

AVRUPA BİRLİĞİ REACH TÜZÜĞÜ VE POLİMERİK KOMPOZİTLER

EU'S REACH REGULATION AND POLYMERIC COMPOSITES

Mustafa Cüneyt Gezen

Tekstil Kimya Müh. MSc.

TMMOB Kimya Mühendisleri Odası

REACH Komisyonu Bşk.

gezenmc@yahoo.com

Abstract

REACH requires all substances manufactured in the EU in a quantity greater than **1 tpa** to be registered. The obligation is with the manufacturer or importer to register the substance and this includes an assessment that the uses within the EU market are safe.

Composites are mixtures of polymers with substances and can be considered as preparations under REACH terminology. If the composite is to be exported to the EU then the monomers within the polymer and other, non-chemically bound substances, need to be registered if the volume of the particular substance exported is greater than 1 tpa.

The affect this will have to the export of composites to the EU can be split into 3 main areas:

1. All suppliers sourcing material from within the EU must confirm the product will be available after REACH registration deadlines.
2. The composition of all products exported to the EU must be assessed and qualifying substances registered for customer uses.
3. Any appropriate risk management measures to ensure safe use must be communicated to customers.

Key words: REACH, CLP, GHS, substance, preparation, article.

REACH Nedir?

REACH, kimyasalların tescillendirilmesi, değerlendirilmesi, ruhsatlandırılması ve kısıtlanmasını öngören (EC) No 1907/2006 sayılı Avrupa Birliği yasal düzenlemesi olup 1 Haziran 2007’de yürürlüğe girmiş ve kimyasalların yönetimiyle ilgili bir dizi AB yönetmelik ve tüzüğünü tek bir sistem altında toplamıştır.[1] Tüzük olarak kabul edildiği için 27 AB ülkesinde ve Norveç, İzlanda ve Lihtenştayn gibi EFTA (European Free Trade Association - Avrupa Serbest Ticaret Birliği) ülkelerinde aynı anda yürürlüğe girmiştir. REACH, İngilizce’de **R**egistration, **E**valuation, **A**uthorization (and **R**estriction) of **C**hemicals sözcüklerinin baş harflerinden oluşur. Anlamıysa Kimyasalların Tescillendirilmesi, Değerlendirilmesi, Ruhsatlandırılması ve Kısıtlanmasıdır.

REACH’in Amaçları

REACH’in birçok amacından en önemli olanları şunlardır:

- 1- Kimyasalların kullanımından doğan tehlikelere karşı insan sağlığı ve çevre üzerinde en üst düzeyde koruma sağlanması,
- 2- Kimyasalları AB piyasasına süren üretici ve/ya da ithalatçıların, kimyasalların kullanım amaçlarına ilişkin risklerin anlaşılmasından ve yönetiminden sorumlu tutulması,
- 3- Kimyasalların AB piyasasında serbestçe dolaşımının sağlanması,
- 4- AB kimya endüstrisinde rekabetin ve yenilikçiliğin artırılması,
- 5- Kimyasalların tehlikeli özelliklerinin değerlendirilmesi için omurgalı hayvanlar üzerinde yapılan testlerin azaltılması ve daha başka seçili yöntemlerin özendirilmesi, ör. nitel yapı-etkinlik ilişkileri [(Q)SARs] ve çapraz okuma (read across) gibi.

Kanıt Yüğü

REACH öncesinde, kimyasal maddelerin üretiminden ve kullanımından gelen tehlikelerin ve risklerin kanıtlanmasından, üye devletlerin yetkili kurumları sorumluydu. REACH Tüzüğü ile birlikte bu sorumluluk endüstriye verilmiştir. Yani AB içerisindeki madde üreticileri ya da ithalatçıları, kullandıkları maddelerin insan sağlığı ve çevre için zararsız olduğunu kanıtlamakla yükümlüdür.

REACH'in kapsamı ve muafiyetler

REACH Tüzüğü, Avrupa Topluluğu sınırları içerisinde **1 tpa** (tonne per annum) ve üzerindeki miktarlarda üretilen ya da dışarıdan ithal edilen kendi halinde, bir karışım içerisinde ya da bir eşyanın yapısındaki kimyasal maddeler için (eğer maddenin olağan ve öngörülebilir koşullarda kullanım sırasında eşyadan salımı isteniyorsa) uygulanır.

Kimi maddeler özgün düzenlemeler altına alındığından dolayı özellikle Tüzük kapsamı dışında bırakılmıştır:

- ... Radyoaktif maddeler,
- ... Gümrük gözetimi altındaki maddeler,
- ... Maddelerin taşınması,
- ... Ayırıştırılmamış ara maddeler,
- ... Atıklar,
- ... Doğal yoldan oluşmuş ve tehlike düzeyi düşük maddeler,
- ... Üye devletlerin savunma amaçlı kullandıkları maddeler.

Kimi maddeler için ise özel yasalar kapsamında önlemler alınmıştır:

- ... Tıp ve veterinerlik ilaçları,
- ... Gıda ve gıda katkı maddeleri,
- ... Yem ve yem katkı maddeleri,
- ... Tarım koruma ilaçları ve biyosidler.

Belirli koşullarda kullanılmaları durumunda, REACH Tüzüğü uyarınca, daha özel önlemler alınan diğer maddeler:

- ... Yerinde ayırıştırılmış maddeler,

- ... Ar-ge amaçlı kullanılan maddeler (products and processes oriented research and development - **PPORD**). Bunlar bildirimde bulunulduğu takdirde, 5 yıl süreyle kapsam dışında tutulur. Piyasaya henüz sürülmemiş maddeler ise 10 yıl süreyle kapsam dışı kalabilir.

Polimerler şimdilik REACH kapsamı dışında tutulmuştur. Ancak polimerlerin yapısındaki monomerler ağırlık %2'den büyükse ve miktarca 1 tpa ve üzerindeyse kapsam içinde irdelenmelidir.

Veri Yoksa, Pazar da Yok!

REACH'in büyük bir bölümü, üreticilerin ya da ithalatçıların, ürettikleri ya da ithal ettikleri maddeleri Helsinki'de kurulu Avrupa Kimyasallar Kurumu (European Chemicals Agency - **ECHA**)'nin merkezinde tescil ettirmeleri konusundaki gerekliliklerden oluşur. Bu tescil süreci, maddeyle ilgili bir dizi standard verilerle desteklenecektir. Gerekli olan veri miktarı, üretilen ya da piyasaya sunulmak istenen maddenin ticari miktarıyla orantılıdır.

Maddelerin tescil işlemi yapılmaz ve böylece bunlarla ilgili veriler elde edilemez ise, sonuçta Avrupa Ekonomik Alanı (European Economic Area - EEA) sınırları içerisinde bunların üretimi ya da piyasaya sunumu yasaklanacaktır. Yani REACH Tüzüğü Madde 5 uyarınca **veri yoksa, pazar da yok! (no data no market!)**.

Ön Kayıt (Pre-registration)

AB piyasasına 1 tpa ve üzerinde sürülen madde sayısı 100 bini geçmektedir. Bu miktar ön kayıt sürecinde (1 Haziran-1 Aralık 2008) 30 bin olarak öngörülmekteydi. Tüm bu maddelerin aynı anda tescili gerek endüstri ve gerekse yürütücü kurumlar açısından pek zor olacaktı. Bunun üstesinden gelebilmek için, halen üretilmekte ya da piyasaya sunulmakta olan evre içi maddelerin tescil işlemi, 2018 yılına değin üç değişik evrede izlenecek olan bir süreç içerisinde yayılmıştır. Buna göre evre içi maddelerin son tescil tarihleri,

... Evre 1

- o 1000 tpa ve üzerindeki maddeler,
- o 100 tpa ve üzerindeki suda yaşayan canlılar için çok zehirli ve **R50/53** kodlu maddeler ile,
- o 1 tpa ve üzerindeki Kategori 1 ve 2 karsinojen, mutajen ve canlıların üremesinde etkin zehirli reprotoksik maddeler (**CMRs Cat.1&2**) için **1 Aralık 2010**;

... **Evre 2**

100 tpa ve üzerindeki maddeler için **1 Haziran 2013**;

... **Evre 3**

1 tpa ve üzerindeki maddeler için **1 Haziran 2018**

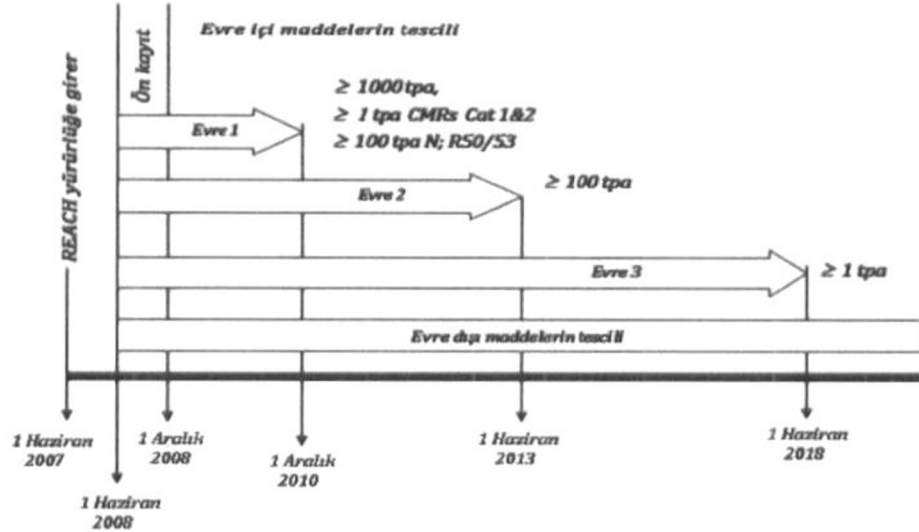
olarak belirlenmiştir (bkz. Görsel 1).

Ertelenmiş tescil evrelerinden yararlanmak isteyen üretici/ithalatçılar, bu konuda yasal bir gereklilik olmasa da, 1 Haziran - 1 Aralık 2008 tarihleri arasında maddelerinin ön kayıtlarını yaptırmışlardır. Bu sürecin dışında, maddeyi ilk kez üreten/ithal eden ya da yeni kurulmuş olup üretime/ithalata yeni başlayan şirketler, ilk üretim tarihinden sonraki 6 ay içerisinde başlamak ve son tescil tarihinden 12 ay öncesinde bitirmek koşuluyla, maddelerinin **gecikmiş ön kaydını** (late pre-registration) yaptırabilirler. [2]

Tescil (Registration)

Endüstri için tescil işlemi, 1 tpa ve üzerinde üretilen ya da piyasaya sunulan maddelerin temel özellikleriyle ilgili bilgilerin derlenip toplanmalarını ve karşılaştırılmalarını gerektiren bir süreçtir. Bu bilgiler, daha sonra, maddenin kullanımından kaynaklanan tehlikelerin ve risklerin değerlendirilmesinde ve bu risklerin kontrol altına alınmasında kullanılacaktır. Bu bilgi ve değerlendirmeler, tescil yükümlülerince, interaktif olarak, ECHA'nın veri tabanına sunulur.

10 tpa ve üzerindeki maddeler için, tehlike ve sınıflandırma bilgileri ile, madde eğer kalıcı, biyobirikimli ve zehirli (persistent, bioaccumulative and toxic - **PBT**) ya da çok kalıcı ve çok biyobirikimli (very persistent and very bioaccumulative - **vPvB**) olarak sınıflandırılmış ise, bu konuyla ilgili değerlendirmeler de kimyasal güvenlik raporunda (**KGR**) yer almalıdır.



Görsel 1: Kimyasal Maddelerin Tescil Takvimi

Madde, tehlikeli ya da **PBT** ya da **vPvB** olarak sınıflandırılmış ise, kullanımından doğacak risklerin uygun koşullarda kontrol altında tutulduğunu kanıtlamak açısından, bununla ilgili etkilenimlerin değerlendirilmesi ve risklerin belirlenmesi gerekir. Burada sözü geçen etkilenim değerlendirmesi, maddenin her kullanımı için oluşturulması gereken **etkilenim kurgularına** (exposure scenarios) dayandırılır.

Etkilenim kurgularında, maddenin yaşam sürecinde hangi koşullarda üretildiği ve kullanıldığı ve üretici ya da ithalatçı tarafından nasıl kontrol altında tutulduğu bilgisi yer alır ve bunlar insanların ve çevrenin etkileniminin nasıl kontrol edileceği konusunda üreticilerce alt kullanıcılara verilecek olan tavsiyeleri içerir.

Tescil yükümlülükleri, dosyalarını interaktif yoldan **IUCLID 5** biçiminde ECHA'ya sunar. Yükümlüler bunun karşılığında tarifelerde belirlenmiş olan tescil ücretini öder. Tescil başvurusunda bulunanlar, maddeyle ilgili bilgiler değiştiğinde, ör. üretim ya da ithalat miktarları bir üst tonaj eşiğini aştığı zaman, dosyalarını günceller. Güncelleme için ECHA'ya ayrıca ek bir harç ödenir.

Ortak Tescil ve Veri Paylaşımı

Aynı maddenin birden çok üreticisi var ise, bunlar REACH Tüzüğü uyarınca Madde Bilgisi Paylaşım Forumu (Substance Information Exchanging Forum - **SIEF**) oluşturur. Böylece bunlar, maddeyle ilgili temel bilgileri ve bunlarla ilgili tüm masrafları aralarında paylaşır ve daha düşük bir ücret ödeyerek ECHA'ya ortak tescil başvurusunda bulunur. Şirketler kendi özgün bilgilerini bağımsızca sunabilir.

ECHA kendisine sunulan tüm dosyaları incelemekten sorumludur. Önce elektronik olarak eksiksizlik denetlemesi yapılır. Verilerin kalitesi daha sonra değerlendirme aşamasında ele alınır. Eğer ECHA, 3 hafta içerisinde tescil başvurusuna yanıt vermez ise, başvuruda bulunan şirket evre içi maddelerin üretimini ya da ithalatını sürdürebilir. Ancak eksiksizlik denetlemesi, tescil başvurusunun onaylandığı anlamına gelmez.

Değerlendirme (Evaluation)

Yükümlülere sunulan tescil dosyaları, ECHA tarafından aşağıdaki konulara göre değerlendirilecektir:

- ... Uyumluluk denetlemesi: Endüstrinin sunduğu bilgilerin niteliğinin denetlenmesidir. Her bir tonaj aralığı için en az % 5 oranında olmak üzere, ECHA tarafından bu kontrol yapılacaktır. Gerekğinde, başvuran şirketlerden maddenin temel özellikleriyle ilgili daha ayrıntılı bilgi istenebilecektir.
- ... Dosya değerlendirmesi: Ör. ≥ 100 tpa gibi yüksek tonaj düzeylerinde tescil başvurusunda bulunan şirketler, REACH Tüzüğü Ek IX ve X'da verilen standard deney listesinde yer alan hayvan testlerine ilişkin test önerilerinde bulunur. ECHA gereksiz hayvan deneylerini önlemek amacıyla, bu test önerilerini değerlendirecektir.

... Maddenin değerlendirilmesi: Bu süreç, tehlikeli özellikleriyle ilgili önlem alınması gereken maddeler için AB üyesi ülkelerin yetkili kurumlarınca gerçekleştirilecektir. Değerlendirmenin öne çıkan en önemli düzenleyici sonuçlarından biri de, maddenin üretimi, piyasaya sunumu ve kullanımı üzerindeki kısıtlamaların artırılması olabilir. Maddenin değerlendirilmesi ayrıca, maddenin ruhsata bağlı maddeler listesine eklenmesini ya da sınıflandırma ve etiketleme üzerinde değişiklik yapılmasını gündeme getirebilir.

Bütün dosyalar, verilen bilgilerin doğruluğu açısından gözden geçirilecektir. Eksiksizlik kontrolü, bilgilerin uygunluğuna ya da niteliğine bağlı değildir.

Yüksek Kaygı Veren Maddeler (SVHCs)

Kimi maddeler çok ciddi sonuçlara yol açan tehlikeli özelliklere sahip olabilir. Bu maddeler **CMR** (Kategori 1 ve 2), **PBT** ve **vPvB** lerdir. Açıkçası bu tür maddeler kansere neden olabilir (karsinojenik), genetik değişime yol açabilir (mutajenik), canlıların üremesinde zehir etkisi yapabilir (reprotoksik) ya da doğada uzun süre parçalanmadan kalarak kimi tehlikelere yol açabilir (kalıcı) ve hayvanların bünyelerinde artarak birikir (biyo-birikimli). İşte bunlar **yüksek kaygı veren maddeler** (substances very high concern - **SVHCs**) olarak adlandırılır. “Endokrin yıkıcılar” gibi eşdeğer kaygı uyandıran maddeler de bunlar arasında yer alır. REACH’in amaçlarından biri de, bu tür maddeleri ruhsatlandırma yoluyla denetim altına almak ve bunları tehlike düzeyi daha düşük seçimli maddelerle değiştirmesi için endüstriyi özendirmeştir.

Bu tür maddeler, ECHA’nın ve üye ülkelerin yetkili kurumlarınca önerildikten sonra Avrupa Komisyonu’nca kabul edilerek, ruhsatlandırılmak üzere SVHC aday listesine alınır. Sürekli güncellenmekte olan bu listede, şu an için 38 adet kimyasal yer almaktadır.[3]

Eşya içerisinde olağan ve öngörülen koşullarda tasarlanmış salım yapan maddelerin derişimi ağı. % 0.1 den büyük ve miktarca 1 tpa ve üzerinde ise, insan sağlığını ve çevreyi olumsuz yönde etkiliyor ise, ve 67/548/EEC Tehlikeli Maddeler Yönetmeliğinde tehlikeli maddelerle ilgili sınıflandırma ölçütleriyle uyuyorsa, salım işlemi önceden tasarlanmış bir işlev olmasa da, söz konusu maddenin kesinlikle tescil ettirilmesi gerekmektedir (bkz. REACH Tüzüğü Madde 7).

Eşyanın yapısında olağan ve öngörülen bir salım yapmayan, derişimi ağı. % 0.1’den büyükse, ticari hacmi 1 tpa ve üzerindeyse ve aynı sağlanım zincirinde bir başkasınca tescil ettirilmemişse, 1 Aralık 2010’dan önce Aday Listede yayımlanmış bir SVHC için yayım tarihinden sonraki ilk altı ay içerisinde ve 1 Aralık 2010’dan sonra yayımlanmış bir SVHC için ise 1 Haziran 2011 tarihini izleyen ilk altı ay içerisinde ECHA’ya bildirimde bulunulmalıdır [bkz. REACH Tüzüğü Madde 7(1) ve (2)].

Ruhsatlandırma (Authorisation)

Endüstri, yüksek kaygı veren maddelerin piyasaya sunulması ya da kullanılması için, ruhsatlandırma başvurusunda bulunmak zorundadır. Avrupa Komisyonu’nun istemi üzerine, üye devletlerin yetkili kurumları ya da ECHA, SVHC’ler için Ek XV dosyası hazırlayacaktır. Bugün için ruhsatlandırmaya aday listede 11 adet SVHC yer

almaktadır. Bunlardan yedi tanesi önceliklendirilmiş listeye alınmıştır. Ruhsatlandırma listesinde yer alan maddelerin üreticileri ya da ithalatçıları, maddenin her kullanımı için ECHA'ya ruhsat başvurusunda bulunacaktır. ECHA'nın ve üye devletlerin önergesi üzerine Avrupa Komisyonu'na ruhsat kararı verilecektir.

Ruhsat başvurusunda bulunan şirketler, maddenin kullanımından kaynaklanan risklerin sıkı bir denetim altında olduğunu ya da sosyo-ekonomik getirilerinin risklerinden daha önde bulunduğunu kanıtlamak zorundadır. Başvuru sahipleri, aynı zamanda daha uygun güvenilir seçeneklerin ya da teknolojilerin olabilirliğini irdelemelidir. Bunlar varsa, şirketlerin tehlike düzeyi daha düşük ya da bilinen maddelerle yer değiştirici planlar ve süreçler hazırlamaları ve eğer yoksa, uygun bir madde için araştırma ve geliştirme çalışmalarına ilişkin bilgi sağlamaları gerekmektedir.

SVHC maddeleri aşamalı olarak aday listeye eklenecektir. REACH Tüzüğü Ek XIV'teki bu listeye alınan maddeler için belirlenecek son kullanım tarihinden (sunset date) sonra, bu maddelerin ruhsat belgesi alınmadan üretimi, her türlü kullanımı ve piyasaya sunulması yasaklanacaktır. [4]

Ruhsatlandırma süreci şöyle gelişecektir:

1. İlk önce ECHA ya da Üye ülkelerin yetkili kurumlarınca yüksek kaygı veren maddenin tanımlaması yapılacaktır ve madde aday listeye alınacaktır.
2. Daha sonra aday listedeki maddeler arasında önceliklendirme yapılacaktır.
3. Endüstri ruhsat için başvuruda bulunacaktır. Ruhsat gerektirmeyen her tür kullanım için ilgili son kullanım tarihinden önce ruhsat başvurularının yapılması gereklidir. Başvuru dosyasında, maddenin ruhsatlandırma kapsamına giren risklerini içeren bir kimyasal güvenlik raporuyla olası seçili maddeler ya da teknolojileri içeren bir inceleme, ve varsa önerilen ya da eldeki seçenekler konusunda araştırma ve geliştirmeyle ilgili bilgiler eklenebilir.

Yapılan analizler sonucunda, uygun bir seçenek bulunduğu anda, ruhsat için başvuruda bulunanlar, bir "değişim planı" sunmalı ve söz konusu tehlikeli maddeyi, tehlikesi daha düşük olan öteki maddeyle nasıl değiştireceğini açıklamalıdır. Uygun seçenek, genel riskin azaltılmasıyla teknik ve ekonomik yapılabilirlik açısından da değerlendirilmelidir.

Başvuru sahibi, dilerse dosyasına bir sosyo-ekonomik analiz ekleyebilir. Uygun bir seçeneğin bulunamadığı ve risklerin uygun biçimde denetim altına alınamayacağı zaman, bu tür bir analizin başvuruya eklenmesi **zorunlu** olabilir. Her ruhsat başvurusu için ayrı bir ücret ödenir.

ECHA, ruhsat başvuruları için uzman görüşü alabilir. Ayrıca başvuru sahiplerinin bu görüşlerle ilgili yorumda bulunma ve itiraz hakları vardır.

4. Başvuru sahibi, maddenin kullanımından kaynaklanan risklerin uygun biçimde denetlendiğini kanıtlayabilirse, ruhsat verilir. “Uygun denetim rotası”, eşiklerin saptanamayacağı maddeler ve PBT ya da vPvB özelliğindeki maddeler için uygulanmaz.

Risklerin uygun olarak denetlenemediği ve uygun seçili bir maddenin ya da teknolojinin bulunmadığı durumlarda, yalnızca sosyo-ekonomik yararın, risklerin önünde olduğu kanıtlanabiliyorsa, bu durumda da ruhsat verilebilir. Alt kullanıcılar yalnızca “kullanım için” ruhsat verilmiş maddeleri kullanabilecektir. Bunun için maddeyi, o kullanım için ruhsat almış olan şirketten sağlamalıdır. Alt kullanıcılar bu gibi durumlarda ECHA’ya bilgi vermelidir. İkinci seçenekteyse, alt kullanıcılar, kendi kullanımları ruhsat kapsamında yer almıyorsa, kendileri ruhsat başvurusunda bulunmalıdır.

Kısıtlama (Restriction)

Kısıtlama süreci REACH Tüzüğü’nün bir güvenlik ağıdır (safety net). Tek başına, bir karışım içerisinde ya da bir eşyanın yapısında yer alan ve özel bir tehdit yayan herhangi bir madde, tüm Topluluk içerisinde kısıtlanabilir. Kısıtlamalar tümüyle yasaklamak ya da kamunun kullanımına izin vermemek gibi değişik biçimde olabilir. Kısıtlama, tescil gerektirmeyen herhangi bir madde üzerinde de uygulanabilir. [5] Ayrıca kısıtlamalar konusu REACH Tüzüğü Başlık VIII altında yer almaktadır.

Maddelerin üretimi, kullanımı ya da piyasaya sunumu sonucunda insan sağlığına ve çevreye kabul edilemez ve Avrupa Topluluğu genelinde üzerinde durulması gereken bir risk oluştuğunda, REACH Tüzüğü hükümlerince, tek başına, bir karışım içerisinde ya da bir eşyanın yapısındaki maddelerin üretime, kullanımına ya da piyasaya sunumunda yeni kısıtlamalar getirilecek ve var olan kısıtlamalarda değişiklikler yapacaktır. Ancak bu durum yalnızca, maddenin bilimsel ar-ge kapsamında üretilmesi, kullanılması ya da piyasaya sunulması konuları için geçerli değildir.

Kısıtlamaya bağlı maddeler için bir tonaj eşiği öngörülmemiştir. Kısıtlama önermeleri, ECHA ya da Üye devletlerce Avrupa Komisyonu’na bir Ek XV dosyası sunularak yapılır. Bu dosyada, maddenin kullanımından kaynaklanan insan sağlığına ya da çevreye yönelik bir risk olduğu belirtilmeli ve en uygun risk azaltım önlemleri tanımlanmalıdır. İlgili tarafların herhangi bir kısıtlama önermesine ilişkin yorum yapma ve ECHA’ya itiraz etme hakkı vardır. Kısıtlamalar, REACH Tüzüğü Ek XVII’de kullanım amaçlarıyla birlikte listelenir.

76/769/EEC sayılı Kimi Maddelerin ve Karışımların Piyasaya Sunumu ve Kullanımının Kısıtlanmasıyla İlgili Yönetmelik'te geçen kısıtlamalar, ör. asbestin ve azo boyarmaddelerin yasaklanması gibi konular da REACH sistemine aktarılmıştır (bkz. REACH Sonek 7-10). Ayrıca Ek XVII'de yer alan kısıtlamalar da güncellenmektedir.

Sınıflandırma ve Etiketleme (Classification and Labelling)

Kimyasal güvenliğin en önemli parçalarından bir de maddenin tehlikeli özellikleriyle ilgili saydam bir bilgiye sahip olmaktır. Farklı kimyasal maddelerin, belirgin özelliklerine göre (ör. aşındırıcı ya da balıklar için zehirleyici vb) sınıflandırılması için kullanılan sistem REACH'te de yer alacaktır. Maddelerin ve Karışımların Sınıflandırılması, Etiketlenmesi ve Ambalajlanması ile ilgili (EC) 1272/2008 sayılı CLP Tüzüğü 20 Ocak 2009'da yürürlüğe girmiş olup, bu konuda REACH Tüzüğü ile birlikte çalışacaktır. Söz konusu tüzük, Avrupa Birliği, BM GHS (Globally Harmonised System - Küresel Uyumluluk Düzeni) ölçütlerine uyum amacıyla hazırlanmış olup, aşamalı olarak 67/548/EEC ve 1999/45/EC yönetmeliklerinde değişiklikler yapacak ve geçiş döneminin sonu olan 1 Haziran 2015'ten sonra bunları iptal edecek ve REACH Tüzüğünde de ilgili değişiklikler yaparak maddelerin ve karışımların sınıflandırılması, etiketlenmesi ve ambalajlanması konusunda AB'nin yasal tek düzenlemesi olarak işlevini sürdürecektir. [6]

Sağlanım Zincirinde Bilgi Alışverişi (Communication in the Supply Chain)

Maddelerle ilgili bilgilerin sağlanım zincirinde yukarı ve aşağı yönde dağılması REACH'in temel özelliklerinden biridir. Kullanıcılar da, kimyasalların kullanımından doğabilecek tehlikeler ve risklerin denetim altında tutulması gibi konularda, üreticilerin ve ithalatçıların sahip oldukları bilgileri anlayabilmelidir. Ancak sağlayıcıların söz konusu riskleri değerlendirmelerinde, bu maddelerin nasıl kullanıldıklarına ilişkin kullanıcılardan gelecek olan bilgilere gereksinimleri vardır. İşte bu noktada REACH Tüzüğü, bu bilgilerin sağlanım zincirinde yukarı ve aşağı yönde yayılması için uygun bir çerçeve sağlamaktadır.

REACH Tüzüğü bilgi dağılımı için var olan bir sistemi uygulamaktadır. Bu sistem çoğumuzun bildiği **Güvenlik Bilgi Formu (GBF)**'dur. Bu belge, kimyasalları güvenli bir biçimde yönetme konusundaki bilgileri kullanıcıya sunmalı ve sağlanım zincirinde aşağı yönde gönderilen malzemeye eklenmelidir. REACH'in Güvenlik Bilgi Formu'nda getirdiği yenilik, maddelerin ve karışımların güvenli koşullarda

kullanımlarının sağlanması için, etkilenim kurgularının belgeye eklenmesi gerektiğidir (genişletilmiş GBF-extended SDS).

Aynı zamanda eşya sağlayıcıları da, derişimi ağı. % 0.1'in üzerinde olan maddelerle ilgili bilgileri müşterilerine iletmek zorundadır. Müşteriler de bu bilgiyi sağlayıcılarından isteyebilir.

Her ne denli dağıtıcılar alt kullanıcı sayılmasa bile, maddelerin ve karışımların güvenilir kullanımı için sağlayıcılarından aldıkları bilgileri müşterilerine iletmelidirler.

Sağlanım zincirindeki bir oyuncu tarafından yukarı yönde bilgi iletişimi, REACH'e göre yasal bir zorunluluktur. Alt kullanıcıların, kendi kullanımlarıyla ilgili bilgileri sağlayıcılarına iletmek hakları vardır. Yukarı yönde bu bilgi alışverişinin, tescil dosyasının birer parçası olan kimyasal güvenlik raporunun ve etkilenim kurgusunun hazırlanmasında önemli bir yeri vardır. Üreticiler ve ithalatçılar çoğu kez maddenin nerede ve ne amaçla kullanıldığını bilemeyebilir. Bu nedenle, risklerin denetim altına alınabilmesi ve maddenin farklı kullanımlarının açıkça tanımlanabilmesi için kendilerinin bu tür bilgilere gereksinimi vardır.

Güvenlik Bilgi Formu (Safety Data Sheet)

REACH sisteminin iletişim gereklilikleri, yalnızca üretici ve ithalatçıların değil, ama aynı zamanda alt kullanıcılarında maddenin güvenli kullanımı konusunda yeterli bilgiye sahip olmasını sağlamaktır. Bilgi iletişiminin en temel aracı, kurumsallaşmış ve hepimizce bilinen **Güvenlik Bilgi Formu**'dur.

Önceki 91/155/EEC Güvenlik Bilgi Formları Yönetmeliği hükümleri REACH Tüzüğü'ne taşındığı için, sağlayıcıların bu belgeyle ilgili görev ve sorumlulukları günümüzde de devam etmektedir. Müşterisine tehlikeli bir madde ya da karışım gönderen bir sağlayıcı, bunun yanında GBF'ünü de sunmak zorundadır. REACH uyarınca, PBT ya da vPvB olarak tanımlanan maddelerin ya da bunları içeren karışımların sağlanması sırasında GBF'nun da verilmesi koşulu vardır.

REACH Tüzüğü uyarınca GBF'lerin hazırlanması esasları Ek II kapsamında yer almıştır. Buna göre, kimyasal güvenlik değerlendirmesinin sonucunda oluşturulan etkilenim kurguları da GBF'ye eklenerek uygun biçimde sağlanım zincirinde aşağı

yönde iletilmelidir. Böylelikle sağlayıcılar, müşterilerine, maddenin güvenli kullanımı için uygulanan ya da önerilen risk yönetim araçları konusunda bilgi aktarır. [7]

Buna göre hazırlanan güvenlik bilgi formları aşağıda verilen 16 başlığı içerir :

1. Maddenin/karışımın ve Şirket/İş sahibinin tanımlanması;
2. Tehlikelerin tanımlanması;
3. Bileşim/İçerikle ilgili bilgiler;
4. İlk yardım önlemleri;
5. Yangınla başetme önlemleri;
6. Kaza sonucu yayılmaya karşı önlemler;
7. Kullanım ve depolama;
8. Etkilenim kontrolleri ve kişisel korunma;
9. Fiziksel ve kimyasal özellikler;
10. Kararlılık ve tepkinirlik;
11. Toksikolojik bilgi;
12. Ekolojik bilgi;
13. Bertaraf etme bilgileri;
14. Taşımacılık bilgileri;
15. Yasal bilgiler;
16. Öteki bilgiler.

GBF, madde ya da karışımın piyasaya sürüleceği Üye devletlerin resmi dillerinde verilmelidir. Tehlike konusunda yeni bir bilgi ya da risk yönetim araçlarını etkileyecek bir veri elde edildiğinde, ruhsat alınması, ruhsatın red edilmesi ya da kısıtlamaya gidilmesi gibi durumlarda, GBF'ler kesinlikle güncellenmelidir.

REACH'in Oyuncuları

REACH sisteminde üç türlü oyuncu vardır. Bunlar:

- ... **Endüstri:** REACH uyarınca şirketlerin görevi, kullandıkları maddelerle ilgili etkinliklerini tanımlamaktır. Endüstrinin oyuncuları şunlardır:
 - o **Madde üreticisi (manufacturer),** AB üyesi bir ya da birkaç ülkede kimyasal maddelerin üretimiyle uğraşan, Topluluk içerisinde yerleşik yasal ve tüzel kişidir.

- o **Eşya üreticisi (article producer)**, AB üyesi bir ya da birkaç ülkede eşya yapımı ya da montajı ile uğraşan, Topluluk içerisinde yerleşik yasal ve tüzel kişidir.
- o **İthalatçı (importer)**, maddeleri ya da eşyaları AB sınırları içerisine fiziksel olarak taşıyan ve Topluluk içerisinde yerleşik yasal ve tüzel kişidir.
- o **Alt kullanıcı (downstream user)**, Topluluk içerisinde yerleşik olup, kimyasal maddeleri kendi profesyonel amacı için kullanan ya da karışımların formülasyonunu gerçekleştiren yasal ve tüzel kişidir.
- o **Dağıtıcı (distributor)**, Topluluk içerisinde yerleşik olup, tek başına ya da bir karışım içerisindeki maddeyi üçüncü kişiler adına yalnızca depolayan ve piyasaya sunan yasal ve tüzel kişidir.

Burada görüldüğü gibi, Topluluk dışı madde üreticilerinin ya da eşya yapımcılarının REACH Tüzüğü uyarınca hiç bir yükümlülüğü yoktur. Bunlar ancak kendilerini temsilen, Topluluk içerisinde yerleşik yasal ve tüzel bir kişiye sahip Tek Temsilci ya da Üçüncü Kişi Temsilci atayabilirler. Böylece atanan bu şirketler, temsil ettikleri şirketler adına REACH yükümlülüklerini yürütürler. Bunlar da şöyledir:

- o **Tek Temsilciler (Only Representatives)**: Topluluk dışı madde üreticileri, eşya yapımcıları ya da AB ülkelerinden bir ya da birkaçına madde, karışım ya da eşya ihraç eden şirketler, REACH süreçlerinde kendilerini temsilen Tek Temsilci atayabilir. Tek temsilciler REACH uyumluluğunda tam yükümlüdür ve aynı zamanda ithalatçıların da sorumluluğunu taşırlar. Aynı sağlanım zincirindeki ithalatçılar, tek temsilcinin alt kullanıcısı olarak değerlendirilir. Tek temsilcilerle ilgili düzenlemeler REACH Tüzüğü Madde 8'de yer alır.
- o **Üçüncü Kişi Temsilciler**: Herhangi bir üretici, ithalatçı, gerekirse bir alt kullanıcı veri iletişimi ve maliyet paylaşımı gibi konularda kendilerini temsilen üçüncü atayabilir.

... **Yetkili Kurumlar:**

REACH sürecinde yetkili kurumlar ECHA, üye devletlerin yetkili kurumları (MSCA) ve Avrupa Komisyonu'dur. Bunlar REACH'in tescil, değerlendirme, ruhsatlandırma ve kısıtlama süreçlerini yönetirler. Bunun yanısıra ECHA ve üye devletler, uyumluluk konusunda endüstriye destek vermek amacıyla yardım masaları kurarlar. Üye devletler REACH Tüzüğü'nün yürütülmesinden sorumludur.

... **Üçüncü Taraflar:**

Bunlar özel kişiler, sivil toplum kuruluşları ya da maddeyle ilgili veri sahipleri olabilir. Bunlar REACH kapsamında herhangi bir yükümlülük taşımazlar, ancak ECHA'ya bilgi sağlayabilirler ve bir SIEF üyesi olabilirler.

Polimerik Kompozitler ve REACH Tüzüğü

Polimer, bir ya da birkaç monomerin birleşerek oluşturduğu moleküler bir yapıdır. Bu tür yapılar, moleküler ağırlık aralıklarına göre irdelenir. Moleküler ağırlıklarındaki farklılıklar, monomer birimlerin sayısındaki farklılıklar üzerinde en belirleyici özelliktir.

Polimer molekülleri REACH Tüzüğü Madde 2(9) uyarınca tescil ve değerlendirme sürecinin dışında tutulur. Bunlar daha düşük kaygı düzeyine sahip madde olarak değerlendirilir. Ancak polimerler ruhsatlandırma ve kısıtlama kapsamına alınabilir. Yine polimerleri oluşturan monomerler ve polimerlerin bağlayıcı blokları olarak kullanılan öbür kimyasallar, REACH Madde 6(3) uyarınca tescil kapsamına girmektedir. Bu bağlamda,

- (a) Polimerin yapısındaki monomerlerin ya da monomer formundaki öbür maddelerin ve kimyasal olarak bağlanmış maddelerin derişimi ağı. % 2 ve daha büyükse,
- (b) Bu monomerlerin ve öteki kimyasalların ticari hacmi 1 tpa ve daha büyükse ve
- (c) Aynı sağlanım zincirinde bir başka oyuncu tarafından tescil ettirilmemiş ise,

Madde 6(3) uyarınca, polimerlerin üreticileri/ithalatçılarınca söz konusu monomerlerin ve öteki kimyasalların tescil ettirilmesi gerekmektedir. [8]

Tanımlar

Monomer, REACH Tüzüğü Madde 3(6)'da tanımlandığı gibi, ilgili polimer-oluşturma tepkimesinde kullanılan özel işlem koşullarında kendine benzeyen ya da benzemeyen molekül zincirlerinde kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahip maddedir.

Bir başka deyişle, polimerleşme tepkimesi sırasında polimer zincirindeki tekrarlanan birime dönüştürülen maddedir. Bu nedenle her monomer bir ara maddedir. Bununla birlikte, REACH kapsamındaki ara maddelerin tescili için uygulanan özel hükümler monomerlere uygulanmaz.

Polimerleşme tepkimelerinde katalizör ve başlangıç ya da sonlandırma sırasında yer alan maddeler monomer sayılmaz.

REACH Tüzüğü Madde 3(5) uyarınca, aşağıdaki ölçütlerle örtüşen maddeler **polimer** olarak tanımlanmaktadır:

- (a) Maddenin ağırlık % 50'sinden daha fazlası polimer moleküllerinden oluşmalıdır (aşağıdaki tanıma bakınız) ve,
- (b) Aynı molekül ağırlığındaki polimer moleküllerinin miktarı ağırlık % 50'sinden daha az olmalıdır.

Bu tanım bağlamında **polimer molekülü** bir monomer birimine ya da öteki reaktanta kovalent bağla bağlanmış en az 3 monomer biriminden oluşan bir diziyi içeren moleküldür. REACH Tüzüğü Madde 3(8) ve 3(9) uyarınca, **polimer üreticisi**, polimer maddeyi üreten ya da bulunduğu doğal ortamdan ayrıştıran ve Topluluk içerisinde yerleşik yasal ve tüzel bir kişidir.

Kararlılığının korunması amacıyla polimerin yapısına eklenen katkı maddeleri ve üretimden gelen safsızlıklar, ana yapının birer parçası olarak algılanır ve bunların ayrıca tescil edilmesi gerekmez. Ekstrüzyon sırasında yararlı olan ısı stabilizörleri ve anti oksidanlar ve kullanım sırasında yararlı olan ışık stabilizörleri, katalizör kalıntıları ve tepkimeye girmemiş monomer kalıntıları safsızlık olarak ve polimerin öngörülme parçaları bağlamında değerlendirilir.

Polimerin kararlılığını korumak için, gerekli olmamasına karşın polimerin performansını artırmak amacıyla kimi maddeler ana yapıya eklenebilir. Aslında, bu tür maddeler, polimerik malzemenin fizikokimyasal özelliklerini ya da görünüşünü düzenlemek ve geliştirmek amacıyla polimerik yapıya eklenir. Bunlara örnek olarak pigmentler, kaydırıcılar, kıvamlaştırıcılar, statik elektriklenmeyi önleyici maddeler, sislenmeyi önleyici maddeler, çekirdekleştirici maddeler ve alevlenmeyi geciktiriciler sayılabilir. Bu durumda olağan tescil gereklilikleri uygulanır.

Verilen bir madde, hem polimerin kararlılığını korumak için ve hem de performansını artırabilmek için kullanılabilir (ör. aynı madde hem ışık stabilizörü ve hem de alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılırsa), uygulamada polimer maddenin yalnızca kararlılığını korumak için gerekli olan miktar dikkate alınır. Polimerin kararlılığını korumak için gereksiz olan madde miktarı, polimerik maddenin bir parçası olarak düşünülemez. Bu madde preparatın içerisinde yer alan yabancı bir madde olarak algılanır ve bu sıfatla tescil ettirilmelidir.

Polimer Üreticisi/İthalatçısı için Tescil Yükümlülükleri

Polimerler, REACH Tüzüğü Başlık II Madde 2(9) uyarınca tescil koşullarının dışında bırakılmıştır. Genelde bir polimer üreticisinin/ithalatçısının, polimerin yapısal özellikleriyle ilgili olarak, uygulanabildiği durumlarda sınıflandırma ve etiketlemenin dışında, ECHA'ya bilgi vermesi gerekmez. Ancak üreticiler/ithalatçılar, ürettikleri/ithal ettikleri polimerin yapısında yer alan ve aynı sağlanım zincirinde tescil ettirilmemiş monomerler ya da öteki maddeler için tescil başvurusunda bulunmalıdır. Birçok polimer üreticisi için bu durum, sağlayıcıların kendi monomerlerini ve öteki maddelerini tescil ettirmesiyle gerçekleştirilebilir.

Bildirimi Yapılmış Polimerler

REACH Tüzüğü Madde 24(1) uyarınca, 67/548/EEC Tehlikeli Maddeler Yönetmeliğine göre bildirimde bulunulmuş polimer maddeler, bildirimde bulunan üretici/ithalatçı tarafından tescil ettirilmiş sayılır. Üretilen/ithal edilen polimerin miktarı bir sonraki tonaj eşliğini aştığında, REACH Tüzüğü Başlık II uyarınca tescil yükümlülerinin dosyalarını Madde 24(2)'ye göre gözden geçirerek monomer(ler) ya da öteki madde(ler) için tescil gereklilikleri yerine getirilebilir.

Doğal Yoldan Oluşan Polimerler ya da Kimyasal Değişime Uğratılmış Doğal Polimerler

Doğal yoldan oluşan bir polimer, REACH Tüzüğü Madde 3(39)'da yer alan tanımlamayla örtüşüyorsa, kimyasal değişime uğramamışsa ve 67/548/EEC Yönetmeliği uyarınca tehlikeli madde sınıflandırma ölçütleriyle uyumuyorsa, Başlık II altındaki tescil hükümlerinin dışında tutulur [bkz. Madde 2(7)(b) ve Ek V(8)]. Bu koşullar altında, polimer bloklarının oluşumunda yer alan monomerlerin ya da öteki maddelerin tanımlanması gerekmez.

Ancak, eğer doğal yoldan oluşmuş bir polimer, kimyasal olarak değişime uğratılırsa (ör. Doğal bir polimere uygulanan oluşum sonrası işlem) ya da 67/548/EEC Yönetmeliğindeki tehlikeli olarak sınıflandırma ölçütleriyle uyumuyorsa, REACH Tüzüğü Madde 6(3)'e göre, üretici/ithalatçı monomerler ya da öteki maddeler için tescil başvurusunda bulunacaktır.

Doğal bir polimerin türemiş olduğu monomerlerin ve öteki maddelerin, doğal yoldan oluştuğu düşünülür ve bunlar, 67/548/EEC Yönetmeliğindeki tehlikeli madde sınıflandırması ölçütleriyle uyumuyorsa, tescil ettirilmeleri de gerekmez [bkz. REACH Tüzüğü Madde 2(7)(b) ve Ek V(8)].

Doğal bir polimerin kimyasal değişiminde ve polimer yapıda yer alan kimyasal bağın sonlandırılmasında kullanılan maddeler REACH Tüzüğü uyarınca tescil ettirilmelidir.

Atıklardan Geri Kazanılan Polimerler

Atılardan geri kazanılan polimer maddeler tescil yükümlülüklerinin dışında tutulmuştur. Geri kazanılan polimerin yapısında yer alan ve REACH Tüzüğü Madde 6(3)'teki koşullarla örtüşen monomerlerin ve öteki maddelerin, Madde 2(7)(d) uyarınca, aynı ya da bir başka sağlanım zincirinde yer alan bir oyuncu tarafından tescil ettirilmiş ise, yeniden tesciline gerek yoktur.

Polimerlerin Sınıflandırılması ve Etiketlenmesi

Polimer üreticileri ya da ithalatçıları, polimerlerin sınıflandırmasını ve etiketlemesini yapmak zorundadır. Bunun yanı sıra, bir polimer, 67/548/EEC Yönetmeliği uyarınca tehlikeli olarak sınıflandırılmışsa ve eğer piyasaya sunulan kendi başına ya da bir karışımın içerisindeki derişimi 1999/45/EC Yönetmeliğinde verilen sınır derişim değerlerinin üzerinde olması nedeniyle tehlikeli olarak sınıflandırılmışsa, üreticilerin/ithalatçıların malzemeyle ilgili olarak ECHA'ya bildirimde bulunmaları gerekmektedir. REACH Tüzüğü Madde 112(b) ve 116 uyarınca, polimer daha önceden piyasaya sunulmuşsa 1 Aralık 2010'da ya da bu tarihten sonra piyasaya sunulacaksa, sunum tarihiyle birlikte ECHA'ya sınıflandırma ve etiketleme bildiriminin yapılması gerekmektedir.

Sağlanım Zincirinde Polimerle İlgili Bilgi İletişimi

Polimerin özelliklerinin REACH Tüzüğü Madde 31'de geçen sınıflandırma ölçütleriyle örtüşmesi durumunda, yani polimer bir madde tehlikeli olarak sınıflandırılıyorsa, PBT ya da vPvB ise ve ruhsata bağlı maddeler aday listesinde yer alıyorsa, polimer üreticileri ya da ithalatçıları, müşterilerine bununla ilgili bir güvenlik bilgi formunu vermek zorundadır. Yine REACH Tüzüğü Madde 32 uyarınca, GBF'nin gerekmediği, ancak polimerin ruhsata ya da kısıtlamaya bağlı olduğu durumlarda, polimer konusunda uygun ve ilgili risk yönetim bilgileri var ise, sağlayıcı bu tür bilgileri, herhangi bir ruhsatın kabulü ya da red edilmesiyle ilgili ayrıntılarla birlikte, aynı sağlanım zincirinde yer alan müşterilerine iletmelidir.

Sağlanım zincirinin bilgilendirilmesi sırasında özellikle tepkimeye girmemiş monomerlerle ilgili bilgilerin de iletilmesine dikkat edilmelidir.

Polimer Maddeleri İçeren Eşyaların Üretimi/İthalatı

Polimer maddesi içeren bir eşyayı üreten/ithal edenler, polimerlerin tescile bağlı olmaması nedeniyle tescil kapsamı dışında tutulmuştur. Dolayısıyla REACH Tüzüğü Madde 7(1) ve 7(5) eşyalardaki polimerlere uygulanmaz. Polimerik madde içeren eşya üreten/ithal edenlere ilişkin REACH kapsamındaki yükümlülükler, eşyalarda bulunan öbür standard maddelerle ilgili yükümlülüklerle aynıdır.

Kaynakça

- [1] Corrigendum to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Comission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. [OJ L 396, 30.12.2006 p.1.] [Corrigendum: OJ L 136, 29.5.2007 p.3]
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:EN:PDF>
- [2] Gezen M. C. ve G. K. Gezen, "Late Pre-registration", REACH Terimler ve Kısaltmalar Kılavuzu, s.36, 2009, <http://www.kmo.org.tr/>
- [3] Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation, http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp
- [4] "Authorisation", ECHA Homepage, http://guidance.echa.europa.eu/authorisation_en.htm
- [5] "Restrictions under REACH", ECHA Homepage, http://echa.europa.eu/reach/restriction_en.asp
- [6] Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:en:PDF>

- [7] Gezen M. C. ve A. Yargıç, “GBF Mevzuatı ve Uygulamasındaki Değişiklikler”, 2010,
http://www.kmo.org.tr/sube/index.php?option=com_content&view=article&id=834:guevenlk-blg-formlari-le-lgl-semner&catid=83:panel&Itemid=161
- [8] “Guidance for Monomers and Polymers”, ECHA homepage,
http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/polymers_en.pdf

Önerilen Yayınlar:

- (1) “REACH in Brief”, European Commission Environment Directorate General, October 2007,
http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/pdf/2007_02_reach_in_brief.pdf
- (2) “About REACH”, ECHA Homepage,
http://guidance.echa.europa.eu/about_reach_en.htm
- (3) European Chemical Agency (ECHA), “Guidance Documents”,
http://guidance.echa.europa.eu/guidance_en.htm
- (4) “REACH Interpretation Guidelines”, v.2, September 2008,
http://www.sbac.co.uk/pages/42351931.asp#aGroup_1
- (5) “A Brief Guide to REACH”, Royal Society of Chemistry, November 2008, http://www.rsc.org/images/ReachReportFinal4Nov_tcm18-137489.pdf
- (6) “Avrupa Birliği’nin Yeni Kimyasal Madde Politikası”, Petrol-İş Türkiye Petrol Kimya Lastik İşçileri Sendikası, Yayın No. 103, İstanbul, 2007.

POLİMER KOMPOZİTLER KONULU TÜRK STANDARTLARI

Keziban ULU

TSE Kalite Kampüsü Kimya Lab. Müdürlüğü

kaydeniz@tse.org.tr

1502 yılında Padişah II. Beyazıt Han'la başlayan standardizasyon çalışmaları, Cumhuriyet döneminde, 1954 yılında Merkezi Ankara'da kurulan Türk Standartları Enstitüsü ile devam etmektedir. TSE' nin standart oluşturmak ve yayınlamak olan asli görevi, son yıllarda Avrupa Birliği muktesebatı çerçevesinde globalleşmiştir. Bununla birlikte Türk Standartları, ülkemizdeki şartlar ve ayna komitelerinin görüşleri doğrultusunda EN, ISO gibi uluslararası komitelerin standartlarıyla uyumlaştırılmıştır.

Belgelendirme, Kalibrasyon ve Deney laboratuvarları hizmetleri TSE'nin diğer faaliyetleri olarak devam etmektedir. Kimya Laboratuvar Müdürlüğü deney yapma hizmeti çerçevesindeki bölümlerden bir tanesidir. Çalışılan temel ürünler Kimyasallar, Boya, Isı Yalıtım, Seramik, Petrokimya ve Plastik-Lastik ürünleridir. Plastik Kompozitler, Plastik-Lastik bölümündeki malzemelerden bir kısmını oluşturur.

Deney laboratuvarlarındaki çalışmalar, ürün standartları olarak adlandırılan son tüketicinin kullandığı ürünlerin karşılaması gereken teknik özellikleri içeren bilgilerle yapılır. Örneğin; "TS 10381:1992 Trafik İşaret Levhaları- Cam Elyafı İle Takviyeli Plastikten (CTP)" Standardı... Bu ürünün sahip olması gereken, Sertlik, Çekme dayanım-Eğilme Dayanımı, Su Absorbsiyonu, Kimyasallara Dayanım, HDT gibi değerler ürün standardı olan TS 10381'de açıklanır. Fakat Sertlik, Çekme dayanım-Eğilme Dayanımı, Su Absorbsiyonu, Kimyasallara Dayanım, HDT

deneylerinde kullanılacak cihaz ve deney parçalarının özellikleri, deney şartları gibi bilgiler deney standartlarında açıklanır. HDT deneyi ile ilgili bilgiler TS EN ISO 75 Türk standardından elde edilir. TS 10381:1992 ve bunun gibi pek çok Standard aynı prensiple hazırlanmış ve kullanıcıya sunulmuştur. Bu anlam ve içerikte ihtiyacınız olan tüm bilgiye TSE Deney Laboratuvarları Merkezi'nden ulaşabilirsiniz.

POSTER SUNUMLAR

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ RÜZGÂR TÜRBİN KANATLARINDA KULLANILAN FİBER TAKVİYELİ KOMPOZİT (FTK) MALZEMELERDE ATIK YÖNETİMİ

WASTE MANAGEMENT OF FIBER REINFORCED PLASTICS (FRP) USED FOR ROTOR BLADES OF END- OF-LIFE WIND TURBINES

Dr. Cenk Sevim .

AERO Rüzgar Endüstrisi A.Ş, Ege Serbest Bölgesi, 35410, Gaziemir- İzmir,
Türkiye

cenk.sevim@enercon.de

T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bornova-İzmir,
Türkiye

Özet

Günümüzde en geniş kullanım alanına sahip kompozitler polimer esaslı Fiber Takviyeli Kompozit (FTK) malzemelerdir. Bu tür kompozitler hava araçlarında, uzay araçlarında, deniz ve otomotiv endüstrisinde, rüzgar türbin kanatlarında, savunma sanayinde, biyomekanikte, sportif amaçlı eşyalarda ve daha pek çok sahada sıklıkla kullanılmaktadır. FTK malzeme kaynaklı atıklar da endüstriyel nitelikli atıklar grubunda incelenmektedir.

Sağlıklı, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi de rüzgâr enerjisidir. 2009 yılı sonu itibarıyla dünyadaki kümülatif rüzgar enerjisi kurulu gücü 158.000 MW seviyesine ulaşmıştır. Bu değer ile yaklaşık olarak 206 milyon ton CO₂ emisyonu önlenmiştir. %92'lik deneyim eğrisine sahip olan rüzgâr enerjisi sistemleri maliyet, verim avantajı ve çevre üzerindeki olumlu etkileri nedeniyle diğer yenilenebilir enerji teknolojilerinin bir adım önünde yer almaktadır. Rüzgâr enerjisi tüm dünyada en hızlı gelişmekte olan sektörlerin başında gelmektedir. 2011 yılına kadar global enerji ihtiyacının yaklaşık %12'sinin rüzgar enerjisi ile karşılanabileceği ve bu değer 2050 yılında %30'a yükseleceği öngörülmektedir. Günümüzde rüzgâr türbinlerinin kurulması, kapasitelerinin ve verimliliklerinin artırılması konusunda pek çok çalışma yapılmakta ve söz konusu sahada her geçen gün yeni teknolojik gelişmeler kaydedilmektedir. Bu türbinlerin kanatları % 90'a

varan oranda fiber takviyeli kompozit malzemelerden yapılmaktadır. Rüzgâr enerjisinden 1 kW güç üretebilmek için rüzgar türbin kanatlarında yaklaşık olarak 10 kg. FTK malzeme kullanılması gerekmektedir

Ekonomik ömürlerini tamamlayan veya kullanım sırasında hasar gören rüzgâr türbin kanatlarının imhasında temel olarak 3 yöntem uygulanmaktadır. Bunlar, depolama, yakma ve geri dönüşümdür. Rüzgâr türbin kanatlarının boyutları dikkate alındığında kullanım ömürlerini tamamlamış söz konusu kanatların depolanması, atık yönetimi açısından efektif bir çözüm yöntemi değildir. Yakma ile enerji üretimi işlemi sonunda yaklaşık olarak toplam kütlenin %60'ı oranında yanma ürünü çıkmaktadır ve söz konusu yanma ürünlerinin bir bölümünün yeni cam elyaf üretiminde hammadde olarak kullanıldığı düşünüldüğünde ortalama olarak toplam kütlenin %60-70'i geri dönüşüme tabi tutularak enerji ve faydalı ürüne dönüştürülmüş olmaktadır. Söz konusu geri dönüşüm oranını artırmak için özellikle malzeme teknolojileri alanında önemli çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, rüzgâr enerjisi sektörünün dünyadaki gelişimine kısaca değinilerek, ekonomik ömrünü tamamlayan rüzgâr türbin kanatlarının geri dönüşümündeki mevcut uygulamalar ve yeni gelişmeler hakkında bilgiler verilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Enerji, rüzgar türbini, fiber takviyeli kompozitler, atıklar

Abstract

Nowadays fiber reinforced composites (FRC) has wide application areas in many industries. FRP materials are widely used for aerospace, automobile, wind energy, defense, sport industries and biomechanics. FRC based wastes are assumed industrial waste.

One of the healthy, environmentally friendly and renewable energy resources is wind energy. At the end of the 2009, global installed wind power was reached to 158000 MW and 256 million tones carbon dioxide emission was prevented with this installed power. Wind energy systems have many advantages according to other renewable energy systems such as investment cost, high learning curve value (nearly 92%), and efficiency. With these advantages, wind energy industry is one of most growing energy market in the world. 12 % of global energy demand could be met by wind energy until end of 2011 and this value could be reached 30% until end of 2050. A lot of work has been focused on the installation, capacity and efficiency of the wind turbines, resulting in the new technologies and innovations. The wind turbine blades consist of fiber reinforced composites in a large extent,

about 90 %. For producing 1 kW power from wind energy, approximately 10 kg. FRC material is used.

Basically three methods are used for waste management of Rotor Blades of end-of-life wind turbine and damaged rotor blades. These are land filling, incineration and recycle. When we focus on the dimension of rotor blades, land filling method is not feasible for rotor blades of end-of-life turbines. At the end of energy production with incineration method, nearly 60% of total mass are could be burned products. Some parts of these products can be used as raw material for glass fiber production. Total recycling ratio of incineration method is between 60% and 70% (include both energy and useful raw material). Some research studies continue especially focus on material technology to increase this recycling ratio.

With summarizing wind industry developments in the world, some information on the recycling composite rotor blades of end-of-life turbines, causing no significant environmental problems, is provided in the present paper.

Keywords: Energy, wind turbine, fiber reinforced composites, wastes

1. Giriş

Atıklar, üretim ve tüketim sürecinin bir olgusudur. Katı atık en basit tanımıyla tüketicisi tarafından bir işe yaramadığı düşünülerek atılan evsel, tıbbi, tarımsal ve endüstriyel süreçler sonunda oluşan ve sistematik olarak bertaraf edilmesi gereken katı maddelerdir.

Sanayileşme düzeyinin ve buna bağlı olarak global tüketim değerlerinin artması ile katı atıkların uygun ve ekonomik yararlar sağlayacak şekilde bertarafı günümüzde oldukça önem kazanmış durumdadır [1].

Katı atıkların çevre ve insan sağlığına zarar vermelerini önlemek için toplanması, taşınması, yeniden kullanım, geri kazanım, geri dönüşüm, yakma, gömme ve değerlendirme işlemlerini kapsayan çeşitli yöntemler katı atık yönetimi olarak isimlendirilmektedir. Katı atık yönetimi, atıkların çevre ve insan sağlığına zarar vermeden en ekonomik ve en verimli yoldan uzaklaştırılması, mümkün ise geri kazanımı gibi birçok yöntemi kapsar. Katı atık yönetiminin temel ilkeleri aşağıdaki gibidir;

- ... Atık miktarının azaltılması,
- ... Üretilen atıkların geri kazanımı,
- ... Atıkların çevreye zarar vermenden bertaraf edilmesidir [1]

Günümüzde en geniş kullanım alanına sahip kompozitler polimer esaslı Fiber Takviyeli Kompozit (FTK) malzemelerdir. Bu tür kompozitler hava araçlarında, uzay araçlarında, deniz ve otomotiv endüstrisinde, rüzgar türbin kanatlarında, savunma sanayinde, biyomekanikte, sportif amaçlı eşyalarda ve daha pek çok sahada sıklıkla kullanılmaktadır. FTK malzeme kaynaklı atıklar da endüstriyel nitelikli atıklar grubunda incelenmektedir.

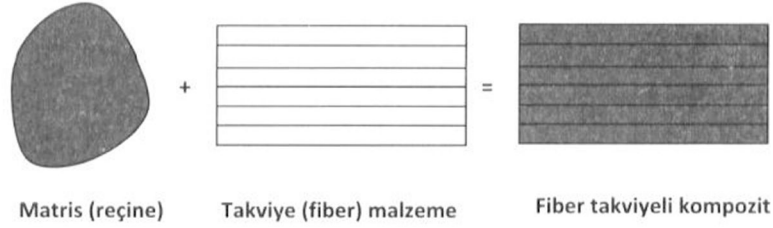
Yukarıda sözü edilen kullanım alanlarından birisi de rüzgâr türbin (RT) kanatlarıdır. 60 m uzunluğa ve 10.000 kg kütleyle ulaşabilen bu kanatların imalatında günümüzde % 90 oranında FTK'ler kullanılmaktadır. RT kanatlarının ekonomik ömürlerini tamamladıktan sonra çevreye minimum zarar vererek imhası veya geri dönüşümü göz önüne alınması gereken en önemli konulardan biridir. Bu amaçla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu Çalışmalar fiber malzemelerin geri dönüşümü ve termoset esaslı malzemelerin geri dönüşümü olarak iki grupta incelenebilir [2,3]. Yenilikçi ve temiz teknolojilerin gelişimi için atıktan elde edilen yüksek derecedeki ürünlerin üretimdeki rolü de önemli bir odak konusudur [4].

Bu çalışmada, rüzgâr enerjisi sektörünün dünyadaki gelişimine kısaca değinilerek, ekonomik ömrünü tamamlayan rüzgâr türbin kanatlarının geri dönüşümündeki mevcut uygulamalar ve yeni gelişmeler hakkında bilgiler verilmiştir.

2. FTK Malzemeler

Kimyasal olarak birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin makro-düzeyde bir araya getirilmesiyle oluşturulan yeni malzemelere "Kompozit Malzeme" denir. Kavram olarak fiber takviyeli kompozitler, milattan önce 800 yıllarında İsraililer tarafından samanın tuğlaya takviye olarak kullanılmasından bu yana mevcuttur. Doğada da doğal kompozit olarak adlandırılan pek çok kompozit örneği mevcuttur. Buna ağaç gövdesi ve dalları ile kemikler ve dişler örnek olarak verilebilir. Bu tür yapıların dış kısmında dayanım ve direngenlik sağlayan sert bir faz, iç kısmında ise darbelerle karşı kırılganlığı azaltan (tokluk sağlayan) daha yumuşak fazlar vardır.

FTK malzemeler matris olarak adlandırılan epoksi, vinilester ve polyester reçineler ile takviye (fiber) malzemesi olarak adlandırılan cam-elyaf, karbon ve aramid türü kumaşların bir araya getirilmesi ile oluşturulurlar, Şekil 1.



Şekil 1. Fiber takviyeli kompozit bir malzemeyi oluşturan bileşenlerin şematik gösterimi

FTK malzemeleri metalik malzemelere ve takviyesiz plastiklere göre sağladığı bazı avantajlar şunlardır:

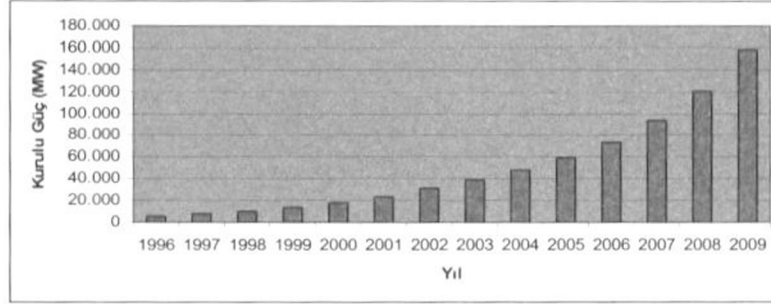
- ... Yüksek dayanım ve dirençlilik ile birlikte hafif olmaları
- ... Yüksek korozyon ve aşınma dirençlerine sahip olmaları
- ... İstenen yönde ısı ve termal özelliklere malzeme üretilebilmesi
- ... Tasarım ve uygulamada kolaylık sağlamaları
- ... Kolay tamir edilebilir olmaları

Bunun yanında bazı uygulamalarda daha yüksek maliyet, bazı kompozitler için üretilen parçaları işlemede karşılaşılan güçlükler, özellikle termoset esaslı FTK malzemeler için geri dönüşümün olmayışı ve kırılma uzamasının az olması gibi faktörler ise bazı dezavantajlar olarak sıralanabilir.

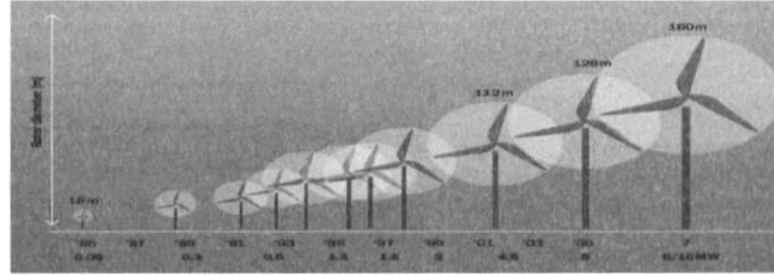
3. Rüzgâr Enerjisi Sektörü Ve Ekonomik Ömrünü Tamamlamış Rüzgâr Türbin Kanatlarının Bertarafı

2009 yılı sonu itibarıyla dünyadaki kümülatif rüzgar enerjisi kurulu gücü 158.000 MW seviyesine ulaşmıştır. Bu değer ile yaklaşık olarak 206 milyon ton CO₂ emisyonu önlenmiştir. %92'lik deneyim eğrisine sahip olan rüzgâr enerjisi sistemleri maliyet, verim avantajı ve çevre üzerindeki olumlu etkileri nedeniyle diğer yenilenebilir enerji teknolojilerinin bir adım önünde yer almaktadır. Rüzgâr enerjisi tüm dünyada en hızlı gelişmekte olan sektörlerin başında gelmektedir. Şekil 2 ve Şekil 3'te görüldüğü üzere montajı yapılan ve işletmeye alınan rüzgâr türbin kurulu gücü ve sistem boyutları her geçen yıl bu gelişmelerin paralelinde artmaktadır [5]. 2011 yılına kadar global enerji ihtiyacının yaklaşık %12'sinin

rüzgar enerjisi ile karşılanabileceği ve bu değerin 2050 yılında %30'a yükseleceği öngörülmektedir.



Şekil 2. Küresel kümülatif rüzgar enerjisi kurulu gücü [6]



Şekil 3. Yıllara göre rüzgar türbinlerindeki gelişmeler 1985-2005 [7]

Rüzgâr türbin kanatlarının üretiminde fiber takviyeli kompozit malzemelerden yararlanıldığı ifade edilmişti. Rüzgâr türbin kanatlarının yapısında takviye malzemesi olarak cam elyafı, karbon elyafı, PVC köpük, balsa ağacı ve matris malzemesi olarak da genellikle polimer reçineler kullanılmaktadır. Ayrıca poliüretan esaslı yüzey kaplama malzemeleri de kullanılmaktadır. Üretim esnasında yüksek mekanik performansları nedeniyle matris malzemesi olarak genellikle epoksi ve vinil ester gibi reçineler kullanılmaktadır [8]. Rüzgâr türbin kanatlarının ortalama ekonomik ömürleri kullandıkları bölgenin iklim koşullarına

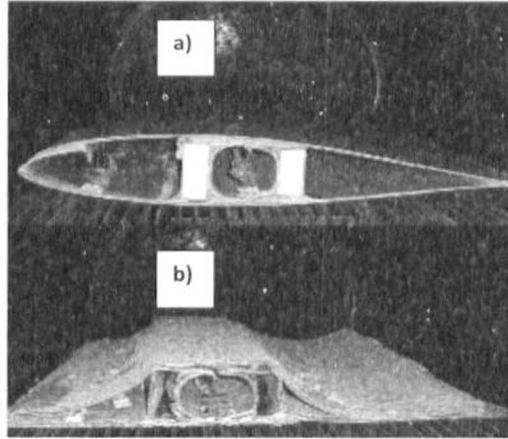
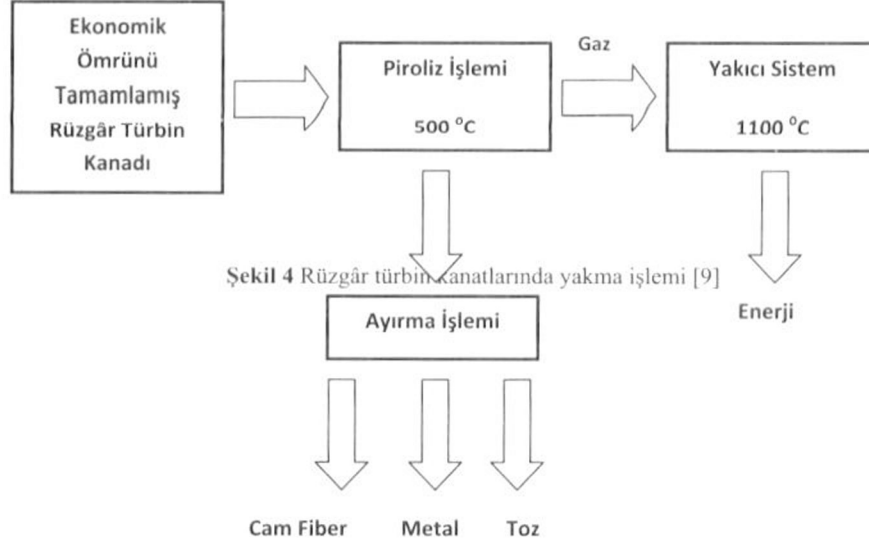
bağlı olmak üzere 20-25 yıl arasında değişim göstermektedir. Rüzgâr enerjisinden 1 kW güç üretebilmek için rüzgar türbin kanatlarında yaklaşık olarak 10 kg. FTK malzeme kullanılması gerekmektedir [9]. 2009 yılı sonu itibariyle global kurulu rüzgar gücünün 158.000 MW olduğu dikkate alındığında söz konusu güç üretimi için rüzgar türbin kanatlarında yaklaşık 1.580.000 ton FTK malzeme kullanılmıştır diyebiliriz. Bu değer bize çalışma ömürlerini tamamladığında karşımıza çıkacak atık malzeme miktarı hakkında bir fikir vermektedir.

Rüzgâr enerjisinden elektrik üretiminin yaygınlaştığı ilk yılların 1980'ler olduğu dikkate alındığında 2000 yılından sonra pek çok rüzgâr türbin kanadının ekonomik ömürlerini tamamladığı sonucuna ulaşılabilir [10]. Ekonomik ömürlerini tamamlayan veya kullanım sırasında hasar gören rüzgâr türbin kanatlarının imhasında temel olarak 3 yöntem uygulanmaktadır. Bunlar;

- ... Depolama
- ... Yakma
- ... Geri dönüşüm

2000'li yıllara kadar tüm dünyada en çok tercih edilen metot depolama idi. Ancak 2000'li yıllardan sonra ekonomik ömrünü tamamlayan kanat miktarının artmasıyla yakma daha çok tercih edilen bir metot haline gelmiştir. Yakma işlemi öncesinde rüzgâr türbin kanatları kesilerek daha küçük boyutlara indirilirler. Boyutlandırma işleminin ardından atık rüzgâr türbin kanatları 500 °C'lik piroliz çemberinden geçirilirler. Piroliz işlemi sırasında açığa çıkan sentetik gazlar 1100 °C'lik yakıcı sisteme aktarılır ve bu işlem sonunda enerji üretilir (Şekil 4).

Piroliz işlemi sonunda yaklaşık olarak atık rüzgâr türbin kanatlarının %60'ı yakma atığı olarak kalır (Şekil 5). Piroliz atıkları kendi aralarında gruplandırılarak ayrılırlar. Söz konusu atıkların uygun bölümleri genellikle çimento üretiminde veya asfalt uygulamalarında takviye malzemesi olarak kullanılabilir [9]. Ayrıca piroliz atıklarından cam elyafları temizlenerek ayrılır ve %25 oranında atık cam elyafı ve %75 oranında saf cam elyafı hammaddesi karıştırılarak kalite oranında kayıp olmaksızın yeni cam elyafı üretimi yapılabilir [4].



Şekil 5 Yakma işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) atık rüzgar türbin kanat parçaları

Yakma işlemi ile rüzgâr türbin kanat atıklarının yaklaşık olarak %60-%70'lik bölümü faydalı enerjiye ve diğer sanayi uygulamalarında katkı malzemesi olarak değerlendirilse de kalan bölümleri yine depolanmaktadır. Bu nedenle 2000'li yıllarda söz konusu atıkların geri dönüşümü konusunda çeşitli alternatifler geliştirmek üzere araştırma çalışmalarına başlanmıştır.

Söz konusu çalışmalar kapsamında, rüzgâr türbin kanatlarının üretiminde termoset polimer yapıların yerine termoplastik matrislerin kullanımı üzerine çeşitli denemeler yapılmaktadır [11]. Termoplastik yapıların geri dönüşüm açısından termoset yapılara göre avantajları bulunmaktadır. Ancak rüzgâr türbin kanatları çalışmaları sırasında değişken yönlü dinamik yüklere maruz kalmaktadır [12]. Mevcut termoplastik yapıların mekanik dayanım değerleri henüz söz konusu dinamik yükleri karşılayacak düzeyde değildir. Bu sebeple büyük ölçekli rüzgâr türbin kanatlarının üretiminde termoplastik yapıların kısa vadede termoset yapıların yerini alması oldukça zordur. Ancak 5 kW civarındaki küçük sistemlerde termoplastik yapıların kullanılması mümkün olabilmektedir. Ayrıca rüzgâr türbin kanadı üretiminde ara malzeme olarak kullanılan PVC köpüklerin yerinde geri dönüşümü daha kolay olan PET köpükler kullanılmaya başlanmıştır [9].

4. Sonuç

Global ölçekte artan rüzgâr enerjisi kurulu gücündeki artış ve 1980'den günümüze kullanılmakta olan rüzgâr türbinlerinin ekonomik ömürlerini tamamlamalarıyla birlikte kullanılmaz durumuma gelen rüzgâr türbin parçalarının bertarafı ile ilgili çalışmalar özellikle 2000'li yıllardan sonra hız kazanmış durumdadır. Yine 2000'li yıllardan sonra ekonomik ömrünü tamamlamış olan rüzgâr türbin sistemleri, kanat bölümleri ve bazı elektronik parçaları yenilenerek ikinci el türbin piyasalarında satılmaya başlanmıştır. Bu sebeple söz konusu bertaraf çalışmaları rüzgâr türbin kanatları üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Rüzgâr türbin kanatları yaklaşık olarak %90 oranında FTK malzemelerden oluştuğu için atık yönetimiyle ilgili yürütülen çalışmaların büyük bir bölümünü FTK malzeme kaynaklı atıkların yeniden kazanımı ve bertarafı oluşturmaktadır.

Rüzgâr türbin kanatlarında kullanılan FTK malzeme atıkları genel olarak şu şekilde imha edilirler veya değerlendirilirler;

- ... Rüzgâr türbin kanatlarının boyutlandırılarak uygun koşullardaki depolarda stoklanması.

- ... FTK malzemelerin enerji üretimi amacıyla, özel olarak tasarlanmış piroliz ve yakma sistemlerinde yakılması.
- ... Yakma işlemi sonunda piroliz'den çıkan cam fiber atıklarının, cam elyafı üretiminde hammadde olarak kullanılması.
- ... FTK malzemeler daha küçük boyutlara indirilerek diğer kompozit malzeme üretimlerinde takviye malzemesi olarak kullanılması; betonun içine takviye malzemesi olarak eklenmesi gibi.

Rüzgâr türbin kanatlarının boyutları dikkate alındığında kullanım ömürlerini tamamlamış söz konusu kanatların depolanması, atık yönetimi açısından efektif bir çözüm yöntemi değildir. Yakma ile enerji üretimi işlemi sonunda yaklaşık olarak toplam kütlenin %60'ı oranında yanma ürünü çıkmaktadır ve söz konusu yanma ürünlerinin bir bölümünün yeni cam elyaf üretiminde hammadde olarak kullanıldığı düşünüldüğünde ortalama olarak toplam kütlenin %60-70'i geri dönüşüme tabi tutularak enerji ve faydalı ürüne dönüştürülmüş olmaktadır. Söz konusu geri dönüşüm oranını artırmak için özellikle malzeme teknolojileri alanında önemli çalışmalar yapılmaktadır. Rüzgâr türbin kanatlarında kullanılan termoset polimer matriks yerine termoplastik yapıların kullanılması bu çalışmaların başında gelmektedir. Termoplastik yapıların kullanımındaki en büyük engel mekanik dayanım değerlerinin ve stabilitelerinin termoset yapılara göre düşük olmasıdır. Mekanik dayanım değerlerinin iyileştirilmesi ile termoplastik yapıların rüzgâr türbin kanatlarında kısmi olarak kullanımları mümkün olabilecektir ve termoplastik yapıların kullanımlarının yaygınlaşması ile ekonomik ömrünü tamamlamış rüzgâr türbin kanatlarının geri dönüşüm oranında artış beklenmektedir.

5. Referanslar

- [1] Karacan AR (2007) Çevre Ekonomisi ve Politikası, İzmir, s. 473, 478, 480.
- [2] Bartl A, Hackl A, Mihalyi B, Wistuba M and Marini I (2005) Recycling of fibre materials. Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection, 83(B4), 351–358.
- [3] Pickering SJ (2006) Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. Composites: Part A. 37, 1206–1215.
- [4] Kranet M, Yılman SB, Erdin E (2008) Prevention, recycling and re-using of polymeric composite materials. Polymeric Composites Symposium-Exhibition and Workshops. İzmir, 181-191.

- [5] Sevim C, Varlıklı C (2009) İklim Değişikliği ve Rüzgâr Enerjisi, Türkiye 11. Enerji Kongresi ve Sergisi, İzmir.
- [6] Global Wind Energy Council-GWEC (2010), World Wind Numbers and Graphs for 2009.
- [7] European Wind Energy Technology Platform-EWETP (2008), Strategic Research Agenda, Market Deployment Strategy from 2008 to 2030.
- [8] Sevim C (2006) Rüzgâr Türbin Kanatların Üretimi, 1. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, İzmir, 673-687
- [9] Larsen K (2009) Recycling wind. Reinforced Plastics. ,53:1, 20-25.
- [10] Sevim C (2010) Rapid Climate Change Problem and Wind Energy investments for Turkey. Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research. 25, 59-67.
- [11] Lystrup A (2006) Vacuum consolidation of thermoplastic composites for wind turbine rotor blades. 27th Riso International Symposium on Material Science, Denmark, 231-238
- [12] Sevim C (2009) Rüzgar Türbin Kanatları için Alternatif Polimerik Yapıların Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü, İzmir.

CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER REÇİNE GERİKAZANIMI ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

STUDIES ON GLASS FIBRE REINFORCED POLYESTER RESIN RECYCLING

Dilek Porazan, Mesut Yenigül

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Bornova-
İzmir-Türkiye

mesut.yenigul@ege.edu.tr

Özet

Doymamış polyesterler cam elyaf takviyeli olarak (CTP) oldukça yaygın olarak kullanılan kompozit malzemelerdir. Geri dönüşümde, mekanik (kıırma, öğütme ve yeni kompozitlerin hazırlanmasında dolgu olarak kullanma) ve kimyasal (ısı enerjisinden faydalanmak üzere yakma ve sıvı ve gaz yakıt üretme amacıyla piroliz) olmak üzere belli başlı iki teknikten yararlanılır. Bu çalışmada farklı solventlerin termoset kompozit malzemelerin şişmeleri üzerine etkileri incelenmiş, kırma ve öğütmede harcanan elektrik enerjisinden ekonomi sağlanabileceği noktasından gidilerek planlama yapılmıştır. Oldukça yüksek mekanik dayanıma sahip olan bu kompozitler yapının gevşetilmesiyle daha kolay öğütülebilirler. Solventler şişme eğrisini elde etmemizi sağlayacak olan çözünürlük parametrelerine göre seçilmiştir. Deneyler metil etil ketonun maksimum %30 şişme oranı ile en iyi solvent olduğunu göstermiştir.

Abstract

Glass fiber reinforced polyesters (GRP) are extensively used composites. Recycling is a well known technique which contains mechanical (crushing and

grinding and using as a filler in virgin material) and chemical(burning to use its heat content or pyrolysis to gain liquid and gas fuels). In this study the action of different solvents on swelling of thermoset composite materials was investigated and it is planned to make energy economy from the energy needed for crushing and grinding them. These composite materials have quite high mechanical strength and after the solvent action the weakening of their structure could make them to be ground with less energy then the unswollen material

Solvents were chosen by their solubility parameters which were used in drawing the swelling curves. Experiments showed that methyl ethyl ketone was the best solvent giving maximum swelling of 30%. During this operation bulk density of composite material decreases from 1.19 g/cm³ to 0.96 g/cm³.

Solvents could be used many times, complete recovery is possible and as far as process economics and environmental considerations are concerned it should be taken into account efficiently.

Giriş ve Amaç

Termoset kompozit malzemeler sanayide değişik alanlarda örneğin otomotiv, inşaat ve benzeri sektörlerde kullanılmaktadırlar. Polyester reçineleri cam elyaf ile kombine edilerek ve düşük maliyetli dolgularla yüksek mekanik mukavemet istenmeyen alanlarda tercih edilir. Karbon elyafı ve epoksi reçineleri ise havacılık endüstrisi gibi kritik uygulamalarda yer bulur. Avrupada her yıl yaklaşık bir milyon ton düzeyinde kompozit malzeme üretimi vardır[1]. Termoset kompozitlerinin başarılı uygulamalarına karşın, kullanım ömrü tamamlandığında geri dönüşümü oldukça zordur ve bazı uygulamalarda bu malzemelerin gelişimine ve sürekli kullanımına engel olmaya başlamıştır. Polyester ve epoksi gibi yaygın olarak kullanılan termoset reçinelerinin depolimerize edilerek orijinal monomerlerine dönüştürülmeleri pratik değildir ancak toprağa gömülmesi uzun yıllar en ucuz seçenek olarak değerlendirilmiştir. Bugün birçok Avrupa ülkesinde atık yönetimi büyük öneme sahiptir ve kaynağında atığı önleme, tekrar kullanım , geridönüşümü, enerjisinin gerikazanımı amacını esas alarak veya almayarak yakılması ve gömülmesi gibi önem sırasına göre belirlenmiş hiyerarşisi vardır. Birçok ülkede gömme olayı yasaklanmaktadır. Mekanik geridönüşüm BMC ve SMC gibi cam elyaf takviyeli kompozitlerin 10mm den 50µm' ye kadar değişik boyutlarda öğütülmeleri ve sınıflandırılarak yine benzeri malzemelere %10 gibi katkı yapılarak mekanik mukavemetlerinde tolere edilebilir bir değişimle tüketilebilirler. Dolgu olarak kullanılabilecek bu geridönüşüm malzemelerinin polyester ile

oluşturacağı bağlar zayıf olacaklardır[2] Yakma ile enerjisinden faydalanma ikinci seçenek olarak ortaya çıkmaktadır ve yaklaşık %40 cam elyaf içeren bir termoset kompozit malzemenin ısı değeri 17500 kJ/kg düzeyindedir. Gerek çimento fırınlarında ve gerekse kömür ile birlikte akışkan yatakta yakma birer seçenek olarak dikkate değerdir. Çimentoda son özelliklerini etkilemese de kompozitin yakıt içindeki payının %10 u geçmemesi cam elyafın bor içeriği nedeniyle tavsiye edilir. Piroliz işlemi oksijensiz ortamda ve 400-700 °C gibi sıcaklıklarda gerçekleştirilen bir işlemdir ve gaz, sıvı, katı olmak üzere ürünler elde edilir. Gaz ve sıvı ürünler kalorifik değerleri itibariyle ham petrole yakındırlar, katı ürün ise cam elyaf olarak tekrar %25 düzeyinde yeni cam elyaf katkısı yerine başarıyla kullanılmaktadır[3].

Bu çalışmada amacımız termoset kompozit malzemenin öğütülerek tekrar kullanımını esas alarak birtakım ön işlemlerle malzemeyi daha düşük enerjiyle kırma ve öğütmenin sağlanmasıdır. Yüksek maliyetli öğütme cihazlarına ihtiyaç duyulmadan standart ekipmanlarla bu işlemi gerçekleştirme olanaklarını elde etmektir.

Materyel ve Metot

Atık CTP malzeme, yaklaşık %30 cam elyaf içermekte olup lokal üreticilerden, çözücüler (etil alkol, aseton, kerosen, toluen, ve metil etil keton) ise teknik saflıktaki çözücülerdir ve boya sanayinden temin edilmişlerdir.

Örneklerin şişme yüzdeleri gravimetrik olarak 20 °C ve 50 °C lerde ölçülmüşlerdir.

Sonuç ve Tartışma:

Değişik çözücüler farklı çözünürlük parametrelerine sahiptirler ve şişme eğrisi oluşturmak amacıyla en düşükten artan oranlarda olmak üzere seçilmişlerdir. Benzetme yapmak gerekirse PET ve PS sırasıyla 21.8×10^{-3} ile $18.6 \times 10^{-3} \text{ (J/m}^3)^{0.5}$ çözünürlük parametrelerine sahiptirler.

Tablo 1. 20 °C de değişik çözücülerin şişme yüzdelerine etkileri

Temas süresi,	MEK	Toluen	Kerosen	Aseton	Etanol
---------------	-----	--------	---------	--------	--------

saat					
24	11	0.2	0.1	2.5	0.3
96	30	0.6	0.5	9.6	0.6
192	30	0.9	0.5	25.0	1.0

Tablo 2. 50 °C de şişme yüzdeleri değişimi

Temas suresi,saat	MEK	Toluen	Keros en
24	17.8	9.9	0.7
48	24.5	13.7	1.0
72	31.5	14.4	1.0

Termoset kompozit malzemelerinin çözücü içinde şişirilmeleri ile kuvvetli yapının gevsetilmesi, kitlesel yoğunluk 1.19 g/cm³ iken 0.96 g/cm³ 'e değişmektedir bu da ileri aşamalarda kırma ve öğütme işlemleri sırasında harcanacak enerjide önemli düzeyde ekonomi sağlayabilir, MEK gibi bir çözücünün bu tür işlemlerde tekrar kullanımı olasıdır.

Literatür:

- 1-Pickering S.J., 2006, Recycling Technologies of Thermoset Composite Materials, *Composites*, Part A, 37, 1206-1215
- 2-Kouparitsas C. E., Kartalis C. N., Varelidis P. C., Tsenoglou C. J., Papaspyrides C. D., 2002, Recycling of Fibrous fraction of Reinforced Thermoset Composites, *Polymer Composites*, 23(4), 682-688
- 3-Torres A., Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Legaretta J. A., Cabrero M. A., 2000, Recycling by Pyrolysis of Thermoset Composites, *Fuel*, 79, 897-902

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ UYGULAMALARI İÇİN ATIK CAM AGREGALI POLİMERİK KOMPOZİT ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

WASTE GLASS AGGREGEDA POLYMERIC COMPOSITE PRODUCTION AND MECHANICAL PROPERTIES

Onur ÜZÜM¹, Begenç ŞAVELİYEV²,
Özge ANDIÇ-ÇAKIR¹, Mehmet SARIKANAT²

¹Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü

²Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği

onuruzum@windowslive.com

Özet

Farklı özellikte iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmeleri ile oluşan yapıya kompozit adı verilir. Polimerik kompozitlerde matris bileşeni polimer reçinesidir. Sürekli bir değişim ve gelişimin olduğu mühendislik dünyasında, İnşaat Mühendisliği de alternatif malzeme arayışını sürdürmektedir. Bu ihtiyaç ve arayışın sonucu, polimer reçinesi ve takviye bileşenlerinden oluşan kompozit malzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Bu çalışmada, şeffaf cam atığının laboratuvar kırıcısı ile 0-8 mm boyut aralıklarında kırılıp farklı gradasyonlarda polimer reçinesine eklenmesi ile yeni bir kompozit malzeme üretilmiştir. Farklı gradasyonda cam agregasının polimerik bir matris içerisine kullanımının mekanik özelliklere etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, geleneksel olarak kullanılan çimento matrisi içeren standart harç karışımının mekanik özellikleri ile kıyaslanmıştır.

Karışıma eklenen cam agreganın, malzemenin maliyetini düşürmesinin yanı sıra yapılan mekanik deneyler sonucunda elde edilen sonuçlara göre bazı mekanik özelliklerine de katkıda bulunduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Cam agrega, polimer kompozit, yapı malzemeleri

Abstract

Composites are the materials made from two or more constituent materials with different properties. Matrix component of polymeric composites is the polymer resin. Due to continual changing and development in the world of Engineering,

Civil Engineering maintains the researches of alternative materials for designing. As the result of this necessity, utilization of composite materials which consist of polymer matrix and reinforcement is becoming widespread.

In this study, a new composite material is produced by the addition of waste-glass aggregate of different gradations which are crushed by a laboratory crusher into 0-8 mm size fraction. The effect of changing the glass aggregate gradation in the polymeric matrix on the mechanical properties of the composite is investigated. The obtained results were compared with the mechanical properties of a standard mortar mixture.

It was shown that glass aggregate incorporation into polymeric matrix not only decreases the cost of the material but also contributes to its mechanical properties.

1. Giriş

Beton, taze haldeyken karıştırılabilen, bir yerden diğerine taşınabilen ve kalıplara dökülerek sıkıştırılabilen iri ve ince agrega, çimento matrisi (su+çimento) ve bazen de liflerin karışımından oluşan bir kompozit malzemedir. Esas olarak çimento matrisi içinde yer alan farklı boyutlarda agregadan oluşur, yeni nesil üretilen 'lifli betonlar'da bu yapıya farklı boyutlarda çelik veya polimer esaslı lifler eşlik eder. Günümüzde üretilen yapısal sistemlerin de pek çoğu kompozit yapı malzemelerinden oluşmaktadır; çelik donatı ile betonun birlikte kullanıldığı betonarme elemanlar, sandviç paneller, cam fiber çatı örtüleri bunlara örnek gösterilebilir.

Polimerik kompozit malzemelerin düşük ağırlığa, yüksek dayanıma sahip olmaları ve istenilen özelliklerin çeşitli takviye elemanları ile sağlanabilmesi bu malzemeleri diğer malzemelerden ayıran temel özelliklerdir. Son yıllarda teknolojinin gelişimiyle birlikte takviyeli kompozit malzemelerin birçok mühendislik alanında kullanımı artmaktadır. Örneğin uzay yapılarında, basınç kazanlarında, spor ekipmanlarında, otomobillerde, inşaat sektöründe ve daha bir çok alanda kullanılmaktadır.

Dünyada geri dönüştürülebilen atıkların en önemlilerini kağıt, alüminyum, cam ve plastik malzemeler oluşturmaktadır. Ülkemizde de bu malzemeler geri dönüşümde ilk sıralarda yer almaktadır [1]. Bu malzemelerin içerisinde camın geri dönüşümünün teorik olarak sonsuz olduğu kabul edilse de, atık cam harmanının içindeki yabancı maddeler (diğer cam tipleri, seramik, porselen, taş, metal, plastik vb.) ile atık camların çeşidinin veya renginin karışmış olması (renksiz, yeşil ve kahverengi şişe camlarda) geri dönüşümün maliyetini oldukça arttırabilmektedir.

Özellikle geri dönüşümün mümkün olmadığı veya yüksek maliyetli olacağı durumlarda, atık camların başka ürünlerin oluşturulmasında hammadde olarak kullanımı (geri kazanım) önem kazanmaktadır. Geri kazanım sayesinde geri dönüştürülemeyen atık camın çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması kaçınılmazdır. Atık camın betonu oluşturan malzemeler arasında kullanılması da bu konuda yapılan çalışmalardandır [2,3].

Geri kazanım amacıyla cam agregasının betonda kullanımı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde cam agregasının betonun mekanik özelliklerine olan etkisinin camın rengi, boyutu, agrega yerine kullanım oranı, kaba ve ince agrega olarak kullanımı gibi özelliklerden etkilendiği belirlenmiştir [4-6]. İnce agrega olarak kullanıldığında mekanik özellikleri değiştirmeyen şekli sebebiyle kaba agrega yerine kullanıldığında mekanik özellikleri negatif etkilediği de bilinmektedir. Cam agregasının betonda kullanılabilirliğini etkileyen bir diğer önemli sorun, çimento alkali ile amorf silis içeren cam arasında meydana gelen ve zamanla betonun hacimsel sabitliğini bozarak genleşmelere ve çatlamalara sebebiyet veren bir reaksiyondur. Shi ve Zeng (2007), yaptıkları derlemede özellikle bu konu ile ilgili çalışmalara yer vermiştir [7].

Beton dizaynında agrega ile ilgili önemli parametrelerden biri maksimum agrega tane boyutu, bir diğeri ise gradasyon veya diğer adıyla tane boyut dağılımıdır. Uygun tane boyut dağılımı (gradasyon), yani agrega numunesindeki tanelerin farklı boyutlarda olması, sabit bir hacim içerisinde yer alan agrega taneleri arasında daha az boşluk bulunmasına yol açmaktadır. Bu boşlukların matris tarafından doldurulacağı düşünülürse iyi bir gradasyona sahip ve yoğunluğu yüksek agregalarla üretilen beton daha yüksek dayanıma sahip ve daha ekonomik bir beton olmaktadır [8]. Beton agregalarında 4mm elek üzerinde kalan agregalar kaba agrega, 4mm elek altında kalan agregalar ise ince agrega olarak adlandırılır.

Yukarıda sözü edilen etmenler göz önüne alındığında, çimento ile etkileşimi negatif sonuçlar doğurabilen cam agregasının polimerik bir matris içerisine kullanımı gündeme gelmiştir. Üstün mekanik özellikleri ve durabilitesi sebebiyle polye ester reçinesinden üretilen matrisin, söz konusu malzemede çimento matrisinin yerini alması durumunda mekanik özelliklerin değişiminin incelenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Bu sayede elde edilen yeni malzemenin sadece mekanik özellikleri sebebiyle değil ışık geçirimsizliği sebebi ile de yapı malzemesi sektöründe tercih sebebi olacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

3. Materyal

Bu çalışmada, hazırlanan kompozit malzeme kırılmış cam agregası ve doymamış polyesterden reçine sisteminden oluşmaktadır. Bu malzemelerin önemli özellikleri aşağıda açıklanmaktadır.

Cam Agregası:

Renksiz pencere camları safsızlığa neden olabilecek yabancı maddelerin giderilmesi amacıyla öncelikle yıkanmıştır. Daha sonra etüvde kurutulup, darbe ve makaslama etkisiyle kırım işlemini gerçekleştiren Şekil 1'deki çekiçli bir kırıcı yardımıyla, 0-8 mm boyutuna getirilerek TS EN 933-1''''e uygun standart elekler ile elenmiştir.



Şekil 1. Çekiçli kırıcı (solda), kırım işleminin gerçekleştiği kısım (sağda)

Deneylerde kullanılan cam agregalarının özgül ağırlık ve su emme değerleri TS EN 1097-6 "Agregaların Mekanik ve Fiziksel Özellikleri için Deneyler-Bölüm 6: Tane Yoğunluğu ve Su Emme Oranının Tayini" standardına, sıkışık ve gevşek birim hacim ağırlık değerleri ise TS 3529 "Beton Agregalarının Birim Ağırlıklarının Tayini" standardına göre belirlenmiştir. Buna göre agreganın gevşek birim hacim ağırlığı 1.443 kg/cm³'tür. Agreganın kuru özgül ağırlığı 2.523 ve doymun yüzey kuru 2.526 olarak tespit edilmiştir. Oldukça yoğun yapıda olan camlar, doğal

taşlara kıyasla çok az su emmektedir. Cam agregasının su emme oranı %0.14 olarak belirlenmiştir.

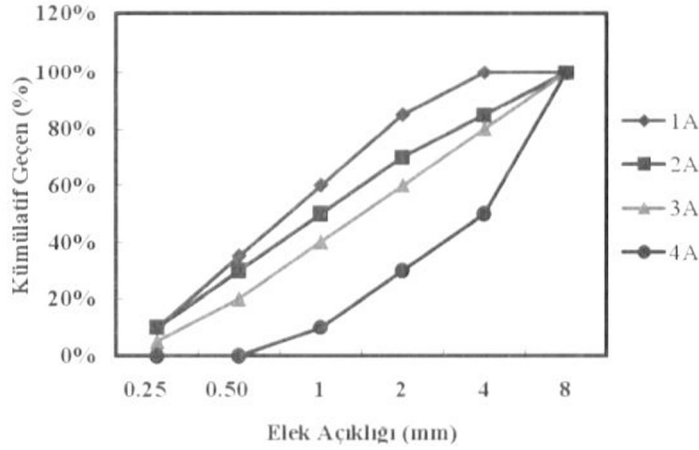
Literatürde yer alan bilgiye göre, camın basınç dayanımı 500-900 MPa, elastisite modülü 35-75 GPa aralığında değişmektedir. Poisson oranı ise 0.22-0.28'dir. Camların darbeye karşı oldukça dayanıksız olduğu da bilinmektedir [9, 10].

Doymamış Polyester:

Bu çalışmada, kompozit malzeme üretiminde matris malzeme olarak Polipol polyester 383-T (yoğunluk: 1.11g/cm³, vizkosite: 950 cP) marka doymamış polyester kullanılmıştır. Kompozit malzeme üretiminden önce doymamış polyester ile birlikte %1 oranında metil etil keton peroksit ve kobalt karıştırıcı yardımıyla 5 dakika karıştırılmıştır. Kullanılan sertleşmiş polyester reçinenin mekanik özellikleri; Basma dayanımı: 165 MPa, Elastisite modülü: 12125 MPa, Eğilme dayanımı: 136 MPa ve Eğilme modülü: 3734 MPa olarak bulunmuştur.

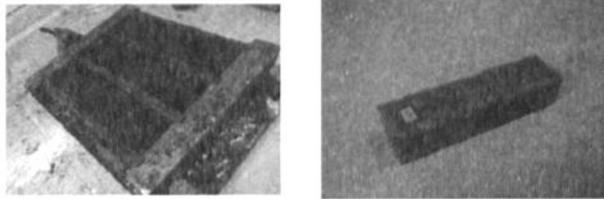
3.1. Kompozit numunelerin üretilmesi

Kompozit numunelerin dizaynında toplam karışım hacminin %60'ı kadar cam agregası %40'ının ise polyester matrisinden oluşması sabit bir parametre olarak belirlenmiştir. Bu dizaynda kütlece farklı oranlarda (farklı gradasyonda) cam agregaları kullanılarak 1A, 2A, 3A ve 4A karışımları elde edilmiştir. Tüm karışımlarda kullanılan agrega gradasyonları Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2 Kullanılan agregaların gradasyonları

Elde edilen bu cam agregası karışımları doymamış polyester reçine sisteminin içine boşaltılarak 5 dk süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 40x40x160 mm boyutlarında kalıplara boşaltıldıktan sonra kürleşme işlemi gerçekleştirilinceye kadar bekletilmiştir. Elde edilen cam agregalı bir numune Şekil 3' de gösterilmiştir



Şekil 3. Cam agregalı polimerik kompozit numune

3.2. Test yöntemleri

Bu çalışmada TS EN 196-1 standardına uygun olarak üretilen numunelere eğilme ve basma deneyleri uygulanarak eğilme ve basma özellikleri elde edilmiştir. Bu deneyler, 100 kN kapasiteli Shimadzu Autograph AG-IS serisi universal test makinası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde basma hızı 1mm/dak olarak gerçekleştirilmiştir. Eğilme deneyi numunelerinin boyutları 40x40x160mm olup, destekler arası mesafe 100 mm alınarak üç nokta eğilme deneyi



Eğilme deneyi



Basma deneyi

gerçekleştirilmiştir. Basma deneyi numunesi ise 40x40x40mm boyutlarındadır. Şekil 4’de yapılan üç nokta eğilme ve basma deneyleri gösterilmiştir

Şekil 4. Uygulanan üç nokta eğilme ve basma deneyleri

4. Sonuçlar ve Tartışma

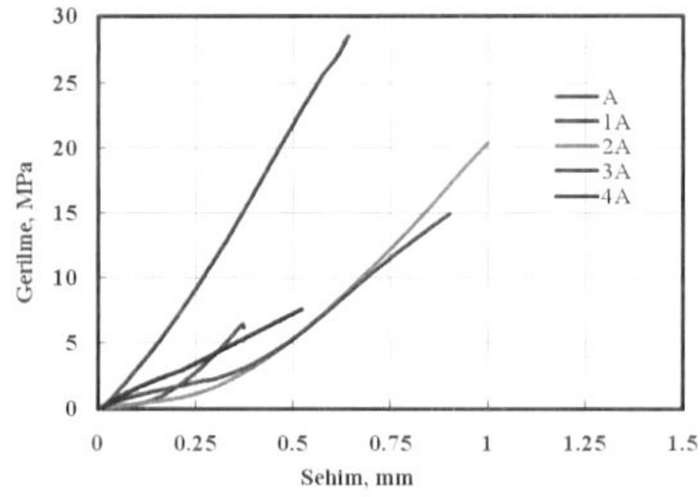
Farklı gradasyonlarda cam agregadan oluşan kompozitlerin (1A, 2A, 3A, 4A) ve standart çimento harcının (A) eğilme deneyi sonucunda elde edilen dayanımı ve eğilme modülü değerleri Tablo 1’de verilmektedir. Şekil 5’de ise gerilme-sehim grafikleri görülmektedir. Tablo 1 ve Şekil 6’dan görüldüğü gibi kompozit malzemenin gradasyonu inceden kabaya doğru arttıkça kompozitin eğilme dayanımı azalmaktadır. Cam agregalı polimerik kompozit numunelerin eğilme dayanımları ile standart çimento harcından oluşan numunenin eğilme dayanımından daha yüksektir. Burada, çimento esaslı bağlayıcıların dayanımlarının zamana bağlı arttığı, bu çalışmada erken dayanımı yüksek çimento ile üretilen standart çimento harcının dayanımının 7 günde belirlendiği ve özellikle 28 güne kadar çimento harcının dayanımının artmaya devam edeceğini belirtmekte fayda vardır. Araştırmacıların benzer çimento ile yaptıkları çalışmalarda standart çimento harcının eğilme dayanımı 6.55 MPa civarında sabit kalmakta, basma dayanımı 50 MPa, eğilme modülü ise 2GPa seviyesine yükselmektedir. Matris/agrega oranı tüm kompozitler için eşit olduğundan bu davranışın asıl sebebi tane boyut dağılımındaki değişimdir. Tane boyu dağılımı kabaya doğru kaydıkcı eşit hacimdeki agrega yüzey alanı azalmakta, dolayısıyla matris-agrega arayüzeyi aderansı ve dayanım da düşmektedir. Üç nokta eğilme deneyi sonucunda hasarlı numuneler incelendiğinde hasarın numunenin alt tarafında başladığı görülmüştür. Deney esnasında numunenin alt tarafında çekme gerilmesi üst kısmında ise basma gerilmesi oluşmaktadır. Bu durumda numunenin çekme dayanımının düşük olduğunu göstermektedir. Bu da doymamış polyester ve cam agregasının çekme

dayanımlarının basma dayanımlarından düşük olduğu düşünülürse beklenen bir durumdur. Eğilme modülü de kompozitler için benzer şekilde tane boyut dağılımı inceden kabaya doğru kaydığında azalmaktadır. Matris/agrega oranı eşit olduğundan elemanın eğilme modülünü belirleyen parametre yine agrega dağılımı olmaktadır. Şekil 5 incelendiğinde %50 oranında kaba (4mm üzeri) cam agregası içeren 4A numunesinin standart harç örneğine benzer şekilde hem dayanımının hem de kırılma anındaki birim deformasyonun diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Kompozit malzeme içerisindeki kaba agrega miktarı arttıkça matris-agrega aderansının azalması sebebi ile iki malzemenin birlikte çalışması zorlaşmakta ve dolayısıyla eğilme esnasındaki mekanik özellikler negatif etkilenmektedir.

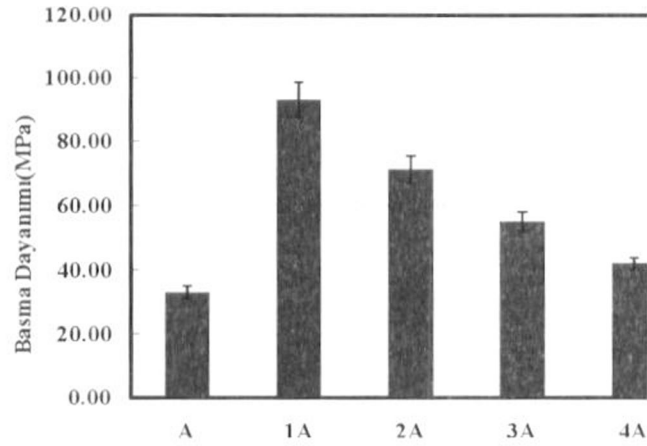
Tablo 1. Eğilme deneyi sonuçları

Numune	Eğilme dayanımı (MPa)	Eğilme modülü (GPa)
A	6.55±0.16	1.42±0.02
1A	27.43±1.47	1.75±0.01
2A	20.94±1.67	1.25±0.02
3A	15.26±0.87	1.28±0.01
4A	7.55±0.13	1.14±0.01

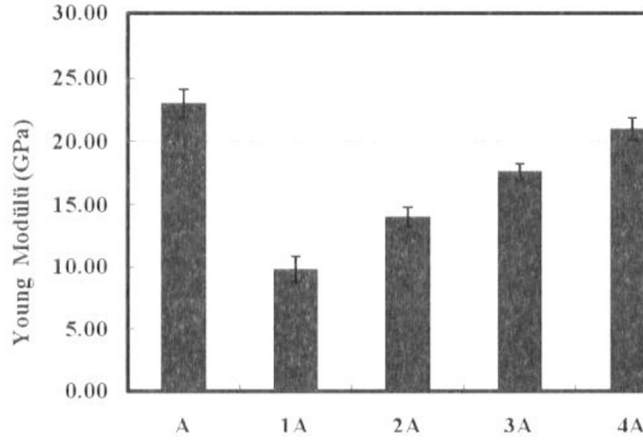
Şekil 6’de numunelerin basma deneyi sonucunda elde edilen basma dayanımları, Şekil. 7’de ise Elastisite modülleri verilmiştir. Basma dayanım değerleri incelendiğinde eğilme dayanımlarına paralel olarak, tane boyu dağılımı kabaya doğru değiştikçe agrega yüzey alanı azalmakta, dolayısıyla reçine-agrega arayüzey aderansı düşmekte ve buna bağlı olarak basma dayanımı da düşmektedir. Elastisite modülü değerleri ise basma dayanımı davranışının tersi olarak gradasyon kabaya doğru değiştikçe artmaktadır. Beklenen bu davranışın sebebi, kaba agrega oranı arttıkça elastik modülü daha yüksek olan cam agregasının polimer matrise baskın olması ve polimer matrisin sabit bir gerilmedeki deformasyonu kısıtlayıcı etki göstermesidir.



Şekil 5. Eğilme deneyi sonucunda elde edilen gerilme-sehim grafikleri



Şekil 6. Basma deneyi sonucunda elde edilen numunelerin basma dayanımları



Şekil 8. Basma deneyi sonucunda elde edilen numunelerin Young modülleri

Şekil 7.

5. Sonuç ve Öneriler

Yapılan çalışmada üretilen malzemeler ve elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde:

1. Polyester matrisine farklı gradasyonlarda atık cam agregası katılarak üretilen kompozitin inşaat sektörü için yenilikçi bir malzeme olduğu,
2. Atık cam agregası kullanımının bu malzemedeki kullanımının umut verici bir geri-kazanım metodu olduğu,
3. Mekanik özelliklerin matris içerisindeki agrega gradasyonunun değiştirilmesine bağlı değiştiği ve bu sayede istenilen optimum mekanik özelliklere (eğilme, basma dayanımı, elastisite modülü) sahip kompozit üretiminin mümkün olduğu görülmektedir.
4. Çimento esaslı kompozitlerin (beton) elastisite modülü bu kompozit malzemenin elastisite modülünden daha yüksek olsa da diğer mekanik özellikleri açısından üstün bir malzeme olduğu görülmektedir.
5. Bu çalışmadan çıkan sonuçlar da göz önüne alınarak ekonomik kıyaslama yapılması, seri üretim yapılabilirliği ve inşaat sektöründeki özel kullanım alanlarının araştırılması önerilmektedir.

Referanslar:

- [1] Gürer, C., Akbulut, H. ve Kürklü, G., 2004, İnşaat Endüstrisinde Geri Dönüşüm ve Bir Hammadde Kaynağı Olarak Farklı Yapı Malzemelerinin Yeniden Değerlendirilmesi, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 28-36s.
- [2] Meyer, C., Egosi, N., Andela, C., 2001, Concrete with Waste Glass as Aggregate in "Recycling and Re-use of Glass Cullet", Dhir, Dyer and Limbachiya, editors, Proceedings of the International Symposium Concrete Technology Unit of ASCE and University of Dundee, 179-188p.
- [3] Yüksel, C., 2009, Atık Cam Agregasının Beton Özelliklerine Etkisi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113p.
- [4] Topçu, İ.B. and Canbaz, M., 2004, Properties of Concrete Containing Waste Glass, Cement and Concrete Research, 34, 267-274p.
- [5] Park, S.B., Lee, B.C. and Kim, J.H., 2004, Studies on Mechanical Properties of Concrete Containing Waste Glass Aggregate, Cement and Concrete Research, 34, 2181-2189p.
- [6] Terro, M.J., 2006, Properties of Concrete Made with Recycled Crushed Glass at Elevated Temperatures, Building and Environment, 41, 633-639p.
- [7] Shi, C., Zheng, K., 2007, A Review on the Use of Waste Glasses in the Production of Cement and Concrete, Resources, Conservation and Recycling, 52, 234-247p.
- [8] Erdoğan, T.Y., 2003, Beton, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim, Ankara, 741 s.
- [9] Yang, C. C., Huang, R., Yeh, W. And Sue, I. C., Aggregate Effect on Elastic Moduli of Cement-Based Composite Materials, Journal of Marine Science and Technology, 3(1), 5-10p.
- [10] Baradan, B., 2003, İnşaat Mühendisleri İçin Malzeme Bilgisi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Yayın No: 307, İzmir, 394s.

KİTOSAN TABANLI NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

THE FABRICATION OF CHITOSAN BASED NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION OF ELECTRICAL PROPERTIES

Ömer MERMER

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Bölümü, 35100 Bornova/İzmir

omer.mermer@ege.edu.tr

Özet

Bu çalışmada doğal biyopolimer olan kitosan malzemelerine farklı ağırlık oranlarında karbon nanotüpler (CNT) eklenmek suretiyle iletken nanokompozitler üretilmiştir. Üretilen bu nanokompozitlerin elektriksel özellikleri dc akım-gerilim, iletkenlik ve kompleks empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak ölçülmüştür.

Anahtar kelimeler: kitosan, nanokompozit, karbon nanotüp, elektriksel özellikler

Abstract

In this paper, conductive nano composites were fabricated by using natural biopolymer chitosan and carbon nanotup (CNT) with different weight ratios . Electrical properties of these nanocomposites were investigated by direct dc current-voltage, conductivity and complex impedance spectroscopy methods.

Keywords: chitosan, nanocomposites, carbon nanotup, electrical properties

CaCO₃ (Kalsiyum karbonat) İÇEREN UV İLE KÜRLEŞTİRİLMİŞ KAPLAMALAR

Öner İzgin¹, Mustafa Şenol² ve Nergis Arsu^{1*}

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul ,
TÜRKİYE.

² Mikron'S Mikronize Mineral Endüstrisi Ticaret A.Ş., İstanbul, TÜRKİYE

oner.izgin@mikrons.com.tr

Giriş

Tek başına farklı fiziksel ve kimyasal yapıya sahip iki veya daha fazla malzemenin bir farklı bir işleve sahip olacak şekilde bir araya gelmesi ile oluşan yeni malzeme “kompozit” olarak adlandırılmaktadır. Genelde organik polimerler, esnek, sağlam, ve işlenmesi kolay malzemelerdir; ama kimyasal ve fiziksel etkilerden kolay etkilenirler. Buna karşılık, inorganik malzemeler nispeten daha serttirler; daha iyi bariyer özelliklerine sahiptirler ve kimyasallara dayanımları yüksektir. Ancak, kırılabilirler ve işlenmeleri zordur. Organik yapıdaki polimerin, inorganik dolgu malzemesi ile bir araya gelerek oluşturduğu yeni yapı polimerin esnekliğini, inorganik dolgu malzemesinin ise çizilmezliğini ve kimyasal dayanımını barındırır.[1,2]

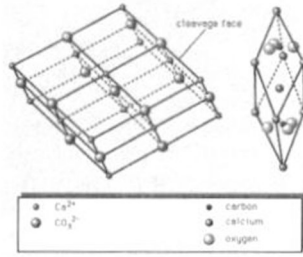
Kompozit kaplamaların eldesinde farklı malzemeler ve yöntemler kullanılmaktadır.[3] Termoset veya termoplastik malzemelerin çeşitli dolgularla kombinasyonu kompozitleri meydana getirir. Kullanılan yöntemler de çeşitlidir. ZnO, SiO₂, TiO₂ gibi dolguların yansısı CaCO₃, günümüz malzemelerinde geniş kullanım alanına sahiptir.[4]

Kompozit kaplamaların eldesinde en yaygın kullanılan yöntem UV ile kurlaştırmedir.

Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri sırasıyla; Oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmeden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji

tasarrufu sağlaması, çözücü içermediğinden çevre kirliliğine neden olmaması, ısıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylığı.[5]dır.

Kalsitin farklı monomer ve oligomer formülasyonlarına katılması ve formülasyonların UV ile sertleştirilmesi ile farklı mekanik ve termal özelliklere sahip filmler elde edilmektedir[6].

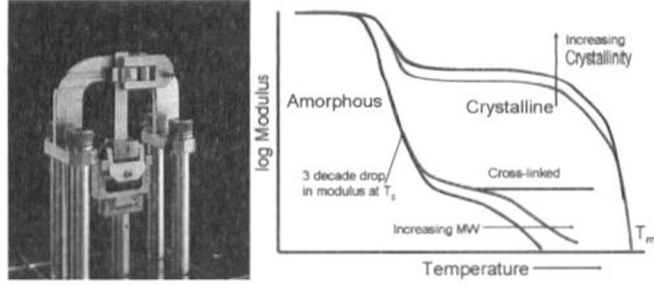


Deneysel Çalışmalar

Tiyokzanton (TX), N-Metildietanolamin (MDEA), P-3038 (Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) %20 + Epoksidiakrilat (EA) %80), Mikronize CaCO_3 (TC1, d_{50} : 1,8 m) Stearikasitle kaplı CaCO_3 (TC 95C, d_{50} : 1,2 m), Stearikasitle kaplı CaCO_3 (TCFilimplus, d_{50} : 1,5 m), Çöktürülmüş CaCO_3 (Precarb 400), Çöktürülmüş Nano CaCO_3 (Nano PCC, d_{50} ~80 nm), Fotokatalitik TiO_2 .

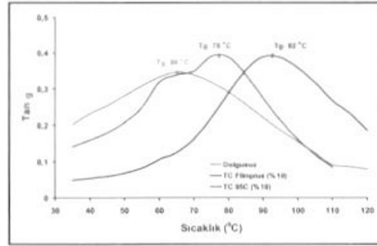
Metod

Bu çalışmada, farklı organik asitlerle yüzeyi modifiye edilmiş çeşitli boyutlardaki CaCO_3 tanecikleri farklı konsantrasyonlarda P-3038 formülasyonuna ilave edilerek mekanik karıştırıcıda 24 saat süre ile yüksek devirde karıştırıldı. Formülasyonlar teflon plaka üzerine 5 m kalınlığında kaplandıktan sonra mini UV-Kür cihazı ile 5 m/dk hızında kürleştirildi (80 mW / cm^2). Elde edilen filmlerin cihazı ile Young's modülleri ve camı geçiş sıcaklıkları Dinamik Mekanik Analiz (DMA / TA-Q 800) cihazı ile saptandı.

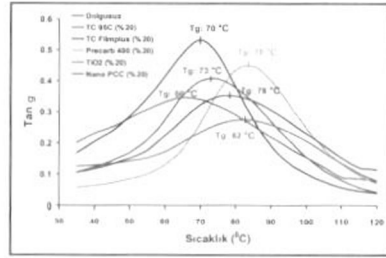


Sonuçlar ve Tartışma

P-3038' in, %0.1 lik TX fotobaşlatıcısı ve yardımcı başlatıcı olarak %1 oranında NMDEA ilaveli hazırlanan nanoparçacık ilaveli ve ilavesiz formülasyonları mini UV-Kür ünitesi ile kürleştirildikten sonra teflon plaka üzerinden çıkarılarak 5.3 mm eninde film kesme aparatıyla kesilerek örnekler hazırlandı. Hazırlanan örnekler 0.5 N sabit gerilim uygulanarak oda sıcaklığından 130 0C'ye kadar 5 0C/dk hızla ısıtılarak loss modulus, storage modulus ve Tan δ grafikleri elde edildi. Grafiklerin maksimum noktalarından Tg değerleri saptandı.

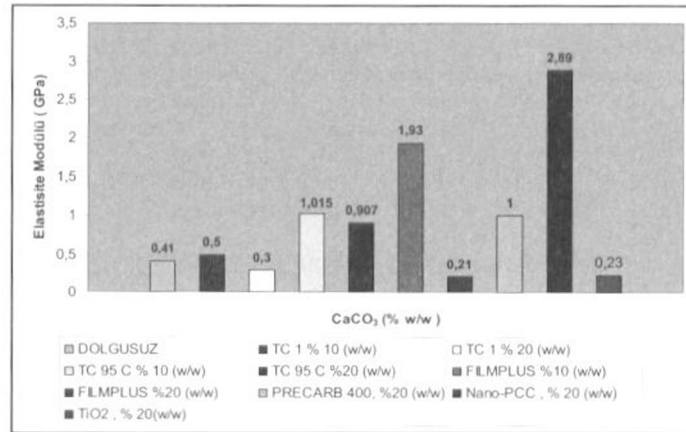


P-3038 + %0.1 TX + %1 NMDEA + %10 Dolgu (TC Filmplus ,TC 95 C



P-3038 + %0,1 TX + %1 NMDEA + %20 Dolgu (TC 95 C, TC Filmplus, PRECARB 400, TiO₂ Nano PCC)

Camsı geçiş sıcaklıkları ölçülen filmlerin 0,1N/dk artan gerilimle 0,01N ön gerilim uygulanarak 30°C de Gerilim /Yerdeğiştirme grafikleri elde edildi. Elde edilen grafiklerden Elastisite modülü (Young's Modulus) değerleri ölçülmüştür.



Farklı türde ve farklı konsantrasyonlarda dolguları içeren formülasyonlardan filmler yapılmış ve bu filmlerin mekanik değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Organik asitle kaplı olmayan kalsitin elastisite modülü ve camsı geçiş sıcaklığına etkisi çok az olmuştur.

Organik asitle kaplı kalsitlerin kullanıldığı filmlerin sonuçları incelendiğinde %10 dolgu içeren formülasyonların mekanik değerlerinin % 20 dolgu içerenlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük konsantrasyondaki dolgunun formülasyonda daha rahat dağılmasından kaynaklanmaktadır.

Nano PCC (d₅₀ ~80 nm) organik asitle kaplı kalsit olmamasına rağmen amorf yapıda olmasından ve ince tanecik boyutundan dolayı kullanıldığı filmin elastisite modülünü belirgin bir şekilde artırmıştır. Buna benzer şekilde Nano PCC nin kullanıldığı filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları da nispeten yüksektir. Aynı durum Filmplus için de geçerlidir.

İlerideki çalışmalarımız kalsitin ve diğer dolguların farklı formlarının ve farklı konsantrasyonlarının denenmesi ile devam edecektir.

Literatür

1. Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., Buchmeiser, M.R., (2007), "UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles", Elsevier, Progress in Organic Coatings 60, 121–126.
2. Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Peuker, C.H., (2000), Macromol. Chem. Phys., 201, 2654.
3. Bauer, F., Mehnert, R., (2005), "UV Curable Acrylate Nanocomposites: Properties and Applications", Journal of Polymer Research 12, 483–491.
4. Bauer, F., Sauerland, V., Glasel, H.J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Marquardt, B., Mehnert, R., (2002), "Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 3a Effect of Filler Particles and Grafting Agent", Macromol. Mater. Eng. 287, 546–552.
5. Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelthorne, G. G., Knight, R. E., (1991), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings", Inks & Paints, Vol. I, SITA Technology, England.
6. Ebbesen, T. W., (1997), "Carbon Nanotubes", CRC Press, Boca Raton, FL.

TAVUK TÜYÜNDEN ELDE EDİLEN KERATİN LİFLERİNİN POLİMERİK KOMPOZİTLERDE DOLGU MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

R. KAVAKLI DİLEK, G. ÖZDEMİR

Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100 Bornova-Izmir

rukiyekavakli@gmail.com, gunseli.ozdemir@ege.edu.tr

Abstract

Composites, especially polymeric composites, provide lots of advantages such as high resistance, high toughness, thermal stability, non abrasive behavior. Composites are durable to chemicals, corrosion and atmospheric conditions. Moreover, because of composites are light and strong they are gradually used in brand new areas.

Mostly used polymers in the polymeric composites are polyethylene, polypropylene, polyamide, polyester, polyvinyl alcohol and their copolymers. Fibers are the most important reinforcements in polymeric fibers. Natural fibers (cellulosic fibers such as flax, kenaf, wood, jute, palm, etc.), synthetic inorganic powders (silica, mica, talc, etc.) and synthetic organic fibers (glass, carbon etc.) are mostly used reinforcements.

Among the above reinforcements, natural fibers have great potential in the use of polymeric composites because of the advantages of these fibers compared to others. Some of the important advantages are good strength and modulus properties, good thermal stability, biodegradability, low density. Natural fibers are non-uniform with irregular cross section and this imparts to natural fibers wholly unique and different characteristics according to the man-made fibers such as glass fibers or carbon fibers. Additionally, the use of natural fibers in technical applications reduces the consumption of polymers which are products of petroleum.

Most of the studies related to natural fiber reinforced composites are about developing short-fibers that are obtained from agricultural resources. However there are not many studies on polymeric composites composed with keratin feather fiber obtained from chicken feather. The production of chicken feathers is abundant and most of the feathers are disposed of as waste. Consequently, this is an alternative use and a practical solution to waste product of chicken feathers. Chicken feathers are approximately 91% keratin, 8% lipids and 1% water.

Keratin is a class of structural protein found in nails, claws, horns and feathers that recently used in polymeric composites. Keratin protein is a durable, renewable, in a wide pH range water-insoluble, chemically unreactive, pliable, nontoxic and environmentally friendly material with a molecular weight of 10 kDa and display many properties that synthetic fibers can not achieve. Keratin has high degree of chemical functionality and additionally it has mechanical strength and elasticity due to its conformation. Keratin fiber (KF) has nearly 60% hydrophobic amino acids and the rest have hydrophilic nature and they are compatible with hydrophobic and hydrophilic polymers as well. The fiber and the quill are the two forms of microcrystalline keratin in feathers and they include α -helix, β -sheet and some disordered protein conformations. The fibers have more α -helix structure.

Another advantage of KF is that they do not need chemical or biochemical surface modification so that they could be mixed directly to the polymer matrix. In addition to this advantage, KF obtained from poultry feathers have constant fiber diameters of 5 microns and this provide high aspect ratio. This length to diameter ratio of the fiber affects the final composite properties. Processing of keratin below 200°C without any time limitation provides a great benefit to keratin feathers. Between 200°C and 210°C the keratin is stable for 2-4 minutes and this is an adequate time for processing.

As a conclusion, KF obtained from chicken feathers have various advantages in production of polymeric composites. In this paper, the results of the studies that include the use of KF in polymeric composites formed with polyethylene are reported.

Özet

Tarımsal kaynaklı doğal lifler çevreye dost ürünler ortaya koydukları için, son yıllarda bu liflerle üretilen polimerik kompozitler mühendislerin ve bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Doğal liflerden olan protein kökenli keratin,

kümes hayvanları endüstrisinin atık ürünü olan tavuk tüyünden elde edilmektedir ve hem kolay hem de ucuz temin edildikleri için son yıllardaki çalışmalara konu olmaktadır. Tavuk tüyü yarı kristalli yapıda olup, ortalama esneklik modülü 2-5 GPa, gerilme dayanımı 100-200 MPa'dır ve % 91 oranında keratin içermektedir. Keratin lifinin amino asit dizilimi %60 hidrofobik, %40 hidrofilik özelliğe sahiptir ve esas olarak α -heliks yapısındadır. Bu çalışmada, tavuk tüyünden elde edilen keratin liflerinin polimerik kompozitlerde kullanılması ile ilgili çalışmaların literatür taraması yapılmış, polietilen (PE) kullanılarak elde edilen kompozitlere ait araştırmaların sonuçları verilmiştir. PE'nin polimerik kompozitlerde keratin lifiyle birlikte kullanılması yeni açılan bir çalışma alanıdır ve tavuk tüyü kullanımı PE tüketimini azaltabilecek bir doğal malzemedir.

1.Giriş

Kompozitler, özellikle polimerik kompozitler, yüksek mukavemet, termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Kompozit malzemeler kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına karşı dayanıklılık gösterirler. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek durumda olmalarına rağmen çok daha hafiftirler.

Kompozitler, kalıp görevi gören matris ve bunun içine gömülmüş olan dolgu (reinforcement) bileşenlerinden oluşur. Bu bileşenler birbirleri içinde çözünmezler. Kompozit malzemelerde kullanılan matrisler polimerden (termosetler ve termoplastikler) metal ve seramiklere kadar değişmektedir. Ancak polimer matrisler hafiflikleri ve esneklikleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedirler. Polimerik kompozitlerde kullanılan başlıca polimer matrisleri polietilen, polipropilen, polyester, poliamit, polivinil alkol ve bunların kopolimerleridir. Polimerik kompozitlerde dolgu amacıyla keten, kenaf, kenevir gibi doğal lifler, tahta, palmye gibi doğal çipler, cam ve karbon gibi sentetik organik lifler, silika, mika, talk gibi sentetik inorganik partiküller kullanılır.

Yukarıda belirtilen dolgu malzemeleri arasında doğal liflerin polimerik kompozitlerde kullanımı diğerlerine göre çok daha fazladır. Bunun nedeni, yüksek dayanıklılık ve yüksek modül, yüksek termal kararlılık, biyolojik bozunabilirlik ve düşük yoğunluk gibi avantajlara sahip olmalarıdır.

Doğal liflerle kuvvetlendirilmiş kompozitlerle ilgili yapılan araştırmaların çoğu, tarımsal kaynaklardan elde edilen kısa lifleri geliştirmeye yöneliktir. Tarımsal kaynaklardan sağlanan keratin tüyü lifi (KTL) içeren polimerik kompozitlerle ilgili yeteri kadar çalışma bulunmamaktadır. Kümes hayvanları endüstrisinin atık ürünü

olan tavuk tüyünden elde edilen keratin hayli enteresan bir doğal polimerdir. Atık ürün olması nedeniyle kolay bulunabilen, çok ucuz maliyete sahip aynı zamanda da çevreye zararı bulunmayan bir polimerdir. Bunun yanı sıra, tavuk tüyünün yanması ya da gömülmesi çevreye uygun olmadığından, polimerik kompozitlerde kullanılması alternatif ve pratik bir çözüm oluşturmaktadır. Tavuk tüyü yaklaşık olarak %91 oranında keratin, %8 oranında yağ ve %1 oranında sudan oluşmaktadır. Tavuk tüyü yarı kristalli yapıda olup, esneklik modülü ortalama 2-5 GPa ve gerilme dayanımı 100-200 MPa'dır. Bu değerler, kompozit üretiminde kullanılan diğer malzemelere göre 5-10 kat daha yüksek olduğu için oldukça avantajlıdır.

Keratin, tırnak, boynuz, tüy gibi yapılarda bulunan yapısal bir protein grubudur. Keratin proteini dayanıklı, yenilenebilir, geniş bir pH aralığında suda çözünmeyen, kimyasal tepkimeye girmeyen, esnek, toksik olmayan ve çevreye dost bir malzemedir. Ayrıca keratin proteini yüksek kimyasal işlevselliğe ve sentetik liflerin sahip olmadığı birçok özelliğe sahiptir. Hidrojen bağları, van de Waals kuvvetleri ve yüksek amino asit içeriğinden dolayı sahip olduğu yüksek kararlılık özellikleriyle diğer doğal liflerden ayrılır. KTL'nin polimerik kompozitlerde kullanımının sağladığı bir diğer avantaj da polimer matrislerle karıştırılmasında kimyasal veya biyokimyasal herhangi bir yüzey modifikasyonuna gerek duymamasıdır. Kesilip temizlendikten sonra doğrudan polimerle karıştırılabilir.

KTL'nin amino asit dizilimi %60 hidrofobik, %40 hidrofilik özelliktedir ve α -heliks, β -tabaka ve düzensiz protein kısımlarından oluşur. Dolayısıyla KTL'yle polietilen ve polipropilen gibi hidrofobik polimerler arasında uyumluluk olması beklenmelidir [1].

Tavuk tüyünden elde edilen keratin lifleri, diğer doğal liflere göre daha ince olup 5 mikron çapa ve yüksek boy/çap oranına sahiptir. Yüksek boy/çap oranı yüksek mekanik dayanıklılık sağlar ve polimerik kompozitlerin son özelliklerini etkiler. Keratin proteini 200°C 'nin altında herhangi bir süre sınırlaması olmadan işlem görebilirken 200-210°C arasındaki sıcaklıklarda 2 ile 4 dakika arasında işlem görebilir. Bu süre polimerik kompozitlerin üretimi için yeterlidir.

Keratin dolgulu polimerik kompozitlerde polimetil metakrilat, polietilen, polibütadien ve epoksi gibi polimerlerle araştırmalar yapılmaktadır.

Sonuç olarak, polimerik kompozitlerde KTL'nin dolgu malzemesi olarak kullanımı kümes hayvanları endüstrisinin tavuk tüyü atığına çözüm getirdiği, çevreye zarar vermeyen bir malzeme olduğu ve petrol ürünü olan polimerlerin tüketimini

azalttığı için avantajlıdır. Bunun yanı sıra hafif ve dayanıklı malzeme üretiminde sağladığı kolaylıklar nedeniyle gittikçe önem kazanmaktadır. Bu makalede, tavuk tüyünden elde edilen liflerin polimerik kompozitlerde kullanılması alanında yapılan çalışmaların literatür taraması yapılmış polietilen kullanılarak elde edilen kompozitlere ait araştırmaların sonuçları verilmiştir [1-4].

2. Materyal Ve Metotlar

Keratin liflerini polimerlerle karıştırarak kompozit örneklerini hazırlamada kullanılan başlıca yöntemler çözücü uzaklaştırma ve erimiş polimer karışımı yöntemleridir [2]. Keratinin kritik moleküler ve morfolojik özelliklerini kaybetmemesi için bu prosesler optimize edilmiştir.

Çözücü uzaklaştırma yönteminde, polimerin çözünüp keratinin çözünmediği bir çözücüde keratin lifleri dağıtılmaktadır. Keratin, mekanik olarak ya da sonikasyon ile polimer içinde dağıtılır. Elde edilen kompozit malzemeye kalıba dökülerek ya da ısıtılarak istenilen şekil verilir ve vakum ya da ısıtma ile çözücü uzaklaştırılır. Kullanılan şekil verme ve karıştırma tekniklerine bağlı olarak, izotropik veya anizotropik çok yönlü morfolojik özellikler görülebilir. Daha önceki çalışmalarda kullanılan başlıca çözücüler su, etanol, metil etil keton, aseton ve toluendir.

Erimiş polimer karışımı yönteminde, KTL içerden karıştırma, ekstrüzyon ya da değirmen ile karıştırma yolları kullanılarak erimiş polimer ile karıştırılır. Elde edilen kompozit malzemeye enjeksiyon ile kalıba dökme, üflemeyle kalıba dökme ve benzeri yöntemlerle istenilen şekil verilir. Proses birden çok basamak içerebilir. İlk basamakta, çok miktardaki KTL az miktardaki ve düşük viskozitedeki polimer malzemesine karıştırılarak konsantre duruma getirilir. Bu konsantre malzemeler daha çok kompozit üreticileri tarafından kullanılmaktadır. Keratin liflerini daha yoğun hale getirmenin amacı, keratin malzemenin daha kolay işlenir hale gelmesini sağlamaktır.

Tavuk çiftliklerinden alınan, yaklaşık 5 µm çapa ve 0,89 g/cm³ yoğunluğa sahip KTL temizlenip sap kısmından ayrılır. KTL'nin uzunlukları 0,32 ile 1,3 cm arasında değişmektedir. KTL santrifüjlü bir öğütücü kullanılarak 0,02; 0,1 ve 0,2 cm'lik boyutlara getirilir [3]. Fazla yüklemeye neden olmamak ve sürtünmeden dolayı öğütücüde ve liflerde ortaya çıkan ısıyı azaltmak için KTL öğütücüye yavaş yavaş konur.

PE birçok alanda yaygın bir biçimde kullanılan bir termoplastik polimerdir. PE yoğunlukla yoğunluğuna bağlı olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), orta

yoğunluklu polietilen (OYPE), düşük yoğunluklu polietilen (AYPE) ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (DAYPE) gibi farklı kategorilerde sınıflandırılır. PE'nin kompozit oluşturmada matris malzemesi olarak kullanılmasının en büyük avantajı KTL'yle herhangi bir reaksiyon başlatıcıya ihtiyaç duymadan karıştırılabilmesidir.

Yapılan çalışmalarda KTL, AYPE ve YYPE ile karıştırılmıştır. AYPE, katı halde 190 °C ve 2,16 kg'da 0,22 g/10 s eriyik akış indisine sahiptir. DSC analizleri sonucu erime sıcaklığı 112°C ve kristallik yüzdesi %45 olarak bulunmuştur [3]. 35 g kompozit örneği elde etmek için ilk olarak AYPE 150°C'deki Brabender karıştırıcısına 50 devir/dak'da konulmuş ve hemen arkasından KTL eklenmiştir. Toplam karıştırma süresi her kompozit bileşimi için 15 dakikadır. Eklenen KTL ağırlıkça %0-50 arasında değişmektedir. Buna bağlı olarak polimerlerin erime sıcaklığı en düşük yüzdeli karışım için 171°C, en yüksek yoğunluklu karışım için 183°C olarak gözlenmiştir. Karışım 3 ince tabaka halinde preslenmiş ve oda sıcaklığına ulaşana kadar soğutulmuştur. Ağırlıkça %50 KTL yüklemesi yapılan örnek dışındaki tüm örneklerde iyi dağılım gözlenmiştir. Daha sonra karıştırmanın kompozit üzerinde etkisi olup olmadığını görmek için karıştırma işlemi yapılmadan aynı koşullarda yeniden örnek hazırlanmış ve fiziksel olarak hiçbir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Testlerde kullanılmak üzere tabakalar 4 eşit parçaya bölünmüş, 2 dakika boyunca 160°C'de preslenmiş ve oda sıcaklığına ulaşana kadar soğutulmuştur.

YYPE, katı halde 190°C ve 2,16 kg'da 0,06 g/10 s eriyik akış indisine sahiptir. DSC analizleri sonucu erime sıcaklığı 133°C ve kristallik yüzdesi %73 olarak bulunmuştur [4]. İlk olarak, yüksek lif dağılımı elde etmek, lif ve polimer özelliklerini devam ettirmek için olması gereken sabit hızdaki en uygun karıştırma zamanı bulunmaya çalışılmıştır. Bunun için YYPE sabit 140°C sıcaklıktaki karıştırıcıya konulmuş ve hemen ardından ağırlıkça %20 oranında KTL eklenmiştir. Karıştırıcı sırasıyla 3; 2,5 ve 2 dakika boyunca ve 50, 75 ve 100 devir/dak'da çalıştırılmıştır. Toplam karıştırma süresi her kompozit bileşimi için 2-30 dakikadır. Maksimum erime sıcaklığı 15. dakikada ölçülmüştür. Son olarak ise yüksek lif dağılımı elde etmek, lif ve polimer özelliklerini devam ettirmek için olması gereken en uygun karıştırma sıcaklığı bulunmaya çalışılmıştır. Karıştırma işlemi 15 dak sabit süre ve 50 devir/dak sabit karıştırma hızında 140, 160, 180 ve 200 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 1'de verilmiştir. Karışım 3 ince tabaka halinde 18 saniye ve 160°C' de preslenmiş ve oda sıcaklığına ulaşana kadar soğutulmuştur. Testlerde kullanılmak üzere tabakalar 4 eşit parçaya bölünmüş, 3 dakika boyunca 160 °C' de preslenmiş ve oda sıcaklığına ulaşana

kadar soğutulmuştur. Yüksek sıcaklıkta kalıplamanın etkisini görmek için örnekler 200 °C'de 2-7 dak ve 220°C'de 0,75-2,5 dak boyunca 2,1 MPa basınçta preslenmiş ve oda sıcaklığına ulaşana kadar soğutulmuştur. Daha önce yapılan çalışmalar sıkıştırma ve kalıplama basamaklarının kompozitteki dağılmaya bir etkisi olmadığını göstermektedir [4].

Tablo 1. Ağırlıkça %20 KTL ve PE içeren kompozitlerin karıştırılma koşulları [4].

Çalışılan sıcaklık (°C)	Kontrol $T_{gerçek}$ (°C)	0.0053cm KTL $T_{gerçek}$ (°C)	0.1cm KTL $T_{gerçek}$ (°C)	Karıştırma zamanı (dak)
140	167	167	173	10,15,20,25,30
160	187	190	194	15
180	205	208	207	15
200	223	226	226	15

Kompozit örnekleri uygulanacak testler için 1 hafta boyunca standart koşullar altında bekletilmiştir. Tek yönlü gerilme testi 2,5-22,9 cm/dak hızlar arasında her kompozitin en ince 3 örneği üzerinde yapılmış ve esneklik modülü (E), en yüksek esneklik gerilimi (σ_p) ve en yüksek esneklik geriliminde gerilme uzaması (ϵ_p) değerleri ölçülmüştür.

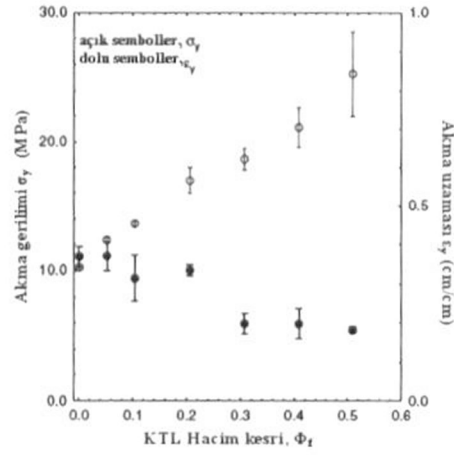
3. Sonuçlar Ve Tartışma

3.1. AYPE ile Güçlendirilmiş Keratin Liflerinden Elde Edilen Kompozitlerin Fiziksel Test Sonuçları

0,1 cm uzunlukta ve ağırlıkça % 0-50 oranda KTL ve AYPE karıştırılarak oluşturulan kompozit örneklerinin esneklik modülü ölçülmüştür. KTL oranı arttıkça kompozitin esneklik modülü artmıştır. Bu değer saf PE'le elde edilen 0,5 GPa'dan %40 KTL ilavesi ile oluşturulan kompozitle 1,5 GPa'a ulaşmıştır [3]. Ancak %40'lık kompozit örneğinden sonra değerlerde düşüş gözlenmiştir. Aynı zamanda bu örneklerde akma gerilimi ve akma uzaması testleri yapılmıştır.

Esneklik geriliminin KTL oranının artmasıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra akma uzaması ise artan KTL oranı ile ters orantılı olarak azalmıştır (Şekil 1). Son olarak değişik boy/çap oranına sahip tüylerle oluşturulan kompozitlerin esneklik modülü ve esneklik geriliminin boy/çap oranına göre değişimi incelenmiştir. Boy/çap oranı 50 değeri üzerine çıktığında kompozitin fiziksel özelliklerinde bir değişim olmamaktadır. Yüksek boy/çap oranı, polimerden life maksimum yük aktarımını sağlayabilmek için oldukça önemlidir.

AYPE ile oluşturulan kompozitlerle KTL ve polimer arasındaki etkileşim de incelenmiştir. Ağırlıkça %10 oranında KTL içeren kompozit örneğinin SEM görüntüsü incelendiğinde enine dolgu yönünde bazı açıklıklar olduğu görülmektedir. KTL'nin iyi dağıldığı ve bunun da iyi fiziksel özellikler elde etmeyi sağladığı söylenebilir.



Şekil 1. Kompozitin akma gerilimi ve akma uzamasının KTL hacim kesriyle değişimi [3].

3.2. YYPE ile Güçlendirilmiş KTL'den Elde Edilen Kompozitlerin Fiziksel Test Sonuçları

Ağırlıkça sabit %20 oranında, 0,1 cm'lik KTL ile YYPE'nin 140°C'de, 15 dakika boyunca karıştırılmasıyla oluşturulan kompozit örnekleri fiziksel testlere tabi tutulmuştur. İlk olarak karıştırma hızının kompozit üzerindeki etkisi incelenmiş ve karıştırma hızının kompozitin esneklik modülünü artırdığı ve en yüksek esneklik geriliminde gerilme uzamasını da azalttığı görülmüştür. Kompozit örnekleri erime sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklara ve deformasyonlara tabi tutulmuş ve bu şartlar karıştırma hızının etkisini büyütülmüştür [4]. Optimum karıştırma hızı 75 devir/dak olarak bulunmuştur.

Kompozit örneklerinin yüzeyindeki çatlak kısımlar SEM kullanılarak görüntülenmiş ve 140 °C' de, 15 dakika boyunca 50 devir/dak hızla karıştırılarak oluşturulan kompozit örneğinin SEM görüntüsünde kompozitin yüzeyinde serbest liflerin olduğu görülmüştür. Farklı karıştırma hızlarıyla oluşturulan kompozitler arasında ayırt edilir bir farkın olmadığı gözlenmiş ve KTL etrafındaki polimer matris üzerinde bazı boşluklar olduğu görülmüştür. Keratin lifleriyle polimer arasında çok az bir bağ bulunduğu sonucuna varılmıştır.

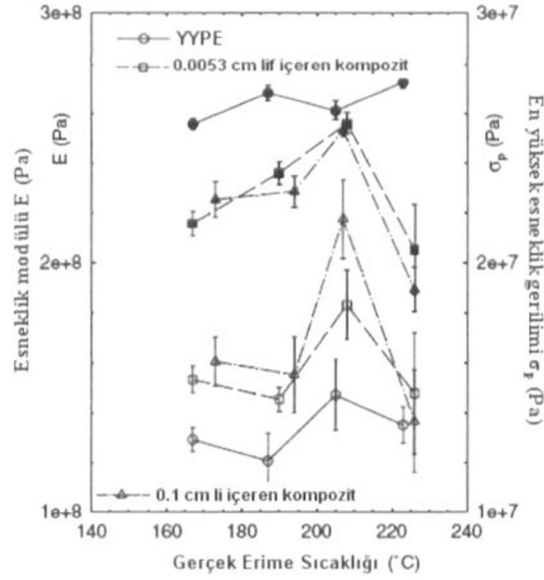
Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan kompozit örnekleri üzerinde karıştırma zamanının kompozitin esneklik modülü ve gerilme uzaması özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve sonuçlar kompozitin rengi ve yüzey kalitesi üzerinde karıştırma zamanının herhangi bir etkisi olmadığını göstermiştir. Kompozitin ortalama esneklik modülü değerlerinin PE'nin değerlerinden daha yüksek olduğu ancak bu değerlerin standart sapmaların dışında olmadığı görülmektedir. 10 dakika süreyle karıştırılan kompozit örneğinin yüksek esneklik modülü yoktur. Lif dağılımında herhangi bir sorun olmadığı gözlemlendiği için bu durum KTL ve polimer arasındaki etkileşimden kaynaklanıyor olabilir. Kompozitin kolay kırılabilirliğini gösteren esneklik modülünün artan karıştırma zamanıyla azaldığı da görülmektedir. Aynı zamanda SEM görüntülerinde de görünen KTL ile PE'nin çok iyi etkileşim göstermedikleri, düşük en yüksek esneklik geriliminde gerilme uzaması ϵ_p değeri ile de desteklenmektedir. Bunlara ek olarak SEM görüntüleri, karıştırma zamanı ile KTL uzunluğu arasında bir bağıntı olmadığını göstermektedir [4].

YYPE kullanılarak elde edilen kompozit üzerinde yapılan diğer çalışma karıştırma sıcaklığının kompozitin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisidir. Ağırlıkça %20 oranında KTL içeren kompozit malzeme örnekleri fiziksel testlere tabi tutulmuştur. Şekil 2 kompozit malzemenin gerçek erime sıcaklığının fonksiyonu olan fiziksel

özelliklerini göstermektedir. İlginç bir şekilde 205, 207 ve 208°C karışma sıcaklıklarında tüm örneklerin en yüksek esneklik modülü değerlerine ulaştığı görülmektedir. 210°C'nin altındaki esneklik modülü değerleri birbirine daha yakındır. Bunun nedeni liflerin dağılımı olabilir. Elde edilen SEM görüntülerinden ve fiziksel test sonuçlarından anlaşılacağı gibi sıcaklığın yüzey özellikleri üzerinde dikkat çekici bir etkisi bulunmaktadır. Aynı zamanda karıştırmanın 6. dakikasından sonra kompozitlerde gözlenen renk değişimi, sıcaklığın kompozit rengini de etkilediğini göstermektedir. Bunun yanında kompozitin esneklik modülü saf YYPE'in esneklik modülünden yüksektir ve standart sapmaların dışındadır. 0,1 cm'lik KTL içeren kompozitlerin ortalama modül değeri 0,0053 cm'lik KTL içeren kompozitlerin ortalama modül değerinden daha yüksektir ve bu değerler de standart sapmaların dışındadır.

YYPE ve 0,1 cm'lik KTL'nin karışımıyla oluşan kompozit örneklerinin SEM görüntülerinde yüzeyde pek çok parçacık bulunmasına rağmen 226°C'den sonra aralarında hiçbir etkileşim olmadığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla kompozitteki özellik kaybı liflerin şiddetli dağılmasından ve yüksek sıcaklıkta termal indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

YYPE kullanılarak elde edilen kompozit üzerinde yapılan son çalışma kalıplama zamanı ve sıcaklığının kompozit üzerindeki etkisidir. Kompozit proseslerinde karıştırma ilk basamağı, aynı sıcaklıkta yapılan kalıplama ise ikinci basamağı oluşturmaktadır. Kalıplamanın kompozit üzerindeki etkisi incelendiğinde, 220 °C' de kompozitin esneklik modülü saf PE'nin aynı sıcaklıktaki esneklik modülünden daha yüksektir ve işlem zamanının arttırılmasıyla daha da artar. Fakat örneklerdeki bozulma nedeniyle 220 °C'de 2,5 dakikadan fazla sürede döküm yapılamadığından esneklik modülü uzun süre sabit kalmamaktadır. 200 °C'de kısa süreli kalıplamalarda da kompozitin esneklik modülü polimerin esneklik modülünden daha yüksek olmaktadır. Ancak 6. dakikadan sonra kompozitteki yüksek bozunma nedeniyle esneklik modülünde yüksek miktarda düşüş gözlenmektedir [4].



Şekil 2. YYPE içeren kompozit örneklerinin gerilme uzaması özelliklerine gerçek erime sıcaklığı etkisi (İçi dolu semboller esneklik modülünü içi boş semboller en yüksek esneklik gerilimini göstermektedir.) [4]

Kalıplama zamanının en yüksek esneklik gerilimi ve en yüksek esneklik geriliminde gerilme uzaması üzerindeki etkileri incelendiğinde, kompozitin en yüksek esneklik gerilimi saf polimerin en yüksek esneklik geriliminden daha düşüktür. Saf polimer için en yüksek esneklik geriliminde gerilme uzaması davranışları kalıplama koşullarına bağlı değildir. Kompozit daha düşük gerilme uzaması ϵ_p değerlerine düşmekte ve en yüksek esneklik gerilimi σ_p artmaktadır. 200°C'de 7 dakikada kalıplanan kompozitte ise değer olması gerekenden daha erken düşmektedir. Bunun nedeni ise kompozitin yüzeyinde boşlukların olması ve lif bozulmalarının olmasıdır. Kompozitin gerilme uzaması özellikleri esneklik modülüne göre sıcaklığa karşı daha fazla hassasiyet göstermektedir ve yüzey kalitesi gerilme uzaması ile uyumaktadır [4].

4. Yorum

Bu çalışmada PE matrisli ve KTL dolgulu kompozit araştırmaları incelenmiş, proses koşulları ve kompozitin fiziksel özellikleri gösterilmiştir. Yapılan fiziksel özellik testleri ve mikroskopik görüntüler PE ve KTL'nin herhangi bir bağlayıcıya veya reaksiyon başlatıcıya gerek duymadan etkileşime girdiklerini göstermektedir. KTL diğer dolgu malzemelerinden farklı olarak hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan standart mekanik karıştırma yöntemleri ile doğrudan polimerle karıştırılabilmektedir. Yüksek modüllü lif kullanımı zorunlu olmamakla birlikte polimerle KTL arasında daha yüksek etkileşim sağlamak için önemlidir. AYPE ağırlıkça % 40 KTL ile karıştırıldığında en yüksek değerlerde esneklik modülü ve esneklik gerilimine sahiptir. Bu oranın üzerine çıkıldığında kompozitte fiziksel bozulmalar ve dağılımında düşüşler görülmektedir. YYPE için en uygun kompozit üretim koşulları 205°C karıştırma sıcaklığı ve 75 devir/dak karıştırma hızıdır. Bu koşullarda KTL ile PE arasındaki etkileşim en yüksek seviyeye ulaşmakta, eriyik halindeki viskozitesi ve lif bozulması minimum seviyede kalmaktadır. 10 dakikadan uzun süren karıştırma süreleri, özellikle düşük sıcaklıklarda kompozitte kırılabilirliğe neden olmasından dolayı uygun değildir. 205°C'de 6. dakikaya kadar olan karıştırma sürelerinde kompozit sağlamlığını korumaktadır. Bu süreden sonra ise sağlamlığında azalma ve renginde koyulaşma olmaktadır. Sonuç olarak KTL'nin PE içinde dolgu malzemesi olarak kullanımı belirtilen uygun koşullar sağlandığında oldukça avantajlı sonuçlar vermektedir.

Referanslar

- [1] Barone, J.R., Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity, 2005, *Composites*, 36: 1518-1524.
- [2] Barone, J.R., Schmidt, W.F., Jul. 7, 2005, Polymer composites containing keratin, United States patent:US2005/0148703 A1.
- [3] Barone, J.R., Schmidt, W.F., Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers, 2005, *Composites Science and Technology*, 65: 173-181.
- [4] Barone, J.R., Schmidt, W.F., Liebner, C.F.E. , Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber, 2005, *Composites Science and Technology*, 65: 683-692.

MİKROÇATLAMALARI KENDİ KENDİNE İYİLEŞTİREN AKILLI KOMPOZİT MALZEMELER