

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLASTİK EKSTRÜZYON ÜRÜNLERİNDE GAZ GEÇİŞ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE GELİŞTİRİLMESİ**

SÜLEYMAN DEVECİ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MUALLA ÖNER**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLASTİK EKSTRÜZYON ÜRÜNLERİNDE GAZ GEÇİŞ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Süleyman DEVECİ tarafından hazırlanan tez çalışması 06.09.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail TEKE
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Kutlu ÜLGEN
Boğaziçi Üniversitesi

Bu alışma T.C Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve Mir Araştırma ve Geliştirme A.ř tarafından SAN-TEZ Proje No: 00515.STZ.2009-2 ile ve YTÜ BAPK tarafından 2012-07-01-DOP01 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Akışkanları taşınması amacı ile plastik boruların hem endüstriyel hem de evsel uygulamalarda kullanımı git gide artmaktadır. Plastik boruların üretim sonrası teknik özellikleri ve bu özelliklerin zamana bağlı olarak değişimi doğru ürün tasarımı için önemli bir konudur.

Bu çalışmada plastik boruların gaz difüzyon katsayılarının tespit edilebilmesi için bir ölçüm sistemi geliştirilmiştir. Aynı zamanda yaşlandırma ve çok katmanlı yapının plastik borunun yapısal özelliklerine ve gaz difüzyon katsayısına etkisi araştırılmıştır.

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca hiçbir konuda yardımını ve desteğini benden esirgemeyen, tez çalışmam boyunca uygulanacak bilimsel metot ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi konusunda verdiği destek için değerli hocam Prof. Dr. Mualla Öner'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Profesyonel iş hayatım süresince doktora yapabilmem için bana zaman ve maddi imkan sağlayan Mir Holding Yönetim Kurulu Başkanı Sn. İbrahim Mirmahmutoğlu'na ve Mir Ar-Ge A.Ş koordinatörü Dr. Zafer Gemici'ye teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez kapsamında geliştirilen test düzeneğinin tasarımı ve imalatı konusunda gerekli desteği sağlayan çalışma arkadaşlarım Makine Yüksek Mühendisi Tamer Birtane ve Makine Yüksek Mühendisi Ali Erdem Önder'e teşekkür ederim.

Değerli arkadaşım Gıda Yüksek Mühendisi Yalçın Öksüz'e deneysel çalışmalarda ve MATLAB ile verilerin analizinde ve değerlendirilmesinde verdiği destek için kendisine ayrıca teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi değerli arkadaşım Dr. M. Bora Akın'a tez süresinde ihtiyaç duyduğum her konuda gösterdiği samimi yardımlardan dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Tez süresince ihtiyaç duyduğum her konuda yardımına başvurduğum ve hiçbir zaman geri çevrilmediğim değerli dostum Dr. Ali Sinan Dike'ye tez süresince verdiği her türlü destek için teşekkür ederim.

Tez çalışmasının bütün maddi giderlerini 00515.STZ.2009-2 nolu SANTEZ projesi kapsamında karşılayan Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na ve Mir Ar-Ge A.Ş'ne teşekkür ederim.

Son olarak, bütün eğitim hayatım boyunca bana güvenen, maddi ve manevi desteğini her daim hissettiren babam Hakkı Deveci ve annem Fatma Deveci'ye, doktora çalışmalarımı tamamlayıp kendilerine hak ettikleri vakti ayırmam için yıllardır sabırla beni bekleyen sevgili eşim Hatice Deveci'ye ve kızım Amen Mina Deveci'ye en içten teşekkürlerimi ve minnettarlığımı arz ederim.

Eylül, 2012

Süleyman DEVECİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Bulgular	1
BÖLÜM 2	
POLİMERİK YAPILARDA GAZ GEÇİRGENLİĞİ.....	3
2.1 Difüzyon Katsayısı.....	4
2.2 Çözünürlük Katsayısı	5
2.3 Gaz Transferine Polimerin Morfolojik Yapısının Etkisi.....	11
BÖLÜM 3	
POLİMERLERDE GAZ GEÇİRGENLİĞİNİN ÖLÇÜMÜ	14
3.1 Polimerlerde Gaz Geçirgenliğinin Matematiksel Temelleri.....	14
3.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Yöntemleri	21
3.2.1 Sürekli Gaz Süpürme Yöntemi (SGSY).....	21
3.2.2 Sabit Basınç – Değişken Hacim Yöntemi (SBDH)	26
3.2.3 Sabit Hacim - Değişken Basınç Yöntemi (SHDB).....	28
3.3 Silindirik Koordinatlarda Gaz Geçişinin Ölçülmesi	30

3.4	Time-Lag Yönteminde Sınır Şartlarının Deneysel Olarak Uygulanabilirliği ..	32
3.5	Polipropilenin Gaz Difüzyon Özellikleri.....	34

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
4.1 Kullanılan Malzemeler	42
4.1.1 Polipropilen.....	42
4.1.2 Nanokil	43
4.1.3 Cam Elyaf.....	43
4.1.4 Kalsiyum Karbonat	43
4.2 Test Gazı.....	43
4.3 Kompozit Hammadde Hazırlanması	43
4.3.1 Polipropilen-Kil Nano Kompozit Hammaddenin Hazırlanması.....	44
4.3.2 Polipropilen – Cam Elyaf Kompozit Hammaddenin Hazırlanması.....	44
4.3.3 Polipropilen – Kalsit Kompozit Hammaddenin Hazırlanması	45
4.4 Plastik Boru Üretimi.....	45
4.4.1 Tek Katmanlı Plastik Boru Üretimi	45
4.4.2 Çok Katmanlı Plastik Boru Üretimi	46
4.5 Tek Katmanlı Boruların Yaşlandırılması	48
4.5.1 Sıcak Suda Basınç İle Yaşlandırma	48
4.5.2 Sıcak – Soğuk Su Çevrimi İle Yaşlandırma	48
4.5.3 Etüvde Atmosfer Ortamında Isı İle Yaşlandırma	49
4.6 Plastik Boruların Karakterizasyonu	49
4.6.1 Gaz Difüzyon Katsayısının Ölçülmesi	49
4.6.2 Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi.....	50
4.6.3 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi.....	51
4.6.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	51
4.6.5 Eriyik Akışı İndisi	51
4.6.6 Yoğunluk	51
4.6.7 Çekme Dayanımı.....	52

BÖLÜM 5

SONUÇLAR.....	53
5.1 Plastik Boruların Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi İçin Ölçüm Sisteminin Geliştirilmesi.....	54
5.1.1 Paslanmaz Çelik Test Kabininin Tasarımı ve İmalatı.....	55
5.1.2 Sıcaklık Kontrolü	64
5.1.3 Gaz Geçirgenlik Testi İçin Numunelerin Hazırlanması	66
5.1.4 Ölçüm Hücreindeki Kaçakların Belirlenmesi	67
5.2 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri.....	72
5.3 Yaşlandırmanın Boruların Yapısal Özelliklerindeki Değişimlere Etkisinin İncelenmesi	80
5.3.1 Pozitron Yok Olma Spektroskopisi.....	81
5.3.2 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	85
5.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri.....	89
5.3.4 Yoğunluk Ölçümleri.....	96
5.3.5 Eriyik Akışı İndisi Ölçümleri	97

5.3.6 Çekme Testi.....	98
BÖLÜM 6	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR	104
EKLER.....	122
EK-1 PP-KALSİT Numunesi İçin Plastik Borunun İç Hacminde Ölçülen Ham Basınç Verileri	123
EK-2 PP-CE Numunesi İçin Sıcaklık Kontrol Banyosu Sıcaklık Ölçümleri.....	141
EK-3 Basınç verilerinin bilgisayara aktarılması için yazılan MATLAB kodu....	151
EK-4 Su Banyosunun Sıcaklık Kontrolü İçin Hazırlanan Simulink Diyagramı..	152
ÖZGEÇMİŞ	154

SİMGE LİSTESİ

b	Langmuir afinite parametresi
C	Konsantrasyon (mol/m^3)
C_H	Langmuir sorpsiyon kapasitesi
D	Difüzyon katsayısı (m^2/s)
I	pozitronyum şiddeti
J	Ak1 ($\text{mol/m}^2.\text{s}$)
k_d	Henry sabiti
L	Kalınlık (mm)
o-Ps	Orto pozitronyum
p	Kısmi basınç (mbar)
P	Geçirgenlik katsayısı (mol/m.s.Pa)
Ps	Pozitronyum
p-Ps	Para pozitronyum
r	Yarıcap
S	Çözünürlük katsayısı ($\text{mol/m}^3.\text{Pa}$)
t	Zaman (s)
T_c	Kristalizasyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
V	Hacim
V_g	Spesifik hacim (camsı yapıda)
V_L	Spesifik hacim (kauçuğumsu yapıda)
ρ^*	Molar yoğunluk
λ	Ortalama serbest yol
χ	Kristalinite (%)
τ	Pozitronyum uyaşam süresi

KISALTMA LİSTESİ

BOPP	Çift yönlü oryante edilmiş polipropilen
CI	Karbonil indeksi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
EVA	Etilenvinilalkol
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HI	Hidroksil indeksi
LDPE	Alçak yoğunluklu polietilen
LLDPE	Lineer alçak yoğunluklu polietilen
MFI	Eriyik akış indeksi
PALS	Pozitron yok olma ömrü spektroskopisi
PBDO	Polibütadiendiol
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PU	Poliüretan
PVC	Polivinilklorür
SBDH	Sabit basınç değişken hacim
SGSY	Sürekli gaz süpürme yöntemi
SHBD	Sabit hacim değişken basınç
WAXD	Geniş açılı X ışını difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Bir film boyunca difüzyon prosesinin şematik gösterimi4
Şekil 2.2	Difüzyon tiplerinin şematik gösterimi5
Şekil 2.3	Kauçuğumsu bir polimerin düşük basınçlarda gas sorpsiyon izotermi7
Şekil 2.4	Kauçuğumsu bir polimerin orta ve yüksek basınçlarda gas sorpsiyon izotermi7
Şekil 2.5	Camsı polimerlerin sıcaklık – serbest hacim ilişkisi8
Şekil 2.6	Henry ve Langmiur sorpsiyon izotermi9
Şekil 3.1	Hacim elemanı15
Şekil 3.2	Time-lag grafiği19
Şekil 3.3	Sürekli gaz süpürme yöntemi şematik gösterimi22
Şekil 3.4	Sürekli haz süpürme yöntemi için örnek bir ölçüm hücresi [46]23
Şekil 3.5	Sürekli gaz süpürme yöntemi için klasik zaman-akı eğrisi [54]24
Şekil 3.6	SBDH yöntemi için geliştirilmiş bir ölçüm hücresinin patlatılmış resmi: (A) gaz girişi; (B) kauçuk sızdırmazlık elemanı, (C) membran, (D) filtre kağıdı, (E) tel ızgara, (F) termokupl, (G)cam kapiler boru, (H) Çıkış hattı 27
Şekil 3.7	SHDB yöntemi için tipik bir deney düzeneği: (1) gaz tüpü, (2) üstakım manometresi, (3) sıcaklık kontrol kabini, (4) basınç sensörü ve dijital göstergesi, (5) vakum pompası, (6) test numunesi, (7) gözenekli destek ünitesi, (8) altakım hacmi29
Şekil 3.8	Delik lif membranlar için sürekli gaz süpürme yöntemine göre çalışan bir deney düzeneği31
Şekil 3.9	Propilen molekülü (a), Propilen molekülünü temsil eden birim (b), Propilen molekülünün ana zincir üzerinde meso ve racemo pozisyonlarının temsili (c)35
Şekil 3.10	Propilen moleküllerinin ana zincir üzerinde izotaktik yerleşimi35
Şekil 3.11	Propilen moleküllerinin ana zincir üzerinde sindiyotaktik yerleşimi35
Şekil 3.12	Propilen moleküllerinin ana zincir üzerinde ataktik yerleşimi36
Şekil 4.1	Çift burgulu ekstrüder hattı (kompound hattı)44
Şekil 4.2	Plastik boru kafası46
Şekil 4.3	Çok katmanlı plastik boru üretimi için çok katmanlı boru kafası47
Şekil 4.4	Çok katmanlı borular, cam elyaf katmanlı (a), kalsit katmanlı (b), nanokil katmanlı (c)47
Şekil 4.5	Sıcak suda basınç ile yaşlandırma test düzeneği48
Şekil 4.6	Isıl çevrim ile yaşlandırma düzeneği49

Şekil 4.7	Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi	50
Şekil 4.8	Çekme testi için plastik borulardan alınan kaşık numuneleri	52
Şekil 5.1	Plastik borunun kesit görüntüsü	55
Şekil 5.2	Flanş 2: Gaz girişi (Nipel 2), Alt hacim vakum bağlantısı ve basınç sensörü bağlantısı (Nipel 1), Üst hacim vakum bağlantısı (Nipel 3), plastik boru bağlantısı (Nipel 4)	57
Şekil 5.3	Özel ara bağlantı parçası	58
Şekil 5.4	Flanş 2 ile plastik borunun özel ara bağlantı parçası kullanılarak birleştirilmesi	58
Şekil 5.5	Kapama başlığı ile bir tarafı kapatılmış borunun özel ara bağlantı parçası ile Flanş 2'ye bağlantısı	59
Şekil 5.6	Plastik boru gaz geçirgenlik ölçüm hücresi	60
Şekil 5.7	Vakum sensörünün kalibrasyon grafiği [176]	63
Şekil 5.8	Sıcaklık kontrolü için imal edilen su banyosu	64
Şekil 5.9	Sıcaklık kontrol ünitesi	65
Şekil 5.10	Kapama başlığının (a) ve özel ara bağlantı parçasının Al kaplamadan önceki ve sonraki hali	67
Şekil 5.11	PP-1500C numunesi için zaman – vakum ilişkisi	68
Şekil 5.12	PP-1500C numunesi için zaman –vakum ilişkisi , turbomoleküler pompa bölgesi	69
Şekil 5.13	Kapalı bir vakum hücresinde basınç artışının gerçek ya da sanal kaçak olması durumunda davranışı [181]	70
Şekil 5.14	PP-1500C numunesi için elde edilen sanal kaçaklardan kaynaklanan basınç artışı grafiği (vakum pompası ile ölçüm hücresi arasındaki vana kapatıldıktan sonra)	71
Şekil 5.15	PP-1500C için sanal kaçak eğrisi	72
Şekil 5.16	PP-1500C numunesi için sanal kaçak (kırmızı), sanal kaçak ve gaz geçişi (mavi), sadece gaz geçişi (siyah) eğrileri	74
Şekil 5.17	PP-R için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	75
Şekil 5.18	PP-1500C için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	76
Şekil 5.19	PP-1000P için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	76
Şekil 5.20	PP-500F için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	77
Şekil 5.21	PP-CE için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	78
Şekil 5.22	PP-Kalsit için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	78
Şekil 5.23	PP-NK için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı	79
Şekil 5.24	Numunelerin 4000-400 cm^{-1} bandındaki FTIR spektrumları	86
Şekil 5.25	Numunelerin 1780-1720 cm^{-2} bandı aralığında FTIR spektrumları (Karbonil bölgesi)	87
Şekil 5.26	Numunelerin 3800-3000 cm^{-1} bandındaki FTIR spektrumları (hidroksil bölgesi)	88
Şekil 5.27	PP-R numunesi için DSC termogramı	92
Şekil 5.28	PP-1500C numunesi için DSC termogramı	93
Şekil 5.29	PP-500F için DSC termogramı	94
Şekil 5.30	PP-1000P numunesi için DSC termogramı	95

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 Sürekli gaz süpürme yöntemi ile çalışan gaz geçirgenlik ölçümü cihazı üreten firmalar	26
Çizelge 3.2 Time-Lag yöntemi ile gaz geçirgenlik ölçüm cihazı üreten firmalar	30
Çizelge 3.3 Etilen komonomer oranının Etilen-Propilen Kopolimeri'nin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), kristalinite (% χ) ve yoğunluk üzerine etkisi.....	37
Çizelge 3.4 Etilen – Oktan Kopolimer oranının polipropilenin mekanik özelliklerine etkisi.....	38
Çizelge 3.5 Polipropilenin değişik şartlarda difüzyon katsayıları	39
Çizelge 3.6 Değişik polipropilen filmlerin O ₂ geçirgenlik katsayıları.....	40
Çizelge 4.1 Kullanılan polipropilen hammaddenin özellikleri.....	42
Çizelge 5.1 Test numuneleri ve kodlamalar	54
Çizelge 5.2 Inficon basınç sensörlerinin teknik özellikleri	62
Çizelge 5.3 Tüm numuneler için time-lag değerleri ve difüzyon katsayıları.....	80
Çizelge 5.4 Yaşlandırılmış boruların PALS sonuçları.....	83
Çizelge 5.5 Numunelerin karbonil indeksleri (CI)	87
Çizelge 5.6 Numunelerin hidroksil indeksleri (HI)	89
Çizelge 5.7 Yaşlandırılmış boruların DSC sonuçları, erime sıcaklıkları	91
Çizelge 5.8 Yaşlandırılmış boruların DSC'den elde edilen kristalizasyon yüzdeleri.....	91
Çizelge 5.9 Yaşlandırılmış boruların yoğunluklarındaki değişim	96
Çizelge 5.10 Yaşlandırılmış boruların MFI sonuçları	97
Çizelge 5.11 Tek katmanlı yaşlandırılmış borular için çekme testi sonuçları.....	99
Çizelge 5.12 Plastik boruların (% χ_1), I ₃ , R ₃ , D ve yoğunluk değerleri.....	99
Çizelge 5.13 Plastik boruların MFI, kopma gerilmesi, kopma uzaması, CI ve HI değerleri	100

ÖZET

PLASTİK EKSTRÜZYON ÜRÜNLERİNDE GAZ GEÇİŞ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Süleyman DEVECİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen polipropilen borular hem ev tesisatlarında hem de endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Evsel ve endüstriyel kullanım sırasında ortamdaki oksijenin, plastik borunun iç hacmine geçişi, borunun bağlı olduğu tesisatta kullanılan metal ekipmanlarda korozyona neden olmaktadır.

Polimerik malzemelerin gaz geçiş hızını belirleyen faktör polimerin gaz difüzyon katsayısıdır. Polimerik film ve levha şeklindeki ürünlerin oksijen gazı difüzyon katsayısının ölçülmesi için birçok cihaz bulunmaktadır. Ancak plastik borular için, silindirik koordinatlarda, sabit hacim değişken basınç metodu ile gaz geçişini ölçecek ve difüzyon katsayısını belirleyecek bir sistem ve yayınlanmış çalışma mevcut değildir. Plastik bir üründe, üretim yönteminin polimerin morfolojik yapısı üzerindeki etkisi büyük olduğundan, kartezyen koordinatlarda film ya da levha ekstrüzyonu ile üretilen ince film ya da ince levha şeklindeki polipropilen malzemeler için ölçülmüş difüzyon

katsayıları, silindirik koordinatlarda sürekli ekstrüzyon yöntemi ile üretilen kalın etli plastik borularda farklı sonuçlar verebilir.

Bu çalışmada silindirik koordinatlarda polimerik malzemelerin gaz difüzyonu katsayısını ölçebilmek için sistem gereksinimleri tasarlanmış ve bir plastik borunun gaz difüzyon katsayısını plastik boru numunesi kullanarak ölçebilecek bir test sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu test sistemi ile 20 mm dış çapında, 3,4 mm et kalınlığında polipropilen boruların oksijen difüzyon katsayısı ölçülmüştür.

Polipropilen boruların ev veya endüstriyel tesisata döşendikten sonra kullanım süresi boyunca plastik boruda meydana gelebilecek morfolojik değişiklikler hızlandırılmış yaşlanma testleri ile daha kısa sürede gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Uygulanan ısıl ve mekanik yaşlandırmaların polipropilen boruların morfolojik ve mekanik özelliklerine etkisi Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS), Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Eriyik Akış İndisi (MFI), yoğunluk ve çekme testleri ile tespit edilmiştir. Uygulanan yaşlandırma tiplerinin polipropilen boruların difüzyon katsayılarına etkisi geliştirilen yeni ölçüm sistemi ile belirlenmiştir.

Çift burgulu ekstrüderde nanokil, kalsit ve cam elyaf katkılı polipropilen kompozit malzemeler hazırlanmış, hazırlanan bu kompozit malzemeler ile çok katmanlı polipropilen borular üretilmiştir. Çok katmanlı yapının polipropilen boruların oksijen difüzyon katsayısına olan etkisi geliştirilen yeni ölçüm sistemi ile incelenmiştir.

Çalışma sonucunda polipropilen borunun difüzyon katsayısını ölçmek için yeni bir test sistemi geliştirilmiştir. Polipropilen boru için elde edilen difüzyon katsayısının polipropilen filmler veya levhalar için literatürde verilen değerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yaşlandırmaların test edilen tüm numunelerde kristal yapı içerisinde bulunan serbest hacim boşluk çaplarında küçülmeye, kopma gerilmesi ve kopmada uzama değerlerinde azalmaya, kristalizasyon yüzdesinde artmaya, karbonil ve hidroksil indeksinde yükselemeye ve yoğunluk değerlerinde artmaya neden olduğu görüşmüştür.

110 °C'de etüv içerisinde sabit sıcaklıkta ısıl yaşlandırma ve 90- 20 °C sıcak - soğuk ısıl çevrim testi ile yapılan yaşlandırmaların polipropilen borunun gaz difüzyon katsayısını

artırdığı, sıcak su içerisinde hidrostatik basınç altında uzun süre bekletmenin ise borunun gaz difüzyon katsayısını düşürdüğü tespit edilmiştir.

Nanokil, kalsit ve cam elyaf ile elde edilen kompozit yapıların orta katman olarak kullanıldığı çok katmanlı borularda oksijen difüzyon katsayısının düştüğü gözlemlenmiştir. Kil-polipropilen nanokompozit ara katmanının kullanıldığı çok katmanlı borularda kompozit yapıdaki inorganik madde oranı kalsit ve cam elyaf ile hazırlanan kompozit yapıdakinden beş kat daha düşük olmasına rağmen oksijen bariyer özelliğini diğerlerine nazaran üç kat daha fazla artırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Plastik boru, oksijen gaz difüzyonu, hızlandırılmış yaşlandırma, nanokompozit, PALS

ABSTRACT

INVESTIGATION AND DEVELOPMENT OF GAS TRANSPORT PROPERTIES OF EXTRUDED PLASTIC PRODUCTS

Süleyman DEVECİ

Department of Chemical Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Polypropylene pipes, produced by plastic extrusion, are widely used in both home plumbing systems and industrial applications. The oxygen transport from surrounding air, in home or industrial zone, to the inner volume of the pipe, causes corrosion on metallic equipments installed on the plumbing systems.

Gas transport rate through polymeric media is governed by gas diffusion coefficient. There are several equipments to measure gas diffusion coefficient of polymer films and sheets in Cartesian coordinates. To the best of our knowledge there is no commercial equipment and published research work to measure gas transport properties of plastic pipes with using constant volume - variable pressure method in cylindrical coordinates. Due to the effect of processing history on the polymer morphology, measurement of the diffusion coefficient of polypropylene thin films and sheets produced with film or sheet extrusion in Cartesian coordinates can be different from the diffusion coefficient of the thick polypropylene pipes produced with pipe extrusion in cylindrical coordinates.

In this study, a new measurement system has been designed and produced to measure gas diffusion coefficient of plastic pipes in cylindrical coordinates. Diffusion coefficients of polypropylene pipes which have 20 mm outer diameter and 3,4 mm wall thickness have been measured with this novel test system.

With accelerated aging of polypropylene pipes, it was simulated to see the morphological and mechanical changes on plastic pipes during long term real working conditions after installation on home plumbing or industrial systems.

The effect of accelerated thermal and mechanical aging on the polypropylene pipes have been determined by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Melt Flow Index (MFI), density measurements and tensile testing. The effect of the accelerated aging type on the gas diffusion coefficient has also been investigated.

Nanoclay - polypropylene, short glass fiber - polypropylene and calcium carbonate - polypropylene composite matrixes have been prepared by twin screw extruder and multilayer polypropylene pipes have been produced with using these composite matrixes as middle layer. The effect of multilayer structures on the diffusion coefficient of the plastic pipe has been analyzed.

As a result of this work, a new test system has been developed to measure gas diffusion coefficient of the polypropylene pipes with using pristine samples. It was found that the diffusion coefficient of the polypropylene pipe is higher than the reported diffusion coefficient of the polypropylene film or sheet in the literature.

It was determined that the free volume radii of the crystalline phase, stress on break and strain on break decreased; crystallinity, carbonyl and hydroxyl indexes and densities increased for all aged samples.

It was found that accelerated aging in a heating oven at 110 °C and accelerated aging with hot and cold thermal cycling between 90 °C and 20 °C cause an increase in oxygen diffusion coefficient of tested polypropylene pipes, but accelerated aging with hydrostatic internal pressure test at 95 °C and 35 bar causes a decrease in the oxygen diffusion coefficient of tested polypropylene pipes.

All tested multilayer pipes with nanoclay, calcium carbonate and glass fiber middle layers have showed a decrease in oxygen diffusion coefficient. Nanoclay composite layer showed a decrease in diffusion coefficient three times more than other inorganic composite structures even nanoclay loading in the matrix was five times lower than others.

Key words: Plastic pipes, oxygen gas diffusion, accelerated aging, nanocomposite, PALS

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Çalışma kapsamında polimerik yapıda gaz transferinin temelleri, gaz transferini yöneten matematiksel eşitlikler ve polimer filmler için gaz transfer özelliklerinin ölçüm yöntemleri ile ilgili yapılan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir. Silindirik koordinatlarda gaz geçirgenliği ölçümü yapabilmek için tasarım gereksinimleri anlatılmıştır. Plastik boruların yaşlandırılma yöntemleri ve yaşlanmanın morfolojik yapıda oluşturduğu değişikliklerin karakterizasyon yöntemleri anlatılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, silindirik koordinatlarda plastik boru numunelerinin gaz difüzyon katsayısını ölçebilmek için bir test sisteminin geliştirilmesi, bu test sistemi kullanılarak polipropilen boruların difüzyon katsayısının belirlenmesi, ısı ve mekanik yaşlandırmanın polipropilen boruların morfolojik ve mekanik özelliklerine etkisinin aydınlatılması ve yaşlandırma tiplerinin polipropilen borunun gaz difüzyon katsayısı üzerine etkisinin araştırılması ve değişik kompozit ara katmanların plastik borunun gaz geçirgenliği üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Bulgular

Tez çalışması sonucunda silindirik koordinatlarda gaz difüzyon katsayısının ölçümü için bir deney düzeneği geliştirilmiştir. Bu deney düzeneği ile plastik boru numunelerinin gaz difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Uygulanan yaşlandırma testlerinin plastik

borunun morfolojik ve mekanik özelliklerinde oluşturduğu değişimler incelenmiş ve aydınlatılmıştır. Yaşlandırmanın ve çok katmanlı yapının plastik borunun gaz difüzyon katsayısı üzerine etkileri tespit edilmiştir.

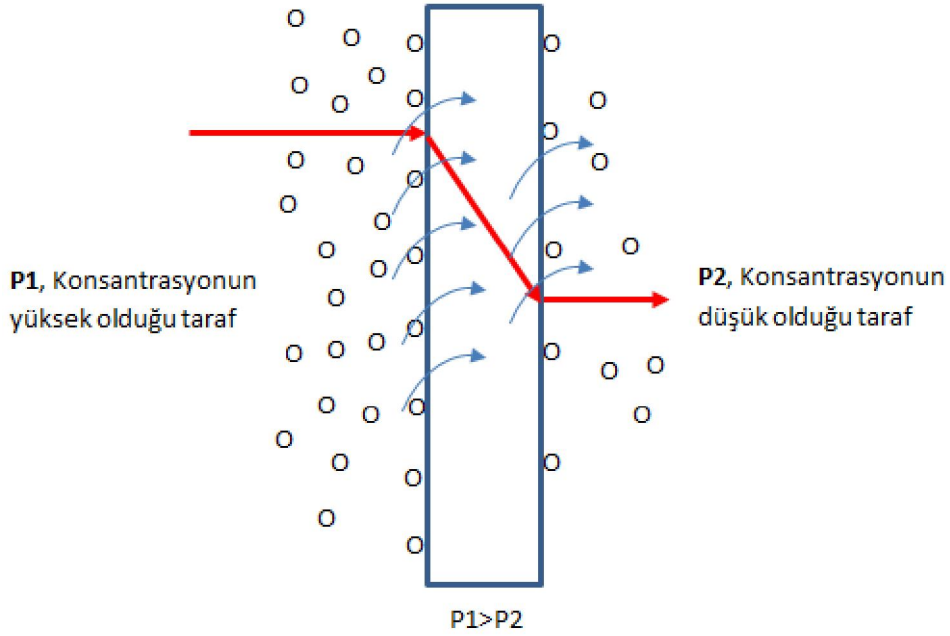
POLİMERİK YAPILARDA GAZ GEÇİRGENLİĞİ

Difüzyon prosesi koruyucu kaplama, membran ayırma, gıda ambalajı, plastik film ve boru gibi polimerlerin kullanıldığı birçok endüstriyel uygulamada önemli kontrol parametrelerinden birisidir. Bu nedenle polimerik yapılardan gaz transferinin fiziksel ve kimyasal altyapısının aydınlanması için birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmış, gaz moleküllerinin polimerik yapılardan transferi ile ilgili konularda birçok kitap ve makale yayımlanmıştır [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi polimerik filmler gibi organik yapılardan bir gazın transferi, gazın film yüzeyinde tutulması (absorbsiyon), gaz moleküllerinin polimer membran içinde çözünmesi, çözünen gaz moleküllerinin membran et kalınlığı boyunca ilerlemesi (difüzyon) ve en sonunda polimerik filmin diğer yüzeyinden ortama geçmesi (desorpsiyon) adımlarını içeren karmaşık bir süreçtir [9]. Bu yaklaşım ilk defa Thomas Graham tarafından 1800’lü yıllarda “çözünme-difüzyon” (solution-diffusion) modeli olarak ortaya atılmıştır [10].

Polimerin bir yüzeyinden diğer yüzeyine doğru gerçekleşen kütle transferinin kararlı hale ulaştığı durumdaki hızına o gazın o polimer için geçirgenliği denilir ve geçirgenlik katsayısı (2.1) eşitliği ile ifade edilir.

$$P = \frac{J.L}{(p_2 - p_1)} \quad (2.1)$$



Şekil 2.1 Bir film boyunca difüzyon prosesinin şematik gösterimi [10]

Geçirgenlik çözünme-difüzyon modelinde belirtildiği gibi gazın polimer içindeki çözünme prosesini (S , çözünürlük katsayısı) ve çözünen gazın polimerik yapı içerisindeki difüzyonunu (D , difüzyon katsayısı) da içerir.

2.1 Difüzyon Katsayısı

Bir maddenin polimerin bir yüzeyinden diğer yüzeyine geçişinde geçiş hızını limitleyen adım polimer içinde gerçekleşen difüzyon adımıdır ve (2.2) eşitliğinde verilen Fick Kanunu ile ifade edilir.

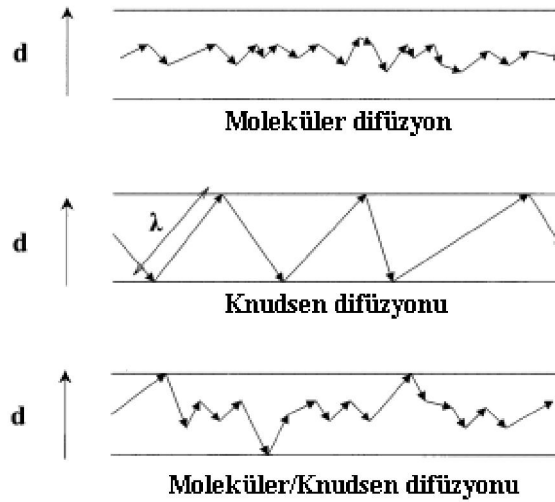
$$J = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

Burada D_{eff} , gazın polimer içerisindeki etkin difüzyon katsayısı, $\frac{\partial C}{\partial x}$ gazın polimerik membranda transfer olduğu düzlem boyunca konsantrasyon dağılımıdır.

Literatürde gazların katı bir ortam içerisinde difüzyonuna yönelik değişik modeller ileri sürülmüştür. Fick difüzyonu modeline (moleküler difüzyon) göre transfer olan gaz molekülleri difüzyon yolu boyunca rastgele bir yol izlerler ve bu yol boyunca sadece

diğer moleküller ile etkileşime girerler. Bu yol boyunca hareket ettikleri ortamın duvarları ile olan etkileşimlerinin difüzyon üzerinde bir etkisi yoktur. Bu yaklaşımın kabul edilebilmesi için molekülün rastgele bir şekilde ilerlerken bir başka molekül ile etkileşime girmeden aldığı yolun uzunluğu, yani ortalama serbest yol (λ), molekülün hareket ettiği ortamın boyutlarından (d) daha küçük olması gerekir.

Bir diğer tip difüzyon teorisine göre (Knudsen difüzyonu) moleküller ortalama serbest yoldan daha küçük boyutlarda bir ortamda hareket etmektedir. Böyle bir durumda moleküllerin hareket ettikleri ortamın çeperleri ile olan etkileşimi toplam difüzyon üzerinde daha çok etkilidir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi çoğu difüzyon prosesinde Moleküler difüzyon ve Knudsen difüzyonu beraber gerçekleşir [11].



Şekil 2.2 Difüzyon tiplerinin şematik gösterimi [5]

2.2 Çözünürlük Katsayısı

Çözünürlük (sorpsiyon) katsayısı polimer-gaz etkileşimine ve gazın sıkıştırılabilirliğine bağlı termodinamik bir faktördür ve transfer olan gazın polimer yüzeyindeki kısmi basıncı ve polimer içindeki çözünürlüğü ile ilişkilidir [12]. Sorpsiyon kauçuğumsu ve camsı polimerler için birbirinden farklı temellere dayanır [13], [14].

Kauçuğumsu polimerlerde gaz sorpsiyonu düşük molekül ağırlıklı sıvılarda gazın sorpsiyonu ile aynıdır ve kauçuğumsu polimer içerisinde bir gazın konsantrasyonu Henry yasası ile kolayca ifade edilebilir [13].

$$C = k_D \cdot p \quad (2.1)$$

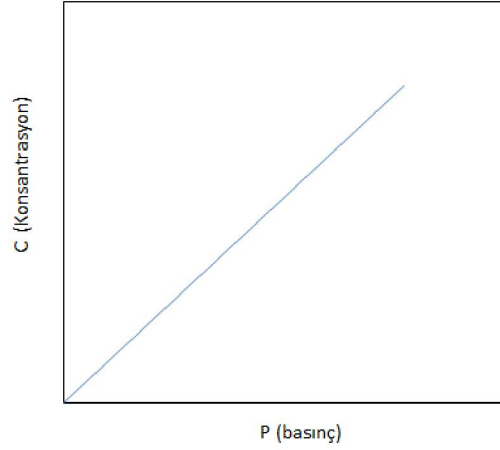
Burada C gazın polimer içindeki konsantrasyonu, p ise polimer ile temas halindeki gazın kısmi basıncıdır. k_D ise Henry yasası sabitidir.

Tekrar kristalizasyon gibi yapısal değişimlere uğramayan kauçuğumsu polimerler içerisinde gazın difüzyonu genel olarak Fick yasasına uyum gösterir. Polimer içerisinde gaz çözünürlüğünün çok düşük olduğu durumlarda difüzyon katsayısı basınçtan bağımsızdır. Bu durumda geçirgenlik katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilebilir [13];

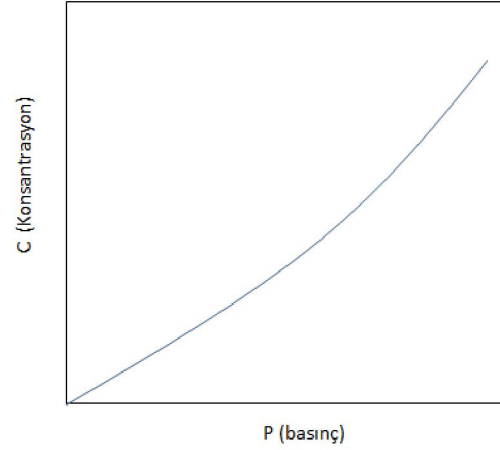
$$P = k_D \cdot D \quad (2.2)$$

Camsı geçiş sıcaklığının üstünde ve düşük basınçlarda polimer yüzeyinde gaz tutunması basınç ile doğru orantılıdır (Şekil 2.3) ve Henry yasası ile ifade edilebilir [12], [15];

Orta ve yüksek basınçlarda gazın polimer yüzeyinde tutunması basınç ile doğru orantıdan biraz sapar ve basınç-çözünürlük grafiği konveks bir şekil alır (Şekil 2.4). Bu durum Flory ve Huggins'in klasik teorisi ile açıklanabilir. Polimerik yüzeyde gaz tutunmasının modelleri camsı ve camsı olmayan polimerler için literatürde detaylıca işlenmiştir [13], [14], [15], [16], [17].

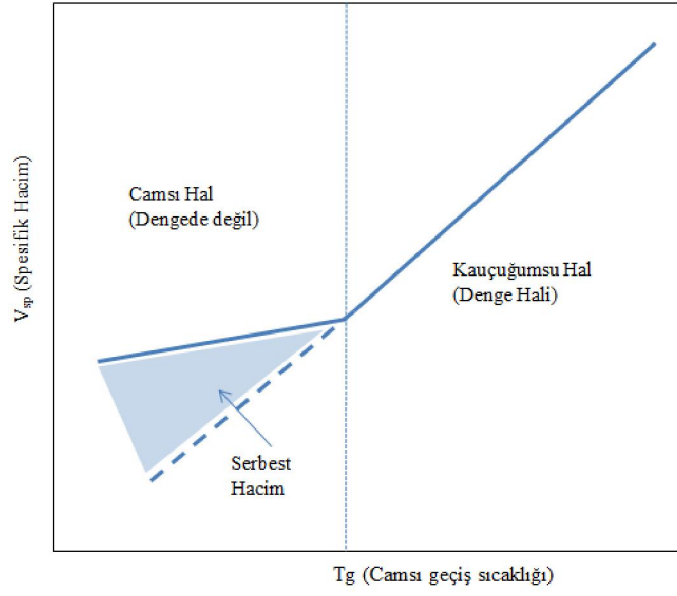


Şekil 2.3 Kauçuğumsu bir polimerin düşük basınçlarda gas sorpsiyon izotermi [15]



Şekil 2.4 Kauçuğumsu bir polimerin orta ve yüksek basınçlarda gas sorpsiyon izotermi [15]

Camsı polimerlerde gaz sopsiyonu kauçuğumsu polimerlerde olduğu gibi direk gaz basıncı ile orantılı değildir [18]. Aradaki farkın ana sebebi ise camsı polimerlerin denge halinde olmamalarından kaynaklanır. Camsı polimerlerin fiziksel özellikleri kauçuğumsu polimerlerinki gibi zamana karşı sabit değildir ve değişim gösterir (Şekil 2.5). Fiziksel yaşlanma olarak tabir edilen bu olay daha çok camsı polimerlerin yapılarındaki fazla boşluk hacimlerden kaynaklanmaktadır [13].

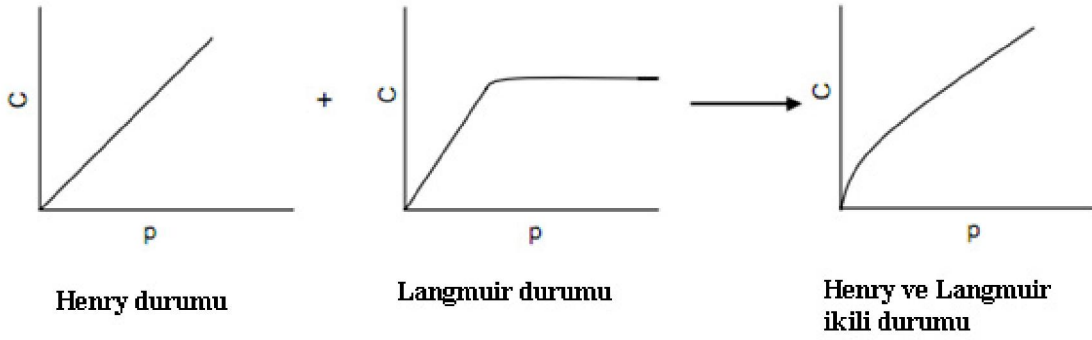


Şekil 2.5 Camsı polimerlerin sıcaklık – serbest hacim ilişkisi [19]

Camsı polimerlerin sorpsiyon izotermi düşük basınçlarda basınç eksenine doğru konkavdır, yüksek basınçlarda ise doğrusal hale geçer. Bu tür izotermi iki halli çözünürlük yaklaşımı ile modellenmiştir [13]. Bu modele göre gaz moleküllerinin bir kısmı camsı polimerin içerisinde çözülmüş fazda bulunmakta (Henry hali), bir kısmı ise denge halinde olmayan bu serbest boşlukların içini doldurmuş durumdadırlar (Langmiur hali).

$$\text{Bu iki hal ; } C = C_D + C_H \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilebilir (Şekil 2.6). Burada C gazın camsı polimer içindeki toplam konsantrasyonunu, C_D gazın polimer içinde çözünmüş (dissolved) fazda bulunan kısmının konsantrasyonunu C_H ise Langmuir halinde serbest hacim boşluklarını (free volume holes) doldurmuş gazın konsantrasyonunu ifade etmektedir [19].



Şekil 2.6 Henry ve Langmuir sorpsiyon izotermi

Burada C_D basıncın doğrusal bir fonksiyonu, C_H da langmuir izotermi olarak yazılırsa ;

$$C = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (2.4)$$

olarak ifade edilebilir. Burada k_D Henry yasası sabiti, C'_H Langmuir sorpsiyon kapasitesi, b ise langmuir afinite parametresidir.

Langmuir sorpsiyon kapasitesi camsı polimerin denge halinde olmayan serbest hacmi ile ilişkilidir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$C'_H = \left[\frac{V_g - V_L}{V_g} \right] \cdot \rho^* \quad (2.5)$$

Burada V_g polimerin camsı haldeki spesifik hacmi, V_L polimerin kauçuğumsu haldeki spesifik hacmidir. ρ^* ise gazın molar yoğunluğudur [13].

Camsı polimerlerin yapısındaki bu fazla boşluk (excess volume) gaz sorpsiyonunda ek bir durum ortaya çıkarır ve bu nedenle polimerin aynı Henry sabitine sahip kauçuğumsu bir polimere göre gaz sorpsiyon kapasitesini artırır. Camsı bir polimer camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılırsa Langmuir sorpsiyon parametresi sıfırlanır ve camsı geçiş sıcaklığının üzerinde C'_H sifira eşit olur [13].

Polimerin üst akım tarafındaki (gaz konsantrasyonunun yüksek olduğu taraf, upstream) gaz konsantrasyonu, polimerin alt akım tarafındaki (gaz konsantrasyonunun düşük olduğu taraf, downstream) gaz konsantrasyonuna göre çok fazla olduğu durumda geçirgenlik katsayısı çözünürlük ve difüzyon katsayılarının çarpımına eşittir [13];

$$P = D.S \quad (2.6)$$

Bu üç transfer parametresinin sıcaklık ile ilişkisi aşağıdaki gibi verilebilir;

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.7)$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.8)$$

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Burada $E_p = E_d + \Delta H_s$ gaz geçişi için toplam aktivasyon enerjisini, E_d difüzyonun aktivasyon enerjisini, ΔH_s ise tutunma ısısını (heat of sorption) ifade etmektedir [12].

Bu bilgiler ışığında polimerik bir membranın bir yüzünden ($x=0$) diğer yüzüne ($x=L$) gaz geçişi (2.12) eşitliğindeki gibi elde edilir;

$$J = D.S. \frac{p_0 - p_L}{L} \quad (2.10)$$

Burada J ($\frac{mol}{m^2.s}$) akı, D ($\frac{m^2}{s}$) difüzyon katsayısı, S ($\frac{mol}{m^3.Pa}$) Henry sabitidir (çözünürlük katsayısı). p_0 ve p_L ise polimerin iki tarafında gazın kısmi basıncıdır. Bu durumda L kalınlığındaki bir polimerik membrandan transfer olan gazın geçirgenlik katsayısının birimi ise (mol/m.s.Pa) olacaktır.

2.3 Gaz Transferine Polimerin Morfolojik Yapısının Etkisi

Polimerik malzemelerin yapısında nanometre boyutunda serbest hacim boşlukları bulunur. Bu boşlukların şekli ve boyutları çok geniş bir dağılım göstermektedir [20], [21].

Polimerik yapının içindeki boşlukların şeklinin ve boyutunun gaz difüzyon hızına ve geçirgenlik özelliklerine etkisi vardır. Birçok çalışmada bir polimerin gaz geçirgenlik özellikleri ile polimerin serbest hacmi arasında bir bağıntı olduğu tespit edilmiştir [22], [23], [24], [25]. Değişik yapılardaki polimerlerde yapılan çalışmalarda serbest hacim arttıkça gaz geçirgenlik değerinin de arttığı belirtilmiştir [26].

Polimerik bir yapıda dallanmaların kimyasal yapısının zincir esnekliğine ve yoğunluğuna olan etkisi incelenmiş ve bunun o polimerin gaz geçirgenliğine etkisi olduğu görülmüştür [27, 28].

Polimerik bir yapının serbest hacmi o polimerin zincir yapısına ve proses geçişine bağlıdır. Bir polimerin üzerine uygulanan işlem o polimerin zincir yapısını ve zincir paketlenme düzenini değiştirebilir. Polimerik yapıda proses sırasında oluşabilecek çapraz bağlanma ve zincir kopmaları polimerin serbest hacmini ve dolayısı ile gaz geçirgenlik özelliklerini değiştirecektir. Örneğin polikarbonat filmler üzerinde yapılan bir irradasyon çalışmasında, uygulamanın polimerik yapıda çapraz bağlanmalara ve zincir kopmalarına bağlı serbest hacim değişikliğinden dolayı gaz geçirgenlik özelliklerini değiştirdiği rapor edilmiştir [26].

Polimerik yapılarda gaz geçişi daha çok polimerin amorf bölgelerinden olduğu için, polimerin amorf bölgelerinde yapısal değişiklikler meydana getirecek prosesler o polimerin gaz geçiş özelliklerini etkileyecektir. Bu etkilenme serbest hacim değişikliğinden olduğu kadar kristal yapı değişikliğinden de kaynaklanmaktadır.

Birçok çalışmada polimerin serbest hacmi ve yapı içindeki boşluk çapı ile gaz geçirgenlik özellikleri arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu raporlansa da, bazı polimerler için, örneğin poliesterler için bunun doğru olmadığı da raporlanmıştır [29].

Poliimid filmler üzerinde yapılan bir çalışmada gaz geçirgenlik özelliklerinin serbest hacim oranı ve beraberinde polimerin dielektrik sabiti ile de doğrusal bir ilişkide olduğu belirtilmiştir [30].

Polietilen gibi yarı kristal polimerlerin gaz geçiş özellikleri ise erime sıcaklığının altında ve üstünde farklı değerler gösterebilir. Çünkü camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığının altında ve üstünde polimerin serbest hacim oranı değişmektedir [31].

Poliüretan (PU) – Polibütadien diol (PBDO) membranların kullanıldığı bir çalışmada membran içerisindeki PBDO yüzdesi arttıkça boşluk çapının ve serbest hacmin arttığı ancak CO₂ gaz geçirgenliğinin azaldığı rapor edilmiştir. Yani gaz geçirgenliği üzerine serbest hacimden çok diğer yapısal parametreler hakimdir [32].

Poli (üretan – üre) blok kopolimerleri yapılan bir çalışmada elde edilen polimerik yapının kısmi serbest hacmi arttıkça gaz geçirgenlik (O₂, H₂, N₂, He, CH₄, CO₂) değerinin de arttığı, CO₂ hariç diğer gazlarda basınç artışının gaz geçirgenliğini etkilemediği, ancak basınç artışı ile CO₂ geçirgenliğinin de arttığı belirtilmiştir [33].

Değişik yapılarda polikarbonat malzeme ile yapılan bir çalışmada (bifenol A, tetrametil bisfenol-a, hekzafloro bisfenol-a, tetrametil hekzafloro bisfenol-a) serbest hacim boşluk çapı, boşluk hacmi ve boşluk kesri ile CO₂ gaz difüzyon katsayısı arasında direkt bir bağıntı olduğu tespit edilmiştir [34]

Yine değişik yapılarda poliimid membranlar hazırlanarak yapılan bir çalışmada kısmi serbest hacim artışı ile gaz geçirgenlik özelliklerinde de artış tespit edilmiştir [35].

Sıcaklık difüzyon prosesinde aktivasyon enerjisini artırdığı (Ed) için difüzyon katsayısı artmaktadır. Aynı zamanda sıcaklık çözünürlüğü düşürdüğü için sorption enerjisine

(Hs) negatif etkide olduğu için geçirgenliğe negatif etki yapmaktadır. Toplamda Ed + Hs pozitif olduğu için geçirgenlik sıcaklıkla artmaktadır [36].

POLİMERLERDE GAZ GEÇİRGENLİĞİNİN ÖLÇÜMÜ

3.1 Polimerlerde Gaz Geçirgenliğinin Matematiksel Temelleri

Difüzyon prosesi, kondüksiyon ile ısı taşınımı gibi moleküler hareketler nedeni ile gerçekleştiğinden bu iki proses (kütle difüzyonu ve ısı geçişi) arasında belirgin bir benzerlik vardır. Isı aktarımı için 1822 yılında Fourier tarafından geliştirilen matematiksel modeller 1855 yılında Fick tarafından kütle difüzyonu için de uygulanmış ve böylece polimerik bir yapının bir yüzeyinden diğer yüzeyine gaz moleküllerinin transferi Fick'in iki yasası ile ifade edilebilir duruma gelmiştir. Bu yasa temel alınarak değişik sınır şartlar ve koordinatlar için difüzyon prosesinin matematiksel modelleri oluşturulabilir [37]

Difüzyon prosesinin Fick tarafından verilmiş matematik teorisine göre bir maddenin birim yüzey alandan transfer hızı o maddenin konsantrasyon gradyenine bağlıdır ve aşağıdaki şekilde verilir;

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

Burada J bir maddenin birim yüzey alandan birim zamanda transfer hızı ($\text{ak}_1, \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$), C

transfer olan maddenin konsantrasyonu ($\frac{\text{mol}}{L}$), x transferin gerçekleştiği yoldur (m). D

ise difüzyon katsayısı ($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$) olarak tanımlanır.

Bu ifade moleküler hareketlerin itici güç (konsantrasyon gradyeni) ile doğru orantılı ve moleküler harekete karşı direnç ile (difüzyonun gerçekleştiği yol) ters orantılı olduğunu anlatmaktadır.

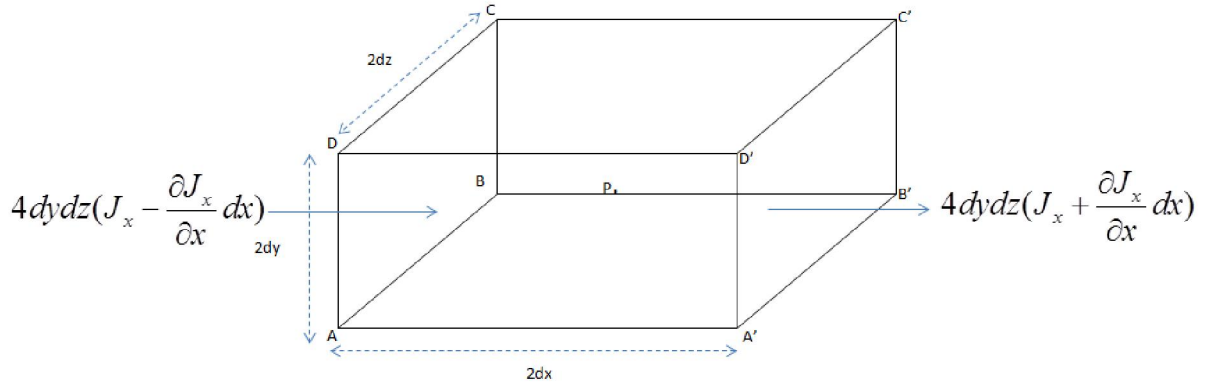
Difüzyonun temel diferansiyel eşitliği izotropik bir ortam için (3.1) eşitliğinden aşağıdaki gibi elde edilir. Şekil 3.1’de verilen hacim elemanın tam ortasında (P_{xyz}) transfer olan maddenin konsantrasyonu C olarak kabul edilirse, ABCD yüzeyinden $x-dx$ yönünde ortama giren molekülün transfer hızı (3.2) eşitliği ile verilebilir [37].

$$4 \cdot dy \cdot dz \cdot \left(J_x - \frac{\partial J_x}{\partial x} \cdot dx \right) \quad (3.2)$$

Burada J_x , P ’ye doğru birim alandan transfer olan maddenin difüzyon hızıdır.

Benzer şekilde $A'B'C'D'$ yüzeyinden çıkan maddenin transfer hızı da (3.3) eşitliği ile ifade edilebilir.

$$4 \cdot dy \cdot dz \cdot \left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \cdot dx \right) \quad (3.3)$$



Şekil 3.1 Hacim elemanı [37]

Bu iki yüzeyden transfer olan maddenin artış hızı (3.4) eşitliğinde verilmiştir.

$$-8 \cdot dy \cdot dz \cdot dx \cdot \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (3.4)$$

Benzer şekilde diğer yüzeylerden elde edilen transfer olan maddenin artış hızları da (3.5) ve (3.6) eşitlikleri ile ifade edilebilir [37].

$$-8 \cdot dy \cdot dz \cdot dx \cdot \frac{\partial J_y}{\partial y} \quad (3.5)$$

$$-8 \cdot dy \cdot dz \cdot dx \cdot \frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (3.6)$$

Fakat hacim elemanı içinde difüzyona uğrayan maddenin miktarındaki artış hızı aynı zamanda (3.7) eşitliği ile de verilebilir [37].

$$-8 \cdot dy \cdot dz \cdot dx \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.7)$$

Bunun sonucunda ise (3.8) eşitliği elde edilir ve burada C gaz konsantrasyonu, (mol/m³ membran), J ise geçiş yapan gazın akısıdır (mol/m².s) [37].

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 \quad (3.8)$$

Eğer difüzyon katsayıları sabit ise; (3.1) eşitliği (3.8) eşitliğinde yerine konulursa önce (3.9) eşitliği, daha sonra (3.10) eşitliği ve en sonunda (3.11) eşitliği elde edilir [37].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial \left(-D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial \left(-D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right)}{\partial y} - \frac{\partial \left(-D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right)}{\partial z} \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.11)$$

Burada D difüzyon katsayısıdır ve bu katsayı gazın tipine ve gazın transfer olduğu ortama bağlıdır. Eğer gaz transferinin gerçekleştiği ortamın gaz çözünürlüğü yüksek ise bu durumda D konsantrasyona da bağımlı hale gelir. Ancak birçok uygulamada D 'nin konsantrasyondan bağımsız olduğu (Knudsen difüzyonu) kabul edilir ve (3.3) numaralı eşitlik kullanılabilir.

Eğer difüzyon sadece x ekseninde ise (3.11) eşitliği (3.12) eşitliği halini alır [37].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.12)$$

Eğer difüzyon katsayısı D konsantrasyona bağlı olarak değişiyorsa (3.11) numaralı eşitlik (3.13) eşitliği halini alır [37];

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.13)$$

Burada D ; x, y, z ve C 'nin bir fonksiyonu olabilir.

Silindirik koordinatlar için (3.11) eşitliğinde $x = r \cos \theta$ ve $y = r \sin \theta$ ifadeleri yerine konulursa (3.14) eşitliği elde edilir [37].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(rD \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (3.14)$$

Küresel koordinatlar için (3.11) eşitliğinde $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$ ve $z = r \cos \theta$ olarak yerine konulursa (3.15) eşitliği elde edilecektir [37].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\} \quad (3.15)$$

Film ya da levha şeklindeki polimerik bir yapının bir tarafından diğer tarafına gaz transferi incelenirken, gaz transfer hızının sabitlenmesi için belli bir sürenin geçmesi gerekir. Gaz transfer hızının zamanla artışının sabit olmadığı (kararlı olmayan durum) ve sabit olduğu (kararlı durum) durumların incelenmesi ile difüzyon katsayısının bulunması mümkündür [8].

(3.12) eşitliğinin

$$C = C_1 \quad (x=0, t > 0)$$

$$C = C_2 \quad (x=l, t > 0)$$

$$C = C_0 \quad (0 < x < l, t = 0)$$

sınır şartlarına göre çözümü Barrer tarafından (3.16) eşitliğinde verilmiştir [8].

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left[-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{l} \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \quad (3.16)$$

Eşitliği (3.1) eşitliğinde yerine koyulup zaman göre entegre edilirse (3.17) eşitliği elde edilir [8].

$$C_g = D \frac{(C_2 - C_1)}{l} \frac{t}{V} + \frac{2l}{\pi^2 V} \sum_1^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n^2} \left(1 - \exp \left[-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \right) + \frac{4C_0 l}{\pi^2 V} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left(1 - \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \right) \quad (3.17)$$

(3.17) eşitliği zaman sonsuza giderken (3.18) eşitliğine dönüşür [8];

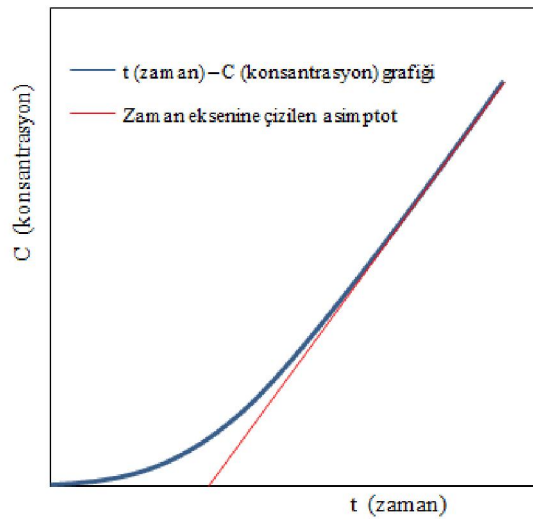
$$C_g = \frac{D}{lV} \left[(C_2 - C_1)t - \frac{C_2 l^2}{6D} - \frac{C_1 l^2}{3D} + \frac{C_0 l^2}{2D} \right] \quad (3.18)$$

Eğer polimer filmin bir yüzeyinden ($x=0$) diğer yüzeyine ($x=l$) gaz geçişi incelenirken polimer içinde çözülmüş gaz miktarı sıfır ($C_0 = 0$) ve polimerin diğer yüzeyindeki gaz konsantrasyonunun da sıfıra yakın olduğu ($C_1 \cong 0$) kabul edilirse eşitliğinin zaman eksenine çizilen asimptotunun zaman eksenini kestiği nokta Şekil 3.2'de gösterildiği gibi (t_{lag}) değerini verir ve bu değerden (3.19) eşitliği ile difüzyon katsayısı elde edilebilir [8].

$$t_{lag} = \frac{l^2}{6D} \quad (3.19)$$

Bu sınır şartları fiziksel olarak polimerik membranın her iki yüzeyindeki hacimin de görece olarak çok büyük seçilmesi ile gerçekleştirilebilir [38]. Hacim çok büyük seçildiğinde transfer olan gaz molekülleri konsantrasyon anlamında çok küçük değişikliklere neden olacaktır.

Bu yöntem Barrer ve Crank tarafından polimerik filmlerin ve membranların gaz difüzyon katsayılarının deneysel olarak bulunması için önerilmiştir [8], [37] ve literatürde bir çok çalışma bu yöntem ile yapılmıştır [9], [38], [39], [40], [41], [42].



Şekil 3.2 Time-lag grafiği. [9]

Silindirik koordinatlarda sadece r yönünde difüzyonun olduğu varsayılırsa (3.12) eşitliği (3.20) eşitliğine döndürür.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.20)$$

Gaz difüzyonu Knudsen mekanizmasına göre kontrol edildiği kabul edilirse difüzyon katsayısı sabit olur ve (3.20) eşitliği (3.21) eşitliğine döndürür [38].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.21)$$

(3.21 eşitliğinde C yerine $C = ue^{-D\alpha^2 t}$ konulursa sıfırıncı dereceden bir Bassel eşitliği elde edilir [38];

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \alpha^2 u = 0 \quad (3.22)$$

(3.22) numaralı eşitliğin

$$\begin{aligned} C(r_0, t) &= C_0 \\ C(r_c, t) &= 0 \\ C(r, 0) &= 0 \end{aligned}$$

sınır şartlara göre çözümü (3.23) eşitliğinde verilmiştir [38];

$$C = \frac{C_0 \ln\left(\frac{r_c}{r}\right)}{\ln\left(\frac{r_c}{r_0}\right)} + \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0 J_0(\alpha_n r_c) J_0(\alpha_n r_0) U_0(\alpha_n r)}{J_0^2(\alpha_n r_0) - J_0^2(\alpha_n r_c)} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (3.23)$$

Burada U_0 , $U_0(\alpha_n r) = J_0(r\alpha_n)Y_0(r_c\alpha_n) - J_0(r_c\alpha_n)Y_0(r\alpha_n)$ olarak, J_0 ve Y_0 sırayla sıfırıncı dereceden birinci ve ikinci Bassel fonksiyonu, α_n ise $U_0(\alpha_n r_0) = 0$ eşitliğinin pozitif kökü olarak tanımlanmıştır [38].

Birim uzunluktaki bir silindirin dış yüzeyinden difüze olan akışkanın miktarı akı eşitliğinin zamana göre integrali ile (3.24) eşitliğinde olduğu gibi bulunabilir;

$$Q_{r=r_c} = -AD \int_0^t \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_c} dt \quad (3.24)$$

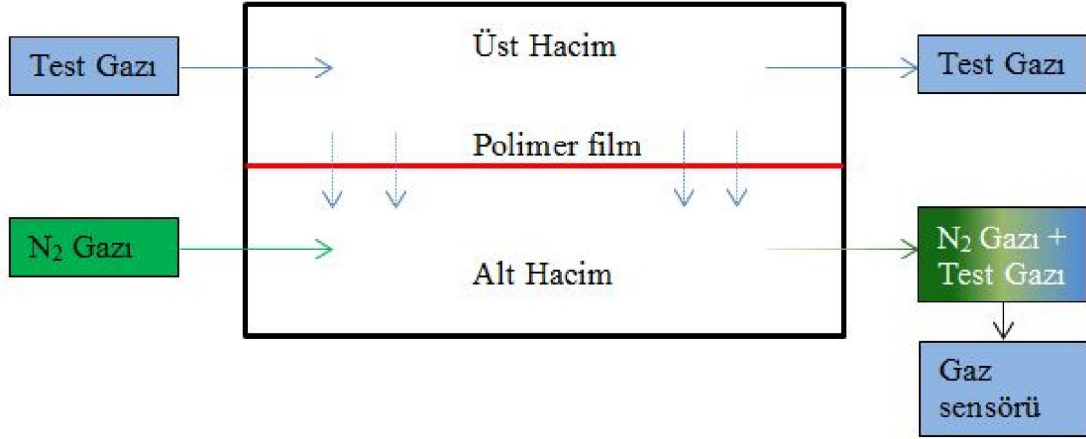
(3.24) eşitliğinin asimptotik çözümü Barrer tarafından verilmiştir [8], ancak bu karmaşık çözüm daha sonra Jaeger tarafından Laplace transformasyonu uygulanarak basitleştirilmiş ve zaman sonsuza giderken (3.24) eşitliğinde zaman eksenine çizilen asimptotun zaman eksenini kestiği nokta (t_{lag}) (3.25) eşitliğinde verilmiştir [8];

$$t_{lag} = \frac{r_0^2 - r_c^2 + (r_0^2 + r_c^2) \ln \left(\frac{r_c}{r_0} \right)}{4D \ln \left(\frac{r_c}{r_0} \right)} \quad (3.25)$$

3.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Yöntemleri

3.2.1 Sürekli Gaz Süpürme Yöntemi (SGSY)

Bu yöntemde düz levha, film ya da membran şeklindeki polimerik malzeme metal bir hücrenin ortasına yerleştirilir ve Şekil 3.3’de gösterildiği gibi bu metal hücrenin hacmi polimer film tarafından ikiye bölünmüş olur. Polimer filmin üst hacminden sabit debide test gazı (geçirgenlik değeri ölçülmek istenen gaz) geçirilirken alt hacminden sabit debide N₂ gazı geçirilir. Polimerin üst hacminde sürekli akış halinde bulunan test gazı önce polimer yüzeyine absorbe olur, sonra polimer içinden difüzyon ile polimerin diğer yüzeyine ulaşır. Bu yüzeyden de desorbsiyon ile alt hacim tarafına geçen test gazı sabit debide akış halinde olan N₂ gazı ile sürüklenerek test gazının miktarını ölçen bir gaz sensörüne taşınır.



Şekil 3.3 Sürekli gaz süpürme yöntemi şematik gösterimi

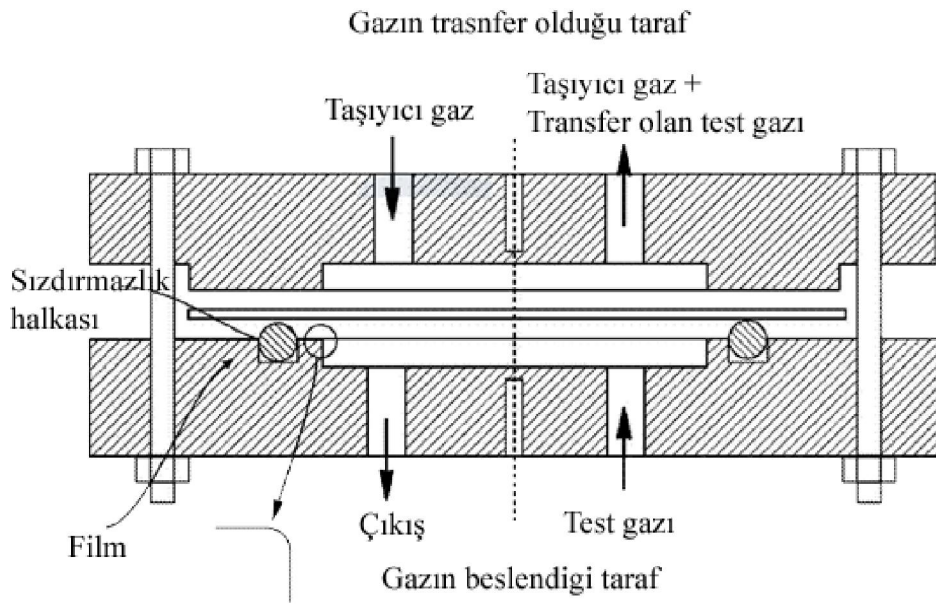
Kullanılan gaz sensörünün yardımı ile polimer filmin bir yüzeyinde diğer yüzeyine transfer olan gaz moleküllerinin miktarı zamana bağlı olarak kaydedilir. Eğer test düzeneği yeterli ölçüm hassasiyetine sahip ise ve numune hazırlanması dikkatli bir şekilde yapılmış ise, gaz sensöründen elde edilen veriler zamana bağlı olarak grafiğe döküldüğünde, grafikte önce geçiş halini ifade eden ve yatışkın olmayan bir eğri oluşur. Daha sonra gaz akışı yatışkın hale gelir ve artık sensör tarafından tespit edilen gaz miktarı sabitlenir ve zamana bağlı olarak değişmez. Transfer olan gaz miktarının zamana bağlı olarak değişmediği bu bölge, test gazının bu polimer için geçirgenlik değerini ifade eder [43].

Bu yöntem ile gaz geçirgenliğini ölçmek için iletkenlik detektörü, koulometrik detektör, kızılötesi spektrometre, elektrokimyasal detektör, gaz kromatografi veya kütle spektrometrisi kullanılabilir. Özellikle birden fazla gazın (gaz karışımının) aynı anda bir polimerik yapıdan transferini ölçmek için gaz kromatografi veya kütle spektrometrisi kullanılmaktadır.

Sürekli gaz süpürme yöntemi ile polimerik filmlerin gaz geçirgenlik özelliklerinin ölçümü için birçok patent vardır [44], [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52]. Bu patentlerden en önemlisi polimer filmlerin oksijen gazı geçirgenliğini ölçmek için geliştirilmiş bir cihazın üreticisi olan Modern Controls Inc. firmasına aittir [45]. Cihaz polimer üzerinden transfer olan oksijen gazını ölçmek için koulometrik sensör

kullanılmaktadır. Koulometrik sensör kullanarak gaz geçirgenlik testinin nasıl yapılabileceği ASTM D 3985-05 standardında da tariflenmiştir [53].

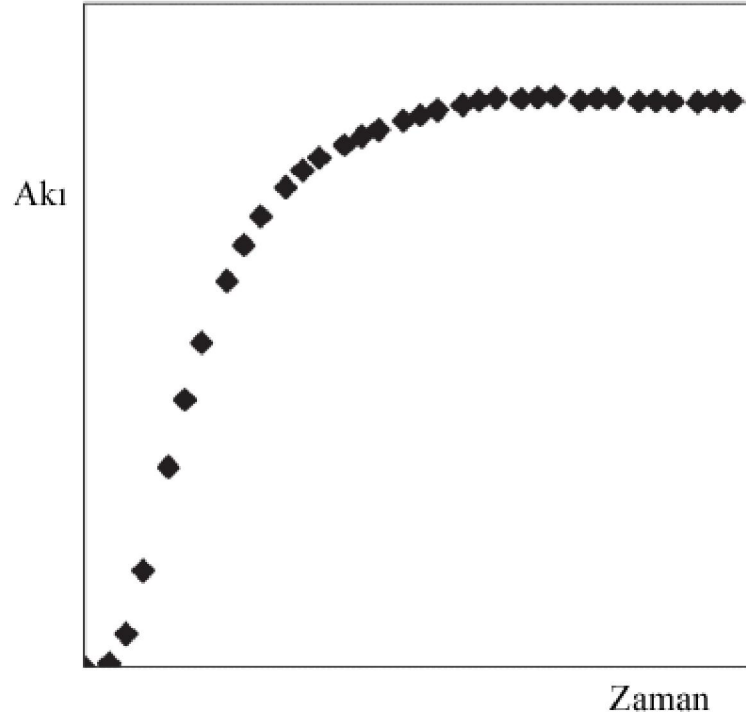
Hemen hemen patentlerin tümünde gaz geçişinin gerçekleştiği ölçüm hücresi ve bu hücreye polimer filmin yerleştirilmesi aynıdır. Polimer film ölçüm hücresine yerleştirilmekte, filmin bir tarafından azot gazı diğer tarafından ise test gazı geçirilmektedir. Film ile hücrenin temas ettiği yüzeylerde sızdırmazlığın sağlanması için de o-ring denilen sızdırmazlık contaları kullanılmaktadır. Şekil 3.4’de sürekli gaz süpürme yöntemi için tipik bir ölçüm hücresi görülmektedir [46].



Şekil 3.4 Sürekli gaz süpürme yöntemi için örnek bir ölçüm hücresi [46]

Bu yöntem ile ölçüm yapılırken polimerin hem üst hacminden, hem de alt hacminden belli bir süre inert gaz (genellikle azot gazı) geçirilir. Böylece hücre duvarlarında tutunmuş olarak bulunan diğer gaz molekülleri süpürülmüş olur. Aynı zamanda polimerik yapı içerisinde çözülmüş olan gaz molekülleri de akış halindeki inert gaz ile süpürülmüş olur. Bu süpürme işlemi test gazının miktarını ölçen sensörden elde edilen veriler sıfırlanana ya da kabul edilebilir bir seviyeye düşene kadar devam eder. Böylece bir baseline elde edilmiş olur. Daha sonra üst hacme geçirgenliği ölçülmek istenen test gazı (örneğin O_2 gazı) sabit debide beslenir. Polimerik yapı üzerinden alt hacme geçen test gazı taşıyıcı inert gaz ile gaz sensörüne taşınır ve transfer olan gazın miktarı bu sensör aracılığı ile zamana bağlı olarak sürekli kaydedilir. Elde edilen veriler zamana

bağlı olarak grafiğe dökülürse Şekil 3.5’de görüldüğü gibi tipik bir grafik elde edilir [54];



Şekil 3.5 Sürekli gaz süpürme yöntemi için klasik zaman-akı eğrisi [54]

Şekil 3.5’de görüldüğü gibi, transfer olan gaz miktarının zamana karşı artışında, başlangıçta kararlı olmayan ve gazın polimer içindeki difüzyon katsayısı tarafından belirlenen bir bölge vardır. Daha sonra gaz geçiş miktarındaki artış yavaşlar ve bir süre sonra gaz transferi kararlı hale ulaşır ve sabitlenir [54].

Deney sırasında gazın polimerin bir yüzeyinden diğer yüzeyine geçişi 2. Fick kanunu ile tanımlanabilir (3.12 no’lu eşitlik). Başlangıç anında polimerin üst hacim tarafında test gazı konsantrasyonunun sabit (sabit debide test gazının akışı), alt hacim tarafında test gazı konsantrasyonunun başlangıçta ve test boyunca sıfır olduğu kabul edilirse (inert gaz ile sürekli süpürme), (3.12) eşitliğin bu sınır şartlara göre çözümü (3.26) eşitliğini verir. Elde edilen deney sonuçları (3.26) eşitliği ile uyumlu olacaktır [43], [54], [55], [56].

$$J(t) = \frac{P \cdot p}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-D \cdot \pi^2 n^2 t / l^2) \right] \quad (3.26)$$

Burada P , deney sonu elde edilen grafikte transfer olan gaz miktarının zamanla değişmediği kararlı bölgeyi ifade eder ve geçirgenlik katsayısıdır. p ise deney sırasında polimerin iki yüzü arasındaki test gazının kısmı basınç farkıdır. P değerinin deneysel olarak elde edilmesinden sonra difüzyon katsayısı D , (3.34) numaralı eşitlikten matematiksel olarak elde edilebilir. Çözünürlük katsayısı ise elde edilen bu P ve D değerleri ile (2.8) numaralı eşitlikten elde edilebilir.

Sürekli gaz süpürme yöntemi polimerik filmlerin oksijen ve karbondioksit gazı geçirgenliği ölçümünde sıklıkla kullanılmaktadır. Çünkü oksijen ve karbondioksit için yeteri hassasiyette ölçüm yapabilen gaz sensörleri ticari olarak bulunabilmektedir. Aynı zamanda, oksijen ve karbondioksit için polimerlerin gaz geçiş özelliklerini ölçen hazır sistemler de ticari olarak mevcuttur. Çizelge 3.1’de sürekli süpürme yöntemi ile oksijen gazı geçirgenliği ölçen ticari cihazlar ile ilgili liste verilmiştir.

Sürekli gaz süpürme yönteminin en büyük sıkıntısı kullanılacak olan test gazı için yeteri hassasiyette gaz sensörünün olup olmadığıdır. Gaza özel sensör kullanılarak ölçüm yapıldığı için ölçüm sistemi gaz tipine bağlıdır. Örneğin oksijen gazı için hazırlanan bir geçirgenlik test sisteminde başka bir gazın geçirgenliğini ölçmek mümkün değildir. Bunu yapabilmek için hazırlanan test sisteminde oksijen gaz sensörünün uygun ve yeterli hassasiyette ölçüm yapabilen başka bir gaz sensörü ile değiştirilmesi gerekmektedir. Gaz sensörünün değişmesi durumda ölçümlerin kaydının yapılması için gerekli olan veri toplama elemanlarının da değişmesi gerekebilir.

Örneğin ClO_2 gazının LDPE, LLDPE, HDPE, BOPP, PVC gibi değişik polimerik yapılardan difüzyonunu ölçmek için sürekli süpürme yöntemi ile yapılan bir çalışmada transfer olan gazın miktarını belirleyebilmek için elektrokimyasal bir detektör kullanılmıştır. [57]. Elektrokimyasal detektörün sinyalleri transfer olan ClO_2 gazı miktarına çevrilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Etilen vinil asetat kopolimer filmleri üzerinde yapılan bir çalışmada O_2 geçirgenliğinin ölçümü için yazarların kendi yaptıkları sürekli süpürme yöntemi ile çalışan test

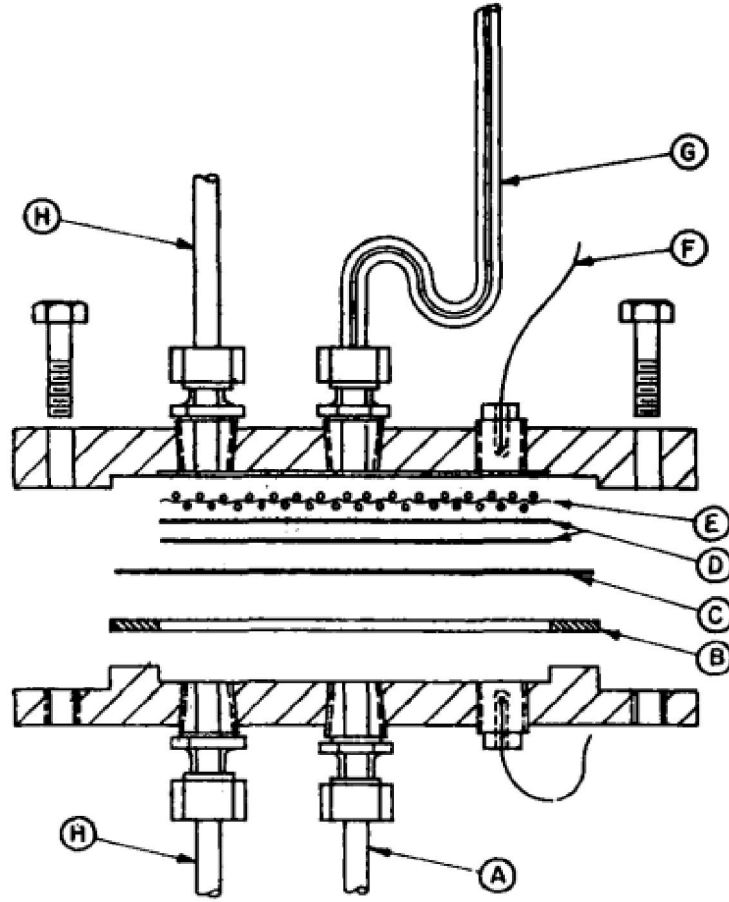
sisteminde geçirgenlik tespit edilmiştir. Oksijen ölçümü için oksijen konsantrasyonunu Nerst eşitliğine göre ölçen elektrokimyasal bir sensör kullanılmıştır. Ancak test düzeneği hakkında detaylı bilgi verilmemiştir [58]. Aynı yöntem EVA/PVC karışımlarının geçirgenlik özelliklerinin tespitinde de kullanılmıştır [59].

Çizelge 3.1 Sürekli gaz süpürme yöntemi ile çalışan gaz geçirgenlik ölçümü cihazı üreten firmalar

Firma	Ülke
MOCON	ABD
Systech Illinois	İngiltere
Labthink	Çin
OxySense	ABD
Versaperm	İngiltere

3.2.2 Sabit Basınç – Değişken Hacim Yöntemi (SBDH)

Sabit basınç – değişken hacim yöntemi (SBDH) ile polimerlerin gaz geçiş özelliklerinin tayininde, polimerik film sürekli gaz süpürme yönteminde olduğu gibi bir test hücresinin ortasına yerleştirilir ve test hücresi polimerik film tarafından iki ayrı hacme bölünmüş olur. Üst hacimde test edilmek istenilen gaz atmosferden daha yüksek bir basınçta sabit tutulurken, alt hacim s şeklinde kapiler bir cam boru ile atmosfere bağlıdır. Bu cam borunun içinde az miktarda civa bulunmaktadır. Polimerik yapıdan alt hacme geçen gaz hacim artışı nedeni ile bu kapiler boru içindeki civayı hareket ettirir. Civanın kapiler boru içinde ne kadar hareket ettiği (ne kadar yukarıya kalktığı) gaz geçiş miktarını vermektedir. Şekil 3.6’da sabit basınç –değişken hacim yöntemi ile gaz geçirgenliği ölçümü için hazırlanmış bir test düzeneğinin detayları görülmektedir [60];



Şekil 3.6 SBDH yöntemi için geliştirilmiş bir ölçüm hücresinin patlatılmış resmi: (A) gaz girişi; (B) kauçuk sızdırmazlık elemanı, (C) membran, (D) filtre kağıdı, (E) tel ızgara, (F) termokupl, (G)cam kapiler boru, (H) Çıkış hattı

Bu yöntem ASTM D 1432 standardında da detaylıca anlatılmıştır [61]. Sistemde kullanılan ekipmanların ucuz olması ve yüksek vakum uygulaması gibi zahmetli bir işlemin gerekmemesi nedeni ile birçok araştırmacı tarafından bu yöntem kullanılmıştır [62], [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70].

Ancak bu yöntem kullanılarak yapılan testlerde, testin yapıldığı laboratuvarın nem miktarındaki değişimlerin ve ölçüm yapılan film içindeki su miktarının ölçüm sonuçlarını etkilediği ve ölçüm sürekliliğinin sağlanamadığı belirtilmiştir [71]. Ayrıca, sistemde kullanılan kapiler boru atmosfere açık olduğu için atmosferden geriye gaz transferinin ölçüm sonuçlarını etkilediği rapor edilmiştir [72]. SBDH yöntemi ile sabit hacim - değişken basınç (SHDB) yönteminin karşılaştırılması için yapılan bir çalışmada bu iki yöntemin çok ince filmler için benzer sonuçlar verdiğini, ancak film

kalınlığı artınca SBDH yöntemi ile bulunan sonuçların SHDB yöntemi ile bulunan sonuçlardan %10-30 daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

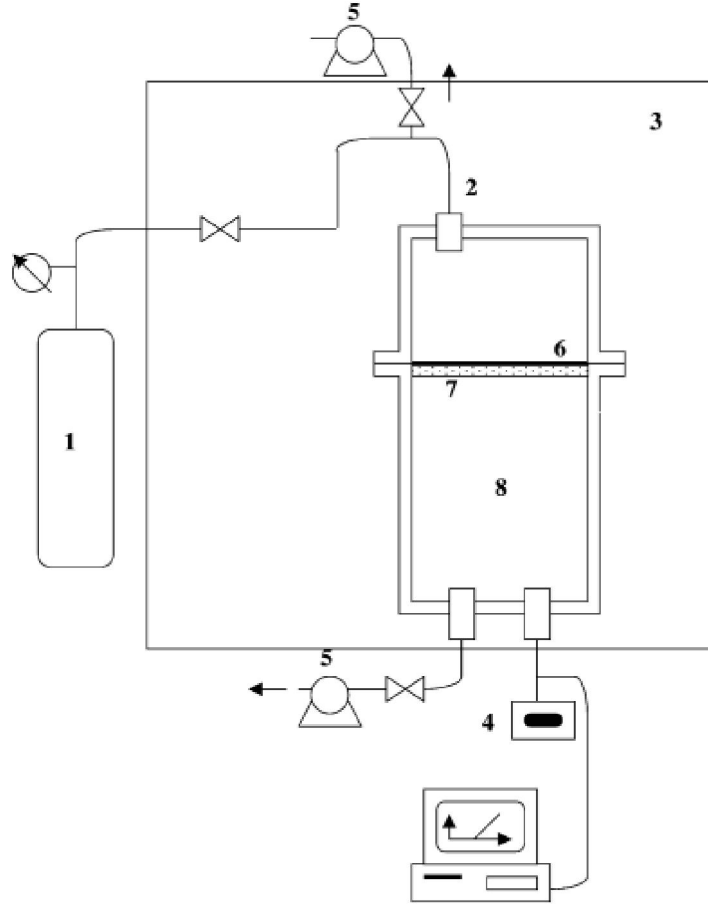
Sabit basınç – değişken hacim yöntemi ile gaz geçirgenliği ölçümü yapmak için Custom Scientific Instruments firması tarafından bir cihaz geliştirilmiştir ve ticari olarak satılmaktadır.

3.2.3 Sabit Hacim - Değişken Basınç Yöntemi (SHDB)

Sabit hacim - değişken basınç (SHDB) yöntemi ya da diğer adı ile Time-Lag yöntemi, polimerlerin gaz geçirgenlik özelliklerinin tespit edilmesinde referans bir teknik haline gelmiştir [73]. Time-Lag tekniği ilk olarak Dynes tarafından kauçuk membranların kütle transfer özelliklerinin tespitinde kullanılmıştır [38]. Daha sonra ise Barrer tarafından silindirik ve küresel koordinatlar için tekrar modellenmiştir.

Bu yöntemde de önceki yöntemlerde olduğu gibi test edilecek olan polimer film bir test hücresinin içerisine konulur ve test hücresi bu polimer film ile üst hacim ve alt hacim olarak ikiye ayrılır. Her iki hacim de kapalı ve sabittir. Teste başlamadan önce her iki hacme de vakum uygulanır. İstenilen vakum düzeyine ulaştıktan sonra hücrelerin vakum pompası ile ilişkisi kesilir. Vakum altında bulunan üst hücreye sabit basınçta test gazı beslenir ve bu gazın polimer film üzerinden transfer olarak alt hacme geçmesi sağlanır. Başlangıçta vakum altında olan alt hücreye gaz geçişi oldukça alt hücrenin basıncındaki artış zamana bağlı olarak kaydedilir ve bu verilerden gaz transfer özellikleri tespit edilebilir. Şekil 3.7’de polimer filmler veya membranlar için time-lag yöntemi ile çalışan tipik bir test düzeneği şeması verilmiştir [73];

Zamana karşı elde edilen basınç artışı verileri grafiğe dökülürse Şekil. 3.2’de verilen tipik bir grafik elde edilir. Transfer olan gaz miktarının hızı en başlarda kararlı değildir. Geçiş bölgesi olarak tanımlanan bu bölgede gaz geçiş hızı gazın o polimer içindeki difüzyon katsayısını ifade eder. Daha sonra gaz geçiş hızı sabitlenmeye başlar ve kararlı hale geçer.



Şekil 3.7 SHDB yöntemi için tipik bir deney düzeneği: (1) gaz tüpü, (2) üstakım manometresi, (3) sıcaklık kontrol kabini, (4) basınç sensörü ve dijital göstergesi, (5) vakum pompası, (6) test numunesi, (7) gözenekli destek ünitesi, (8) altakım hacmi

Deney sisteminin gaz tipinden bağımsız olması nedeni ile bu yöntem kartezyen koodinatlarda gaz geçirgenliği çalışmaları için time-lag yöntemi çok sık kullanılan ve endüstride standart hale gelmiş bir yöntemdir [29], [38], [39], [42], [58], [73], [74], [75], [76].

Time-Lag yöntemini kullanarak polimerik filmlerin ya da membrabların gaz geçiş özelliklerini tespit etmek için hazır ticari cihaz üreticileri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Time-Lag yöntemi ile gaz geçirgenlik ölçüm cihazı üreten firmalar

Firma	Ülke
Brugger	Almanya
Systech Illinois (eski PBI Dansensor)	İngiltere
InstruQuest	ABD

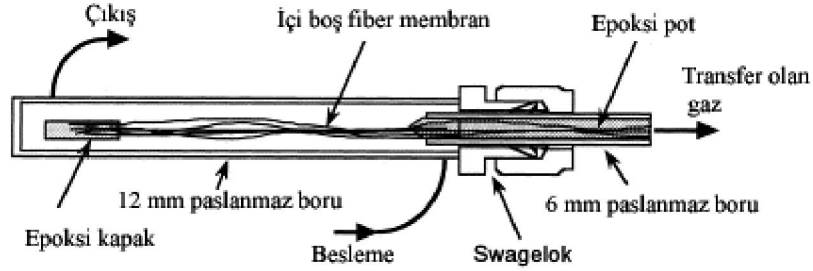
3.3 Silindirik Koordinatlarda Gaz Geçişinin Ölçülmesi

Polimerlerin gaz geçirgenlik özellikleri gerek ölçüm sisteminin tasarım ve imalat kolaylığı, gerekse ticari cihazların film şeklindeki polimerlerin gaz geçirgenliklerini ölçebilmesi nedeni ile daha çok kartezyen koordinatlara sahip ince polimerik filmler üzerinde yapılmıştır. Kartezyen koordinatlarda yapılan tüm geçirgenlik ölçümleri, Fick yasasının Kartezyen koordinatlara göre çözülmüş matematik modeli temel alınarak time-lag modeline göre gerçekleştirilmiş ve bu model temelinde geçirgenlik ve difüzyon katsayıları belirlenmiştir.

Silindirik koordinatlarda gaz geçirgenlik ölçümleri ise literatürde daha çok delik lif membranların (hollow fiber membrane) gaz geçirgenlik ve gaz ayırma özelliklerinin belirlenmesi amacı ile kullanılmaktadır [39], [64], [74], [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91].

Silindirik koordinatlara sahip bu delik lif membranların gaz geçirgenlik özelliklerinin belirlenmesi genellikle 5-10 cm uzunluğunda ve 100-300 mikron iç ve dış çap boyutlarında 5-10 adet delik lif membran demeti kullanılır. Bu membran demetinin bir tarafındaki uçlarının hepsi epoksi reçine içine daldırılıp o taraftaki uçların körlenmesi sağlanır. Diğer taraftaki uçlar ise yine 5-6 cm çapında bir çelik borunun içine sokularak çelik boru ile membran demeti arasındaki boşluklar yine epoksi reçine ile kapatılır. Böylece bir tarafı körlenmiş, diğer tarafı ise açık bir membran demeti elde edilmiş olur. Kapalı bir test hücresi içerisine konulan bu membran demetinin dışına gaz beslenir ve delik lif membranların duvarlarından geçerek iç kısma transfer olan gaz, membran demetinin açık olan uçlarından dışarı çıkar. Dışarı çıkan bu gaz ya gaz kromatografi,

gaz analizörü ya da sabun köpüğü ölçer gibi benzer bir yöntem ile ölçülür [64], [79], [80], [81], [83], [84], [85], [88]. Şekil 3.8’de örnek bir delik lif membranlar için test hücresi düzeneği verilmiştir [88];



Şekil 3.8 Delik lif membranlar için sürekli gaz süpürme yöntemine göre çalışan bir deney düzeneği

Time-lag yöntemindeki gibi membranın dış tarafındaki basınç ile gaz transferinden sonra membranın iç tarafında oluşan basıncın ölçülmesi ile yapılan çalışmalar da mevcuttur [77], [78], [86], [87]. Ancak bu çalışmalarda time-lag değeri tespit edilmemiş ve sadece membranın toplam gaz geçirgenliği ölçülmüştür. Bunun yanı sıra ölçüm yapılan numuneler silindirik koordinatlarda olmasına rağmen, yazarlar gaz geçirgenliği hesaplamasında delik lif membranları düz membran olarak kabul etmiş ve hesaplamaları kartezyen koordinatlara göre yapmışlardır.

Delik lif membranlarda gaz geçirgenliğini analitik ve numerik olarak inceleyen çalışmalar da mevcuttur [74], [82], [89], [90], [91].

Xinhao Ye ve arkadaşlarının camsı polimerler için yaptıkları nümerik çalışmalarda, CO₂'nin polikarbonat membranlar içindeki geçirgenliği için Kartezyen koordinatlardaki time lag değeri ile silindirik koordinatlardaki time lag değeri arasında %27'ye varan hatalar oluşabileceğini belirtmişlerdir [74].

Kean Wang'ın difüzyon katsayısının konsantrasyona bağlı olduğu kabulü ile yaptığı nümerik çalışmada, CO₂'nin CMS membranı içindeki gaz geçirgenliği için kartezyen koordinatlardaki time lag değeri ile silindirik koordinatlardaki time-lag değeri arasında %47'ye varan hatalar olabileceğini söylemiş ve bu nedenle kartezyen koordinatalar için time lag değerinin silindirik koordinatlardaki ölçümlerde kullanılmayacağını rapor etmiştir [89].

3.4 Sabit Hacim Değişken Basınç Yönteminde Sınır Şartlarının Deneysel Olarak Uygulanabilirliği

Sabit hacim değişken basınç yönteminde deneysel verileri kullanarak çözüme gidebilmek için teorik olarak kabul edilen sınır şartlara fiziksel olarak da mümkün olduğunca yaklaşmak gerekir.

Polimerik membranın her iki tarafındaki hacme de belli bir süre vakum uygulayarak polimer içinde çözünmüş gazın ortamdan uzaklaştırılması ve başlangıçta polimer içindeki gaz konsantrasyonunun sıfıra yaklaştırılması ($C(x, 0) = 0$) mümkündür. Aynı zamanda vakum uygulaması ile gaz transferinin gerçekleşeceği hücrenin başlangıçtaki gaz konsantrasyonu da sıfıra yaklaştırılabilir ($C(L, t) = C_L \approx 0$). Membranın diğer yüzeyindeki gaz konsantrasyonu da mekanik donanımlar ile (elektronik gaz regülatörleri) sabit tutularak ($C(0, t) = C_0$) teorik kabuller fiziksel olarak gerçekleştirilebilir.

Bu kabuller ve fiziksel düzenlemeler oluşturularak kurulan deney düzeneklerinde polimer filmlerin gaz geçirgelik özelliklerini tayin için bir çok çalışma yapılmıştır [33], [38], [39], [41], [42], [73], [75], [92], [93], [94], [95], [96], [97].

Test hücresinde alt hacme ve üst hacme vakum pompası kullanılarak vakum uygulandıktan sonra hücrelerin vakum kaynağı ile ilişkisi kesilince okunan basınç değerinin sabit kalması gerekir . Ancak bu durum pratikte pek mümkün değildir ve oluşturulan test hücresinin her iki tarafına da vakum uygulansa bile hücrelerin vakum pompası ile ilişkisi kesildiğinde her iki hücrede de basınç artışı olacaktır. Bu basınç artışı test hücresine bağlantı ve vakum sızdırmazlık elemanlarından (o-ring) geçen gazlardan kaynaklanabileceği gibi [98], test aparatının yüzeyine tutunmuş su buharının (desorpsiyon) veya test aparatının (çelik malzemenin) ve plastik numunenin içinde hapsolmuş gazların hücre içine difüzyonu (outgassing, gazlaşma) [99], [100], [101], [102], [103] ile de olabilir. Hatta çok yüksek vakum uygulamaları gibi bazı durumlarda vakum pompasından bile gazlaşma meydana gelerek vakum ortamının basıncında artışa neden olduğu raporlanmıştır [104]. Vakum sistemlerinde kullanılan izolasyon vanalarının contalarından da gazlaşma meydana gelebilir ve vakum ortamını

etkileyebilir. Tamamen metalden yapılmış vakum vanalarından dahi gazlaşma meydana geldiği kaydedilmiştir [105]. Metallerin ve plastiklerin bünyesinde hapsolmuş gazların dış ortama difüze olması zamana bağlı bir fonksiyondur ve difüzyon sıcaklıkla hızlanacağı için fırınlama yöntemi ile gazlaşmanın hızlandırılması sağlanabilir, ancak tamamen sıfırlanması mümkün değildir [106].

Kaçak miktarı bir sistemin zamana bağlı olarak basınç ve hacmindeki değişim olarak tanımlanır. Eğer sistem hacmi sabit ise kaçak miktarı sadece basınç değişimi ile ilgilidir [107].

Kaçaklardan dolayı ölçüm hücresinde oluşan basınç artışının deneyden önce belirlenmesi ve deney sonuçlarının bu kaçak miktarına göre düzenlenmesi gerekmektedir.

Oluşan gaz kaçaqları belli bir değerin altında olduğunda test sonuçları anlamlı veriler üretebilir. Gaz kaçağının miktarını tespit etmek için sistem vakum altında iken gerekli sızdırmazlık önlemleri alındıktan sonra zamana karşı test hücresinin basınç artışına bakılabilir [33].

Test sistemi içerisinde yüzeye tutunmuş gaz moleküllerinin ya da su buharının desorbsiyonundan dolayı basınç artışı olmasın diye sistem yüksek vakum altında bir süre bekletilmelidir. Çünkü desorbsiyondan dolayı oluşan basınç artışı gaz geçişinden dolayı oluşan basınç artışından daha az olmalıdır [108].

Eğer ölçüm yapılacak malzemenin gaz geçirgenlik değeri çok yüksek ise time-lag değerini ve dolayısı ile difüzyon katsayısını bulmak çok zor olabilir [23], [29], [109].

Gaz geçişinin olduğu hücredeki basınç artışı, kaçıktan dolayı oluşan basınç artışından en az iki kat daha fazla olması önerilmektedir [110]. Kaçıktan dolayı olan basınç artışı toplam basınç artışından çıkarılarak sadece gaz geçirgenliğinden oluşan basınç artışı bulunabilir [41], [111], [112].

Time-lag yönteminde en önemli deney ekipmanlarından birisi de kullanılacak olan basınç sensörüdür. Ölçüm yapılacak hücredeki basınç değişimi çok yavaş olacağından doğru bir ölçüm yapabilmek için yeteri doğrulukta ve çözünürlükte basınç sensörlerinin kullanılması gerekmektedir.

PE membranlar üzerinde yapılan bir çalışmada 0-133 mbar ölçüm aralığındaki bir kapasitans sensör (Leybold CM3) ile 0,1 °C hassasiyet ile kontrol edilen su banyosunda geçirgenlik ölçümleri yapılabilmektedir [113], [114].

Bitümen membranların H₂, N₂ ve O₂ gaz geçirgenliği üzerine yapılan bir çalışmada EDWARDS ASG NW16 model 0-2000 mbar ölçüm aralığına bir sensör ile (0,1 mbar hassasiyet) geçirgenlik ölçümleri yapılabilmektedir [73]. Yine PDMS membranlar üzerine yapılan bir çalışmada EDWARDS ASG NW16 model 0-1000 mbar ölçüm aralıklı bir basınç sensörü kullanılmıştır [42].

1-2 Polibütadien- brokit nanokompozit membranlar üzerinde yapılan bir çalışmada ölçüm yapılacak olan hücre 0,1 mbar vakum değerine düşürüldükten sonra diğer hücreye saf gaz gönderilerek ölçümler yapılmıştır [92]. Benzer şartlar 1-2 Polibütadien-MgO nanokompozitleri üzerine yapılan çalışmada da kullanılmıştır [115].

Yüzeyine poliakrilik asit graft edilmiş polipropilen filmler üzerine yapılan bir çalışmada basınç ölçümü için 10⁻⁴-1 mmHg ölçüm aralığına sahip bir sensör (MKS, Amerika) kullanılmıştır [116].

3.5 Polipropilenin Gaz Difüzyon Özellikleri

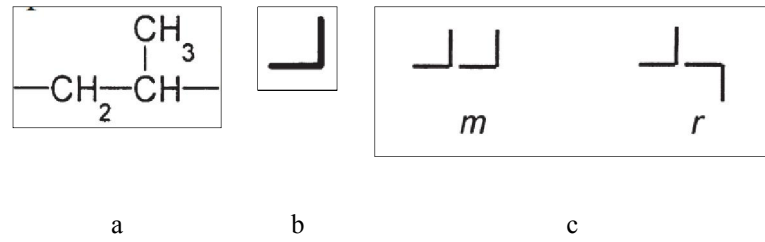
Polipropilen, doymamış bir hidrokarbon olan propilenin kontrollü sıcaklık ve basınç altında polimerizasyonu ile elde edilen endüstriyel bir polimerdir [117]. İlk defa 1954 yılında Giulio Natta tarafından sentezlenmiş, takip eden yıllarda ise Amerika Birleşik Devletleri ve Almanya'da geliştirilerek endüstriyel kullanımı bugünkü halini almıştır [118].

Propilenin polipropilene polimerizasyonu Ziegler-Natta [119] ya da metalosen katalizörleri [120], [121] ile yapılabilir ve kullanılan katalizör tipinin polipropilenin yapısal özelliklerine etkisi büyüktür. Polipropilenin sentezinde kullanılan katalizör tipi ve bunun polimerin yapısal özelliklerine etkisine ilişkin literatürde birçok makale yayımlanmıştır [118], [122], [123], [124], [125], [126], [127], [128], [129].

Polimerizasyon sırasında metil gruplarının polimer ana zincirindeki düzenine göre polipropilen ataktik, izotaktik veya sindiyotaktik olarak isimlendirilebilir. Genel olarak taktisite (tacticity) adı verilen bu yerleşim düzeninde metil grupları polimer zincirinin

aynı tarafında ise izotaktik, polimer zincirinin karşılıklı taraflarında sıralı halde iseler sindiyotaktik olarak adlandırılır. Metil grupları polimer ana zinciri boyunca rastgele olarak eşit miktarlarda sıra ile karşılıklı pozisyonlara dizilmişler ise bu duruma ataktik dizilim adı verilir.

Şekil 3.9b’de verilen simgenin Şekil 3.9a’da verilen propilen molekülünü temsil ettiğini düşünürsek polimerizasyon sırasında birbirini takip eden iki propilen molekülünün ana zincir üzerindeki durumunu Şekil 3.9c’de gösterildiği gibi meso (m) ve racemo (r) olarak ifade edilebilir [118].



Şekil 3.9 Propilen molekülü (a), Propilen molekülünü temsil eden birim (b), Propilen molekülünün ana zincir üzerinde meso ve racemo pozisyonlarının temsili (c)

Propilen moleküllerinin ana zincir üzerindeki pozisyonları Şekil 3.10’daki gibi birbirini takip eden meso durumundaki moleküller gibi ise buna izotaktik yerleşim denir.



Şekil 3.10 Propilen moleküllerinin ana zincir üzerinde izotaktik yerleşimi

Eğer propilen moleküllerinin ana zincir üzerindeki yerleşimleri Şekil 3.11’deki gibi birbirini takip eden racemo dizilimindeki gibi ise bu durum sindiyotaktik olarak adlandırılır.



Şekil 3.11 Propilen moleküllerinin ana zincir üzerinde sindiyotaktik yerleşimi

Meso ve racemo pozisyonundaki moleküllerin eşit sayıda ve karışık olarak ana zincir üzerinde dizilmiş olmalarına ataktik yapı adı verilir (Şekil 3.12)



Şekil 3.12 Propilen moleküllerinin ana zincir üzerinde ataktik yerleşimi

Genel olarak taktisite adı verilen ve polimerin ana zincirindeki metil gruplarının pozisyonu ifade eden bu mikro yapının polimerin tümünün mekanik kimyasal özelliklerine etkisi birçok araştırmacı tarafından merak konusu olmuştur ve incelenmiştir [122], [126], [130], [131], [132], [133], [134].

Polipropilen, endüstriyel ihtiyaca göre değişik yapılarda üretilebilir. Sadece propilen molekülünün polimerizasyonu ile üretilen polipropilen homopolimer sert ve dayanıklıdır, ancak düşük sıcaklıklarda darbe dayanımı iyi değildir (kırılgandır) [135], [136], [137].

Propilenin bir olefin komonomeri ile (genellikle etilen) polimerizasyonundan elde edilecek polipropilen kopolimeri, endüstride en çok kullanılan izotaktik polipropilenden daha iyi darbe dayanımına (özellikle düşük sıcaklıklarda) ve görsel özellikler sahip plastik malzeme üretimine imkan verir. Bu tarz etilen-propilen kopolimerlerde, malzemenin homopolimer kısmı yarı kristalindir ve amorf/kristal ikili faz halinde bulunur. Etilen miktarının fazla olduğu kısımlar ise bir araya gelip kauçuğumsu bir faz oluşturmaya çalışırlar. Bu çoklu morfolojik faz daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesini sağlar. Homopolimer kısım çekmeye karşı mekanik dayanımı sağlarken, homopolimer faz arasına homojen bir şekilde dağılmış kauçuğumsu faz (etilen içeren kesim) darbeye karşı dayanımı sağlar. Bu nedenle polipropilen rastgele kopolimeri plastik boru ve otomotiv parçası gibi ürünlerde ana hammadde olarak kullanılır [137].

Polipropilen ve kopolimerleri, komonomerin yapı içerisindeki dizilişine göre değişik gruplara ayrılırlar. Bu gruplar A propileni, B ise komonomeri ifade edecek şekilde:

- 1) “A-A-A-A.....A-A-A-A-A..” (Polipropilen homopolimer - PPh)
- 2) “A-B-A-B-.....A-B-A-B...” (Polipropilen kopolimer - PPc)

- 3) “AAA-BB-....-AAA-BB...” (Polipropilen blok kopolimer - PPb)
4) “ABAABBB...ABAABA...” (Polipropilen random kopolimer- PPr)
şeklinde tanımlanmıştır [138].

Polipropilen kopolimer üretiminde kullanılan komonomer oranı nihai ürünün özelliklerini belirler. Etilenin komonomer olarak kullanıldığı bir polipropilen kopolimeri üretimi çalışmasında etilen oranının kopolimerin özelliklerine etkisi Çizelge 3.3’de verilmiştir [136];

Çizelge 3.3 Etilen komonomer oranının Etilen-Propilen Kopolimeri’nin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), kristalinite (% χ) ve yoğunluk üzerine etkisi

Propilen (%)	Tg (K)	(%χ)	Yoğunluk (kg/m³)
100	275	56.3	900
92.2	261.6	40	888
89.3	258.9	34.1	882
84.3	245.7	26.3	872
76.5	238.8	17.5	866
70	220.7	11.3	865
52.5	209.9	0	856

Kullanılan komonomer tipi ve miktarının polipropilen kopolimerin mekanik ve morfolojik özelliklerine etkisi, polipropilen homopolimerden daha iyi mekanik özelliklere sahip bir yapı oluşturmak amacı ile birçok bilim adamı tarafından incelenmiş ve literatürde rapor edilmiştir [139], [140], [141], [142], [143], [144].

Polipropilen homopolimer ile etilen-oktan kopolimerinin (EOC) tek burgulu bir ekstrüder kullanılarak hazırlanan ikili karışımlarının mekanik özelliklerinin incelendiği

bir çalışmada karışım içerisindeki etilen-oktan kopolimer miktarının darbe dayanımına etkisi Çizelge 3.4’de verilmiştir [145].

Çizelge 3.4 Etilen – Oktan Kopolimer oranının polipropilenin mekanik özelliklerine etkisi

Karışım	Çekme Modülü (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Eğme Modülü (MPa)	Kopmada Uzama(%)
PP	964	19.5	1336	39.5
PP ₉₉ EOC ₁	901	19.0	1301	39.9
PP ₉₇ EOC ₃	899	16.2	1241	57.8
PP ₉₅ EOC ₅	879	18.0	1287	83.3
PP ₉₀ EOC ₁₀	774	17.1	1117	115.7
PP ₈₅ EOC ₁₅	739	16.8	1027	140.7
PP ₈₀ EOC ₂₀	675	17.6	874	88.7
PP ₇₀ EOC ₃₀	564	15.9	681	65.3
EOC	6	5.0	9	672.9

Polipropilen, kristal yapısında alfa, beta ve gama formlarının bulunduğu polimorfik bir yarı kristal polimerdir [122], [146], [147]. Bu polimorfik yapının polimerin kristalizasyon davranışına ve özellikle de mekanik performansını belirleyen morfolojik özelliklerine etkisi büyüktür [148]. Bu nedenle kristalizasyon sırasında bu formların oluşum hızı ve kontrolü ile mekanik performansı daha iyi polipropilen malzeme elde etmek mümkündür. Beta formundaki kristalizasyon miktarı arttıkça polipropilenin darbe dayanımı ve proses edilebilirliği daha da iyileşir. Polipropilenin kristal yapısı içerisinde beta formadaki kristallerin yüzdesi WAXD bilgilerinden literatürde verilen formüller ile

elde edilebilir [149], [150]. Ayrıca DSC ile de beta formdaki kristallerin yüzdesinin nasıl bulunabileceği literatürde belirtilmiştir [151].

Çizelge 3.5 Polipropilenin değişik şartlarda difüzyon katsayıları

PP	Difüzyon katsayısı ($\times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s}$)	Ölçüm Yöntemi	Kaynak
180 °C’de enjeksiyon baskı ile üretilmiş film	1,45	SGSY	[43]
32 μm film	1,31	SHDB	[116]
200 °C’de pres ile elde edilmiş 110 μm film	1,2	SHDB	[152]
200 °C’de pres ile elde edilmiş 167–180 μm film	0,86	SGSY	[153]
40 μm oryante edilmiş film (BOPP)	0,58	SHDB	[154]
40 μm doküm film	0,79	SHDB	[154]
640 μm ekstrüzyon film	1,59	SGSY	[155]

Polipropilenin plastik boru, otomotiv parçası, plastik oyuncak gibi endüstriyel uygulamalarında mekanik özellikleri ne kadar önemli ise, gıda ve ambalaj sektörü için gaz bariyer özellikleri o kadar önemlidir. Bu nedenle polipropilenin gaz geçiş

özellikleri, özellikle de oksijen gazı için, birçok bilim adamı tarafından incelenmiş ve literatürde yayımlanmıştır. Çizelge 3.5’de polipropilenin literatürde belirtilen oksijen difüzyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 3.6’da ise literatürde polipropilen için verilen geçirgenlik katsayıları özetlenmiştir.

Çizelge 3.6 Değişik polipropilen filmlerin O₂ geçirgenlik katsayıları

	Geçirgenlik katsayısı [kaynak]	Birim	Ölçüm Yöntemi
Ekstrüzyon film	1,020 [156]	Barrer	SGSY
Ekstrüzyon film (BOPP)	0,635 [156]	Barrer	SGSY
32 µm film	0,79 [116]	Barrer	SHDB
Oryante edilmiş film	1250 [157]	nmol/m ² .s	SGSY
Oryante edilmiş film	1,2 [158]	Barrer	SGSY
20 µm film	0,85 [159]	Barrer	SHDB
Pres ile elde edilmiş 100 µm film	89 [160]	cm ³ µm/m ² day mmHg	SGSY
Membran	2x10 ⁷ [161]	m ³ .m (STP)/m ² .s.Pa	SBDH
Pres ile elde edilmiş 50 µm film	7,5 [162]	(ml.cm)/(m ² .day.atm)	SBDH

N_2 ve NH_3 plazma modifikasyonun PP'nin gaz geçirgenliği üzerine etkisi ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca basınç farkının da gaz geçirgenliği üzerine etkisi olmadığı gözlemlenmiştir [161] .

DENEYSEL ÇALIŞMALAR**4.1 Kullanılan Malzemeler****4.1.1 Polipropilen**

Deneysel çalışmalarda endüstriyel plastik boru hammaddesi olarak Ziegler-Natta tipi katalizör ile üretilmiş, %98 izotaktik yapıya sahip, %4 etilen komonomeri içeren polipropilen rastgele kopolimeri (SABIC Vestolen P 9421) kullanılmıştır. Kullanılan hammaddenin teknik özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir [163].

Çizelge 4.1 Kullanılan polipropilen hammaddenin özellikleri

Özellik	Birim	Değer	Test Metodu
Renk	-	Şeffaf	-
Erime Akış Hızı	-	-	ISO 1133
190 °C, 5 kg'da	g/10 dak	0,5	
230 °C, 2,16 kg'da	g/10 dak	0,3	
Yoğunluk	kg/m ³	898	ISO 1183
Çekme dayanımı	MPa	27	ISO 527
Kopma dayanımı	MPa	32	ISO 527
Kopma uzaması	%	>50	ISO 527
Eğme modülü	MPa	900	ISO 527
Izod darbe dayanımı (23 °C’de)	kJ/m ²	30	ISO 179
Charpy darbe dayanımı (Çentiksiz, 23 °C’de)	kJ/m ²	>60	ISO 179

4.1.2 Nanokil

Nanokil olarak, Nanocor firmasından satın alınan ve %50 nanokil - %50 polipropilen içeren “nanoMax®-PP” isimli konsantre ürün kullanılmıştır [164]. Bu konsantre üründe kullanılan nanokilin %98’i Nanomer I.44P kodlu monmorillonit tipi kilden oluşmaktadır [165].

4.1.3 Cam Elyaf

Cam elyaf olarak 4,5-6 mm boyunda, 13 mikron çapında kırılmış ve yüzeyleri polipropilen ile uyumlu olması için silan ile kaplanmış cam elyaflar (Cam Elyaf A.Ş, PP1) kullanılmıştır [166].

4.1.4 Kalsiyum Karbonat

Toz kalsit olarak Anadolu Mikronize firmasından temin edilen (ANDCARB CT2), 3 mikron ortalama parçacık boyutuna sahip, polipropilen ile uyumlu olması için kalsiyum stearat ile kaplanmış kalsit hammaddesi kullanılmıştır [167].

4.2 Test Gazı

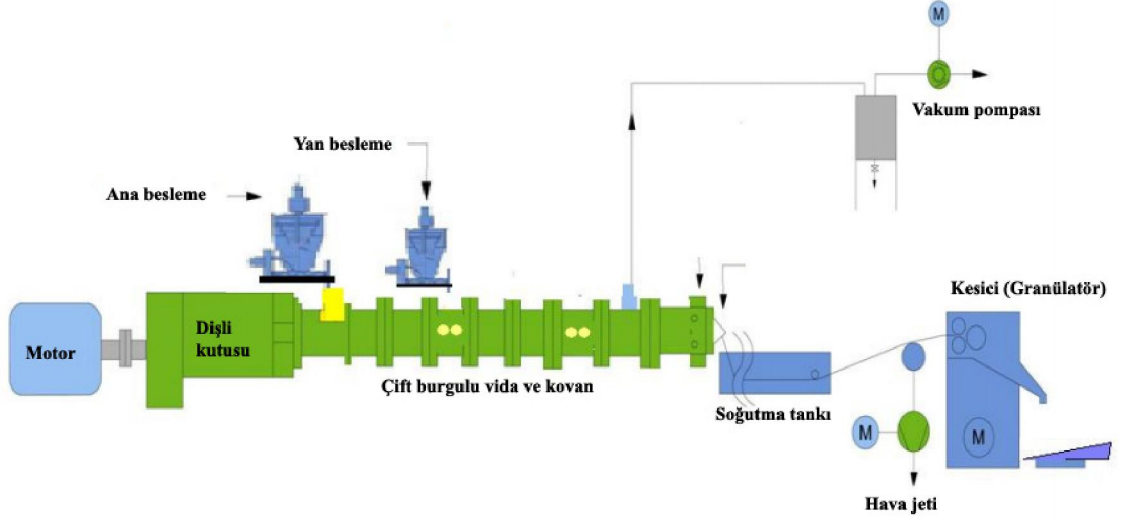
Gaz geçirgenliği testinde gaz olarak HABAŞ marka %99,5 saflıkta oksijen gazı kullanılmıştır [168].

4.3 Kompozit Hammadde Hazırlanması

Farklı kompozit ara katmanların plastik borunun gaz geçirgenliğine etkisini incelemek için polipropilen-kil nano kompozit, polipropilen-cam elyaf mikro kompozit ve polipropilen- kalsiyum karbonat (kalsit) mikro kompozit hammaddeler hazırlanmıştır.

Kompozit hazırlama işlemleri 35 mm vida çapına, 1680 mm vida uzunluğuna sahip, 600 devir/dak dönme hızında 25 kg/h kapasiteli çift burgulu bir ekstrüder ile gerekli alt ekipmanlarından (kapalı devre vakum pompası, soğutma tankı, hava jeti, kesici) oluşan laboratuvar ölçekli bir çift burgulu ekstrüder hattında hazırlanmıştır (Şekil 4.1). Çift burgulu ekstrüder hattının üzerinde birisi granül şeklindeki (3-4 mm çapında) polipropilen hammaddeyi beslemek, diğeri toz haldeki hammaddeyi beslemek üzere iki

ayrı gravimetrik (ağırlık kontrollü) besleyiciye, bir adet volumetrik (hacim kontrollü) sistem ile çalışan yan besleme ünitesine sahiptir.



Şekil 4.1 Çift burgulu ekstrüder hattı (kompound hattı)

4.3.1 Polipropilen-Kil Nano Kompozit Hammaddenin Hazırlanması

Nanokil olarak %50 kil-%50 polipropilen içeren polipropilen kil nanokompozitleri (NanoMax PP, Nanocor, ABD) son ürün %5 nanokil - %95 polipropilen içerecek şekilde çift burgulu ekstrüderde polipropilen ile karıştırılarak seyreltilmiştir. Konsantre nanokil granülleri ve polipropilen hammadde ekstrüdere ana besleme ünitesinden beslenmiştir.

4.3.2 Polipropilen – Cam Elyaf Kompozit Hammaddenin Hazırlanması

Cam elyaf olarak Cam Elyaf A.Ş'den temin edilen 6 mm boyunda, 13 μ çapında kırılmış cam elyaflar kullanılmıştır. Cam elyafın polipropilen ile çift burgulu ekstrüderde karıştırılması işleminde polipropilen hammadde ekstrüdere ana besleme ünitesinden, cam elyaf kırıntıları ise yan besleme ünitesinden beslenmiştir. Elde edilen cam elyaf katkılı kompozit polipropilen hammaddenin içeriğinde %25 cam elyaf bulunmaktadır.

4.3.3 Polipropilen – Kalsit Kompozit Hammaddenin Hazırlanması

Toz kalsit olarak Anadolu Mikronize firmasından temin edilen 3 mikron ortalama parçacık boyutuna sahip kalsiyum stearat ile kaplı kalsit hammaddesi kullanılmıştır (ANDCARB CT2). Toz haldeki kalsit hammaddesi çift burgulu ekstrüdere ana besleme bölgesinden gravimetrik besleyici ile beslenmiştir. Elde edilen kalsit katkılı polipropilen kompozit hammaddenin kalsit içeriği %25'dir.

4.4 Plastik Boru Üretimi

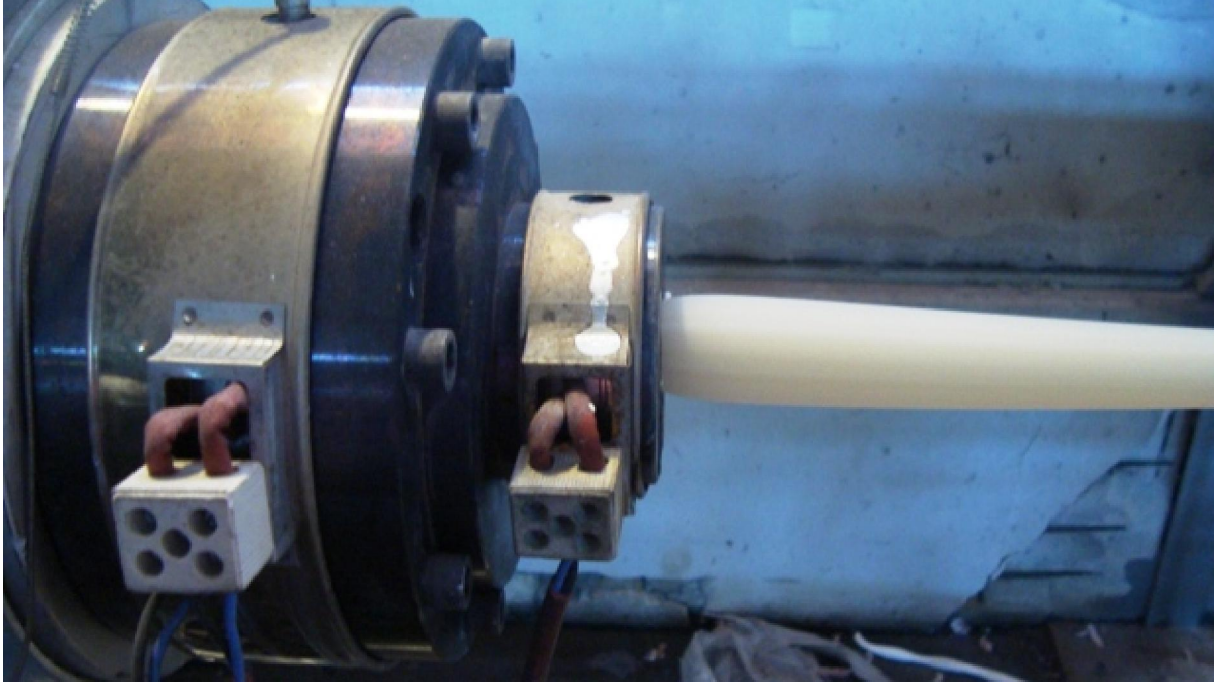
4.4.1 Tek Katmanlı Plastik Boru Üretimi

Boru üretim prosesi temel olarak

- hammaddenin bir ekstrüderde erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak eriyik hale getirilmesi
- daha sonra bu eriyiğin boyutları belirlenmiş bir kalıptan (kafadan) akıtılması (Şekil 4.2)
- kafadan çıkar çıkmaz istenilen dış çapta bir kalibrenin içerisinden geçirilmesi
- kalibrenin içinden geçerken soğutulması
- kalibre çıkışında kristalizasyon sıcaklığının altına kadar soğumuş borunun çekici yardımı ile sürekli ilerlemesi
- üzerine standartların gerektirdiği bilgilendirmelerin yazılması
- en sonunda da istenilen boyutlarda kesilmesi

aşamalarından oluşur [138], [151], [169].

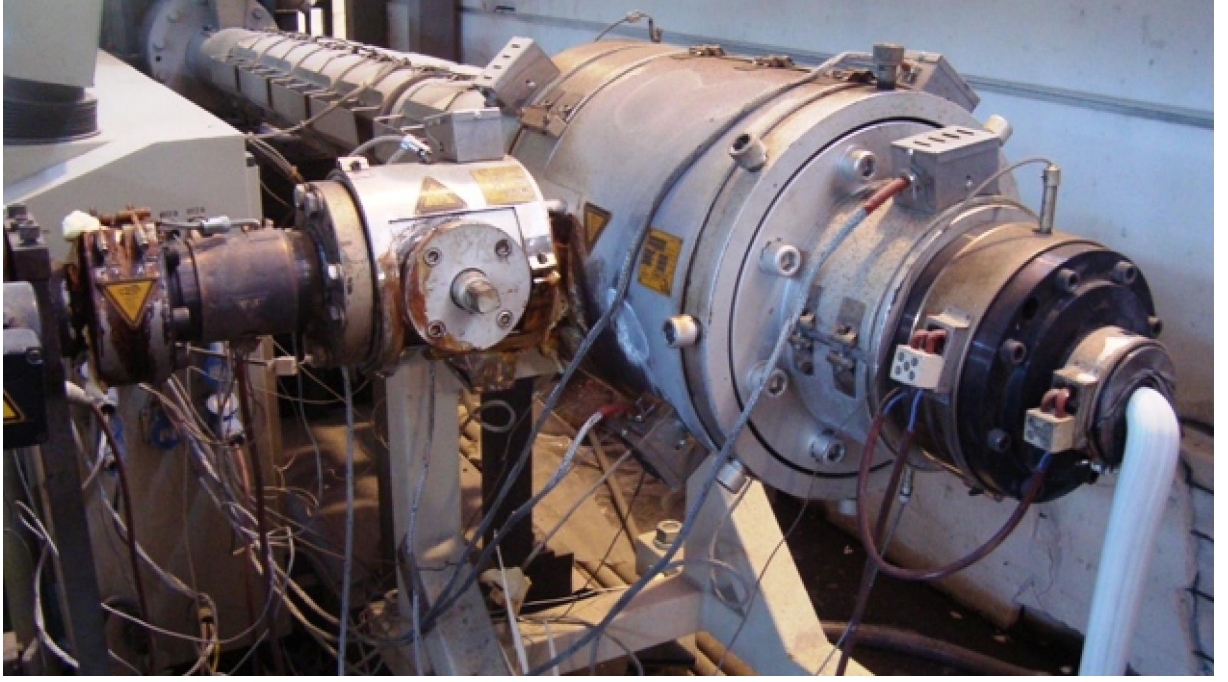
Yapılacak olan gaz geçirgenliği çalışmaları için ortalama 20 mm dış çapında ve 3,4 mm et kalınlığında tek katmanlı, şeffaf polipropilen borular üretilmiştir. Boruların üretimi için 65 mm vida çapına, 2145 mm vida boyuna (L/D 33), 150 devir/dakika dönme hızına sahip 75 KW gücünde ekstrüder (Cincinnati Extrusion, Almanya) kullanılmıştır.



Şekil 4.2 Plastik boru kafası

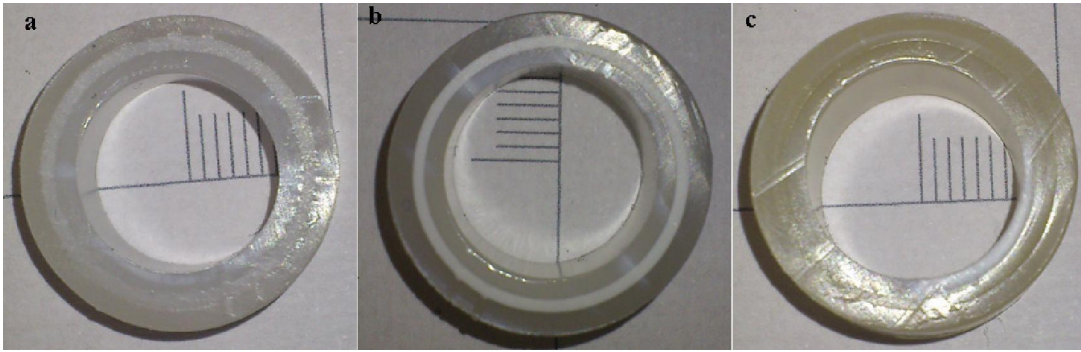
4.4.2 Çok Katmanlı Plastik Boru Üretimi

Çok katmanlı plastik boru üretiminde iki farklı hammadde kullanılacağı için iki farklı ekstrüder ve çok katmanlı plastik boru kafası kullanılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Çok katmanlı plastik boru üretimi için çok katmanlı boru kafası

Ekstrüderlerden birisi ile polipropilen hammadde beslenirken, diğeri ile hazırlanan kompozit hammaddeler beslenmiştir. Şekil 4.4’de gösterildiği gibi elde edilen borunun en iç ve en dış katmanı polipropilen hammaddeden, orta katmanı ise ortalama 0,8 mm kalınlığında polipropilen matrisli kompozit hammaddeden oluşmaktadır.

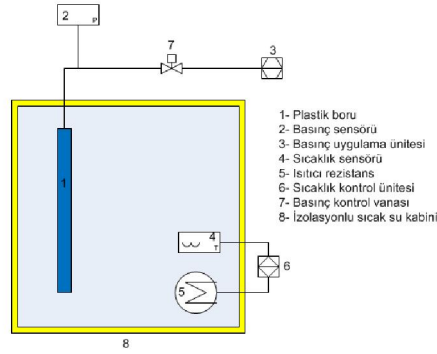


Şekil 4.4 Çok katmanlı borular, cam elyaf katmanlı (a), kalsit katmanlı (b), nanokil katmanlı (c)

4.5 Tek Katmanlı Boruların Yaşlandırılması

4.5.1 Sıcak Su İçerisinde Hidrostatik Basınç İle Yaşlandırma

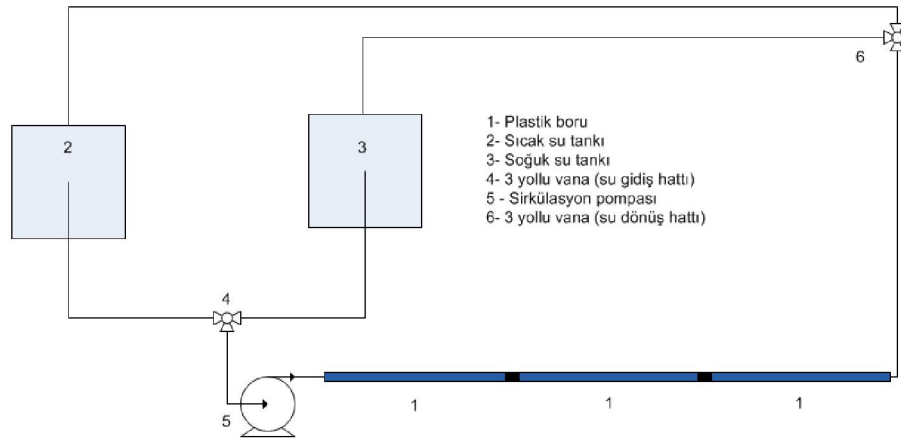
Tek katmanlı plastik boruların sıcak suda basınç altında yaşlandırılması polipropilen plastik borular için hazırlanan TS EN ISO 15874-2 standardında belirtilen koşullarda EN 911 test şartlarına uygun olarak 95 °C sıcak suda, 3,5 MPa (35 bar) iç basınç altında 1000 saat bekletilerek yapılmıştır [170], [171]. Şekil 4.5’de gösterildiği gibi Plastik borunun bir ucu kapama başlığı ile kapatılmış, diğer ucu ise Hammel 2015 (SCITEQ – Danimarka) basınç test cihazına bağlanarak içerisinde 95 °C sıcak bulunan kazana konulmuştur.



Şekil 4.5 Sıcak suda basınç ile yaşlandırma test düzeneği

4.5.2 Sıcak – Soğuk Su Isıl Çevrim Testi İle Yaşlandırma

Tek katmanlı plastik boruların ısıl çevrim testi ile yaşlandırılması polipropilen plastik borular için hazırlanan TS EN ISO 15874-5 standardında belirtilen koşullarda EN 12293 test şartlarına uygun olarak 15 dakika 95 °C’de sıcak su, 15 dakika 20 °C’de soğuk suyun 20 bar basınçta 1500 defa plastik borunun içinden geçirilmesi ile yapılmıştır [172], [173].



Şekil 4.6 Isıl çevrim ile yaşlandırma düzeneği

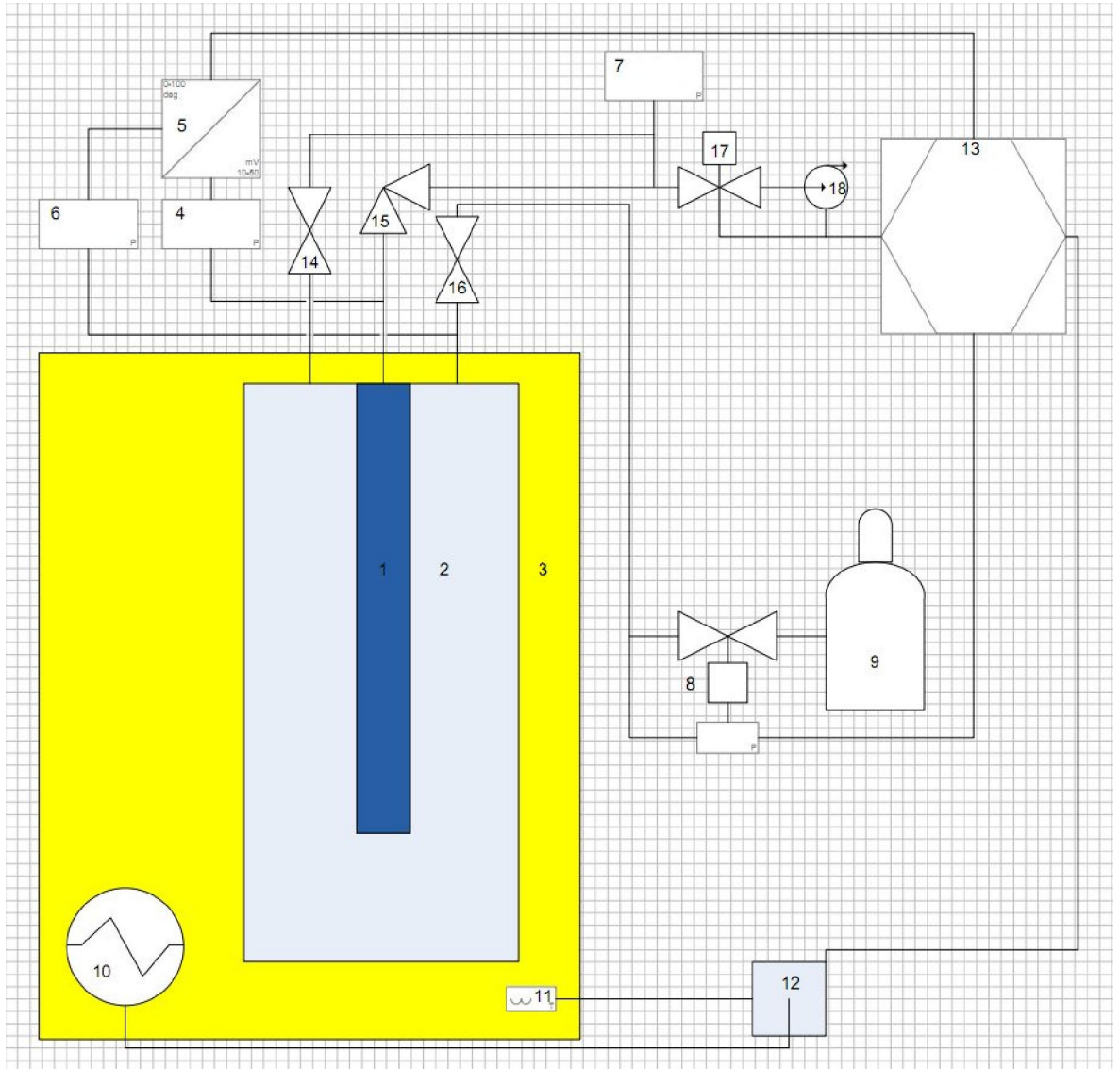
4.5.3 Etüv İçerisinde Atmosfer Ortamında Isıl Yaşlandırma

Tek katmanlı plastik boruların atmosfer ortamında ısı ile yaşlandırılması için Nüve marka etüv içerisine yerleştirilen plastik boru numuneleri 500 saat boyunca 110 °C'de bekletilmiştir.

4.6 Plastik Boruların Karakterizasyonu

4.6.1 Gaz Difüzyon Katsayısının Ölçülmesi

Plastik boruların gaz difüzyon katsayılarının belirlenmesi için bu çalışma kapsamında tasarlanan ve imal edilen silindirik koordinatlarda gaz geçirgenliği ölçümü yapan test sistemi (Şekil 4.7) kullanılmıştır.



Şekil 4.7 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi: plastik boru (1), test kabini (2), su banyosu (3), basınç sensörü-1 (4), basınç sensörü kontrol ünitesi (5), basınç sensörü-2 (6), vakum sensörü (7), elektronik gaz regülatörü (8), saf oksijen tüpü (9), ısıtıcı cam rezistans (10), RTD sıcaklık sensörü (11), sıcaklık kontrol ünitesi (12), bilgisayar (13), vakum izolasyon vanası-1 (14), vakum izolasyon vanası-2 (15), vakum izolasyon vanası (16), elektrikli vakum izolasyon vanası (17), vakum pompası (18)

4.6.2 Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi

Pozitron yok olma ömrü deneyleri için (Pozitron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) , 0.3-0.5 MBq aktiviteye sahip $^{22}\text{NaCl}$ çözeltisi kapton kağıt üzerine emdirilip, kurutulduktan sonra aynı boyutlarda kapton kağıt ile üzeri kapatılmıştır. Kapton kağıtlar epoksi reçine ile kenarlarından yapıştırılmıştır. PALS deneyleri sırasında örnek analizi

için sandviç düzenlemesi (örnek-kaynak-örnek) kullanılmıştır. PALS deneyleri, 312 ps zaman ayırıcılığına sahip alışılmış hızlı-hızlı eş zamanlı oluşum (fast-fast coincidence) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

4.6.3 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

Fourier Transform İnfrared Spektroskopi (FT-IR) çalışmaları 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığına ve 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahip Bruker Optics Alpha FT-IR Spektrometresi ile ATR tekniği kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin yüzeylerinden bir bıçak yardımı ile alınmış ince film şeklindeki parçalar direkt olarak ATR kristalinin üzerine konularak sıkıştırılmış ve FT-IR spektrumları çekilmiştir.

4.6.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri için plastik boru numunelerinden bir bıçak yardımı ile koparılan 14-15 mg ağırlığındaki parçalar 50 μl Alüminyum panlara konularak Perkin Elmer DSC4000 cihazında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı kullanılarak incelenmiştir.

4.6.5 Eriyik Akışı İndisi

Erime akışı indisi ölçümleri için plastik boru numuneleri üzerinden koparılan küçük parçalar Zwick 4100 MFI cihazında 230 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 2,16 kg yük altında test edilmiştir.

4.6.6 Yoğunluk

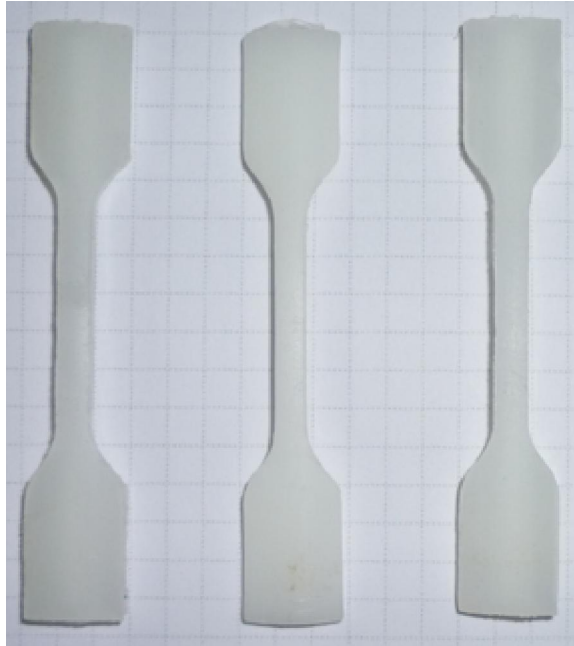
Plastik boru numunelerinden kesilen küçük parçaların yoğunlukları Mettler Toledo AB204 yoğunluk kiti kullanılarak ölçülmüştür. Numunenin önce havadaki ağırlığı ölçülmüş, daha sonra yoğunluğu bilinen bir sıvıdaki ağırlığı ölçülerek (4.1) eşitliğinden numunenin yoğunluğu (ρ) hesaplanmıştır.

$$\rho = \left(\frac{A}{A+B} \right) \cdot \rho_0 \quad (4.1)$$

Burada A numunenin havadaki ağırlığı, B numunenin yoğunluğu bilinen bir sıvı içindeki ağırlığı ve ρ_0 'da sıvının yoğunluğudur. Yoğunluk ölçümlerinde yoğunluğu $0,79195 \text{ g/cm}^3$ olan etil alkol kullanılmıştır.

4.6.7 Çekme Dayanımı

Plastik boru numunelerinin mekanik özelliklerini incelemek için 50 mm/dak sabit çekme hızına ayarlanmış Zwick 1455 çekme cihazı kullanılmıştır. Plastik boru numuneleri önce tam ortadan ikiye ayrılmış, daha sonra her yarım parçadan kaşık numunesi alma aparatı kullanılarak kaşık numuneleri hazırlanmış ve çekme testinde kullanılmıştır.



Şekil 4.8 Çekme testi için plastik borulardan alınan kaşık numuneleri

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

20 mm dış çapa ve 3,4 mm et kalınlığına sahip plastik boruların gaz difüzyon katsayısını ölçebilmek için sabit hacim – değişken basınç prensibine dayanan ve endüstriyel plastik boru numunesini kullanarak ölçüm yapabilen bir test sistemi geliştirilmiştir.

Geliştirilen bu test sistemi ile referans borunun, tek katmanlı yaşlandırılmış boruların ve çok katmanlı boruların gaz difüzyon katsayıları ölçülmüştür.

Uygulanan hızlandırılmış yaşlandırma testlerinin plastik borunun kristal yapısında meydana getirdiği değişiklikleri incelemek için PALS ve DSC analizleri yapılmıştır. PALS analizleri ile kristal yapı arasındaki boşlukların (serbest hacim) boyutları tespit edilmiş, DSC analizleri ile de yaşlandırmanın plastik borunun kristalizasyon yüzdesine ve erime/kristalizasyon piklerine olan etkisi incelenmiştir. Yaşlandırmanın morfolojik yapıdaki değişikliğe etkisi MFI ve yoğunluk testleri ile de araştırılmıştır.

FTIR analizleri ile yaşlandırma sonrası plastik borunun morfolojik yapısında oluşan yeni kimyasal bağlar aydınlatılmıştır.

Yaşlandırmanın plastik borunun mekanik özelliklerine etkisini incelemek için çekme testleri ile her bir numunenin kopma uzaması ve kopma gerilmesi değerleri tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1’de üretilen ve test edilen plastik boru numuneleri ve boru numunelerinin yaşlandırma ve katman durumuna göre kodlamaları verilmiştir.

Çizelge 5.1 Test numuneleri ve kodlamalar

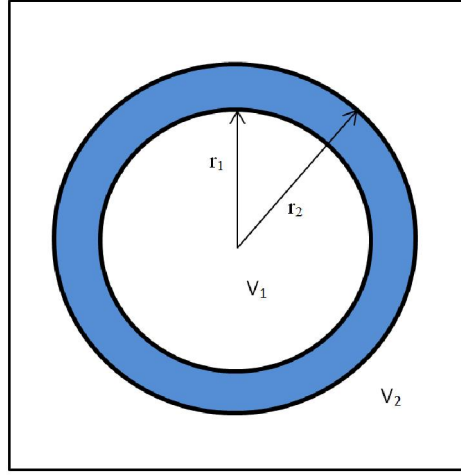
No	Boru tipi	Boru özelliği	Tanımlama Kodu
1	Referans	Polipropilen boru (referans boru)	PP-R
2	Tek katmanlı	Polipropilen boru – 1000 saat sıcaklık ve basınç altında yaşlandırılmış	PP-1000P
3	Tek katmanlı	Polipropilen boru - 1500 defa sıcak-soğuk su çevrimi ile yaşlandırılmış	PP-1500C
4	Tek katmanlı	Polipropilen boru – 500 saat 110 °C etüvde atmosferik ortamda yaşlandırma	PP-500F
5	Çok katmanlı	Polipropilen çok katmanlı boru - orta katman polipropilen-kil nanokompozit hammadde	PP-NK
6	Çok katmanlı	Polipropilen çok katmanlı boru - orta katman polipropilen - cam elyaf kompozit hammadde	PP-CE
7	Çok katmanlı	Polipropilen çok katmanlı boru - orta katman polipropilen - kalsit kompozit hammadde	PP-KALSİT

5.1 Plastik Boruların Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi İçin Ölçüm Sisteminin Geliştirilmesi

Bir plastik borunun gaz geçirgenlik değerini SHDB yöntemine göre ölçebilmek için Şekil 5.1’de gösterildiği gibi r_1 iç çapına, r_2 dış çapına sahip plastik borunun, içi (V_1) ve dışı (V_2) kapalı bir hacme alınmalıdır. Daha sonra gaz geçirgenliğini ölçebilmek için aşağıdaki adımlar izlenmelidir;

- İç ve dış hacme vakum uygulayarak bu hacimlerdeki havanın ve diğer gazların dışarıya atılması

- İç ve dış hacmin vakum ile bağlantısı kesilerek, dış hacme sabit basınçta saf gaz beslenmesi
- Dış hacimdeki saf gazın belli bir süre sonra plastik borunun et kalınlığı boyunca difüzyon ile ilerlemesi ve iç hacme geçmesi
- Dış hacimden iç hacme geçen saf gazın hassas basınç sensörü ile zamana bağlı olarak izlenmesi



Şekil 5.1 Plastik borunun kesit görüntüsü

Tüm bu adımlar sırasında iç ve dış hacmin sıcaklıklarının aynı ve sabit tutulması gerekmektedir.

Tasarlanan ölçüm sistemi temelde

- Paslanmaz çelik test kabini
- Test kabinin basınç sensörü, gaz tüpü ve vakum pompası bağlantıları
- Su banyosu ve sıcaklık kontrol ünitesi
- Veri toplama ve değerlendirme

ekipmanlarından oluşmaktadır. Tasarlanan deney düzeneğinin şeması Şekil 4.7’de verilmiştir.

5.1.1 Paslanmaz Çelik Test Kabininin Tasarımı ve İmalatı

Test kabininin gövdesi için 200 mm iç çapında ve 2 mm et kalınlığında SS316 paslanmaz çelik malzemeden imal bir boru ana gövde olarak kullanılmıştır.

Bu paslanmaz çelik borunun iki ucuna, ISO 1609 [174] standartlarına uygun ISO200 delikli flanşlar lazer kaynak yöntemi ile kaynatılarak test kabini ana gövdesi oluşturulmuştur.

Test kabini ana gövdesinin alt tarafı ISO-K DN200 Flanş kullanılarak (Flanş-1) kapatılmıştır. Flanş-1 ile test kabini ana gövdesi arasında sızdırmazlığı sağlamak için merkezleme halkası ile beraber Viton o-ring kullanılmıştır.

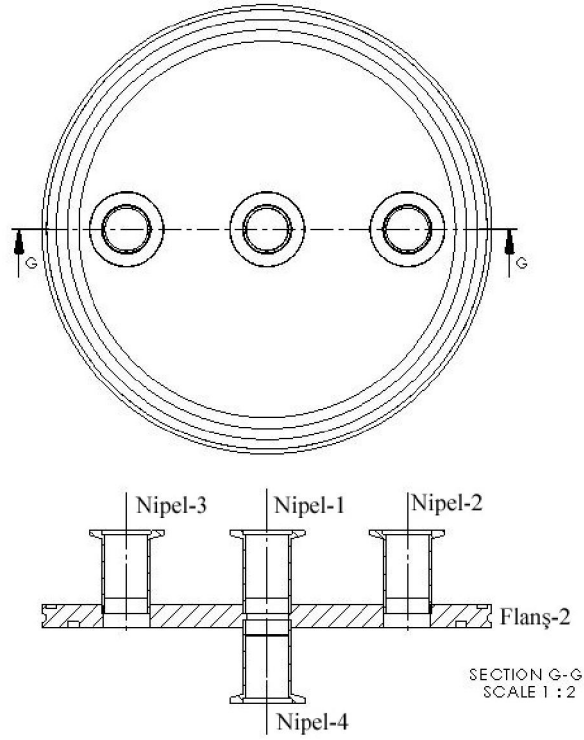
Flanş-1 ile test kabini ana gövdesi arasına konulan merkezleme halkası ve o-ring, çift çeneli kelepçe kullanılarak sıkılmış ve kapatılmıştır.

Test kabini ana gövdesinin üst tarafını kapatmak için de ISO-K DN200 flanş (Flanş-2) kullanılmıştır. Ancak Flanş-2 üzerine, ana gövde içerisine yerleştirilecek olan plastik borunun iç hacmine (alt hacim) ve boru ile ana gövde arasındaki hacme (üst hacim) vakum uygulayabilmek için iki adet vakum deliği lazer kesim yöntemi ile açılmıştır. Yine Flanş-2 üzerine, üst hacme gaz besleyebilmek için bir de gaz besleme deliği lazer kesim ile açılmıştır. Lazer ile kesilen bu deliklere ISO 2961 standardına uygun ISO KF25 borular lazer kaynak yöntemi kaynatılmıştır.

Flanş-2'ye kaynatılan bu boruların diğer uçlarına ise ISO 2961 standardına uygun ortası delik ISO KF25 flanşlar lazer kaynak ile birleştirilmiştir. Böylece Flanş-2 üzerinde üç tane nipel (Nipel-1, Nipel-2, Nipel-3) elde edilmiştir.

Test edilecek plastik borunun Flanş-2'ye bağlanabilmesi için, Flanş-2'nin diğer yüzüne benzer şekilde bir nipel daha kaynatılmıştır (Nipel-4). Nipel-4 ile Nipel-1 eş eksenlidir ve ikisinin iç hacmi birbirine bağlıdır. Şekil 4.2'de Flanş-2 ve üzerindeki nipel resmedilmiştir.

Yapılan lazer kaynakların sızdırmazlığı Vacom GmbH firmasında test ettirilmiştir. Flanş-2 ve üzerindeki nipel aşağıda resmedilmiştir.



Şekil 5.2 Flanş 2: Gaz girişi (Nipel 2), Alt hacim vakum bağlantısı ve basınç sensörü bağlantısı (Nipel 1), Üst hacim vakum bağlantısı (Nipel 3), plastik boru bağlantısı (Nipel 4)

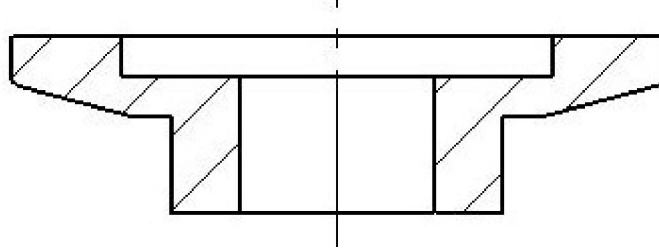
Flanş-2'nin test kabini ana gövdesine bağlantısı yine araya merkezleme halkası ile beraber Viton o-ring kullanılarak çift çeneli kelepçeler ile yapılmıştır.

Plastik boru ile Flanş-2'nin bağlantısı

Test edilecek plastik borunun Flanş-2 üzerindeki Nipel-4'e bağlı bir şekilde ana gövdenin içerisine yerleştirilebilmesi gerekmektedir. Böylece ana gövde içerisinde bulunan plastik borunun içine ve dışına vakum uygulanabilecek, dış hacmine sabit basınçta gaz beslenebilecektir.

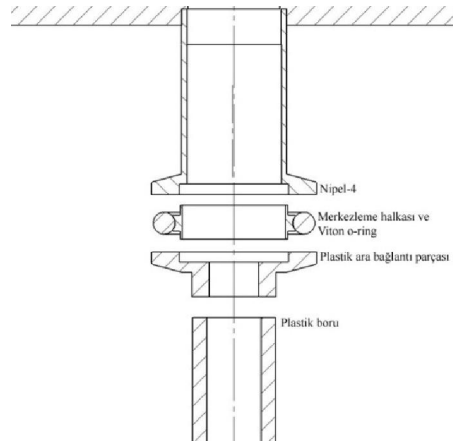
Ancak plastik ile metali birbirine bağlayabilmek için bir ara parça tasarlanması gerekmektedir. Bu ara parçanın bir tarafının Flanş-2 üzerinde bulunan Nipel-4'e Viton o-ring kullanılarak mekanik bir şekilde bağlanabilmesi, diğer tarafının ise plastik boruya plastik alın kaynağı ile bağlanabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu özel ara bağlantı parçasının Nipel 4'e bağlanacak kısmı ISO KF25 flanş şeklinde, diğer tarafı ise test edilecek numunenin boyutlarına eş bir boru şeklinde olması gerekmektedir.

Bu özel ara bağlantı parçasını üretebilmek için polipropilen hammaddeden imal edilmiş bir kütük CNC ve torna tezgahında özel olarak tasarlanan geometride mekanik olarak işlenmiştir. İşlenen parçanın bir tarafı ISO 2961 standartlarına uygun bir flanş, diğer tarafı ise kullanılan boruya alın kaynak ile birleştirilebilecek şekilde tasarlanmıştır. Elde edilen bu “ara bağlantı parçası” Şekil5.3’de verilmiştir.



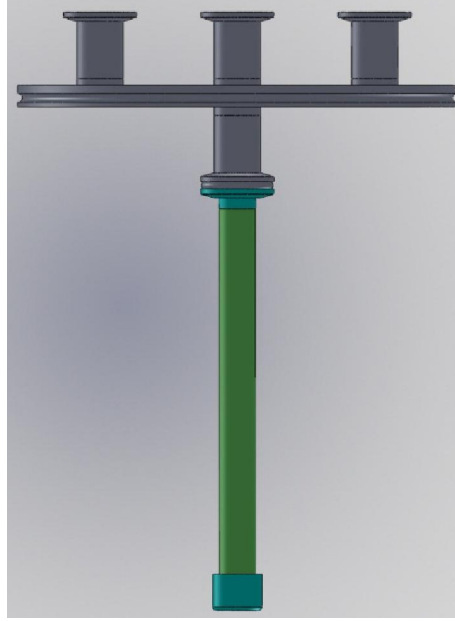
Şekil 5.3 Özel ara bağlantı parçası

Ara bağlantı parçası ile Flanş-2 üzerindeki Nipel-4’ün arasına merkezleme halkası ile beraber Viton o-ring konulmuş, bir tarafı plastik boruya kaynatılmış olan ara bağlantı parçası Şekil 5.4’de gösterildiği gibi Nipel-4’e bağlanmıştır.



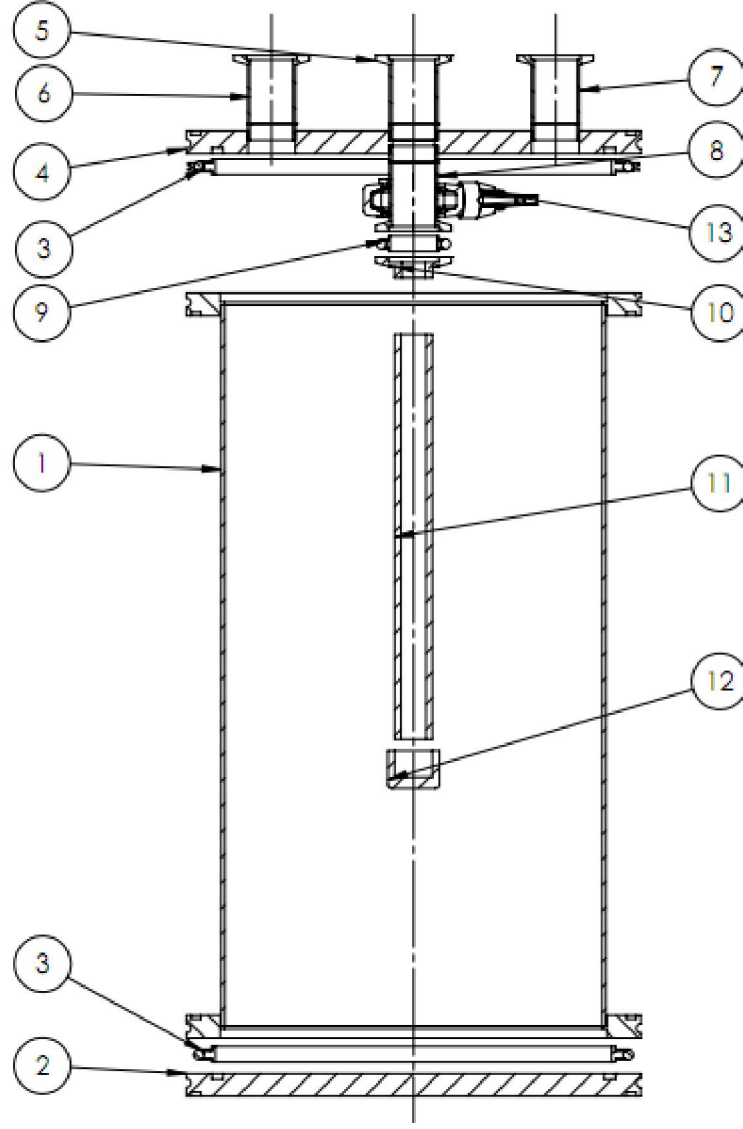
Şekil 5.4 Flanş 2 ile plastik borunun özel ara bağlantı parçası kullanılarak birleştirilmesi Ancak test edilecek borunun diğer ucunun da sızdırmaz bir şekilde kapatılması gerekmektedir. Bu amaçla yine polipropilenden enjeksiyon kalıplama yöntemi ile imal edilmiş bir “kapama başlığı” kullanılmıştır. Bu kapama başlığı plastik boruya soket kaynağı yöntemi ile kaynatılmıştır. Böylece plastik borunun diğer tarafının da sızdırmazlığı sağlanmıştır.

Bir tarafına kapama başlığı, diğer tarafına ara bağlantı parçası kaynatılmış plastik borunun Flanş-2'ye bağlanmış hali Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Kapama başlığı ile bir tarafı kapatılmış borunun özel ara bağlantı parçası ile Flanş 2'ye bağlantısı

Şekil 5.6'da plastik boru gaz geçirgenlik ölçümü test hücresi tüm parçaları ile verilmiştir. Burada sıra ile Ana gövde (1), Flanş-1 (2), ISO-K DN 200 merkezleme halkası ve Viton o-ring (3), Flanş-2 (4), Nipel-1 (5), Nipel-2 (6), Nipel-3 (7), Nipel-4 (8), ISO-KF DN 25 merkezleme halkası ve Viton o-ring (9), Plastik ara bağlantı parçası (10), Plastik boru (11), Plastik kapama başlığı (12), ISO-KF DN25 halka kelepçe (13) görülmektedir.



Şekil 5.6 Plastik boru gaz geçirgenlik ölçüm hücresi

Flanş-2'nin vakum pompasına ve basınç sensörlerine bağlantısı

Ölçümler sırasında plastik borunun iç hacmine önce vakum uygulanmalıdır. Daha sonra bu iç hacmin vakum ile ilişkisi kesilerek dış hacimden iç hacme geçen gaz molekülleri bir basınç sensörü yardımı ile tespit edilmelidir.

Bunu yapabilmek için Nipel-1'e ISO-KF DN25 boyutlarında bir TEE bağlantı parçası uygun merkezleme halkası, o-ring ve halka kelepçe ile bağlanmıştır. Kullanılan TEE bağlantı parçasının (TEE-1) bir tarafına basınç sensörü (basınç sensörü-1), diğer tarafına ise ISO-KF DN25 vakum izolasyon vanası bağlanmıştır (izolasyon vanası-1). Bu vana

ISO-KF DN25 boyutlarında, 1 metre uzunluğunda esnek paslanmaz çelik hortum ile vakum pompasına bağlanmıştır.

Ölçümler sırasında plastik boru ile ana gövde arasında bulunan dış hacme önce vakum uygulanmalı, daha sonra bu dış hacmin vakum ile ilişkisi kesilerek içeriye kontrollü bir şekilde gaz beslenmelidir. Dış hacimdeki gaz basıncının takip edilebilmesi için de dış hacme bağlı bir basınç sensörünün sisteme monte edilmesi gerekmektedir. Bunu yapabilmek için Nipel-2'ye ISO-KF DN25 boyutlarında bir TEE bağlantı parçası (TEE-2) uygun merkezleme halkası, o-ring ve halka kelepçe ile birleştirilmiştir. TEE-2'nin bir tarafına basınç sensörü (basınç sensörü-2), diğer tarafına ise ISO-KF DN25 vakum izolasyon vanası bağlanmıştır (izolasyon vanası-2). Bu vana ISO-KF DN25 boyutlarında, 1 metre uzunluğunda esnek paslanmaz çelik hortum ile vakum pompasına bağlanmıştır.

Dış hacim içerisine kontrollü gaz beslemesi için de Nipel-3'e ISO-KF DN25 boyutlarında 90 °C'lik bir vakum izolasyon vanası (izolasyon vanası-3) bağlanmıştır. Bu vananın ucuna da uygun bağlantı parçaları ile poliüretan ya da metal hortum ile gaz beslenmesi mümkün hale gelmiştir.

Kullanılan TEE, esnek paslanmaz çelik hortum ve izolasyon vanaları Edwards Vacuum (İngiltere) firmasından temin edilmiştir.

Basınç Sensörleri

Test sisteminde dış hacimden iç hacme geçen gazın basıncını ölçmek için iç hacim ile temas halinde olan bir basınç sensörü (basınç sensörü-1) kullanılmıştır. Dış hacimdeki gazın basıncını ölçmek için de ayrı bir basınç sensörü (basınç sensörü-2) kullanılmıştır. Kullanılan basınç sensörleri INFICON (Almanya) firmasından temin edilmiştir ve teknik özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir [175].

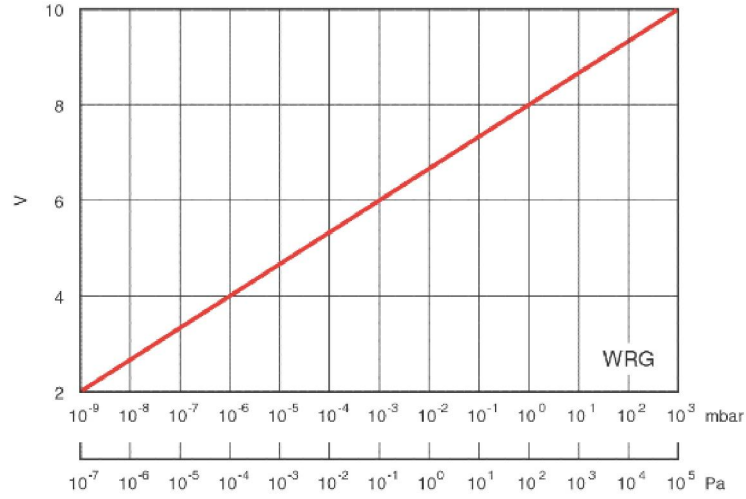
Basınç sensörleri, sensör sinyallerini dijital verilere çeviren özel kontrol ünitesi ile beraber kullanılmıştır (INFICON VGC402). Dijital formata çevrilen sensör verileri RS232 iletişim portu ile MATLAB yazılımı kullanılarak bilgisayara aktarılmıştır.

Çizelge 5.2 Inficon basınç sensörlerinin teknik özellikleri [175]

Özellik	Basınç Sensörü-1	Basınç Sensörü-2
Marka-Model	INFOCON CDG045D	INFOCON CDG045D
Ölçüm aralığı	0-13 mbar	0-1333 mbar
Doğruluk	% 15 (okunan değerin)	% 15 (okunan değerin)
Çözünürlük	% 0.003 (okuma aralığının)	% 0.003 (okuma aralığının)
Çıkış sinyali	0-10 Volt	0-10 Volt
Voltaj – basınç ilişkisi	Doğrusal	Doğrusal
Cevap süresi	30 ms	30 ms
Maksimum ortam basıncı	2 bar	2 bar
Basınç hacmine bağlantı şekli	DN KF16 Flanş	DN KF16 Flanş

Vakum Sensörü

Test hücrelerinde iç hacme ve dış hacme uygulanan yüksek vakumun ölçülebilmesi için ISO-KF DN25 bağlantısı olan, 10^{-9} mbar vakuma kadar okuma yapabilen geniş aralıklı vakum sensörü kullanılmıştır (EDWARDS WRG-D-NW25, Atmosfer - 10^{-9} mbar). Vakum sensörü turbomoleküler pompanın hemen çıkışına uygun vakum bağlantı elemanı ile birleştirilmiştir. Kullanılan vakum sensörünün volt olarak sinyal çıkışı ile vakum değeri arasındaki ilişki Şekil 5.7’de gösterildiği gibi doğrusaldır [176]. Vakum sensöründen elde edilen sinyaller, kontrol ünitesi (EDWARDS TIC Instrument Controller 3 Head RS232/RS485) ile bilgisayara dijital veri olarak aktarılmaktadır.



Şekil 5.7 Vakum sensörünün kalibrasyon grafiği [176]

Vakum Pompası

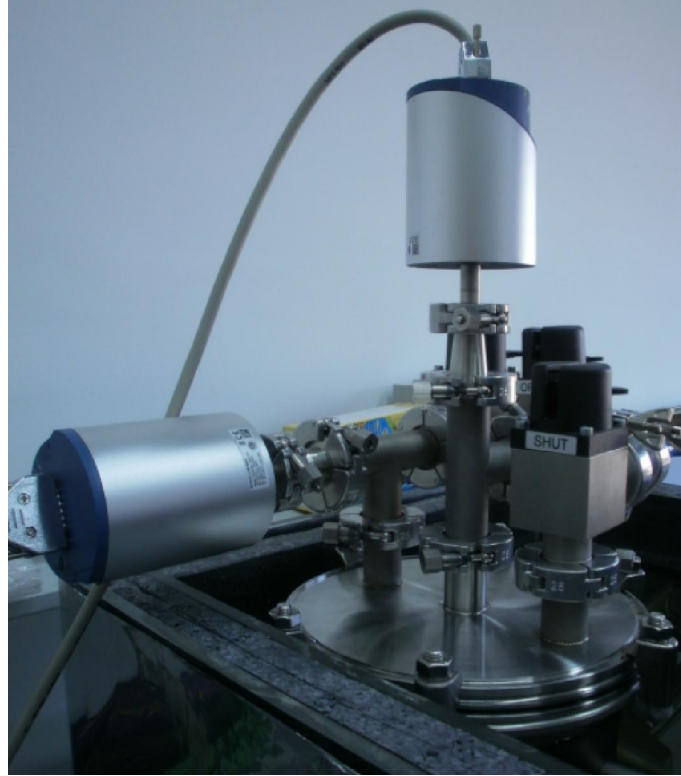
Test hücreesine vakum uygulamak için bir diyafram pompa ve 48 l/s kapasiteli turbomoleküler pompa (EDWARDS EXT75DX NW40) kombinasyonu kullanılmıştır. Kullanılan vakum pompası ile test hücreesine 10^{-8} mbar vakum uygulanabilmektedir. Vakum pompası vakum sensöründen aldığı sinyal üzerinden kendi kontrol ünitesi ile (EDWARDS TIC Instrument Controller 3 Head RS232/RS485) kontrol edilebilmekte, firma tarafından sağlanan yazılım (EDWARDS TIC PC MONITOR) ile kontrol parametreleri ayarlanabilmekte ve veri kaydı yapabilmektedir [177].

Elektronik Gaz Regülatörü

Plastik boru ile metal ana gövde arasındaki hacme gaz beslemek ve bu gazı sabit basınçta tutabilmek için hassas elektronik gaz regülatörü (TESCOM ER3000SI-1) kullanılmıştır. Gaz regülatörünün girişi oksijen tüpüne, çıkışı ise Nipel-2'ye bağlanmıştır. Regülatör dahili bir basınç sensörü ile gaz basıncını ölçmekte ve hücre içindeki gaz basıncını 1 mbar hassasiyet ile kontrol altında tutabilmektedir. Cihaz RS232 kablo ile bilgisayara bağlanmakta ve cihaz tarafından sağlanan yazılım ile (ER3000 CVI) kontrol senaryosu ve parametreleri ayarlanabilmekte, veri kaydı yapılabilmektedir [178].

5.1.2 Sıcaklık Kontrolü

Test sistemini sabit sıcaklıkta tutabilmek için 10 mm kalınlığında pleksiglas levhalar uygun boyutlarda lazer ile kesilerek dikdörtgen şeklinde iki adet kabin yapılmıştır. Pleksiglas levhaların birbirine yapıştırılmasında kloroform kullanılmıştır. Birleşme noktalarından su sızmasını engellemek birleşme yüzeylerine silikon uygulanmıştır. Bu kabinler aralarında 30 mm boşluk kalacak şekilde iç içe yerleştirilmiştir. Kabinin dış yüzeyi ise Al folyo ile kaplanmıştır. Şekil 5.8’de görüldüğü gibi kabinlerin arasındaki 30 mm’lik boşluğa polistiren köpük levha (SENAPOR) konularak ısı izolasyonu sağlanmıştır. Su banyosunu resmi aşağıda verilmiştir.



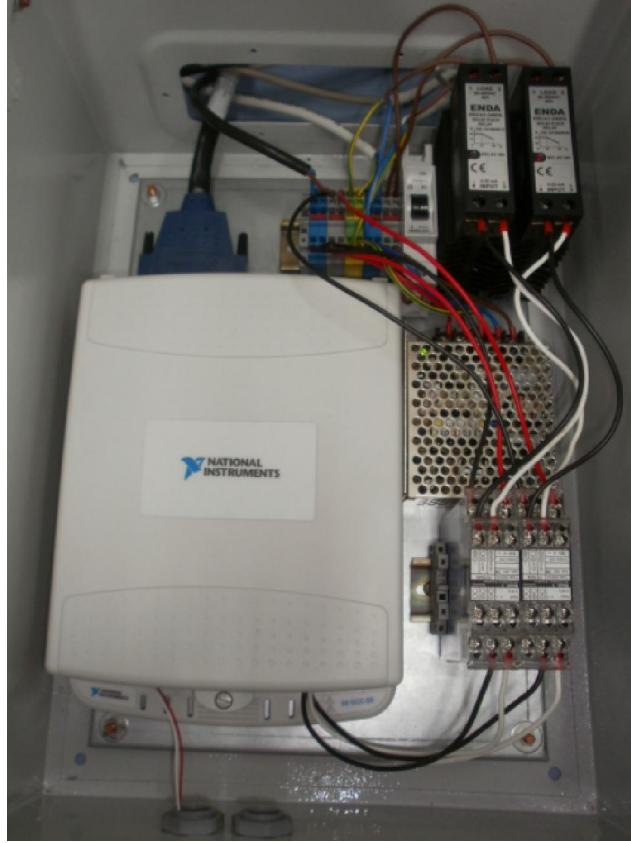
Şekil 5.8 Sıcaklık kontrolü için imal edilen su banyosu

Sıcaklık Kontrol Ünitesi

Su banyosunun içine 600 W gücünde cam rezistans yerleştirilmiştir. RTD sıcaklık ölçer elemanlar ile su banyosunun sıcaklığı ölçülmüş ve su sıcaklığı set edilen değere gelene kadar ısıtıcı rezistansın kontrollü olarak çalışması sağlanmıştır. Kontrol algoritması MATLAB Simulink yazılımı kullanılarak programlanmıştır.

3 kablolu, 100 ohm'luk RTD sıcaklık sensörü (National Instruments) önce 2 kanallı RTD sensör giriş kitine (NI SCC-RTD01) bağlanmıştır. RTD sensör giriş kiti de 16 adet analog girişe sahip veri toplama kartına (NI PCI-6221) Şekil 5.9'da gösterildiği gibi bağlanmıştır. Bu veri toplama kartından sıcaklık verileri MATLAB yazılımı ve Matlab Data Acquisition Toolbox kullanılarak bilgisayar ortamına alınmıştır. Bilgisayara alınan sıcaklık verileri eşzamanlı olarak MATLAB Simulink programında hazırlanan kontrol programında değerlendirilmiş ve MATLAB Real Time Workshop ve Real Time Windows Target yazılımları kullanılarak 0-10 V arasında sinyal çıkışları elde edilmiştir. Kullanılan ısıtıcı rezistansın aç-kapa değil de, 0-10V arasında herhangi bir çıkış sinyaline denk gelecek ısıtıcı gücünde çalışabilmesi için katı hal elektrik röleleri kullanılmıştır.

Tasarlanan ve imal edilen sıcaklık kontrol ünitesi ile su banyosu içindeki suyun sıcaklığı (T) $30 \pm 0,2$ °C ile kontrol edilebilmektedir. Su sıcaklık değerleri MATLAB'da yazılan kod ile 1 saniye zaman aralıkları ile bilgisayara kaydedilebilmektedir.



Şekil 5.9 Sıcaklık kontrol ünitesi

Ölçüm sistemi elektrik kesintilerine karşı 24 adet ekstra akü içeren bir kesintisiz güç kaynağına bağlanmıştır. Herhangi bir elektrik arızası durumunda ölçümler 2 saat boyunca kesintisiz devam edebilmektedir.

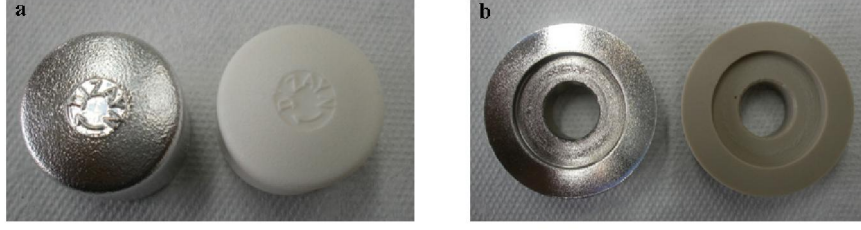
5.1.3 Gaz Geçirgenlik Testi İçin Numunelerin Hazırlanması

Gaz geçirgenliği testleri için tüm numunelerden 200 \pm 5 mm uzunluğunda boru parçaları alınmıştır. Tüm test numunelerinin iç ve dış yüzeyleri alkol emdirilmiş, yüzeyinde küçük kumaş parçacıkları bırakmayan özel mendiller ile temizlenmiştir (Electrolube Supersaturated Wipes, İngiltere). Yüzey temizliğinden hemen sonra boru numuneleri saf su içerisinde ultrasonik yıkama yöntemi ile tekrardan temizlenmiş ve 30 °C vakumlu etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Tüm test numunelerinin bir ucu enjeksiyon prosesi ile üretilen polipropilen kapama başlığı ile kapatılmıştır. Plastik boru ile kapama başlığı plastik soket kaynak makinesi (Dizayn Teknik, İstanbul) kullanılarak birbirine kaynatılmıştır.

Test numunelerinin diğer uçları ise, plastik boru numunesinin test sistemine bağlanabilmesi için özel olarak tasarlanan ara bağlantı parçası ile birleştirilmiştir. Bu iki parçanın birbirine birleştirilmesi için soket kaynak makinesinin ütü kısmı kullanılarak alın kaynak yöntemi ile kullanılmıştır.

Ara bağlantı parçası ve kapama başlığından plastik borunun iç hacmine geçebilecek kaçak gaz miktarını minimuma indirmek ve bu bölgelerden kaynaklanacak deneysel hataları minimize etmek için özel ara bağlantı parçası ve kapama başlığı fiziksel buhar çöktürme yöntemi ile alüminyum kaplanmıştır. Şekil 5.10a ve Şekil 5.10b’de sırası ile kapama başlığının ve özel ara bağlantı parçasının fiziksel buhar çöktürme yöntemi ile alüminyum kaplanmadan önceki ve kaplandıktan sonraki halleri görülmektedir.



Şekil 5.10 Kapama başlığının (a) ve özel ara bağlantı parçasının Al kaplamadan önceki ve sonraki hali

5.1.4 Ölçüm Hücresindeki Kaçakların Belirlenmesi

Hazırlanan test numuneleri ölçüm sistemine bağlandığında, borunun iç hacimde ölçülen gaz basıncı aşağıdaki gaz kaynaklarından oluşmaktadır [179], [180], [181];

- Numunenin gerçek gaz geçirgenliği,
- Gerçek kaçak: gözle görülmeyen çatlak ya da boşluklardan veya bağlantı noktalarından (viton sızdırmazlık halkaları ya da plastik kaynak bölgelerinden) direk gaz sızması
- Sanal kaçak: numunenin ve ölçüm hücresinin metal yüzeylerinden hücre içine su buharı desorpsiyonu, numune içerisinde çözülmüş gazların numune yüzeyine ve oradan da ölçüm hücresine difüzyonu (outgassing).

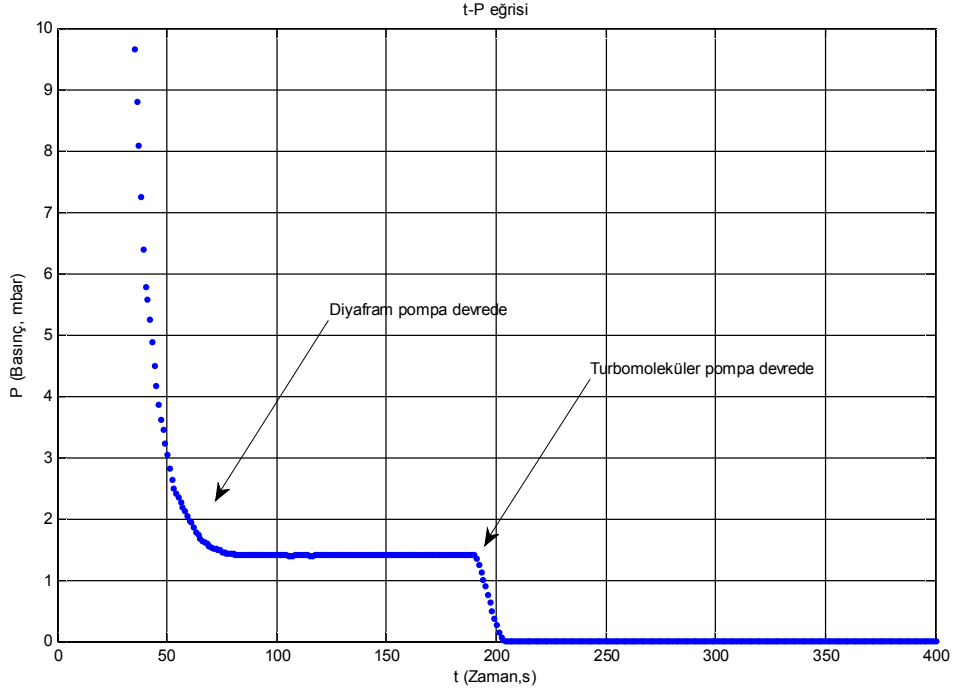
Bu nedenle test numunesinin sadece gaz geçirgenlik değerini bulabilmek için ölçümü etkileyecek diğer tüm faktörlerin etkilerini minimuma getirmek gerekir.

Bu amaç ile test sistemine bağlanan numuneye yüksek vakum uygulanmış ve vakum-zaman eğrisi incelenmiştir. Yüksek vakum uygulamasında hücre içerisindeki basınç değeri EDWARDS WRG vakum sensörü kullanılarak ölçülmüş, veriler EDWARDS TIC yazılımı kullanılarak bilgisayara kaydedilmiş ve elde edilen veriler MATLAB programı kullanılarak incelenmiş ve grafiğe dökülmüştür.

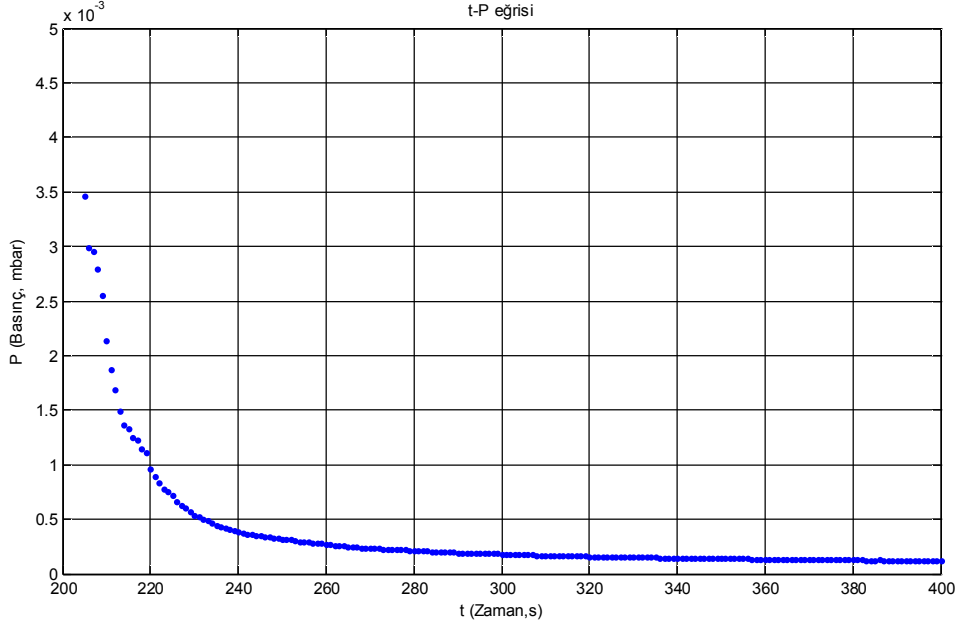
Şekil 5.11’te bir test numunesi için vakum pompası çalışırken elde edilen t (zaman, s) – P (basınç, mbar) ilişkisini gösterilmiştir. Diyafram pompa, tek başına çalıştığında vakum sensörünün bağlı olduğu ölçüm hücresi içindeki havayı dışarı atarak hücrenin basıncını atmosferik basınçtan 1,5 mbar seviyelerine getirmiştir. Belli bir süre sonra turbomoleküler pompa devreye girince önce yüzeylerde absorbe olmuş gazlar

(çoğunlukla su buharı) dışarı atılmış, daha sonra metal içindeki gazlar yüzeye difüzyon ile transfer olarak dışarı atılmıştır.

Turbomoleküler pompanın devrede olduğu zaman aralığına daha yakından bakarsak zamana karşı basınç profili Şekil 5.12’de görüldüğü gibidir.



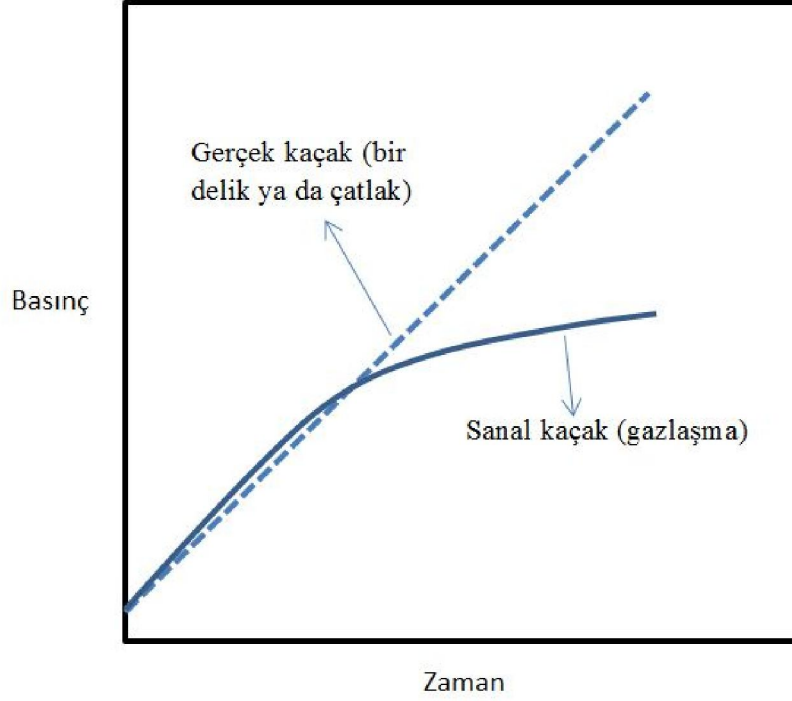
Şekil 5.11 PP-1500C numunesi için zaman – vakum ilişkisi



Şekil 5.12 PP-1500C numunesi için zaman –vakum ilişkisi , turbomoleküler pompa bölgesi

Test hücreesine yüksek vakum uygulanırken zaman-basınç profilinin yüzey desorpsiyonu bölgesine geçmesi sistemde mekanik bağlantılardan ya da plastik kaynak bölgelerinden gerçek bir kaçağın olmadığı anlamına gelmektedir [182].

Sistemde gerçek bir kaçağın olup olmadığını görmenin bir diğer yolu da ölçüm hücreesine vakum uygulanırken, hücrenin vakum pompası ile ilişkisini bir vakum vanası yardımı ile keserek, ölçüm hücreesindeki basınç artışını izlemektir. Bu durumda zamana karşı basınç grafiği (Şekil 5.13) basınç artışının gerçek bir kaçağın yoksa sanal bir kaçağın mı olduğunu göstermektedir [181], [183].



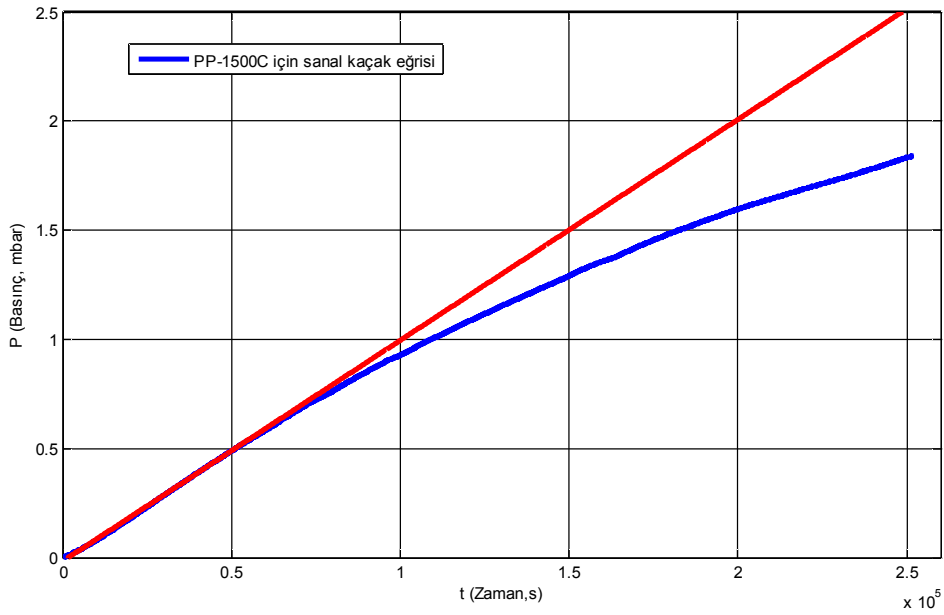
Şekil 5.13 Kapalı bir vakum hücresinde basınç artışının gerçek ya da sanal kaçak olması durumunda davranışı [181]

Eğer vakum vanası kapatıldığında sistemdeki basınç artışının zamana göre grafiği doğrusal ise bu gerçek bir kaçak olduğu anlamına gelir. Eğer basınç artışı doğrusal değil de zamanla azalıyorsa bu sanal bir kaçaktır.

Plastik boru test sistemine bağlandıktan sonra gerçek bir kaçak olup olmadığını incelemek için her bir numune için vakum pompası ile plastik boru arasındaki vana kapatıldıktan sonra ölçüm hücresinde oluşan basınç artışı kaydedilmiş ve incelenmiştir. Test numunesi ile vakum pompası arasındaki vana kapatılmadan önce sistem en az 72 saat vakum altında tutulmuştur. 72 saat sonunda sistemdeki vakum 10^{-7} mbar mertebelerine ulaşmaktadır. Bu işlemdeki amaç sistemi uzun süre yüksek vakum altında tutarak metal ve plastik yüzeylerde hapsolmuş su buharının yüzeyden tamamen ayrılmasını sağlamak ve metal ve plastik malzeme içerisinde çözünmüş halde bulunan gaz moleküllerini dışarı çıkarmaktır. Böylece sanal kaçaklardan dolayı oluşan basınç artışını azaltmak ve sadece test numunesinin gaz geçirgenliğinden kaynaklanan basınç artışını daha hassas ölçmek mümkün olmuştur.

Ölçüm hücresi içerisindeki basınç artışı INFICON basınç sensörleri kullanılarak okunmuş, okunan değerler MATLAB programı ile RS232 iletişim portu üzerinden bilgisayara kaydedilmiş ve kaydedilen veriler yine MATLAB programı kullanılarak incelenmiş ve grafiğe dökülmüştür.

Şekil 5.14’de örnek olarak PP-1500C numunesi için zaman-basınç ilişkisi görülmektedir. Elde edilen sonuçlar test numunesinde ya da ölçüm sisteminde gerçek bir kaçak olmadığını, ancak metal yüzeylerdeki nem, metal içindeki çözünmüş gaz ve plastik malzeme içerisinde çözünmüş gazlardan kaynaklanan sanal kaçakların olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.14 PP-1500C numunesi için elde edilen sanal kaçaklardan kaynaklanan basınç artışı grafiği (vakum pompası ile ölçüm hücresi arasındaki vana kapatıldıktan sonra)

Ölçüm hücresi ile vakum pompası arasındaki vana kapatıldıktan sonra ölçüm hücresindeki basınç artışı verilerine MATLAB Curve Fitting Toolbox kullanılarak bir eğri uydurulmuştur. Tüm numuneler için yapılan sanal kaçak ölçümlerinden elde edilen gerçek verilerin $y = c - a.e^{(b.x)}$ fonksiyonuna %95 güven aralığı içerisinde $R^2=0.99$ olacak şekilde uyduğu görülmüştür (Şekil 5.15).

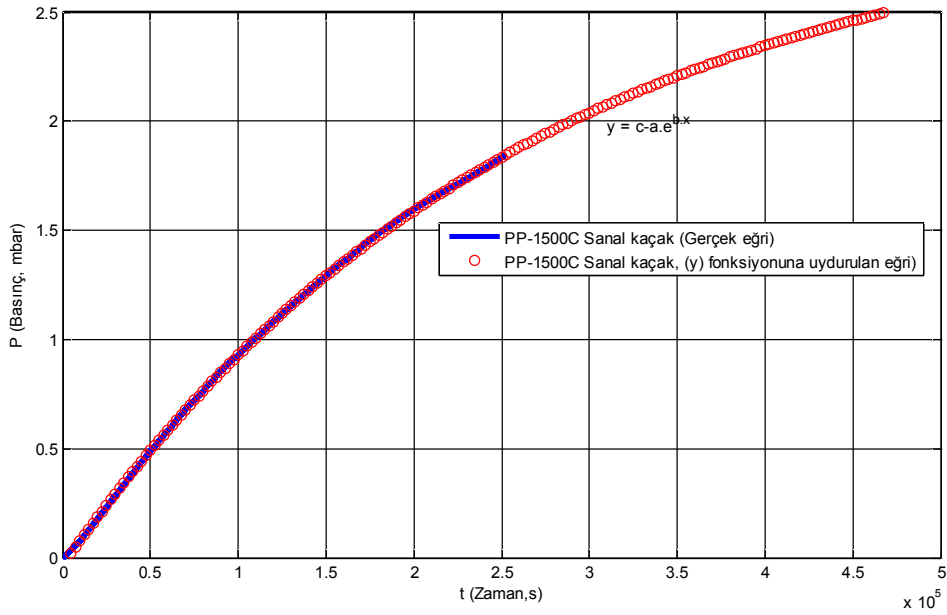
Örnek olarak PP-1500C numunesi için elde edilen sanal kaçaktan dolayı basınç artışı verilerinin uydurulduğu $y = c - a.e^{(b.x)}$ fonksiyonunda katsayılar

$$a = 3.041$$

$$b = -3.829e^{-6}$$

$$c = 3.003$$

olarak bulunmuştur.



Şekil 5.15 PP-1500C için sanal kaçak eğrisi

5.2 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Bir plastik boru test numunesinin gaz geçirgenlik değerinin ölçümü temel olarak aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır;

- Plastik borunun uygun ölçülerde kesilmesi
- Plastik borunun iç ve dış yüzeyinin temizlenmesi
- Plastik borunun bir ucuna kapama başlığının kaynatılması
- Plastik borunun diğer ucuna ara bağlantı parçasının kaynatılması
- Numunenin test sistemine bağlanması

- Numunenin yüksek vakum altında en az 72 saat bekletilmesi
- Vakum pompası ile numune arasındaki vananın kapatılması
- Sanal kaçaıklardan dolayı oluşan basınç artışının kaydedilmesi
- Vakum pompası ile numune arasındaki vananın tekrar açılması
- Ölçüm hücresindeki basıncın vakum pompası ile 10^{-4} mbar seviyesine kadar düşürülmesi
- Ölçüm hücresinin dışına kontrollü gaz beslenmesi
- Ölçüm hücresi içerisindeki basınç artışının kaydedilmesi

Ölçüm Hücresi İçerisine Gaz Geçişinin Ölçülmesi

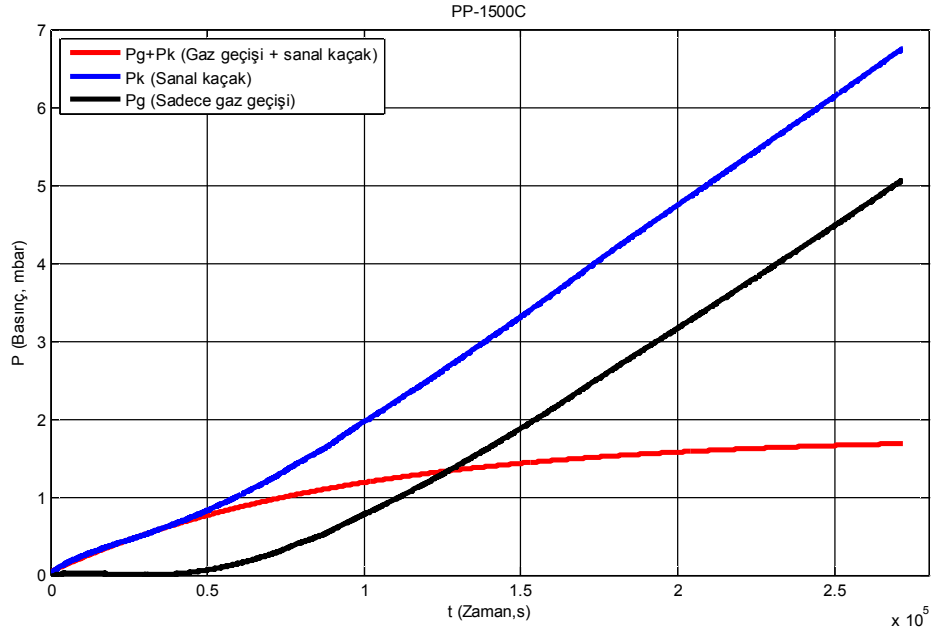
Ölçüm hücresi içerisinde oluşan sanal kaçaıkların belirlenmesinden sonra ölçüm hücresi ile vakum pompası arasındaki vana tekrar açılmış ve hücre içi basıncın 10^{-4} mbar'a düşürülmesi sağlanmıştır. 10^{-4} mbar kullanılan basınç sensörünün ölçebildiği minimum basınç değeri olduğu için yapılan ölçümlerde 1×10^{-4} mbar başlangıç değeri (sıfır basınç) olarak belirlenmiştir.

Ölçüm hücresi içindeki basınç sıfıra gelince ölçüm hücresinin dışındaki hacme %99 saflıkta oksijen gazı beslenmiştir. Hücre dışındaki oksijen gazının basıncı 1013 ± 5 mbar basınçta test boyunca sabit tutulmuştur. Oksijen gazının basıncı, ölçüm hücresinin dışındaki hacme takılı 0-1333 mbar ölçüm aralığı olan INFOCON sensör ile ölçülmüş, ölçüm değerleri MATLAB yazılımı kullanılarak RS232 iletişim portu üzerinden bilgisayara kaydedilmiştir.

Test sisteminin içinde bulunduğu sıcaklık kontrol banyosu $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Sıcaklık kontrol sistemi su sıcaklığını $\pm 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hassasiyet ile kontrol etmektedir. Test boyunca sıcaklık bilgisi RTD sensörler ile okunarak MATLAB ve SIMULINK yazılımları ile bilgisayara kaydedilmiştir.

Sisteme oksijen gazı besledikten sonra ölçüm hücresindeki basınç artışı sürekli kaydedilmiştir. Böylece plastik borunun dış yüzeyinden girip, plastik borunun et kalınlığı boyunca ilerleyerek plastik borunun iç yüzeyinden çıkıp ölçüm hücresine giren gaz miktarı (P_{g+k}) ile sanal kaçaıklardan dolayı oluşan basınç artışı (P_k) belirlenmiştir. $P_{(g+k)}$ değerinden P_k değeri çıkarılarak sadece plastik borudan geçen gaz miktarı (P_g) belirlenmiştir.

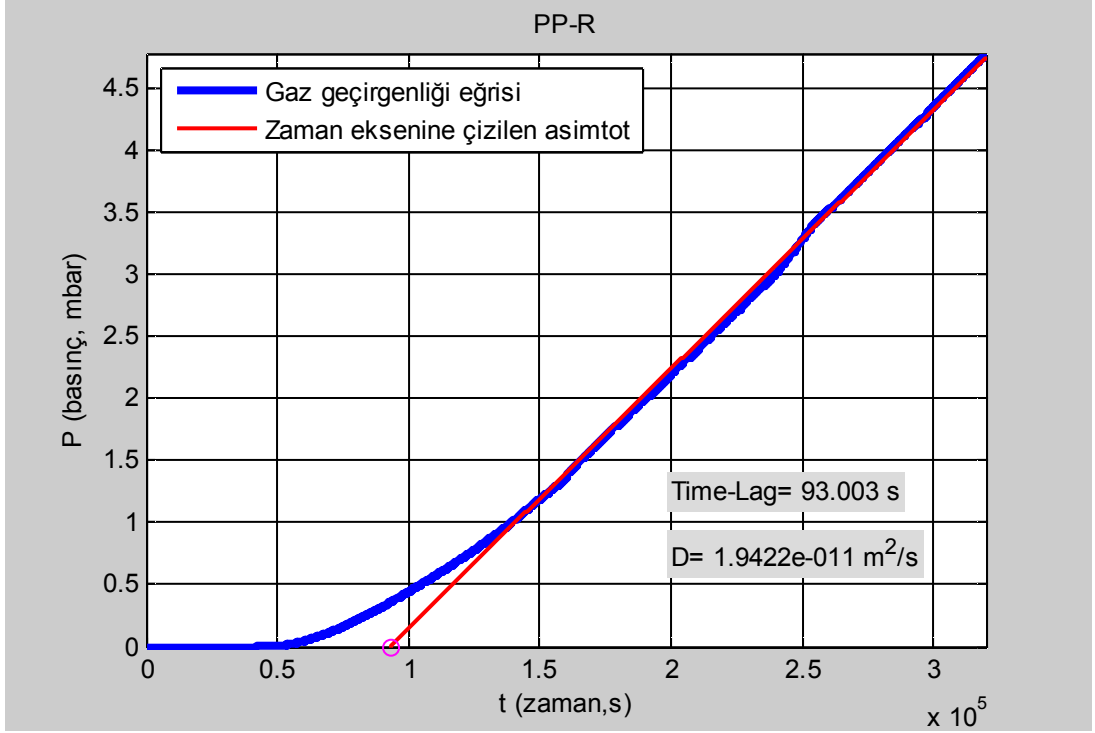
Şekil 5.19’da örnek olarak PP-1500C numunesi için $P_{(g+k)}$, P_k ve P_g eğrileri görülmektedir.



Şekil 5.16 PP-1500C numunesi için sanal kaçak (kırmızı), sanal kaçak ve gaz geçişi (mavi), sadece gaz geçişi (siyah) eğrileri

Sadece gaz geçirgenliği için elde edilen eğri sonsuza giderken zaman eksenine çizilen asimtotun zaman eksenini kestiği nokta belirlenerek time lag (t_{lag}) değeri bulunmuş, elde edilen bu (t_{lag}) değeri ile de (3.25) eşitliği kullanılarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

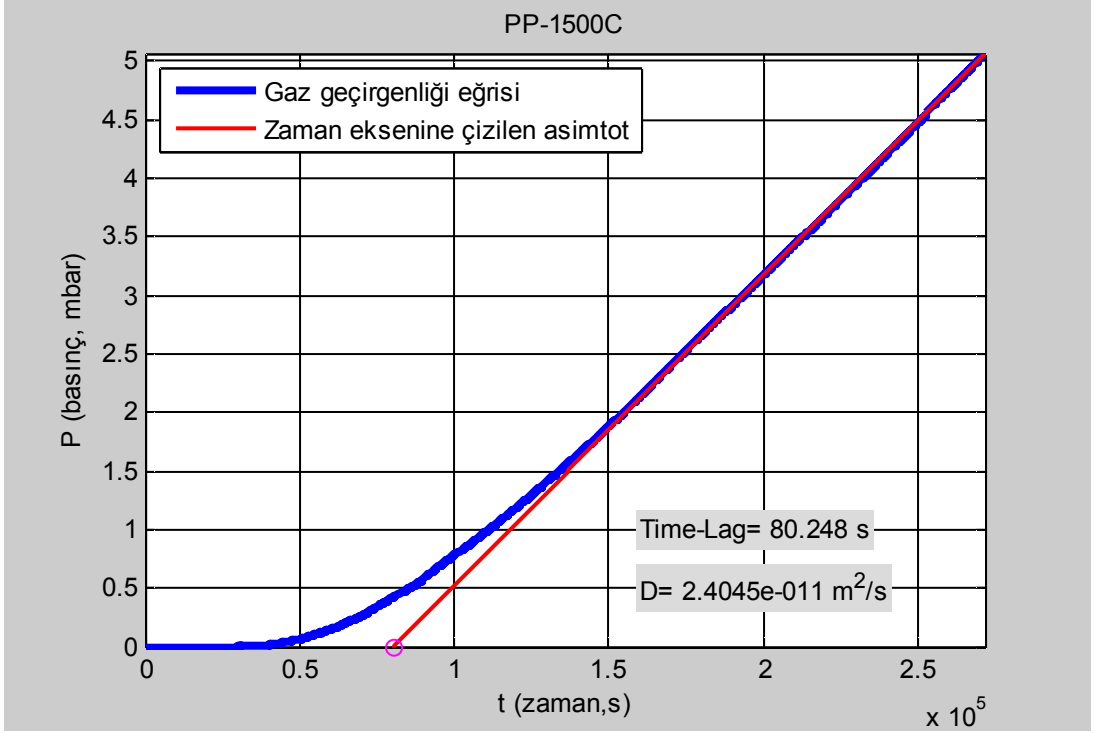
Şekil 5.17’de PP-R numunesi için yapılan ölçümlerden birisi için t (zaman, s) – P (basınç, mbar) grafiği ve zaman eksenine çizilen asimtot görülmektedir. Yapılan üç ölçümün ortalaması ise $0,07 \times 10^{-11}$ standart sapma ile $1,921 \times 10^{-11}$ m²/s olarak bulunmuştur.



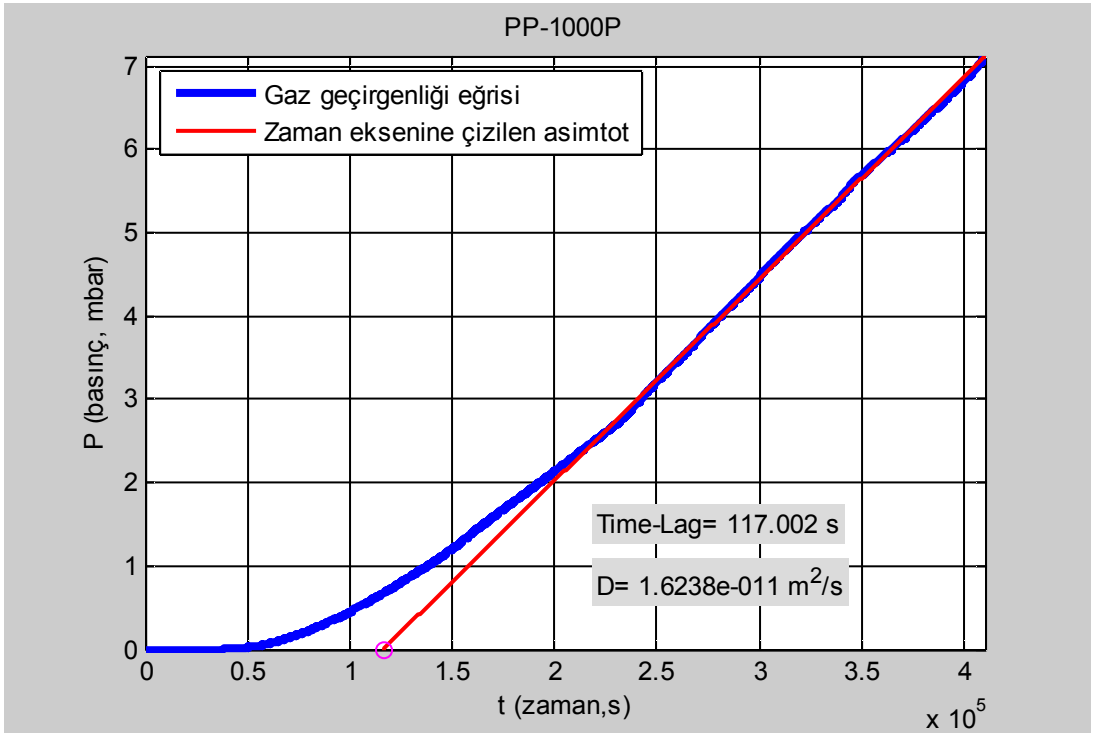
Şekil 5.17 PP-R için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı

PP-1500C numunesi için 2 farklı ölçüm yapılmıştır. Şekil 5.18’de PP-1500C numunesi için yapılan ölçümlerden birisi için t (zaman, s) – P (basınç, mbar) grafiği ve zaman eksenine çizilen asimtot görülmektedir. Asimtot zaman eksenini 80.248. saniyede kesmiştir. Yapılan iki ölçümün ortalaması ise $0,06 \times 10^{-11}$ standart sapma ile $2,395 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ’dir.

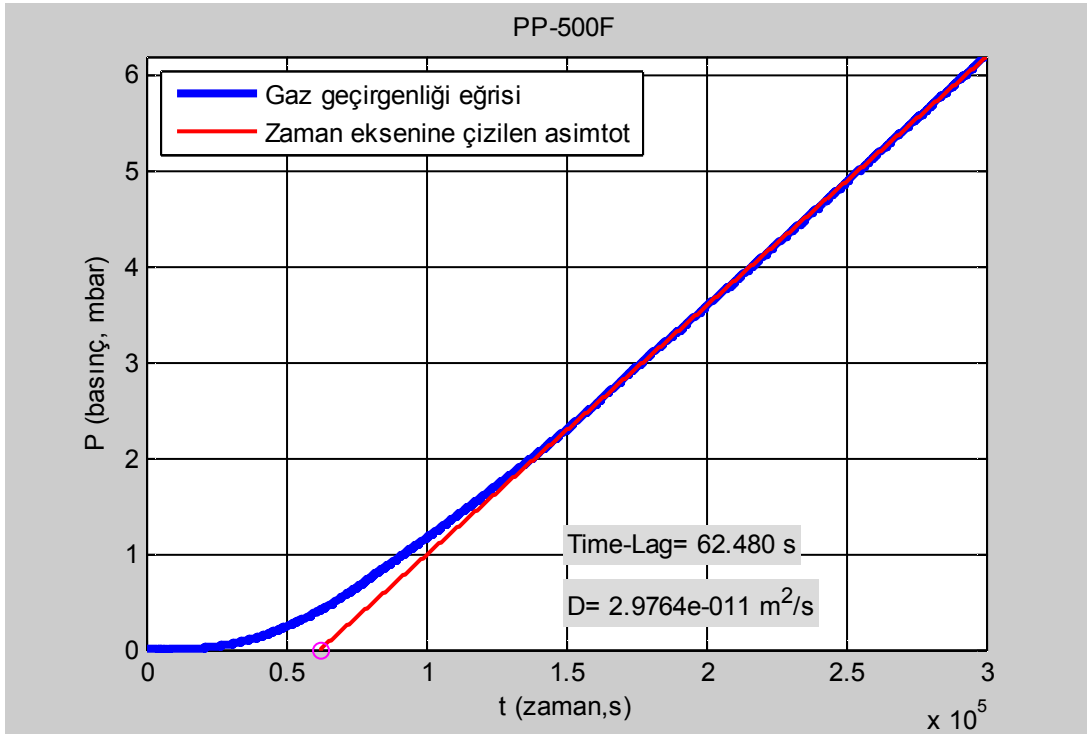
PP-1000P ve PP-500F numuneleri için yapılan ölçümleri sonucu elde edilen t (zaman, s) – P (basınç, mbar) grafikleri sırası ile Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de verilmiştir. Oksijen difüzyon katsayıları PP-1000P numunesi için $1,623 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, PP-500F numunesi için ise $2,976 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.18 PP-1500C için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı



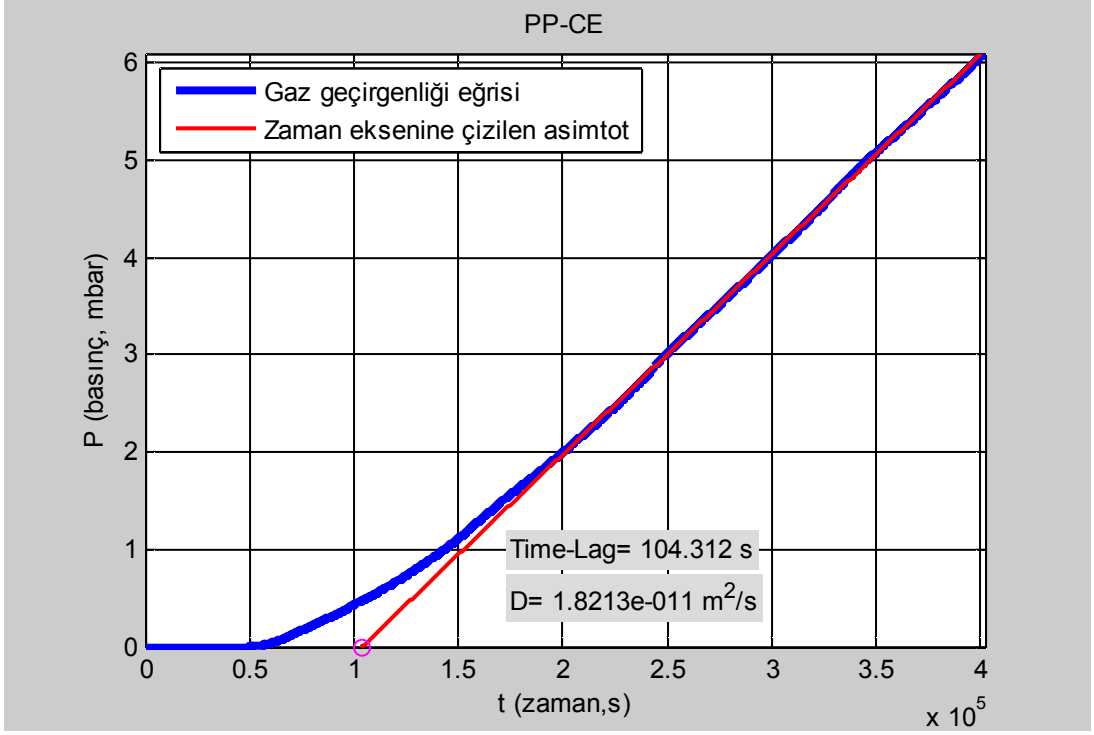
Şekil 5.19 PP-1000P için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı



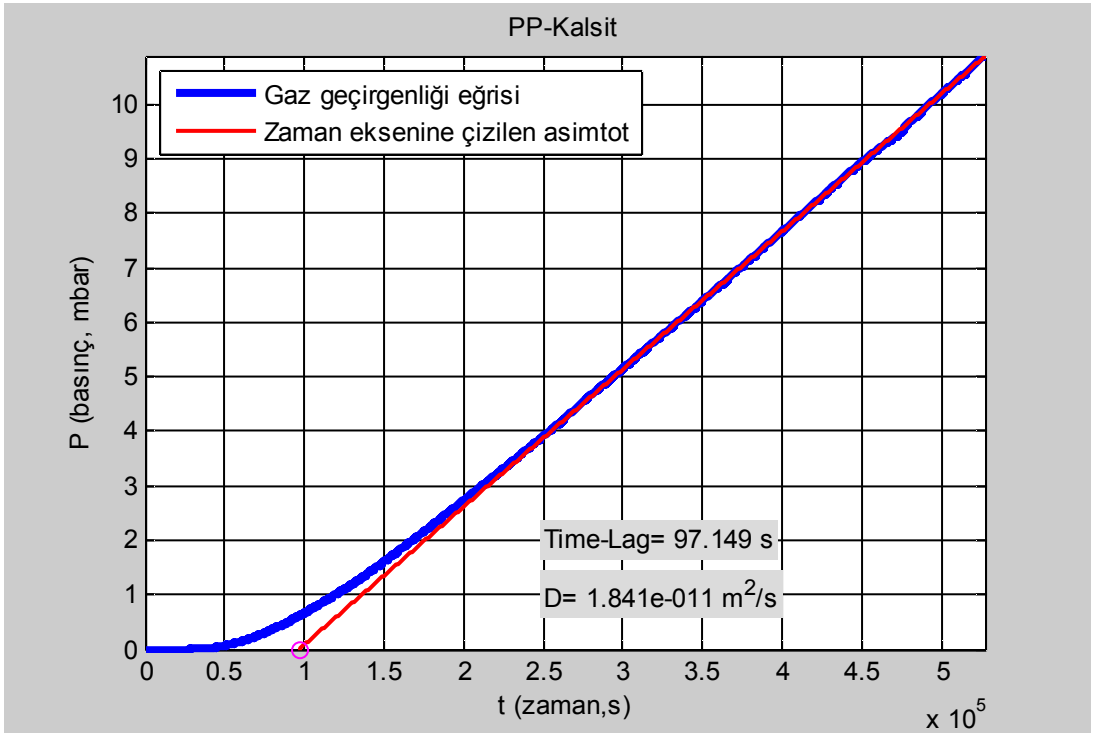
Şekil 5.20 PP-500F için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı

Cam elyaf, kalsit ve nanokil içeren kompozit yapıların oluşturduğu ara katmanlar ile üretilen çok katmanlı boruların oksijen difüzyon katsayıları geliştirilen ölçüm sistemi ile belirlenmiştir.

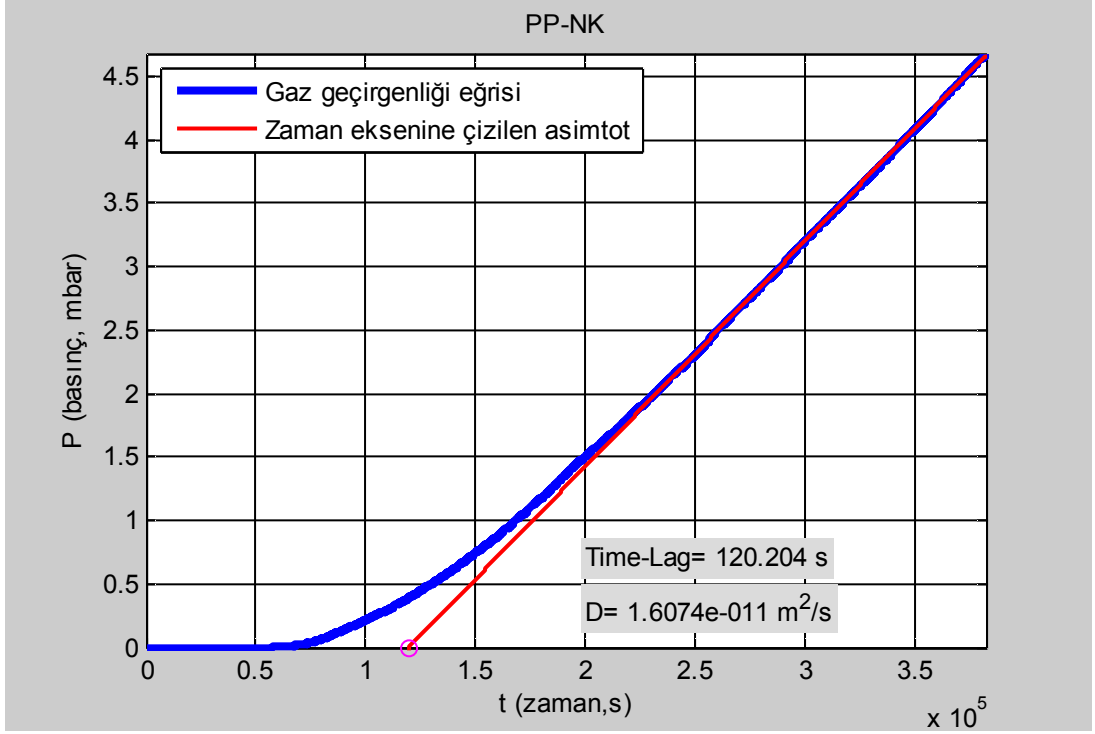
PP-CE, PP-KALSİT ve PP-NK numuneleri için elde edilen t (zaman, s) – P (basınç, mbar) grafikleri sırası ile Şekil 5.21, Şekil 5.22 ve Şekil 5.23’de verilmiştir. Elde edilen difüzyon katsayıları PP-CE numunesi için $1,821 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, PP-KALSİT numunesi için $1,841 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ve PP-NK numunesi için de $1,607 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.21 PP-CE için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı



Şekil 5.22 PP-Kalsit için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı



Şekil 5.23 PP-NK için time-lag değeri ve difüzyon katsayısı

Çizelge 5.3’de her bir numune için elde edilen time-lag değerleri ve difüzyon katsayıları görülmektedir. Sıcaklık ve basınç altında yaşlandırılmış PP-1000P numunesi hariç diğer yaşlandırmaların plastik borunun oksijen gazı difüzyon katsayısını artırdığı tespit edilmiştir. PP-1000P numunesinde ise oksijen difüzyon katsayısı referans boruya göre azalmıştır.

Çok katmanlı boruların oksijen difüzyon katsayısı incelendiğinde katmanlı yapının tüm örneklerde oksijen difüzyon katsayısını düşürdüğü görülmektedir. Tek katmanlı referans boru için $1,921 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ olan oksijen difüzyon katsayısı %25 oranında cam elyaf takviyeli polipropilen kompozit ara katman içeren çok katmanlı boru için % 5 düşüş ile $1,821 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ değerini almıştır. Bu değer yine %25 oranında kalsit katkılı polipropilen kompozit ara katman içeren çok katmanlı boru için %4 düşüş ile $1,841 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ değerini almıştır. Orta katmanda sadece %5 oranında kil içeren kil – polipropilen nanokompozit yapının olduğu çok katmanlı boruda bu değer %16 düşüş ile $1,607 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ değerine düşmüştür.

Çizelge 5.3 Tüm numuneler için time-lag değerleri ve difüzyon katsayıları

Numune	t_{lag} (saniye)	t_{lag} (saat)	Difüzyon Katsayısı (D, x 10^{11} m ² /s)
PP-R	90.303	25,08	1,921
PP-1500C	80.248	22,30	2,395
PP -500F	62.480	17,35	2,976
PP-1000P	117.002	32,50	1,623
PP-CE	104.312	28,97	1,821
PP-KALSIT	97.149	26,98	1,841
PP-NK	120.204	33,39	1,607

Referans borunun oksijen difüzyon katsayısı, polipropilen ince filmler için elde edilen difüzyon katsayısından daha yüksek çıkmıştır. Literatürde 640 µm'lik polipropilen film için yapılan çalışmada oksijen difüzyon katsayısı $1,59 \times 10^{-11}$ m²/s olarak verilmişken, 3,4 mm kalınlığındaki polipropilen boru için bu değer $1,92 \times 10^{-11}$ m²/s olarak bulunmuştur. Polipropilen ince film üretiminde eriyik haldeki malzeme henüz daha sıcak iken proses sırasında çekme uygulanarak inceltilmekte, bu sırada moleküllerin oryantasyonu sağlanmaktadır. Ayrıca, film üretimi sırasında eriyik halden katı hale geçiş sırasında ürünün et kalınlığının düşük olması nedeni ile ısı aktarımı daha hızlı ve homojen olmaktadır. Bu da film et kalınlığı boyunca homojen bir kristallenmeye ve moleküllerin oryantasyona yardım etmektedir. Ancak plastik boru gibi kalın etli polimerik yapılarda üretim prosesi gereği film üretimine kıyasla oryantasyon neredeyse yok denecek kadar azdır. Bunun yanı sıra eriyik halden katı hale geçiş sırasında polimerik yapının et kalınlığı plastik borularda olduğu gibi fazla olduğunda sıcaklık profili et kalınlığı boyunca aynı olmamakta, bu da et kalınlığı boyunca kristalizasyonun homojen olmamasına neden olmaktadır. Et kalınlığı ne kadar fazla olursa plastik borunun en dış katmanı ile orta katmanı arasındaki sıcaklık farkı o kadar fazla olmakta ve buna bağlı olarak da kristalizasyon homojen olmamaktadır. Bu durum gaz geçirgenliği açısından kalın etli plastik ürünler için bir dezavantaj oluşturmaktadır ve bu çalışma kapsamında plastik borular için elde edilen sonuçların literatürde film malzemeler için verilen değerlerden daha büyük olması bu durumu desteklemektedir.

5.3 Yaşlandırmanın Boruların Yapısal Özelliklerindeki Değişimlere Etkisinin İncelenmesi

5.3.1 Pozitron Yok Olma Spektroskopisi

Pozitron yok olma spektroskopisi son yıllarda polimerlerin morfolojik yapısını incelemek için sık kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile bir polimerin mikroskobik yapısı içerisinde bulunan serbest hacimlerin boyutları ve bu serbest hacimlerin konsantrasyonları belirlenebilir. Pozitron yok olma spektroskopisi özellikle radyasyonun polimerlerin morfolojik yapısı üzerine etkisini incelemek için kullanılmıştır [184], [185], [186], [187]. Pozitron yok olma spektroskopisi polimerlerin serbest hacim boyutlarını belirlemek için artık standart bir yöntem haline gelmiştir [184], [188], [189], [190].

Pozitron bir elektronun anti maddesidir ve elektron ile bağlı şekilde bulunabilir. Pozitronun bir elektron ile bağlı şekilde bulunduğu duruma pozitronyum (Ps) denir. Elektron ve pozitronun spin durumlarına göre pozitronyum, orto pozitronyum (o-Ps) ve para pozitronyumdur (p-Ps) olmak üzere iki farklı durumda bulunabilir [191].

p-Ps hemen hemen tüm durumlarda etrafa iki foton yayarak 125 ps içerisinde yok olur. Orto pozitronyum ise vakum ortamında etrafa 3 foton yayarak 142 ns içerisinde yok olur. Ancak o-Ps, eğer polimerik malzeme gibi katı bir ortam içerisine bulunuyorsa, o-Ps ile bağlı bulunan pozitron etrafta bulunan diğer bir elektron ile eşleşir ve bu elektron ile yok olması mümkündür. Bu yok olma prosesi pozitronun etraftaki elektronlar ile eşleşme derecesine bağlıdır. Eşleşme genişledikçe pozitronyumun ömrü daha da kısalmır. Vakum ortamında bir orto pozitronyumun ömrü 142 ns iken, katı bir madde içerisindeki ömrü 1-10 ns arasındadır [191].

Bir ^{22}Na radyoizotopundan salınan pozitron polimer içerisine girdiğinde etrafındaki moleküller ile etkileşime girer ve bir elektron ile birleşerek ya Ps oluşturur ya da serbest pozitron olarak yok olur [189]. Polimer içerisindeki pozitronyumlar boş bir hacim ararlar ve bu boş hacimlerde hapsolurlar. Polimerler için Ps'ların hapsolabileceği hacimler polimer içindeki serbest hacimlerdir. Bu serbest hacim ne kadar büyük olursa Ps'un o serbest hacim içindeki ömrü o kadar fazla olur. Böylelikle pozitron yok olma

spektroskopisi polimer içerisindeki serbest hacimlerin boyutları konusunda bize bilgi verir [191].

Pozitron yok olma spektroskopisinden elde edilen yaşam süresi dağılımı eğrisi belirgin şekilde ayrılmış 4 farklı pikten oluşur. Her bir pikin yaşam süresi (τ_i), ilgili pikin merkezinden hesaplanır. Her bir pikin altında kalan alan (I_i) ise, tüm piklerin altında kalan alanın toplamı 1 olacak şekilde, o pikin göreceli oluşum şiddetini verir [192].

Bu piklerden ilk p-Ps'un yaşam süresini (τ_1) ve oluşma şiddetini verir (I_1). İkinci pik ise polimerin kristalin ya da kristal-amorf ara bölgesinde hapsolan serbest pozitronların yaşam süresini (τ_2) ve şiddetini (I_2) verir. Üçüncü pik yarı kristalin bir polimerin kristal fazında hapsolmuş o-Ps'un yaşam süresini (τ_3) ve şiddetini (I_3) verirken dördüncü pik ise o-Ps'un amorf faz içerisindeki yaşam süresini (τ_4) ve şiddetini (I_4) verir [185], [192], [193], [194]. o-Ps'un yaşam süresi, yapı içindeki serbest hacimli boşluklarının boyutu ile orantılıyken o-Ps'un yaşam süresinin şiddeti serbest hacim yoğunluğu hakkında bilgi içerir [195].

Serbest hacim ortalama yarıçapının R (nm) o-Ps'un yaşam süresine (τ) bağlı ifadesi (5.1) eşitliğinde verilmiştir [185], [188]. (5.1) eşitliğinde τ_{o-Ps} yerine Çizelge 5.4'de verilen τ_3 değeri konulduğunda kristal bölgelerdeki serbest hacimlerin yarıçapı (R_3), τ_4 konulduğunda ise amorf bölgelerdeki serbest hacimlerin yarıçapları (R_4) hesaplanabilir.

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R+0.1656} + \frac{1}{2} \sin \left(2\pi \frac{R}{R+0.1656} \right) \right] \quad (5.1)$$

Pozitron yaşam ömrü deneyleri için, 0.3-0.5 MBq aktiviteye sahip $^{22}\text{NaCl}$ çözeltisi kapton kağıt üzerine emdirilip, kurutulduktan sonra aynı boyutlarda kapton kağıt ile üzeri kapatılmıştır. Kapton kağıtlar epoksi reçine ile kenarlarından yapıştırılmıştır. PALS deneyleri sırasında örnek analizi için sandviç düzenlemesi (örnek-kaynak-örnek) kullanılmıştır. PALS deneyleri, 312 ps zaman ayırıcılığına sahip alışılmış hızlı-hızlı eş zamanlı oluşum (fast-fast coincidence) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4 Yaşlandırılmış boruların PALS sonuçları

Numune	I ₂ (%)	I ₃ (%)	I ₄ (%)	R ₃ (nm)	R ₄ (nm)	τ ₃ (ns)	τ ₄ (ns)
PP-R	52,8	5,9	22,8	0,167	0,307	1,010	2,250
PP-1000P	54,3	10,4	21,8	0,153	0,309	0,930	2,282
PP-1500C	12,8	9,7	23,1	0,146	0,307	0,890	2,260
PP-500F	53,6	8,7	22,3	0,160	0,308	0,970	2,270

Çizelge 5.4'te görüldüğü gibi uygulanan yaşlandırmaların borulardan alınan numunelerde polimerin amorf bölgesindeki serbest hacim yarıçaplarında (R₄) önemli bir değişikliğe neden olmadığı tespit edilmiştir. Polipropilen levhaların dış hava koşullarında yaşlandırılması ile yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar alınmıştır [193]. Bununla beraber, göreceli olarak polimer içindeki serbest hacim bölgelerinin sayısını (yoğunluğunu) ifade eden I₄ değerlerinde [189] referans numuneye göre (PP-R) PP-1000P ve PP-500F numunelerinde sırası ile % 1'lik ve % 0,5 azalma, ancak PP-1500C numunesinde %0,03'lük bir artma oluşmuştur. Bu artış ısı çevrim süresinde plastik borunun maruz kaldığı ısı genleşme ve daralmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Analiz edilen numunelerin kristal bölgelerindeki serbest hacim yarıçaplarına (R₃) ve kristal bölgedeki serbest hacim yoğunluklarına (I₃) bakıldığında, amorf bölgedeki değişimlerin aksine daha önemli değişiklikler tespit edilmiştir. Uygulanan yaşlandırma testlerinden sonra tüm numunelerde o-Ps'lerin kristalin bölgedeki yaşam süreleri (σ₃) düşmüş, buna bağlı olarak serbest hacim yarıçapları da düşmüştür. Bununla beraber tüm numunelerin kristalin bölgedeki serbest hacim yoğunluğu (I₃) artmıştır.

Referans numunenin kristalin bölgesindeki serbest hacim yarıçapı 0,167 nm'den etüv içerisinde 110 °C bekletilerek yapılan yaşlandırmadan sonra (PP-500F) 0,160 nm'ye, 95 °C'de 35 bar'da 1000 saat bekletilerek yapılan yaşlandırmadan sonra (PP-1000P) 0,153 nm'ye, 1500 defa 95 °C ve 20 °C sıcak soğuk su çevrimi ile yapılan yaşlandırmadan sonra (PP-1500C) da 0,146 nm'ye düşmüştür. PP-1000P ve PP-1500C numunelerindeki bu düşüş yaşlandırma sırasında uygulanan sıcaklık ve özellikle basınçtan dolayı olabilir. Literatürde basınç altında katılaştırılmış amorf polimerlerin serbest hacim çaplarında azalma olduğu rapor edilmiştir [196].

Bununla beraber referans numunenin kristalin bölgesindeki serbest hacim bölgelerinin yoğunluğu % 5,9 iken bu rakam PP-500F için % 8,7, PP-1500C için % 9,7 ve PP-1000P için % 10,4 değerine yükselmiştir. Kristalin bölgelerdeki serbest hacim yoğunluğundaki bu artma yaşlandırılan numunelerin kristalin bölgelerinde oluşan düzensizliklerden (defects) oluşabilir. Bu düzensizliklerin kaynağı ise uygulanan yaşlandırma testlerinden dolayı polimerin zincir yapısında oluşan yeni bağlardan (çapraz bağlanma, zincir kesilmesi, karbonil veya hidroksil gruplarının oluşması) kaynaklanabilir [185], [197]. Polietilenin radyasyon ile yaşlandırılmasının o-Ps yaşam süresine ve şiddetine etkisinin incelendiği çalışmalarda da yaşlanma ile kristalin bölgedeki serbest hacim yoğunluklarında azalmalar tespit edilmiştir [184], [186], [198]. Benzer sonuçlar polistrenin elektron ve gama radyasyonu ile yaşlandırılması üzerine yapılan bir çalışmada [199] ve PMMA'nın elektron radyasyonu ile yaşlandırılması üzerine yapılan bir çalışmada da izlenmiştir [200].

Serbest pozitronların kristalin bölgelerdeki düzensizliklerde ya da kristalin-amorf ara bölgelerdeki serbest boşluklarda hapsolme yoğunluklarını (I_2) incelediğimizde PP-1000P ve PP-500F numunelerinin referans numune ile yakın I_2 değerine sahip iken PP-1500C numunesinin çok ciddi bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum PP-1500C numunesinin ısı çevrim ile yaşlandırılması sırasında sıcak suyun etkisi ile uzaması, ardından soğuk suyun geçmesi ile kısılması ve bu uzama – kısılmanın 1500 defa tekrarlanması ile açıklanabilir. Bu sonuç aynı zamanda yaşlandırma sırasında hareketliliği daha az olan kristalin bölge ile hareketliliği daha fazla olan amorf bölge arasında kalan boşlukların yoğunluğunun ısı çevrim yaşlandırması sonucu azaldığını göstermektedir.

Polimerlerde gaz transferi daha çok morfolojik yapı içerisinde amorf bölgelerde bulunan serbest hacimlerden kaynaklanır. Amorf bölgedeki serbest hacim yarıçaplarının ve polimerdeki serbest hacim fraksiyonunun gaz geçirgenliğine bazı durumlarda pozitif bazı durumlarda negatif etki yaptığı literatürde verilmiştir [26], [29], [30], [34].

Ancak Çizelge 5.4'de verildiği gibi plastik borulara uygulanan yaşlandırmalar çalışma kapsamındaki numuneler için amorf bölgedeki serbest hacimlerde değil, daha çok kristalin bölgelerdeki serbest hacimlerde değişimlere neden olmuştur. Kristalin

bölgelerde oluşan serbest hacim değişimlerinin polimerlerin gaz geçirgenliği üzerine etkisini inceleyen bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu çalışma sonucunda ise, kristalin bölgedeki serbest hacim yarıçapı düşmesi ile PP-1000P numunesinin gaz difüzyon katsayısında düşme gözlemlenirken, PP-1500C ve PP-500F numuneleri için kristalin bölgedeki serbest hacim yarıçapı düşmesine rağmen gaz difüzyon katsayısının arttığı gözlenmiştir. Bu durum polipropilenin gaz difüzyon katsayısı üzerine yaşlandırma sonucu oluşan serbest hacim değişikliği ile beraber yaşlandırmadan kaynaklanan diğer morfolojik değişikliklerin de etkili olduğunu göstermiştir.

5.3.2 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi, düşük enerjiye sahip kızılötesi ışınları kullanarak polimerik bir yapı içerisindeki kimyasal bağların titreşimlerini ölçen bir yöntemdir. Polimerik malzemenin yapısında bulunan kimyasal bağların UV, güneş ışını, sıcaklık, oksijen, mekanik zorlama vb. nedenler ile yaşlanması nedeni ile kimyasal bağlarındaki değişimler veya oluşan yeni bağlar bu yöntem ile izlenebilir [201].

Literatürde FTIR yöntemi ile foto bozunum nedeni ile polimerik yapıdaki değişiklikler incelendiği gibi [202], [203], [204], [205], [206], [207], [208], polimerlerin tekrar işlenmesi [209] ya da mekanik ve ısıl etkiler ile polimerlerin morfolojik yapılarındaki değişimler de FTIR yöntemi ile incelenmiştir [210], [211], [212].

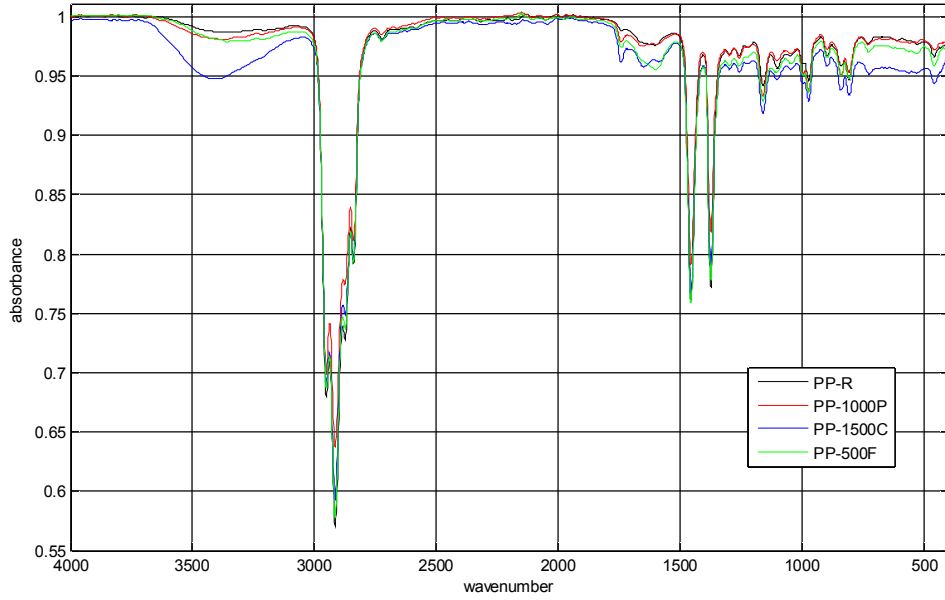
Polipropilen gibi birçok endüstriyel polimerin dış etmenlerden veya kullanım şartlarından dolayı yaşlanması ile polimerik yapı içerisinde hidroksil-hidroperoksit ve karbonil grupları oluşur. Hidroksil ve hidroperoksit grupları FTIR spektrumunda 4000-3000 cm^{-1} bandı aralığında OH gruplarının gerilmesinden kaynaklanan pikler ile belirlenebilir. Karbonil grupları ise 1850-1650 cm^{-1} bandı aralığında oluşan piklerden tespit edilebilir [213].

Yaşlanmadan dolayı oluşan karbonil bölge pikinin altındaki alanın, yaşlanmadan etkilenmeyen referans bir pikin altındaki alana olan oranı “karbonil indeksi (CI)” olarak adlandırılır ve malzemenin yaşlanma derecesini ifade etmekte kullanılabilir [211]. Ancak polipropilen için yapılan bilimsel çalışmalarda yaşlanmadan etkilenmeyen referans pik olarak değişik pikler kullanılmıştır. 840 cm^{-1} ve 1066 cm^{-1} pikleri bazı

çalışmalarda referans pik olarak belirtilmiştir, ancak bu pikler polipropilenin kristalinitesinden etkilendiği için tercih edilmez [213]. Geri dönüştürülmüş polipropilenin ısıl oksidasyonu ile bozunmasının incelendiği bir çalışmada referans pik olarak 1376 cm^{-1} piki [211], polipropilenin tekrardan işlenmesi ile oluşan bozunmanın incelendiği başka bir çalışmada [209] ise 1892 cm^{-1} piki referans pik olarak kabul edilmiştir. 2720 cm^{-1} piki birçok çalışmada yaşlanmadan etkilenmeyen referans pik olarak kabul edilmiştir [203], [204], [205], [207], [210], [213].

Aynı şekilde hidroksil veya hidroperoksit gruplarının oluşturduğu pik altındaki alanın referans pik altındaki alana oranı “hidroksil indeksi (HI)” olarak adlandırılır [212].

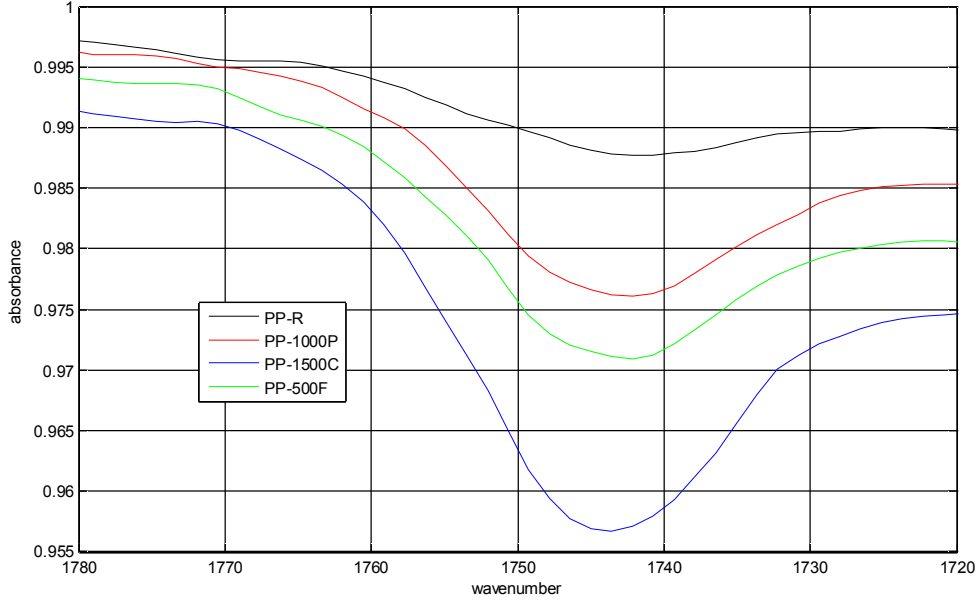
Şekil 5.21’de yaşlandırılan her bir numune için FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.24 Numunelerin $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bandındaki FTIR spektrumları

Referans numune ve yaşlandırılmış tüm numuneler için karbonil ve hidroksil bölgeler ayrı ayrı incelenmiştir. Literatürde referans pik olarak verilen pikler incelendiğinde bu çalışmada yapılan yaşlandırma işlemlerinden etkilenmeyen pik olarak 2720 cm^{-1} piki seçilmiştir. Tüm numuneler için 2720 cm^{-1} piki altında kalan alan incelendiğinde standart sapmanın çok düşük olduğu ($0,0079$) tespit edilmiştir.

Şekil 5.22’de ise yaşlandırılan her bir numune için karbonil bölgeyi ifade eden 1780-1720 cm^{-1} bandı aralığında FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.25 Numunelerin 1780-1720 cm^{-2} bandı aralığında FTIR spektrumları (Karbonil bölgesi)

Şekil 5.22’de görüldüğü gibi referans numunenin kendisinde de az miktarda karbonil piki tespit edilmiştir. Bu pikin şiddeti ve pik altındaki alan yapılan yaşlandırma testleri ile artmıştır. Belirlenen referans pike göre (2720 cm^{-1}) hesaplanan karbonil indeksi Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Numunelerin karbonil indeksleri (CI)

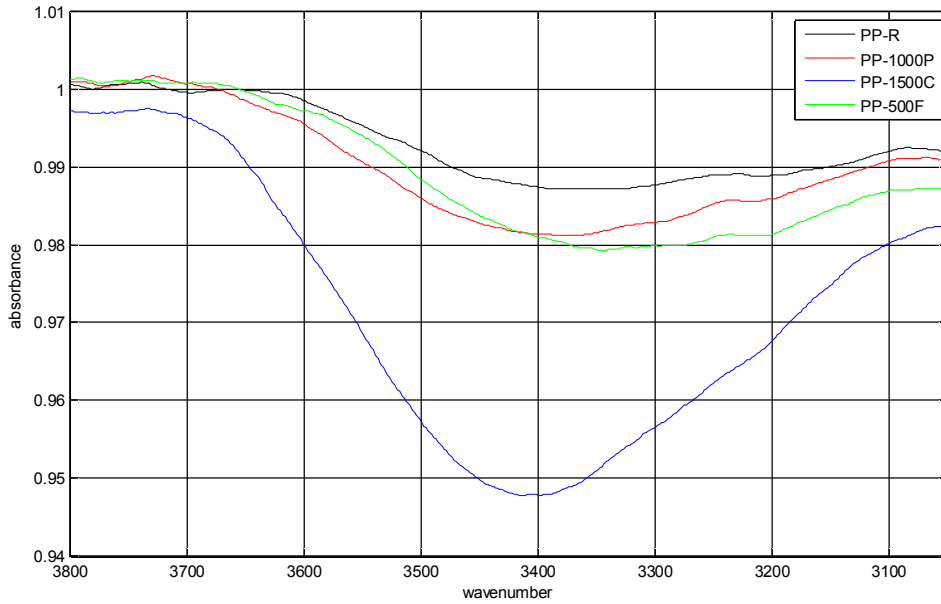
Numune	CI
PP-R	0,07
PP-500F	1,09
PP-1000P	1,40
PP-1500C	2,80

Çizelge 5.5’de görüldüğü gibi referans numunenin 0,07 olan CI değeri fırında yaşlandırma ile 1,09’a, sıcaklık ve basınç altında yaşlandırma ile 1,40’a ve ısı çevrim ile yaşlandırma ile 2,80 değerine yükselmiştir.

PP-500F numunesi fırında yaşlandırılırken sadece sıcaklık etkisi altında kalmıştır. PP-1000P numunesi ise yaşlanma sırasında hem sıcaklık hem de iç basınç etkisi altında kalmıştır. PP-1500C numunesi ise uygulanan yaşlandırma testi ile hem sıcaklık, hem iç basınç hem de ısı uzama ve kısama etkisi altında kalmıştır. Çizelge 5.5’de verilen CI değerleri plastik borunun morfolojik yapısında karbonil gruplarının oluşması için sıcaklık dışında mekanik yaşlanmanın etkisini ortaya koymuş, en fazla mekanik zorlanmaya maruz kalan numunede CI değeri en yüksek çıkmıştır.

Numunelerin CI değerlerinin artması ile serbest hacim içerisinde hapsolan o-Ps’ların karbonil gruplarından kaynaklanan elektronlar nedeni ile sönmelenmesi ve yaşam ömrünün kısalması beklenmektedir. Yapılan PALS analizleri ile elde ve Çizelge 5.4’de verilen o-Ps yaşam sürelerinin (σ_3) yaşlandırılmış tüm numunelerde kısaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.23’de ise yaşlandırılmış her bir numune için hidroksil bölgesi olan 3800-3000 cm^{-1} bandındaki FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.26 Numunelerin 3800-3000 cm^{-1} bandındaki FTIR spektrumları (hidroksil bölgesi)

Yaşlandırılmış numunelerin hidroksil indekslerinin hesaplanmasında referans pik olarak 2730 cm^{-1} piki kullanılmıştır.

Çizelge 5.6’de görüldüğü gibi referans numunenin 2 olan HI değeri fırında yaşlandırma ile 8,96’ya, sıcaklık ve basınç altında yaşlandırma ile 27,23’e ve ısı çevrim ile yaşlandırma ile 123,70 değerine yükselmiştir.

Çizelge 5.6 Numunelerin hidroksil indeksleri (HI)

Numune	HI
PP-R	2,00
PP-500F	8,96
PP-1000P	27,23
PP-1500C	123,70

Uygulanan yaşlandırma testlerinde numunelerin maruz kaldığı mekanik zorlanmaların plastik boruların morfolojik yapısında hidroksil grupların oluşmasına olan etkisi Çizelge 5.6’da görülmektedir. HI değerlerindeki artış polimerin serbest hacim alanlarında elektron yoğunluğunu artıracığı için Çizelge 5.4’de verilen ve o-Ps’ların yaşam süresinin (σ_3) kısılmasına neden olacaktır. Bu durum yapılan PALS analizleri ile doğrulanmıştır.

Yapılan FTIR analizlerinde PP-1500C numunesinin morfolojik yapısında karbonil ve hidroksil grupları diğer yaşlandırılmış test numunelerine nazaran daha fazladır. Bu da polimer içerisinde yaşlanmadan kaynaklanan polar grupların arttığını göstermektedir. PP-1500C numunesi için yapı içerisinde oluşan polar grupların fazlalığı PALS analizleri sonucunda elde edilen ve kristal ya da kristal – amorf ara bölgesinde oluşan düzensizliklerin yoğunluğunu ifade eden I_2 değerinin referans numuneye ve diğer yaşlandırılan numunelere göre düşük olması ile açıklanabilir.

5.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

Polipropilen gibi yarı kristal polimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri polimerin % kristalinite ($\% \chi$) değerine bağlıdır. ($\% \chi$) değeri ise polimerin ısı ve mekanik geçmişi ile ilişkilidir ve kristaliniteadaki değişim aynı zamanda fiziksel ve mekanik özelliklerde de değişimlere neden olacaktır. Bir polimerin kristalinitesindeki değişimi dolaylı olarak yoğunluk değişiminden ya da diferansiyel taramalı kalorimetre yöntemi ile elde edilen erime entalpisinden belirlenebilir [214].

Diferansiyel taramalı kalorimetrede, ilk ısıtma durumunda elde edilen bilgiler o plastiğin maruz kaldığı ısı ve mekanik geçmiş hakkında bilgi verir [214]. Bu ısı geçmiş plastiğin işlenme metodu ile ilişkili olabileceği gibi plastik işlendikten sonra maruz kaldığı ısı yaşlanmadan ya da mekanik yorulmadan dolayı da olabilir.

Kristalinite ($\% \chi$) bir polimerin diferansiyel taramalı kalorimetrede elde edilen erime entalpisinin (ΔH_m), aynı polimerin %100 kristal halinin erime entalpisine (ΔH_0) oranı olarak verilir. Polipropilen için ΔH_0 bazı kaynaklarda 138 J/g [116], bazı kaynaklarda 165 J/g [214], bazı kaynaklarda 168,5 J/g [215], bazı kaynaklarda 177 J/g [216], bazı kaynaklarda ise 209 J/g olarak alınmıştır [122], [152], [210], [217].

Bu çalışma kapsamında yapılan DSC analizlerinde Perkin Elmer DSC4000 cihazı kullanılmıştır. Plastik boru numuneleri içerisinde 15-16 mg'lık numuneler kesilerek 50 mikro litrelik Alüminyum panlara konulmuştur. Tüm numunelere önce 20 °C-'den 200 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile ısıtma profili uygulanarak (birinci termogram) yapılan yaşlandırma işlemlerinin plastik borunun kristal yapısındaki değişiklikler ($\% \chi_1$) incelenmiştir. 200 °C'de bir dakika bekletilip polimerin ısı geçmişi silindikten sonra 10 °C/dak soğutma hızı ile numuneler 50 °C'ye kadar soğutulmuş ve kristalizasyon pikleri elde edilmiştir. Daha sonra ikinci bir 10 °C/dak ısıtma hızı ile tekrar 200 °C'ye kadar ısıtılarak ısı (ikinci termogram) geçmişi silindikten sonra numunelerin kristal yapılarındaki değişimler ($\% \chi_2$) incelenmiştir. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında numunelerin hava ve oksijen ile reaksiyona girmesini engellemek için süpürücü gaz olarak 50 mL/dak debide N₂ gazı kullanılmıştır. Elde edilen pikler Perkin Elmer Pyris yazılımı kullanılarak incelenmiş, her bir erime ve kristallenme pikinin başlangıç ve bitiş değerleri saptanmıştır. ($\% \chi$) değerleri hesaplanırken %100 kristalin polipropilenin ΔH_0 değeri literatürde daha sık kullanılması nedeni ile 209 J/gr olarak alınmıştır. DSC analizlerinde elde edilen erime ve kristalizasyon pikleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Yaşlandırılmış boruların DSC sonuçları, erime sıcaklıkları

	T_m (1) Onset	T_m (1)	T_m (2) Onset	T_m (2)	T_cOnset	T_c
PP-R	128,17	144,67	132,23	145,09	105,40	100,32
PP-1500C	128,26	145,86	131,57	145,22	105,46	100,33
PP-500F	124,51	146,46	131,85	145,14	105,3	100,36
PP-1000P	128,25	146,00	131,46	145,36	104,82	99,58

Yaşlandırılmış her bir numune için DSC çalışmalarından elde edilen %kristalizasyon değerleri birinci termogramda ve ikinci termogramda ayrı ayrı olmak üzere Çizelge 5.8’da verilmiştir.

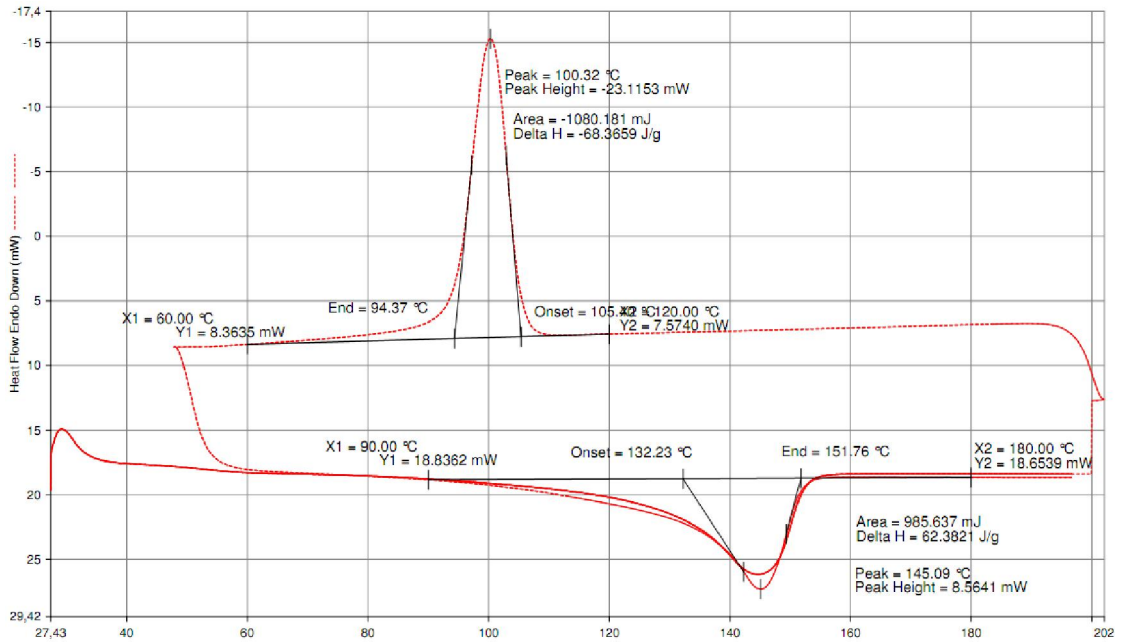
Çizelge 5.8 Yaşlandırılmış boruların DSC’den elde edilen kristalizasyon yüzdeleri

	ΔH_m (1)	%χ₁	ΔH_m (2)	%χ₂	ΔH_c
PPR	59,32	28,38	62,38	29,85	-68,36
PP1500C	73,41	35,13	63,53	30,40	-68,01
PPF500	84,20	40,29	71,01	33,98	-77,60
PP1000P	89,83	42,98	74,78	35,78	-81,26

Yaşlandırılmış tüm numunelerin birinci termogramlarından elde edilen %χ₁ değerleri referans numuneye göre bir artış göstermiş, buna bağlı olarak erime sıcaklıklarında referans numuneye göre çok az da olsa bir artış olmuştur. Bu durum uygulanan yaşlandırma proseslerinin tümünün polipropilenin tekrardan kristallenmesine (recrystallization) neden olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar polipropilenin yaşlandırılmasının DSC ile elde edilen (%χ) değişimine etkisinin incelendiği çalışmalar ile uyumludur [209], [210], [214], [218]. Yaşlandırılmış tüm numunelerin birinci

termogramlarından elde edilen $\% \chi_1$ değerleri ikinci termogramda düşüş göstermiştir. Ancak ikinci termogramda elde edilen tüm $\% \chi_2$ değerleri referans numuneye göre artış göstermiştir. Birinci ve ikinci termogramlardan elde edilen $\% \chi$ değerlerindeki bu değişim benzer şekilde polipropilenin foto-okisitasyon ile yaşlandırılmasıyla elde edilen sonuçlar ile bezerdir [217].

Şekil 5.24’da PP-R numunesi için elde edilen DSC termogramları görülmektedir. Grafik üzerinde hesaplamaları gösterilen erime piki ikinci ısıtma çevriminde elde edilen piktir.

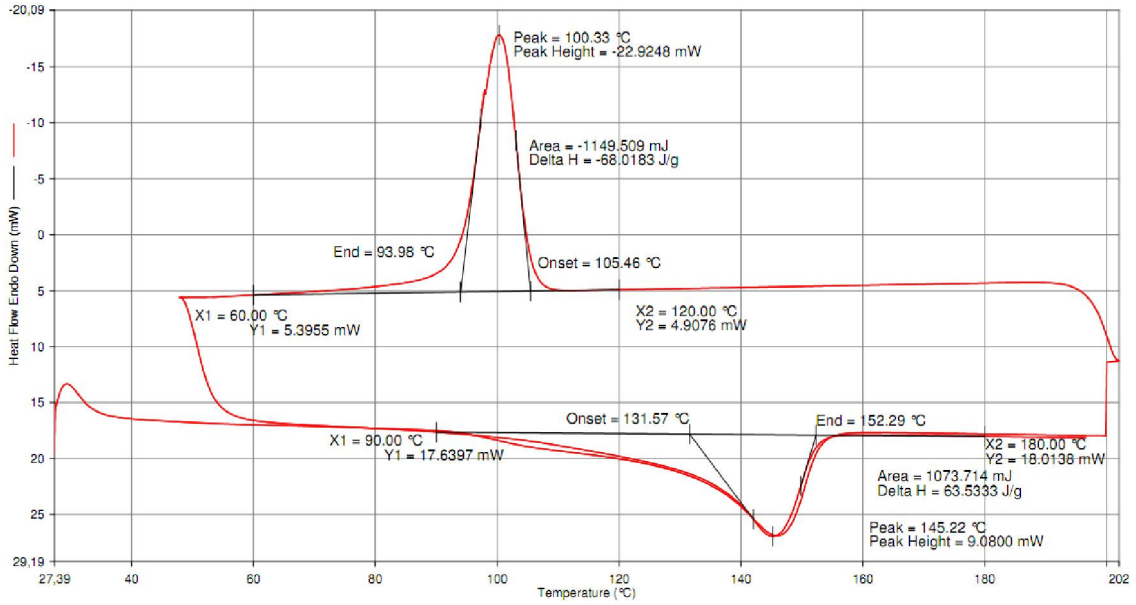


Şekil 5.27 PP-R numunesi için DSC termogramı

Çizelge 5.7’de verildiği gibi referans numunenin birinci ısıtma termogramında PP-R’nin erime sıcaklığı 144,67 °C, erime pikinin başlangıç sıcaklığı ise 128,17 °C olarak bulunmuştur. 200 °C’de 1 dakika bekletilip ısı geçmişi silindikten 10°C/dak soğutma hızı ile 50 °C’ye soğutulduktan sonra ikinci ısıtma yapıldığında elde edilen termogramda ise erime piki 145,09 °C, erime pikinin başlangıç sıcaklığı ise 132,23 °C olarak tespit edilmiştir. 200 °C’de 1 dakika bekletildikten sonra 10 °C/dak hız ile soğutulurken elde edilen kristalizasyon piki ise 105,4 °C olarak bulunmuştur. Şekil 5.26’da görüldüğü gibi PP-R numunesi için birinci ve ikinci ısıtma termogramları arasında proses geçmişine ya da bir bozunmaya işaret eden bir pik ya da pik şeklinde bozulma tespit edilememiştir. Çizelge 5.8’da verildiği gibi PP-R numunesinin $\% \chi_1$ ve

$\% \chi_2$ sırası ile $\% 28,38$ ve $\% 29,35$ ile birbirine çok yakın değerlerdir. Referans numunede herhangi bir yaşlanma olmadığı için kristal yapısında ısıl ve mekanik geçmişten kaynaklanan değişiklikler beklenmemektedir.

Şekil 5.35’da PP-1500C numunesi için elde edilen DSC termogramları görülmektedir. Grafik üzerinde hesaplamaları gösterilen erime piki ikinci ısıtma çevriminde elde edilen piktir.

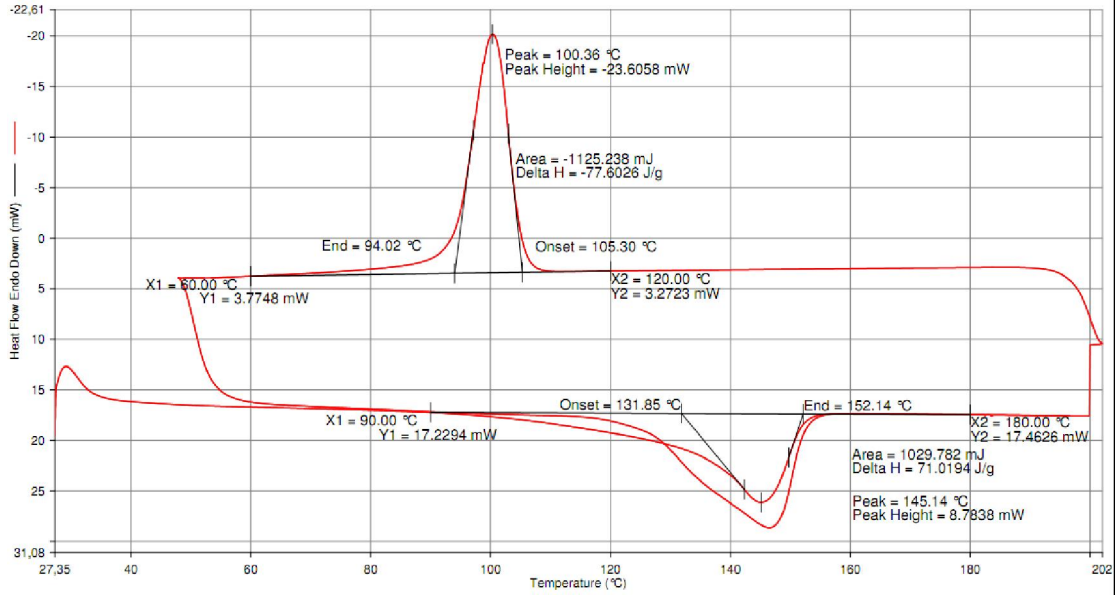


Şekil 5.28 PP-1500C numunesi için DSC termogramı

PP-1500C numunesi için Çizelge 5.7’de verilen erime sıcaklıkları ve erimenin başladığı sıcaklıklar PP-R numunesine çok yakındır. Birinci ve ikinci termogramlar arasında önemli bir fark yoktur ancak her iki termogramda da erime piklerinin genişliği PP-R numunesine göre daha geniştir. Çizelge 5.8’de verilen ve birinci termogramdan elde edilen $\% \chi_1$ değeri $\% 35$ ile PP-R numunesinden daha fazla iken, bu fark PP-1500C numunesi 200 °C’de 1 dakika bekletilip ısıl geçmişi silindikten sonra tekrar ısıtılması ile elde edilen ikinci termogramda $\% 30,40$ ’a düşerek neredeyse PP-R ile aynı değere gelmiştir. Bu durum ısıl çevrim ile yaşlandırılan numunenin ısıl geçmişin ortadan kalkmasından (silinmesinden) sonra kristal yapısının ilk haline döndüğünü göstermektedir. Ancak referans numuneye göre ilk termogramda $\% \chi_1$ değerinin artması ısıl çevrim ile yaşlandırmanın plastik borunun morfolojik yapısında bir bozunmaya

sebepl olduğunu ve bunun serbest hacim boşluklarında küçülmeye neden olduğunu göstermektedir. FTIR ve PALS analizleri de bu sonucu desteklemektedir.

Şekil 5.26'de PP-500F numunesi için elde edilen DSC termogramları görülmektedir. Grafik üzerinde hesaplamaları gösterilen erime piki ikinci ısıtma çevriminde elde edilen piktir.

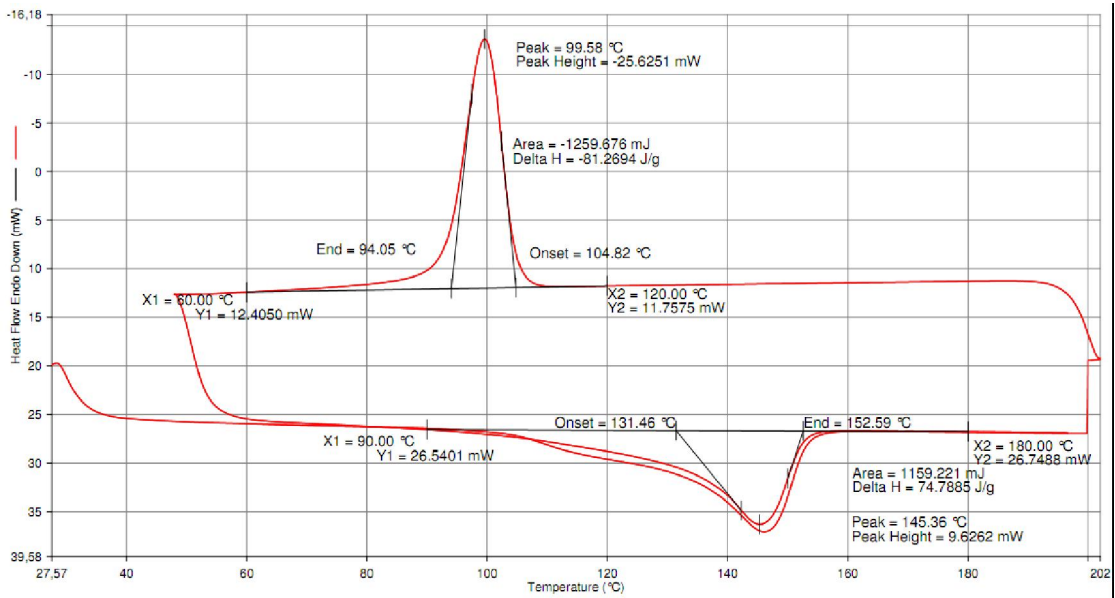


Şekil 5.29 PP-500F için DSC termogramı

Çizelge 5.7'de verildiği gibi PP-500F numunesi için birinci termogramda elde edilen erime pikinin başlangıç sıcaklığı 128,26 °C olan referans numuneden yaklaşık 4 °C düşerek 124,51 °C olmuştur. Birinci termogramda elde edilen erime piki 128 °C civarında bir omuz vermiş, ancak bu omuz ikinci termogramda ortadan kaybolmuş ve standart bir erime piki halini almıştır. Birinci erime pikinde bir omuzun oluşması ve erimeye başlama sıcaklığının referans numuneye göre 4 °C düşmesi 110 °C fırın içerisinde atmosferik ortamda yapılan bu yaşlandırmanın PP-500F numunesinin zincir yapısında bozunmaya neden olduğunu göstermiştir. Polimerik yapı içerisindeki yüksek molekül ağırlıklı zincirlerde kopmaların meydana geldiğini ifade eden bu değişim çekme testi sonuçları ile de desteklenmiştir. Polimerin zincir yapısındaki bu değişimler Çizelge 5.8'de verildiği gibi birinci termogramdan elde edilen $\% \chi_1$ değerinde referans numuneye göre %13 artış göstererek %40,29 değerine ulaşmıştır. Serbest hacim boşluklarında bir azalmaya işaret eden bu $\% \chi_1$ değerindeki artış PALS analizleri ile de

uyumludur. PP-500F için ikinci termogramdan elde edilen $\% \chi_2$ değeri referans numunenin ikinci termogramından elde edilen $\% \chi_2$ değerinden yaklaşık %4'lük bir artış göstererek fırında yapılan yaşlandırmanın polimerin kristal yapısında kalıcı değişimlere neden olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.27'de PP-1000P numunesi için elde edilen DSC termogramları görülmektedir. Grafik üzerinde hesaplamaları gösterilen erime piki ikinci ısıtma çevriminde elde edilen piktir.



Şekil 5.30 PP-1000P numunesi için DSC termogramı

PP-1000P numunesi için Çizelge 5.7'de verilen ve birinci termogramda elde edilen erime piki ve erimenin başladığı sıcaklık referans numunenin erime pikine ve erime pikinin başlangıç sıcaklığına yakın değerlerdedir. Çizelge 5.8'deki ($\% \chi$) değerleri incelendiğinde birinci termogramda elde edilen $\% \chi_1$ değerinin % 42,98 ile referans numunenin birinci termogramında elde edilen $\% \chi_1$ değerinden yaklaşık %15 daha fazladır. Bu da sıcak su içerisinde iç basınç uygulayarak yapılan yaşlandırmanın polimerin kristal yapı içerisindeki boşlukları azalttığını göstermekte ve bu sonuçlar PALS analizleri ile de desteklenmektedir. PP-1000P için ikinci termogramda elde edilen $\% \chi_2$ değerinin referans numunenin ikinci termogramında elde edilen $\% \chi_2$ değerinden yaklaşık %6 fazla olması, ısı geçmiş 200 °C'de bekletilerek silinse bile, uygulanan

yaşlandırmanın polimerin kristal yapısında kalıcı değişikliklere neden olduğu anlaşılmıştır. Bu durum çekme testi sonuçları ile de desteklenmiştir.

5.3.4 Yoğunluk Ölçümleri

Yaşlandırılmış her bir numune için elde edilen yoğunluk ölçümleri Çizelge 5.9'de verilmiştir.

Çizelge 5.9 Yaşlandırılmış boruların yoğunluklarındaki değişim

Numune	Yoğunluk (g/cm ³)
PPR	0,899
PP-1500C	0,904
PP-500F	0,905
PP-1000P	0,901

Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi yaşlandırılmış bütün numunelerin yoğunlukları referans numuneye göre artış göstermiştir. Yoğunluk değerlerindeki bu artış DSC analizlerinden elde edilen (% χ) artışını ve PALS analizlerinden elde edilen serbest hacim boşluk çapındaki düşüşleri desteklemektedir. Dış hava koşullarında değişik sürelerde yapılan yaşlandırmanın polimerik yapıya uygulanması ile meydana gelen (% χ) değişimi ile yoğunluk arasında bir doğrusal bir ilişki olduğu literatürde raporlanmıştır [193]. Bu çalışmada yapılan tüm yaşlandırmalarda tiplerinde (% χ) değeri ile yoğunluk değeri artmıştır, anca yaşlandırma tiplerinin birbirinden farklı olmasından dolayı (% χ) ile yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki tespit edilmemiştir. Polipropilen kumaşların fotobozunması üzerine yapılan bir çalışmada da fotobozunma ile bozunma arttıkça yoğunlukta da artış olduğu gözlemlenmiştir [203].

5.3.5 Eriyik Akışı İndisi Ölçümleri

Eriyik akış indisi ya da eriyik akış hızı, bir polimerin boyutları belli kapiler borudan belirli sıcaklık ve yük altında 10 dakika boyunca aktığı miktardır [219], [220]. Polimerlerin işlenmesinde çok önemli bir faktör olan bu özellik aynı zamanda polimerin molekül ağırlığı ile ilişkilidir [221]. Polimerin herhangi bir nedenle (ısıl proses, fiziksel ve kimyasal yaşlanma) bozunması nedeni ile molekül ağırlığının düşmesi aynı zamanda eriyik akış indisinde artmaya neden olur. Polimerin zincir yapısında yan dallanmaların ve çapraz bağlanmaların artması molekül ağırlığını artıracak gibi eriyik akışı indisinde de düşmeye neden olacaktır [222], [223], [224].

Plastik borulardan alınan parçalar yan keski kullanılarak küçük parçalara (granüllere) ayrılmış ve Zwick 4100 MFI cihazında 230 °C sıcaklıkta, 2,16 kg ağırlıkta TS EN ISO 1133 standardına göre test edilmiştir [220]. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10 Yaşlandırılmış boruların MFI sonuçları

	MFI (gr/10 dak), 230 °C sıcaklıkta, 2,16 kg yük altında
PP-R	0,2923
PP-1500C	0,2912
PP-500F	0,2919
PP-1000P	0,3002

Çizelge 5.10'da elde edilen erime akış hızı değerlerine göre uygulanan yaşlandırmaların polimerin reolojik özelliklerini değiştirecek kadar fazla molekül ağırlığı değişimine neden olmadığı tespit edilmiştir.

5.3.6 Çekme Testi

Yaşlandırmanın plastik borunun mekanik özelliklerine etkisini incelemek için plastik boru numuneleri üzerinden TS 1398-2 EN ISO 527-2 standardına uygun olarak kaşık numuneleri alınmış ve Zwick 1455 çekme testi cihazı kullanılarak çekme testleri yapılmıştır [225]. Her bir boru numunesi için 4 çekme tesit yapılmış ve elde edilen sonuçların ortalaması Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11’de görüldüğü gibi yaşlandırılmış bütün numunelerin maksimum gerilmede % uzama değerleri referans numunenin maksimum gerilmede % uzama değerlerine nazaran artma göstermiştir. Aynı zamanda yaşlandırılmış bütün numuneler için elde edilen kopma gerilmesi ve kopma uzaması değerleri referans numuneye göre azalmıştır. Bu durum uygulanan yaşlandırma proseslerinin plastik borunun kristal yapısında değişikliklere neden olduğunu göstermekte ve DSC sonuçlarını desteklemektedir. Referans numune ile yaşlandırılmış numunelerin maksimum gerilme değerleri arasında kayda değer bir fark görülmemiştir.

Referans numunenin %749,40 olan kopmadaki uzama değeri atmosfer ortamında 110 °C’de yapılan yaşlandırmadan sonra (PP-500F) %416,27 değerine düşmüştür. Bu değer 95 °C’de 35 bar iç basınçta 1000 saat yapılan yaşlandırma sonucu (PP-1000P) % 686,94, 95 °C – 15 °C sıcak soğuk su çevrimi ile yapılan yaşlandırma sonrası da % 726,05 değerine düşmüştür. Elde edilen sonuçlar plastik borunun mekanik özelliklerine negatif yönde etinin en çok fırında yaşlandırma, daha sonra yüksek sıcaklık ve basınç altında yaşlandırmanın ve ısıl çevrim ile yaşlandırmanın neden olduğunu göstermektedir. PP-500F numunesinin kopmadaki uzamasının diğer yaşlandırılmış numunelerin kopmadaki uzamalarına oranla çok daha fazla düşmesi PP-500F numunesi için yapılan DSC analizinde birinci termogramda elde edilen erime pikinin başlangıç sıcaklığının referans numuneye göre 4 derece düşmesi ile de desteklendiği görüşmüştür.

Çizelge 5.11’de görüldüğü gibi yaşlandırılmış numunelerin kopma gerilmelerindeki değişimler kopma uzamalarındaki değişimler ile paralellik göstermiş, yaşlandırılmış tüm numuneler için kopma gerilmesinde düşme görülmüştür. Referans numunenin 27,48 N/mm² olan kopma gerilmesi fırında yaşlandırmadan sonra 20,12 N/mm²’ye,

sıcaklık ve basınç altında yaşlandırmadan sonra 22,60 N/mm²'ye, ısıl çevrim ile yaşlandırmadan sonra da 23,62 N/mm²'ye düşmüştür.

Çizelge 5.11 Tek katmanlı yaşlandırılmış borular için çekme testi sonuçları

Numuneler	Maksimum Gerilme (N/mm ²)	Maksimum Gerilmede Uzama (%)	Kopma Gerilmesi (N/mm ²)	Kopma uzaması (%)
PP-R	26,30	14,90	27,48	749,40
PP-500F	27,07	17,57	20,12	416,27
PP-1000P	27,70	17,70	22,60	686,94
PP-1500C	26,01	17,78	23,62	726,05

Yaşlandırılmış numunelerin termogramlarından elde edilen kristalinite değerleri arttıkça çekme testi sonucunda elde edilen kopma gerilmesi ve kopma uzaması değerlerinde de artma tespit edilmiştir.

Tek katmanlı borular için yapılan analizler sonucu elde edilen kristalinite ($\% \chi_1$), polimerin kristalin bölgesindeki serbest hacim yoğunluğu (I_3), polimerin kristalin bölgesindeki serbest hacimlerin ortalama yarıçapları (R_3), oksijen difüzyon katsayıları (D) ve yoğunluk ölçümleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12 Plastik boruların ($\% \chi_1$), I_3 , R_3 , D ve yoğunluk değerleri

	$\% \chi_1$	I_2	I_3	R_3 (nm)	D ($\times 10^{11}$ m ² /s)	Yoğunluk (g/cm ³)
PP-R	28,38	52,8	5,9	0,167	1,972	0,899
PP-1500C	35,13	12,8	9,7	0,146	2,404	0,904
PP-500F	40,29	53,6	8,7	0,160	2,830	0,905
PP-1000P	42,98	54,3	10,4	0,153	1,623	0,901

Tek katmanlı plastik boruların yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrası eriyik akış indisi (MFI), kopma gerilmesi, kopma uzaması, karbonil ve hidroksil indeksleri Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13 Plastik boruların MFI, kopma gerilmesi, kopma uzaması, CI ve HI değerleri

	MFI (g/10 dak)	Kopma gerilmesi (N/mm²)	Kopma Uzaması (%)	CI	HI
PP-R	0,2923	27,48	749,4	0,07	2,00
PP-500F	0,2919	20,12	416,27	1,09	8,96
PP-1000P	0,3002	22,60	686,94	1,40	27,23
PP-1500C	0,2912	23,62	726,05	2,80	123,70

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında silindirik koordinatlarda plastik boruların gaz difüzyon katsayısını ölçebilecek bir ölçüm sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu ölçüm sistemi ile 20 mm dış çapında 3,4 mm et kalınlığındaki polipropilen borular test edilmiş ve oksijen gaz difüzyon katsayısı bulunmuştur.

Polipropilen boruların kullanım ömürleri boyunca maruz kaldıkları fiziksel ve kimyasal yaşlanmanın borunun mekanik, morfolojik ve gaz difüzyon özelliklerine etkisini incelemek için plastik borular değişik şartlarda hızlandırılmış yaşlanma testlerine tabi tutulmuştur.

Kalın etli polipropilen boruların oksijen difüzyon katsayısı $1,92 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde polipropilen ince filmler ve levhalar için verilen $0,86 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ - $1,59 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ arasında verilmiştir. Bu durum proses geçişinin ve üretim yönteminin polipropilenin difüzyon katsayısında %20 ile %80 arasında değişimlere neden olabileceğini göstermiştir. Bu nedenle farklı bir proses ile üretilen bir polipropilen için elde edilen oksijen difüzyon katsayısının başka bir proses ile elde edilen polipropilen için kullanımı önemli tasarım hatalarına neden olabilir.

Uygulanan yaşlandırma testlerinin plastik borunun morfolojik yapısına etkisi Pozitron Yok Olma Ömrü Spektroskopisi (PALS), Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Eriyik Akış İndisi (MFI), yoğunluk ve çekme testleri ile incelenmiştir. Yaşlandırılan her bir borunun gaz difüzyon katsayılarındaki değişim geliştirilen ölçüm sistemi ile belirlenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda uygulanan bütün yaşlandırma tiplerinin plastik borunun $\% \chi_1$ değerlerinde referans boruya göre artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Yaşlandırmanın plastik borunun $\% \chi_1$ değerini artırması, PALS analizi sonucunda elde edilen kristal bölgedeki ortalama serbest hacim yarıçaplarında (R_3) referans boruya göre düşüş ile de doğrulanmıştır. $\% \chi_1$ 'deki artışı ve R_3 değerlerindeki düşüşü ölçülen yoğunluk değerleri de desteklemektedir. Aynı zamanda uygulanan tüm yaşlandırmalar sonucu plastik boru malzemesinin kristal fazındaki serbest hacim yoğunluğu (I_3) artmıştır.

Uygulanan yaşlandırma testlerinin polimerin zincir yapısında viskoziteyi değiştirecek kadar fazla bir bozunmaya neden olmadığı MFI sonuçlarından anlaşılmıştır. Ancak Çizelge 5.13'de görüldüğü gibi yaşlandırılan bütün numunelerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması düşmüş, aynı zamanda CI ve HI değerleri artmıştır. 110 °C etüv içerisinde 500 saat bekletilerek yapılan ısı yaşlandırmanın plastik borunun kopma uzamasında diğer yaşlandırma yöntemlerine nazaran çok daha etkili bir düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir.

CI ve HI değerlerindeki artış, polimerin zincir yapısındaki bozulmalara ve polar grupların oluşmasına yaşlandırma sırasında uygulanan sıcaklıktan ziyade mekanik zorlanmaların etkisini göstermiştir. CI ve HI değerleri, plastik boruya sıcaklık uygulaması (PP-500F) ile artmış, sıcaklık ve basınç uygulaması (PP-1000P) ile daha fazla artmış; sıcaklık, basınç, ısı uzama ve kısalmadan oluşan mekanik zorlanmalar (PP-1500C) eklenince daha da fazla artmıştır.

110 °C'de etüv içerisinde 500 saat yaşlandırmanın ve sıcak su – soğuk su ısı çevrim testi ile yapılan yaşlandırmanın plastik borunun oksijen gaz difüzyon katsayısını artırdığı tespit edilmiştir. Çizelge 5.12'de verildiği gibi kristalin bölgedeki ortalama serbest hacim yarıçapının düşmüş ve numunelerin yoğunluğunun artmış olmasına rağmen gaz difüzyon katsayısının artmış olması, bu iki yaşlandırma durumu için gaz difüzyon katsayısına kristalinin bölgedeki ortalama serbest hacim değişiminden daha çok başka parametrelerin, örneğin moleküler bozunmanın etkili olduğunu göstermektedir. PP-1000P numunesi hariç diğer numunelerde $\% \chi_1$ ve yoğunluk arttıkça gaz difüzyon katsayısının düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum da PP-500F ve PP-1500C

numuneleri için gaz difüzyonu üzerine kristal yapıdan daha çok yaşlandırmadan kaynaklanan moleküler bozunmanın sebep olduğu savını desteklemektedir.

95 °C’de, 35 bar iç basınç altında 1000 saat bekletilerek (PP-1000P) yapılan yaşlandırmanın neden olduğu yoğunluk değişimi diğer yaşlandırma tiplerine nazaran daha az olsa da, yaşlandırmalar arasında $\% \chi_1$ değerinde en fazla artış PP-1000P numunesinde gerçekleşmiştir. Yoğunluk değerinde artma az olmasına rağmen $\% \chi_1$ değerindeki artış yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında yaşlandırmanın morfolojik yapıda oluşan tekrar kristallenmenin diğer yaşlandırma tiplerine nazaran daha düzgün ve etkin olduğunu, aynı zamanda zincir yapıda daha az bozunmaya (zincir kopması, çapraz bağlanma, molekül ağırlığı düşüşü) neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi diğer yaşlandırma tipleri plastik borunun oksijen difüzyon katsayısında artmaya neden olurken, PP-1000P numunesinde bu katsayının düşmesine neden olmuştur. PALS ve DSC analizlerinden elde edilen kristal yapı değişimleri de PP-1000P numunesi için gaz difüzyon katsayısının düşmesini desteklemektedir.

Yapılan bütün ölçümlerde katmanlı yapının oksijen difüzyon katsayısını düşürdüğü görülmektedir. Bu düşüş %25 oranında cam elyaf ve kalsit içeren kompozit yapılar için sırası ile %5 ve %4 oranında iken, sadece % 5 oranında nanokil içeren kompozit yapı için %16 civarındadır. Kil nano boyutlarda ve tabakalı yapıda olduğu için polimerik yapı içerisindeki serbest hacim boşluklarına yerleşebilmekte ve bu nedenle gaz geçirgenliğini nano boyutta olmayan kompozit yapılara nazaran daha fazla düşürebilmektedir. Sıcak presleme yöntemi ile elde edilmiş %5 nanokil içeren 1 mm kalınlığındaki polipropilen levhalar için oksijen bariyer özelliklerindeki artış %30 civarında iken bu değer ekstrüzyon yöntemi ile üretilen ve 0,8 mm kalınlığında kompozit katman içeren çok katmanlı borular için %16 civarındadır. Bu bulgu yine plastik ürünlerde üretim prosesinin farklı olmasının kompozit yapılarda da oksijen geçirgenliği anlamında farklı sonuçlar oluşturacağını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlardan polipropilen boruların hem ev tesisatında hem de endüstriyel uygulamalarında kullanım ömürleri boyunca mekanik özelliklerinde azalmalar olacağı görülmektedir. Ancak ev tesisatındaki yaşlanmayı ifade eden sıcak-soğuk su çevrimi

sonucunda plastik borunun oksijen gaz difüzyonun artacağı görülürken, endüstriyel uygulamalarda zamanla yaşlanmayı ifade eden yüksek sıcaklık ve basınç altında yapılan yaşlandırma sonrasında polipropilen borunun oksijen gaz difüzyon katsayısının zamanla düşeceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Koros, W. J., (1989). Barrier Polymers and Structures, ACS, Texas.
- [2] P.Neogi, (1996). Diffusion In Polymers, Marcel Dekker, New York.
- [3] Mittal, V., (2009). Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites, Nova Science Publishers, Inc., New York.
- [4] Massey, L. K., (2003). Permeability Properties of Plastics and Elastomers - A Guide to Packaging and Barrier Materials, William Andrew Publishing, New York.
- [5] Laot, C. M., (2001). "Gas Transport Properties In Polycarbonate - Influence of The Cooling Rate, Physical Aging and Orientation", Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.
- [6] Shingra, S. S., (1997). "Mixed Gas Transport Study Through Polymeric Membranes : E Novel Technique", Virginia Polytechnic Institute and State University Virginia.
- [7] Matteucci, S. T., (2007). "Gas Transport Properties of Reverse Selective Nanocomposite Materials", The University of Texas at Austin Texas.
- [8] Barrer, R. M., (1951). Diffusion In And Throuhg Solids, Cambridge University Press, Cambridge.
- [9] Choudalakis, G.Gotsis, A. D., (2009). "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review", European Polymer Journal, 45(4). 967-984.
- [10] Laffin, C., Forristal, P. D.ve O'Kiely, P., (2009). "Evolution of CO2 Permeation Properties of LDPE/LLDPE Films upon Uni-axial Stretching", Packaging Technology and Science, 22(1). 9-29.
- [11] Hale, W. R., Dohrer, K. K., Tant, M. R.ve Sand, I. D., (2001). "A diffusion model for water vapor transmission through microporous polyethylene/CaCo3 films", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 187-188. 483-491.
- [12] Mogri, Z.Paul, D. R., (2001). "Gas sorption and transport in side-chain crystalline and molten poly(octadecyl acrylate)", Polymer, 42(6). 2531-2542.

- [13] Ghosal, K. Freeman, B. D., (1994). "Gas separation using polymer membranes: an overview", *Polymers for Advanced Technologies*, 5(11). 673-697.
- [14] Tsujita, Y., (2003). "Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids", *Progress in Polymer Science*, 28(9). 1377-1401.
- [15] Barbari, T. A. Conforti, R. M., (1994). "Recent theories of gas sorption in polymers", *Polymers for Advanced Technologies*, 5(11). 698-707.
- [16] Lipscomb, G. G., Banerjee, T. ve Chhajer, M., (1994). "Sorption and permeation in elastic solids: applicability to gas transport in glassy polymeric materials", *Polymers for Advanced Technologies*, 5(11). 708-723.
- [17] Islam, M. A. Buschatz, H., (2002). "Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility mode?", *Chemical Engineering Science*, 57(11). 2089-2099.
- [18] Laot, C. M., Marand, E., Schmittmann, B. ve Zia, R. K. P., (2003). "Effects of Cooling Rate and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Polycarbonate", *Macromolecules*, 36(23). 8673-8684.
- [19] Punsalan, D. Koros, W. J., (2005). "Drifts in penetrant partial molar volumes in glassy polymers due to physical aging", *Polymer*, 46(23). 10214-10220.
- [20] Vijay, Y. K., (2003). "Characterization of nuclear tracks by positron annihilation and gas permeation", *Radiation Measurements*, 36(1-6). 57-61.
- [21] Bradac, C., Consolati, G. ve Quasso, F., (2009). "Temperature dependence of free volume in atactic polypropylene", *European Polymer Journal*, 45(11). 3010-3015.
- [22] Wang, Z. F., Wang, B., Yang, Y. R. ve Hu, C. P., (2003). "Correlations between gas permeation and free-volume hole properties of polyurethane membranes", *European Polymer Journal*, 39(12). 2345-2349.
- [23] Bi, J. J., Wang, C. L., Kobayashi, Y., Ogasawara, K. ve Yamasaki, A., (2003). "Effect of the casting solvent on the free-volume characteristics and gas permeability of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, 87(3). 497-501.
- [24] Kelkar, A. J. Paul, D. R., (2001). "Water vapor transport in a series of polyarylates", *Journal of Membrane Science*, 181(2). 199-212.
- [25] Mohamed, H. F. M., Ito, K., Kobayashi, Y., Takimoto, N., Takeoka, Y. ve Ohira, A., (2008). "Free volume and permeabilities of O₂ and H₂ in Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells", *Polymer*, 49(13-14). 3091-3097.
- [26] Wate, S., Acharya, N. K., Bhahada, K. C., Vijay, Y. K., Tripathi, A., Avasthi, D. K., Das, D. ve Ghugre, S., (2005). "Positron annihilation lifetime and gas permeation studies of energetic ion-irradiated polycarbonate membranes", *Radiation Physics and Chemistry*, 73(5). 296-301.
- [27] McHattie, J. S., Koros, W. J. ve Paul, D. R., (1991). "Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings", *Polymer*, 32(5). 840-850.

- [28] Gringolts, M., Bermeshev, M., Yampolskii, Y., Starannikova, L., Shantarovich, V.ve Finkelshtein, E., (2010). "New High Permeable Addition Poly(tricyclononenes) with Si(CH₃)₃ Side Groups. Synthesis, Gas Permeation Parameters, and Free Volume", *Macromolecules*, 43(17). 7165-7172.
- [29] McGonigle, E. A., Liggat, J. J., Pethrick, R. A., Jenkins, S. D., Daly, J. H.ve Hayward, D., (2001). "Permeability of N₂, Ar, He, O₂ and CO₂ through biaxially oriented polyester films -- dependence on free volume", *Polymer*, 42(6). 2413-2426.
- [30] Miyata, S., Sato, S., Nagai, K., Nakagawa, T.ve Kudo, K., (2008). "Relationship between gas transport properties and fractional free volume determined from dielectric constant in polyimide films containing the hexafluoroisopropylidene group", *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6). 3933-3944.
- [31] Kozlov, G., Nafadzokova, L.ve Zaikov, G., (2007). "Multifractal treatment of free volume and diffusion of gases in polyethylene", *High Temperature*, 45(6). 757-762.
- [32] Ferreira Marques, M. F., Lopes Gil, C., Gordo, P. M., Kajesos, Z., de Lima, A. P., Queiroz, D. P.ve de Pinho, M. N., "Free-volume studies in polyurethane membranes by positron annihilation spectroscopy", *Radiation Physics and Chemistry*, 68(3-4). 573-576.
- [33] Li, H., Freeman, B. D.ve Ekiner, O. M., "Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers", *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof.
- [34] Jean, Y. C., Yuan, J. P., Liu, J., Deng, Q.ve Yang, H., (1995). "Correlations between gas permeation and free-volume hole properties probed by positron annihilation spectroscopy", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 33(17). 2365-2371.
- [35] Ayala, D., Lozano, A. E., de Abajo, J., García-Perez, C., de la Campa, J. G., Peinemann, K. V., Freeman, B. D.ve Prabhakar, R., (2003). "Gas separation properties of aromatic polyimides", *Journal of Membrane Science*, 215(1-2). 61-73.
- [36] Xu, J. W., Chng, M. L., Chung, T. S., He, C. B.ve Wang, R., (2003). "Permeability of polyimides derived from non-coplanar diamines and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride", *Polymer*, 44(16). 4715-4721.
- [37] J.Crank, (1975). *The Mathematics Of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford.
- [38] Rutherford, S. W.Do, D. D., (1997). "Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes", *Adsorption*, 3(4). 283-312.
- [39] Sanchez, J., Gijiu, C. L., Hynek, V., Muntean, O.ve Julbe, A., (2001). "The application of transient time-lag method for the diffusion coefficient estimation on zeolite composite membranes", *Separation and Purification Technology*, 25(1-3). 467-474.

- [40] Kruczek, B., Shemshaki, F., Lashkari, S., Chapanian, R.ve Frisch, H. L., (2006). "Effect of a resistance-free tank on the resistance to gas transport in high vacuum tube", *Journal of Membrane Science*, 280(1-2). 29-36.
- [41] Tiemblo, P., Guzmán, J., Riande, E., Salvador, E. F.ve Peinado, C., (2001). "Gas-transport properties in crosslinked polymers. I. Aliphatic polyurethane–acrylate-based adhesives", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(7). 786-795.
- [42] Favre, E., Morliere, N.ve Roizard, D., (2002). "Experimental evidence and implications of an imperfect upstream pressure step for the time-lag technique", *Journal of Membrane Science*, 207(1). 59-72.
- [43] Jarus, D., Hiltner, A.ve Baer, E., (2002). "Barrier properties of polypropylene/polyamide blends produced by microlayer coextrusion", *Polymer*, 43(8). 2401-2408.
- [44] Brun, H., (1970). *Method And Aparatus For Measuring The Gas And Vapor Permeability of Films*, 1970: ABD.
- [45] Mayer, D. W.ve Neiss, R. L., (1992). *Device For Measuring Gas Permeation* 1992, Modern Controls, Inc.,: ABD.
- [46] Ploehn, H. J., Monnier, J. R.ve Chen, X., (2010). *System And Methods For Measurements of Gas Permeation Through Polymer Films*, 2010: ABD.
- [47] Samersky, F. E., McGurk, J. A.ve Teitlebaum, A. R., (2009). *Gas Permeation Testing System*, 2009: ABD.
- [48] Callan, L. W., (1987). *Sytem For Analysing Permeation Of A Gas Or Vapor Through A Film Or Membrane*, 1987: ABD.
- [49] Reid, P. L., (1984). *Apparatus For Measuring Gas Transmission Through Films*, 1984: ABD.
- [50] Tou, J. C.ve Rulf, D. C., (1990). *Permeation Measurement Device*, 1990: ABD.
- [51] Plester, G., Ehrich, H.ve Schoenese, T., (2004). *Method For DEtermining The Permeation Of Gases Into or Out Of Plastic Packages And For Determination of Shelf-Life With Respect To Gas Permeation*, 2004: ABD.
- [52] Echigo, N., Okumura, H.ve Satani, H., (2004). *Gas Permeability Measurement Method And Gas Permeability Measurement Device*, 2004: ABD
- [53] ASTM D 3985-05, (2005). *Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using Coulometric Sensor*, ASTM, ABD
- [54] Di Felice, R., Cazzola, D., Cobror, S.ve Oriani, L., (2008). "Oxygen permeation in PET bottles with passive and active walls", *Packaging Technology and Science*, 21(7). 405-415.
- [55] Prodpran, T., Shenogin, S.ve Nazarenko, S., (2002). "Gas transport behavior of semicrystalline syndiotactic polystyrene containing [alpha] and [beta] crystalline forms", *Polymer*, 43(8). 2295-2309.

- [56] Sekelik, D. J., Stepanov, E. V., Nazarenko, S., Schiraldi, D., Hiltner, A. ve Baer, E., (1999). "Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(8). 847-857.
- [57] Netramai, S., Rubino, M., Auras, R. ve Annous, B. A., (2009). "Mass transfer study of chlorine dioxide gas through polymeric packaging materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5). 2929-2936.
- [58] Marais, S., Saiter, J. M., Devallencourt, C., Nguyen, Q. T. ve Métayer, M., (2002). "Study of transport of small molecules through ethylene-co-vinyl acetate copolymers films. Part B: CO₂ and O₂ gases", *Polymer Testing*, 21(4). 425-431.
- [59] Marais, S., Bureau, E., Gouanvé, F., Ben Salem, E., Hirata, Y., Andrio, A., Cabot, C. ve Atmani, H., (2004). "Transport of water and gases through EVA/PVC blend films--permeation and DSC investigations", *Polymer Testing*, 23(4). 475-486.
- [60] Stern, S. A., Gareis, P. J., Sinclair, T. F. ve Mohr, P. H., (1963). "Performance of a versatile variable-volume permeability cell. Comparison of gas permeability measurements by the variable-volume and variable-pressure methods", *Journal of Applied Polymer Science*, 7(6). 2035-2051.
- [61] ASTM D 1434-82, (1982). Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting, ABD
- [62] Au, L. T. Y., Chau, J. L. H., Ariso, C. T. ve Yeung, K. L., (2001). "Preparation of supported Sil-1, TS-1 and VS-1 membranes: Effects of Ti and V metal ions on the membrane synthesis and permeation properties", *Journal of Membrane Science*, 183(2). 269-291.
- [63] Chenar, M. P., Soltanieh, M., Matsuura, T., Tabe-Mohammadi, A. ve Feng, C., (2006). "Gas permeation properties of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes", *Separation and Purification Technology*, 51(3). 359-366.
- [64] Ismail, A. F., Kusworo, T. D. ve Mustafa, A., (2008). "Enhanced gas permeation performance of polyethersulfone mixed matrix hollow fiber membranes using novel Dynasylan Ameo silane agent", *Journal of Membrane Science*, 319(1-2). 306-312.
- [65] Mousavi, S. A., Gholizadeh, M., Sedghi, S., Pourafshari-Chenar, M., Barmala, M. ve Soltani, A., (2010). "Effects of preparation conditions on the morphology and gas permeation properties of polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate (EVA) films", *Chemical Engineering Research and Design*, 88(12). 1593-1598.
- [66] Pinnau, I., He, Z. ve Morisato, A., (2004). "Synthesis and gas permeation properties of poly(dialkylacetylenes) containing isopropyl-terminated side-chains", *Journal of Membrane Science*, 241(2). 363-369.
- [67] Sadeghi, M., Khanbabaei, G., Dehaghani, A. H. S., Sadeghi, M., Aravand, M. A., Akbarzade, M. ve Khatti, S., (2008). "Gas permeation properties of ethylene

- vinyl acetate–silica nanocomposite membranes", *Journal of Membrane Science*, 322(2). 423-428.
- [68] Yang, J.-M., Ping Chang Chian, C.ve Hsu, K.-Y., (1999). "Oxygen permeation in SBS-g-DMAEMA copolymer membrane prepared by UV photografting without degassing", *Journal of Membrane Science*, 153(2). 175-182.
- [69] Liu, L., Chakma, A.ve Feng, X., (2006). "Sorption, diffusion, and permeation of light olefins in poly(ether block amide) membranes", *Chemical Engineering Science*, 61(18). 6142-6153.
- [70] Patil, V. E., van den Broeke, L. J. P., Vercauteren, F. F.ve Keurentjes, J. T. F., (2006). "Permeation of supercritical carbon dioxide through polymeric hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 271(1-2). 77-85.
- [71] Kruczek, B.Matsuura, T., (2000). "Limitations of a constant pressure-type testing system in determination of gas transport properties of hydrophilic films", *Journal of Membrane Science*, 177(1-2). 129-142.
- [72] Lashkari, S., Tran, A.ve Kruczek, B., (2008). "Effect of back diffusion and back permeation of air on membrane characterization in constant pressure system", *Journal of Membrane Science*, 324(1-2). 162-172.
- [73] Favre, E., Simondi, B., Vistoli, P. P., Adenot, F.ve Mauviel, G., (2004). "Experimental measurement of gas permeability through bitumen: results for H₂, N₂ and O₂", *Fuel*, 83(1). 89-96.
- [74] Ye, X., Lv, L., Zhao, X. S.ve Wang, K., (2006). "Permeation time lag in polymeric hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 283(1-2). 425-429.
- [75] Jansen, J. C., Friess, K.ve Drioli, E., (2011). "Organic vapour transport in glassy perfluoropolymer membranes: A simple semi-quantitative approach to analyze clustering phenomena by time lag measurements", *Journal of Membrane Science*, 367(1-2). 141-151.
- [76] Taveira, P., Mendes, A.ve Costa, C., (2003). "On the determination of diffusivity and sorption coefficients using different time-lag models", *Journal of Membrane Science*, 221(1-2). 123-133.
- [77] Li, Y., Cao, C., Chung, T.-S.ve Pramoda, K. P., (2004). "Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 245(1-2). 53-60.
- [78] Hosseini, S. S., Peng, N.ve Chung, T. S., (2010). "Gas separation membranes developed through integration of polymer blending and dual-layer hollow fiber spinning process for hydrogen and natural gas enrichments", *Journal of Membrane Science*, 349(1-2). 156-166.
- [79] Li, D. F., Chung, T.-S., Wang, R.ve Liu, Y., (2002). "Fabrication of fluoropolyimide/polyethersulfone (PES) dual-layer asymmetric hollow fiber membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 198(2). 211-223.

- [80] Jiang, L., Chung, T.-S., Li, D. F., Cao, C.ve Kulprathipanja, S., (2004). "Fabrication of Matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 240(1-2). 91-103.
- [81] Widjojo, N., Zhang, S. D., Chung, T. S.ve Liu, Y., (2007). "Enhanced gas separation performance of dual-layer hollow fiber membranes via substructure resistance reduction using mixed matrix materials", *Journal of Membrane Science*, 306(1-2). 147-158.
- [82] Chang, D., Min, J., Oh, S.ve Moon, K., (1998). "Effect of pressure drop on performance of hollow-fiber membrane module for gas permeation", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15(4). 396-403.
- [83] Jie, X., Cao, Y., Lin, B.ve Yuan, Q., (2004). "Gas permeation performance of cellulose hollow fiber membranes made from the cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H₂O system", *Journal of Applied Polymer Science*, 91(3). 1873-1880.
- [84] Li, Y., Jiang, L. Y.ve Chung, T.-S., (2005). "A New Testing System To Determine the O₂/N₂ Mixed-Gas Permeation through Hollow-Fiber Membranes with an Oxygen Analyzer", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(2). 871-874.
- [85] Kong, J.Li, K., (2001). "An improved gas permeation method for characterising and predicting the performance of microporous asymmetric hollow fibre membranes used in gas absorption", *Journal of Membrane Science*, 182(1-2). 271-281.
- [86] Ogawa, M.Nakano, Y., (1999). "Gas permeation through carbonized hollow fiber membranes prepared by gel modification of polyamic acid", *Journal of Membrane Science*, 162(1-2). 189-198.
- [87] Favvas, E. P., Kapantaidakis, G. C., Nolan, J. W., Mitropoulos, A. C.ve Kanellopoulos, N. K., (2007). "Preparation, characterization and gas permeation properties of carbon hollow fiber membranes based on Matrimid® 5218 precursor", *Journal of Materials Processing Technology*, 186(1-3). 102-110.
- [88] Tanihara, N., Shimazaki, H., Hirayama, Y., Nakanishi, S., Yoshinaga, T.ve Kusuki, Y., (1999). "Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes prepared from asymmetric polyimide hollow fiber", *Journal of Membrane Science*, 160(2). 179-186.
- [89] Wang, K., (2005). "Gas permeation in hollow fiber membranes with nonlinear sorption isotherm and concentration dependent diffusion coefficient", *Journal of Membrane Science*, 267(1-2). 99-103.
- [90] Ash, R., (2001). "A note on permeation with boundary-layer resistance", *Journal of Membrane Science*, 186(1). 63-69.
- [91] Ash, R., (2006). "Time-lags for radial transport with boundary-layer resistance in a [nu]-dimensional membrane", *Journal of Membrane Science*, 278(1-2). 43-65.

- [92] Matteucci, S., Kusuma, V. A., Swinnea, S.ve Freeman, B. D., (2008). "Gas permeability, solubility and diffusivity in 1,2-polybutadiene containing brookite nanoparticles", *Polymer*, 49(3). 757-773.
- [93] Hao, N., Bohning, M.ve Schonhals, A., (2010). "CO₂ Gas Transport Properties of Nanocomposites Based on Polyhedral Oligomeric Phenethyl-Silsesquioxanes and Poly(bisphenol A carbonate)", *Macromolecules*, 43(22). 9417-9425.
- [94] Takahashi, S.Paul, D. R., (2006). "Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 2: With chemical coupling to matrix", *Polymer*, 47(21). 7535-7547.
- [95] Strano, M. S.Foley, H. C., (2002). "Temperature- and pressure-dependent transient analysis of single component permeation through nanoporous carbon membranes", *Carbon*, 40(7). 1029-1041.
- [96] Moradi Shehni, P., Amooghin, A. E., Ghadimi, A., Sadrzadeh, M.ve Mohammadi, T., (2011). "Modeling of unsteady-state permeation of gas mixture through a self-synthesized PDMS membranes", *Separation and Purification Technology*, 76(3). 385-399.
- [97] Tomé, L. C., Gonçalves, C. M. B., Boaventura, M., Brandão, L., Mendes, A. M., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Freire, C. S. R.ve Marrucho, I. M., (2011). "Preparation and evaluation of the barrier properties of cellophane membranes modified with fatty acids", *Carbohydrate Polymers*, 83(2). 836-842.
- [98] Santos, J. M. F. D.et al., (1990). "Outgassing measurements in undergraduate vacuum laboratory experiments: a simple method", *European Journal of Physics*, 11(4). 249.
- [99] Dylla, H. F., Manos, D. M.ve LaMarche, P. H., (1993). "Correlation of outgassing of stainless steel and aluminum with various surface treatments", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(5). 2623-2636.
- [100] Bennett, J. R. J., Hughes, S., Elsey, R. J.ve Parry, T. P., (2004). "Outgassing from stainless steel and the effects of the gauges", *Vacuum*, 73(2). 149-153.
- [101] Nevshupa, R. A.de Segovia, J. L., (2002). "Outgassing from stainless steel under impact in UHV", *Vacuum*, 64(3-4). 425-430.
- [102] Nemanič, V.Bogataj, T., (1998). "Outgassing of thin wall stainless steel chamber", *Vacuum*, 50(3-4). 431-437.
- [103] Shin, Y. H., Hong, S. S., Lim, I. T., Kim, J. H., Seong, D. J., Chung, K. H., Moon, G. W.ve Choi, S. W., (2005). Measurement of outgassing in a vacuum environment. Vol. 277-279. Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon.
- [104] Nagamitsu, Y., (2001). "Modeling of outgassing or pumping functions of the constituent elements such as chamber walls and high-vacuum pumps", *Applied Surface Science*, 169-170(0). 685-688.
- [105] Kurokouchi, S.Kato, S., (2000). "Outgassing characteristics by mechanical action of all-metal gate valve", *Vacuum*, 56(3). 213-220.

- [106] Peressadko, A. G., Nevshupa, R. A.ve Deulin, E. A., (2002). "Mechanically stimulated outgassing from ball bearings in vacuum", *Vacuum*, 64(3-4). 451-456.
- [107] Gu, B.Huang, X., (2006). "Investigation of leak detection method by means of measuring the pressure increment in vacuum", *Vacuum*, 80(9). 996-1002.
- [108] Grossi, N., Espuche, E.ve Escoubes, M., (2001). "Transport properties of Nafion®/cyclodextrin membranes", *Separation and Purification Technology*, 22-23. 255-267.
- [109] Holden, P. S., Orchard, G. A. J.ve Ward, I. M., (1985). "A study of the gas barrier properties of highly oriented polyethylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(4). 709-731.
- [110] Huang, Y.Paul, D. R., (2004). "Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability", *Polymer*, 45(25). 8377-8393.
- [111] Raharjo, R. D., Lin, H., Sanders, D. F., Freeman, B. D., Kalakkunnath, S.ve Kalika, D. S., (2006). "Relation between network structure and gas transport in crosslinked poly(propylene glycol diacrylate)", *Journal of Membrane Science*, 283(1-2). 253-265.
- [112] de Sales, J. A., Patrício, P. S. O., Machado, J. C., Silva, G. G.ve Windmöller, D., (2008). "Systematic investigation of the effects of temperature and pressure on gas transport through polyurethane/poly(methylmethacrylate) phase-separated blends", *Journal of Membrane Science*, 310(1-2). 129-140.
- [113] Villaluenga, J. P. G.Seoane, B., (2001). "Experimental estimation of gas-transport properties of linear low-density polyethylene membranes by an integral permeation method", *Journal of Applied Polymer Science*, 82(12). 3013-3021.
- [114] Villaluenga, J. P. G., Seoane, B.ve Compañ, V., (1998). "Diffusional characteristics of coextruded linear low-density polyethylenes prepared from different conditions of processing", *Journal of Applied Polymer Science*, 70(1). 23-37.
- [115] Matteucci, S., Raharjo, R. D., Kusuma, V. A., Swinnea, S.ve Freeman, B. D., (2008). "Gas permeability, solubility, and diffusion coefficients in 1,2-polybutadiene containing magnesium oxide", *Macromolecules*, 41(6). 2144-2156.
- [116] Costamagna, V., Strumia, M., Lopez-Gonzalez, M.ve Riande, E., (2007). "Gas transport in surface grafted polypropylene films with poly(acrylic acid) chains", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45(17). 2421-2431.
- [117] Clive MaierCalafut, T., (1998). *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook* Plastics Design Library, New York.
- [118] Busico, V.Cipullo, R., (2001). "Microstructure of polypropylene", *Progress in Polymer Science*, 26(3). 443-533.
- [119] Burfield, D. R., McKenzie, I. D.ve Tait, P. J. T., (1972). "Ziegler-Natta catalysis: 1. A general kinetic scheme", *Polymer*, 13(7). 302-306.

- [120] Hlatky, G. G., (1999). "Metallocene catalysts for olefin polymerization: Annual review for 1996", *Coordination Chemistry Reviews*, 181(1). 243-296.
- [121] Ewen, J. A., (1984). "Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts", *Journal of the American Chemical Society*, 106(21). 6355-6364.
- [122] Arranz-Andrés, J., Peña, B., Benavente, R., Pérez, E.ve Cerrada, M. L., (2007). "Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene", *European Polymer Journal*, 43(6). 2357-2370.
- [123] Cheng, S. Z. D., Janimak, J. J., Zhang, A.ve Hsieh, E. T., (1991). "Isotacticity effect on crystallization and melting in polypropylene fractions: 1. Crystalline structures and thermodynamic property changes", *Polymer*, 32(4). 648-655.
- [124] De Rosa, C. Auriemma, F., (2006). "Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer", *Progress in Polymer Science*, 31(2). 145-237.
- [125] De Rosa, C., Auriemma, F.ve Resconi, L., (2005). "Influence of Chain Microstructure on the Crystallization Kinetics of Metallocene-Made Isotactic Polypropylene", *Macromolecules*, 38(24). 10080-10088.
- [126] Harding, G. W. van Reenen, A. J., (2011). "Polymerisation and structure-property relationships of Ziegler-Natta catalysed isotactic polypropylenes", *European Polymer Journal*, 47(1). 70-77.
- [127] Housmans, J. W., Gahleitner, M., Peters, G. W. M.ve Meijer, H. E. H., (2009). "Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene", *Polymer*, 50(10). 2304-2319.
- [128] Mykhaylyk, O. O., Fernyhough, C. M., Okura, M., Fairclough, J. P. A., Ryan, A. J.ve Graham, R., (2011). "Monodisperse macromolecules - A stepping stone to understanding industrial polymers", *European Polymer Journal*, 47(4). 447-464.
- [129] Parent, J. S., Bodsworth, A., Sengupta, S. S., Kontopoulou, M., Chaudhary, B. I., Poche, D.ve Cousteaux, S., (2009). "Structure-rheology relationships of long-chain branched polypropylene: Comparative analysis of acrylic and allylic coagent chemistry", *Polymer*, 50(1). 85-94.
- [130] Abu-Sharkh, B. F., (2004). "Influence of tacticity on solubility of propene monomer in isotactic and syndiotactic polypropylene", *Polymer*, 45(18). 6383-6389.
- [131] Gómez-Elvira, J. M., Tiemblo, P., Elvira, M., Matisova-Rychla, L.ve Rychly, J., (2004). "Relaxations and thermal stability of low molecular weight predominantly isotactic metallocene and Ziegler-Natta polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, 85(2). 873-882.
- [132] Madkour, T. M. Soldera, A., (2001). "Tacticity induced molecular microstructure dependence of the configurational properties of metallocene-synthesized polypropylenes", *European Polymer Journal*, 37(6). 1105-1113.

- [133] Nakatani, H., Suzuki, S., Tanaka, T. ve Terano, M., (2005). "New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities", *Polymer*, 46(26). 12366-12371.
- [134] Virkkunen, V., Laari, P., Pitkänen, P. ve Sundholm, F., (2004). "Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. 1. Fractionation of polypropylene", *Polymer*, 45(9). 3091-3098.
- [135] Xiao, Z., Li, L., Zhou, D., Xue, G., Yuan, Z. ve Dai, Q., (2003). "Isothermal crystallization of low ethylene content polypropylene random copolymer recovered from decalin and n-hexadecane", *Thermochimica Acta*, 404(1-2). 283-288.
- [136] Nitta, K.-H., Shin, Y.-W., Hashiguchi, H., Tanimoto, S. ve Terano, M., (2005). "Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers", *Polymer*, 46(3). 965-975.
- [137] Luo, F., Wang, J., Bai, H., Wang, K., Deng, H., Zhang, Q., Chen, F., Fu, Q. ve Na, B., (2011). "Synergistic toughening of polypropylene random copolymer at low temperature: [beta]-Modification and annealing", *Materials Science and Engineering: A*, 528(22-23). 7052-7059.
- [138] Deveci, S., (2006). "Plastik Boru Üretimine Değişik Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi", Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [139] D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Cecchin, G. ve Corrieri, R., (1999). "Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: effects of the copolymer microstructure and content on rheology, morphology and properties of injection moulded samples", *Polymer*, 40(10). 2745-2757.
- [140] Foresta, T., Piccarolo, S. ve Goldbeck-Wood, G., (2001). "Competition between [alpha] and [gamma] phases in isotactic polypropylene: effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates", *Polymer*, 42(3). 1167-1176.
- [141] Kontopoulou, M., Wang, W., Gopakumar, T. G. ve Cheung, C., (2003). "Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene-[alpha]-olefin copolymer/polypropylene blends", *Polymer*, 44(24). 7495-7504.
- [142] Li, R., Zhang, X., Zhao, Y., Hu, X., Zhao, X. ve Wang, D., (2009). "New polypropylene blends toughened by polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloy: Compositional and morphological influence on mechanical properties", *Polymer*, 50(21). 5124-5133.
- [143] Nitta, K., Kawada, T., Yamahiro, M., Mori, H. ve Terano, M., (2000). "Polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene) addition to polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) blends: morphology and mechanical properties", *Polymer*, 41(18). 6765-6771.

- [144] Zhou, H., Ying, J., Liu, F., Xie, X.ve Li, D., (2010). "Non-isothermal crystallization behavior and kinetics of isotactic polypropylene/ethylene-octene blends. Part I: Crystallization behavior", *Polymer Testing*, 29(6). 640-647.
- [145] McNally, T., McShane, P., Nally, G. M., Murphy, W. R., Cook, M.ve Miller, A., (2002). "Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene 1-octene copolymer blends", *Polymer*, 43(13). 3785-3793.
- [146] Lu, Q.Dou, Q., (2008). "Crystalline form transformation of isotactic polypropylene induced by N,N'-diphenyl glutaramide", *e-polymers*, 076.
- [147] Lorenzo, V., Polo-Corpa, M. J., Pérez, E., Benavente, R., de la Orden, M. U.ve Martínez-Urreaga, J., (2011). "Polymorphism in a metallocenic isotactic polypropylene as revealed by means of FTIR spectroscopy: Influence of the processing conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 121(2). 1023-1031.
- [148] Dou, Q., Meng, M.-R.ve Li, L., (2010). "Effect of pimelic acid treatment on the crystallization, morphology, and mechanical properties of isotactic polypropylene/mica composites", *Polymer Composites*, 31(9). 1572-1584.
- [149] Zeng, A., Zheng, Y., Qiu, S.ve Guo, Y., (2011). "Isothermal crystallization and melting behavior of polypropylene with lanthanum complex of cyclodextrin derivative as a β -nucleating agent", *Journal of Applied Polymer Science*, 121(6). 3651-3661.
- [150] Xie, H.-Q., Zhang, S.ve Xie, D., (2005). "An efficient way to improve the mechanical properties of polypropylene/short glass fiber composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4). 1414-1420.
- [151] Ebner, K., Emig, J.ve Ruemer, F., (2010). *Pressure Pipes, 2010: ABD*.
- [152] Villaluenga, J. P. G., Khayet, M., Lopez-Manchado, M. A., Valentin, J. L., Seoane, B.ve Mengual, J. I., (2007). "Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes", *European Polymer Journal*, 43(4). 1132-1143.
- [153] Hedenqvist, M. S.Johansson, K. S., (2003). "Barrier properties of SiO_x-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding", *Surface and Coatings Technology*, 172(1). 7-12.
- [154] Kim, T.-J., Jurng, T.-H., Chung, U.-H.ve Hong, S.-I., (2001). "Simultaneous determination of oxygen transport characteristics of six membranes by hexagonal dissolved oxygen sensor system", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72(1). 11-20.
- [155] Somlai, L. S., Liu, R. Y. F., Landoll, L. M., Hiltner, A.ve Baer, E., (2005). "Effect of orientation on the free volume and oxygen transport of a polypropylene copolymer", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(10). 1230-1243.
- [156] Lin, Y. J., Hiltner, A.ve Baer, E., (2010). "Nanolayer enhancement of biaxially oriented polypropylene film for increased gas barrier", *Polymer*, 51(24). 5807-5814.

- [157] Deng, C. S., Assender, H. E., Dinelli, F., Kolosov, O. V., Briggs, G. A. D., Miyamoto, T. ve Tsukahara, Y., (2000). "Nucleation and growth of gas barrier aluminium oxide on surfaces of poly(ethylene terephthalate) and polypropylene: Effects of the polymer surface properties", *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics*, 38(23). 3151-3162.
- [158] Inagaki, N., Tasaka, S. ve Nakajima, T., (2000). "Preparation of oxygen gas barrier polypropylene films by deposition of SiO_x films plasma-polymerized from mixture of tetramethoxysilane and oxygen", *Journal of Applied Polymer Science*, 78(13). 2389-2397.
- [159] Jang, K. Kim, H., (2007). "The gas barrier coating of 3-aminopropyltriethoxysilane on polypropylene film", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41(1). 19-24.
- [160] Mittal, V., (2007). "Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay", *European Polymer Journal*, 43(9). 3727-3736.
- [161] Teramae, T. Kumazawa, H., (2007). "Gas permeability and permselectivity of plasma-treated polypropylene membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, 104(5). 3236-3239.
- [162] Vassiliou, A., Bikiaris, D., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Stavrev, S. Y. ve Docoslis, A., (2008). "Nanocomposites of isotactic polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties", *Composites Science and Technology*, 68(3-4). 933-943.
- [163] SABIC, (2011), Sabic Vestolen P 9421 Datasheet, <http://www.sabic-europe.com>, 05.01.2012
- [164] Nanocor, nanoMax® Polyolefin Masterbatch Products, http://www.nanocor.com/tech_sheets/P802.pdf, 07.01.2012
- [165] Nanocor, Nanomer® Products for Polyolefin Nanocomposites, http://www.nanocor.com/tech_sheets/P801.pdf, 07.01.2012
- [166] CAMELYAF, CAMELYAF GLASS FIBER / PP1, <http://www.camelyaf.com.tr>, 07.01.2012
- [167] MİKRONİZE, A., ANDCARB® CT-2X, <http://www.anadolumikronize.com>, 07.01.2012
- [168] HABAŞ, MSDS - Oksijen (basınçlı gaz halinde), <http://www.habas.com.tr/HabasFiles/file/MSDS/Oksijen%20Gaz%20GBF7.pdf>, 07.01.2012
- [169] Brüll, R., Geertz, G., Kothe, H., Macko, T., Rudschuck, M., Wenzel, M., Engelsing, K., Wüst, J. ve Bastian, M., (2008). "Analysis of the Influence of Processing Conditions on the Supramolecular Structure and Antioxidant Distribution in PP-Pipes Using Infrared Microscopy", *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(5). 400-408.

- [170] TS EN ISO 15874-2, (2006). Plâstik Boru Sistemleri – Sıcak Ve Soğuk Su İçin – Polipropilen (Pp) – Bölüm 2: Borular, TSE, ANKARA
- [171] TS EN 921, (1997). Plastik Boru Sistemleri-Termoplastik Borular-Sabit Sıcaklıkta İç Basınca Mukavemetin Tayini, TSE, ANKARA
- [172] TS EN ISO 15874-5, (2006). Plastik boru sistemleri- Sıcak ve Soğuk su için - Polipropilen (PP) – Bölüm 5: Sistemin amacına uygunluğu, TSE, ANKARA
- [173] TS EN 12293, (2001). Plâstik Boru Sistemleri- Sıcak ve Soğuk Su Sistemlerinde Kullanılan Termoplâstik Borular ve Ekleme Parçaları- Bağlantı Yapılmış Takımların Sıcaklık Çevirimine Mukavemetinin Tayini İçin Deney Metodu, TSE, ANKARA
- [174] ISO 1609:1986, (1986). Vacuum technology -- Flange dimensions, ISO, Switzerland
- [175] INFICON, CDG045D SKY Capacitance Diaphragm Gauges http://www.inficon.com/download/en/CDG045D%20TIBA34E1_B.pdf, 05.01.2012
- [176] EDWARDS, WRG Active Wide Range Gauge, <http://www.edwardsvacuum.com/Products/List.aspx?r=60>, 05.01.2012
- [177] EDWARDS, TIC Instrument Controllers, <http://www.edwardsvacuum.com/Products/List.aspx?r=66>, 05.01.2012
- [178] TESCOM, ER3000 Series Electronic Pressure Controller <http://www2.emersonprocess.com/en-us/brands/tescom/electropneumaticcontrollers-motors/er3000/Pages/ER3000.aspx>, 05.01.2012
- [179] Chambers, A., (2005). Modern Vacuum Physics, Chapman & Hall /CRC,
- [180] Lafferty, J. M., (1998). Foundations of Vacuum Science and Technology, John Wiley & Sons,
- [181] O'hanlon, J. F., (2003). A User's Guide to Vacuum Technology, John Wiley & Sons,
- [182] Danielson, P., Pumpdown Curves as a Diagnostic Tool, <http://www.vacuumlab.com/Articles/Pumpdown%20Curves-Diagnostic%20Tool.pdf>, 06.01.2012
- [183] Danielson, P., Rate-of-Rise Curves as a Diagnostic Tool, <http://www.vacuumlab.com/Articles/RateofRise%20Curves-Diagnostic%20Tool.pdf>, 06.01.2012
- [184] Al-Qaradawi, I. Y., Britton, D. T., Abdel-Hady, E. E., Abdulmalik, D. A., Al-Shobaki, M. A. ve Minani, E., "Positron annihilation studies of the effect of gamma irradiation dose in polymers", Radiation Physics and Chemistry, 68(3-4). 457-461.
- [185] Zaydouri, A.Grivet, M., (2009). "The effect of electron irradiation on high-density polyethylene: Positron annihilation lifetime spectroscopy, differential

- scanning calorimetry and X-ray scattering studies", *Radiation Physics and Chemistry*, 78(9). 770-775.
- [186] Suzuki, T., Kondo, K., Hamada, E., Quan Chen, Z.ve Ito, Y., (2001). "Temperature and radiation effects on positronium formation", *Radiation Physics and Chemistry*, 60(4-5). 535-540.
- [187] Sawada, S., Kawasuso, A., Maekawa, M., Yabuuchi, A.ve Maekawa, Y., (2010). "Free-volume structure of fluoropolymer-based radiation-grafted electrolyte membranes investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy", *Journal of Physics: Conference Series*, 225(1). 012048.
- [188] Schmidtke, E., Günther-Schade, K., Hofmann, D.ve Faupel, F., (2004). "The distribution of the unoccupied volume in glassy polymers", *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 22(4). 309-316.
- [189] Soares, B. G., Almeida, M. S. M., Ranganathaiah, C., Urs, M. V. D.ve Siddaramaiah, (2007). "The characterization of PP/NBR blends by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS): The effect of composition and dynamic vulcanization", *Polymer Testing*, 26(1). 88-94.
- [190] Dlubek, G., Clarke, A. P., Fretwell, H. M., Dugdale, S. B.ve Alam, M. A., (1996). "Positron lifetime studies of free volume hole size distribution in glassy polycarbonate and polystyrene", *physica status solidi (a)*, 157(2). 351-364.
- [191] Tetsuya, H., "Positronium formation in low temperature polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, 68(3-4). 375-379.
- [192] Dlubek, G., Bamford, D., Henschke, O., Knorr, J., Alam, M. A., Arnold, M.ve Lüpke, T., (2001). "The local free volume in metallocene-catalysed poly(α -olefin)s: a positron lifetime study", *Polymer*, 42(12). 5381-5388.
- [193] Brambilla, L., Consolati, G., Gallo, R., Quasso, F.ve Severini, F., (2003). "Environmental degradation of isotactic polypropylene plates as studied by positron annihilation lifetime spectroscopy", *Polymer*, 44(4). 1041-1044.
- [194] Kilburn, D., Bamford, D., Lüpke, T., Dlubek, G., Menke, T. J.ve Alam, M. A., (2002). "Free volume and glass transition in ethylene/1-octene copolymers: positron lifetime studies and dynamic mechanical analysis", *Polymer*, 43(25). 6973-6983.
- [195] Jean, Y. C., (1990). "Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers", *Microchemical Journal*, 42(1). 72-102.
- [196] Schmidt, M., Olsson, M.ve Maurer, F. H. J., (2000). "Macroscopic pressure--volume--temperature properties versus free-volume characteristics of isotropic pressure-densified amorphous polymer glasses", *The Journal of Chemical Physics*, 112(24). 11095-11106.
- [197] Misheva, M., Djourellov, N., Zamfirova, G., Gaydarov, V., Cerrada, M. L., Rodríguez-Amor, V.ve Pérez, E., (2008). "Effect of compatibilizer and electron irradiation on free-volume and microhardness of syndiotactic

- polypropylene/clay nanocomposites", *Radiation Physics and Chemistry*, 77(2). 138-145.
- [198] Badia, A. Duplâtre, G., (1999). "Electron beam and gamma irradiation effects on high density polyethylene studied via positron annihilation lifetime spectroscopy", *Radiation Physics and Chemistry*, 54(2). 151-158.
- [199] Abdel-Hady, E. E., Abdel-Hamid, H. M. ve Mohamed, H. F. M., (2004). "Electron beam and gamma irradiation effects on conducting polystyrene studied by positron annihilation technique", *Radiation Measurements*, 38(2). 211-216.
- [200] Ismayil, Ravindrachary, V., Bhajantri, R. F., Praveena, S. D., Poojary, B., Dutta, D. ve Pujari, P. K., (2010). "Optical and microstructural studies on electron irradiated PMMA: A positron annihilation study", *Polymer Degradation and Stability*, 95(6). 1083-1091.
- [201] Jelle, B. P. Nilsen, T.-N., (2011). "Comparison of accelerated climate ageing methods of polymer building materials by attenuated total reflectance Fourier transform infrared radiation spectroscopy", *Construction and Building Materials*, 25(4). 2122-2132.
- [202] Marek, A., Kaprálková, L., Schmidt, P., Pflieger, J., Humlíček, J., Pospíšil, J. ve Pilař, J., (2006). "Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging", *Polymer Degradation and Stability*, 91(3). 444-458.
- [203] Aslanzadeh, S. Kish, M. H., (2005). "Photodegradation of polypropylene thermal bonded non-woven fabric", *Polymer Degradation and Stability*, 90(3). 461-470.
- [204] Rabello, M. S. White, J. R., (1997). "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — II. Re-crystallization of degraded molecules", *Polymer*, 38(26). 6389-6399.
- [205] Rabello, M. S. White, J. R., (1997). "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization", *Polymer*, 38(26). 6379-6387.
- [206] Rabello, M. S. White, J. R., (1997). "The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, 56(1). 55-73.
- [207] Li, J., Yang, R., Yu, J. ve Liu, Y., (2008). "Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 93(1). 84-89.
- [208] Blais, P., Carlsson, D. J. ve Wiles, D. M., (1972). "Surface changes during polypropylene photo-oxidation: A study by infrared spectroscopy and electron microscopy", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 10(4). 1077-1092.
- [209] Jansson, A., Möller, K. ve Gevert, T., (2003). "Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties", *Polymer Degradation and Stability*, 82(1). 37-46.

- [210] Elvira, M., Tiemblo, P.ve Gómez-Elvira, J. M., (2004). "Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study", *Polymer Degradation and Stability*, 83(3). 509-518.
- [211] Nasir, A., Yasin, T.ve Islam, A., (2011). "Thermo-oxidative degradation behavior of recycled polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6). 3315-3320.
- [212] Waldman, W. R.De Paoli, M. A., (1998). "Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend", *Polymer Degradation and Stability*, 60(2-3). 301-308.
- [213] Luongo, J. P., (1960). "Infrared study of polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, 3(9). 302-309.
- [214] Lima, M. F. S., Vasconcellos, M. A. Z.ve Samios, D., (2002). "Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by x-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(9). 896-903.
- [215] Wang, S.-W., Yang, W., Xu, Y.-J., Xie, B.-H., Yang, M.-B.ve Peng, X.-F., (2008). "Crystalline morphology of β -nucleated controlled-rheology polypropylene", *Polymer Testing*, 27(5). 638-644.
- [216] Marco, C., Gómez, M. A., Ellis, G.ve Arribas, J. M., (2002). "Highly efficient nucleating additive for isotactic polypropylene studied by differential scanning calorimetry", *Journal of Applied Polymer Science*, 84(9). 1669-1679.
- [217] Castejón, M. L., Tiemblo, P.ve Gómez-Elvira, J. M., (2000). "Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene films II. Evolution of the low temperature relaxations and of the melting endotherm along the kinetic stages", *Polymer Degradation and Stability*, 71(1). 99-111.
- [218] Dudić, D., Kostoski, D., Djoković, V.ve Stojanović, Z., (2000). "Recrystallization processes induced by accelerated ageing in isotactic polypropylene of different morphologies", *Polymer Degradation and Stability*, 67(2). 233-237.
- [219] Yang, W., Liu, Z.-Y., Shan, G.-F., Li, Z.-M., Xie, B.-H.ve Yang, M.-B., (2005). "Study on the melt flow behavior of glass bead filled polypropylene", *Polymer Testing*, 24(4). 490-497.
- [220] TS EN ISO 1133, (2007). Plâstikler - Erimiş termoplâstiklerin kütleli akış hızının (MFR) ve hacimsel akış hızının (MVR) tayini, TSE, ANKARA
- [221] He, C., Costeux, S., Wood-Adams, P.ve Dealy, J. M., (2003). "Molecular structure of high melt strength polypropylene and its application to polymer design", *Polymer*, 44(23). 7181-7188.
- [222] Su, F.-h.Huang, H.-x., (2011). "Supercritical carbon dioxide-assisted reactive extrusion for preparation long-chain branching polypropylene and its rheology", *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(1). 114-120.

- [223] Shenoy, A. V., Saini, D. R.ve Nadkarni, V. M., (1983). "Estimation of the melt rheology of polymer waste from melt flow index", Polymer, 24(6). 722-728.
- [224] Hinsken, H., Moss, S., Pauquet, J.-R.ve Zweifel, H., (1991). "Degradation of polyolefins during melt processing", Polymer Degradation and Stability, 34(1-3). 279-293.
- [225] TS 1398-2 EN ISO 527-2, (1997). Plastikler-Çekme Özelliklerinin Tayini- Bölüm 2: Kalıplama ve Ekstrüzyon Plastikleri İçin Deney Şartları, ANKARA

EKLER

EK-1 PP-KALSİT Numunesi İçin Plastik Borunun İç Hacminde Ölçülen Ham Basınç Verileri

EK-2 PP-CE Numunesi İçin Sıcaklık Kontrol Banyosu Sıcaklık Ölçümleri

EK-3 Basınç verilerinin bilgisayara aktarılması için yazılan MATLAB kodu

EK-4 Su Banyosunun Sıcaklık Kontrolü İçin Hazırlanan Simulink Diyagramı

EK 1- PP-KALSİT Numunesi İçin Plastik Borunun İç Hacminde Ölçülen Ham Basınç Verileri

Her bir ölçümde deney süresince her saniyede bir veri kaydı yapılmıştır. Ancak EK 1’de sadece her 10 dakikada bir alınan ölçümler verilmiştir.

TARİH	Saat	Basınç (mbar)
07-Jan-2012	09:20:50	-0.010416
07-Jan-2012	09:30:42	0.0020832
07-Jan-2012	09:40:35	0.019582
07-Jan-2012	09:50:27	0.036247
07-Jan-2012	10:00:20	0.050829
07-Jan-2012	10:10:13	0.063328
07-Jan-2012	10:20:05	0.076244
07-Jan-2012	10:29:57	0.087909
07-Jan-2012	10:39:49	0.098742
07-Jan-2012	10:49:42	0.10957
07-Jan-2012	10:59:34	0.12041
07-Jan-2012	11:09:26	0.13124
07-Jan-2012	11:19:19	0.14041
07-Jan-2012	11:29:11	0.14999
07-Jan-2012	11:39:03	0.15915
07-Jan-2012	11:48:56	0.16749
07-Jan-2012	11:58:48	0.17582
07-Jan-2012	12:08:40	0.18457
07-Jan-2012	12:18:33	0.19207
07-Jan-2012	12:28:25	0.2004
07-Jan-2012	12:38:17	0.20873
07-Jan-2012	12:48:09	0.21623
07-Jan-2012	12:58:02	0.22415
07-Jan-2012	13:07:54	0.23206
07-Jan-2012	13:17:46	0.23956
07-Jan-2012	13:27:39	0.24706
07-Jan-2012	13:37:31	0.25456
07-Jan-2012	13:47:23	0.26165
07-Jan-2012	13:57:16	0.26873
07-Jan-2012	14:07:08	0.27539
07-Jan-2012	14:17:00	0.28289
07-Jan-2012	14:26:53	0.28956
07-Jan-2012	14:36:45	0.29623
07-Jan-2012	14:46:37	0.30289
07-Jan-2012	14:56:30	0.30956
07-Jan-2012	15:06:22	0.31664
07-Jan-2012	15:16:14	0.32331
07-Jan-2012	15:26:06	0.32997
07-Jan-2012	15:35:59	0.33664
07-Jan-2012	15:45:51	0.34289
07-Jan-2012	15:55:43	0.34914
07-Jan-2012	16:05:36	0.35622
07-Jan-2012	16:15:28	0.36247

07-Jan-2012 16:25:20 0.36997
07-Jan-2012 16:35:13 0.37664
07-Jan-2012 16:45:05 0.3833
07-Jan-2012 16:54:57 0.38997
07-Jan-2012 17:04:49 0.39663
07-Jan-2012 17:14:42 0.40413
07-Jan-2012 17:24:34 0.41122
07-Jan-2012 17:34:26 0.4183
07-Jan-2012 17:44:19 0.4258
07-Jan-2012 17:54:11 0.43246
07-Jan-2012 18:04:03 0.43955
07-Jan-2012 18:13:56 0.44621
07-Jan-2012 18:23:48 0.45413
07-Jan-2012 18:33:40 0.46163
07-Jan-2012 18:43:33 0.46913
07-Jan-2012 18:53:25 0.47704
07-Jan-2012 19:03:17 0.48496
07-Jan-2012 19:13:10 0.49288
07-Jan-2012 19:23:02 0.50079
07-Jan-2012 19:32:54 0.50829
07-Jan-2012 19:42:46 0.51579
07-Jan-2012 19:52:39 0.52371
07-Jan-2012 20:02:31 0.53121
07-Jan-2012 20:12:23 0.53996
07-Jan-2012 20:22:16 0.54746
07-Jan-2012 20:32:08 0.55579
07-Jan-2012 20:42:00 0.56412
07-Jan-2012 20:51:53 0.57287
07-Jan-2012 21:01:45 0.58162
07-Jan-2012 21:11:37 0.58995
07-Jan-2012 21:21:30 0.59912
07-Jan-2012 21:31:22 0.60745
07-Jan-2012 21:41:14 0.61662
07-Jan-2012 21:51:07 0.62578
07-Jan-2012 22:00:59 0.63495
07-Jan-2012 22:10:51 0.64411
07-Jan-2012 22:20:43 0.6537
07-Jan-2012 22:30:36 0.66328
07-Jan-2012 22:40:28 0.67286
07-Jan-2012 22:50:20 0.68286
07-Jan-2012 23:00:13 0.69203
07-Jan-2012 23:10:05 0.70161
07-Jan-2012 23:19:57 0.71161
07-Jan-2012 23:29:50 0.72161
07-Jan-2012 23:39:42 0.73161
07-Jan-2012 23:49:34 0.74161
07-Jan-2012 23:59:26 0.75202
08-Jan-2012 00:09:19 0.76202
08-Jan-2012 00:19:11 0.77244
08-Jan-2012 00:29:03 0.78244

08-Jan-2012 00:38:56 0.79327
08-Jan-2012 00:48:48 0.80368
08-Jan-2012 00:58:40 0.8141
08-Jan-2012 01:08:33 0.82452
08-Jan-2012 01:18:25 0.83576
08-Jan-2012 01:28:17 0.84701
08-Jan-2012 01:38:10 0.85785
08-Jan-2012 01:48:02 0.86868
08-Jan-2012 01:57:54 0.87951
08-Jan-2012 02:07:47 0.89076
08-Jan-2012 02:17:39 0.90284
08-Jan-2012 02:27:31 0.91326
08-Jan-2012 02:37:23 0.92492
08-Jan-2012 02:47:16 0.93617
08-Jan-2012 02:57:08 0.94826
08-Jan-2012 03:07:00 0.9595
08-Jan-2012 03:16:53 0.97159
08-Jan-2012 03:26:45 0.98367
08-Jan-2012 03:36:37 0.99492
08-Jan-2012 03:46:30 1.007
08-Jan-2012 03:56:22 1.0191
08-Jan-2012 04:06:14 1.0316
08-Jan-2012 04:16:07 1.0437
08-Jan-2012 04:25:59 1.0553
08-Jan-2012 04:35:51 1.067
08-Jan-2012 04:45:44 1.0791
08-Jan-2012 04:55:36 1.092
08-Jan-2012 05:05:28 1.1045
08-Jan-2012 05:15:20 1.117
08-Jan-2012 05:25:13 1.1291
08-Jan-2012 05:35:05 1.1416
08-Jan-2012 05:44:57 1.1545
08-Jan-2012 05:54:50 1.1674
08-Jan-2012 06:04:42 1.1799
08-Jan-2012 06:14:34 1.1928
08-Jan-2012 06:24:27 1.2062
08-Jan-2012 06:34:19 1.2186
08-Jan-2012 06:44:11 1.2316
08-Jan-2012 06:54:04 1.2449
08-Jan-2012 07:03:56 1.2578
08-Jan-2012 07:13:48 1.2711
08-Jan-2012 07:23:40 1.2841
08-Jan-2012 07:33:33 1.2974
08-Jan-2012 07:43:25 1.3111
08-Jan-2012 07:53:17 1.3241
08-Jan-2012 08:03:10 1.3382
08-Jan-2012 08:13:02 1.3507
08-Jan-2012 08:22:54 1.3641
08-Jan-2012 08:32:47 1.3778
08-Jan-2012 08:42:39 1.3916

08-Jan-2012 08:52:31 1.4049
08-Jan-2012 09:02:24 1.4186
08-Jan-2012 09:12:16 1.432
08-Jan-2012 09:22:08 1.4453
08-Jan-2012 09:32:00 1.4582
08-Jan-2012 09:41:53 1.4728
08-Jan-2012 09:51:45 1.4861
08-Jan-2012 10:01:37 1.5007
08-Jan-2012 10:11:30 1.514
08-Jan-2012 10:21:22 1.5286
08-Jan-2012 10:31:14 1.5424
08-Jan-2012 10:41:07 1.5565
08-Jan-2012 10:50:59 1.5711
08-Jan-2012 11:00:51 1.5853
08-Jan-2012 11:10:44 1.5995
08-Jan-2012 11:20:36 1.6136
08-Jan-2012 11:30:28 1.6286
08-Jan-2012 11:40:20 1.6419
08-Jan-2012 11:50:13 1.6565
08-Jan-2012 12:00:05 1.6711
08-Jan-2012 12:09:57 1.6853
08-Jan-2012 12:19:50 1.6999
08-Jan-2012 12:29:42 1.7149
08-Jan-2012 12:39:34 1.7294
08-Jan-2012 12:49:27 1.744
08-Jan-2012 12:59:19 1.7586
08-Jan-2012 13:09:11 1.7732
08-Jan-2012 13:19:04 1.7882
08-Jan-2012 13:28:56 1.8019
08-Jan-2012 13:38:48 1.8169
08-Jan-2012 13:48:40 1.8319
08-Jan-2012 13:58:33 1.8465
08-Jan-2012 14:08:25 1.8611
08-Jan-2012 14:18:17 1.8757
08-Jan-2012 14:28:10 1.8907
08-Jan-2012 14:38:02 1.9048
08-Jan-2012 14:47:54 1.9198
08-Jan-2012 14:57:47 1.9348
08-Jan-2012 15:07:39 1.9503
08-Jan-2012 15:17:31 1.9653
08-Jan-2012 15:27:24 1.9794
08-Jan-2012 15:37:16 1.9953
08-Jan-2012 15:47:08 2.0098
08-Jan-2012 15:57:01 2.0248
08-Jan-2012 16:06:53 2.039
08-Jan-2012 16:16:45 2.0544
08-Jan-2012 16:26:37 2.0686
08-Jan-2012 16:36:30 2.0844
08-Jan-2012 16:46:22 2.099
08-Jan-2012 16:56:14 2.114

08-Jan-2012 17:06:07 2.129
08-Jan-2012 17:15:59 2.1444
08-Jan-2012 17:25:51 2.1594
08-Jan-2012 17:35:44 2.1748
08-Jan-2012 17:45:36 2.1902
08-Jan-2012 17:55:28 2.2052
08-Jan-2012 18:05:20 2.2202
08-Jan-2012 18:15:13 2.2356
08-Jan-2012 18:25:05 2.2506
08-Jan-2012 18:34:57 2.2656
08-Jan-2012 18:44:50 2.2811
08-Jan-2012 18:54:42 2.2965
08-Jan-2012 19:04:34 2.3119
08-Jan-2012 19:14:27 2.3273
08-Jan-2012 19:24:19 2.3423
08-Jan-2012 19:34:11 2.3573
08-Jan-2012 19:44:04 2.3723
08-Jan-2012 19:53:56 2.3881
08-Jan-2012 20:03:48 2.4031
08-Jan-2012 20:13:41 2.4161
08-Jan-2012 20:23:33 2.4294
08-Jan-2012 20:33:25 2.4427
08-Jan-2012 20:43:17 2.4569
08-Jan-2012 20:53:10 2.4731
08-Jan-2012 21:03:02 2.4894
08-Jan-2012 21:12:54 2.5056
08-Jan-2012 21:22:47 2.521
08-Jan-2012 21:32:39 2.5365
08-Jan-2012 21:42:31 2.5523
08-Jan-2012 21:52:24 2.5685
08-Jan-2012 22:02:16 2.5844
08-Jan-2012 22:12:08 2.6015
08-Jan-2012 22:22:01 2.6169
08-Jan-2012 22:31:53 2.6323
08-Jan-2012 22:41:45 2.6489
08-Jan-2012 22:51:37 2.6652
08-Jan-2012 23:01:30 2.6819
08-Jan-2012 23:11:22 2.6981
08-Jan-2012 23:21:14 2.7144
08-Jan-2012 23:31:07 2.7302
08-Jan-2012 23:40:59 2.7464
08-Jan-2012 23:50:51 2.7631
09-Jan-2012 00:00:44 2.7794
09-Jan-2012 00:10:36 2.7956
09-Jan-2012 00:20:28 2.8119
09-Jan-2012 00:30:20 2.8281
09-Jan-2012 00:40:13 2.8443
09-Jan-2012 00:50:05 2.8602
09-Jan-2012 00:59:57 2.8764
09-Jan-2012 01:09:50 2.8931

09-Jan-2012 01:19:42 2.9093
09-Jan-2012 01:29:34 2.9256
09-Jan-2012 01:39:27 2.9423
09-Jan-2012 01:49:19 2.9593
09-Jan-2012 01:59:11 2.9756
09-Jan-2012 02:09:04 2.9923
09-Jan-2012 02:18:56 3.0089
09-Jan-2012 02:28:48 3.0252
09-Jan-2012 02:38:41 3.0427
09-Jan-2012 02:48:33 3.0589
09-Jan-2012 02:58:25 3.0756
09-Jan-2012 03:08:17 3.0922
09-Jan-2012 03:18:10 3.1085
09-Jan-2012 03:28:02 3.1247
09-Jan-2012 03:37:54 3.1418
09-Jan-2012 03:47:47 3.1581
09-Jan-2012 03:57:39 3.1747
09-Jan-2012 04:07:31 3.191
09-Jan-2012 04:17:24 3.2077
09-Jan-2012 04:27:16 3.2239
09-Jan-2012 04:37:08 3.2402
09-Jan-2012 04:47:00 3.2568
09-Jan-2012 04:56:53 3.2731
09-Jan-2012 05:06:45 3.2893
09-Jan-2012 05:16:37 3.306
09-Jan-2012 05:26:30 3.3226
09-Jan-2012 05:36:22 3.3389
09-Jan-2012 05:46:14 3.3556
09-Jan-2012 05:56:07 3.3718
09-Jan-2012 06:05:59 3.3885
09-Jan-2012 06:15:51 3.4047
09-Jan-2012 06:25:44 3.4218
09-Jan-2012 06:35:36 3.4381
09-Jan-2012 06:45:28 3.4543
09-Jan-2012 06:55:20 3.471
09-Jan-2012 07:05:13 3.4872
09-Jan-2012 07:15:05 3.5035
09-Jan-2012 07:24:57 3.5205
09-Jan-2012 07:34:50 3.5364
09-Jan-2012 07:44:42 3.5526
09-Jan-2012 07:54:34 3.5693
09-Jan-2012 08:04:27 3.5855
09-Jan-2012 08:14:19 3.6018
09-Jan-2012 08:24:11 3.6189
09-Jan-2012 08:34:04 3.636
09-Jan-2012 08:43:56 3.6518
09-Jan-2012 08:53:48 3.6684
09-Jan-2012 09:03:40 3.6859
09-Jan-2012 09:13:33 3.7018
09-Jan-2012 09:23:25 3.7193

09-Jan-2012 09:33:17 3.7355
09-Jan-2012 09:43:10 3.7526
09-Jan-2012 09:53:02 3.7689
09-Jan-2012 10:02:54 3.7855
09-Jan-2012 10:12:47 3.8018
09-Jan-2012 10:22:39 3.8193
09-Jan-2012 10:32:31 3.8364
09-Jan-2012 10:42:24 3.8526
09-Jan-2012 10:52:16 3.8693
09-Jan-2012 11:02:08 3.8868
09-Jan-2012 11:12:00 3.9034
09-Jan-2012 11:21:53 3.9201
09-Jan-2012 11:31:45 3.9363
09-Jan-2012 11:41:37 3.9534
09-Jan-2012 11:51:30 3.9709
09-Jan-2012 12:01:22 3.9893
09-Jan-2012 12:11:14 4.0063
09-Jan-2012 12:21:07 4.0234
09-Jan-2012 12:30:59 4.0405
09-Jan-2012 12:40:51 4.0576
09-Jan-2012 12:50:44 4.0742
09-Jan-2012 13:00:36 4.0913
09-Jan-2012 13:10:28 4.1084
09-Jan-2012 13:20:21 4.1255
09-Jan-2012 13:30:13 4.1422
09-Jan-2012 13:40:05 4.1592
09-Jan-2012 13:49:57 4.1755
09-Jan-2012 13:59:50 4.1917
09-Jan-2012 14:09:42 4.2088
09-Jan-2012 14:19:34 4.2251
09-Jan-2012 14:29:27 4.2417
09-Jan-2012 14:39:19 4.2584
09-Jan-2012 14:49:11 4.2746
09-Jan-2012 14:59:04 4.2913
09-Jan-2012 15:08:56 4.308
09-Jan-2012 15:18:48 4.3251
09-Jan-2012 15:28:41 4.3417
09-Jan-2012 15:38:33 4.3584
09-Jan-2012 15:48:25 4.3751
09-Jan-2012 15:58:17 4.3921
09-Jan-2012 16:08:10 4.4088
09-Jan-2012 16:18:02 4.4251
09-Jan-2012 16:27:54 4.4417
09-Jan-2012 16:37:47 4.458
09-Jan-2012 16:47:39 4.4746
09-Jan-2012 16:57:31 4.4917
09-Jan-2012 17:07:24 4.5088
09-Jan-2012 17:17:16 4.5255
09-Jan-2012 17:27:08 4.5421
09-Jan-2012 17:37:00 4.5588

09-Jan-2012 17:46:53 4.575
09-Jan-2012 17:56:45 4.5913
09-Jan-2012 18:06:37 4.6075
09-Jan-2012 18:16:30 4.6242
09-Jan-2012 18:26:22 4.6405
09-Jan-2012 18:36:14 4.6563
09-Jan-2012 18:46:07 4.6734
09-Jan-2012 18:55:59 4.6896
09-Jan-2012 19:05:51 4.7063
09-Jan-2012 19:15:44 4.7225
09-Jan-2012 19:25:36 4.74
09-Jan-2012 19:35:28 4.7563
09-Jan-2012 19:45:20 4.7734
09-Jan-2012 19:55:13 4.7904
09-Jan-2012 20:05:05 4.8063
09-Jan-2012 20:14:57 4.8229
09-Jan-2012 20:24:50 4.8396
09-Jan-2012 20:34:42 4.8567
09-Jan-2012 20:44:34 4.8729
09-Jan-2012 20:54:27 4.8896
09-Jan-2012 21:04:19 4.9063
09-Jan-2012 21:14:11 4.9229
09-Jan-2012 21:24:04 4.94
09-Jan-2012 21:33:56 4.9571
09-Jan-2012 21:43:48 4.9733
09-Jan-2012 21:53:40 4.99
09-Jan-2012 22:03:33 5.0071
09-Jan-2012 22:13:25 5.0233
09-Jan-2012 22:23:17 5.0396
09-Jan-2012 22:33:10 5.0567
09-Jan-2012 22:43:02 5.0733
09-Jan-2012 22:52:54 5.09
09-Jan-2012 23:02:47 5.1067
09-Jan-2012 23:12:39 5.1233
09-Jan-2012 23:22:31 5.1404
09-Jan-2012 23:32:24 5.1575
09-Jan-2012 23:42:16 5.1742
09-Jan-2012 23:52:08 5.1904
10-Jan-2012 00:02:00 5.2071
10-Jan-2012 00:11:53 5.2237
10-Jan-2012 00:21:45 5.2404
10-Jan-2012 00:31:37 5.2567
10-Jan-2012 00:41:30 5.2741
10-Jan-2012 00:51:22 5.2904
10-Jan-2012 01:01:14 5.3062
10-Jan-2012 01:11:07 5.3233
10-Jan-2012 01:20:59 5.3396
10-Jan-2012 01:30:51 5.3566
10-Jan-2012 01:40:43 5.3733
10-Jan-2012 01:50:36 5.3891

10-Jan-2012 02:00:28 5.4062
10-Jan-2012 02:10:20 5.4233
10-Jan-2012 02:20:13 5.4396
10-Jan-2012 02:30:05 5.4562
10-Jan-2012 02:39:57 5.4733
10-Jan-2012 02:49:50 5.4891
10-Jan-2012 02:59:42 5.5058
10-Jan-2012 03:09:34 5.522
10-Jan-2012 03:19:27 5.5387
10-Jan-2012 03:29:19 5.555
10-Jan-2012 03:39:11 5.5716
10-Jan-2012 03:49:04 5.5883
10-Jan-2012 03:58:56 5.6041
10-Jan-2012 04:08:49 5.6212
10-Jan-2012 04:18:41 5.637
10-Jan-2012 04:28:34 5.6541
10-Jan-2012 04:38:26 5.6704
10-Jan-2012 04:48:18 5.687
10-Jan-2012 04:58:11 5.7029
10-Jan-2012 05:08:03 5.7195
10-Jan-2012 05:17:55 5.7362
10-Jan-2012 05:27:48 5.7529
10-Jan-2012 05:37:40 5.7691
10-Jan-2012 05:47:32 5.7858
10-Jan-2012 05:57:24 5.8024
10-Jan-2012 06:07:17 5.8191
10-Jan-2012 06:17:09 5.8358
10-Jan-2012 06:27:01 5.852
10-Jan-2012 06:36:54 5.8691
10-Jan-2012 06:46:46 5.8849
10-Jan-2012 06:56:38 5.9016
10-Jan-2012 07:06:31 5.9183
10-Jan-2012 07:16:23 5.9349
10-Jan-2012 07:26:15 5.9512
10-Jan-2012 07:36:08 5.9674
10-Jan-2012 07:46:00 5.9845
10-Jan-2012 07:55:52 6.0012
10-Jan-2012 08:05:44 6.0183
10-Jan-2012 08:15:37 6.0345
10-Jan-2012 08:25:29 6.0512
10-Jan-2012 08:35:21 6.0678
10-Jan-2012 08:45:14 6.0845
10-Jan-2012 08:55:06 6.102
10-Jan-2012 09:04:58 6.1187
10-Jan-2012 09:14:51 6.1353
10-Jan-2012 09:24:43 6.1528
10-Jan-2012 09:34:35 6.1703
10-Jan-2012 09:44:27 6.187
10-Jan-2012 09:54:20 6.2041
10-Jan-2012 10:04:12 6.2212

10-Jan-2012 10:14:04 6.2378
10-Jan-2012 10:23:57 6.2545
10-Jan-2012 10:33:49 6.2712
10-Jan-2012 10:43:41 6.2882
10-Jan-2012 10:53:34 6.3053
10-Jan-2012 11:03:26 6.3216
10-Jan-2012 11:13:18 6.3386
10-Jan-2012 11:23:11 6.3553
10-Jan-2012 11:33:03 6.3724
10-Jan-2012 11:42:55 6.3895
10-Jan-2012 11:52:48 6.407
10-Jan-2012 12:02:40 6.4245
10-Jan-2012 12:12:32 6.442
10-Jan-2012 12:22:24 6.4595
10-Jan-2012 12:32:18 6.4774
10-Jan-2012 12:42:10 6.4949
10-Jan-2012 12:52:02 6.5136
10-Jan-2012 13:01:55 6.5315
10-Jan-2012 13:11:47 6.5499
10-Jan-2012 13:21:39 6.5686
10-Jan-2012 13:31:32 6.5865
10-Jan-2012 13:41:24 6.604
10-Jan-2012 13:51:16 6.6224
10-Jan-2012 14:01:08 6.6403
10-Jan-2012 14:11:02 6.6578
10-Jan-2012 14:20:54 6.6753
10-Jan-2012 14:30:46 6.6924
10-Jan-2012 14:40:39 6.7086
10-Jan-2012 14:50:31 6.7261
10-Jan-2012 15:00:23 6.7436
10-Jan-2012 15:10:17 6.7607
10-Jan-2012 15:20:09 6.7778
10-Jan-2012 15:30:01 6.7949
10-Jan-2012 15:39:54 6.8119
10-Jan-2012 15:49:47 6.8286
10-Jan-2012 15:59:39 6.8449
10-Jan-2012 16:09:31 6.8615
10-Jan-2012 16:19:24 6.8769
10-Jan-2012 16:29:16 6.8915
10-Jan-2012 16:39:08 6.9073
10-Jan-2012 16:49:01 6.9232
10-Jan-2012 16:58:53 6.939
10-Jan-2012 17:08:45 6.9557
10-Jan-2012 17:18:38 6.9723
10-Jan-2012 17:28:30 6.989
10-Jan-2012 17:38:23 7.0053
10-Jan-2012 17:48:14 7.0219
10-Jan-2012 17:58:07 7.0378
10-Jan-2012 18:07:59 7.0544
10-Jan-2012 18:17:51 7.0707

10-Jan-2012 18:27:44 7.0869
10-Jan-2012 18:37:36 7.1032
10-Jan-2012 18:47:28 7.1198
10-Jan-2012 18:57:21 7.1369
10-Jan-2012 19:07:13 7.1532
10-Jan-2012 19:17:06 7.1694
10-Jan-2012 19:26:57 7.1857
10-Jan-2012 19:36:50 7.2023
10-Jan-2012 19:46:42 7.2186
10-Jan-2012 19:56:35 7.2348
10-Jan-2012 20:06:28 7.2515
10-Jan-2012 20:16:20 7.2677
10-Jan-2012 20:26:12 7.284
10-Jan-2012 20:36:05 7.3007
10-Jan-2012 20:45:57 7.3173
10-Jan-2012 20:55:49 7.334
10-Jan-2012 21:05:42 7.3498
10-Jan-2012 21:15:34 7.3665
10-Jan-2012 21:25:26 7.3827
10-Jan-2012 21:35:18 7.3994
10-Jan-2012 21:45:11 7.4156
10-Jan-2012 21:55:03 7.4323
10-Jan-2012 22:04:56 7.4486
10-Jan-2012 22:14:49 7.4644
10-Jan-2012 22:24:41 7.4806
10-Jan-2012 22:34:33 7.4969
10-Jan-2012 22:44:26 7.5135
10-Jan-2012 22:54:18 7.5294
10-Jan-2012 23:04:10 7.5456
10-Jan-2012 23:14:02 7.5619
10-Jan-2012 23:23:55 7.5777
10-Jan-2012 23:33:47 7.594
10-Jan-2012 23:43:39 7.6106
10-Jan-2012 23:53:32 7.6269
11-Jan-2012 00:03:24 7.6431
11-Jan-2012 00:13:16 7.6594
11-Jan-2012 00:23:09 7.6756
11-Jan-2012 00:33:01 7.6923
11-Jan-2012 00:42:53 7.7085
11-Jan-2012 00:52:46 7.7248
11-Jan-2012 01:02:38 7.7414
11-Jan-2012 01:12:30 7.7577
11-Jan-2012 01:22:22 7.7735
11-Jan-2012 01:32:15 7.7906
11-Jan-2012 01:42:07 7.8073
11-Jan-2012 01:51:59 7.8239
11-Jan-2012 02:01:52 7.8402
11-Jan-2012 02:11:44 7.8564
11-Jan-2012 02:21:36 7.8723
11-Jan-2012 02:31:29 7.8885

11-Jan-2012 02:41:21 7.9048
11-Jan-2012 02:51:13 7.9206
11-Jan-2012 03:01:06 7.9368
11-Jan-2012 03:10:58 7.9531
11-Jan-2012 03:20:50 7.9693
11-Jan-2012 03:30:42 7.9852
11-Jan-2012 03:40:35 8.0014
11-Jan-2012 03:50:27 8.0173
11-Jan-2012 04:00:19 8.0339
11-Jan-2012 04:10:12 8.0498
11-Jan-2012 04:20:04 8.0656
11-Jan-2012 04:29:56 8.0823
11-Jan-2012 04:39:49 8.0981
11-Jan-2012 04:49:41 8.1139
11-Jan-2012 04:59:33 8.1306
11-Jan-2012 05:09:26 8.1464
11-Jan-2012 05:19:19 8.1627
11-Jan-2012 05:29:11 8.1793
11-Jan-2012 05:39:03 8.196
11-Jan-2012 05:48:56 8.2118
11-Jan-2012 05:58:48 8.2281
11-Jan-2012 06:08:40 8.2443
11-Jan-2012 06:18:33 8.2606
11-Jan-2012 06:28:25 8.2764
11-Jan-2012 06:38:17 8.2927
11-Jan-2012 06:48:11 8.3093
11-Jan-2012 06:58:03 8.3256
11-Jan-2012 07:07:55 8.3418
11-Jan-2012 07:17:48 8.3581
11-Jan-2012 07:27:41 8.3743
11-Jan-2012 07:37:33 8.3906
11-Jan-2012 07:47:25 8.4068
11-Jan-2012 07:57:18 8.4226
11-Jan-2012 08:07:10 8.4393
11-Jan-2012 08:17:02 8.4551
11-Jan-2012 08:26:55 8.4714
11-Jan-2012 08:36:47 8.4885
11-Jan-2012 08:46:39 8.5047
11-Jan-2012 08:56:31 8.521
11-Jan-2012 09:06:24 8.5376
11-Jan-2012 09:16:16 8.5543
11-Jan-2012 09:26:08 8.5697
11-Jan-2012 09:36:01 8.586
11-Jan-2012 09:45:53 8.6026
11-Jan-2012 09:55:45 8.6185
11-Jan-2012 10:05:38 8.6355
11-Jan-2012 10:15:30 8.6526
11-Jan-2012 10:25:22 8.6693
11-Jan-2012 10:35:15 8.6864
11-Jan-2012 10:45:07 8.7026

11-Jan-2012 10:54:59 8.7193
11-Jan-2012 11:04:51 8.7355
11-Jan-2012 11:14:44 8.7526
11-Jan-2012 11:24:36 8.7697
11-Jan-2012 11:34:28 8.7868
11-Jan-2012 11:44:21 8.803
11-Jan-2012 11:54:13 8.8197
11-Jan-2012 12:04:05 8.8364
11-Jan-2012 12:13:58 8.8518
11-Jan-2012 12:23:50 8.8693
11-Jan-2012 12:33:42 8.8855
11-Jan-2012 12:43:34 8.9018
11-Jan-2012 12:53:27 8.9168
11-Jan-2012 13:03:19 8.933
11-Jan-2012 13:13:11 8.9501
11-Jan-2012 13:23:04 8.9659
11-Jan-2012 13:32:56 8.9822
11-Jan-2012 13:42:48 8.9988
11-Jan-2012 13:52:41 9.0147
11-Jan-2012 14:02:33 9.0305
11-Jan-2012 14:12:25 9.0476
11-Jan-2012 14:22:18 9.0638
11-Jan-2012 14:32:10 9.0801
11-Jan-2012 14:42:02 9.0968
11-Jan-2012 14:51:54 9.1134
11-Jan-2012 15:01:47 9.1297
11-Jan-2012 15:11:39 9.1463
11-Jan-2012 15:21:31 9.1634
11-Jan-2012 15:31:24 9.1805
11-Jan-2012 15:41:16 9.198
11-Jan-2012 15:51:08 9.2151
11-Jan-2012 16:01:01 9.2326
11-Jan-2012 16:10:53 9.2497
11-Jan-2012 16:20:45 9.2663
11-Jan-2012 16:30:38 9.2826
11-Jan-2012 16:40:30 9.298
11-Jan-2012 16:50:22 9.3142
11-Jan-2012 17:00:15 9.3305
11-Jan-2012 17:10:07 9.3463
11-Jan-2012 17:19:59 9.363
11-Jan-2012 17:29:51 9.3796
11-Jan-2012 17:39:44 9.3955
11-Jan-2012 17:49:36 9.4117
11-Jan-2012 17:59:28 9.4284
11-Jan-2012 18:09:21 9.4442
11-Jan-2012 18:19:13 9.4617
11-Jan-2012 18:29:05 9.4776
11-Jan-2012 18:38:57 9.4938
11-Jan-2012 18:48:50 9.5101
11-Jan-2012 18:58:43 9.5263

11-Jan-2012 19:08:34 9.5434
11-Jan-2012 19:18:27 9.56
11-Jan-2012 19:28:19 9.5763
11-Jan-2012 19:38:11 9.5925
11-Jan-2012 19:48:04 9.6088
11-Jan-2012 19:57:56 9.625
11-Jan-2012 20:07:48 9.6413
11-Jan-2012 20:17:41 9.658
11-Jan-2012 20:27:33 9.6738
11-Jan-2012 20:37:25 9.69
11-Jan-2012 20:47:18 9.7063
11-Jan-2012 20:57:10 9.7225
11-Jan-2012 21:07:02 9.7392
11-Jan-2012 21:16:54 9.7554
11-Jan-2012 21:26:47 9.7709
11-Jan-2012 21:36:39 9.7871
11-Jan-2012 21:46:31 9.8038
11-Jan-2012 21:56:24 9.8196
11-Jan-2012 22:06:16 9.8363
11-Jan-2012 22:16:08 9.8525
11-Jan-2012 22:26:01 9.8692
11-Jan-2012 22:35:53 9.8859
11-Jan-2012 22:45:45 9.9021
11-Jan-2012 22:55:37 9.9184
11-Jan-2012 23:05:30 9.9346
11-Jan-2012 23:15:22 9.9508
11-Jan-2012 23:25:14 9.9667
11-Jan-2012 23:35:07 9.9825
11-Jan-2012 23:44:59 9.9996
11-Jan-2012 23:54:51 10.016
12-Jan-2012 00:04:44 10.033
12-Jan-2012 00:14:36 10.049
12-Jan-2012 00:24:28 10.065
12-Jan-2012 00:34:21 10.082
12-Jan-2012 00:44:13 10.098
12-Jan-2012 00:54:05 10.114
12-Jan-2012 01:03:57 10.13
12-Jan-2012 01:13:50 10.146
12-Jan-2012 01:23:42 10.162
12-Jan-2012 01:33:34 10.178
12-Jan-2012 01:43:27 10.194
12-Jan-2012 01:53:19 10.21
12-Jan-2012 02:03:11 10.226
12-Jan-2012 02:13:04 10.242
12-Jan-2012 02:22:56 10.258
12-Jan-2012 02:32:48 10.274
12-Jan-2012 02:42:41 10.29
12-Jan-2012 02:52:33 10.307
12-Jan-2012 03:02:25 10.323
12-Jan-2012 03:12:17 10.339

12-Jan-2012 03:22:10 10.355
12-Jan-2012 03:32:02 10.371
12-Jan-2012 03:41:54 10.388
12-Jan-2012 03:51:47 10.405
12-Jan-2012 04:01:39 10.42
12-Jan-2012 04:11:31 10.437
12-Jan-2012 04:21:24 10.453
12-Jan-2012 04:31:16 10.47
12-Jan-2012 04:41:09 10.486
12-Jan-2012 04:51:00 10.502
12-Jan-2012 05:00:53 10.519
12-Jan-2012 05:10:45 10.535
12-Jan-2012 05:20:37 10.551
12-Jan-2012 05:30:30 10.567
12-Jan-2012 05:40:22 10.584
12-Jan-2012 05:50:14 10.6
12-Jan-2012 06:00:07 10.616
12-Jan-2012 06:09:59 10.633
12-Jan-2012 06:19:51 10.649
12-Jan-2012 06:29:44 10.665
12-Jan-2012 06:39:36 10.682
12-Jan-2012 06:49:28 10.698
12-Jan-2012 06:59:20 10.715
12-Jan-2012 07:09:13 10.73
12-Jan-2012 07:19:05 10.747
12-Jan-2012 07:28:57 10.764
12-Jan-2012 07:38:50 10.78
12-Jan-2012 07:48:42 10.796
12-Jan-2012 07:58:34 10.813
12-Jan-2012 08:08:27 10.83
12-Jan-2012 08:18:19 10.847
12-Jan-2012 08:28:11 10.864
12-Jan-2012 08:38:04 10.881
12-Jan-2012 08:47:56 10.898
12-Jan-2012 08:57:49 10.915
12-Jan-2012 09:07:40 10.932
12-Jan-2012 09:17:33 10.948
12-Jan-2012 09:27:25 10.965
12-Jan-2012 09:37:17 10.981
12-Jan-2012 09:47:10 10.998
12-Jan-2012 09:57:02 11.015
12-Jan-2012 10:06:54 11.031
12-Jan-2012 10:16:47 11.048
12-Jan-2012 10:26:39 11.065
12-Jan-2012 10:36:31 11.082
12-Jan-2012 10:46:23 11.1
12-Jan-2012 10:56:16 11.117
12-Jan-2012 11:06:08 11.13
12-Jan-2012 11:16:00 11.137
12-Jan-2012 11:25:53 11.152

12-Jan-2012 11:35:45 11.167
12-Jan-2012 11:45:37 11.18
12-Jan-2012 11:55:30 11.194
12-Jan-2012 12:05:22 11.207
12-Jan-2012 12:15:14 11.22
12-Jan-2012 12:25:06 11.236
12-Jan-2012 12:34:59 11.253
12-Jan-2012 12:44:51 11.271
12-Jan-2012 12:54:43 11.288
12-Jan-2012 13:04:37 11.306
12-Jan-2012 13:14:29 11.322
12-Jan-2012 13:24:21 11.338
12-Jan-2012 13:34:14 11.354
12-Jan-2012 13:44:06 11.371
12-Jan-2012 13:53:58 11.385
12-Jan-2012 14:03:50 11.399
12-Jan-2012 14:13:43 11.413
12-Jan-2012 14:23:35 11.427
12-Jan-2012 14:33:27 11.441
12-Jan-2012 14:43:20 11.455
12-Jan-2012 14:53:12 11.471
12-Jan-2012 15:03:04 11.487
12-Jan-2012 15:12:57 11.502
12-Jan-2012 15:22:49 11.513
12-Jan-2012 15:32:41 11.528
12-Jan-2012 15:42:34 11.54
12-Jan-2012 15:52:26 11.553
12-Jan-2012 16:02:18 11.567
12-Jan-2012 16:12:10 11.579
12-Jan-2012 16:22:03 11.592
12-Jan-2012 16:31:55 11.606
12-Jan-2012 16:41:47 11.621
12-Jan-2012 16:51:40 11.635
12-Jan-2012 17:01:32 11.648
12-Jan-2012 17:11:24 11.662
12-Jan-2012 17:21:17 11.677
12-Jan-2012 17:31:09 11.691
12-Jan-2012 17:41:02 11.703
12-Jan-2012 17:50:54 11.716
12-Jan-2012 18:00:46 11.728
12-Jan-2012 18:10:38 11.741
12-Jan-2012 18:20:30 11.755
12-Jan-2012 18:30:23 11.769
12-Jan-2012 18:40:15 11.781
12-Jan-2012 18:50:07 11.795
12-Jan-2012 19:00:00 11.808
12-Jan-2012 19:09:52 11.824
12-Jan-2012 19:19:44 11.843
12-Jan-2012 19:29:37 11.863
12-Jan-2012 19:39:30 11.883

12-Jan-2012 19:49:22 11.902
12-Jan-2012 19:59:14 11.922
12-Jan-2012 20:09:07 11.942
12-Jan-2012 20:18:59 11.962
12-Jan-2012 20:28:51 11.98
12-Jan-2012 20:38:45 11.999
12-Jan-2012 20:48:37 12.017
12-Jan-2012 20:58:29 12.035
12-Jan-2012 21:08:21 12.053
12-Jan-2012 21:18:14 12.07
12-Jan-2012 21:28:06 12.088
12-Jan-2012 21:37:58 12.106
12-Jan-2012 21:47:51 12.123
12-Jan-2012 21:57:43 12.14
12-Jan-2012 22:07:35 12.157
12-Jan-2012 22:17:28 12.174
12-Jan-2012 22:27:20 12.19
12-Jan-2012 22:37:12 12.207
12-Jan-2012 22:47:05 12.223
12-Jan-2012 22:56:57 12.24
12-Jan-2012 23:06:49 12.256
12-Jan-2012 23:16:42 12.273
12-Jan-2012 23:26:36 12.29
12-Jan-2012 23:36:28 12.306
12-Jan-2012 23:46:20 12.323
12-Jan-2012 23:56:13 12.339
13-Jan-2012 00:06:05 12.356
13-Jan-2012 00:15:57 12.372
13-Jan-2012 00:25:50 12.388
13-Jan-2012 00:35:42 12.404
13-Jan-2012 00:45:34 12.421
13-Jan-2012 00:55:26 12.437
13-Jan-2012 01:05:19 12.454
13-Jan-2012 01:15:11 12.47
13-Jan-2012 01:25:03 12.486
13-Jan-2012 01:34:56 12.502
13-Jan-2012 01:44:48 12.519
13-Jan-2012 01:54:40 12.534
13-Jan-2012 02:04:33 12.551
13-Jan-2012 02:14:25 12.566
13-Jan-2012 02:24:17 12.581
13-Jan-2012 02:34:10 12.597
13-Jan-2012 02:44:02 12.613
13-Jan-2012 02:53:54 12.628
13-Jan-2012 03:03:46 12.644
13-Jan-2012 03:13:39 12.66
13-Jan-2012 03:23:31 12.676
13-Jan-2012 03:33:23 12.692
13-Jan-2012 03:43:16 12.707
13-Jan-2012 03:53:08 12.723

13-Jan-2012 04:03:00 12.738
13-Jan-2012 04:12:53 12.754
13-Jan-2012 04:22:45 12.769
13-Jan-2012 04:32:37 12.785
13-Jan-2012 04:42:29 12.801
13-Jan-2012 04:52:22 12.817
13-Jan-2012 05:02:14 12.832
13-Jan-2012 05:12:06 12.848
13-Jan-2012 05:21:59 12.864
13-Jan-2012 05:31:51 12.879
13-Jan-2012 05:41:43 12.895
13-Jan-2012 05:51:36 12.911
13-Jan-2012 06:01:28 12.926
13-Jan-2012 06:11:20 12.942
13-Jan-2012 06:21:12 12.958
13-Jan-2012 06:31:05 12.974
13-Jan-2012 06:40:57 12.991
13-Jan-2012 06:50:49 13.006
13-Jan-2012 07:00:42 13.021
13-Jan-2012 07:10:34 13.038
13-Jan-2012 07:20:26 13.053
13-Jan-2012 07:30:19 13.069
13-Jan-2012 07:40:12 13.085
13-Jan-2012 07:50:04 13.101
13-Jan-2012 07:59:57 13.117
13-Jan-2012 08:09:49 13.133
13-Jan-2012 08:19:42 13.15
13-Jan-2012 08:29:34 13.167
13-Jan-2012 08:39:27 13.182
13-Jan-2012 08:49:19 13.199
13-Jan-2012 08:59:11 13.216
13-Jan-2012 09:09:04 13.234
13-Jan-2012 09:18:56 13.251
13-Jan-2012 09:28:48 13.268
13-Jan-2012 09:38:41 13.285
13-Jan-2012 09:48:34 13.302
13-Jan-2012 09:58:26 13.317

Ek-2 PP-CE Numunesi İçin Sıcaklık Kontrol Banyosu Sıcaklık Ölçümleri

Tarih	Saat	Sıcaklık (°C)
03-Nov-2011	16:42:05	29.8942
03-Nov-2011	16:42:15	29.8942
03-Nov-2011	16:42:25	29.8942
03-Nov-2011	16:42:35	29.8942
03-Nov-2011	16:42:45	29.8942
03-Nov-2011	16:42:55	29.8942
03-Nov-2011	16:43:05	29.8607
03-Nov-2011	16:43:15	29.8607
03-Nov-2011	16:43:25	29.8942
03-Nov-2011	16:43:35	29.8272
03-Nov-2011	16:43:45	29.8942
03-Nov-2011	16:43:55	29.8272
03-Nov-2011	16:44:05	29.9277
03-Nov-2011	16:44:15	29.8942
03-Nov-2011	16:44:25	29.9277
03-Nov-2011	16:44:35	29.9277
03-Nov-2011	16:44:45	29.9277
03-Nov-2011	16:44:55	29.8607
03-Nov-2011	16:45:05	29.8942
03-Nov-2011	16:45:15	29.9277
03-Nov-2011	16:45:25	29.8942
03-Nov-2011	16:45:35	29.8272
03-Nov-2011	16:45:45	29.9277
03-Nov-2011	16:45:55	29.9277
03-Nov-2011	16:46:05	29.9277
03-Nov-2011	16:46:15	29.9277
03-Nov-2011	16:46:25	29.8942
03-Nov-2011	16:46:35	29.9277
03-Nov-2011	16:46:45	29.8942
03-Nov-2011	16:46:55	29.9277
03-Nov-2011	16:47:05	29.8942
03-Nov-2011	16:47:15	29.8942
03-Nov-2011	16:47:25	29.8607
03-Nov-2011	16:47:35	29.8942
03-Nov-2011	16:47:45	29.8942
03-Nov-2011	16:47:55	29.9277
03-Nov-2011	16:48:05	29.8942
03-Nov-2011	16:48:15	29.9277
03-Nov-2011	16:48:25	29.8942
03-Nov-2011	16:48:35	29.9277
03-Nov-2011	16:48:45	29.8607
03-Nov-2011	16:48:55	29.9277
03-Nov-2011	16:49:05	29.8607
03-Nov-2011	16:49:15	29.8942
03-Nov-2011	16:49:25	29.8942
03-Nov-2011	16:49:35	29.8942
03-Nov-2011	16:49:45	29.8942

03-Nov-2011 16:49:55 29.8942
03-Nov-2011 16:50:05 29.8942
03-Nov-2011 16:50:15 29.8607
03-Nov-2011 16:50:25 29.9277
03-Nov-2011 16:50:35 29.8942
03-Nov-2011 16:50:45 29.9277
03-Nov-2011 16:50:55 29.8607
03-Nov-2011 16:51:05 29.8942
03-Nov-2011 16:51:15 29.9277
03-Nov-2011 16:51:25 29.8942
03-Nov-2011 16:51:35 29.8607
03-Nov-2011 16:51:45 29.9277
03-Nov-2011 16:51:55 29.9277
03-Nov-2011 16:52:05 29.9277
03-Nov-2011 16:52:15 29.9277
03-Nov-2011 16:52:25 29.8942
03-Nov-2011 16:52:35 29.9277
03-Nov-2011 16:52:45 29.8942
03-Nov-2011 16:52:55 29.9611
03-Nov-2011 16:53:05 29.9277
03-Nov-2011 16:53:15 29.9277
03-Nov-2011 16:53:25 29.8942
03-Nov-2011 16:53:35 29.9277
03-Nov-2011 16:53:45 29.8942
03-Nov-2011 16:53:55 29.9277
03-Nov-2011 16:54:05 29.8942
03-Nov-2011 16:54:15 29.9611
03-Nov-2011 16:54:25 29.8607
03-Nov-2011 16:54:35 29.9277
03-Nov-2011 16:54:45 29.9277
03-Nov-2011 16:54:55 29.9611
03-Nov-2011 16:55:05 29.9277
03-Nov-2011 16:55:15 29.9277
03-Nov-2011 16:55:25 29.9277
03-Nov-2011 16:55:35 29.8942
03-Nov-2011 16:55:45 29.9277
03-Nov-2011 16:55:55 29.9277
03-Nov-2011 16:56:05 29.8942
03-Nov-2011 16:56:15 29.9277
03-Nov-2011 16:56:25 29.9277
03-Nov-2011 16:56:35 29.8942
03-Nov-2011 16:56:45 29.8942
03-Nov-2011 16:56:55 29.9277
03-Nov-2011 16:57:05 29.8942
03-Nov-2011 16:57:15 29.8272
03-Nov-2011 16:57:25 29.9277
03-Nov-2011 16:57:35 29.9277
03-Nov-2011 16:57:45 29.9611
03-Nov-2011 16:57:55 29.9611
03-Nov-2011 16:58:05 29.8942

03-Nov-2011 16:58:15 29.9277
03-Nov-2011 16:58:25 29.9277
03-Nov-2011 16:58:35 29.9277
03-Nov-2011 16:58:45 29.9611
03-Nov-2011 16:58:55 29.8942
03-Nov-2011 16:59:05 29.8607
03-Nov-2011 16:59:15 29.9277
03-Nov-2011 16:59:25 29.8942
03-Nov-2011 16:59:35 29.9277
03-Nov-2011 16:59:45 29.8942
03-Nov-2011 16:59:55 29.9277
03-Nov-2011 17:00:05 29.9277
03-Nov-2011 17:00:15 29.8942
03-Nov-2011 17:00:25 29.9277
03-Nov-2011 17:00:35 29.8942
03-Nov-2011 17:00:45 29.8607
03-Nov-2011 17:00:55 29.8942
03-Nov-2011 17:01:05 29.8942
03-Nov-2011 17:01:15 29.9611
03-Nov-2011 17:01:25 29.9277
03-Nov-2011 17:01:35 29.8942
03-Nov-2011 17:01:45 29.9277
03-Nov-2011 17:01:55 29.9277
03-Nov-2011 17:02:05 29.9277
03-Nov-2011 17:02:15 29.9277
03-Nov-2011 17:02:25 29.9277
03-Nov-2011 17:02:35 29.9611
03-Nov-2011 17:02:45 29.8942
03-Nov-2011 17:02:55 29.8607
03-Nov-2011 17:03:05 29.9611
03-Nov-2011 17:03:15 29.9277
03-Nov-2011 17:03:25 29.8607
03-Nov-2011 17:03:35 29.9611
03-Nov-2011 17:03:45 29.8942
03-Nov-2011 17:03:55 29.9611
03-Nov-2011 17:04:05 29.8942
03-Nov-2011 17:04:15 29.9277
03-Nov-2011 17:04:25 29.9277
03-Nov-2011 17:04:35 29.9277
03-Nov-2011 17:04:45 29.8607
03-Nov-2011 17:04:55 29.9611
03-Nov-2011 17:05:05 29.9277
03-Nov-2011 17:05:15 29.9277
03-Nov-2011 17:05:25 29.9611
03-Nov-2011 17:05:35 29.9277
03-Nov-2011 17:05:45 29.8942
03-Nov-2011 17:05:55 29.9277
03-Nov-2011 17:06:05 29.9611
03-Nov-2011 17:06:15 29.9277
03-Nov-2011 17:06:25 29.8942

03-Nov-2011 17:06:35 29.9277
03-Nov-2011 17:06:45 29.9277
03-Nov-2011 17:06:55 29.8942
03-Nov-2011 17:07:05 29.9611
03-Nov-2011 17:07:15 29.8942
03-Nov-2011 17:07:25 29.9277
03-Nov-2011 17:07:35 29.8942
03-Nov-2011 17:07:45 29.9277
03-Nov-2011 17:07:55 29.8942
03-Nov-2011 17:08:05 29.8942
03-Nov-2011 17:08:15 29.9277
03-Nov-2011 17:08:25 29.8607
03-Nov-2011 17:08:35 29.9277
03-Nov-2011 17:08:45 29.9611
03-Nov-2011 17:08:55 29.8942
03-Nov-2011 17:09:05 29.9277
03-Nov-2011 17:09:15 29.9277
03-Nov-2011 17:09:25 29.9611
03-Nov-2011 17:09:35 29.9277
03-Nov-2011 17:09:45 29.9277
03-Nov-2011 17:09:55 29.9277
03-Nov-2011 17:10:05 29.9277
03-Nov-2011 17:10:15 29.9277
03-Nov-2011 17:10:25 29.8942
03-Nov-2011 17:10:35 29.9277
03-Nov-2011 17:10:45 29.9277
03-Nov-2011 17:10:55 29.8942
03-Nov-2011 17:11:05 29.9277
03-Nov-2011 17:11:15 29.9611
03-Nov-2011 17:11:25 29.9277
03-Nov-2011 17:11:35 29.8942
03-Nov-2011 17:11:45 29.9277
03-Nov-2011 17:11:55 29.9611
03-Nov-2011 17:12:05 29.9611
03-Nov-2011 17:12:15 29.9277
03-Nov-2011 17:12:25 29.8942
03-Nov-2011 17:12:35 29.9611
03-Nov-2011 17:12:45 29.8607
03-Nov-2011 17:12:55 29.8942
03-Nov-2011 17:13:05 29.8607
03-Nov-2011 17:13:15 29.9277
03-Nov-2011 17:13:25 29.9611
03-Nov-2011 17:13:35 29.9277
03-Nov-2011 17:13:45 29.9277
03-Nov-2011 17:13:55 29.8942
03-Nov-2011 17:14:05 29.8942
03-Nov-2011 17:14:15 29.9277
03-Nov-2011 17:14:25 29.8942
03-Nov-2011 17:14:35 29.9277
03-Nov-2011 17:14:45 29.8942

03-Nov-2011 17:14:55 29.8942
03-Nov-2011 17:15:05 29.8607
03-Nov-2011 17:15:15 29.8942
03-Nov-2011 17:15:25 29.9277
03-Nov-2011 17:15:35 29.9277
03-Nov-2011 17:15:45 29.9277
03-Nov-2011 17:15:55 29.9277
03-Nov-2011 17:16:05 29.9277
03-Nov-2011 17:16:15 29.9277
03-Nov-2011 17:16:25 29.8942
03-Nov-2011 17:16:35 29.9946
03-Nov-2011 17:16:45 29.8942
03-Nov-2011 17:16:55 29.8607
03-Nov-2011 17:17:05 29.9277
03-Nov-2011 17:17:15 29.8607
03-Nov-2011 17:17:25 29.9611
03-Nov-2011 17:17:35 29.9277
03-Nov-2011 17:17:45 29.9277
03-Nov-2011 17:17:55 29.9277
03-Nov-2011 17:18:05 29.9277
03-Nov-2011 17:18:15 29.9611
03-Nov-2011 17:18:25 29.9611
03-Nov-2011 17:18:35 29.9946
03-Nov-2011 17:18:45 29.9277
03-Nov-2011 17:18:55 29.8942
03-Nov-2011 17:19:05 29.8942
03-Nov-2011 17:19:15 29.9611
03-Nov-2011 17:19:25 29.9611
03-Nov-2011 17:19:35 29.8942
03-Nov-2011 17:19:45 29.8942
03-Nov-2011 17:19:55 29.9611
03-Nov-2011 17:20:05 29.9277
03-Nov-2011 17:20:15 29.8607
03-Nov-2011 17:20:25 29.9277
03-Nov-2011 17:20:35 29.9277
03-Nov-2011 17:20:45 29.9277
03-Nov-2011 17:20:55 29.8942
03-Nov-2011 17:21:05 29.9277
03-Nov-2011 17:21:15 29.9277
03-Nov-2011 17:21:25 29.9277
03-Nov-2011 17:21:35 29.9277
03-Nov-2011 17:21:45 29.9277
03-Nov-2011 17:21:55 29.8942
03-Nov-2011 17:22:05 29.9277
03-Nov-2011 17:22:15 29.8607
03-Nov-2011 17:22:25 29.8607
03-Nov-2011 17:22:35 29.9277
03-Nov-2011 17:22:45 29.9277
03-Nov-2011 17:22:55 29.9277
03-Nov-2011 17:23:05 29.8942

03-Nov-2011 17:23:15 29.9611
03-Nov-2011 17:23:25 29.8942
03-Nov-2011 17:23:35 29.9277
03-Nov-2011 17:23:45 29.8942
03-Nov-2011 17:23:55 29.9611
03-Nov-2011 17:24:05 29.8942
03-Nov-2011 17:24:15 29.9277
03-Nov-2011 17:24:25 29.8942
03-Nov-2011 17:24:35 29.9277
03-Nov-2011 17:24:45 29.8942
03-Nov-2011 17:24:55 29.9611
03-Nov-2011 17:25:05 29.9277
03-Nov-2011 17:25:15 29.9611
03-Nov-2011 17:25:25 29.9277
03-Nov-2011 17:25:35 29.9611
03-Nov-2011 17:25:45 29.8942
03-Nov-2011 17:25:55 29.8607
03-Nov-2011 17:26:05 29.9611
03-Nov-2011 17:26:15 29.9611
03-Nov-2011 17:26:25 29.9611
03-Nov-2011 17:26:35 29.9611
03-Nov-2011 17:26:45 29.8607
03-Nov-2011 17:26:55 29.9277
03-Nov-2011 17:27:05 29.9277
03-Nov-2011 17:27:15 29.9277
03-Nov-2011 17:27:25 29.9277
03-Nov-2011 17:27:35 29.9611
03-Nov-2011 17:27:45 29.8942
03-Nov-2011 17:27:55 29.9277
03-Nov-2011 17:28:05 29.9277
03-Nov-2011 17:28:15 29.9277
03-Nov-2011 17:28:25 29.8942
03-Nov-2011 17:28:35 29.8942
03-Nov-2011 17:28:45 29.9277
03-Nov-2011 17:28:55 29.9277
03-Nov-2011 17:29:05 29.8942
03-Nov-2011 17:29:15 29.9611
03-Nov-2011 17:29:25 29.9611
03-Nov-2011 17:29:35 29.8942
03-Nov-2011 17:29:45 29.9611
03-Nov-2011 17:29:55 29.9611
03-Nov-2011 17:30:05 29.9277
03-Nov-2011 17:30:15 29.9277
03-Nov-2011 17:30:25 29.8607
03-Nov-2011 17:30:35 29.8942
03-Nov-2011 17:30:45 29.9611
03-Nov-2011 17:30:55 29.9946
03-Nov-2011 17:31:05 29.9611
03-Nov-2011 17:31:15 29.8942
03-Nov-2011 17:31:25 29.8942

03-Nov-2011 17:31:35 29.9277
03-Nov-2011 17:31:45 29.9277
03-Nov-2011 17:31:55 29.9277
03-Nov-2011 17:32:05 29.8942
03-Nov-2011 17:32:15 29.8942
03-Nov-2011 17:32:25 29.9277
03-Nov-2011 17:32:35 29.9946
03-Nov-2011 17:32:45 29.8942
03-Nov-2011 17:32:55 29.9611
03-Nov-2011 17:33:05 29.9277
03-Nov-2011 17:33:15 29.9277
03-Nov-2011 17:33:25 29.9277
03-Nov-2011 17:33:35 29.8942
03-Nov-2011 17:33:45 29.9277
03-Nov-2011 17:33:55 29.9611
03-Nov-2011 17:34:05 29.9277
03-Nov-2011 17:34:15 29.9277
03-Nov-2011 17:34:25 29.9611
03-Nov-2011 17:34:35 29.9946
03-Nov-2011 17:34:45 29.9277
03-Nov-2011 17:34:55 29.9277
03-Nov-2011 17:35:05 29.9277
03-Nov-2011 17:35:15 29.8607
03-Nov-2011 17:35:25 29.9611
03-Nov-2011 17:35:35 29.8942
03-Nov-2011 17:35:45 29.9277
03-Nov-2011 17:35:55 29.9277
03-Nov-2011 17:36:05 29.9611
03-Nov-2011 17:36:15 29.9277
03-Nov-2011 17:36:25 29.9611
03-Nov-2011 17:36:35 29.8607
03-Nov-2011 17:36:45 29.8942
03-Nov-2011 17:36:55 29.9277
03-Nov-2011 17:37:05 29.9277
03-Nov-2011 17:37:15 29.9611
03-Nov-2011 17:37:25 29.8942
03-Nov-2011 17:37:35 29.9611
03-Nov-2011 17:37:45 29.8942
03-Nov-2011 17:37:55 29.9277
03-Nov-2011 17:38:05 29.8942
03-Nov-2011 17:38:15 29.9277
03-Nov-2011 17:38:25 29.9611
03-Nov-2011 17:38:35 29.9277
03-Nov-2011 17:38:45 29.9277
03-Nov-2011 17:38:55 29.9277
03-Nov-2011 17:39:05 29.8942
03-Nov-2011 17:39:15 29.9611
03-Nov-2011 17:39:25 29.9277
03-Nov-2011 17:39:35 29.9277
03-Nov-2011 17:39:45 29.9611

03-Nov-2011 17:39:55 29.9277
03-Nov-2011 17:40:05 29.8607
03-Nov-2011 17:40:15 29.9277
03-Nov-2011 17:40:25 29.9277
03-Nov-2011 17:40:35 29.9277
03-Nov-2011 17:40:45 29.9277
03-Nov-2011 17:40:55 29.9611
03-Nov-2011 17:41:05 29.9277
03-Nov-2011 17:41:15 29.9277
03-Nov-2011 17:41:25 29.9277
03-Nov-2011 17:41:35 29.9277
03-Nov-2011 17:41:45 29.9611
03-Nov-2011 17:41:55 29.9611
03-Nov-2011 17:42:05 29.9611
03-Nov-2011 17:42:15 29.9277
03-Nov-2011 17:42:25 29.8942
03-Nov-2011 17:42:35 29.9277
03-Nov-2011 17:42:45 29.9277
03-Nov-2011 17:42:55 29.8942
03-Nov-2011 17:43:05 29.9611
03-Nov-2011 17:43:15 29.8942
03-Nov-2011 17:43:25 29.9277
03-Nov-2011 17:43:35 29.9277
03-Nov-2011 17:43:45 29.9946
03-Nov-2011 17:43:55 29.9611
03-Nov-2011 17:44:05 29.9277
03-Nov-2011 17:44:15 29.8942
03-Nov-2011 17:44:25 29.9611
03-Nov-2011 17:44:35 29.9277
03-Nov-2011 17:44:45 29.8942
03-Nov-2011 17:44:55 29.9277
03-Nov-2011 17:45:05 29.9611
03-Nov-2011 17:45:15 29.9277
03-Nov-2011 17:45:25 29.8607
03-Nov-2011 17:45:35 29.9277
03-Nov-2011 17:45:45 29.9277
03-Nov-2011 17:45:55 29.8942
03-Nov-2011 17:46:05 29.8942
03-Nov-2011 17:46:15 29.9277
03-Nov-2011 17:46:25 29.9277
03-Nov-2011 17:46:35 29.9277
03-Nov-2011 17:46:45 29.9277
03-Nov-2011 17:46:55 29.9277
03-Nov-2011 17:47:05 29.8607
03-Nov-2011 17:47:15 29.9611
03-Nov-2011 17:47:25 29.9277
03-Nov-2011 17:47:35 29.9277
03-Nov-2011 17:47:45 29.9611
03-Nov-2011 17:47:55 29.8607
03-Nov-2011 17:48:05 29.9277

03-Nov-2011 17:48:15 29.8942
03-Nov-2011 17:48:25 29.9277
03-Nov-2011 17:48:35 29.9611
03-Nov-2011 17:48:45 29.9611
03-Nov-2011 17:48:55 29.9611
03-Nov-2011 17:49:05 29.9611
03-Nov-2011 17:49:15 29.8942
03-Nov-2011 17:49:25 29.9277
03-Nov-2011 17:49:35 29.9611
03-Nov-2011 17:49:45 29.9277
03-Nov-2011 17:49:55 29.9611
03-Nov-2011 17:50:05 29.9277
03-Nov-2011 17:50:15 29.9277
03-Nov-2011 17:50:25 29.8942
03-Nov-2011 17:50:35 29.9277
03-Nov-2011 17:50:45 29.9277
03-Nov-2011 17:50:55 29.9277
03-Nov-2011 17:51:05 29.9611
03-Nov-2011 17:51:15 29.9277
03-Nov-2011 17:51:25 29.8942
03-Nov-2011 17:51:35 29.9611
03-Nov-2011 17:51:45 29.9277
03-Nov-2011 17:51:55 29.9277
03-Nov-2011 17:52:05 29.9611
03-Nov-2011 17:52:15 29.9277
03-Nov-2011 17:52:25 29.8942
03-Nov-2011 17:52:35 29.9611
03-Nov-2011 17:52:45 29.9611
03-Nov-2011 17:52:55 29.8942
03-Nov-2011 17:53:05 29.8942
03-Nov-2011 17:53:15 29.9946
03-Nov-2011 17:53:25 29.9277
03-Nov-2011 17:53:35 29.9611
03-Nov-2011 17:53:45 29.9946
03-Nov-2011 17:53:55 29.9277
03-Nov-2011 17:54:05 29.9277
03-Nov-2011 17:54:15 29.9277
03-Nov-2011 17:54:25 29.8942
03-Nov-2011 17:54:35 29.9277
03-Nov-2011 17:54:45 29.9611
03-Nov-2011 17:54:55 29.9277
03-Nov-2011 17:55:05 29.9611
03-Nov-2011 17:55:15 29.9277
03-Nov-2011 17:55:25 29.9277
03-Nov-2011 17:55:35 29.9277
03-Nov-2011 17:55:45 29.9277
03-Nov-2011 17:55:55 29.9277
03-Nov-2011 17:56:05 29.9277
03-Nov-2011 17:56:15 29.9277
03-Nov-2011 17:56:25 29.9277

03-Nov-2011 17:56:35 29.9611
03-Nov-2011 17:56:45 29.8942
03-Nov-2011 17:56:55 29.9277
03-Nov-2011 17:57:05 29.9611
03-Nov-2011 17:57:15 29.9277
03-Nov-2011 17:57:25 29.9611
03-Nov-2011 17:57:35 29.9277
03-Nov-2011 17:57:45 29.9611
03-Nov-2011 17:57:55 29.9946
03-Nov-2011 17:58:05 29.9277
03-Nov-2011 17:58:15 29.9611
03-Nov-2011 17:58:25 29.9277
03-Nov-2011 17:58:35 29.9277
03-Nov-2011 17:58:45 29.8942
03-Nov-2011 17:58:55 29.9611
03-Nov-2011 17:59:05 29.9611
03-Nov-2011 17:59:15 29.8272
03-Nov-2011 17:59:25 29.9277
03-Nov-2011 17:59:35 29.8942
03-Nov-2011 17:59:45 29.9277
03-Nov-2011 17:59:55 29.9277
03-Nov-2011 18:00:05 29.8607
03-Nov-2011 18:00:15 29.8272
03-Nov-2011 18:00:25 29.9277
03-Nov-2011 18:00:35 29.9946
03-Nov-2011 18:00:45 29.8942
03-Nov-2011 18:00:55 29.8942
03-Nov-2011 18:01:05 29.9946
03-Nov-2011 18:01:15 29.9277
03-Nov-2011 18:01:25 29.8607
03-Nov-2011 18:01:35 29.9277
03-Nov-2011 18:01:45 29.9277
03-Nov-2011 18:01:55 29.9277
03-Nov-2011 18:02:05 29.9277
03-Nov-2011 18:02:15 29.9277
03-Nov-2011 18:02:25 29.9611
03-Nov-2011 18:02:35 29.8942
03-Nov-2011 18:02:45 29.9611
03-Nov-2011 18:02:55 29.9277
03-Nov-2011 18:03:05 29.8942
03-Nov-2011 18:03:15 29.8607
03-Nov-2011 18:03:25 29.9611
03-Nov-2011 18:03:35 29.9611
03-Nov-2011 18:03:45 29.8942
03-Nov-2011 18:03:55 29.9277
03-Nov-2011 18:04:05 29.8607
03-Nov-2011 18:04:15 29.9277
03-Nov-2011 18:04:25 29.8942
03-Nov-2011 18:04:35 29.9277
03-Nov-2011 18:04:45 29.9277

EK-3 Basınç verilerinin bilgisayara aktarılması için yazılan MATLAB kodu

```
dosyaIsim='numunedi.txt';
k=1;
bufferBosalt(s)
while(1)
    pause(0.1)
    if(s.BytesAvailable>42)

        satir=fgetl(s);
        basinc=str2num(satir);

        disp([num2str(k) ' ' datestr(now) ' ' num2str(basinc(2)) ' ' num2str(basinc(4)) ]);
        dlmwrite(dosyaIsim,[datestr(now) ' ' num2str(basinc(2)) ' ' num2str(basinc(4))
], 'delimiter', ',', '-append');
        bufferBosalt(s);

        k=k+1;
        if(k>60)

            k=1;

            copyfile( dosyaIsim, [dosyaIsim 'kopya'], 'f')

        end

    end

end

-----

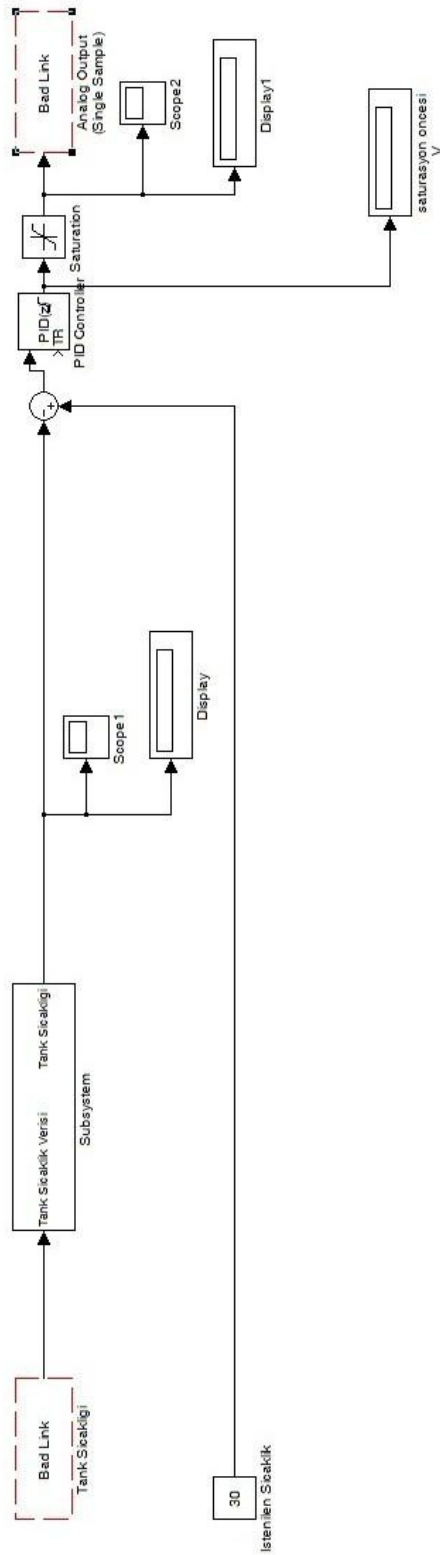
function bufferBosalt(s)

while (s.BytesAvailable>0)

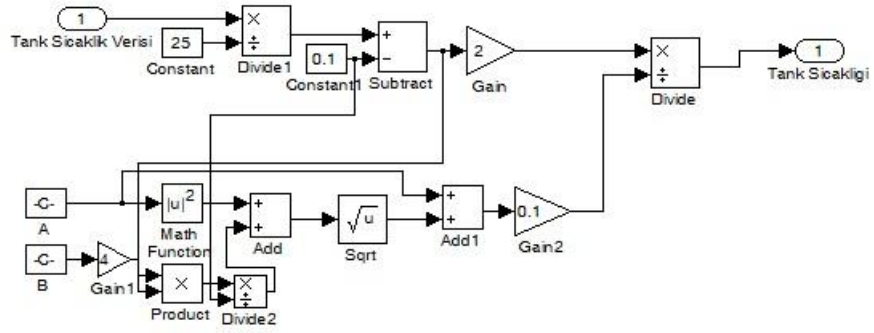
    fgetl(s);

end
```

EK-4 Su Banyosunun Sıcaklık Kontrolü İçin Hazırlanan Simulink Diyagramı



EK-4'de verilen diyagramdaki subsystem detayları



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Süleyman DEVECİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.03.1981
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : devecis@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
Lise	Fen	Silivri Selimpaşa Lisesi	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	Borouge PTE	Araştırmacı
2005	Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş	Araştırmacı

YAYINLARI

Bildiri

1. Süleyman DEVECİ, Tamer BİRTANE, Mualla ÖNER, Measurement of Gas Permeation Properties of Extruded Thick Wall Hollow Cylinder Plastics, SPE EUROTECH, 2011, Barselona, İspanya
2. Mualla ÖNER, Ayla NECİPOĞLU, Süleyman DEVECİ, Gas Transport Propertis of Polypropylene/Clay Nanocomposites, ACS Denver Meeting, 2012, Denver, Amerika Birleşik Devletleri

Proje

1. Plastik Ekstrüzyon Ürünlerinde Gaz Geçiş Özelliklerinin İncelenmesi ve Geliştirilmesi, SANTEZ, . 00515.STZ.2009-2

ÖDÜLLERİ

1. **En İyi Poster Ödülü**, Süleyman DEVECİ, Tamer BİRTANE, Mualla ÖNER, Measurement of Gas Permeation Properties of Extruded Thick Wall Hollow Cylinder Plastics, SPE EUROTECH, 2011, Barselona, İspanya