

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GIDA İLE TEMASTA BULUNAN PLASTİK FİLMLERİNİN YIPRANMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Fizikçi Cenk DENKDAŞ

F.B.E.Fizik Anabilim Dalında

Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 22.12.2006

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Vilayet ALEKPEROV

Jüri: Prof. Dr. Kubilay KUTLU

Jüri: Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR

Jüri: Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM

Jüri: Doç. Dr. Mustafa ÖKSÜZ

İSTANBUL, 2006

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER HAKKINDA TEMEL BİLGİLER	4
2.1 Polimer Nedir?	4
2.2 Polimer Moleküllerinin Sınıflandırılması ve Yapısı	4
2.2.1 Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma	5
2.2.1.1 Zincirde Monomer Birimlerinin Tekrarlanması İle oluşan Polimerler:	5
2.2.1.2 Zincir Şekline Göre Oluşan Polimerler:	6
2.2.2 İşlenme Şekillerine (Isıya Karşı gösterdikleri Davranışa) Göre Sınıflandırma	6
2.2.2.1 Termoplastik Polimerler	6
2.2.2.2 Termoset Polimerler	6
2.3 Polimer Moleküllerinin Temel Özellikleri	7
2.3.1 Moleküller-Arası Etkileşim Kuvvetleri	7
2.3.1.1 Polar ve Apolar Polimer	8
2.3.1.2 Hidrojen Bağları	8
2.3.1.3 van der Waals Kuvvetleri	9
2.3.1.3.1 Çekim Kuvvetleri:	9
2.3.1.3.1.1 Yönelimli Etkileşimleri:	9
2.3.1.3.1.2 İndüksiyon Etkileşimleri:	10
2.3.1.3.1.3 Dispersiyon (London Kuvvetleri) Etkileşimleri:	11
2.3.1.3.2 İtme Kuvvetleri:	11
2.3.2 Molekül Ağırlığı	12
2.3.3 Fiziksel Yapısı	12
2.3.4 Konfigürasyon ve Konformasyon	13
2.4 Polimerlerin Mekanik Özellikleri	14
2.4.1 Yıpranma Türleri	15
2.4.1.1 Viskoz Yıpranma	15
2.4.1.2 Elastik Yıpranma	15
2.4.1.3 Viskoelastik Yıpranma	17
2.4.2 Mekanik Parçalanma ve Teorileri	18
2.5 Polimerlerin Termal Özellikleri	19
2.5.1 Termodinamiğin 1. Kanunu	21

2.5.2	Entalpi ve Isı Kapasitesi	21
3.	DENEYSEL YÖNTEMLER ve ÖRNEKLER.....	26
3.1	Polimer Malzemelerin Mekanik Yıpranma Özelliklerin Ölçülme Metotları	26
3.2	Polimer Malzemelerin Termal Özelliklerin Ölçülme Metotları	28
3.3	Polimer Malzemelerin Mikro-Yapı Özelliklerinin Spektroskopi Yöntemi İle Ölçülme Metotları.....	29
3.4	Polimer Malzemelerin Mikro-Yapı Özelliklerin Ölçülme Metotları.....	32
3.5	Deneyde Kullanılan Polimer Malzemeler ve Hazırlanmaları.....	34
3.5.1	Polietilen teraftalat (PET).....	35
3.5.2	Naylon-6 (Pa-6)	36
3.6	Polimer Malzemelerin Yıpranma Sabitleri ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesabı ..	37
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	39
4.1	PET Filmlerinin Özellikleri	39
4.1.1	PET Filmlerinin Termal Özellikleri	39
4.1.2	PET Filmlerinin Mikro-Yapı Özellikleri	48
4.1.3	PET Filmlerin Mikro-Yapı Özelliklerinin Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi	53
4.1.4	PET Filmlerin Yıpranma Hız Sabitleri ve Yıpranma Aktivasyon Enerjilerinin Hesabı	57
4.1.5	PET Filmlerin Mekanik Özellikleri	60
4.2	Naylon-6 Filmlerinin Özellikleri	63
4.2.1	Naylon-6 Filmlerinin Termal Özellikleri.....	63
4.2.2	Naylon-6 Filmlerinin Mikro-Yapı Özellikleri	64
4.2.3	Naylon-6 Filmlerinin Mikro-Yapı Özelliklerinin Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi.....	65
4.2.4	Naylon-6 Filmlerin Yıpranma Hız Sabitleri ve Yıpranma Aktivasyon Enerjilerinin Hesabı.....	70
4.2.5	Naylon-6 Filmlerinin Mekanik Özellikleri	72
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
	KAYNAKLAR.....	76
	ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGE LİSTESİ

k	<i>Boltzman sabiti</i>
T	<i>Mutlak sıcaklık</i>
E_0	<i>Dış etkiye maruz kalmamış malzemenin elastik modülü</i>
σ	<i>Gerilim</i>
ε	<i>Gerinim</i>
L_0	<i>Kuvvet uygulanmadan önceki cismin boyu</i>
ΔL	<i>Cismin boyundaki uzama miktarı</i>
X_c	<i>Ağırlıkça kristallik derecesi</i>
$\Delta H_f(T_m)$	<i>Erime noktasındaki entalpisi</i>
$\Delta H_f^0(T_m^0)$	<i>Erime noktasında %100 kristal bir malzeme entalpisi</i>
T_g	<i>Camsı geçiş sıcaklığı</i>
T_m	<i>Erime sıcaklığı</i>
I_0	<i>Gelen ışığın şiddeti</i>
I	<i>Çıkan ışığın şiddeti</i>
$OY = A$	<i>Optik yoğunluk</i>
σ_0	<i>Dış etkiye maruz kalmamış örneğin kopma gerilimi</i>
$\sigma(t)$	<i>Dış etkiye maruz kalmış örneğin kopma gerilimi</i>
$k_{boz.}$	<i>Yıpranma sabiti</i>
$E_{boz. ak.}$	<i>Bozunma aktivasyon enerjisi</i>
$R.$	<i>İdeal gaz sabiti</i>
T	<i>Mutlak sıcaklık</i>
L	<i>Kullanılan filmlerin kalınlığı</i>
D	<i>Difüzyon sabiti</i>
P	<i>Basınç</i>
V	<i>Hacim</i>

KISALTMA LİSTESİ

PET	Polietilen teraftalat
PC	Policarbonat
PE	Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PP	Polipropilen
ISO	International Standards Organization
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TG	Termogravimetre
TA	Termal Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 (a) Etilen monomeri, (b) düzgün dört yüzlü geometrisine uygun zig-zag dizilişe sahip polietilen polimerinin zincir yapısı [1].	4
Şekil 2.2 Homopolimerin moleküller şeması (D. W. Clegg, A. A. Collyer 1993).	5
Şekil 2.3 Kopolimerlerin moleküler şeması (D. W. Clegg, A. A. Collyer 1993).	5
Şekil 2.4 Zincir segmentlerinin birleşmesine göre oluşan polimerlerin moleküller şeması [2].	5
Şekil 2.5 Dallanmış polimerin moleküller şeması [2].	6
Şekil 2.6 Eşit ve zıt yükten meydana gelmiş elektrik dipolün şematik gösterimi (C Yalçın, 2003).	8
Şekil 2.7 Hidrojen bağlarının şematik gösterimi (Rudolph, 1972).	9
Şekil 2.8 Polar moleküller arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinin şematik gösterimi.	9
Şekil 2.9 İndüksiyon etkileşmelerinin şematik gösterimi. Kalın çizgi kalıcı dipol ve kesikli çizgi indüklenmiş dipolleri göstermektedir.	10
Şekil 2.10 Dispersiyon etkileşmelerinin iki helyum atomu arasındaki şematik gösterimi. (a) itici kuvvetler, (b) çekici kuvvetler	11
Şekil 2.11 Ortalama molekül ağırlığı ile özellikler arasındaki ilişki (E. Pişkin, 1987).	12
Şekil 2.13 (a) isotaktik, (b) sindioataktik ve (c) ataktik stereodüzen yapılarının şematik gösterimi [5].	14
Şekil 2.14 Polimer malzemeler için tipik gerilim –gerinim eğrisi (Vishu Shah, 1998).	16
Şekil 2.15 Elastik modülünün sıcaklıkla değişim eğrisi [Rudolph D. Deanin, 1989].	17
Şekil 2.16 Yarı-kristal polimerlerin amorf bölgelerindeki bağ kırılmasının şematik gösterimi (Schnabel W., 1992)	18
Şekil 2.17 Tipik DSC eğrisinin şematik gösterimi [6].	22
Şekil 2.18 Yarı-kristal bir polimer ısıtıldığı zaman entalpi değişiminin şematik gösterimi (Kong Y. ve Hay J. N., 2003).	24
Şekil 2.19 (a) Polimerlerde ikinci dereceden faz geçişini göstermektedir, b) ikinci dereceden faz geçişini gösteren sıçrama grafiği, c) birinci dereceden faz geçişi (Akovalı G., 1984).	25
Şekil 2.20 Sıcaklığa bağlı ısı akış eğrisinden camsı geçiş sıcaklığının elde edilmesi [7].	25
Şekil 3.1 Zwick test cihazının fotoğrafı [8].	27
Şekil 3.2 Zhourkov test cihazının şeması. 1- Manivela kaldıraç, 2- manivelayı dengeleyen yük, 3- örneğin asıldığı r0 yarıçaplı silindir, 4- örneğin konulduğu hücre ve 5- örnek [N CAN, 2003].	27
Şekil 3.3 Çekme deneylerinde kullanılan polimer malzemelerin kalıp şeklinin şematik	

gösterimi	28
Şekil 3.4 Mettler Toledo 822 cihazının fotoğrafı [9].....	28
Şekil 3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre'sinin (DSC), kalorimetre odasının diyagram görüntüsü: 1- Örnek numune; 2- Referans numune (Hatakeyama T., 1999 ve Campbell D., 1989).....	29
Şekil 3.6 İnfrared cihazının optik şeması [10].....	30
Şekil 3.7 Base-line ölçü tekniğine göre IR spektrumunun şematik gösterimi (Ewing W. G., 1985).	31
Şekil 3.8 Örnek ile elektron demetinin etkileşimi [11].	32
Şekil 3.9 Bir atom ile yüksek hızlı elektronun etkileşmesi (Campbell D., 1989).	33
Şekil 3.10 Taramalı elektron mikroskobunun fotoğrafı [12].....	34
Şekil 3.11 PET'in (a) moleküler yapısı ve (b) kristal örgü yapısı (Hockenberger A., 2004)... 35	
Şekil 3.12 Farklı kristallenme sıcaklığı (T _c) değerlerinde izotermal kristallenmenin Polarize Optik Mikroskobundaki (POM) fotoğrafları (Tzong M. W. ve arkadaşları, 2004)..	36
Şekil 3.13 Naylon-6'nın (a) hidrojen bağlarının ve (b) moleküler yapısının zincir paketlenmesinin şematik gösterimi (Hockenberger A., 2004).....	37
Şekil 3.14 Bozunma sabitinin farklı sıcaklıklar ile değişim ilişkisi (Yeşilkaya S., 2004)	38
Şekil 4.1 Saf PET filmin camsı geçiş, soğuma kristalizasyon ve erime bölgeleri ait DSC termogramı.....	39
Şekil 4.2 Çift camsı geçiş sıcaklığını (P ₁ piki ve P ₂ piki) gösteren sıcaklık ve ısı kapasitesi eğrisi (Montserrat S. ve arkadaşı, 1995).	40
Şekil 4.3 Saf PET filmin camsı geçiş bölgesinde oluşan endotermik çift piki.....	42
Şekil 4.4 40 °C'daki ve % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerin a) 1. ve b) 8. hafta sonucunda camsı geçiş bölgesinde oluşan çift pik.....	43
Şekil 4.5 40 °C'daki % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerin a) 1. ve b) 8. hafta sonucunda camsı geçiş bölgesinde oluşan çift pik.....	43
Şekil 4.6 40 °C'de 7. hafta sonunda PET film ile şalgam suyunun etkileşmesi ve saf şalgam suyunun UV/V spektral analizi.....	47
Şekil 4.7 Saf PET filminin SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.8 40 °C'da saf-suda bekletilmiş PET filmin 11. hafta sonundaki SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.9 Çeşitli sıcaklıklarda şalgam-suyunda bekletilmiş PET filmlerin 11. hafta sonundaki SEM görüntüleri (a) 5 °C'da, (b) 25 °C'da (c) 40 °C'da 7. hafta sonunda.....	49
Şekil 4.10 (a) 5 °C'da, (b) 25 °C'da, (c) 40 °C'da % 10'luk etil alkolde bekletilmiş PET filmlerin 8. hafta sonundaki SEM görüntüleri.	50

Şekil 4.11 (a) 5 °C’da, (b) 25 °C’da (c) 40 °C’da % 3’lük asetik asitte bekletilmiş PET filmlerin 8. hafta sonundaki SEM görüntüleri.	51
Şekil 4.12 (a) 5 °C’da, (b) 25 °C’da ve (c) 40 °C’deki elma suyuna maruz kalmış PET filmlerin 8. hafta sonunda SEM görüntüleri (Denktaş C. ve arkadaşları, 2006).52	
Şekil 4.13 Saf PET filmin FT-IR spektrumu.	53
Şekil 4.14 Farklı sürelerine 40 °C’da % 10’luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerin ait FT-IR spektrumları.	54
Şekil 4.15 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam-suyunda bekletilmiş PET filmlerin 3550 cm ⁻¹ ’deki nem pikinin optik yoğunluğundaki değişim.	55
Şekil 4.16 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit, maruz kalmış PET filmlerin 3440 cm ⁻¹ ’deki son grupların (O – H) gerilme pikinin optik yoğunluğundaki değişim.	56
Şekil 4.17 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 13 hafta) (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam-suyuna maruz kalmış PET filmlerin sıcaklığa bağlı olarak yıpranma hız sabitleri.	58
Şekil 4.18 (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam-suyuna maruz kalmış PET filmlerin bozunma aktivasyon enerjileri.	59
Şekil 4.19 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış PET filmlerin Elastik Modüllerindeki değişim.	61
Şekil 4.20 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam suyuna maruz kalmış PET filmlerin kopma anındaki gerilim değerlerinin değişimi.	62
Şekil 4.21 Çeşitli sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C’da) (a)saf naylon-6, (b) % 10’luk etil alkolde, (c) % 3’lük asetik asitte ve (d) saf suda bekletilmiş naylon-6 filmlerinin 10. hafta sonundaki SEM görüntüleri.	65
Şekil 4.22 Saf naylon–6 filminin FT-IR spektrumu.	66
Şekil 4.23 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 10 hafta) (a) % 10’luk etil alkole, (b) % 3’lük asetik asite ve (c) saf suya maruz kalmış naylon-6 filmlerin bağlı N –H pikinin optik yoğunluğundaki değişim.....	67
Şekil 4.24 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 10 hafta) (a) % 10’luk etil alkol, (b) % 3’lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış naylon-6 filmlerin serbest N –H pikinin optik yoğunluğundaki değişim.	68
Şekil 4.25 Farklı sıcaklıklarda değişik sürelerde % 3’lük asetik asite maruz kalmış naylon -6	

filmlerinin FT-IR spektrumları.	69
Şekil 4.26 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 10 hafta) (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış Naylon-6 filmlerin sıcaklığa bağlı olarak yıpranma hız sabitleri.	70
Şekil 4.27 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 10 hafta) (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış naylon-6 filmlerin yıpranma aktivasyon enerjileri.....	71
Şekil 4.28 Farklı süre ve çeşitli sıcaklıklarda (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf-su maruz kalmış naylon-6 filmlerin kopma anındaki gerilim değerlerinin değişimi.....	73

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Polimerlerin zincirlerinde rastlanan önemli bağ uzunlukları ve bağ enerjileri (Samuel H. Maron).	7
Çizelge 2.2 Bazı sentetik polimerlerin karakteristik özellikleri [3].....	8
Çizelge 2.3 En çok kullanılan Termal Analiz yöntemlerinin en temel özelliği (Hatakeyama T. ve Quinn F. X., 1999).	19
Çizelge 3.1 Saf naylon-6'nın IR spektrumunun band Tablosu (Holland B. J ve arkadaşı, 2002).	31
Çizelge 3.2 Saf PET'in infra-red spektrumunun band Tablosu (Loong T. L. ve arkadaşları, 1999).	32
Çizelge 3.3 Naylon 6'nın γ ve α kristal yapılarının genel özellikleri (Fornes T. D. ve arkadaşı, 2003).	37
Çizelge 4.1 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin 1. endotermik bölgesine ait çift piklerin sıcaklık değerlerindeki değişim.	41
Çizelge 4.2 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin 1. endotermik bölgesine ait çift piklerin sıcaklık değerlerindeki değişim.	41
Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin entalpilerindeki değişim.	44
Çizelge 4.4 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin entalpilerindeki değişim.....	44
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin % kristallik oranlarındaki (fractional crystallinity) değişim.	45
Çizelge 4.6 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin % kristallik oranlarındaki (fractional crystallinity) değişim.	45
Çizelge 4.7 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin camsı geçiş sıcaklığındaki [Tg (°C)]değişim.	46
Çizelge 4.8 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin camsı geçiş sıcaklığındaki [Tg (°C)]değişim.	46

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda (5 ve 25 °C) şalgam suyuna ve saf-suya maruz kalmış PET filmlerin 11 hafta sonundaki termal özelliklerindeki [$T_g(^{\circ}\text{C})$, X_c % ve ΔH_m (J g^{-1})] değişim.	47
Çizelge 4.10 Faklı sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C) ve değişik gıdalara maruz kalmış PET filmlerin bozunma hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi.....	58
Çizelge 4.11 Değişik gıdalara maruz kalmış PET filmlerin(5 – 40 °C) arasındaki bozunma aktivasyon enerjileri.....	60
Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda değişik gıdalarda bekletilmiş PET filmlerin 8. ve 11. hafta sonundaki elastik modüllerindeki % değişim.	61
Çizelge 4.13 Farklı sıcaklıklarda değişik gıdalarda bekletilmiş PET filmlerin 8. ve 11. hafta sonlarındaki kopma gerilim değerlerindeki % değişim.	62
Çizelge 4.14 Faklı sıcaklıklarda 10. hafta sonundaki değişik gıdalarda bekletilmiş naylon-6 filmlerinin termal özelliklerindeki değişim.	64
Çizelge 4.15 Faklı sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C) ve değişik gıdalara maruz kalmış Naylon-6 filmlerinin yıpranma hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.	71
Çizelge 4.16 Faklı sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C) ve değişik gıdalara maruz kalmış PET filmlerin yıpranma aktivasyon enerjileri.....	72

ÖNSÖZ

Sayın Hocam Şavval MAMEDOV'un ölümünden sonra "Gıda Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Filmlerin Farklı Dış Etkiler Sonucu Yıpranma Mekanizmalarının İncelenmesi" adlı Doktora tezim süresince bana yol gösteren, sahip oldukları deneyimleri benimle paylaşan Y.T.Ü. Kimya Bölümü'nden Sayın Hocam Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM ve Y.T.Ü. Fizik Bölümü'nden Sayın Doç. Dr. Vilayet ALEKPEROV'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmamda akıl danıştığım, bilimsel konularda bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen Y.T.Ü. Fizik Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Mehmet ŞİRİN, Kimya Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Abdürrezzak BOZDOĞAN, Sayın Doç. Dr. Ayfer SARAÇ'a ve Yrd. Doç. Dr. Nevin San'a içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında alet bakımından destek olan Çorlu Dizayn AR-GE çalışanlarına ve Kimya Metalürji Fakültesi Metalürji bölümünden uzman Polat TOPUZA teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Cenk DENKTAŞ

Aralık - 2006

ÖZET

Artan dünya nüfusu beraberinde gıda tüketimini de arttırmıştır. Buna bağlı olarak da gıdaların uzun süreli saklanması için uygun ambalaj malzemelerin araştırılması veya mevcut olanların daha iyi hale getirilmesi için yapılan araştırmalar artmıştır. Özellikle bu çalışmalarda gıdaların yapısal değişimleri incelenmiştir. Gıdalar ile ambalaj malzemelerinin etkileşimleri sonucu malzemelerde meydana gelen değişimlerin fazla incelenmediği görülmüştür.

Bu çalışmada, Türkiye’de özellikle gıda ambalajlama amaçlı kullanılan PET ve naylon-6 filmlerinin gıdalarla etkileşmesi sonucu ortaya çıkan yıpranmalar araştırıldı. Araştırmalar sonucunda, PET ve naylon-6 malzemeleri ile gıdaların etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerindeki değişimler tespit edilmiştir. Tespitler sonucunda, PET ve naylon-6 kaplarında gıdaların maksimum bekletilme koşulları belirlenmiş ve raf ömürleri için minimum saklama süresi tespit edilmeye çalışılmıştır.

ABSTRACT

Recently, food consuming is being increased by increasing world population. The studies are increased on the searching of proper package materials and modification of present them to keep fresh long time. For this purpose, especially polymeric packaging materials such as PET, Nylon 6 are widely utilized and investigated structural changes of food in these studies up to now. There were not found any studies about the changes in the packaging materials at the end of interaction between food and packaging material.

In this study, degradation of PET and naylon-6 films, which are especially used for packaging materials of food in Türkiye, and occuring due to interactions food with those films were investigated. The changes of physical and mechanical properties of these packaging materials were investigated related with various conditions such as, different temperature, solution type, and interaction time. As a result of those studies, maximal storage conditions were determined according to different storage conditions, and structural changes.

1. GİRİŞ

Plastik Kullanımı

İkinci dünya savaşından sonra demir, çelik, metal ve ahşap gibi malzemelerin yanında plastikler alternatif malzemeler olarak kullanılmaya başladı (Shroeder, 1995). Zamanla, plastik malzemeler alternatif olmaktan çıkıp, en çok kullanılan (gıda, sağlık, otomotiv ve elektronik gibi) ve aranan malzemeler sınıfına geldi. Hemen akla neden plastik malzemeler bu kadar popüler oldu? Çünkü yapılan araştırmalar (bilimsel ve teknolojik) plastik malzemelerin kullanım alanlarına göre mükemmel mekanik, fiziksel, termal, düşük gaz geçirgenliği ve kimyasallara karşı dayanım gibi özelliklere sahip olduklarını (Charles, 1996) ve bu sayede birçok alanda tasarruf ve kullanım kolaylığı sağladığını gösterdi. Özellikle Batı Avrupa’da otomobillerde hafif plastik malzemelerin kullanımı sayesinde yılda 12 milyon ton petrol tasarrufu, gıda ambalajları sayesinde yiyecek kayıplarının % 1-2 gibi minimal düzeylere inmesi ve binaların dış cephelerinde kullanımın artması ile CO₂ emisyonunda 10-40 kat tasarruf sağlanması, plastik malzemelerin sağladığı tasarruflara örnek olarak verilebilir (PAGEV, plastik dergisi, 2005).

Fakat plastik malzemelerin faydalarının yanında eksik yanlarının da olduğunu kabul etmek gerekmektedir. Çünkü bu malzemeler sürekli çevre (sıcaklık, kimyasallar, radyasyon ve UV gibi) ile etkileşim halinde kalmaktadırlar. Etkileşimler sonucunda da malzemelerin yıpranmaları, hatta yaşam sürelerinde azalmalar görülmektedir. A. E. Goulas ve arkadaşları (2004), yarı-katı plastik malzemeler üzerinde iyonize radyasyonun etkisini incelemişler doz oranına bağlı olarak elastik modüllerinde azalmalar tespit etmişlerdir. Ayrıca, polimerlerin yıpranma ve stabilizasyonu, bilimsel ve endüstriyel bakış açısından çok önemlidir. Çünkü, bu malzemelerin kullanım alanlarına uygunluğunun belirlenmesi, mevcut olanlarının iyileştirilmesi ve mevcut yaşam ömürlerinin arttırılması için yıpranma ve stabilizasyon mekanizmalarının iyi anlaşılması gerekmektedir. Literatürde, özellikle termoplastiklerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi ve bunların hazırlanma tekniklerine ağırlık verildiği ama bu malzemelerin dayanıklılığı ile ilgili çalışmalara önem verilmediği görülmektedir (R. J. samuels, 1999; B. Raj ve arkadaşları, 2004; A. E. Goulas ve arkadaşları, 1999; A. Zenkiewicz, 2004 ve Jitendra K. P. ve arkadaşları, 2005). Malzemelerin dayanıklılığının belirlenmesi için mekanik özelliklerin yanında mikro-yapı ve fiziksel özelliklerindeki değişimlerinde incelenerek birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

Gıda Ambalajı Kullanımı

Dünyada plastik malzemelerin % 60 gıda sektöründe (PAGEV, 2005) kullanılmasına rağmen bu alandaki literatür çalışmaları (bilimsel ve endüstriyel) sınırlıdır. Çünkü yapılan çalışmalarda çok fazla parametre (sıcaklık, basınç, UV, malzeme ve gıda gibi) işin içine girmektedir. Ayrıca, burada en önemli etkenlerden biri ambalaja uygun gıda ya da gıdaya uygun ambalaj seçiminin en uygun düzeyde tutulmasıdır. İkincisi ise, saklama süresince gıda ambalajları ile gıdaların etkileşmelerin gerçekleşmesi ve bu sırada çevre koşullarının (sıcaklık, basınç, radyasyon, kimyasal, su vb.) da bu etkileşmelerde çok önemli rol oynamasıdır (Denktaş C., ve arkadaşları, 2006). Bu olaylar sonucunda meydana gelen değişimler de ambalaj malzemelerinin fiziksel, kimyasal ve mekaniksel özelliklerine direkt etki etmektedir. S. A. Jabarin ve arkadaşları (1986), düşük miktarda su moleküllerinin PET'in mekanik özelliklerini azalttığını tespit etmişler. Nem absorpsiyonunun fiziksel özellikleri üzerinde istatistik bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlar. E. Ito ve arkadaşı (1980), su absorpsiyonunun polysterlerde dielektrik ve gerilme gevşeme özelliklerinde artmaya neden olduğunu tespit etmişler. A. Launay ve arkadaşları da (1999), çeşitli sıcaklıklarda PET'de su absorpsiyonunun etkisi sonucu amorf kısımlarda plastikleştirici etkinin meydana geldiğini ve camsı geçiş sıcaklığı ile elastik modülünün azaldığını belirlemişlerdir. Literatürde daha çok gıda ile ambalaj arasındaki etkileşme sonucunda gıda da meydana gelen değişimlerin Avrupa Gıda Kodeksi'ne göre incelendiği görülmektedir (Jacoson A. ve arkadaşları, 2004; Kumar P. ve arkadaşları, 2004). Ama, gıda ile ambalaj malzemesinin farklı sıcaklık ve uzun süreli etkileşmesi sonucu, malzemede meydana gelen yıpranma özelliklerinin tam olarak incelenmediği görülmektedir. Ambalaj açısından yalnızca, ambalajların difüzyon, absorpsiyon, geçirgenlik ve bariyer özelliklerindeki değişimlerin incelendiği görülmektedir (Auras R. ve arkadaşları, 2004; Laurent S. ve arkadaşı, 2002; Limam M. ve arkadaşları, 2005).

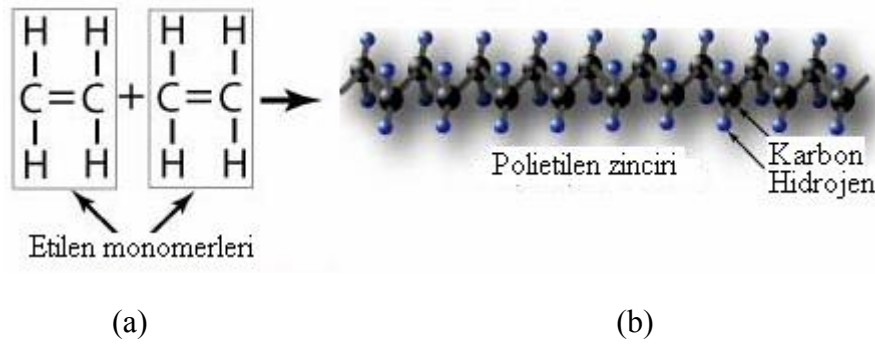
Tezde, gıda ambalaj malzemelerinin gıdalarla etkileşmeleri sonucunda, ambalaj malzemelerinde meydana gelen yıpranma olayları uzun süreli ve farklı depolama sıcaklıklarında (depolama sıcaklıkları tespit edilirken atmosferik sıcaklıklar göz önünde bulundurulmuştur) incelendi. Deneysel çalışmalarda Türkiye'de çok kullanılan ambalaj malzemeleri [polietilen teraftalat (PET) ve naylon-6] ve bu ambalaj malzemelerinde saklanan gıdalar (% 10'luk etil alkol, % 3'lük asetik asit, saf su, elma suyu ve şalgam suyu) seçildi. Kullanılan gıdalar, gıdaların yüzde değerleri ve deney şartları Türk Gıda Kodeksi ve Avrupa Gıda Kodeksi normları (Anthony O'Brien, 2000) göz önünde bulundurularak belirlendi.

Tezin ikinci bölümünde sentetik polimerlere ait temel bilgiler (polimer nedir?, yapıları, mekanik ve termal özellikleri) verildi. Üçüncü bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan metotlar ve bu metotlara ait temel bilgiler verildi. Dördüncü bölümde, her bir gıda ambalajında gıda ile etkileşme sonucunda oluşan yıpranma olaylarına ait sonuç ve yorumlar verildi.

2. POLİMERLER HAKKINDA TEMEL BİLGİLER

2.1 Polimer Nedir?

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly– ve tanecik, küçük parça anlamına gelen meros– kelimelerinden türetilmiştir. Kısaca polimer, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların (monomerlerin) kendi aralarında kovalent bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek moleküllü bileşiklerdir. Şekil 2.1’de monomer molekülüne ve bu monomerden oluşan polimere örnek olarak polietilen (PE) verildi.



Şekil 2.1 (a) Etilen monomeri, (b) düzgün dört yüzlü geometrisine uygun zig-zag dizilişe sahip polietilen polimerinin zincir yapısı [1].

2.2 Polimer Moleküllerinin Sınıflandırılması ve Yapısı

Hayatımızın her alanında polimerler çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerleri daha iyi anlayabilmek için sınıflandırılmalarına da bakmak gerekmektedir. Bu nedenle, polimerleri en genel halde, doğal ve yapay olarak iki grup da sınıflandırmak mümkündür. Doğal ve yapay polimerler arasındaki en büyük fark; doğal polimerlerin aynı boyda zincir yapısına sahip olmalarına karşın, yapay polimerlerde safsızlıkların olmasıdır. Bu durum, doğal polimerlere mekanik olarak üstün özellikler sağlamaktadır. Doğal kauçuk, saç teli ve nükleik asitler (DNA) gibi polimerleri doğal (bio-polimereler); poli(etilen teraftalat) (PET), polietilen (PE) ve naylon gibi polimerleri de yapay polimerlere örnek olarak gösterebiliriz. Ayrıca, polimer moleküllerini zincir yapısına ve işlenme şekillerine göre iki ana grup da sınıflandırmak mümkündür.

2.2.1 Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma

Polimer moleküllerini zincir yapısına göre “zincirinde farklı monomer birimlerinin tekrarlanması ile oluşan polimerler” ve “tek bir monomer biriminin şekline göre oluşan polimerler” olarak genel iki gruba ayırabiliriz. Bu gruplarda kendi içlerinde kısımlara ayrılmaktadır. Bu grupların özet bir şekli aşağıda verildi:

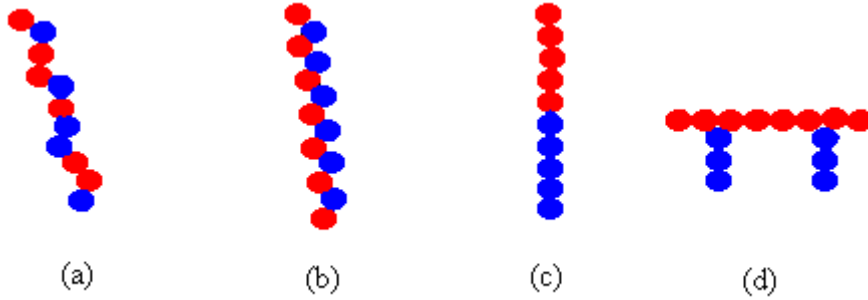
2.2.1.1 Zincirde Monomer Birimlerinin Tekrarlanması İle oluşan Polimerler:

i) Tek bir monomer biriminin birleşmesine göre; Homopolimerler.



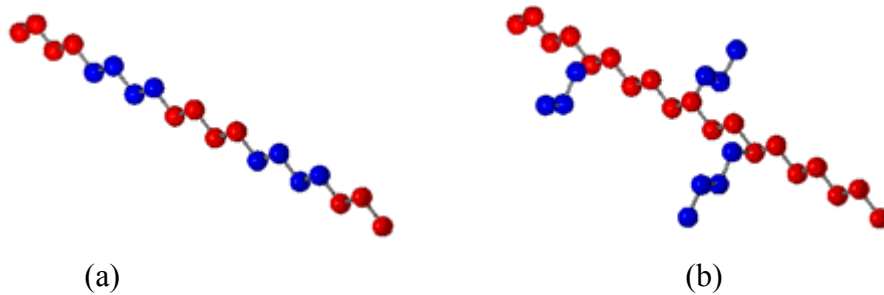
Şekil 2.2 Homopolimerin moleküller şeması (D. W. Clegg, A. A. Collyer 1993).

ii) İki veya daha fazla monomer biriminin birleşmesine göre kopolimerler; a) Gelişi-güzel kopolimerler, b) ardışık kopolimerler, c) blok kopolimerler ve d) aşıllı kopolimerler.



Şekil 2.3 Kopolimerlerin moleküler şeması (D. W. Clegg, A. A. Collyer 1993).

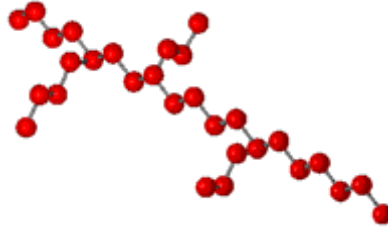
iii) Zincir segmentlerinin birleşmesine göre; a) Blok kopolimerler ve b) aşıllı kopolimerler.



Şekil 2.4 Zincir segmentlerinin birleşmesine göre oluşan polimerlerin moleküller şeması [2].

2.2.1.2 Zincir Şekline Göre Oluşan Polimerler:

i) Lineer polimerler, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) (Şekil 2.1).



Şekil 2.5 Dallanmış polimerin moleküller şeması [2].

iii) Termoplastikler: polietilen, polietilen (teraftalat),... ve termosetler: fenol formaldehit,....

2.2.2 İşlenme Şekillerine (Isıya Karşı gösterdikleri Davranışa) Göre Sınıflandırma

Polimer malzemeleri ısıya veya çözücülere gösterdikleri davranışa göre iki grup incelemek mümkündür. Bu gruplara termoplastikler ve termosetler denir. Bu polimer malzemelerin özellikleri kısaca aşağıda verildi:

2.2.2.1 Termoplastik Polimerler

Çeşitli fiziksel etkiler (ısı ve basınç gibi) sonucunda çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerler malzemelerin ortak ismidir. Bunlar uzun lineer ve dallanmış zincirlerden oluşmuş sistemlerdir. PE ve PET bunlara örnek gösterilebilir. Termoplastik polimer zincirlerini moleküller arası kuvvetler veya ikincil kuvvetler bir arada tutarlar. Bu kuvvetler Bölüm 2.3’de ayrıntılı olarak verildi.

2.2.2.2 Termoset Polimerler

Fiziksel etkiler altında çözünmeyen ve erimeyen polimerlere termoset polimerler denir. Bu tür polimerler çapraz bağlıdır ve bir kere şekillendirildikten sonra tekrardan eritip işlenme haline getirilemezler. Fakat çok yüksek sıcaklıklarda bozunuma uğrarlar. Günümüzde, havacılık ve uzay sanayii, otomotiv ve gemi sanayii gibi birçok alanda üstün dayanma kabiliyetlerinden dolayı çok fazla kullanılmaktadırlar. Silikon ve poliüretan bu tür polimerlere örnek olarak gösterilebilir.

2.3 Polimer Moleküllerinin Temel Özellikleri

Polimer moleküllerini, diğer ufak molekül malzemelerden ayıran en büyük fark sahip oldukları temel özelliklerdir. Bu özellikleri dört ana başlık altında incelemek mümkündür:

2.3.1 Moleküller-Arası Etkileşim Kuvvetleri

Polimerlerde ana zincirdeki atomlar birbirlerine kovalent bağlar ve az da olsa yan grupların etkileşmesi ile oluşan iyonik ve metalik bağlar ile bağlıdır. Bu bağlara birincil kuvvetler de denir. Bu bağlar polimerlerin kimyasal etkiler, ısı ve ışın gibi dış etkilere karşı koymasından sorumludurlar. Ayrıca, dış etkiler sonucunda polimerlerin bozulması ile moleküllerin bağ uzunlukları ve bağ enerjileri arasında da bir ilişki vardır. Bu nedenle, Çizelge 2.1’de polimerlerde sık rastlanan bağ uzunlukları ve bağ enerjileri verildi:

Çizelge 2.1 Polimerlerin zincirlerinde rastlanan önemli bağ uzunlukları ve bağ enerjileri (Samuel H. Maron).

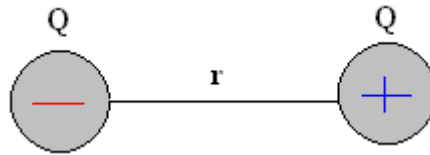
Bağ	Bağ Uzunluğu (nm)	Bağ enerjisi(kJ/mol)
C – C	15.4	347
C = C	13.4	611
C – H	11.0	414
C – N	14.7	305
C = N	11.5	891
C – O	14.6	360
C = O	12.1	749
C – Cl	17.7	339
N – H	10.1	389
O – H	9.6	464
O - O	1.32	146

Birincil kuvvetlerin haricinde, ikincil kuvvetlerin varlığı da polimerler için çok önemlidir. Çünkü, ikincil kuvvetler moleküller-arası etkileşim kuvvetleri olarak bilinirler ve makro-moleküller arasında veya kimyasal olarak reaksiyona girmeyen moleküller arasında oluşurlar. Bu kuvvetlerin en büyük özelliği, moleküllerin birbirini iterek uzaklaşmasını ya da çekerek birbirine yakınlaşmasını sağlayarak, polimerlerin fiziksel özelliklerinin (uçuculuk, vizkosite, mekanik özellikleri, vb. gibi) belirlenmesinde yardımcı olmalarıdır. İkincil kuvvetlerin enerjileri 4.18 – 83.6 kJ/mol ve bağ uzunlukları 20 – 50 nm arasında değişmektedir. Moleküller arası etkileşim kuvvetlerini ikiye ayırarak incelemek mümkündür (hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri). Bu incelemeyi yapmadan önce, moleküller arası etkileşim

kuvvetlerini açıklayabilmek için polar ve apolar moleküllerden de kısaca söz etmek gerekir. Çünkü, polimerlerdeki şişme ve çözülme olayları ile moleküllerin polar ya da apolar olması arasında direkt bir ilişki vardır (şekerin suda çözünmesi örnek olarak verilebilir).

2.3.1.1 Polar ve Apolar Polimer

Sürekli bir elektrik dipole sahip moleküllere polar, sahip olmayan moleküllere de apolar moleküller denir. Aralarında (r) mesafesi bulunan eşit ve zıt yüklü iki yükten oluşan sistemlere dipol denir ve sistemin elektrik dipol momenti



Şekil 2.6 Eşit ve zıt yükten meydana gelmiş elektrik dipolün şematik gösterimi (C Yalçın, 2003).

$$\mu = Q \times r$$

2.1

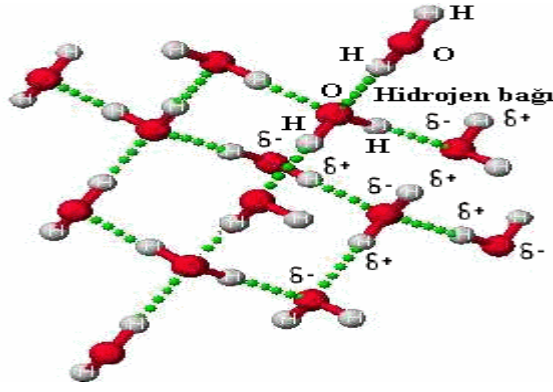
ile verilir. Çizelge 2.2’de de polar ve apolar moleküllere sahip sentetik polimerler ve bunların karakteristik özellikleri verildi:

Çizelge 2.2 Bazı sentetik polimerlerin karakteristik özellikleri [3]

Polimer	Polaritesi	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	Kristallik Oranı	Yoğunluğu (ρ, g cm ⁻³)	Erime Sıcaklığı (T _m , °C)
LDPE Film	Apolar	- 78	47	0.924	100
PP Film	Apolar	-10	80	0.916	173
PET Film	Polar	+ 76	45	1.40	250
Naylon-6 Film	Polar	+ 47	-----	1 – 1.17	220
PC Film	Polar	+145	-----	1.20	225

2.3.1.2 Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları, elektronegatifliği büyük olan atomlar (O, F, N, Cl,...vb.) ile hidrojen atomları arasında H₂O, HF, NH₃,... şeklinde oluşur. Su molekülleri arasındaki etkileşme, hidrojen bağlanmaya en iyi örnektir (Şekil 2.7). Hidrojen bağ enerjisi yaklaşık 12.54 – 29.03 kJ/mol ve bağ uzunlukları da 24 – 31 nm aralığındadır.



Şekil 2.7 Suda oluşan hidrojen bağlarının şematik gösterimi [4].

2.3.1.3 van der Waals Kuvvetleri

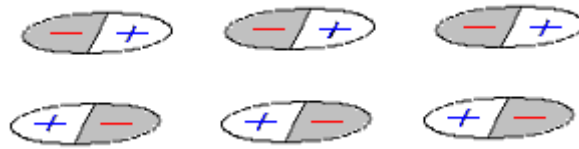
Polimer malzemelerin mekanik özellikleri ile molekül segmentleri ve düğüm noktaları yoğunluğu arasındaki çekici van der Waals kuvvetlerinin şiddetleri arasında sıkı bir ilişki vardır. Bu kuvvetler genellikle kısa mesafede etkin kuvvetlerdir. Bu kuvvetler iki ana başlık altında değerlendirilir. **I) Çekim kuvvetleri** ve **II) İtme kuvvetleri**. Bu kuvvetlerin özet bilgileri aşağıda verildi (Şenvar C. ve arkadaşları, 1977):

2.3.1.3.1 Çekim Kuvvetleri:

Üç tür çekim kuvveti vardır. Bunlar yönelimli etkileşmeler, indüksiyon etkileşmeler ve dispersiyon etkileşmeleridir.

2.3.1.3.1.1 Yönelimli Etkileşmeleri:

Kalıcı bir dipol momente sahip moleküllerin birbirleri ile etkileşmeleri sonucunda ortaya çıkan ikincil kuvvettir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Polar moleküller arasındaki dipol-dipol etkileşmelerinin şematik gösterimi.

Bu tür etkileşmeler ilk kez W. H. Keesom ortaya çıkarılmıştır. Bu tür etkileşmelerde enerji yüksek ve düşük sıcaklığa ve dipol momentler arasındaki uzaklığa bağlı olarak aşağıdaki bağıntılar ile verilir:

$$U_{ort} = - \frac{\mu_e^4}{24 \pi^2 \varepsilon_0^2 k T r^6} \quad 2.2$$

$$U_{ort} = - \frac{\mu_e^2}{2\pi\varepsilon_0 r^3} \quad 2.3$$

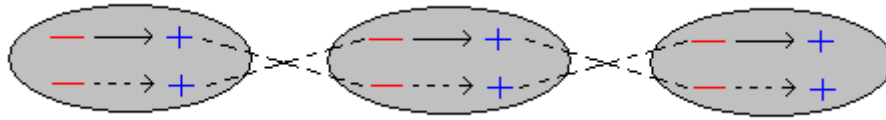
burada(μ_e) elektrik dipolü, (k) Boltzman sabitini ve (T) mutlak sıcaklığı, (r) iki molekül arasındaki uzaklığı ve (ε_0) serbest uzayın elektrik geçirgenliğini göstermektedir. Ayrıca, iki molekül arasındaki çekim kuvveti de (yüksek sıcaklıklar için),

$$F_{ort.} \propto \mu_e^4 r^{-7} \quad 2.4$$

şeklinde yazılabilir. Burada, kuvvet elektrik dipol momentinin dördüncü kuvveti ile doğru ve moleküllerin aradaki uzaklığın 7 inci kuvveti ile ters orantılıdır.

2.3.1.3.1.2 İndüksiyon Etkileşmeleri:

Güçlü dipol momente sahip moleküllerin (polar moleküller) etkisiyle kutuplanan moleküller arasında oluşan etkileşmelerdir (Şekil 2.9). Sıcaklıktan bağımsızdır.



Şekil 2.9 İndüksiyon etkileşmelerinin şematik gösterimi. Kalın çizgi kalıcı dipol ve kesikli çizgi indüklenmiş dipolleri göstermektedir.

Bu tür etkileşmeler ilk defa P. J. W. Debye tarafından ortaya konmuştur. İndüksiyon etkileşme enerjisi ve etkileşme kuvveti Eşitlik 2.4 ve Eşitlik 2.5 ile ifade edilir:

$$U_{ind} = - \frac{\alpha \mu_e^2}{8 \pi \varepsilon_0^2 r^6} \quad 2.5$$

burada, (α) taneciklerin kutuplanabilirlik derecesini (polarizabilitesini) göstermektedir.

$$F_{ind.} \propto \mu_e^2 r^{-7} \quad 2.6$$

Eşitlik 2.5'den indüksiyon kuvvetinin elektrik dipol momentinin karesi ile doğru ve moleküllerin aradaki uzaklığın 7 inci kuvveti ile ters orantılı olduğu görülmektedir.

2.3.1.3.1.3 Dispersiyon (London Kuvvetleri) Etkileşmeleri:

Moleküllerdeki atomlara ait elektronların çekirdek etrafındaki hareketleri sonucunda kalıcı dipoller meydana gelir. Bunlar belli bir yönelmeye sahiptirler. Bu dipollerin mevcut dipoller ile etkileşimleri sonucunda itme çekme kuvvetleri ortaya çıkar. Örneğin, iki helyum atomunun birbirine yaklaşması durumunda aralarında itme ve çekme kuvvetleri oluşur ve çekme yönündekiler itmelere göre daha baskındırlar. Bu çekim kuvvetlerine dispersiyon kuvvetleri denir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Dispersiyon etkileşmelerinin iki helyum atomu arasındaki şematik gösterimi. (a) itici kuvvetler, (b) çekici kuvvetler

Bu tür kuvvetler ilk defa F. London tarafından bulunmuş ve

$$U_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \gamma}{(4 \pi \epsilon_0)^2 r^6} \quad 2.7$$

bağıntısı ile verilmiştir. Burada (α) moleküllerin kutuplanabilirlik derecesini (polarizabilitesini), $(h \gamma)$ atom veya molekülün iyonizasyon potansiyelini göstermektedir. Ayrıca, oluşan dispersiyon kuvveti de uzaklığın yedinci kuvveti ile ters orantılıdır. Bu kuvvetler apolar polimerlerde (PE, PP,...) daha çok gözlenirler. Benzen halkasına sahip polimerlerde (PET, PS,...) ise rezonans olayı London kuvvetlerini artırır.

2.3.1.3.2 İtme Kuvvetleri:

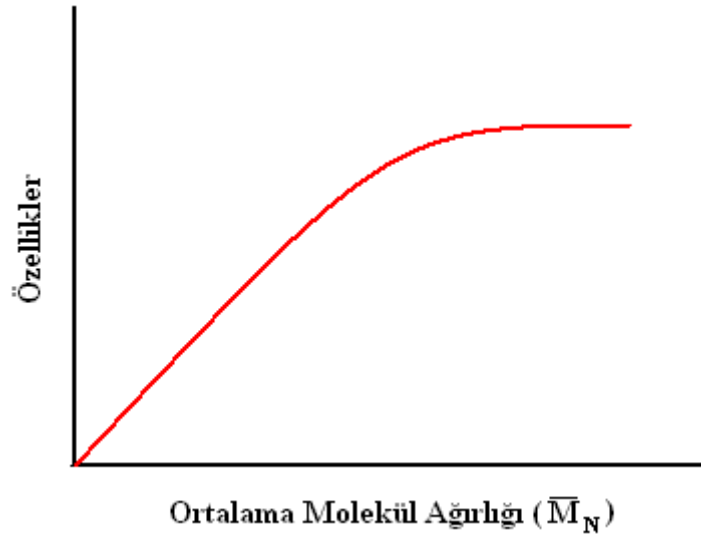
Bu kuvvetler, moleküllerdeki atomların elektronları ve çekirdekleri arasındaki karşılıklı itme etkisinden doğarlar. Böylece elektronların aralarında ve çekirdeklerin kendi aralarında birbirlerini itmelerinden itme kuvveti meydana gelir ve bu kuvvet $F_{it} \propto -\left(r^{-13}\right)$ yazılabilir, yani itme kuvveti, moleküller arası uzaklığın 13'üncü kuvveti ile ters orantılıdır.

O zaman bir çift molekül arasındaki Van der Waals kuvvetini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

Toplam kuvvet = (Yönlenme Çekim kuvveti) + (İndüksiyon Çekim kuvveti) + (Dispersiyon Çekim kuvveti) – (İtme kuvveti)

2.3.2 Molekül Ağırlığı

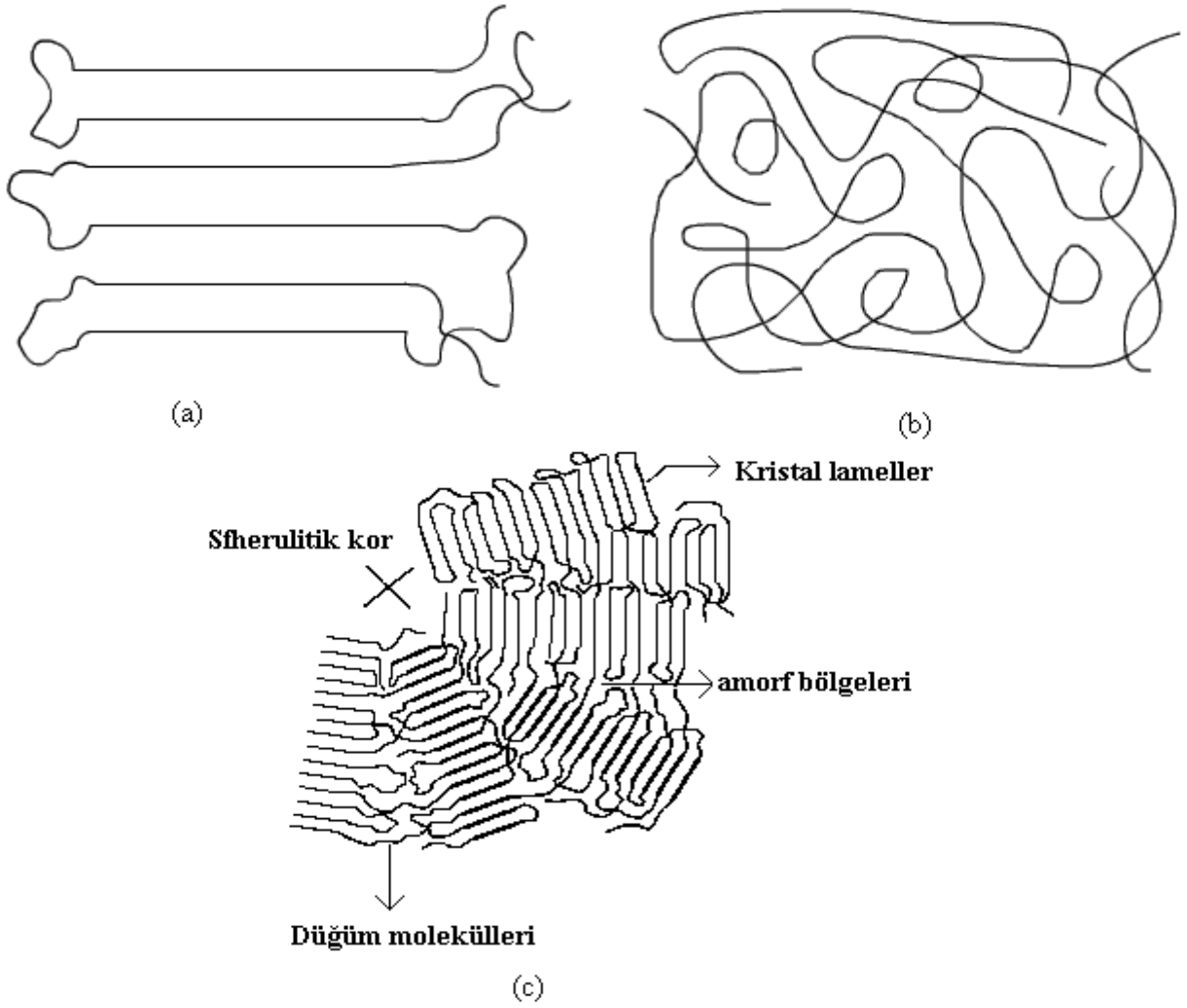
Polimerler farklı uzunlukta ve farklı molekül zincirlerine sahip yapılar olduklarından, moleküler ağırlık, polimerler için diğer maddelere göre ayırt edici bir özelliktir. Ayrıca, polimerlerin fiziksel özellikleri moleküler ağırlığa bağlıdır. Bir polimerin moleküler ağırlığı arttıkça, moleküler arası çekim kuvvetleri artar. Böylece, erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özellikler gibi belli fiziksel özelliklerinde artma görülür (Şekil 2.12).



Şekil 2.11 Ortalama molekül ağırlığı ile özellikler arasındaki ilişki (E. Pişkin, 1987).

2.3.3 Fiziksel Yapısı

Bir maddenin fiziksel yapısı her şeyden önce morfolojisine bağlıdır. Ayrıca, bir malzemenin yapı ile fiziksel özellikleri (mekanik, termal ve optik gibi) arasında da sıkı bir ilişki vardır. Polimer malzemelerde de morfoloji denilince akla kristal veya amorf bölgelerin varlığı gelir. Çünkü küçük molekül ağırlıklı maddeler ya kristal ya da amorf halde bulunurlar. Fakat polimerlerde her iki yapı aynı anda mevcuttur. Bu nedenle, polimerler fiziksel yapılarına göre sınıflandırıldıklarında amorf, kristalin ve yarı-kristalin polimerler diye üç gruba ayrılarak incelenirler. Kristalin polimerlerde zincirler bir düzen içinde yer alırken (Şekil 2.11-a), amorf polimerlerde ise bir yumakta olduğu gibi birbirini içine girmiş gibidirler (Şekil 2.11-b). Yarı-kristalin polimerlerde ise yapının bir kısmı amorf, diğer kısımları kristalin özellik gösterir (Şekil 2.11-c). Amorf polimerlerde zincirler hareket halinde bulunduklarından, amorf bölgelerde farklı konformasyon hareketleri oluşur. Kristalin polimerlerde ise kristal hücreleri vardır ve kristal hücreyi oluşturan makro-molekül zincirleri düzenli bir yapıya sahiptir.

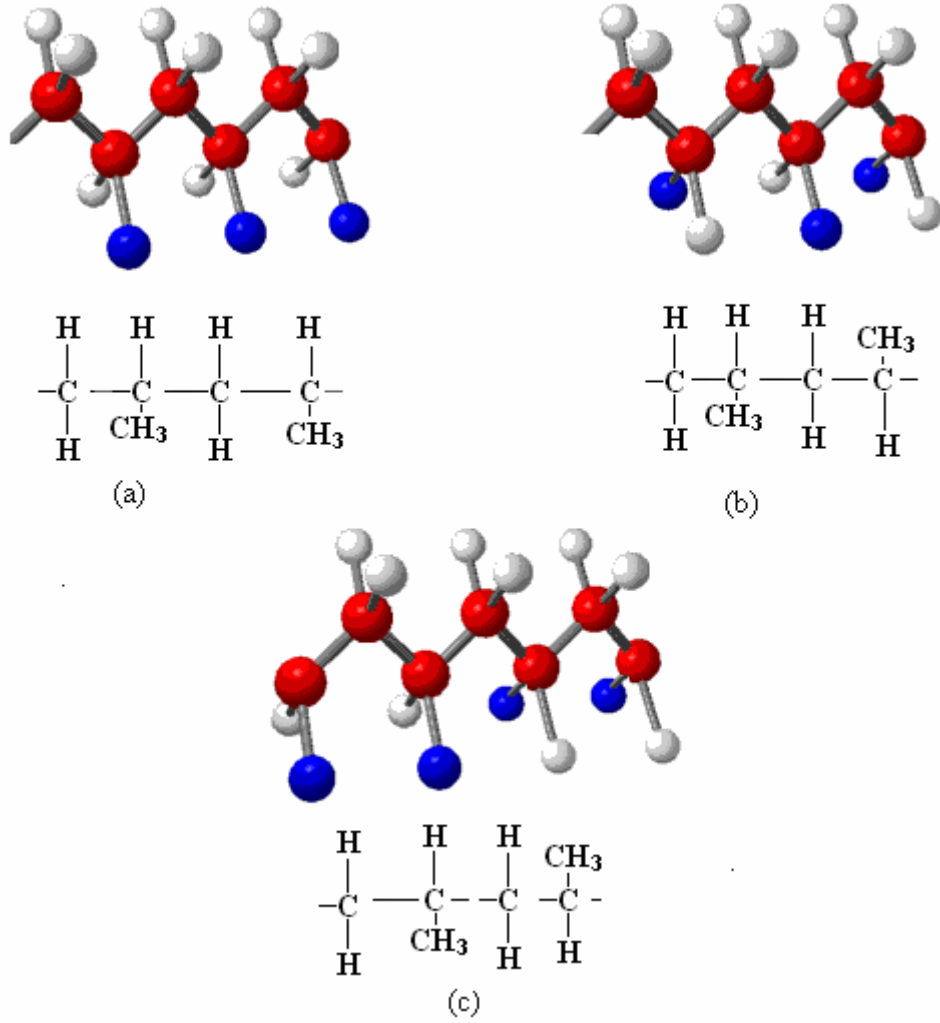


Şekil 2.12 (a) kristal [5], (b) amorf [5] ve (c) yarı-kristal polimerlerde (Ulrich) zincir yapılarının şematik gösterimi.

2.3.4 Konfigürasyon ve Konformasyon

Zincirlerin fiziksel yapısı, makroskopik özelliklerin belirlenmesi için çok önemli bir faktördür. Konfigürasyon ve konformasyon da bir polimerin geometrik yapısının belirlenmesinde kullanılan önemli terimlerdir. Bağ kırılması olmadan bir molekülün bağlar etrafında alabileceği geometrik düzene konformasyon, bağ kırılmaları sonucunda da atom veya molakül kaybı olmadan alabileceği düzene de konfigürasyon denir.

Ayrıca, polimer zincirlerinin tanımlanmasında stereodüzen terimide kullanılmaktadır ve üç çeşit stereodüzen yapısı vardır: İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik. PP polimeri bu üç yapıyı görmek için en iyi örnektir (Şekil 2.13 a-c). İzotaktik ve sindiyotaktik kristal polimerlerde, ataktik de amorf polimerlerde gözlenmektedir.



Şekil 2.13 (a) isotaktik, (b) sindioataktik ve (c) ataktik streodüzen yapılarının şematik gösterimi [6].

2.4 Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Mekanik özellikler, polimerik malzemelerin bütün özellikleri arasında en önemlisidir. Çünkü, kullanım alanlarının belirlenebilmesi ve malzeme seçimi için çok sık tercih edilen bir özelliktir (Vishu Shah, 1998; E. Pişkin, 1987 ve E. N. Lawrence ve arkadaşları, 1994). Ayrıca, son elli yıl içinde yapılan birçok keşifte, polimerik malzemelerin mekanik özellikleri ile yıpranma ve parçalanma mekanizmaları arasında bir ilişkinin olduğu bulunmuştur (Donald ve arkadaşları, 2003). Polimerik malzemelerde, dış faktörler etkisi ile oluşan yıpranma ve parçalanma, molekülse veya atomik seviyedeki mikroskobik değişimleri göstermektedir (konformasyon değişimleri, segmentlerin kayması, zincir gerilmesi veya kopması ve mikroçatlakların oluşması, vb. gibi). Yıpranma türleri ve parçalanma teorileri hakkındaki bilgiler sırasıyla aşağıda verilmeye çalışıldı:

2.4.1 Yıpranma Türleri

Polimer malzemelerin dış kuvvetlere karşı şekil değiştirmemek için gösterdikleri dirence mekanik davranış veya mekanik dayanım denir. Mekanik davranışı viskoz yıpranma (tersinmez), elastik yıpranma (tersinir) ve viskoelastik yıpranma diye üç ana başlık altında incelemek mümkündür.

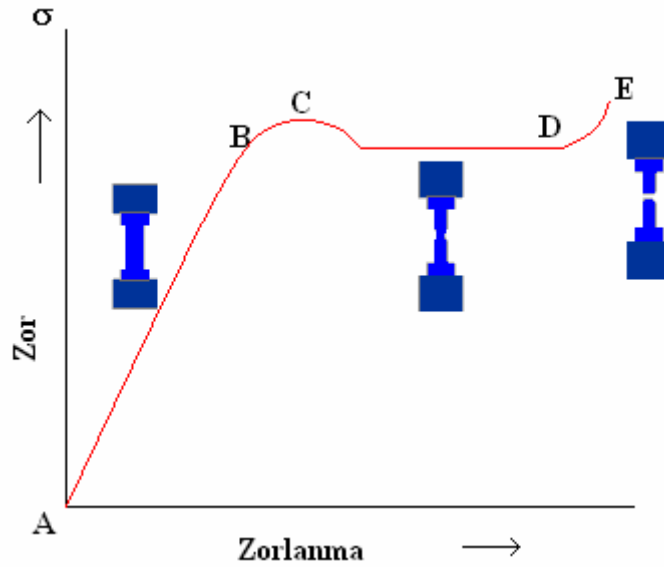
2.4.1.1 Viskoz Yıpranma

Uygulanan kuvvet ile polimer malzemelerin yapılarındaki moleküllerin birbirleri üzerinden kayarak yer değiştirmeleri sonucunda meydana gelen davranış değişikliğine plastik ya da viskoz yıpranma denir. Viskoz yıpranma gerilimin bir fonksiyonudur.

2.4.1.2 Elastik Yıpranma

Polimer malzemelerin enerji kaybı olmaksızın dış kuvvetler karşısındaki davranışına (şekil veya boyut değiştirme) elastik yıpranma denir ve oluşan yıpranma gerilimin bir fonksiyonudur. Ayrıca, dış etkiler sonucu malzemenin ilk şeklini alabilme yeteneğine elastisite ve ilk şeklini tamamen alabilen malzemelere de elastik malzemeler denir.

Bir malzemenin geometrik durumundaki değişme “gerinim”, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de “gerilim” olarak adlandırılır. Malzemelerde uygulanan kuvvetin türüne göre de üç değişik gerinim oluşabilir: i) Sabit hacimde kayma yönündeki şekil değişimlerini veren basit kayma; ii) Sabit şekilde sıkıştırılan bir cismin buna karşı koyma özelliğini ifade eden eşdeğer sıkıştırma ve iii) Hem boyca hem de enine daralma yönündeki değişimleri gösteren basit çekme. Çok özel durumlar haricinde, polimer malzemelerde basit kayma ve eşdeğer sıkıştırma gözlenmediği için polimerlerde basit çekme yıpranmasının özel bir yeri vardır. Tezde de dış faktörlerin etkisi ile oluşan mekaniksel özelliklerdeki değişimler tek eksenli çekme deneyleri ile belirlenmiştir. Çekme deneylerinden elde edilen eğrilere gerilim-gerinim (stress-strain) eğrileri denir (Şekil 2.14). Bu eğriler polimerik malzemelerin mekanik özellikleri (elastik modülü, kopma gerilimi, vb. gibi) hakkında birçok bilgi vermektedir.



Şekil 2.14 Polimer malzemeler için tipik gerilim –gerinim eğrisi (Vishu Shah, 1998).

Şekil 2.14'deki gerilim-gerinim eğrisini kısaca açıklayacak olursak: Eğrinin (AB) bölgesi Hooke Bölgesi veya lineer elastisite Bölgesi olarak isimlendirilir. Polimerik malzemelerin sertliğini gösteren elastik modülü de bu bölgenin eğiminden bulunur ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

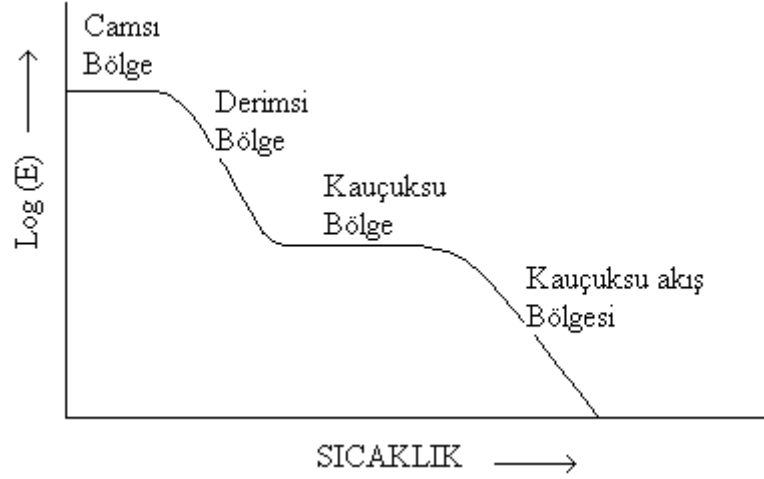
$$\text{Gerilim} = \sigma = \frac{F}{A_0} \quad 2.8$$

$$\text{Gerinim} = \varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad 2.9$$

$$\text{Elastik Modülü} = E_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{A_0} \times \frac{L_0}{\Delta L} \quad 2.10$$

burada, $[E_0 \text{ (Mpa)}]$ dış etkiye maruz kalmamış malzemenin elastik modülünü, $[F/A_0, \text{ (N/m}^2\text{)}]$ birim alana uygulanan kuvveti, (L_0) kuvvet uygulanmadan önceki cismin boyunu ve (ΔL) de kuvvet uygulandıktan sonraki cismin boyundaki uzama miktarını göstermektedir. (BC) bölgesinde vizkoelastik davranış görülmektedir. Çünkü malzemelerde az da olsa kalıcı yıpranma oluşmuştur. (C) noktasına akma verimi denir. (CD) bölgesinde, uygulana gerilimin değişmediği, malzemenin önemli oranda uzadığı görülmektedir. Bu bölge, plastik akma olarak tanımlanır. Bu bölgede, polimer zincirlerinin ayrılarak, birbiri üzerinden aktığı dolayısıyla şiddetli viskoz yıpranmanın olduğu söylenebilir. (DE) bölgesi de, gerilimin arttığını ve yapı içinde yönlenmelerin oluştuğunu, bunun sonucunda da malzemenin

sertliğinin arttığını ifade eder. (E) noktasında da kopma gözlenir. Ayrıca, sıcaklık gerilim-gerinim eğrilerini önemli oranda değiştirmektedir. Sıcaklığın gerilim-gerinim etkisini ifade etmek için Log (elastik modülü) – sıcaklık grafiğinden yararlanılır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Elastik modülünün sıcaklıkla değişim eğrisi [Rudolph D. Deanin, 1989].

Polimerik malzemelerin dış faktörlerin etkisiyle elastik modüllerindeki değişim de birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve elastik modülündeki değişimi ifade etmek için aşağıdaki gibi Eşitlik geliştirmişlerdir (L. Donald ve arkadaşları, 2003):

$$\sigma = E_{eff} \varepsilon \quad 2.11$$

burada (E_{eff}) efektif elastik modülü'dür. Yapılan araştırmalar, (E) ile (E_{eff}) arasında aşağıdaki gibi bir bağıntının olduğunu göstermiştir:

$$E_{eff} = E_0 (1 - \alpha_x) \quad 2.12$$

burada (α_x) lineer elastisi bölgesinden sapma terimi olarak ifade edilmektedir ve ($0 \leq \alpha \leq 1$) aralığında değişmektedir (bir boyutlu örnek problemleri için).

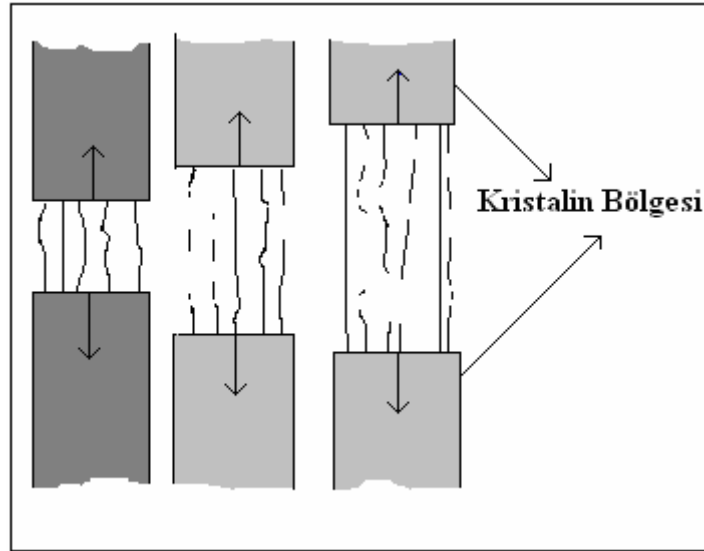
2.4.1.3 Viskoelastik Yıpranma

Polimerlerin zamana bağımlı yıpranması (vizkoz) ile zamana bağımlılık göstermeyen (elastik) yıpranmaların birlikte oluşumu sonucu ortaya çıkan mekanik davranış türüdür. Viskoelastik davranışı açıklamak için elastik ve vizkoz yıpranmaları birleştiren basit bir model kullanılmaktadır. polimerlerin viskoelastik davranışını matematiksel olarak ifade etmek üzere çeşitli modeller ileriye sürülmüştür. Bu modeller, i) Maxwell Modeli ve ii) Voigt-Kelvin

Modelidir. Bu modeller yardımı ile zamana karşı gerininin değişimi belirlenerek polimerlerin mekanik davranışları açıklanmaya çalışılır.

2.4.2 Mekanik Parçalanma ve Teorileri

Bir polimer zincirinin kırılması sonucunda meydana gelen fiziksel değişimlere parçalanma denir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Yarı-kristal polimerlerin amorf bölgelerindeki bağ kırılmasının şematik gösterimi (Schnabel W., 1992)

Son elli yıl içinde polimerik malzemelerde parçalanma olaylarını açıklayabilmek için Bueche, Tobolsky Eyring, Peterlin, Sohma ve Zhourkov gibi birçok araştırmacı tarafından önemli keşifler yapılmıştır. Bu keşiflerin birkaçı hakkında kısa bilgiler aşağıda verildi:

Zhurkov S. N. sabit yük altında (σ) farklı örneklerin yaşam sürelerini (τ , örneğe kuvvet etkilediği andan kopmaya kadar geçen süre) belirleyerek, farklı polimerler için aşağıdaki gibi genel kinetik bir yıpranma eşitliği tasvir etmiştir:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \sigma \gamma}{k T} \right] \quad 2.13$$

burada, (τ) polimerik malzemenin yaşam süresini; σ , MPa büyüklüğünde uygulanan kuvvetini; (k) Boltzman sabitini; U_0 - mekanik gerilim uygulanmadığında parçalanma aktivasyon enerjisini; γ - yapıya hassas bir parametreyi ve τ_0 - atom ve moleküllerin denge konumu etrafında titreşimlerinin periyoduna eşit bir sabiti gösteren parametrelerdir. Burada,

U_0 , γ ve τ_0 polimerik malzemelerin dayanım özelliklerini gösteren parametreler olarak bilinirler. Ayrıca, Eşitlik 2.13'deki U_0 atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak aktifleşme engelini veya potansiyelini gösteren ve $(\sigma\gamma)$ 'da fiziksel anlam olarak, örneğin kopmasına neden olan dış kuvvet tarafından yapılan işi belirten büyüklüklerdir. Eyring (sürünme oranı) ve Bueche (yaşam-ömrü)'de (Kausch H. H., 1987) Zhourkov gibi mekanik özellikler ile gerilim arasındaki ilişkiyi veren benzer çalışmalar yapmışlardır.

Peterlin'de 1970 (Peterlin A., 1970) yılında amorf ve kristalin bölgelerden oluşan bir polimerik örneğe gerilim uygulanır ve mekanik gerilim yavaş yavaş artırılırsa, kristal bölgeleri birleştiren amorf bölgelerdeki bağların kopabileceğini söylemiş (Şekil 2.16). Bu görüşünü, yük altındaki yarı-kristal fiberlerin yaşam ömürlerinin sıcaklık- gerilime bağlılığına ait ve parçalanma sırasında oluşan radikallere ait veriler ile desteklemiştir. Sohma ve arkadaşları da (Schnabel W., 1992), 1976 yılında mekanik parçalanma ile oluşan serbest radikal oluşumlarını Elektron Spin Rezonans yöntemi ile belirleyerek Peterlin'in çalışmasına uygun deneysel sonuçlar bulmuşlardır.

2.5 Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimer malzemelerin faz geçişleri, erime karakterizasyonu ve kristalizasyon mekanizması gibi özelliklerinin belirlenmesinde bir çok Termal Analiz (TA) yöntemleri kullanılmaktadır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termogravimetre (TG), Termo-mekanik Analiz (TMA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) en çok kullanılan TA yöntemleridir. Bu analiz yöntemlerinin genel özellikleri Çizelge 2.3'de verildi.

Çizelge 2.3 En çok kullanılan Termal Analiz yöntemlerinin en temel özelliği (Hatakeyama T. ve Quinn F. X., 1999).

Nicelik	TA Metotları	Kısaltma
Kütle	Termogravimetre	TG
Farklı sıcaklık	Diferansiyel Termal Analiz	DTA
Entalpi	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	DSC
Yıpranma	Termo-mekanik Analiz	TMA
Yıpranma	Dinamik Mekanik Analiz	DMA

Kısaca Çizelge 2.3’de verilen yöntemlere değinirsek:

Termogravimetre (TG); sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak polimerlerin kütle değişimlerinin incelenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknik vasıtasıyla, polimerlerin bozulduğu sıcaklıklar veya sıcaklık davranışları rahatlıkla belirlenebilir.

Termo-mekanik Analiz (TMA); polimer malzemelerde yıpranma mekanizmasını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmeye yarayan termal analiz tekniğidir. Bu test tekniğinde sabit yük altındaki statik yıpranmalar incelenmektedir. TMA yöntem ile malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları, erime sıcaklıkları ve elastik modülleri gibi parametreler bulunabilmektedir.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA); polimerik malzemelere uygulanan periyodik veya değişen kuvvetler sonucunda meydana gelen dinamik yıpranma mekanizmalarını, sıcaklığın ve frekansın (veya zamanın) bir fonksiyonu olarak belirlemeye yarayan bir test tekniğidir. Dinamik test sonuçlarından, malzemelerin dinamik modülü, camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristallik oranı gibi bilgiler elde edilebilir. Ayrıca, diğer mekanik testlere (Zwick, vb..) göre daha kısa sürede ve hassas sonuç verdiği için son yıllarda çok önem kazanan bir teknik konumuna gelmiştir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA); aynı anda ısıtılan polimerik ve referans maddenin ısı kapasitesi farkından kaynaklanan sıcaklık farkını sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmeye yarayan bir tekniktir. DTA polimerik malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve ısı kapasitesi gibi termal parametreleri belirleyebilen bir yöntemdir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC); özellikle polimer malzemelerin termal özelliklerin belirlenmesinde tercih edilen en önemli tekniklerden birisidir. Çünkü, bu teknik ısıtılan bir polimerde referans maddeye göre meydana gelen fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını veya ısı kapasitesini sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçtüğünden bir DTA tekniğine göre daha iyi sonuç vermektedir. Bu nedenle tezde, dış etkiler sonucu polimer malzemelerde meydana gelen fiziksel değişimlerin entalpileri DSC termal analiz tekniği ile belirlenerek, polimer malzemelerin kristallik oranları hesaplandı. Polimer malzemelerin entalpi, ısı kapasitesi ve kristallik oranının DSC tekniği ile nasıl hesaplandığı hakkındaki bilgiler aşağıda ayrıntılı olarak verilmeye çalışılmıştır:

Polimer örneklerin, erime ve kristallik parametreleri Termodinamiğin 1. Kanunu ile belirlenirler. Bu nedenle, bazı temel bilgilere de (Termodinamiğin 1. Kanunu, entalpi ve ısı kapasitesi) değinmek gerekir.

2.5.1 Termodinamiğin 1. Kanunu

Bir sistemin toplam iç enerjisi (U) olarak adlandırılır. İç enerji sistemi oluşturan moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Başlangıç ve son halleri dengede olan herhangi bir olay ve kapalı sistem için (ΔU) aşağıdaki gibi tarif edilir:

$$\Delta U = U_{son} - U_{ilk} = Q - W \quad 2.14$$

burada, q sisteme aktarılan ısı ve w sistem üzerinden yapılan iştir. Sisteme ısı aktarılıyor veya sisteme karşı iş yapılıyorsa $w > 0$ ve $T > 0$; sistem ısı veriyor veya iş yapıyorsa $w < 0$ ve $T < 0$ dır.

2.5.2 Entalpi ve Isı Kapasitesi

Eşitlik 2.14 düzenleyerek aşağıdaki şekilde yazılırsa:

$$w = (U_1 + P_1 V_1) - (U_2 + P_2 V_2) \quad 2.15$$

Burada parantez içindeki ifadeler, yeni bir durum büyüklüğü entalpi yi (H) ifade etmektedir (Eşitlik 2.16).

$$H = U + P V \quad 2.16$$

Saf bir maddenin bir bar basınçtaki ve verilen sıcaklıktaki hali o maddenin standart hali gösterdiğinden, polimer malzemelerin erime sırasındaki entalpisine, Standart Erime Entalpisi ΔH_{fusion} denir ve birimi (J / kg)'dır. Bir maddenin entalpisi sıcaklık yükseldikçe artar. Bu nedenle, entalpi ve sıcaklık değişimi arasında ilişki kurmak için, sabit basınçta ısı sığası kullanılır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir:

$$dH = C_p dT \quad 2.17$$

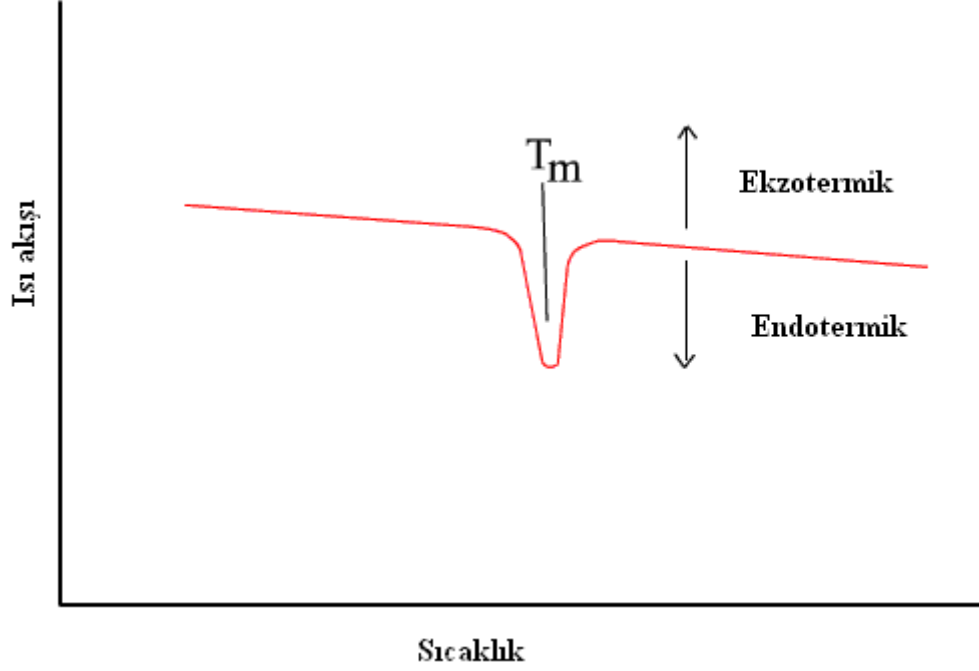
şayet ısı sığası sabit ise,

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad 2.18$$

yazılır. O halde, bir cismin sıcaklığını 1 °C yükseltmek için verilmesi gereken gerekli ısı enerjisine ısı kapasitesi denir ve birimi (J/ kg K)'dir. Başka bir deyişle, bir maddenin sıcaklığı ΔT kadar arttığı zaman iç enerjisi de artar (Eşitlik 2.19).

$$q = C \Delta T \quad 2.19$$

Yukarıda anlatılan temel bilgilerden ve tipik bir DSC eğrisinden (Şekil 2.17) yola çıkarak, polimer malzemelerin sırasıyla ısı kapasitesi, entalpi ve kristallik oranlarının nasıl elde edildiğini ve hesaplandığını gösterebiliriz.



Şekil 2.17 Tipik DSC eğrisinin şematik gösterimi [7].

Burada, (T_m , °C) polimer malzemenin erime sıcaklığını göstermektedir ve polimerik malzemelerde erime endotermik bir geçiştir.

Isı kapasitesini hesaplamadan önce ısı akışını ve ısıtma oranını hesaplamak gerekmektedir: Isı akışı, birim zamandaki birim ısı miktarını göstermektedir (Eşitlik 2.20) ve ısıtma oranında birim zamandaki sıcaklık artışını (Eşitlik 2.21) anlatmaktadır.

$$B = \frac{q}{t} = \text{ısı akışı (heat flow)} \quad 2.20$$

$$A = \frac{\Delta T}{t} = \text{ısıtma oranı (heating rate)} \quad 2.21$$

Şimdi, Eşitlik 2.20 ve Eşitlik 2.21'den yola çıkarak ısı kapasitesini hesaplayabiliriz (yukarıda anlatılan ısı kapasitesi tanımını da dikkate alarak):

$$\frac{\frac{q}{t}}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Isı kapasitesi} \quad 2.22$$

Entalpinin tanımından yola çıkarak, Şekil 2.17'daki erime pikin alanının (Eşitlik 2.23), ısıtma oranına bölümü bize erime entalpisindeki değişimini verir (Eşitlik 2.24).

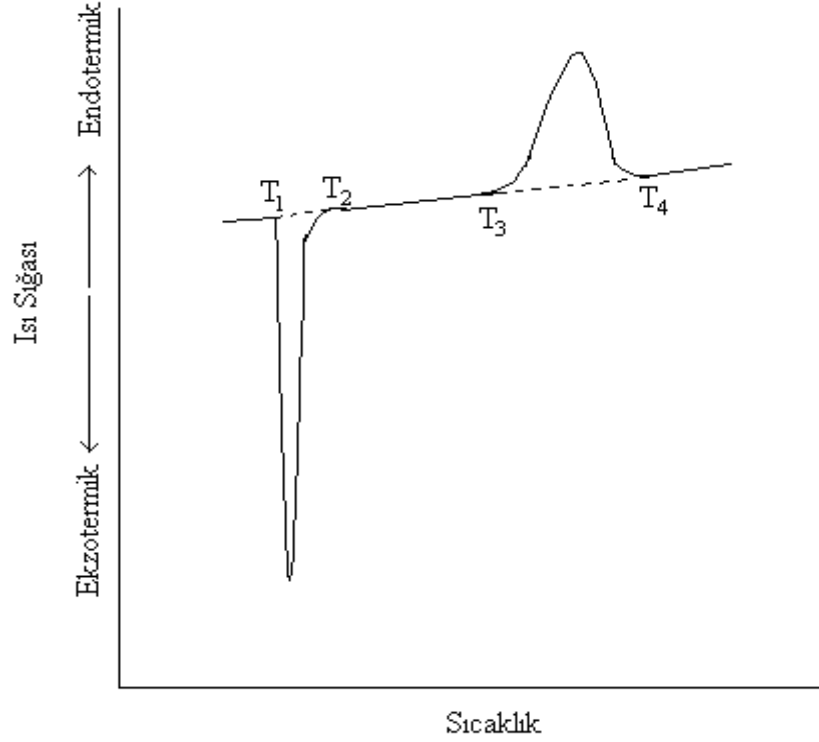
$$S = \frac{\text{ısı} \times \text{sıcaklı}}{\text{zaman} \times \text{kütle}} = \frac{J \ K}{s \ g} \quad 2.24$$

$$\frac{S}{A} = \frac{\frac{J \ K}{s \ g}}{\frac{K}{s}} = \frac{J}{g} = \text{entalpi} = H \quad 2.25$$

Elde edilen entalpi değerinden de Eşitlik 2.25 yardımıyla polimer malzemelerin kristalizasyon oranı (fractional crystallinity) hesaplanır.

$$X_c = \frac{\Delta H_f(T_m)}{\Delta H_f^0(T_m^0)} \quad 2.26$$

burada, X_c ağırlıkça kristallik derecesi; $\Delta H_f(T_m)$ erime noktasındaki entalpisi; $\Delta H_f^0(T_m^0)$ erime noktasında %100 kristal bir malzeme entalpisidir. Tezde yarı-kristal bir malzeme olan PET üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Bu nedenle, yarı-kristal bir polimerik malzemenin DSC termogramı (Şekil 2.18)'de ve bu termogramdan elde edilen X_c ağırlıkça kristallik dereceside Eşitlik 2.26'da verildi.

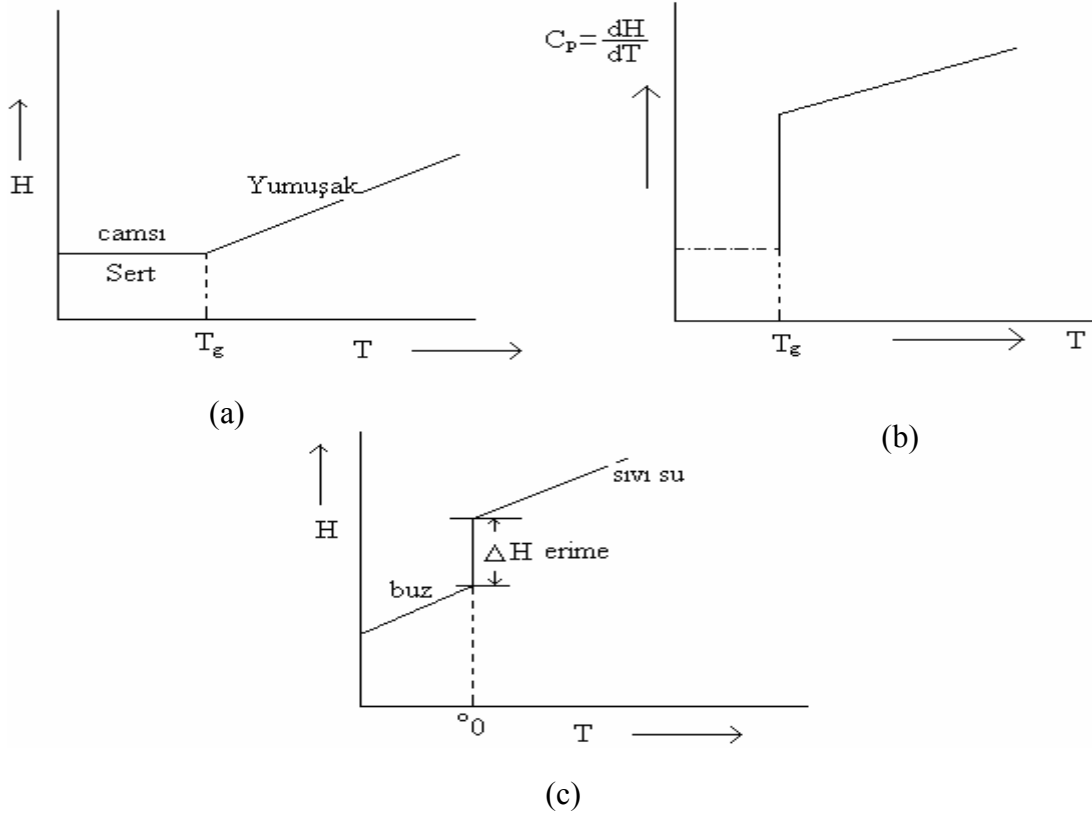


Şekil 2.18 Yarı-kristal bir polimer ısıtıldığı zaman entalpi değişiminin şematik gösterimi (Kong Y. ve Hay J. N., 2003).

$$X_c = \frac{\Delta H_f(T_3 \rightarrow T_4)}{\Delta H_f(T_m^0)} \quad 2.27$$

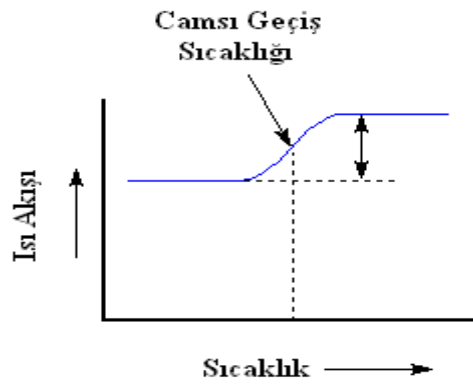
yine burada, X_c ağırlıkça kristallik derecesi; $\Delta H_f(T_3 \rightarrow T_4)$ $T_3 \rightarrow T_4$ sıcaklıkları arasında erime entalpisi; $\Delta H_f(T_m^0)$ denge sıcaklığında %100 kristal bir malzemenin entalpisini göstermektedir.

Ayrıca, polimerik malzemeler için çok önemli olan camlaşma sıcaklığından da (T_g) kısaca söz etmek gerekmektedir. Çünkü, polimerik malzemelerde sert fazdan – yumuşak faza geçmeyi karakterize eder ve “ikinci dereceden bir faz geçiş aralığıdır” (Şekil 2.19-a). Çünkü, polimerik malzemelerin entalpi değerlerinin türevi alındığında ısı kapasitesinin, sıcaklığa bağlı grafiği çizildiğinde bir sıçrama gözükür (Şekil 2.19-b). Bu nedenle, ikinci dereceden geçiş adı verilmiştir. Örneğin buzun eriyerek sıvı su haline geçmesi halinde 1 atm. basınç altında, 0 °C de (ΔH erime) ısısı kadar bir ısı alışverişi olur ve bu geçiş “birinci dereceden faz geçişi olarak isimlendirilir” (Şekil 2.19-c). Fakat, polimerlerde ısı alışverişini ifade eden bir ısı alışverişi yoktur.



Şekil 2.19 (a) Polimerlerde ikinci dereceden faz geçişini göstermektedir, b) ikinci dereceden faz geçişini gösteren sıçrama grafiği, c) birinci dereceden faz geçişi (Akovalı G., 1984).

Ayrıca, camsı geçiş sıcaklığını Şekil 2.20'deki eğrinin eğimindeki değişimden hesaplamak mümkündür.



Şekil 2.20 Sıcaklığa bağlı ısı akış eğrisinden camsı geçiş sıcaklığının elde edilmesi [8].

3. DENEYSEL YÖNTEMLER ve ÖRNEKLER

Polimer malzemeler kullanım alanlarına bağlı olarak, aynı anda bir çok dış faktörün (sıcaklık, UV, basınç, kimyasal vb.) etkisine maruz kalabilir. Bu durumda, malzemelerin yıpranma ve parçalanma mekanizmaları farklı olabileceğinden, mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde birçok değişme meydana gelebilir. Literatürde bu özelliklerin aynı anda incelenmediği, özellikle mekanik yıpranma mekanizmasının tam olarak verilmediği görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, yeni malzemelerin geliştirilmesi veya mevcut olanların iyileştirilmesi ve kullanım alanlarına uygunluğunun tam olarak belirlenebilmesi için malzemelerin dış faktörler karşısındaki yıpranma ve parçalanma mekanizmalarının tam olarak incelenmesi gerekmektedir. Tezde, gıda ambalaj malzemelerinde, gıdaların etkileri sonucunda meydana gelen mekaniksel yıpranma incelendi. İncelemelerde, dış etkiler sonucunda malzemelerin mikro-yapılarındaki, band yıpranmalarındaki ve termal özelliklerdeki değişimler bulunarak, bunların mekanik yıpranma ile olan ilişkileri açıklanmaya çalışıldı. Deneysel çalışmalar, Dizayn Plastik A. Ş.'nin Çorlu'daki Ar-Ge'sinde (DSC ve Zwick Test cihazı), Y.T.Ü. Fizik Bölümü (Zhourkov test cihazı), Kimya Bölümü (FT-IR ve vakum etüvü), M.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi (Zwick Test Cihazı) ve Metalürji Bölümü'ndeki (SEM) cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Aşağıda bu deneysel yöntemler ve metotları hakkında kısa bilgiler verildi.

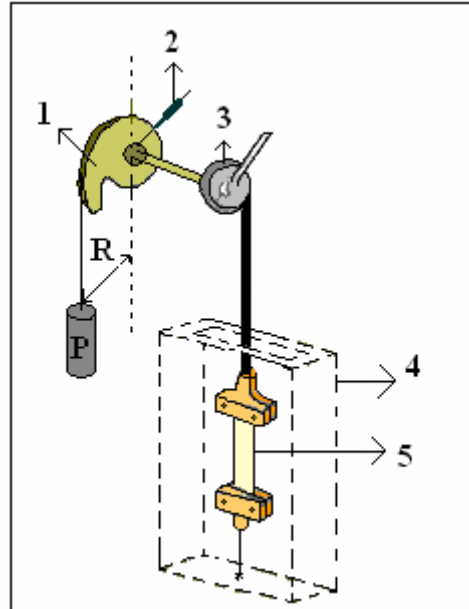
3.1 Polimer Malzemelerin Mekanik Yıpranma Özelliklerin Ölçülme Metotları

Yapılan çalışmalarda dış faktörlerin etkisine maruz kalmış örneklerin mekanik özelliklerindeki [elastik modülü (E) ve kopma anındaki gerilme miktarı (σ)] değişimler, Uluslararası Standartlara (ISO, 527 1 - 2) göre incelendi. İncelemeleri yapmak için iki çeşit çekme cihazı kullanıldı. i) Zwick (model 1455) test cihazı (Şekil 3.1) ve ii) Archimedes kanununa dayalı örneğin kesit alanı değişirken gerilmenin (σ) sabit kalmasını sağlayan manivela cihazı (Zhourkov cihazı, Şekil 3.2).

Her iki cihazın çalışma prensibi, kaşık şeklinde hazırlanan numunelerin bir taraftan tutturulup diğer taraftan sabit bir hızla çekilmesine dayanmaktadır. Zwick test cihazında çekme işlemi 50 (mm min⁻¹)'lik bir hız ile bilgisayar kontrollü bir sistem tarafından; Zhourkov cihazında da manuel olarak Archimedes kanununa göre oda sıcaklığında yapıldı. Zhourkov cihazının yapısı ile ilgili bilgiler Dr. Nursel Can'nın yapmış olduğu doktora tezinde ayrıntılı olarak verilmiştir.

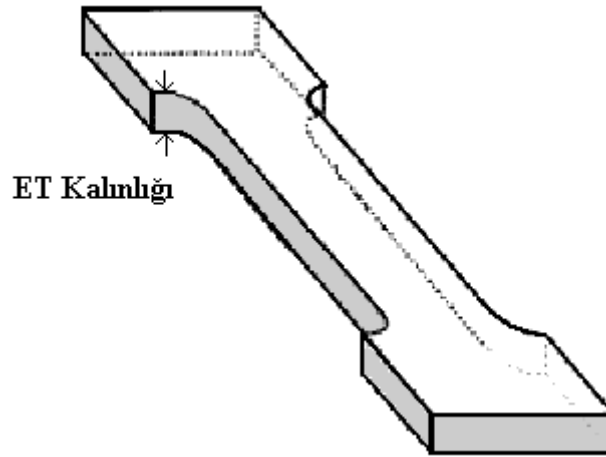


Şekil 3.1 Zwick test cihazının fotoğrafı [9].



Şekil 3.2 Zhourkov test cihazının şeması. 1- Manivela kaldırıcı, 2- manivelayı dengeleyen yük, 3- örneğin asıldığı r_0 yarıçaplı silindir, 4- örneğin konulduğu hücre ve 5- örnek [N CAN, 2003].

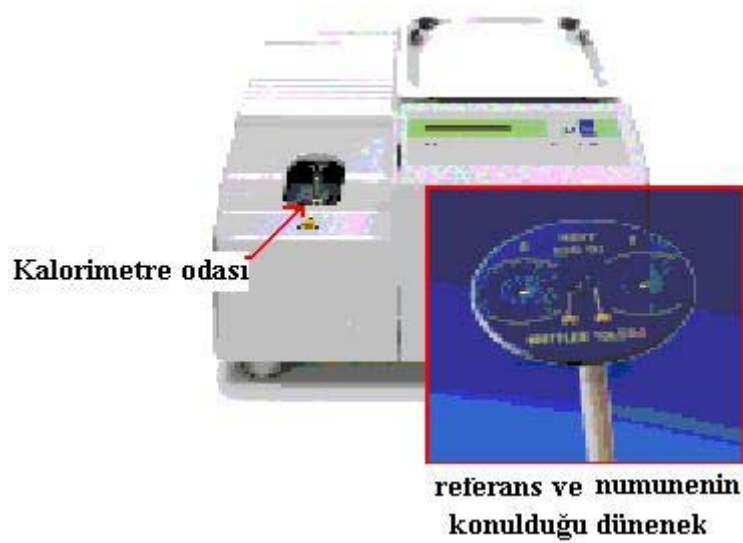
İncelemelerde örnekler uygun boyut ve biçimde (Şekil 3.3) hazırlandı.



Şekil 3.3 Çekme deneylerinde kullanılan polimer malzemelerin kalıp şeklinin şematik gösterimi

3.2 Polimer Malzemelerin Termal Özelliklerin Ölçülme Metotları

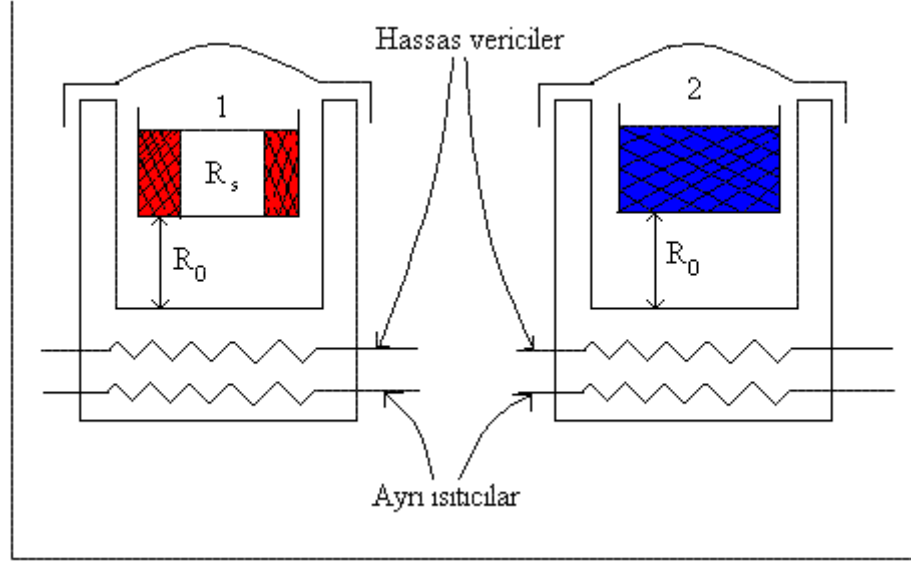
Dış faktörlerin etki ile örneklerde meydana gelen fiziksel değişimlerin termal davranışları (entalpi, camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik oranı) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) tekniği ile incelendi (DSC tekniği ile entalpi ve kristallik oranlarının belirlenmesi Bölüm 2.4’de ayrıntılı olarak verilmişti). Bu incelemeler için Mettler Toledo DSC 822 kalorimetre cihazı kullanıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Mettler Toledo 822 cihazının fotoğrafı [10].

DSC cihazı ile yapılan çalışmada, ölçüm alınma işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. Bu aşamalar aşağıda sırasıyla verildi:

i) Etki görmüş ve görmemiş film örnekleri 7 – 10 mg arasında kesilerek 40 mg'lık Aliminyum (Al) krozeler içine konuldu. Sonra, cihazın kalorimetre odasındaki (Şekil 3.5) referans numunesinin yanındaki yuvaya yerleştirildi.

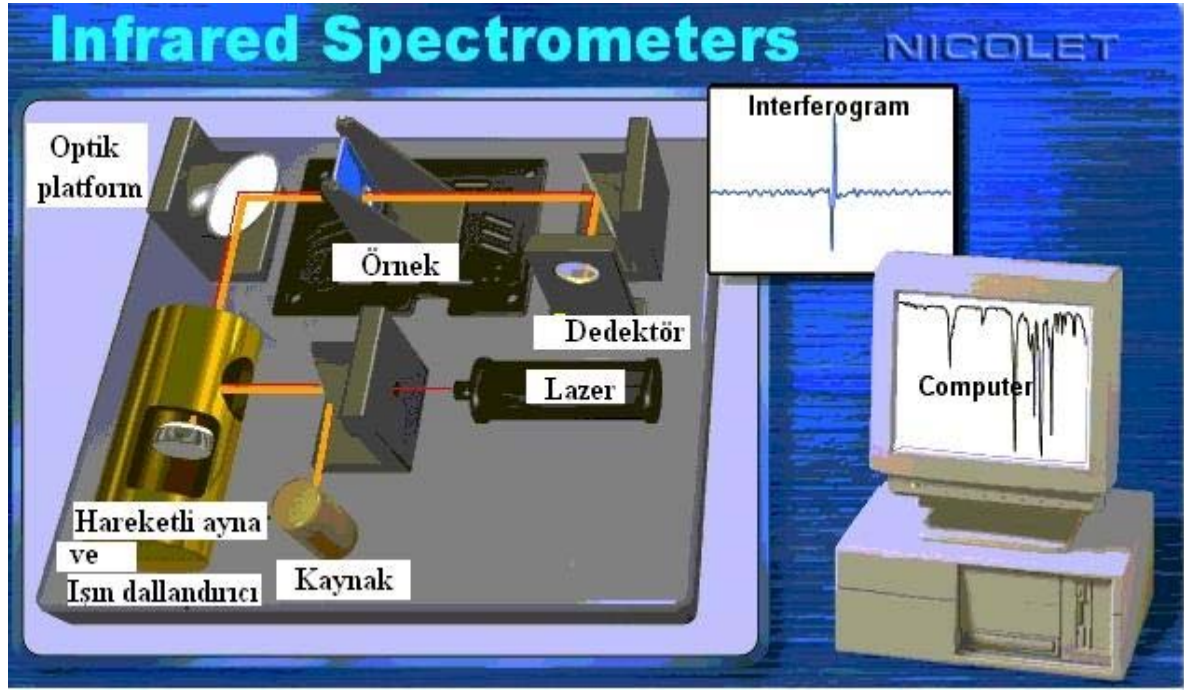


Şekil 3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre'sinin (DSC), kalorimetre odasının diyagram görüntüsü: 1- Örnek numune; 2- Referans numune (Hatakeyama T., 1999 ve Campbell D., 1989)

ii) Kullanılan polimer malzemeye uygun olacak şekilde cihazın ısıtma oranı (30 – 300 °C), gaz miktarı (80 ml dak⁻¹) ve ısıtma hızı (20 °C dak⁻¹) ayarlandı.

3.3 Polimer Malzemelerin Mikro-Yapı Özelliklerinin Spektroskopi Yöntemi İle Ölçülme Metotları

Moleküler spektroskopi teknikleri, bir malzemedeki moleküllerin bağ açılarının, bağ uzunluklarının ve bağ kuvvetlerinin bulunmasının yanı sıra, ayrıca bir molekülün boyutu, şekli ve dipol momentleri gibi özelliklerin tespit edilmesini de sağlar. Birçok moleküler spektroskopi tekniği bulunmaktadır. Tezde, polimer malzemelerin mikro-yapılarındaki değişimler Fourier Transform Infra-red (FT-IR) spektroskopi tekniği ile incelendi. İncelemeler için Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi kullanıldı. Şekil 3.6'da İnfrared cihazının optik şeması verildi.



Şekil 3.6 İnfrared cihazının optik şeması [11].

FT-IR, polimer malzemelerin fiziksel parametrelerinin (C = 0 oksitlenme bağları, kristallenme veya moleküller arası etkileşimler sonucunda oluşan hidrojen bağları, vb....) belirlenmesi için kullanılan önemli tekniklerin başında gelmektedir (Lagaron, J. M. ve arkadaşları, 2004) Yapılan çalışmalarda, dış etkilere maruz kalan örnekler vakum etüvünde (24 saat, 50 °C koşulları altında) kurutulduktan sonra uygun biçimde kesildi. FT-IR cihazında da tarama aralığı 4000 – 400 cm⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak, kesilen örneklerin % absorpsiyonlarına (%A) ait spektrumlar alındı. Sonra, polimer malzemelerin yapısını etkileyen kendisine ait özel pikler (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2) elde edilen spektrumlardan tespit edildi ve bu piklerin optik yoğunluklarındaki değişimler Lambert Beer Kanunu (Ewing W. G., 1985) ile hesaplandı. Beer kanunu kısaca aşağıda verilmiştir:

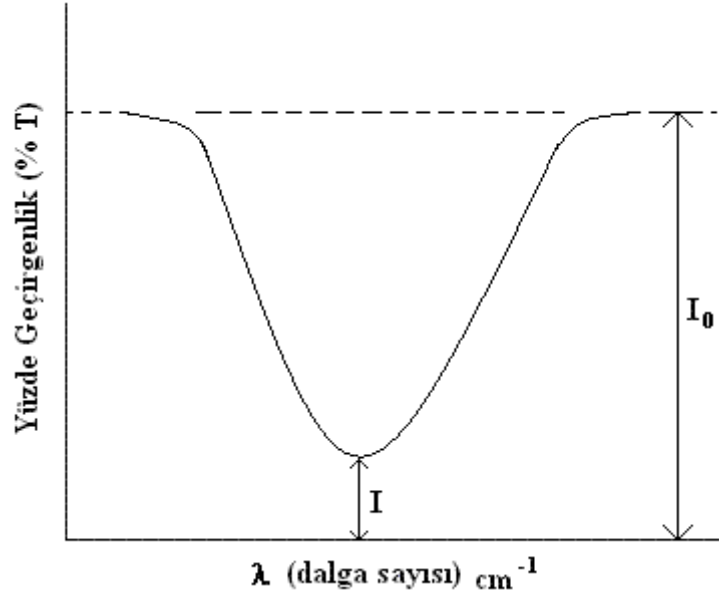
Verilen bir frekansta gelen ışığın şiddeti (I_0) ile geçen ışığın şiddeti arasındaki ilişki o frekansın geçirgenliğini verir (T) ve

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 3.1$$

Eşitliği ile ifade edilir. Ayrıca, Eşitlik 3.1’den den absorbansın (A) ve optik yoğunluğun (OY)

$$OY = A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{veya} \quad A = -\log T \quad 3.2$$

Şeklinde yazılabileceği görülmektedir. Şekil 3.7 de bir pike ait % geçirgenlikten optik yoğunlun base-line yöntemi ile nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Base-line ölçü tekniğine göre IR spektrumunun şematik gösterimi (Ewing W. G., 1985).

Optik yoğunluk ölçü yöntemi birçok araştırmacı tarafından çok sık kullanılmaktadır (Mamedov Ş. ve arkadaşları, 1999). Aşağıdaki Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de PET ve naylon-6 polimer malzemelere ait IR spektrum listeleri gösterildi.

Çizelge 3.1 Saf naylon-6’nın IR spektrumunun band Tablosu (Holland B. J ve arkadaşı, 2002).

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Modeli
3444	serbest N – H gerilmesi
3310	bağlı N – H gerilmesi
2930	asimetrik CH ₂ gerilmesi
2850	Simetrik CH ₂ gerilmesi
1640	C = O yıpranması

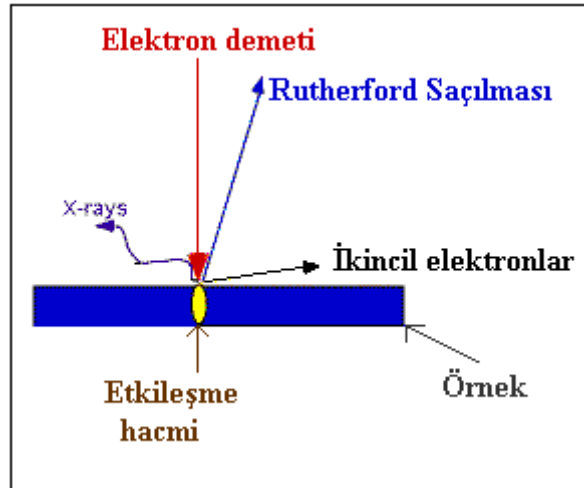
Çizelge 3.2 Saf PET'in infra-red spektrumunun band Tablosu (Loong T. L. ve arkadaşları, 1999).

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Modeli
3550	Nem absorpsiyon
3440	Son grupların O – H gerilmesi
2960	Aromatik C – H gerilmesi
2880	Alifatik C – H gerilmesi
1950	Aromatik bandların toplamı
1720	C = O gerilmesi
850	Yakın iki hidrojen çiftinin C – H yıpranması

3.4 Polimer Malzemelerin Mikro-Yapı Özelliklerin Ölçülme Metotları

Dış etkiler sonucunda polimer malzemelerin yüzeyinde meydana gelen yıpranmalar (oluşan mikro-çatlaklar, mikrodan makro ya doğru giden kırıklar, vb...) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniği ile incelendi. Çünkü, SEM polimerik malzemelerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde çok fazla kullanılan bir tekniktir. SEM tekniği ile bir yüzeyin görüntülenmesi kısaca aşağıda verilmiştir:

Katı bir yüzeyin yüzey morfolojisinin SEM tekniği ile belirlenmesi işleminde hızlandırılmış elektron demeti kullanılır. Bu etkileşim sırasında üç tip elektron gözlenmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Örnek ile elektron demetinin etkileşimi [12].

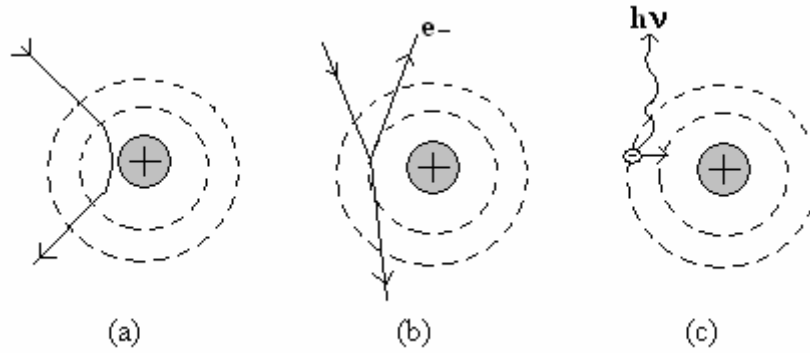
Bunlar,

i) Rutherford Saçılması (Backscattered Electrons): Örneğin pozitif yüklü çekirdeği ile negatif yüklü serbest elektron arasındaki elektrostatik etkileşme sonucunda bazı elektronların geri saçılması (Şekil 3.9-a).

ii) İkincil elektronlar (Secondary Electrons): Örneğe ait atomun elektronu ile elektron demetinin direkt etkileşmesi sonucunda elektron serbest kalması (Şekil 3.9-b).

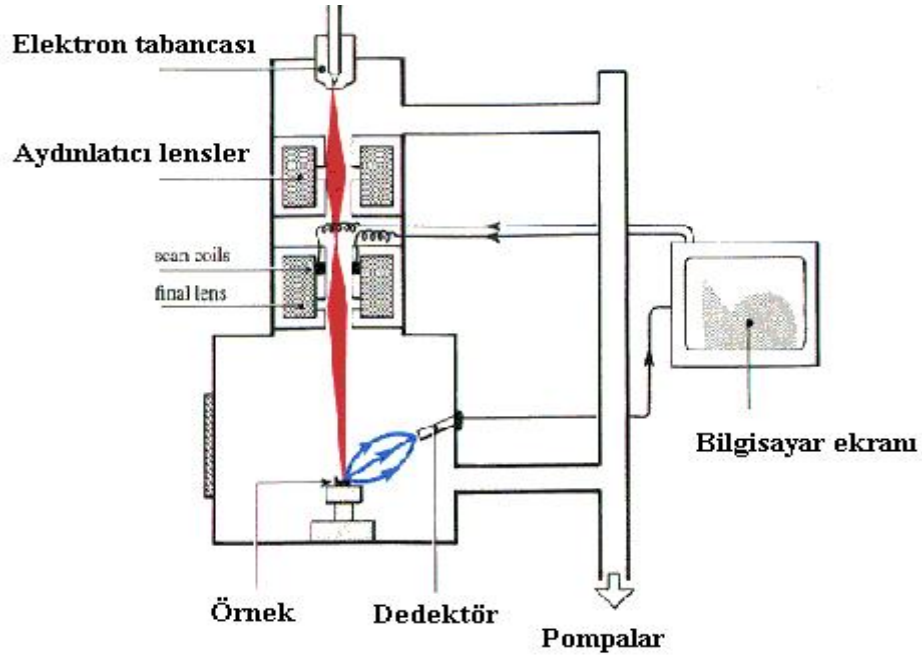
iii) İkincil elektronlardan sonra, elektromanyetik spektrumun X-ışını bölgesinde foton emisyonu ile elektronun bir alt kabuğa geçmesi (Şekil 3.9-c).

Bu üç etkileşme arasında en önemlisi düşük enerjiye sahip ikincil elektronlardır. Çünkü yüzeyin görüntülenmesi bu elektronlar sayesinde gerçekleşmektedir.



Şekil 3.9 Bir atom ile yüksek hızlı elektronun etkileşmesi (Campbell D., 1989).

DeneySEL çalışmalarında Jeol JMS 5410 LV marka SEM cihazı kullanıldı. Şekil 3.10'da SEM cihazının içyapısı verildi. Ayrıca, filmlerin yüzey fotoğrafını almak için yapılan deneySEL çalışmalara ait aşamalar da aşağıda verildi:



Şekil 3.10 Taramalı elektron mikroskobunun fotoğrafı [13].

Vakum etüvünde kurutulan örnekler yaklaşık (1 cm x 1 cm) boyutlarında kesilerek yüzeylerin iletkenlik kazanması için mikron tabakasında altın ile kaplandı (karbon ve altın-palladium alternatif kaplama malzemeleridir). Çünkü, altın vakum ortamında kolay kaplanabilen ve yüksek elektronlar ile bombardıman sırasında çok fazla ikincil elektron verme yeteneğine sahip metal malzemedir. Sonra, yüksek vakum altında altın kaplı örneklerin yüzey morfolojileri incelendi. Etki görmüş filmlerim SEM görüntüleri ile saf filme ait görüntü kıyaslanarak, etki görmüş yüzeylerdeki mikro çatlaklar belirlendi. Bu bilgiler diğer teknikler ile bulunan sonuçlar ile birleştirilerek malzemenin mekanik yıpranması hakkında yorumlar yapıldı.

3.5 Deneyde Kullanılan Polimer Malzemeler ve Hazırlanmaları

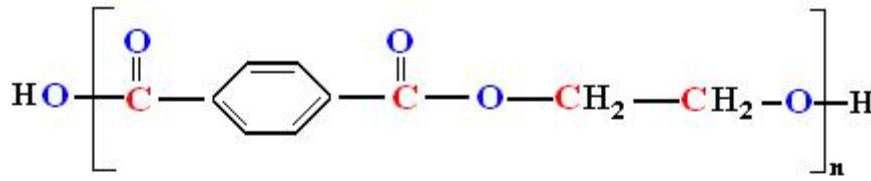
Deneysel çalışmalarda, özellikle Türkiye’de çok fazla tüketilen doğal ve yapay gıdalar (şalgam suyu, elma aroması, %3 lük asetik asit (sirke asiti), %10 luk etil alkol ve saf su) ve bu gıdaların saklanması sağlayan farklı kalınlıklara sahip gıda ambalaj malzemeleri [PET (240 - 280 μm) ve naylon-6 (15 μm)] kullanıldı. Gıda ambalaj malzemeleri Koroza ve Farmomak şirketlerinden temin edildi. Temin edilen malzemeler Uluslararası Standartlara göre hazırlanarak hava sızdırmayan kaplara konulan gıdaların (gıdaların miktarları Uluslar arası Standartlar ve Türk Standartları Enstitüsüne göre belirlenmiştir) içinde, çeşitli saklama sürelerinde (1 – 12 hafta arasında) ve farklı depolama sıcaklıklarında (5, 25 ve 40 °C)

etüvlerde bekletildi. Saklama sürelerinin sonunda örnekler gıdaların içinden çıkarılıp saf su ile yıkandı. İkinci aşamada, vakum etüvünde 50 °C da bir gün kurutuldu. Bu işlemlerin sonunda, Bölüm 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de anlatılan ölçüm metotlarından yararlanarak gıdaların kullanıldıkları ambalaj malzemelerine etkileri incelendi.

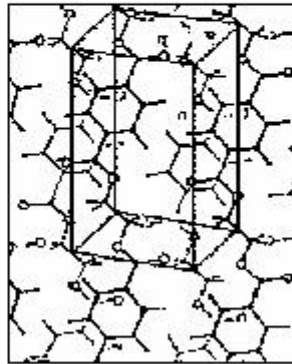
3.5.1 Polietilen teraftalat (PET)

PET, mükemmel termal, mekanik ve düşük gaz geçirgenliği özelliklerine sahip endüstriyel açıdan çok önemli ileri teknoloji termoplastik malzemedir (Brozenic N. J., 1986). Bu özelliklerinden dolayı, gıda ambalaj endüstrisinde, otomobil ve elektronik alanlarda çok sık olarak kullanılmaktadır.

PET, yapısında benzen halkası bulunmasından dolayı PE ve PP gibi malzemelere göre daha sert (rijit) bir zincir yapısına sahiptir (Şekil 3.11). PET molekülünde benzen halkaları arasında elektronik etkileşimler olmasına karşın, PET kuvvetli hidrojen bağlara sahip değildir. Ayrıca, bu malzemeler üretim esnasında yavaş kristalleşebilen özelliğe sahip malzemelerdir. Bu özellikler, PET’e yüksek erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı sağlamaktadır.



(a)

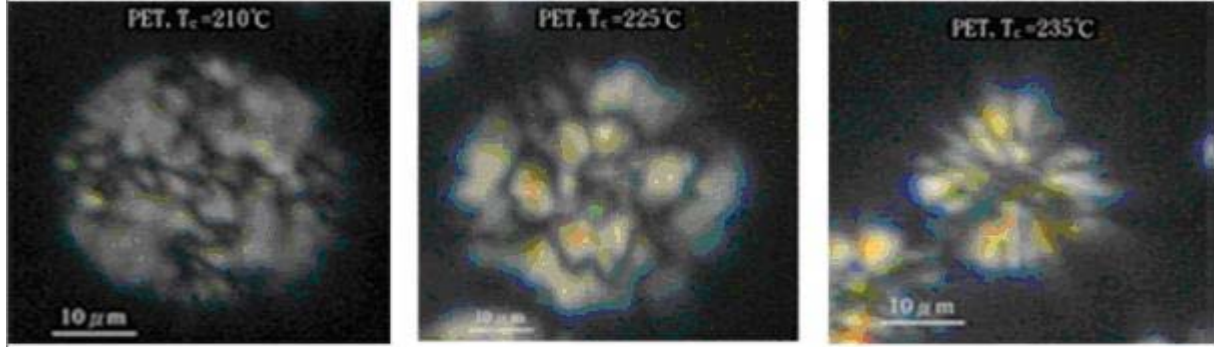


(b)

Şekil 3.11 PET’in (a) moleküler yapısı ve (b) kristal örgü yapısı (Hockenberger A., 2004).

Literatürden, PET’in ağırlığınca % 1 ya da %2 oranında su absorplayabildiği yapılan çalışmalardan bulunmuştur (Zumailan A. ve arkadaşları, 2004). Ayrıca, üretim esnasında

kullanılan sıcaklıkların kristal yapısına etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve incelemelerde sıcaklıkla farklı kristal yapı özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.12). Bir malzemenin kristal yapısının bilinmesi o malzemenin kullanım alanları için çok büyük önem taşımaktadır (Hee S. M. ve arkadaşları, 2001).

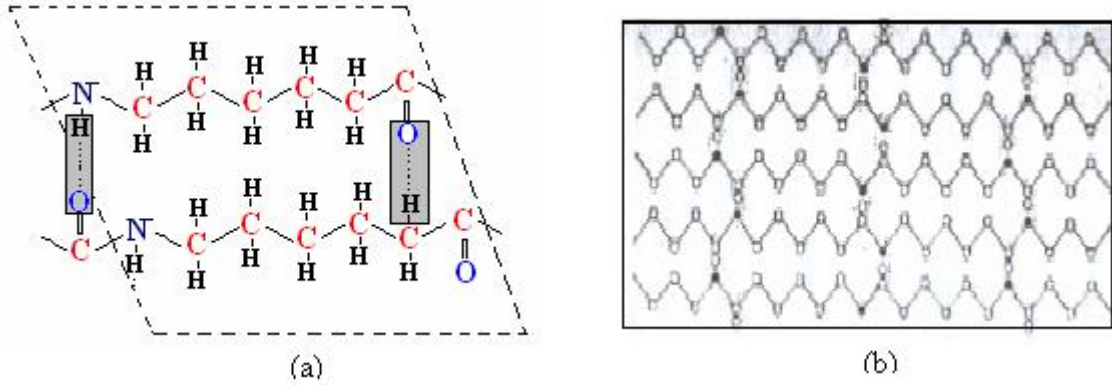


Şekil 3.12 Farklı kristallenme sıcaklığı (T_c) değerlerinde izotermal kristallenmenin Polarize Optik Mikroskobundaki (POM) fotoğrafları (Tzong M. W. ve arkadaşları, 2004)..

Şekil 3.12 bize, sfherulitik yapıların (bir merkezden yayılarak büyüyen papatya görünümündeki kristal oluşumlar) değişimini göstermektedir.

3.5.2 Naylon-6 (Pa-6)

Naylon-6 yarı kristal ve ileri teknolojik özelliklere (mekanik, termal ve gaz barier özellikleri gibi) sahip polimerik bir malzemedir. Bu nedenle otomotiv, sağlık ve gıda gibi bir çok alanda çok fazla kullanılmaktadır. Naylon-6 zincirleri güçlü polar gruplara sahiptir. Bu nedenle, su ile rahatlıkla hidrojen köprüleri kurabilirler. Ayrıca, (CONH) amide fonksiyon gruplarını da içerdiklerinden, çevrelerindeki nem absorplayarak nitrojen ve oksijen ile kompleks hidrojen bağları oluşturabilirler (Şekil 3.13). Hidrofilik (su seven) polimerik malzemedir. Naylon-6'daki hidrojen bağlarının doğası, bu malzemelerin yapısı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, naylon-6 kristalleri iki temel formda bulunabilir; monoklinik α formu ve hekzagonal γ formu (Holmes ve arkadaşları, 1955 ve Arimoto ve arkadaşları, 1965). Ayrıca, bu temel yapılara ait genel özellikler de Çizelge 3.3'de verildi.



Şekil 3.13 Naylon-6'nın (a) hidrojen bağlarının ve (b) moleküler yapısının zincir paketlenmesini şematik gösterimi (Hockenberger A., 2004).

Çizelge 3.3 Naylon 6'nın γ ve α kristal yapılarının genel özellikleri (Fornes T. D. ve arkadaşları, 2003).

Özellikler	α	γ
Kristal yapı	Monoklinik	Hekzagonal/pseudohekzagonal
Latis sabitleri	a = 0.956 nm b = 1.724 nm c = 0.801 nm $\beta = 67.5^\circ$	a = 0.472 nm c = 1.688 nm $\gamma = 120^\circ$
Yoğunluk (g cm^{-3})	1.23 deneysel 1.23 hesap	1.16 – 1.19 deneysel 1.16 hesap
ΔH_f^0 (J g^{-1})	241	239

Çizelge 3.3'deki hekzagonal latis sabitleri, monoklinik parametrelerine dayalı olarak hesaplanmış sabitlerdir.

3.6 Polimer Malzemelerin Yıpranma Sabitleri ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesabı

Dış etkiler sonucu polimer malzemelerin farklı sıcaklıklara ait yıpranma sabitleri bulundu. Yıpranma sabitinin bulunması için gerekli eşitlikler aşağıda sırasıyla verildi:

Bozunma sabiti, genel olarak (Dubner W. S. ve Schultz J. M., 1996)

$$k = - \frac{(d\sigma/dt)}{\sigma} \quad 3.3$$

Eşitliği ile ifade edilir. Burada (k) yıpranma sabitidir ve Eşitlik 3.3'ün entegrali alınır,

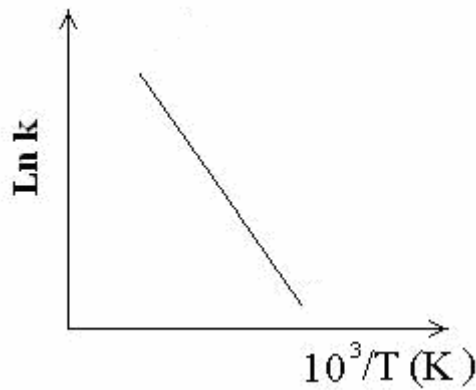
$$\sigma(t) = \sigma(0) e^{-k t} \quad 3.4$$

elde edilir. Burada, $\sigma(0)$ (MPa) polimerik malzemelerin etki görmeden önceki kopma anındaki gerilim değerlerini, $\sigma(t)$ (MPa) etki gördükten sonraki kopma anındaki gerilim değerlerini ve t (sn) dış faktörlerin etkilerinde kalma süresini göstermektedir. Eşitlik 3.4'ün $(\ln)$ 'ini alınıp $\{\ln [\sigma(t)] - t\}$ grafiği çizilirse, grafiğin eğiminden farklı sıcaklıklara ait yıpranma hız sabitleri bulunur.

Polimerik malzemelerde yıpranma hız sabiti, sıcaklıkla eksponansiyel değişim göstermektedir (Şekil 3.14). Bu nedenle, bozunma sabiti ile sıcaklık arasındaki bağıntı aşağıda verilen Arrhenius Eşitliği ile ifade edilir:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_{\text{boz. ak.}}}{R T}\right] \quad 3.5$$

burada, $k_{\text{boz.}}$ (s^{-1}) yıpranma sabiti, $E_{\text{boz. ak.}}$ (kJ/mol) aktivasyon enerjisi, T (K) polimer malzemenin bekletildiği sıcaklık, k_0 sabit ve R (J/mol K) gaz sabitidir.



Şekil 3.14 Bozunma sabitinin farklı sıcaklıklar ile değişim ilişkisi (Yeşilkaya S., 2004)

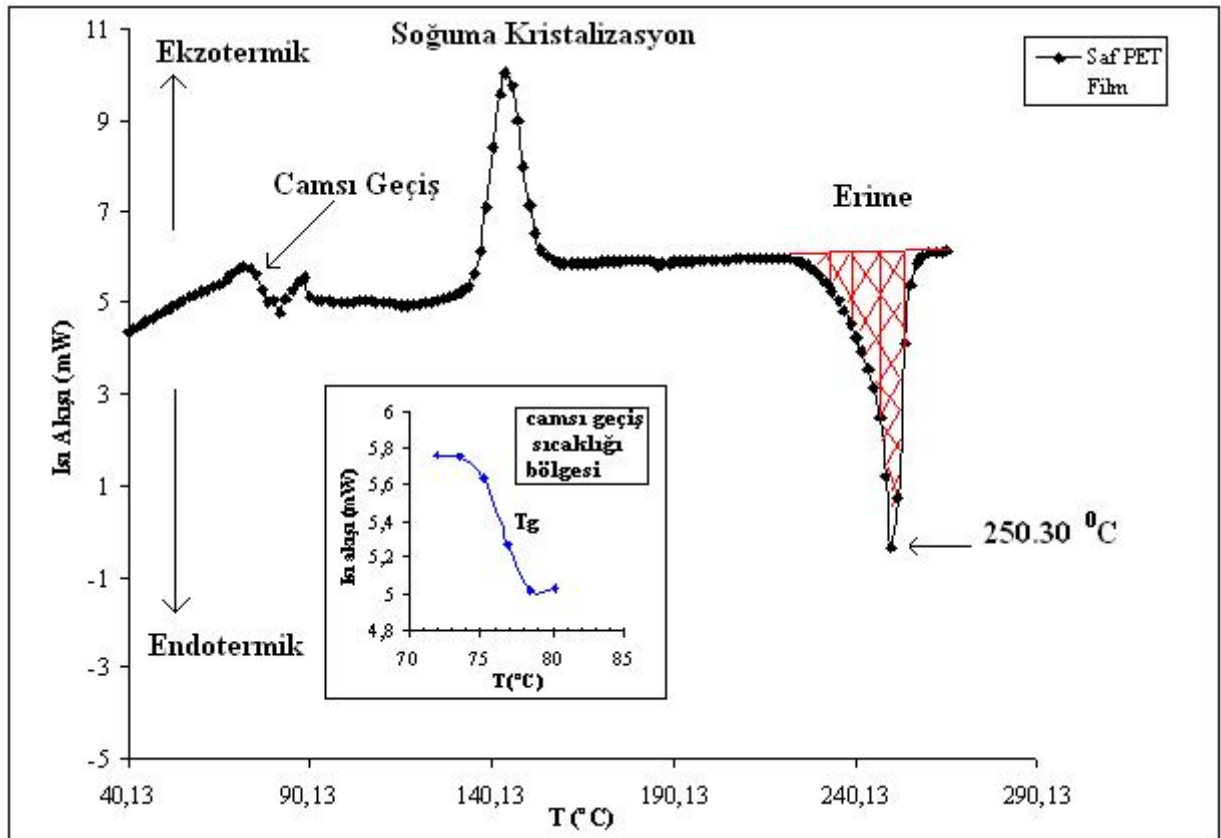
Son olarak, Eşitlik 3.5'den yararlanarak $[\ln(k) - (1/T)]$ grafiği çizilerek, grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 PET Filmlerinin Özellikleri

4.1.1 PET Filmlerinin Termal Özellikleri

PET filmlerinin termal özelliklerindeki (entalpi, % kristallik ve camsı geçiş sıcaklığı) değişimler DSC ile incelendi. Saf PET filme ait DSC termogramından elde edilen sonuçlar (camsı geçiş, soğuma kristalizasyon ve erime bölgeleri olarak) Şekil 4.1’de gösterildi.

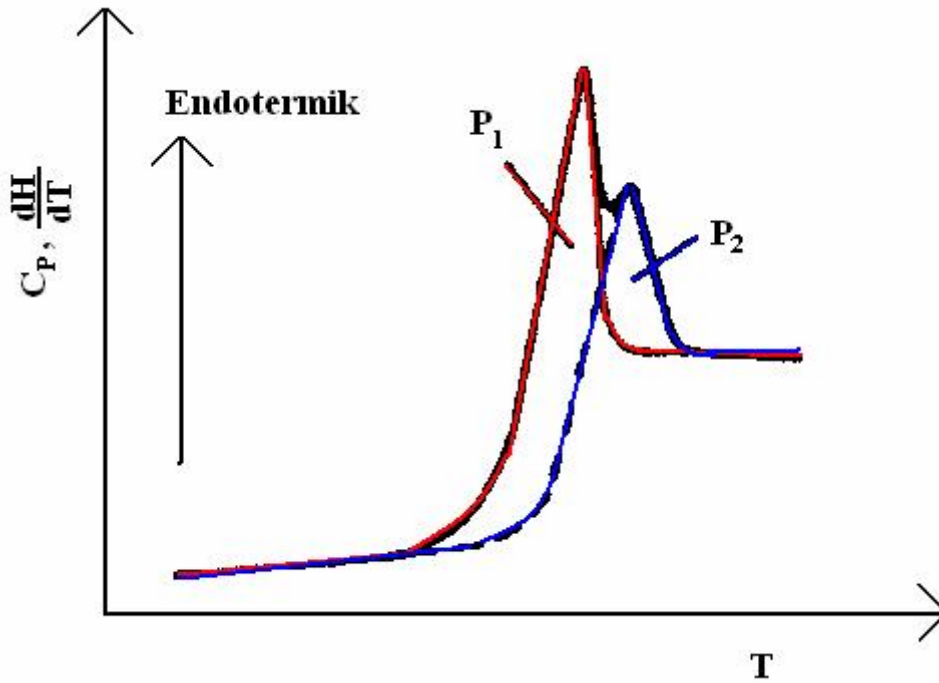


Şekil 4.1 Saf PET filmin camsı geçiş, soğuma kristalizasyon ve erime bölgeleri ait DSC termogramı.

Şekil 4.1’de birinci endotermik pik yardımı ile camsı geçiş sıcaklığı $T_g = 74,65$ °C, ikinci endotermik pikten T_m ve yine bu pikin alanından da (alan hesabı Bölüm 2.5’de ayrıntılı olarak verildi) erime entalpisi $32,55$ (J g⁻¹) ve kristallik oranı % $28,30$ bulundu. Bu değerler, gıdaların PET’in yapısına etkileri sonucunda meydana getirdiği değişimleri belirlemek için referans alındı.

PET filmlerinin %3’lük asetik asit ve % 10’luk etil alkolde bekletme sürelerine ve saklama

sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen DSC termogramlarında, 1. haftadan itibaren hem %10'luk etil alkolün hem de % 3'lük asetik asitin etkisi sonucunda PET filmlerin camı geçiş bölgelerinde endotermik bir çift pik gözlemlendi. Şekil 4.2'de bu piklerin genel şematik gösterimi verilmiştir. Bu çift piklere ait sonuçlar Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verildi. Ayrıca, saf PET filme ait çift pik ve 40 °C'da hem asetik asite, hem de etil alkole maruz kalmış PET filmlerin endotermik çift pikleri de ayrıntılı olarak Şekil 4.3 – 4.5'de verildi. Literatürden, bu çift pikin hem PET'in kendi zincirleri arasındaki etkileşme (P_1 piki) hem de ortamdaki su ile PET zincirleri arasındaki etkileşme (P_2 piki) ile oluştuğu ve ayrıca, farklı iki amorf bölgenin varlığını [kristalin lamel arasındaki, sferulitik yapının dışındaki amorf bölgeler (P_1 piki) ve sferulitik yapının içindeki amorf bölgeleri (P_2 piki)] gösterdiği bilinmektedir (Montserrat S. ve arkadaşları, 1995; Sun N. ve arkadaşları, 1999).



Şekil 4.2 Çift camı geçiş sıcaklığını (P_1 piki ve P_2 piki) gösteren sıcaklık ve ısı kapasitesi eğrisi (Montserrat S. ve arkadaşları, 1995).

Ayrıca, meydana gelen değişimler sonucunda elde edilen entalpi değişimi, % kristallik oranları ve Tg sonuçları sırasıyla Çizelge 4.3 – 4.8'de; saf su ve şalgam suyuna maruz kalmış PET filmlerin entalpi, % kristallik ve Tg sonuçları da birleştirilerek Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.1 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin 1. endotermik bölgesine ait çift piklerin sıcaklık değerlerindeki değişim.

Sıcaklık Süre	5 °C		25 °C		40 °C	
	P ₁ Piki (°C)	P ₂ Piki (°C)	P ₁ Piki (°C)	P ₂ Piki (°C)	P ₁ Piki (°C)	P ₂ Piki (°C)
Saf PET	78.52	81.85	78.52	81.85	78.52	81.85
1 hafta	76.78	85.13	76.77	80.95	80.04	90.09
2 hafta	76.73	85.08	78.50	83.52	79.95	88.32
3 hafta	76.74	85.05	76.72	83.40	81.61	90.82
4 hafta	78.36	88.36	78.33	81.67	81.61	86.65
6 hafta	79.90	89.96	76.74	86.75	76.65	86.67
8 hafta	76.71	82.56	76.89	83.40	79.27	85.15

Çizelge 4.2 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin 1. endotermik bölgesine ait çift piklerin sıcaklık değerlerindeki değişim.

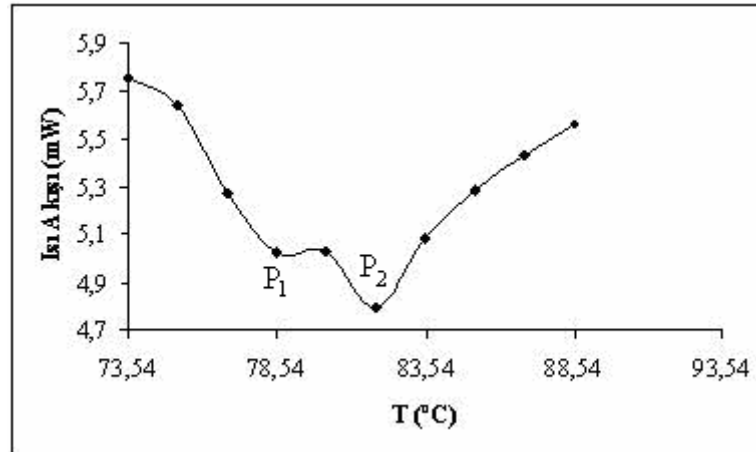
Sıcaklık Süre	5 °C		25 °C		40 °C	
	P ₁ Piki (°C)	P ₂ Piki (°C)	P ₁ Piki (°C)	P ₂ Piki (°C)	P ₁ Piki (°C)	P ₂ Piki (°C)
Saf PET	78.52	81.85	78.52	81.85	78.52	81.85
1 hafta	73.35	79.21	75.20	80.23	82.06	86.09
2 hafta	73.42	77.62	76.81	85,16	81.77	88.80
3 hafta	75.09	80.09	78.08	80.69	83.68	91.71
4 hafta	78.42	81.76	76.78	84,30	82.32	90.03
6 hafta	76.28	82.30	76,79	83.50	76.80	83.48
8 hafta	75.48	84.83	77.41	86.83	81.41	90,98

Çizelge 4.1'den P₁ pikinin sıcaklığa bağlı olarak birinci ve sekizinci haftalar arasında 5 ve 25 °C'lerde değişmediği, ama saf PET'e göre azaldığı; 40 °C'da de çok az bir değişime uğradığı tesbit edildi. P₂ pikinde ise ilk iki ve üçüncü haftalarda artış, sonraki haftalarda ise bir azalış görüldü. Çünkü bu haftalarda ortamdaki sıvı ile PET zincirlerinin etkileşmesinin fazla olması, zaman ve sıcaklığın etkisi ile doyuma ulaşılması. Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi P₂ pikinin alanındaki değişim P₁ pik alanını etkilemekte, yani amorf bölgelerin kapladıkları alanlar değişmekte, PET zincirleri arasındaki etkileşmeler azalmakta ve bağlar zayıflamaktadır. Kısaca, yıpranmanın olduğu ve molekül içindeki amorf kısmın, molekül dışına atılarak zamanla tek pik haline dönüştüğü tespit edildi.

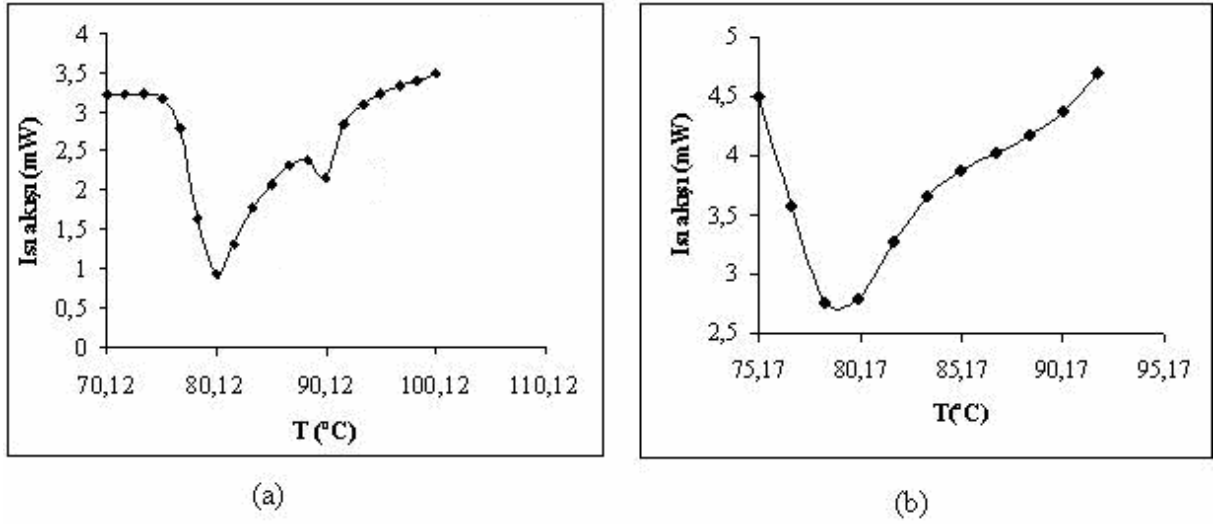
Çizelge 4.2'deki P_1 pikinin sıcaklık değerlerinde PET filmlerin bekletildiği sıcaklık arttıkça saf PET'e göre artma, buna karşılık PET filmlerin asetik asitle etkileşim süresi arttıkça saf PET'e göre 5 ve 25 °C azalma, 40 °C'da az miktarda artma görüldü. P_2 pikinde ise, 5 ve 25 °C'da zaman artarken çok az miktarda düzensiz bir değişim; 40 °C'da ise %11.15'lik bir artma tespit edildi. Etkileşme sonucu spherulitik bölge dışındaki amorf yapıların genişlererek, spherulitik içindeki amorf yapıların merkezlerinin kaydığı tespit edildi. Yani, içindeki amorf bölgeden dıştaki amorf bölgeye bir geçişin olduğu anlaşıldı. Amorf bölgeler arasındaki geçişin PET'in mekanik özellikleri üzerinde etkili olduğu belirlendi. Bu sonuç, literatürle uyumludur (Flores A. ve arkadaşları, 2005)

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de 5, 25 ve 40 °C'lerde % 10'luk etil alkol ve % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin çift pik değerlerinde değişimlerin olduğu görüldü. Bunun, kristal lameller içindeki spherulitiklerin içinde ve dışında oluşan amorf bölgelerin düzensiz zincir katlanmalarından, zincir sonlarının ve polimer zincirlerinin birkaç lamelle birleşmesi nedeniyle olmasıdır.

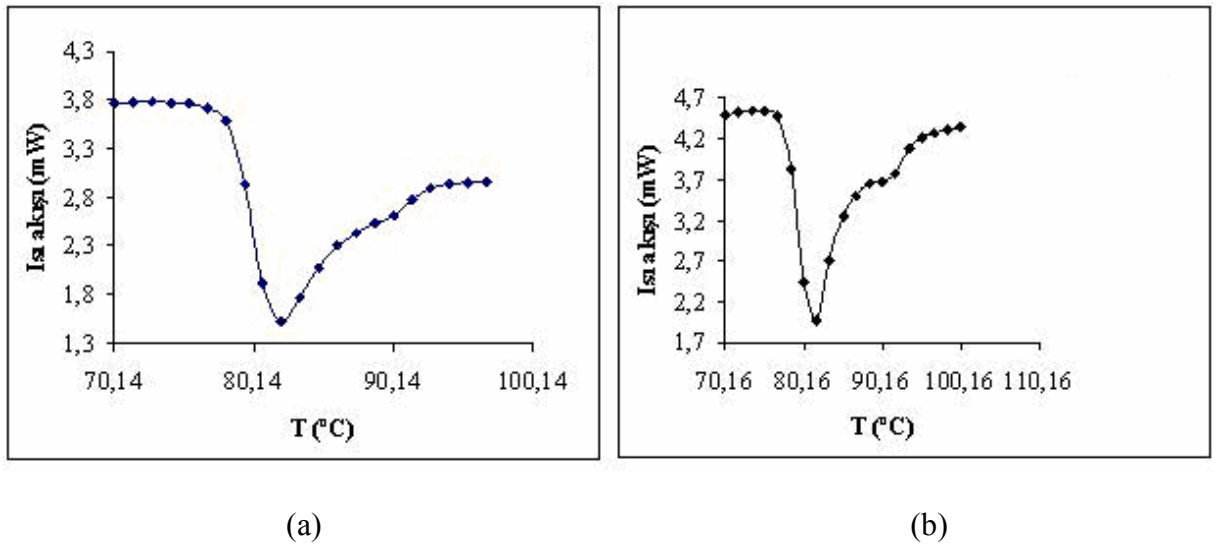
Sonuçta, özellikle P_2 pikinin sıcaklık değerlerindeki artmalar, asetik asitin yapısı gereği PET'in makro-moleküler zincirleri ile etkileşmesinin etil alkole göre daha fazla olduğunu gösterdi. Bölüm 4.1.4'deki bozunma sabiti sonuçları da elde edilen bu sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.3 Saf PET filmin camsı geçiş bölgesinde oluşan endotermik çift piki.



Şekil 4.4 40 °C'daki ve % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerin a) 1. ve b) 8. hafta sonucunda camısı geçiş bölgesinde oluşan çift pik.



Şekil 4.5 40 °C'daki % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerin a) 1. ve b) 8. hafta sonucunda camısı geçiş bölgesinde oluşan çift pik.

Ayrıca, Şekil 4.3'de camısı geçiş bölgesinin başlangıç ısı akış oranının 5,8 mW'dan başladığı fakat Şekil 4.4 – 4.5'de ise bu değerin daha düşük bir seviyeden başladığı görüldü. Bu azalmadan, gıdalar ile etkileşim sonucu PET filmlerin amorf bölgelerindeki absorpsiyon sonucu genişlemenin olduğu ve zincirler arasındaki bağ enerjilerinin zayıfladığı tespit edildi.

Çizelge 4.3 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin entalpilerindeki değişim.

Süre \ Sıcaklık	$\Delta H_m (J g^{-1})$		
	5 °C	25 °C	40 °C
Saf PET	32.55	32.55	32.55
1 hafta	30.64	28.68	28.33
2 hafta	27.11	28.88	29.10
3 hafta	29.90	27.09	26.94
4 hafta	25.05	26.02	26.46
6 hafta	23.83	27.91	25.58
8 hafta	23.92	23.01	21.58

Çizelge 4.4 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin entalpilerindeki değişim.

Süre \ Sıcaklık	$\Delta H_m (J g^{-1})$		
	5 °C	25 °C	40 °C
Saf PET	32.55	32.55	32.55
1 hafta	31.07	28.68	34.06
2 hafta	30.96	32.16	29.52
3 hafta	33.36	25.86	31.10
4 hafta	30.22	28.42	32.24
6 hafta	29.84	27.05	29.50
8 hafta	29.68	25.93	24.62

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'den 8. hafta sonunda 5 °C, 25 °C ve 40 °C'da % 10'luk etil alkole ve aynı sıcaklıklarda % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerin entalpi değerlerinde % olarak sırasıyla 26.51, 29.30, 33.70 ve 8.81, 20.55, 24.36 azalmalar tespit edildi. Bu azalmaların nedeninin, amorf bölgelerin oluşması sırasında mevcut entalpinin (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) zincir merkezlerinin yeniden düzenlenmesi için harcanması sonucu ısı enerjisine dönüştüğü düşünülmektedir. Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'deki entalpi değerlerindeki artma ve azalmaların üç farklı nedeni olduğu düşünüldü; birincisi, PET filmlerinin elde edilmesi esnasında zincir moleküllerinin kazandıkları enerjilerin farklı seviyelere sahip olması Itoyama K., 1994 tarafından da benzer şekilde açıklanmıştır. İkincisi, PET'in üretimi sırasında anlık sıcaklık değişimi sonucunda farklı kristal ve amorf bölgelerde değişme olmasıdır [Şekil 3.11]. Üçüncüsü ise, PET molekülünün zincirleri ile etil alkol ve asetik asitin etkileşmesi sırasında sferulitik yapı içindeki ve dışındaki amorf bölgelerin alanlarında meydana gelen değişimlerdir.

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin % kristallik oranlarındaki (fractional crystallinity) değişim.

Süre \ Sıcaklık	% Xc		
	5 °C	25 °C	40 °C
Saf PET	28.30	28.30	28.30
1 hafta	26.65	24.94	24.64
2 hafta	23.58	25.12	25.31
3 hafta	26.00	23.56	23.43
4 hafta	21.79	22.63	23.01
6 hafta	20.73	24.19	22.25
8 hafta	20.80	20.01	18.77

Çizelge 4.6 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin % kristallik oranlarındaki (fractional crystallinity) değişim.

Süre \ Sıcaklık	% Xc		
	5 °C	25 °C	40 °C
Saf PET	28.30	28.30	28.30
1 hafta	27.02	24.94	29.62
2 hafta	26.93	27.97	25.67
3 hafta	29.01	22.49	27.05
4 hafta	26.28	24.72	28.24
6 hafta	25.95	23.53	25.66
8 hafta	25.81	22.55	21.41

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'dan 8. hafta sonunda 5 °C, 25 °C ve 40 °C'da % 10'luk etil alkole ve aynı sıcaklıklarda % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerin % kristallik oranlarında, entalpi değerlerindeki değişime bağlı olarak azalma tespit edildi. Yarı-kristal polimerlerde amorf bölgelerin artışı ile segmentel hareket sonucu bir sterik engelleme meydana gelir ve bu da zincirlerin kristalliğini azaltır (Torres N. Ve arkadaşları, 2000). Entalpi azalışı amorf bölgelerin miktarında artmaya neden olmakta, bunun sonucunda da düzensizlik artmaktadır.

Çizelge 4.7 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 8 hafta) % 10'luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin camsı geçiş sıcaklığındaki [T_g (°C)]değişim.

Sıcaklık Süre	T _g (°C)		
	5 °C	25 °C	40 °C
Saf PET	74.65	74.65	74.65
1 hafta	71.97	73.00	76.18
2 hafta	72.43	74.39	76.64
3 hafta	72.32	72.76	76.44
4 hafta	72.63	72.98	76.31
6 hafta	75.96	71.57	71.84
8 hafta	72.51	70.85	74.82

Çizelge 4.8 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 8 hafta) % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerinin camsı geçiş sıcaklığındaki [T_g (°C)]değişim.

Sıcaklık Süre	T _g (°C)		
	5 °C	25 °C	40 °C
Saf	74.65	74.65	74.65
1 hafta	70.13	71.50	78.29
2 hafta	70.92	72.58	78.89
3 hafta	71.35	73.96	79.91
4 hafta	72.84	73.99	78.79
6 hafta	71.77	71.77	76.79
8 hafta	71.04	73.84	77.86

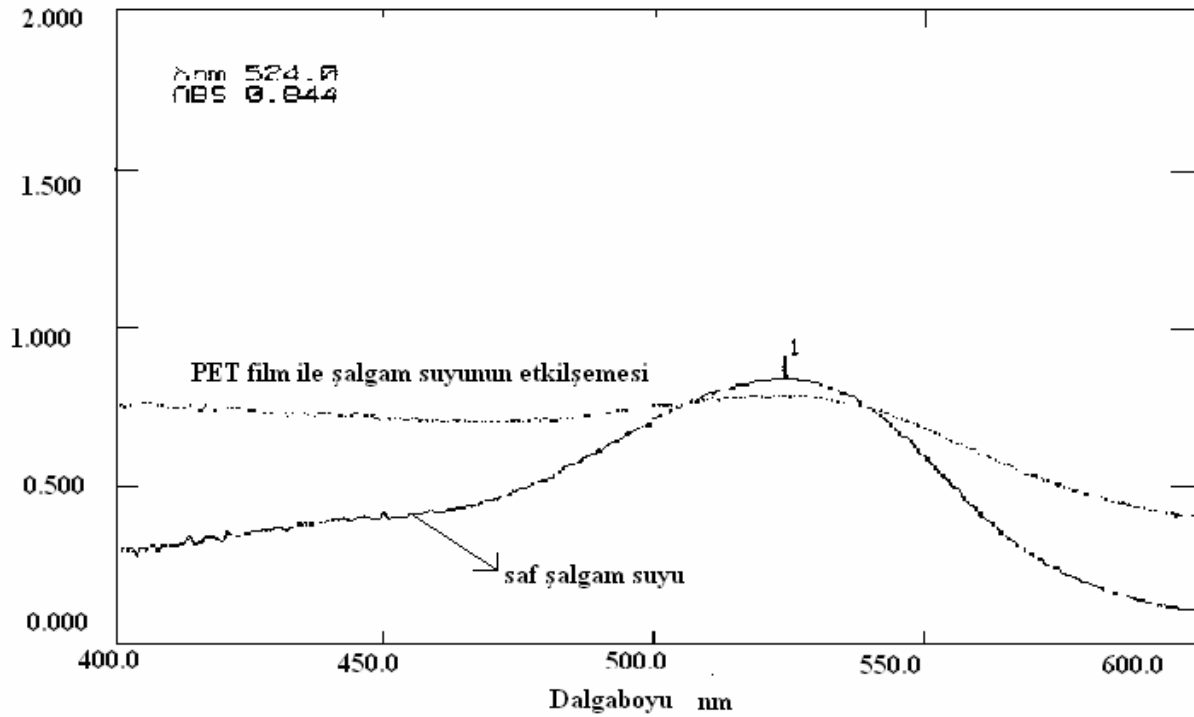
Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'dan 8. hafta sonunda 5, 25 ve 40 °C'da % 10'luk etil alkole ve % 3'lük asetik asite maruz kalmış PET filmlerin camsı geçiş sıcaklarında belirgin bir değişim olmadığı görüldü.

Etil alkol ve asetik asit için yapılan çalışmalar hem şalgam suyu hem de saf-su için yapıldı. Saf-su ve şalgam suyuna maruz kalmış PET filmlerin entalpi, % kristallik ve T_g sonuçları da toplu olarak Çizelge 4.9'da verildi. Ayrıca, Şekil 4.3 ve 4.4'deki gibi saf-su ve şalgam suyunun etkileri sonucunda PET'in camsı geçiş bölgesinde endotermik çift pik gözlemlendi.

Çizelge 4.9 Farklı sıcaklıklarda (5 ve 25 °C) şalgam suyuna ve saf-suya maruz kalmış PET filmlerin 11 hafta sonundaki termal özelliklerindeki [$T_g(^{\circ}\text{C})$, $X_c\%$ ve $\Delta H_m (\text{J g}^{-1})$] değişim.

Şalgam-Suyu				Saf-Su		
	Saf Film	5 °C	25 °C	Saf Film	5 °C	25°C
T_g (°C)	74.65	74.42	71.90	74.65	71.14	73.09
X_c (%)	28.30	26.04	23.89	28.30	26.53	25.58
ΔH_m (J g⁻¹)	32.55	29.94	27.47	32.55	30.51	29.41

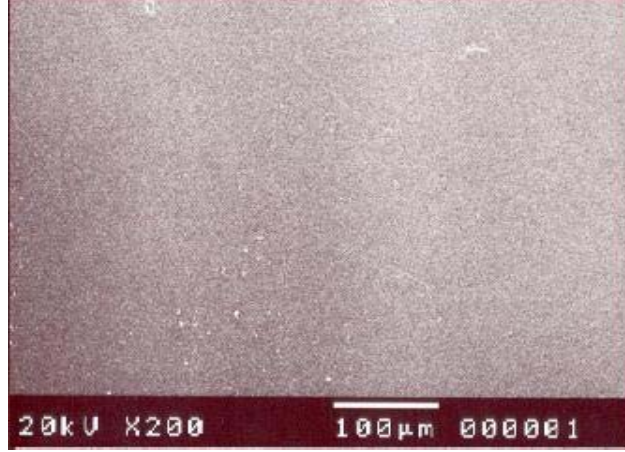
Çizelge 4.9'dan şalgam suyu ve saf-suya maruz kalmış PET filmlerin onbirinci hafta sonunda sıcaklığa bağlı olarak % kristallik ve entalpi değerlerinin azaldığı tespit edildi. Buradaki azalışın, mikro-kristal lamellerinin yapısının bozulduğu, mikro kristallerin birleşerek daha büyük hacim kaplaması ve bu birleşmeden dolayı da amorf bölgelerin hacminin artması olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca, Çizelge 4-9'da 40 °C'daki değişimlere yer verilmedi. Çünkü, yedinci hafta sonunda PET film ile şalgam-suyunun etkileşmesi sonucunda, şalgam-suyunun bozulmaya başladığı tespit edildi (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 40 °C'de 7. hafta sonunda PET film ile şalgam suyunun etkileşmesi ve saf şalgam suyunun UV/V spektral analizi.

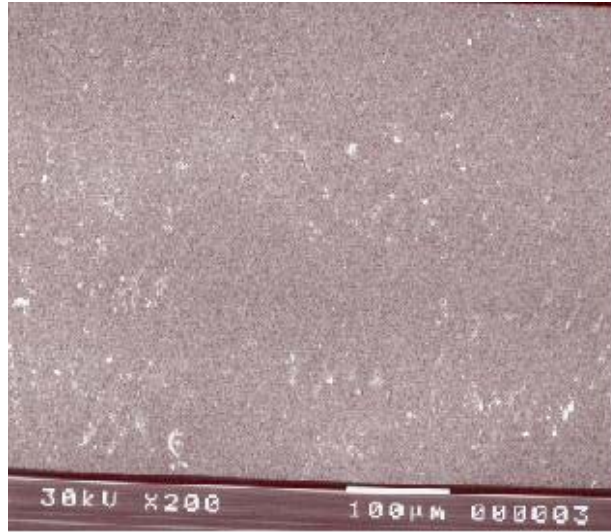
4.1.2 PET Filmlerinin Mikro-Yapı Özellikleri

PET filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile incelendi. Bu incelemelerde işlem görmemiş saf PET filmin SEM fotoğrafı Şekil 4.7’de verildi. Bu mikrogram, etki görmüş filmlerin fotoğraflarından elde edilecek sonuçların yorumlanması için referans olarak alındı. Saf PET filmin yüzey fotoğrafından yüzeyin pürüzsüz ve homojen bir dağılım gösterdiği görüldü.



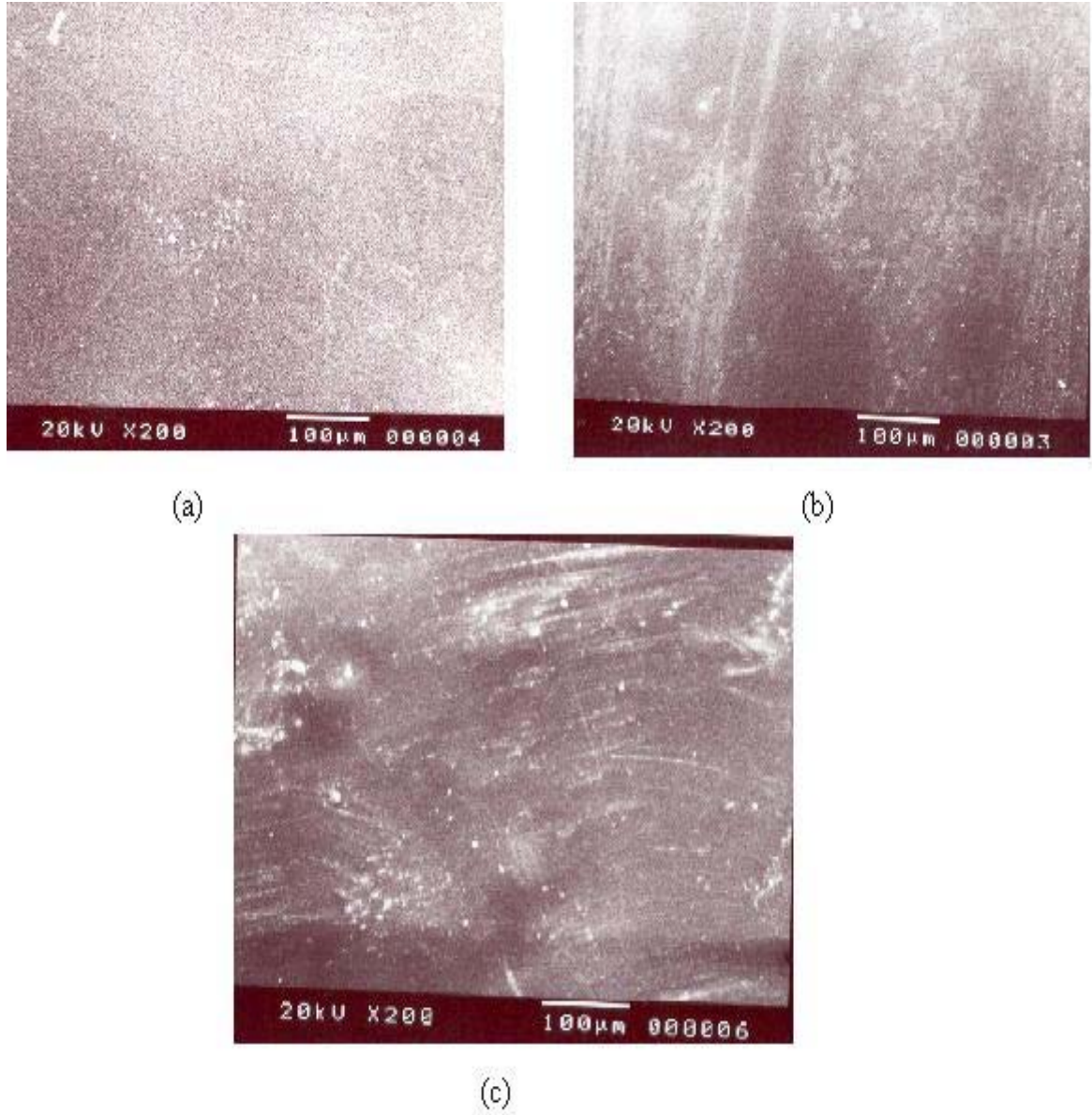
Şekil 4.7 Saf PET filminin SEM görüntüsü.

Saf suyun 5, 25 ve 40 °C’deki SEM görüntüleri alınmasına rağmen, aralarında çok büyük farklılıklar olmaması nedeni ile sadece 40 °C’deki SEM görüntüsü verildi (Şekil 4.8). Saf su, şalgam suyu, % 10’luk etil alkol, % 3’lük asetik asit ve elma suyuna maruz kalmış PET filmlerin SEM fotoğrafları da sırasıyla Şekil 4.9 – 4.12’de verildi.



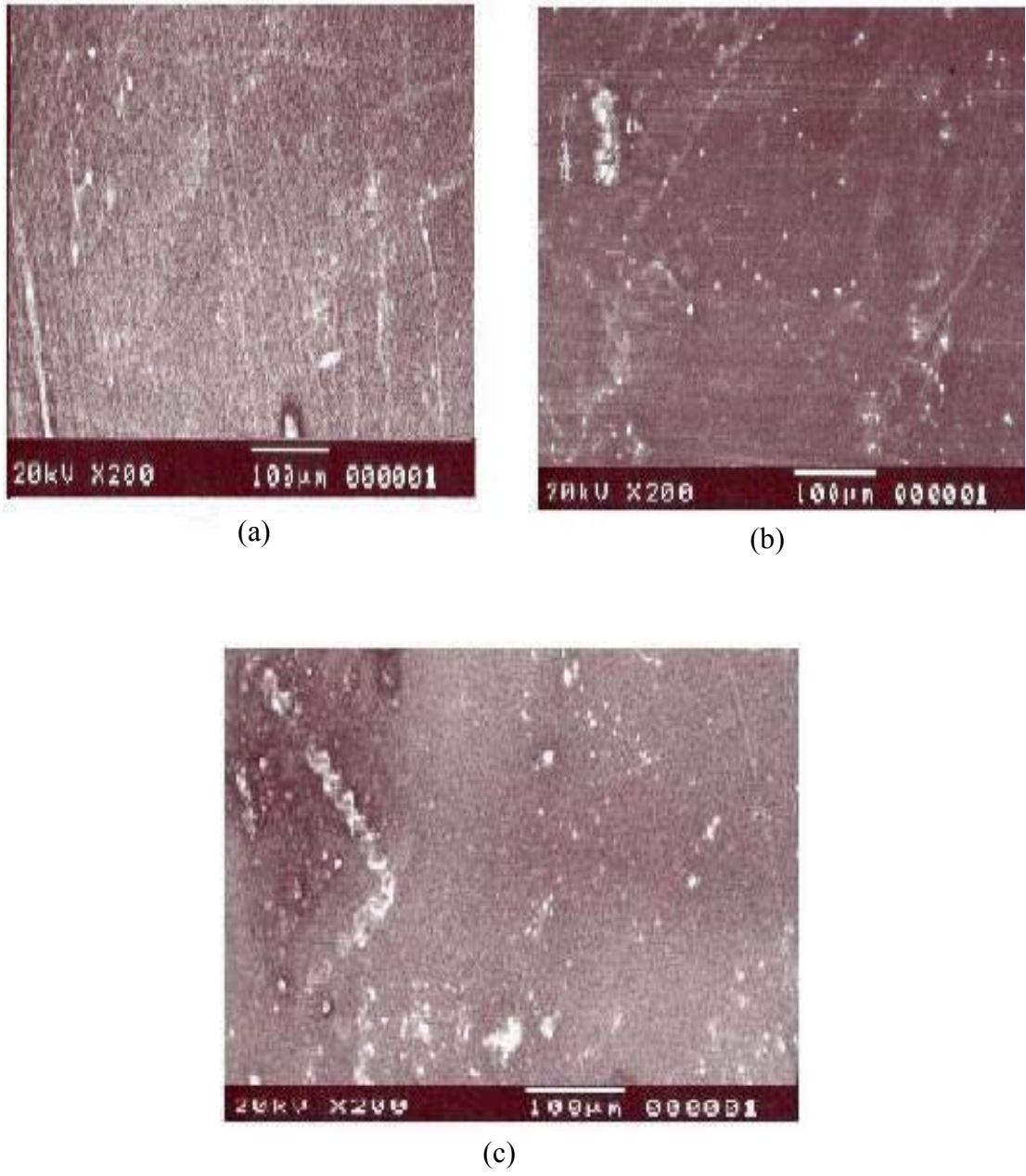
Şekil 4.8 40 °C’da saf-suda bekletilmiş PET filmin 11. hafta sonundaki SEM görüntüsü.

Şekil 4.7'dan saf PET filmin yüzey fotoğrafından, saf-suyun etkisi sonucunda yüzeyin çeşitli bölgelerinde mikro-çatlakların oluştuğu tespit edildi.

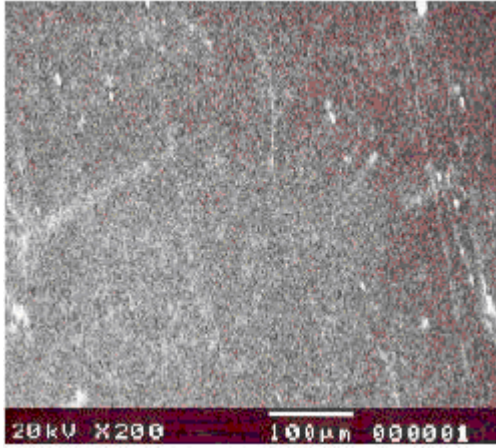


Şekil 4.9 Çeşitli sıcaklıklarda şalgam-suyunda bekletilmiş PET filmlerin 11. hafta sonundaki SEM görüntüleri (a) 5 °C'da, (b) 25 °C'da (c) 40 °C'da 7. hafta sonunda.

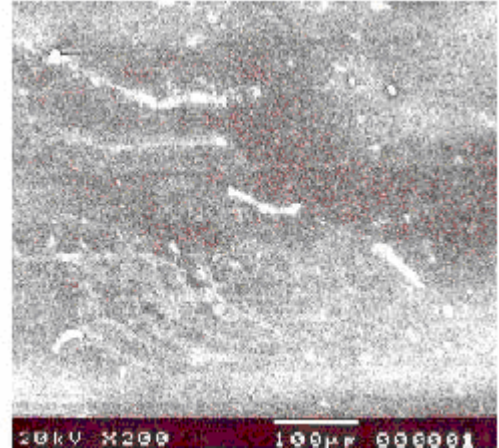
SEM görüntülerinden sıcaklık arttıkça şalgam-suyu ile PET filmlerin etkileşmelerinin daha fazla olduğu belirlendi. Özellikle, yedinci hafta sonunda 40 °C'da yüzeyde mikro-çatlakların sayısında artma tespit edildi. Çünkü, saf şalgam suyunun 40 °C'de yedinci haftadan itibaren PET filmler ile etkileşmeleri sonucu, şalgam suyunun bozulduğu UV spektrumu ile tespit edildi.



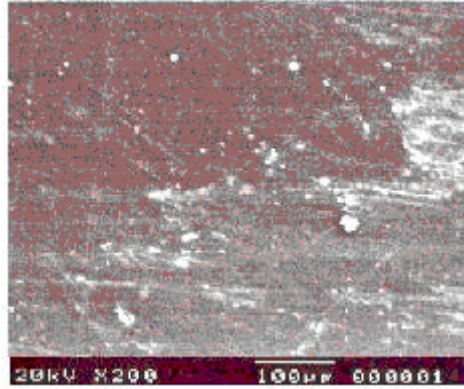
Şekil 4.10 (a) 5 °C’da, (b) 25 °C’da, (c) 40 °C’da % 10’luk etil alkolde bekletilmiş PET filmlerin 8. hafta sonundaki SEM görüntüleri.



(a)

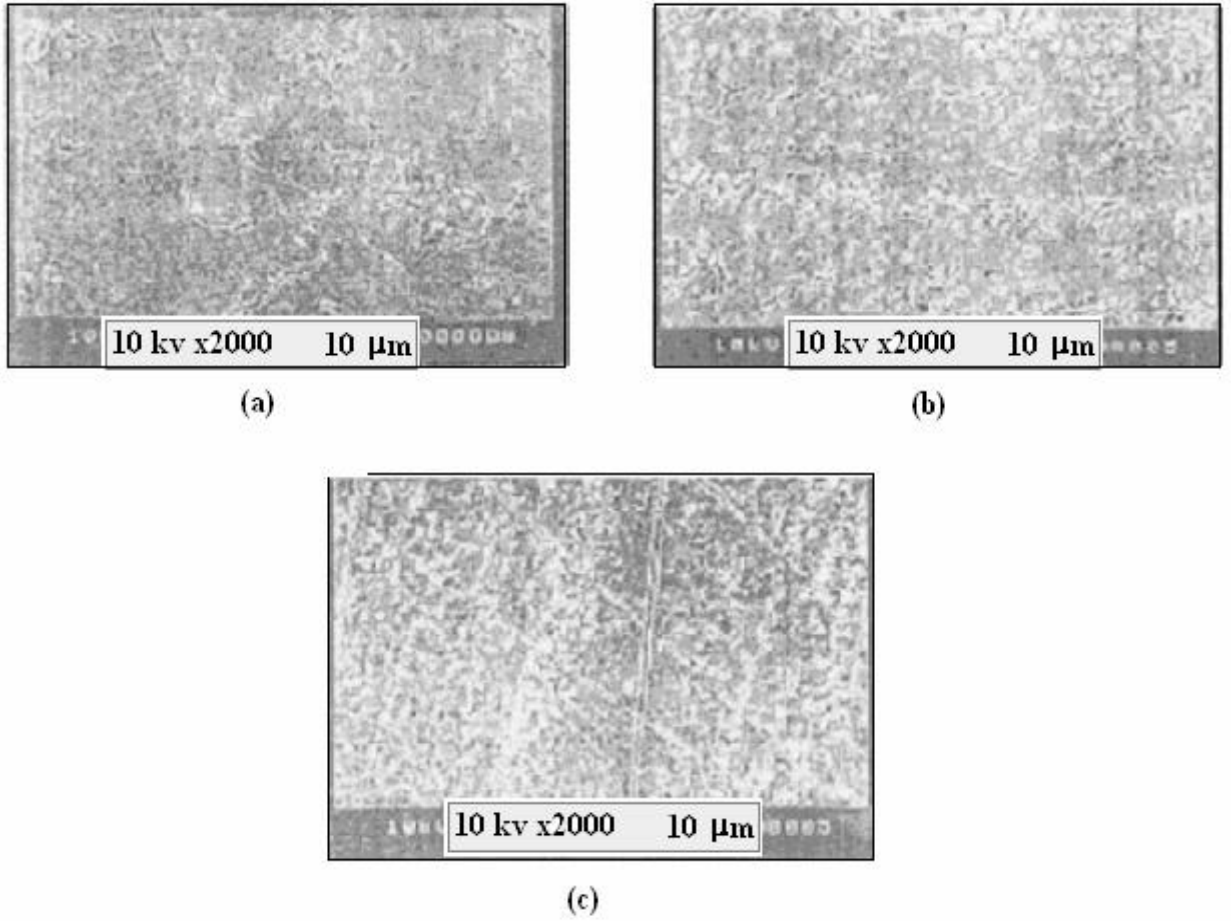


(b)



(c)

Şekil 4.11 (a) 5 °C’da, (b) 25 °C’da (c) 40 °C’da % 3’lük asetik asitte bekletilmiş PET filmlerin 8. hafta sonundaki SEM görüntüleri.



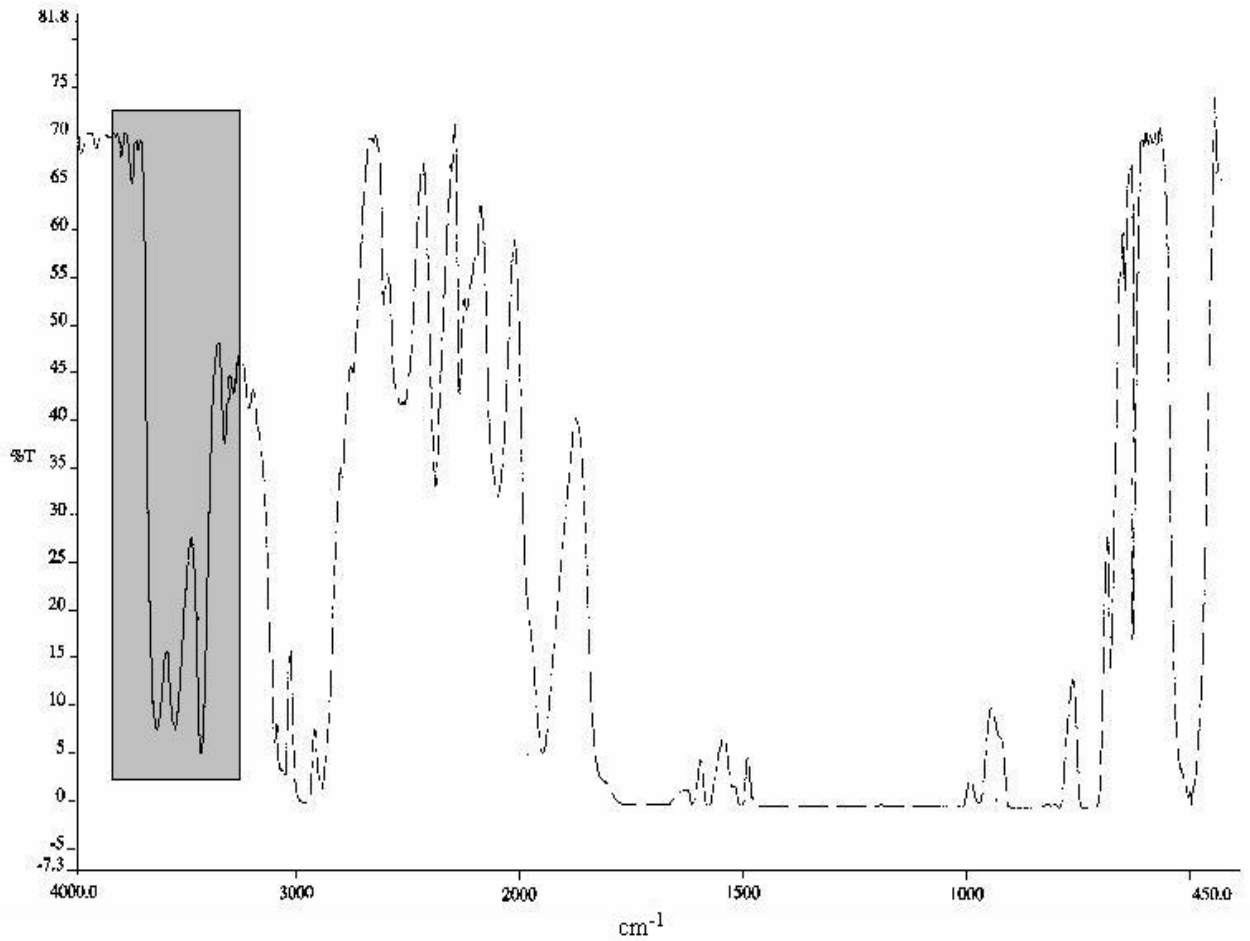
Şekil 4.12 (a) 5 °C’da, (b) 25 °C’da ve (c) 40 °C’deki elma suyuna maruz kalmış PET filmlerin 8. hafta sonunda SEM görüntüleri (Denktaş C. ve arkadaşları, 2006).

Elde edilen SEM fotoğraflarından,

1. Artan sıcaklığa bağlı olarak PET filmlerin yüzeylerinde, bulundukları ortamdan dolayı mikro-çatlakların oluştuğu ve iç gerilmeler sonucu mikro-çatlak sayısının ve boyutunun arttığı görüldü.
2. Asetik asitin, etil alkole göre; şalgam-suyunun elma-suyuna ve elma-suyunun da saf-suya göre daha etkili olduğu SEM görüntülerinden tespit edildi (Şekil 4.9 - 4.12).
3. Yapılan çalışmalarda mikro-çatlak oluşumlarının PET filmlerin mekaniksel özelliklerini etkilediği görüldü.

4.1.3 PET Filmlerin Mikro-Yapı Özelliklerinin Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi

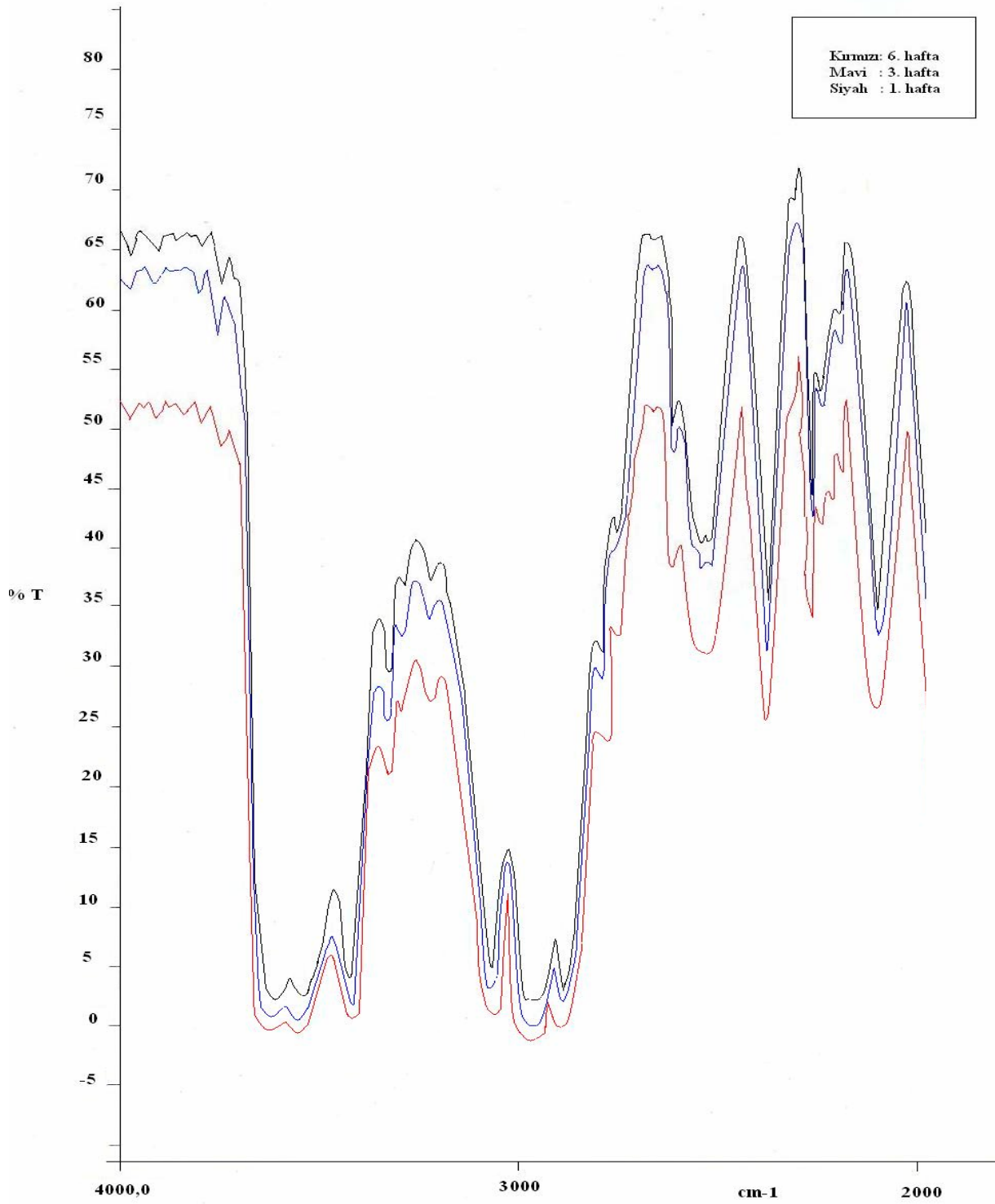
Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2’de anlatıldığı gibi özellikle PET filmin yüzeyinde ve termal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler SEM ve DSC ile belirlendi. Bu bölümde ise PET filmlerin bekletildikleri çözelti ve farklı sıcaklık sonucunda mikro-yapılarında meydana gelen değişimler FT-IR ile belirlendi. Saf PET filme ait FT-IR spektrumu Şekil 4.13’de verildi. Ayrıca, Şekil 4.14’de 40°C’da farklı sürelerde(1., 3. ve 6.haftalara ait) %10’luk etil alkole maruz kalmış PET filmlerinin FT-IR spektrumları verildi.



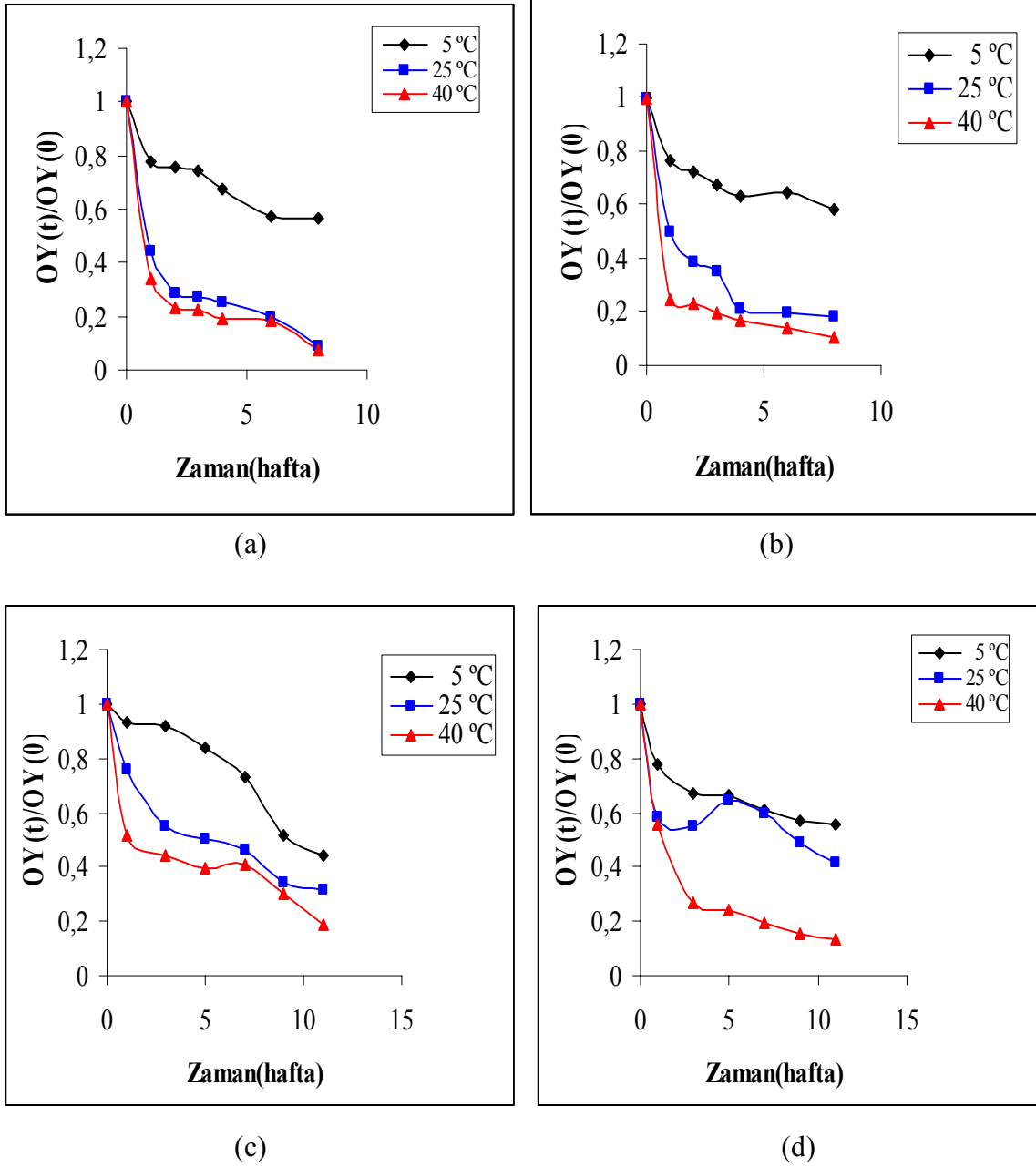
Şekil 4.13 Saf PET filmin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.13’deki taralı alan içindeki pikler hidrojen atomlarının absorpsiyon alanıdır (S. Al-AbdulRazzak ve arkadaşları, 2002). Özellikle bu piklerin polimer yüzeylerinin bulundukları ortamdaki atmosferik oksijen ve su ile etkileşimleri sonucunda şiddetlerinde değişimlerin olduğu tespit edilmiştir (Nandlal S. ve arkadaşları, 2003). Çeşitli çözeltilerde bekleme sonucunda PET filmlerin mikro-yapısı ile direkt ilişkili olan özel piklerdeki (Şekil 4.13’deki taralı alan içinde bulunan 3550 ve 3440 cm^{-1} deki pikler) değişimlerin optik yoğunlukları

hesaplandı. Optik yoğunluk hesabı için Beer kanunundan (Ewing W. G., 1985) yararlanıldı. Farklı gıdalara ait sonuçlar da Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'daki grafiklerde gösterildi.



Şekil 4.14 Farklı sürelerine 40 °C'da % 10'luk etil alcole maruz kalmış PET filmlerin ait FT-IR spektrumları.



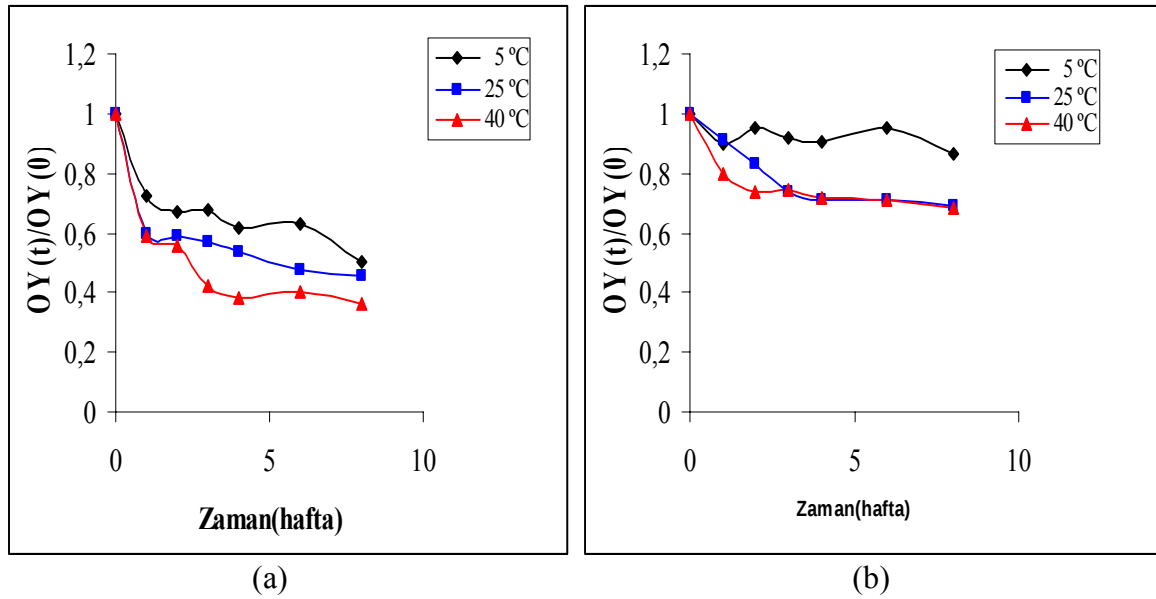
Şekil 4.15 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam-suyunda bekletilmiş PET filmlerin 3550 cm⁻¹'deki nem pikinin optik yoğunluğundaki değişim.

Şekil 4.15'de elde edilen nem piklerinden:

1. Sıcaklık arttıkça gıdaların etkileri sonucunda zamana bağlı olarak piklerin optik yoğunluklarında azalmalar tespit edildi (8. hafta sonunda 5, 25 ve 40 °C'da % 10'luk etil alkole, % 3'lük asetik asite; 11. hafta sonunda saf-suya ve şalgam-suyunda bekletilmiş PET filmlerin 3550 cm⁻¹'deki nem piklerinin optik yoğunluklarının; %10'luk etil alkol için 42.50, 90.75 ve 92.16, % 3'lük asetik asit için 40.73, 81.67 ve 89.03; saf-su için 55.03, 67.93 ve 81.09 ve şalgam-suyu için 43.08, 57.75 ve 86.47 % olarak).

2. Absorpsiyon olayının amorf bölgelerde meydana geldiği ve bu bölgelerde çözeltilerin plastikleştirici gibi davrandığı anlaşıldı. Plastikleştirici etkiden dolayı amorf bölgelerde moleküllerarası karşılıklı etkileşmelerin zayıfladığı ve iç gerilmelerin ortaya çıktığı zayıf noktalar (mikro-çatlaklar) tespit edildi.

3. Grafiklerdeki azalmalardan, PET filmler ile gıdaların etkileşmeleri sonucunda, gıdanın etkisine göre PET molekülleri arasındaki serbest hacmin arttığı, kristalin bölgelerin düzeninin bozulduğu tespit edildi.



Şekil 4.16 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit, maruz kalmış PET filmlerin 3440 cm^{-1} 'deki son grupların (O – H) gerilme pikinin optik yoğunluğundaki değişim.

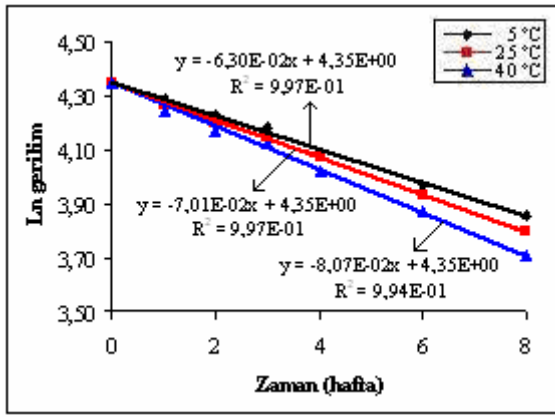
Şekil 4.16'dan sırasıyla 8. hafta sonunda 5, 25 ve 40 °C'da % 10'luk etil alkole, % 3'lük asetik asite; 11. hafta sonunda saf-suya ve şalgam-suyuna maruz kalmış PET filmlerin 3440 cm^{-1} 'deki son grupların (O – H) gerilme piklerinin optik yoğunluklarında sırasıyla; % 10'luk etil alkol için 36.31, 39.20 ve 42.75; %3'lük asetik asit için 13.47, 30,82 ve 31,43; fakat saf su ve şalgam suyunun optik yoğunluk değerlerinde pek değişme olmadığı görülmüştür. Literatürde son grupların (O – H) gerilme piklerinin bozularak yüksek sıcaklıklarda (250–400 °C'da) ya da UV yıpratma etkisi ile başka gruplara dönüştüğü yapılan çalışmalardan tespit edilmiş ve bunun da malzemenin kimyasal yapısını değiştirdiği belirlenmiştir (Fechine G. J. M. ve arkadaşları, 2004 ve Holland B. J. ve arkadaş; 2002). Ayrıca, malzemenin kimyasal yapısı ile de mekanik özellikler arasında direk bir ilişkinin olduğu da yine yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Bu tez çalışması ile kimyasalların da (O–H) gerilme son gruplarının yapısını bozulabileceği görüldü ve yıpranmaya bu gruplardaki bozunmanın da

katkısının olduğu tespit edildi.

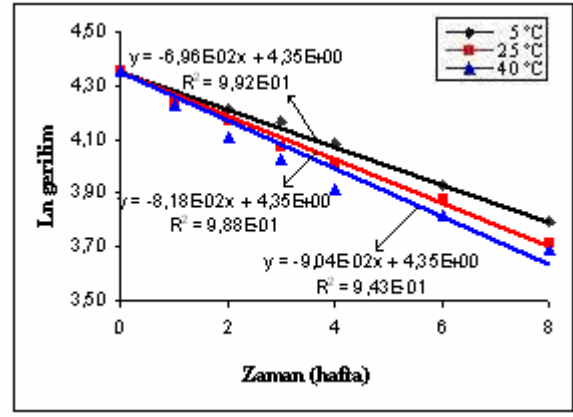
Mikro-yapının spektroskopik yöntemler ile incelenmesi elma suyuna maruz kalmış PET filmler için de yapıldı (Denktaş C. ve arkadaşları, 2006). Yapılan çalışmada, nem pikinin optik yoğunluğunda sıcaklık arttıkça azalmanın olduğu ama son grupların değerlerinde fazla değişmelerin olmadığı tespit edildi.

4.1.4 PET Filmlerin Yıpranma Hız Sabitleri ve Yıpranma Aktivasyon Enerjilerinin Hesabı

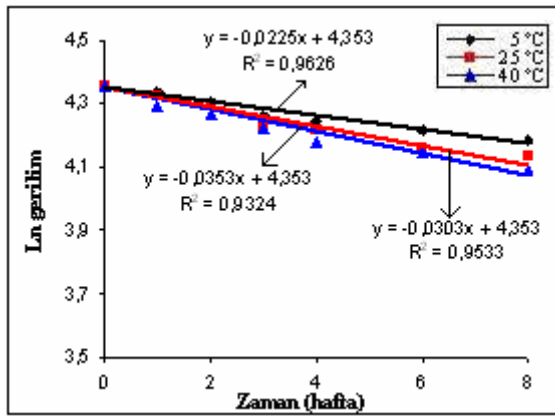
PET filmler ile gıdaların etkileşmeleri sonucu oluşan yıpranma hız sabitleri (k , hafta⁻¹) [$\ln$ gerilim–zaman (hafta)] grafiklerinin eğimlerinden hesaplandı. Sırasıyla % 10'luk etil alkol, % 3'lük asetik asit, saf-su ve şalgam-suyunda bekletilmiş PET filmlerin bozunma sabitleri sıcaklığa bağılı olarak çizilen grafiklerde çizilerek Şekil 4.17'de gösterildi. Grafiklerden bulunan sonuçlar da Çizelge 4.10'da verildi.



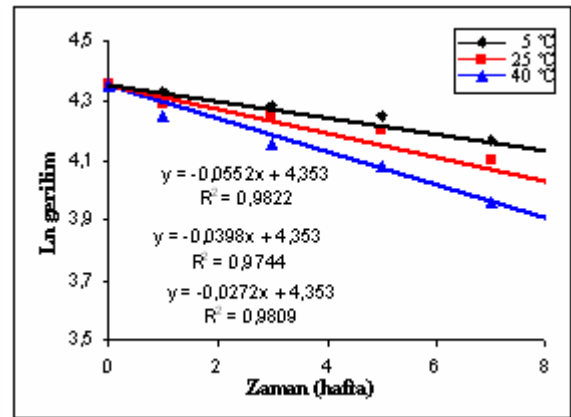
(a)



(b)



(c)



(d)

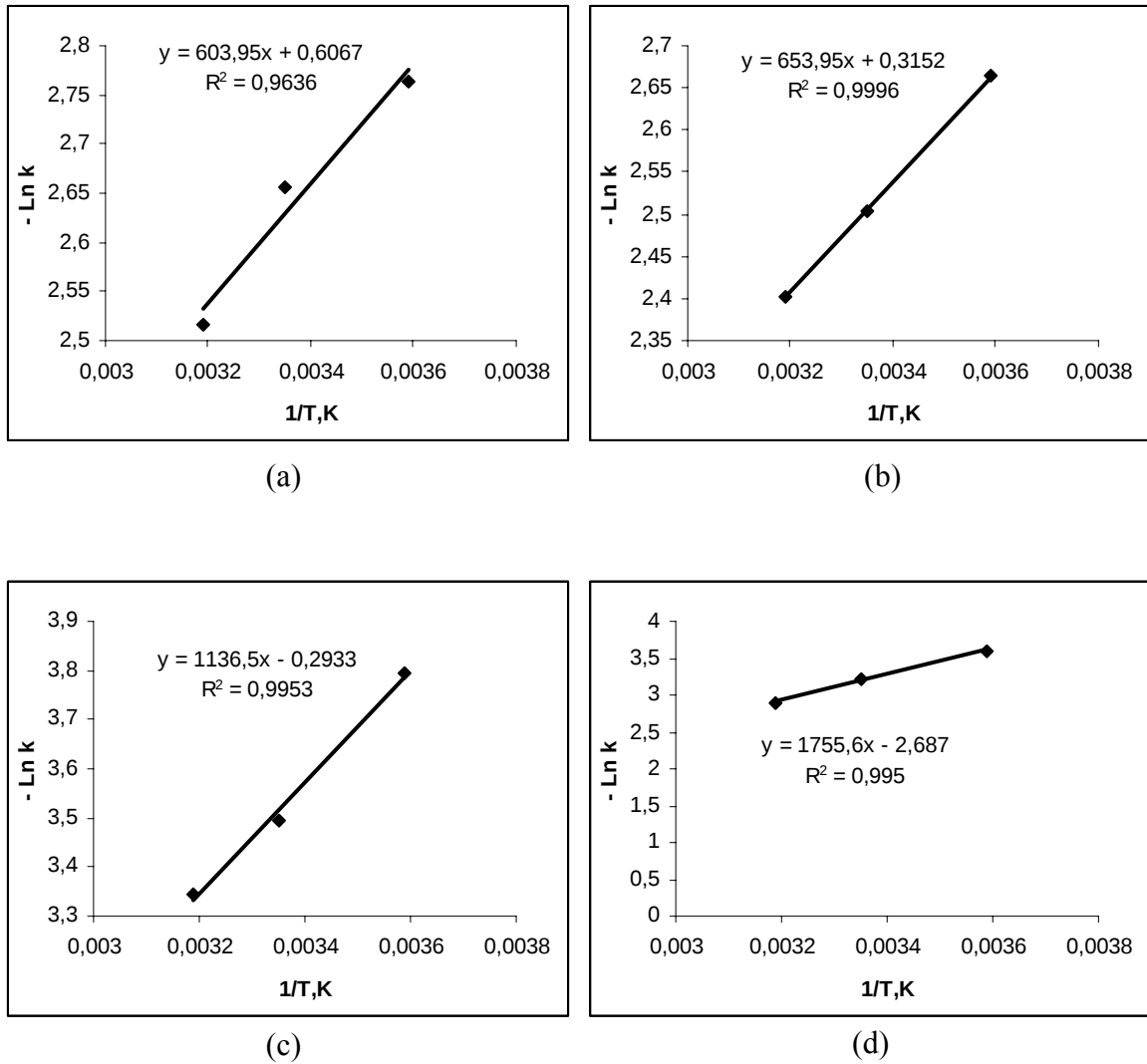
Şekil 4.17 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 13 hafta) (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam-suyuna maruz kalmış PET filmlerin sıcaklığa bağlı olarak yıpranma hız sabitleri.

Çizelge 4.10 Farklı sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C) ve değişik gıdalara maruz kalmış PET filmlerin bozunma hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi.

Etki	Sıcaklık		
	k [yıpranma hız sabitleri], hafta ⁻¹ x 10 ⁻²		
% 10'lük etil alkol	5 °C	25 °C	40 °C
% 3'lük asetik asit	6.30	7.01	9.04
Saf-su	6.96	8.18	9.04
Şalgam-suyu	2.25	3.03	3.53
	2.72	3.98	5.52

Çizelge 4.10'dan, dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşen incelemede sıcaklık artışına bağlı olarak PET'in bozunma kinetiğinin paralellik gösterdiği görüldü. Asetik asitin, etil alkole göre ve şalgam-suyunun da, saf-suya göre PET filmi daha hızlı bozduğu anlaşıldı. Bunun, nedenin gıdalar ile PET molekülünün zincirleri arasındaki etkileşmelerin farklı olmasından kaynaklandığı anlaşıldı.

Çizelge 4.10'da verilen sonuçlardan ve Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak bozunma aktivasyon grafikleri çizildi (Şekil 4.18). Sonuçlarda Çizelge 4.11'de toplu olarak sunuldu.



Şekil 4.18 (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam-suyuna maruz kalmış PET filmlerin bozunma aktivasyon enerjileri.

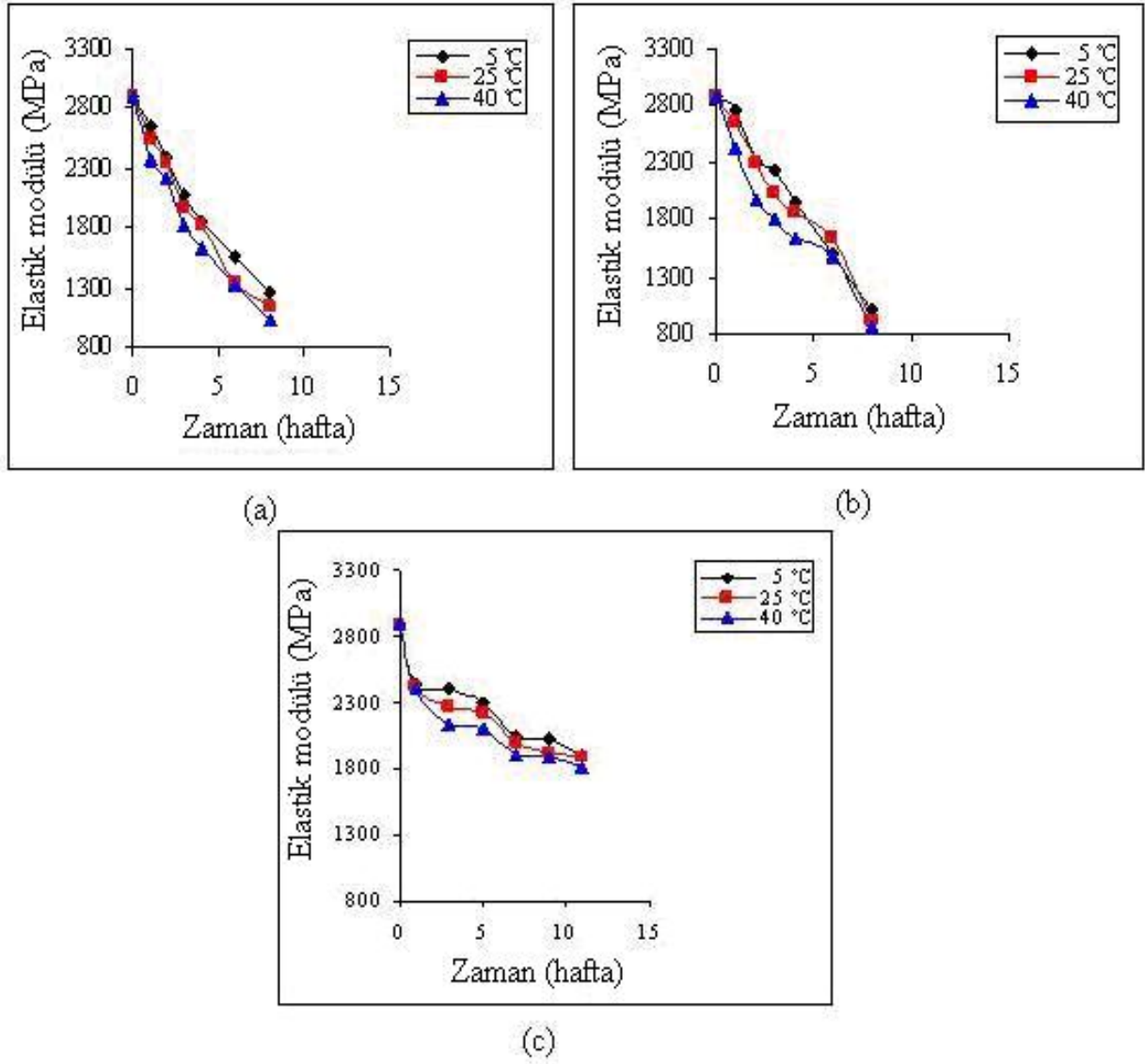
Çizelge 4.11 Değişik gıdalara maruz kalmış PET filmlerin(5 – 40 °C) arasındaki bozunma aktivasyon enerjileri.

Etki	Bozunma Aktivasyon Enerjisi (kJ mol⁻¹)
% 10'luk etil alkol	5.036
% 3'lük asetik asit	5.453
Saf-su	9.478
Şalgam-suyu	14.641

Şekil 4.18'den elde edilen grafiklerden PET filmlerinin maruz kaldığı ortama bağlı olarak hız sabitlerinde ve buna bağlı olarak bozunma aktivasyon enerjilerinde değişiklikler belirlendi. Bulunan sonuçların ortama bağlı olarak aktivasyon enerjisine sahip molekül sayısı ile ilişkili olduğu ve bozunma hızı hakkında bilgi verdiği görüldü.

4.1.5 PET Filmlerin Mekanik Özellikleri

Farklı gıdalara maruz kalmış PET filmlerin mekanik özelliklerindeki değişimler tek eksenli çekme metodu ile Zwick test cihazında (model 1455) incelendi. İnceleme sonuçları iki aşamalı olarak ele alındı. Birinci aşamada PET filmlerin elastik modüllerindeki değişimler belirlendi ve sonuçlar grafik olarak Şekil 4.19'da verildi ve grafik sonuçları ortak bir çizelgede toplandı (Çizelge 4.12).

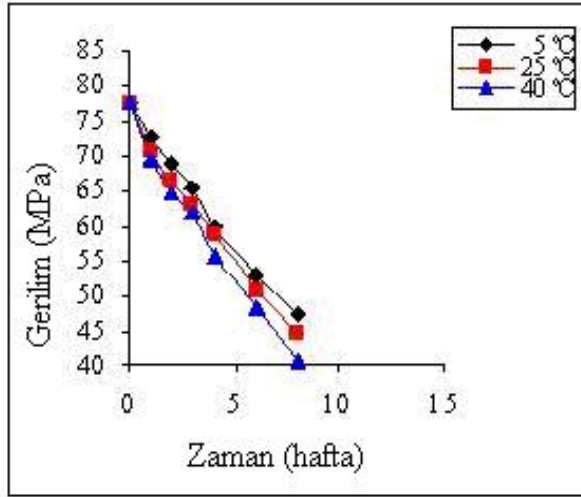


Şekil 4.19 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10'lük etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış PET filmlerin Elastik Modüllerindeki değişim.

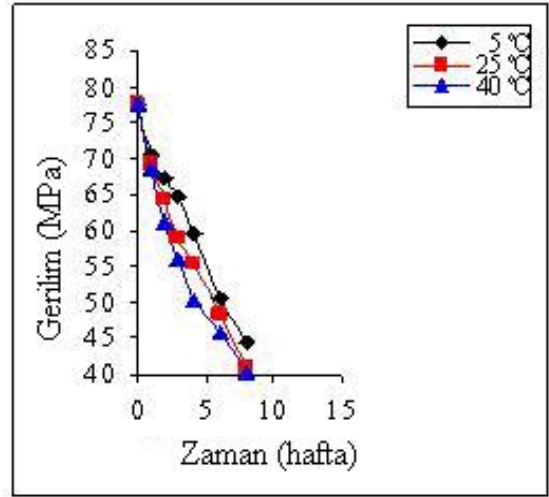
Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda değişik gıdalarda bekletilmiş PET filmlerin 8. ve 11. hafta sonundaki elastik modüllerindeki % değişim.

Sıcaklık Çözelti	% Elastik Modülü (Mpa)		
	5 °C	25 °C	40 C
% 10'lük etil alkol	56.70	60.61	64.47
% 3'lük asetik asit	65.06	68.20	70.03
Saf-su	33.82	34.39	37.15

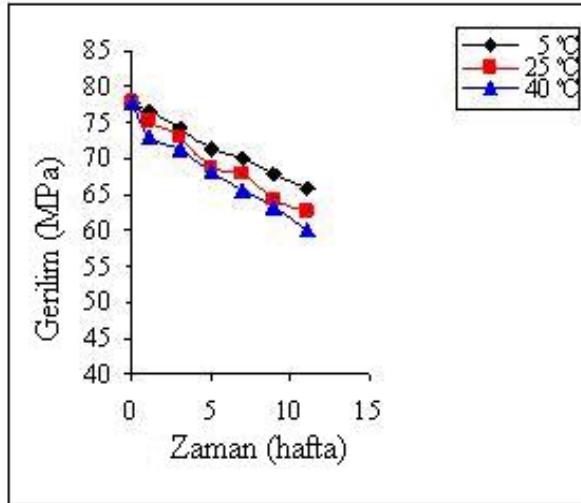
İkinci aşamada etki görmüş ve görmemiş PET filmlerin kopma gerilimlerindeki değişimler grafik olarak Şekil 4.20'de ve grafiklerden bunanan sonuçlar da Çizelge 4.13'de verildi.



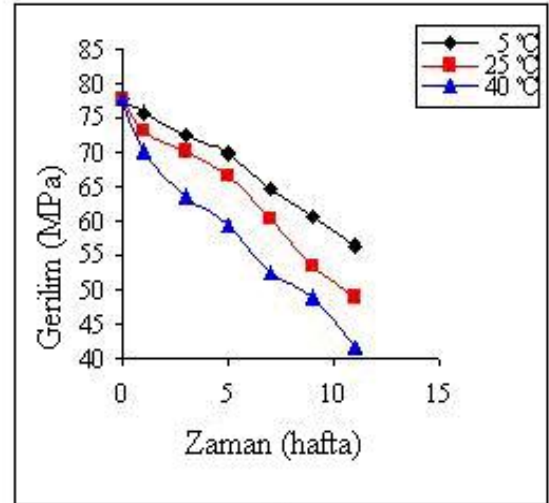
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.20 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit, (c) saf su ve (d) şalgam suyuna maruz kalmış PET filmlerin kopma anındaki gerilim değerlerinin değişimi.

Çizelge 4.13 Farklı sıcaklıklarda değişik gıdalarda bekletilmiş PET filmlerin 8. ve 11. hafta sonlarındaki kopma gerilim değerlerindeki % değişim.

Sıcaklık Çözelti	% Kopma Gerilimi (Mpa)		
	5 °C	25 °C	40 °C
% 10'lük etil alkol	39.20	42.51	47.52
% 3'lük asetik asit	42.88	47.14	48.04
Saf-su	15.23	19.44	22.67
Şalgam-suyu	27.29	37.08	46.21

Elastik modülü ve kopma gerilimindeki azalmalara yol açabilecek birkaç neden aşağıda verildi:

1. PET molekülünde amorf ve kristalin bölgeleri birleştiren fiziksel köprünün (düğüm molekülleri veya tie molecular) farklı dış etkiler (farklı çözücüler ve değişik sıcaklıklar) sonucunda bağların zayıfladığı tespit edildi.
2. Gıdaların düğüm molekülleri etkileşmesi sonucunda, bu bölgelerde plastikleştirici etkiye neden olduğu ve PET filmlerin elastikliğinin arttığı belirlendi.
3. Farklı dış etkiler sonucu PET'in zincirleri arasındaki enerjinin zayıfladığı (bozunma aktivasyon enerjisi) tespit edildi. Yani, benzer grup benzer grup etkileşmesi (PET polar, asetik asit, su, etil alkol ve şalgam suyu polar) moleküllerin zincirleri arasında zayıf noktalar yarattı. Bu noktalarda da enerji zayıflamasına neden oldu. Yani, Aktivasyon enerjisi ile mekanik özellikler arasında bir ilişkinin olduğu görüldü.
4. Gıda ile etkileşme sonucu, moleküllerin sahip olduğu serbest hacimlerinin artması ile farklı zincir konformasyonlarının oluştuğu, yani düzensizliğin arttığı Bölüm 4.1.1–4.1.4'de verilen sonuçlardan görülmüştü. Elastik modülündeki azalma sonuçları ile tutarlı olduğu tespit edildi.
5. Aynı polimerik yapı içinde amorf ve kristalin bölgelerden oluşan farklı moleküler düzenlerin olmasının mekanik özellikler üzerinde etkili olduğu görülmüştür (Çizelge 4.12–4.13'deki farklı gıdalar için elde edilen sonuçlar).

4.2 Naylon-6 Filmlerinin Özellikleri

4.2.1 Naylon-6 Filmlerinin Termal Özellikleri

Farklı sıcaklıklarda dış etkilere maruz kalmış naylon-6 filmlerinin onuncu hafta sonunda ısı kapasitesi, entalpi ve % kristallik oranlarındaki değişimler birleştirilerek Çizelge – 4.14'de verildi. Naylon-6'nın % kristallik oranları bulunurken $\Delta H_m^0 = 240 \text{ J g}^{-1}$ (Fornes T. D. ve arkadaşları, 2003) alındı.

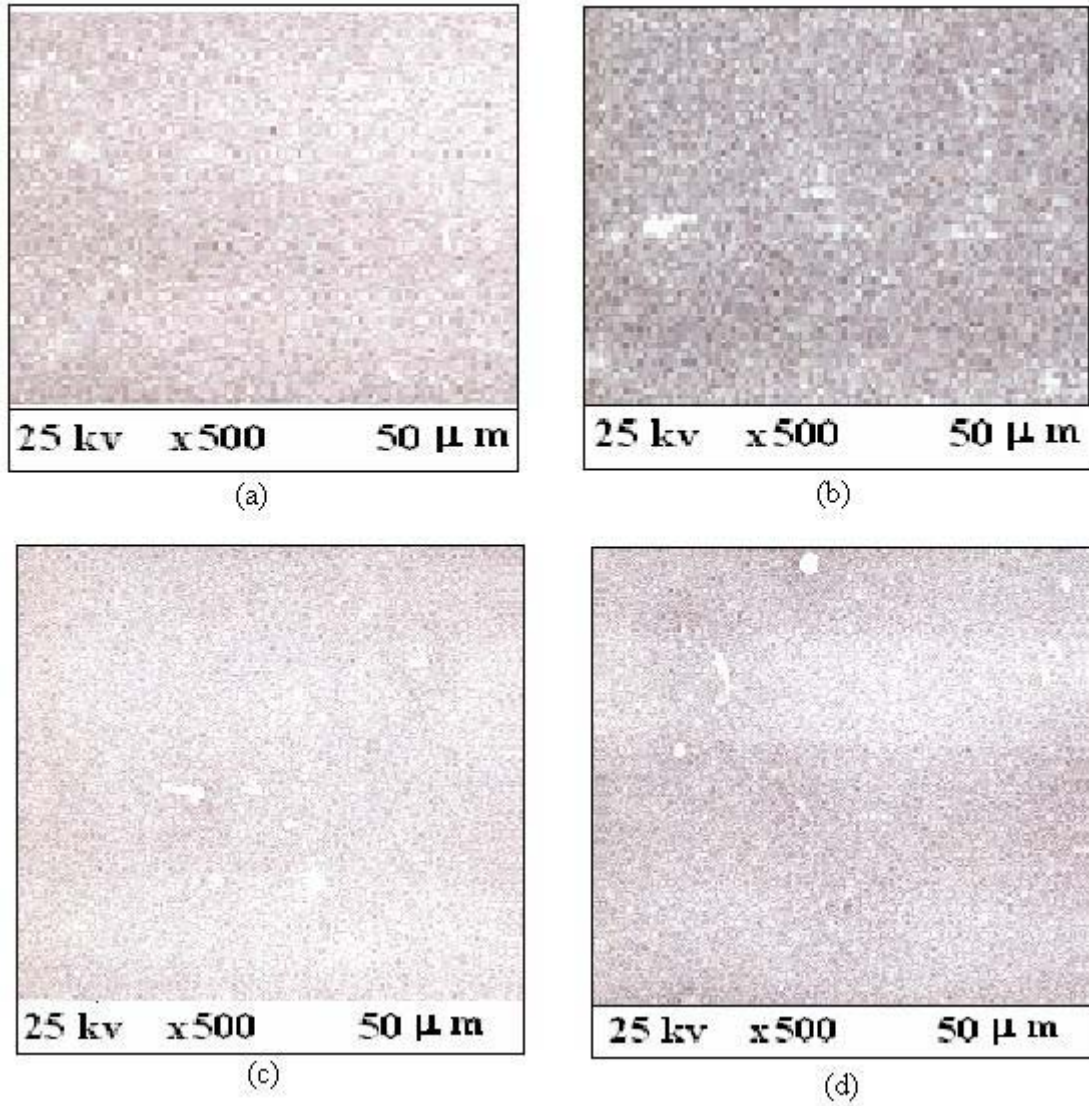
Çizelge 4.14 Farklı sıcaklıklarda 10. hafta sonundaki değişik gıdalarda bekletilmiş naylon-6 filmlerinin termal özelliklerindeki değişim.

Sıcaklık Çözelti	Entalpi (J g ⁻¹)			% kristallik		
	5 °C	25 °C	40 °C	5 °C	25 °C	40 °C
Saf naylon-6	15.3409	15.3409	15.3409	6.3920	6.3920	6.3920
% 10'lük etil alkol	25.6069	44.3639	58.4496	10.6695	18.4849	24.3540
% 3'lük asetik asit	33.5000	36.6621	50.6431	13.9583	15.2758	21.1012
Saf-su	32.9741	52.1654	62.1387	13.7392	21.7355	25.8911

DSC incelemesinde erime bölgesinde endotermik tek pik tespit edilmiştir. Literatürden bu pikin naylon-6'nın α kristal yapısına ait olduğu belirlenmiştir (Fornes T. D. ve Paul D. R., 2003). Onuncu hafta sonunda farklı sıcaklıklarda gıdalara maruz kalmış naylon-6 filmlerinin entalpi ve kristallik oranlarında artmalar tespit edildi. Bu artmaların, mikro-kristal bölgelerin birleşmesinden kaynaklandığı tespit edildi. Ayrıca, bu tür gıdalar absorplandığı zaman plastikleştirici etki yaptığı ve kristal yapılarda değişimlere neden olduğu literatürden bilinmektedir (Rubin J. ve Andrews R. D., 1968) Bu birleşmelerin naylon-6'nın kristal ve amorf yapısını değiştirerek mekanik özelliklerde azalmalara neden olabileceği düşünüldü. Sonuçta 4.2.5'de elde edilen sonuçlar bunu doğrulamaktadır.

4.2.2 Naylon-6 Filmlerinin Mikro-Yapı Özellikleri

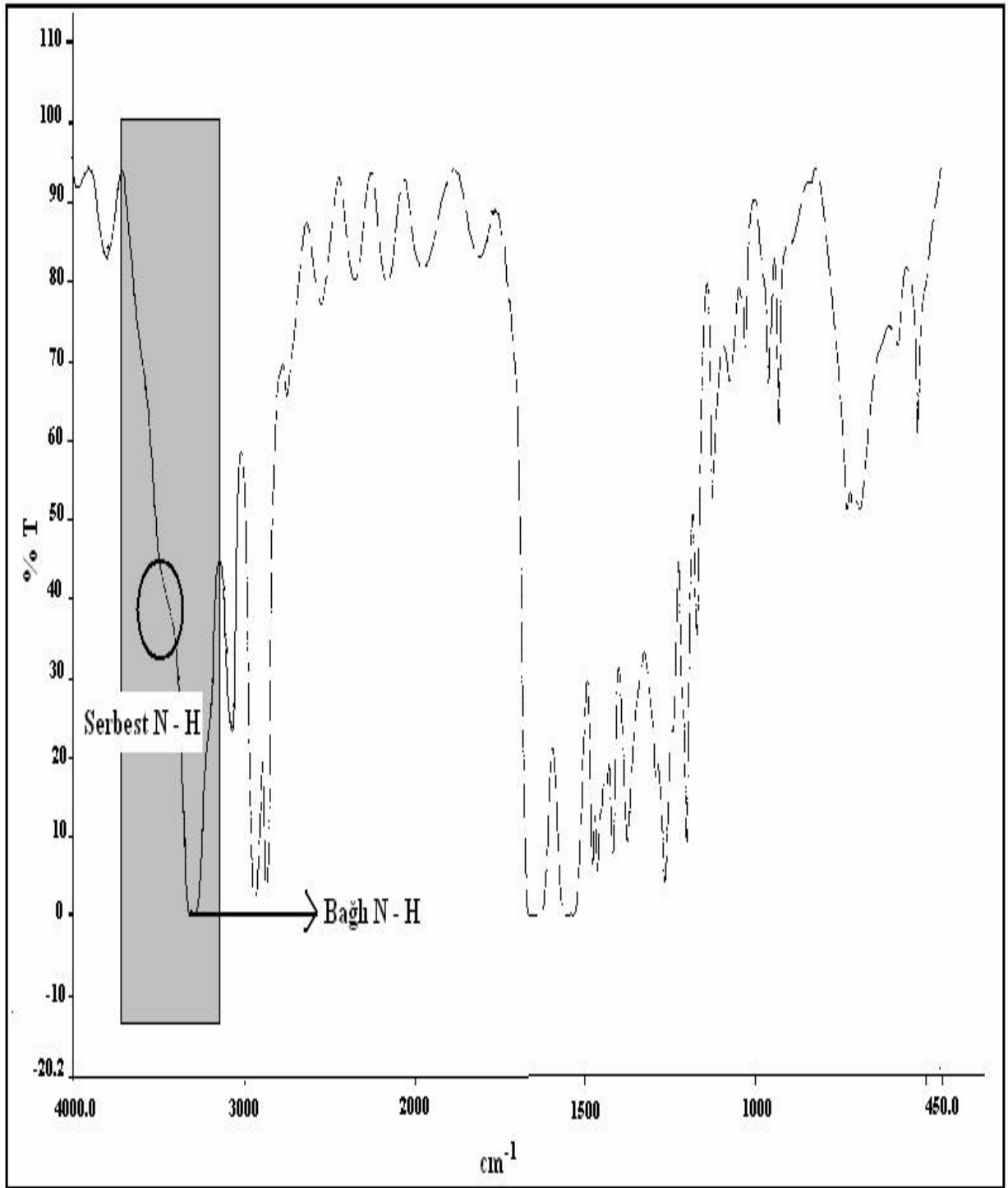
Farklı dış etkilere maruz kalmış naylon-6 filmlerinin yüzey morfolojilerindeki değişimler SEM ile incelendi. SEM fotoğraflarından elde edilen sonuçlarda, saf naylon-6'ya göre değişimin hemen hemen hiç olmadığı görüldü (Şekil 4.21).



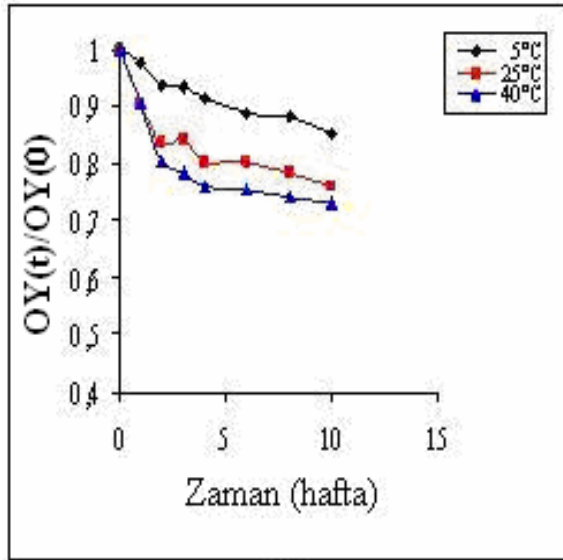
Şekil 4.21 Çeşitli sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C’da) (a)saf nylon-6, (b) % 10’luk etil alkolde, (c) % 3’lük asetik asitte ve (d) saf suda bekletilmiş nylon-6 filmlerinin 10. hafta sonundaki SEM görüntüleri.

4.2.3 Nylon-6 Filmlerinin Mikro-Yapı Özelliklerinin Spektroskopi Yöntemi İle İncelenmesi

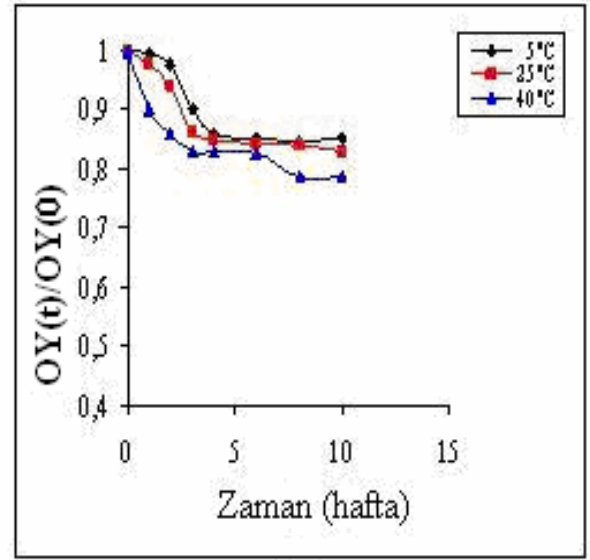
Dış etkiler sonucu nylon-6’nın mikro-yapısındaki değişimleri belirlemek için etki görmemiş (saf film) malzemenin FT-IR spektrumundan yararlanıldı (Şekil 4.22). Nylon-6 filmlerinin dış etkiler sonucundaki (depolama süresi, sıcaklık ve gıda) mikro-yapılarında meydana gelen değişimler bağlı ve serbest N – H bandlarının OY sonuçları ile açıklandı. Sonuçlar Şekil 4.23 – 4.24’de verildi. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda ve değişik sürelerde (1., 3. ve 10. hafta) % 3’lük asetik asite maruz kalmış nylon-6 filmlerin FT-IR spektrumları da Şekil 4.25’de verildi.



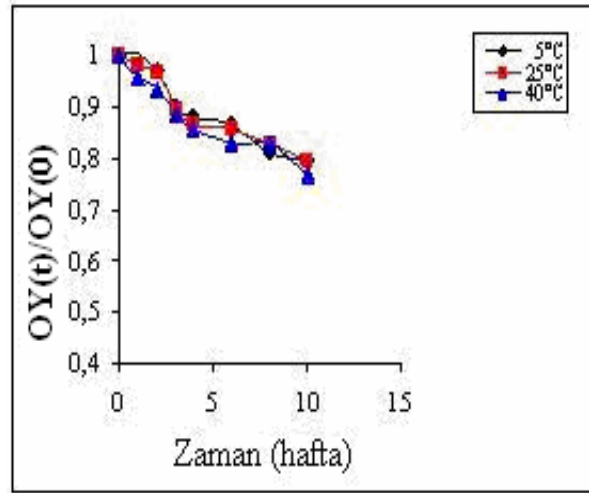
Şekil 4.22 Saf naylon-6 filminin FT-IR spektrumu.



(a)



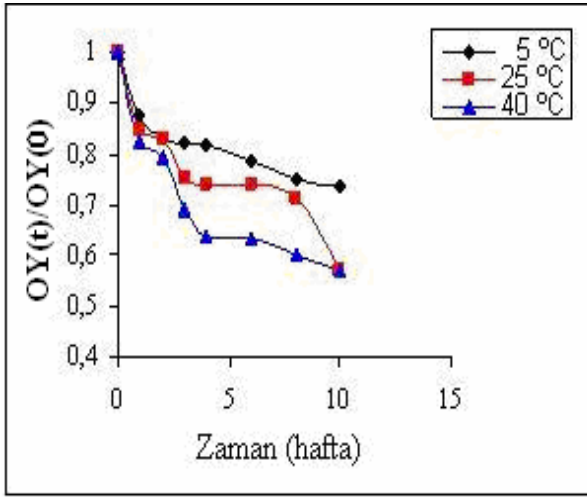
(b)



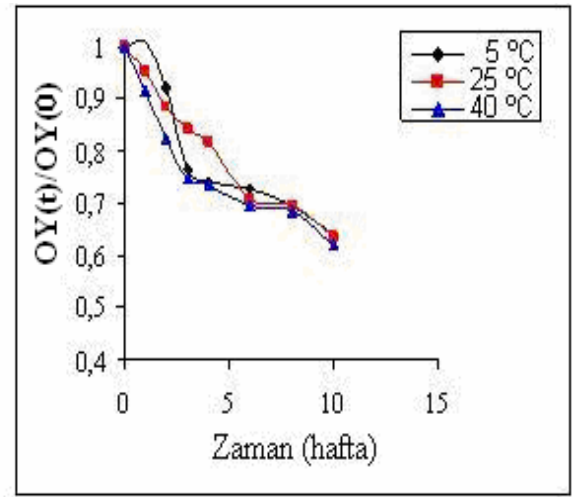
(c)

Şekil 4.23 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 10 hafta) (a) % 10'luk etil alkole, (b) % 3'lük asetik asite ve (c) saf suya maruz kalmış naylon-6 filmlerin bağlı N –H pikinin optik yoğunluğundaki değişim.

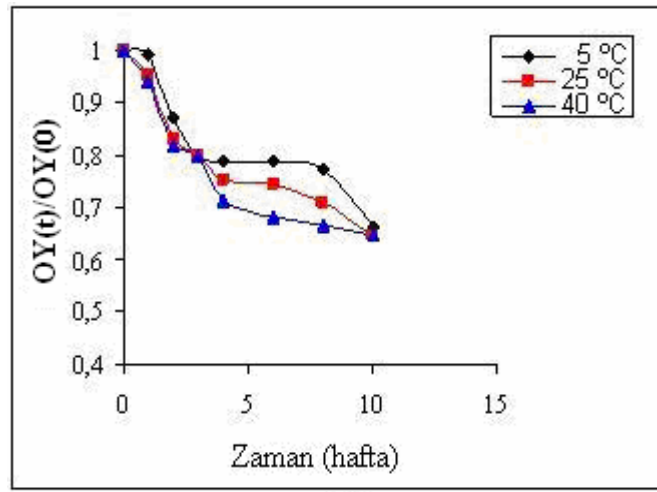
Farklı gıdalara maruz kalmış naylon-6 filmlerinin onuncu hafta sonunda, sıcaklık artışına bağlı olarak bağlı N –H bağının değerlerinin optik yoğunluklarında azalma olduğu gözlemlendi. Bu değerler % olarak; % 10'luk etil alkol için 14.75, 24.09 ve 26.77; %3'lük asetik asit için 14.82, 17.08 ve 21.38 ve saf su için 20.29, 20.42 ve 23.52 dir.



(a)



(b)

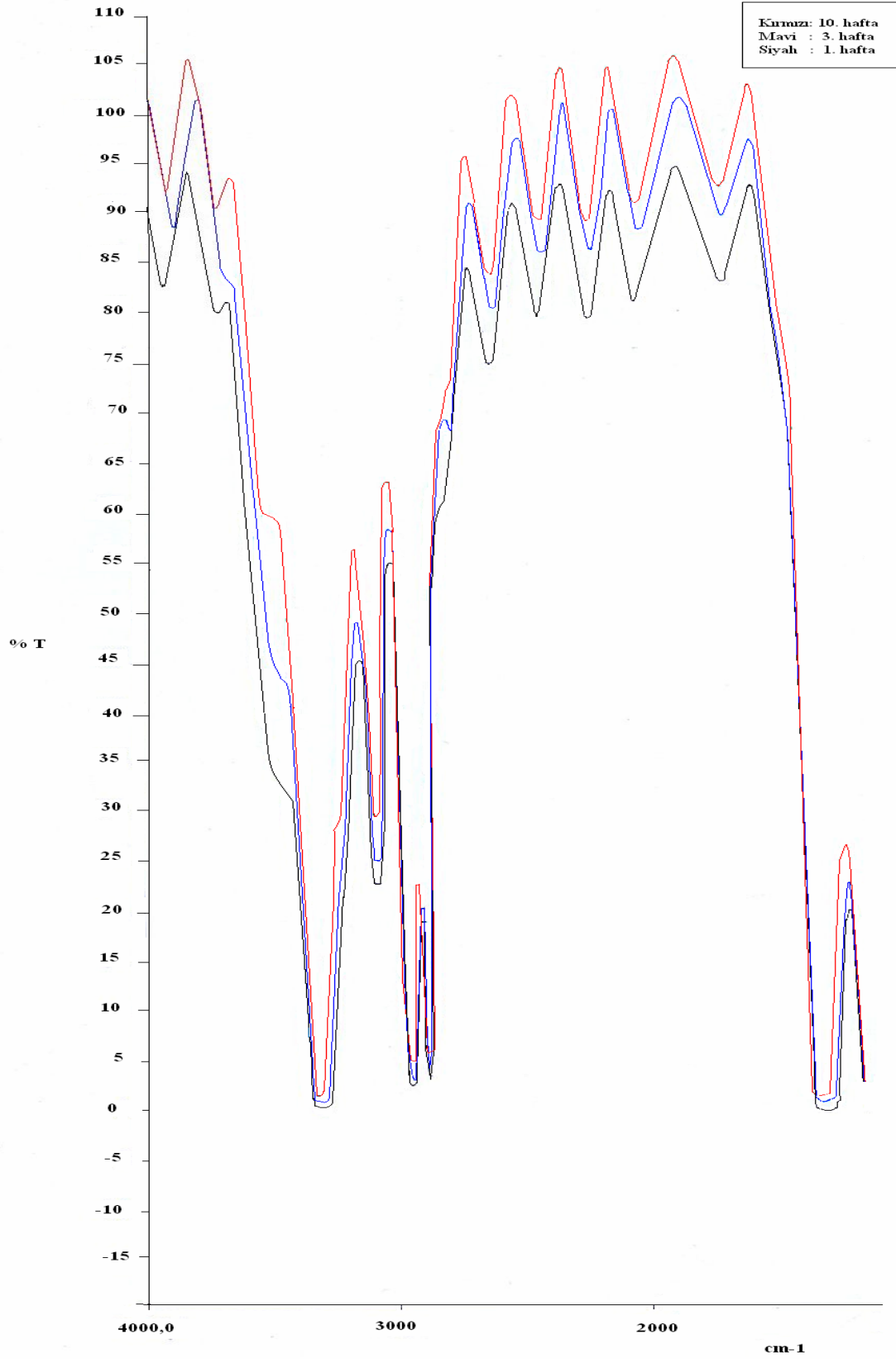


(c)

Şekil 4.24 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 10 hafta) (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış nylon-6 filmlerin serbest N – H pikinin optik yoğunluğundaki değişim.

Şekil 4.24'den onuncu hafta sonunda nylon-6 filmlerinin sıcaklık artışına bağlı olarak serbest N – H bağının değerlerinin % olarak; % 10'luk etil alkol için 26.63, 43.14 ve 43.14, %3'lük asetik asit için 35.97, 36.51 ve 37.87 ve saf su için 33.79, 35.33 ve 35.43 olduğu ve azaldığı gözlemlendi.

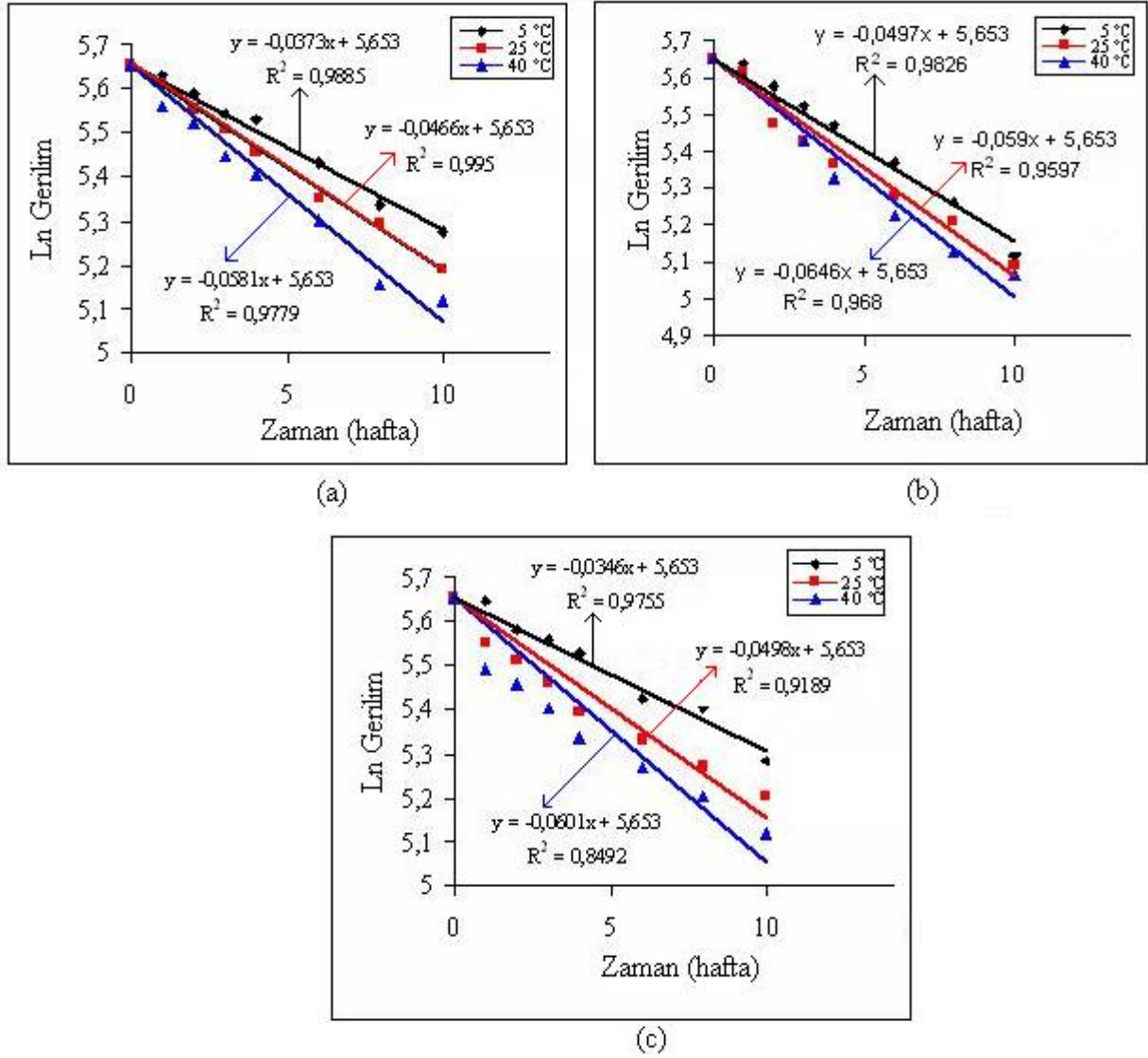
Onuncu hafta sonunda farklı sıcaklıklarda (5 °C, 25 °C ve 40 °C) % 10'luk etil alkol, % 3'lük asetik asit ve saf suya maruz kalan filmlerde serbest N – H'ların OY artışın, bağlı N – H'lara göre daha fazla olduğu belirlendi. Bu iki sonuç arasındaki fark malzemenin yıprandığını göstermekte ve diğer deneysel çalışmalar da bunu desteklemektedir. Ayrıca, literatürden nem miktarı arttıkça elastik modülü değerlerinde azalmaların olduğu bilinmektedir (Loong T. K. ve arkadaşları, 1999).



Şekil 4.25 Farklı sıcaklıklarda değişik sürelerde % 3'lük asetik asite maruz kalmış nylon -6 filmlerinin FT-IR spektrumları.

4.2.4 Naylon-6 Filmlerin Yıpranma Hız Sabitleri ve Yıpranma Aktivasyon Enerjilerinin Hesabı

Naylon-6 filmlerinin dış etkiler sonucundaki yıpranma hız sabitlerine ait grafikler Şekil 4.26’da, grafiklerden elde edilen sonuçlar da Çizelge 4.15’de verildi

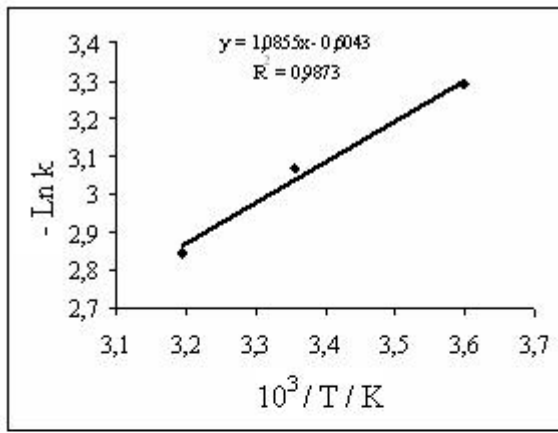


Şekil 4.26 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 – 10 hafta) (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış Naylon-6 filmlerin sıcaklığa bağlı olarak yıpranma hız sabitleri.

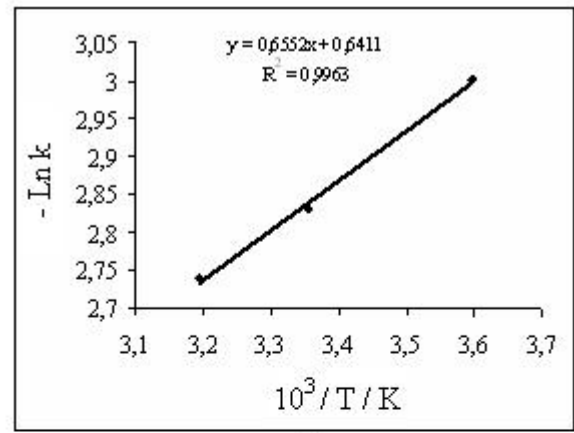
Çizelge 4.15 Farklı sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C) ve değişik gıdalara maruz kalmış naylon-6 filmlerinin yıpranma hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Etki \ Sıcaklık	k [bozunma sabiti], hafta ⁻¹		
	5 °C	25 °C	40 °C
% 3'lük etil alkol	0.0373	0.0466	0.0581
% 10'luk asetik asit	0.0497	0.0590	0.0646
Saf-su	0.0346	0.0498	0.0601

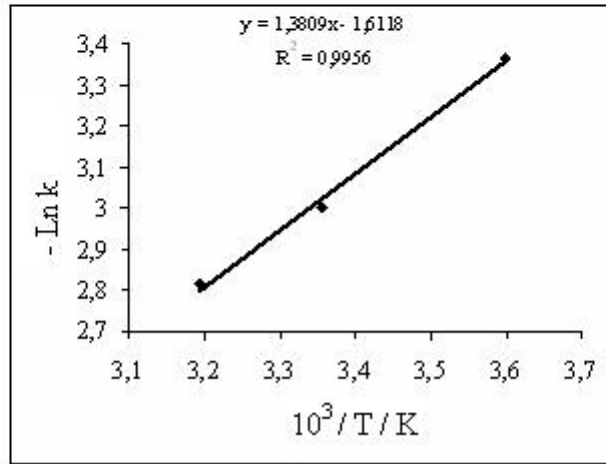
Çizelge 4.15'deki sonuçlar ve Arrhenius eşitliği kullanılarak da naylon-6 filmlerinin yıpranma aktivasyon enerjileri Şekil 4.27'deki grafiklerden belirlendi. Hesaplanan sonuçlar Çizelge 4.16'da verildi.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.27 Farklı sıcaklık (5, 25 ve 40 °C) ve çeşitli sürelerde (1 - 10 hafta) (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf suya maruz kalmış naylon-6 filmlerin yıpranma aktivasyon enerjileri.

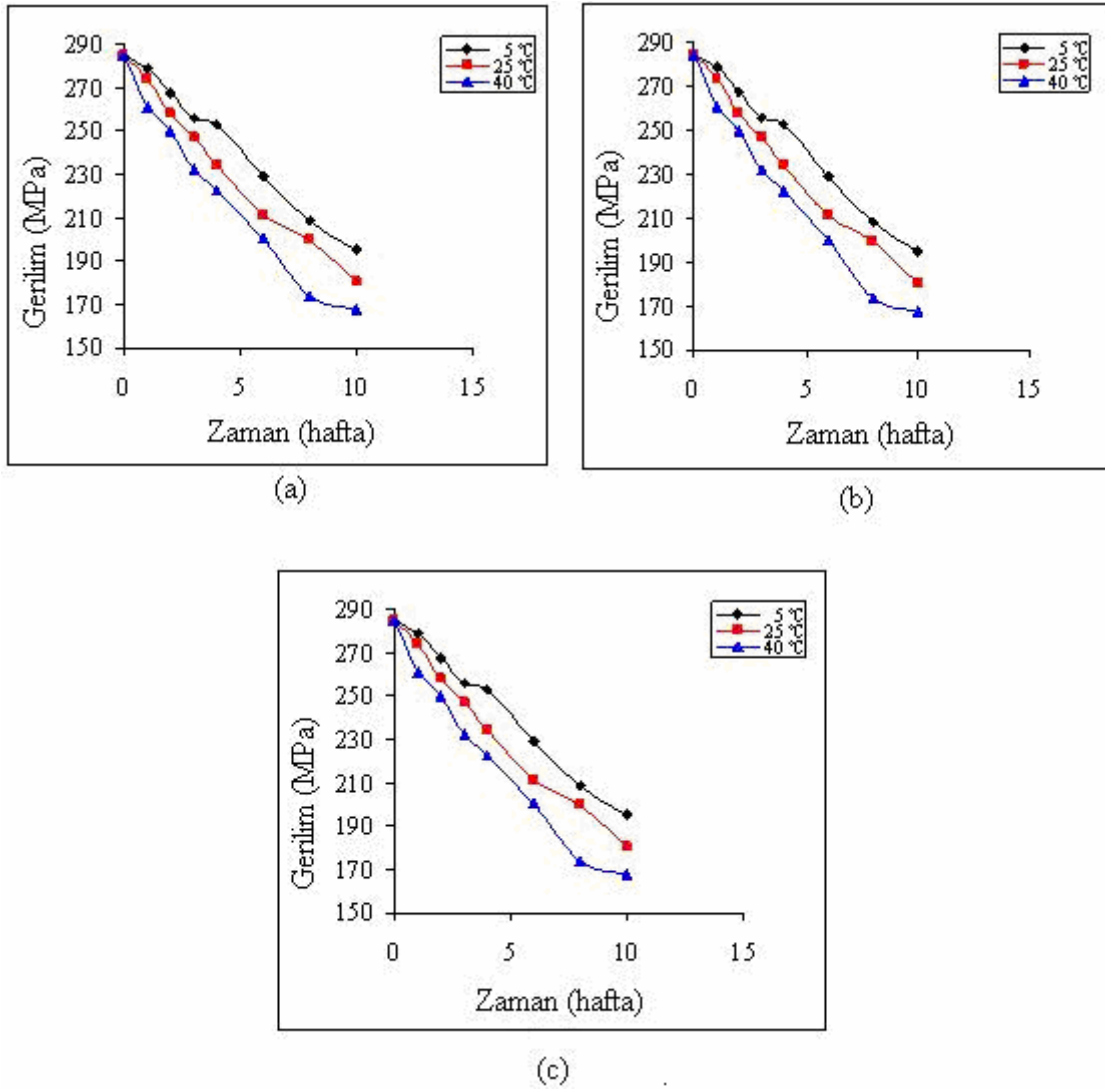
Çizelge 4.16 Faklı sıcaklıklarda (5, 25 ve 40 °C) ve değişik gıdalara maruz kalmış naylon-6 filmlerin yıpranma aktivasyon enerjileri.

Etki	Bozunma Aktivasyon Enerjisi (kJ mol⁻¹)
% 3'lük etil alkol	9.08489
% 10'luk asetik asit	5.4643
Saf-su	11.5167

Çizelge 4.16'dan elde edilen sonuçlardan naylon-6 filmlerinin maruz kaldığı ortama bağlı olarak hız sabitlerinde ve buna bağlı olarak bozunma aktivasyon enerjilerinde değişiklikler belirlendi. Bulunan sonuçların ortama bağlı olarak aktivasyon enerjisine sahip molekül sayısı ile ilişkili olduğu ve bozunma hızı hakkında bilgi verdiği görüldü. En fazla bozunmanın saf-suda yaşandığı görülmektedir. Çünkü, yapılan çalışmalarda naylon-6'nın suyu seven bir yapıya sahip olduğu ve kolay hidrojen köprüleri kurduğu bilinmektedir (A. Valles-Lluch ve arkadaşları, 2002).

4.2.5 Naylon-6 Filmlerinin Mekanik Özellikleri

Naylon-6 filmlerinin mekanik özelliklerindeki değişimler Zhourkov cihazında incelenmiştir. Bu incelemelerde, yalnız naylon-6 filmlerinin kopma anındaki gerilim değerlerindeki değişimler (dış etkiler sonucunda değişime uğrayan) belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar Şekil 4.28'de grafik halinde gösterilmiştir.



Şekil 4.28 Farklı süre ve çeşitli sıcaklıklarda (a) % 10'luk etil alkol, (b) % 3'lük asetik asit ve (c) saf-su maruz kalmış naylon-6 filmlerin kopma anındaki gerilim değerlerinin değişimi.

Şekil 4.28'den filmlerin çeşitli çözeltilerde bekletilme süreleri ve sıcaklık arttıkça kopma gerilimlerinin azaldığı görüldü. Azalmaların nedeni, gıdaların plastikleştirici etki yaratmasıdır. Bu etkinin amorf bölgelerde zincir segmentlerinin hareketini serbestleştirdiği ve yapıya esneklik verdiği bilinmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tezin amacı ambalaja uygun gıda seçimi idi. Bu çalışmada, özellikle Türkiye’de ambalaj malzemeleri olarak da çok fazla kullanılan PET ve naylon-6 ya saf su, şalgam suyu, elma suyu, % 10’luk etil alkol ve % 3’lük asetik asitin etkisi farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda incelendi. Kullanılan gıdaların ambalaj malzemeleri ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen değişimleri, süre ve sıcaklığa bağlı olarak tespit edildi. Yapılan çalışmalar aşağıda özetlendi:

1. Elde edilen sonuçlarda, düşük sıcaklıklarda (5 °C) bile kullanılan gıdaların PET filmlerin fiziksel, mekaniksel ve mikro-yapı özellikleri üzerinde değişimler meydana getirdiği bulundu. Meydana gelen değişimleri özetlersek:

i) Termal özellikler ile ilgili çalışmaların sonuçlarından, PET filmlerin fiziksel yapılarında değişimlerin meydana geldiği tespit edildi. Bu tespitlerde, özellikle kristal yapıların düzeninin bozulduğu belirlendi.

ii) Mikro-yapı incelemelerinde (SEM fotoğrafları), PET filmlerin yüzeylerinde mikro-çatlakların oluştuğu ve sıcaklık artışı ile iç gerilmelerin de etkisi ile çatlakların boyutunun büyüdüğü belirlendi. Hem termal hem de mikro-yapı sonuçları, malzemelerin sıcaklık ve depolama zamanına bağlı olarak bariyer özelliğini yitirmeye başladığını gösterdi.

iii) Mekanik özelliklerde zaman ve bekletme sıcaklığına bağlı olarak azalmalar tespit edildi.

2. PET filmlerde şalgam suyunun özellikle 7. haftadan itibaren 40 °C’da bozulmaya başladığı tespit edildi. Benzer şekilde, etil alkol ve asetik asit ile PET filmlerin sıcaklık ve depolama zamanına bağlı olarak etkileşmeye başladığı tespit edildi (1. hafta sonunda etil alkol ve asetik asit ile PET filmlerinin etkileşmeleri sonucu 5 °C’da % kristallik oranlarında % 5,8 ve % 4,52’lik azalışlar tespit edilmiştir). Saf suyun da PET filmler üzerinde etkisinin olduğu ancak diğer gıdalara göre düşük olduğu bulundu.

4. Bozunmanın azalma yönünde olmasına rağmen kesin bir maksimum bozunma süresi söylenemez. Ancak, yapılan çalışmaların sonucunda bozunmanın hızlı olduğu belirlendiğinden, uzun süre PET ambalajda gıdaların saklamanın uygun olmadığı tespit edildi. Bu aşamada camların gıdaların saklanması için en uygun malzeme olduğu görüşü hakimdir. Ama, PET yerine gıda ile etkileşim yapmayacak bir malzeme araştırılmalıdır. Polikarbonat (PC) gıdaların saklanması için araştırılması gereken malzemelerin başında gelmektedir. Ayrıca, son zamanlarda nano yapıli malzemelerin geliştirilmesi kazanmıştır. Nano yapıli malzeme arayışı da, ilerideki çalışmalara alternatif bir alanıdır. PET ve PC’na nano yapı

özelliği kazandırılarak gıdaların daha uzun ve güvenli bir şekilde depolanması sağlanabilir.

5. Naylon-6 daha çok karton ambalaj malzemelerinin iç yüzeylerinde bariyer malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda naylon-6 ile gıdaların etkileştiği, ama etkileşme sonuçlarının yalnızca plastikleştirici türünde olduğunu tespit edildi. Plastikleştirici etkinin mekanik özellikleri ve yapıyı etkilediği bulundu. Film yüzeylerinde mikro-çatlak oluşumlarına rastlamadı. Bu nedenle naylon-6'ların bariyer malzemesi olarak kullanılabileceği fakat çok uzun süre saklanmasıyla yine sakıncalı olduğunu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Al-AbdulRazzak S, Lofgren E. A. and Jabarin S. A., Poly. Int. (2002), 51, 174 – 182.
- Akovağı G., 1984, Temel Uygulamalı Polimer Kitabı, TUMKA, Ankara.
- Anthony O. B., Allison L. and Ian C., 2000, Packaging Technology Science, 13: 13-18.
- Arimoto H., Ishibashi M. and Hirai M., 1965, J. Polym. Sci. A, 3:317.
- Auras R., Harte B. ve Sekle S., 2004, Journal of Applied Polymer Science, 92, 1790.
- Brozenic N. J., 1986, Modern Plastic Encyclopedia, McGraw-Hill, New York.
- Yalçın C., 2003, Temel Fizik,arkadaş Yayınevi, Ankara.
- Campbell D. ve White J. R. Polymer Characterization: Physical Techniques, 1989, birinci baskı, Chapman & Hill.
- Can N., 2003, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Charles, A. H., 1996, Handbook of Plastics, Elastomers and Composites. 3 rd ed. McGraw-Hill.
- Clegg D. W.and Collyer A. A., 1993, Polymeric Materials, The Bourne Press, Bournemouth.
- Denktaş C., Yıldırım H. ve San N., 2006, Journal of Applied Polymer Science, V: 99, 1802 – 1807.
- Donald L. T.,William I. N. ve Robert S., 2003, Geophys. J. Int., 152, 718-728.
- Dubner W. S. and Schultz J. M., 1996, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, V: 34, 2307.
- Ewing W. G., 1985, Instrumental Methods of Chemical Analysis, beşinci baskı, McGraw-Hill.
- Fechine G. J. M., Rabello M. S., Maior R. M. S. ve Catalani L. H., 2004, Polymer, 45, 2303 – 2308.
- Flores A., Pieruccini M., Stribeck N., Funari S. S., Bosch E. and Calleja F. J. B., 2005, Polymer, 46, 9404 -9410.
- Fornes T. D. ve Paul D. R., 2003, Polymer, 44, 3945 – 3961.
- Goulas A. E., Riganakos K. A. and Kontominas M. G., 1999, Radiation Physics and Chemistry, 54, 5, 527 – 540.
- Hatakeyama T. ve Quinn F. X., 1999, Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, ikinci baskı, John Wiley & Sons,England.
- Hee S. M., Won J. Y., Eui S. Y., Byoung C. K. ve Seung S. I., 2001, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 80, 2640–2646.
- Henry B. M., Dinelli F., Zhao K. Y., Grovenor C. R. M., Kolosov O. V., Briggs G. A. D., Roberts A. P., Kumar R. S. and Howson R. P., 1999, Thin Solid Films, 355, 500 – 505.
- Hockenberger A., 2004, Tekstil Fiziğı, Alfa Basım Yayın, Bursa.

- Holland B. J. ve Hay J. N., 2002, *Polymer*, 43, 1835.
- Homles D. R.; Bunn C. W. and Smith D. J., 1955, *J. Polym. Sci.*, 17: 159
- ISO 527-1, 1993, *Plastics: Determination of Tensile Properties*; ISO: New York.
- ISO 527-3, 1995, *Plastics: Test Conditions for Films and Sheets*, ISO: New York.
- Itoyama K., 1994, *Polymer*, V: 35, Issue 10, 2117 – 2122.
- Jacason A., Nielsen T., Sjöholm I. Ve Wendin K., 2004, *Food Qual. Pref.*, 15, 301.
- Jitendra K. P., Reddy K. R., Kumar A. P.ve Singh R. P., 2005, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 2, 234 - 250.
- Kausch H. H., 1987, *Polymer Fracture*, ikinci baskı, Springer, Heidelberg Berlin.
- Kong Y. ve Hay J. N., 2003, *European Polymer Journal*, 39, 1721 – 1727.
- Kumar P. ve Mishra H. N., 2004, *J. Food Eng.*, 65, 569.
- Lagaron J. M., Cava D., Gimenez E., Munoz P. H. ve Catala R., 2004, *Macromol. Symp.* 205, 225 - 237.
- Laurent S. ve Baussad A., 2002, *Packaging Technology and Science*, 15, 55 – 64.
- Lawrence E. N. and Robert F. L., 1994, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*,
- Loong T. L., Ian J. B. ve Marvin A. T., 1999, *Journal of Applied Polymer Science*, V: 71, 197 – 206.
- Marcel Dekker, New York.
- Limam M., Tighzert L., Fricoteaux F. ve Bureau, 2005, *Polymer Testing*, 24, 395 – 402.
- Loong T. L., Ian J. B. ve Marvin A. T., 1999, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 197 – 206.
- Mamedov Ş., Alekperov V. A., Lenger Y., Ören D., abasov S. A., Subaşı M. and Bayramova R. L., 1999, *polym. Comp.*, 216 – 224.
- Montserrat S. ve Cortes P., 1995, *Journal of Material Science*, 30, 1790 – 1793.
- Nandlal S., Anita S. ve Avasthi A. K., 2003, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 206, 1120.
- PAGEV, Plastik, 2005, 83.
- Pankaj V., Lofgren E. A. and Jabarin S. A., 1998, *Polymer Engineeering and Science*, V: 38, No:2, 245.
- Peterlin A., 1970, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, V:7, Issue 7, pages 1151.
- Pişkin E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi*, Ankara.
- Raj B., sankar U. and Siddaramaiah, 2004, *advances in Polymer Technology*, 23, 32 – 45.
- Rubin J. and Andrews R. D., 1968, *Polymer Engineering and Science*, V:8, Issue: 4, 302 – 309.

- Rudolph, D., 1972, Polymers Structure, Properties and Applications, The Maple Press Company, York, Pennsylvania, USA.
- Ryo K. ve Masayoshi I., 2004, 45, 5191 – 5198.
- Samuels R. J., 1999, Polym. Eng. Sci., 39, 2358 -2365.
- Shah V., 1998, Handbook of Plastics Testing Technology, İkinci Baskı, John Wiley& Sons.
- Shroeder, G. O., 1995, Modern Plastics Encyclopedia. McGraw-Hill, NY.
- Sun N., Yang J. ve Shen D., 1999, Polymer, 40, 6619 – 6622.
- Şenvar C. ve Alpaut O., 1977, Maddenin Üç Hali, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Takeshi S., Hiroyuki T., Keio T. ve Tomoyasu I., 2000, Journal of Applied Polymer Science, V: 76, Issue: 1, 67 – 74.
- Torres N., Robin J. J. ve Bouterin B., 2000, European Polymer Journal, 36, 2075.
- Tzoong M. W. ve Yen W. L., 2004, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, V: 42, 4255–4271.
- Ulrich, E., 1990, Introduction to Polymer Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Valles-Lluch A., Camacho W., Ribes-Greus A. and Karlsson S., 2002, Journal of Applied Polymer Science, V: 85, 2211 - 2218
- Zenkiewicz M., 2004, Radiation Physics and Chemistry, 69, 373 – 378.
- Zumailan A., Dargent E. ve Saiter J. M., 2004, Polymer Engineering and Science, 44, 2, 223 – 230.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/polymer
- [2] plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/struct/struct.htm
- [3] www.polymerprocessing.com/polymers/alpha.html
- [4] www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/161Ahydrogenbond.
- [5] plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/orient/Orient.htm
- [6] plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/struct/struct.htm
- [7] plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/therm/therm.htm
- [8] pslc.ws/macrog/level5.htm
- [9] www.zwick.com/frame/Control.php?action=Frame,show&mainNavId=8
- [10] www.mt.com
- [11] http://www.forumsci.co.il/HPLC/FTIR_page.html

[12] www.unl.edu/CMRAcfem/interact.htm

[13] accept.la.asu.edu/PiN/rdg/elmicr/elmicr.shtml

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.07.1975

Doğum yeri İstanbul

Lise 1989-1992 Haydarpaşa Lisesi

Lisans 1993-1997 Yıldız Üniversitesi Fen-Ed. Fak.
Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 1997-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Doktora 2000-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Çalıştığı kurum(lar)

1998-1998 Hava Harp Okulu, Misafir Öğretim Görevlisi

1999-Devam ediyor YTÜ Fen-Ed. Fak. Fizik Bölümü
Araştırma Görevlisi

