DOĞAL ZEOLİT - POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERDE SU VE SU BUHARI SORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Hilal PEHLİVAN, Filiz ÖZMIHÇI, Funda TIHMINLIOĞLU, Devrim BALKÖSE, Semra ÜLKÜ
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Bölümü, Türkiye

Abstract

In this study, sorption behavior of water and water vapor were investigated on polypropylene- zeolite composites, which were prepared using hot press method. Samples containing different amounts of zeolite (6 % - 40 %) were kept in water at 25°C for 12 days, and increase in their weights were recorded daily to get their adsorption isotherms. Water sorption occurred in the range of 0.471 % - 3.035 %. The highest sorption was observed with the sample containing 40 % zeolite. Water vapor sorption behaviour on the other hand, was investigated using Cahn gravimetric adsorption apparatus. 80 -100 mg samples that were dried at 100°C and 10^{-3} mbar were cooled to 25°C and water vapor was sent at a rate of 0.05 mbar / min. Using the simultaneous pressure and weight increase data, water vapor adsorption isotherm was obtained. While pure polypropylene did not adsorb any water vapor at 25°C , within the range of 0.35 - 0.95 % of water vapor was adsorbed by the composites. The results were lower than expected , considering the adsorption capacity of zeolites. It was due to the fact that zeolite is distributed along the polypropylene phase, and the passage of water vapor was limited that the zeolites within the composites could not adsorb water vapor with full capacity. Comparing the liquid and vapor adsorption isotherms, it was concluded that when the samples are present in water all the voids were filled with water, while at the vapor phase, only zeolite adsorbed water.

Öz

Bu çalışmada, sıcak pres metodu ile hazırlanan polipropilen – zeolit kompozitlerde su ve su buharı sorpsiyonu incelenmiştir. Farklı oranlarda zeolit içeren kompozitler (% 6 - % 40) 12 gün süreyle 25°C'de suda tutulmuş ve ağırlık artışları gözlenerek adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Farklı miktarlarda zeolit içeren örneklerde % 0.471 - % 3.035 oranında su sorpsiyonu gözlenmiştir. Zeolitin su çekme özelliği göz önünde bulundurulduğunda beklenildiği gibi en fazla sorpsiyon % 40'lık örneklerde gözlenmiştir. Su buharı sorpsiyonu ise Cahn gravimetrik adsorpsiyon

cihazı kullanılarak incelenmiştir. 100°C'de ve 10^{-3} mbarda kurutulmuş 80 – 100 mg örnekler 25°C'ye soğutulduktan sonra üzerlerine 0.05 mbar / dak hızla su buharı gönderilmiştir. Eşanlı basınç ve ağırlık artışı verileri kullanılarak su buharı adsorpsiyon izotermleri elde edilmiştir. 25°C'de saf polipropilen hiç su adsorplamaz iken, artan zeolit miktarına bağlı olarak kompozitlerde % 0.35 – % 0.95 oranında su buharı adsorpsiyonu gözlenmiştir. Zeolitin adsorpsiyon kapasitesi göz önüne alındığında elde edilen sonuçlar beklenenden düşük olmuştur. Bu da zeolitin polipropilen fazına dağılmış olmasından ve tam kapasite ile su buharı çekememesinden kaynaklanmıştır. Su ve su buharı adsorpsiyon izotermleri karşılaştırıldığında sudaki örneklerde tüm boşlukların suyla dolduğu, su buharında ise sadece zeolitin suyu adsorpladığı görülmektedir.

I. Giriş ve Amaç

Polimer kompozitler, polimer matriksinin birtakım dolgu maddeleriyle pekiştirilmesi sonucu elde edilir. Plastik endüstrisinde genellikle termoplastiklere katkı malzemesi olarak kalsiyum karbonat, mika ya da talk kullanılır[1-3]. Ambalaj sektörünün yanısıra polipropilen filmler, otomotiv, mobilya, ev araç gereçleri endüstrisinde de katkı malzemeleri ile kullanılmaktadır. Hidrofobik bir malzeme olan polipropilenin saf halde hiç su ve su buharı çekme özelliği yoktur. Ambalaj sanayinde ürünlerin özelliklerinin korunabilmesi için birtakım koşullara ihtiyaç duyulur. Bu koşullar ürünlere özgü olup, farklılık gösterirler. Özellikle neme karşı duyarlı olan ürünlerin ambalajlanmasından tüketilmesine kadar geçen depolanma, nakliye ve raf ömrü sürecinde ambalaj içersindeki nem bir takım nem tutucular sayesinde kontrol edilebilir. Nem tutucular, silikajel, alüminyumoksit, ve zeolit gibi maddelerdir[4].

Endüstride doğal zeolit, kurutma ve saflaştırmada kullanılmaktadır. Zeolitin adsorpsiyon özelliklerini etkileyen başlıca faktörler, pencere ve kanalların şekil ve boyutları, yapısındaki katyonların yer ve boyutları, gözeneklerde bulunan önceden yüzeyde tutulmuş moleküllerdir. Zeolitlerdeki yük dengesizliği Al dörtyüzlüsünün üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu yüzden de Si / Al oranı düşük olan zeolit minerallerinin katyon içeriği ve iç yüzeyinin hidrofilik özelliği yüksektir. Su molekülleri zeolit yüzeyindeki oksijen atomlarına hidrojen bağı ile bağlanır. Su molekülleriyle Alüminyum dörtyüzlüsündeki katyonların oluşturduğu hidrofilik merkezler arasındaki etkileşimler zeolitin su adsorpsiyon kapasitesini etkiler [6].

Ülkü ve ark.[10], endüstriyel olarak kuru hava elde etmek amacıyla doğal zeolitlerden Gördes klinoptilolit minerallerine 25°C'de su buharı adsorpsiyonunu Cahn 2000 gravimetrik adsorpsiyon ve Omnisorp 100CX volumetrik adsorpsiyon cihazlarında incelemiştir. DSC ve TGA analzi sonuçlarında klinptilolitte suyun buharlaşma hızının 95°C'de maksimum olduğu, ve deney sonunda kütle kaybının ise % 11.2 olduğu gözlenmiştir. Klinoptilolitin nem çekme kapasitesi ise gravimetrik

yöntemle % 15, volumetrik yöntemle ise % 13.6 olarak saptanmıştır. Gördes klinoptilolit mineralinin yüksek su adsorplama kapasitesi, hava kurutucusu olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Kompozit membranların su ve nem geçirgenliği ve alımı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, PVC / silika kompozit membranlarına su buharı adsorpsiyonu ile ilgili olarak denge ve kinetik çalışmaları Cahn 2000 gravimetrik adsorpsiyon sistemi ile Ulutan ve Balköse[8] tarafından gerçekleştirilmiştir. Su buharının membran içersinde çözünürlük ve yayınırlık değerleri sırasıyla 4.23 – 7.74 $cm^3/(cm^3 cmHg)$ ve 2.0 – 3.5 $x10^{-13}$ m^2/s olarak saptanmıştır. Membranların hesaplanan su buharı geçirgenliği 1.6 – $7.3x10^{-6}$ $((cm^2/s) / (cm^2\ cmHg))cm$ olarak bulunmuştur, ancak bu değerler denklem (1)'e göre hesaplanan kompozit için teorik geçirgenlik değerlerinden (0.85 – 2.73 $X10^{-8}((cm^2/ s) / (cm^2\ cm\ Hg)))cm$) daha yüksek bulunmuştur. Bu da elde edilen membranların gözenekli bir yapıda olduğunu göstermiştir.

$$X=X_1W_1+X_2W_2 \qquad (1)$$

X : kompozitin adsorpsiyon kapasitesi

W : ağırlık fraksiyonu

1, 2 : sırasıyla matriks ve dolgu maddesi' ni göstermektedir.

Kompozit malzemeler, günlük kullanımlarda suya ve neme maruz kalırlar. Arayüzeyin su ve su buharı ile muamelesi ürünü zayıflatır. Bu yüzden kompozit malzemelerde arayüzeyin bağlayıcılar yardımıyla iyileştirilmesi gerekir. Ulutan ve ark.[9] γ - aminopropyltrimethoxysilane kullanarak PVC silika kompozitlerin arayüzeyinin geliştirilmesini incelemişlerdir. Silan ile muamele görmüş silika ve silansız silikalar ile hazırlanan kompozitler su ve su buharı ile muamele edilmiş ve silanın bağlayıcı olarak kullanılmasıyla su ve su buharı sorpsiyonunun sırasıyla % 24.0, ve %11.9 oranında azalma göstermiştir. Sıvı suyun yayınırlık katsayısı $0.4x10^{-13}$ olarak bulunmuştur.

Tung ve ark.[7] Naylon 6,6 filmlerine su buharı sorpsiyonunu bağıl nem ve sıcaklığa bağlı olarak incelemişlerdir. Cahn 2000 mikrobalans kullanılarak, filmlere nem sorpsiyonunun kinetiği çalışılmıştır. İstenilen düzeyde bağıl nemi olan atmosferi sağlamak için uygun doymuş tuz çözeltileri kullanılmıştır. Naylon 6,6 nın amid fraksiyonlu grupları olması nedeniyle % 8 oranına kadar su çektiği gözlenmiştir.

Bu çalışmada su buharı sorpsiyonu daha önce incelenmiş olan Gördes klinoptilolit minerali ve polipropilen ile sıcak pres metoduyla hazırlanmış kompozitlerin değişik oranlardaki karışımının su ve su buharı sorpsiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır.

II. Materyal ve Metot

Kompozit Hazırlanması

İki polyester film arasına düzenli bir şekilde yayılan 10 gram Aldrich polipropilen iki paslanmaz çelik plaka arasına yerleştirilmiş ve 100 bar basınç altında 200°C'ye kadar ısıtılmıştır. Kalıp 120°C'ye soğutulduktan sonra açılmıştır.% 0 – 40 zeolit içeren kompozit filmler aynı yöntemle elde edilmiştir.

Kompozitlere su sorpsiyonu

Farklı oranlarda zeolit içeren örnekler (% 6 - % 40) 25°C'de su içersinde tutulmuş, hergün sudan çıkartılıp su emici kağıtla kurulanarak tartılmştır. 12 gün süreyle örneklerin ağırlık artışları incelenmiştir. Gram kompozit başına adsorplanan su miktarı değerleri kullanılarak zeolit miktarına bağlı olarak su fazındaki adsorpsiyon izotermleri çizilmiştir.

Kompozitlere su buharı sorpsiyonu

Su buharı adsorpsiyonu ise Şekil 1'de verilen Cahn gravimetrik adsorpsiyon cihazında incelenmiştir. 100°C'de 10^{-3} mbarda kurutulan levha şeklindeki 80 – 100 mg örnek 25°C'ye soğutulmuştur. 25°C'de basıncı 0.05 mbar / dak hızla arttıracak şekilde Edwards CRV1OK hassas iğne vanasından su buharı gönderilmiştir. Terazinin kaydedici aralığı 10 mg'a getirilerek basınç ve ağırlık kaydedilmiştir. Eşanlı basınç ve ağırlık artışı değerleri kullanılarak su buharı adsorpsiyon izotermleri dinamik olarak elde edilmiştir.

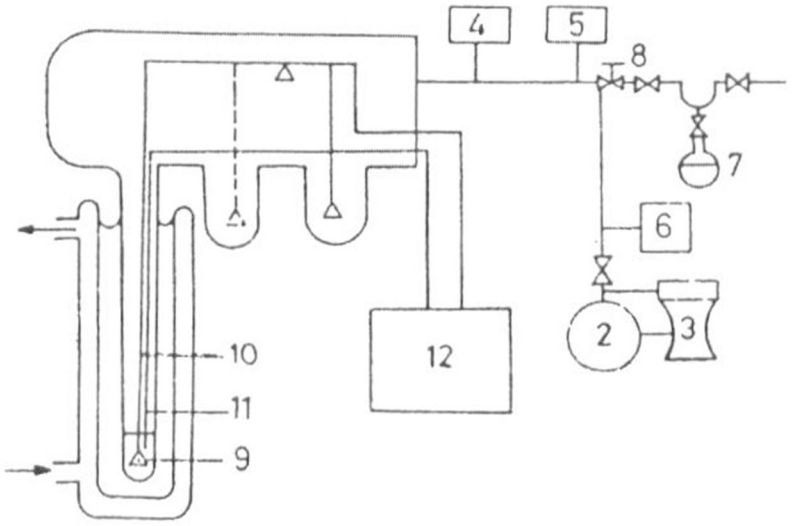
Kompozitlerin TGA ile incelenmesi

% 75 bağıl nemli hava ile dengeye getirilmiş % 40 zeolit içeren 10 mg örnekler Shimadzu TGA 50 cihazında 5, 10, ve 20°C / dak hızda 600°C'ye kadar ısıtılmıştır. Atmosferde bekletilen % 6 – 40 zeolit içeren kompozitler aynı koşullarda incelenmiştir.

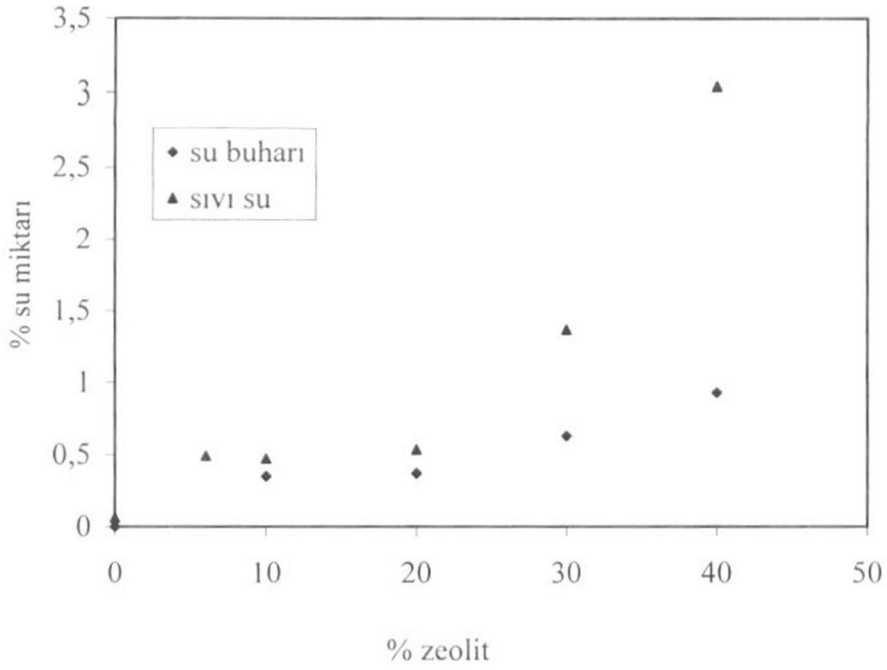
III. Bulgular

Polipropilen saf halde 25°C'de hiç su çekmezken, Şekil 2'de de görüldüğü gibi % 10, 20, 30, ve 40 zeolit katkılı polipropilen filmler sırasıyla sıvı sudan % 0.471, % 0.535, % 1.366, ve % 3.035 oranında su çekmektedir. Bu çalışmada kullanılan zeolit minerali ise aynı koşullarda suda bekletildiğinde % 24.5 oranında su çekmiştir. Bu durumda zeolitin polipropilen içinde dağılmış olması suyun polipropilen fazından geçerek zeolite ulaşmasını ve zeolitin tam kapasite ile su çekmesini engellemiştir. % 10, 20, 30, ve 40 zeolit içeren kompozitlerdeki zeolitler

su ile doyabilseydi, kompozitler Denklem 1'e göre sırasıyla % 2.45, % 4.9, % 7.35, ve % 9.8 oranında su çekebilecekti (Tablo 1).



Şekil 1. Cahn Gravimetrik adsorpsiyon cihazı 1. terazi,2. mekanik pompa, 3. difüzyon pompası, 4,5,6. basınç ölçerler, 7. su kabı, 8. iğne vana, 9. örnek, nikrom tel, 11. termoçift, 12. kaydedici



Şekil 2. Su ve su buharı adsorpsiyonunun zeolit % sine göre değişimi

Sorpsiyon prosesi, örnek içindeki konsantrasyonu yere ve zaman göre belirlemek için tek boyutlu difüzyon denkleminin çözümüyle modellenebilir[5]. Su sorpsiyonunda en fazla ağırlık artışı, %3.035 oranıyla % 40 lık örnek olmuştur. En fazla su çeken bu örneğin alım kesri, M_t / M_∞'un zamanla değişimi Şekil 3 deki gibidir. Suyun kompozit içindeki sorpsiyonu kısa zaman süreleri için basitlenmiş halde denklem (2) ile ifade edielebilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l}\sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \qquad (2)$$

Bu denklemde,

D : difüzyon katsayısı

M_t : t anına kadar alınan su miktarı

M_∞ : dengedeki alınan su miktarı

l : film kalınlığı

t : zamanı göstermektedir.

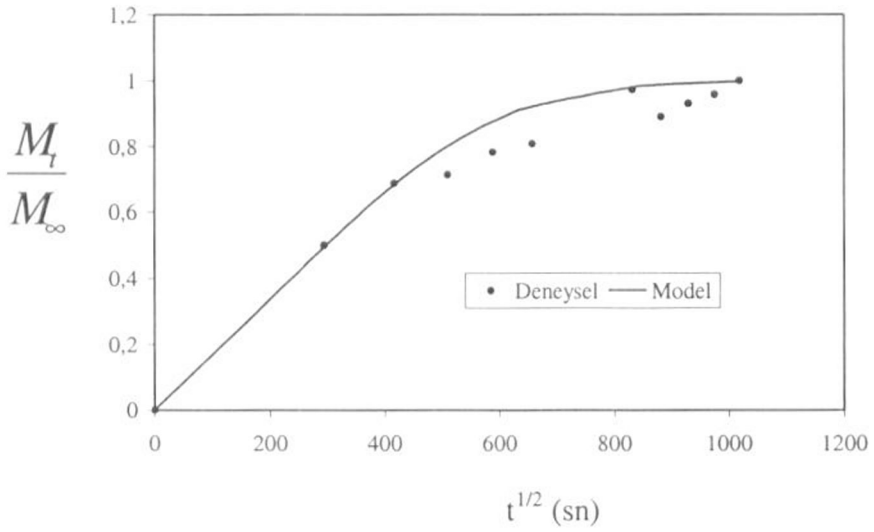
Mt / M_∞'un $\sqrt{t}$ ' ye göre değişim grafiği çizildiğinde eğrinin başlangıç anındaki eğimi (m) ve örnek kalınlığı (l) kullanılarak suyun kompozit film içindeki difüzyon katsayısı (D), denklem (3) kullanılarak 4.01×10^{-13} olarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{\Pi}{16}(l * m)^2 \qquad (3)$$

Bu değer, Ulutan ve Balköse tarafından [9] PVC – Silika kompozitleri için bulunan 0.4×10^{-13} m^2/s'den daha büyüktür.

Şekil 3, denklem (4)' e göre Difüzyon denkleminin [11] analitik çözümü ile deneysel verilerin karşılaştırılmasını göstermektedir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\Pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\Pi^2 t}{l^2}\right) \qquad (4)$$

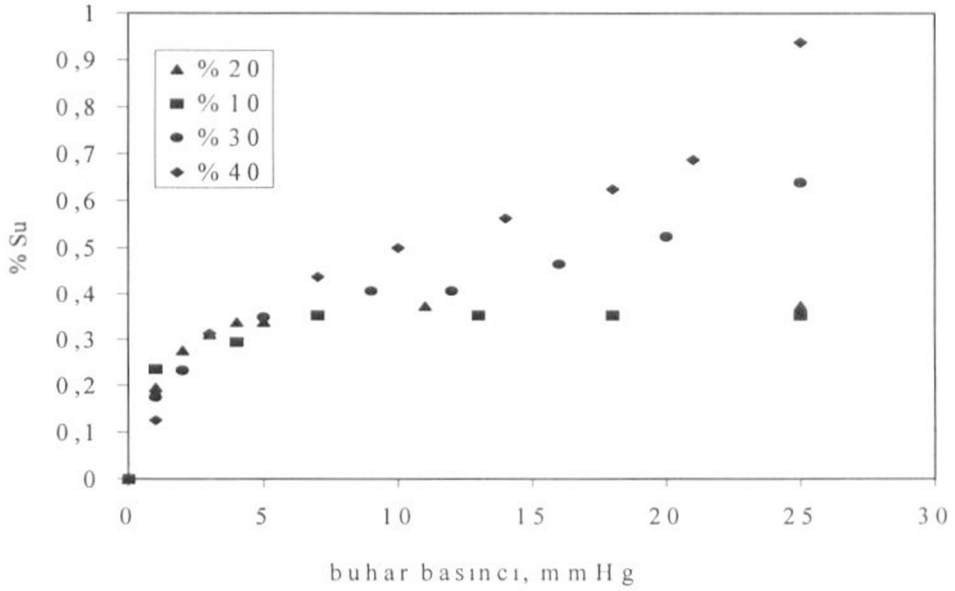


Şekil 3. % 40 zeolit içeren örneğin su alım kesri

Saf halde hiç su buharı çekmeyen polipropilen Şekil 4'de verilen su buharı adsorpsiyon izotermlerinde de görüldüğü gibi % 10 – 40 zeolit içerdiğinde, 5 mmHg basınçta % 0.35, 25 mmHg basınçta ise artan zeolit oranına bağlı olarak % 0.35 – 0.95 oranında nem çekmektedir. Bu çalışmada kullanılan zeolit minerali ise 0.5 mmHg basınçta bile % 13.5 su buharı adsorplamaktadır. Denklem (1)'den bulunan teorik değerler ise % 10, 20, 30, ve 40 zeolit içeren filmler için sırasıyla % 1.35, % 2.7, % 4.05, % 5.4 dür (Tablo 1).

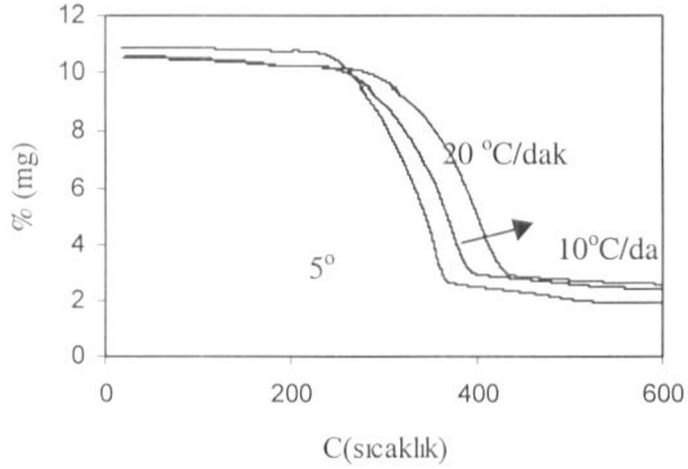
Tablo 1. Filmlere su ve su buharı sorpsiyonu sonuçları

Zeolit % si	Su sorpsiyonu (deneysel), %	Su sorpsiyonu (teorik), %	Su buharı sorpsiyonu (deneysel), %	Su buharı sorpsiyonu (teorik), %
10	0.471	2.45	0.35	1.35
20	0.535	4.9	0.37	2.7
30	1.366	7.35	0.63	4.05
40	3.035	9.8	0.93	5.4



Şekil 4. Su buharı adsorpsiyon izotermi

Su içersinde şişme deneyleri yapılan kompozitlerden en çok ağırlık artışı gözlenen % 40 lık örneğin TGA eğrileri Şekil 5 de verilmiştir.



Şekil 5. Suda şişmiş % 40 lık kompozitin TGA eğrisi

TGA analizlerinde 150°C'ye kadar suyun buharlaştığı, 260°Cden sonra polipropilenin termal olarak bozunduğu ve 600°Cde kalan kütlenin zeolit olduğu kabul edilmiştir. TGA analizi 150°C'de, % 40 zeolit içeren filmden % 3.5 oranında kütle kaybı olduğunu tüm ısıtma hızlarında göstermiştir. 600°C'de kalan kütle miktarı filmlerdeki zeolit miktarıyla orantılıdır. Kalan kütle miktarının % 40 olması beklenirken % 40 dan az ve birbirine eşit olmayan değerler gözlenmiştir. Kalan kütle miktarları 5°C / dak da % 20, 10°C / dak da % 28, 20°C / dak da ise % 30 olarak saptanmıştır.Bu da sıcak presde zeolit dağılımının homojen olmadığının bir göstergesidir.

IV. Sonuçlar ve Tartışma

Doğal zeolitin polipropilen içersinde bir dolgu maddesi olarak kullanılmasıyla birlikte hiç su çekme özelliği olmayan polipropilene havadan nem ve su çekme özelliği kazandırılmıştır. Böylece değişen oranlarda zeolit içeren filmler sıvı sudan % 0.471 – % 3.035 oranında su çekerken, su buharından ise % 0.35 – % 0.95 oranında nem çekmişlerdir. Bu durumda, sıvı sudaki örneklerde tüm boşluklar su ile dolarken, su buharında sadece zeolitin suyu adsorpladığı görülmektedir.

V. Referanslar

[1]. Mitsuishi, K., Ueno, Satoru., Kodama, S., Kawasaki, H.,Crystallization Behavior of Polypropylene Filled with Surface - modified Calcium Carbonate, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, 2043 – 2049, 1991

[2]. Galeski, A., Kryszewski, M., Kowalewski,T., High Orientation of Toughned Chalk- Filled İsotactic Polypropylene : Preparation and Properties, Polymer Engineering and Science,Vol. 32, No.17, 1992

[3]. Levita, G., Marchetti, A., Lazzeri, A., Fracture of Ultrafine Calcium Carbonate - Polypropylene Composites, Polymer Composites,Vol. 10, No.1, 1989

[4]. Balköse, D., Ulutan, S., Özkan, F., Çelebi, S., Ülkü, S., Dynamics of Water Vapor in Adsorption on Humidity – İndicating Silica gel, Applied Surface Science, 1998

[5]. Crank, J., Mathematics of Diffusion, 2nd edn.,Clarendon Press, 1975, Oxford

[6]. Özkan, F. Ülkü, S., 1996 Adsorbent Yataklarının Dinamik Davranışının İncelenmesi ve Doğal Kaynakların Adsorbent olarak Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir

[7]. Tung M. A., Britt, I.J., Lim, L.T.,Sorption and Transport of Water Vapor in Nylon 6,6 film, , Journal of Applied Polymer Science, Vol. 71, 197 – 206, 1998

[8]. Ulutan,S., Balköse, D., Diffusivity, Solubility, and Permeability, of Water Vapor in Flexible PVC / Silica Membranes, Journal of Membrane Science, 115, 271 – 224, 1996

[9]. Ulutan. S., Balköse, D., Interfacial Enhancement of Flexible PVC – Silica Composites by Silane Coupling Agents, Composite interfaces, Vol.4, No.4, 223-237, 1997

[10]. Ülkü, S., Balköse, D., Özmıhçı, F.Akdeniz, Y., Negiş, F., Sepiolit, Klinoptilolit, ve Tinkal Su Buharı Adsorpsiyonu İncelenmesi, 1. Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, 1999, İzmir

[11]. Crank, J., Park, G.S., Diffusion in Polymers, Academic Press, London, 1968

CAM / METAL ESASLI AMBALAJ

GLASS / METAL BASED PACKAGING

CAM AMBALAJ ENDÜSTRİSİNDEKİ GENEL YÖNELİMLER

GENERAL TRENDS IN GLASS PACKAGING INDUSTRY

Gülden ÜNSAL
Şişecam, Anadolu Cam Sanayii A.Ş.
İstanbul

Summary

Glass packaging accounts for 10 %of global packaging production. World glass production is around 50 million tonnes, by 2001 it is estimated to reach around 57 million 57 tonnes. The US is currently the single largest producer, accounting for 20 % of global production with Western Europe as a whole taking 36 % of tonnage. Asia's share in production is 25 %, including 13 % for China and Japan 4 %. By 2001 China is forecasted to replace the US as the world's largest packaging producer by 2000. Some Latin American countries will also see high growth, particularly Colombia, Chile and Mexico. Outside the mature Japanese market, Asia is also destined for strong growth, with countries like India, Thailand and Indonesia increasing their share of the global market, fueled by strong developments in the end-user industries.

Although showing relatively stable production trends over the past few decades, the glass packaging industry has faced major internal changes in the make-up of its end-user markets and in its role in the overall packaging industry, particularly in North America and Europe. With the advent of PET bottles and continued popularity of cans for the packaging of non-alcoholic and alcoholic drinks, glass has been wiped out in some sectors. Meanwhile the industry faced with a boom in demand for new, premium food and drink products categories. Due to a proliferation of new, glass packaged, upmarket brands in the soft drinks industry, the continued demand for premium bottled beers, and the traditional use of glass bottles for wines and spirits, glass has established a stronghold in drinks industry.

The future of glass packaging for beverage products is likely to be in support of the accelerated growth of niche products that deliver higher margins than traditional beverage products. Glass will continue its existence in the premium markets described above through some technical improvements such as lightweighting and new product developments. Efficiency is improved by cost minimization through lightweighting and with the advent of new products differentiation is achieved

through new labeling, and printing technologies. Glass container has been developing into a value added package satisfying consumer appeal.

Özet

Cam Ambalaj global ambalaj üretiminin % 10' unu oluşturmaktadır. Yaklaşık 50 milyon ton civarında olan dünya cam ambalaj üretiminin 2001 yılında 57 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Amerika Birleşik Devletleri % 20' lik payıyla şu anda en büyük üretici konumundadır. Bölgesel dağılıma bakıldığında Batı Avrupa % 36' lık payıyla ilk sırayı almaktadır. Asya dünya cam ambalaj üretiminin yaklaşık % 25' ini, Çin tek başına % 13' ünü, Japonya ise % 4' ünü oluşturmaktadır. 2001 yılında Çin'in en büyük ambalaj üreticisi konumunda olan ABD' nin yerini alacağı ve dünyanın en büyük cam ambalaj üreticisi olacağı tahmin edilmektedir. Başta Kolombiya, Şili ve Meksika olmak üzere bazı Latin Amerika ülkelerinde de güçlü büyüme beklenmektedir. Doygun Japon pazarı dışındaki Hindistan, Tayland ve Endonezya gibi Asya ülkelerinin de nihai kullanıcı endüstrilerindeki güçlü gelişmeler sayesinde pazardaki paylarını arttırmaları beklenmektedir.

Son yıllarda göreceli olarak sabit üretim yönelimleri göstermekle beraber, cam ambalaj endüstrisi özellikle Kuzey Amerika ve Avrupa' da nihai kullanıcı pazarları ve global ambalaj endüstrisi içindeki rolünde bir takım temel yapısal değişimlere uğramıştır. İçecek sektöründe PET' in pazara girişi ve can'in süregelen popülaritesi camın Pazar payını daraltmıştır. Buna karşın endüstri yeni ve nitelikli gıda ve içecek kategorilerinde artan taleple karşılaşmıştır. Alkolsüz içecek sektöründe yeni, camda ambalajlanan lüks markaların tercih edilmesi, kaliteli şişelenmiş biraya süregelen talep, şarap ve hafif alkollü içecek sektörlerindeki geleneksel cam şişe kullanımı içecek sektöründe camı güçlü konuma getirmiştir.

Cam ambalajın meşrubat sektöründeki geleceği geleneksel meşrubat ambalajlarına göre yüksek marjlı niche ürünlere bağlı olarak gelişecektir. Cam ambalaj hafifletme çalışmaları ve yeni ürün geliştirme gibi teknik gelişmelerle yukarı da belirtilen nitelikli pazarlarındaki varlığını sürdürecektir. Hafifletme ile maliyette düşüş sağlanmış ve verimlilik arttırılmıştır. Yeni ürünlerin geliştirilmesi, etiketleme ve baskı teknolojileri ile ürün çeşitliliği ve farklılığı sağlanmıştır. Tüm bu gelişmelerle cam ambalaj müşteri gözünde itibarlı konumunu sağlamlaştırmaktadır.

I. Giriş

Cam ambalaj, global ambalaj üretiminin yaklaşık %10'unu temsil etmektedir. 1998 yılı değerlerine göre 100 milyon tonluk cam pazarının % 54'ünü cam ambalaj oluşturmaktadır. 55 milyon ton civarında olan dünya cam ambalaj üretiminin, 2001 yılı itibariyle 57 milyon tona ulaşması beklenmektedir [1].

Amerika Birleşik Devletleri % 20'lik payla en büyük üretici konumundadır. Bölgesel dağılıma bakıldığında, Batı Avrupa %36, Asya %25 paya sahiptir. Çin tek başına dünya cam ambalaj üretiminin %13'ünü, Japonya ise %4'ünü oluşturmaktadır. 2001 yılı için ABD pazarında beklenen daralma sonrasında, Çin'in %18 pay ile en büyük üretici durumuna geleceği tahmin edilmektedir. Başta Kolombiya, Şili ve Meksika olmak üzere Latin Amerika ülkelerinde özellikle bira sektöründeki hızlı büyümeden kaynaklanan %50-60 büyüme öngörülmektedir. Dinamik Asya pazarında ise, doygun Japonya hariç, özellikle Endonezya, Hindistan ve Tayland'da nihai tüketime yönelik endüstriyel gelişmeler paralelinde sıçrama niteliğinde, %100'ün üzerinde, pazar payı artışları beklenmektedir [1].

Kısaca Türkiye'ye de değinilecek olursa, 1.5 milyon tonluk cam üretiminin yaklaşık %30'unu cam ambalaj oluşturmaktadır. 460 bin ton cam ambalaj üretimi ile dünya üretiminin %1'ini, Batı Avrupa üretiminin %3'ünü temsil etmektedir. Kişi başına cam ambalaj tüketim değerleri halen Avrupa ortalamalarının çok altında olan Türkiye'de önümüzdeki dönemler için %50 büyüme tahmin edilmektedir.

II. Ambalaj Tercihlerindeki Değişimler

Son yıllarda plastik ambalajın özellikle meşrubat sektöründeki geniş yayılımı nedeniyle cam ambalaj endüstrisinin büyüme hızında yavaşlama olmuştur. Alkolsüz içecek sektörü içinde önemli paya sahip olan meşrubat sektörünün cam ambalajdan plastik ambalaja (PET) yönelmesinin ardında;

- Cam ve PET hammadde fiyatlarında PET lehine büyük farklılık,
- Sektörün litre satışını yükseltme hedefi ve bu paralelde ambalaj hacimlerinde büyük ebatlara yönelmesi,

gibi önemli faktörler bulunmaktadır. 2 litre üzerindeki hacimlerde cam ambalaj gerek litre başına maliyet, gerekse kırılganlık ve ağırlık nedenleriyle tercih edilmemektedir [2].

Diğer taraftan, metal ambalajın (can) kitle sporlarının yapıldığı alanlarda (stadyum, plaj gibi) , açık hava gösterilerinde tercih edilen ambalaj olma özelliği de cam ambalajın pay kaybetmesine neden olmuştur.

Buna karşın cam ambalaj endüstrisi yeni ve nitelikli gıda ve içecek kategorilerinde artan taleple karşılaşmıştır. Alkolsüz içecek sektöründe yeni nesil içecek olarak tanımlanan (enerji veren içecekler) ve camda ambalajlanan lüks markaların tercih edilmesi, kaliteli şişelenmiş biraya süregelen talep, şarap ve alkollü içecek sektörlerindeki geleneksel cam şişe kullanımı içecek sektöründe camı güçlü konuma getirmiştir [2].

İçecek sektörünün son birkaç yıl içindeki en önemli başarı hikayesi olan yeni nesil içecekler, hazır çaylar ve enerji veren içecekler, süper market raflarındaki yerlerini hiç de ucuz olmayan fiyatlarına rağmen inanılmaz boyutta arttırmayı başarmıştır. Bu içeceklerin yüksek kaliteli imaj ihtiyacı, geliştirilen çağdaş ve etkileyici tasarımlar ile cam ambalaj endüstrisi tarafından karşılanmıştır. Cam ambalaj üreticilerinin son yıllarda plastik ambalaj nedeniyle giderek zayıflayan rekabet gücünü ve imajını güçlendirmede bu türden güncel çalışmaların büyük katkısı olmuştur. Bu bağlamda camın elit, çevreci, kaliteli ambalaj olma özellikleri daha da ön plana çıkartılarak itibarlı konumu sağlamlaştırılmıştır. [1]

III. Cam Ambalaj Sektöründeki Yenilikler

Söz konusu nitelikli ürünler için marka imajı yaratacak özelliklerde ambalaj geliştirmenin incelikleri; özgün şişe tasarımları, değişik renklerde şişe üretimi, tüketicinin ilgisini çekecek çok renkli ve kaliteli etiketleme ve baskı teknikleri ile gerek şişenin maliyetini düşürücü gerekse taşıma ağırlığını azaltıcı hafifleştirme çalışmaları üzerinde yoğunlaşılarak sağlanmaktadır [1].

Hafifleştirme

Cam ambalajın içecek sektörünün vazgeçilmez ambalajı olmasını sağlayan en önemli faktör, daha hafif ve sağlam şişe üretiminde sağlanan gelişmelerdir. Hafif şişe (NNPB) teknolojisini geliştirmekteki amaç, cam dağılımını geliştirerek şişe ağırlığını azaltmak ve aynı zamanda iç basınca karşı mekanik performansı yükseltmek ve darbe dayanımını arttırmak olmuştur.

Yakın dönemde kullanımı yaygınlaşan hafif şişe (NNPB) üretim teknolojisi sayesinde şişe ağırlığında yaklaşık %20 hafifleme sağlanmıştır. Bu sayede öncelikle nakliye giderlerinden tasarruf edilirken, diğer taraftan hafif şişeler daha az hammadde kullanımı ve daha az atık oluşturma avantajları sayesinde çevre açısından da daha güvenli ambalaj olma kriterini yerine getirmektedir.

Hafif şişeler, cidar kalınlığının daha uniform olması nedeniyle görsel açıdan da diğer şişelere göre daha caziptir.

Teknolojik gelişmeler geri dönüşlü hafif şişe üretimine de olanak vermiş, şişelerin nakil esnasındaki dayanımını arttırmak için çok ince polimer kaplamalar kullanılmaya başlamıştır. İlk defa 1993 yılında ticari kullanıma geçen geri dönüşlü hafif şişeler, 1996 yılında Alman maden suyu endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Kabartma Baskı

Bira ve hafif alkollü içecek şişelerinde daha yoğun olarak uygulanan kabartma baskı tekniği, şişenin albenisini arttırmak, ürün çeşitliliği yaratmak amacıyla kullanılmaktadır.

Renkli Şişe

0Cam ambalajın klasik renkleri olan bal, beyaz ve yeşil dışında ürünle bütünleşen, raf cazibesini arttırıcı renkli şişelere talep giderek artmaktadır. Yeşil rengin güçlü alternatifi olarak mavi şişeler özellikle su ve şarap sektöründe yaygınlık kazanmıştır. Yine şarap şişelerinde açık yeşil şişeler, klasik yeşilin yerini alacak derece beğeni görmüştür.

Şekillendirme öncesi üretim hattı üzerinde cama renk maddesi ilavesi tekniğinin geliştirilmesi ile düşük miktarlı standart dışı renk siparişlerini karşılayabilme ve ara renkleri (açık yeşil, koyu yeşil, mavi, pembe gibi) daha en az maliyetle üretebilme imkanı sağlanmıştır.

Yüzey Kaplama

Hafifleyen ve cidar kalınlığı incelen cam ambalaj, özellikle gazlı içecekler için gerekli olan basınç dayanımını arttırmak amacıyla polimerik malzemeler ile dış yüzeyden kaplanmaktadır. Bu uygulama ile cam ambalajın hem basınca karşı dayanımı arttırılmakta ve hem de darbe ve çizilmelere karşı korunma sağlanmaktadır.

Cama mukavemet kazandırmak için yapılan kaplama uygulamalarından sleeve kaplama (şişe yüzeyinin plastik gömlek ile kaplanması), kaplayıcı malzeme üzerine tüketicinin ilgisini çekecek renk ve şekillerde baskı yapılabilmesi nedeniyle etiket yerine de geçmekte, şişeye renk katmaktadır. Bu özellikleri ile sleeve kaplama, maliyetli olmasına rağmen ürün çeşitlendirmede tercih edilen bir kaplama çeşitidir.

IV. Sonuç

Cam ambalajın gelecekteki rolü, toplam içecek sektörü içindeki payı giderek büyümekte olan yüksek fiyatlı, geleneksel içecek tanımının dışında yeni nesil içeceklerin ambalajı olma doğrultusunda gelişmektedir. İçecek sektöründe tüketici tercihleri özel ve nitelikli ürünler yönünde değişim göstermektedir. Değişik ürün imajını vurgulama ve tüketici ilgisini söz konusu ürünlere yönlendirmede cam ambalaj en güçlü pazarlama aracı olmuştur. Benzer eğilim gıda ambalajları için de geçerli olup, geleneksel gıda maddelerinin ambalajlanmasında dahi cam tercih edilmektedir.

Uzun çalışma saatleri, alışverişe ayrılan zamandaki daralma, medya etkileşimi, tüketim isteğinin giderek artması ve bu bağlamda satın alınacak ürünün değişik ve sıra dışı olmasına duyulan ihtiyaç gibi etkenler, satışa odaklı güçlü pazarlama teknikleri ve ürünü farklı kılarak, onu ön plana çıkaracak ambalajın seçimini önemli kılmaktadır.

Sadece camın şeffaflığı ve ışıltısı bile ürünü öne çıkartmakta, etiket ve beraberinde diğer dekorlama teknikleri de bunu güçlendirmektedir. Camın ağırlığı, her ne kadar taşıma maliyetleri açısından bir dezavantaj olarak görünse de, diğer taraftan tüketici açısından vazgeçilmez bir kalite imajını temsil etmektedir.

Özetle cam ambalaj değişmez kalite imajı, çevreci kimliği ve ürüne değer katan ambalaj olma özelliğini, hafifleştirme, renklendirme, yüksek kaliteli baskı uygulamaları gibi teknolojik gelişmeler ile desteklemekte ve dünya pazarındaki konumunu sağlamlaştırmaktadır.

V. Kaynakça

[1] Glass International, The World Glass File, 1999-2005.

[2] Packaging Strategies, Packaging Outlook 2001.

AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KALAY ve KROM KAPLI TENEKE ve ERDEMİR'DE ÜRETİMİ

TINPLATE AND TIN FREE STEEL IN PACKAGING AND THEIR PRODUCTION IN ERDEMIR

Oktay ELKOCA*, M. Zeki MAHMUTOĞLU, Alper DEMİR*****

*** Haddehaneler AR-GE Baş Müh., ERDEMİR, Kdz. Ereğli, TÜRKİYE**
**** 1.Soğuk Haddehane İşletme Müh., ERDEMİR, Kdz. Ereğli, TÜRKİYE**
***** Pazarlama ve Müşteri Hizmet. Müh.,ERDEMİR,Kdz. Ereğli,TÜRKİYE**

Summary

In domestic and international market places, packaging material's quality and variety have taken an important role to compete. In this variety, tinplate and tin free steel packaging materials hold a significant position.

Eregli Iron and Steel Works Co. (ERDEMİR) is the unique and largest flat steel producer and also unique tinplate and tin free steel supplier to steel packaging market in Turkey.

In this paper, The new Electrolytic Tinning and Tin Free Steel Line, started commercial operation on the 29th of October 1999 are presented besides brief information about ERDEMIR's products and especially tinplate and tin free steel and their applications. And also, Turkey's consumption of tinplate and tin free steel and ERDEMIR's production are summarized in recent years.

Özet

Günümüzde, gerek ulusal gerekse uluslararası pazarlarda rekabet edebilmek ve bunun sürekliliğini sağlayabilmek için müşteriye sunulan ürün ambalajının kalitesi ve çeşitliliği çok büyük önem kazanmıştır. Bu çeşitlilik içerisinde tenekeden yapılan ambalaj önemli bir yer tutmaktadır.

Türkiye'nin en büyük ve tek entegre yassı çelik üreticisi olan Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları T.A.Ş.(ERDEMİR), aynı zamanda metal ambalaj sektörüne de hammadde sağlayan Türkiye'nin tek kalay ve krom kaplı teneke üreticisidir.

Bu bildiride; kalay ve krom kaplı teneke ürünleri yanında, ERDEMİR'de üretilen diğer ürünler, 29 Ekim 1999 tarihinde ticari işletmeye alınan yeni Kalay ve Krom Kaplama Hattı, kalay ve krom kaplı tenekenin prosesi ve kullanım yerleri hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca, son yıllardaki ERDEMİR'in teneke üretimi ile Türkiye'nin teneke tüketimi incelenmiştir.

I. Giriş

Çelik ürünleri günlük yaşantımızda yaygın olarak kullanılan birçok eşyanın imalatında vazgeçilmez bir girdi konumundadır. Bu ürünlerden biri olan teneke de ambalaj sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Ambalaj sektöründe kullanılan cam, plastik ve alüminyum, kalay ve krom kaplı teneke ürünlerine alternatif olan malzemelerdir. Ancak, camın kırılgan ve büyük hacimli bir ambalaj malzemesi olarak kullanılamaması, plastiğin ise çevreyi olumsuz yönde etkilemesi ve alüminyumun da pahalı bir malzeme olması, bu malzemelerin kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Dolayısıyla, üstün teknik özellikleri yanında, çok ince kalınlıklara kadar üretilebilmesi ve %100 geri dönüştürülebilmesi tenekeyi diğer malzemelere göre avantajlı duruma getirmektedir.

Yukarıdaki avantajlarının yanı sıra teneke; paslanmaya karşı yüksek dayanıklılık, kolay şekillenme, sağlığa uygunluk, uzun raf ömrü, nakliye kolaylığı, estetik görüş vb. özelliklere sahiptir. Bu özellikleri ile gerek Türkiye'de gerekse dünya çapında yaygın kullanım potansiyeline sahiptir.

II. ERDEMİR Ürünleri

ERDEMİR'de üretilen uluslararası standartlara uygun yassı çelik ürünler genel olarak aşağıdaki gibidir (Tablo 1)[1].

Tablo 1. ERDEMİR Ürünleri

	Kalınlık	Kullanım Alanları
Teneke	0,20-0,50 mm	Konserve ve salça kutusu, dekoratif kutu ve kaplar, kavanoz ve şişe kapakları, yağ kutusu ve kovaları, aerosol kutuları, ev eşyaları, elektrik aletleri, oyuncak ve kırtasiye gereçleri.
Soğuk Haddelenmiş Rulo ve Sac	0,30-2,00 mm	Otomotiv sanayii, galvanizli sac ve rulo, büro, mefruşat ve mutfak eşyası, beyaz eşya, aydınlatma gereçleri, kürek, zincir.
Sıcak Haddelenmiş Rulo ve Sac	1,50-20 mm	Genel konstrüksiyon, gemi, otomotiv ve savunma sanayii, basınçlı kap, tarım aletleri, boru, profil, LPG tüp, jant.
Levha	12-50 mm	Genel konstrüksiyon, gemi ve otomotiv sanayii, basınçlı kap, tarım aletleri, boru.

III. Türkiye Teneke Üretimi ve Tüketimi

ERDEMİR yaptığı yeni yatırım projeleriyle, Türkiye'nin artan teneke ihtiyacını karşılamak amacı doğrultusunda 250.000 ton/yıl kapasiteli Kalay ve Krom Kaplama Hattı'nı 29 Ekim 1999 tarihinde ticari işletmeye almıştır. Böylelikle, ERDEMİR'in kalay kaplı teneke kapasitesi önceki hat ile 100.000 ton/yıl'dan 300.000 ton/yıl'a çıkarken, Türkiye'de ilk defa üretilecek krom kaplı teneke kapasitesi de 50.000 ton/yıl olmuştur. Ayrıca, rulo olarak üretimi yapılan tenekelerin sac olarak üretilmesi için yüksek boy kesme hassasiyetine sahip 100.000 ton/yıl kapasiteli Teneke Makası Hattı da devreye alınmıştır.

Mevcut Tandem ve Temper Hadde modernizasyonları ile montajı devam eden Sürekli Tavlama Hattı devreye girdikten sonra daha ince ve daha yüksek temper derecelerinde teneke üretimi mümkün olacaktır.

Geçmiş yıllarda ERDEMİR'in teneke üretimi ve Türkiye teneke tüketimi Tablo 2'de, kullanım yerlerine göre dağılımı ise ise Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 2. Türkiye Teneke Tüketimi ve ERDEMİR Üretimi (1.000 ton)

	1996	1997	1998	1999	2000
Türkiye Tüketimi	217	206	210	179	239
ERDEMİR Üretimi	100	91	80	73	119

Tablo 3. Teneke Ürünlerinin Kullanım Yerlerine Göre Dağılımı (1.000 ton)[2]

Kullanım Yeri	1996	1997	1998	1999	2000
Genel kutular (bitkisel yağ, peynir, turşu, madeni yağ, boya, kimyasal maddeler)	140	134	136	112	149
Gıda kutuları (salça ve konserve)	28	27	27	27	40
İçecek kutuları	11	9	9	9	12
Aerosol kutuları	8	8	8	7	9
Meşrubat kapakları (crown caps)	18	17	19	15	17
Kavanoz kapakları (screw caps)	6	6	6	5	6
Diğerleri	6	5	5	4	6
Toplam Türkiye Tüketimi	217	206	210	179	239

IV. Kalay ve Krom Kaplama Hattı

ERDEMİR'de, 29 Ekim 1999 tarihinde ticari işletmeye alınan yeni Kalay ve Krom Kaplama Hattı ile ilgili teknik özellikler aşağıdaki gibidir[3]:

Üretim Kapasitesi

Kalay Kaplı Teneke	: 200.000 ton/yıl
Krom Kaplı Teneke (Tin Free Steel)	: 50.000 ton/yıl
Toplam	: 250.000 ton/yıl

Ürün Ebatları:

Kalınlık	: 0,10-0,60 mm
Genişlik	: 508-1050 mm
Bobin Ağırlığı	: 20.500 kg (mak.)

Kaplama Ağırlıkları:

- Kalay Kaplama (*Tek Yüzey*): 1,2 - 11,2 gr/m^2 (#10 - #100)
- Krom Kaplama (*Tek Yüzey*):

Cr^{M} (Metalik Krom) : 50-140 mg/m^2

Cr^{OX} (Oksit Krom) : 7-35 mg/m^2

Nihai Yüzey Durumu:

Yüzey Tipi	Pürüzlülük, Ra (μ)	Görünüm
Parlak (Bright finish)	Ra ≤ 0,35	Ergimiş parlak yüzey
Yarı Parlak (Light Stone finish)	0,25 <Ra≤ 0,45	Ergimiş hafi kum izli yüzey
Az Parlak (Stone finish)	0,35 < Ra ≤ 0,60	Ergimiş kum izli yüzey
Mat/Normal (Matte finish)	0,60 < Ra ≤ 1,90	Ergimemiş donuk yüzey
Yarı Mat (Silver finish)	Ra > 0,90	Ergimiş gümüşümsü yüzey

V. Kalay Kaplı Teneke

Kalay Kaplı Teneke : Yüzeyleri değişik oranlarda kalay kaplanmış, 0.20 mm'den 0.50 mm'ye kadar kalınlıklardaki yassı çelik ürünlerdir.

Kullanım Alanları:

- Konserve, salça, meşrubat, madeni yağlar, yemeklik yağlar, kimyasal maddeler, aerosol için kutu imalatında.
- Cam kavanoz, meşrubat şişeleri için kapak imalatında.

- Elektrik, elektronik ve oyuncak sanayiinde.

Kalay Kaplı Teneke Prosesi

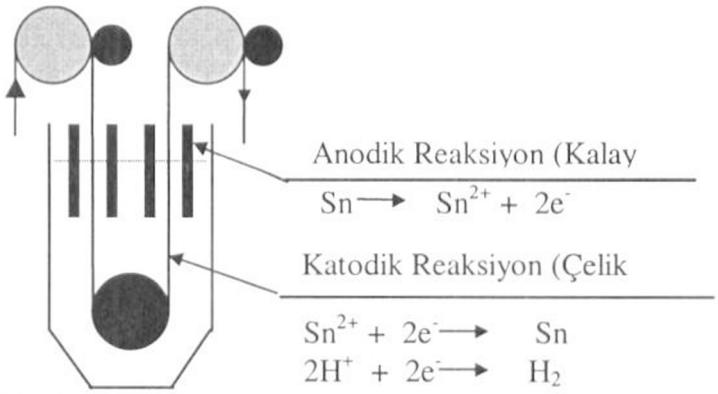
Kalay kaplı teneke, dünyada farklı yöntemlerle üretilmekte olup burada yalnızca ERDEMİR'deki üretim prosesi verilmiştir.

- **Giriş Kısmı:** Bobin açma, kaynak ve kenar kesme işlemleri yapılır.
- **Temizleme, Durulama ve Asitleme Ünitesi:** Kaplama performansını arttırmak için çelik şerit yüzeyindeki hadde yağı artıkları ve diğer kirler "**alkali temizleme maddesiyle**" temizlenir ve su ile durulanır. Sonra, "**sülfirik asit**" tankı içerisinden geçirilerek yüzeydeki demir oksitler giderilir ve tekrar durulanır.
- **Tension Leveller (Gergili Doğrultucu):** Belli bir oranda şerite gergi ve uzama verilerek, enine ve boyuna kamburluk ile hafif dalgalar giderilir.
- **Kalay Kaplama Ünitesi:** Kalay kaplama işlemi, A.B.D. firması LeaRonal Inc.'nın geliştirdiği ve çevre dostu özellikleri olan Ronastan TP prosesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu prosesde iletkenliği sağlamak için "**metan sülfonik asit**" kullanılır. Bu proses ile teneke yüzey kalitesi ve kaplama performansı ileri derecede geliştirilmiştir.

<u>Kaplama Mekanizması</u>: Kaplama tanklarına asılan kalay anotlarına, hedeflenen kaplama ağırlıklarına göre elektrik akımı verilmesiyle, anotlar çözünür ve Sn^{2+} iyonları şeklinde solüsyona geçer. Solüsyon içerisine geçen bu $\mathbf{Sn^{2+}}$ iyonları buradan da elektroliz yoluyla metalik kalay (Sn) şeklinde, çelik şerit yüzeyine yapışır (Şekil 1).

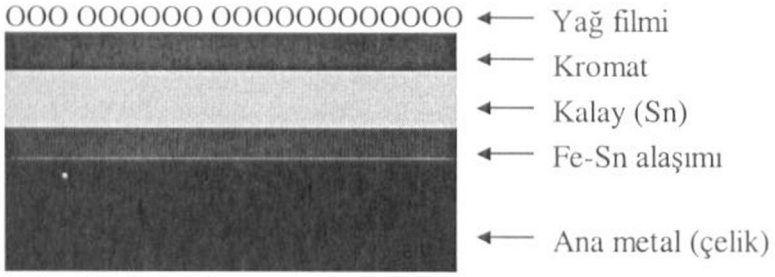
Kaplama ağırlıkları, laboratuvar testleri yanı sıra, on-line ölçüm cihazı ile de sürekli ölçülerek, yüzeyde daha homojen ve hedeflenen kaplama değerleri elde edilir.

- **Ergitme Ünitesi:** Mat olarak kalay kaplanmış şerit, kalayın ergime sıcaklığının (232 °C) biraz üzerine (250-280 °C'ye) ısıtılıp ani soğutmaya (50-80 °C'ye) tabi tutulur. Bu işlemle parlak bir teneke yüzeyi ve "**demir-kalay**" ara alaşım tabakası elde edilir. Bu ünite, % 100 indüksiyon ergitme ile çalışmaktadır. Dolayısıyla, çok homojen ve yeterli ölçüdeki alaşım tabakası ile korozyon direnci arttırılır (Şekil 2).



Şekil 1. Tipik Kalay Kaplama Hücresi

- **Kimyasal İşlem Ünitesi:** Kalay kaplanmış tenekelerde, elektrolitik olarak "**sodyum dikromat**" solüsyonu kullanılarak malzeme yüzeyinde koruyucu bir krom oksit film tabakası oluşturulur ve kalayın oksitlenmesi önlenir. (Pasivasyon işlemi no: 311). Ayrıca, bu işlem ile kalay kaplı teneke ürünlerin depolama, baskı ve laklama özellikleri iyileştirilir.
- **Elektrostatik Yağlama Ünitesi:** Şerit yüzeyi, atomize edilmiş "**dioktil sebekat (DOS) yağı**" ile yağlanır. Bu koruyucu yağ, boy kesme sonrasındaki istifleme ve imalat işlemlerin sırasında ortaya çıkabilecek çeşitli takılma ve çizilmeleri önler.



Şekil 2. Kalay Kaplı Teneke Kesiti.

- **Muayene ve Çıkış Kısmı:** Stroboskop ile yapılan yüzey muayenesi yanında, kalınlık ölçme cihazı ile kalınlık ölçümü ve delik dedektörü ile de delik tespiti yapılır.

VI. Krom Kaplı Teneke

Krom Kaplı Teneke (TFS-Tin Free Steel): Yüzeyi krom kaplanmış, 0.20 mm'den 0.50 mm'ye kadar kalınlıklardaki yassı çelik ürünlerdir.

Kullanım Alanları

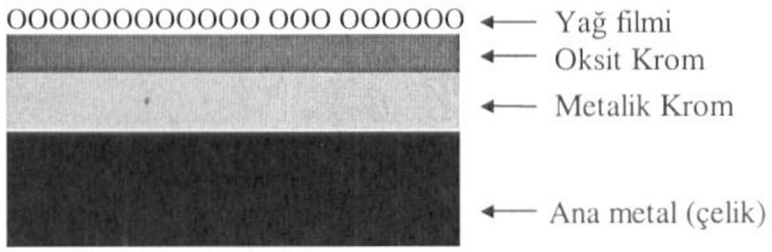
- **Konserve ve Salça Kutusu**: Kalaylı tenekenin kullanıldığı tüm yerlerde, özellikle, sülfatlara karşı gösterdiği mukavemetten dolayı konserve sektöründe çok yönlü kutu imalatında.
- **Dekoratif Kutu ve Kaplar**: Süper laklama, işleme ve korozyon direncinden dolayı şekerleme, kahve/çay, boya ve deterjan kutusu, pil, film kartuşu, vs. imalatında.
- **Kapak**: Çizilmeye karşı dirençli olması, çok iyi laklama, sıvama ve astarlama özelliklerinden dolayı her türlü meşrubat şişesi ve cam kavanoz kapağı imalatında.
- **Yağ Kutusu ve Kovalar**: Laklanabilmesi, işlenebilmesi, ve korozyon mukavemetinden dolayı motor yağları, gıda yağları, madeni yağlar, boya, kimyasal ve laklama malzemeleri kutu ve kovası imalatında.
- **Ev Eşyaları, Elektrik Aletleri ve Diğer Sektörler** : Abajur, vakumlu temizlik aletleri, koster, kova, fırın, küvet, elektronik, oyuncak, kırtasiye gereçleri imalatında.

Krom Kaplı Teneke Prosesi

Krom kaplı teneke retiminde, kalay kaplama prosesinde olduğu gibi, kaplama öncesi yapılan ön işlemler (temizleme ve asitleme) aynı şekilde uygulanmaktadır[3].

Krom Kaplama işlemi 2-aşamalı (2-step process) olarak; önce **metalik krom**, sonra da **oksit krom** kaplama yapılmaktadır (Şekil 3).

Krom Kaplama işleminden sonra ise, kalay kaplama prosesinden farklı olarak ergitme ve kimyasal işlem (pasivasyon) yapılmamaktadır.



Şekil 3. Krom Kaplı Teneke Kesiti

IX. Kalay ve Krom Kaplı Teneke Özellikleri

Kalay ve krom kaplı teneke ürünleri, kullanım yerlerine göre birtakım avantaj ve dezavantajlar sunmaktadırlar. Bununla ilgili bir karşılaştırma Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Kalay ve Krom Kaplı Teneke Özellikleri[4]

	Kalay Kaplı Teneke	Krom Kaplı Teneke
Boyanabilme	O	+
Laklama	O	+
Şekillenebilme	O	O
Lehimlenebilme	O	X
Kaynaklanabilme	O	X
Korozyon direnci	O	+
Isı direnci	∇	O
Sarı lekelenme direnci	∇	O

+ çok iyi O iyi ∇ orta X zayıf

VII. Sonuç

ERDEMİR, yeni bin yılın başlangıcındaki hedeflerini; dünya çelik piyasalarında aranan bir marka haline gelmek, yeni ürünlere ve yeni kullanım alanlarına öncülük etmek ve bu faaliyetleriyle Türkiye ve Avrupa Kalite Ödüllerini kazanmak şeklinde belirlemiştir.

ERDEMİR, yeni Kalay ve Krom Kaplama Hattı ile Türk ekonomisine büyük katkıda bulunmuştur. Çağdaş toplum yaşantısına yeni ürünler sunan ERDEMİR, bu yaklaşımlarıyla, çevre dostu olarak, müşteri ihtiyaçlarını en iyi şekilde karşılamanın ve müşteri ilişkilerini geleiştirmenin gayreti içerisinde hizmet vermeye devam edecektir.

VIII. Referanslar

[1]. ERDEMİR Mamul Kataloğu, Ekim 1995.

[2]. TASİAD, Teneke Ambalj Sanayicileri ve İşadamları Derneği, İstanbul.

[3]. M.Zeki Mahmutoğlu, Teneke Üretimi İşletme Dökümanı, 1999, Erdemir, Kdz.Ereğli.

[4]. Nurettin Gültekin, M.Zeki Mahmutoğlu, Ambalaj Sektöründe Teneke ve Erdemir'de Teneke Üretimi, Ulusal Ambalaj Teknolojisi ve Yan Sanayii Kongresi, 24-26 Nisan 1997, İzmir.

TENEKE AMBALAJDAKİ YENİLİKLER
INNOVATIONS ON TIN CANS

ALİ ERCAN ÖNER
ÖNTAŞ ÖNER TENEKE AMBALAJ SANAYİ VE TİCARET
LİMİTED ŞİRKETİ

Summary

There is a tough competition between metal packaging and other packaging materials. Tin plate producers and canmakers are trying to find innovative ideas not to loose or even increase their existing market share. Some of the improvements are;

1. Reclosable can (Dot top can):
   It is a vacuum can which can be reclosable by the help of the hole on the lid produced by Metalgraphica in Brazil.
2. Le Carré food can
   It is a rectangular can produced from 0.14mm material developed by Corus.
3. Two piece food can with concave end.
   Ingenium Packaging Corporation developed a new technology which will cut material cost up to 60%
4. Food can with twist off top.
   Austria based Canmaker Vogel & Noot developed reclosable three-piece food can which combines the advantages of a steel can and glass jar.
5. Smart Can
   It was developed by British Steel tinplate. When the temperature of the drink can is between 5 and 8°C, the writing "Ready to Serve" lights up on the can.
6. Self-chilling drink cans
   Self-cooling drinks cans are nearly commercially ready.
7. Straw-in-cans
8. Shaped Cans
9. Biphus Can

It was developed by Brazil based Canmaker Brasilata as a paint can having a special hole on its lid to be used with mixing machine.

I. Giriş

Dünyada teneke ambalaj sanayii diğer ambalaj sanayileri ile büyük bir rekabet içersindedir. Pazar payını kaybetmemek ve hata büyütebilmek için teneke ambalaj sanayii pek çok yenilikler yapmaktadır. Bunlardan belli başlıları şunlardır.

II. Vakum Kapaklı, Tekrar Kapatabilen Kutular

Brezilya'daki Metalgrafica Rojek Limited şirket bulunan ve Amerikan Silgam firması tarafından geliştirilen "tepeden delikli" (Dot top) bir kutudur. Üst kapak bildiğimiz klasik sistemle kutunun üstüne kenetlenmez. Dolumdan sonra kutunun üstüne konur.

Kapağın ortasında ufak bir delik ve deliğin etrafında halka şeklinde bir plastisol vardır. Sonra delik bir plastisol tapa ile kapatılır. Sterilizasyondan sonra soğuma esnasında meydana gelen vakum kapağın kutu üzerinde kalmasını sağlar. Kutu açılmak istendiğinde plastisol tapa bir miktar çekilir. Kutu hava alır. Kutu içindeki vakum kalkar ve kapak açılır. Brezilyada, Nestle domates ürünleri ve kahve için bu kutuları seçmiştir.

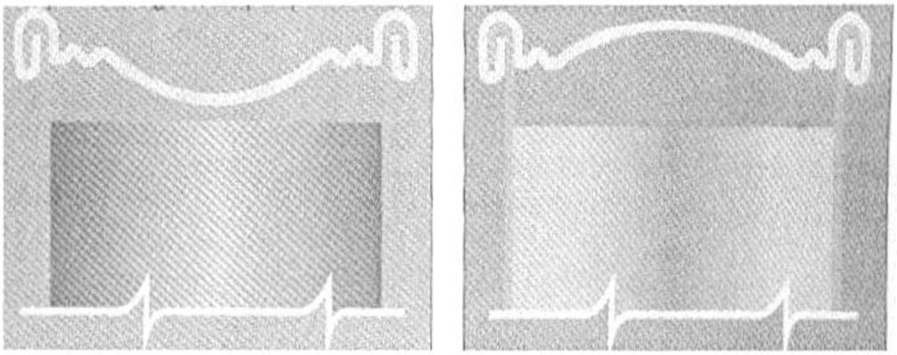
III. Dörtköşe Konserve Kutusu: Le Carre

Corus tarafından geliştirilen kare kesitli üç parçalı konserve kutusudur.

Gövde tenekesi olarak 0,12mm kalınlığında teneke kullanılabilmektedir. İlerde daha ince tenekelerin kullanılması mümkün olabilecektir. Kapağı istenirse folyo kolay açılır kapaklı olabilmektedir. Dörtköşe yan yüzeyler, sterilasyon sırasında diyafram gibi iç hacmin artmasını sağlamaktadır. Büyük yan yüzeyler sayesinde sterilasyon sırasında kutu içindeki ürün kolayca ısınmakta ve sterilizasyon süresi kısalmaktadır. Bu tip kutular yuvarlak kutulara göre %20 daha az yer tuttuklarından nakliyede ve raf işgalinde büyük avantaj sağlamaktadır. Bu kutu normal kutulara göre %15 daha hafiftir.

IV. Konkav Kapaklı Konserve Kutuları

George Diamond ve Ray Slocum tarafından bulunup geliştirilen bir konserve kutusudur. İngenium firması tarafından patenti alınmıştır. DWI tekniği ile üretilen iki parçalı kutudur.



Meşrubat kutularındaki gibi iç basınçlı olan bu kutu malzemeden %60 malzeme tasarrufu sağlar. Üst konkav kapak kutuya kenetlenmeden önce kutu içine basınçlı inert gaz verilmektedir. Konkava üst kapak sterilizasyon basıncına dayanmaktadır. Bozuk konservelerde üreyen bakterilerin çıkardığı gaz daha yüksek basınçların oluşmasına neden olduğundan konkav kapak dışa doğru şişmekte ve kutunun içindeki gıdanın bozulduğu hemen belli etmektedir.

V. Kavanoz Kapaklı Gıda Kutusu

Avusturya'daki Vogel and Noot isimli kutu üreticisinin geliştirdiği bir kutudur. Bu kutuda kutu ile kavanozun avantajları bir araya toplanmıştır. Kutunun üst kısmına vidalı bir plastik monte edilmiştir. Bunada normal kavanoz kapağı (Twist off) takılmaktadır. Bu kutularda üstten doldurulduğundan mevcut dolum hatları kullanılabilmektedir. Kapak açıldığında el kesme riski yoktur. Kutunun içindeki ürünün tamamı tüketilmediği durumlarda kapak tekrar kapatılabilmektedir.

Bu tip kutular reçel, sos, süt tozu, çay, kahve, baharat için uygundur.

VI. Akıllı Meşrubat Kutuları

İngilizleri Demir – Çelik fabrikası olan British Steel in teneke bölümü tarafından geliştirilen bu kutu soğutulup 5-8 dereceye ulaştığı zaman "içilmeye hazırım" yazısının gözükmesi ile servise hazır olduğunu belirtmektedir. Meşrubat kutusuna ince bir plastik film şeklinde etiket geçirilmektedir. Bu plastik film özel mono kromatik mürekkeplerle basılmıştır. Bu mürekkep sıcaklık değişiminden etkilenmektedir. Normal oda sıcaklığında beyaz olan yerler soğudukça maviye dönmekte ve 5-8°C ye ulaştığında mavi "içilmeye hazırım" veya "servise hazırım" yazısı ortaya çıkmaktadır.

Bu kutular Coca-Cola ve Pepsi tarafından promosyon kampanyalarında kullanılmıştır. Bazı bira firmaları da bu kutularla ilgilenmektedir. Bu buluş teneke kutu piyasası için önemli bir gelişmedir.

VII. Kendi Kendine Soğuyan Meşrubat Kutuları

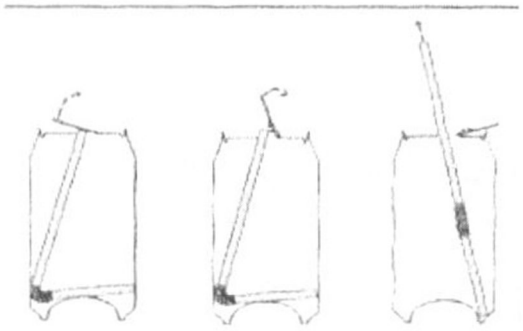
1960'ların ortalarından beri gündemde olan bu kutu, günümüze kadar farklı teknolojiler denenmiş, ancak hiçbiri ticari bir başarı sağlayamamıştır. Önceleri çok maliyet farkı yaratan bu tip kutular 1980'lerden sonra normal kutulara göre 2 ile 8 cent fark ile üretilebileceği ifade edilmiş ama seri üretim yapılamamıştır. 1998'deki kore menşei kendinden soğuyan kutu küresel ısınmaya neden olan gaslar kullandığı için kabul görmemiş, bu gazlar yerine kullanılan aktif karbonlu kendinden soğuyan kutularda seri üretime geçememiştir.

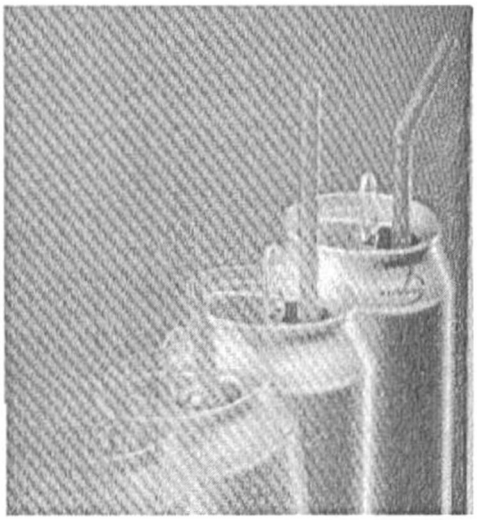
2000 yılının ortalarında Crown Cork & Seal ve Tempra Technology firmaları toxic içermeyen, gas çıkışı olmayan, geri dönüşüm müsait içindeki içeceği 3 dakikada 30°F kadar soğutabilen ortak tasarımları olan kendinden soğuyan kutuyu tanıtmışlardır. Klimalardaki buharlaştırıcı prensibi kullanılan bu kutu, içeceğin içindeki ısıyı ortamdan uzaklaştırmak için oluşan buharı kutu tabanındaki özel tuz bazlı bölümde bloke etmeltedir. 2001 yılı içinde bu kutunun üretimine Crown Cork & Seal tarafından geçileceği umulmaktadır.

VIII. Kendinden Pipetli Meşrubat Kutusu

Meşrubat kutularla çok önemli bir konu, kutunun üst kapağının kutu tüketiciye ulaşıncaya kadar geçen sürede kirlenmesidir. Böyle kutuların kullanılmadan önce güzelce yıkanması gerekmektedir. Bu işe her zaman mümkün olmamaktadır.

Riccardo Raboni isminde bir İtalyan, bu sorunu çözen kendinden pipetli meşrubat kutusunu bulmuş ve patentini almıştır.





Meşrubat kutusunun kapağı kapatılırken içine katlanan bir pipet konmaktadır. Tüketici meşrubat kutusunun kolay açılan kapağı açtığı an pipet dışarı fırlamaktadır.

Bu kutu henüz üretilmemiştir. Riccardo Raboni projesini geliştirmesine yardımcı olacak bir ortak aramaktadır.

IX. Şekilli Kutular

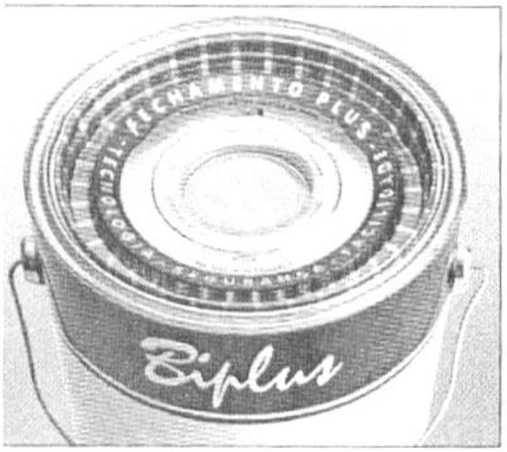
Teneke kutuların Pazar payının arttırmak ve tüketicinin dikkatini çekebilmek için şekilli kutuların üretimine başlanılmıştır. Bu tip kutulara örnek olarak,

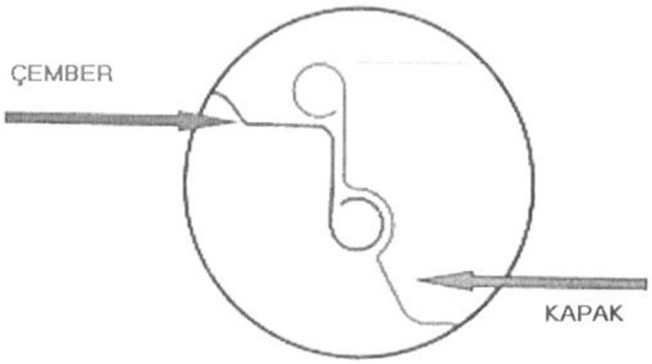
- Kabartma motifli kutular.
- Vidalı kapaklı meşrubat kutusu

- Bira bardağı şeklinde bira kutusu verilebilinir..

X. Özel Kapaklı Boya Kutusu

Brezilya'daki Brasilata firmasının geliştirdiği bu kutuda üst teneke kapağın ortasında ayrıca şeffaf plastik bir kapak bulunmaktadır.





Bu şeffaf plastik kapak kutu içindeki boyanın rengini tam olarak göstermektedir. Eğer renk yapma ünitesinde müşteri isteğine uygun renk yapılacaksa bu plastik kapak çıkarılmakta ve bu delikten içine uygun renkler ilave edildikten sonra plastik kapak yerine takılmaktadır. Boyalar karıştırıldıktan sonra delikten boyanın yeni rengi kolayca, kapağı açmadan kontrol edilmektedir. Benzer bir boya kutusu Portekiz'deki Colep gurubu tarafından üretilmekte ve üç yıldır İspanya'da kullanılmaktadır.

XI. Referanslar

[1] The Canmaker Mecmuaları

[2] Cantech International Mecmuaları

[3] Apeal Internet sayfaları

PLASTİK ESASLI AMBALAJ - III

PLASTIC BASED PACKAGING - III

TiO_2 KATKILI AYPE PETİLEN G03-5 FİLMİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

THE OPTICAL PROPERTIES OF TiO_2 COLOURED LOW DENSITY POLYETHYLENE PETİLEN G03-5

Feridun ŞENOL
PETKİM PETROKİMYA HOLDİNG A.Ş., Aliağa -İZMİR, TÜRKİYE

Synopsis

Plastics used in the packaging industry are placed on sale generally in natural colour. It's well known that in many areas of applications plastics are used coloured, especially in white (milky opaque) colour. For white colouring generally Titanium Dioxide (TiO_2) is used. The objective of this study is to investigate the optical properties of white coloured films, produced by blow extrusion. The Total Transmittance, Haze and Whiteness Index versus TiO_2 concentrations of various film thicknesses were studied. The excessive usage of TiO_2 causes erosion of the extruder and therefore the determination of optimal concentration of TiO_2 provides a great advantage to the producers.

Özet

Ambalaj sanayiinde kullanılan plastik hammaddeler genelde natürel renkte piyasaya sürülmektedir. Beyaz renk elde etmek için yaygın olarak Titanyum dioksit (TiO_2) kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışmanın amacı değişik kalınlıkta ve değişik oranlarda TiO_2 içeren filmlerin optik özelliklerinin incelenmesidir.. Bunun için laboratuvar tipi ekstruderde çekilen filmlerin Toplam Işık Geçirgenliği (Total Transmittance), Pusluluk (Haze) ve Beyazlık İndeksi (Whiteness Index) değerleri ölçülüp, TiO_2 konsantrasyonu ve film kalınlığına bağlı olarak değişimleri tespit edilmiştir. Gereğinden fazla TiO_2 kullanımı ekstruderin yıpranmasına sebep olduğundan, film kalınlığına bağlı optimum TiO_2 konsantrasyonunun bulunmasının sanayiciye büyük fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

I. Amaç

Film üretimi alanında faaliyet gösteren birçok firma, piyasadan natürel renkte temin edilen Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) ürününü beyaz renkli (süt opak) film haline getirip, daha sonra ambalaj sanayiinin değişik uygulamalarında (poşet, ağır hizmet torbası, hijyenik ambalaj, v.s.) değerlendirmektedir.

Beyaz renk elde etmek için genelde Titanyum dioksit (TiO_2) kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı değişik kalınlıkta ve değişik oranlarda TiO_2 içeren filmlerin optik özelliklerini tespit etmektir. Bunun için laboratuvar tipi ekstruderde çekilen filmlerin Toplam Işık Geçirgenliği (Total Transmittance), Pusluluğu (Haze) ve Beyazlık İndeksi (Whiteness Index) değerleri ölçülüp, TiO_2 konsantrasyonu ve film kalınlığına bağlı olarak değişimleri incelenmiştir.

II. Giriş

Plastiklerin beyaz renge boyanmasında kullanılan en yaygın pigmentin TiO_2 olduğu bilinmektedir. Ancak, fotokimyasal aktivite sonucu plastiklerin yüzeyinde oksidatif bozunmayı hızlandırması da TiO_2'in karakteristik bir özelliğidir [1]. TiO_2'in bilinen iki değişik kristal formu rutile ve anatase'dır. Rutile formu, adı geçen bozunmaya karşı anatase formundan daha dirençli olduğundan, plastiklerin boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Anatase kristal formundaki TiO_2'in oksidatif etkisi rutile formundakinden çok daha fazladır.

Bir maddenin opak renk vermesi için o maddenin ışık saçınımının çok iyi olması gerekmektedir. Tanecik çapının, kullanılan ışığın dalga boyunda olduğu durumlarda iyi bir ışık saçınımı verdiği gözlenmiştir [2]. Rutile formundaki TiO_2'in refraktif indeksi 2.76 olması iyi bir ışık saçınımı ve yüksek opaklık sağlamaktadır [5]. TiO_2 tanecikleri bu özelliğe sahip olduklarından dolayı beyaz pigment olarak bir çok alanda kullanılmaktadır. Plastiklerin boyanmasında kullanılan TiO_2 tanecikleri 0.25-0.30 mikron civarındadır.

Film imalatında, TiO_2 tozu doğrudan kullanılamaz. Bunun yerine masterbatch hazırlanır ve istenilen oranlarda natürel renkli plastik hammaddeye ilave edilir. Beyaz renk, filmlere iyi bir örtücülük vermesinin yanında estetik bir görünüm ve baskı için çok iyi bir fon da sağlamaktadır.

İnorganik bir yapıya sahip olan TiO_2 filme beyaz bir renk kazandırmasına karşın, ekstruderin vidasını da büyük ölçüde yıpratmaktadır. Sürtünmenin yüksek olmasından kaynaklanan vida aşınması, doğal olarak, TiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. Bunun için filme beyaz renk veren optimum TiO_2 oranlarının tespit edilmesi TiO_2-masterbatch tasarrufunun yanı sıra ekstruder vidasının aşınmasını da azaltacaktır.

III. Deneysel

Materyaller:

Konunun araştırılmasında PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. üretimi AYPE PETİLEN G03-5 (Erime Akış Hızı (190°C, 2.16 kg) = 0.30 g/10 dk; Yoğunluk,23°C = 0.920 g/cm^3) ile PETKİM üretimi %12'lik rutile TiO_2 Masterbatch (EAH=2.0 g/10 dk) kullanılmıştır.

Film Çekimi:

Katkısız, %0.1, %0.3, %0.5, %0.7, %1.0, %1.5, %2.0 ve %3.0 oranında TiO_2 içeren ve kalınlığı 30-200 μm arasında değişen filmler AMUT EA/30 ekstruderinde çekilmiştir (L/D=24). Ekstruderin bölge sıcaklıkları 160°C, 200°C, 210C°, kafa sıcaklığı ise 210°C'ye ayarlanmıştır.

Toplam Işık Geçirgenliği (Total Transmittance):

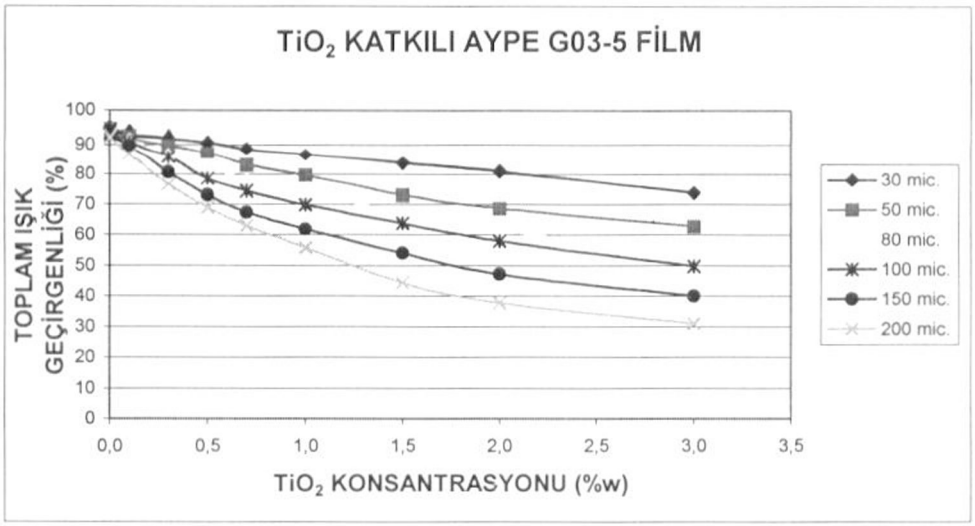
Elde edilen filmlerin Işık Geçirgenliği değerleri "BYK-Gardner haze-gard plus" cihazı kullanılarak ASTM D 1003 test metoduna uygun olarak elde edilmiştir. Ölçümler tek katlı filmlerde yapılmıştır.

Pusluluk (Haze):

Elde edilen filmlerin Pusluluk değerlerinin ölçümleri "BYK-Gardner haze-gard plus" cihazı ile ASTM D 1003 test metoduna uygun olarak yapılmıştır. Ölçüm değerleri tek katlı filmlerde alınmıştır.

Beyazlık İndeksi (Whiteness Index WI E313):

Filmin beyaz renge boyanmasının bir başka göstergesi olan Beyazlık İndeksi (WI E313) CIE C ışık kaynağı ve 2° açı ile "HunterLab ColorQUEST" Renk cihazında incelenmiştir [3, 4]. Ölçümler çift katlı filmlerde alınmış ve "Sample clamp"ın perdelenmesi için siyah plaka kullanılmıştır.

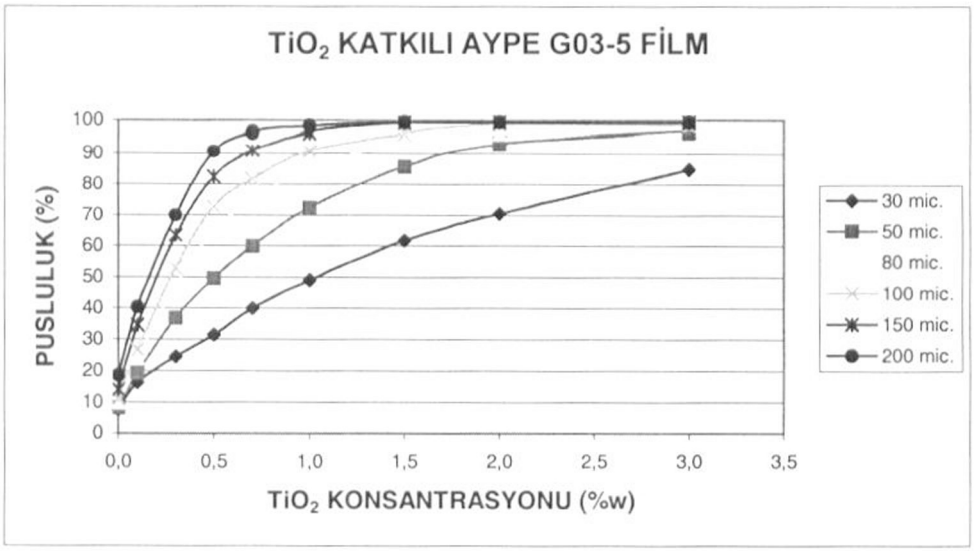


Şek.1. Toplam Işık Geçirgenliği değerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi.

IV. Bulgular ve Tartışma

Film çekimi esnasında TiO_2'nin AYPE içinde homojen bir şekilde dağılması için L/D oranı yüksek olan bir ekstruder kullanılmıştır.

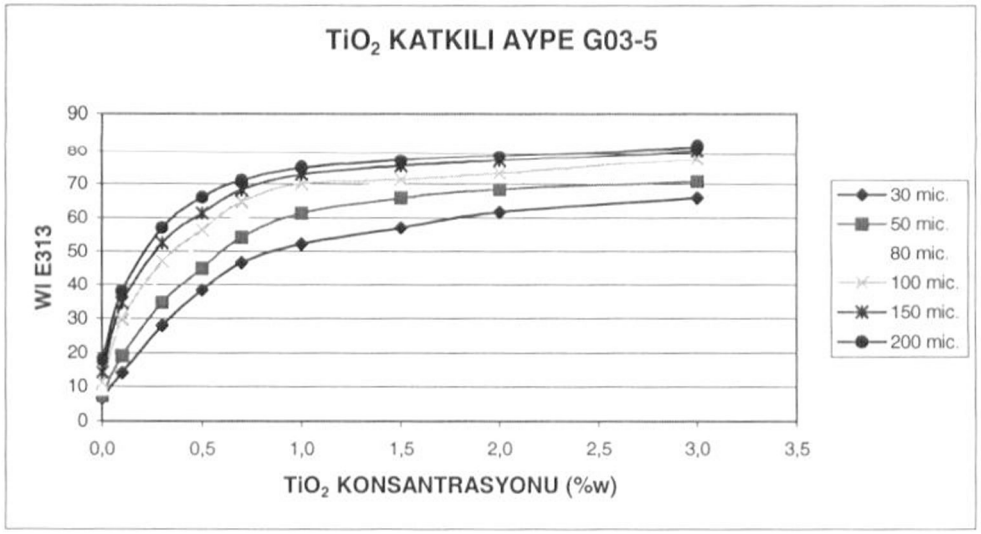
Değişik TiO_2 konsantrasyonları için besleme oranı ve filmin sarma hızını değiştirerek istenilen kalınlıklarda film elde edilmiştir.



Şek.2. Pusluluk değerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi.

TiO_2 filmin beyaza boyanmasını sağlamaktadır, başka bir ifadeyle, filmin ışık geçirgenliğini değiştirmektedir. Bu değişimi gözlemek için değişik TiO_2 konsantrasyonu ve değişik film kalınlıklarında çekilen filmlerin Toplam Işık Geçirgenliği Şek. 1'de verilmiştir. TiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla Toplam Işık Geçirgenliğinin düştüğü açıkça görülmektedir. Bu düşüş kalın filmlerde daha keskindir. Aynı Geçirgenliği elde etmek için ince filmlerde (50 μm) %2 civarında TiO_2 kullanılması gerekirken kalın filmlerde (200 μm) sadece %0.5 TiO_2 yeterli olmaktadır.

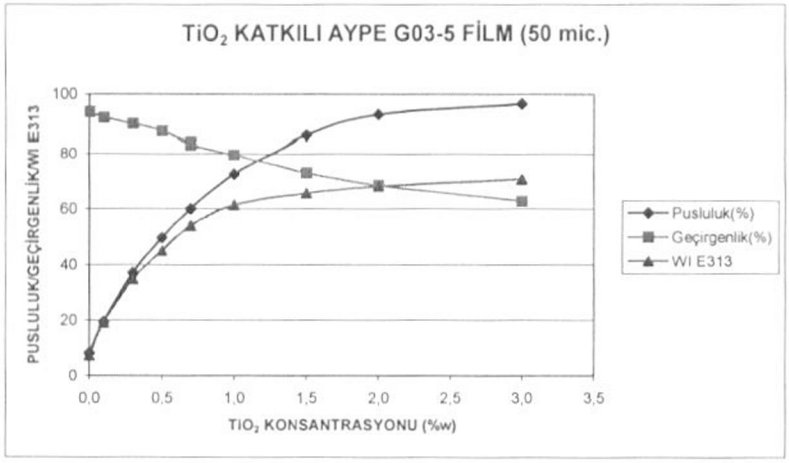
Şek.2'de değişik kalınlıklarda AYPE G03-5 filmlerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı Pusluluk değişimleri verilmiştir. TiO_2 konsantrasyonunun artması ile Pusluluk değerinin arttığı görülmektedir. TiO_2 taneciklerinin AYPE matrisini doldurmaya başlamasıyla birlikte ışık yayınımının artması sonucu filmin Pusluğunda da bir artış sağlanmaktadır. Doğal olarak ince filmlerde bu artış daha az, kalın filmlerde ise daha keskin olmaktadır. Bu artış, TiO_2 konsantrasyonunun belli bir seviyeye ulaştığında yavaşlamaktadır ve Pusluluk değeri TiO_2 konsantrasyonunun artmasıyla önemli bir değişim göstermeyip yatay bir çizgide hareket etmektedir. Şek.2'den de görüldüğü gibi TiO_2 konsantrasyonunun ince filmlerde %2'den, kalın filmlerde ise %0.7'den fazla olduğu durumlarda Pusluluk değerinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Ayrıca, artan film kalınlığı ile aynı Pusluluk değeri daha düşük TiO_2 konsantrasyonu ile elde edileceğinden, film üretiminde büyük avantaj sağlayacaktır.



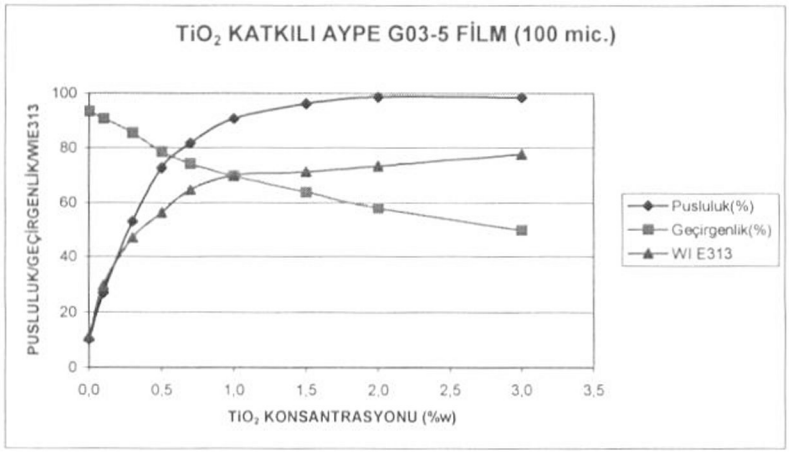
Şek.3. WI E313 değerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Işık geçirgenliğinin tersine; Beyazlık İndeksi, yansıyan ışığın beyaz bileşenini vermektedir. AYPE'nin TiO_2 ile örtücülüğünün ölçülmesinde kullanılan Pusluluk değerleri ile Beyazlık İndeksi (WI E313) sonuçlarının bir paralellik içinde olduğu görülmektedir. TiO_2 konsantrasyonuna bağlı WI E313 değişimleri Şek.3'te verilmektedir. TiO_2 konsantrasyonunun artması ile WI E313 değerinin de arttığı, TiO_2 konsantrasyonun belli bir seviyeye ulaştığında WI E313 değerinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir. Beyazlık İndeksinin ilk artışı, ince filmlere nazaran kalın filmlerde daha keskin olduğu açıkça görülmektedir. Diğer optik özelliklere bakıldığında da görüldüğü gibi TiO_2 konsantrasyonunun belli bir seviyeden sonraki artışları Beyazlık İndeksinde herhangi bir artış sağlamamaktadır.

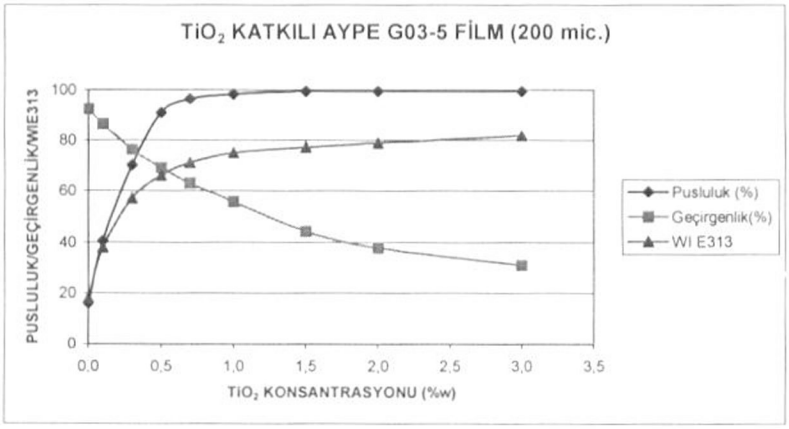
Film üreticilerine kolaylık sağlayacağı düşüncesi ile; tek katlı 50 μm, 100 μm ve 200 μm kalınlıktaki filmlerin TiO_2 konsantrasyonu ile Pusluluk, Toplam Geçirgenlik ve Beyazlık İndeksi değerlerinin değişimleri aynı grafikte verilmiştir (Şek.4, 5, 6).



Şek.4. Pusluluk, Toplam Geçirgenlik ve WI E313 değerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi (film kalınlığı 50 mic.)



Şek.5. Pusluluk, Toplam Geçirgenlik ve WI E313 değerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi (film kalınlığı 100 mic.)



Şek.6. Pusluluk, Toplam Geçirgenlik ve WI E313 değerinin TiO_2 konsantrasyonuna bağlı değişimi (film kalınlığı 200 mic.)

V. Sonuç

1. Toplam ışık geçirgenliği ile TiO_2 konsantrasyonu arasındaki ilişki incelenmiştir. Buna göre:

   a) TiO_2 konsantrasyonunun ince filmlerde %1.5, kalın filmlerde ise %0.7'e kadar arttığı durumlarda Toplam ışık geçirgenliği değeri hızlı bir düşüş göstermektedir.

   b) TiO_2 konsantrasyonunun %1.5'dan fazla olduğu durumlarda ise filmlerin Toplam ışık geçirgenliği değerlerindeki düşüşler belirgin olmamakla birlikte devam etmektedir.

2. Pusluluk ve Beyazlık İndeksi (WI E313) ile TiO_2 konsantrasyonu arasında paralel bir ilişki gözlenmektedir:

   a) TiO_2 konsantrasyonunun %1.5'a kadar artması ile Pusluluk ve WI E313'ün hızlı bir artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu durum kalın filmlerde daha belirgin olmakla birlikte ince filmlerde de tespit edilmiştir.

   b) %1.5'dan fazla TiO_2 konsantrasyonunun, Pusluluk ve WI E313'e önemli bir katkısı olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle %1.5 oranından daha fazla TiO_2 kullanılması daha beyaz film elde edileceğini göstermemektedir.

3. Yapılan bu çalışma ile; üretilmesi planlanan filmin kalınlığına göre istenilen Beyazlık veya istenilen Işık Geçirgenliği için gereken optimum TiO_2 miktarı kolayca tespit edilmektedir. Böylece, filmin renk (süt opak) özelliklerinin gelişmesine katkı sağlamayan fazladan TiO_2 kullanımı önlenmektedir. Ayrıca; TiO_2 tasarrufunun yanı sıra, ekstruder vidasının yıpranması da azalmaktadır.

VI. Kaynakça:

[1] Gachter/Müller, Plastics Additives Handbook, Hanser Publishers, 1990

[2] Mark H.,Bikales N., Overberger C., Menges G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.10, John Wiley & Sons, 1986

[3] Ganz E. Whiteness: Photometric Specification and Colorimetric Evaluation, Applied Optics, Vol.15, No.9, 1976

[4] Ganz E. Whiteness Formulas: A Selection, Applied Optics, Vol.18, No.7, 1979

[5] Mark H.,Bikales N., Overberger C., Menges G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.3, John Wiley & Sons, 1986

AYPE'NİN BÜZÜLME (SHRINK) ÖZELLİĞİNİN FİLM EKSTRUZYON ŞARTLARI İLE İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

THE RELATIONSHIP BETWEEN EXTRUSION CONDITIONS AND SHRINK PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

Feridun ŞENOL[1], Dr. Rahim İŞLER[1], Dilek UZUN[2]
[1] PETKİM Petrokimya Holding A.Ş., Aliağa-İzmir, TÜRKİYE
[2] Celal Bayar Üniversitesi – Manisa, TÜRKİYE

Abstract

The influence of extrusion conditions (take-up ratio of 3m/min, 5 m/min, 8 m/min; blow-up ratio of 1:1, 2:1, 3:1, and 4:1) on shrink properties of Low Density Polyethylene PETİLEN G03-5 were studied using films with thickness of 50 μm, 100 μm and 150 μm. The shrink properties were studied in both Machine Direction (MD) and Transverse Direction (TD). In addition, the effect of shrink temperature (90-160°C) on the degree of shrinkage of 100 μm film, produced at blow-up ratio of 3:1 and take-up ratio of 5 m/min was also investigated.

Özet

Alçak Yoğunluk Polietilen PETİLEN G03-5 ürününden 3 m/dk, 5 m/dk ve 8 m/dk film çekme hızlarında; 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 şişirme oranlarında; 50 μm, 100 μm ve 150 μm film kalınlıklarında katkısız, şeffaf filmler elde edilerek bu filmlerin büzülme (shrink) özellikleri araştırılmıştır. Büzülme, filmin makine yönünde (MY) ve makine yönüne dik (MD) olmak üzere iki yönde incelenmiştir. Ayrıca, film çekme hızı 5 m/dk ve şişirme oranı 3:1 olan işlenme şartlarında elde edilen 100 μm'lik filmin 90 – 160°C arasında (10°C aralıklarla) MY ve MD yönünde büzülmesinin sıcaklığa bağlı değişimi araştırılmıştır.

I. Giriş

Polimerlerin büzülme (shrink) özelliği yıllardır bilinmesine karşın ambalaj sanayiinde kullanımı sınırlı kalmıştır. Shrink ambalajın ürünü sıkıca sarması, şeffaf filmler kullanarak ambalajlanan ürünün rahatlıkla görünmesi gibi avantajlarının

yanı sıra değişik ebatlarda paletleme sistemlerinde de yaygın olarak kullanılır. Çok hafif olmalarından dolayı bir çok yerde (meşrubat kasalarının yerini almıştır) nakliye avantajı da sağlamaktadır.

Shrink özelliğinin temelinde yatan olayın "hafıza etkisi" ("memory effect") olduğu bilinmektedir. Bu olayda tübüler film ekstruzyonu esnasında sarma (çekme) hızı ve şişirme oranı parametrelerinin değiştirilmesi ile makromoleküllerin enine ve boyuna yönlendirmesi sağlanarak dış hava ile filmin soğutulmasıyla yönlendirilen makromoleküllerin "dondurulması" gerçekleştirilir [1]. Bu koşullarda üretilen film erime noktasının biraz üstünde bir sıcaklığa maruz kaldığında "dondurulmuş" makromoleküllerin "çözünmesi" sağlanır ve makromoleküller yönlendirmeye tabi tutulmadan önceki hallerine dönme eğilimine geçerler. Eğer film bir ambalaj malzemesi olarak kullanılır ve içinde de bir ürün olur ise shrink olayında bu film ürünü sıkıca sarar. Ancak bu çalışmada filmin serbestçe, herhangi bir engelle (ambalajlanan ürün v.s.) karşılaşmadan büzülmesi (shrink) esas alınmıştır. Bu büzülmeye (shrink) değişik film ekstruzyon şartlarının etkisi detaylı biçimde incelenmiştir.

Bugün çoğu shrink film imalatçıları ürettikleri filmin shrink özelliklerini deneme yanılma yöntemiyle tespit etmektedirler. Gelişen teknolojiye paralel olarak shrink uygulamasında da yeni bir takım çalışma alanları çıktığından deneme yanılma yöntemiyle üretilen shrink filmleri ya shrinklenecek malzemeyi sıkı bir şekilde sarmamakta, ya fazla çekmekte, ya da delinmekte ve sonuçta ambalaj maliyeti artmaktadır.

Bu çalışmanın amacı gerek ambalaj malzemesi üreten plastikçilere, gerekse bunu ambalaj olarak kullanan firmalara konu hakkında bilimsel ve deneysel bulguları sunabilmek ve bu konudaki kayıpları en aza indirebilmektir.

II. DENEYSEL

Materyaller:

Konunun araştırılmasında PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. üretimi Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) PETİLEN G03-5 (Erime Akış Hızı (190,2.16)=0.27 g/10 dk; Yoğunluk(23°C)=0.920 g/cm^3; Şişme Oranı=1.40) kullanılmıştır.

Film Çekimi:

3 m/dk, 5 m/dk ve 8 m/dk film çekme hızlarında; 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 şişirme oranlarında ve 50 μm, 100 μm ve 150 μm film kalınlıklarında katkısız, şeffaf filmler AMUT EA/30 ekstruderinde (L/D=24) çekilmiştir. Ekstruderin zon sıcaklıkları sırasıyla 160°C, 200°C, 210C°, kafa sıcaklığı ise 210°C'ye

ayarlanmıştır. (Not: Düşük sarma hızında ve ince filmlerde 5:1 ve 6:1 şişirme oranları da incelemeye alınmıştır.)

Büzülme (Shrink) Testi:

Shrink test ASTM D 2732 (Unrestrained Linear Thermal Shrinkage of Plastic Film and Sheeting) [2] metoduna uygun olarak yapılmıştır. Filmlerin Shrink özelliğinin ekstruzyon şartlarına bağlı değişimi 130°C'de incelenmiştir. Ayrıca, film çekme hızı 5 m/dk ve şişirme oranı 3:1 olan işlenme şartlarında elde edilen 100 mikronluk filmin 90 – 160°C arasında (10°C aralıklarla) MY ve MD yönünde büzülmesinin sıcaklığa bağlı değişimi araştırılmıştır. Her iki yöndeki büzülme oranı aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır:

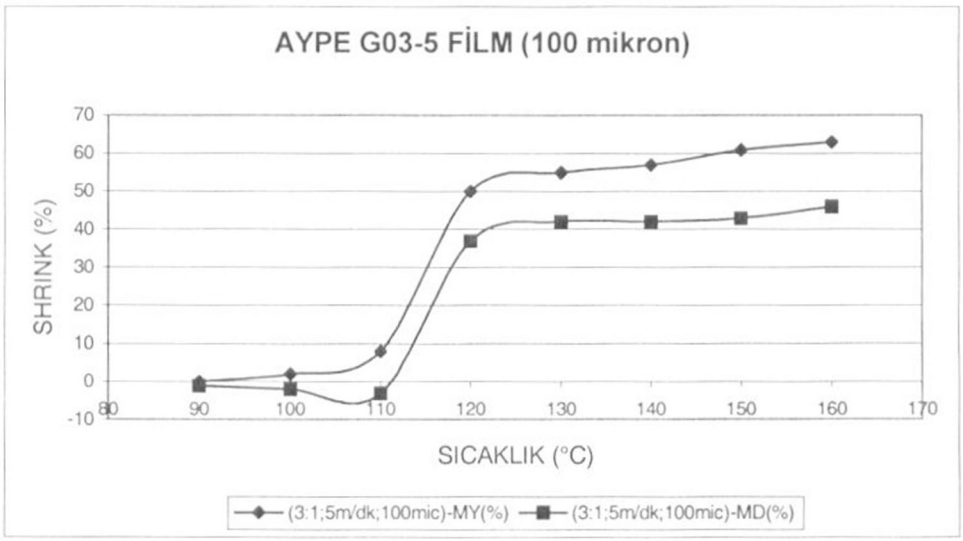
$$\textbf{Büzülme Oranı (Shrinkage), \%} = [(L_0 - L_f) / L_0] \times 100$$

burada: L_0 = ilk uzunluk (100 mm)

L_f = büzülme (shrink) sonrası uzunluk.

III. Bulgular ve Tartışma

Büzülmenin Sıcaklığa Bağlı Değişimi



Şekil.1. Büzülmenin sıcaklığa bağlı değişimi

Büzülmenin ekstruzyon şartlarına bağlı değişiminin hangi sıcaklıkta incelenmesi gerektiğini görmek için önce 3:1 şişirme oranında ve 5 m/dk. sarma hızında

çekilen 100 mikron kalınlıktaki filmin 90 – 160°C arasında değişen shrink test sıcaklığında, makine yönünde (MY) ve makine yönüne dik (MD) yönde büzülmeleri incelenmiştir (Şek.1).

Sıcaklık seçiminin yapılmasında kullanılan filmin hammaddesinin Erime Noktası göz önünde bulundurulmalıdır. Bu çalışmada kullanılan AYPE G03-5 ürününün Erime Noktasının 110°C olduğu bilindiğinden dolayı böyle bir shrink test sıcaklığı seçimi yapılmıştır. Filmin MY'deki büzülmesine bakıldığında sıcaklığın artmasıyla 100°C'de hafifçe başlayan büzülme 120°C'ye kadar hızlı bir artış gösterip daha sonraki sıcaklık artışlarında daha az değişmektedir. Aynı sıcaklık aralığında filmin MD'deki büzülmesi ise MY'nin başlangıçtaki davranışının aksine, 110°C'ye kadar bir genleşme içinde bulunduğu görülmektedir. Genleşmenin olduğu durumlar grafikte negatif büzülme değerleri ile verilmiştir. 110°C'den sonra filmin MD yönündeki büzülmesi MY'deki gibi hızlı bir artış sergilemektedir. Bu artış 120°C'ye kadar devam edip daha sonraki sıcaklık artışlarından pek fazla etkilenmemektedir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalar için shrink test sıcaklığı 130°C'de sabit tutulmuş ve ekstruzyon şartlarının filmin büzülme oranlarına etkisi bu sıcaklıkta araştırılmıştır.

Şişirme Oranının (B.U.R.) Filmin Büzülmesine (Shrink) etkisi

Şişirme oranı (Blow-up Ratio), tübüler film ekstruzyonunda balon çapının ekstruder kafa çapına oranıdır. Kafa çapı sabit olduğundan, bu oran ancak balonu iç hava ile şişirerek değiştirilebilir. Bu işlem ekstruder kafa çıkışında, film daha soğumadan gerçekleşir ve böylece makromoleküllerin makine yönüne dik yönde yönlendirilmesi (orientasyonu) sağlanır [3]. Dış hava ile süratle soğuması sağlanan balon istenilen çapta sabitlenir, başka bir ifadeyle yönlendirilmiş makromoleküller "dondurulur". Bu makromoleküllerin "çözünmesi" ise shrinkleme işleminde sağlanır.

Şekil 2'de sırasıyla Sarma Hızının3 m/dk, 5 m/dk ve 8 m/dk'da sabit tutulduğu durumlarda Büzülmenin (Shrink) şişirme oranına bağlı değişimleri verilmiştir. Şişirme oranının artmasıyla MY'deki Büzülme doğrusal bir düşüş gösterirken aynı zamanda MD yönünde ise Şişirme Oranının 1:1'den 3:1'e kadar artmasıyla bu yöndeki Büzülmesi aşırı bir artış gösterdiği ve daha sonra yataya yakın hafif bir artış sergilediği gözlenmiştir. Sarma hızıyla makine yönünde bir yönlendirme yapıldığından, sarma hızını sabit tuttuğumuzda bu yöndeki orientasyon, şişirme oranının artmasıyla MD lehine azalmaktadır. Dolayısıyla büzülmede alınan sonuçlar filmin ekstruzyonunda "hafızasına" verilen değerlerin açığa vurulmasıdır. Film ekstruzyonunda hangi yönde ne kadar yönlendirme yapıldıysa, o yönde shrinkleme işleminde o kadar büzülme gerçekleşir. Makine yönüne dik yönde büzülmenin arttırılması istendiğinde şişirme oranı arttırılmalıdır, ancak aynı zamanda makine yönünde hafif bir düşüşle karşı karşıya kalınacağı da unutulmamalıdır.

Aynı ekstruzyon şartlarında çekilen filmlerin büzülme oranları kalınlığa bağlı da değişmektedir. Kalınlığın artmasıyla Büzülmenin her iki yönde de azaldığı açıkça görülmektedir.

Sarma Hızının Filmin Büzülmesine (Shrink) Etkisi

Şişirme oranı sabit tutulup, büzülmenin filmin sarma hızına bağlı değişimleri Şekil 3'te verilmiştir. Bu durumda makromoleküllerin makine yönünde orientasyonu söz konusudur. AYPE'nin yapısı itibarı ile makine yönünde daha kolay yönlendirmeye müsait olduğu bilinmektedir [4]. Sarma hızını 3 m/dk'dan başlatabildiğimizden dolayı grafikte görünmemesine karşın bu değerin en küçük sarma hızlarından 3 m/dk'ya kadar hızlı bir artış içinde olduğunu tahmin edebilmek zor değildir. Ancak en ufak bir sarma hızında dahi makine yönünde yönlendirilen makromoleküller, shrinklemede aynı yönde iyi performans göstermektedirler. Şişirme oranı 1:1 olduğu durumlarda, yani makine yönüne dik yönde hiçbir yönlendirmenin yapılmadığı durumlarda, MD yönünde büzülme olmaz, hatta negatif büzülme, yani genleşme gözlenir. Şişirme oranı 2:1 olduğu durumlarda MD yönde büzülme az da olsa gerçekleşir, karşılığında da bu durumda MY'deki büzülmede hafif bir düşüş gözlenir. Sarma hızının artması ile (Şişirme oranı sabit) MY'deki büzülme MD'ye oranla biraz daha fazladır. Şişirme oranın yüksek ve sabit tutulduğu (4:1) durumlarda MD yönündeki büzülme oranı MY'dekine değerlere oldukça yaklaşmaktadır ve her iki yönde de sarma hızının artması ile hafif artış içinde oldukları görülmektedir.

Aynı işleme şartları ele alındığında, film kalınlığının artmasıyla her iki yönde de Büzülmenin azaldığı görülmektedir (laboratuvar tipi ekstruder kullanıldığından 4:1 şişirme oranında 150 mikron kalınlıkta film çekilememiştir).

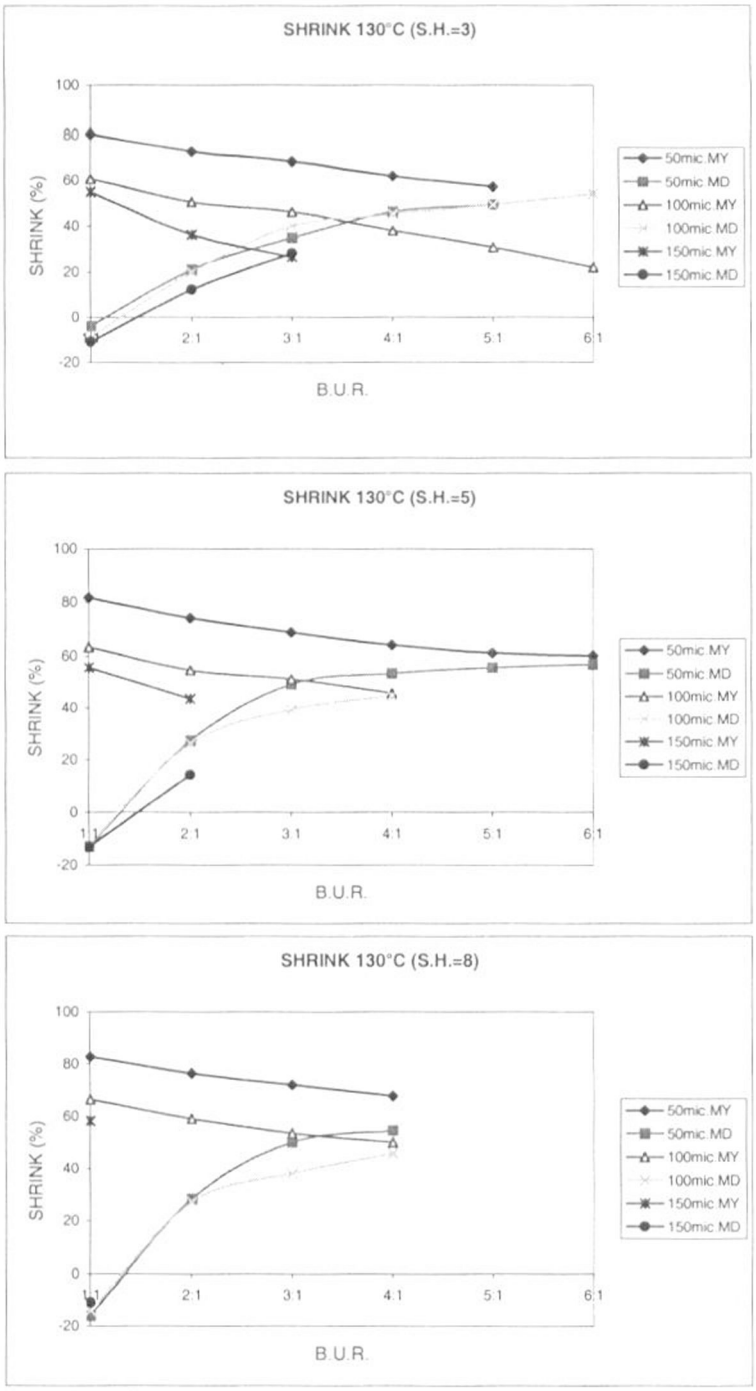
100 μm Kalınlığındaki Filmin İşleme Şartlarına Bağlı Büzülme Oranı

Shrink film üretimi alanında faaliyet gösteren imalatçılara kolaylık sağlayacağı düşüncesiyle en sık kullanılan 100 μm kalınlıktaki filmin değişik sarma hızlarındaki Büzülmelerinin Şişirme Oranına bağlı değişimleri detaylı biçimde ele alınmıştır.

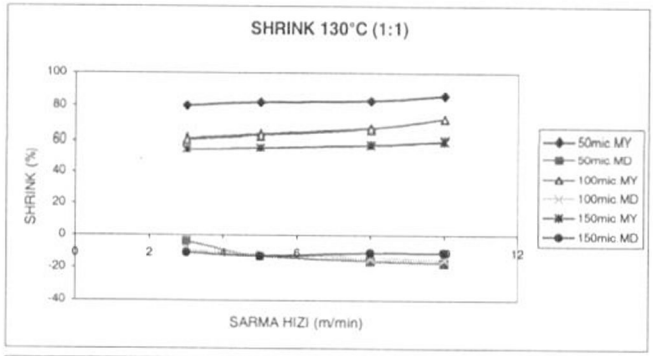
100 μm kalınlıktaki filmin makine yönündeki şişirme oranına bağlı büzülmesi Şekil 4'te verilmiştir. Şişirme oranının artmasıyla makine yönünde (MY) düşüş eğilimi gösteren büzülme oranı, sarma hızının yüksek olduğu durumlarda daha fazla büzülme (shrink) değerlerine sahiptir.

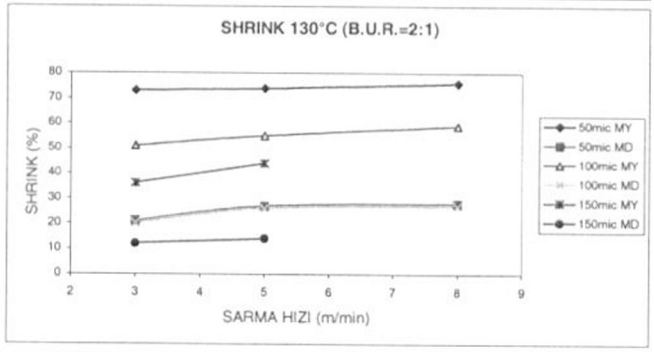
Aynı kalınlık için değişik sarma hızlarında elde edilen filmin makine yönüne dik yöndeki (MD) büzülmesinin şişirme oranına bağlı değişimleri Şekil 5'te verilmiştir. Makine yönüne dik yöndeki büzülmenin sarma hızından pek fazla etkilenmediği, ancak şişirme oranının çok etkili olduğu 3:1 oranına kadar hızlı bir

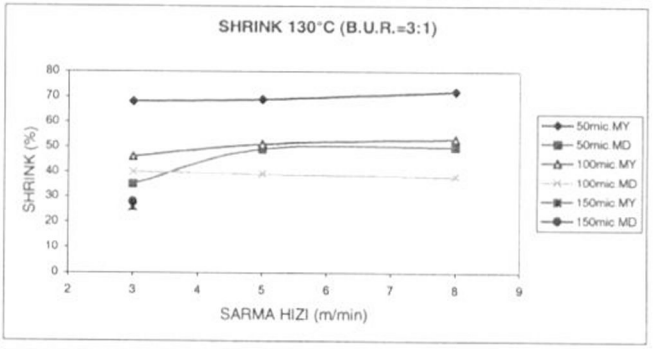
artış içinde olduğu açıkça görülmektedir. Bu yönde kaydedilen olumlu artışlar aynı zamanda makine yönünde düşüşleri de beraberinde getirmektedir. Bu yüzden shrink film üreticisi hangi yönde ne kadar büzülme istendiğini iyi bilmek zorunda olup, ekstruzyon şartlarını buna göre ayarlaması gerekmektedir.

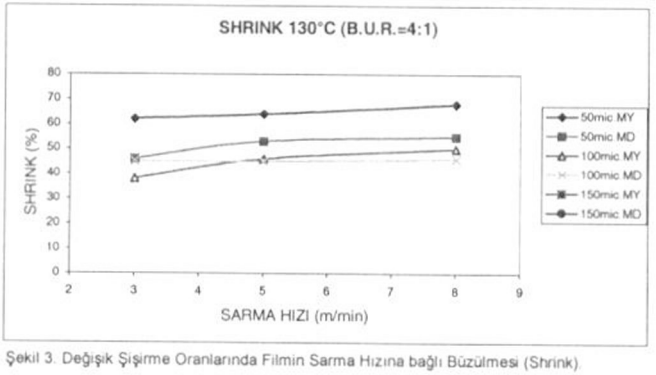


Şek.2. Değişik Sarma Hızlarında Filmin Şişirme Oranına (B.U.R.) bağlı Büzülmesi (Shrink).

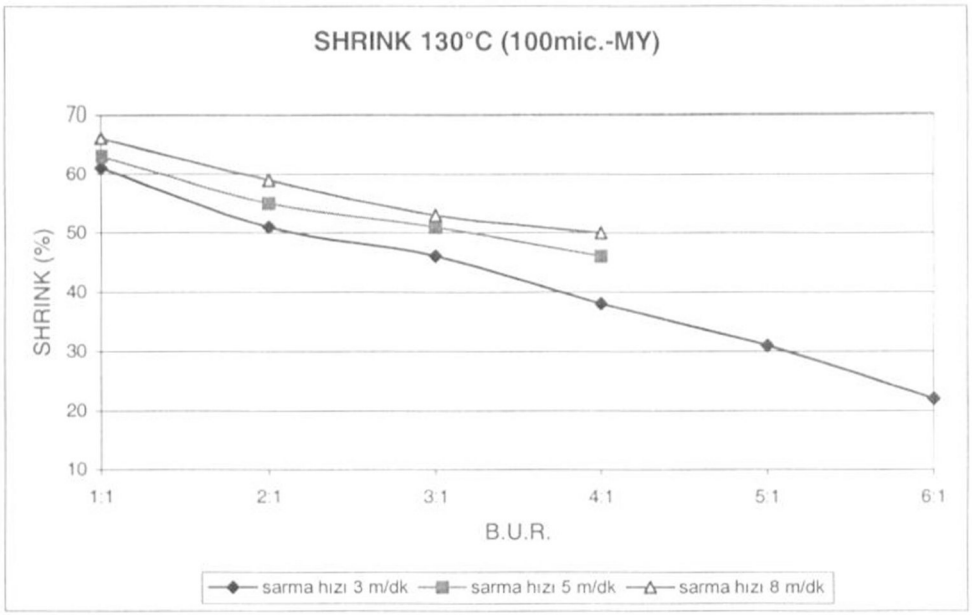




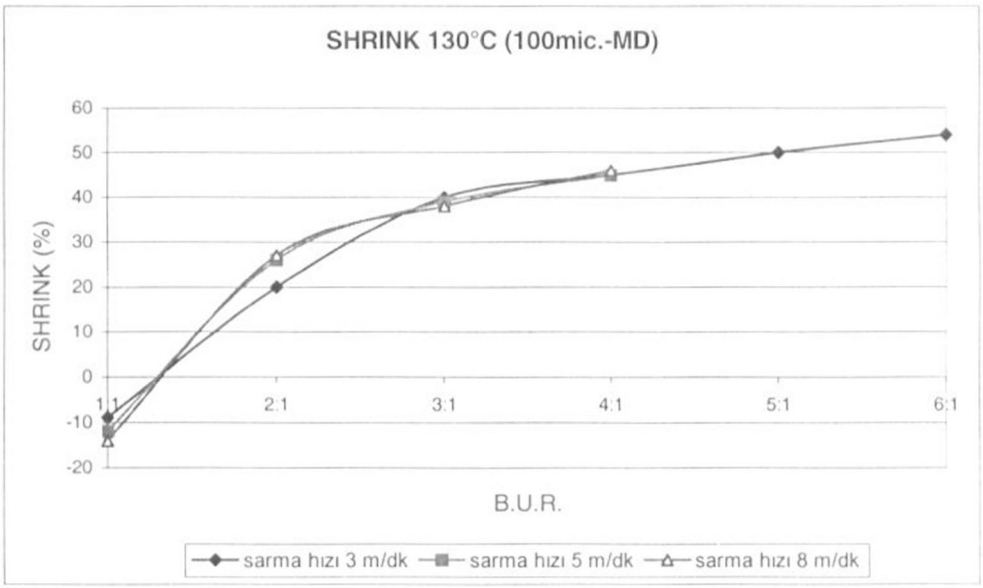




Şekil 3. Değişik Şişirme Oranlarında Filmin Sarma Hızına bağlı Büzülmesi (Shrink)



Şek.4. 100 mikronluk filmin Şişirme Oranına (B.U.R.) bağlı Büzülmesi (Makine Yönünde)



Şek.5. 100 mikronluk filmin Şişirme Oranına (B.U.R.) bağlı Büzülmesi (Makine yönüne Dik yönde)

IV. Sonuç

1. AYPE PETİLEN G03-5 filminin shrink özelliğinin shrink sıcaklığına bağlı olarak 110-120°C arasında, yani kristal fazın erimesiyle, hızlı bir artış içinde olduğu, daha sonraki sıcaklık artışlarının ise shrink özelliğini pek fazla etkilemediği görülmektedir. Ayrıca büzülmenin önce makine yönünde başladığı, daha sonra sıcaklığın 3-5°C artmasıyla makine yönüne dik yönde de devam ettiği görülmektedir.
2. Sarma hızı sabit tutulduğu durumlarda;

   a) Şişirme Oranının artmasıyla filmin shrink özelliğinin makine yönünde düşüş eğiliminde olduğu açıkça gözlenmektedir.

   b) Şişirme oranının 1:1'den 3:1'e kadar arttığı durumlarda makine yönüne dik yönde filmin shrink özelliği hızlı bir artış sergilemekte olup daha sonraki şişirme oranı artışlarında ise bu yöndeki shrink değerlerinde yataya yakın hafif bir artış kaydedilmektedir.
3. Şişirme oranı (B.U.R.) sabit tutulduğunda;

   a) Filmin shrink özelliği sarma hızının artmasıyla makine yönünde artmaktadır.

   b) Sarma hızının artmasıyla filmin makine yönüne dik yöndeki shrink değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir.
4. Ekstruzyon şartlarının aynı olduğu durumlarda filmin shrink özelliği film kalınlığı ile ters orantılıdır. Film kalınlığının artması ile filmin her iki yönde de shrink özelliği azalmaktadır.

V. Kaynakça:

[1] S. Selke, Understanding Plastics Packaging Technology, 65-66, Hanser Publishers, Munich, 1997

[2] ASTM D 2732 (1989), Standard Test Method for Unrestrained Linear Thermal Shrinkage of Plastic Film and sheeting, American Society for Testing Materials, Philadelphia

[3] Birley, A. W., Hawort B., Batcelor J., Physics of Plastics: processing, properties, and materials engineering, 136, Hanser Publishers, Munich, 1992

[4] Mark H., Bikales N., Overberger C., Menges G. Encyclopedia of Polymer Science *and Engineering,* vol.10, 65-77, John Wiley & Sons, 1986

PLASTİK AMBALAJ MALZEMELERİ İÇİN UYGULANAN KALİTE KONTROL TESTLERİ

QUALITY CONTROL TESTS OF PLASTIC PACKAGING MATERIALS

Nil Sırımoğlu Aysun Talay Ali Öziş Dr.Rahim İşler
Petkim Petrokimya Holding A.Ş. Aliağa

Summary

In this work physical and chemical test methods of thermoplastic packaging materials which have been carried out at "Petkim (Aliağa) Quality Control and Technical Service, Polymer Laboratories" have been explained with examples.

In addition, the techniques incorporating termogravimetry, differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectrometry to perform compositional analysis of polymer products and additives have been mentioned.

Özet

Çalışmada Petkim (Aliağa) Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğü Polimer Laboratuvarlarında gerek Petkim'in kendi kullanımı, gerek yurt içi piyasada kullanılan ve üretilen termoplastik ambalaj malzemelerinde (film, plaka, pellet veya toz formda bulunan polimer) uygulanan fiziksel ve kimyasal test metodları örneklerle izah edilmiştir.

Ayrıca Petkim ürünü veya muadil polimer ürünlerin malzeme cinsi ve katkı maddelerinin tanımlanması ile miktar tayinleri konusunda FT-IR, DSC, TGA cihazlarıyla yapılan araştırma çalışmaları gözden geçirilmiştir

1. Petkim Kalite Kontrol Ve Teknik Servis Müdürlüğünde Yapılan Çalışmalar

Petkim Aliağa Kompleksinde 13'ü ürün 5'i yardımcı işletme olmak üzere 18 fabrika mevcuttur. Petkim Aliağa Kompleksi Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğü bünyesindeki 8 laboratuvarda bu fabrikalara ait girdi, proses ve ürün kontrol testleri yapılmaktadır. Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğü'nde ayrıca proses sorunlarını gidermeye ve ürün iyileştirmeye yönelik araştırma faaliyetleri sürdürüldüğü gibi, müşteri şikayetlerinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar ve ücretli analizler de yapılmaktadır.

I. Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin Tespiti

Bu bölümde ambalaj malzemelerinde ve çeşitli polimer malzemelerde uygulanan fiziksel testler kısa başlıklar halinde anlatılmaktadır.

Gerilme Dayanimi (Akma ve KOPMA Noktalarinda)

Gerilme dayanımı testi için 2 mm kalınlığında hazırlanmış ve 48 saat şartlanmış plakadan şekli ve boyutları verilen Dambell numuneler hazırlanır. Plakanın orta bölümünde kalınlık ve genişlik ölçüldükten sonra 2.5 cm'lik mesafe işaretlenerek numune, çeneler arasına yerleştirilir. Ekstansiyometre işaretli bölüme tutturulur. Daha önceden hazırlanmış test metodu seçilerek (5 kN'luk Load Cell ve 50 mm/dk' çekme hızı kullanılır) deney başlatılır. Deney sonucunda elde edilen grafikten Akmada ve Kopmada Gerilme Dayanımı ile % Uzama sonuçları cihaz tarafından hesaplanır. ***Kargı Düşürme ile Darbe Dayanimi:***

Kargı Düşürme Darbe Dayanımı cihazı kullanılarak PE filmlerin darbe dayanımları belirlenir.

Bu testte boru şeklindeki filmin kat yerlerinden biri kesilerek tek kat film haline getirilir. Film, Kargı düşürme cihazındaki kargı çarpma alanına en az 1.5 inch (3.81 cm)uzağa gelecek şekilde ve vakuma alındığında yüzeyde kırışıklıklar meydana gelmeyecek şekilde yerleştirilir. (Kalın filmlerde sıkıştırma bileziği ile film ayrıca gerdirilir. İnce filmlerde bu işleme gerek yoktur.)

Ağırlıklı kargı yerine takılır. Düğmeye basılarak kargının düşmesi sağlanır ve düşen kargı filme çarptıktan sonra havada yakalanır. Sayaçlardan birinde otomatik olarak düşme sayısı kaydedilir. Filmin, kullanılan ağırlık ile çatlayıp çatlamadığı kontrol edilir. Çatlama yoksa ağırlık arttırılarak yeni numunede tekrarlanır ve filmin çatladığı ağırlık tesbit edilir. Filmde çatlak oluşturan ağırlıktan yaklaşık % 10 daha düşük bir ağırlıkla test tekrarlanır. Çatlama meydana gelmişse ağırlığı % 10 miktarında azaltarak test tekrarlanır. Çatlama meydana gelmemişse ağırlığı aynı miktar arttırarak test tekrarlanır. 20 ayrı numunede test tekrarlanarak alınan sonuçlarla ağırlığa karşı grafik çizilir. 20 ayrı numunede grafikte en çok kullanılan ağırlık değerinden geçecek şekilde yatay düz bir çizgi çizilir. Bu ağırlık değeri D (ilk tahmini F50 değeri) olarak alınır. Bu test filmin gövdesinde ve kenarda (kat yerinde) ayrı ayrı yapılır.

Aşağıdaki eşitlikten darbe kuvveti (F50) hesaplanır.

$$F50(gr) = D + \frac{dx(A-B)}{N}$$

D : İlk tahmini F50 değeri.(En fazla kullanılan ağırlık değeri)

d : Arttırılan veya eksiltilen ağırlık miktarı.

A : Grafikte çizilen düz çizginin üzerinde kalan noktaların sayısı.

B : Grafikte çizilen düz çizginin altında kalan noktaların sayısı.

N : Toplam kargı düşürme sayısı.

Filmde Yırtılma Dayanımı

Bu testte; standart boyutlarda hazırlanmış polietilen filmlerin yırtılması için gerekli kuvvet, Elmendorf Tear Tester cihazı ile, belirlenir.

Cihazın seviyesi su terazisi ile ayarlanıp, cihaz sıfırlandıktan sonra film numunesi cihazda iki çene arasına yerleştirilerek filmin yırtılması için kuvvet uygulanır. Yırtılma anındaki kuvvet skaladan okunur. Aşağıda verilen formüle göre Yırtılma dayanımı hesaplanır.

$$R = \frac{32 \times S}{t}$$

R= Yırtılma dayanımı (grf/mikron)

S= Skala okuması

t= Filmin kalınlığı

Çevresel Baskıyla Kırılmaya Dayanım -ÇBKD

Uygun şekilde hazırlanarak mengenede sıkıştırılan PE numune plakaları, yüzey aktif madde (% 1'lik ANTOROX CO-630) içinde 50°C'de bekletilerek çevresel baskıyla kırılmaya dayanımı ölçülür.

Antorox CO-630, yaklaşık 50°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra suda çözülerek %1'lik çözelti hazırlanır ve deney tüpünün içine yaklaşık 120 ml konulur. Daha sonra ağzı kapatılan tüp 50°C'lik su banyosuna yerleştirilerek 30 dk tüpteki çözeltinin sıcaklığının 50°C'ye gelmesi beklenir.

Numune hazırlamak için, 48 saat şartlanmış plakadan 10 adet numune hazırlanır.. Plakalarda çentik açılarak bükme düzeneği mengeneye yerleştirilir ve üzerine çentikli kısımları yukarı gelecek şekilde plakalar yerleştirilir. Mengenede sıkıştırılarak bükülen numuneler aktarma düzeneği ile numune tutucuya yerleştirilir. Numune tutucu, en üstteki numune, sıvının üst seviyesinden en az 13 cm aşağıda olacak şekilde tüpe yerleştirilir ve zaman (tarih ile saat) kaydedilir. Numuneler saatte bir incelenerek kırılan plakalar tespit edilir. Plakaların tamamı kırıldıktan sonra zamana karşı çizilen grafikten 5 numunenin kırıldığı zaman (saat) işaretlenerek F50 değeri olarak verilir.

Renk

Plastik hammadde ve ürünlerinde üretim esnasındaki standart renk ile, ürün çevre koşullarında bekletildiğinde oluşan renk değişimlerinin kontrolü önemlidir. Örneğin; atmosferik şartlara (gün ışığı, ozon, ısı,nem vb) maruz kalan plastik ambalaj malzemelerinde, rengin beyazdan sarıya dönmesi muhtemeldir. Sararma, polimerik malzemenin ya da içerdiği katkı maddelerin degradasyonuna işaret eder. Aşağıda belirtilen renk değerleri ölçülerek, malzemenin farklı skalalardaki renk değerleri saptanabilmektedir.

L Değeri (Lightness): Rengin açıklığını veya koyuluğunu gösterir.

a Değeri: Rengin yeşilden kırmızıya gidişini belirler.

b Değeri: Rengin maviden sarıya gidişini belirler.

Beyazlık/Sarılık İndeksi (WI)/(YI): *(whiteness&yellowiness indice)* Bu değerler, L, a, b değerleriden hesaplanabilir.

x, y, z Değerleri: CIE renk skalasındaki x, y, z, değerleri sırasıyla Hunter skalasındaki L, a, b değerlerine karşılık gelmektedir. Bu değerler matematiksel bağıntılarla birbirlerine dönüştürülebilir.

APHA/PtCo Skalası: Sarılık derecesini gösterir.

Renk Ölçümü Uygulamalarına Örnekler

- PP toz ve pellet numunelerinden 2mm.lik plakalar hazırlanarak, HunterLab-Colorquest test cihazında 10D065 ışık kaynağı seçilerek b renk değeri ölçülür. b değerinin artması, sararmanın (degradasyonun) bir göstergesidir.
- YYPE pellette renk değerleri; 2x150x150mm.lik plakalar hazırlanarak, 10D065 ışık kaynağı ile L, a,b değerleri ölçülerek, beyazlık indeksi (WI) bulunur.
- Ayrıca filmde direkt olarak renk ölçümü için, UV-Visible spektrofotometrede Film tutucu numune aparatı kullanılarak renk ölçümü çalışmalarımız da başlatılmıştır. (Bu testte önemli olan film kalınlığı ölçümü, ölçüm anında direkt olarak filmin ışık yolu üzerindeki kısmında cihaz tarafından yapılmaktadır.)

II. Malzeme Cinsi Ve Katkı Maddelerinin Tayini

Filmlerde (tek katlı, coex, metalize vb) ve diğer ambalaj malzemelerinin hammadde ve son ürününde DSC/FT-IR/TGA cihazları ile koordineli çalışma sonucu malzeme cinsi tayin edilebilmektedir.

Ayrıca polimerden solvent ekstraksiyonu ile ayrılan organik katkılar, UV-Vis spektrofotometre, FT-IR veya Otomatik Titratör cihazları ile nitel ve nicel olarak tayin edilebilmektedir.

İnorganik katkıların içeriği ise direkt olarak polimerden hazırlanan plakada X-Ray spektrofotometre ile tayin edilebildiği gibi, analitik yöntemlerle kül edilerek eritiş yapılan numunede AAS, ICP cihazları ile miktar tayinleri yapılabilmektedir.

Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR) :

Plastikler için en uygun ve geniş kullanım alanına sahip spektroskopik metod infrared metodudur. FT-IR 'deki yeni gelişmeler bu metodun uygulanabilirliğini daha da arttırmıştır. Bugün IR olmaksızın kompleks plastik formulasyonlarının ve malzemelerin analizlerini düşünmek çok zordur.

Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji Infrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorbanslar, pikler ile ifade edilir. Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf , şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır.

Infrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Burada ölçülen absorbans, konsantrasyona ve ışık yolundaki numune kalınlığına doğrudan bağlıdır.

IR spektrumları, piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre irdelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir.Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir.

Polimer numunelerde FT-IR çalışmalarında en önemli hususlar; uygun numune hazırlamak ve de elde edilen spektrumları yorumlanmaktır.

Numune Hazırlama

- Pellet, toz formundaki polimer numuneler, şeffaf pres film (80-200 mikron kalınlığında) haline getirilerek hazırlanır.
- Bazı durumlarda toz numunelerden KBr ile karıştırıp soğuk pres yapılarak şeffaf disk oluşturulur.
- Katı numuneler için Mull tekniği kullanışlıdır. Toz edilen numune Nujol ile karıştırılarak macun haline getirilir. Yuvarlak sele sürülerek spektrumu alınır.
- Film numuneleri ile doğrudan ölçüm yapılabilir.

- Kasa, şişe, bidon gibi plastik ambalaj malzemeleri ile yine pres film hazırlanır.
- Şeffaf pres film elde edilemiyorsa 10x3cm boyutlarında plaka kesilerek ATR (Attenuated Total Reflection Attachment) aparatı ile ölçüm yapılır. ATR, coex formundaki filmlerde dış ve iç yapı elemanlarının tanımlanmasında son derece faydalıdır. Ancak ATR ile ölçümlerde hassasiyet düşük olduğundan, nicel analiz pek başarılı olamamaktadır.
- Wax şeklindeki numunelerle, doğrudan KBr sel üzerine sürülerek ölçüm yapılır.
- Sıvı numuneler, sandviç tekniği ile demountable cell ya da sealed liquid cell kullanılarak ölçülür.
- Bazı numunelere diğer analitik yöntemler (ekstraksiyon, piroliz vb) uygulanır, CCl_4, DMF gibi uygun bir solvent içinde çözülen polimer numunesi, KBr sel üzerine sürülerek spektrumu alınır.
- Kauçuk numuneleri piroliz edilerek, pirolizat ürünleri CCl_4 içinde toplanır. KBr sele sürülen numune CCl_4 uçurularak spektrumu alınır.
- Organik katkı maddelerinin teşhisi isteniyorsa, katkı maddeleri uygun solventle polimerden ekstrakte edilerek deriştirilir. Çözelti, sandviç aparatına yerleştirilerek spektrumu alınır. Bu şekilde nitel ve nicel tayinler yapmak mümkündür. Ancak kantitatif çalışmalarda kalibrasyon grafiği hazırlamak için gerekli standart maddeyi, piyasadaki çeşitli ticari katkı maddelerinin her birinin kimyasal yapısına uygun olarak temin etmek zor olduğundan bir takım sorunlar yaşanmaktadır.

Spektrumların Yorumlanması

Önceden yayımlanmış IR spektrum atlaslarına bakarak yorum yapmak mümkündür, ancak bu hem çok zaman alır, hem de bilgilerin sürekli güncellenmesi gerekmektedir. Bu nedenle FT-IR cihazının belleğinde kendi çalışmalarımızla bir kütüphane oluşturmak önemlidir. Bu çalışmaların verimi ve çeşitliliği zamana ve bilgi birikimine bağlı olarak artmaktadır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Genel olarak küçük veya büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde ısı alış-verişi ile bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olmaktadır. DSC ile termal karakterizasyon ise, değişimlerin absorblanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanmaktadır. Bir polimerik malzemeyi düşük sıcaklıklardan itibaren ısıtmaya başladığımızda, sahip olduğu morfolojiye (kristalin ve amorf özellikler) bağlı olarak değişik geçişlere sahip olabilir.

Bir DSC hücresi esas olarak iki adet kalorimetreden oluşmaktadır. Bunlardan birine numune içeren kroze, diğerine ise referans içeren kroze yerleştirilir. (Genellikle aluminyum kroze kullanılır). Değişen sıcaklıkla birlikte her iki krozeye aktarılan ısı farkı milivolt olarak algılanarak buradan numune krozesindeki numunenin aldığı veya verdiği ısı kayıt edilir. Bu ısı farkı bize organik veya inorganik esaslı herhangi bir malzemedeki enerji alış-verişi ile paralel giden herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak açıklayabilme olanağını verir.

DSC Uygulamalarına Örnekler

Malzeme Tanımlanması

Numune; pellet , film veya plaka formunda ise ince ince doğranır. Toz numuneler doğrudan tartılır. Yaklaşık 2-10 mg numune, Al krozede tartılır. Al kapak krimpırda sıkıştırılır. Numune bölmesine yerleştirilir. Aynı şekilde hazırlanan boş (veya alumina konmuş) bir aluminyum kroze referans bölmesine yerleştirilir. İstenen sıcaklığa kadar, sabit bir hızla, inert atmosferde (çoğunlukla azot) ısıtılır, ya da soğutulur. DSC'de Al kroze ile 500°C'ye kadar, Pt kroze ile 700°C'ye kadar ısıtma yapılabilir. Polimer numuneleri için genellikle 50°C/dak hızı ile bir ön ısıtma yapılarak termal hafıza (thermal history) silme işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra 10°C/dak hızı ile yavaş bir ısıtma ve soğutma programı uygulanarak termogram çizdirilir. Elde edilen termogram üzerinde; camsı geçiş, erime ve kristallenme pikleri hatta dekompozisyon eğrisi incelenerek değerlendirilir. Bu çalışmalarda homopolimer, kopolimer, blend tanımlamaları rahatlıkla yapılabilir. Yorumlamalar FT-IR sonuçları ile de karşılaştırıldığında kesin karara varılabilir.

Camsı Geçiş Sıcaklığı

Bu geçiş, polimerlere ait karakteristik bir özelliktir. Polimer; Tg altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılgandır. Tg üzerinde ise esnek,bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçer. Tanım olarak polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır. Başka bir tanım, bir polimerde zincirlerin serbest olarak hareket edebileceği hacmın toplam hacma oranının 1/40 olduğu sıcaklıktır. Bu bir faz geçişi değildir. Sadece polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorblayarak hareketlerini arttırmaya başladıkları bir geçiştir. Bu geçiş poli(butadien), poli(isopren), poli(siloksan) gibi esnek zincirli ve amorf polimerlerde oda sıcaklığının altında gözlenir. Poli(stiren), Poli(metilmetakrilat) gibi polimerlerde ise oda sıcaklığının oldukça üzerinde gözlenir. %100 kristallenmiş bir polimerde Tg sıcaklığı gözlenemez, Tg, amorf yapıya ait bir özelliktir. Bu özellikten yararlanılarak, polimerin kristal yapısı hakkında bilgi edinilir. Ayrıca karakteristik Tg değerleri bize polimer tanımlanmasında ışık tutar.

Kristalizasyon Piki (Tc)

0 Herhangi bir polimer molekülünün veya küçük moleküller topluluğunun sık istiflenmesinin gözlendiği sıcaklıktır. Küçük moleküller için bu, erime sıcaklığı ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta olur. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında gözlenir.

Erime sıcaklığı ile Tg arasındadır. Termogramda egzotermik pik olarak gözlenir.

Kristalizasyon noktası ve pik alanı ile hesaplanan kristalizasyon enerjisi malzeme tanımlanmasında önemlidir.

Erime Piki (Tm)

Erime, kristalin yapıya ait endotermik bir faz geçişidir. Isı absorblanması ile, moleküller arasındaki Cohesive Kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirlerinin üzerinden kaymaya başlar. Bu olay küçük moleküllü bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken, polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni ise zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunluklarda olmasıdır. Erime piki, termogramda endotermik olarak belirlenir. Erime noktası ve pik alanı ile hesaplanan erime entalpisi malzeme tanımlanmasında önemlidir.

Termal Bozunma

Artan sıcaklıkla birlikte polimer zinciri üzerinde önce en kararsız gruplardan başlamak üzere kopmalar olur. Kopan grupların oluşma entalpisine (Heat of formation) bağlı olarak bozunma egzotermik veya endotermik olur. Polimerlerin termal bozuması, Termogravimetrik Analiz cihazı ile izlenebilir.

Oksidatif Kararlılık

Polimer numunesi; erime noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta (ancak termal bozunma sıcaklığının altında) hava veya oksijen atmosferinde bekletildiğinde okside olarak bozunur. Her polimerin belirli bir sıcaklıkta oksijene dayanım süresi vardır. DSC cihazı ile polimerin, belirli bir sıcaklıkta oksijene maruz kalmasından itibaren okside olmaya başladığı ana kadar geçen süre Oksidatif Kararlılık Süresi olarak belirlenir. Bu değer, plastik ambalaj hammadde ve son ürünlerinin tanınmasında ve dayanıklılıklarının karşılaştırılmasında yol göstericidir.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numune alumina kroze içine konarak TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5-20mg), numunenin özelliğine göre uygun gaz (inert veya reaktif gaz) seçilerek,

uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. (1600°C'ye kadar ısıtma yapılabilmektedir. Genellikle polimer numuneleri için 1000°C'ye kadar 10°C/dak hızı ve 50ml/dak gaz akışı programlanır. 600°C'de azot atmosferinden havaya geçilir). Numune kütlesindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Ayrıca boş kroze ile aynı şartlarda blank çalışması yapılır. Çizilen termogramlarda istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanır. Eğrinin 1. ve 2. türevi alınabilir, SDTA eğrisi çizdirilebilir, eğriler arasında matematiksel işlemler yapılabilir.

TGA İle Uygulamalara Örnekler

TGA/SDTA cihazı; polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışını incelemek suretiyle malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır.

Nicel Analiz

- Uçucu madde (Nem, solvent, monomer vb)
- Polimer içeriği
- Karbon siyahı-karbon fiber
- Kül, cam elyaf (glass fiber), dolgu maddesi (filler)

Nitel Analiz

- Dekompozisyon kinetiği polimerden polimere değiştiği için, polimerin pirolize olduğu sıcaklık aralığı, polimer ya da polimer karışımı hakkında teşhis olanağı sağlamaktadır.
- SDTA sinyali ile egzotermik ve endotermik piklerin izlenmesi, malzemenin erime ve bozunması hakkında ayrıca bilgi vermektedir.

İnorganik Katkı Maddelerinin Tayini

SiO2, CaCO3, TiO2, Talk vb inorganik katkı içeren polimer numunelerinde önce analitik yöntemlerle veya TGA ile kül ve polimer miktarları tayin edilir. Kül içeriğini tanımlamak için, preste uygun sıcaklık ve basınçta polimer tabletleri hazırlanarak XRF cihazında ölçüm yapılır. Nicel analiz için numune ile aynı base polimeri ve aynı katkıları içeren standart tabletler hazırlamak önemlidir. Bu mümkün olmadığı zaman polimer numunesi kül edilerek tablet hazırlanır ve de inorganik standartlara karşı ölçüm yapılır. Bazı durumlarda kül; soda eritişi-HCl ya da lityumtetraborat-HCl eritişi ile çözünürleştirilerek, hazırlanan çözelti ile ICP veya AAS cihazında standart çözeltilere karşı ölçüm yapılmaktadır.

Organik Katkı Maddelerinin Tayini

Plastik ambalaj malzemelerinde kullanılan antistatik (tersiyer amin), slipping (oleamid, erucamid) gibi organik katkı maddeleri monokloroasetik asit ekstraksiyonu ile polimerden ayrıldıktan sonra, perklorik asit ile otomatik titratör cihazında titrasyon yöntemi ile tayin edilmektedir. (%1-3 konsantrasyon aralığında katkı içeren malzemeler)

Seralık filmlerde UV ışınlardan koruyucu olarak kullanılan UV Absorber (Benzophenon) , UV Quencher (UV-Nikelli katkı) ve UV Light Stabilizer (HALS) gibi katkılar; FT-IR/UV-VIS spektrofotometre cihazları ile tayin edilebilmektedir. Doğrudan film numunesinde ölçüm yapılabildiği gibi, ekstraksiyon ile polimerden ayrılan katkı maddeleri uygun çözücüye alınarak ölçüm yapılabilir. Katkı maddeleri, önce FT-IR cihazı ile tanımlanır. Sonra UV-VIS spektrofotometre ile nicel olarak tayin edilir. Katkı maddesinin polimer içindeki konsantrasyonu % mertebesinde ise, FT-IR ile de nicel analiz mümkün olmaktadır. Ancak UV-VIS spektrofotometre ile, numune hazırlama koşullarını değiştirmek suretiyle, hem %, hem de ppm mertebesinde analiz yapılabilir. Ayrıca UV-VIS spektrofotometrede her seferinde kalibrasyon grafiği çizmek gerekmediği için daha pratik bir tekniktir.

Plastik malzeme içindeki antioksidant katkılar da (hindered phenol gibi) aynı yöntemlerle tayin edilmektedir.

Polimer Testlerinde Kullanılan Cihazlar

SIRA NO	CİHAZ ADI	MARKA	MODEL	KULLANILDIĞI YER	REFERANS DÖKÜMAN
1	FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROFOTOMETRE (FT-IR)	NICOLET	MAGNA 550	MALZEME CİNSİ VE KATKI MADDELERİ TEŞHİSİ	ASTM E-168, ASTM E-1252
2	DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE (DSC)	SHIMADZU	DSC-50	ERİME,KRİSTALLENME, CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞI	ASTM E-794, ASTM D-3417
3	TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ CİHAZI (TGA)	METTLER	TGA/SDTA 851e	NEM,UÇUCU MADDE, KIZDIRMA KAYBI, KÜL,BOZUNMA	ASTM E-1131
4	X-RAY SPEKTROFOTOMETRE (XRF)	ARL	9400	İNORGANİK KATKI MADDELERİ ANALİZİ	ASTM E-1621
5	UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE	SHIMADZU	UV 2501 PC	İNORGANİK VE ORGANİK KATKI MADDELERİ ANALİZİ	ASTM E-169
6	ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRE (AAS)	SHIMADZU	AA670	İNORGANİK KATKI MADDELERİ ANALİZİ	
7	INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ICP)	LEEMAN Labs	DRE	İNORGANİK KATKI MADDELERİ ANALİZİ	ASTM E-1479
8	OTOMATİK TİTRATÖR	METTLER	DL-25	ANTİSTATİK/SLIPPING KATKI MADDELERİ TAYİNİ	ALK-520
9	RENK CİHAZI	HUNTER LAB	COLOR QUEST	FİLM VE PLAKADA X,Y,Z VE Lab DEĞERLERİ ÖLÇÜMÜ	ASTM E-313
10	YOĞUNLUK CİHAZI (DERECELİ YOĞUNLUK TÜPÜ)	SHIBAYAMA	TYPE A	POLİMERDE YOĞUNLUK TAYİNİ	ASTM D-1505
11	UNIVERSAL TEST CİHAZI	INSTRON	4411	GERİLME DAYANIMI-UZAMA	ASTM D-638, ASTM D-882
12	MALZEME TEST CİHAZI	LLOYD	LR5K	GERİLME DAYANIMI-UZAMA-COF(SÜRTÜNME KATSAYISI)	ASTM D-1894
13	YAŞLANDIRMA TEST CİHAZI	HERAEUS	XENOTEST ISO	PLASTİK NUMUNELERİN HIZLI YAŞLANDIRILMASI	ALK-35/ISO 4607
14	FALLING DART IMPACT (KARGI DÜŞÜRME)	DAVENTEST	-	DARBE DAYANIMI (FİLMLERDE)	ASTM D-1709
15	IZOD DARBE DAYANIMI	TESTER SANGYO	IM-501	NUMUNENİN DARBE DAYANIMI ÖLÇÜLÜR.	ASTM D-256
16	YIRTILMA DAYANIMI TEST CİHAZI	DAVENTEST	-	YIRTILMA DAYANIMI (FİLMLERDE)	ASTM D-1922
17	OLSEN- BÜKÜLMEZLİK (STIFNESS)	TOYOSEIKI	-	MALZEMENİN BÜKÜLMEYE KARŞI DAYANIMI ÖLÇÜLÜR	ASTM D-747
18	BÜKÜLME MODÜLÜ (FLEXTURAL MODULUS)	INSTRON	4411	MALZEMENİN BÜKÜLMEYE KARŞI DAYANIMI ÖLÇÜLÜR	ASTM D-790
19	ÇEVRESEL BASKIDA KIRILMA DAYANIMI(F50)	-	-	ÇEVRESEL BASKIYLA KIRILMA DAYANIMI ÖLÇÜLÜR.	ASTM D-1693