

# KİMYA

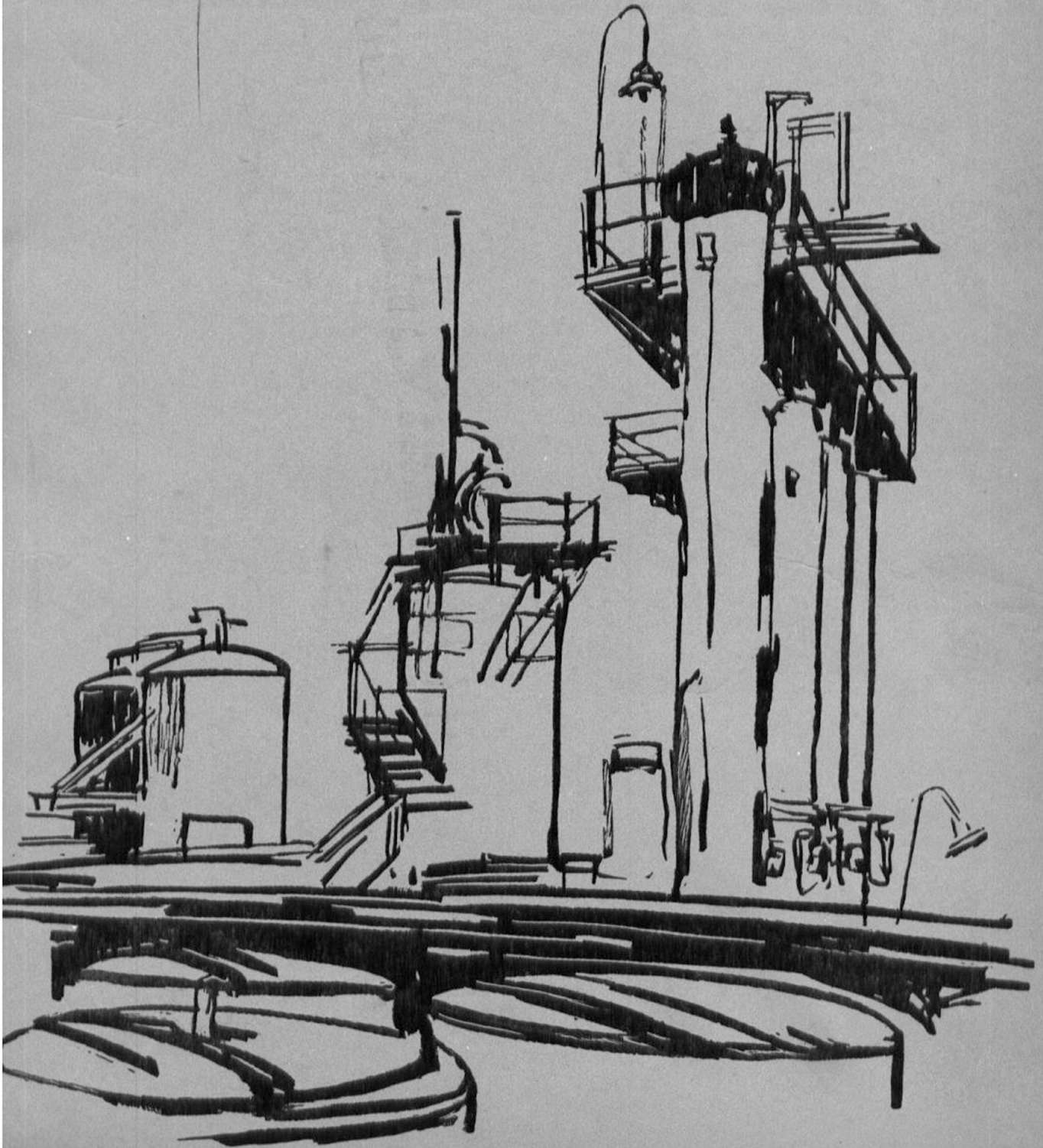
VIL : 10

CİLT : 5

SAVI : 48

AĞUSTOS 1971

# MÜHENDİSLİĞİ



# KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK  
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW  
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

## KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına  
İmtiyaz Sahibi ve Sorumlu Müdür  
Hicri YALÇINSOY

★

Kimya Mühendisliği Mecmuası  
Yayın Kurulu

Prof. Dr. Turgut BALKAS

Utku SADIK

Kâmuran AĞANER

Nuri ÖZDEN

★

İdare Merkezi :

Ziya Gökalp Cad. No. 22/9  
Yenişehir - Ankara  
Tel. : 12 79 28

★

Dizilip Basıldığı Yer :

T. Odalar Birliği Matbaası

★

Kişiler :

Kişicilik K.

★

Abone Bedeli :

Sayısı 7.50 TL.  
Yıllık (6 sayı hesabla) 45,— TL.

★

İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000  
Dış kapak yarım sahife (Renkli) 600  
İç kapaklar tam sahife tek renk 700  
İç kapaklar yarım sahife tek renk 400  
İç kapak 1/4 sahife tek renk 200  
Metin sahifeleri tek sütun cm<sup>2</sup> 20  
Devamlı ilânlardan %20 indirim yapılır.

★

- ★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.
- ★ Gönderilen yazılar negredilsin veya edilmesin iade edilmez.
- ★ İki ayda bir çıkar.
- ★ Yazılardaki düşünce ve kanaatler ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- ★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.
- ★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan ilânlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

## İÇİNDEKİLER

POLİESTERİN SANAYİDEKİ TATBİKATLARI ... ..	3
Yaşar TURAN	
TÜRKİYE'DE LİNTERS ÜRETİMİ ... ..	17
Hüseyin TÜRKÖZ	
DEĞER ANALİZİ ... ..	25
Bilge EKİN	
BOR MİNERALLERİMİZ TARİHÇESİ, DURUMU VE GELECEĞİ ... ..	31
Ali Ulvi TEOMAN	
MESLEKDAŞLARIMIZI TANIYALIM ... ..	41

## POLİESTERİN SANAYİDEKİ TATBİKATLARI

YAŞAR TURAN  
Kimya Y. Mühendisi

### GİRİŞ :

Bu konuşmamızda plâstik sanayiinde son derece önemli ve enteresan bir yer işgal eden poliesterin sanayideki tatbikatlarından ve detaya inmeden ana hatlarıyla poliester imalâtçısı için pratik faydası olacağına inandığımız hususlardan bahsedeceğiz.

Kimyasal tarif olarak poliester demek, bir polibazik asit ve bir polihidrik alkol arasında bir seri (poliester) bağı teşekkülü ile meydana gelen mahsul demektir. Seçilen özel asit ve alkol tiplerine ve diğer modifikasyonlara göre poliester aşağıdaki kategorilere ayrılır :

#### 1 — Doymamış poliesterler :

Vinil monomerleri ile, termosetting kopolimerler vermek üzere bağ teşkil etmeye muktedir dibazik asit ve dihidrik alkol esaslı lineer poliester reçineleri.

#### 2 — Alkidler :

Genel olarak yağ modifiye poliesterler olup, boya ve vernik imalâtında kullanılan reçineler.

#### 3 — Plâstifiyan maddeler :

Diğer plâstik bileşimleri plâstifiye etmek için kullanılan tamamen doymuş bazı poliester reçineleri.

#### 4 — Fiberler ve film :

Oldukça spesifik ve alkollere dayanan ve fiber ve film teşkil etmek üzere kullanılan yüksek molekül ağırlıklı poliester reçineleri.

#### 5 — Poliester köpükleri vs. :

İsosiyanatlarla bağ teşkil ederek, köpük, kaplama maddesi, vs. teşkil eden yüksek konsantrasyonda hidroksil grubuna sahip poliesterler.

Aksine bir kayıt olmadıkça, bu yazı serisinde kullanılacak (poliester reçineleri) tâbiri (doymamış poliesterlere) ait olacaktır (1 No).

Poliester reçinelerinin başlıca 3 çeşit tatbikatı vardır :

I — Kalıplama (Molding bir kalıp içine veya üzerinde plâstik maddenin ısı ve basınç tatbiki ile şekillendirilmesi).

II — Döküm (Casting = Bir kalıp içinde veya üzerinde plâstik maddenin basınç tatbik etmesinin şekillendirilmesi. Bu şekillendirme ısı tatbik ederek veya etmeyerek yapılabilir.

#### III — Boya ve vernik gibi.

Poliester reçinelerinin büyük bir kısmı (takviye edilmiş plâstikler - reinforced plâstics) olarak kullanılır. Poliester reçineleri, plâstik endüstrisinde kullanılan başlıca plâstiklerdir.

Doymamış poliester reçinelerinin onları karakterize eden ve muvaffakiyetle kullanılmalarına sebep olan özellikleri şunlardır :

- 1 — Sıvı haldeki kullanma kolaylığı.
- 2 — Süratli sertleşme (cure)
- 3 — Mükemmel Dimensiyonel Stabilité.
- 4 — Elektriksel özellikler.
- 5 — İyi genel fiziksel özellikler.
- 6 — Özel maksatlar için renklendirme ve modifiye kolaylığı.

#### Tarihi İnkışaf :

Bir alkid veya poliester reçinesi imali için ilk teşebbüs İsveçli Kimyager Juns Jacob Berzelius'a atfedilmektedir. Bu şahıs 1847 senesinde tartarik asit ile gliserini reaksiyona sokarak, reçinemi bir kütle elde etmiştir. Berzelius'un tecrübesi, Watson H. Smith tarafından 1902 de İngiltere'de tartarik asit yerine ftalik anhidrit kullanılarak tekrarlanmıştır. 1916. senesinde, gliserin ve ftalik anhidrit kombinasyonu ile elde edilen reçinemi bileşikler odun ve metal için lâklar ve boyalar olarak kullanılmışlardır. Her ne kadar bunlar mekanik mukavemet ve elektriksel dirence sahip iseler de (cure) hızlarının az olmasından dolayı fenolik reçinelerin gerektiği diğer tatbikatlarda kullanılmamışlardır.

Kuruyan ve kurumayan bitkisel yağlardan elde edilen yağ asitlerinin, R. H. Kienle tarafından 1927 senesinde General Electric Company laboratuvarlarında, alkidlerle kombinasyonu bugün kullanılan modern boya ve vernikler için çok önemli bir adım olmuştur. Elektriksel izolasyonu daha iyi olan reçine ve verniklerin araştırılması ile (alkidler) elde edilmiştir.

1930 senesinin sonlarına doğru, American Cyanamid laboratuvarlarında T. F. Bradley, W. H. Carothers ve R. H. Kienle'nin, doymamış poliesterlerin kuruma özellikleri hakkındaki teorilerine önemli katkılarda bulunmuştur. Bradley kuruma için esas gerekli olan unsurun oksidasyon değil fakat moleküllerin birleşerek çok yüksek molekül ağırlıklı gruplar meydana getirmesi sebebiyle olduğunu keşfetmiştir. Kropa, Bradley ve Johnston'un maleik anhidrit ihtiva eden poliesterlerle tecrübelerinde, erimeyen ve çözünmeyen poliester teşekküllerinin, poliester zincirindeki doymamış çifte bağların mevcudiyetine dayandığını göstermiştir.

1937 de Carleton Ellis, doymamış gruplar ihtiva eden poliesterlere doymamış monomerler ilavesinin sertleşme hızını (setting speed; set = Bir maddenin kondensasyon, polimerizasyon, vulkanizasyon, jelasyon vs. gibi kimyasal veya fiziksel değişimlerle sabit veya sertleşmiş bir hale çevrilmesi) 30 defa daha fazla artırdığını keşfetmiştir.

Poliester reçineleri birçok kademe ve inkışaflar geçirerek bugünkü duruma gelmiş bulunmaktadır.



### İmalât İstatistikleri :

Çok çeşitli cins arzeden, imalâtçıları ve kullanıcıları çok çok sayıda olan poliester reçine imalâtı hakkında gerçek bir tahminde bulunmak çok zordur. (Society of the Plastics Industry)'nin (Reinforced Plastics Division) bölümü tarafından elde edilen malûmat (takviye edilmiş plâstik) endüstrisinin büyüme süratî hakkında kâfi bir bilgi vermektedir. Bu rakamlar her ne kadar (takviye edilmiş plâstikler) er.düstrisinde kullanılan poliesterlere ait ise de genel olarak poliester imalâtı hakkında gerçeğe yakın bir malûmat vermektedir.

1952 de (United States Tariff Commission) poliesterin bütün kullanma sahaları için sarfedilen miktarlar hakkında rakamlar neşretmeye başlamıştır. Aşağıdaki tabloda bu cins plâstik maddenin dikkate değer istihlâki çok açık olarak görülmektedir.

(Society of the Plastics Industry)'nin (Reinforced Plastics Division)'u takviye edilmiş poliesterlerin kullanma miktarları üzerinde raporlar neşretmektedir. Takviye edilmiş plâstikler sahasında kullanılan reçinelerin % 90'ı poliesterdir.

### POLİESTER REÇİNELERİ İÇİN SENELİK İMALAT RAKAMLARI

Yıl	U.S. Tariff Commission (pound)		
	Takviye edilmiş polieste imalâtı (SPI) pound.	Takviye edilmiş plâstikler	Diğer tatbikatlar
1945	3.500.000		
1946	1.500.000		
1947	800.000		
1948	1.800.000		
1949	4.500.000		
1950	8.500.000		
1951	14.000.000		
1952	19.000.000	26.000.000	
1953	26.000.000	42.000.000	
1954	35.000.000	35.680.000	13.695.000
1955	52.600.000	61.000.000	
1956	70.000.000	79.000.000	
1957	84.000.000	87.466.000	8.766.000
1958	85.900.000	98.098.000	15.764.000

Not : SPI = The Society of the Plastics Industry, Inc.

Tabloda görüleceği üzere, meselâ 1958 senesinde takviye edilmiş plâstikler dışındaki sahalarda kullanılan poliester reçineleri miktarı toplam istihsal edilen rejine miktarının % 14'ü kadardır.

Aşağıdaki tablo'da 1957 ve 1958 senelerinde takviye edilmiş plâstiklerde kullanılan poliester reçinelerinin sarf miktarlarını göstermektedir :

	Toplamın %'si		Miktar (pound)	
	1957	1958	1957	1958
Uçak ve roketler	15	10	12.600.000	8.590.000
Cihazlar	3	4	2.520.000	3.440.000
Sandal ve gemiler	15	20	12.600.000	17.180.000
İnşaat	15	17	12.600.000	14.600.000
Müstehlik mamul.	15	13	12.600.000	11.170.000
Kaplar	3	4	2.520.000	3.440.000
Elektrik malzemesi	3	4	2.520.000	3.440.000
Boru, kazan vs.	2	3	1.680.000	2.570.000
Nakliye	20	16	16.800.000	13.740.000
Çeşitli	9	9	7.560.000	7.730.000
<b>Toplam :</b>			<b>84.000.000</b>	<b>85.900.000</b>

Takviye edilmiş plâstikler dışında poliesterlerin başlıca tatbik sahaları aşağıda kısaca izah edilecektir.

Meselâ düğme imalâtında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Poliester esash taklit inci düğmelerin görünüş ve dayanıklılıklarındaki inkişaf, kabuktan imal edilen düğmelerin kullanıma sahasını daraltmıştır. Bu tatbikatlarda poliester reçinelerinin kullanılışı inci özelliği veren pigmentlerin dağılma kabiliyeti sertleşme (cure) kolaylığı, mekanik mukavemet ve ısı mukavemetidir. Bu dökümlerdeki inci özelliği reçine içinde dağıtılan inci özelliği veren pikmentlerden ileri gelmektedir.

Ayrıca (Pottüing) denilen usulle, birçok sistemler impregne edilir, bu şartlardan muhafazaya tabi tutulur, mekanik mukavemet sağlanır ve sabit bir durumda muhafaz edilmesinde temin edilir.

Kaplanacak cihaz veya sistem genel olarak (cure) sertleşme safhasında olan ve bir kalıbın içerisinde bulunan reçine içerisine yerleştirilir. Isıya karşı hassas cihazlar ihtimaline karşılık genel olarak oda temparatüründe sertleşen poliesterler kullanılır.

### Yama, dolgu ve kaplamalar için :

#### Misâller :

Otomobil kaportası tamiri,  
Beton zemin tamiri,  
Sandal ve gemi gövdesi tamiri,  
Korzyona uğramış boru ve kazan tamiri-ri,

Seramik kanalizasyon borularının kaplanması.

Bu maksatlar için kullanılacak reçinelerin fleksibl olarak formülasyonu gerekir. Silis, kalsiyum karbonat, talk vs. gibi pülverize maddeler arzu edilen kesafeti sağlamak için dolgu maddesi olarak kullanılırlar.

### Bağlayıcılar (Binders) :

Sertleşmiş (cured) poliesterin kullanma ve fiziksel mukavemet özellikleri katı roket yakıtından (solid rocket fuel), inşaat malzemelerine kadar bir çok tatbikatlar için ideal bir bağlayıcı olmasını sağlar. Poliester reçinelerinin çok önemli bir kullanış yeri Jato (Jet assisted take off)'da kullanılan katı yakıtlar için bağlayıcı madde olarak istimal edilmesidir. Seçim sebebi mekanik mukavemet ve mütecanis yanma karakteristiklerinden dolayıdır.

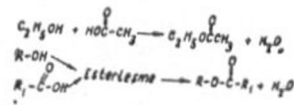
Ayrıca beton inşaat blokları poliesterler kaplanabilir ve mimarî sahada çeşitli renk ve stillerde inşaat malzemeleri elde edilir.

Mobilya, mefruşat, bina içerisinde duvarlara tatbik edilmek suretiyle de poliester reçinelerinden geniş ölçüde faydalanılmaktadır.

### POLİESTER REÇİNELERİ KİMYASI

Buraya kadar poliester reçinelerinin sanayideki çeşitli tatbikatlarına kısaca değindikten sonra yine detaya inmeden imalâtçı için pratik faydalar sağlayacağına inandığımız poliester kimyası hakkında bilgi vermeye çalışalım :

Monobazik asit ve monohidrik alkoller arasındaki reaksiyonda basit bir ester teşekkül eder ve reaksiyon bu safhada kalır :

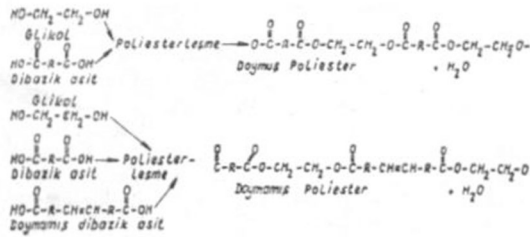


Alkidler üzerindeki çalışmaları sırasında R. H. Klenle fonksiyonlilete teorisini inkişaf ettirmiştir. Bu teoriye göre iki veya daha fazla fonksiyonel grup ihtiva eden moleküller, kompleks molekül ve-

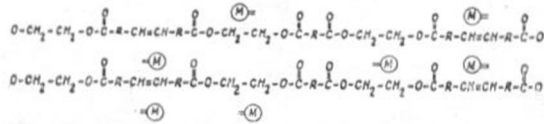


ya polimerler vermek üzere reaksiyona girebilir. Böylece adipik asit gibi bir polibazik asit ve etilen glikol gibi bir polihidrik alkol, sonsuz uzunlukta lineer bir molekül vermek üzere esterleştirilebilir yahut şayet büyüyen zincir şeklindeki molekül üzerindeki uç fonksiyonel gruplar reaksiyona girerse, bir halka strüktür teşekkül eder ve büyüme durur. Bu misalde ve birçok hallerde (moleküller büyüme üzerinde maxium kontrolün gerekli olduğu hallerde) reaksiyona giren maddeler iki fonksiyonludur.

Şayet ya glikol veya dibazik asit doymamış veya çift bağlı karbon atomu ihtiva ederse ( $-C=C-$ ), doymamış bir poliester elde edilir.



Doymamış poliesterler, monomer reaksiyonlarıyla da elde edilir. Kullanılan monomerler genel olarak mayidir (daima stiren değil) ve yüksek viskoziteli veya katı poliesterler için solvent olarak tesir ederler. Bizim mevzuumuz esas bu tip reçineler olacaktır.



Doymamış poliester reçine/monomer çözeltisi (kürden evvel), kürden sonra =M (monomer) ler iki zincir arasında çift bağ ihtiva eden yerlerde bağlantı kuracaklardır (cross - linkage).

#### Diğer Poliesterler : Alkidler :

Alkidlerin diğer poliesterlerden farkı bunların kuruyan veya kurumayan yağ asitleri ile modifikasyonundan doğar. Alkid poliesterler, polibazik asitlerle (meselâ ftalik, polifonksiyonel alkollerin reaksiyonlarından elde edilir. Bu poliesterler 30-70 % çin, bezir, soya, hint, pamuk, hindistancevizi vs. yağlarla modifikasyonu ile elde edilir. Alkidler ayrıca tabii reçine, stiren, fenolik reçineler ve silikonlarla da bazı önemli özellikler vermek üzere modifiye edilebilir.

#### Plâstifiyanlar :

Doymuş asit ve glikollerden elde edilen poliester reçineleri organik kaplama maddelerinde plâstifiyan olarak kullanılır ve sellüloz asetat, polistiren, polivinil klorür vs. maddelere fleksibilitate verir. Çok düşük buharlaşma baskısına sahip olmaları sağlar.

#### Fiber ve Film :

Başlıca etilen glikol ve tereftalik asitten hazırlanmış diğer doymuş poliesterler ticarete fiber ve film halinde önemli ölçüde inkişaf ettirilmiştir.

#### Polüretan Reçineleri :

Diğer farklı bileşimlerdeki doymuş poliesterler diisosiyanat bileşikleriyle uç hidroksil grupları va-

sıtasıyla köpük, kaplama maddesi, yapıştırıcı madde ve kauçuk vermek üzere reaksiyona girer.

#### Doymamış Poliesterlerin Sentezi :

Burada kullanılan poliester terimi, polimerize olan bir monomerde (stiren) çözülebilen doymamış poliester reçinesine aittir. Katalizör ilavesi halinde sertleşme (cure) husule gelir ve poliesterle monomerin kopolimerizasyonu vuku bulur.

Esas poliesterin bileşim ve tipi ile monomerin değiştirilmesi halinde sayısız ölçüde poliester reçineleri elde edilebilir. Bu sayede mucize yaratacak reçine ve plâstik maddelerin elde edilmesi hiç de hayal sayılmamalıdır.

Bu özellikleri kontrol eden değişimler şunlardır:

- 1 — Kullanılan dibazik asidin çeşit ve miktarı,
- 2 — Kullanılan alkolün çeşidi.
- 3 — (Gross - linking) yapacak monomerin tip ve miktarı.
- 4 — Poliester reçinenin molekül ağırlığı.
- 5 — İnhibitör sistem.

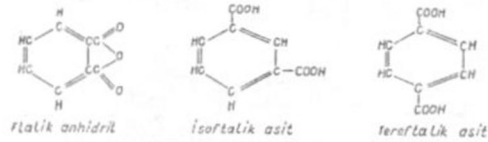
#### Asit Konstituentler :

Bir poliester molekülünün sentezinde kullanılacak birçok dibazik asit ticarete satılmaktadır. Molekül ağırlığı, konfigürasyon, doymamış bağların mevcudiyeti vs. nazarı itibare alınarak seçilen asitlerin tipleri nihaî mahsul üzerine etkili olur. Mademki doymamış dihidrik alkoller ticarete geniş ölçüde satılmazlar, doymamış çifte bağlar genellikle asit komponent içindedir. Birçok reçineler en az iki dibazik asitten imal edilirler. Ancak müstena hallerde yalnız maleik veya fumarik asit kullanılır. Karışık asitli bileşimde doymamış asit nispeti düştükçe, cross - linkage azalır. Bu tip kopolimerler daha fazla fleksibl olur, ısı ve solvente karşı daha hasastır ve daha yavaş sertleşme (cure) mümkündür. Poliester imalatçısının bilhassa bu önemli noktayı dikkate alması gereklidir.

#### Doymuş Asitler :

Ticarete satılan reçinelerde kullanılan en yaygın doymuş asit ftalik asittir. Bu anhidrit şeklinde satılır, zira asit şeklinden daha kullanışlıdır.

Son zamanlarda ftalik anhidridin 2 isomeri de kullanılmaya başlanmıştır: İsoftalik ve tereftalik asitler. Tereftalik asit başlıca fiber ve film imalinde kullanılır ve doymamış poliesterlerde kullanıldığına dair bir kayıt yoktur.



Poliester reçinelerinin hazırlanışı için tavsiye edilen teknikleri kullanmakla hazırlanan isoftalik asitli reçinelerle daha yüksek molekül ağırlıklı poliesterler ele geçer. Bu tip reçineler ftalik reçinelerle nazaran mukavemetli, sert ve daha fazla ısı ve kimyasal dirence sahiptirler. Bu reçinelerin daha yüksek olan viskoziteleri daha fazla stiren miktarına müsaade eder.

Ftalik anhidrit ve isomerlerinden başka, ticarete satılan ve poliester imalatında kullanılan birçok doymuş dibazik asitler vardır.

**Doymuş dibazik asitler ve anhidritler :**

İsim	Formül	Mol. ağı.
Ftalik anhidrit		148
İsoftalik asit		166
Tetrahidroftalik anhidrit		152
Hegzahidroftalik anhidrit		154
Endometilen tetrahidroftalik anhidrit		164
Tetrakloroftalik anhidrit		286
Hegzakloroendo- metilen tetrahidroftalik asit		389
Süksinit asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	118
Glutarik asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	132
Adipik asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	146
Pimelik asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	160
Suberik asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	174
Azalarik asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	188
Sebazik asit	HOOC (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	202

Şayet daha fazla sertlik veya fleksibilite gerekiyorsa poliestere imalatında daha uzun zincirli doymuş asitler kullanılır. Doymuş asidin doymamış aside oranının 8:1 veya daha fazla olduğu fleksibil poliestere yapılar da stiren ile sertleşme (cure) husule gelmiş kopolimer, poliestere zinciri yüksek bir molekül ağırlığa kondense edilmedikçe peynirimsi bir durum gösterir.

**Doymamış asitler :**

Poliesterlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın doymamış asitler maleik anhidrit ve fumarik asidin (cins-trans) isomerleridir.



Fumarik asit reçineleri çok daha reaksiyon kabiliyetine sahiptirler ki, bu doymamış gruplar arasındaki daha tam cross - linkage'i ifade eder. Fiziksel ve kimyasal mukavemet doğru zincirli fumarik asit reçineleri ile elde edilir.

Aşağıdaki tabloda bu ve diğer doymamış dibazik asitler molekül yapılarıyla liste halinde verilmiştir. Daha yüksek molekül ağırlıklı asitler, daha fazla fleksibilite özelliği gösterirler, fakat mukavemet veya diğer özellikler yönünden herhangi bir avantaja sahip değildirler.

**Doymamış dibazik asit ve anhidritler**

İsim	Formül	Molekül ağı.
Maleik anhidrit		98
Fumarik asit	HOOCCH=CHCOOH	116
Kloromaleik asit	HOOCCH=CHCOOH	150
Itaconic asit	CH <sub>2</sub> =C(COOH)-CH <sub>2</sub> COOH	130
Citraconic asit	HOOC(CH <sub>3</sub> )=CHCOOH	130
Mesaconic asit	HOOC(CH <sub>3</sub> )=CHCOOH	130

**Alkol Komponentler :**

Poliestere üzerinde kullanılan alkolün de büyük önemi vardır. Fleksibilite, kristallinite, su ve sıcaklığa karşı hassiyet bilhassa alkol seçimiyle mümkün özelliklerdir. Poliestere sentezinde kullanılan başlıca alkoller glikollerdir (iki hidroksil grubu). Monohidrit alkol bazen zincir büyümesini nihayete erdirmek için kullanılır. Polidrik alkol (iki hidroksil grubundan daha fazla) poliestere zincirinde dallanma verirler ve molekül ağırlığının büyüme sürati kontrol edilemeyecek kadar fazla olur.

En basit ve temini en kolay dikol etilen glikoldür. Mamafih, etilen glikol ve çeşitli nispette doymuş ve doymamış asit esaslı poliestere, bekleme neticesi bulanma ve kristalize olmaya temayül gösterirler. Daha uzun zincirli polimetilenglikoller ve simetrik dallanmış glikoller de fumarik asit ile kristal yapı poliestere verirler.

Propilen, dietilen ve dipropilen glikoller, kristalizasyona daha az temayüllü poliestere verirler. Propilen glikol katı, viskoz reçineler verir ki, bu stirende kolayca çözünür. Diglikol reçinelerindeki oksijen bağı bunların su ve ısı mukavemetini artırır. Aşağıdaki tabloda kolayca temin edilebilen glikoller görülmektedir :

**Poliestere Sentezi için Glikoller**

İsim	Formül	Molekül ağı.
Etilen glikol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	62
Propilen glikoller	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	76
Bütillen glikoller	HOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH	90
Bietilen glikol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	106
Dipropilen glikol	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	134
Trietilen glikol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	150
İsopropilenden bis-(p-fenilen oksipropanol-2)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	344

İki hidroksil grubundan daha fazla hidroksil ihtiva eden polialkoller (gliserin, pentaeritrol), poliestere zincirinde dallanma husule getirmek için bazen kullanılır. Bu maddelerin kullanılması halinde viskozite çok yüksek olur ve monomerlerdeki çözünürlükte tahdide uğrar. Fiziksel ve kimyasal mukavemet için bu şekilde inkişaf mümkündür.

**(Cross-Linking) Meydana Getiren Monomerler :**

Daha evvel işaret edildiği gibi linear poliestere kopolimerizasyon meydana getirmek ve böyle bir yapı elde etmek için monomerler kullanılır.

Mademki bu reaksiyon teşekkül esnasında vuku bulur, o halde imalatçının hem teşekkül kimyası ve hem de kalıplama operasyonu hakkında malumat sahibi olması gerekir. (cross - linking) veya sertleşme (cure) safhasından önce monomer, bir solvent ve yüksek viskoziteli poliestere molekülü için bir taşıyıcı gibi hizmet eder.

Stirenin bilhassa mukavemet, bağdaşma, reaktivite ve uçuculuk özellikleri çok kullanılan bir monomer olması nedenini açıklamaktadır. Stirenin, poliestere yapısındaki doymamış gruplara olan oranındaki değişmeler, neticede husule gelecek kopolimerin mukavemet, kimyasal direnç ve elektriksel özelliklerine etkilidir. Bu çok tatbikatlar için sti-

ren, herbir molekül doymamış asit başına 1-2 mol stiren olarak değişir. Tam oranı tayin edebilmek için beher 100 gr. poliester başına doymamış asit mol sayısı ve stiren çözeltisindeki poliesterin ağırlık yüzdesini bilmek gereklidir. (Bu malûmat genel olarak poliester imalatçıları tarafından verilmez.) Buna göre 104 gr. stiren ( $C_6H_5-CH=CH_2 = 104$ ) beher gr. mol doymamış grup ile, her bir doymamış asit grubu arasında bir stiren bağı vermek üzere birleşmelidir.

Pratik noktadan, 1:1 nispetinde stiren : doymamış asit ile şüphesiz bazı reaksiyona girmemiş asit grupları kalacaktır. İki veya belki daha fazla stiren molekülü havi bazı (cross - linkage) zincirler olacaktır. Stiren ile bağlantıya uğramamış bazı asit grupları da olabilir. Aynı zamanda poliesterle hiç bağıntısı olmayan polistiren teşekkülü de teorik olarak mümkündür. Bu son iki durum önemli ölçüde vuku bulmaz, zira reaktivite potansiyelleri, stiren ile doymamış asitler arasındaki katılma reaksiyonlarının, asit - asit veya stiren - stiren ara-

sı reaksiyonlardan çok daha kolay ve muhtemel olduğunu göstermektedir.

Genel olarak, maksimum fiziksel özellikler için optimum bir stiren miktarı vardır; bu kullanılan poliesterin tipi asit ve glikol konstituentleri, doymamış asit yüzdesi ve poliester zincirinin molekül ağırlığı ile değişir. Çok düşük doymamış asit ihtiva eden fleksibl poliester reçineleri genel olarak, optimum kopma mukavemeti kazanabilmek için nispeten yüksek stiren ilavesini gerektirirler ve bu şekilde peynirimsi karakter elimine edilmiş olur. Genel olarak, daha yüksek doymamış asit ihtiva eden poliesterler maximum fiziksel mukavemet için daha düşük stiren miktarları gerektirir (ağırlıkça % 20 - 40). Muayyen bir noktadan sonra ilâve edilen stiren kırıcılığı artırır (daha düşük kopma uzaması) olur.

Stiren yerine veya stirenle müşterek kullanılan diğer monomerler bazı karakteristikleri ile beraber aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

#### (Cross-linking) Meydana Getiren Monomerler

Monomer	Molekül ağı.	Eşdeğer ağı.	Kaynama nok. °F	Formül	Başlıca özelliği
Metil metakrilât	100	100	212		Aşınma
Stiren	104	104	293		Fiat, mukavemet özellikleri, reaktivite bağdaşma.
Viniltoluen	118	118	342		Düşüş uçuculuk
$\alpha$ - Metil stiren	118	118	...		Azalan reaktivite
Divinil benzen	130	65	...		... ..
Diklorostiren	170	170	...		Ateş ve ısı mukavemeti
Dialliltalat	246	123	554		Düşüş uçuculuk
Tri allilsiyaniürat	249	83	324 2 mm.		Isı mukavemeti

Molekül ağırlığının, eşdeğer ağırlığa olan oranı (cross - linking)'e sebep olacak doymamış grupların sayısını gösterir (meselâ, stiren bir, dialliltalat iki, triallil siyaniürat üç adede sahiptir). Stiren fiatlarındaki devamlı düşme ve bu monomerin performansı poliester imalatında bu maddeyi ön plânda tutmaktadır. Diğer monomerler ise genel olarak mamule özel bir vasıf kazandırmak için kullanılırlar. Meselâ daha düşük monomer uçuculuğu, alev direnci, aşınma ve ısı mukavemeti vs.

Bir miktar metil metakrilât kullanılması, poliesterin önemli ölçüde aşınma mukavemetini artırır. Mamafih, tek başına (cross-linking)'i temin eden monomer olarak kullanıldığı zaman, poliesterdeki doymamış asitlerle olan zayıf reaksiyon kabiliyeti sertleşme (cure) ün yavaşlamasına sebep olur.

#### Molekül Ağırlığı :

W. H. Carothers tarafından, doymuş dibazik asit ve glikollerden meydana gelen lineer poliesterler üzerinde yaptığı tecrübelerde molekül ağırlığı çok fazla olan ve yüksek mukavemet arzeden, fiber teşekkülü için uygun polimerler elde etmiştir. Doymamış asitleri ihtiva eden kondensasyon reaksiyonlarında bu büyüklükte molekül ağırlıkları elde edilemez. Zira çift bağlarda katılma polimerizasyonu tehlikesi olmaksızın 20-25 ester sayısından fazlasını elde etmek çok güçtür. Kondensasyon reaksiyonu, temperatur ve inhibitörler vasıtasıyla esterleşmeyi mümkün olduğu kadar ilerletmek için, dik-katle ayarlanmalıdır.

Esterleşme reaksiyonu 330 - 430 °F'de cereyan edebilir. Mevcut doymamış asidin daha yüksek nispeti, reaksiyonu daha kritik hale getirir.



### **Inhibitör Sistemler :**

Doymamış poliestere monomerlerdeki çözümleri önemli derecede reaksiyon kabiliyetine sahiptir. Isı, ışık, kirlenme ve diğer faktörler serbest radikal mekanizmasına sebebiyet verir ve bu da (cross linking)'e sebep olur ve nihayet jelasyon vuku bulur. Bazı kimyasal maddelerin ilâvesi ile, bunlar serbest radikallerle derhal reaksiyona girer ve diğer çifte bağlarla reaksiyonunu önler. Normal şartlar altında, uzun depolama müddetlerinde dahi vaktinden evvel jelasyon vuku bulmaz. Bu maddelere (inhibitör) tabir edilir.

Reçinelere bu şekilde depolanma stabilitesi vermenin dışında, inhibitörler serbest radikal katalizörlerinin ilâvesinden sonraki (potlife = katalizlenmiş haldeki ömür)'ü ve jelleşme zamanını da düzenler. Reçineyi yüksek sertleşme (cure) şartlarında aktive eden başlıca kataliz sistemleri, oda sıcaklığında muhafaza edilen reçinede bazı serbest radikaller husule getirir. İnhibitör bu serbest radikallerle reaksiyona girer. Neticede kür sıcaklığına getirildiği zaman, düşük konsantrasyondaki inhibitör süratle sarfedilir.

Diğer bazı hallerde, sertleşme (cure) sıcaklığında jelleşmenin bir müddet gecikmesi tercih edilir. Bunun sebebi, reçinenin kalıbın her tarafına nüfuzunu temini ve umumiyetle kullanılan fiberin tamamen reçine ile ıslanması içindir.

Inhibitör sahasında, özel depolama ve sertleşme (cure) karakteristiklerini inkişaf ettirmek için geniş ölçüde çalışılmaktadır. İnhibitörler aktivitelerine nazaran başlıca 3 esas gruba ayrılırlar :

#### **1 — Sabit Aktivite :**

Bunların serbest radikal katalizörleri ile olan reaksiyonu normal depolama esnasında sıcaklığa bakmaksızın aynıdır. Bütün bu tip inhibitörler serbest radikallerle reaksiyona girerek sarfolunur ve neticede aktif olmayan mahsuller husule gelir. Hidrokinon bu tip katalizör için bir misâldir.

#### **2 — Isıya Hassas :**

Bunlar normal depolama sıcaklıklarında serbest radikallerle reaksiyona girerler. Fakat yüksek sıcaklıklarda bozularak tesirsiz bir hale geçerler.

Tersier - bütil catechol bu tip bir inhibitöre misâldir.

#### **3 — İnhibitör/Accelerators (hızlandırıcılar) :**

Bunlar, poliesterdeki veya monomerdeki çifte bağların açılması ile teşekkül eden radikallerle (cross - linking)'e mani olmak için reaksiyona girerler. Kvaterner amonyum tuzları bu tip inhibitörlere misâldir.

### **GENEL ÖZELLİKLER**

Poliester reçinelerinin mayi ve (kür) halindeki özellikleri, genel olarak özel tatbikatlar için, performansları hususunda fikir verir. Bir reçinenin tatbikatından evvel, proses ve sertleşme (cure) esnasında kullanma karakteristiklerini bilmek lâzımdır. Reçine imalatçıları genel olarak, kullanıcıya yardımcı olması için, reçinelerinin özelliklerini mayi ve kür halinde verirler. Poliester reçinesini kullanan imalatçı için bu malûmat mutlaka lüzumludur.

#### **Mayi Özellikler :**

Sıvı reçinelerin, imalat esnasındaki en önemli özellikleri viskozite ve SPI jel testi ile karakterize edilir. Bu açıklama genel olarak imalatçıdan alın-

abilir, zira bu sabitler ekseriya, reçine imalatı esnasında proses kontrolü için kullanılır. Şayet reçine oda sıcaklığı veya biraz daha yüksek sıcaklıklarda sertleşmeye (cure) tabii tutulacak ise, bu sıcaklıklarda jel karakteristikleri hususunda daha fazla malûmat gereklidir.

Bu sabitlere ilâveten, fabrikasyon esnasında poliestere konsantrasyonu, spesifik gravite ve renk de önemlidir. Asit sayısı, kırılma indisi ve diğer sabitler ekseriya gereklidir, fakat bunlar fabrikasyon esnasında doğrudan doğruya enteresan değildir. Reçine muhtevası için hassas kontrolün arzu edildiği kritik fabrikasyon operasyonları için, mayi reçinenin aşağıdaki fiziksel özellikleri üzerinde durmak icabeder :

1 — Asit sayısı,

2 — Viskozite

3 — Spesifik gravite

4 — (cure) şartları altında SPI jel karakteristikleri ve jel zamanı.

#### **Asit Sayısı :**

1 gr. reçinedeki asidi nötrale etmek için gerekli mg. KOH olarak tarif edilir. Bu, poliestere derecesinin direkt bir ölçüsüdür, zira hidroksil grupları ile birleşmekte olan asit grupları KOH ile reaksiyona girmeyecektir. Asit sayısı, poliestere zincirinin molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Asit sayısı azalırken, poliestere zincirinin molekül ağırlığı artar. Bir poliestere sistemi gerçekte değişen molekül ağırlıklı zincirleri ihtiva eder. Asit sayısı, reçinenin pişmesi esnasında ekseriya kullanılan bir sabittir. Verilen bir asit sayısına erişilince poliestere reaksiyonu genel olarak durdurulur.

#### **Viskozite :**

Bir poliestere reçinenin verilen bir konsantrasyonda stiren veya diğer bir solventteki çözeltisinin viskozitesi poliestere ve molekül ağırlığının direkt bir ölçüsüdür. Verilen bir reçine formülasyonunda viskozite ve asit sayısı daima birbirine bağlıdır. Bu sebepten viskozitenin ölçülmesi, asit sayısının da bir bakıma kontrolü demektir ve her iki kontrol de kondensasyon reaksiyonunun nihai noktasını tayin için kullanılır.

Poliester - monomer çözeltisinin viskozitesi aynı zamanda poliestere konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak da değişir. İmalat operasyonlarında (yüksek sıcaklıktaki kür de dahil), sıcaklığın yükselirken reçine viskozitesindeki düşme, (fiber ıslatma - fiber wetting), (reçinede çekilme - resin drainage) ve diğer önemli faktörler üzerinde direkt tesire sahiptir.

Her ne kadar, bir reçine viskozitesi daha fazla monomer ilâvesi ile azaltılabilirse de, bu husus gayet dikkatle tatbik edilmelidir. Zira bu ilâve aynı zamanda sertleşmesi (cure) bitmiş reçinenin fiziksel özellikleri üzerinde ve sertleşme (cure) esnasında yine reçinenin çekmesi üzerine de (shrinkage) tesirlidir. Genel olarak reçine stiren ile en fazla % 40 stiren (% 60 poliestere) şeklinde fiziksel özellikleri bozmadan seyreltilebilir. Bu çeşit seyreltmelerin imalatçı tarafından ve gayet mütecanis olarak yapılması lâzımdır. İmalatçının özel tavsiyelerinin de üzerine yapıştırılması şarttır.

#### **Spesifik Gravite :**

Esas poliesterin, kondensasyon reaksiyonunun nihai safhasındaki asit sayısı ve viskozite tolerans aralıkları içerisindeki spesifik gravite değişimi çok azdır. Bu sebepten, verilen bir sistemin spesifik

gravitesindeki değişme genel olarak poliestere - monomer oranının bir fonksiyonudur. Mademki esas reçinenin spesifik gravitesinde önemli ölçüde değişiklik değerler mümkündür (1,1 - 1,4), reçine ile iştiğal ederken (fiat vs. hususunda) hacim usulü esas olmalıdır.

#### **SPI Jel Testi :**

Bu test, reçine sistemlerinin reaktivitelerinin mukayeselerinde kullanılır. Testten elde edilen neticeler, özel bir proses için sertleşme (cure) zamanı tayinini direkt olarak gösteremez. Zira bu husus kullanılan katalizörle, (cure) temperaturu ile, ısı kaynağı ile, reçine miktarı ile ilgilidir.

Genel olarak benzoil peroksit ile katalizlenmiş standard miktarda bir reçine bir test tüpüne alınır ve 180°F'daki bir su banyosuna daldırılır. Reçine içerisine yerleştirilmiş bir termokupl (cure) prosesi ilerlerken temperaturu ölçer. (Jel zamanı), reçine temperaturunun 150 - 190°F'lar arasında bulunduğu (zaman intervali) olarak kaydedilir. (Jel zamanı) terimi bir tarifin ifadesidir ve mutlaka reçinenin bu sıcaklıkta jelleşeceği manasına gelmez. Reçine karakteristiklerine bağlı olarak, 190°F'a erişmeden evvel veya eriştikten sonra jelleşebilir. Temperaturun banyo sıcaklığının 10°F üstüne çıkmasının sebebi (cross - linking) reaksiyonu dolayısıyla kâfi derecede ısı intişarına dayanır. (Toplam zaman), reçinenin 150°F ile erişilen maksimum temperatur arasındaki (zaman intervali) dir. Bu zaman intervali (cure)'ün tamamlandığını göstermez fakat sadece (cure) reaksiyonu ile doğan ısının maksimumuna eriştiğini gösterir. Ayrıca bu sırada daha fazla ısı dıştaki banyoya (180°F) geçer ve reçine temperaturu yavaş yavaş dış banyoya eşit olur.

#### **Kimyasal Mukavemet :**

Komponentlerin ve imalât usullerinin dikkatle seçimi ile, daha fazla kimyasal mukavemete sahip poliestere reçinelerini hazırlamak mümkündür. (cure) prosesi bitmiş poliestere reçinenin, spesifik kimyasal mukavemeti, kimyasal birleşiminin, poliesterin molekül ağırlığının, (cross - linking) derecesinin, monomer tipi ve diğer faktörlerin bir fonksiyonudur.

Poliester reçinelerinin orta - iyi kimyasal mukavemet karakteristiklerine dayanarak, takviye edilmiş (reinforced) poliestere reçineleri metalik olmayan en iyi yapı maddeleridir ki, bunlar tanklar, kanallar, boru vs. imalâtında, yani kimyasal mukavemet ve mekanik mukavemetin yanyana gerekli olduğu her yerde kullanılırlar.

#### **ÖZEL MAKSATLAR İÇİN FORMÜLASYON**

Özel ham maddelerin seçimi ile, aşağıdaki şartlarda daha fazla mukavemet elde etmek mümkündür :

- 1 — Ateşe maruz bırakma.
- 2 — Aşınmaya maruz bırakma.
- 3 — 500°F'ya kadar temperaturlere maruz bırakma.
- 4 — Kimyasal maddelere maruz bırakma.

Dayanıklılığa tesir eden daha bazı önemli noktalar daha vardır. Bilhassa heterojen bileşimlerde, yani takviye edilmiş (reinforced) poliesterlerde bu hususlar özellikle müşahade edilmektedir. Daha kritik değişkenlerden bazıları (reçinenin kendi bileşimi hariç) şunlardır :

- 1 — Dolgu maddesinin tipi.
- 2 — Katalizör ve hızlandırıcılar (accelerators).

3 — Kür temperaturu.

4 — Takviye edilmiş (reinforced) yapının mütecanisiyeti, boşluklar, reçine veya fiberce zengin kısımlar.

5 — (Kür)'ün tamamlığı (yüksek) temperaturler genel olarak kürün tamamlanmasını temin ederler).

6 — Maruz bırakılan şartların mütecanisiyeti (meselâ kimyasal bir ortama 150°F'da devamlı maruz bırakmak, 50-100°F arasında muntazam değişen temperaturlere maruz bırakmaktan daha az etkilidir).

#### **HAVA (Atmosfer) Mukavemeti :**

Hariç şartlara maruz yerlerde poliestere reçineleri geniş ölçüde kullanılmaktadır; Bu tatbikatların büyük kısmında cam elyafı ile reçine takviye edilmiştir (reinforced). Meselâ sandallar, tanklar, otomobil kaportaları, levhalar, inşaat levhaları vs. lerde geniş ölçüde kullanılır.

Takviye edilmiş halde poliestere reçineleri levha şeklinde dekoratif olarak da kullanılmaktadır.

Atmosfer şartlarındaki tahripler başlıca aşağıdaki şekillerde sınıflandırılır : Renk atması, erosion (aşınma) ve lif çıkıntısı (elyaf şeklinde takviye edici madde ihtiva ettiği zaman).

Atmosfer şartlarına maruz bırakılan bir poliestere reçine sisteminin dayanıklılığını kontrol eden başlıca değişkenler şunlardır :

- 1 — Poliester zincirinin bileşimi.
- 2 — Poliesterin molekül ağırlığı.
- 3 — Elde edilen (kür)'ün tamamlığı.
- 4 — Ultra viole ışık absorbe eden maddeler.
- 5 — (Cross - linking)'i yapan monomerin tip ve miktarı.

Özel glikoller ve asitler ve doymuş/doymamış asit nispetlerinin, elde edilecek poliesterin karakteristikleri üzerine direkt tesiri vardır. Meselâ eter bağları ihtiva eden glikoller (dietilen ve dipropilen glikol), bu bağları ihtiva etmeyenlere nazaran atmosfere maruz şartlarda daha zayıf kalırlar. Fleksibl poliesterler (düşük yüzde doymamış asit) genel olarak rigid veya semirigid reçineler gibi eskimezler. Keza, poliester zincirinin molekül ağırlığı (asit sayısı ve viskozite ile ölçülen) su absorpsiyonu ve ekstrakte edilebilen maddeler miktarı üzerinde direkt tesire sahiptir ki atmosfere dayanma zaviyesinden bu miktarların minimum seviyede kalması lazımdır. Bütün hallerde, herhangi bir sistemde, birleşim ve molekül ağırlığına bakmaksızın (kür)'ün tamamlanması esastır.

Reçine bileşimindeki değişkenlerden ultraviyole ışık absorpsiyon maddeleri ve ilâve edilen monomer reçinenin dayanıklılığı üzerinde doğrudan doğruya etkilidir. Ultraviyole absorbe edici maddelere misâl olarak (Fenil salisilat) ve American Synamid'in «Cyabsorb UV 9»'u gösterebilir. Bu türlü absorpsiyon maddelerinin başlıca prensibi reçinenin sararmasını azaltmaktır. Bu husus bilhassa pigmentler ve beyaz kalıplamalarda kayda değer.

Geçen bir kaç sene içerisinde stiren ve metil metakrilat (MMA) kombinasyonundan mürekkep bir monomerin hava şartlarına daha mukavemetli reçineler verdiği tesbit edilmiş bulunmaktadır. (Cross - linkage) husule gelmiş bir poliestere sistemde, stiren - stiren bağlarının parçalanmaya maruz olduğu ileri sürülmektedir. Her ne kadar MMA, poliester reçinelerindeki mutad doymamış bağlarla kolayca reaksiyona girmezse de, stiren ile reaksiyona girer. Mademki, (cross - linked) yapının par-

çalanmaya maruz kısmı başlıca stiren - stiren bağıdır, hava şartlarına dayanıklılığın inkişafında MMA'nın fonksiyonu stiren ile kopolimerizasyona girerek stiren - stiren bağlarının teşekkülüne engel olmaktadır. Verilen bir poliesterde genel olarak, poliestere, stiren ve MMA'nın optimum bir nispeti vardır.

Reçine elyaf tipi takviye edici madde (reinforcement) ve pigment tipi dolgu maddesi ile kombine edildiği zaman, bütün konstrüksiyonun, aşınma karakteristikleri üzerinde tesiri vardır.

Cam elyaf ile takviye edilmiş sistemlerde elyaf ayrılması cam - reçine bağlantısının zayıflamasıyla husule gelir. Bir sebep de yüzeydeki elyafın üzerinde kir toplanmasıdır. MMA - modifiye reçineler daha az errozyona uğramak ve cam elyafa daha fazla yapışma özelliklerinden dolayı elyaf ayrılmasına daha çok mukavemet ederler. Cam elyafa yapışma özelliğinin daha iyi olması, reçine ve cam elyafın (termal genişleme katsayılarının) birbirine çok yakın olması ile izah edilebilir.

#### NORMAL HAVA ŞARTLARI ALTINDA ESKİMENİN (Deterloration) ANALİZİ

Eskime	Açıklama	Muhtemel Sebepler	Çareler
			Bütün durumlarda reçinenin tamamen (kür) prosesini tamamladığından emin olmak gereklidir.
<b>Reçinede :</b>			
Renk atma	Sararma, karar- ma, solma	Reçine veya pigmentin güneş ışığına (bilhassa ultraviyole) veya diğer iklim şartlarına karşı stabil olmaması.	1 — Renk yönünden stabil reçine ve pigmentlerin seçimi. 2 — Ultraviyole süzen maddelerin kullanılması.
Aşınma	Donukluk ve matlık	İklim tesiriyle polimer parçalanması.	1 — İklim şartları tarafından en az etkilenen (bilhassa rutubet, güneş, rüzgâr, sıcak, soğuk) polimer bileşiminin seçimi.
Cam elyafı takviye edilmiş strüktürde		1 — Reçine veya pigmentlerin stabil olmayan renkleri. 2 — Yüzeydeki, atmosfere maruz fiberlerde kir toplanması.	1 — Renk yönünden stabil reçine ve pigmentlerin seçimi. 2 — Ultraviyole süzen maddelerin kullanılması.
Renk atma	Sararma, karar- ma, solma		
Aşınma	Donukluk ve matlık	1 — Reçine ve cam elyafın farklı termalexpansiyon katsayıları. 2 — İklim tesiriyle polimer parçalanması.	1 — Mümkün olduğu kadar camın kine yakın düşük termal katsayılı polimer bileşiminin seçimi. 2 — İklim şartlarından en az etkilenen polimer bileşiminin seçimi (bilhassa rutubet, güneş, rüzgâr, sıcak, soğuk).
Elyaf ayrılması.	Strüktür daha matlaşır ve lifler çıkarmaya başlar.	1 — Cam - reçine bağlantısının kopması.	1 — Reçinece zengin bir tabakanın yüzeye tatbiki.

#### Ateş alma mukavemeti :

Ateş alma tehlikesi olan herhangi bir yerde poliestere tatbik edildiği zaman, ateşe mukavemet etmesi istenir. (Ateşe mukavemet), ısı kaynağı ile temasta iken dahı yavaş yanma hızına sahip olmak veya ateş kaynağı uzaklaştırıldığında kendi kendine sönebilme demektir.

Poliestere reçinelerinde ateş alma mukavemeti genel olarak formüle, klor, fosfor, brom veya flor ithali ile imkân dahiline girer.

Ateş alma mukavemeti için geniş ölçüde kullanılan bileşikler klorlanmış dikarboksilik asitlerdir. Hegza kloroendometilen tetrahidroftalik anhidritin çok yüksek nispeten stabil klor miktarı bunu ateş alma mukavemeti için bilhassa cazip kılar. Klor, bazı hallerde poliestere sistemine klorlanmış parafin şeklinde ilâve edilir.

Klor gibi ateş alma mukavemetini artırıcı maddelerin yanmayı önleyici tesirleri tamamen açıklanamamıştır. Klor moleküllerinin, polimer yapının parçalanma ve oksidasyonunu engellediği tahmin edilmektedir. Klor bileşiklerinin kullanıldığı alev mukavemetli bileşimlerde, polimerin yanmasıyla çok az serbest klor husule gelir. Birçok klorlu sistemlerde karbon monoksit ve hidrojen klorür başlıca gaz mahsullerdir. Klor ile beraber kullanıldığı za-

man antimon trioksidin tesiri, antimon triklorürün (bir gaz) teşekkülü şeklinde tezahür eder ve bu yanmayı kontrol altına alarak adeta bir örtü teşkil eder.

#### İMALÂT

##### Teçhizat :

Poliestere imalâtı için mevcut metod 2 kademe ibarettir: a — Kondensasyon reaksiyonu, b — Poliestere reçinenin bir monomer ile harman edilmesi. İmalât bir defada 10000 - 50000 pound reçine veren (1000 - 5000 galonluk) reaktörlerde yapılır. Poliestere reçinenin kondensasyon reaksiyonu ve müteakip kullanma esnasındaki kirlenmeye karşı hassasiyetinden dolayı konstrüksiyon malzemesi dikkatle seçilmelidir. Poliestere reçineleri için çeşitli paslanmaz çelikler veya paslanmaz kaplı malzemeler kullanılır. Bazı hallerde ise cam astarlı reaksiyon kapları kullanılmaktadır.

##### Reaksiyon Kabı :

Umumiyetle kimya endüstrisinde kullanılan reaktörlerin aynısıdır. Operasyonun kolaylığı ve mahsulün mütecanis olması için gerekli esas özellikler şunlardır :



### 1 — Yükleme ağızı :

Tamirat, temizlik ve çeşitli katı (toz) maddelerin kazana yüklenmesi için kullanılır.

### 2 — Isı - mübadele sistemi :

Reaksiyon temperatürünü ayırmak için gereklidir. Bu, ya bir buhar veya (Dowtherm) dolaşan ceket veya ısıtma serpantini veya her ikisi birden olabilir. Diğer metodlar ise direkt alevle ısıtma veya elektrikle ısıtmadır. Bu sistemde soğutma serpantinleri kullanmak gereklidir.

### 3 — Karıştırıcı :

Reaksiyona giren maddelerin çok iyi karıştırılması gereklidir.

### 4 — Geri soğutucu :

Reaksiyona giren maddelerin (özellikle glikol) aşırı kaybını engellemek için kullanılır. Geri soğutucu su ve glikolün kaynama noktaları arasında öyle bir temperatürde çalıştırılır ki su reaksiyon karışımını terketsin, glikol ise geri dönsün. Bu soğutucu bir rektifikasyon kulesi olursa, çok daha tesirli olacaktır.

### 5 — Toplayıcı soğutucu :

Geri soğutucudan geçen buharlar, suyla soğutmalı bir soğutucuda kondense edilir ve kondensasyon bir toplama kabında toplanır.

### 6 — Toplama kapları :

Toplama kapları umumiyetle ayarlı bir cam gösterge ihtiva eder ki bu toplanan kondensatın miktarını gösterir. Solventle pişirme halinde, solvent ve su azeotropik bir karışım verir ve bu karışım toplayıcıdan sudan ayrılır ve reaktöre döner. Kondensatın kırılma indisi kontrol edilmekle içinde mevcut glikol miktarı tayin edilmiş olur. Toplanan suyun miktarı polimerleşmenin ilerleme derecesi hakkında bir fikir verir.

### Harman Yapma Tankı :

Poliesterleşme reaksiyonu tamamlandığı zaman, reçine (cross - linking) monomer ile harman yapmak üzere uygun bir temperatüre kadar soğutulur. Bu operasyon, daima kâfi derecede büyük ayırıcı bir kaptan ifa edilir. Aynı zamanda, monomerin aşırı ısınmasını önlemek için sıcak reçinenin daha soğuk olan monomere çok yüksek temperatürler husule gelmeyecek bir hızda ilâvesi tercih edilir. Harman yapma esnasında temperatür 120 - 150°F arasında olmalıdır. Reçinenin depolama stabilitesinin emniyeti için gerekli temperatür, kullanılan inhibitör sistemin bir fonksiyonudur.

### Formülasyon ve Flat :

Bir poliester reaksiyonu için teorik şarj, beher mol asit için 1 mol glikol gerektirir. Mamafih, genel olarak geri soğutucu sistemdeki glikol kaybını karşılamak için % 5-20 aşırı glikol kullanılır. Bu şekilde asit sayısı çok sür'atle düşer.

### Piştirme usulü :

Ham maddeler, imalât kısmına tanklar, çuvalar, paketler veya diğer cins ambalajları içerisinde getirilir. Bu maddeler, reaksiyon kabına ya ambalajlarından tartılarak yüklenir veya daha büyük imalât için, daha evvelden yüklenmiş ham madde tankları vs. kullanılır.

Terkibe giren sıvı maddeler (bilhassa glikol) reaktöre ilk olarak yüklenir. Karıştırıcı çalışırken, şarj 175 - 210°F'a kadar ısıtılır ve katı komponentler (maleik, ftalik vs.) ilâve edilir. Şayet reaksiyon,

solvent ile çalışmayı gerektiyor ise (ksilen gibi), bu katı komponentler yüklenmeden evvel veya yüklenildikten sonra ilâve edilir. Solvent (reflux)'ı, suyun kondensasyon reaksiyonundan ayrılmasına yardım eder ve reaksiyon temperatürünün kontrolüne hizmet eder.

Temperatür yükselttilirken, renklenmeyi ve doymamış asitlerin (cross linking) polimerizasyonunu önlemek için reaktöre inert gaz sevk edilir. Bu polimerizasyon reaksiyon çok muhtemelen 400°F'ın üzerinde vukubulur ve bir defa başladıktan sonra durdurmak kabil değildir ve bütün kitle jelleşir.

Şarj yavaş yavaş, bir kaç saatlik periyotla takriben 400°F'a kadar ısıtılır. Bu temperatürde, asit sayısı arzu edilen değere erişinceye kadar bekletilir. Pişirme zamanı terkibe giren maddelere bağlı olup 16 saat veya daha fazla devam edebilir. Vukubulan kondensasyon reaksiyonu eksotermikdir ve kontrol altında tutabilmek için dikkatli gözlem icabeder. Geri soğutucu kullanılarak (reflux) temin edilir ve toplanan suyun ölçülmesi ile reaksiyon müddeti tesbit edilir. Suyun giderilmesi için ksilen gibi bir solvent kullanıldığı zaman, azeotropik karışım husule gelir. Toplanan destilat miktarından başka, reaksiyon müddeti, asit sayısı tayini için sık sık numune almakla tayin edilir. Reaksiyon ilerledikçe daha sık numune alınır.

Daha evvelden tasarlanmış bir asit sayısına erişilince (umumiyetle < 50) (reflux)'a nihayet verilir ve bütün solvent, su ve reaksiyona girmemiş maddeler giderilir. Bu operasyon için ekseriya vakum veya inert fazla üfleme gerekir.

### Harman yapma operasyonu :

Vakum operasyonunu müteakip, reaksiyon karışımı monomerle harman edilebilecek bir temperatüre kadar soğutulur. İnhibitör genel olarak harman yapmadan evvel reçineye, bazen de bir kısım monomere ilâve edilir. Birçok monomerlerde reçinenin çözünürlüğü temperatürle yükselir, fakat daha yüksek temperatürlerde, reçine ve (cross - linking) maddeleri arasında vaktinden evvel reaksiyon tehlikesi vardır. Harman yapma temperatürü umumiyetle 120 - 150°F arasındadır.

### Ambalajlama :

Harman operasyonunu müteakip, reçinenin nihai viskozitesi ayarlanır. Operasyonun bu safhasında inhibitör ilâve edilir veya özel bir modifikasyon gerekiyorsa icra edilir. Harman edilmiş reçine doğrudan doğruya varillere ambalajlanır. Şayet gerekiyorsa, herhangi katı partikülleri gidermek için süzme yapılır.

İmal edilmiş reçinenin bütün kullanma safhasında, demir, kalay, bakır gibi katalitik, hızlandırıcı veya inhibitör olarak tesir edebilen metal-lerle temasa gelmemesine özellikle dikkat edilmelidir. Paslanmaz çelik veya inert bir tabaka ihtiva eden diğer malzemeler reçinenin depolanma mütecenisiyetini ve (curing) karakteristiklerini garanti eder.

Poliester reçinelerinin paslanmaz çelik veya uygun bir malzeme ile astarlanmış tanklarda nakli gerekir. Şayet reçine uzun müddet depolanacak ise, depolanacak ise, depolama temperatürünün devamlı kaydedilmesi gerekir. Ayrıca muntazam aralıklarla numune alınarak inhibitör miktarı kontrol edilir.

### Proses kontrolü :

Mamulün kalite ve mütecenisiyeti prosesin muhtelif safhalarında kullanılan usullerle ilgilidir.

Yüksek kaliteli mamuller elde edebilmek için ham maddelerin, imalat usullerinin çok dikkatli kontrolü gereklidir.

#### **Ham maddeler :**

Kullanılan ham maddelerin başlıcaları organik- tir. Herhangi bir kafile poliestere reçinenin sabitleri imalatçı firmadan alınabilir. Bu durumda birçok tatbikatlar için kullanıcı tarafından uzun muayene ve kontrollara lüzum kalmaz. (Cross ? linking) meydana getirecek monomerler dikkatli bir kontrol gerektirir. Polimer teşekkülünü tayin için (kırılma indisi) veya (bazı solventlerde çöktürme) gibi testler kullanılır. 1 kısım stiren, 5 kısım metil alkol ile seyreltildiği zaman, polimer mevcutsa bulanıklık ve çökelek hasil olur.

#### **İmalât Kontrolleri :**

Uygun ham madde şarjı, asit ve glikol fazları arasındaki stokiometrik balans esasına göre hesaplanır. Reaksiyonun başında daima tam bir molar balans ilâve edilmez. Zira :

1 — Bazı reaksiyon usullerinde düşük kaynama noktasına sahip komponentler su destilâtına sü- rüklenirler ve böylece aynı nisbette aşırı şarj ge- rekir,

2 — Bazı hallerde, bazı tip polimer yapıları el- de etmek için, kondensasyonunu bir kısmı tamam- landıktan sonra bazı komponentler ilâve edilir.

Reaksiyon seyri esnasındaki kontrol usulleri şunları ihtiva eder :

#### **1 — Meydana gelen suyun miktarı :**

Behere glikol - asit bağlantısı için 1 mol, behere glikol - anhidrit bağlantısı için ise yarım mol su teşekkül eder.

#### **2 — Asit sayısı :**

Reaksiyona girmemiş asit gruplarının bir ölçü- sü olup, bu sebepten ortalama molekül ağırlığı sa- yısına bağlıdır. Kondensasyon reaksiyonunun takibi ve nihayete erip ermediğinin kontrolü için çok sık kullanılan bir testtir.

#### **3 — Viskozite :**

Ortalama molekül ağırlığı ile direkt olarak or- antılı artar. Viskozite genel olarak, reaksiyon so- nuna doğru asit sayısı üzerinde ikinci bir kontrol olarak kullanılır. Elde edilecek nihai mahsul poli- ester - monomer karışımında dar bir limitte ayar- lanır.

Reaksiyon esnasında kritik ehemmiyet arzeden diğer faktörler reaksiyon temperatürü ve inert gaz- dır.

#### **Nihai mahsul :**

Poliesterleşme reaksiyonu nihai bir noktaya eriştiği zaman (ki bu husus genel olarak asit sayısı veya asit sayısı ve viskozitenin kombinasyonu va- sitasıyla tayin edilir) soğutulur ve monomerle har- man edilir. Bazı özel katkı maddeleri, meselâ ışık stabilizörleri veya oda temperatürü hızlandırıcıları, genel olarak bu sırada ilâve edilir.

Nihai mahsul üzerindeki testler genel olarak şunlardır :

1 — Asit sayısı

2 — Viskozite

3 — Spesifik gravite

4 — SPI jel zamanı veya oda temperatürü jel zamanı,

5 — Katalizlenmemiş stabilite

6 — Kırılma rengi.

Diğer özel testler özel reçineler için kullanılır (hava direnci, kimyasal direnç, alev direnci, ısı direnci vs.)

#### **KATALİZÖRLER VE KÜR (CURİNG)**

Poliester reçinelerinin sıvı halden katı hale çev- rilmesi prosesine (kopolimerizasyon) denir. İçinde poliestere reçinenin çözündüğü monomer, poliestere zincirlerindeki doymamış gruplarla (cross - linked); termosetting bir polimer vermek üzere reaksiyona girer. Bu kopolimerizasyon reaksiyonuna, katılma reaksiyonu adı verilir. Zira herhangi uçucu bir tali ürün teşekkül etmez. (Cross - linking) prosesi, ser- best radikal mekanizması ile aktive edilir. Bunun husule gelmesi için de poliestere zincirindeki veya monomerdeki çifte bağların açılması gerekir. Bu aktiflenmiş radikaller, çifte bağdaki serbest elektron- lardan birine katılmak ve diğerini yeni serbest bir radikal vermek üzere serbest hale geçirerek diğer çifte bağları açarlar :

1 — Bitişik poliestere zincirlerindeki veya mono- merlerdeki çifte bağlar termal aktivite vasıtasıyla beraberce reaksiyona girebilirler.

2 — Çifte bağlar, çeşitli dalga uzunluklu ışınlar- dan çıkan enerji ile açılabilir.

3 — Nihayet (mutad olduğu üzere) katalizörler sahneye çıkar. Bunlar önemli miktarda aktif radikal husule getirir ve müteakiben bütün kitle polimerizasyon- a uğrar.

Burada katalizör terimi aslında uygun değildir. Zira katalizörün bozularak verdiği serbest radikaller katılmaya uğrar ve polimerin bir parçası haline gelerek kaybolur. Gerçek katalizörlerde ise malum olduğu üzere durum böyle değildir. Katılma poli- merizasyonunu ilerletecek olan maddeler (peroksit- ler gibi) daha doğru olarak (başlatıcı initiator) ola- rak isimlendirilirler.

İnhibitörler, polimerizasyonu başladıktan sonra kontrol etme ve aynı zamanda polimerize olacak ka- rışıma ilâve edildiğinde, serbest radikalleri imha e- derek kopolimerizasyona mani olmak için kullanılır- lar. Poliestere formülasyonunu yapmak kadar, uygun bir inhibitör sistemi seçmek de çok önemlidir.

#### **Polimerizasyonun mekanizması :**

Poliester reçinenin monomerdeki çözeltisi nispe- veya monomerdeki herhangi bir çifte bağın aktivas- ten stabil değildir. Burada mevcut poliestere zinciri yonu veya açılması, diğer çifte bağları da teorik ola- rak içine alan bir zincir reaksiyonunu başlatacaktır. Bu aktivasyon, normal olarak, reçinenin katı hale dönüştürülmesi istenen ahvalde katalizör ilâvesi ile temin edilir. Mamafih, normal depolama şartları altında çifte bağlar arada sırada açılabilir. Bu tip çifte bağlar, daha ileri polimerizasyondan inhibitör- ler marifetiyle bloke edilirler. Her çifte bağ, açılma esnasında iki serbest elektrona sahiptir, bunlardan her biri diğer bir çifte bağı açmaya veya diğer bir çifte bağı katılmaya muktedirdir. Bu elektronların aktiviteleri, bu katılma prosesi ile tatmin edilmiş olur. Açılmış bir çifte bağın bir elektronu diğer çif- te bağı katılırken, birinci radikalın aktivitesi bileşik moleküle geçer. Zincir büyümesi, bütün çifte bağlar açıklık diğer ünitelerle bağlar teşkil edilinceye kadar devam eder.

Serbest bir elektrona aktiflenmiş gruba (serbest radikal) denilir.

Diğer gruplarla bu radikallerin reaksiyona girmelerini sağlayan (aktivite) veya (hızlar) görünür ölçüde değişir. Katalizör bozunmasından husule gelen serbest radikaller, ucunda serbest radikal havi büyüyen polimer şebekelerinden daha çok reaksiyon kabiliyetine sahiptir. Böylece, katalizör konsantrasyonu, polimer teşekkül hızı üzerinde direkt bir tesire sahiptir, zira bozunan katalizörden neş'et eden her bir serbest radikal polimer büyümesi için başlangıç noktası vazifesini görür.

#### Katalizörün Başlaması :

Poliester monomer karışımının büyüğe bir reaksiyon kabında gözetlenmesi, bugünkü mevcutların da fevkinde kabiliyette olan mikroskoplarla gözetlenebilseydi moleküler sistemlerin hareket tarzını görebilecektik. Her ne kadar tüm sistemde bir takım çarpışma ve sabit hareketler var ise de, oda temperaturunda genel olarak çifte bağlardan herhangi birisinin açılması için kâfi miktarda enerji yoktur. Mamafih arada sırada, bir çifte bağ kâfi derecede enerji kazanarak açılır ve böylece aktiflenir, diğer çifte bağlarla reaksiyona girer. Sistemin temperaturu yükseltildiği zaman, moleküllerin hareket ve çarpışmaları gittikçe çoğalır ve çifte bağ açılma frekansı yükselir.

Şayet kontrol mümkün olmazsa, bu normal aktivite süratle artar, neticede reçine sisteminin jel strüktürü husule gelir ve reçineyi kullanmak artık kabil olamaz. Bu sebepten, aktiflenmiş çifte bağlarla reaksiyona girerek onların imha edilmesini sağlayan inhibitörler ilâve edilmelidir.

Mademki, normal depolama temperaturlarında aktiflenen çifte bağların sayısı çok düşüktür, reçinenin depolanma ömrünü arttırmak için son derece

az miktarlarda inhibitör miktarı kâfidir. Mademki, çifte bağların aktivasyonu, temperaturun fonksiyonu olarak sür'atle artar, reçinenin yüksek temperaturlerde depolanmasından sarfınazar edilmelidir.

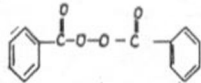
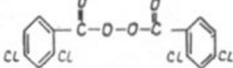
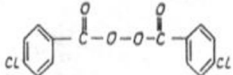
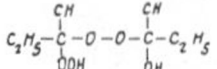
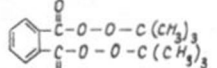
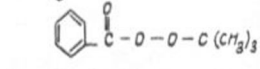
Termal aktivite dolayısıyla serbest kalan radikaller vasıtasıyla polimerizasyon dışında bir de bazı dalga boylu ışınların da polimerizasyona ve dolayısıyla jelasyona sebep oldukları bir vakiadır. Bu tip vaktinden evvel jelasyondan sakınmak için reçineler genellikle ışık geçirmeyen veya ultraviyole ışığı absorbe eden cam kaplarda muhafaza ve depo edilmelidir.

#### Katalitik maddeler :

(Cross - linking) reaksiyonun ilerlemesi katalizörlerle mümkündür. Bunlar son derece aktif radikallere bozunurlar ve bu radikaller polimer büyümesinin çekirdeğini teşkil ederler. Katalizör olarak kullanılan başlıca maddeler (organik peroksitler)'dir. Özel bir reçine formülasyonu için seçilecek katalizör aşağıdaki şartlara bağlıdır :

- 1 — (Cure) temperaturu
- 2 — Arzu edilen (cure) hızı
- 3 — Diğer kataliz vasıtaları (sıcaklık, ultraviyole ışık vs.)
- 4 — Katalizör fiatı
- 5 — Reçine kütlesi,
- 6 — Mevcut inhibitör
- 7 — İstenen tatbik esnasındaki ömür
- 8 — Polimerdeki elde edilen (cure) derecesi.

Ticarette satılan ve poliester sahasında kullanılan yaygın peroksitler kimyasal sınıflama, fiziksel şekil, aktif oksijen muhtevasına göre aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Katalizörler	Formül	Fiziksel şekil	% Peroksit	Minimum aktif oksijen %
«Diçil peroksitler»				
Denzoil peroksit (Aynı zamanda trikrezil fosfattaki % 50'lik preparatı).		Toz veya ince granüle (Kalm pasta)	96 (50)	6,30 (3,30)
Lauroyl peroksit.	$CH_3(CH_2)_{10}-C(=O)-O-O-C(=O)(CH_2)_{10}CH_3$	Yumuşak granüle	95	3,76
Dibutilftalatta hazırlanmış 2,4 Diklorbenzoil peroksit.		Kalın pasta	50	2,10
P - Klorbenzoil peroksit (Aynı zamanda trikrezil fosfattaki % 50'lik preparatı.)		İnce granüle (Kalm pasta)	95 (50)	4,90 (2,50)
«Diçil asit peroksitler»				
Süksinik asit peroksit.	$.HOOC(CH_2)_2-C(=O)-O-O-C(=O)(CH_2)_2COOH$	İnce toz	90	6,15
«Keten Peroksitler»				
Dimetil ftalattaki metil etil keton peroksit preparatı.		Sıvı	60	11,0
«Aldehit Peroksitler»				
Hidroksiheptil peroksit	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)-O-O-CH(OH)(CH_2)_5CH_3$	İnce toz	95	5,80
«Alkil Peresterler»				
Di-t-bütül diperftalât.		Sıvı	95	7,80
T-Bütül perbenzoat.				
«Alkil hidroperoksitler»				
t-Bütül hidroperoksit.	$(CH_3)_3C-O-O-H$	Sıvı	60	10,60



Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, standart bir poliester reçinesinde bir sıra katalizörler için jel zamanları temparatürün fonksiyonu olarak tespit edilmiştir. Aşağıdaki tabloda muhtelif katalizörlerin kullanılması halinde 15 ve 5 dakikalık jel zamanları temparatürün fonksiyonu olarak tespit edilmiştir. Aşağıdaki tabloda muhtelif katalizörlerin kullanılması halinde 15 ve 5 dakikalık jel zamanlar veren temparatürler gösterilmiştir.

Bu tablo, seçilen bir (cure) temparatürü için en uygun katalizörü veya tersine verilen bir katalizör sistemi için en uygun (cure) temparatürünü tesbit etmeye yardım eder.

Ağırlıkça konsantrasyon %	Peroksit	Aktif oksijen %	Jelasyonu temparatürü °F	
			15 Dak.'da	5 Dak.'da
1,25	Mineral yağda caprylyl peroksit.	5,2	142	167
1,65	Lauroyl peroksit	5,94	147	171
3,0	Dibutilfitalatta 2,4 Diklorbenzoil peroksit.	2,15	149	174
0,6	Dimetilfitalatta Metil etil keton peroksit.	11,0	151	186
...	Luperox $\neq$ 6	—	154	198
1,9	Asetil peroksit.	3,4	158	178
0,6	Dibutilfitalatlı siklohegzanon peroksit	11,0	162	(200)
1,0	Benzoil peroksit.	6,5	165	(184)
0,87	Benzende t-Bütil peroksi isobütirat.	7,5	165	(192)
2,6	Dibutilfitalatlı P-Klorobenzoil peroksit.	2,55	169	(191)
1,1	Hidroksiheptil peroksit.	6,0	178	(224)
0,7	Kumen hidroperoksit.	9,3	178	217
0,92	Pinan hidroperoksit.	7,06	180	216
1,3	P-Menten hidroperoksit.	5,09	182	216
0,72	Benzende t-Bütil perasetat.	9,1	190	224
0,81	t-Bütil perbenzoat.	8,07	190	(224)
0,51	t-Bütil hidroperoksit (70 veya 90)	12,7	196	(234)
1,25	Di-t-Bütil diperfitalat.	5,18	198	(230)
1,15	Dicumyl peroksit.	5,7	210	(230)
0,37	2,5 Dimetilhegzan-2,5-dihidroperoksit.	17,5	216	(244)
0,6	Di-t Bütil peroksit.	10,8	228	253

#### Not :

1 — Ağırlıkça konsantrasyon ;  
Aktif oksijen konsantrasyonu bakımından % 1 benzoil peroksite eşdeğer peroksit konsantrasyonu.

2 — Parantez içerisindeki temparatürler inceleme sahası dışında olup, tahminidir.

Tabloda belirtildiği gibi, peroksitler aktif oksijen konsantrasyonu (0-0) bakımından % 1 benzoil peroksite eşdeğer olan miktarlarda kullanılırlar. Daha yüksek veya daha düşük peroksit konsantrasyonlarının jel zamlar üzerinde direkt tesirleri vardır. Ayrıca, daha çok veya daha az reaksiyon kabiliyetine sahip reçine sistemleri (veya kimyasal olarak hızlandırılmış sistemler), bu çalışmalarda kullanılan standart reçinelerden daha hızlı veya daha yavaş bir şekilde jelleşeceklerdir. Genel olarak, bir katalizörün seçimi için, daima reçine sertleşmeye (cure) tabi tutulacağı temparatürü esas almak gerekir. Herhangi verilen bir (reçine - katalizör) sistemi için reçinenin, peroksit bozunmasından doğan bütün serbest radikalleri tamamen sarfedebileceği, (optimum) bir temparatür vardır. Bu temparatürün üzerinde peroksit boşuna sarfedilir, altında ise sertleşmenin (cure) tamamlanması için uzun bir zamana ihtiyaç vardır. Bu sebepten bir katalizörün seçimi için en önemli rehber, katalizörün polimerizasyon başlatıcısı olarak en tesirli olduğu, (temparatür aralığı)'dır.

Reçine sistemine katalizör ilâvesinden sonra, katalizör aktif serbest radikallere bozunur bozunmaz, sertleşme (curing) prosesi başlar. Bu husus

(TABLO)

#### Standart Reçine Bileşimi :

Meleik anhidrit	1,0 mol
Ftalik anhidrit	1,0 mol
Propilen glikol	2,2 mol
Hidrokinon - inhibitör	% 0,013
Alkid reçinenin asit sayısı	45 - 50

Monomerik stiren ile : 3 kısım stiren ve 7 kısım poliester nispetinde 13 poise viskozite ve 1,14 spesifik gravite verecek şekilde seyretilmiştir.

ekseriya, sistemi, katalizörün nispeten sür'atle bozunduğu temparatüre kadar ısıtmakla sağlanır. Ayrıca, daha düşük temparatürlerde, hızlandırıcılar (accelerators) kullanılarak da bu husus sağlanabilir. Şöyle ki düşük temparatürlerde hızlandırıcılar, katalizörü, normal sıcaklıkla bozunmaya nazaran daha sür'atle serbest radikallere parçalarlar. İnhibitör temparatürle bozunmadıkça, başlangıçtaki serbest radikaller inhibitörle reaksiyona girmekle sarfedilir. İnhibitör konsantrasyonu genel olarak çok düşük olup, eşdeğer miktarda katalizörle reaksiyona girmekle sarfedilir. Bir poliester reçine sisteminin jelasyon hızı katalizör konsantrasyonu ile doğru, inhibitör konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Katalizör arttıkça jel zamanı kısalmış; inhibitör miktarı artınca ise jel zamanı uzar.

#### Hızlandırıcılar (Accelerators) :

Bunlar reçine sistemine ilâve edildiği zaman, oda temparatüründe dahi katalizörlerin bozunarak serbest radikal vermesini sağlarlar. Genel olarak hızlandırıcı kullanma sebeplerini şöyle sıralayabiliriz :

a — Reçine kütesinin büyüklüğünün ısıtmayı güçleştirmesi.

b — Isıtma neticesi reçinenin incelmeye ve akması.

b — Reçine ile zengin kısımlarda (çatlama - cracking) tehlikesi.

c — Reçine ile zengin kısımlarda (çatlama-cıracık) tehlikesi.

d — Reçineye ilâve edilen dolgu maddeleri vs. nin yüksek temparatürlere dayanmaması.

Hızlandırıcıların tesirli olabilmeleri için muayyen cinslerinin muayyen katalizörlerle beraber kullanılmaları gereklidir. Bu açıdan hızlandırıcılar başlıca 3 gruba ayrılırlar :

- 1 — Peroksit katalizörleri ile tesirli olanlar,
- 2 — Hidroperoksit katalizörleri ile tesirli olanlar,
- 3 — Peroksit ve hidroperoksit katalizörleri ile tesirli olanlar.

Aşağıdaki tabloda poliester reçinelerinin düşük temparatürlerde sertleşmelerini (curing) sağlayan hızlandırıcılar gösterilmiştir.

Reçine sistemlerinde çoğu defa bir hızlandırıcı kâfi gelmez ve iki adet kullanılır. Şöyle ki bir hızlandırıcı süratli jel teşekkülünü temin eder, diğeri ise sertleşmeyi (cure) devam ettirir.

Poliester reçineleri sertleştirmek (cure) için kullanılan çok çeşitli hızlandırıcı sistemler vardır. Sistemlerin çoğu patentlidir. Bu durumda en iyisi sertleşme (cure) karakteristiklerini reçine imalâtından öğrenmektir.

(TABLO)

**PEROKSİT KATALİZÖRLERİ İÇİN TİPİK HIZLANDIRICILAR**

Hızlandırıcılar	Katalizör tipi :
<b>Metallik Tuzlar</b>	<b>Hidroperoksitler</b>
Kobalt naftenat	Metil etil keton peroksit
Manganez naftenat	Kumen hidroperoksit
<b>Anilinler</b>	<b>Peroksitler</b>
Dietil anilin	Benzoil peroksit
Dimetil anilin	
<b>Kvaterner Aminler</b>	<b>Hidroperoksitler</b>
Çeşitli tipler	Metil etil keton peroksit

**Merkaptanlar**

Dodesil merkaptan  
Merkapto etanol

**Hidroperoksitler**

Metil etil keton peroksit

**Polimerizasyon :**

Bir defa katalizörden serbest radikallerin, nes'et etmesi ve dolayısıyla inhibitörün sarfedilmesi neticesi, poliester - monomer sisteminde katılma polimerizasyonu vuku bulur.

En basit poliester - monomer sistemlerde imkân dahilinde olan 3 reaksiyon vardır :

1 — Monomer ünitelerinin homopolimerizasyonu.

2 — Poliester zincirindeki doymamışlığın homopolimerizasyonu.

3 — Poliester zincirindeki doymamış bağlarla monomerin kopolimerizasyonu.

Muhtelif çalışma ve incelemeler göstermiştir ki, tipik bir (stiren - poliester) sisteminde, en çok ihtimal dahilinde olan reaksiyon poliester zincirindeki doymamış bağlarla stirenin reaksiyonudur. Çok düşük bir reaksiyon ihtimali de iki stiren molekülü arasındaki reaksiyondur. Çok daha uzak olan ihtimal ise doymamış reçine grupları arasındaki reaksiyondur.

Polimerizasyon reaksiyonu devam ederken, aktiflenmiş çifte bağlar, diğer doymamış çifte bağlara katılır, ta ki bu büyümeyi durduracak birkaç imkân dahilindeki reaksiyon vuku buluncaya kadar.

Değerli Meslektaşlarım,

Sözlerime burada nihayet verirken, beni dinlemek nezaketini bahseden siz muhterem arkadaşlarıma teşekkür eder, hepinizi saygıyla selâmlarım.

**YUVANIZ**  
**dyo**  
**BOYA ÇEŞİTLERİ İLE DAHA GÜZELDİR**

## TÜRKİYE'DE LİNTERS ÜRETİMİ :

### BU KAYNAĞIN DEĞERLENDİRİLMESİ İLE; KİMYA SANAYİNİN NE YÖNDE GÜÇLENECEĞİ VE ÖDEMELER DENGESİNİN NASIL ETKİLENECEĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüseyin TÜRKÖZ  
Kimya Y. Mühendisi

Ekonomik kalkınmamızdaki kimya sanayiinin önemini Sayın Faruk Kırımlıoğlu'nun (D.P.T.'da Y. Kim. Müh.) kimya mühendisliği 2'nci teknik kongresindeki «Ekonomik kalkınmamızda kimya sanayiinin yeri» konulu tebliğinden aldığımız rakamlar ile bir kere daha belirtmek yerinde olur. Birinci Plân döneminde (1962 - 1967) kimya sanayiinin bütün sanayi sektörleri içindeki yeri % 3,3'den % 4,2'ye yükselmiş; kimya ve ilgili sanayiler grubunun toplam sanayi içindeki payı ise belirtilen dönemde % 12,1 den % 17,4'e çıkmıştır. Bu nedenle İkinci 5 Yıllık Plân döneminde (1967 - 1972) kimya sanayiine daha çok önem verilerek, ekonomik kalkınmamızın güçlenmesinde en büyük payı olan sanayi sektöründeki % 10,3 üretim ortalama hızına karşılık, kimya sanayiindeki ortalama üretim hızı % 21,2 olarak ön görülmüştür. Ancak bu üretim hızının hangi üretim türlerinde öncelik kazanacağını plânın kimya sanayi ile ilgili kısmından tetkik etmek gerekecektir. Burada (429'ncü sayfa) ham madde veya ara mamül niteliğindeki kimyasal maddeler üretiminin ağırlık kazanacağı tahmin edilmekte ve bu tahmini bilhassa sun'î elyaf, plâstik maddeler ve kimyasal maddelerdeki talep artışlarına ait istatistikî değerler doğrulamaktadır. (Tablo : : 6).

İkinci Plân dönemindeki kimya sanayiinin yerini belirttikten sonra ana ham madde ve işlenince yan sanayinin ham maddesi durumuna girecek olan linters üretimi hakkındaki araştırmamıza geçmek istiyoruz. Linters ihracatımızın ödemeler dengesi yönünden dış ticaretimizdeki durumuna kısaca değindikten sonra, pamuk üretimine paralel olarak linters üretimindeki gerçeklere bir göz atmak istiyoruz. (Tablo : 1 a - b)

Linters : Çırcır makinelerinden elde edilen yağ sanayinde kullanılan pamuk çekirdeği (çiğiti) etrafında mevcut liflerin kademeli olarak standart uzunluklarda lintergin makineleri ile kesilmiş elyaf cinsleridir. Çiğitin ve buradan elde edilen linters elyafının özellikleri (Tablo : 2 - 3)'de gösterilmektedir. Tabloların tetkikinden de anlaşılacağı üzere linters üretiminde ihracat esas alırsa 5 yıl içerisinde bir artış görülecektir (Tablo : 1 a). Ve dikkat edilirse pamuk üretimine paralel olarak yağ istihali artışına uygun bir değerdedir. Hemen şunu belirtelim ki, buradan lintersin tam mânâsıyla değerlendirildiği söylenemez. Şöyle ki, (Tablo : 3) incelendiğinde çiğit ağırlığının % 4'ü birinci kesim ve % 8'i de ikinci kesim linters olarak imâl edilebileceğinden mümkün olduğunu göstermektedir.

1969 senesi Devlet İstatistik Enstitüsü yayınlarından da çiğit üretiminin 700 bin ton olduğu ve bu üretimin 600 bin tonunun da yağ sanayiinde kullanıldığı gerekçesinden hareket edilecek olursa yukarıda zikredilen tabloda belirtilen verimin de mümkün olacağı düşünülürse Türkiye'de birinci kesim lintersin 24 bin ton ve ikinci kesim lintersin de 48 bin ton olacağı meydandadır. Yani toplam olarak 72 bin ton linters üretiminin imkân dahilinde olacağı aşıkârdır. 1969 senesi dış ticaret istatistiklerinin ihracatımız ile ilgili kısmında linters ihracatının 31 bin ton olduğu görülmektedir. Bu değere 4 bin ton gibi (resmî olmayan kaynaklara göre) yurt içi taleplerini de ilâve edecek olursak, en çok 35 bin ton lintersin değerlendirildiğini tesbit etmiş oluruz. Böylece asgarî; değerlendirilebilen kadar lintersin maalesef ziyan olduğundan bahsedilebilir. Netice olarak pamuk yağı imâl edilen fabrikalarda çiğitten linters üretimi % 50 bir randıman ile değerlendirilebilmektedir. Diğer bir deyimle % 50 zayıt mevzubahistir. İddiamız odur ki, bu kaynaktan istifade etmek imkân dahilindedir.

Çıkış noktası olarak iki alternatif düşünülebilir :

- 1 — Ham lintersin üretimini arttırarak ihracat imkânları aramak. Ham linters üretiminde zikredilen halihazır % 50 randıman daha da arttırılacak olursa imalatın tonajı yükselecektir. Bunun yanı sıra üretilen malın en az dünya standartları seviyesinde olmasını temin etmek ve dış piyasada pazar sağlamak olmalıdır. Böylece dış ticaretimize ödemeler dengesi yönünden bir katkıda bulunmak mümkün olabilecektir (1969 senesi fiyatları ile adı geçen seneye nazaran 25 mil. TL. daha fazla).
- 2 — Lintersten hareketle sellüloz ve türevleri sanayi ile sun'î elyaf sanayiinin gerçekleşmesini sağlamak :

Lintersi saflaştırarak sun'î elyaf ve sellüloz türevleri sanayiinde kullanma imkânlarını arttırmak. Bizim üzerine eğilmek istediğimiz konu budur. İkinci Beş Yıllık Plân hedeflerinin ve son yedi senenin dış ticaret istatistiklerinin acı gerçeklerini esas ala-



rak zikredilen konularda ilâve ve yeni yatırımların kimya sanayiine ve ödemeler dengesine müsbet yönde katkıda bulunacağını kaynak göstermek suretiyle gözler önüne sermek istiyoruz. Zira, son yedi senelik dış ticaretimizde sun'î elyaf ve sellüloz türevleri ile ilgili ithalât miktar ve tutarları (Tablo : 5)'de gösterilmektedir. Bu değerler 1972 senesinde zikredilen miktarların çok üzerinde olacağı tahmin edilmektedir. En güvenilir kaynak sun'î elyaf üretiminin teknolojisine ait literatür olsa gerektir. Doktor. S. A. Rogowin'in Chemie Fasern isimli kitabında sun'î elyaf üretiminin çıkış maddesinin esasını sellülozun teşkil ettiğinden bahsedilmekte ve sellüloz kalitesinin önemine değinilmektedir. Çeşitli bitkisel maddelerde bulunan sellüloz ise, bu maddelerde saf halde değildir. Diğer komponentleri de ihtiva etmektedir. Komponentlerin terkip ve miktarları ise, bitkisel maddenin cinsine göre değişmektedir. Bitkisel maddelerden sun'î lifler üretimine elverişli sellülozun kazanılma imkânını tâyin eden iki ana faktör vardır :

1 — Bitkisel maddedeki sellüloz oranı ve bu sellülozun diğer komponentlerden ayırma şartları.

2 — Ham maddenin temini imkânı ve ekonomik - teknik yönden bu ham maddenin sellüloz imâlne elverişlilik derecesi.

(Tablo : 4) incelendiğinde, sellüloz imâli için lintersin evsaf üstünlüğü görülecektir. Ayrıca da diğer komponentlerden ayrılması oduna nazaran daha kolaydır. Zira ; Odunda sellüloz oranının düşük olması nedeniyle diğer yabancı maddelerin ayrılması lâzımdır. Bu yüzden odun sellülozunun istihsalinde lintersin saflaştırılmasına nazaran daha güçlü işleme metodlarının uygulanmasına ihtiyaç vardır. Lintersin kimyasal yoldan saflaştırılması ise, çok daha basit iki temel işleme dayanır. Bu işlem ise;

a) Linters liflerinin yüksek sıcaklıkta seyreltik alkali çözelti ile ve genellikle basınç altında muamelesi (Beuch proses).

b) Liflerin hipoklorit, sodyum peroksit çözültile-ri ile veya diğer oksidasyon vasıtaları ile beyazlatılması.

Esasen lintersten kazanılmış sellüloz her tip sun'î elyaf ve sellüloz türevleri imalâtında kullanılmaktadır. Linters sellülozunun sun'î elyaf imâlinde kullanılması; odun menseli sellülozda mevcut düşük moleküller polisakkaridlerin, sellülozun veya esterlerinin çözülmesi sırasında teknolojik yönden uzaklaştırılmasına imkân bulunmadığı zaman maksada daha uygundur. Meselâ asetat ipeği ve asetil sellülozu imâlinde ve kupramon usulüne göre sun'î lifler üretiminde keyfiyet böyledir. Bundan başka yüksek mekanik özelliklere sahip liflerin üretimi gerektiği zaman linters sellülozundan hareket edilmelidir. Ayrıca linters sellülozunun polidispersitesi ile düşük moleküler fraksiyonlarının payı, odun sellülozundakine nazaran daha azdır ve bu yüzden linters sellülozundan üretilmiş lifler aynı şartlar altında odun sellülozundan elde edilmiş liflere kıyasla daha yüksek kuru ve yaş mukavemete sahiptir. Düşük moleküler kısımların azlığı; yüksek mukavemetli viskoz liflerinin üretimi bahis konusu olduğunda, bilhassa önem kazanır.

Diğer önemli bir kaynak ise, memleket kalkınmasının prensiplerini vazedan İkinci 5 Yıllık Kalkınma Plânı ve dış ticaret istatistikleridir. (Tablo : 5, 6) tetkik edilerek sun'î elyaf talep ve üretimini göz önünde bulundurur ve mevcut tesislerin % 100 verimle çalışabileceğini kabul etsek dahi, yeni yatırımların zaruretine dikkatinizi çekmek isteriz.

#### Dalaman Viskoz Sellülozu Yatırımları ile İlgili Değerler

Birim : Ton	1971	1972	1973
Viskoz sellülozu	7.000	11.000	15.000
Gemlik Müess. (Vis., Rey, Sel.)	7.000	11.000	15.000
Reyon (talep)	!	8.000	!
Viskon (talep)	!	13.000	!

(Çizelgedeki değerler Başbakanlık Devlet Plânlama Teşkilâtının Türkiye'de kâğıt sanayii adlı ve yayın No : D.P.T. - 934 - İ.P.D. : 297 sayılı ve Ağustos/1970 baskılı yayınının 53'ncü sayfasındaki Dalaman viskoz sellülozu yatırımlarına ait tablodan alınmıştır).

Görüldüğü üzere, % 100 randımanla Dalaman ve Gemlik'teki tesislerde imalât yapılmış olsa bile 1973 senesinde memleket talebine cevap verebilmek için en az 10 bir ton/yıl kapasiteli viskoz sellülozu ve sun'î elyaf imâlüne uygun tesislerin kurulması kaçınılmaz bir durum arz edecektir. Mevcut ve ihtiyaca uygun bir tesis var olduğuna göre; yeni kurulacak tesisler için finansman dışında önemli bir güçlük kanaatimizce mevzu bahis olmasa gerektir. Ancak finansman güçlükleri yanında zikredilen tarihlere sun'î elyaf ithalâtı sebebiyle döviz zorunluluğunu da hesaba katarak değerlendirilmenin yapılması esas olmalıdır. Çünkü 1972 senesinde en az 10 bin ton sun'î elyaf ithalâtı mecburiyetinden dolayı 1969 fiatları ile 60 mil. TL.'lık dış ticaretimiz ödemeler dengesine menfi yönden bir tesir olacaktır. Pek tabiidir ki, tesisler kurulup, zikredilen ürünler imâl edilecek olursa yukarıda bahsolunan değerlerin finansman kaynağı gibi düşünülmesi prensip olarak esas teşkil edebilir.

Sellüloz türevleri (eter ve esterleri) yönünden durum sun'î elyaf talep ve üretimine benzer bir özellik göstermektedir. Bunlardan mevcut kimya yan sanayiinin istikbali için CMC ham maddesi çok önemli bir durum arz etmektedir. CMC sellüloz glikolik asitlerin soydum tuzları olup çıkış noktası sellüloza dayanmaktadır. Sellüloza ya öğütülmüş odun hamuru yahut da saflaştırılmış linters elyaflarıdır. Sellülozun kalitesi diğer sellüloz türevleri imalâtındaki sellülozun özelliklerini göstermektedir. Linters sellülozunun üstünlüğü ise, liflerdeki eterleştirme ve esterleştirme işlem ve prosedeleri sırasındaki kimyasal reaktiflerin difüzyonunu kolaylaştıran kanalların mevcudiyetidir. Zira, odun liflerinde böyle bir özellik mevcut değildir. Esasen MKE Kırıkkale Barut Fabrikasında sellüloz nitrat üretiminde bu avantajdan dolayı linters sellülozu kullanılmaktadır. CMC üretiminde sellülozun esterleşme reaksiyonu için reaktif hale getirilmesi NaOH çözeltisi ile yapılmaktadır. CMC sellüloz teknolojisine öz olarak değindikten sonra adı geçen sellüloz türevinin kullanım yerlerine temas etmek istiyoruz. Çünkü 2'nci plânda ön görülen ve öncelik tanınan sanayi ile olan münasebetinin önemine binaen, hangi sahalarda kullanılmakta olduğunu belirteceğiz. Bütün CMC türevleri genel olarak viskozite artırıcı, taşıyıcı, yapıştırıcı ve film yapıcı olarak kullanılmaktadır. Ama hangi tür sanayide ve hangi avantajından dolayı kullanılmaktadır. Bunları şöylece sıralayabiliriz :

1 — Emülsiyon boya stabilizatörü olarak tercih edilmektedir. Çünkü;

- Suda çözünme kolaylığı,
- Basit viskozite kontrolü,
- İyi bir pigment disperasyonu özelliği,
- Kullanma ekonomisi,
- Mükemmel stabilite.

2 — Boya imlâtında fırça ile tatbik kabiliyeti ve akmayı önleyici katkı maddesi olarak,

3 — Diş macunları, temizleyici kremler, saç vernikleri ve şampuan imalâtında film yapıcı olarak,

4 — Kâğıt vernikleri imâlinde ve kâğıdın baskı özelliklerini arttırmada (net baskı için),

5 — Kâğıt hamuruna ilâve edildiğinde fiziksel arttırıcı,

6 — Seramik sanayiinde; imalâtın muhtelif safhalarında maddelerin süspansiyon halde kalmasını ve birbirlerine bağlanmasını sağlamada, birçok iyonlar tarafından çöktürülmeye karşı mukavemeti yüzünden seramik sırası olarak,

7 — Kaplama banyolarında (yüksek molekül ağırlıklı ve suda çözünen kolloid olduğundan),

8 — Deterjan ve temizleme pastaları imâlinde. Deterjan olarak kullanıldığında elbise üzerinde yeniden kir toplanmasını önler. Yani kirlerin süspansiyon halinde kalmasını sağlar,

9 — Tekstil sanayiinde baskı pastası olarak ve apre maddesi olarak,

10 — Deri sanayiinde deri yüzey macunu olarak.

Buna mümasil daha birçok kullanım yerleri bulunan CMC'nin (1950-1960) on yıllık bir sürede U.S.A.'da kullanma miktarı 7500 ton/yıldan 25000 ton/yıla yükseldiği önemi belirtir sanırız.

Yukarıda zikredilen kullanım sahaları dolayısıyla CMC'nin memleketimizde imâlini zorunlu kılacak sebepler mevcuttur. Bu zorunluluğu memleket kalkınmasının prensiplerini vâzeden kalkınma plânının gelişmesini zorunlu gördüğü yatırımların idamesi ile bağdaştırmayız. Çünkü (Tablo : 7)'de zikredilen sanayi dallarının üretiminde ya ihracata dönük madde imâlî ön görülmeğe ya da ithalât ikamesi üretim esas alınmaktadır. Daha doğrusu döviz kaynağı yaratılmak istenmektedir. Ancak bu sanayi kollarının mecbur tutulan üretimi yapabilmeleri ise, yeni yeni ithal maddelerinin teminini zorunlu kılmaktadır. İşte CMC'de yukarıda ithalî ön görülecek bu maddelerden bir tanesidir. M.K.E. Kurumu bu gerçeği sezmiş ve 1967 senesinde tesisin kurulması için giriştiği teşebbüsün ilk adımı memleket sanayinin taleplerinin tesbiti çalışması olmuş ve muhtelif firmalarla senelik ihtiyaçlarının ne miktarda olacağı ön bilgi olarak değerlendirilmiştir. Gelen cevaplar enteresandır. Çoğu firma CMC'den bihaberdir. Bazı teşekküller yeni kullanmaya başladıklarını ve neticeden memnun kaldıklarını beyan etmişlerdir. Bazıları da bunun yerine filânca madde kullanılmaktadır (halbuki bu madde imalâtçı firmanın CMC imalâtına verdiği ticarî isimdir) diyerek kullandığı malzemeyi tanınamaktadır.

Bu arada, Devlet Plânlama Teşkilâtı ile yapılan yazışmalardan, ilkeri yıllarda CMC talebinin ne kadar olacağı sorusuna karşılık; 1972 yılı yurt içi talebin 6000 ton/yıl olacağı tahmininde gerçek payı % 50'den aşağı olmasa gerektir. Zira (Tablo : 7, 8) de zikredilen çeşitli sanayi kuruluşlarına ait 1972 üretim hedefleri göz önünde tutulursa D.P.T.'inca verilen 1972 yurt içi talep miktarı hakkındaki şüpheler izale edilmiş olacaktır.

Bu gerçekler karşısında CMC imalâtının memleketimizde imâl edilmesinde fayda vardır ve en kısa zamanda üretime geçilmesi plân hedeflerinin (belirtilen kimya yan sanayii dallarında) gerçekleştirilmesi prensibiyle aynı mânadadır.

Lintersten hareket edilerek yan kimya sanayinin de gelişmesini etkileyecek sellüloz ve türevleri sanayinin kurulması nasıl gerçekleştirilebilir. Bu

hususla memleketimiz realitelerini de göz önünde tutarak çözüm yolu aramak istiyoruz.

1 — Viskoz sellülozu tesisleri 1971 senesinde imalâta başlayacaktır. En son teknolojik gelişmeler dikkate alınarak Dalaman'da kurulmuş bir tesis mevcut olacak demektir. Adı geçen bu tesise paralel olarak da Gemlik Sun'î Elyaf Sanayii tevsi edilmektedir. Ayrıca sistemde önemli bir değişiklik yapılmamış olup, 30 senedir aynı cins madde imalâtında bu müessesesöz sahibidir. Dolayısıyla :

A) SEKA Genel Müdürlüğünce ikinci bir viskoz sellülozu tesisinin (finansman güçlükleri ve bazı özel makinelerin ithalâtı zorunlulukları hariç), mevcut sistem model alınarak kurulması güç olmasa gerektir. Zira, 1970 Türkiye'si 1933-1938 senelerine nazaran çok daha bilinçli teknik güce ve teknolojik olanaklara sahiptir.

B) Sümerbank Genel Müdürlüğü de SEKA Genel Müdürlüğünün zikredilen olanaklarına sahiptir.

Her iki tesisin, kurulması için öne sürdüğümüz teze, şeker fabrikaları ve çimento sanayii misâl teşkil etmekte, iddiamızı doğrulayan bu tesisler güven ve ümit kaynağımız olmaktadır.

2 — CMC imalâtına gelince, çıkış maddesi olarak linters sellülozunun kullanılabileceğinden hiç şüphe etmiyoruz. Çünkü M.K.E. Kırıkkale Barut Fabrikasında imâl edilen ve sellüloz nitrat istahsalında kullanılan tasfiye sellülozun aynı imalâta kullanılabileceğini mevcut kalitenin CMC teknolojisini literatüründe zikredilen evsafa olması nedeni ile doğrulamış oluyoruz.

Ancak seçilen prosesin özelliğine göre sellülozun saflaştırılması sırasında bazı vasıflarının daha da sınırlı değerler içerisinde tutulması imkân dahilinde olacaktır. Zira, M.K.E.K. Kırıkkale Barut Fabrikası sellüloz esterleri imalinde kullanılan sellüloz imâlîne 30 senedir devam etmekte ve her geçen gün bilinçli çalışmalarıyla yeni sellüloz türevleri sanayii-ne geçişe hazırlıklı bulunmaktadır.

Muhterem Delegeler;

Geçmiş senelerdeki koordinasyon yoksunluğunun yurt ekonomisine nasıl zararı dokunduğunu hatırlatmak isterim.

1938 M.K.E.K. Kırıkkale Barut Fabrikası kurulmuş ve linters sellülozu imâl etmeye ve yine 1938 Gemlik Sun'î İpek Fabrikası kurulmuş, sun'î elyaf üretmeye başlamıştır. Kapasite müsait olmasına rağmen, (2'nci Cihan Harbi yıllarındaki bir iki deneme hariç) M.K.E.K. Barut Fabrikası mamulü sellülozun sun'î elyaf imâlinde kullanılması hiç düşünülmemiştir.

Halbuki levha haline getirmekten başka bir işleme lüzum yoktur.

Yine sene 1938, M.K.E.K. Kırıkkale Barut Fabrikasında barut nitrosellülozu tesisleri kurulmuştur. Bu seneler sellüloidin en revaçta bulunduğu senelerdir. Sellüloidin ise % 75 ham maddesini aynı özellikleri haiz sellülozdan imâl edilen nitrosellüloz tipi teşkil etmektedir.

Bu kez, sene 1960, M.K.E.K. Barut Fabrikası tevsi edilmekte ve yeni tesisler kurulmaktadır. Nitrosellülozun oto boyası binderi olarak maximum seviyede kullanıldığı dönemlerdir. Zikredilen tarihten bu güne kadar her geçen yılda en az 500 ton lük nitrosellülozu ithal edilmiştir. Halbuki yine aynı tesislerde ve o tarihlerde bu imalâtın yapılması imkân dahilindedir. Sene 1970, prosesde hiçbir değişiklik yapılmaksızın fabrikaca yapılan bazı ilâveler ile memleket ihtiyacının tümüne cevap verecek imalât yapılabilmektedir.