1.3.İlaç ve Kozmetik Sanayi Dalında

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

4.1.4.Gıda ve Ambalaj Sanayi Dalında

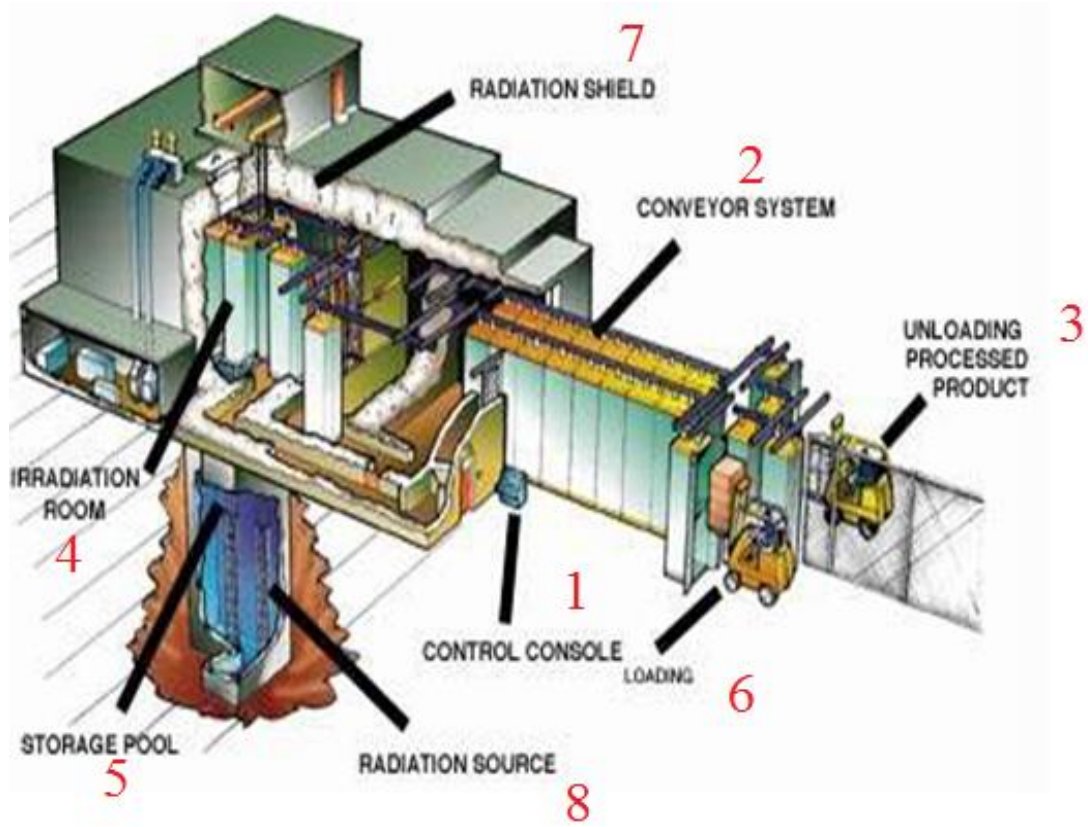
Ambalaj malzemesi sterilizasyonu, Aseptik Bag-in-box ve Bag-in-drum torbalarının sterilizasyonu, sütü mamüller, meyve suları ve meşrubat aseptik kaplarının sterilizasyonu, kurutulmuş sebze, çay ve baharatta biyolojik kalite kontrolü, fındıkta böcek küf ve mantar kontrolü, fındık ezmesi, fındık unu, ufalanmış fındık gibi mamüllerde mikrobiyolojik arıtma, donmuş balık, tavuk v.b. mamüllerde salmonella ve diğer bakterilerin kontrolü, hayvan gıdasında mikrobiyolojik arıtma, şarap mantarı sterilizasyonu gibi işlemler gama ışınlama tesisinde yapılmaktadır [4].

4.1.5. Diğer Sanayi Dallarında

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

4.2. Gama Işınlama Tesisleri ve Işınlama İşlemi

Gamma Işınlama tesisi ışınlama kaynağının bulunduğu hücre, ürün taşıyıcı konveyör ve depolama alanı olmak üzere başlıca üç birimden oluşmaktadır. Işınlama tesisinin kalbi gamma enerjisini sağlayan Co-60 kaynağıdır. Işınlama cihazlarında kullanılan Co-60, doğada bulunan ve metalik hale getirilmiş kararlı Co-59 izotopunun reaktörlerde nötron bombardımanına tabi tutulması sonucu yapay olarak elde edilmektedir. Bu şekilde kararsız hale gelmiş olan Co-60 çekirdekleri bozunarak bir beta parçacığı ile enerjileri 1.17 MeV ve 1.33 MeV olan iki gama ışıını yayarak kararlı Ni-60 elementine dönüşmektedir. Beta parçacıkları kaynak kapsülünde tutulmaları nedeniyle ışınlama işlemi, sadece çok girici olan gama ışınları ile gerçekleştirilmektedir. Gama ışınlama cihazlarında kullanılan Co-60 kaynakları genellikle çubuklar şeklinde olup, dış etkenlerden korunması ve sızıntının önlenmesi için iki kat paslanmaz çelik kapsül içerisine konulmuştur. Co-60' ın yarı ömrü 5.3 yıl olup, aktivitesi yaklaşık olarak yılda %10 kadar azalmaktadır. Işınlama cihazına yerleştirilen kaynak çubukları 15-20 yıl kadar kullanıldıktan sonra üretici firmalar tarafından geriye alınmaktadır. Işınlama hücreleri genellikle 1.8 - 2.0 m kalınlığında betonla zırhlanmış olup, cihaz çalışmadığı zaman kaynaklar su dolu havuzda veya zırhlı kaplarda depolanmaktadır. Şekil 4.1 de sulu depolamalı gama ışınlama cihazı ve taşıyıcı konveyör sistemi gösterilmektedir [20].



- | | |
|------------------------------------|---------------------------|
| 1. İşlem kontrolü (Kontrol Odası) | 5. Kaynak Depolama Havuzu |
| 2. Ürün Taşıyıcı Sistem (Konveyör) | 6. Ürün Depolama Alanı |
| 3. İşlenmiş Ürün Boşaltma | 7. Koruyucu Kalkan |
| 4. Işınlama Odası (Biyolojik Zırh) | 8. Radyasyon Kaynağı |

Şekil 4.1: Gama Radyasyonla Işınlama Tesisi

5. POLİETİLENDE ÇAPRAZ BAĞLANMA

Yüksek tonajdaki termoplastiklerin ticari olarak en büyük hacme sahip ailesi poliolefinler dünya çapında bir çok firma tarafından önemli miktarlarda üretilir. Poliolefinler arasında en büyük pazar payını ise polietilen elinde bulundurmaktadır [21,10].

En basit monomer olan etilenden başlayıp sadece üretim esnasındaki reaktör şartlarını oynayarak farklı yapıda polietilen türleri üretmek mümkündür. Reaktörde üretilen farklı türler haricinde üretim sonrasındaki modifikasyonlar ve çeşitli kimyasal reaksiyonlardan faydalanılarak polietilenin özellikleri (yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasallara karşı daha iyi direnç, vb) iyileştirilebilir hatta yeni özellikler ekleyerek uygulama potansiyeli artırılabilir.

Çapraz bağlanma, fiziksel özelliklerde değişikliklere yol açan, zincirler arası reaksiyonlar vasıtasıyla üç boyutlu polimer yapısının oluşmasına verilen isimdir (ASTM D883, 2000). Çapraz bağlar polimerdeki reaktif bölgelerin (örn: C=C çift bağları gibi) birbiriyle tepkimeye girmesi sonucu oluşur. Çapraz bağlanma sonucu oluşan üç boyutlu yapı polietilenin mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir.

Polietilenin doymuş ve hiçbir fonksiyonel grup içermeyen hidrokarbon zincirleri, radyasyon, organosilanlar ya da peroksitler etkisiyle çapraz bağlanabilir [21,10].

5.1. Radyasyon Etkisiyle Çapraz Bağlanma

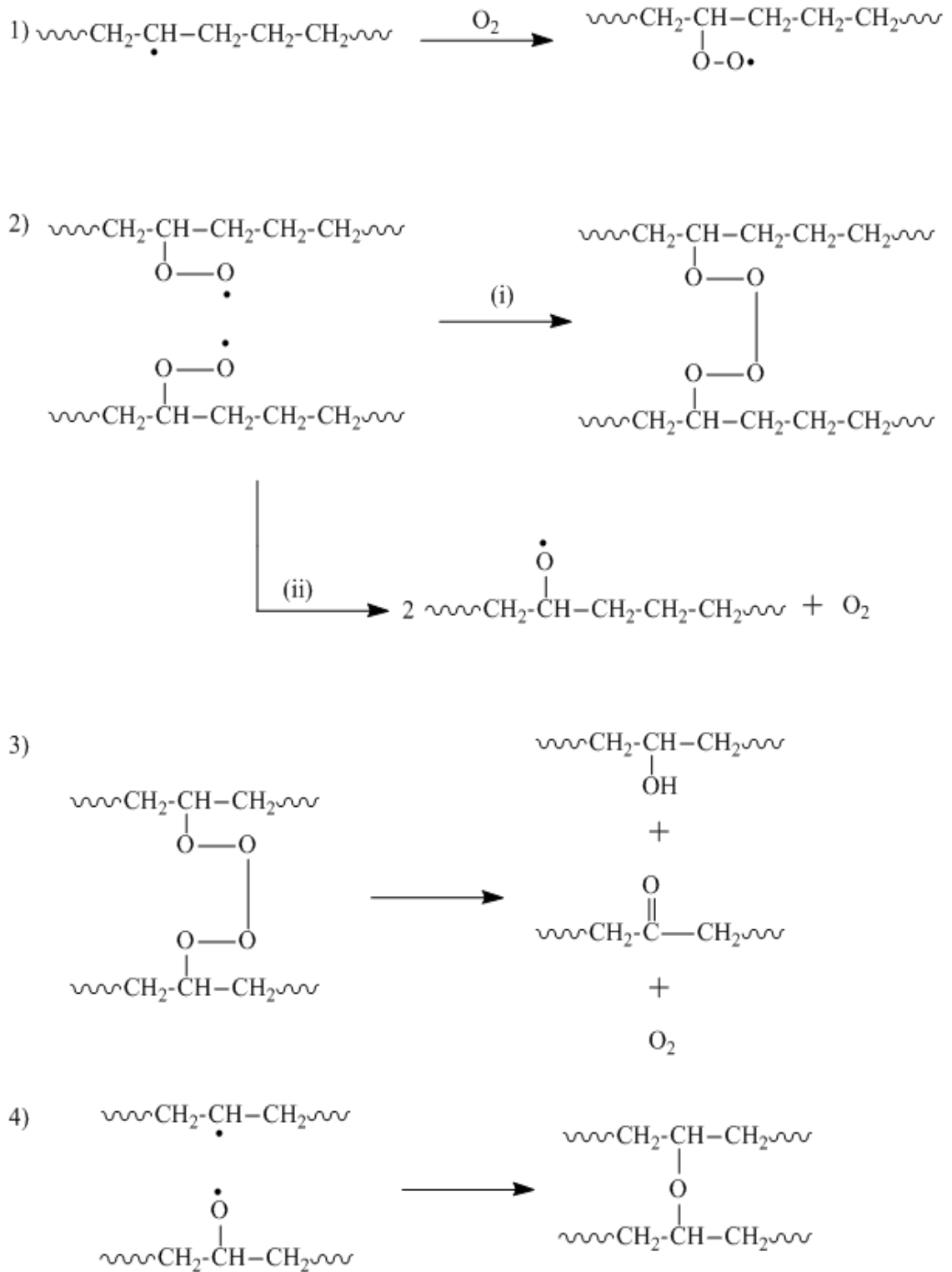
Termoset materyallerin radyasyonla çapraz bağlanması işlemi, termoset reçinelerin katılaşması için etkili bir yol olarak gösterilmektedir. Radyasyonun farklı uygulamalarda kullanımı yaklaşık 50 yıldır devam etmektedir. Plastik malzemelerin çapraz bağlanması, tıbbi ürünlerin sterilizasyonu, gıdaların korunması, monomerik kaplamaların katılaştırılması (curing) gibi uygulamalar bu kullanıma örnek olarak verilebilir [22]. Polimerlerin yüksek enerjili radyasyona maruz kalmaları sonucu, yeni bağ veya çapraz bağ oluşumları ve zincir parçalanmaları gibi yapı değişiklikleri meydana gelmektedir [22-24]

Vakum ya da inert bir atmosfer altında polietilenin radyasyona uğraması çapraz bağlanmasına yol açar. Ortamda oksijen var ise yükseltgenmeye bağlı degradasyon da meydana gelebilir. Polietilenin oksijen ortamında parçalanmasıyla su, karbondioksit, karbonmonoksit, vb bir çok ürün ortaya çıkabilir. Ancak radyasyonun şiddeti artırıldığında yüzey harici çapraz bağlanma yine baskın reaksiyon olur. Önceleri beta ve gama ışınları kullanılmışsa da son zamanlarda radyasyon için en sık kullanılan yöntem yüksek voltaj altında polietileni

elektron bombardımanına tutmaktır.

Polietilenin radyasyonu sonucu hidrojen atomları, alkil radikalleri ya da ortamda oksijen bulunmasına bağlı olarak peroksi radikalleri oluşabilir. Oluşan hidrojen atomları polietilen molekülleri ile reaksiyona girerek makroradikalleri oluşturur. Oluşan makroradikaller polietilen molekülleri ile reaksiyona girip yeni makroradikaller oluşturabileceği gibi birbirleriyle çapraz bağlanma da yapabilirler.

Oksijenin bulunduğu ortamlarda ise oksijen radikallerle reaksiyona girerek peroksi radikallerini oluşturur. Oluşan peroksi radikalleri çapraz bağlanabileceği gibi alkoksi radikali ve oksijen vermek üzere de bozunabilir. Alkoksi radikalleri de kendi aralarında çapraz bağlanabilir ya da polietilen molekülü ile reaksiyona girerek yeni radikaller oluşturabilir. Peroksi radikallerinin çapraz bağlanmasıyla oluşan peroksit makro molekülünün de keton ve alkoller gibi çeşitli yan ürünler vermek üzere de bozunması olasılık dahilindedir. Oksijenli ortamdaki olası reaksiyonlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir [7,25].



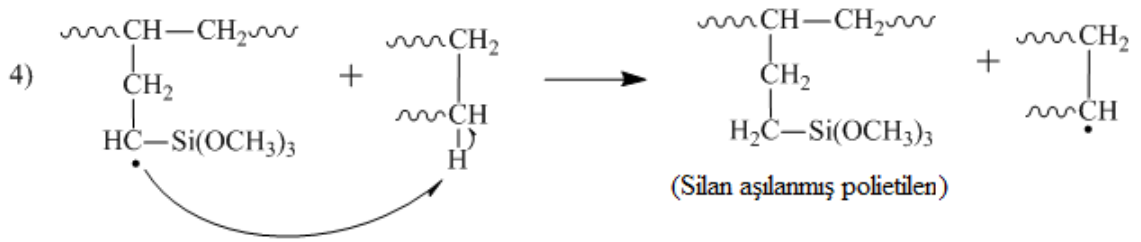
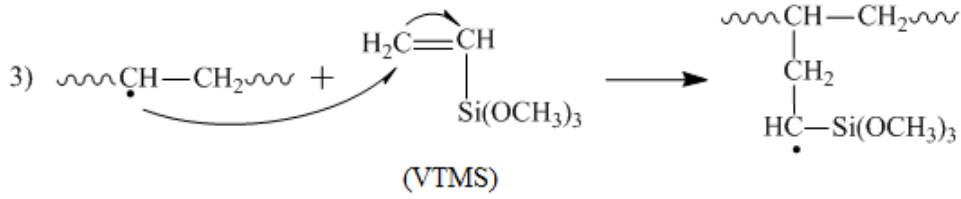
Şekil 5.1: Oksijenli ortamda makro radikal reaksiyonları

5.2. Organosilanlar Etkisiyle Çapraz Bağlanma

Polietilen moleküllerini çapraz bağlamada kullanılan bir başka metot da organosilan kullanımına dayanır. Silan bazlı çapraz bağlamada temel olarak iki yöntem uygulanmaktadır. MONOSIL adı verilen tek aşamalı yöntemde polietilen, silan, peroksit ve gerekli katalizör katkıları ekstrüdere konulmakta ve aşılama ve çapraz bağlama işlemi tek seferde gerçekleştirilmektedir. SIOPLAS adı verilen ikinci yöntemde ise polietilen önce silan ile aşılansmakta, çapraz bağlama işlemi ise ikinci aşama olarak ayrı bir reaktörde gerçekleştirilmektedir [26].

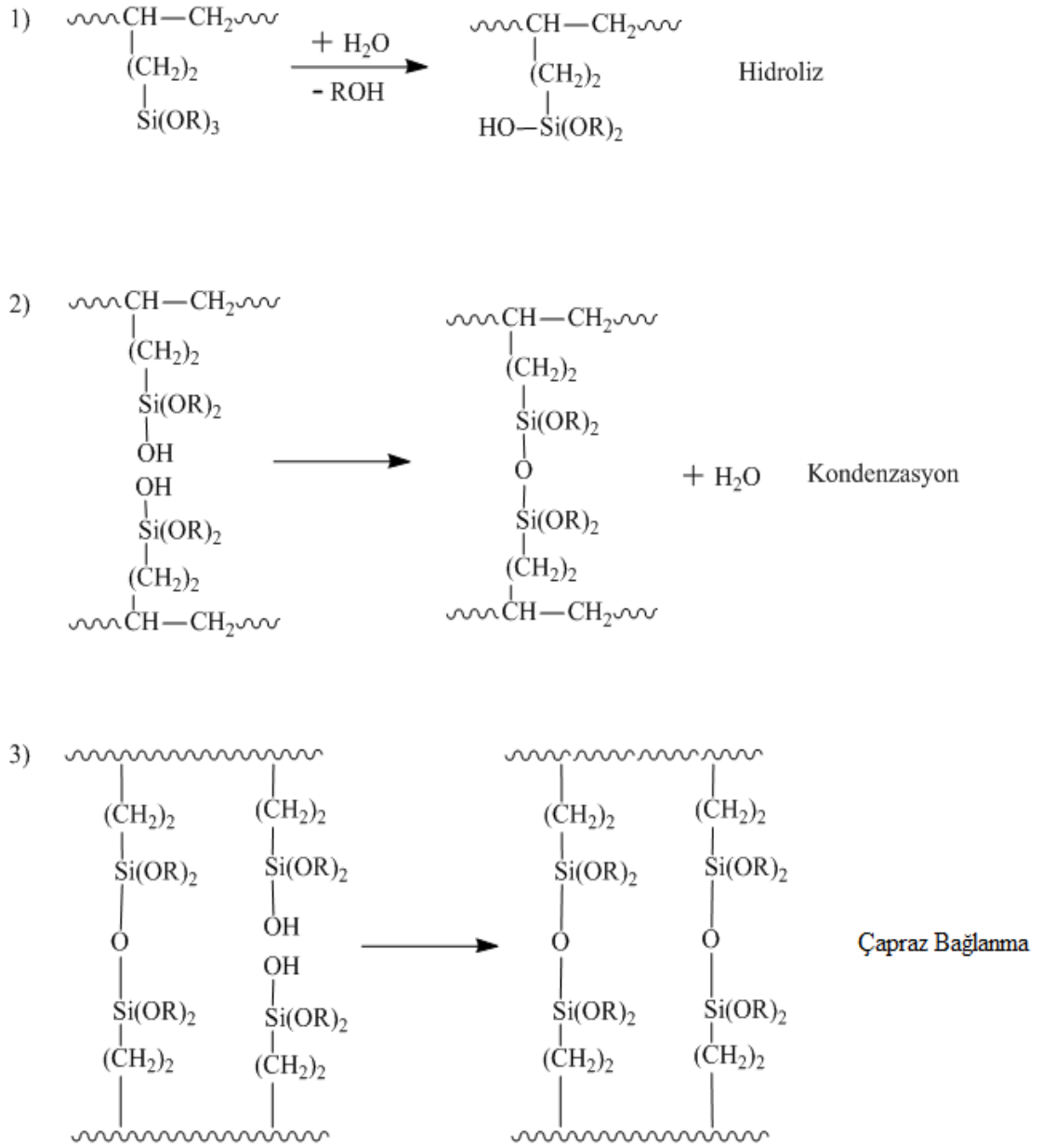
Silan bazlı çapraz bağlamada çoğunlukla viniltrialkoksisi silanlar ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR})_3$, R: Alkil grubu) kullanılır. Bu bileşiklerin temel özellikleri yapılarında hem polimerleşme imkanına sahip çift bağ bulundurmaları hem de kolay hidrolizlenebilen alkoksisi silan grupları ihtiva etmeleridir.

Polietilene silan aşılansması serbest radikal mekanizması üzerinden gerçekleşir. Peroksitin yüksek sıcaklıkta bozunmasıyla oluşan radikaller polietilenden hidrojen kopararak polietilen makro radikalini oluşmasına neden olur. Ortaya çıkan polietilen makro radikali silan bileşiğindeki çift bağa saldırır ve silan grubu polietilene bağlanır. Yeni oluşan makro radikalın polietilen molekülünden hidrojen koparmasıyla aşılama tamamlanmış ve aşılamaya hazır yeni bir polietilen radikali oluşmuş olur. Şekil 5.2'de polietilen molekülüne viniltrimetoksi silan (VTMS) yardımıyla yapılan aşılama işlemi reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Polietilene silan aşılانması

Susuz ortamda silan aşılانan polietilen molekülleri termoplastik özelliklerini korumaya devam ederler. Ancak ortama bir miktar su ilave edildiğinde alkoksi silanlar önce silanol gruplarına hidrolize olur, sonrasında oluşan silanol grupları kendi aralarında birleşerek çapraz bağlı ağ yapılarını oluştururlar [27]. Silan bazlı çapraz bağlanma reaksiyonları Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Silan bazlı çapraz bağlanma

5.3. Peroksit Etkisiyle Çapraz Bağlanma

Polietilen zincirleri arasında çapraz bağ oluşturan üçüncü yöntem organik peroksitlerin termal olarak bozunmasına dayanır. Organik peroksitler aracılığıyla çapraz bağlanma üç temel aşamada gerçekleşir:

- Peroksitin homolitik olarak serbest radikallere parçalanması (bkz. Şekil 5.2.1)
- Polietilen zincirinden hidrojen koparılması ve makroradikal oluşumu (bkz. Şekil 5.2.2)

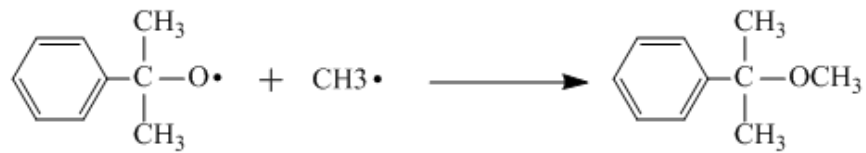
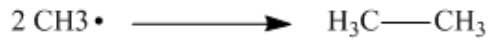
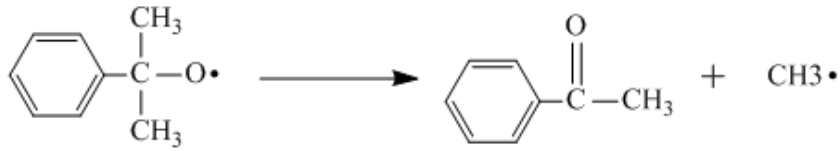
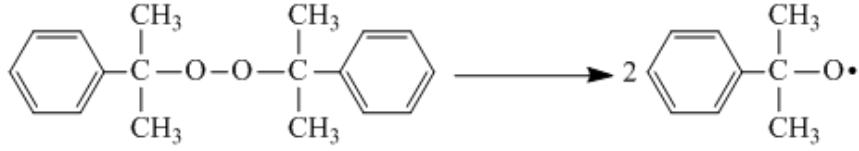
- İki makro radikalin birleşerek C-C çapraz bağ oluşturmaları (bkz. Şekil 2.6)

Organik peroksitlerin belirli sıcaklıklarda yapılarındaki O-O bağının bozunması sonucu ortama verdikleri radikaller, bulundurdıkları serbest elektron sebebiyle çok aktiftirler. Eriyik haldeki polimerlerde aktif haldeki bu radikaller polietilen zincirinden kopardıkları hidrojen atomuyla makro radikallerin oluşmasına yol açarlar. Peroksitin bozunması ve serbest radikallerin hidrojen koparma gücü, peroksitin yapısıyla ilgilidir.

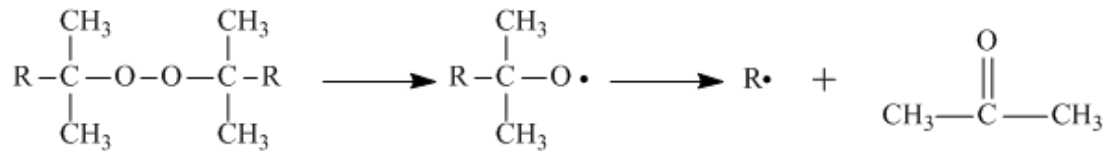
Hızlı hidrojen koparılması düşük kararlılığa dolayısıyla yüksek reaktifliğe sahip radikaller tarafından gerçekleştirilir. Metil ve alkoksi radikalleri bu anlamda çapraz bağlanma, degradasyon ve grafting reaksiyonları için uygundur. Ancak, dallanmış karbon radikalleri (örn: etil radikali) hidrojen koparmada pek etkili değildirler. Örneğin hem DTBP, hem de DTAP bozunduklarında bir alkoksi radikaline, oluşan alkoksi radikali ise bozunarak bir alkil radikali ve asetona dönüşür. DTBP'de reaksiyon ortamında ya t-bütoksi radikali ya da metil radikali bulunur. DTAP'de ise alkoksi radikalinin bozunma hızı yüksek olduğundan etil radikali ortamdaki ana radikal türüdür. Etil radikalinin nispeten kararlılığı DTAP'nin hidrojen koparmada daha etkisiz olmasına yol açmaktadır [27].

Şekil 5.4'de çeşitli peroksitlerin radikal oluşturacak şekilde bozunması ve bunun sonucunda oluşan yan reaksiyonlar gösterilmiştir.

1. Dikünil Peroksit (DCUP)



2. Dialkil Peroksit: DTBP (R:CH₃) ve DTAP (R:C₂H₅)



Şekil 5.4: Peroksitlerin Dekompozisyonu

Polietilende çapraz bağlanmayı etkileyen üç ana parametre vardır:

- Molekül ağırlığı (M_n)
- Vinil gruplarının sayısı
- Uzun zincirli dallanma sayısı

Molekül ağırlığının doğrudan etkisi şudur: M_n arttıkça numunedeki ısı deformasyonun sağlanması için daha az peroksit gereklidir, çünkü hali hazırda belli bir ağ yapısında bulunan polimer zincirlerini birkaç çapraz bağlanma noktasıyla bağlamak daha kolaydır. Vinil gruplarının doğrudan etkisi ise belli oranda peroksit bozunduğunda vinil gruplarının sayısı ile orantılı olarak çapraz bağlanma noktaları oluşmasıdır. Hem lineer hem dallanmış polietilende peroksitle çapraz bağlanmada terminal vinil gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olması da bu durumu doğrulamaktadır. Belli bir molekül ağırlığında uzun zincir dallanmanın artması polimer molekülünün küçülmesine sebep olur. Bu durum moleküler arası etkileşimden ziyade molekül içi etkileşimlerin artmasını sağlar. Bunun sonucunda alçak yoğunluk polietilende molekül içi bağlanma olasılığı lineer alçak yoğunluk polietilene nazaran daha yüksektir. Çapraz bağlanmanın olabilmesi için iki farklı zincirin birbirine bağlanması gerektiği düşünülürse lineer alçak yoğunluk polietilenin bu anlamda alçak yoğunluk polietilenden daha etkin olacağı söylenebilir. Ancak bu durum daha yüksek oranda peroksit kullanarak ya da zincire doymamış vinil ilavesiyle tersine çevrilebilir. Örneğin polietilen ile 1,9 dekadienin kopolimerizasyonu sonucu oluşan doymamış alçak yoğunluk polietilen lineer alçak yoğunluk polietilenle kıyaslandığında sahip olduğu çok sayıda vinil grubuna bağlı olarak çok daha etkin şekilde çapraz bağlanma yapabilmektedir [28].

6. KULLANILAN KİMYASALLAR, CİHAZLAR VE DENEYSEL YÖNTEMLER

6.1. Kullanılan Kimyasallar

6.1.1. Alçak Yoğunluk Polietilen AYPE F2-21T

AYPE F2-21T, geniş molekül ağırlığı dağılımına ve düşük erime akış hızına sahip alçak yoğunluk polietilen türüdür. Genel kullanıma uygun olarak imal edilmiştir. Gıda ambalajı ve film laminasyonunda kullanılmaktadır.

6.1.2. Alçak Yoğunluk Polietilen AYPE F5-21T

AYPE F5-21T, otoklav prosesi ile geniş molekül ağırlığı dağılımında üretilmiş, düşük erime akış hızına sahip alçak yoğunluk polietilen türüdür. Genel kullanıma uygun olarak imal edilmiştir. Tekstil ambalajı ve ince film uygulamalarında kullanılmaktadır.

6.1.3. Alçak Yoğunluk Polietilen AYPE I22-19T

AYPE I22-19T, otoklav prosesi ile geniş molekül ağırlığı dağılımında üretilmiş, düşük erime akış hızına sahip alçak yoğunluk polietilen türüdür. Enjeksiyonla kalıplamaya uygun olarak üretilen I22-19T mutfak eşyası, oyuncak, plastik kapak, vb malzemelerin imalatında kullanılmaktadır.

6.2. Cihazlar

6.2.1. Erime Akış Hızı Cihazı

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

6.2.2. Gerilme Dayanımı Cihazı

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

6.2.3. Sıcak ve Soğuk Pres

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

6.2.4. Kalıplama Aparatı

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

6.2.5. Sertlik Cihazı

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

6.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

6.2.7. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

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

6.2.8. Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM)

Tarayıcı elektron mikroskobu bir numunenin yüzeyini elektron demetiyle tarayarak yüzey resmini görüntüleyen bir cihazdır. SEM kullanılarak bir yüzeyin görüntüsü 500.000 kata

kadar büyütülebilir. Cihaz sayesinde malzemelerin yüzey yapıları detaylı olarak incelenebilir. Bu çalışmada Philips XL-305 FEG marka SEM cihazı kullanılmıştır.

6. 3. Deneysel Yöntemler

6.3.1 Numunelerin Hazırlanması ve Radyasyon Uygulanması

Petkim’de üretilen polietilen numuneleri 200×200×1mm boyutlarında plakalar şeklinde hazırlandı. Hazırlanan bu numunelere ⁶⁰Co kaynağından 10,30,50,70 ve 100 kGy dozlarında radyasyon uygulandı. Bu işlem Ankara Türkiye Atom Enerjisi kurumunda yapıldı. Işınlanacak ürünler tesiste 45x45x90 cm boyutlarındaki ışınlama kutularına (maksimum 50kg) yüklendi. Numunelere 0,632 kGy/s dozunda radyasyon uygulandı.[29] Işınlama kutuları radyasyon kaynağı etrafında dolaştırılarak içindeki ürünlerin ışınlaması sağlandı.

Çizelge 6.1 Hazırlanan numunelerin adı, kodu ve miktarı

Numune Kodu	Numune Adı	Numune miktarı (%)
A	F2-21T	100
B	F5-21T	100
C	I22-19T	100

Çizelge 6.2 Numunenin kodları ve uygulanan Radyasyon miktarı

RADYASYON DOZU (kGy)	AYPE-F2-21T	AYPE-F5-21T	AYPE-I22-19T
0	A1	B1	C1
10	A2	B2	C2
30	A3	B3	C3
50	A4	B4	C4
70	A5	B5	C5
100	A6	B6	C6

6.3.2.Erime Akış Hızı (EAH)

ASTM D1238 test metoduna uygun şekilde erime akış hızı deneyi yapılarak numunelerin 190°C sıcaklıkta 2.16 kg yük altındaki akışkanlıkları ölçüldü. 6 dakika boyunca ön ısıtma yapılan numunenin, ön ısıtma sonrasında destek çekilerek yük altında serbest halde akması sağlandı. Akan malzemeden belli zaman aralıklarında kesim alınarak 10 dakikada akan numune ağırlığı hesaplandı.

6.3.3.Gerilme Dayanımı

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

6.3.4. Termal Analiz

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

7. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Bu bölümde Çizelge 6.1 ve 6.2'te kodları verilen alçak yoğunluklu polietilen numunelerin Bölüm 6'da bahsi geçen analizleri incelendi ve deney sonuçları grafiğe aktarıldı.

7.1. Numunelerin Mekanik Analizleri

Çizelge 7.1 F2-21T numunesinin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim

NUMUNE KODU	ERİME AKIŞ İNDEKSİ* (g/10min)	SERTLİK (SHORE D)	AKMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA UZAMA (%)
A1	2,5	43	80	118,9	650
A2	1,2	44	87,7	130	600,8
A3	0,074	44,3	91,8	140,4	545,8
A4	***	44,7	92,5	145	470
A5	***	45,2	94,6	148,6	410,4
A6	***	46	93,4	147,6	400,2

* Erime akış hızı deneyi PE numuneler için 190°C de 2.16 kg yük altında yapılmıştır.

*** Numune akmadı

Çizelge 7.2 F5-21T numunesinin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim

NUMUNE KODU	ERİME AKIŞ İNDEKSİ* (g/10min)	SERTLİK (SHORE D)	AKMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA UZAMA (%)
B1	4,8	44	78	125	625
B2	2,1	45	86,7	130,2	586,8
B3	0,153	45,6	90,1	135,9	500,4
B4	0,015	46,9	91,4	140,8	488,8
B5	***	47,8	92,8	143,2	445,6
B6	***	48	92,2	142,8	402

* Erime akış hızı deneyi PE numuneler için 190°C de 2.16 kg yük altında yapılmıştır.

*** Numune akmadı

Çizelge 7.3 I22-19T numunesinin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalması sonucu mekanik özelliklerindeki değişim

NUMUNE KODU	ERİME AKIŞ İNDEKSİ* (g/10min)	SERTLİK (SHORE D)	AKMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA GERİLME DAYANIMI (kg/cm ²)±2	KOPMADA UZAMA (%)
C1	24	44	80	80	520
C2	9,6	45,1	83,1	110	500
C3	0,151	46,6	84,7	125,4	496
C4	0,182	47,9	85,2	127,9	349,2
C5	0,302	48,5	86,9	129,1	236,4
C6	0,047	49,3	85,8	128	196,8

* Erime akış hızı deneyi PE numuneler için 190°C de 2.16 kg yük altında yapılmıştır .

Polietilen numunelerde artan radyasyon dozuna bağlı olarak erime akış hızları çok ciddi bir düşüş göstermiştir.

Polietilen numunelerinde Erime akış Hızları;

A numunelerinde, 2,5 -0,074 g/10 dk

B numunelerinde, 4,1- 0,015 g/10 dk

C numunelerinde, 24- 0,047 g/10 dk olarak değişmiştir.

Bu değişim A numunesi için 30 kGy'e kadar B numunesi için 50 kGy'e kadar görülmüştür. Daha yüksek dozajlara maruz bırakılan numunelerde akışkanlık görülmemiştir. Numuneler tamamen sertleşmiştir. Bu durum bize uygulanan radyasyonunun polimerin yapısında crosslink' e (çapraz bağlanmaya) neden olduğunu göstermiştir.

Polietilen numunelerin

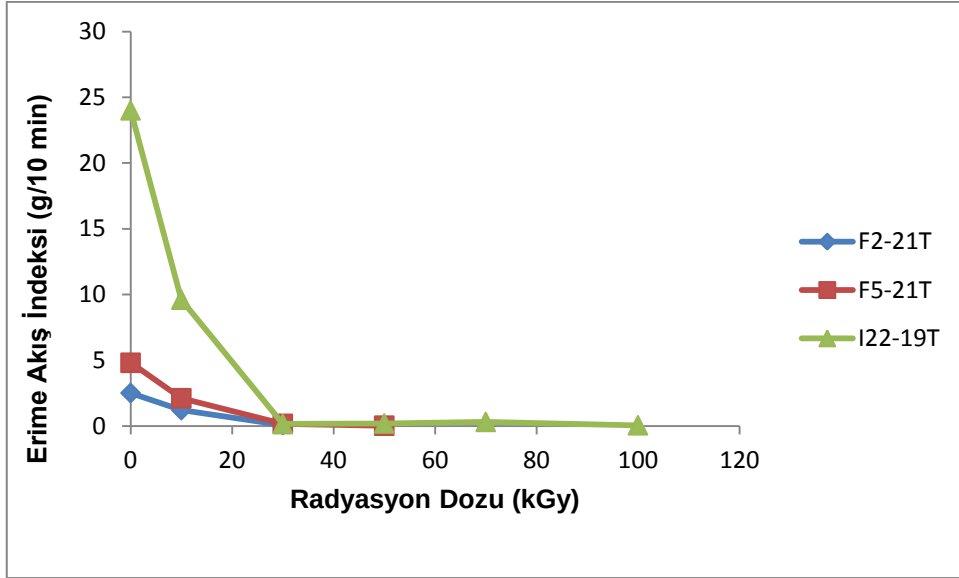
Akmada gerilme dayanımının değerleri

A numunelerinde: 80- 93,4 kg/cm²

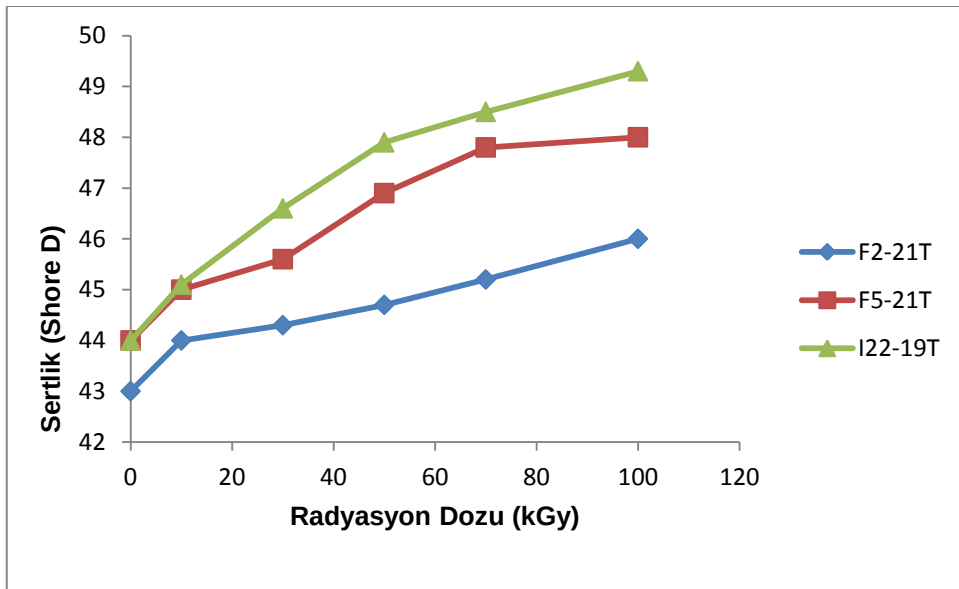
B numunelerinde: 78-92,2 kg/cm²

C numunelerinde: 80-85,8 kg/cm² olarak değişmiştir.

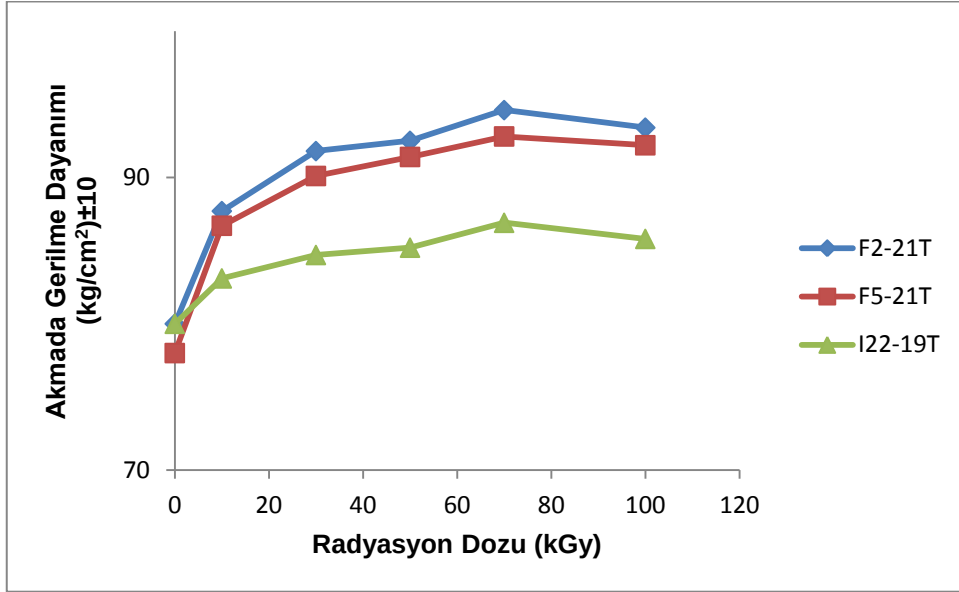
Burada görülüyor ki artan radyasyon dozajlarına bağlı olarak polietilen numunelerin akmada gerilme ve kopmada akma değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir. Sertlik değerinin artmasına paralel olarak da Çizelge 7.1-3 e bakıldığında polietilen numunelerin kopmada uzama değerlerinde bir düşüş görülmüştür.



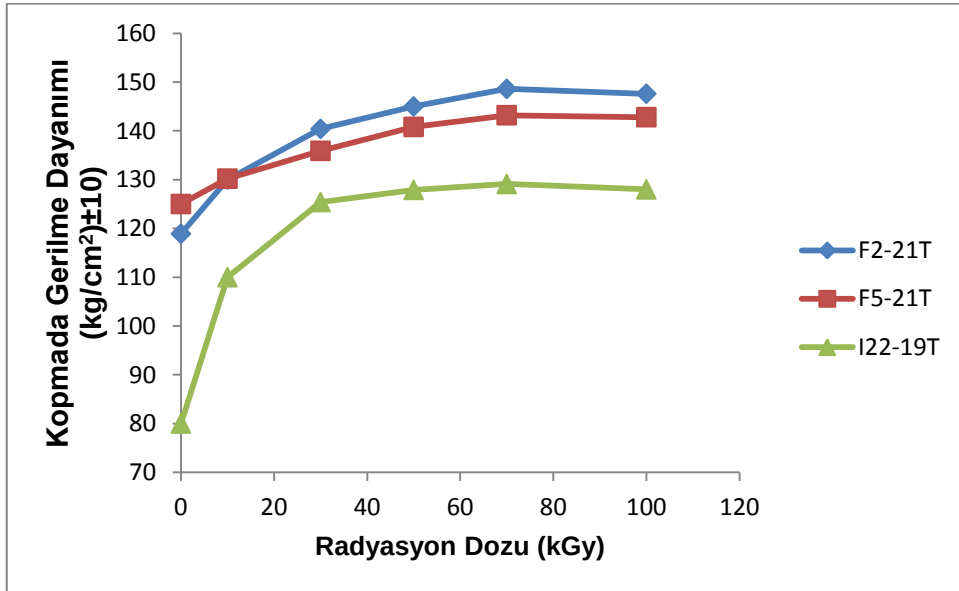
Şekil 7.1: Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu erime akış hızındaki değişim (190 °C, 2160g)



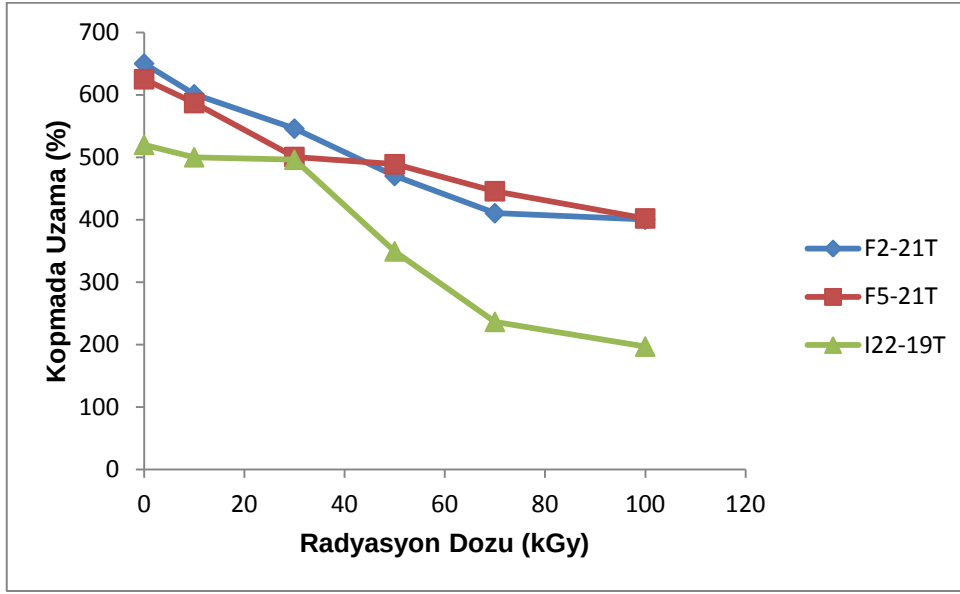
Şekil 7.2: Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu sertlik miktarındaki değişim



Şekil 7.3: Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu akmada gerilme dayanımındaki değişim



Şekil 7.4: Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada gerilme dayanımındaki değişim



Şekil 7.5: Numunelerin Co-60 kaynağında radyasyona maruz kalmaları sonucu kopmada uzama miktarındaki değişim

7.2. Termal Analizler

7.2.1. Polietilen numunelerin DSC Analizleri

DSC analizleri yardımı ile Numunelerin erime(T_m), kristallenme(T_c) sıcaklıkları, erime entalpileri(ΔH_f), kristallenme entalpileri (ΔH_c) belirlenip ve kristallenme yüzdeleri (X_c) hesaplandı. Entalpi değerleri hesaplanırken AYPE nin erime entalpi değerleri 293 Jg^{-1} olarak alınmıştır [7].

Hesaplamalar

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

ΔH_f = Erime entalpisi (J/g)

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

Çizelge 7.4. Radyasyon miktarına bağlı olarak F2-21T numunesinin termal özelliklerindeki değişim

Numune Kodu	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c
A1	106,26	79,96	93,59	72,27	27,29
A2	107,32	85,65	93,78	76,64	29,23
A3	107,49	95,52	93,14	75,15	32,60
A4	108,68	98,66	93,41	77,17	33,67
A5	108,81	104,58	95,67	83,2	35,69
A6	107,41	100,5	94,82	81,25	34,30

Çizelge 7.5. Radyasyon miktarına bağlı olarak F5-21T numunesinin termal özelliklerindeki değişim

Numune Kodu	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c
B1	105,6	77,56	91,65	60,45	26,47
B2	106,4	81,9	92,85	64,85	27,95
B3	107,42	84,43	92,4	67,8	28,81
B4	107,2	88,83	93,52	68,56	30,31
B5	107,3	92,75	93,66	71,45	31,65
B6	106,58	85,6	93,02	68,36	29,21

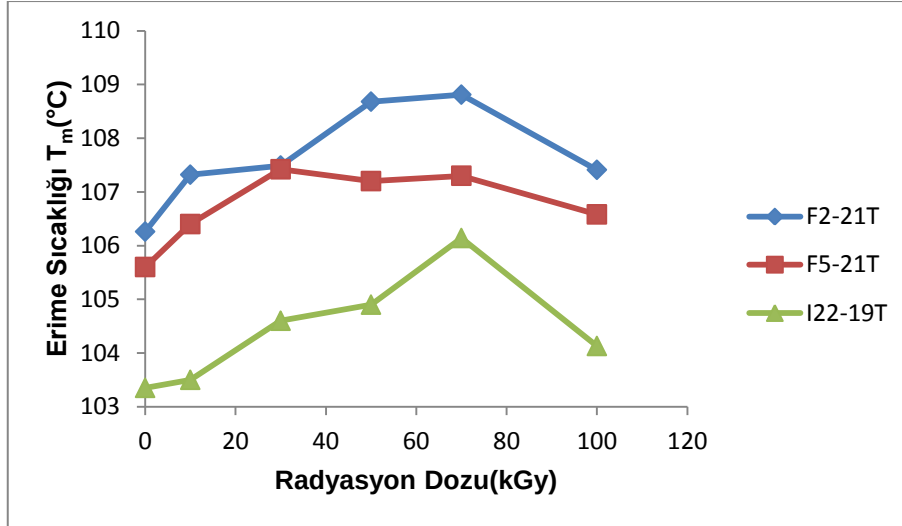
Çizelge 7.6. Radyasyon miktarına bağlı olarak I22-19T numunesinin termal özelliklerindeki değişim

Numune Kodu	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c
C1	103,35	93,32	87,51	79,896	31,84
C2	103,5	96,47	87,84	80,616	32,92
C3	104,6	102,85	91,18	74,43	35,10
C4	104,9	104,5	91,41	76,596	35,66
C5	106,14	107,57	91,55	93,912	36,71
C6	104,13	101,24	88,24	76,98	34,55

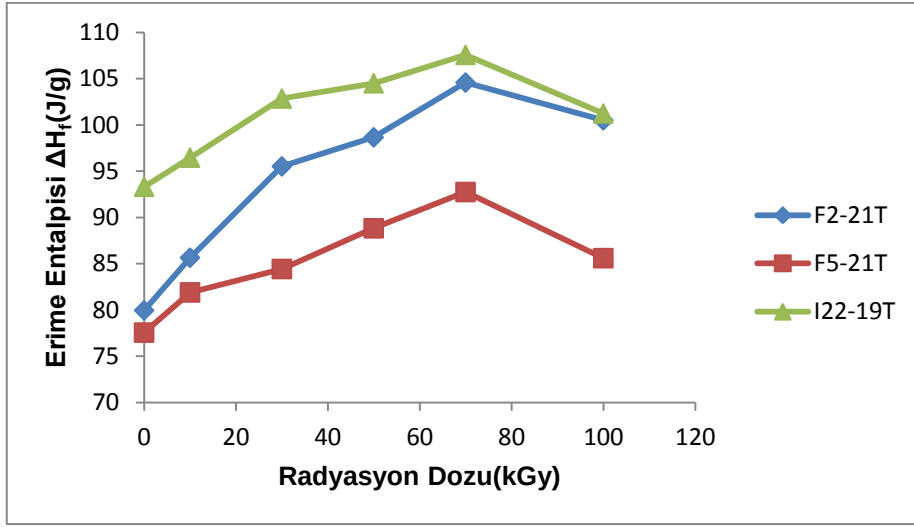
Işınlama sonucu F2-21T numunelerinin(A) DSC analizleri incelendiğinde radyasyon dozu 0-70 kGy arasında erime noktası T_m , (T_m : 106,26 - 108,81°C), kristallenme noktası T_c (T_c : 93,59-95,67°C), erime entalpileri ΔH_f (ΔH_f : 79,96-104,58 j.g^{-1}) ve kristallenme entalpileri ΔH_c (ΔH_c : 72,27- 83,2 j.g^{-1}) ve kristallenme oranlarının X_c (X_c : 27,29- 35,69) arttığı, radyasyon doz 70-100 kGy arasında ise (T_m :108,81-107,41°C); (T_c :95,67-94,82°C); (ΔH_f : 104,58-100,5 j.g^{-1}); (ΔH_c : 83,2-81,25 j.g^{-1}); (X_c : 35,69-34,30) azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.

Işınlama sonucu F5-21T numunelerinin(B) DSC analizleri incelendiğinde radyasyon dozu 0-70 kGy arasında erime noktası T_m , (T_m : 105,6 – 107,3°C), kristallenme noktası T_c (T_c : 91,654-93,66°C), erime entalpileri ΔH_f (ΔH_f : 77,56-92,75 j.g^{-1}) ve kristallenme entalpileri ΔH_c (ΔH_c : 60,45- 71,45 j.g^{-1}) ve kristallenme oranlarının X_c (X_c : 26,47- 31,65) arttığı, radyasyon doz 70-100 kGy arasında ise (T_m :107,3-106,58°C) (T_c :93,66-93,02°C); (ΔH_f : 92,75-85,6 j.g^{-1}); (ΔH_c : 71,45-68,36 j.g^{-1}); (X_c : 31,65-29,21) azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.

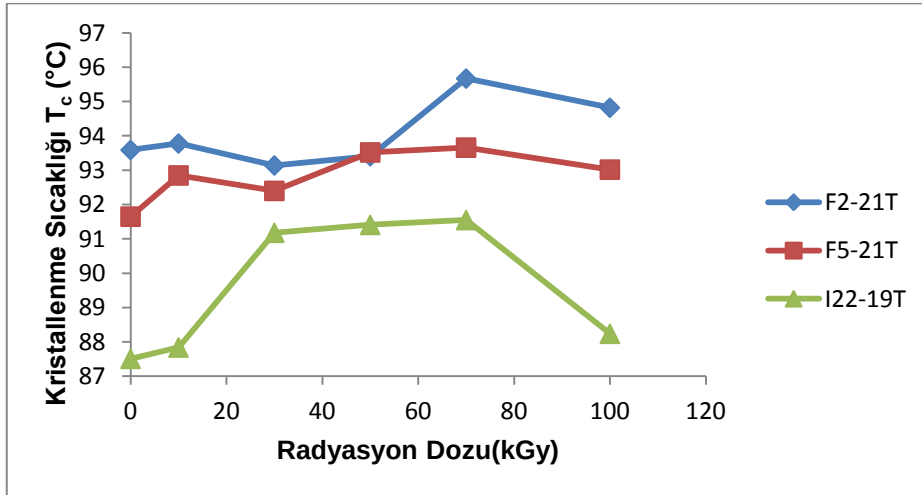
Işınlama sonucu I22-19T numunelerinin(C) DSC analizleri incelendiğinde radyasyon dozu 0-70 kGy arasında erime noktası T_m , (T_m : 103,35 – 106,14°C), kristallenme noktası T_c (T_c : 87,51-91,55°C), erime entalpileri ΔH_f (ΔH_f : 93,32-107,57 j.g^{-1}) ve kristallenme entalpileri ΔH_c (ΔH_c : 79,89- 93,912 j.g^{-1}) ve kristallenme oranlarının X_c (X_c : 31,84- 36,71) arttığı, radyasyon doz 70-100 kGy arasında ise (T_m :106,14-104,13°C) (T_c :91,55-88,24°C); (ΔH_f : 107,57-101,24 j.g^{-1}); (ΔH_c : 93,912-76,98 j.g^{-1}); (X_c : 36,71-34,55) azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.



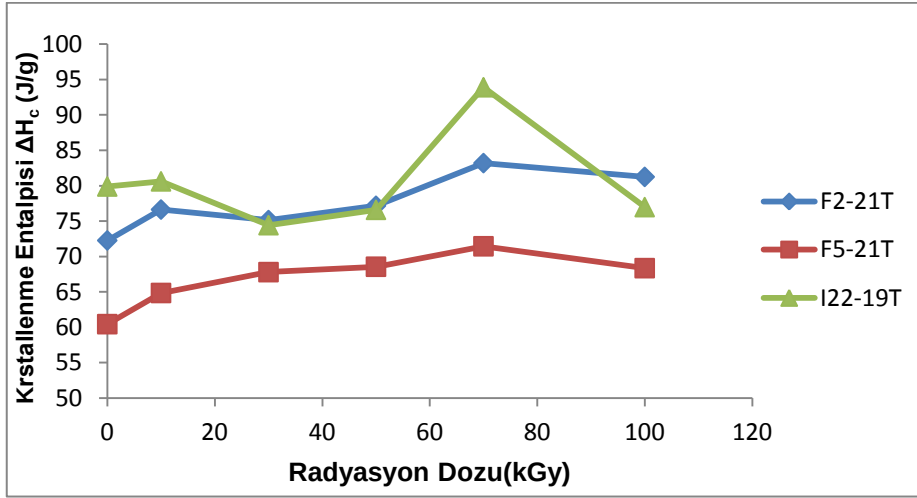
Şekil 7.6: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin erime sıcaklıklarındaki değişim



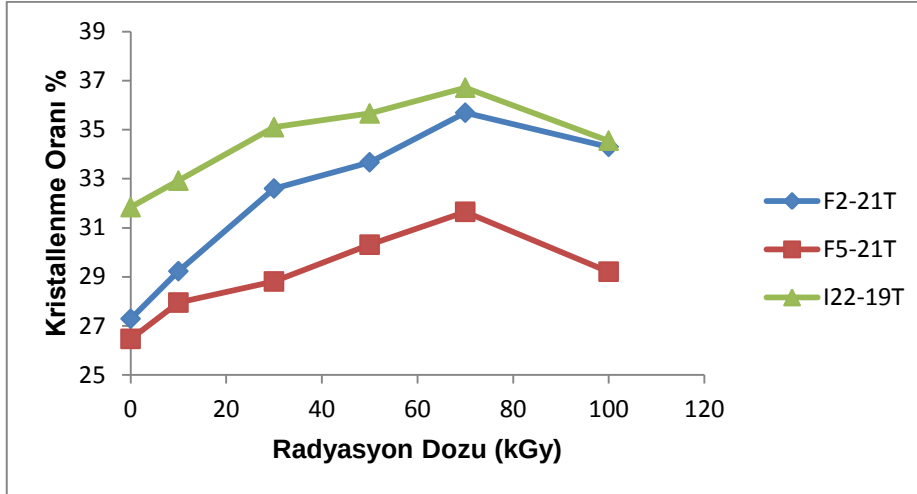
Şekil 7.7: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin erime entalpilerindeki değişim



Şekil 7.8: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin kristallenme sıcaklıklarındaki değişim



Şekil 7.9: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin kristallenme entalpilerindeki değişim



Şekil 7.10: Radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin kristallenme oranlarındaki değişim

7.3.Termogravimetrik (TG) Analizler

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

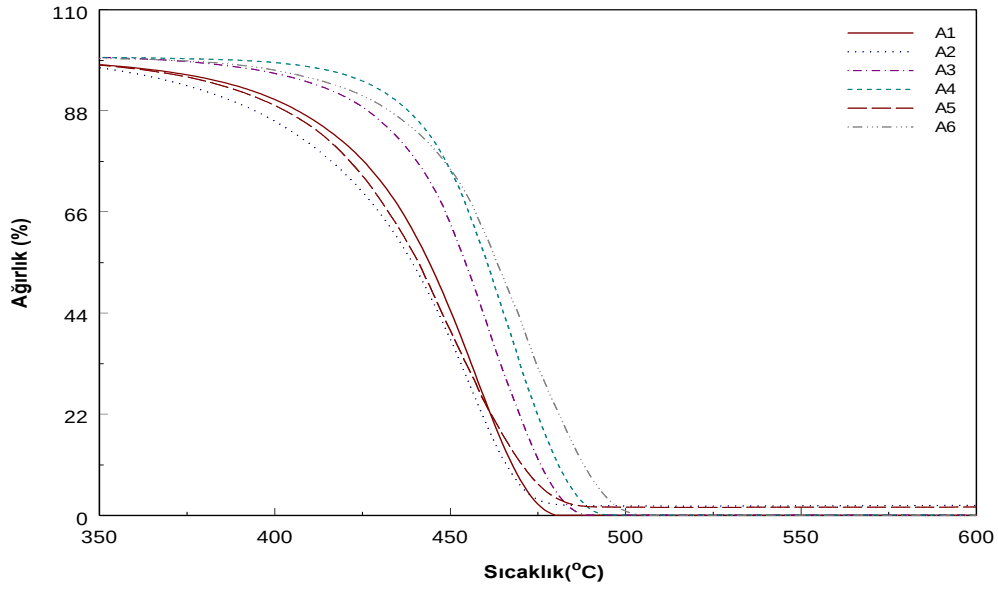
Yapılan çalışmaya bağlı olarak termogravimetrik analiz üç değişik şekilde uygulanır.

1. Örneğin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği "izotermal termogravimetri",

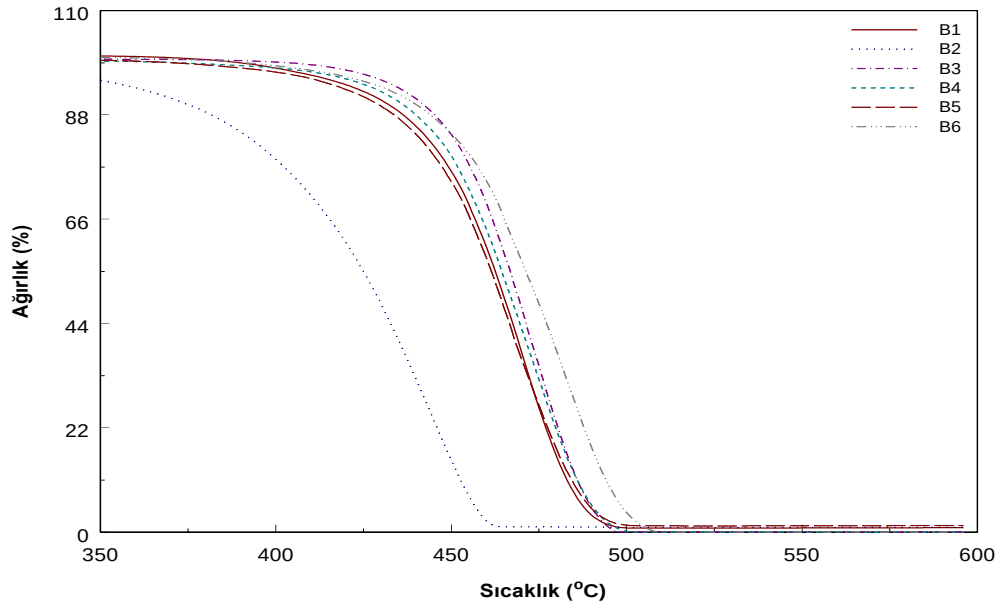
2. Örneğin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı “quasi-izotermal termogravimetri”.

3. Örneğin sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen doğrusal hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı “dinamik termogravimetri”.

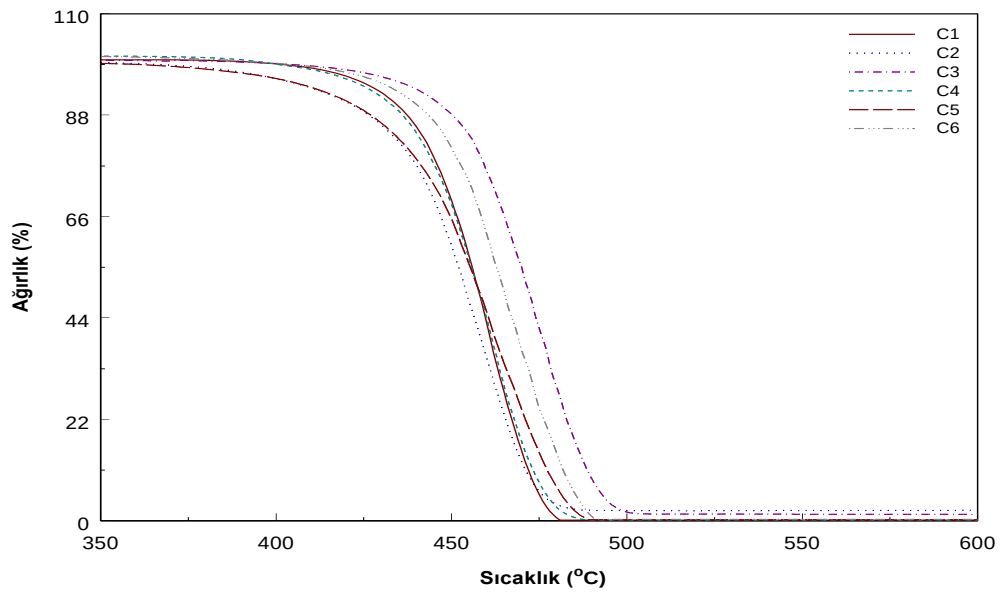
Yaptığımız çalışmada numunelerin TG analizleri yardımı ile örneklerde meydana gelen kütle kayıpları incelenmiştir elde edilen grafikler şekil 7.11-13 de verilmiştir.



Şekil 7.11: AYPE-F2-21T numunelerinin çeşitli dozlardaki gama ışınlaması sonucu oluşan TG eğrileri



Şekil 7.12: AYPE-F5-21T numunelerinin çeşitli dozlardaki gama ışınlaması sonucu oluşan TG eğrileri



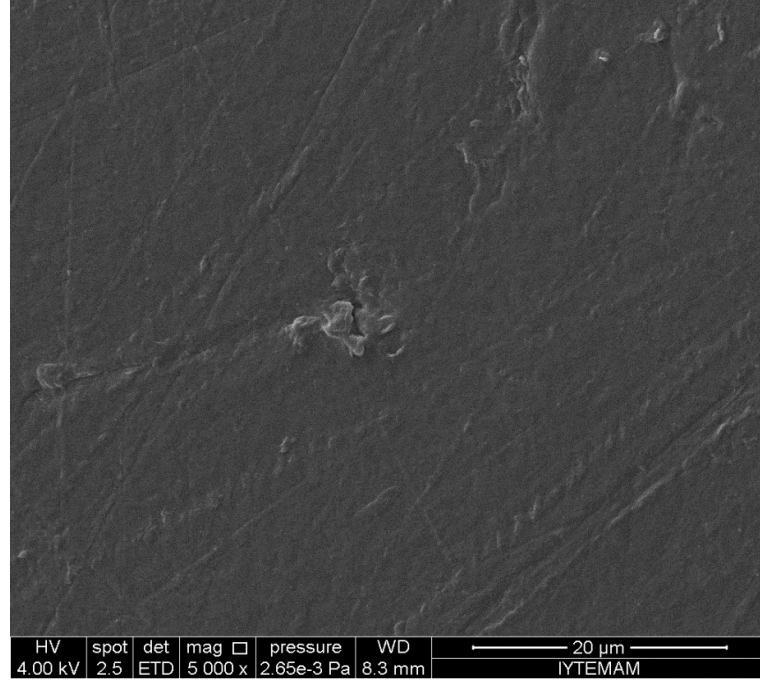
Şekil 7.13: AYPE-I22-19T numunelerinin çeşitli dozlardaki gama ışınlaması sonucu oluşan TG eğrileri

Çizelge 7.7 Numunelerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları
Kütle Kaybı %

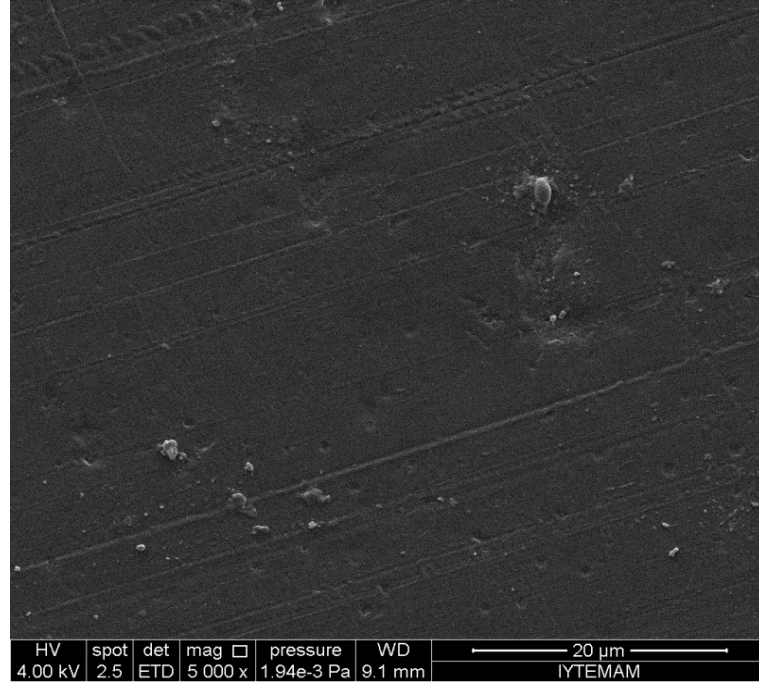
Numune Adı/Kodu	T(°C)/1	T(°C)/10	T(°C)/50	T(°C)/99
F2-21T (A1)	323.00	401.00	447.00	477.00
F2-21T (A2)	328.00	388.00	443.00	520.00
F2-21T (A3)	370.00	422.00	457.00	485.00
F2-21T (A4)	391.00	435.00	463.00	491.00
F2-21T (A5)	326.00	397.00	444.00	524.00
F2-21T (A6)	371.00	428.00	466.00	500.00
F5-21T (B1)	389.00	432.00	465.00	498.00
F5-21T (B2)	290.00	375.00	429.00	513.00
F5-21T (B3)	403.00	442.00	469.00	495.00
F5-21T (B4)	372.00	436.00	467.00	497.00
F5-21T (B5)	371.00	429.00	464.00	523.00
F5-21T (B6)	391.00	440.00	474.00	505.00
I22-19T (C1)	402.00	435.00	458.00	479.00
I22-19T (C2)	366.00	422.00	454.00	520.00
I22-19T (C3)	404.00	447.00	472.00	586.00
I22-19T (C4)	400.00	433.00	458.00	484.00
I22-19T (C5)	361.00	423.00	458.00	487.00
I22-19T (C6)	403.00	440.00	465.00	490.00

7.4. SEM Analizleri

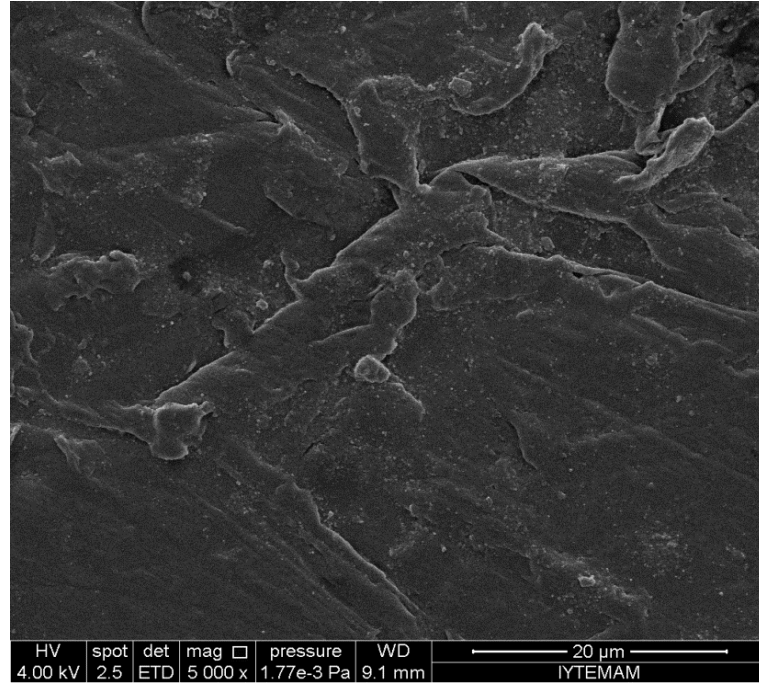
Numunelerin SEM analizleri İzmir yüksek teknoloji enstitüsünde Philips XL-305 FEG cihazı ile gerçekleştirildi. Elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



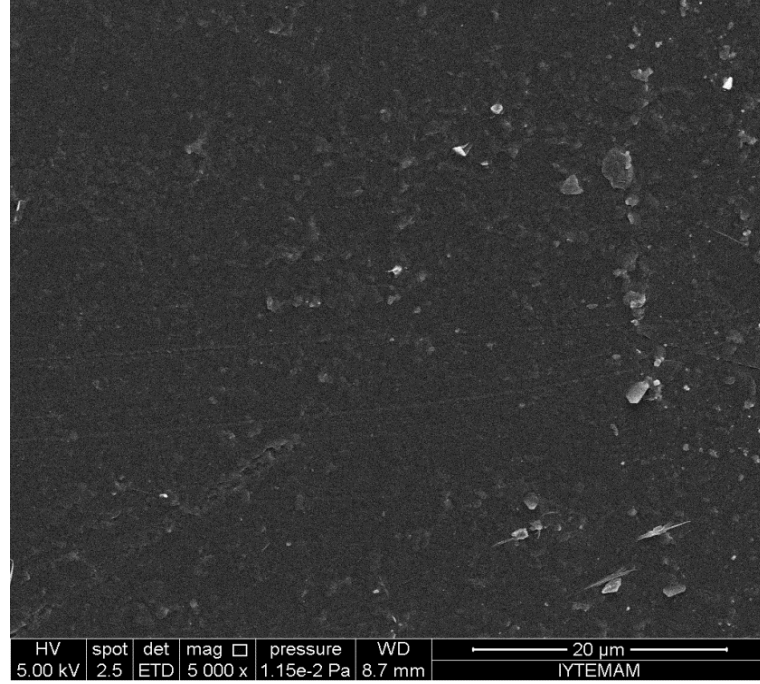
Şekil 7.14: AYPE F2-21T 0 kGy' deki SEM görüntüsü



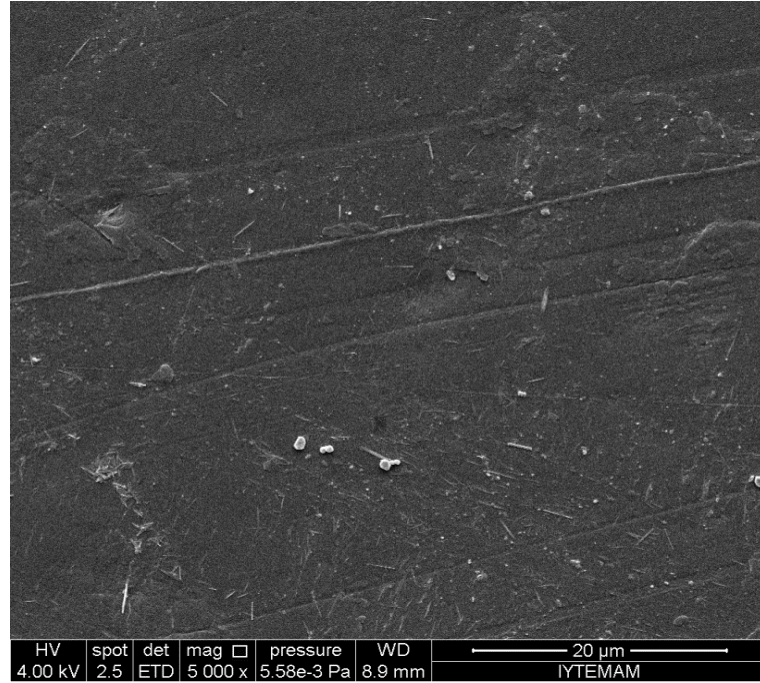
Şekil 7.15: AYPE F2-21T 50 kGy' deki SEM görüntüsü



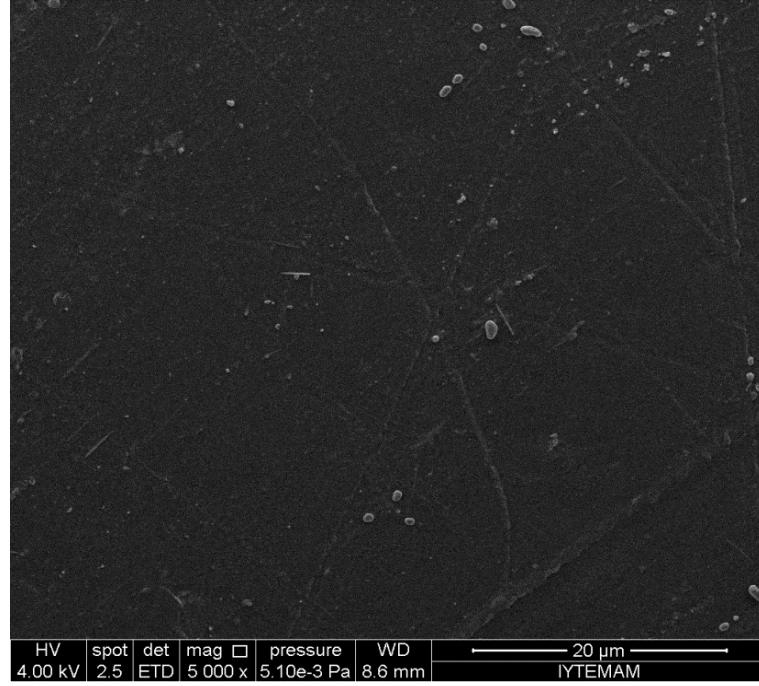
Şekil 7.16: AYPE F2-21T 100 kGy' deki SEM görüntüsü



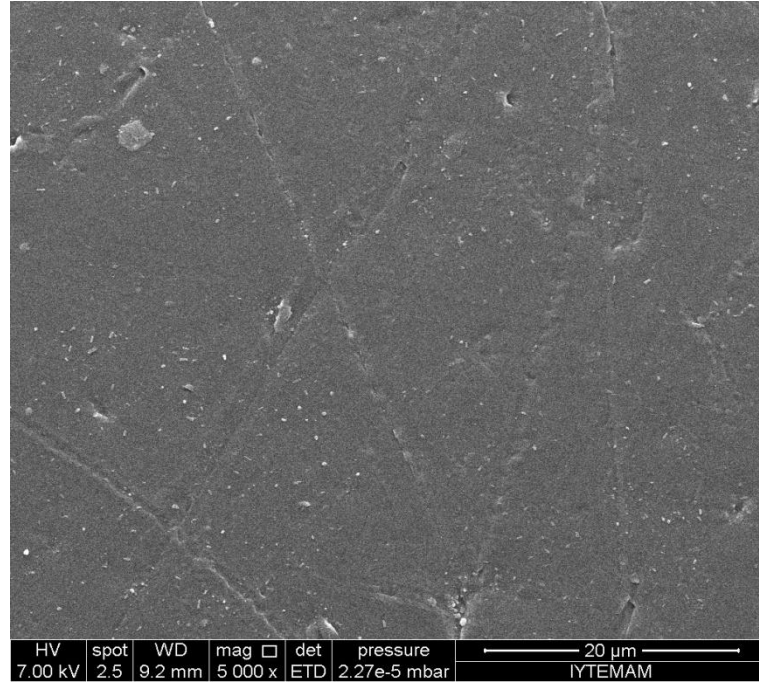
Şekil 7.17: AYPE F5-21T 0 kGy' deki SEM görüntüsü



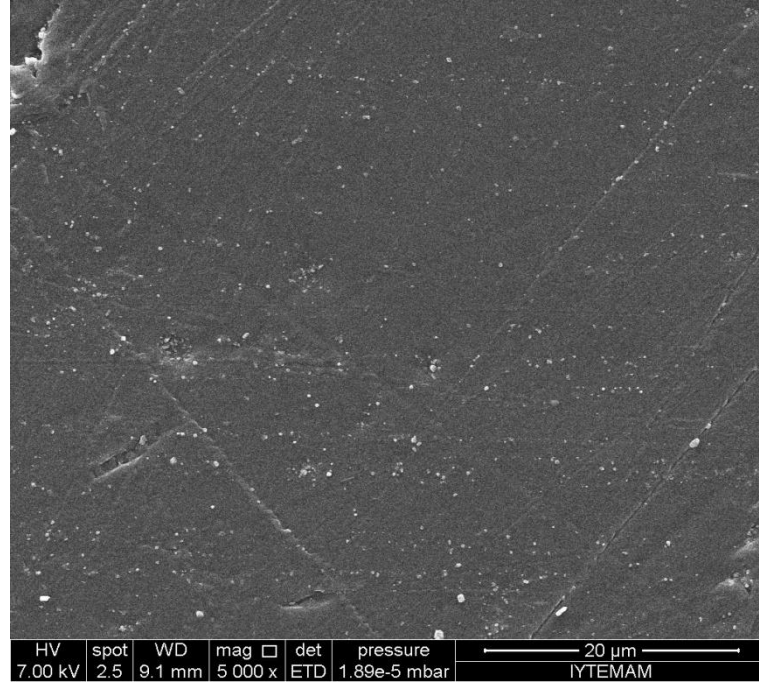
Şekil 7.18: AYPE F5-21T 50 kGy' deki SEM görüntüsü



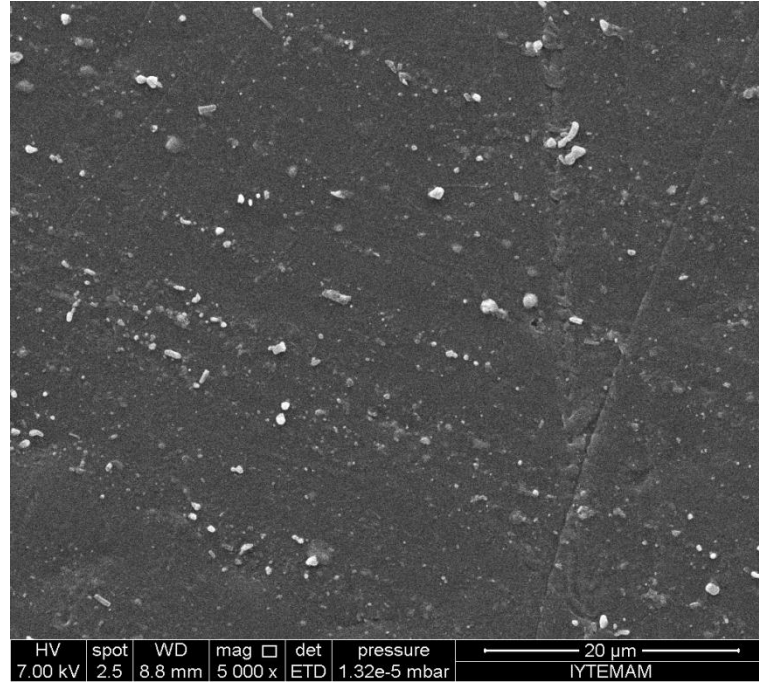
Şekil 7.19: AYPE F5-21T 100 kGy' deki SEM görüntüsü



Şekil 7.20: AYPE I22-19T 0 kGy' deki SEM görüntüsü



Şekil 7.21: AYPE I22-19T 50 kGy' deki SEM görüntüsü



Şekil 7.22: AYPE I22-19T 100 kGy' deki SEM görüntüsü

7.5. Sonuçların Yorumlanması

Bu çalışmada Petkim Petrokimya A.Ş. Aliağa Kompleksi'nde üretilen Alçak Yoğunluklu polietilen I22 19T, F5-21T, F2-21T ürünleri kullanıldı. Bu numunelerin seçilmesindeki amaç günlük hayatta çok sık kullandığımız ürünler olmasından dolayıdır.

Petkim'de üretilen AYPE türlerinden AYPE F2-21T köpük levha, gıda ambalajı, çok katlı lamine film ve file torba üretiminde, AYPE F5-21T tekstil ambalajı, malç film, lamine film ve çok ince film uygulamalarında, AYPE I22-19T ise mutfak eşyası, oyuncak, kapak üretimi ile renk ve dolgu masterbatch imalatında kullanılmaktadır.

Polimerlerin mekanik özelliklerine gama ışınının etkisinin incelendiği bir literatür çalışmada; PCL, PE ve PP gibi sentetik petrol bazlı polimerik filmler çeşitli dozlardaki gama radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Radyasyon dozu yükselişi ile, Gama ışınlanmış polimerlerin daha yüksek mukavemet gösterdikleri ve polimerlerin gerilme dayanımlarında önemli ölçüde artış meydana geldiği görülmüştür [30].

Numuneler, ^{60}Co kaynağında 0,632 kGy/s dozunda 10-30-50-70 ve 100 kGy oranlarında olacak şekilde Türkiye atom enerjisi enstitüsünde radyasyona maruz bırakıldı. Bu numunelerin mekanik analizleri akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı, kopmada uzama, Shore -D sertlik analizleri ve erime akış hızları yapıldı.

Erime akış Hızı Sonuçları incelendiğinde; Polietilen numunelerde artan radyasyon dozuna bağlı olarak erime akış hızları çok ciddi bir düşüş göstermiştir.

Mekanik analizleri incelendiğinde polietilen numunelerin akmada gerilme dayanımı, kopmada gerilme dayanımı değerlerinde 70 kGy'e kadar sürekli bir artış gözlenmiştir. 70-100 kGy arası radyasyon dozları uygulandığında ise bu değerlerde azalma eğilimi söz konusudur. Numunelerin kopmada uzama değerlerinde ise belirgin bir azalış söz konusudur. Uygulanan radyasyonun miktarındaki artış ile mekanik özelliklerindeki artış polimerin yapısında crosslink' e (çapraz bağlanmaya), yani kırılganlığa neden olduğunu göstermiştir.

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

Her bir numune için uygulanan Co-60 radyasyon miktarına bağlı olarak numunelerin DSC analizleri incelendiğinde radyasyondan önceki ve sonraki erime ve kristallenme

sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Diğer bir yandan Co-60 kaynağında radyasyona maruz bırakılan PE numunelerin erime entalpisi, kristallenme entalpisi ve kristallenme oranı değerlerinde artan radyasyon dozuna bağlı olarak 70 kGy'e kadar önce bir artış; 70-100 kGy arası radyasyon dozlarında ise erime entalpisi, kristallenme entalpisi ve kristallenme oranı değerlerinde artan radyasyon dozuna bağlı olarak azalmaya doğru kısmen bir eğilim gözlemlenmiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir, artan radyasyon miktarı ile Polietilenin yapısını etkilediği moleküller arası bağların çapraz bağlanmaya uğradığı; 70 kGy'in üzerindeki radyasyon dozlarında ise çapraz bağ yapısının deforme olarak kristal yapıdan amorf yapıya doğru bir geçiş olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Bu sonuçlara göre erime noktası T_m , kristallenme noktası T_c en yüksek değerleri $A5>B5>C5$ şeklinde; erime entalpileri ΔH_f , kristallenme entalpileri ΔH_c ve kristallenme oranlarının X_c en yüksek değerleri ise genellikle $C5>A5>B5$ şeklinde olmuştur.

Tg sonuçlarına baktığımızda F2-21T ile F5-21T AYPE numunelerinde maruz kalınan radyasyon dozu arttıkça kütle kaybı sıcaklıklarında artış görülmekle beraber I22-19T numunesinde maruz kalınan radyasyon dozu ile kütle kaybı sıcaklığında pek bir artış meydana gelmemiştir. SEM görüntülerinde ise uygulanan radyasyon dozu ile neredeyse bütün numunelerde yüzeyde pürüzlenmenin arttığı görülmektedir.

8.KAYNAKLAR

- [1] **Beşergil, B.**, “Polimer Kimyası”, Gazi kitabevi, Ankara 2002; 15-62.
- [2] **PlasticsEurope** (2011) *Plastics - the Facts 2011 An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010*. <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2011.aspx> [erişim tarihi 13/05/2012].
- [3] **Saçak, M.** (2004) *Polimer Kimyası*. 2.Baskı Ankara:Gazi. 9758640275.
- [4] **Taner, A.C.**, İyonlaştırıcı Radyasyonların Biyolojik Etkileşme Mekanizmaları, Ahmet Cangüzel Taner, Çağın Polisi Dergisi, 55. ve 56. sayılar, 2006
- [5] **Albano, C., Karam, A, Gonza'lez, M, Domínguez, N., Sa'nchez, Y., Manzo, F. and Guzma'n-Garci'a, C.**, Effect of gamma irradiation on HDPE/HA (80:20) composites, Polym Adv Technol 16 (2005) 283–285
- [6] **Şirin, K., Doğan, F., Balcan, M, Kaya, İ.**, The influence of CaCO₃ filler component on thermal decomposition process of PP/LDPE/DAP ternary blend, Polym Advan Technol 21 (2010) 512-519.
- [7] **Şirin, K., Balcan, M.** Mechanical properties and thermal analysis of low-density polyethylene polypropylene blends with dialkyl peroxide Polym Advan Technol 21 (2010) 250-255.
- [8] **Koltuksuz, H., Germen, O., Eskimergen, S. ve Korkmaz, G.** [2011] *Yüksek Yoğunluk Polietilen Fabrikası Eğitim Notu*. Petkim.
- [9] **Gregory B. H.** (2009) *Polyethylene Film Extrusion: A Process Manual*. USA:Trafford. 9781426918100.
- [10] **Petkim.com**: <http://www.petkim.com.tr>
- [11] **Beşergil, B.**, “Hampetrolde Petrokimyasallara” El Kitabı, İzmir, 2007; 617-618.
- [12] **Horváthová, J., Suhaj, M. and Polovka, M.**, Effect of Gamma Irradiation on Trichromatic Values of Spices, Institute of Chemistry, Chem Pap 61(2007) 282–285
- [13] **Chapiro, A.**, Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Interscience: London Lovinger AJ. In Development in Crystalline Polymers, Bassett IDC (ed.). Applied Science: London, 1982; 195.

- [14] **Spadaro, G., Valenza, A.,** Influence of the irradiation parameters on the molecular modifications of an isotactic polypropylene gamma-irradiated under vacuum. *Polym Deg Stab* 67 (20004) 49–454.
- [15] **Gopal N.G.S. ,** Radiation Sterilization of Pharmaceuticals and Polymers, *Radiat.Phys. Chem.*,12, 35-50,1978.
- [16] Ulusal Tıbbi NBC Savunması Sempozyum Kitabı (15-16 Mayıs 2003), s: 8-10.
- [17] <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi/kobalt>.
- [18] Atom, Radyoaktivite, Radyoizotoplar ve Radyasyon Türleri, Ahmet Cangüzel Taner, Fizik Mühendisleri Odası Yayınları, Faydalı Bilgiler, 2008.
- [19] 3. Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi Abstract Kitabı (02904. Ekim. 2003), s:226
- [20] <http://www.gammapak.com/gamma-isinlamasi.html>
- [21] **Utracki L., A.,** Polymer Blends Handbook Volume 1, Kluwer Academic Publishers, London, 2002; 1-10; 220-1025.
- [22] **Cleland M.R, Parks, L.A ve Cheng, S,** (2003), Applications for radiation processing of materials, *NIM B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, 208(August), 66-73
- [23] **Guven, O,** (2004), An overview of current developments in applied radiation chemistry of polymers, *Advances In Radiation Chemistry Of Polymers*, laea, Vienna, IEA Tec. Doc.,1420, Printed by the IAEA in Austria
- [24] **Pruitt, LA,** (2003), The Effects of Radiation on the Structural and Mechanical Properties of Medical Polymers, *Advances in Polymer Science*, 162, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 66-75
- [25] **Singh, A.** (1999) Irradiation of polyethylene: Some aspects of crosslinking and oxidative degradation. *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 56, No 4, pp. 375-380.
- [26] **Ghosh-Dastidar, A., Sengupta, S. S., Flory, A. and Cogen, J. M.** (2008) *Effect of Silane Grafting Level and Crosslink Structure on Properties of Moisture Crosslinkable Systems*. International Wire & Cable Symposium: Proceedings of the 57th IWCS, 2008, (2008) Rhode Island: IWCS.
- [27] **Zweifel H. (ed.)** (2001) *Plastics Additives Handbook*. Vol. 2. 5th Ed. Munich: Hanser. 3446195793.
- [28] **Smedberg, A., Hjertberg, T., Gustafsson, B.** (2003) Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene. *Polymer*, Vol 44, No 11, pp. 3395 - 3405.
- [29] <http://www.taek.gov.tr/>
- [30] **Akter, N., Khan, R. A., Salmieri, S., Sharmin, N., Dussault, N., Lacroix, M.** (2011) Fabrication and mechanical characterization of biodegradable and synthetic polymeric films: Effect of gamma radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 81, No 8, pp. 995-998

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:Uğur KONUK
Doğum tarihi- Yeri	:27/10/1989 - BALIKESİR
Unvanı	:Kimyager
Okuduğu Okullar	:Üniversite:Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü Lise: İzmir Karşıyaka Lisesi İlkokul: Karşıyaka Türkbirliği İ.Ö.O.
Yabancı Diller	: İngilizce
İletişim	: gsm: 0554 325 74 74 email:ugurkonuk@yandex.com