



T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**POLİMETİLMETAKRİLAT BORU ÜRETİMİ İÇİN SİSTEM
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Ayşegül DENİZ

Çorum - 2023

**POLİMETİLMETAKRİLAT BORU ÜRETİMİ İÇİN SİSTEM
PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ**

Ayşegül DENİZ

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ

İkinci Danışman: Öğr. Gör. Dr. Demet APAYDIN

Çorum 2023

Ayşegül DENİZ tarafından hazırlanan "Polimetilmetakrilat Boru Üretimi İçin Sistem Parametrelerinin Belirlenmesi" adlı tez çalışması 15/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

.....

Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ

.....

Doç. Dr. Erol ALVER

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 15/09/2023 tarih ve 2023/1678 sayılı kararı ile Ayşegül DENİZ'in Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif Yoldaş
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Ayşegül DENİZ

POLİMETİLMETAKRİLAT BORU ÜRETİMİ İÇİN SİSTEM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşegül DENİZ

ORCID: 0009-0002-7978-1112

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2023

ÖZET

Polimerler; hafiflik, şeffaflık, mukavemet-ağırlık oranı, sertlik, düşük su emme, ultraviyole ışınlarından korunma gibi istenilen özelliklerinden dolayı ambalaj, otomobil, mobilya ve reklamcılık gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğrusal bir termoplastik olan polimetilmetakrilat da optik açıdan mükemmelliği, saydamlığı, şeffaflığı, yüksek darbe direnci, açık hava ortamında yüksek dayanımı gibi sebeplerden dolayı polimerler içinde önemli bir yere sahiptir ve kullanım alanları artmaktadır.

Polimetilmetakrilat (PMMA), akrilik veya akrilik cam olarak da bilinen termoplastik bir polimerdir, genellikle cama hafif veya kırılmaya karşı dirençli bir alternatif olarak ürün şeklinde kullanılan şeffaf ve sert bir termoplastiktir ve dünyada hızla artan talep görmektedir. Doğrusal bir termoplastik olan polimetilmetakrilatın optik açıdan mükemmelliği, saydamlığı, şeffaflığı, yüksek darbe direnci, açık hava ortamında yüksek dayanım gibi sebeplerden dolayı polimerler içinde önemli bir yere sahiptir ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır.

Yapılan çalışma ile PMMA özelliklerinin ve uzun vadeli davranışındaki üretim süreçlerinin belirlenmesi ve aynı belirlenen süreçler ile akrilik boru üretimi için gerekli proses parametreleri incelenmiştir. Polimerleşme süresi, sıcaklık, başlatıcı/MMA oranı, MMA/PMMA oranı incelenen deney parametreleridir. Başlangıçta başlatıcı oranları değiştirilmiş ve farklı miktarlara bağlı olarak uygun sıcaklıklar bulunmuştur. Pre-polimerizasyon işlemine tabi tutulan PMMA ve MMA dan elde edilen aşı numune içinde farklı başlatıcı oranları ve uygun sıcaklık çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda ürün kalitesi ve kullanıma uygun 7 farklı ürün reçetesi elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda döküm PMMA boru için optimum proses parametreleri tespit edilmiştir. Üretilen prototipler üzerinde sertlik analizi, çekme testi, DSC, FTIR, TGA, MTT analizleri yapılarak çıkan ürünlerin ticari ürünlerle karşılaştırılması detaylı olarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışma kapsamında, PMMA üretimi araştırılmış ve pilot tesis kurularak prototip üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilerek gerekli bilgi birikimi sayesinde yerli tesis kurularak ilk endüstriyel düzeyde üretimler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kavramlar: Akrilik Boru, Akrilik Levha, Döküm Pleksiglass, PMMA

Bilim Kodu: 91213, 91218

DETERMINATION OF SYSTEM PARAMETERS FOR POLYMETHYLMETHACRYLATE PIPE PRODUCTION

Ayşegül DENİZ

ORCID: 0009-0002-7978-1112

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

September 2023

ABSTRACT

Polymers are widely used in industries such as packaging, automotive, furniture, and advertising due to their desired characteristics such as lightweight, transparency, strength-to-weight ratio, hardness, low water absorption, and protection against ultraviolet rays. Polymethyl methacrylate (PMMA), a linear thermoplastic polymer also known as acrylic or acrylic glass, holds a significant place among polymers due to its optical excellence, transparency, clarity, high impact resistance, and resistance to outdoor environments, making it an important material with increasing applications.

PMMA, often used as a product in the form of an alternative to glass for its lightweight and resistance to breakage, is experiencing rapidly growing demand worldwide. This study aims to determine the properties of PMMA and the production processes' long-term behavior, as well as investigate the necessary process parameters for acrylic pipe production using the same established processes. Parameters such as polymerization time, temperature, catalyst/MMA ratio, and MMA/PMMA ratio were examined in the experimental setup. Initially, initiator ratios were altered, and suitable temperatures were found depending on different quantities. PMMA subjected to the pre-polymerization process and MMA were used to prepare test samples with different initiator ratios and suitable temperatures. As a result of experiments conducted under different conditions, seven different product recipes with quality and usability were obtained. Optimal process parameters were determined for the casting of PMMA pipes based on the experiments. Hardness analysis, tensile testing, DSC, FTIR, TGA, and MTT analyses were performed on the produced prototypes, and a detailed comparison with commercial products was carried out.

Within the scope of this study, PMMA production was investigated, and a pilot plant was established to successfully produce prototypes. Thanks to the accumulated knowledge, a domestic plant was established, and the first industrial-level productions were realized.

Key Terms: Acrylic Pipe, Acrylic Sheet, Cast Plexiglass, PMMA

Science Code: 91213, 91218

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tezimin tamamlanmasında, bilgeliği, rehberliği ve özverili desteği ile beni yönlendiren ve eleştirileri sayesinde çalışmamı daha derinlemesine ve kapsamlı bir şekilde geliştirilmesini sağlayan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ'ye en derin minnettarlığımı sunarım.

İkinci danışman hocam sevgili Öğr. Gör. Dr. Demet APAYDIN'a, akademik bilgi birikimleri, katkıları ve desteği sayesinde tezimdaki fikirlerimi daha sağlam bir temel üzerine inşa etme fırsatı bulmamı sağladığı için çok teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmamın analizlerini gerçekleştiren Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi ve personellerine sağladığı imkânlar ve kaynaklar için teşekkür ederim.

“Gıda değirmenlerinde kullanılmak üzere akrilik bazlı taşıma hattı imalatı ve prototip reaktör üretimi” başlıklı proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmada sağladığı olanaklar ve altyapı için Makine ve İmalat Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MİTAM)'ne ve proje başlangıcından sonuna kadar tüm süreçte hem sanayi olanaklarımı hemde maddi desteklerini esirgemeyen Sayın Mustafa ALAPALA'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecimdeki sabırları ve destekleri için başta sevgili eşim Celal Utku DENİZ'e ve biricik aileme özellikle sevgili ağabeyim Yusuf EKER'e teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışmasına, MUHMİTEK19011.22.001 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

KURAMSAL BİLGİLER

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	3
--	---

2. BÖLÜM

POLİMETİLMETAKRİLAT (PMMA)

2.1. Polimetilmetakrilat Sentezi	7
2.2. Polimetilmetakrilatın (PMMA) Özellikleri	13
2.2.1. PMMA'nın fiziksel özellikleri	13
2.2.2. Elektriksel özellikleri.....	14
2.2.3. Optik özellikleri.....	14
2.2.4. Kimyasal özellikleri	14
2.2.5. Çözünürlük.....	14
2.2.6. Asit hidrolizi	15
2.2.7. Yanma reaksiyonu.....	15
2.3. Polimetilmetakrilatın (PMMA) Kullanım Alanları ve Uygulamaları.....	16
2.3.1. Biyomedikal uygulamalar	17
2.3.2. Moleküler ayrımelerde uygulamalar	17
2.3.3. Optik uygulamalar.....	18
2.3.4. Polimer iletkenliğinde uygulamalar	18
2.3.5. Viskozite uygulamaları.....	18
2.3.6. Güneş uygulamaları.....	18
2.3.7. Nanoteknoloji uygulamaları	18

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal.....	19
--------------------	----

3.2. Metod	19
------------------	----

4. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Şurup Oranı; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisinin İncelenmesi	23
4.1.1. %0 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi	23
4.1.2. %25 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi	24
4.1.3. %50 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi	25
4.1.4. %100 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi.....	25
4.2. Malzeme Karakterizasyonu Analizleri	26

5. BÖLÜM

PMMA PROTOTİP BORU ELDE EDİLMESİ

5.1. Yorulma Analizi	36
SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	37
KAYNAKÇA.....	39
EKLER.....	41
EK-1. FTIR analizi sonuç grafikleri.....	41
EK-2. TGA analizi sonuç grafikleri.....	51
EK-3. MTT analizi sonuç tablosu.....	56
EK-4.Yorulma analizi sonuç grafikleri.....	57
EK-5. Çekme analizi sonuç grafikleri.....	65

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. Bazı termosetler ve özellikleri.....	4
Tablo 1.2. Bazı termoplastikler ve özellikleri.....	5
Tablo 2.1. PMMA'nın stereodüzenliliği ve termal özelliği arasındaki ilişki.....	10
Tablo 2.2. PMMA kimyasal özellikler.....	12
Tablo 3.1. PMMA deneyleri boyunca uygulanan deney koşulları.....	22
Tablo 4.1. %0 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi.....	24
Tablo 4.2. %25 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi.....	24
Tablo 4.3. %50 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi.....	25
Tablo 4.4. %100 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi.....	26
Tablo 4.5. Fiziksel olarak uygun olan üretim parametreleri.....	26
Tablo 5.1. PMMA borular yorulma analizi verileri.....	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Termosetlerin polimer zincir yapıları	4
Şekil 1.2. Termoplastiklerin polimer zincir yapıları.....	4
Şekil 2.1. Polimetilmetakrilat.....	6
Şekil 2.2. Metilmetakrilat/Polimetilmetakrilat.....	7
Şekil 2.3. MMA'nın sentezi	7
Şekil 2.4. Düzenli nanospace ile ince gözenekli film üzerinde şablon (template) polimerizasyonu.....	9
Şekil 2.5. MMA'nın canlı anyonik polimerizasyonu için başlatıcılar.....	10
Şekil 2.6. Polimerleşme öncesi MMA üretimi.....	10
Şekil 2.7. MMA çözelti polimerizasyonu.....	11
Şekil 2.8. Akrilik monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu.....	12
Şekil 2.9. Süspansiyon polimerizasyonu ile PMMA üretimi.....	12
Şekil 2.10. PMMA'nın farklı taktisitelerinin bir gösterimi.....	13
Şekil 2.11. İzotaktik PMMA'nın asit hidrolizi.....	15
Şekil 4.1. T ₁ Ticari numune FTIR analizi.....	27
Şekil 4.2. N5K FTIR analizi.....	27
Şekil 4.3. DSC analizi sonuç grafikleri. [(a) 2-6-7 numuneleri, (b) kürleşen 2-6-7 numuneleri, (c) saf MMA, (d) ticari T ₁ -T ₂ -T ₃ numuneleri].....	28
Şekil 4.4. T ₂ Ticari numune / 4.kürleşen numune TGA analizi sonuçları.....	30
Şekil 4.5. MTT %Canlılık grafiği.....	31
Şekil 4.6. Ticari numuneler sertlik değerleri	32
Şekil 4.7. Elde edilen ürünler sertlik değerleri.....	33
Şekil 4.8. PMMA numuneler çekme analizi %Gerilme (Mpa).....	34
Şekil 4.9. PMMA numuneler çekme analizi %Gerinim.....	34
Şekil 5.1. Prototip reaktör tasarımı.....	35
Şekil 5.2. Reaktör içerisine yerleştirilen boru kalıbı.....	35
Şekil 5.3. Elde edilen renkli ve şeffaf PMMA borular	36

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Renkli PMMA ürünler (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.).....	16
Resim 2.2. Otomobil arka far camları (Sumitomo Chemical Co., Ltd.).....	16
Resim 2.3. Otomobil siperliği (Sumitomo Chemical Co., Ltd.).....	17
Resim 2.4. Noktaların ilaçları temsil ettiği, küçük dairelerin çapraz bağlı poli(MMA-AAS-AMA) partiküllerini temsil ettiği, kalın siyah çizginin altındaki kemik çimentosunu temsil ettiği ve çizginin üzerindeki kemik çimentosunu temsil ettiği kemik çimentosunda ilaç salımı şeması çözelti/sıvı.....	17



SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

MMA	Metilmetakrilat
PMMA	Polimetilmetakrilat
PVC	Polivinil klorür
PEEK	Polieter eter keton
PS	Polistiren



GİRİŞ

Sentetik polimerik malzemeler, ucuz üretim maliyetlerinin yanı sıra hafiflik, kimyasal direnç, dayanıklılık ve uzun ömür gibi birçok faydalı özelliği nedeniyle hızla artan talep görmektedir. Günümüz dünyasında sentetik polimerik malzemeler; demir, tahta, cam gibi malzemelerin yerine tercih edilmektedir ve gün geçtikçe geliştirilmektedir.

Polimetilmetakrilat, akrilik veya akrilik cam olarak da bilinen termoplastik bir polimerdir, genellikle cama hafif veya kırılmaya karşı dirençli bir alternatif olarak ürün şeklinde kullanılan şeffaf ve sert bir termoplastiktir.

PMMA, metil metakrilat monomerinden elde edilen sentetik bir polimerdir. PMMA 1930'ların başında İngiliz kimyagerler Rowland Hill ve John Crawford tarafından keşfedilmiş, ardından 1934'te Alman kimyager Otto Rohm tarafından ilk uygulaması yapılmıştır. PMMA optik olarak şeffaf bir termoplastiktir ve yüksek darbe mukavemeti göstermesi, hafif olması, kırılmaya karşı dayanıklı olması ve uygun işleme koşulları sergilemesi nedeniyle inorganik camın yerine yaygın olarak kullanılmaktadır. Olağanüstü özellikler arasında hava koşullarına dayanıklılık ve çizilme direnci bulunmaktadır. Polimer yapısındaki bitişik metil grubunun (CH_3) mevcudiyeti, onun kristal bir biçimde sıkıca paketlenmesini ve CC bağları etrafında serbestçe dönmesini engeller. Bu nedenle PMMA'nın amorf bir termoplastik olduğu bulunmuştur. Polimerin ilk büyük uygulaması, PMMA'nın top taretleri için uçak pencereleri ve kabarcık kanopileri olarak kullanıldığı II. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşmiştir.

PMMA, optik, pnömatis çalışır, sensör, analitik ayırma ve iletken cihazlardaki uygulamalar için umut verici bir polimerdir. Diğer uygulamalar arasında biyomedikal uygulamalarda PMMA kullanımı, polimer elektrolitler, polimer viskozitesi ve elektro-difüzyon veya elektro-ozmotik akış kullanılarak ilaç dağıtımı yer almaktadır. Bir polimer parçası olarak uyumluluğu ve kolay işlenmesi nedeniyle, karbon nanotüpler veya diğer inorganik malzemelerle PMMA, nanoteknolojinin gelişmesinde önemli bir rol oynar.

Ambalaj sektörü, otomotiv, tekstil, endüstriyel uygulamalar, sağlık uygulamaları, inşaat, elektronik endüstrisi ve farklı sektörlerde plastikler büyük öneme sahiptir. Hafifliği, çürümemesi, korozyon direnci, düşük maliyetli olması, yeniden kullanılabilirliği, uzun ömürlü olması, özel teknik ihtiyaçları karşılayabilmesi, mükemmel ısı ve elektrik yalıtım özellikleri, estetik görünüm üstünlüğü talebin olağanüstü büyümesinin arkasındaki faktörlerdir. Plastik teknolojisindeki sürekli gelişmeler, işleme makineleri, maliyet etkin üretim her uygulama alanında kullanılan geleneksel malzemelerin plastiklerle yer değiştirmesini hızlandırmıştır.

PMMA, selüloz asetat, selüloz nitrat, plastikleştirilmiş PVC ve poliüretan gibi daha kararsız diğer plastiklere kıyasla çok kararlı bir plastik olarak kabul edilmektedir. Ancak, farklı üreticiler tarafından kullanılan malzemeler ve yöntemlerle ilgili içsel faktörlerin PMMA stabilitesini ve ömrünü nasıl etkileyebileceği konusunda hala bilinmesi gereken çok şey vardır (Babo, 2020).

PMMA, farklı polimerizasyon teknikleri kullanılarak MMA monomerinden elde edilebilir. Monomer, toplu, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon teknikleri ile yaygın serbest radikal ve anyonik başlatma yöntemleri kullanılarak polimerizasyona tabi tutulur (Goseki, 2014). 1995 yılında Krzysztof Matyjaszewski tarafından yeni bir polimerizasyon tekniğinin keşfedilmesinin ardından (Feldman,1996), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP); Matyjaszewski ve ark. MMA monomerini, birkaç saat içinde %80 dönüşüm, 1,1 kadar düşük polidispersite ve 20.000 Mn ile canlı bir polimer olarak PMMA üretmek için başarılı bir şekilde polimerize etmiştir.

Dökme ürünlerin endüstriyel üretim süreçleri

PMMA tabakaları dökülebilir veya ekstrüde edilebilir. Ekstrüde ürünler ancak 1970'lerin sonlarında kullanılabilir hale gelmiştir. Ekstrüde ürünler döküm ürünlere göre daha düşük kalitede olmaktadır. Dökme ürünlerin üretim prosesi temel olarak monomer (veya önceden polimerize edilmiş bir monomer şurubu), başlatıcı ve diğer katkı maddelerinin cam kalıplara

dökülmesinden oluşur. Doldurulan kalıplar, metil metakrilatın polimerizasyonu için kontrollü sıcaklıklarda ısıtılır. İşlem süresi sac kalınlığına ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak birkaç saat ile gün arasında değişiklik göstermektedir.

Polimerizasyonun ilk adımında, reaksiyon karışımının cam benzeri katılaşması meydana geldiğinden, dönüşüm sadece %80 ila %90'a ulaşır. Monomerin PMMA'ya tam dönüşümünü sağlamak için, sıcaklığı cam geçiş sıcaklığının (T_g) üzerine çıkarmak gerekir (Babo, 2020).



1. BÖLÜM

KURAMSAL BİLGİLER

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler, çok sayıda küçük molekülün veya monomer adı verilen tekrar eden birimlerin kimyasal bağlarıyla oluşturulan makromoleküllerdir. Polimer molekülü içindeki monomerlerin sayısı büyük ölçüde değişebilir ve düzende görünme derecesi, göreceli yönelim ve aynı polimer molekülü içinde farklı monomerlerin mevcudiyeti de değişebilir. Birçok sentetik ve bazı doğal polimerlerde, monomerlerin sayısı (bazen polimerizasyon derecesi olarak anılır), genellikle malzemenin özelliklerini uyarlamak için tam olarak belirlenebilir (SE Gad, 2014).

Sentetik polimerler, çoğu insanın kauçuk, plastik veya reçine olarak tanımlayacağı şeyleri içerir. Kauçuk benzeri sentetik polimerler, elastomerler veya elastik polimerler olarak bilinir. Elastomerik bir malzemeyi oluşturan uzun moleküller düzensiz bir şekilde sarılır. Bir kuvvet uygulandığında, moleküller uygulanan kuvvet yönünde düzleşir. Serbest bırakıldıktan sonra molekül normal kompakt düzenlemelerine geri dönerler.

Bu elastik özellikleri sergilemeyen polimerler plastik veya reçine olarak sınıflandırılır. Kimyagerler genellikle termosetler ve termoplastikler olarak iki tür plastiği tanırlar. Termosetler, kırılmaz, geri dönüşü olmayan bir bağ oluşturmak için kütleme işlemi sırasında çapraz bağlanan polimerler içerir. Bu, termosetlerin aşırı yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında bile erimeyeceği anlamına gelir. Buna karşılık termoplastikler sürekli olarak yumuşatılabilir, eritilebilir ve yeniden şekillendirilebilir. Bu, termoplastikleri enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon uygulamalarında kullanım için ideal hale getirir. Ayrıca eritilerek ve yeni malzemelere yeniden şekillendirilerek geri dönüştürülebilirler.

Termoplastikler ayrıca amorf ve kristal polimerler olarak ikiye ayrılır. Amorf polimerler, rastgele dolaşmış moleküllerden yapılır, bu nedenle uzun menzilli bir düzeni yoktur. Kristalli polimerlerdeki molekül, tipik kristallerdeki atomların düzenli düzenlenmesi gibi, polimerlere uzun menzilli düzen getiren katlanmış yığınlar halinde hizalanır (SE Gad, 2014).

1.1.1. Termoset polimerler

Bir ısıyla sertleşen reçine veya polimer, genellikle oda sıcaklığında ısıtıldığında veya kimyasal ilave edildiğinde geri dönüşümsüz olarak sertleşen sıvı bir malzemedir. Bir kalıba yerleştirildiğinde ve ısıtıldığında, termoset belirtilen şekle katlaşır, ancak bu katlaşma işlemi, molekülü yerinde tutan ve malzemenin temel yapısını değiştiren çapraz bağlar adı verilen belirli bağların oluşumunu içerir. Sonuç olarak; bir termoset, bir termoplastiğin aksine, başlangıç aşamasına geri dönemez ve bu da işlemi geri döndürülemez hale getirir. Termosetler, ısıtıldığında sertleşir, belirli bir biçimde sabitlenir. Aşırı ısınma sırasında, termosetler bir sıvı fazına girmeden bozulma eğilimindedir. Sıkıştırma kalıplama, reçine transfer kalıplama, pultrüzyon, elle yatırma ve filament sarma gibi işlemler termoset polimer davranışına bağlıdır. Bazı yaygın termosetler, çoğu kompozitlerde önemli olan epoksi, poliimid ve fenolik içerir (Strong, 2008).

Teknolojik açıdan önemli polimerlerin birkaç sınıfı termosetlerdir. Kauçuklar, yüksek moleküler ağırlıklı polimer zincirlerinin vulkanizasyon adı verilen bir işlemde çapraz bağlanmasıyla elde edilir. Çapraz bağlar arasındaki büyük moleküler ağırlık, elastomerik davranışlarıyla sonuçlanır (Li, 2015).

Termosetler, iyi tanımlanmış, geri döndürülemez, kimyasal ağlar oluşturan ve kütleme süreci boyunca üç boyutlu yönlerde büyümeye eğilimli olan özel polimer sınıfıdır; bu, ya ısıtma nedeniyle ya da bir kütleme maddesinin eklenmesi yoluyla meydana gelebilir. Bu nedenle kimyasal bileşenleri arasında çapraz bağ oluşumuna neden olur ve termosetlere güçlü ve sert bir yapı kazandırır. Mukavemeti artırmak için diğer malzemelere eklenebilir. Termosetler ayrıca,

güçlendirilmiş karbon fiberler ve cam dahil olmak üzere termosetlerin mevcudiyeti ile üretilebilen çoklu kompozitler nedeniyle, özellikle havacılık ve askeri endüstrilerde ileri uygulamalarda oldukça kullanılmaktadır (AlMaadeed, 2020).



Şekil 1.1. Termosetlerin polimer zincir yapıları (Ekşi, 2007)

Tablo 1.1. Bazı termosetler ve özellikleri (Ekşi, 2007)

Termosetler				
Malzeme	Malzeme Özgül Ağırlığı (g/cm ³)	Çekme Mukavemeti (Mpa)	Elastisite Modülü (Mpa)	Kullanım Sıcaklığı Sınırı (°C)
Fenolikler	1,27	35-60	2800-9200	170-250
Polyester	1,28	45-95	2100-4600	150-175
Epoksiler	1,25	28-90	2800-3500	150-260
Melaminler	1,50	35-70	7000-11200	150-200

1.1.2. Termoplastik Polimerler

Termoplastik, oda sıcaklığında katı olan ancak ısıtıldığında plastik ve yumuşak hale gelen, kristal erimesi veya cam geçiş sıcaklığını (T_g) geçmesi nedeniyle akan bir reçinedir. Genellikle enjeksiyonlu kalıplama veya üflemler kalıplama benzeri işlemler yoluyla işlendikten sonra, termoplastikler eriyik olarak içine döküldükleri kalıbın şeklini alır ve istenen şekle katılaşmak için soğutulur. Termoplastiklerin önemli yönü, tersinirlik, yeniden ısıtma, tekrar erime ve şekil değiştirme yetenekleridir. Bu, aynı malzemenin katı olarak hazırlandıktan sonra bile ek olarak işlenmesine izin verir. Ekstrüzyon, ısıyla biçimlendirme ve enjeksiyonla kalıplama gibi işlemler bu tür reçine davranışına dayanır. Bazı yaygın termoplastik malzemeler şunları içerir: polietilen (PE), polikarbonat (PC) ve polivinil klorür (PVC).

Bununla birlikte, diğer herhangi bir malzeme gibi, termoplastiklerin de sınırlamaları vardır. Aşırı yüksek sıcaklıklara maruz kalırsa, malzeme istenmeyen şekilde yumuşayabilir, deforme olabilir ve bazı fiziksel özelliklerini kaybedebilir (Strong, 2008).



Şekil 1.2. Termoplastiklerin polimer zincir yapıları (Ekşi, 2007)

Tablo 1.2. 'de bazı termoplastikler ve özellikleri belirtilmiştir (Ekşi, 2007).

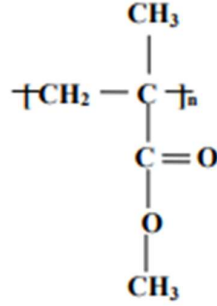
Tablo 1.2. Bazı termoplastikler ve özellikleri (Ekşi, 2007)

Termoplastikler				
Malzeme	Malzeme Özgül Ağırlığı (g/cm ³)	Çekme Mukavemeti (Mpa)	Elastisite Modülü Mpa	Kullanım Sıcaklığı Sınırı (°C)
Polietilen (A.Y.)(PE)	0,92-0,93	7-17	105-280	80
Polietilen (Y.Y.)(PE)	0,95-0,96	20-37	420-1260	100
Polivinilklorür (PVC)	1,50-1,58	40-60	2800-4200	110
Polipropilen (PP)	0,90-0,91	50-70	1120-1500	105
Polistiren (PS)	1,08-1,10	35-68	2660-3150	85
Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS)	1,05-1,07	42-50	-	75
Polimetilmetakrilat(PMMA)	1,11-1,20	50-90	2450-3150	125
Politetrafloretillen (Teflon)	2,10-2,30	17-28	420-560	120
Naylon 6.6	1,06-1,15	60-100	2000-3500	82
Selülozikler	1,20-1,30	20-50	-	60

2. BÖLÜM

POLİMETİLMETAKRİLAT (PMMA)

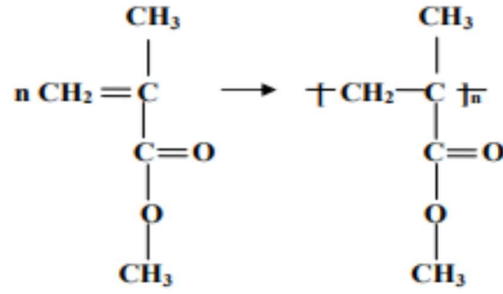
Polimetilmetakrilat (PMMA), mühendislik plastikleri adı verilen bir grup malzemeye aittir. Şeffaf bir termoplastiktir. PMMA ayrıca akrilik, akrilik cam olarak ayrıca Crylux, Plexiglas, Acrylite, Astariglas, Lucite, Perclax ve Perspex ticari isimleri ve markaları ile bilinir.



Şekil 2.1. Polimetilmetakrilat

Bu plastik, genellikle cama hafif veya kırılmaya dayanıklı bir alternatif olarak ürün şeklinde kullanılır. Aynı zamanda bir döküm reçinesi olarak, mürekkeplerde ve kaplamalarda ve diğer birçok amaç için kullanılabilir.

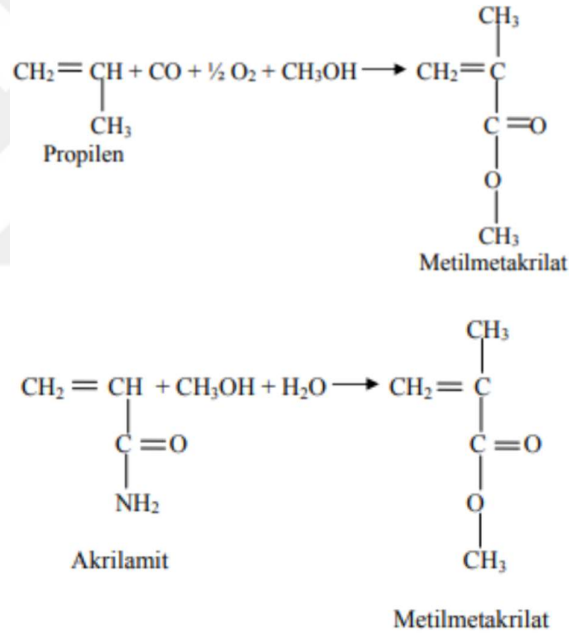
İlk akrilik asit 1843'te oluşturulmuştur. Akrilik asitten türetilen metakrilik asit, 1865'te formüle edilmiştir. Metakrilik asit ve metanol arasındaki reaksiyon, ester metil metakrilat ile sonuçlanır. Polimetil metakrilat 1930'ların başında İngiliz kimyagerler Rowland Hill ve John Crawford tarafından Birleşik Krallık'taki Imperial Chemical Industries'de (ICI) keşfedilmiştir. ICI, ürünü Perspex ticari markası altında tescil ettirmiştir. Aynı zamanda kimyager ve sanayici Otto Röhm Almanya'daki Röhm ve Haas AG firması, iki cam tabakası arasında metil metakrilatı polimerize ederek güvenlik camı üretmeye çalışmıştır. Röhm, 1933'te Plexiglas ticari marka adını vermiştir. Hem Perspex hem de Plexiglas 1930'ların sonlarında ticarileştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde, EI du Pont de Nemours & Company (şimdi DuPont Company) daha sonra Lucite ticari markası altında kendi ürününü tanıtmıştır. 1936'da ICI Akrilikler (şimdi Lucite International) akrilik güvenlik camının ilk ticari olarak uygun üretimine başlamıştır. Dünya Savaşı sırasında hem müttefik hem de eksen kuvvetleri denizaltı periskopları ve uçak ön camı, kanopiler ve silah taretleri için akrilik cam kullanmıştır. Savaştan sonra sivil uygulamalar uygulanmaya başlanmıştır (Britannica, 2023).



Şekil 2.2. Metilmetakrilat

Polimetilmetakrilat

PMMA'nın monomeri olan metilmetakrilat, propilenden veya akrilamitten sentezlenebilir (Saçak, 2005).



Şekil 2.3. MMA'nın sentezi

PMMA genelde sulu bir süspansiyonda metilmetakrilat (MMA) monomerinin yığın, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretimi gerçekleştirilen polimerik organik bileşiklerden sentetik bir reçinedir. Ticari üretimi genellikle radikal katılma polimerizasyonu ile süspansiyon veya yığın polimerizasyonu teknikleriyle gerçekleştirilir. Metilmetakrilat, anyonik mekanizma ile de polimerleşebilir (Saçak, 2005).

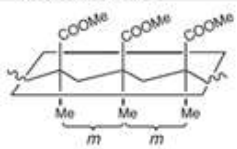
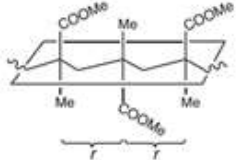
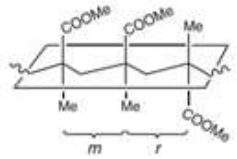
2.1. Polimetilmetakrilat Sentezi

Polimetilmetakrilat (PMMA), kimyasal olarak bir metilmetakrilat (MMA) polimeri ve bir polimetakrilik asit esteridir. PMMA genellikle MMA'nın radikal polimerizasyonu ile sentezlenir ve

anyonik ve koordinasyon polimerizasyonları da mevcuttur. PMMA, genellikle akrilik reçine olarak adlandırılan metakrilik reçinelerden biridir. Darbeye, hava koşullarına ve kimyasallara dayanıklı özellikler gösteren şeffaf bir termoplastiktir ve inorganik camın yerine tercih edilmektedir. PMMA, sert, hafif ve renk çok yönlülüğüne sahip olduğundan, optik malzemeler, otomobiller, elektronikler, ekranlar ve diğer endüstrilerdeki çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Goseki, 2014).

Endüstride, PMMA'nın çoğu, emülsiyon polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu ve yığın polimerizasyonu dahil olmak üzere MMA'nın radikal polimerizasyonu ile üretilir. Metakrilik plastikler genellikle polimerizasyon yöntemine bağlı olarak düz ürünler, uzun şekiller (çubuklar ve tüpler) ve toz olarak mevcuttur (Goseki, 2014).

Tablo 2.1. PMMA'nın stereodüzenliliği ve termal özelliği arasındaki ilişki (Chuanfu, 1995)

	KİMYASAL YAPI	T_g	T_m
İzotaktik PMMA		≈ 50	159
Sindiyotaktik PMMA		≈ 130	150
Heterotaktik PMMA		≈ 90	166
Ticari Olarak Mevcut PMMA		≈ 70	Amorf

Polimerizasyon:

Yukarıda bahsedildiği gibi, PMMA esas olarak endüstride MMA'nın radikal polimerizasyonu ile üretilirken, MMA'nın anyonik ve koordinasyon polimerizasyonu da PMMA sentezi için gerçekleştirilebilir. PMMA'nın termal özelliği, polipropilen ve polistiren gibi diğer vinil polimerlere benzer şekilde taktisiteye güçlü bir şekilde bağlıdır. Polimerlerin stereodüzenliliğinin büyük ölçüde polimerizasyon mekanizmasından etkilendiği bilinmektedir. PMMA'nın stereodüzenliliği iyi kurulmuştur ve üçlü (rr, mr ve mm değerleri) ve hatta beşli içerikleri belirlemek için 1H ve ^{13}C NMR spektroskopileri ile ölçülebilir.

Çeşitli termal özelliklere ek olarak, PMMA'nın stereo-düzenliliği, izotaktik ve sindiyotaktik PMMA segmentlerinden oluşan kristal benzeri bir yapı olan stereokompleks oluşumunda da önemli bir rol oynar. PMMA stereokompleksinin keşfinden bu yana, silika hibritleri, fulleren grupları ve katman katman düzenekle içi boş kapsüllergibi birkaç yeni malzeme, bu karmaşık oluşumun ustaca kullanılmasıyla icat edilmiştir. PMMA bölümlerinin yüksek düzeyde izotaktik ve sindiyotaktik stereodüzenleri stereokompleks oluşturmak için gerekli olduğundan, taktisitenin

yüksek dereceli düzenlemesini elde etmek için MMA'nın polimerizasyon sisteminde sürekli ve çok sayıda deneme yapılmıştır.

MMA'nın Radikal (katılma) Polimerizasyonu; Yukarıda bahsedildiği gibi, radikal polimerizasyon, PMMA'nın en popüler sentetik yöntemidir.

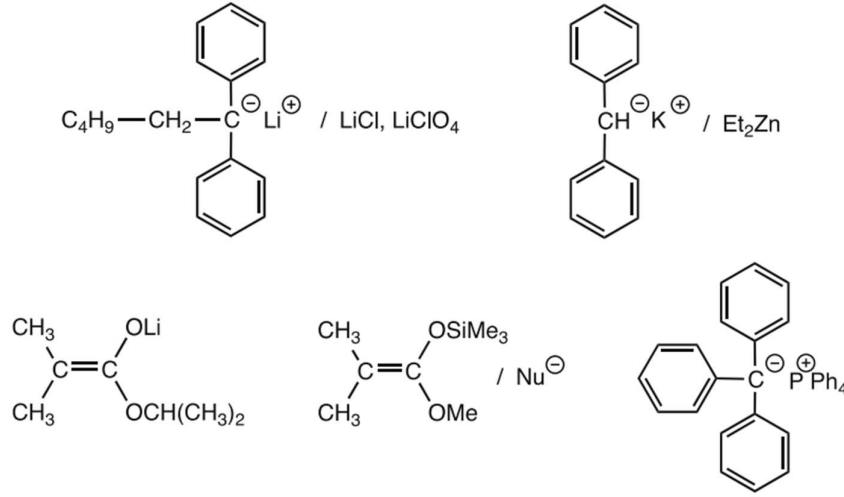
PMMA tozu genellikle, reaksiyonun suda asılı kalan küçük MMA damlacıkları ile radikal başlatıcı arasında gerçekleştiği süspansiyon polimerizasyonu ile üretilir. Bu, kalıplama veya ekstrüzyon için uygun toz tanecikleri ile sonuçlanır.

Radikal polimerizasyonda polimerlerin stereo kontrolleri genellikle zor olsa da, stereo-düzenli PMMA, diğer stereo-düzenli polimerler kullanılarak şablon (template) polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. En değerli örnek olarak, 1:1 PMMA ve poli(metakrilik asit) (PMMA) karışımından oluşan stereokompleks ince film şablonun öncüsü olarak kullanılır. Stereokompleksten, PMMA veya PMMA'nın alternatif ekstraksiyonu, etkili bir şablon olarak bir bileşenden oluşan ince gözenekli filmi oluşturmak için uygun çözücü ile mümkündür. Örneğin, MMA'nın şablon polimerizasyonu, sindiyotaktik PMMA'nın ($rr > 92\%$) gözenekli ince bir filmi üzerinde gerçekleştirildiğinde, yüksek oranda izotaktik konfigürasyonlara ($mm > 92\%$) sahip stereo-düzenli PMMA elde edilebilir. Öte yandan, sindiyotaktik PMMA ($rr > 94\%$), bir şablon olarak gözenekli ince bir izotaktik PMMA ($mm > 96\%$) kullanılarak metakrilik asidin (MA) şablon polimerizasyonu ile üretilir (Goseki, 2014).



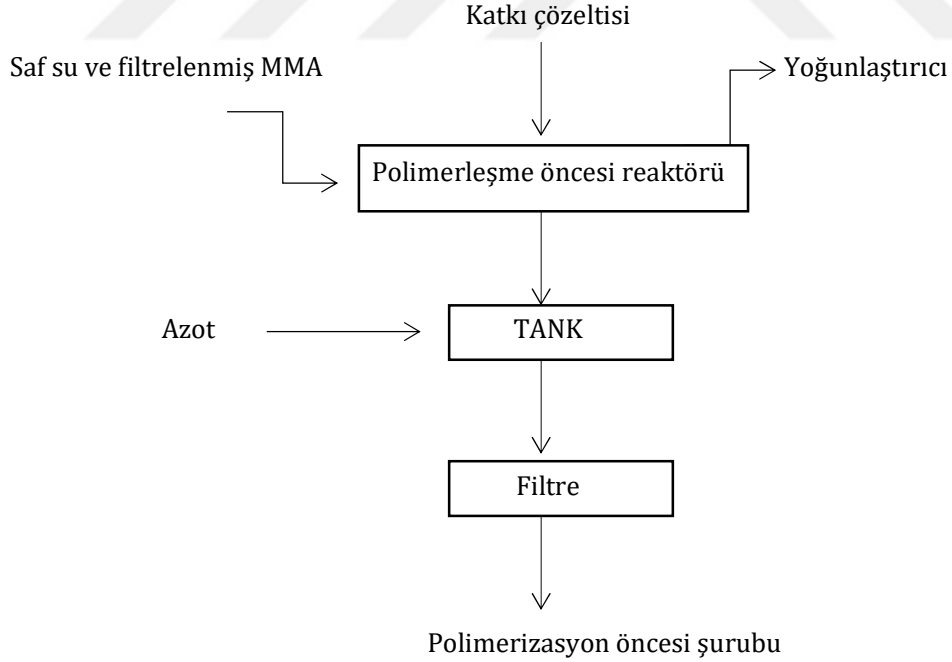
Şekil 2.4. Düzenli nanospace ile ince gözenekli film üzerinde şablon (template) polimerizasyonu (Goseki, 2014)

MMA'nın Anyonik Polimerizasyonu; MMA, yüksek anyonik polimerize edilebilirlik gösteren tipik bir α, β -doymamış karbonil bileşiğidir, çünkü C=C bağının elektron yoğunluğu, elektron çeken COOMe grubu tarafından önemli ölçüde azaltılır. Öte yandan, MMA'nın katyonik başlatıcılarla polimerize edilmesi zordur. MMA'nın anyonik polimerizasyonu, organolityumlar, Grignard reaktifleri ve hatta alkoksitler gibi çeşitli anyonik başlatıcılar ile kolaylıkla başlatılabilir. Yüksek nükleofiliklik gösteren organolityumlar, üretilen PMMA'nın moleküler ağırlıklarını düzenlemek için yüksek başlatma verimlilikleri için genellikle gereklidir.



Şekil 2.5. MMA'nın canlı anyonik polimerizasyonu için başlatıcılar

MMA'nın anyonik polimerizasyonunda, çözücünün doğası ve reaksiyon sıcaklığı, elde edilen PMMA'nın verimini ve taktisitesini derinden etkiler (Goseki, 2014)



Şekil 2.6. Polimerleşme öncesi MMA üretimi (Feldman, 1996)

Polimetilmetakrilatın elde etme prosedürü;

- Başlatıcı, monomer ve plastikleştirici, boya gibi yardımcı bileşenlerin dozlanması;
- Katkı maddelerinin monomer içinde çözünmesi;

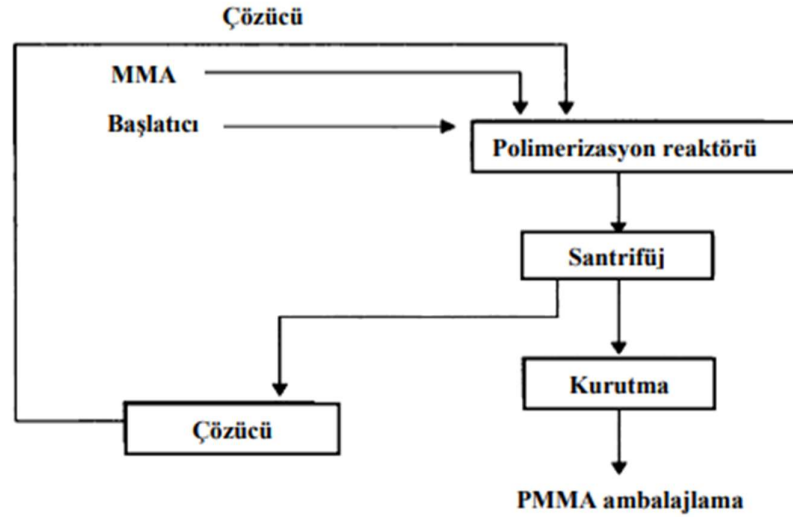
- Ön polimerizasyon,
- Kalıp hazırlama;
- Polimerleşme öncesi karışımını kalıba dökme ve son olarak kalıptan çıkarma işlemlerine dayanmaktadır (Feldman, 1996).

Yığın polimerizasyonu; PMMA düz ürünler, iki cam ürün arasında sıvı MMA monomerinin yığın polimerizasyonu ile üretilir.

Yığın polimerizasyon, bir su banyosunda veya sıcak bir fırında gerçekleştirilebilir. PMMA bloğu (veya kalın plaka), PMMA plakalarının MMA, PMMA ve radikal başlatıcı içeren viskoz şurup ile yapışması ve ardından tam bir MMA tüketimi için ısıtma ve/veya ışınlama ile birleştirilebilir.

MMA yığın polimerizasyonunda, %20-50 dönüşümden başlayarak, Trommsdorff etkisi olarak bilinen bir otomatik hızlanma gözlemlenir. Yüksek dönüşüme kadar devam eden bu otomatik hızlanma, viskozitenin, difüzyon hızının ve dolayısıyla sonlandırma reaksiyonunun azaldığı bir dereceye kadar artmasına bağlıdır. Diğer tekniklerde, ön polimer, monomerde belirli bir miktarda öğütülmüş PMMA çözülerek elde edilebilir.

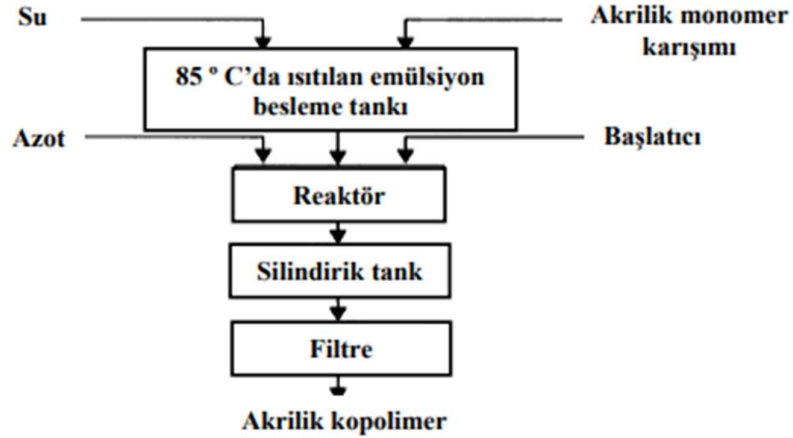
Çözelti Polimerizasyonu; Metakrilik esterlerin çözelti polimerizasyonu, yığın polimerizasyondan daha az sıklıkla kullanılır ve esas olarak boya üretimi için kullanılır. Boya viskozitesi, sırasıyla monomer ve başlatıcı konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olan polimer MW'ye bağlıdır. Monomer konsantrasyonu arttıkça, MW artar. Böylece örneğin %5 monomerde MW 26 000, %10'da 33 000 ve %20'de 52000'dir. Çözelti polimerizasyonu 200.000'e kadar MW'a sahip polimerlerin sentezi için uygundur. Kuru PMMA üretimi, Şekil 2.7'de sunulan akış şemasını takip eder. Çözelti polimerizasyonu, 75 ila 110°C arasında, benzen veya toluen gibi aromatik bir çözücü, metil etil-keton gibi bir keton veya yaklaşık %40 MMA bulunan su-metanol karışımı ve %0,2-1 oranında başlatıcı içinde gerçekleştirilir. Bu işlemin sonucunda, olduğu gibi kullanılan veya Şekil 2.7'ye göre işlenen %40-60 oranında bir PMMA çözeltisi elde edilir (Goseki, 2014).



Şekil 2.7. MMA çözelti polimerizasyonu (Feldman, 1996)

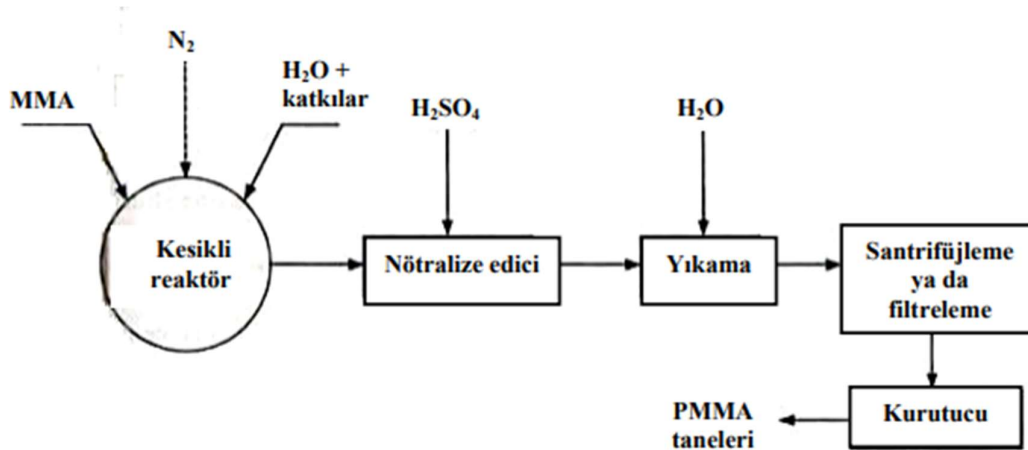
Emülsiyon Polimerizasyonu; Bu proses ticari işlemlerde yaygın kullanım alanına sahip değildir. Ancak bu proses, belirli yüzey kaplamalarının üretimi için sulu olmayan ortamlarda kullanılabilir. Etil akrilatın polimerizasyonu çoğu zaman emülsiyon halinde gerçekleştirilir. Akrilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonları genellikle en az 450 kPa'lık bir iç basınca dayanacak

şekilde tasarlanmış su ısıtıcılarında kesikli işlemlerle gerçekleştirilir. Sıcaklık, su ısıtıcısının ceketinde dolaşan buhar veya soğuk su ile kontrol edilir. Şekil 2.8 bu prosedürün ayrıntılarını göstermektedir. Polimerizasyon 85 °C'de ve monomer emülsiyonunun eklenmesinden sonra başlar. Tamamlandıktan sonra reaktördeki sıcaklık 95 °C'ye yükseltilir.



Şekil 2.8. Akriolik monomerlerin emülsiyon kopolimerizasyonu (Feldman, 1996)

Süspansiyon Polimerizasyonu; Akriolik monomerlerin süspansiyon polimerizasyonu, işlemin suda dağılmış monomer damlalarında meydana gelmesi farkıyla, yığın polimerizasyon ile aynı kuralları takip eder. En yaygın olarak benzoil peroksit veya asetil peroksit gibi peroksidik başlatıcılar kullanılır. AIBN veya ailesinin diğer başlatıcıları, boya bütünlüğünü etkilemediği için renkli ürünler için kullanılır. Peroksitler %0, 5-1 oranında kullanılmaktadır. Formülasyon, sodyum poliakrilat ve tamponlar gibi bir süspansiyon edici ajan içerir. MMA süspansiyon polimerizasyonu 75-110°C'de ve 1-4 saat sürer. İşlem, reaksiyona girmemiş monomerin periyodik olarak test edilmesiyle kontrol edilir. Akriolik ve metakrilik polimerizasyon prosesleri için ekipman genel olarak emülsiyon polimerizasyonu için kullanılanlara benzerdir. Akış şeması Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Süspansiyon polimerizasyonu ile PMMA üretimi (Sinha, 2004)

2.2. Polimetilmetakrilatın (PMMA) Özellikleri

Kimya açısından, elementler, bileşikler, moleküller ve makromoleküller, varlık olarak bilim adamlarına veya analistlere varlıklarını kanıtlayan bazı niteliklere sahiptir. Söz konusu maddeye bağlı olarak bu tür niteliklere örnek olarak renk, koku, doku, kaynama noktası, erime noktası, yoğunluk, kristallik, elastikiyet ve çok daha fazlası verilebilir. Bilim adamlarının bir maddenin veya malzemenin fiziksel özellikleri olarak adlandırdıkları şey budur. Ancak, bu maddelerin sahip oldukları nitelikler, yeni niteliklere sahip yeni bir madde üretmek amacıyla değiştirilebilir, değiştirilebilir veya kalıcı olarak başka bir şekle dönüştürülebilir. Bu, ancak maddenin aynı veya farklı türden başka bir madde ile etkileşimi yoluyla sağlanabilir (Charles, 2003).

2.2.1. PMMA'nın fiziksel özellikleri

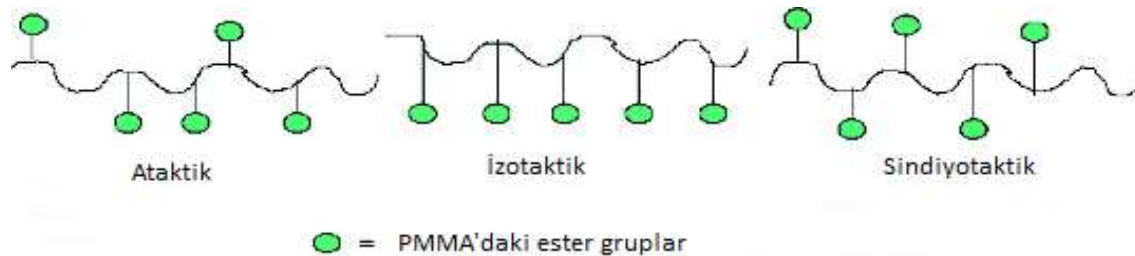
PMMA, akrilat ailesine ait amorf polimerlerden biridir. 100°C ila 130°C cam geçiş sıcaklığı aralığına ve oda sıcaklığında 1.20 g/ cm³ yoğunluğa sahip berrak, renksiz bir polimerdir. Bu polimer 130°C'de %0,3 su emiciliği, %0,3 ila %0,33 dengede nem absorpsiyonu ve 0,003 ila 0,0065 cm/cm doğrusal büzülme ile erir (Charles, 2003).

PMMA, UV ışınlarının etkisi altında küçük bir varyasyona sahip olduğundan, güneş ışığına maruz kalmaya karşı direnci yüksek olan polimerler arasındadır. Çok iyi bir termal kararlılığa sahiptir ve 100°C'ye kadar yüksek ve -70°C'ye kadar düşük sıcaklıklara dayandığı bilinmektedir. Aynı zamanda 1.490 kırılma indeksi ile çok iyi optik özelliklere ve insan dokusu ile iyi derecede uyumluluğa sahiptir (Krevelen, 2000).

Mekanik mukavemet alanında, PMMA yüksek bir Young Modülüne ve düşük bir kırılma uzamasına sahiptir. Bu nedenle kırılma anında kırılmaz ve çizilme direnci yüksek olan en sert termoplastiklerden biridir. Bu polimer, kimyasallara karşı makul bir dirence sahiptir ve çoğu laboratuvar kimyasalının sulu çözeltisinden etkilenmez. Ancak klorlu ve aromatik hidrokarbonlara, esterlere veya ketonlara karşı direnci düşüktür (Charles, 2003).

Polimer taktikliği, bir polimer, özellikle vinil polimerler içindeki bitişik kiral merkezlerin göreceli stereokimyasıdır. Bir polimerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), çözünürlük, kristallik ve hidroliz gibi fiziksel özellikleri, yalnızca onu oluşturan monomer tipine değil, aynı zamanda ikincil ve üçüncül yapıları, yani polimerin stereokimyasına da bağlıdır. Bu temel kimyaya dayanarak, PMMA izotaktik, sindiyotaktik veya ataktik olabilir.

İzotaktik (mm), bitişik monomer gruplarının mezo diad modunda eklendiği ve ardışık asimetrik karbonlardaki ester gruplarının polimer zincirinin aynı tarafına yansıtıldığı zamandır. Sindiyotaktik (rr), monomer gruplarının rasemik diad modunda eklendiği ve ardışık asimetrik karbonlardaki ester gruplarının, polimer zincirindeki düzlemin her iki tarafına düzenli bir dönüşümle yansıtıldığı zamandır. Ataktik (mr) başka bir rasemik diad modudur, ancak ardışık asimetrik karbonlardaki ester grupları, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi polimer zincirindeki düzlemin her iki tarafına rastgele yansıtılır (Chang, 2010).



Şekil 2.10. PMMA'nın farklı taktisitelerinin bir gösterimi (Chang, 2010)

2.2.2. Elektriksel özellikleri

PMMA nemli çevrede dahi iyi bir yalıtkandır. Dielektrik sabiti yüksektir (Biron, 2007).

2.2.3. Optik özellikleri

PMMA , görünür ışığın %92'sine kadar (3 mm kalınlık) iletir ve kırılma indeksi nedeniyle (589,3 nm'de 1,4905) her bir yüzeyinden yaklaşık %4'lük bir yansıma sağlar. Yaklaşık 300 nm'nin altındaki dalga boylarında ultraviyole (UV) ışığı filtreler (sıradan pencere camına benzer). Bazı üreticiler, 300–400 nm aralığında absorpsiyonu iyileştirmek için PMMA'ya kaplamalar veya katkı maddeleri ekler. PMMA, 2.800 nm'ye kadar kızılötesi ışığı geçirir ve 25.000 nm'ye kadar daha uzun dalga boylarındaki IR'yi engeller. Renkli PMMA çeşitleri, görünür ışığı engellerken belirli IR dalga boylarının geçmesine izin verir.

2.2.4. Kimyasal özellikleri

Tablo 2.2. PMMA kimyasal özellikler (Ishitake, 2012)

Kimyasallar	PMMA Kimyasal Direnci (Oda Sıcaklığında)
Zayıf Asitler Ve Bazlar	İyi
Yağlar	İyi
Gres	İyi
Alifatik Hidrokarbonlar	İyi
Güçlü Asitler	Zayıf
Güçlü Ve Konsantre Bazlar	Zayıf
Esterler	Zayıf
Eterler	Zayıf
Ketonlar	Zayıf
Aldehitler	Zayıf
Aromatik	Zayıf
Halojenlenmiş Hidrokarbonlar	Zayıf
Bazı Alkoller	Zayıf
Oksitlenmiş Maddeler	Zayıf
Fenoller	Zayıf

2.2.5. Çözünürlük

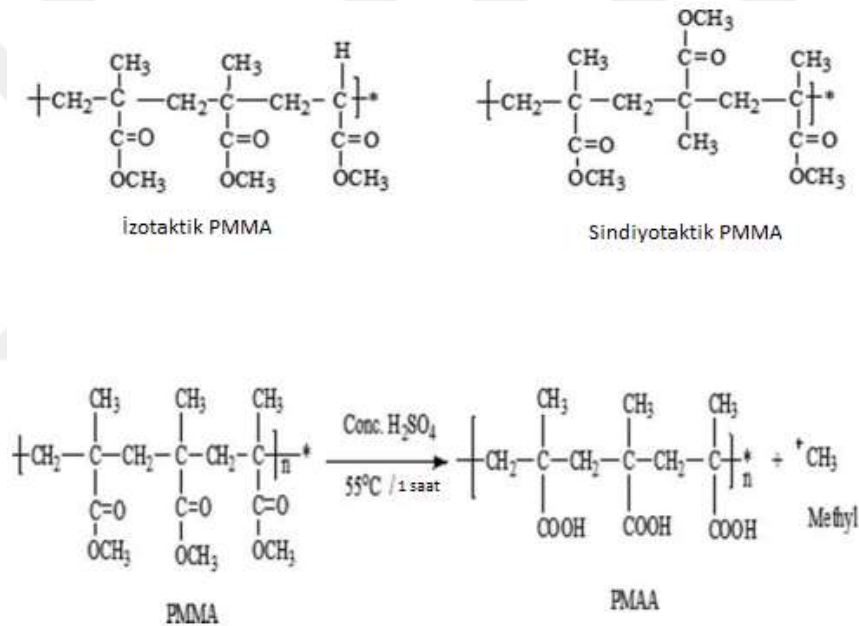
Genel olarak, çözünürlük, bir çözünen maddenin (katı, sıvı veya gaz), çözünen ve çözücünün homojen bir çözeltisini (karışımını) oluşturmak üzere bir çözücü (sıvı veya gaz) içinde çözünme yeteneğidir. Temel olarak, bir maddenin çözünürlüğü, sıcaklığa olduğu kadar, çözünenin ve çözücünün hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Tuzlar gibi basit inorganik moleküller göz önüne alındığında, çözücünün çözünenin iyonları üzerindeki hızlı solvolizinden dolayı çözünürlükleri daha hızlıdır, çünkü bunlar çoğunlukla iyoniktir. Öte yandan, organik bileşikler için çözünürlükleri popüler bir "gibi-çözünür-benzeri" aforizması tarafından yönetilir. Bu, bir çözünen maddenin kendisine benzer kimyasal yapıya sahip bir çözücüde en iyi şekilde çözüleceği anlamına gelir.

PMMA, çözünürlüğü daha karmaşık olduğundan, çözücü içinde şişme ve ardından yüzeyinde çok yumuşak bir tabaka oluşumu ile başlayarak çok az sapma gösterir. Bunu daha sonra çözücü ile homojen bir çözelti vermeden önce çözücünün tüm polimere difüzyonu takip eder. PMMA'nın en iyi çözücüsü içinde olsa bile tamamen çözünmesinin birkaç dakika sürmesinin nedeni budur (Ishitake, 2012).

2.2.6. Asit hidrolizi

PMMA tamamen sülfürik asit (H₂SO₄) ile hidrolize edildi. İzotaktik PMMA, 55°C'de 1 saat boyunca tamamen PMMA'ya hidrolize olurken, aynı sıcaklıktaki sindiyotaktik PMMA 24 saatten fazla bir süre içinde (sınırlı olarak) %85'e hidrolize olmuştur. Ek olarak, sindiyotaktik PMMA hidrolizi, düşük moleküler ağırlıklı esterlerin denge eğilimini takip etmedi, çünkü su ve yan ürün alkol konsantrasyonundaki değişikliklerden etkilenmediği bulunmuştur. Hidroklorik asit ve hidroiyodik asit, PMMA'yı hidrolize edebildiği bulunmuştur (Ishitake, 2012)



Şekil 2.11. İzotaktik PMMA'nın asit hidrolizi

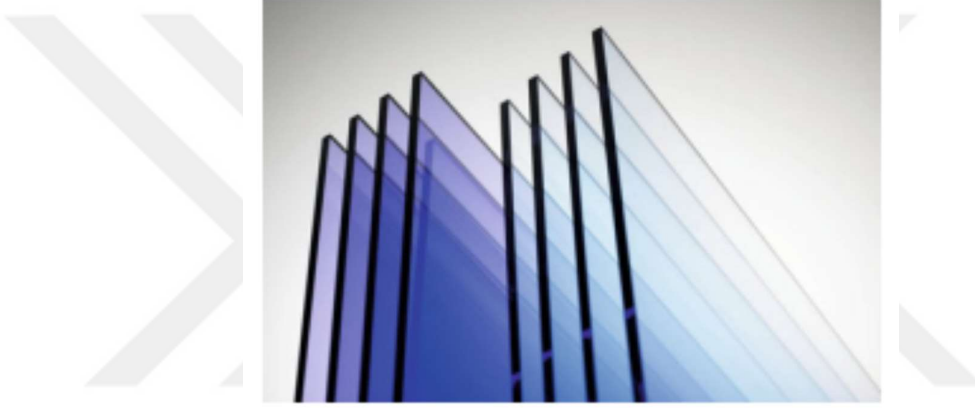
2.2.7. Yanma reaksiyonu

PMMA, ağırlıklı olarak karbon ve hidrojenle oluşan temel bir bileşime sahiptir. Bu nedenle, gaz halindeki ürünler (CO₂, CO, H₂O) ve diğer hidrokarbonlar gibi enerji elde etmek için ekzotermik bir yanma reaksiyonuna girme eğilimindedir. Bununla birlikte, PMMA'nın yanma reaksiyonu, termoplastik bir makromolekül olarak özelliklerinden dolayı üç (3) ana aşamayı içeren karmaşık bir süreçtir:

1. Monomeri (MMA) oluşturmak için PMMA'nın ayrışması (depolimerizasyonu) gerçekleşir.
2. Monomer (MMA) ayrıca metan, metanol, formaldehit vb. gibi küçük moleküler gazlı ürünler verecek şekilde ayrışır.
3. Son olarak, küçük gaz halindeki ürünler, CO₂, CO, H₂O ve enerji gibi nihai ürünleri vermek üzere yanmaya tabi tutulur (Zeng, 2002).

2.3. Polimetilmetakrilatın (PMMA) Kullanım Alanları ve Uygulamaları

PMMA'nın yüksek şeffaflık, dayanıklılık ve şok direnci gösterdiği ve yeterli polarite nedeniyle renklendirmenin oldukça kolay olduğu bilinmektedir. PMMA, mükemmel performansların üzerinde olduğundan, bir inşaat için pencere malzemesi, cam mercekleri, ışık örtüsü, yol levhası ve teşhir malzemeleri, kırtasiye ve el sanatları gibi çeşitli alanlarda ve uygulamalarda kullanılır. Son zamanlarda şeffaflığı, hafifliği ve dayanıklılığı nedeniyle araçların cam ve vizörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İnorganik cam ile karşılaştırıldığında, PMMA panel, organik cam, çok sağlam, basınca dayanıklı ve kırılmaya karşı dayanıklıdır. PMMA levhanın kalıplama teknolojisinin gelişmesiyle çok çeşitli kalınlıklarda oluşturulabilmektedir. Aslında 600 mm kalınlığında PMMA sahip son derece büyük su tankının akvaryumda üretimi özel montaj yöntemi ile mümkündür.



Resim 2.1. Renkli PMMA ürünler (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)



Resim 2.2. Otomobil arka far camları (Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

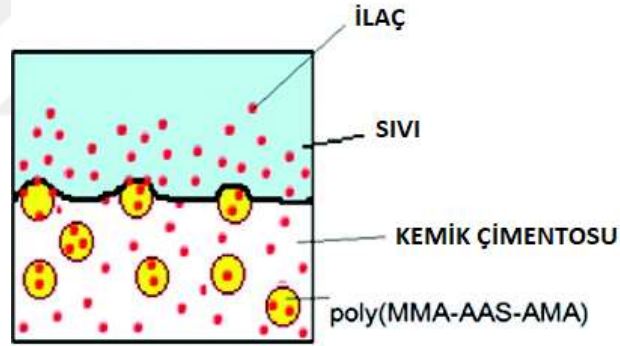


Resim 2.3. Otomobil siperliği (Sumitomo Chemical Co., Ltd.)

2.3.1. Biyomedikal uygulamalar

PMMA, ilaç verme/salım ve kranyoplasti için kemik çimentolarının hazırlanmasını içeren biyomedikal uygulamalar alanında kullanılmıştır (Resim 2.4.).

Polimeri bu uygulamalar için potansiyel bir malzeme yapan nitelikler: toksik olmaması, daha az maliyet, kolay işlenebilirlik, uyumluluk, dokularla minimal inflamatuvar reaksiyonlar ve özellikle kranyoplastide kullanıldığında daha yüksek kırılma direnci olarak sıralanabilir (Nien, 2013).



Resim 2.4. Noktaların ilaçları temsil ettiği, küçük dairelerin çapraz bağlı poli (MMA-AAS-AMA) partiküllerini temsil ettiği, kalın siyah çizginin altındaki kemik çimentosunu temsil ettiği ve çizginin üzerindekilerin kemik çimentosunu temsil ettiği kemik çimentosunda ilaç salımı şeması çözelti/sıvı.

2.3.2. Moleküler ayrımlarda uygulamalar

Kimyada moleküler ayrımlar, durağan bir fazın (atıl katı destek) ve hareketli fazın (genellikle solvent veya solvent karışımı) kullanımını içeren kromatografik tekniklerin kullanılmasıyla gelişmiş bir şekilde elde edilebilir. Kullanılan yaygın katı destekler, silika ve alümina gibi inorganik malzemelerdir, ancak bazı organik molekleri ayırmadaki dezavantajları ve maksimum verim için sınırlı modifikasyonları nedeniyle düşük himayeye sahiptirler. Bu nedenle, son zamanlarda inorganik malzemelerin yerini almak için hem doğal hem de sentetik polimerler kullanılmaktadır. PMMA, düşük maliyeti, uyumluluğu, modifikasyon kolaylığı ve işlenebilirliği nedeniyle moleküler ayırma uygulamaları için en umut verici sentetik polimerdir (Ali, 2015).

2.3.3. Optik uygulamalar

Optik bilimi, mühendislik, tıp, saf bilim ve astronomi dâhil olmak üzere birçok disiplinle ilgilidir ve incelenir. Lenslerde, mikroskoplarda, lazerlerde, fiberlerde ve polimerlerde pratik uygulamalar bulunur. Herhangi bir malzemenin optik aktivitesi, o malzemenin ışıkla etkileşime girdiğinde sergilediği sonuçtur ve kırılma indisi bu aktivitenin ölçüsüdür. PMMA'nın optik uygulamaları, kırılma indeksi, UV ışığına karşı iyi direnci, kimyasal dayanıklılığı ve iyi mekanik özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Ali, 2015).

2.3.4. Polimer iletkenliğinde uygulamalar

Çoğu polimer elektrik yalıtkanıdır. Bununla birlikte, iletken polimerler, yalıtkan bir polimer ve dopant adı verilen elektriksel olarak iletken dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanabilir. İletken malzemelerle katkılı PMMA'nın elektriksel özellikleri, foto kaynaklı değişiklikler dâhil olmak üzere çeşitli deneysel koşullar altında incelenmiştir. Organik polimerler genellikle ucuz, hafif ve kolayca işlenen substratlardır ve bu nedenle heterojen fotokatalitik uygulamalar için yarı iletkenleri hareketsiz hale getirmek için iyidir.

2.3.5. Viskozite uygulamaları

Bir akışkanın viskozitesi, uygulanan kayma gerilimi altında akışa karşı direncinin ölçüsüdür. Polimerik eriyikler veya çözeltiler Newton tipi olmayan akışkanlardır; bu nedenle, hisse stresi hisse oranıyla doğru orantılı değildir. Bununla birlikte, polimerler, başka bir sıvının viskozitesini artırma yeteneklerinin bir ölçüsü olan içsel viskoziteye sahiptir. Bu nedenle, yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer, düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin viskozitesini değiştirebilir veya değiştirebilir. Uyumluluğu ve kolay işlenebilirliği nedeniyle PMMA, viskozlaştırıcı olarak potansiyel bir uygulama ile yüksek içsel viskoziteye sahip yüksek moleküler ağırlıklı kopolimerler elde etmek için doğal polimerlere aşılanabilir (Ali, 2015).

2.3.6. Güneş uygulamaları

Yüksek iletkenliğe sahip bir polimer jel elektrolit kullanılarak yarı katı hal boya duyarlı güneş pili (DSSC) üretiminin araştırılmasında, kompozitte bir konak matris olması için uygun bir polimerik malzemeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle PMMA'nın bu amaç için iyi ve uyumlu bir polimer olduğu bulunmuştur. Bu, mekanik mukavemetine, uyumluluğuna ve optik netliğine bağlanmıştır (Ali, 2015).

2.3.7. Nanoteknoloji uygulamaları

Polimerler ve nanomalzemeler arasındaki etkileşimlerin varlığı, nanoteknoloji alanında ciddi bir atılımın önünü açmıştır. Polimer nanokompozitler, çok az miktarda nanoparçacık ile malzeme özelliklerinde önemli bir gelişme sunan bu etkileşimin ürünleriydi. Geliştirilebilecek malzeme özellikleri mekanik mukavemet, çözünürlük, elektriksel iletkenlik, optik özellikler, çizilme direnci, termal kararlılık ve alev geciktirmedi (Ali, 2015).

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

Bu bölümde, öncelikle üretim için üzerinde çalışılan deney sistemi ve deney sisteminde kullanılan materyal ve numune hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler açıklanmıştır. Daha sonra ise deneylerin yapılışı ve deneyler sonunda elde edilen ürünün analizleri detaylı olarak anlatılmıştır.

3.1. Materyal

Yapılan deneysel çalışmada hammadde olarak tedarikçiden temin edilen sıvı MMA monomeri kullanılmıştır. MMA monomerinin polimerleşme reaksiyonunda başlatıcı olarak AIBN başlatıcı kullanılmıştır. Ticari PMMA ürünler tedarikçiden elde edilmiştir.

3.1.1. Deney sistemi

Metilmetakrilat monomeri, bazı deneylerde pre-polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Pre-polimerizasyon işlemi için gerekli olan ekipman tasarımı yapılmış ve pilot ölçekte uygulanmıştır. Balon joje numuneyi muhafaza etmek için kullanılmıştır. Ceketli ısıtıcı numunenin sabit ve istenilen sıcaklıkta tutulmasını sağlamaktadır. Karıştırıcı numunenin kısmi olarak polimerleşmesine kadar olan sürede homojenliği sağlaması için kullanılmıştır. MMA monomeri, gerekli yardımcı maddeler eklenip pre-polimerizasyon işlemine tabi tutularak şurup elde edilmiştir.

Polimetilmetakrilat ürün üretimi için yapılan deneyler ilk olarak etüvde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sıcak su havuzunda çalışmalara devam edilmiştir.

3.2. Metod

Yapılan deneysel çalışmalar ve kullanılan parametreler aşağıda ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deneylerin gerçekleştirilmesi için çalışma parametrelerimiz DSC analizinde elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir. 55 – 75 °C arası çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 90 °C üst limittir. İlgili analizin detayları bölüm 4’de verilmiştir.

3.2.1. Elde edilen numune karakterizasyonu

TGA (Termogravimetrik) Analiz

Termogravimetrik Analiz (TGA) ile programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin bozunması sonucu oluşmaktadır (Termal analiz yöntemleri, 2012).

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmaktadır (Termal analiz yöntemleri, 2012).

Örneklerin termal davranışları Mettler – Toledo / TGA / DSC 1 HT model cihaz kullanılarak tespit edilmiştir. Örnek cihaza 10 mg olarak yerleştirilmiş, Termogravimetrik analiz azot atmosferinde 10°C/dk ısınma oranında 20-700°C'e kadar ısıtılarak analiz edilmiştir. Analiz için alüminyum kaplar kullanılmıştır.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) Analizi

FTIR spektroskopisi PMMA'nın kimyasal yapısını incelemek için kullanılmıştır. Bu amaçla Thermo Scientific/Nicolet IS50 marka bir FTIR spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumları 400 cm⁻¹ aralığında ve 4000 cm⁻¹ çözünürlükte 64 tarama sayısı alınmıştır.

DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi) Analizi

Diferansiyel tarama kalorimetrisinde numune ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, numunede meydana gelecek bir değişiklik anında numuneye veya referansa elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinde aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Sonuçta elde edilen termogram eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafiğidir. Çizilen grafikte görülen pikin altında kalan alan tepkimede emilen veya açığa çıkan ısı ile pik yükseklikleri de tepkime hızı ile doğrudan orantılıdır.

Bu çalışmada DSC analizi ile PMMA ürünlerin bozunma sıcaklıkları, entalpi değerleri hakkında bilgi elde edilmiştir. Örnekler Mettler – Toledo / DSC 1 / 700 marka DSC'de, azot gazı ortamında, -50-200°C sıcaklık aralığında ölçülerek belirlenmiştir.

Stotoksite Analizi

MTT, (3-[4,5-dimetiltiyazol-2-il]-2,5-difeniltetrazolyum bromür) hücre canlılığını değerlendirmek için kullanılan bir bileşiktir. MTT stotoksisite analizi, PMMA'nın hücreler üzerindeki etkisini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. MTT stotoksisite analizinde, PMMA ile tedavi edilen hücreler MTT ile inkübe edilir. MTT, metabolik aktif hücrelerde bir enzim tarafından indirgenerek mor renkli bir formazan üretir. Daha sonra, bu formazan ürünü ölçülerek hücre canlılığına ilişkin bilgi elde edilir.

Nitel Değerlendirme: Hücreler 96 kuyucuklu plakalara ekilerek konfluent hale gelmesi beklenmiştir. Daha sonra, 37°C, % 5 CO₂ etüvde 24 saat boyunca negatif, pozitif kontrol ve numune özütlere maruz bırakılmıştır. İnkübasyon sonrası hücreler mikroskopik olarak incelenmiş ve TS EN ISO 10993-5 standardına göre değerlendirilmiştir.

Nicel Değerlendirme: Çalışmada, "TS EN ISO 10993-5/ MTT Sitotoksisite Deneyi" standardına göre uygulanmıştır. 96 kuyucuklu plakalara 10000/kuyucuk olarak sayılarak ekilen hücreler 24 saat inkübe edilerek %80 konfluensi sağlanmıştır. Daha sonra hücreler, numune özütünün 1/1 – 1/32 arasındaki dilüsyonlarına 24 saat süresince maruz bırakılmıştır. Süreç sonunda 1 mg/ml olarak hazırlanan MTT kuyucuklara eklenerek plakalar 3 saat, 37 °C, % 5 CO₂ etüvde bekletilmiştir. Deney, kuyucuklara isopropil alkol eklenerek sonlandırılarak plakalarda oluşan renk değişikliği spektrofotometrede (570-650 nm) ölçülerek % canlılık değerleri hesaplanmıştır.

Toplam Maya Küf Analizi

Toplam Maya Küf Sayımı, bir numunenin içerdiği maya ve küf mikroorganizmalarının toplam sayısını belirlemek için yapılan bir mikrobiyolojik analiz yöntemidir. Bu analiz, gıda ürünlerinin, havanın veya endüstriyel materyallerin mikrobiyal yükünün değerlendirilmesinde kullanılır.

Maya ve küf mikroorganizmaları, doğal olarak çevremizde bulunan ve birçok farklı yüzeyde yaşayabilen organizmalardır.

Toplam Maya Küf Sayımı analizi, gıda ürünlerinin kalitesi, hijyeni ve güvenliği ile ilgili önemli bilgiler sağlar. Gıda endüstrisi, sağlık hizmetleri ve endüstriyel sektörlerde üretim ve güvenlik standartlarının kontrolü için yaygın olarak kullanılır.

Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayımı

Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayımı deneyi, bir numunenin içerdiği mikroorganizmaların sayısını belirlemek için yapılan bir mikrobiyoloji deneyidir. Bu deney, genellikle gıda güvenliği ve su kalitesi gibi alanlarda kullanılır. Deneyin amacı, bir numunenin içindeki yaşayan aerobik bakteri mikroorganizmalarının sayısını belirlemektir. Aerobik bakteriler, oksijen varlığında yaşayabilen mikroorganizmalardır ve çoğu mikrobiyal faaliyetin temel bileşenlerindedir.

Bu deney, gıda güvenliği, su kalitesi ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda mikrobiyal yükün belirlenmesi için önemli bir araçtır. Deney sonuçları, numunenin hijyen ve güvenlik açısından uygunluğunu değerlendirmek için kullanılır.

Yorulma Analizi

Polimetil Metakrilat (PMMA) veya yaygın adıyla akrilik cam, dayanıklı, şeffaf ve sert bir plastik malzemedir. PMMA borularının yorulma testi, bu malzemenin mekanik özelliklerini ve dayanıklılığını değerlendirmek için yapılan bir testtir. Bu test, borunun tekrarlayan yükleme ve boşaltma döngülerine maruz bırakılarak malzemenin yorulma direncini anlamak amacıyla gerçekleştirilir. Elde edilen PMMA boruya Shimadzu / EHF-EV101K1-040-0A marka yorulma testi cihazı ile analiz gerçekleştirilmiştir.

PMMA boruya yapılan yorulma testi, malzemenin uzun süreli kullanım ve gerilmeye maruz kaldığında nasıl davrandığını anlamak için önemlidir. Bu test sonuçları, tasarım, üretim ve uygulama açısından değerli bilgiler sağlar.

Sertlik Analizi

Farklı parametrelerle elde edilmiş PMMA ürünlerin sertlik analizinde Mitutoyo Shore-D sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numune olarak; ticari ürünler, farklı parametrelerle elde edilmiş PMMA ürünler ve son olarak bu ürünlerin kürlenmiş halleri kullanılmıştır.

Çekme Analizi

Polimetil metakrilat (PMMA) gibi plastik malzemelerin mekanik özelliklerini anlamak için çekme analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, malzemenin çekme mukavemeti, elastisite modülü ve gerilme-gerinme davranışını belirlemeye yardımcı olur.

Elde edilen PMMA ürünler, Instron 3369 model çekme testi cihazı ile analiz edilmiştir.

3.2.2. Deneyin yapılışı

PMMA ürün üretimi için; süre, sıcaklık, başlatıcı oranı, MMA/PMMA oranları parametre olarak incelenmiştir. Öncelikle ürün verimini etkileyen süre ve sıcaklık parametrelerinin değiştirilmesiyle uygun süre ve sıcaklık tespit edilmiştir.

Deneylerde hammadde olarak MMA monomeri kullanılmıştır. 25x30 cm ölçülerinde cam plaka kullanılmış olup bu ölçüler için uygun fitil ile sızdırmazlık sağlanmıştır. Bu ölçüler için uygun MMA miktarı belirlenmiştir (cam arasında hava kalmaması göz önünde bulundurularak uygun miktar tespit edilmiştir). %0,1 başlatıcı ve aynı oranda kalıp sökücü eklenmiştir. Başlatıcı miktarı deneyin parametrelerinden biri olduğu için farklı oranlarda da çalışılmıştır. Hazırlanan numune homojen bir karışım olana dek karıştırılmıştır (bunun için uygun süre 5-15 dk aralığında belirlenmiştir). Literatür bulgularından yola çıkılarak 55 °C -75 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında çalışılmıştır. Numunenin bekleme süresi kullanılan başlatıcı miktarı, su sıcaklığı ve MMA/PMMA oranına bağlı olarak 3-24 saat aralığında gerçekleştirilmiştir.

Deney sonunda kalıptan çıkarılan ürün fiziksel kontrollere tabi tutulmuştur. Daha sonra gerekli analizler yapılarak çıkan ürünün ticari ürünlerle karşılaştırılması detaylı olarak yapılmıştır.

Elde edilen bulgular; PMMA/MMA oranı parametresi üzerinden detaylandırılmış ve bu oranla elde edilen numuneler "şurup" olarak adlandırılmıştır (% şurup ifadesi saf MMA içerisine sonradan eklenen pre-polimerizasyon işlemi sonucu elde edilen PMMA miktarıdır).

Yapılan deneylerde öncelikle başlatıcı miktarının son ürün üzerinde etkileri incelenmiştir. Sırasıyla %0,5-%0,3-%0,1-%0,05 oranlarında başlatıcı miktarlarıyla çalışılmıştır. Sıcaklık olarak 55-65-75 °C derecelerde çalışılmıştır.

Tablo 3.1. PMMA deneyleri boyunca uygulanan deney koşulları

Deney Parametreleri	
Deney Süresi (saat)	2-10 aralığında
Sıcaklıklar, °C	55-75
Başlatıcı miktarı (%)	0,05-0,1-0,3-0,5
Şurup (%)	0-25-50-75-100

4. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Yapılan çalışma kapsamında, PMMA ürün ve boru üretimi araştırılmıştır. Farklı başlatıcı oranlarında ve farklı sürelerle bağlı olarak uygun sıcaklıklar bulunmuştur. Pre-polimerizasyon işlemine tabi tutulan MMA(şurup), saf MMA ile karıştırılmış elde edilen aşı numune içinde farklı başlatıcı oranları ve uygun sıcaklık çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ticari potansiyele sahip ürünler uygun olarak değerlendirilmiştir. Kullanıma uygun 7 farklı ürün reçetesi elde edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürünler ticari ürünler ile karşılaştırılarak analiz edilmiştir.

4.1. Şurup Oranı; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisinin İncelenmesi

4.1.1. %0 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi

Deneyler, literatür araştırması ve ön çalışmalar sonucu elde edilen 55-65-75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

%0,5 başlatıcı miktarı ile yapılan tüm deneylerde polimerleşme süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. Süre kısalmışken nihai ürünün yüzeyinde bozulmalar meydana gelmiştir.

Başlatıcı oranı %0,3 oranına azaltılarak çalışmalara devam edilmiştir. Uygun sıcaklık 55 °C olarak tespit edilmiş ve deney sonucunda fiziksel olarak uygun ürün elde edilmiştir.

%0,1 oranında yapılan çalışmada uygun sıcaklık olarak 55 °C bulunmuş ve fiziksel olarak uygun ürün elde edilmiştir.

Son olarak %0,05 oranında çalışılmış ve yüzeyde bozulmalar mevcut olan ürünler elde edilmiştir. Bu başlatıcı oranı ile yeterli polimerizasyonun gerçekleşmediği ve ürünün jel formda kaldığı tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde yüksek başlatıcı miktarı polimerleşme süresini kısaltırken hızlı polimerleşme sonucu elde edilen ürün, fiziksel olarak uygun değildir. Düşük başlatıcı miktarında ise belirlenen çalışma sürelerinin yeterli olmadığı, ürünün polimerleşme süresinin 10 saat ve üzeri olduğu tespit edilmiştir. Tamamlanması için gerekli olan sürenin ticari boyutta verimli olmadığı göz önüne alınarak çalışmalar tamamlanmıştır. Çalışılan parametreler tablo 4.1-4.2-4.3 ve tablo 4.4'de detaylandırılmıştır.

Tablo 4.1. %0 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi (U:Uygun, UD:Uygun değil)

Şurup oranı (%)	Başlatıcı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Polimerleşme Süresi (saat)	Sonuç
0	0,05	55	10+	UD
0	0,05	65	5	UD
0	0,05	75	7	UD
0	0,1	55	10+	U
0	0,1	65	3	UD
0	0,1	75	2	UD
0	0,3	55	10+	U
0	0,3	65	5	UD
0	0,3	75	2	UD
0	0,5	55	7	UD
0	0,5	65	3	UD
0	0,5	75	2	UD

4.1.2. %25 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kullanılan numune miktarının %25'i pre-polimerizasyon işlemi sonucu elde edilen PMMA ve geri kalan %75'i saf MMA 'dır.

Başlangıçta %0,5 oranında çalışılmış ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonucu fiziksel olarak uygun olmayan ürünler elde edilmiştir.

%0,3 başlatıcı oranında yapılan çalışmalar sonucunda da %0,5 oranında elde edilen ürünlerde olduğu gibi ürünlerin yüzeylerinde bozulmalar tespit edilmiştir.

%25 şurup ile yapılan çalışmalarda en uygun başlatıcı oranı %0,1, en uygun sıcaklık olarak 65 °C tespit edilmiştir.

En düşük miktar olarak çalışılan %0,05 başlatıcı oranı polimerleşmenin tamamlanması için yeterli gelmemiş ve farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin jel formunda kaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.2. %25 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi (U:Uygun, UD:Uygun değil)

Şurup oranı (%)	Başlatıcı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Polimerleşme Süresi (saat)	Sonuç
25	0,05	55	10+	UD
25	0,05	65	7	UD
25	0,05	75	5	UD
25	0,1	55	10+	UD
25	0,1	65	5	U
25	0,1	75	3	UD
25	0,3	55	10+	UD
25	0,3	65	3	UD
25	0,3	75	3	UD
25	0,5	55	10+	UD
25	0,5	65	3	UD
25	0,5	75	2	UD

4.1.3. %50 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi

Hazırlanan numunenin %50'si saf MMA, %50'si pre-polimerizasyon sonucu elde edilmiş olan şurup PMMA kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde ilk parametre olan %0,5 başlatıcı oranında deneyler yapılmıştır. Çalışılan sıcaklıklarda fiziksel olarak uygun olmayan ürünler elde edilmiştir. Başlatıcı oranının fazlalığı polimerizasyon hızını etkilemiş ve yüzey bozulmaları meydana gelmiştir.

%0,3 başlatıcı oranında çalışmalara devam edilmiştir. Başlatıcı miktarının azalmasıyla birlikte sıcaklığın en düşük kabul edildiği 55 °C de istenilen sonuç elde edilmiştir. 65 ve 75 °C de bu başlatıcı oranına yüksek gelmiş ve fiziksel olarak kusurlu ürünler elde edilmiştir.

%0,1 oranında kullanılan başlatıcı miktarı sonucu 75 °C de yapılan deneyde sıcaklığa bağlı olarak yüzey bozulmaları tespit edilmiştir. 55 ve 65 °C'de sonuçlar fiziksel olarak uygundur.

Son olarak %0,05 başlatıcı oranında çalışılmıştır. Başlatıcı miktarının az olması ve şurup numune oranı deney süresini uzatmasına karşın 3 farklı sıcaklıkta da üründe yüzey bozulmaları ve dalgalı bir görüntü tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. %50 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi (U:Uygun, UD:Uygun değil)

Şurup oranı (%)	Başlatıcı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Polimerleşme Süresi (saat)	Sonuç
50	0,05	55	10+	UD
50	0,05	65	7	UD
50	0,05	75	5	UD
50	0,1	55	10+	UD
50	0,1	65	3	U
50	0,1	75	3	U
50	0,3	55	10+	U
50	0,3	65	3	UD
50	0,3	75	3	UD
50	0,5	55	10+	UD
50	0,5	65	3	UD
50	0,5	75	2	UD

4.1.4. %100 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi

Kullanılan saf MMA'nın tamamı pre-polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen %100 şurup numune doğrudan deney parametrelerinin uygulanmasında kullanılmıştır.

İlk olarak %0,5 başlatıcı oranı ile çalışılmış ve uygulanan her sıcaklıkta ürünün yüzeyinin polimerleşme esnasında bozulduğu tespit edilmiştir.

%0,3 oranında kullanılan başlatıcı sonunda, %0,5 başlatıcı oranı ile aynı sonuçlar elde edilmiştir. Şurup numuneye başlatıcı oranının fazla geldiği tespit edilmiştir.

%0,1 oranında başlatıcı kullanıldığında; 55 °C'nin yeterli olmadığı, 75 °C'nin yüksek olup yüzeyi bozduğu tespit edilmiştir. 65 °C'de elde edilen ürün istenilen sonuçta elde edilmiştir.

Başlatıcı oranı %0,05 olarak hazırlanan numune sonucunda; numunenin tamamının şurup olması ve kullanılan başlatıcı oranının minimum olarak kullanılması sonucunda polimerleşme süresini uzamış ve verilen sürenin yeterli gelmemesinden dolayı polimerleşme tamamlanmamış, jel halde

kaldığı gözlemlenmiştir. Verilen sürenin artırılması verimi düşüreceği için uygun görülmemiştir. Daha yüksek sıcaklıkta yapılan deneyler sonucu meydana gelen üründe yüzey bozulmaları tespit edilmiştir.

Tablo 4.4. %100 Şurup; Sıcaklık ve Başlatıcı Etkisi (U: Uygun, UD: Uygun değil)

Şurup oranı (%)	Başlatıcı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Polimerleşme Süresi (saat)	Sonuç
100	0,05	55	10+	UD
100	0,05	65	7	UD
100	0,05	75	5	UD
100	0,1	55	10+	UD
100	0,1	65	5	U
100	0,1	75	4	UD
100	0,3	55	10+	UD
100	0,3	65	5	UD
100	0,3	75	3	UD
100	0,5	55	10+	UD
100	0,5	65	5	UD
100	0,5	75	3	UD

Elde edilen sonuçlara dayanarak, farklı sıcaklık, şurup ve başlatıcı oranlarının süreye bağlı olarak belirlenen uygun fiziksel parametreleri Tablo 4.5'te sunulmuştur. Başlatıcı oranı olarak %0,5'in fazla, %0,05'in ise az geldiği; en uygun başlatıcı oranları %0,3 ve %0,1 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, farklı oranlar ve sıcaklıklarda çalışabilmemize olanak tanımıştır. Özellikle mevcut üretim giderleri (elektrik, iş gücü, işletme maliyetleri, vb.) dikkate alındığında, bu veriler gelecekte kurulabilecek olan fabrikalar ve üretim tesislerinin optimizasyon süreçlerinde önemli bir referans kaynağı olacaktır.

Tablo 4.5. Fiziksel olarak uygun olan üretim parametreleri

Numune	Şurup oranı (%)	Başlatıcı Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Polimerleşme Süresi (saat)
N1	0	0,3	55	10+
N2	0	0,1	55	5
N3	25	0,1	65	5
N4	50	0,1	65	3
N5	50	0,3	55	10+
N6	50	0,1	75	3
N7	100	0,1	65	5

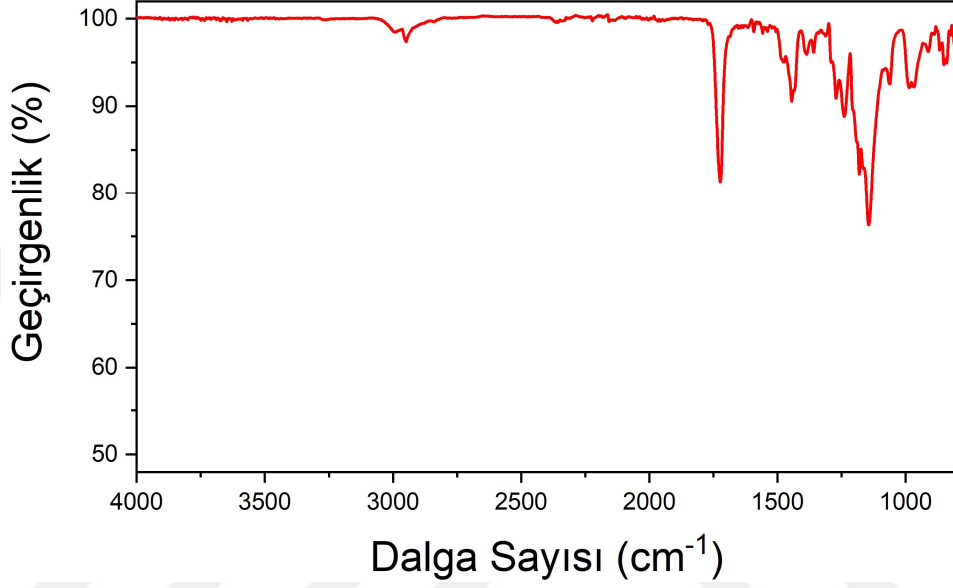
4.2. Malzeme Karakterizasyonu Analizleri

Elde edilen 7 farklı ürün numuneleri ve bu numunelerin kürlenmiş halleri aşağıda verilen analizlere tabii tutulmuştur. Ticari ürünlere de aynı analizler yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

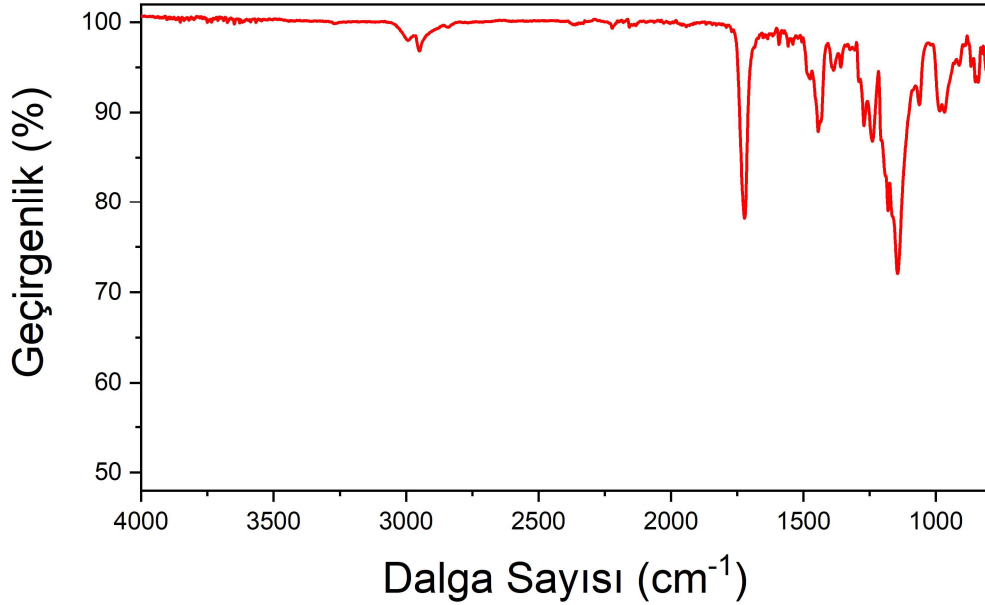
4.2.1. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi) analizi

Polimetilmetakrilat (PMMA) örneği, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) analizine tabi tutulmuş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ticari numunelere de FTIR analizi uygulanmış ve elde edilen ürünlerle karşılaştırılmıştır.

Spektrum Yorumu: PMMA'nın FTIR spektrumu, 4000 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Spektrum, karakteristik absorpsiyon pikleri ve bantlarla belirginleşmiştir.



Şekil 4.1. T₁ Ticari numune FTIR analizi



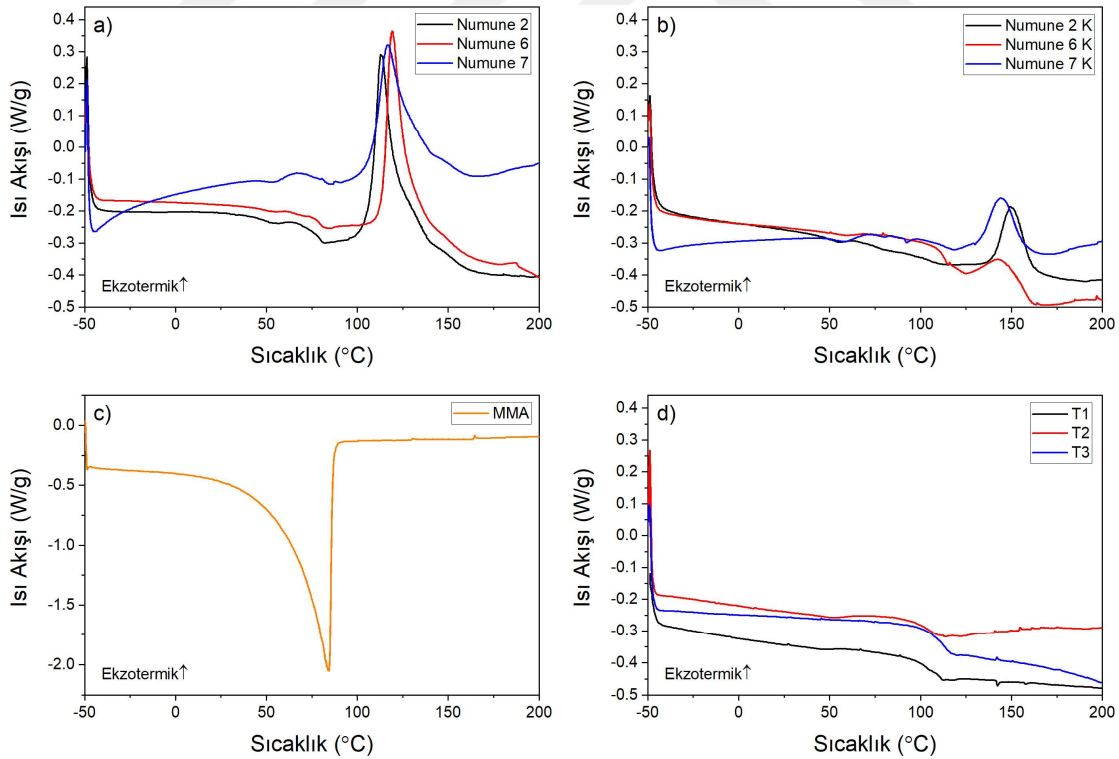
Şekil 4.2. N5K FTIR analizi (Numune 5 kürleşen)

Şekil 4.1. ve 4.2'de görülen sırasıyla 1719 cm^{-1} ve 1718 cm^{-1} bölgesinde bir absorpsiyon pikinin görülmesi dikkat çekicidir. Bu pik, PMMA örneğinde karbonil (C=O) grubunun varlığını gösterir.

Şekil 4.1. 'de görülen 2943-2980 cm^{-1} , grafik 4.2.'de görülen 2942-2975 cm^{-1} bölgesinde CH_2 gruplarına ait iki farklı absorpsiyon pikinin belirginleştiği görülmüştür. Bu pikler, PMMA örneğinde metilen gruplarının varlığını gösterir. Üretilen numunelerin FTIR analizi sonuçları, farklı fonksiyonel grupların varlığını ortaya koymaktadır. Hidroksil grupları, karbonil grupları, metilen grupları ve metil grupları PMMA'nın yapısının önemli bileşenleridir. Abasi ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada da belirtildiği gibi 2925 ve 2885 cm^{-1} 'de metilen grubunun asimetric ve simetric gerilmesini göstermektedir. 1743 cm^{-1} 'deki bandı ise PMMA'nın CO gerilme titreşimidir. Vijayakumari ve ark. (2013) tarafından PMMA segmentlerinin nanopartiküllerin yüzeyiyle kimyasal etkileşimini incelemek için gerçekleştirdiği Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizlerinde de benzer şekilde, 1731 cm^{-1} 'de keskin ve yoğun bir pik gözlenmektedir. 1260-1000 cm^{-1} arasında geniş bir bant, C-O (ester bağı) gerilmesini, 950-650 cm^{-1} arasındaki geniş bantın C-H bükülmesinden kaynaklandığı ve 3100-2900 cm^{-1} arasında ise gerilme varlığını belirtmişlerdir.

4.2.2. DSC analizi

Şekil 4.3.'de MMA monomerinin DSC eğrisi görülmektedir. Yaklaşık 86 $^{\circ}\text{C}$ olarak görülen pik ise MMA'nın polimerleşme sıcaklığını göstermektedir. Cam geçiş sıcaklığında malzemenin moleküler hareketleri azalır ve malzeme sertleşir. DSC analizi sırasında, cam geçiş sıcaklığı genellikle, malzemenin ısı kapasitesinde bir değişimle birlikte görünen bir pik şeklinde belirtilir. Bu pik, malzemenin kristal yapısındaki değişimi incelemeye yardımcı olur (Huisman, 2003).



Şekil 4.3. DSC analizi sonuç grafikleri. [(a) N2-N6-N7, (b) kurlaşen N2K-N6K-N7K, (c) saf MMA, (d) ticari T₁-T₂-T₃ numuneleri]

Elde edilen ürünlerden N2 - N6 - N7 numaralı ürünler ve bunların kürleştirme işlemine tabi tutulan numuneleri DSC analizinde incelenmiştir. Şekil 4.3. (a)' de görülen sonuçlarda, 105-110°C de belirgin pikler tespit edilmiştir. Bu pikler PMMA'dan kalan reaksiyona girmeyen (artık monomer) monomerlerdir. Şekil 4.3. (b)'de görüldüğü üzere kürleştirme işleminde ürünler 95°C 'de 1 saat işleme tabii tutulmuş ve bu işlem sonucu şekil 4.3.(a)'da 105-110°Cde görülen bu pikler şekil 4.3.(b)'de görüldüğü üzere 150 °C'lerde tespit edilmiştir. Dolayısıyla ürünlerin kullanılabilirliği için nihai ürünlerde daha uzun sürede kürleştirilme işlemi gerçekleştirilmelidir.

Elshereksi ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada da DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizi ile PMMA incelenmiştir. İlk taramada, yaklaşık 120°C'de hafif bir ekzotermik pik gözlemlenmiştir. Bu pikin, tepkimeye girmemiş artık monomerin buharlaşmasıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür.

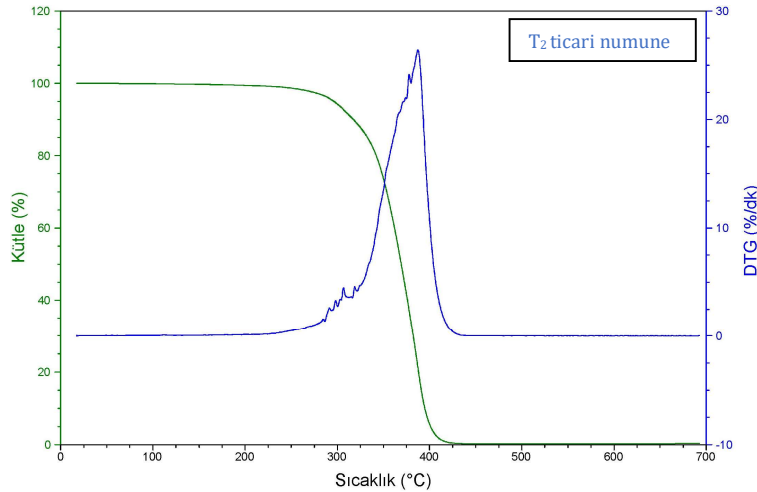
4.2.3. TGA analizi

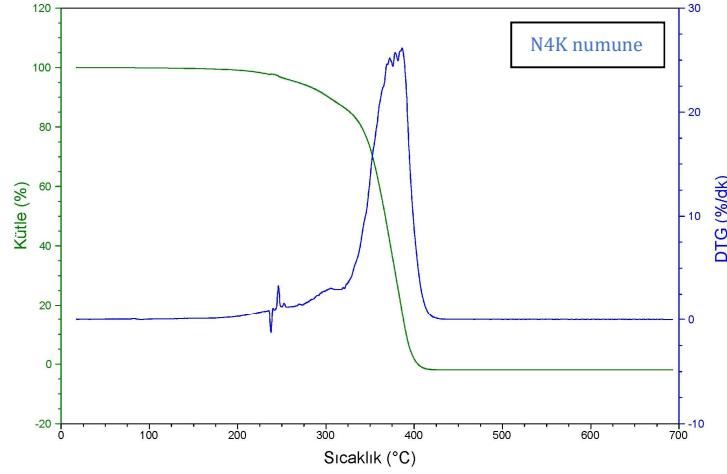
Polimetilmetakrilat (PMMA) termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, PMMA'nın termal kararlılığı hakkında bilgi sağlar. PMMA TGA analizi, malzemenin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybını ölçer ve bu bilgi, malzemenin termal özelliklerini ve bozunma sıcaklıklarını belirlemeye yardımcı olur.

PMMA TGA analizi sonuçları, ağırlık kaybı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik olarak sunulur. Bu grafikte, sıcaklık arttıkça PMMA'nın ağırlık kaybı artar. Analiz sonuçları ayrıca malzemenin bozunma sıcaklıklarını gösterir. PMMA'nın bozunma sıcaklığı, malzemenin termal kararlılığı hakkında önemli bir gösterge olarak kabul edilir. PMMA TGA analizi sonuçları, malzemenin kalitesini ve uygunluğunu değerlendirmek için kullanılır.

Bu analiz, PMMA'nın uygulama sıcaklığı aralığını belirlemeye, işleme sıcaklıklarını optimize etmeye ve PMMA'nın özelliklerini anlamaya yardımcı olmaktadır. Elde edilen 7 PMMA üründen 4 adeti ve ticari ürünlerden 2 adetini TGA analizi uygulanmıştır. İlgili grafikler EKLER bölümünde verilmiştir.

Elde edilen T₂ ticari numune ve N4K numuneye ait TGA grafikleri şekil 4.4.' de verilmiştir.





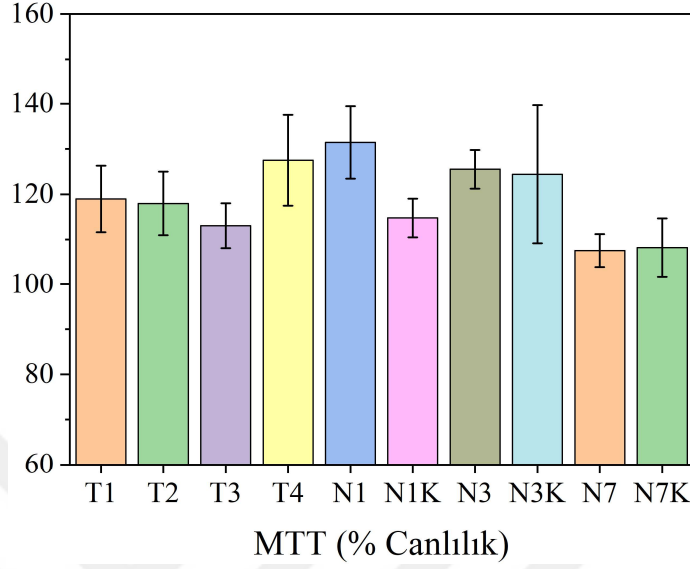
Şekil 4.4. T₂ Ticari numune / N4K TGA analizi sonuçları

PMMA örneğinin başlangıç ağırlığı 10 mg olarak belirlenmiştir. PMMA TGA analizi, 20 °C'den 700 °C 'ye kadar 10 °C /dakika hızında ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. TGA analizi sırasında PMMA örneğinde ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Analiz süresince PMMA'nın ağırlığı ısınma süreciyle birlikte azalmıştır. PMMA'nın termal ayrışması, TGA grafiğinde belirginleşen ağırlık kaybı bölgeleriyle tespit edilmiştir. Başlangıç bozunma sıcaklığı 300°C ve tamamlanmış bozunma sıcaklığı ise 400°C olarak belirlenmiştir. PMMA'nın termal ayrışması sırasında gaz ürünleri tespit edilmemiştir. Ağırlık kaybı sonucunda geriye artık madde kalmıştır.

Sonuç olarak, PMMA örneğinin belirli bir sıcaklık aralığında termal ayrışmasının gerçekleştiği ve ağırlık kaybı yaşandığı tespit edilmiştir.

Elshereksi ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada da PMMA numunesinin farklı bölgelerinden örnekler alınmış ve termogravimetrik analiz ile dolgu maddesi içeriği doğrulanmıştır. 50 ml/dakika azot akışıyla 20°C/dakika ısıtma hızında Perkin-Elmer Pyris 6 TGA analiz cihazı kullanılarak 50°C'den 550°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında ağırlık kaybı ölçülmüştür. TGA taramaları, PMMA matrisin bozunma 450°C'ye kadar olduğu gözlenmiştir.

4.2.4. Stotoksosite (MTT) analizi



Şekil 4.5. MTT %Canlılık grafiği
(T:Ticari, N:Elde edilen numune, NK: Elde edilen numune kürlenmiş)

MTT testine göre malzemelerin tamamı biyouyumludur. Detaylı sonuç tablosu EKLER bölümünde verilmiştir.

Lee ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada ISO 10993-5 Uluslararası Standardına uygun olarak L929 fare fibroblastları kullanılarak MTT (3-(4, 5-dimetiltiazol-2-il)-2, 5-difeniltetrazol bromür) testi kullanılarak sitotoksosite değerlendirilmiştir. Örneklerin kültür ortamında 72 saat boyunca ekstrakte edilmesinin ardından L929 hücreleriyle inkübe edilmiştir. MTT çözeltisi kullanılarak hücre canlılığı ölçülmüş ve mikroskopik gözlem yapılmıştır. Sonuçlar, test örneklerinin negatif kontrolle karşılaştırıldığında yaklaşık %100 hücre canlılığı gösterdiğini göstermiştir. Fenol pozitif kontrol grubunda ise hücrelerde sitoplazmik kondensasyon ve dendritik sıkışma gözlemlenmiştir. Bu bulgular, test örneklerinin sitotoksik olmadığını ve fitonisit bileşenlerin PMMA polimerizasyonu veya monomer sızması üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir.

Özetle, bu çalışma, PMMA yüzeyinde fitonisit bileşenlerinin biyolojik uyumluluğunu değerlendirmek için stotoksosite (MTT) testinin kullanıldığını ve test örneklerinin sitotoksik olmadığını göstermiştir.

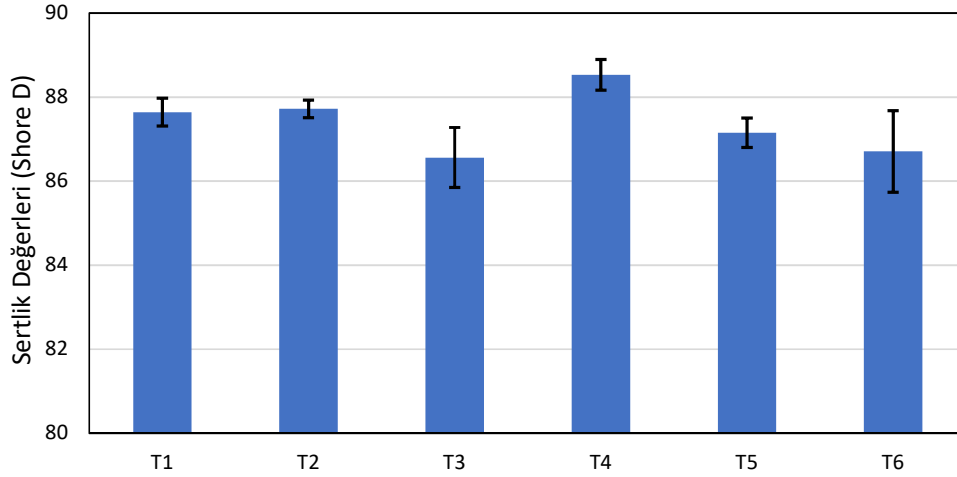
4.2.5. Toplam Maya Küf analizi

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda PMMA ürünlerin gıda endüstrisinde kullanımının değerlendirilmesi amacıyla yapılan toplam maya küf analizi sonucu incelenmiştir. Analiz için potato dextrose agar (PDA) besiyeri kullanılarak 28°C'de 3-5 gün süreyle inkübasyon gerçekleştirilmiştir. İnkübasyon sonucunda herhangi bir mikrobiyal oluşum veya kontaminasyon tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar, PMMA ürünlerin gıda endüstrisinde kullanımıyla ilgili mikrobiyal hijyen ve güvenlik açısından olumlu bir gösterge sunmaktadır. Ürünlerin üretim, depolama ve taşıma aşamalarında istenmeyen maya ve küf mikroorganizmalarının bulunmadığı tespit edilmiş, bu da ürünün kalite standardını ve uygunluğunu desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar, PMMA ürünlerin gıda endüstrisinde güvenle kullanılabilirliğini ve ürünlerin mikrobiyal temizliği konusunda etkili bir seçenek olabileceğini göstermektedir.

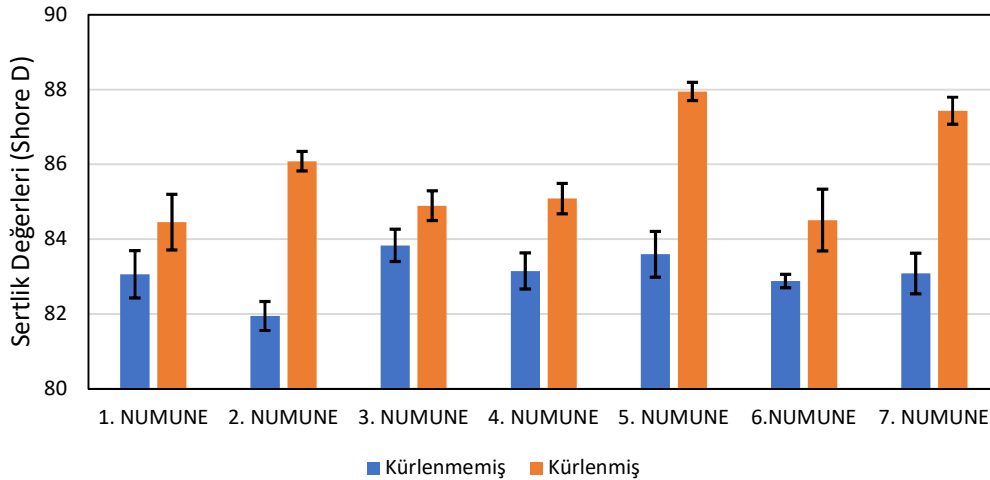
4.2.6. Toplam Mezofilik Aerobik Bakteri Sayımı

PMMA ürünlerin gıda endüstrisindeki potansiyel kullanımını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen toplam mezofilik aerobik bakteri sayımı analizi, plate count agar besiyeri kullanılarak 37 derece sıcaklıkta inkübasyon süreci ile yürütülmüştür. İnkübasyon süresi sonucunda, numunelerde herhangi bir mikrobiyal büyüme veya kontaminasyon belirtileri tespit edilmemiştir. Bu elde edilen sonuçlar, PMMA ürünlerin gıda endüstrisinde kullanımı konusunda olumlu bir bakış açısı sunmaktadır. Üretim, depolama ve taşıma aşamalarında, istenmeyen mezofilik aerobik bakteri mikroorganizmalarının saptanmadığı gözlemlenmiş, bu durum ürünün sağlık standartlarına uygunluğunu ve güvenilirliğini desteklemektedir. PMMA ürünlerin gıda endüstrisinde güvenle kullanılabilmesi ve mikrobiyal hijyenin sağlanmasına katkıda bulunabileceği sonucuna varılmaktadır.

4.2.7. Sertlik analizi



Şekil 4.6. Ticari numuneler sertlik değerleri



Şekil 4.7. Elde edilen ürünler sertlik değerleri

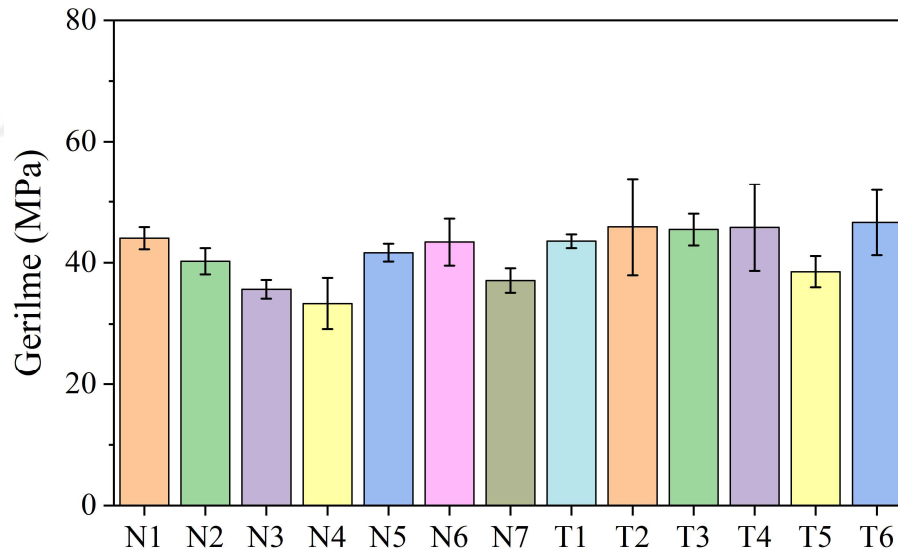
Elde edilen ürünlerde kürlenme öncesi ve sonrasında sertlik analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçları karşılaştırmak için ticari olarak elde edilen numunelere de sertlik analizi yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin sertlikleri 82 shore D ile 88 shore D arasında tespit edilmiştir. Şekil 4.7’de kürleşmenin ürünler üzerindeki etkisi incelenmiş ve sertliklerinin arttığı tespit edilmiştir.

Kürleştirme işlemi ürünün doğrudan sertliğini etkilemektedir. Ancak daha esnek ve yumuşak bir malzeme tercih edileceği zaman kürleştirme işlemine tabii tutulmadan elde edilen ürün, nihai ürün olarak değerlendirilebilir.

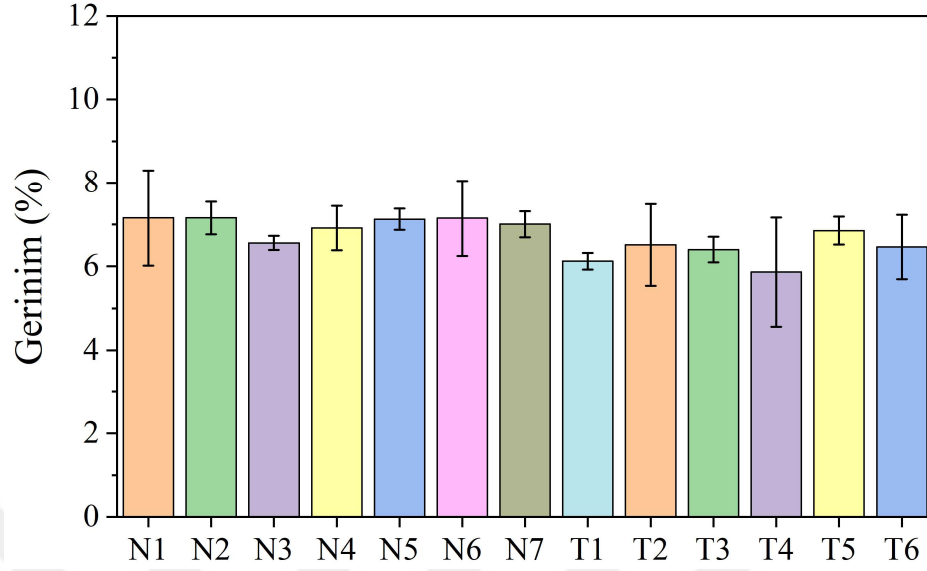
Şekil 4.3. DSC örneğinde de belirtildiği gibi kürleşmenin sertlik üzerine etkisi artık MMA monomerlerinden kaynaklıdır. Ticari süreçlerde kullanım yerine uygun şekilde yumuşak ürün istenilirse kürleştirilmeden veya daha sert bir ürün tercih edilecekse kürleştirilerek üretim opsiyonları sağlanabilmektedir.

4.2.8. Çekme Testi

Sertlik analizinde kullanılan numuneler çekme deneyi için hazırlanarak analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu ticari numuneler ve elde edilen PMMA numuneleri ile karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. Detaylı sonuç grafikleri EK-5 bölümünde verilmiştir.



Şekil 4.8. PMMA numuneler çekme analizi %Gerilme (Mpa)
(N: Elde edilen numune, T: Ticari numune)



Şekil 4.9. PMMA numuneler çekme analizi %Gerinim
(N: Elde edilen numune, T: Ticari numune)

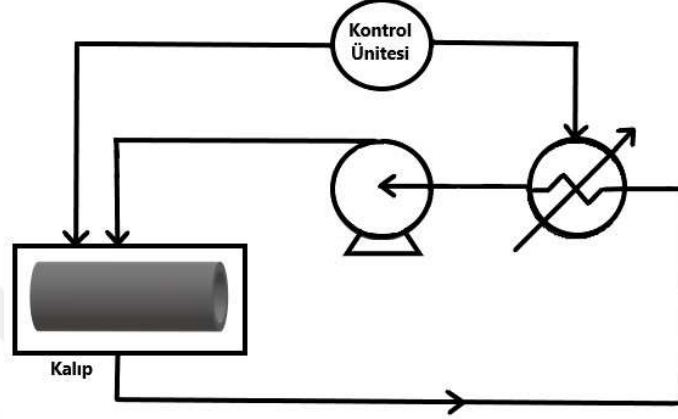
Çekme testi sonucunda ticari numunelerle laboratuvar ortamında elde edilen ürünlerin dayanımlarının benzer olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen ürünler ticari numuneler ile karşılaştırıldığında standart sapmalarının ticari ürünlere göre daha az olduğu bu doğrultuda elde edilen ürünlerin ticari ürünlere göre daha homojen olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.9 incelendiğinde elde edilen ürünlerin ticarilere göre daha yüksek gerinim yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi kürlenmemiş olan bu ürünlerin ticari ürünlere göre daha yumuşak olmasıdır. Tablo 4.3. DSC analizinde de tespit edildiği üzere PMMA üründe bulunan MMA artık monomeri ürünün daha yumuşak olmasını sağlamaktadır.

5. BÖLÜM

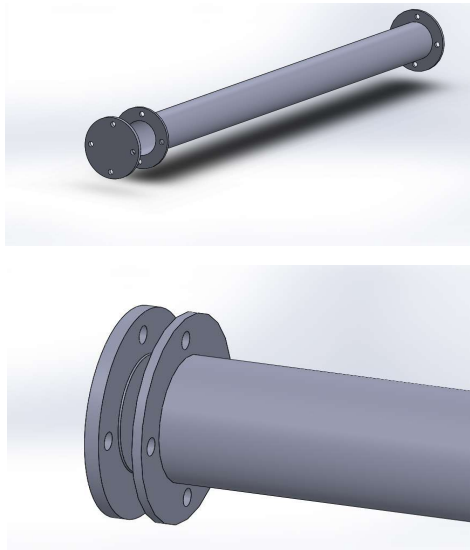
PMMA PROTOTİP BORU ELDE EDİLMESİ

Prototip borunun elde edilmesi için sunulan şemada, PMMA borunun üretim sürecini desteklemek üzere ısıtıcı, kontrol ünitesi ve pompa gibi temel bileşenlere yer verilmiştir.



Şekil 5.1. Prototip reaktör tasarımı

Levha üretiminin ardından ekonomik açıdan uygun olan reçeteye dayalı olarak PMMA boru elde edilmiştir. Farklı çaplardaki (1, 3 ve 5 mm) borular, çeşitli sıcaklık ve çalışma koşulları altında üretilmiştir ve son ürün dökme yöntemi ile sonuçlandırılmıştır. Bu ayrıntılı süreç, PMMA borunun geliştirilmesi ve optimize edilmiş üretim şartlarının belirlenmesi amacıyla önemli bir temel oluşturmaktadır. Prototip üretim sırasında reaktör suyu sıcaklığı, reaktör et kalınlığı, süre, başlatıcı miktarı, kalıp sökücü gibi parametreler incelenerek optimum koşullar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda üründe renklendirme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Süreç ile ilgili olan kısma telif hakları gereği yer verilmemiştir. Sonuç olarak PMMA borunun geliştirilmesi sürecinin işlevsel, ekonomik ve performans açısından başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 5.2. Reaktör içerisine yerleştirilen boru kalıbı



Şekil 5.3. Elde edilen renkli ve şeffaf PMMA borular

5.1. Yorulma Analizi

Yapılan çalışma kapsamında, ticari çekme PMMA borular ile alternatif polistiren borular arasındaki farklar belirlenmeye çalışılmıştır. Bu karşılaştırma için, her iki boru tipinden de 120 cm çapında, 3 mm et kalınlığına sahip numuneler kesilerek elde edilmiştir. Bu numuneler üzerinde 50 mm genişliğinde yorulma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yorulma deneyi sonuçları aşağıdaki tablo 5.1’de verilmiştir.

Yorulma testi sonuçlarına göre, polistiren malzemenin titreşime karşı uygun olmadığı belirlenmiştir. Mevcut ticari polistiren çekme boru, yüksek dayanımına rağmen yorulma mukavemeti ve elastisite açısından yetersiz olduğundan hızla kırılma eğilimi göstermektedir. Özellikle un eleklerinin üstündeki vibrasyona maruz kalan malzemede uygun olmadığı tespit edilmiştir. Prototip olarak üretilen dökme PMMA boru ise 1.000.000 çevrimi aşmıştır. Bu sonuçlar, titreşime maruz kalan yüzeylerde kullanım için PMMA borunun uygun bir alternatif olduğunu göstermektedir. İlgili grafikler EK-4 bölümünde verilmiştir.

Tablo 5.1. PMMA borular yorulma analizi verileri

Deplasman Mm	Ticari PS Boru	Ticari Çekme PMMA (çevrim)	Prototip Numune PMMA
3 - 5	61	847.000	1.000.000+
4 - 6	NA	700.000	1.000.000+
5 - 7	NA	500.000<	1.000.000+
6 - 8	NA	200.000<	1.000.000+

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışması, PMMA levha ve boru üretimi üzerinde kapsamlı bir araştırma gerçekleştirmeyi amaçlamış ve bu doğrultuda PMMA boru üretimi için sistem parametrelerinin belirlenmesi hakkında derinlemesine bir anlayış elde etmiştir.

Araştırmanın sonuçları, üretim parametreleri ve nihai ürün kalitesi şeklinde özetlenebilir. Farklı oranlarda şurup, farklı miktarlarda başlatıcı kullanımı ve farklı sıcaklıklar, elde edilen ürünlerin kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bulgular, yapılan termal, biyolojik ve mekanik analizlerle desteklenmektedir. Ticari olarak elde edilen ürünlerde aranan en önemli özellik fiziksel dayanımdır ve bu 40 MPa üstü olarak kabul edilir. Yapılan çalışma sonucu 7 farklı üretim reçetesinden elde edilen ürünlerden 5 adeti bu koşulu sağlamaktadır. Ticari üretim aşamasında giderler göz önünde bulundurularak en ekonomik seçenek 7 farklı üretim reçetesinden tercih edilebilir.

Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre; %50 şurup + %50 MMA içeren çözeltide %0,1 oranında başlatıcı kullanımı farklı sıcaklıklarda başarılı ürün elde edilmesine olanak sağlamıştır. %25 şurup + %75 MMA ve %100 şurup içeren çözeltilerinden elde edilen fiziksel olarak uygun olan ürünlere göre; %0,1 başlatıcı oranı ve 65 °C sıcaklık uygun koşulları sağlamaktadır. Farklı koşullarda elde edilen ürünlerin TGA, DSC ve FTIR analiz sonuçları aynı aralıklarda belirlenmiş ve üretim reçetelerinin farklılığı ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemediği tespit edilmiştir.

Elde edilen PMMA ürün ve boruların termal analiz verileri ticari numunelerin analiz verileri ile karşılaştırılmıştır. Farklı üretim reçeteleri ile elde edilen ürünlerin termal analiz sonuçlarının benzer olduğu tespit edilmiştir.

PMMA boru, başlıca gıda değirmenlerinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Kapsamlı biyolojik analizler sonucunda, ürünün içeriğindeki küf ve mantar oluşumunun, ticari ürünlerle karşılaştırıldığında belirgin şekilde daha düşük seviyelerde olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar, ürünün hijyen ve kalite açısından üstün bir profil sergilediğini göstermektedir. Türk Gıda Kodeksi standartlarına uygun olması da doğrulanan bir başka önemli noktadır, böylece gereken tüm sağlık ve güvenlik gerekliliklerini karşılamaktadır. Ayrıca, yapılan kapsamlı değerlendirmeler sonucunda, ürünün stotoksisite düzeyinin kabul edilebilir limitler içerisinde olduğu ve insan sağlığına herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı kesin olarak belirlenmiştir. Toplam mezofilik aerobik bakteri sayımı sonuçlarına göre de mikrobiyal büyüme veya kontaminasyon gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu kapsamlı analizler, PMMA borunun gıda endüstrisinde güvenli ve etkili bir şekilde kullanımını desteklemekte ve ürünün genel performansını vurgulamaktadır.

Yapılan mekanik analizler, PMMA ürünlerin özelliklerini ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmesini sağlamıştır. Özellikle kürleştirilen PMMA ürünlerin, kürleştirilmeyen ürünlere göre daha yüksek sertlik değerleri sergilediği belirlenmiştir. Bu durum, ürünlerin yüzey dayanımını artırarak çeşitli endüstriyel uygulamalarda daha iyi performans gösterme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca farklı uygulamalarda kullanılmak üzere daha yumuşak olan ürünlerin de elde edilebileceği tespit edilmiştir.

Yapılan yorulma testleri de, elde edilen PMMA borunun ticari seçeneklere göre daha yüksek dayanıklılığa sahip olduğunu gözler önüne sermiştir. Bunun sebebi elde edilen numunelerin rakiplerine göre daha yumuşak bir yapısı olmasıdır. Bu tez çalışmasının amacı elde edilen PMMA borunun gıda değirmenlerinde kullanım parametrelerinin belirlenmesidir. Gıda değirmenlerinde valslerin üzerinde bulunan taşıma hatlarındaki borular titreşime maruz kalmaktadır. Bu titreşime uygun yüksek yorulma dayanıma sahip malzemeler tercih edilmektedir. Yorulma analizi sonuçlarına dayanılarak elde edilen borular ticari alternatiflere göre, gıda değirmenlerinde valslerin üzerinde taşıma hatlarında kullanılmaya daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Yorulma testleri sonucunda borunun uzun süreli yüklemeye ve çözülme döngülerine karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Bu, borunun dinamik yüklemeye koşullarında daha uzun ömürlü olabileceğini işaret etmektedir.

Ayrıca, çekme testi sonuçları da elde edilen PMMA ürünlerin ticari alternatiflere kıyasla daha yüksek dayanma gücüne sahip olduğunu doğrulamıştır. Ürünlerin çekme testine gösterdiği daha iyi performans, ürünlerin mekanik mukavemetini artırdığını ve yoğun iş yükleri altında daha etkili bir şekilde çalışabileceğini göstermektedir.

Bu analizlerin sonuçları, elde edilen PMMA ürünlerin endüstriyel kullanım için sağlam ve dayanıklı bir seçenek olduğunu desteklemektedir. Ürünlerin yüksek sertlik, yorulma dayanıklılığı ve çekme gücü, farklı uygulamalarda güvenilir performans sağlama potansiyeli sunmaktadır. Bu bulgular, PMMA ürünlerin endüstriyel malzeme seçiminde öne çıkan bir seçenek olabileceğine işaret etmektedir.

Elde edilen ürünün 5 mm'ye kadar olan boyutlarının başarıyla elde edildiği göz önüne alındığında, 5 mm üzeri boyutlarda ürünler için gerekli olan sistem modifikasyonlarının yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, ürünün güvenli, etkili ve amaca uygun bir şekilde kullanılabilirliğini desteklemekte olup, gelecekteki potansiyel uygulamalar için umut vaat eden sağlam bir temel oluşturmaktadır. PMMA borunun Türkiye'de üretimi gerçekleştirildikten sonra farklı endüstriyel uygulamalardan da talep görmeye başlamıştır. Aydınlatma, reklamcılık, petrol platformları, madencilik sektörü, zirai amaçlı (PMMA boru içerisinde susuz tarım) kullanım alanları olmak üzere sektörel gelişim içerisinde olduğu söylenebilir. Bu bulgular, ürünün sektördeki yerini sağlamlaştırma ve daha geniş kapsamlı uygulamalara yönelik tezleri güçlendirmek adına önemli bir değere sahiptir.

Bu tezin önemi, ülkemizde üretimi olmayan ve tamamen yurt dışından ithal edilen PMMA boru üretimine odaklanmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışma, PMMA boru üretimi üzerine yapılan araştırmalara yeni bir bakış açısı getirerek gelecekteki araştırmalar için bir temel oluşturabilir. Bulgular, ticari olarak piyasada yer alan PMMA ürünler ile uyumlu olduğu için, bu alanda ilgili paydaşlara pratik çözümler sunma potansiyeline sahiptir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması PMMA boru üretimi ve gerekli sistem parametrelerinin belirlenmesi alanında ülkemiz sanayisi ve ekonomisine önemli bir katkı sunmaktadır. Bu çalışma, PMMA bazlı ürünler elde etme konusunda bilgi birikimini artırma ve mevcut sorunlara çözümler sunma potansiyeline sahiptir. Araştırmanın amacı, yerli üretime ve ülke ekonomisine katkı sağlamaktır.

KAYNAKÇA

- Abasi, C. Y., Wankasi, D. O. N. B. E. B. E., & Dikio, E. D. (2018). Adsorption study of lead (II) ions on poly (methyl methacrylate) waste material. *Asian J. Chem*, 30(4), 859-867.
- Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A. (2015). A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678-705.
- AlMaadeed, M. A. A., PonnaMMA, D., & El-Samak, A. A. (2020). Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs. In *Polymer Science and Innovative Applications* (pp. 1-19). Elsevier.
- Babo, S., Ferreira, J. L., Ramos, A. M., Micheluz, A., Pamplona, M., Casimiro, M. H., ... & Melo, M. J. (2020). Characterization and long-term stability of historical PMMA: impact of additives and acrylic sheet industrial production processes. *Polymers*, 12(10), 2198.
- Biron, M. 2007. Thermoplastics and thermoplastic composites, Elsevier, <http://books.google.com/>, Erişim Tarihi: 24.12.2011
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2023, May 25). polymethyl methacrylate. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate>
- Chang, L., & Woo, E. M. (2010). Tacticity effects on glass transition and phase behavior in binary blends of poly (methyl methacrylate) s of three different configurations. *Polymer Chemistry*, 1(2), 198-202.
- Charles, A.H.; Edward, M.P. 2003 *Plastics Materials and Processes*, in *Concise Encyclopedia*; Wiley: NJ, , pp. 42-44. 18
- Ekşi, O. 2007. Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 131 s., Edirne.
- Elshereksi, N. W., Mohamed, S. H., Arifin, A., & Mohd Ishak, Z. A. (2014). Thermal Characterisation of Poly (Methyl Methacrylate) Filled with Barium Titanate as Denture Base Material. *Journal of Physical Science*, 25(2).
- Feldman, D., Barbalata, A. 1996. *Synthetic polymers: technology, properties, applications*, Kluwer Academic Publishers, <http://books.google.com/>, Erişim Tarihi: 24.12.2011
- Goseki, R., Ishizone, T. (2014). Poly(methyl methacrylate) (PMMA). In: Kobayashi, S., Müllen, K. (eds) *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Huisman, A.J. 2003 "The Glass Transition Temperature of Polymethyl Methacrylate, Determined with Differential Scanning Calorimetry and Thermomechanical Analysis." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, cilt 41, sayı 4, , sayfalar 440-449.
- Ishitake, K., Satoh, K., Kamigaito, M., & Okamoto, Y. (2012). From-syndiotactic-to-isotactic stereogradient methacrylic polymers by RAFT copolymerization of methacrylic acid and its bulky esters. *Polymer Chemistry*, 3(7), 1750-1757.
- Lee, M. J., & Kang, M. K. (2020). Analysis of the antimicrobial, cytotoxic, and antioxidant activities of *Cnidium officinale* extracts. *Plants*, 9(8), 988.
- Li, C., & Strachan, A. (2015). Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review. *Journal of polymer science part B: polymer physics*, 53(2), 103-122.
- Nien, Y. H., Lin, S. W., & Hsu, Y. N. (2013). Preparation and characterization of acrylic bone cement with high drug release. *Materials Science and Engineering: C*, 33(2), 974-978.
- Saçak, M. 2005. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitapevi, 431 s., Ankara.

SE Gad , Toksikoloji Ansiklopedisinde (Üçüncü Baskı) , 2014

Sinha, R. 2004. Outlines of Polymer Technology: Manufacture of Polymers, PHI Learning Pvt.Ltd

Strong, A. B. (2008). Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications. Society of manufacturing engineers.

Van Krevelen, D.W.; Nijenhuis, K. T. Properties of Polymers; Elsevier: Amsterdam, 2000, pp. 106, 322. 19

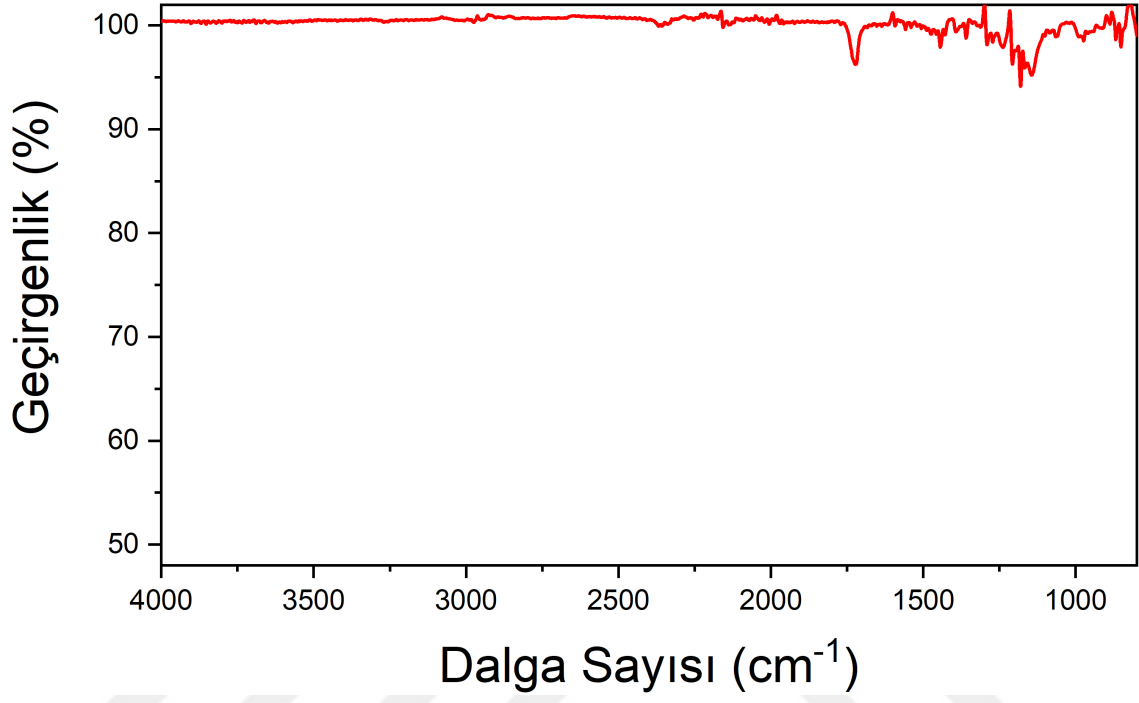
Vijayakumari, G., Selvakumar, N., Jeyasubramanian, K., & Mala, R. (2013). Investigation on the electrical properties of polymer metal nanocomposites for physiological sensing applications. Physics Procedia, 49, 67-78.

Zeng, W. R., Li, S. F., & Chow, W. K. (2002). Review on chemical reactions of burning poly (methyl methacrylate) PMMA. Journal of Fire Sciences, 20(5), 401-433.

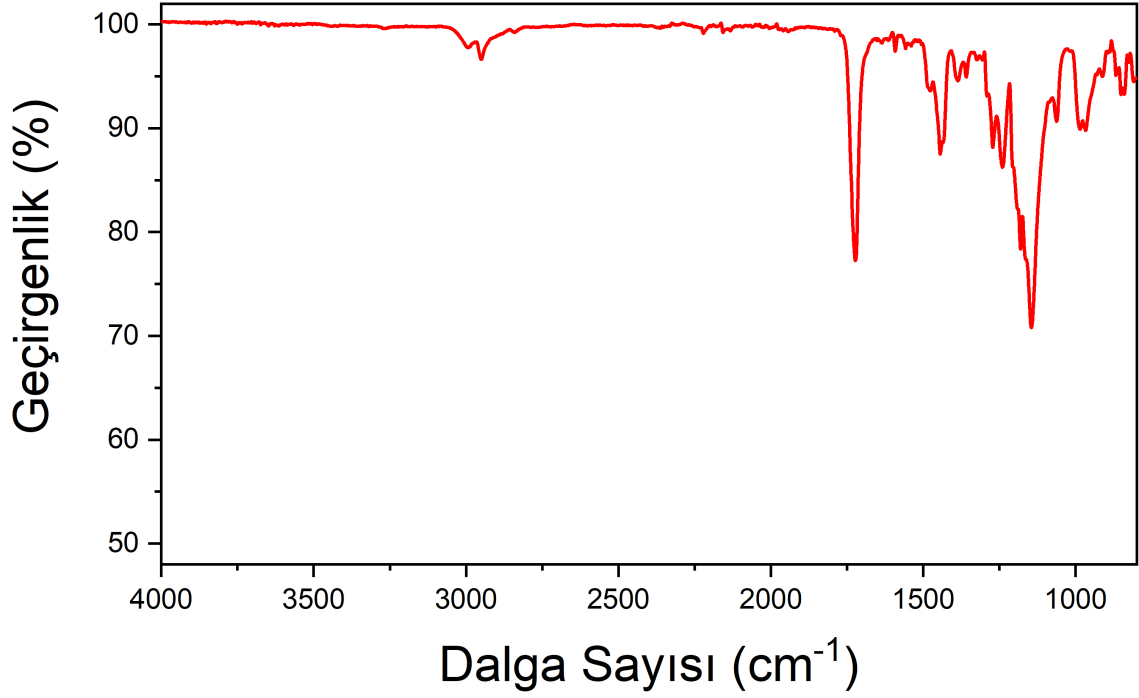


EKLER

EK-1. FTIR Analizi sonuç grafikleri

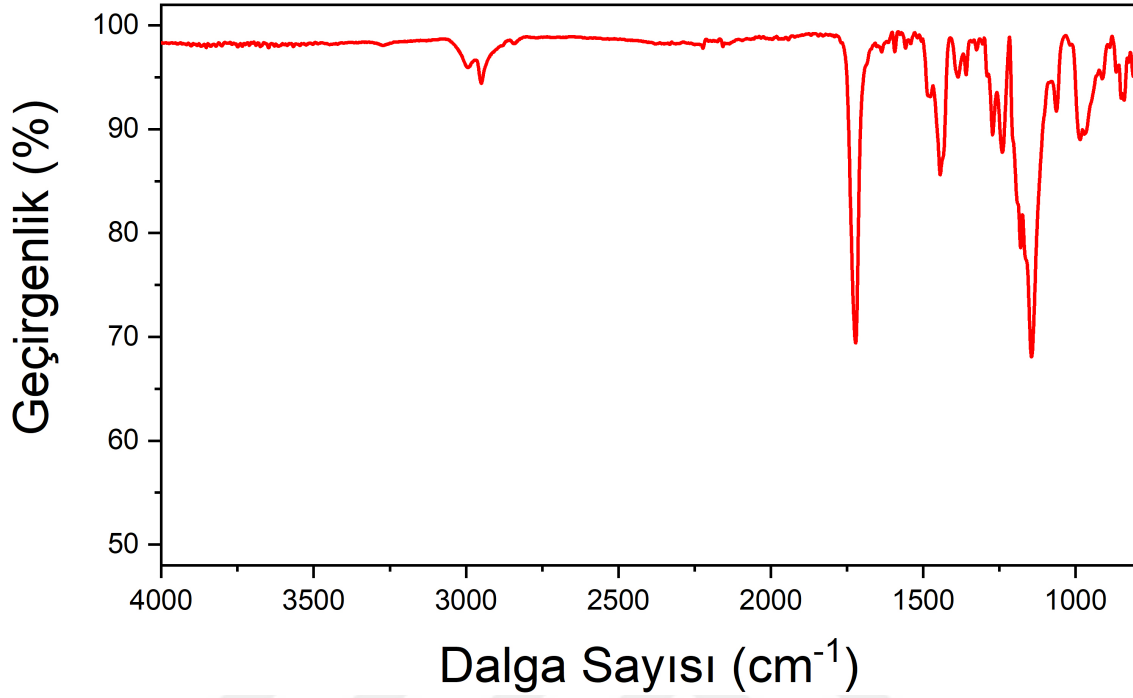


Şekil Ek-1.1. Numune 1 FTIR grafiği

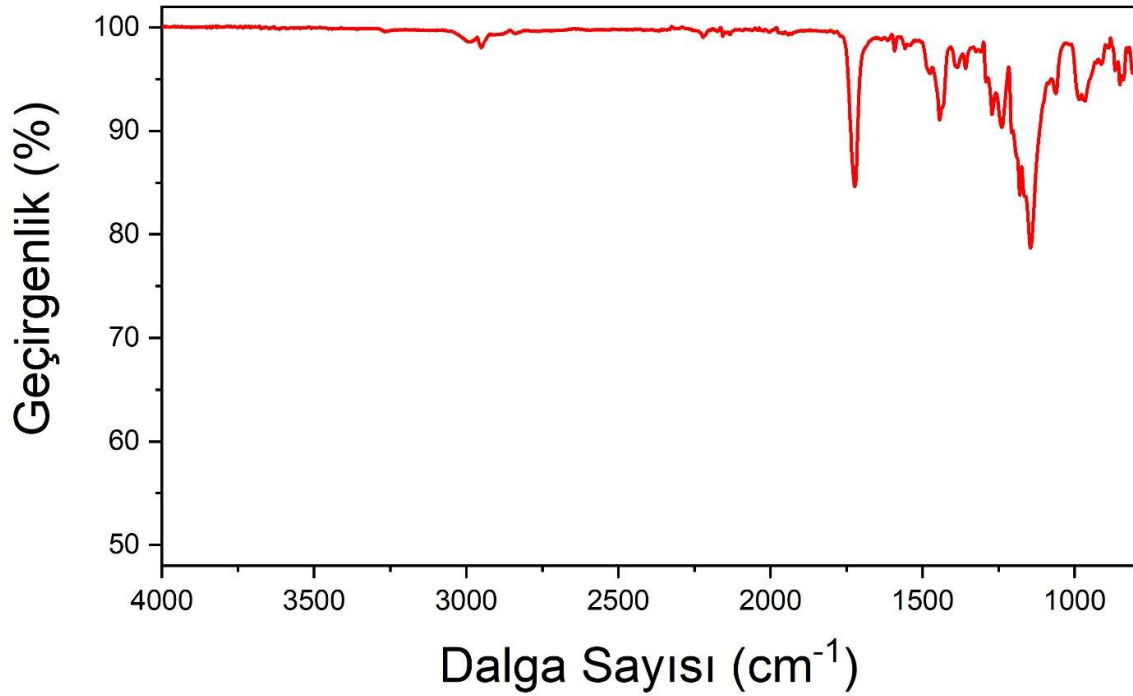


Şekil Ek-1.2. Kürleşen Numune 1 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

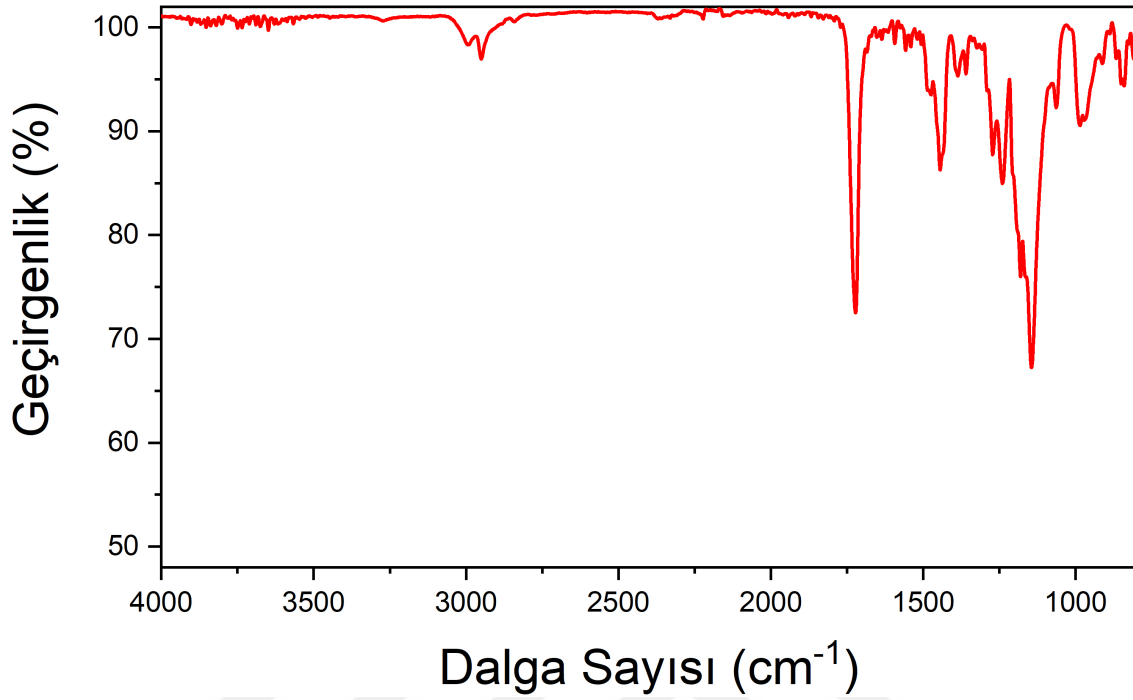


Şekil Ek-1.3. Numune 2 FTIR grafiği

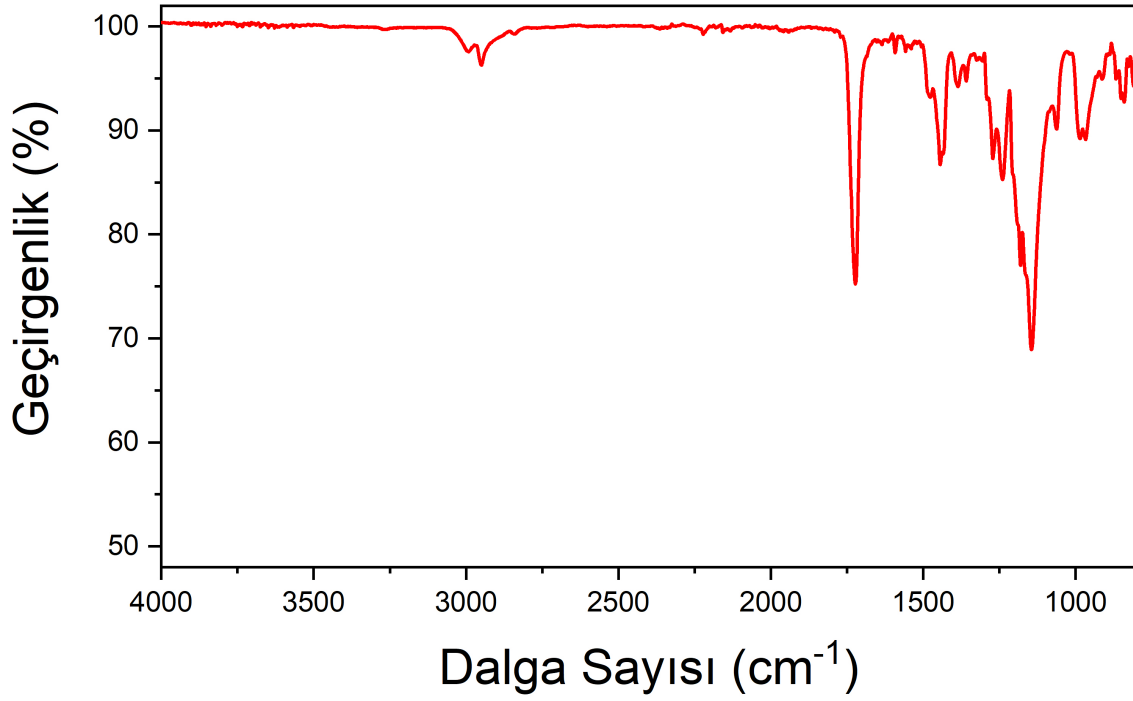


Şekil Ek-1.4. Kürleşen Numune 2 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

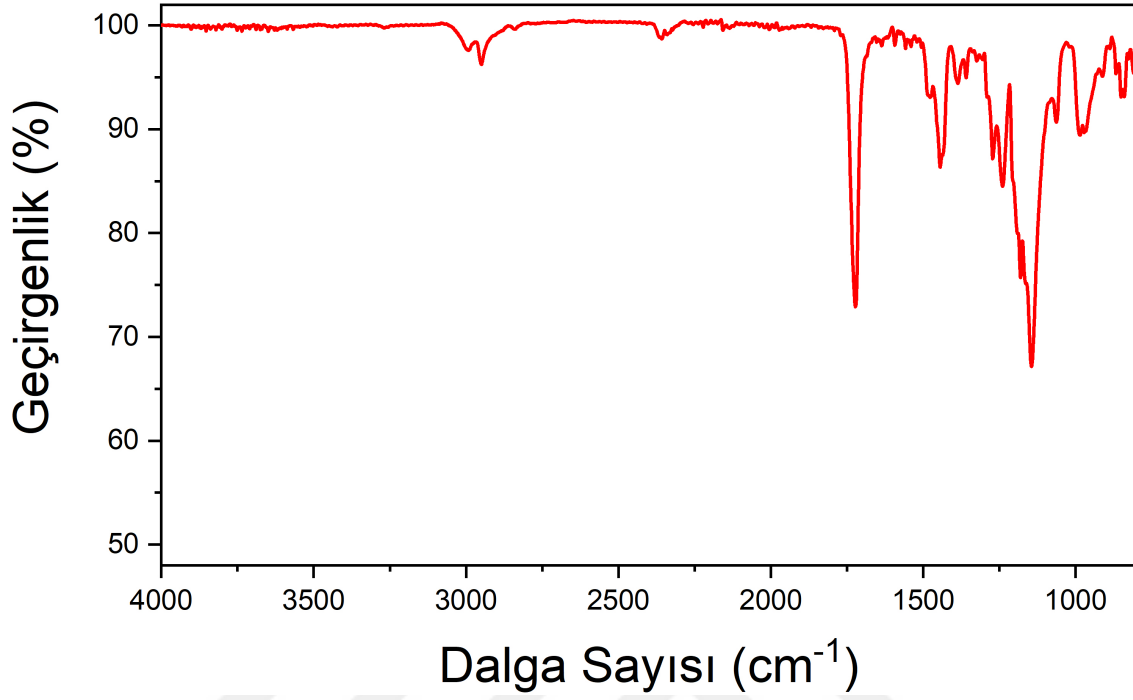


Şekil Ek-1.5. Numune 3 FTIR grafiği

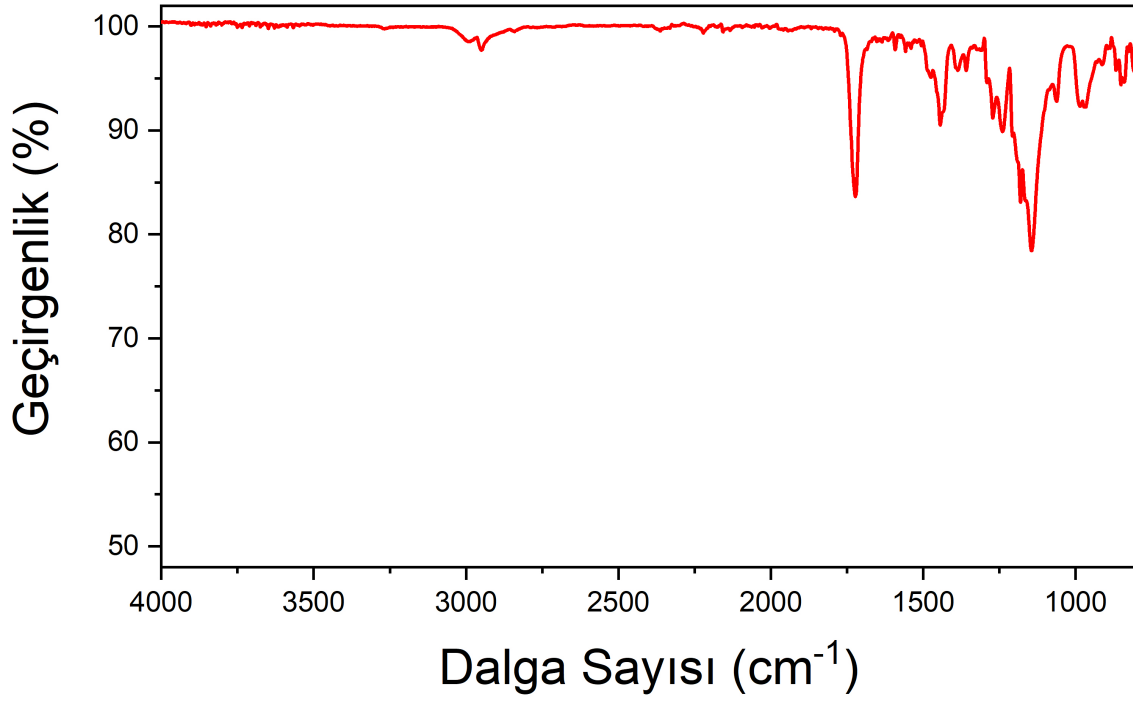


Şekil Ek-1.6. Kürleşen Numune 3 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

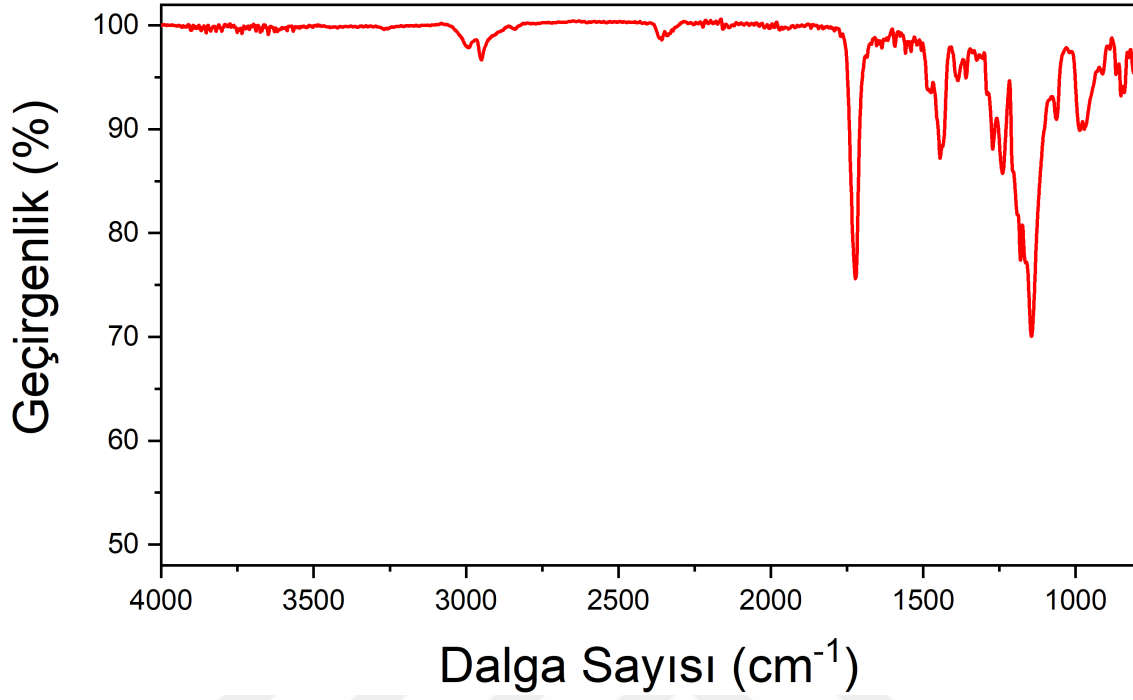


Şekil Ek-1.7. Numune 4 FTIR grafiği

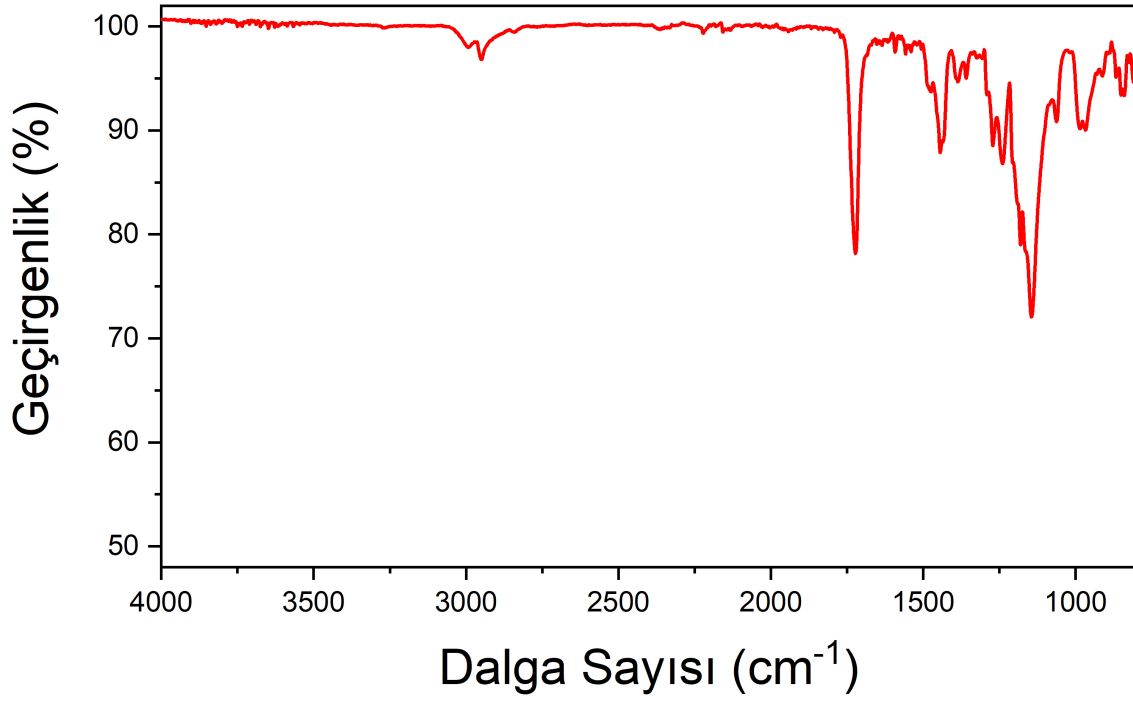


Şekil Ek-1.8. Kürleşen Numune 4 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

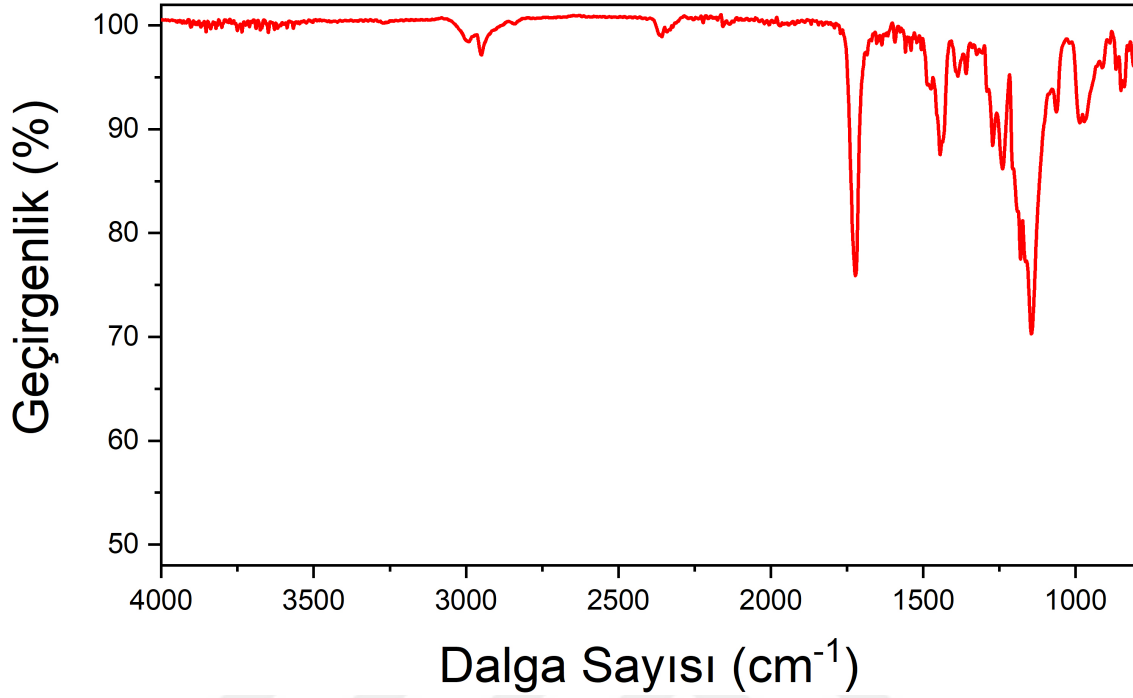


Şekil Ek-1.9. Numune 5 FTIR grafiği

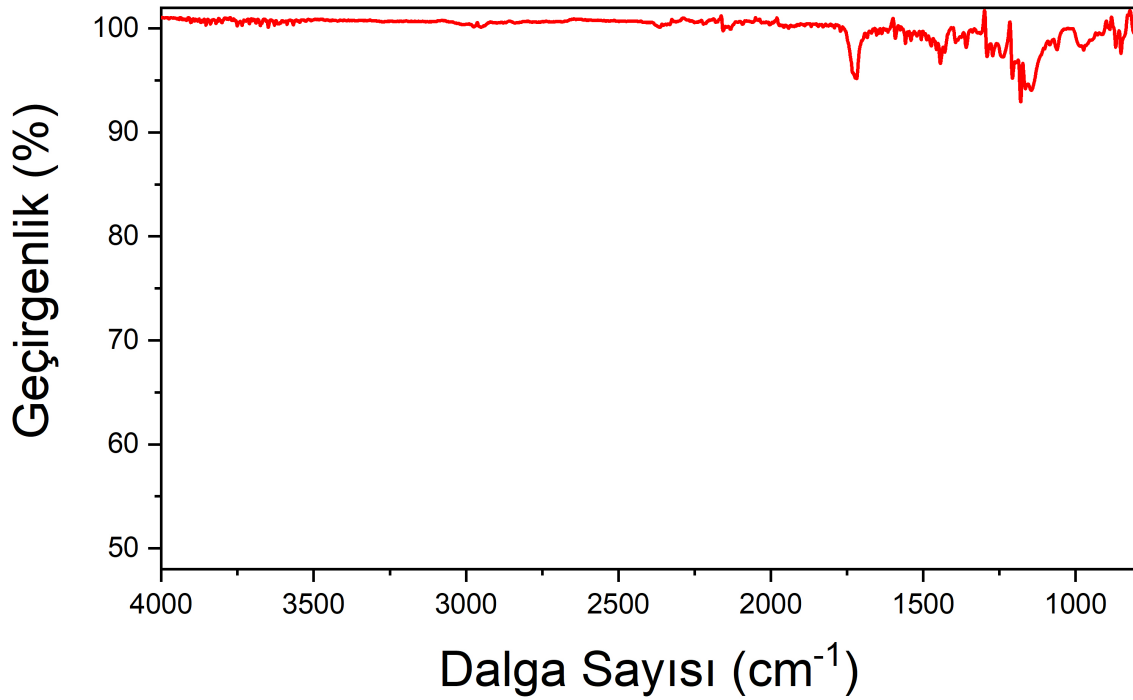


Şekil Ek-1.10. Kürleşen Numune 5 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

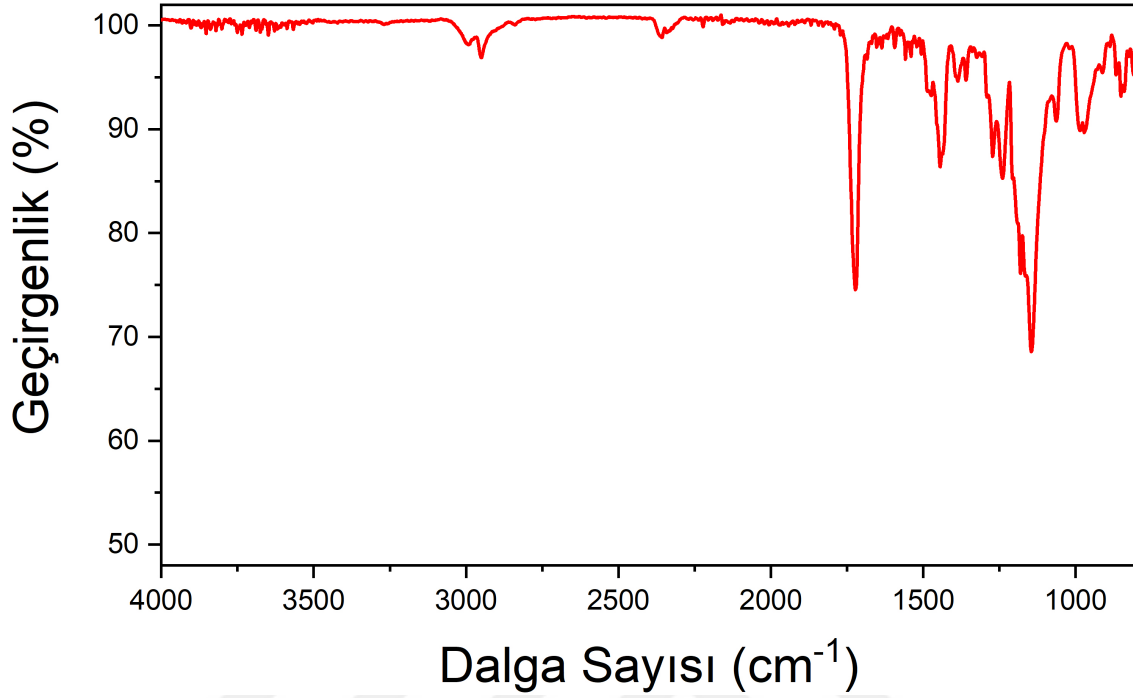


Şekil Ek-1.11. Numune 6 FTIR grafiği

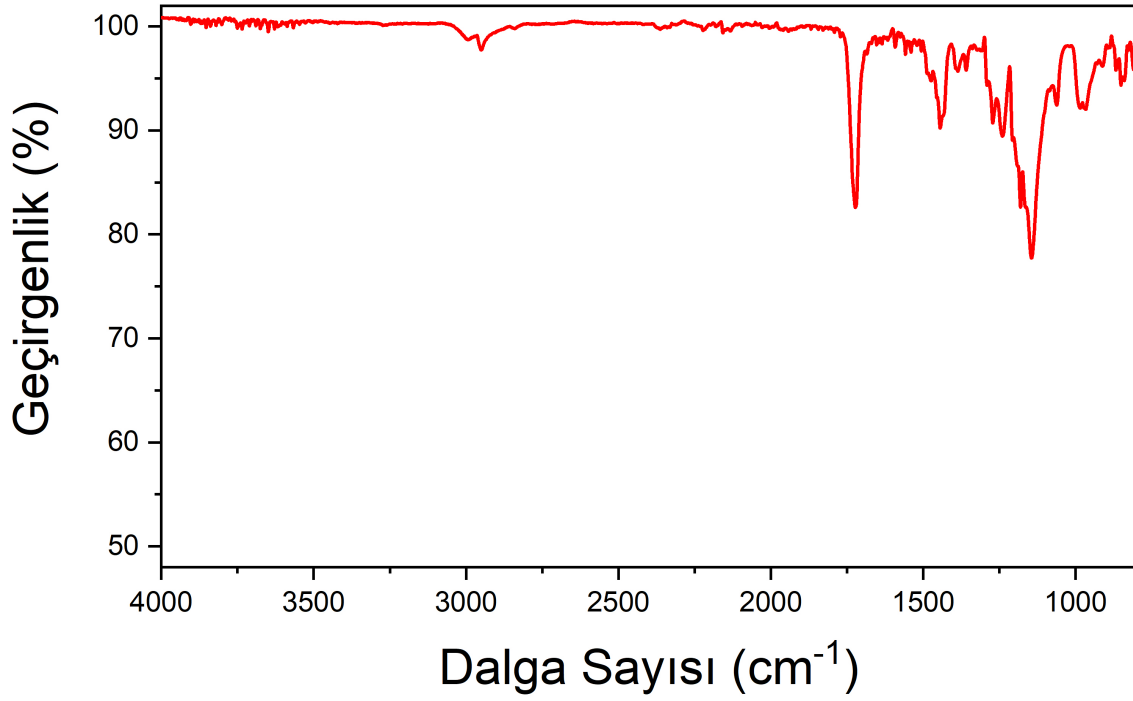


Şekil Ek-1.12. Kürleşen Numune 6 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

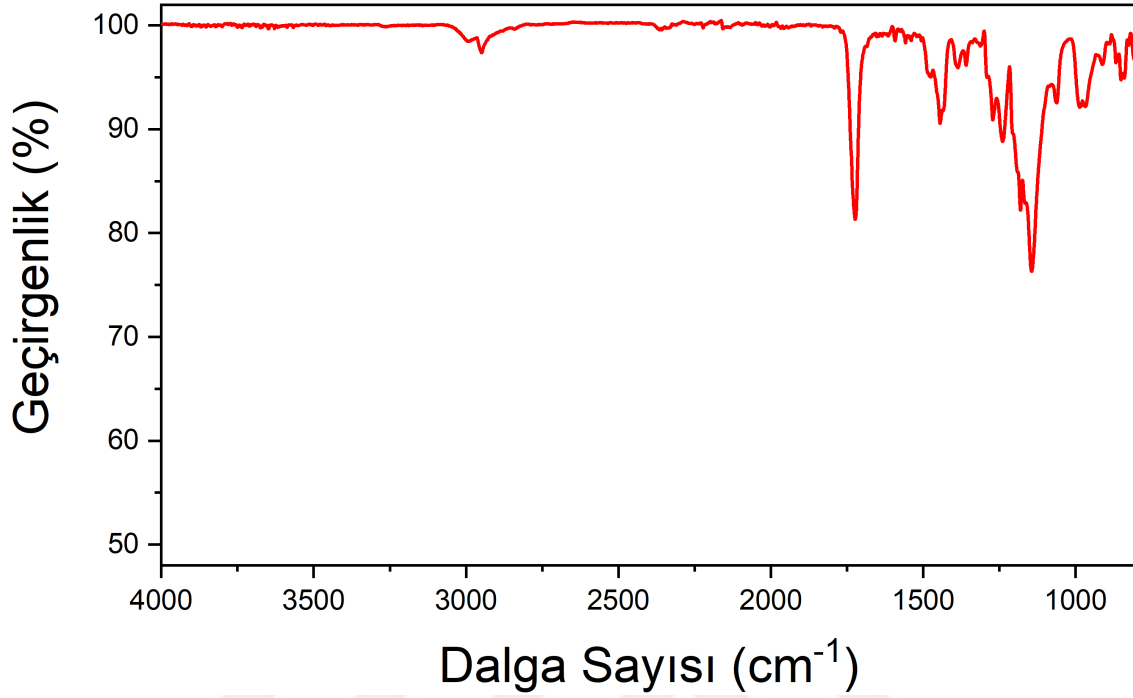


Şekil Ek-1.13. Numune 7 FTIR grafiği

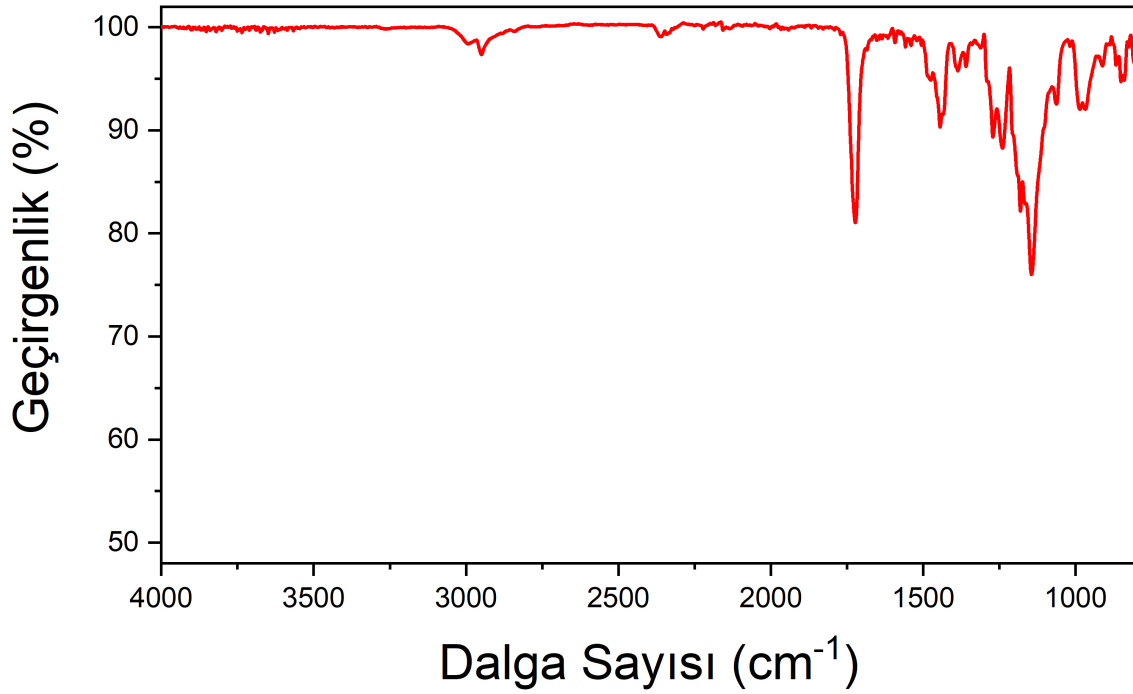


Şekil Ek-1.14. Kürleşen Numune 7 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

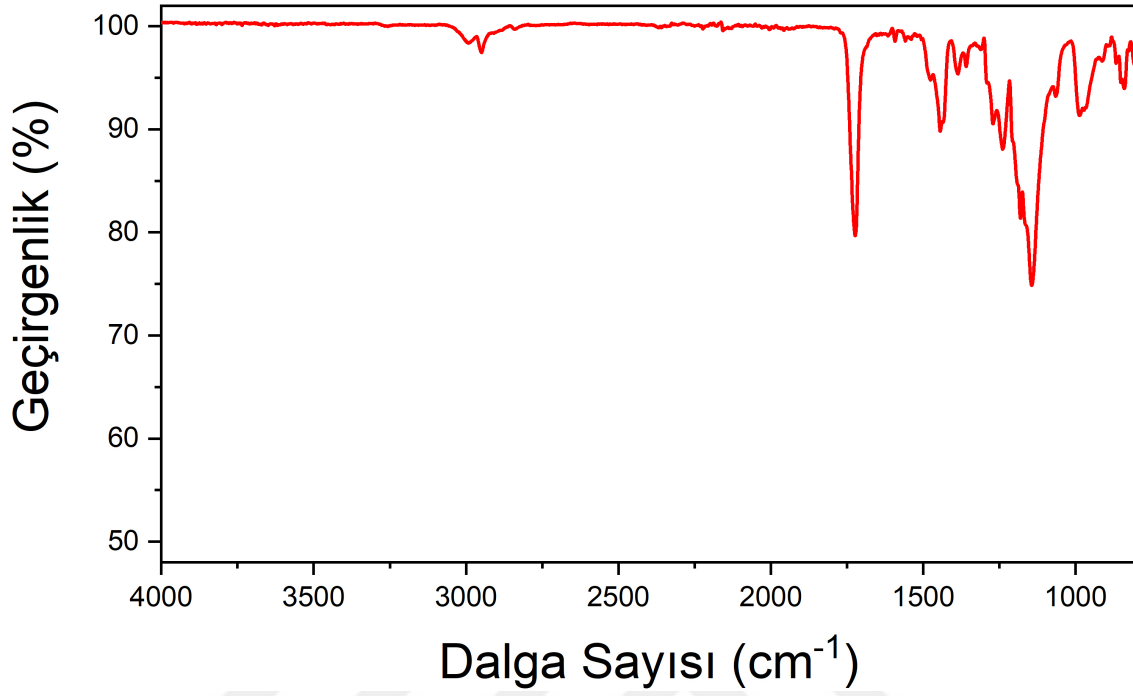


Şekil Ek-1.15. Ticari Numune T1 FTIR grafiği

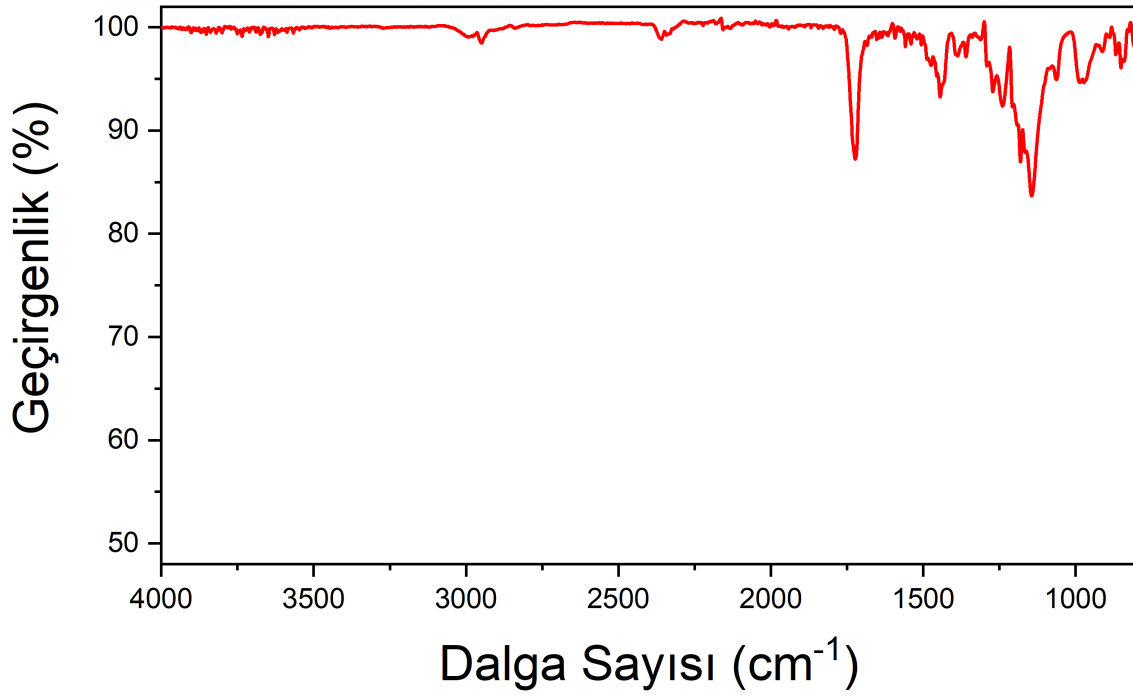


Şekil Ek-1.16. Ticari Numune T2 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

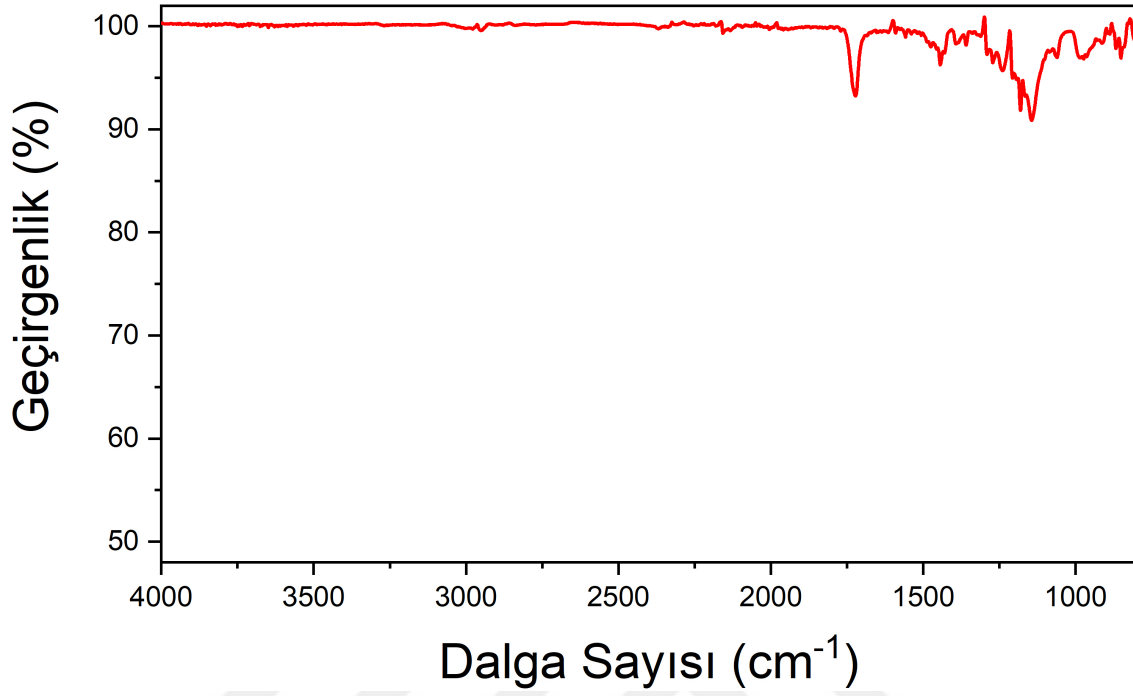


Şekil Ek-1.17. Ticari Numune T3 FTIR grafiği

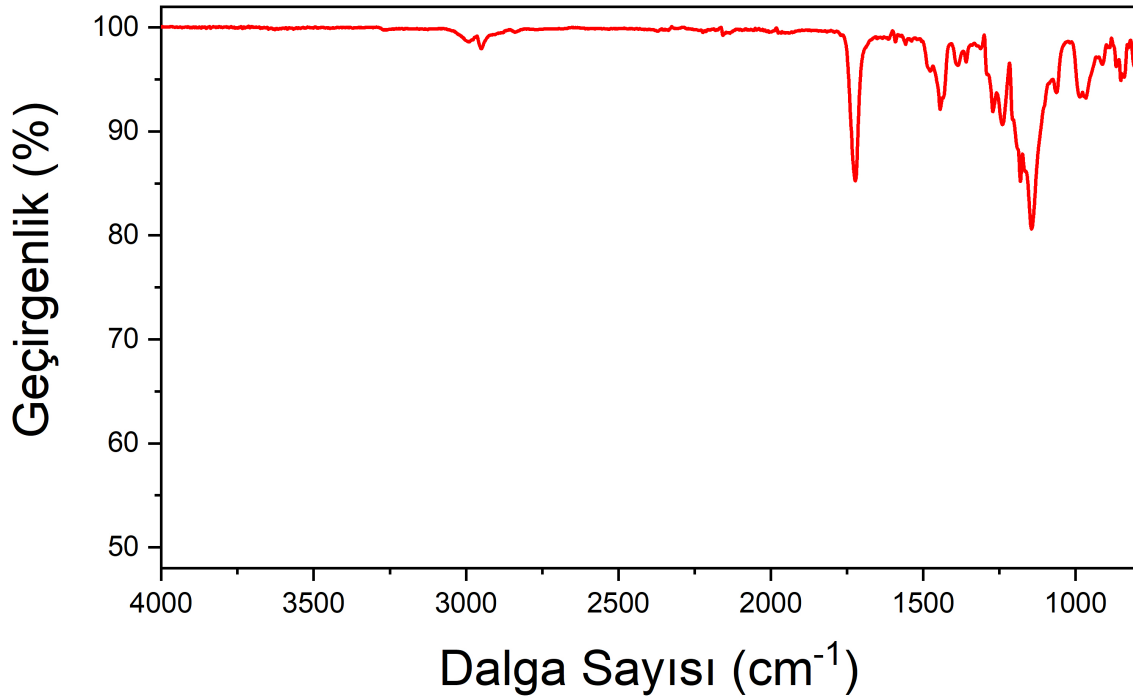


Şekil Ek-1.18. Ticari Numune T4 FTIR grafiği

EK-1. "(Devam)" FTIR Analizi sonuç grafikleri

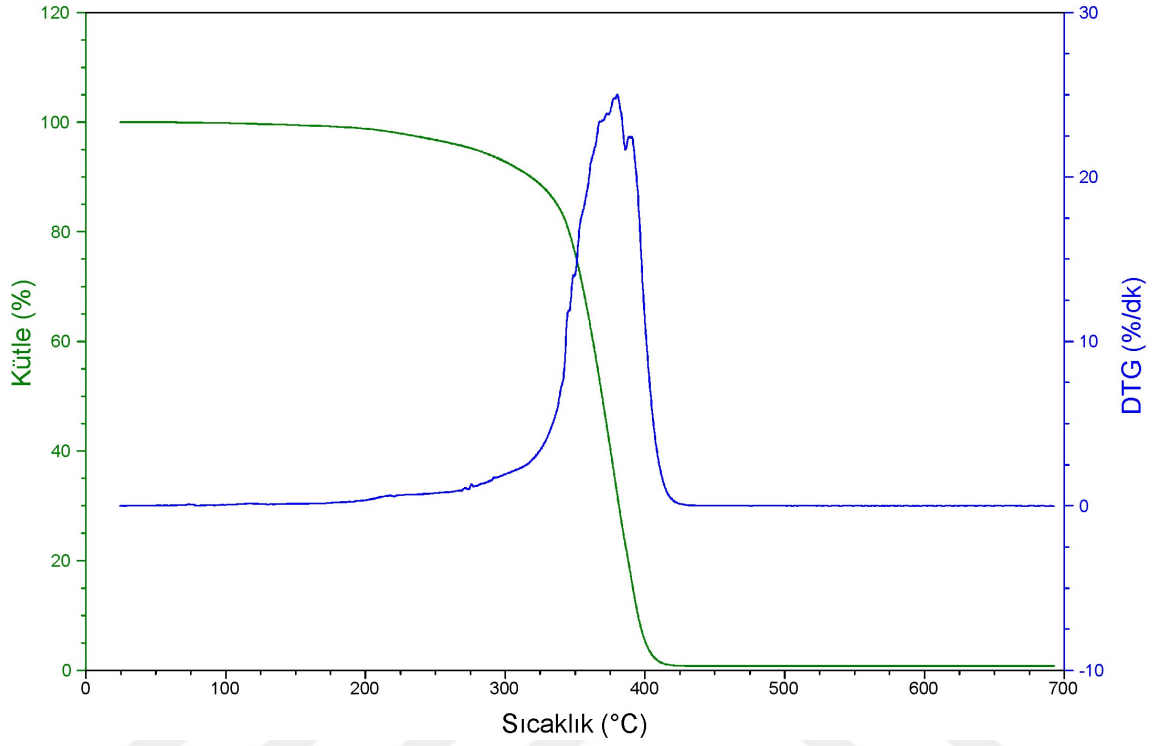


Şekil Ek-1.19. Ticari Numune T5 FTIR grafiği

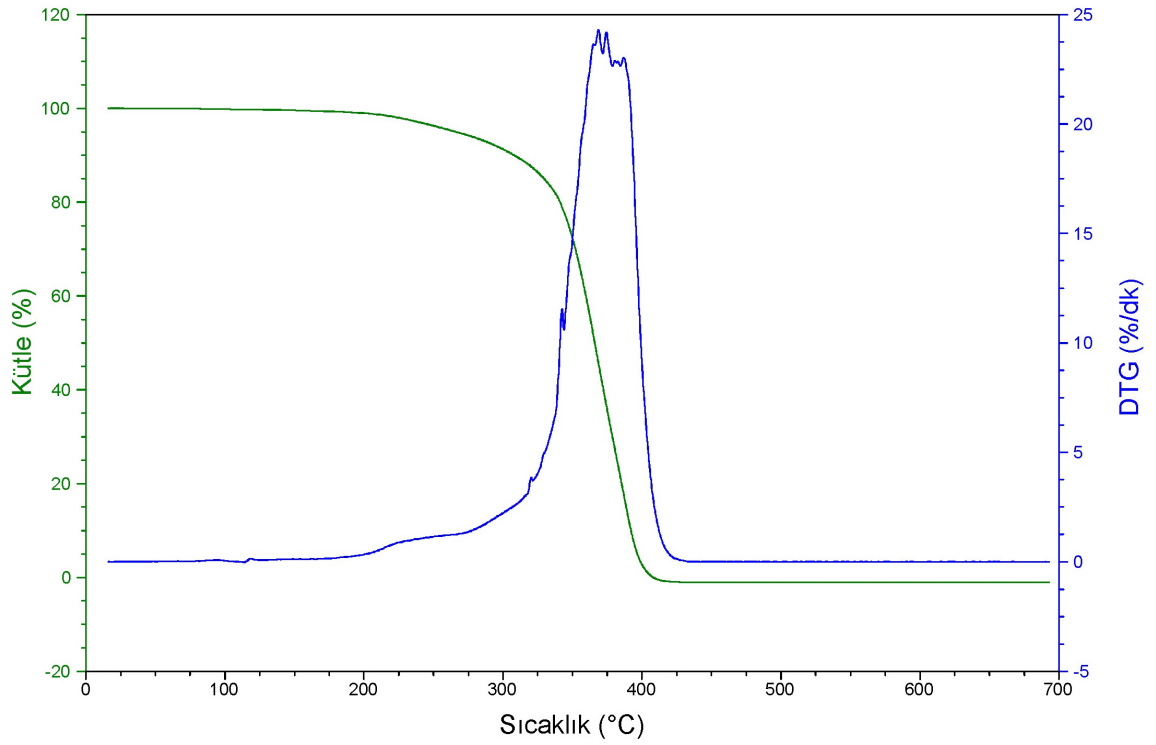


Şekil Ek-1.20. Ticari Numune T6 FTIR grafiği

EK-2. TGA analizi sonuç grafikleri

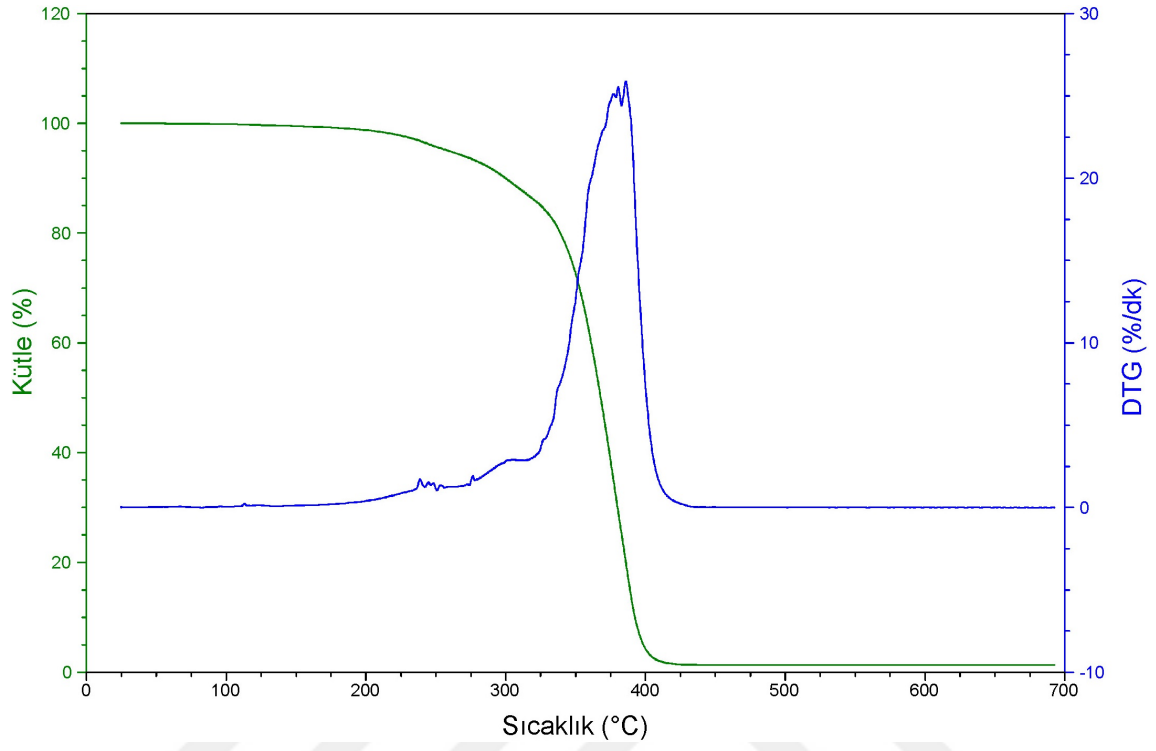


Şekil Ek-2.1. Numune 2 TGA grafiği

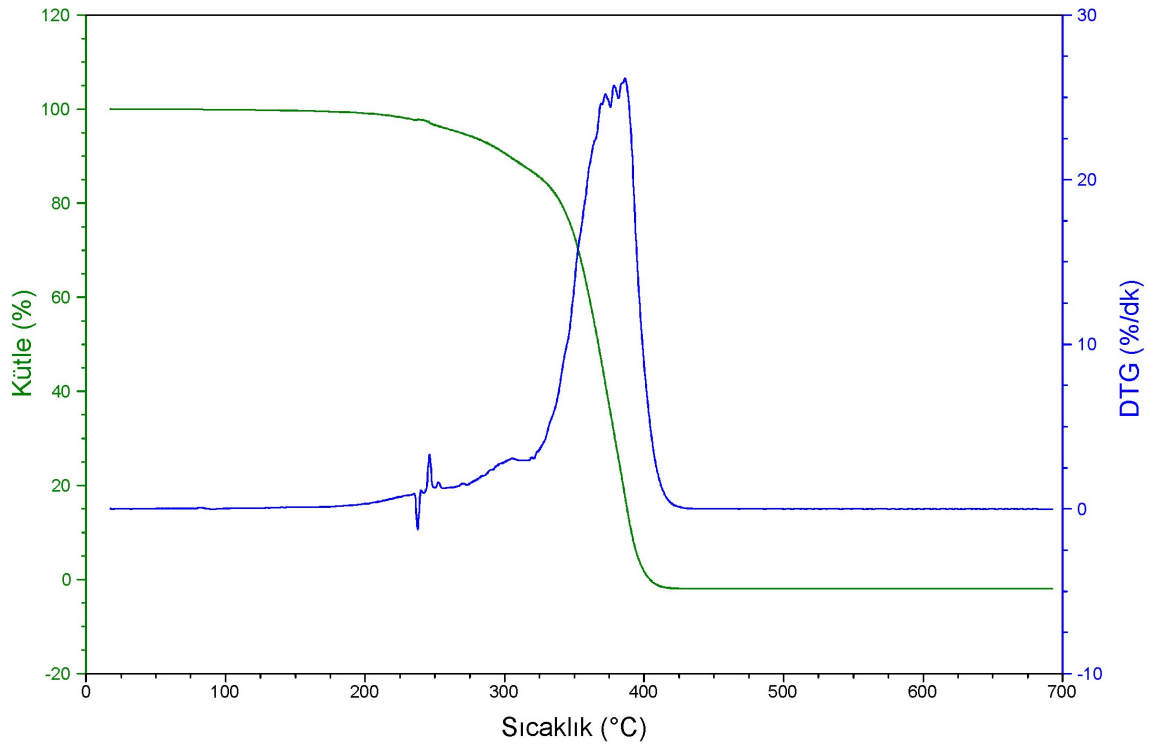


Şekil Ek-2.2. Kürleşen Numune 2 TGA grafiği

EK-2. “Devam” TGA analizi sonuç grafikleri

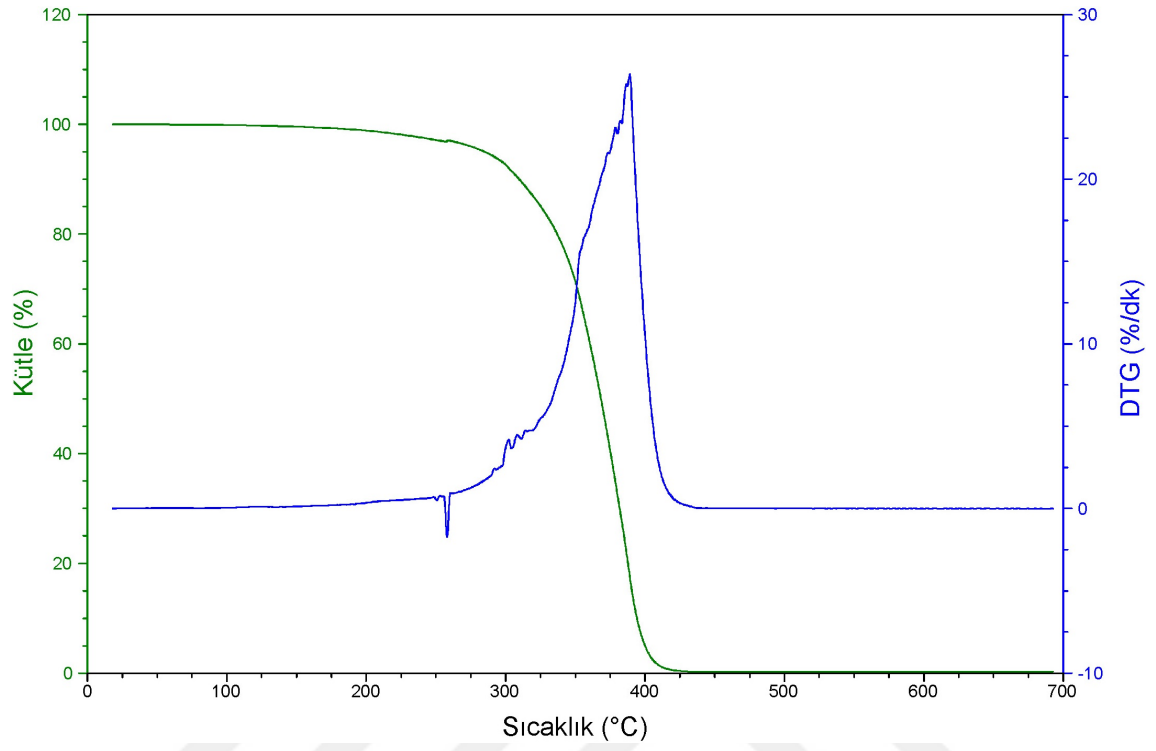


Şekil Ek-2.3. Numune 4 TGA grafiği

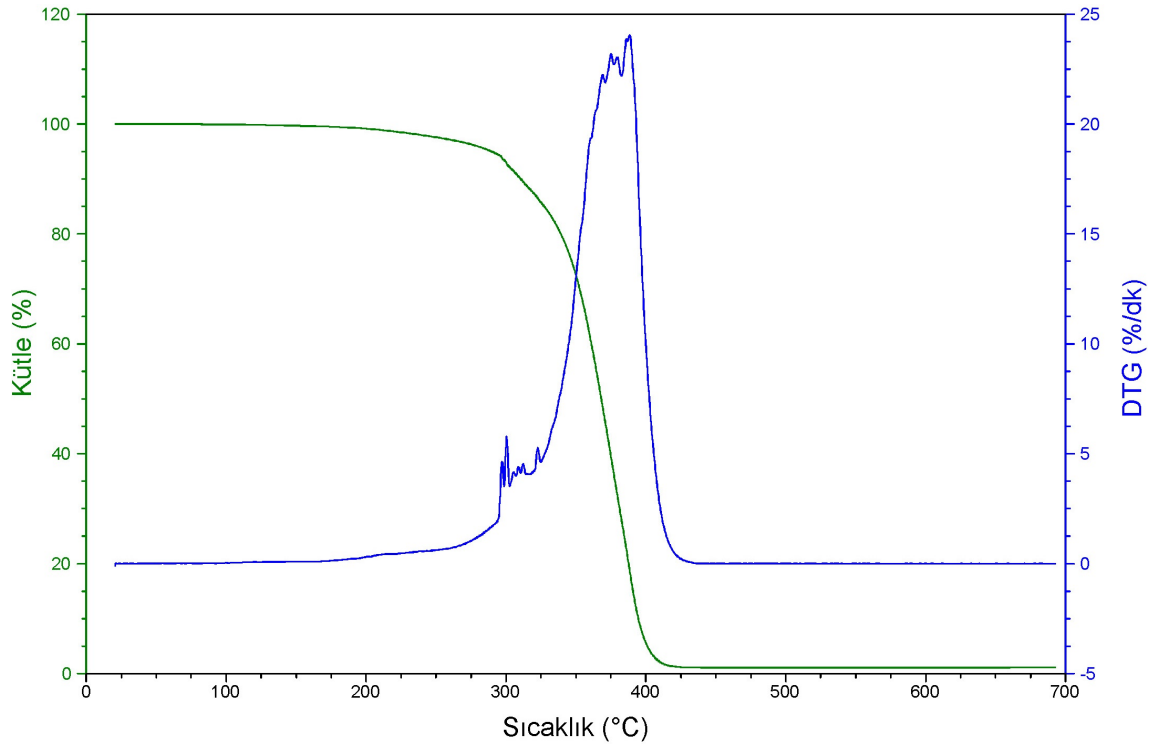


Şekil Ek-2.4. Kürleşen numune 4 TGA grafiği

EK-2. "Devam" TGA analizi sonuç grafikleri

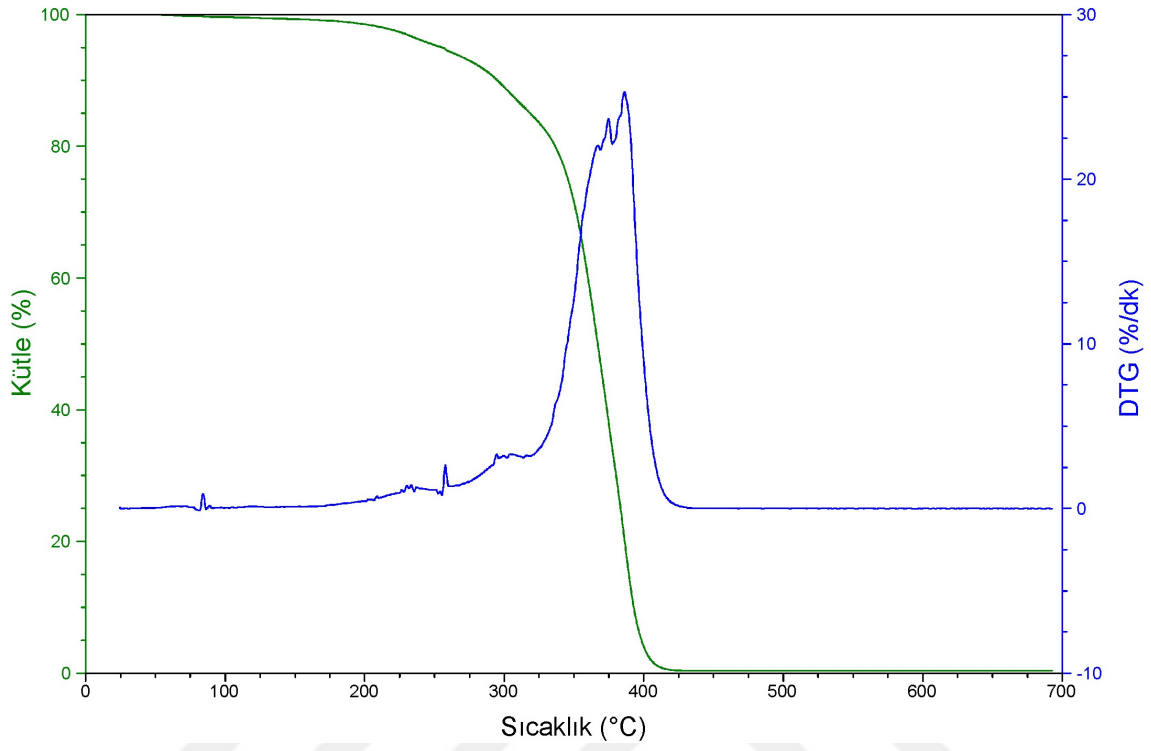


Şekil Ek-2.5. Numune 5 TGA grafiği

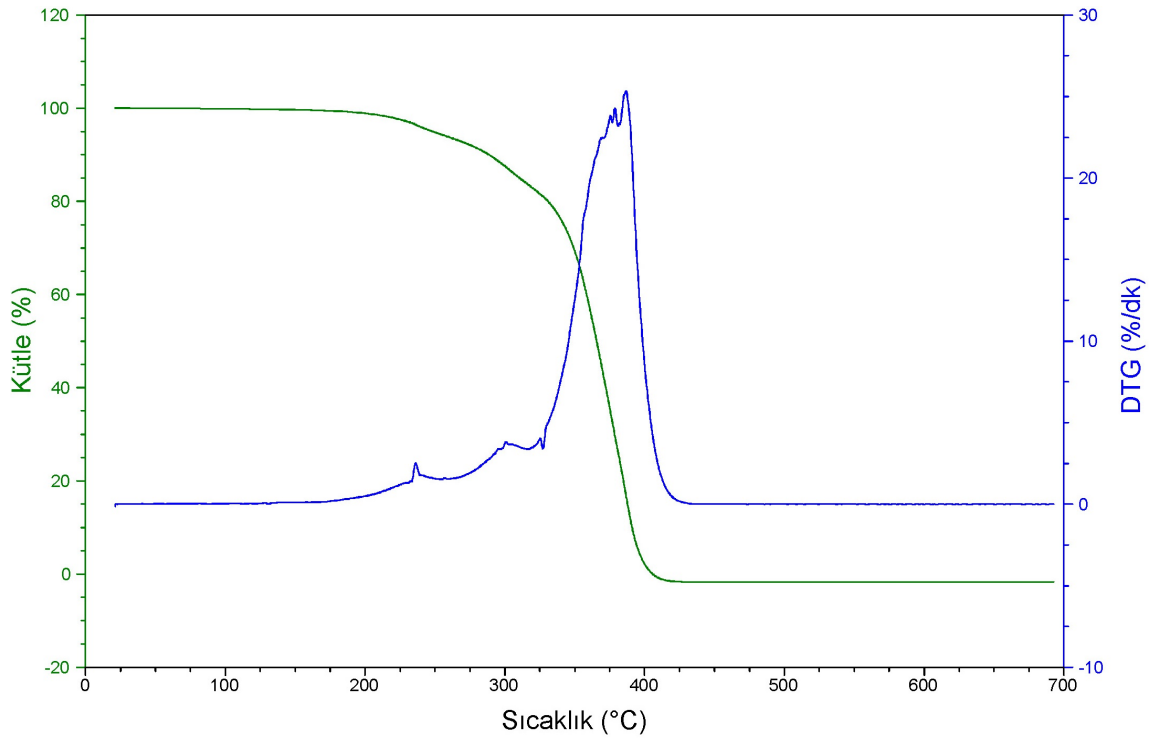


Şekil Ek-2.6. Kürleşen numune 5 TGA grafiği

EK-2. “Devam” TGA analizi sonuç grafikleri

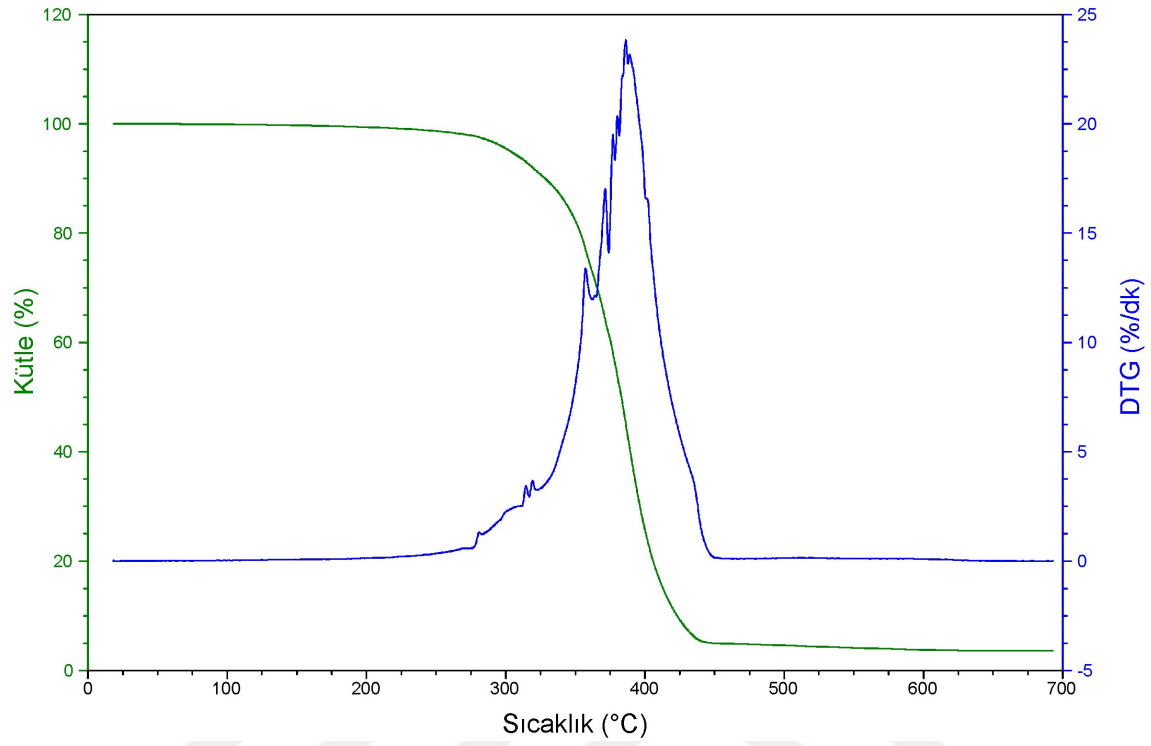


Şekil Ek-2.7. Numune 6 TGA grafiği

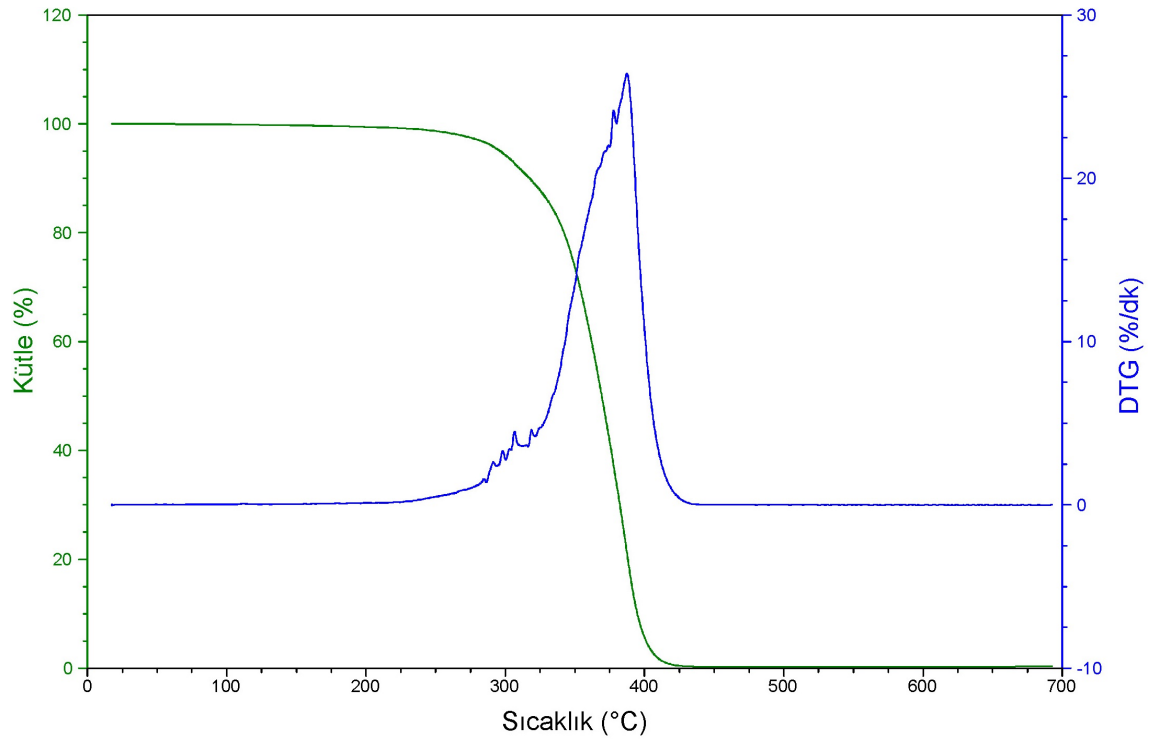


Şekil Ek-2.8. Kürleşen numune 6 TGA grafiği

EK-2. “Devam” TGA analizi sonuç grafikleri



Şekil Ek-2.9. Ticari numune T1 TGA grafiği

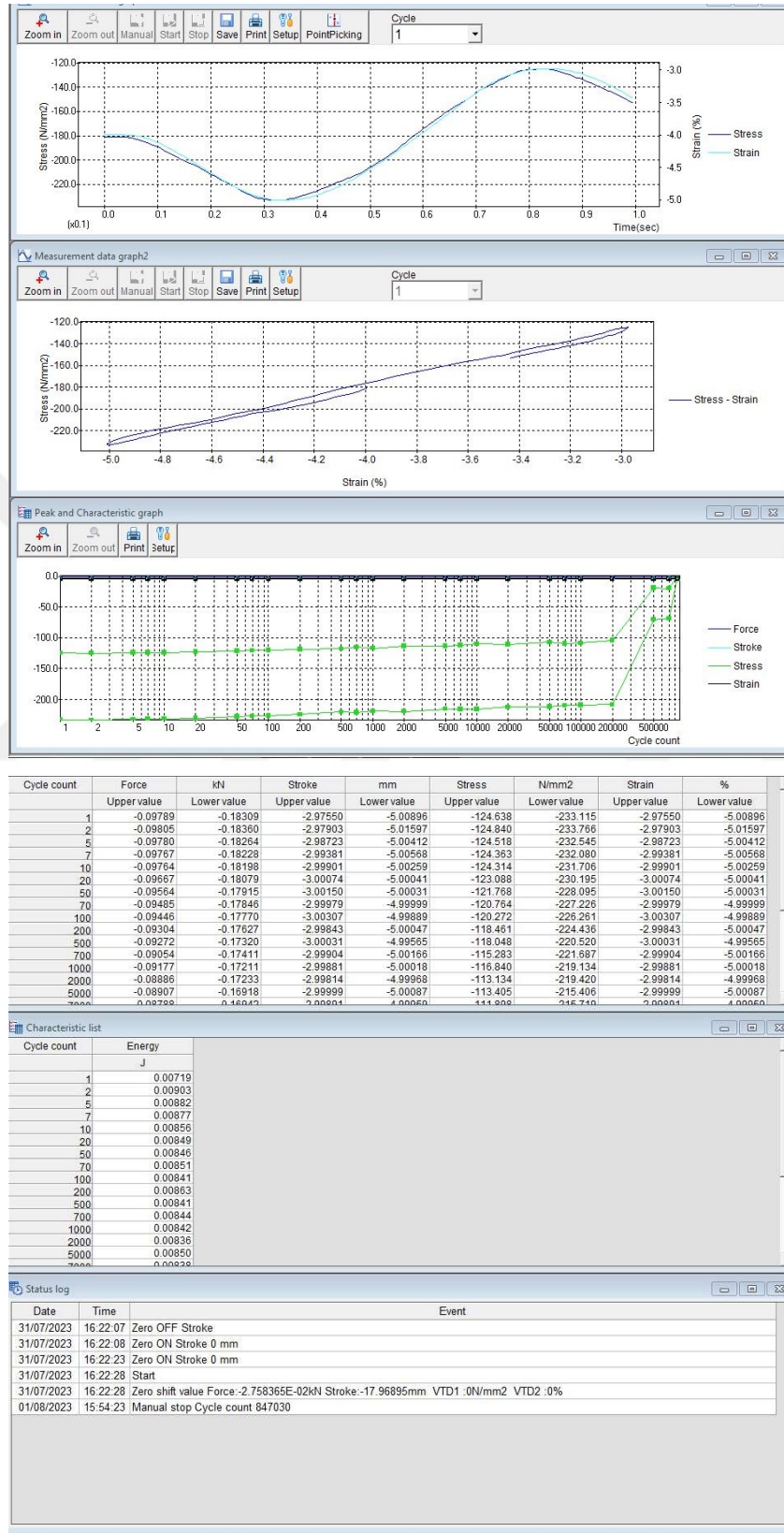


Şekil Ek-2.10. Ticari numune T2 TGA grafiği

EK-3. MTT analizi %Canlılık değerleri

T1		T2		T3		T4		1. kürleşen numune	
125,8002	123,8847	108,6339	116,0885	113,3678	106,6086	136,7075	146,4923	120,8345	113,136
110,8056	128,4843	118,9678	127,4228	106,7551	113,3556	131,6564	125,5317	116,7961	110,7324
117,5526	109,3538	109,9272	127,801	112,3551	112,6845	120,7857	119,9927	112,1965	109,7686
1230916	112,8797	117,8942	117,1743	120,9443	118,4432	121,2371	117,638	120,6393	114,0144
1. numune		3. kürleşen numune		3.numune		7. numune		7. kürleşen numune	
141,0875	138,3667	140,087	140,9777	132,3397	129,5945	114,3682	120,1025	111,1363	109,3538
131,3514	140,5995	132,9985	119,6389	120,0659	122,9452	99,99593	102,5459	110,5616	106,45
122,2742	126,8006	106,572	101,2526	127,6668	122,9818	108,6705	106,1572	108,5119	100,5206
120,5783	130,595	135,402	118,5774	127,0202	121,6398	108,6339	105,2422	109,671	104,3027

EK-4. Yorulma analizi grafikleri



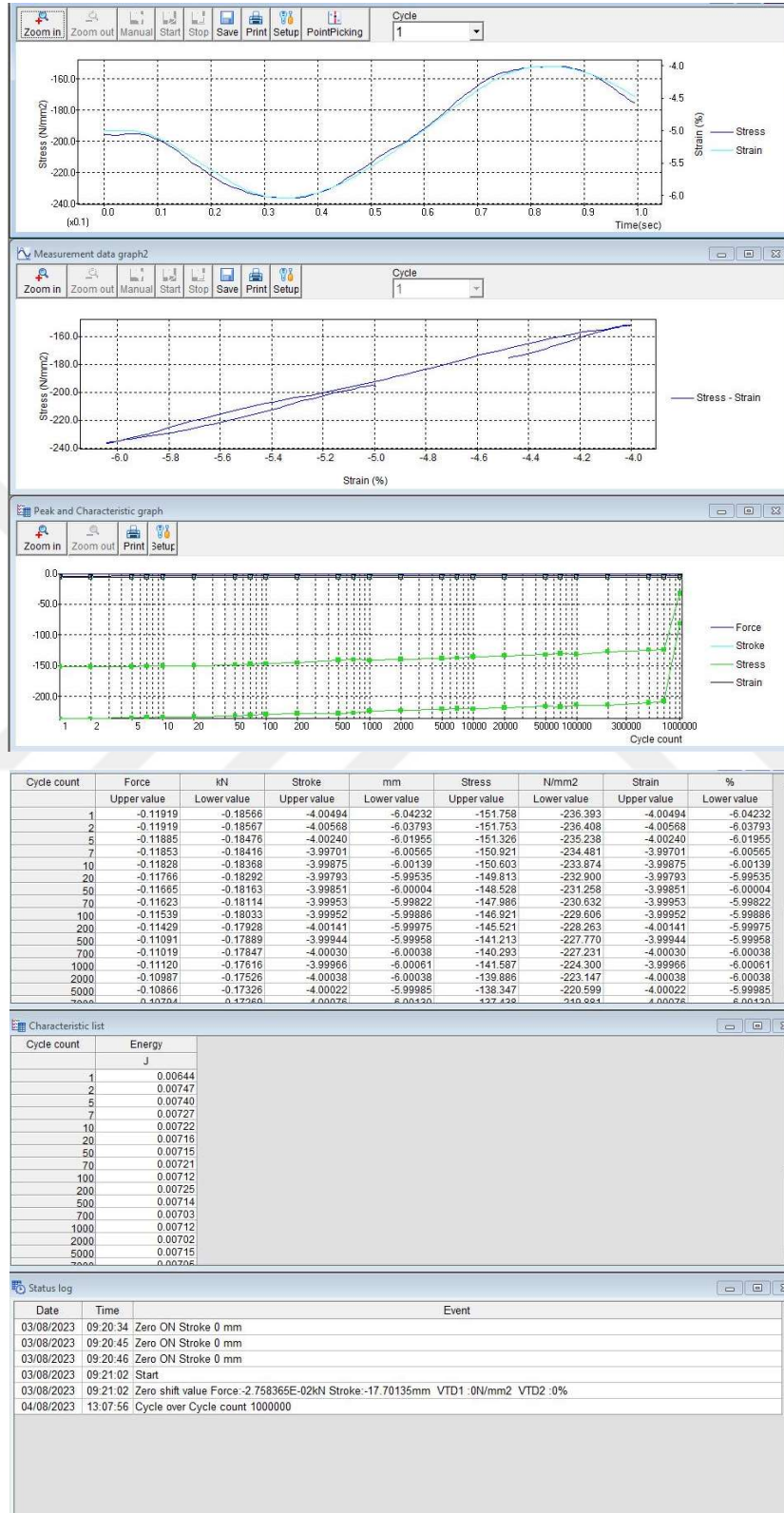
Cycle count	Force		Stroke		Stress		Strain		%
	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	
1	-0.09789	-0.18309	-2.97550	-5.00896	-124.638	-233.115	-2.97550	-5.00896	
2	-0.09805	-0.18360	-2.97903	-5.01597	-124.840	-233.766	-2.97903	-5.01597	
5	-0.09780	-0.18264	-2.98723	-5.00412	-124.518	-232.545	-2.98723	-5.00412	
7	-0.09767	-0.18228	-2.99381	-5.00568	-124.363	-232.080	-2.99381	-5.00568	
10	-0.09764	-0.18198	-2.99901	-5.00259	-124.314	-231.706	-2.99901	-5.00259	
20	-0.09667	-0.18079	-3.00074	-5.00041	-123.088	-230.195	-3.00074	-5.00041	
50	-0.09564	-0.17915	-3.00150	-5.00031	-121.768	-228.095	-3.00150	-5.00031	
70	-0.09485	-0.17846	-2.99979	-4.99999	-120.764	-227.226	-2.99979	-4.99999	
100	-0.09446	-0.17770	-3.00307	-4.99889	-120.272	-226.261	-3.00307	-4.99889	
200	-0.09304	-0.17627	-2.99843	-5.00047	-118.461	-224.436	-2.99843	-5.00047	
500	-0.09272	-0.17320	-3.00031	-4.99666	-118.048	-220.520	-3.00031	-4.99666	
700	-0.09054	-0.17411	-2.99904	-5.00166	-115.283	-221.687	-2.99904	-5.00166	
1000	-0.09177	-0.17211	-2.99881	-5.00018	-116.840	-219.134	-2.99881	-5.00018	
2000	-0.08886	-0.17233	-2.99814	-4.99968	-113.134	-219.420	-2.99814	-4.99968	
5000	-0.08907	-0.16918	-2.99999	-5.00087	-113.405	-215.406	-2.99999	-5.00087	
50000	-0.08799	-0.16642	-2.99999	-4.99999	-114.898	-216.710	-2.99999	-4.99999	

Cycle count	Energy	
	Upper value	Lower value
1	0.00719	
2	0.00903	
5	0.00882	
7	0.00877	
10	0.00856	
20	0.00849	
50	0.00846	
70	0.00851	
100	0.00841	
200	0.00863	
500	0.00841	
700	0.00844	
1000	0.00842	
2000	0.00836	
5000	0.00850	
50000	0.00830	

Date	Time	Event
31/07/2023	16:22:07	Zero OFF Stroke
31/07/2023	16:22:08	Zero ON Stroke 0 mm
31/07/2023	16:22:23	Zero ON Stroke 0 mm
31/07/2023	16:22:28	Start
31/07/2023	16:22:28	Zero shift value Force:-2.758365E-02kN Stroke:-17.96895mm VTD1 :0N/mm2 VTD2 :0%
01/08/2023	15:54:23	Manual stop Cycle count 847030

Ek-4.1. Çekme boru 5 mm-3 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri



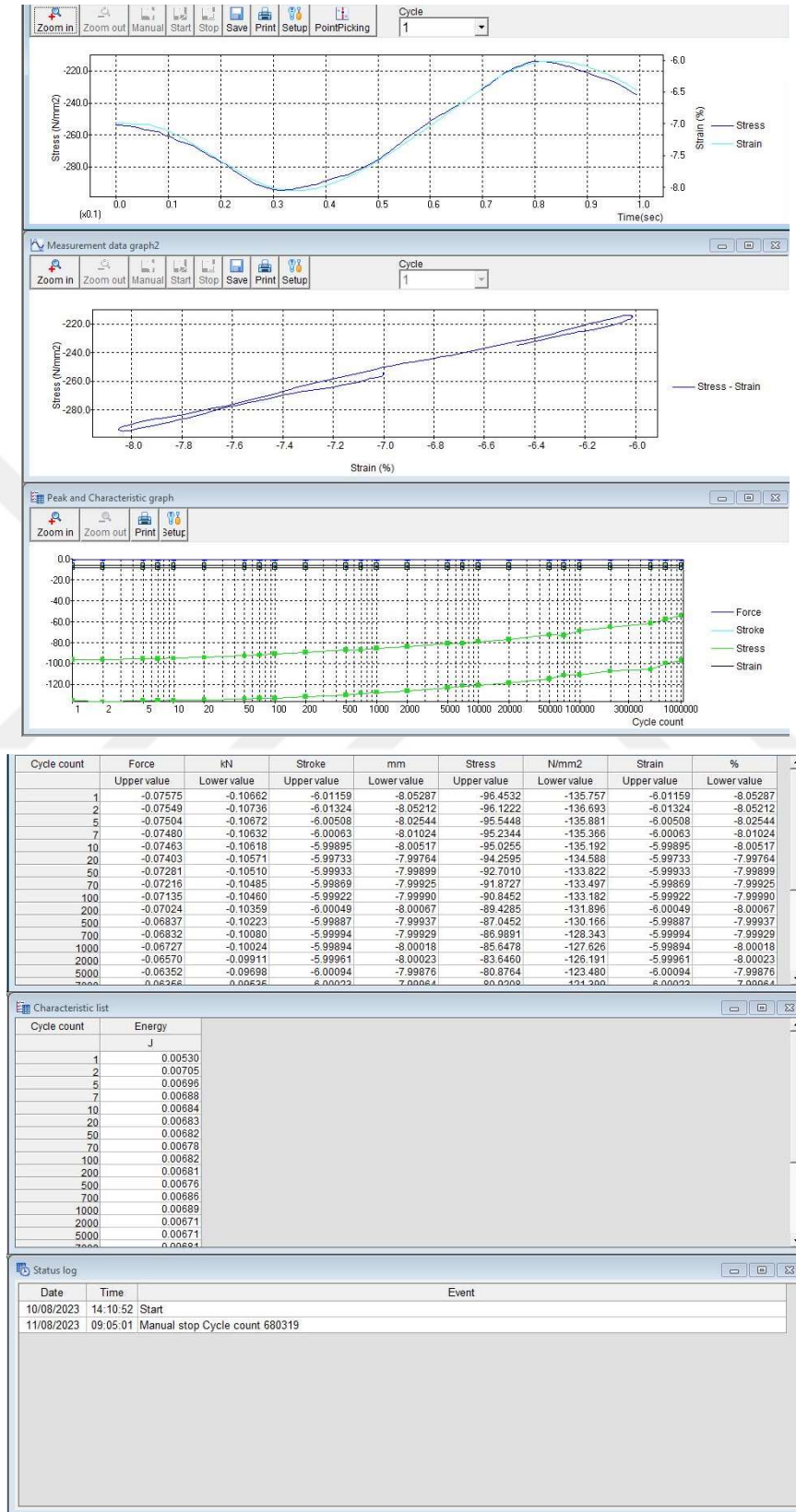
Cycle count	Force		kN		Stroke		mm		Stress		N/mm2		Strain		%	
	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value	Upper value	Lower value
1	-0.11919	-0.18566	-4.00494	-6.04232	-151.758	-236.393	-4.00494	-6.04232								
2	-0.11919	-0.18567	-4.00568	-6.03793	-151.753	-236.408	-4.00568	-6.03793								
5	-0.11885	-0.18476	-4.00240	-6.01955	-151.326	-235.238	-4.00240	-6.01955								
7	-0.11853	-0.18419	-3.99701	-6.00565	-150.921	-234.481	-3.99701	-6.00565								
10	-0.11828	-0.18368	-3.99875	-6.00139	-150.603	-233.874	-3.99875	-6.00139								
20	-0.11766	-0.18292	-3.99793	-5.99535	-149.813	-232.900	-3.99793	-5.99535								
50	-0.11665	-0.18163	-3.99851	-6.00004	-148.528	-231.258	-3.99851	-6.00004								
70	-0.11623	-0.18114	-3.99953	-5.99822	-147.986	-230.632	-3.99953	-5.99822								
100	-0.11539	-0.18033	-3.99952	-5.99886	-146.921	-229.606	-3.99952	-5.99886								
200	-0.11429	-0.17928	-4.00141	-5.99975	-145.521	-228.263	-4.00141	-5.99975								
500	-0.11091	-0.17689	-3.99944	-5.99959	-141.213	-227.770	-3.99944	-5.99959								
700	-0.11019	-0.17847	-4.00030	-6.00038	-140.293	-227.231	-4.00030	-6.00038								
1000	-0.11120	-0.17616	-3.99966	-6.00061	-141.587	-224.300	-3.99966	-6.00061								
2000	-0.10987	-0.17526	-4.00038	-6.00038	-139.886	-223.147	-4.00038	-6.00038								
5000	-0.10866	-0.17326	-4.00022	-5.99985	-138.347	-220.599	-4.00022	-5.99985								

Characteristic list	
Cycle count	Energy
	J
1	0.00644
2	0.00747
5	0.00740
7	0.00727
10	0.00722
20	0.00716
50	0.00715
70	0.00721
100	0.00712
200	0.00725
500	0.00714
700	0.00703
1000	0.00712
2000	0.00702
5000	0.00715

Status log		
Date	Time	Event
03/08/2023	09:20:34	Zero ON Stroke 0 mm
03/08/2023	09:20:45	Zero ON Stroke 0 mm
03/08/2023	09:20:46	Zero ON Stroke 0 mm
03/08/2023	09:21:02	Start
03/08/2023	09:21:02	Zero shift value Force=-2.758365E-02kN Stroke=-17.70135mm VTD1:0N/mm2 VTD2:0%
04/08/2023	13:07:56	Cycle over Cycle count 1000000

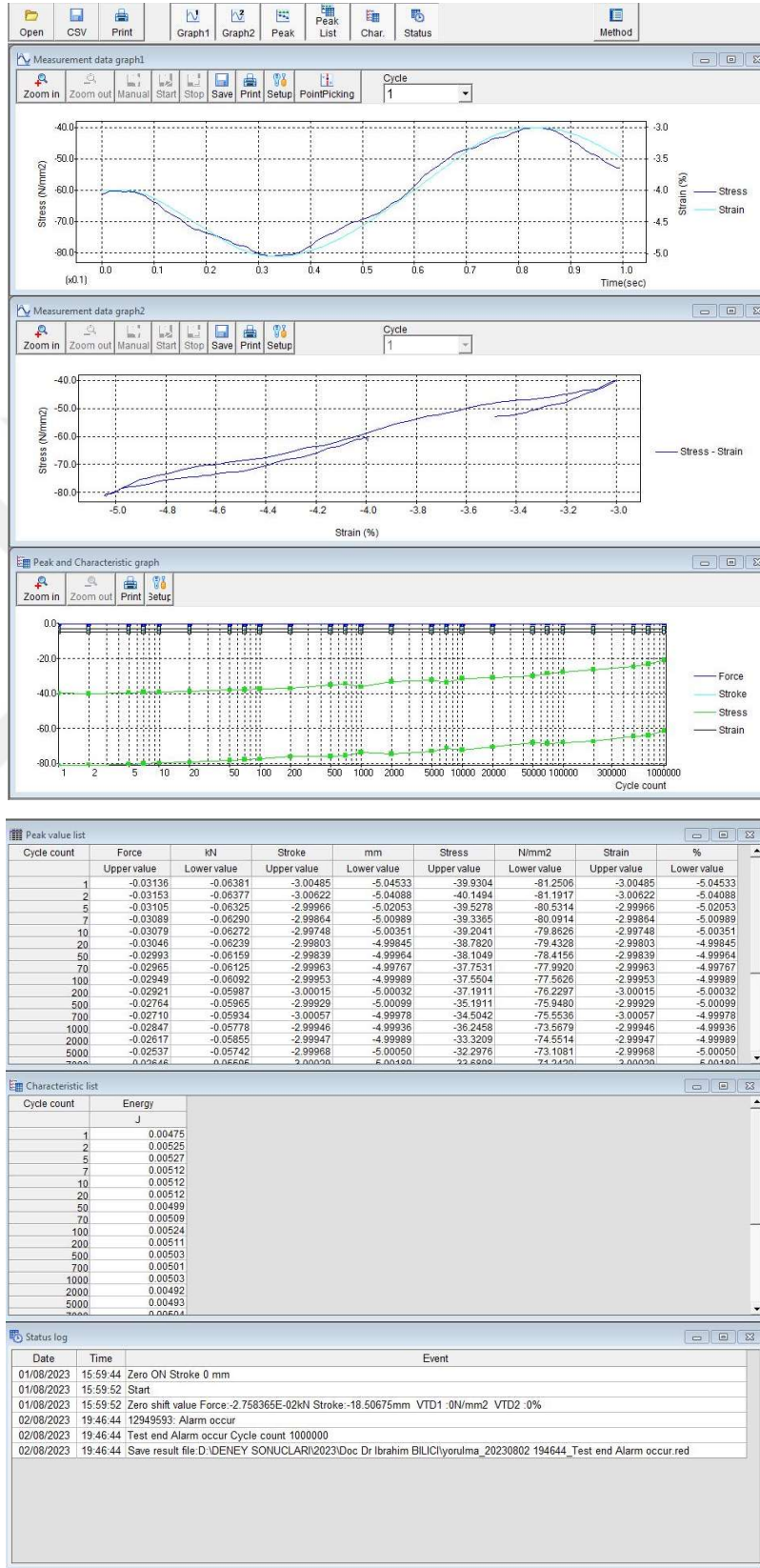
Ek-4.2. Çekme boru 6 mm-4 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri



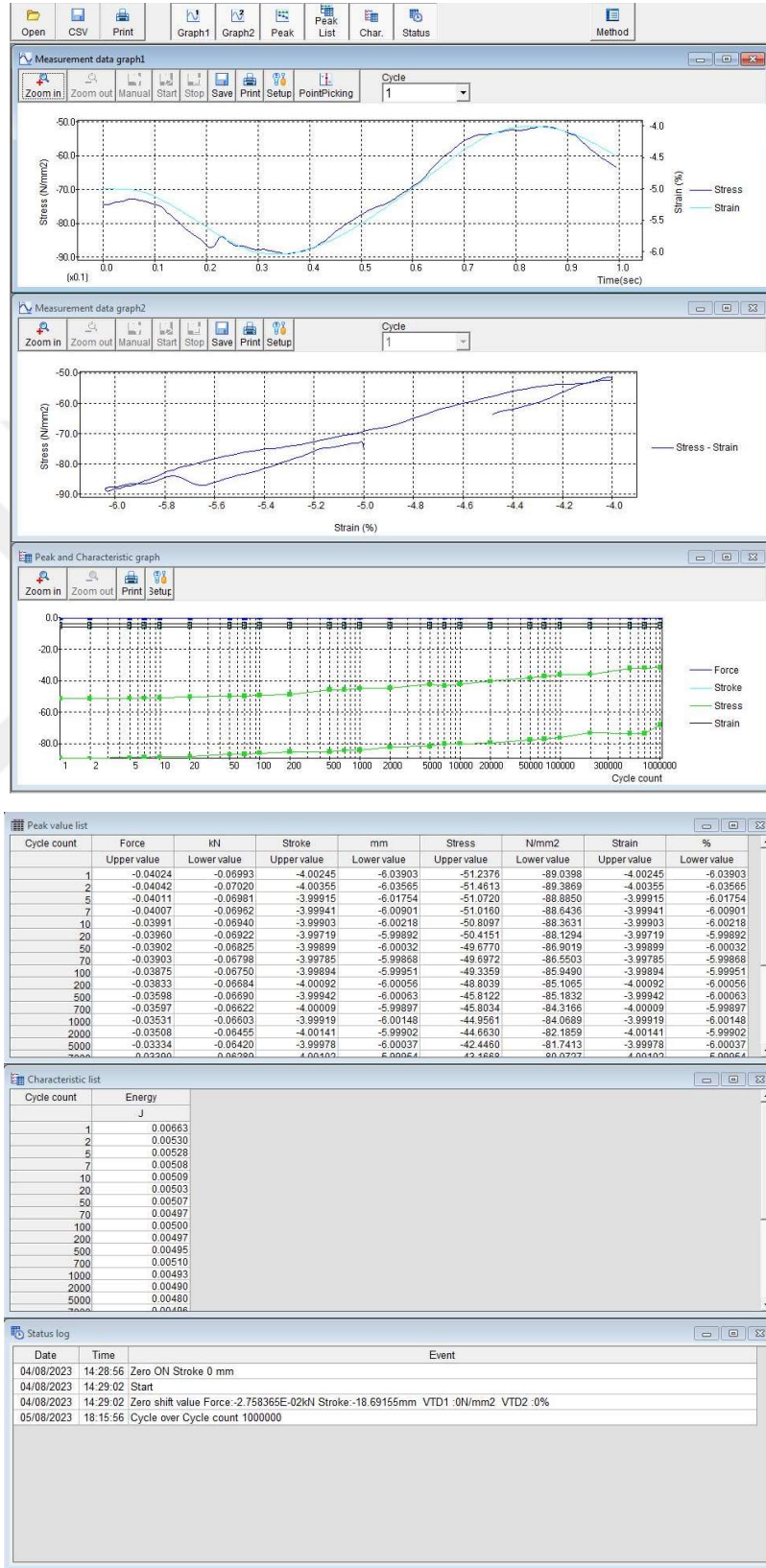
Ek-4.3. Çekme boru 8 mm-6 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri



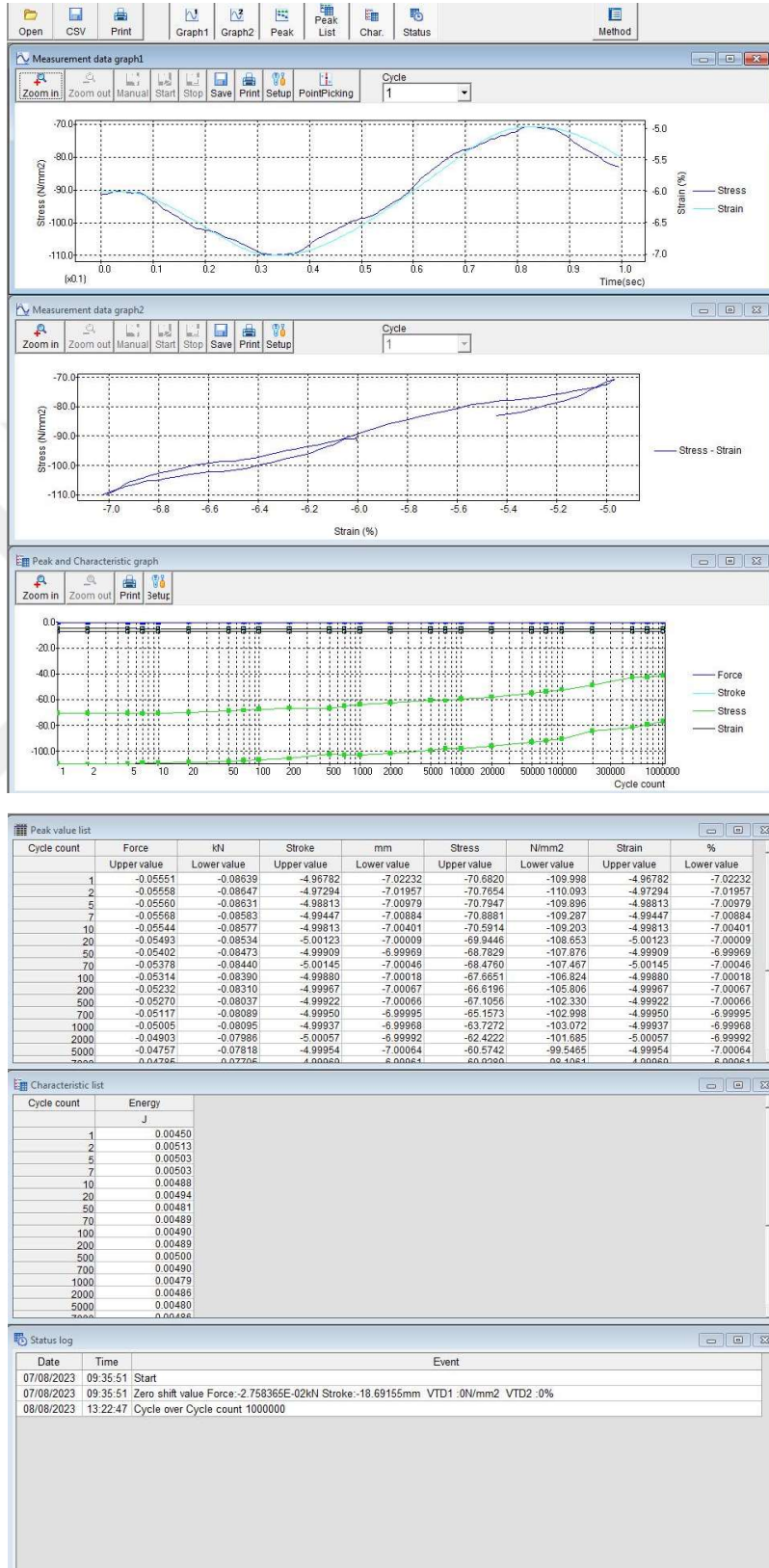
Ek-4.4. Dökme boru 5 mm-3 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri



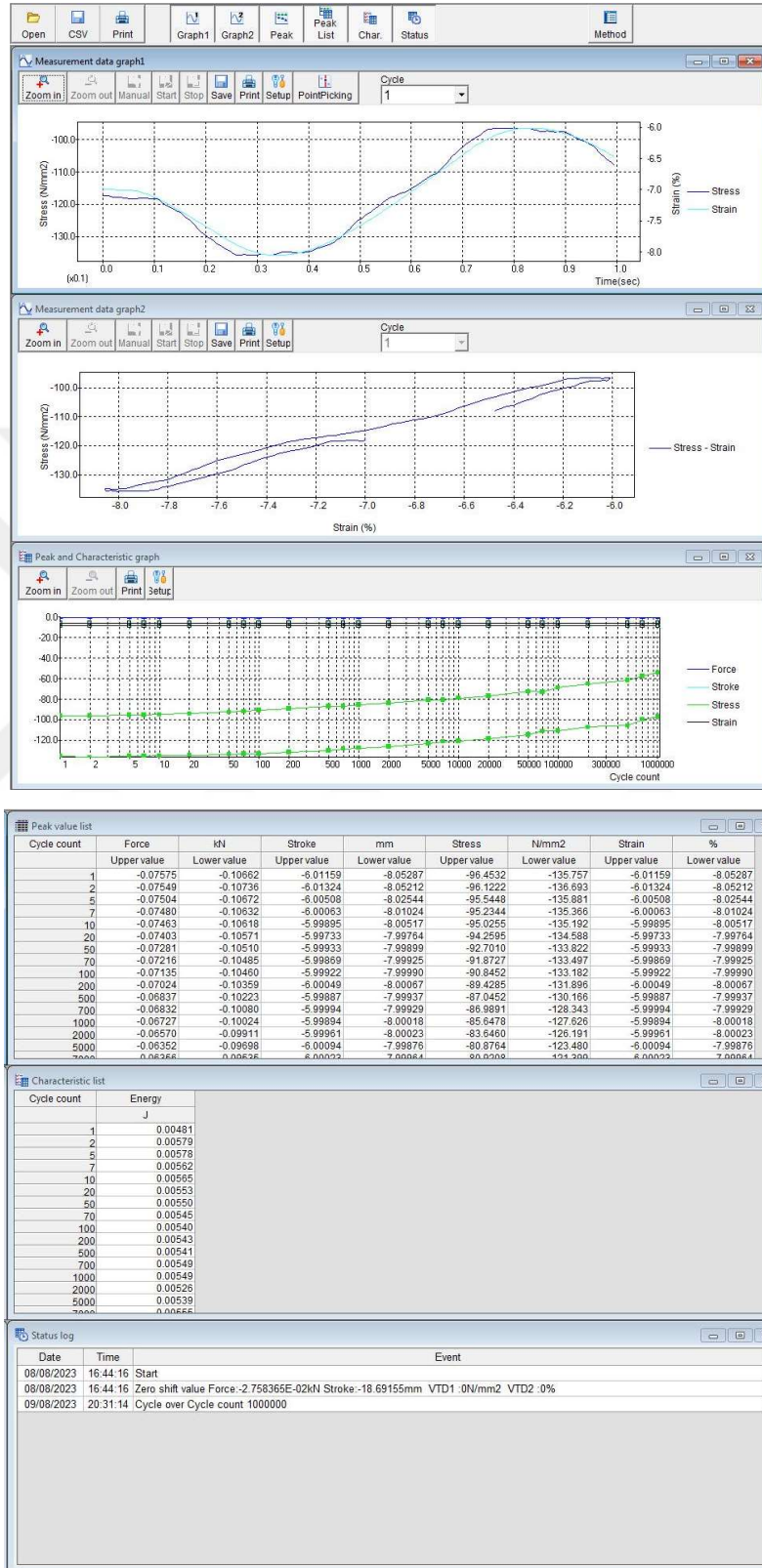
Ek-4.5. Dökme boru 6 mm-4 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri



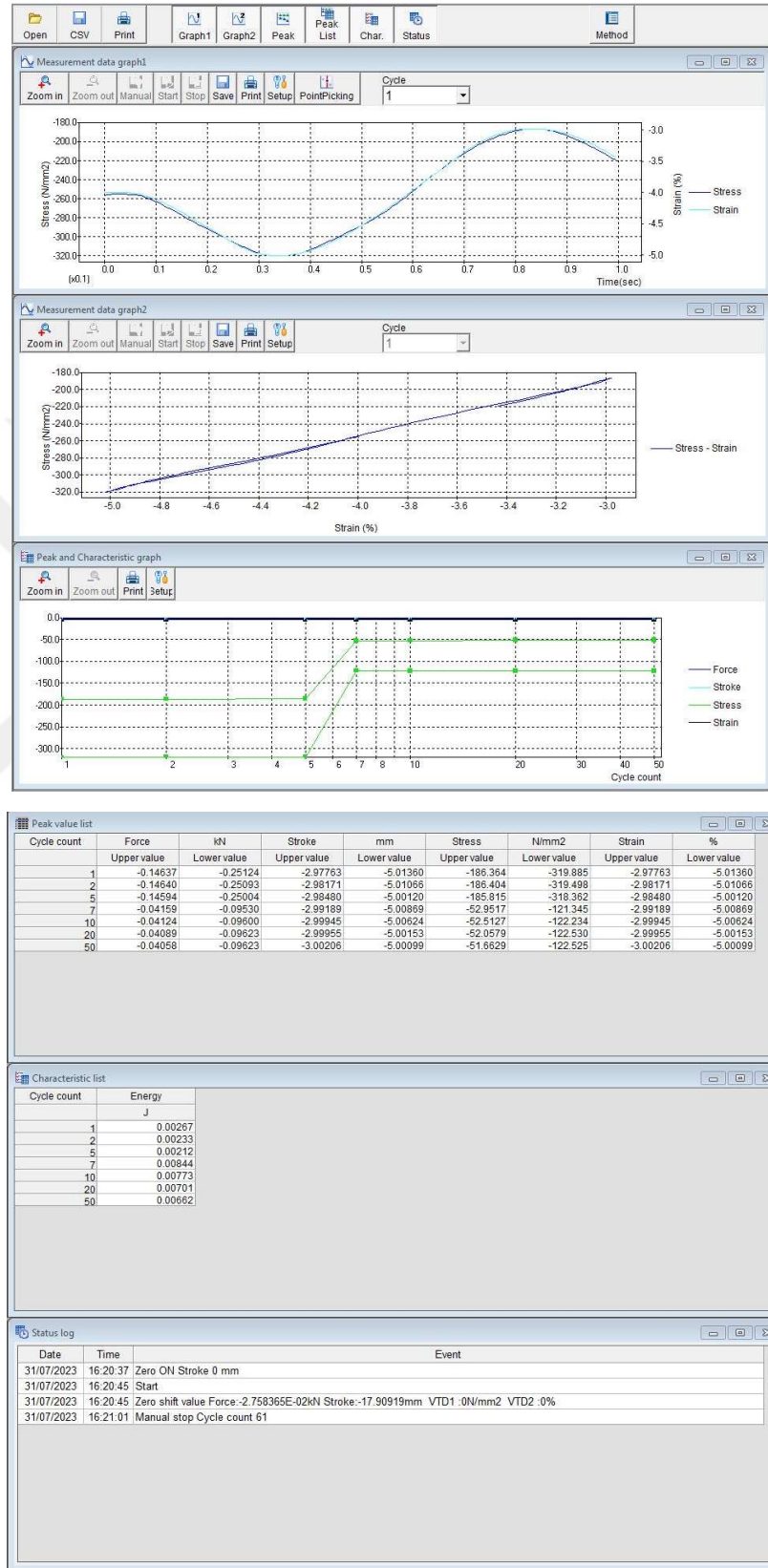
Ek-4.6. Dökme boru 7 mm-5 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri



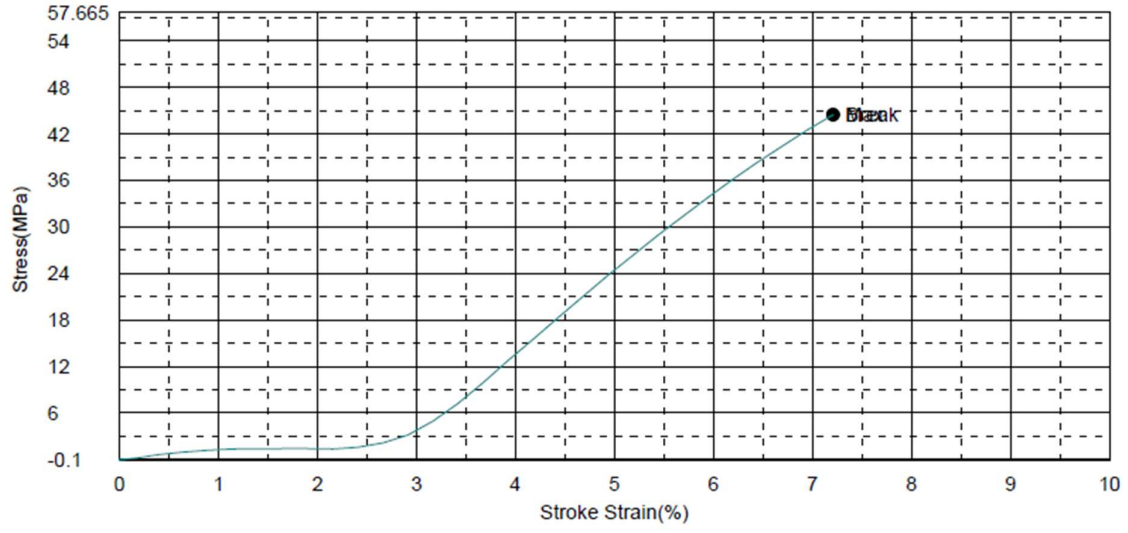
Ek-4.7. Dökme boru 8 mm-6 mm

EK-4. "Devam" Yorulma analizi grafikleri

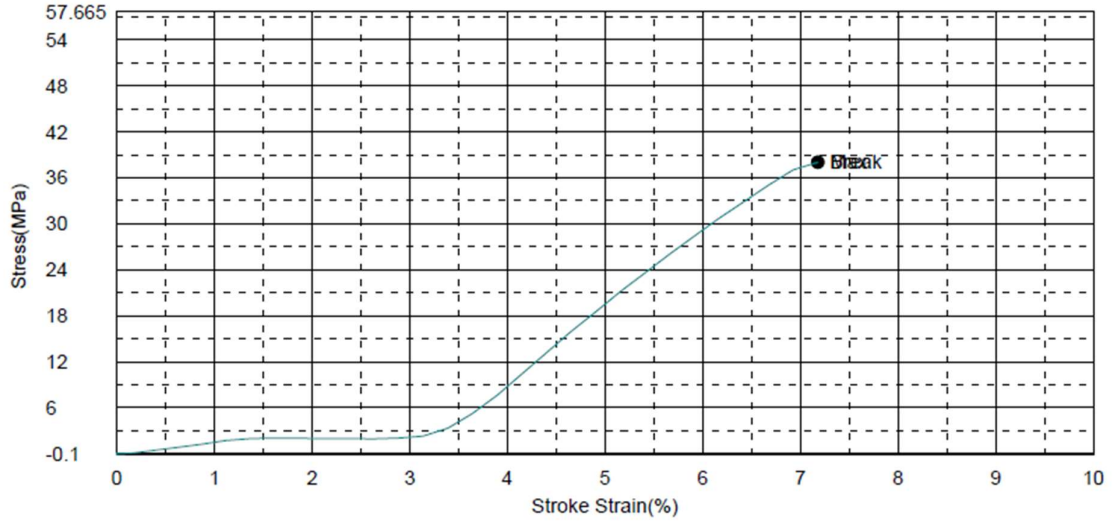


Ek-4.8. PC boru 5 mm-3 mm

EK-5. Çekme analizi grafikleri

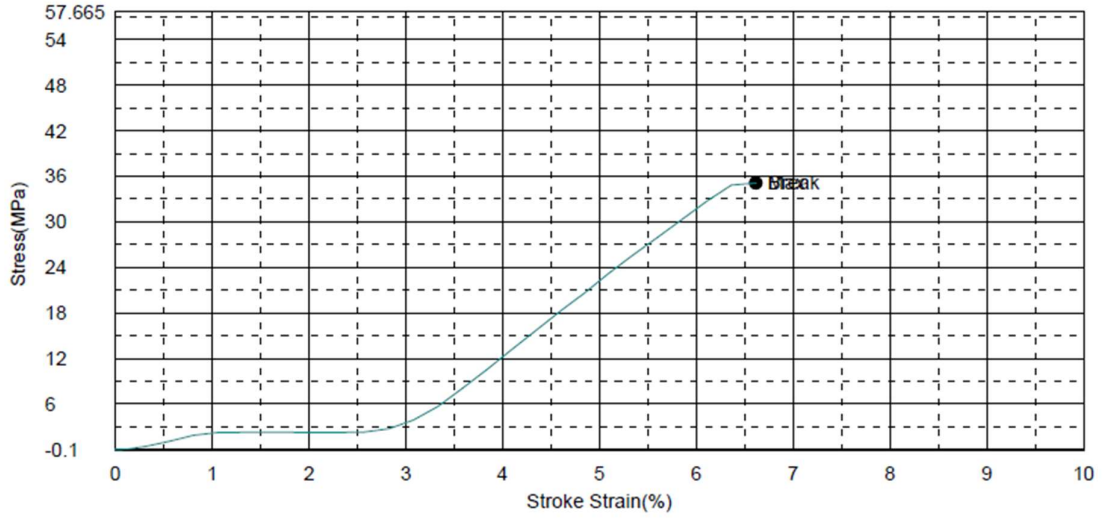


Ek 5.1. Numune 1 çekme analizi grafiği

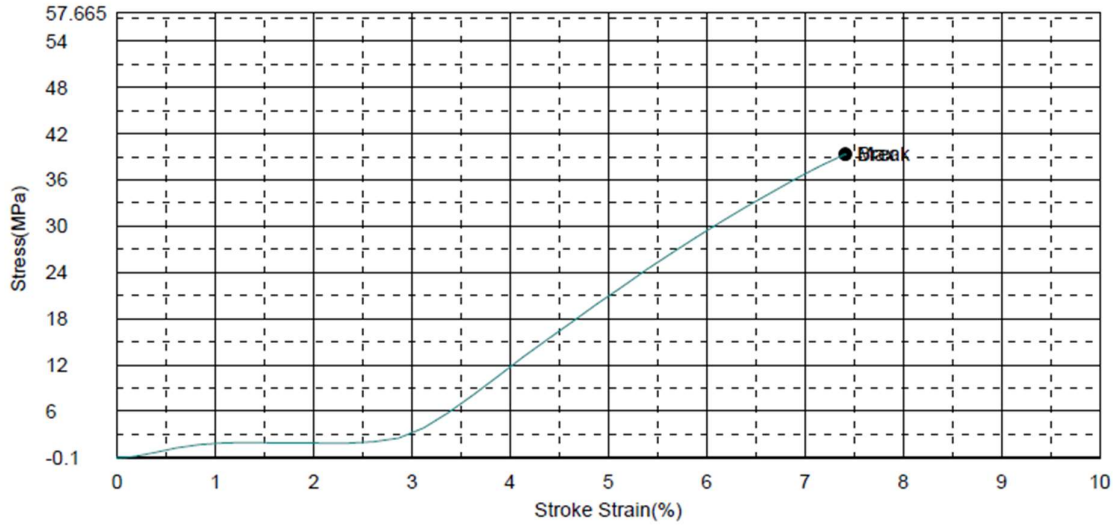


Ek 5.2. Numune 2 çekme analizi grafiği

EK-5. "Devam" Çekme analizi grafikleri

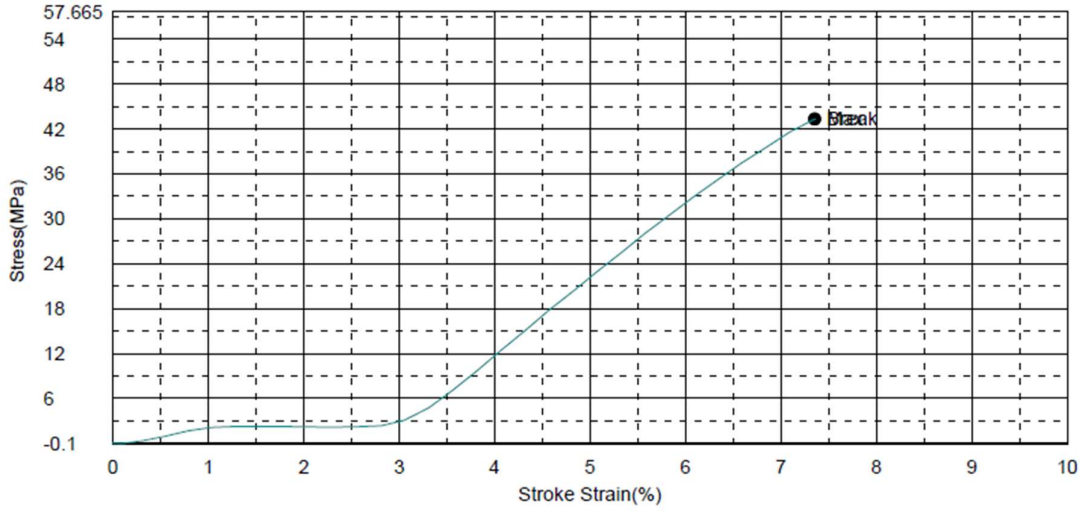


Ek 5.3. Numune 3 çekme analizi grafiği

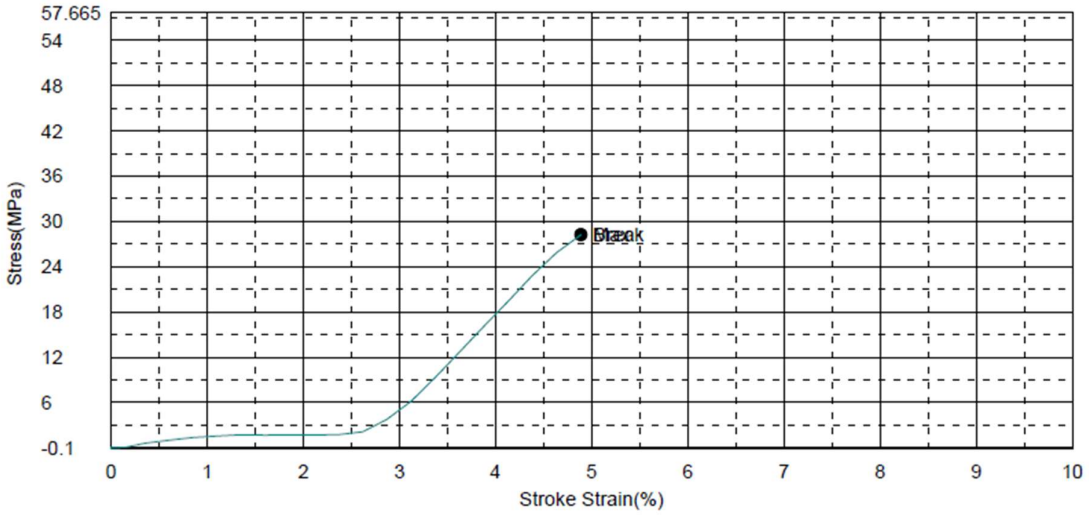


Ek 5.4. Numune 4 çekme analizi grafiği

EK-5. "Devam" Çekme analizi grafikleri

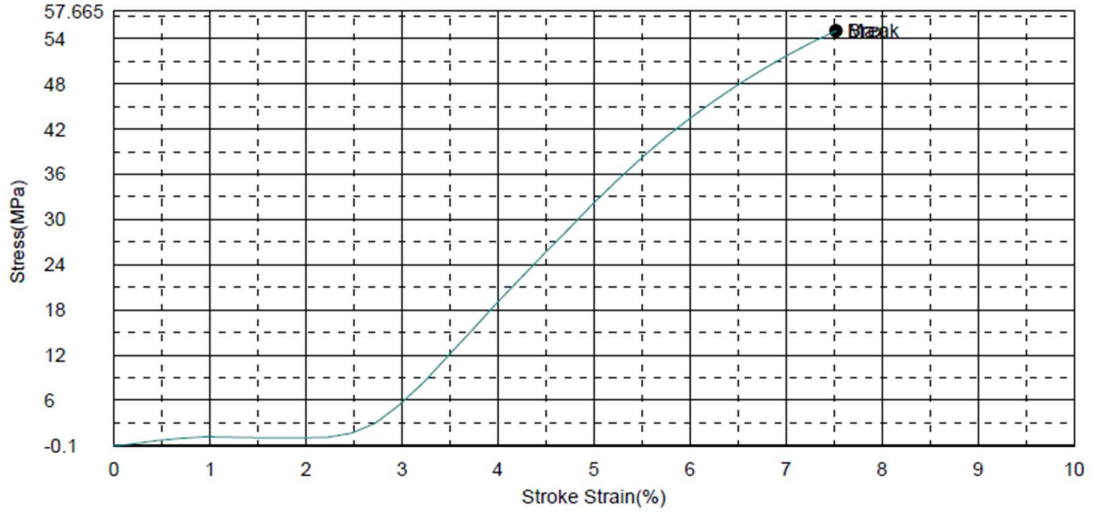


Ek 5.5. Numune 5 çekme analizi grafiği

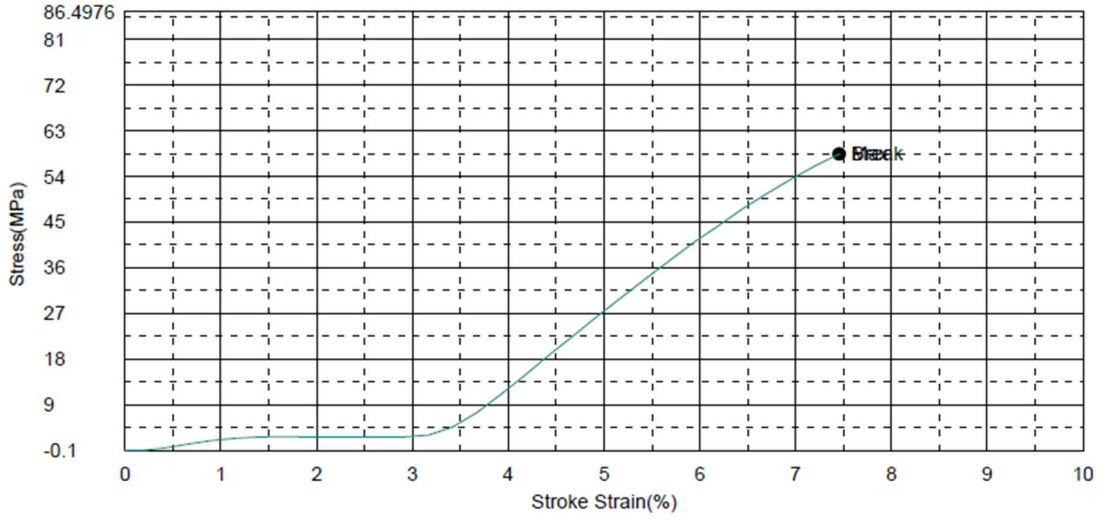


Ek 5.6. Ticari numune 1 çekme analizi grafiği

EK-5. "Devam" Çekme analizi grafikleri

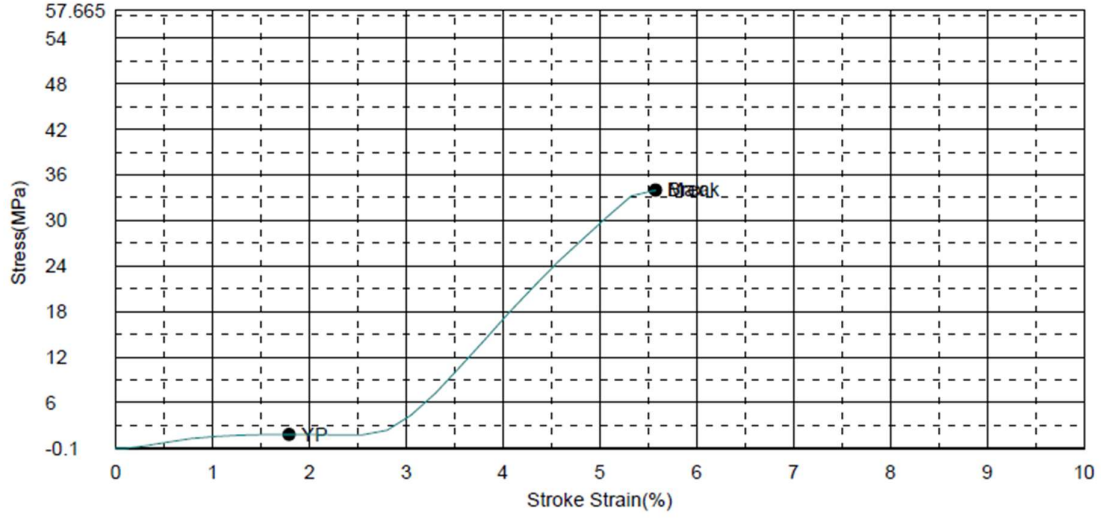


Ek 5.7. Ticari numune 2 çekme analizi grafiği

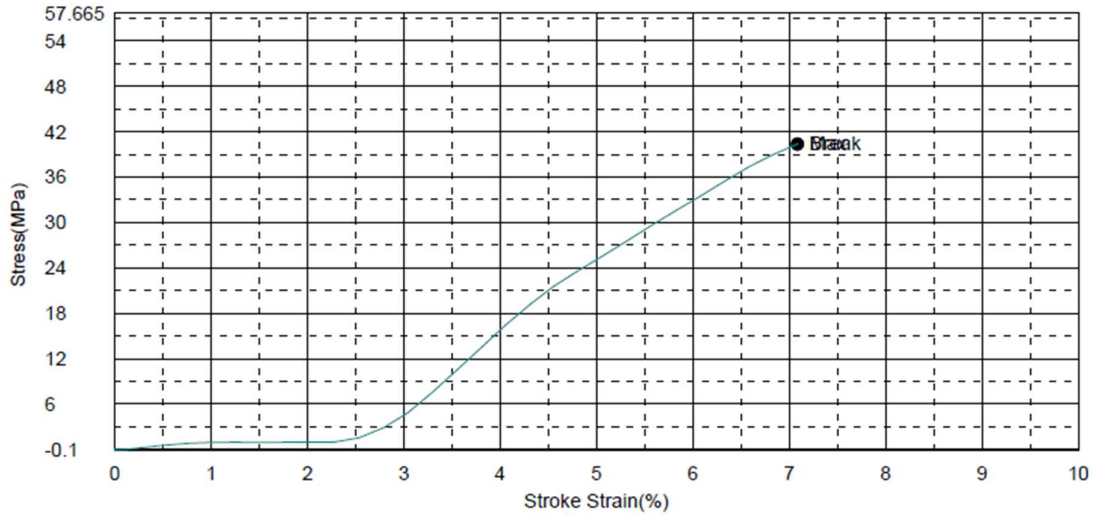


Ek 5.8. Ticari numune 3 çekme analizi grafiği

EK-5. "Devam" Çekme analizi grafikleri

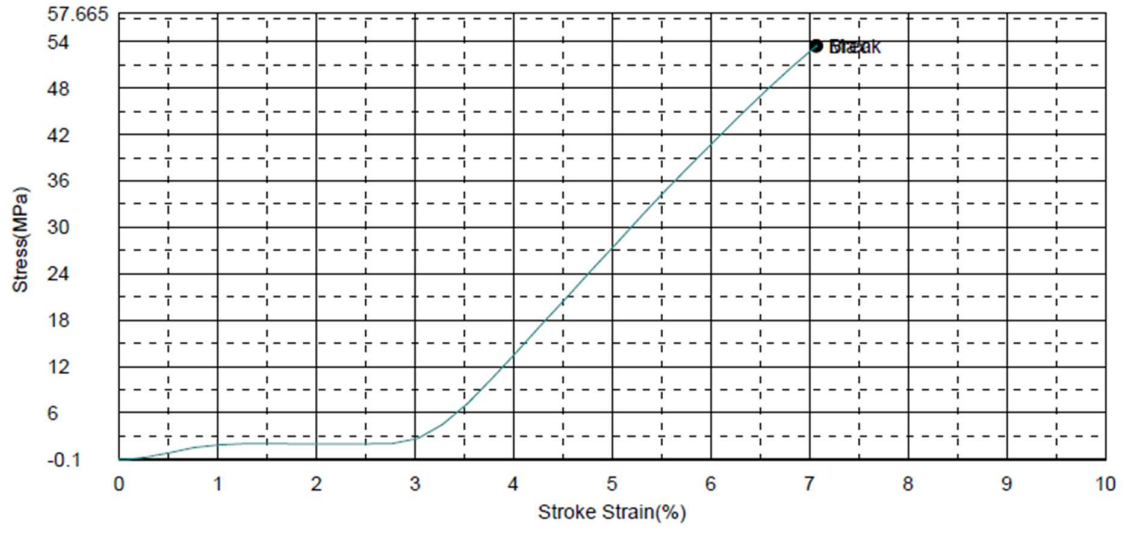


Ek 5.9. Ticari numune 4 çekme analizi grafiği



Ek 5.10. Ticari numune 5 çekme analizi grafiği

EK-5. "Devam" Çekme analizi grafikleri



Ek 5.11. Ticari numune 6 çekme analizi grafiği

