

Dosya Konusu

Kimya Müh. Gürhan Uluğoğulları'ndan

Genel Satış Direktörü
Ant Teknik



Polimer Endüstrisinde Analitik Cihazların Yeri ve Önemi

Hammadde girdi kontrolünden, üretim ve kalite kontrole...

Monomerlerin bir araya getirilmesi ile ortaya çıkan doğal veya suni malzemelere "polimer" adı verilmektedir. Gıdadan boyaya, tekstilden boyaya binlerce uygulaması ile, polimerler günlük hayatımızın vazgeçilmez birer parçası haline gelmiştir.

PE, PEEK, PP, PVA, PVC, Naylon, PDMS, PMMA, PET, PTFE maddeler, polimer çözeltileri, süspansiyonlar, gıda ve içecek ambalajları, yapıştırıcılar, tüketim ürünleri, boyalar, mürekkepler ve fiberler polimerik özellik gösteren malzemelerden bazılarıdır.

Ürün geliştirme sürecinde, polimer katkılarının ürüne esneklik, iletkenlik, görünüm, sertlik, renk, yanıcılık, ısıya ve ışığa dayanıklılık gibi özellikler açısından etkileri önem arz etmektedir. Polimer katkıları performansları, güvenli olmaları ve üretim maliyetleri gibi çeşitli kriterlere göre değerlendirilmekte ve sınıflandırılmaktadır. Polimer formülasyonu geliştirilirken ise sınıflarına ve kullanım amaçlarına göre çok sayıda farklı polimer kullanılabilir. Polimer üretim sürecinde analitik cihazlar, polimer katkılarının ve zararlı malzemelerin değerlendirilmesinde; polimer formülasyonlarındaki bilinmeyen katkıların tespitinde; hammadde girdi kontrolü, kalite kontrol ve Ar-Ge aşamalarında; fiziksel özelliklerin değerlendirilmesinde; ürünün termal özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu makalede, polimer endüstrisinde analitik cihazların kullanım yerleri ve önemi üzerinde durulacaktır.

Hammadde Girdi Kontrolleri

1. Moleküler Ağırlık Dağılımının Ölçümünde HPLC-GPC Sistemi

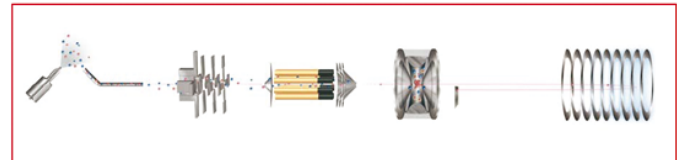
HPLC sıvı mobil faz kullanılan bir kromatografi tekniğidir. Bu yöntemde mobil faz bir yüksek basınç pompası yardımı ile katı ile dolu bir ayırım kolonuna sabit hızda

gönderilir. Mobil fazın akışına bırakılan numunenin içindeki bileşenler ise kolon içerisindeki hareket hızlarındaki farka göre birbirinden ayrılır. Farklı katı faz ve mobil faz kombinasyonları farklı ayırım modlarına olanak sağlar. Örnek olarak, katkı maddeleri gibi görece düşük moleküler ağırlığa sahip bileşenlerin ayırımı ve kantitatif olarak tespiti için ters faz kromatografisi kullanılmakta iken polimer bileşenlerinin moleküler ağırlık dağılımının ölçümü için ise size exclusion kromatografisi (SEC) kullanılmaktadır.

Ayrıca, mobil fazın ayırım kolonundan fraksiyonlanması ile numune karışımları içerisinde istenilen bileşenlerin preparatif olarak saflaştırılmasına olanak sağlanmaktadır.

2. Bilinmeyen Polimer Katkılarının Tespitinde LCMS-IT-TOF Sistemi

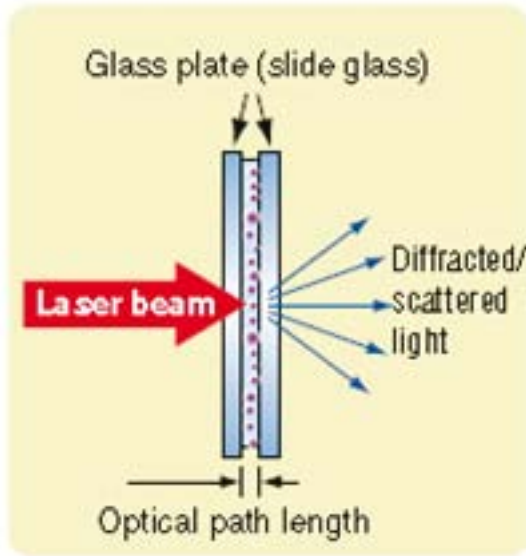
3 Boyutlu İyon Trap Time-of-Flight Kütle Spektrometresi HPLC kolonundan gelen bileşenlerin kütlelerini analiz etmek ve yapısal tanımlama amacıyla kullanılmaktadır. Time-of-Flight (TOF) teknolojisi kısa sürede sentetik makromoleküllerin karakterizasyonu için tercih edilen kütle spektrometresi konumuna gelmiştir. TOF geniş bir kütle aralığında yüksek hassasiyetle yüksek spektral rezolüsyonu birleştirmektedir. Hassas kütle ile birlikte MSn ölçümleri yapılabilmesi, LCMS-IT-TOF ile hızlı ve kolay tanımlama yapılmasına olanak sağlamaktadır. MSn ile kompozisyonel formülün belirlenmesi ve kompozisyonel formül kullanılarak bileşen veritabanının taranması polimer katkılarının tespit edilmesi için kullanılabilecek gerçekçi ve tercih edilen bir yöntemdir.



Şekil 1. LCMS-IT-TOF İyon Yolu

3. Tanecik Boyutu Dağılımı Ölçümlerinde Lazer Difraksiyon Tanecik Boyutu Ölçme Cihazı

Partiküllerin üzerine bir lazer ışını yöneltildiğinde, ışın kırılarak saçılacaktır. Kırılma ve saçılma modelleri taneciklerin çaplarına göre farklılık göstermekte ve taneciklerden kaynaklanan modellerin belirlenmesi ile tanecik boyutu dağılımı nanometreden milimetre aralığına kadar tespit edilebilmektedir.



Şekil 2. Lazer Difraksiyon Tanecik Boyutlu Ölçüm Prensipli
Polimer maddelerin hammadde girdi kontrollerinde ayrıca, viskozite özelliklerinin belirlenmesi için reometreler; kompresyon gücünün belirlenmesi için mikro kompresyon test makineleri; moleküler ağırlık dağılımının ölçümü için ise alternatif yöntem olarak MALDI-TOF Kütle Spektrometreler kullanılabilmektedir.

Ürün Değerlendirme

1. Elementlerin ve Yabancı Maddelerin Analizinde Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) Floresans Spektrometreler

Bu cihaz, X ışını ile excite edilmiş floresan X-ışınının re-emisyonunun analiz edilmesi için kullanılmaktadır. Bu, numuneyi tahrip etmeyen bir analizdir. Numunenin ön hazırlığı kolay olduğu için de kısa sürede analiz olanağı mevcuttur. EDX cihazları element analizleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.

2. Katkı Maddelerinin Analizi ve Preperatif olarak İzole Edilmesinde HPLC Sistemi

Söz konusu sistem aynı zamanda moleküler ağırlık dağılımının ölçümü için de kullanılmaktadır.

3. Kantitatif Analizlerde Atomik Absorpsiyon ve ICP Sistemleri

Atomların absorpsiyon ve emisyon özelliklerini kullanarak element analizlerinin kısa sürede yapılabilmesi mümkündür. Numuneler ölçüm için çözelti içerisinde bulunmalıdır. Bu yöntemler hammaddelerin içinde bulunabilen kadmiyum ve kurşun gibi ağır metallerin ve silikon depozitlerin analizi için kullanılmaktadır.

4. Kompozisyon, Moleküler Yapı, Termal Kararlılık ve Termal Dekompozisyon Mekanizmasının Analizinde GCMS Pyroliz Ölçüm Sistemi

Numuneler termal olarak dekompoze olmakta ve pyroliz ürünleri ile uçucu bileşenler GC ve GCMS cihazları kullanılarak analiz edilmektedir.

Pyroliz gaz kromatografisi (Py-GC) ile, uçucu olmayan bileşenler ve substrat polimerler analiz edilmektedir. Termal olarak dekompoze olan fragmentler bir GC kapiler kolon ile ayrılmakta ve her bir bileşen kütle spektrometre ile tanımlanmaktadır.

Ayrıca, geliştirilmiş gaz analiz (EGA) metodu ile, numune ısıtıldığında ortaya çıkaran gazın içindeki çeşitli bileşenlerin analizi mümkün olmaktadır. Antioksidanlar, plastifiyanlar ve ısı stabilizatörleri gibi katkıların mikroanalizleri yapılabilmektedir.



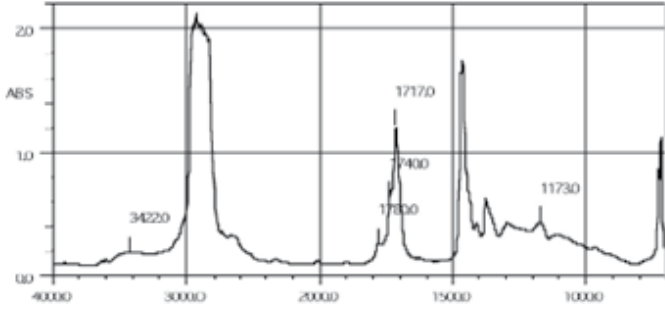
Şekil 3. Shimadzu GCMS-QP2010 Gaz Kromatografi Kütle Spektrometre Sistemi

5. Temel Bileşenlerin Kalitatif ve Yapısal Analizinde Fourier Transform Infrared Spektrometre Sistemi

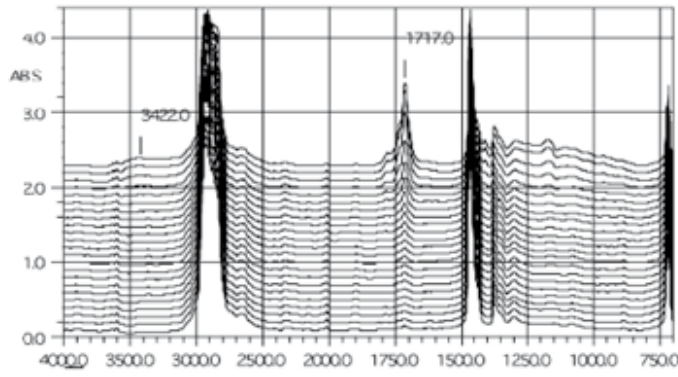
Infrared spektrum, moleküller arası titreşimlerden yola çıkarak numunelerin yapılarına dair bilgi edinmek amacıyla kullanılmaktadır. Elde edilen spektrum sayesinde, moleküllerini oluşturan fonksiyonel gruplar ve moleküllerin kendisi için kalitatif analiz yapmak mümkün olmaktadır. Ölçüm, kısa bir numune hazırlığından sonra veya ATR ataçmanı kullanılarak doğrudan yapılabilmektedir. ATR ataçmanı sayesinde numunenin yüzeyinden ölçüm alabilmek mümkün olmaktadır.

Plastik ve kauçuk gibi polimerik malzemeler ısıya veya ışığa maruz kaldıklarında bozunmaya uğramaktadır. Polimerlerin bozunmasında oksijenin, yani oksidasyonun etkisi yüksektir. Oksijen ile bağlanma infrared bölgede meydana gelmektedir. Polimerler okside olduğunda, yüzeydeki oksidasyonun durumu polimerin iç kısımlarındaki oksidasyondan büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Oksidasyonun yüzeyden iç kısımlara doğru incelenmesi için en etkili yöntemlerden biri infrared mikroskop kullanılmasıdır. FTIR cihazı infrared mikroskobu ile birlikte kullanıldığında 10 µm'ye kadar numunelerin yapısal analizi yapılabilmektedir.

Polimer Endüstrisinde Analitik Cihazların Yeri ve Önemi



Şekil 4. Polietilen termal oksit yüzey katmanlarının infrared spektrumu



Şekil 5. Her bir polietilen termal oksit katmanının spektrumu

Kalite Kontrol

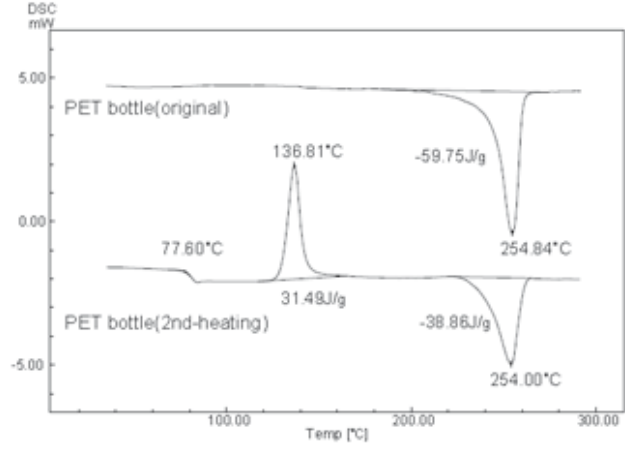
1. Kristalizasyon, Füzyon Termal Dekompozisyon ve Viskoelastisite Analizlerinde Termal Analiz (DSC, DTG, TGA, TMA) Sistemleri

Isı absorpsiyonu, spesifik ısı kapasitesi, reaksiyon hızı, buharlaşma ve dekompozisyon, gaz absorpsiyonu, nem içeriği, ısı dayanımı, termal genişleme-büzülme gibi özelliklerin belirlenmesinde termal analiz sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimerler üretim prosesi esnasında çeşitli ısı işlemlere tabi tutulmaktadır. Bu ısı işlemler ürün kalitesi üzerinde doğrudan etkili olduğundan termal özelliklerin anlaşılması ve üretim prosesi esnasında optimum sıcaklık kontrolünün uygulanması gerekmektedir. Bir ürünün termal özelliklerinin belirlenmesi fiziksel özellikleri ile sıcaklık arasındaki ilişkinin değerlendirilmesini içermektedir. Fiziksel özellikler kütle, sıcaklık, entalpi, boyutlar ve dayanıklılık gibi özellikleri kapsamakta ve farklı özelliklerin belirlenmesinde farklı termal analiz sistemleri kullanılmaktadır.

Termal analiz, bir maddenin bir sıcaklık programına uygun olarak sıcaklık değiştirilirken, ürünün fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir dizi tekniği içermektedir. Bu teknikler polimerlerin termal karakteristikleri ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılmaktadır. Örnek olarak, diferansiyel termal analiz veya diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) füzyonun incelenmesi için; termogravimetri veya simultane termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (Simultane DTA-TG) dehidrasyon

ve termal dekompozisyon sonucunda oluşan ağırlık değişimlerinin incelenmesi için; termomekanik analiz (TMA) ise genişleme ve büzülmenin incelenmesi için kullanılabilir.



Şekil 6. Isıl işlemin PET (polietilentereftalat) üzerindeki etkisi / PET şişenin DSC eğrileri (Orjinal ve 2. Isıtma)



Şekil 7. Shimadzu Termal Analiz Serisi

Polimer Endüstrisinde Analitik Cihazların Yeri ve Önemi

2. Yüksek Çözünürlükte Gözlem, Numune Yüzeyi Pürüzsüzlüğü ile Malzeme Yüzeyi Sertliğinin Analizi ve Faz Ayırımında Taramalı Prob Mikroskobu

Numune yüzeyinin minyatür bir prob ile taranması 3 boyutlu şekillerin yüksek büyütme oranı ile gözlemlenmesine olanak sağlamaktadır. Numune yüksekliği hassas olarak ölçülebilmekte ve yüksek çözünürlükte gözlem, numune yüzeyi pürüzsüzlüğü ile malzeme yüzeyi sertliğinin analizi ve faz ayırımı yapılabilmektedir.

3. Kompozisyon, Moleküler Yapı, Termal Kararlılık ve Termal Dekompozisyon Yapısının Analizinde Gaz Kromatografi Kütle Spektrometri Sistemi

GCMS Pyroliz Ölçüm Sistemi olarak adlandırılan bu sistemle aynı zamanda ürün değerlendirmesi de yapılabilmektedir.

4. Yabancı Maddelerin Analizinde Fourier Transform Infrared Sistemi ve Infrared Mikroskop

Sistem infrared mikroskop ile birlikte 10 μm 'ye kadar küçük yabancı maddelerin ölçümünde kullanılabilmektedir. Elde edilen infrared absorpsiyon spektrumu kalitatif analiz için kullanılabilmektedir. Ayrıca analizler için çeşitli kütüphanelerden yararlanabilmek mümkündür.



Şekil 8. Shimadzu IR-Affinity-1 FTIR ve AIM-8800 Infrared Mikroskop

5. Renk ve Film Kalınlığı Ölçümleri için UV-Visible Spektrofotometre

Polimerlerin kalite kontrolünde, silikon levha üzerindeki fotoreziste film vb. çeşitli filmlere ait film kalınlığı ölçümleri ve renk ölçümleri için UV-Visible Spektrofotometreler kullanılmaktadır.

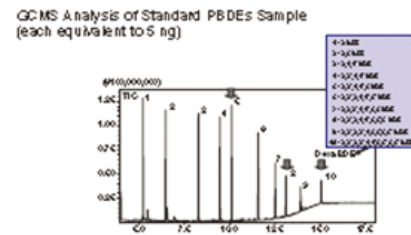
6. WEEE / RoHS ve ELV Yönetmeliklerine (Zehirli Maddeler için Avrupa Kimyasal Madde Yönetmeliklerine) Uyum için Analitik Cihazlar

Polimer malzemeler otomobiller ve otomobil parçaları ile elektrikli ve elektronik ekipmanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Avrupa Birliği, çevre kirliliğine yol açabilecek ağır metal ve diğer zehirli maddeleri içeren ürünlerin AB ülkelerine ihracatına bazı kısıtlamalar getirmiştir.

Buna göre, ELV (Ömrünü Tamamlamış Araç) Yönetmeliği gereği, AB ülkelerine ihrac edilecek olan araçlar, 2003 Temmuz ayından itibaren geçerli olmak üzere kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), Civa (Hg) veya Heksavalent Krom (Cr6+) içermemelidir. Benzer şekilde RoHS (Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlarda Zehirli Maddelerin Kısıtlanması) Yönetmeliği gereği ise elektrik ve elektronik ekipmanlarda, 2006 Tem-

muz ayından itibaren PBB (polibromine bifenil) ve PBDE (polibromine difenil eter) tipindeki alev geciktiriciler ile Cd, Pb, Hg ve Cr6+'nın kullanımına kısıtlama getirilmiştir.

Bu nedenle, ürünleri RoHS ve ELV Yönetmelikleri kapsamında olan üreticiler ve onların tedarikçileri, Enerji Dağılımlı X-Ray Floresans Spektrometreler (EDX), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometreler (ICP-AES), Atomik Absorpsiyon Spektrofotometreler (AA), UV-VIS Spektrofotometreler, Fourier Transform Infrared Spektrofotometreler (FTIR) ve Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometre (GCMS) cihazları gibi analitik cihazlara farklı noktalarda ihtiyaç duymaktadır



Şekil 9. Standart :PBDE Numunesi için GCMS Analizi

Özet

Analitik cihazlar; polimer üretimi ve formülasyonun ham madde girdi kontrolü, üretim, kalite kontrol ve Ar-Ge aşamalarında farklı özelliklerin belirlenmesi amacıyla üretim sürecinin ayrılmaz bir parçası olarak kullanılmaktadır.

Bilinmeyen madde tayini, katkı maddelerinin kalitatif ve kantitatif analizleri, polimerlerin termal özelliklerinin belirlenmesi, yabancı maddelerin tayini, yüzey hatalarının gözlenmesi, tanecik boyutlarının belirlenmesi gibi birçok analizde farklı teknolojilerin kullanıldığı analitik cihazlara ihtiyaç duyulmakta ve polimer performansı ve performansı etkileyen bileşenlerin tayininin sağlıklı olarak yapılması, ancak farklı cihaz kombinasyonlarının birarada kullanılması ile mümkün olmaktadır.

Ant Teknik Hakkında

Ant Teknik olarak kuruluş yılımız olan 1999'dan bu yana Kalite Kontrol ve Ar-Ge laboratuvarlarına yönelik satış, servis ve yedek parça temini; validasyon, aplikasyon ve eğitim hizmetleri sunuyor; anahtar teslim laboratuvar projeleri gerçekleştiriyoruz. İstanbul, Ankara ve İzmir'deki ofislerimiz; 60'a yakın çalışanımız ve 15'in üzerinde şehirde faaliyet gösteren bayilerimizle ilaç, gıda, kimya ve çevre gibi birçok farklı alanda yenilikçi analitik çözümler sunuyoruz. Konularında dünyanın en saygın üreticileri arasında yer alan Shimadzu Corporation, AB Sciex, Celsis, JeioTech gibi firmaları Türkiye'de temsil ediyor; ayrıca GLSciences, Kromasil, Hellma ve PSS gibi iyi tanınan üreticilerden kromatografi ve spektroskopi sarf malzemeleri de tedarik ediyoruz.

Ant Teknik ailesi olarak sektördeki deneyimimizi sizlerle paylaşmaya devam ediyor; deneyimimizle başarınıza katkıda bulunmanın gururunu taşıyoruz.