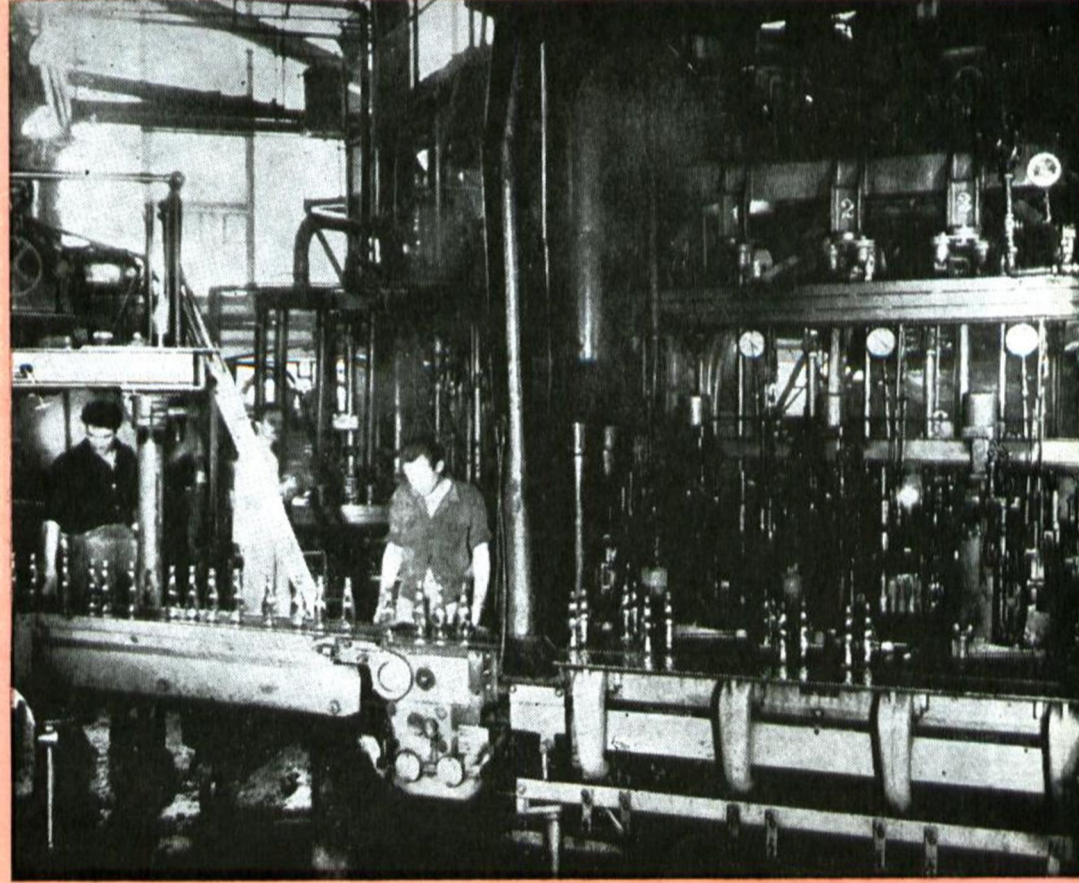


KİMYA MÜHENDİSLİĞİ



**Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.
Modern bir Otomatik Şişe İmâl Makinesi**

YIL 3 CİLT 1 SAYI 12



YURDUN

HER

YERİNDE

MÜSTEHLİKİN HİZMETİNDEDİR.



Beyaz çimento
Curufu çimento
Tıraslı portland çimentosu
Normal portland çimentosu
Süper portland çimentosu

(KİMYA - 45)

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Neşir Organı

İÇİNDEKİLER

Petrokimya	3
Lignin Kimyası	10
W. J. SCHUBERT ve A. OLCAY	
Polivinil Klorürün Üretimi, Özellikleri ve Tat- bikatı	13
Yazan: Halûk GÜREL Kim. Y. Müh.	
Yüksek Alışım «Paslanmaz» Çeliklerin Spektro- grafik Analizlerinde Yeni bir Hesaplama Sistemi	21
Dr. Yzb. Ertuğrul HORASAN	
Koku Giderme (De-odorizasyon) İşleminin Teorik Temelleri	28
Derleyenler: Alâaddin ÖZKIN Kimya Y. Müh. İlhan İLKKARACAN Kim. Y. Müh.	
Sularda Sulfakin Volumetrik Tayini	35
Tercüme eden: Emel ÖZDAMAR	
Maddelerin Öğütülebilme Karakteristiklerinin Bil- yahı Değirmenlerin Çalışmalarına Tatbiki	37
Tercüme eden: Fuat YEGÜL	
Amerika Mektubu, Amerika ve Dünya Kimya Sanayiinden Haberler	42
Güneri AKOVALI	
Milletlerarası Teorik Kimya Yaz Okulu	44
Yazanlar: Ulviye YÜCELİK ve Tansel İDİL	
Yardımcı Organlar Yönetmeliği	46
Meslektaşlarımızı Tanıyalım	48
30 Ağustosta terfi eden Ordu Mensubu Üyelerimiz	49
Kimya Lügatı	50

YIL 3 CİLT 1 SAYI 12
EKİM 1964

Kimya Mühendisliği

MECMUASI

T.M.M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası Adına
İmtiyaz Sahibi ve Mes'ul Yazı İşleri Müdürü

Aral OLCAY

Kimya Mühendisliği Mecmuası

Yayın Encümeni

Kâzım TURGAY

Celâl TÜZÜN

Hayri YALÇIN

Sermet ALPARGUN

Faruk YAĞIZ

Güngör ERİNÇ

Cengiz İŞIKSALAN

Ressam : Selçuk ÖZANT



**İdare Merkezi : Karanfil Sokak No. 13 Yenisehir -
Ankara. Telefon No : 12 79 28**

Dizilip , Basıldığı Yer :

**Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret
Borsaları Birliği Matbaası - ANKARA**



**Abone bedeli : Yıllık (4) sayı hesabile (15) T.L.
Sayısı (4) Liradır.**

İlan : Dış kapak tam sahife (Renkli)	1000 TL.
> : Dış kapak yarım sahife renkli	600 TL.
> : İç kapaklar tek renk tam sahife	700 TL.
> : İç kapaklar tek renk yarım sahife ...	400 TL.
> : İç kapaklar tek renk 1/4 sahife	200 TL.
> : Metin sahifelerinde tek sütun santimi	20 TL.



- Neşredilen bütün yazılara telif ve tercüme hakkı ödenir.
- Gönderilen yazılar neşredilsin veya neşredilmesin iade edilmez.
- Yazıların terminoloji ve muhtevası fikirler imza sahibinin sorumluluğu altındadır...
- Üç ayda bir çıkar.



PETROKİMYA

Petrol Yüksek Mühedisi

Hayrettin Bezmen

(Y. Mühendis Hayrettin Bezmen'in 5 Haziran 1964 günü Ankara Fen Fakültesinde, Kimya Mühendisleri Odası tarafından tertiplenen konferansı.)

Bu konuşmanın konusu olan petrokimya, memleketimiz için yepyeni bir sanayi dalıdır. Basınımızda bu konuda arada bir kısa bilgiler verilmekle beraber, konu ile ilgili olan ve genel olarak memleketimizdeki gelişmeyi izlemek isteyenlerin daha etraflı bir aydınlanmayı arzu ettiklerini tahmin etmekteyim. Bu sebeple Kimya Mühendisleri Odasının nazik davetini memnuniyetle kabul ettim. Konuşmamda önce bir bütün olarak petrokimya sanayii, sonra özellikle memleketimizdeki gelişmeler hakkında zamanın imkân verdiği nisbette genel bilgiler vermeğe çalışacağım.

GENEL :

Adından da anlaşılacağı gibi petrokimya ile iki sanayi bir araya gelmiş olmaktadır: Petrol ve kimya. Petrokimya için, kimyasal maddelerin petrolden üretilmesi şeklinde genel bir tarif tatmin edici olabilir. Doğal ilkel maddelerden çeşitli usullerle üretilmekte olan kimyasal maddelerin, değil sayısını tahmin etmek, genel gruplandırılmasını dahi yapmağa çalışmak böyle bir konuşmanın çerçevesi dahiline girmez. Ancak şu husus ifade edilebilir ki, organik kimyasal ürünlerin hemen hepsi bitkisel ve hayvansal mad-

delerden, kömürden veya petrolden elde edilirler. Bu üç kaynağın herhangi birinden başlamak suretiyle üretilen bir maddeyi bir diğerinden de üretmek birçok hallerde teorik bakımdan kabil-dir.

Teorik imkânların fiilen gerçekleştirilmesi ise esas itibariyle ekonomik faktörlere bağlıdır. Petrokimya sanayinin kurulup genişlemesi de teknik imkânların ekonomik faktörler muvacehesinde gelişmesi ile mümkün olmuştur. Herhangi bir kimyasal maddenin, örneğin artık hemen hemen hepimizin evine şu veya bu şekilde girmiş olan plastiklerin, bitkisel ve hayvansal ilkel maddelerden mi yoksa kömürden veya petrolden

mi üretilmelerinin daha uygun olduğu hususu teknik olduğu kadar hattâ daha ileri derecede ekonomik nedenlere dayanır. Bu belirli örnekte, yani plâstik üretiminde hemen bütün dünyada petrol ilkel maddelerin yerini geniş ölçüde almış durumdadır. Her başlangıç maddesinin kendisine göre avantajları olmakla birlikte şimdiye kadarki gelişmeler göstermiştir ki, petrol halen çok geniş ve daha da genişleyecek olan bir oranda diğer ilkel maddelerin yerini almakta ve petrokimya sahasındaki gelişmeler kimya sanayiinin bütün diğer sahalarına nispetle daha süratli olmaktadır.

Malûm olduğu üzere kimya sanayiinin çok geniş bir kolu olan organik kimya esas itibarıyla karbon ve hidrojen atomlarının nisbeten daha az sayıda diğer atomlarla muhtelif oran ve şekillerde birleşmesine dayanır.

Kömür ise başlıca karbon atomlarından meydana gelmiş olup hidrojen ihtiva eden birleşikleri nisbeten azdır.

Kömür ile karşılaştırıldığında petrolün üstünlüğü teknik bakımdan karbon atomunun hidrojen ile tabii olarak birleşmiş bulunmasından, ekonomik bakımdan ise temininin daha uygun olmasından ileri gelmektedir.

Bitkisel ve hayvansal ilkel maddelerle karşılaştırıldığında petrolün üstünlüğü, petrolün daha kolay taşınmasından, aynı ağırlık için daha fazla miktarda sentetik kimyasal maddelerin üretimine imkân vermesinden, temin imkânının daha güvenilir ve ekonomik olmasından ileri gelir. Durumu açıklamak için bir örnek verelim : Doğal kağıtuğun bir kilosu 1910 da 18 TL. iken 1932 de 60 krs. a kaadr düşmüş, bilâhare 4-5 TL. na yükselmiştir.

Petrolün diğer doğal ilkel maddelere üstünlüğüne dayanarak gelişen petrokimya sanayiinde üretilmekte olan başlıca maddeleri şöyle sıralayabiliriz : (Bu maddelerin herbiri için sanai üretim prosesleri mevcut olup geniş ölçüde tatbik edilemektedir.)

Akrilonitril — Alkil aril sulfonatlar — Alkoller — Amonyak — Amonyum nitrat — Asetaldehid — Asetilen — Asetonitril — Benzol — Benzoik asit, dimetil tereftalat, tereftalik asit — Bifenol — Butadien — Bütilenler — Dietanolamin — Dimetil amin — Dimetil eter — Dimetil tereftalat — Dodesil benzol — Etanolaminler — Etilbenzol — Etilen — Etilen karbonat — Etilen oksit — Etil klorür — Ftalik Anhidrit — Formaldehid — Glikol — Hexameten tetramin — Hexamin — Hidrazin — Hidrojen peroksit — Hidrojen siyanür — Isoamilen — Isopren, poliisopren — Isopropil eter — Karbon bi sülfid — Karbon siyahı — Karbon tetra klorür — Keril benzol — Ketonlar — Kloroform — Kloro Metan — Kükürt

— Kümen — Litol — Metil aminler — Metilen klorür — Metil etil pridin — Metil klorür — Metil merkaptan — Metil ve etil akrilat — Mono etonal amin — Monometil hidrazin — Monovinil asetilen — Naftalin — Nitrik asit — Perasetik asit — Poliakrilonitril — Poli karbonatlar — Polietilen — Polivinil klorür — Polivinil asetat — Polistiren — Propilen — Polipropilen — Sentez gazı — Siklo hexan — Siklo butadien — Stiren — Şehir gazı — Tepeftalik asit — Toluen — Toluen iso siyanat — Trietanol amin — Trimetil amin — Üre — Vinil asetat — Vinil klorür.

Muhtelif yollarla üretilen petrokimyasal maddeler başlıca aşağıdaki sahalarda tüketim sahası bulmuşlardır :

Plâstikler
Sentetik kauçuklar
Deterjanlar
Sentetik elyaflar
Zirai mücadele ilâçları
Boyalar,
Muhtelif sanai alkoller
Karbon siyahı
Sentetik gübre
Ve diğer muhtelif sahalarda

Bu sahalarda herbirinde petrokimyasal ürünlerin ne gibi nihai maddelerin imalatında kullanıldıklarını sıralamaya konuşma zamanımızın tümü yetmez. Ancak şu kadarını söyleyelim ki, bugün petrokimyasal yoldan üretilen maddelerle komple evler, suda bozulmaz kâğıtlar hatta hayvan yemi olarak kullanılan proteinler üretilebilmektedir. Bu itibarla yalnız konuşmamızın sonunda memlekette üretimi plânlanan maddelerin nerelerde kullanılabileceklerini kısaca sıralamakla yetineceğiz.

Petrokimyasal nihai maddelerin başlıca özelliği çok geniş bir tatbikat sahasında hergünkü ihtiyaçlara ekonomik olarak cevap vermeleridir. Bu sebepten toplumun yaşama seviyesinin yükselmesinde rolleri büyüktür.

PETROKİMYA SANAYİNİN DÜNYADAKİ GELİŞMESİ :

AMERİKA BİRLEŞİK DEVLETLERİ :

Petrokimya sanayiinin gelişmesi esas itibarıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde başlamıştır. Bu memlekette tüketim ihtiyacını karşılayacak bol petrole sahip olundukça petrol üretimi artmış, üretim arttıkça tüketime daha çok ve çeşitli petrol ürünleri sunulmuş ve bu karşılıklı gelişme neticesinde petrol sanayi halen dahi dünyanın hiçbir memleketinde erişilmeyen seviyeye varmıştır. Nitekim dünyadaki bütün rafinerilerin takriben %40'ı Amerika Birleşik Devletlerinde olup, dünya petrol ürünlerinin takriben %42'si yine bu memlekette tüketilmektedir;

1963 tüketimi 500,000,000 tonun üstündedir. Bu çapta bir petrol sanayinin yerleştiği bu memlekette kimya sanayii için ilkel madde olarak petrol; kömür, hayvansal ve bitkisel ilkel maddelerin yavaş yavaş yerini almaya başlamıştır. Amerika Birleşik Devletlerinde petrokimya sanayii Birinci Dünya Harbinden sonra 1919-1920 de başlamış, İkinci Dünya Harbi sırasında ve sonra büyük bir hızla gelişmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde petrokimya sanayinin ilkel maddesi olarak belirli merkezlerde toplanmış çok sayıda ve yüksek kapasitelerdeki petrol rafinerilerinin tali gazları ile geniş rezervlerden çekilen doğal gaz kullanılmaya başlamıştır. Büyük ölçüde ilk üretilen petrokimyasal maddeler, örneğin etilen glikol ve glikol eterler, otomobil sanayiinde büyük bir uygulama alanı bulmuştur. Alkolün sentetik olarak petrolden üretilmeye başlanması da ilk gelişmelerdendir, muhtelif tip sınıf alkoller çözücü (solvent) olarak geniş ölçüde tüketime girmiştir.

Tam bu sırada İkinci Dünya Harbi patlamış ve asıl gelişme devresine girilmiştir. İkinci Dünya Harbine kadar birçok sanayinin doğal ilkel maddesinin Amerika Birleşik Devletleri dışındaki memleketlerden ithal edilmiş olması, harp esnasında ise bu ithalatın birçok hallerde durması veya tehlikeye girmesi asıl gelişmenin başlamasında amil olmuştur. Örneğin, doğal kauçuk üretici memleketlerin çoğunun harp sahası olacağını ve ithalatın güçleşeceğini hattâ imkânsızlaşacağını öngören Amerikan Hükümeti sentetik kauçuk üretim araştırma ve faaliyetlerini doğrudan doğruya düzenlemiştir. Harpte başlayan bu gelişme temposu harpten sonra durmamış hattâ daha da hızlanmıştır. Harp sonunda uçak benzini yapmak üzere kurulmuş bulunan tesislerin elde kalmasının da bu gelişmede rolü olmuştur.

1930 da Amerika Birleşik Devletleri'nde sadece 10 tane petrokimyasal madde üreten fabrika vardı. Fakat devamlı ve hızlı ilerlemelerle bu rakam 1957 de, plânlanmış veya inşa halindeki fabrikalar hariç, 372 ye ulaşmıştır.

Fabrika adedi arttıkça, petrokimyasal maddeler üretim hacmi de artmış, 1925 de 68,000 ton olan üretim 1958 de 19 milyon tonu bulmuştur. Bu, bütün Amerika Birleşik Devletleri kimyevi maddeler kıymetinin % 57 sini teşkil etmektedir.

Yapılan tahminlere göre petrokimyasal maddelerin üretimi 1958-1967 seneleri arasında yaklaşık olarak % 260 artacak ve 1967 de 62 milyon tona ulaşacaktır.

AVRUPA :

Avrupa'da petrokimya sanayinin gelişmesi daha değişik bir yol izlemiştir. İkinci Dünya Harbine kadar nispeten ufak ölçüdeki bazı faaliyetler dışında Avrupa'da petrokimya sanayii

mevcut değildi denebilir. İkinci Dünya Harbi sırasında bazı gelişmeler olmakla beraber asıl harpten sonra, harp sırasında büyük hasarlara uğrayarak kısmen atıl kalmış olan kimya sanayii petrokimyasal yoldan büyük gelişme göstermiştir. Gelişme hızı fevkalâde yüksek, hattâ Amerika Birleşik Devletlerinininkinden daha yüksek bulunmakla beraber Avrupa'daki üretim tesislerinin yatırım tutarı ve kapasiteleri bakımından henüz Amerika Birleşik Devletlerindeki seviyeye erişilmemiştir, fakat bugünkü tempo ile aradaki seviye farkının ortadan kalkması beklenebilir.

Petrokimya sanayinin, Amerika Birleşik Devletleri'nde ve Avrupa'daki gelişme seyrinin farklı olmasını iki genel sebepte toplamak kabildir :

1 — Avrupa'daki organik kimya sanayii asıl gelişmesini İkinci Dünya Harbinden evvel ve harp sırasında kömüre dayanarak sağlamıştır.

2 — Avrupa'da, Amerika Birleşik Devletleri'nde olduğu nisbette bir doğal gaz üretimi mevcut bulunmadığı gibi, petrol rafinerilerinin adet ve kapasiteleri Amerika'daki derecede değildir ve mevcut rafineriler de Amerika Birleşik Devletleri'nde olduğu gibi belirli merkezlerde toplanmıştır. Bu itibarla petrokimya sanayinin ilkel maddesi ithal edilen hampetrollerden üretilen ve nisbeten pahalı olan sıvı ürünlerdir; bazı hallerde özel tatbikatlarda hampetrol olduğu gibi de kullanılmış ise de bu tatbikat çok genişlememiştir. Mamafih son zamanlarda Fransa, Almanya ve Hollanda'da bulunan doğal gazların miktarı hiç de küçümsenmeyecek derecededir, bu gazlar Avrupa petrokimya sanayinin gelişmesinde büyük rol oynayacaklardır.

Avrupa'da petrokimya sanayinde gelişme önce İngiltere'de, daha sonra İtalya, Fransa ve Almanya'da olmuştur. Bugün Avrupa memleketlerinin hemen hepsi petrokimya sanayiine sahiptirler. Petrokimya sanayinin Avrupa'da gösterdiği gelişme hayat seviyesinin yükselmesinde başlıca amillerden biri olmuştur.

İngiltere'de petrokimya sanayii İkinci Dünya Harbi sırasında gelişmeye başlamıştır. Harp sırasında bilhassa polietilen konusundaki gelişmeler mühim olmuş ve bu plâstik bilhassa radar ve denizaltı elektrik sistemlerinde kablo olarak geniş ölçüde kullanılmıştır. Harpten sonraki senelerde plâstik alanında kaydedilen gelişmeler çok geniş ölçüde olmuş ve 1963 yılında yaklaşık olarak 800,000 ton gibi bir üretim seviyesine erişilmiştir. Diğer sahalardaki gelişmeler de çok önemli olmuştur.

Bilhassa Batı Almanya ve İtalya, harp sırasında büyük hasarlara uğrayan organik kimya sanayilerini esas itibariyle petrokimyaya dayanarak geliştirmişlerdir. Batı Almanya'nın 1963

senesinde yalnız plâstik üretimi 1,400,000 tondur. İtalya'da plâstik üretimi ise 1963 yılında 625,000 ton olmuştur. Diğer sahalarda da geniş ölçüde faaliyet vardır.

Fransa'da plâstik üretimi 1963 de 503,700 tonu bulmuştur. Diğer sahalardaki gelişmeler de çok önemlidir.

Şimdiye kadar sanayi gücünü daha ziyade çelik, elektrik ve diğer ağır sanayi kolları üzerinde toplayan Rusya da şimdi plâstikler, sentetik gübreler, sentetik elyaf ve diğer petrokimyasal maddelerin üretimini öngören gayet geniş bir plânın uygulamasına başlamıştır.

Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa dışındaki diğer memleketlerde de petrokimya sanayi büyük bir gelişme halindedir. Bu memleketlerin başında Japonya gelmektedir. Avustralya, Kanada, Birleşik Arap Cumhuriyeti, Yunanistan, İsrail, Balkan ve Lâtin Amerika memleketlerinden birçok örnekler vermek mümkündür. Hindistan, Pakistan ve Cezayir gibi bazı Afrika memleketlerinde petrokimya sanayiinde çalışmalar yapılmaktadır.

Dünyadaki faaliyetleri rakamlarla istatistik bir şekilde özetlemek dahi bu konuşmanın çerçevesi içinde mümkün değildir. Ancak petrokimya sanayinin dünyanın onsuz yapamayacağı bellibaşlı sanayi dallarından biri olduğu kesinlikle söylenebilir.

MEMLEKETİMİZDEKİ DURUM :

Petrokimya, konuşmanın başında da belirttiğim gibi, petrol ve kimya sanayilerini bağdaştırmıştır. Bunlardan her ikisi de birbirine destek olmakta ve bu karşılıklı destekleme her ikisinin de paralel olarak gelişmesini sağlamaktadır.

Yine konuşmamızın başında da kaydettiğim gibi petrokimya sanayii ile yakından ilgisi bulunan kimya saayii, organik kimya daldır. Dağınık bazı faaliyetlerin bulunmasına rağmen, memleketimizde bellibaşlı bir organik kimya sanayii henüz yerleşmemiştir.

Buna karşılık milli petrol sanayimizin nisbeten kısa bir zamanda büyük bir gelişme göstererek yerleştiğini iftiharla söyleyebiliriz. Bugün eriştiği seviyede milli petrol sanayimiz kendisi ile birlikte petrokimya sanayini, dolayısıyla milli kimya sanayimizin bilhassa organik kimya kısmını geliştirecek duruma gelmiş bulunmaktadır.

Mîlli bir petrokimya sanayinin kurulabilmesi için bugün yeteri kadar ilkel madde bulacak durumda olduğumuz gibi, işletme faaliyetleri bakımından esas itibariyle bir petrol rafinerisindekilere benzeyen petrokimyasal faaliyetleri yürütecek elemanlara da sahibiz.

Diğer taraftan bütün güçlüklerle rağmen yaşama seviyemiz, istediğimiz nisbette olmasa bile devamlı bir yükselme gösterdiğinden, diğer maddeler meyânında petrokimyasal ürünlerin tüketiminde de bir gelişme kaydedilmektedir. Halen petrokimyasal maddelerin ithalatına büyük ölçüde döviz ayrılmaktadır. Nitekim Türkiye Cumhuriyeti İstatistik Enstitüsü Ekim, Kasım, Aralık 1963 Aylık İstatistik Bültenine göre 1963 yılında sun'î plâstik maddeler, sellülozun eter ve esterleri, sun'î reçineler ve bu maddelerden mamül eşyalar için 91,260,000 TL. lık (= 10,000,000 \$) ithalat yapılmıştır.

Yine aynı bültene göre tabii sentetik veya taklit kauçuk eşya için 1963 yılında 249,431,000 TL. lık (= 28,000,000 \$ lık) ithalat yapılmıştır ki bunun sentetik kauçuğa düşen kısmı 10,958,000 TL. (= 1,200,000 \$) olarak hesaplanmıştır.

Diğer taraftan İstatistik Genel Müdürlüğünden derlenen bilgiye göre 1963 yılında sentetik iplik ve elyaf ithalat tutarı 67,474,000 TL. (= 7,500,000 \$) dır.

Yine İstatistik Genel Müdürlüğünden derlenen bilgiye göre 1963 yılında karbon siyahı ithalat tutarı 5,056,000 TL. (= 560,000 \$) dır.

Yukarıdaki bilgiler muvacehesinde adı geçen petrokimyasal maddeler için 1963 yılı ithalat tutarı şöyle olmaktadır :

	TL.	\$
Plâstikler	91,260,000	10,000,000
Sentetik kauçuk	10,958,000	1,200,000
Sentetik elyaf	67,474,000	7,500,000
Karbon siyahı	5,056,000	560,000
	174,748,000	19,260,000

Bu toplama deterjan ilkel maddesi dodesil benzol dahil değildir, bu madde için sadece kabaca bir tahmin yapılabilmektedir ki bu da senede 1,000,000 \$ raddesindedir. Bu suretle derlenebilen istatistikî bilgilerden petrokimyasal maddeler ithalatı için halihazır tüketim seviyesinde senede 20,000,000 \$ raddesinde döviz harcaması yapıldığı sonucuna varılmaktadır. Hakiki ithalat tutarının bunun üstünde olduğu söylenebilir. Tüketim arttıkça bu miktarın yükseleceği tabiidir. Nitekim Türkiye Petrolleri A. O. önprojesinde üretimi öngörülen ürünlerin döviz değeri sentetik kauçuk hariç 35,000,000 \$ raddesindedir.

Genel olarak petrokimyasal maddelerin pek çok çeşitleri vardır. Memleketimizde bunlardan ancak bir kısmı kullanılmaktadır. Halen kullanılan ve yakın bir gelecekte kullanılması öngörülen petrokimyasal maddelerden bazılarının petrol ilkel maddelerinden başyarak ekonomik olarak üretilmesi artık imkân dahiline girdiğinden, Bi-

rinci Beş Yıllık Kalkınma Planımızda memleketimizde bir petrokimya sanayiinin kurulması öngörülmüş ve plânda üretim hedefleri genel olarak tesbit edilmiştir.

Milli petrol şirketimiz, Türkiye Petrolleri A.O., petrol sanayiinin bir dalı olan petrokimya sanayiinin de memleketimizde kuruluşu ile görevlendirilmiş bulunmaktadır. Bu görev dahilinde önce Birinci Beş Yıllık Kalkınma Planı hedeflerine uygun bir önproje hazırlanmış ve bu proje Hükümetçe uygun görülerek ortaklıkça gerçekleştirilmesine geçilmiştir.

Birçok maddelerin birlikte üretilmesine imkân vereceği için, petrokimya kompleksi denilen bu yeni sanayi ile aşağıdaki üretim hedeflerine varılacaktır.

Polivinil klorür, plâstik ilkel maddesi	26,000 t/s
Polietilen, plâstik ilkel maddesi	10,000 t/s
Dodesil benzol, deterjan ilkel maddesi	1,000 t/s
Polistiren, plâstik ilkel maddesi	10,000 t/s
Poliakrilonitril, sentetik elyaf ilkel maddesi	4,650 t/s
Karbon siyahı, bilhassa lâstik sanayi yardımcı maddesi	5,000 t/s

Projeye göre yukarıdaki maddelerden evvelâ ilk üçü, bilâhare diğerleri gerçekleştirilecektir.

Bu maddelerden polivinil klorür, polietilen ve polistiren memleketimizin plâstik maddeler ihtiyacını karşılayacaktır. Halen plâstik ilkel maddelerinin tamamı, senede 15,000 ton raddesinde ithal edilmektedir. İthal edilmekte olan plâstik ilkel maddelerinden memleketimizde 300 ü aşkın imalâthanede hepimizin muhtelif vesilelerle gördüğümüz ve evlerimizde, işlerimizde kullandığımız plâstik eşya yapılmaktadır. Plâstik tüketiminin nüfus başına düşen hissesi memleketimizde yarım kilo kadardır, buna mukabil bu miktar Amerika Birleşik Devletlerinde 19 kilo, Batı Almanya'da 23 kilo, İngiltere, Fransa ve İtalya'da 10-11 er kilodur.

Hernekadar plâstiklerin kullanılmaları seneden seneye devamlı bir artış göstermekte ise de gerek miktar gerekse uygulama bakımından işin daha başında bulunduğumuz söylenebilir. Bugün memleketimizde plâstikler daha çok çeşitli döşemelikler, örtüler, yer kaplamaları ve muşambaları, kap-kacak, oyuncak; hortumlar; kablolar, ince ambalaj filmleri gibi sahalarda kullanılmakta ve bu sahalarda dahi genellikle daha gereken mükemmeliyete varılamamaktadır. Plâstiklerin mühim kullanıma sahaları olan sınaî mamûller, inşaat, sulama ve geniş ölçüde ambalajlama konularında tatbikat ya yoktur veya yeni yeni başlamaktadır. Türkiye Petrolleri A. O. projesinde yer alan ve Beş Yıllık Kalkınma

Planına uyan cem'an senede 46,000 ton üretim hedefli üç ana plâstik grubunun muhtelif tipleriyle memleket ihtiyacının hemen hemen tamamı karşılanabilecektir.

Dodesil benzol ithalâtımız halen senede 3,000 ton raddesindedir. Bundan sulfolama, nötrleme sonra ve diğer maddelerin ilâvesiyle senede 20,000 ton raddesinde deterjan imal edilmektedir.

1963 yılında memleketimizde 2,200 ton kadar sentetik elyaf ve 2,500 ton kadar sentetik kauçuk ithal edildiği tesbit olunabilmektedir.

TEKNİK BİLGİLER (Akım Şemasına bakılması)

Genel olarak petrokimya sanayiini ve bu sanayinin dünyada ve memleketimizdeki gelişmesini kuşbakışı gördükten sonra Türkiye Petrolleri A.O. tarafından gerçekleştirilmekte olan projeye teknik açıdan yine kuşbakışı bakmak faydalı olacaktır.

Takriben yarım milyar liralık bir yatırımın öngörüldüğü proje iki ana hidrokarbon üretim ünitesi etrafında toplanır. Bunlardan biri kraking, diğeri aromatik ekstraksiyon ünitesidir.

Kraking ünitesinde benzin kategorisinde ince bir distile ürün olan nafta ilkel maddesinden, petrokimyasal üretimde başlangıç maddeleri olan hidrokarbonlar yani etilen ve propilen üretilir. Şarj naftanın takriben % 30 u etilen, % 15 i propilene dönüştürülür. Bakiye % 55 hafif gaz karışımı, mayileştirilmiş petrol gazı, yüksek oktanlı benzin ve fuel oil arasında dağılır.

Takriben senede 100,000 ton naftanın krakingi neticesinde elde edilen etilen; polietilen, polivinil klorür ve polistiren üretiminde; propilen ise, tetramerizasyondan sonra dodesil benzol ve amonyakla birlikte poli akrilonitril üretiminde kullanılır.

Aromatik ekstraksiyon ünitesinde benzindeki aromatikler ekstrakte edilir, bu suretle üretilen benzol, polistiren üretiminde, etilen ile birlikte kullanılır. Aromatikçe zengin bir karışım karbon siyahı üretimine şarj olarak verilir, toluol ise olduğu gibi piyasaya sürülür.

Polietilen :

Doğrudan doğruya etilenin polimerizasyonu ile elde edilen ve plâstikler arasında çok önemli bir yer tutan polietilen çeşitli firmaların prosesleri altında değişik yolları izlemek suretiyle üretilmektedir. Üretim metodları genel olarak yüksek basınç ve alçak basınç olmak üzere ikiye ayrılır. Yüksek basınç polietileni, adından da anlaşılacağı gibi, 1000—2000 atmosfer gibi yüksek bir basınç altında oksijen veya peroksit katalizöründe elde edilir. Bu şekilde üretilen polietilenin özgül ağırlığı 0,92 civarında yani nisbeten

düşüktür. Alçak basınç polietileni ise 100-200 atmosfer basınç altında tri etil alüminyum katalizöründe veya son zamanlarda yapıldığı gibi nikel, kobalt, zirkonyum ve titanyum tuzlarını, tri etil alüminyum ile birlikte katalizör olarak kullanmak suretiyle atmosferik basınç altında elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen polietilenin yoğunluğu nisbeten daha yüksektir, 0.98 kadar. Her iki tipteki polietilenlerin yoğunlukları 1.00 in altındadır, hafif olmaları başlıca özelliklerinden biridir.

Polietilen elektriğe, kimyasal maddelere ve neme karşı dayanıklı, mekanik bakımdan sağlam ve film haline gelme, genel olarak işlenebilme ve bükülebilme kabiliyeti yüksek bir maddedir.

Polietilen genel olarak 3 mm. lik granüller halinde hazırlanır. Kullanış amaçlarına göre çok düşük nisbetlerde çeşitli maddelerle karıştırılır. Bu maddelerin başlıcaları şunlardır :

1. Bilhassa polietilenin su borusu imalatında kullanılması halinde, güneş ışığının bozucu etkisinden korunmak için, karbon siyahı;
2. Fabrikasyon esnasında yüksek ısı etkilerine karşı ürünün ömrünü arttırmak için, antioksidantlar;
3. Boya maddeleri;
4. Fabrikasyonda kolaylık sağlamak için, yağlama yağları;
5. Gerilme ve bükülmelere karşı direncini arttırmak için, elastomerler.

Çok geniş bir tatbikat alanını kaplayan polietilen filmi genel olarak ekstrüzyon metoduyla ince, devamlı geniş borular şeklinde elde edilir. Polietilen filmi çeşitli maddelerin bu arada geniş ölçüde sınaî, ziraî ve hayvansal ürünlerin ambalajlanmasında, kitap vs. kaplamalarında muhafaza kaplarının imalinde önlükler, perdeler ve her çeşit eşyanın nem ve diğer hava şartlarından korunmasında, ziraatte ürünlerin, ekili tarlaların korunması, sebze ve çiçek serlerinin yapımında büyük ölçüde kullanılır. Yine ekstrüzyon metodu ile polietilenden çeşitli boru ve hortumlar tel ve kablo kaplamaları yapılır.

Polietilenden enjeksiyon kalıplama metoduyla çeşitli ev ve mutfak eşyaları, üfleme kalıplama metoduyla çeşitli laboratuvar malzemesi, şişeler, variller imal edilir.

Polivinil klorür :

Önce etilen ve kloridan etil di klorür elde edilir bundan hidrojen klorürün ayrılmasıyla vinil klorür meydana gelir. Polivinil klorür, vinil klorürün emülsiyon veya süspansiyon metoduyla polimerizasyonundan elde edilir. Polimerizasyon bazı reaksiyon yöneticisi maddelerin ilâvesiyle nisbeten düşük suhunetlerde yapılır.

Elde edilen madde, yani polivinil klorür, bü-

külme kabiliyetini, direncini ve hacmini arttırmak için % 10—40 oranında plâstizörler ve stabilizörler; % 20—50 oranında dolgu maddeleri ve diğer resinlerle karıştırılır. Bu suretle karıştırılan maddelerin nisbeti polietilene nisbetle çok yüksektir.

Polivinil klorür, yanmayan, normal sıcaklıkta eritkenlerin çoğunda erimeyen, rutubete karşı dirençli, zehirsiz, kokusuz ve tatsız bir maddedir ve özgül ağırlığı 1,2 kadardır.

Polivinil klorür çeşitli metodlarla şekillendirilerek piyasaya sürülür. Enjeksiyon ve ekstrüzyon usulleri ile kalıplama, termoforming, yayma ve daldırma usulleri ile kaplama, döküm, dairesel döküm ve püskürtme usulüyle kaplama belli başlı şekillendirme yollarıdır.

Polivinil klorür tel ve kablo kaplamalarında çok kullanılır. Kalıplama metodunu kullanmak suretiyle boru, hortum, laboratuvar, elektrik ve sıhhi tesisat malzemeleri ve mutfak eşyası; termoforming ile suni deri; muşamba; ayakkabı; kaplama malzemesi, çeşitli rigid levhalar; kaplama metoduyla kumş, kâğıt, kablo ve boru kaplamaları; dökümle oyuncak, çizme; eldiven vs. ve püskürtme metodu ile plâstik olmayan maddelerden yapılmış cisimlerin tecridi yapılır.

Polivinil klorürün ayakkabı imalatında kullanılması çok yaygındır; memleketimiz için büyük bir önem taşımaktadır. Halen polivinil klorürden senede 10 milyon çift kadar ayakkabı yapılmaktadır. Bu miktarın 1967 de 17 milyona varması beklenmektedir.

Polivinil klorürün çeşitli yerlerde kullanılmasını sağlayan bellibaşlı avantajları çok yüksek bükülme direnci, iyi gerilme direnci, iyi elektriksel özellikleri ve alevle yanmamasıdır.

Polistiren :

Aromatik ekstraksiyon ünitesinden elde edilen benzol ile kraking ünitesinden elde edilen etilenden alkilasyola etil benzol meydana gelir. Stiren monomerin polimerizasyonu da polistiren elde edilir.

Ejeksiyon ekstrüzyon ve vakum pres prosesleri ile şekillendirilen polistiren, elektrik izolasyonu, koruyucu kaplar, reflektör; mutfak ve ev eşyası; tarak, radyo; çamaşır makinesi elektrik süpürgesi, buzdolabı parçaları ve iç aksamı, kablo ve inşaat izolasyonu ve oyuncak yapımında kullanılır.

Yukarıdaki üç tip plâstığın her birinin kullanış yerine göre muhtelif tipleri vardır. Ancak uygun tipi uygun maksatla kullanmakla iyi neticeler sağlanır.

Dodesil Benzol :

Bugün sentetik deterjanlar gerek evlerde gerekse endüstri alanında bilhassa tekstil sanayiinde

de geniş kullanılma sahaları bulmaktadır. Sentetik deterjan ilkel maddesi olan dodesil benzol, dodesenin bir reaktör içinde alüminyum klorür katalizöründe ve 46°C sıcaklıkta benzolle reaksiyona girmesinden meydana gelir. Dodesen ise propilen molekülünün tetramerizasyonu ile elde edilir. Dodesene propilen tetramer de denilmektedir. Türkiye Petrolleri A.O. projesinde dodesil benzol üretimi için gerekli benzolün yerli kaynaklardan temini öngörülmüştür. Elde edilen dodesil bezol imalatçılar tarafından sülfürik asit veya kükürt trioksit ihtiva eden oleum ile 65—85°C de sulfolandırılır. Sulfone edilen dodesil benzol soğuk su ile yıkandıktan sonra sodyum hidroksit ile nötrleştirilir, sıvı veya toz haline getirildikten ve birçok katık maddeleriyle parçalandıktan sonra imalatçılar tarafından mamül madde olarak piyasaya sürülür. Bu son kısımdaki faaliyetler halen yapılagelmektedir.

Karbon Siyahı :

Karbon siyahı, hidrokarbonlardaki hidrojenin ayrılarak karbonun is şeklinde elde edilmesi suretiyle üretilir. Bu sebeple hidrojen fakir hidrokarbonlar şarj olarak uygundur. Türkiye Petrolleri A.O. projesinde aromatik mahsuller ünitesinden alınacak aromatik hidrokarbonlar karışımından şarj olarak faydalanılır.

Elde edilen karbon siyahı bilhassa kauçuk sanayiinde yardımcı madde olarak kullanılır. Karbon siyahı ayrıca mürekkep, boya, kâğıt, karbon kâğıdı, plâstik ve boya maddesi imalatında ve ısı izolasyonunda da kullanılır.

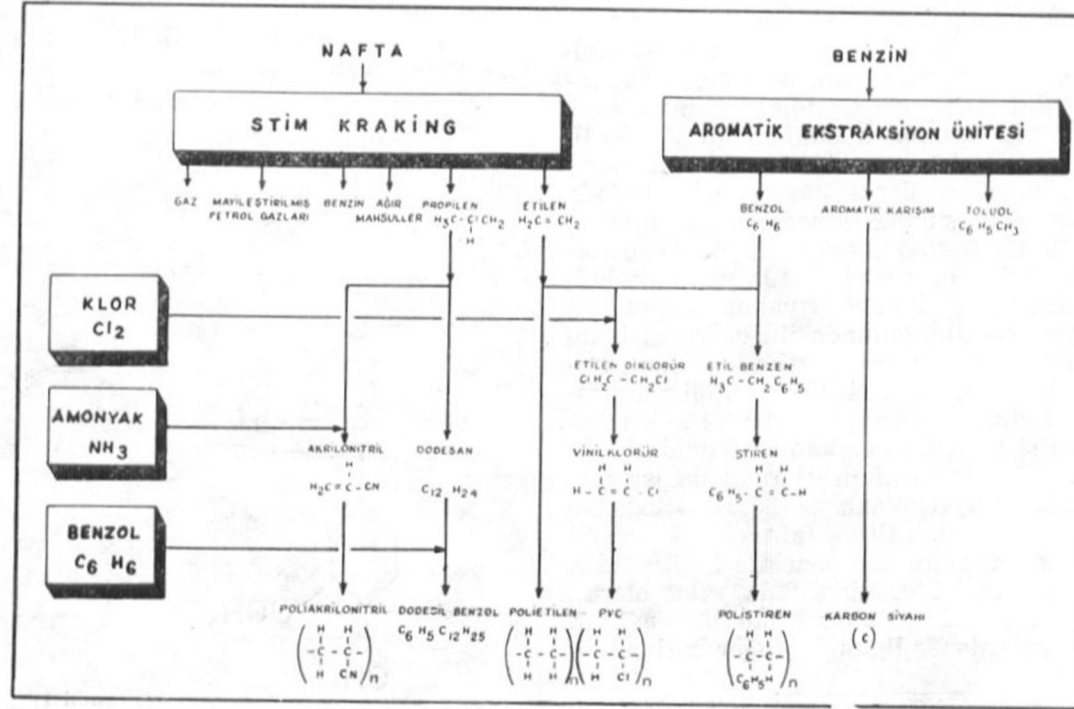
Poliakrilonitril :

Sentetik elyaf ilkel maddesi olan poliakrilonitril, propilen ve amonyaktan sülfürik asidin katalizatörlüğünde üretilen akrilonitrilin polimerizasyonu ile elde edilir. Poliakrilonitril doğrudan doğruya veya diğer sentetik ve doğal elyaflarla birlikte trikotaj ve dokuma sanayilerinde kullanılır (orlon, dralon vs.). Kimyasal etkilere karşı dayanıklılığı dolayısıyla poliakrilonitril sınıf elyaf sanayiinde de geniş bir tatbikat alanı bulmuştur.

NETİCE :

Özellikleri itibarıyla Petrokimya Sanayii memleketimiz için kurulması fevkalde faydalı olacak bir sanayi dahdır. Elde edilecek ürünler derhal günlük hayatımızdaki yerlerini alacaklar ve yaşama seviyemizin yükselmesinde önemli roller oynayacaklardır. Ürünler köylümüzden en büyük sanayicilerimize kadar geniş bir üretici topluluğa hitap ederek üretim faaliyetlerimize faydalı olacaklar ve petrokimyasal maddeler günlük hayatımızda hepimiz tarafından şu veya bu şekilde kullanılacaklardır.

Türkiye Petrolleri A.O.'nın mevcut projesi ancak bir başlangıçtır, bunu sentetik kauçuk, amonyak, alkol ve yeni tiplerde sentetik elyaflar gibi diğer safhalar takip edecektir. Millî petrol saanyimizin diğer bütün dallarında olduğu gibi bu yeni petrokimya dalında da millî gücümüzle başarıya ulaşacağımıza güvenimiz tamdır.



Lignin Kimyası

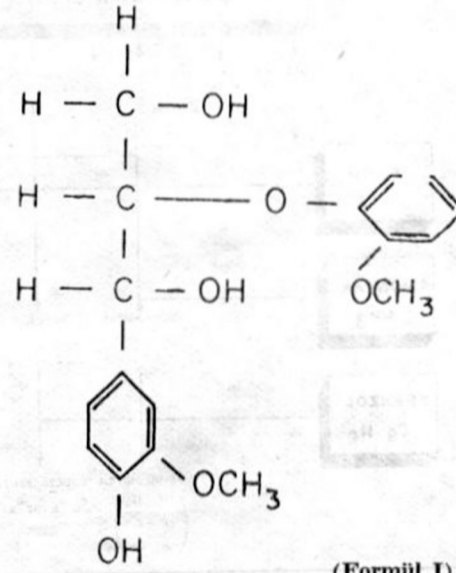
W. J. Schubert *
ve
A. Olcay

Bitkilerde odunlaşmış dokuların büyümesi esnasında, ilk önce karbonhidratlar teşekkül etmekte, bunu daha sonra lignin teşekkülü takip etmektedir. Böylece, zamanla polisakkarid lifleri arasındaki mesafeler lignin ile dolmaktadır. Lignin, polisakkarid liflerini yandan yapıştırmakla kalmayıp, bunları sertleştirmekte ve kimyasal tesirlere karşı mukavemetini de artırmaktadır. Neticede, tamamen ligninleşmiş bir doku, bitkinin hayati faaliyetinde bir rol oynamayıp daha ziyade koruyucu bir vazife görmektedir.

Odun, kimya endüstrisinin en önemli tabii organik ham maddesi olup, tabiat tarafından daimi olarak temin edilmektedir. Dünyada kullanılan odunun ancak % 10 gibi çok az bir kısmı, kimya endüstrisinin çıkış maddesi olarak kâğıt endüstrisinde odun sellulosu elde etmede, odundan şeker ve bunun fermentasyonu ile alkol istihsalinde, odun bozunma destilasyonunda kullanılmakta ve bu arada yalnız odunun bozunma destilasyonunda ihtiva ettiği komponentlerin hepsinden istifade edilmektedir. Kâğıt endüstrisi ihtiva ettiği sellulodan (odunun takriben % 50 si) şeker endüstrisi ise sellulos yanında odunda bulunan diğer karbonhidratlardan da istifade etmektedir. (Odunun % 65 i), Soda ve Kraft usulü ile çalışan fabrikalarda, çözeltiye geçen odun komponentleri, çözülden sodanın geri kazanılmasında yakıt olarak kullanılmakta, bisulfit usulü ile çalışan fabrikalarda ise lignin ve diğer karbonhid-

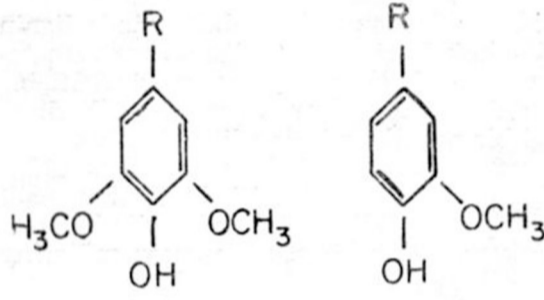
ratlar sulfit ablaageyi teşkil ederek nehirlerle ve denizlere verilmektedir. Sulfit ablaage, fiziksel özelliklerinden dolayı, briket yapılmasında ve yollarda yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu arada kimyasal özelliklerinden faydalanarak az miktarda sepilemede kullanılmakta ve yine az miktarda ihtiva ettiği karbonhidratlardan alkol, lignin sulfon asitlerinden de çok saf vanilin elde edilmektedir. Böylece, ligninden tam istifade edilmemekle kalmayıp sulfit ablaagenin bertaraf edilmesi de bir problem teşkil etmektedir. (

İlk defa, 1838 de Fransız kimyacı Payen(1) odundan sellülos yanında lignini ayırmağa muvaffak olmuştur. Bu tarihten itibaren epey bir zaman geçmiş olmasına ve bu alanda pek çok araştırma yapılmış olmasına rağmen, ligninin kimyasal mahiyeti henüz tamamen aydınlatılamamıştır. Bundan dolayı, ligninden tamamen istifade etmek mümkün olamamakta ve lignin kelimesi de belirli bir bileşiğe tekabül etmemektedir. Maamafih, lignin üzerinde yapılan araştırmaların ilerlemesi ile ligninin tanımı de daha şumullü bir hal almaktadır. İlk önceleri lignin «ekseriyetle fenilpropan ünitelerinden teşekkül eden, odunun metoksil yüzdesinin büyük bir kısmını ihtiva eden, asitlerle hidrolizlenmeyen, kolayca oksitlenen, sıcak alkali ve bisulfitte çözünen, fenol ve tio bileşikleriyle kondensasyon reaksiyonu veren bitki komponentidir» şeklinde tarif edilmiştir (2). Lignin nitrobenzenle 160°C de ısıtıldığı zaman aldehidler verdiğinden, ligninin tanımı, nitrobenzenle oksidasyonu neticesinde konifer odunlarında vanilin, geniş yapraklı ağaçla-

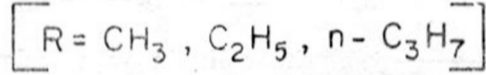


* Department of Chemistry Fordham University, N.Y.

rın odunlarında vanilin ve siringaldehid, monokotiledonlarda ise bu iki aldehide ilâveten p-hidroksi-benzaldehid veren bitki komponentidir, şeklinde genişletilmiştir. Fakat bu reaksiyonu bazı lignanları ihtiva eden bitkiler de verdiği için, lignin için karakteristik değildir. Daha sonraları lignin, katalitik miktarda hidroklorik asit müvacehesinde etil alkol ile geri soğutucu altında kaynatıldığı zaman Hibbert monomerleri (3) verdiği için tarifine bu husus da ilâve edilmiştir. Bu reak-



(Formül II)



siyon, ligninin ihtiva ettiği β -ariloksi- α -guayasilgliserol (Formül I) yapısından ileri geldiği ileri sürüldüğünden, lignine has bir reaksiyon olup, herhangi bir bileşiğin, lignin grubuna bağlı olup olmadığını tayinde kullanılmaktadır.

Lignin, tabiatta serbest bir halde bulunmayıp selulos ve diğer bazı polisakaritlerle beraber bulunmaktadır. Lignin kimyasında rastlanan en büyük zorluklardan biri, çok yakın bir zamana kadar, lignini tabiatta beraberinde bulunduğu diğer bileşiklerden, özellikleri değişmemiş bir şekilde elde etmek üzere uygun bir metod bulunamamış olmasıdır. Şimdiye kadar, ligninin izolasyonu için pek çok usuller ve reaktifler kullanılmıştır. Bu arada sülfirik asit dumanlı hidroklorik asit, hidrofluorik asit, bakır-amonyum hidroksit (4), periyodik asit, hidrojenasyon (5), kalevi çözeltiler ve katalitik miktarda hidroklorik asit ihtiva eden muhtelif alkoller (6) kullanılmıştır. Bütün bu metodlar aşağı yukarı birbirlerinin aynı olup, selulos ve diğer maddelerin hidroliz ile uzaklaştırılmasına veya ligninin çözünürleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Böylece elde edilen lignin verimi kantitatife yakınsa da kullanılan

reaktifler ligninin yapısında değiştirici tesirlere sahiptir. (7).

Bu mahzurları ortadan kaldırmak üzere, Brauns, lignini oda temperaturünde % 95 lik etil alkolle ekstrakte etmek sureti ile % 3 verimle elde etmiştir ki, elde edilen lignine, kullanılan metodun çok mülayim olması bakımından «native lignin» denmektedir.

Daha sonraları Nord ve Schubert, selulosu enzimlerle uzaklaştırmak sureti ile lignini % 95 lik etil alkolle ekstrakte etmeğe ve lignin verimini arttırmağa muvaffak olmuşlardır (8).

Björkman ise odun ununun toluendeki süspansiyonunu vibrasyonlu bilyeli değirmende öğütme sureti ile lignini % 3 su ihtiva eden dioksanla % 50-60 verim ile ekstrakte etmiştir ki bu lignine «milled-wood» denmektedir (9).

Ligninin kimyasal yapısının aydınlatılması üzerinde yapılan çalışmalarda, çeşitli parçalama metodları tatbik edilmişse de elde edilen ürünler monomerler olmuştur. Bu arada nitrobenzenle oksidasyonu vanilin verdiği için ligninin aromatik karakterde oluşundan gayri yapısı hakkında bir malumat vermemiştir. Ligninin fenilpropan ünitelerinden teşekkülü hakkındaki malumat %3 asit ihtiva eden alkollü vasatta hidrolizinden ve bilhassa elde edilen ürünlerin veriminin yüksek olması bakımından hidrojenasyonundan edinilmiştir. Buna rağmen, bu alanda yapılan çalışmalar diğerlerine nazaran daha azdır.

Harris, Hibbert ve diğer müellifler, ligninin yüksek basınçtaki katalitik hidrojenasyon ürünlerinden fenilpropan veya sikloheksan türevlerini veya her ikisinin karışımını elde etmişlerdir. Fakat çalışmalarında Meadol, metil alkol - hidroklorik asit ligninleri gibi özellikleri «native lignin» inkinden az çok farklı olan lignin preparatları kullanmışlardır.

Yalnız, yukarıda bahsedilen metodlarla elde edilen lignin verimi yüksek olduğu için, ekseriyetle çok karışık karakterde olan ve % 40 oranında teşhisi mümkün monomerleri ihtiva eden hidrojenasyon karışımlarının ayrılması için, fazla miktarda çıkış maddesi kullanabilmişlerdir. Buna mukabil, mülayim şartlar altında hazırlanan ligninler («native lignin» veya «enzimlerle serbest hale getirilen lignin») verimlerinin düşük olması ve saflandırılmış numunelerinin hazırlanması için uzun zamana ihtiyaç göstermesi bakımından, hidrojenasyon denemelerinde çıkış maddesi olarak kullanılamamıştır. Bu hususta ya-

pısı üzerinde yapılan araştırmalar neticesinde, özellikleri «native lignin» e çok yakın olması ve nisbeten yüksek bir verimle elde edilebilmesi bakımından Björkman'ın «milled-wood lignin» i bir istisna teşkil etmektedir.

Geniş yapraklı ağaçların odunlarından elde edilen milled - wood lignin numuneleri, bakır - kromit katalizörü muvacehesinde, yüksek basınç ve sıcaklıkta hidrojensasyona tabi tutulmuş ve hidrojensasyon ürünleri gaz kromatografisi ve infra-kırmızı spektrofotometresi ile teşhis ve kantitatif miktarları tayin edilmiştir (10).

Gaz kromatografisi organik kimyada karışımların ayrılmasında olduğu gibi, bileşiklerin teşhisinde ve miktarlarının kantitatif tayininde de gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Bileşiklerin teşhisi, retensiyon zamanlarının bilinen bileşiklerin aynı şartlar altındaki retensiyon zamanları ile mukayesesi ile mümkün olmaktadır. Fakat infra - kırmızı spektrofotografisi veya kütle spektrofotografisi, gaz kromatografisi ile müştereken tamamlayıcı olarak kullanılmaktadır. Yalnız gaz kromatografisi ile bileşiklerin teşhisi ancak üç ayrı karakterdeki stasyonere fazda (elektron alan, veren ve polar olmayan) retensiyon zamanlarının mukayesesi ile mümkün olmaktadır.

Konifer ve geniş yapraklı ağaçların odunlarından hazırlanan milled-wood ligninleri arasındaki farkı belirtmek üzere konifer odunlarından hazırlanan milled-wood lignin numuneleri, daha evvel geniş yapraklı ağaçların odunlarından hazırlanan milled - wood lignin numunelerinin hidrojensasyonu için kullanılan şartlar altında hidrojensasyona tabi tutulmuştur. Hidrojensasyon ürünlerinin ve miktarlarının mukayesesi konifer odunlarda guayasil türevlerinin (4 - metil, 4 - etil, 4 - n - propil guayakol ve dihidrokoniferil alkol) deciduous odunlarda ise guayakol ve siringol türevlerinin (formül II) yanyana bulunduğunu göstermiştir (11).

Kimyasal metodlarla lignin degradasyonu yanında, ligninin enzimlerle parçalanmasına da çalışılmaktadır.

Odunun mantarlar vasıtasıyla parçalanmasında iki tip, esmer ve beyaz çürüme ayırd edilir. Birinci tipde karbonhidratlar parçalanır ve lignin bozunmamış vaziyette kalır. Böylece parçalanmaya uğrayan odunun rengi esmerleşir. İkinci tipte, lignin bir kısım karbonhidrotlarla beraber parçalanmağa uğrayarak geriye beyaz renkte saf sellulos kalır. İşte biyokimyasal lignin parçalanmasını incelemek üzere be-

yaz çürümeyi temin eden mantarlar kullanılmaktadır (12).

Lignin yapısını aydınlatma hususunda yapılan bu çalışmaların yanı sıra, bitkilerde lignin teşekkül mekanizmasının aydınlatılması yolunda çalışmalar da bir haylidir. Bu hususta da radyoaktif traser tekniğinin en fazla yardımı olmuştur. Bunun için molekülünün belirli bir yerinde C¹⁴ ihtiva eden (meselâ glukos) bir madde hazırlanarak bitkinin yapraklarını bu maddenin çözeltilisine batırmak sureti ile bitkinin bu radyoaktif maddeyi assimile etmesi temin edilir. Maddenin, bitki bünyesinde lignin teşekkülü için değişikliğe uğramasını temin etmek lâzımdır. Bunun için kâfi bir müddet bekledikten sonra lignin herhangi bir metod ile izole edilir. Ligninin degradasyonu neticesinde elde edilen ürünlerde C¹⁴ yerinin tesbiti, kullanılan maddenin değişikliğe uğramadan direkt olarak mı yoksa bir parçalanmayı müteakip meydana gelen küçük parçaların mı lignin teşekkülünde kullanıldığını gösterir. Bu hususta elde edilen neticelere göre lignin teşekkülü şematik olarak şöyle gösterilebilir:

Karbondioksit —→ Karbonhidrat aromatisasyon
 —→ primer lignin yapı taşları
 dimerizasyon —→ sekunder lignin yapı taşları
 polimerizasyon —→ lignin.

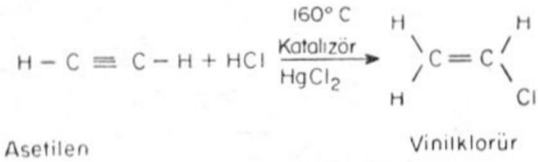
Literatür

- 1) C. R. hebd. Seances Acad Sci., 7, 1052, 1125 (1838)
- 2) F. E. Brauns, «The Chemistry of Lignin», Academic Press, New York, 15 (1952)
- 3) F. E. Brauns, D. A. Brauns, «The Chemistry of Lignin Supplement Volume» Academic Press, New York, 7 (1960)
- 4) K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, Ber. dtsh, chem. Ges., 62 1814 (1929)
- 5) J. M. Papper, C. J. Brounstein, D. A. Shearer J. Am. Chem. Soc., 73, 3316 (1951)
- 6) J. Grüss, Ber. dtsh, bot. Ges., 38, 361 (1921)
- 7) F. F. Nord, G. De Stevens, «Encyclopedia of Plant Ph.... Springer Verlag, Berlin (1958)
- 8) W. J. Schubert, F. F. Nord, J. Amer. Chem. Soc., 72, 977 (1950)
- 9) Björkman, Svensk Pappersitdn., 59, 477 (1956)
- 10) C. J. Coscia, W. J. Schubert F. F. Nord, J. Org. Chem. 26, 5085 (1961)
- 11) A. Olcay, J. Org. Chem. 27, (1962)
- 12) H. Ishikawa, W. J. Schubert, F. F. Nord, Life Sciences No. 8, 365 - 371 (1962)
- 13) S. N. Acerbo, W. J. Schubert, F. F. Nord, J. Am Chem. Soc. 82, 735 (1960)

Polivinil Klorürün Üretimi, Özellikleri ve Tatbikatı

Polivinil klorür sentetik plâstiklerin en mü-
himidir. Termoplâstik bir materyal olup saf ola-
rak fiziki hali, katı ve serttir.

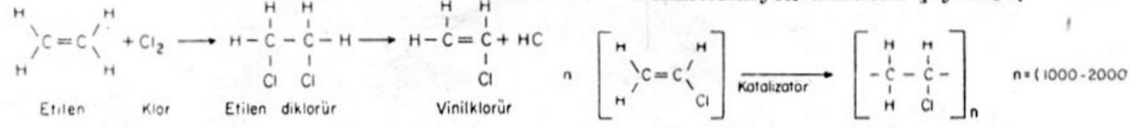
Polivinil klorür 100 seneye yakın bir zaman-
danberi tanınmaktadır. İlk defa 1925 yılında bu
madde Almanya'da teknik olarak istihsal saha-
sına intikal ettirildi. 1933 yılında da Amerika'da
«Vinylite» adı altında Carbide Union Company
firmasında Lack (yağlı boya) malzemesi olarak
yapıldı ve kullanılmaya başlandı. İkinci Cihan
Harbi esnasında PVC imali şiddetle yükseldi, bil-
hassa lâstik ve kauçuğun yerini tutan bir madde
oldu. Polivinilklorür monomer haldeki vinil klo-
rürün polimerizasyonu ile elde edilir. Organik
kimyada (CH₂=CH—) grubuna vinil denir. Mo-
nomer vinil klorür formülü (CH₂=CHCl) dir. Bu,
normal şartlar altında —13.9°C de buharlaşan
renksiz gaz olup, basınç altında sıvılaştırılarak
basınca dayanıklı tanklarla uzak mesafelere sev-
kedilebilir. Vinil klorür Almanya'da tamamen
katalitik reaksiyon yolu ile, asetilen ile klorlu
hidrojenin birleştirilmesi neticesinde aşağıdaki
denkleme göre elde edilir.



Bugün en çok tatbik edilen Amerikan meto-
du ile etilenin, klor süstitasyonu neticesinde bir
mol. HCl ayrılması ile elde edilmektedir.

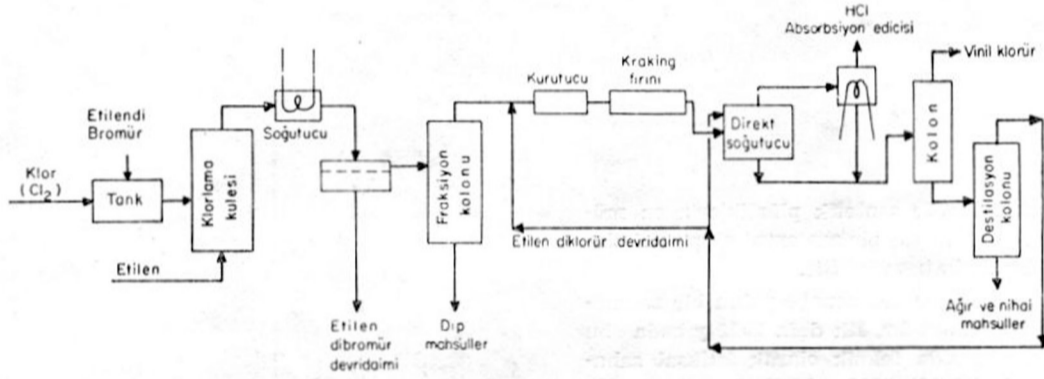
Bu iki metodun kombine edilmesinde ise; 2
nci metotta ayrılan HCl gazı 1 inci metotta tek-
rar kullanılabilir.

Yazan :
Halûk GÜREL
Kim. Y. Müh.

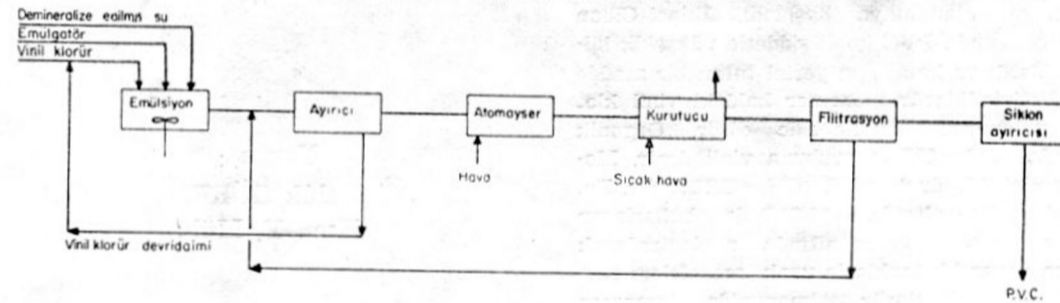


Vinil Klorür : Etilen gibi, iki karbon atomu arasında çift bağ olan doymamış bir hidrokarbondur. Vinil klorürün polimerizasyonu polietileninkinden daha kolay ilerler. Bu, vinil klorürün polar yapısı ile alakadardır. Klor atomu kendi yedi elektronuna bir elektron daha alarak, oktetini tamamlar, fakat bu elektronu daha çok kendisine mal ettiğinden, dış kısımdaki elektron

Polimerizasyon derecesi mutad olarak (1.000-2.000) arasındadır ve böyle bir polimerin molekül ağırlığının büyüklük sırası 100.000 olarak vücut bulur. Klor muhtevası gerek monomer, gerekse polimerde ağırlığının % 56 sıdır. Polimerizasyon reaksiyonu şiddetli exoterm olup her vinil klorür 23 kcal. ısı enerjisini açığa çıkarır. Eğer bu ısı enerjisi mütecanis olarak yürütülmezse, reaksi-



VINİL KLORÜR ÜNİTESİ AKIM ŞEMASI



POLİVINİL KLORÜR ÜNİTESİ AKIM ŞEMASI

yon gidişinin uygun yükselmemesi ve mahalli bir fazla ısınma meydana gelir. Bu farklı reaksiyon ısıları vasıtasıyla, mahsul homojen olarak teşekkül edemez. Burada PVC, imalatının tam ve devamlı kontrolü lüzumludur. Polimerizasyon monomerin sulu emülsiyonu içinde yapılır.

Başka 2 türlü polimerizasyon metodu bugün daha ziyade tatbik edilmektedir.

1. Emülsiyon polimerizasyonu
2. Süspansiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu : Emülsiyon polimerizasyonu için aşağıdaki maddeler lüzumludur :

1. Bir emülgatör : Meselâ sabun gibi, zımk

gibi koruyucu kolloid olarak emülsiyonu uygun bir damla büyüklüğüne ulaşması için muhafaza eder.

2. Bir PH ayarlayıcı veya sirke asidi gibi bir tampon çözeltisi : Umumî olarak PH 2.5 da tutulur. PH değeri daha ziyade katalizatörün cinsine ve yapılması istenen son mahsule bağlıdır.

3. Yükseltgeme geriliminin kontrolü amonyum persulfat gibi bir yükseltgen veya natrium bi sülfid gibi indirgen bir maddenin ilâvesi ile temin edilir. (Yükseltgeme gerilimi) meselâ kendisi yükseltgen olan bir katalizatörün ortamda bulunması veya havanın saf olmayışı gibi faktörlere bağlıdır.

4. Bir katalizatör; veya (Benzoyi peroksid) gibi reaksiyonu başlatan (insiatör) ve CCl_4 gibi zinciri durduran bir madde.

Sıvı vinil klorürü muhafaza edebilmek için reaksiyon kazanı içindeki monomer baskı altında tutulur.

Emülsiyon : Monomer haldeki vinil klorürü polimer hale getirmek için, kararsız halde bulunan emülsiyonu kararlı hale getirmek lâzımdır. Bunun için de emülgatörler kullanılır. Emülsiyon tesis ettikten sonra polimerizasyon başlar, katalizör olarak da organik peroksitler kullanılmaktadır. Organik peroksitler monomer haldeki vinil klorürün çifte bağlarını radikalik sınır formülü haline getirerek polimerizasyonu temin eder. Polimerizasyonun ısı 40—42°C dir. Polimerizasyondan sonra, vasattaki su ve reaksiyona iştirak etmemiş monomer uçurularak, geriye un gibi ince toz halinde emülsiyon tipi PVC kalır. Emülsiyon tipi PVC'de dünya piyasasında süspansiyon tipi PVC'ye nazaran daha pahalıdır.

Süspansiyon polimerizasyonu : Monomer haldeki vinil klorürü polimer hale getirmek için 2. metod süspansiyon metodudur. Bu polimerizasyonda, emülgatör kullanılmaksızın yalnız katalizörlerin yardımı ile polimerizasyon temin edilir. Süspansiyondan su uzaklaştırıldığında irmik gibi taneli yapıda süspansiyon tipi PVC elde edilir. Süspansiyon tipi PVC daha ucuz elde edildiğinden emülsiyon tipine nazaran daha ucuzdur. Gelişen endüstrideki ehemmiyeti ile, emülsiyon polimerizasyonunun bir modifikasyondur. Bu münasebetle mekanik sürtünme (dokunma) ile monomerin damlacıkları dispersion (kolloidal) hale gelir.

Polimerizasyon : Özgül ağırlık, viskozite ve yüzey gerilimi tesirleri ile kolloidal halde olan damlacıklar koagüle olmayıp çökmeyecek şekilde ayarlanır. Süspansiyon polimerizasyonu bozulmaya mütemayil ve emülsiyon polimerizasyondan daha zor teşekkül eder. Fakat polimerin temiz olması için emülgatör ve diğer reaktiflerin ilâvesinden kaçınılır. Monomer damlacıklarının sonradan kolay ayrılması ve saflaştırılabilmesi sure-

tiyle polimer taneciklere tahvil edilmiştir, bu aynı zamanda süspansiyon polimerizasyonunun daha iyi olarak reaksiyon kontrolüne imkân verir. Polimerizasyon bir zincir reaksiyonudur. Monomer molekülün bir ışık kuantı tesiriyle, reaksiyona başlatıcı maddenin (inisiyator) yardımıyla, serbest radikallerin birleşmesi ve hem de termik enerji tesiriyle, monomer molekül aktifleştirilerek polimerizasyon, yani zincir reaksiyonu başlar. Zincir büyümesi tekrar diğer bir monomer molekülün aktifleşmesi ile ötekine bağlanarak meydana gelir. Aktifleşme bozulursa zincir de son bulur. Meselâ CCl_4 gibi zincir durduran maddelerle zincir son bulur ve yeni bir zincir başlar. Bir zincirin nakli de mümkündür. Bu, polimerizasyon derecesinin redüklenmesine de tesir eder. Zincir taşınması özel polimer tipleri yapılması gayesiyle idare edilir. Muayyen bir polimer zincirin teşekkülü bir anda vuku bulduğu halde, büyük bir polimerizasyon miktarı gün veya saatlerce devam eder. Tam bir taşınmaya polimerin içinde ekseriya erişilmez. Polimerizasyon çok hızlı vukubulur ama bütün polimer zincirler aynı anda başlamazlar. Büyük bir kısım yüksek polimerin yanında, az bir miktarda reaksiyona girmemiş monomer, dimer, trimerler de ayrı bulunmaktadır. **Zincir sonuna;** serbest kalmış radikali yakalayarak sabit bir birleşik teşkil ile erişilebilir. Böyle cisimlere durdurucu cisimler diye ad verilir. Böyle birleşikler emülsiyon polimerizasyonunda durdurucu olarak istenilen mahsulü elde edebilmek için çözeltiliye ilâve edilirler. Bu maddeler aynı zamanda monomerin depolanmasında veya gemilerle sevkiyatı sırasında monomerin stabilize edilmesi için de kullanılmaktadır. Bunlar serbest radikalin önceden çok hızlı olarak (patlama gibi) polimerizasyonuna mani olur. Destilasyon vasıtasıyla böyle durdurucu (inhibitor) maddeler ortamdaki kolayca uzaklaştırılır.

Viskozite ile K Değeri Arasındaki Bağlantı: **K Değeri :** PVC'nin molekül büyüklüğünü, viskozite delâleti ile gösteren bir faktördür. PVC'nin tatbikatında yapılacak mamülde aranan özelliklere, imalât esnasında ham maddenin işlenmesine göre muayyen K. değerlerinde (viskozitedeki) PVC tipi seçilir. K değeri mutad olarak 55 ile 80 arasındadır. K değeri büyüdükçe molekül de büyüyor demektir. Bu vaziyette viskozite de artar, buna mukabil işlenmesi zor olur. Büyük K değerli PVC'nin bu mahzurlu tarafına mukabil elde edilen mamülün, mekanik ve fizikî özellikleri küçük K değerli PVC'den yapılan mamüllere nisbetle daha iyi evsattır.

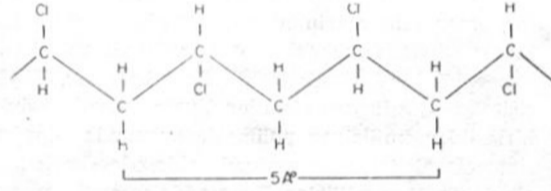
PVC suya ve aşındırıcı özellikleri olan çözeltilere karşı dayanıklıdır. Aynı zamanda havanın etkisine karşı çok mukavimdir. Buna karşılık kendi yapısına benzeyen organik çözücüler PVC'ye tesir ederler. Bilhassa hidrokarbonların

↓
Tatbikatta ham mad-
denin işleme zor-
laşır.

↑
Yapılan mamulün me-
kanik ve fiziki özel-
likleri artar.

K SAYISI BÜYÜDÜKÇE

klorlu birleşikleri PVC'ye tesir ederek şişirirler. PVC klor ihtiva ettiği için aleve karşı dayanıklıdır. Bu özellik bazı tatbikat sahalarında bilhassa çok istenir. PVC çıplak alevde yanar ama yanma kendi kendine devam edip gitmez. Klor atomunun polar karakterinden dolayı, 2 polimer zincir arasında kuvvetli bir iç çekim kuvveti teşekkül eder. Çok kuvvetli olarak birbirine bağlanan moleküller, polar olmayan polietilenden daha yüksek bir erime noktasına sahip, sert bir materyal meydana getirirler. Monomerin bu polar karakteri polimerizasyonu kolaylaştırır. Röntgen ışınları ile alınan resimde zincirin yapı taşları, aralarında 5Å mesafelerle tekrar edip gitmektedir. Bu mesafe polietileninkinden iki misli büyüktür. Klor atomu zincir eksenine göre münavebe ile değişik yerde durur. Aşağıda böyle bir zincirin formülü görülmektedir.



Tekrar eden zincir âzaları ve klor atomunun daima yer değişimi ile hacim modeli çok açıktır.

Polar yapısına rağmen PVC'de kristalin % si polietilen'e nazaran daha azdır. PVC zincirinde her 2 nci (C) atomu asimetriktir, bu demektir ki her asimetric (C) atomu 4 ayrı grupta dğümleşmiştir. Bu gibi asimetric atomlar optikçe izomerdirler. Yukarıda gösterilen formül kristalin polivinil klorürün yalnız bir değişik d-1 meso konfigürasyonundadır. Normal olarak PVC % 40 kristalin kısım, % 60 da amorf kısım ihtiva eder.

PVC'nin soğuktaki cer mukavemeti polietileninkinden daha küçüktür, (PVC'nin 4'e karşı, polietilenin 10 dur). Burada görülüyor ki, PVC'nin istikamet vasıtasıyla kristalizasyon efekti küçüktür. Bundan dolayı sık ve kompakt bir kütle görülmemektedir. Bunun için PVC'den sentetik elyaf yapılması uygun değildir. PVC'nin kimyasal maddelere olan dayanıklılığın dolayı tekstil endüstrisinde az miktarda filtre bezi imalinde kullanılır. Bilhassa başka elyaflarla karışımı tatbik edilir.

Diğer klor birleşikli hidrokarbonlar gibi saf PVC de uzun zaman ışık ve sıcaklık tesiri altında kaldığında bozulmaya uğrar. Bu parçalanma

↑
Tatbikatta ham mad-
denin işleme kolay-
lığı artar.

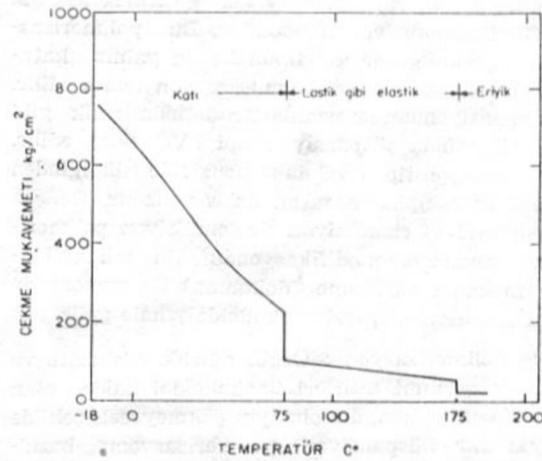
↓
Yapılan mamulün me-
kanik ve fiziki özel-
likleri azalır.

K SAYISI KÜÇÜLDÜKÇE

sıcaklığın yükselmesiyle veya eser miktardaki demir ve çinko birleşikleri gibi katalizörlerin tesiri ile daha da artar. Bu parçalanmaya mâni olmak için PVC'yi stabil hale getiren stabilizatör denilen kimyasal maddeler kullanılır

Plâstifiyansız (PVC) : Plâstifiyansız PVC'nin kimyasal ve birçok fiziksel özellikleri plâstifiyanlı maddelerden daha üstündür. Plâstifiyansız PVC bilhassa korrozyona dayanıklı kimya tesislerinin kontrüksiyonunda yalnız ucuz ve paslanmaz çelik yerini tutan materyal olarak değil, aynı zamanda mukavim ve hafif parçaların yapılmasında kullanılır. Saf PVC sert ve dayanıklıdır, zira molekül ağırlığı kâfi miktarda yüksektir. Bunun için PVC mutad olan metodlarla yumuşatılıp çalışılabilir. Şüphesiz ki dikkate alınacak tecrübe ve çalışma şartlarının tam kontrolü lüzumludur.

Saf PVC -40°C de bile, daha gevrek değildir. Buna karşılık yüksek sıcaklıkta diğer plâstik cinsleri gibi hassastır. Meselâ 0°C de 700 kg/cm² olan cer mukavemeti, 75°C de 200 kg/cm² olup, 75 ilâ 170°C arasında lastik gibi elastiktir, 170°C nin üstünde eriyerek viskos gibi olur ki, bu haliyle enjeksiyon ekstrüzyon ve kaynak yapılması gibi tatbikatta işlenir. Bilhassa 200°C gibi daha yüksek sıcaklıkta termik olarak parçalanmaya uğrar. Plâstifiyansız PVC devamlı yük altında diğer termoplastikler gibi yüklenme zamanının uzaması ile yüklemeye olan dayanıklılığın kaybederek şekil değişikliğine uğrar.

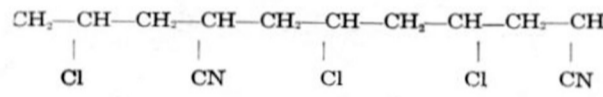


Plâstifiyansız PVC'nin sıcaklık artışı karşısında hal değişimi

Saf PVC ticarete filmler, borular ve çubuklar halinde intikal eder. Çubuklar ve borular mu-

tat olan hafif metal çalışmasında olduğu gibi çekerek (ekstrüzyon metodu) elde edilir, kesme esnasında aşırı ısınma yüzünden HCl parçalanmasına mâni olmak için mütecanis olarak soğutma ameliyesine tâbi tutulmalıdır. Kesilen yerler sonradan düzeltilebilir ve kütleştirilir. Film olarak şekil verilmesi 135°C de elâstik bir halde iken yapılır. Enjeksiyon ile kalıplamada, kalıplama tertibatı uzun müddet kâfi derecede soğutulmadığı takdirde cisim kendisinin ilk haline gelmesi meylini göstereceğinden iyi bir şekilde soğutulmalıdır. PVC ile gayet iyi kaynak yapılır. PVC ile yapılan kaynağın dikiş yeri diğer malzemeler gibi mukavimdir.

PVC Kopolimerleri : Saf olan PVC'nin mahzuru herşeyden evvel çok yüksek ve dar bir erime muntakası olması ve mamulün şeklini muhafazasını zorlaştırmasıdır. Bu özellik molekülün

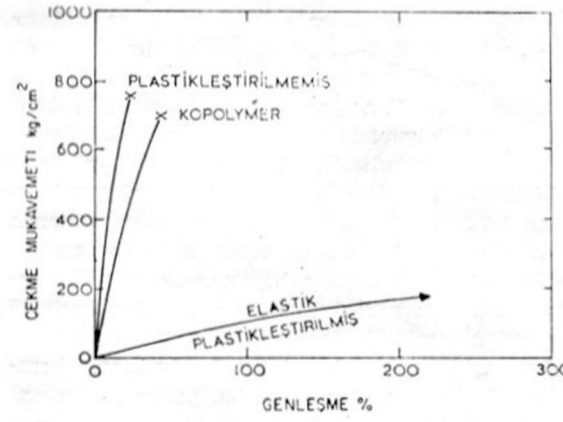


polar yapısı vasıtasıyla yan değerlikler tesiriyle molekül zincirleri arası çekimi kuvvetlendirmesi ile alâkadardır. Bu moleküllerarası kuvvetin azalması bize yumuşak bir malzeme ile düşük bir sıcaklıkta işleme imkânını verir. Bu yumuşamaya «plâstikleşme» özelliği denir.

Plâstifiyanın tesiri bu iki tipi farklıdır, yani :

1. Dahili Plâstifiyan : Polimer zincirin in şaasında ve monomere, polimerizasyondan evvel ilâve edilen plâstifiyan,

1. Dahili Plâstifiyan : PVC ile mamül yaparken ilâve edilir, onun yumuşatıcı ve şişirici özelliği dolayısıyla daha iyi bir işleme özelliği elde edilir.



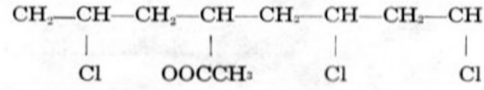
PVC'YE PLSTİFİYANIN TESİRİ

Plâstifiyanın tesiri yukarıdaki şemada gösterilmiştir. Dahili plâstifiyan polimerizasyon esnasında monomerin toplanmasıyla intizamsız

molekül zincirlerinin teşekkülüne tesir eder. Bilhassa az bir miktardaki vinil asetat'ın vinil klorür üzerine tesiri tipik bir misâldir. Karışımın polimerizasyonu esnasında, keyfi olarak dağılmış olan vinil asetat grupları, polivinil zincirini ortalama bir mesafede tutarak birbirinden ayırır ve klor gruplarının intizamlı sırasını bozar. Polimer bu sebepten dolayı saf PVC ye nazaran daha az bir özgül ağırlık, daha düşük bir yumuşama noktası, daha az bir sertlik ve mukavemet gösterir. Kristalizasyon azalması az miktardaki ışın kırılmasından dolayı materyale büyük bir şeffaflık özelliği vermektedir. Bu gibi polimere kopolimer denir.

Ticarette «Dynel» adı ile tanınan vinil klorür ve akrilnitril'in (60:40) oranındaki kopolimer birleşiminin kimyasal yapısını görelim, «Dynel» bilhassa kesilmiş halde elyaf olarak tekstil endüstrisinde kullanılır.

Bundan başka «vinyon» adı ile gene vinil klorürün vinil asetat ile (90:10) oranında, meydana getirdiği kopolimer de elyaf olarak tekstil endüstrisinde bilhassa endüstriyel gayeler için (filtre bezi gibi) mühim bir yer almaktadır.



Nisbi olarak vinil asetat kombinasyonları ile çeşitli özelliklerde madde meydana getirilebilir. Bilhassa 2 reçete çok mühimdir. **Nisbetleri 85:15 olan (vinil klorür-vinil asetat) kopolimeri:** sert bir levha materyali ve sıkıştırılabilen bir kütle verir. **Nisbetleri 95:5 olan kopolimer:** kolay plâstikleştirilebilir filmler için yumuşak bir malzeme verir. Ticarete çok kullanılan dahili plâstifiyanlı PVC tipleri şunlardır : Polivinilden klorür ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) ve akrilonitril $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. Dahili plâstifiyan Avrupa'da vinil eter içinde tatbik edilir. 85:15 nisbetlerindeki, sert PVC diye isimlendirilen (vinilklorür — vinil asetat) kopolimerinden hazırlanan kütleye umumi olarak sıcaklığa karşı stabilizatör, kaydırıcı madde ve belki de boya ve dolgu maddesi ilâve edilir. Bu şekilde şeffaf ve şeffaf olmayan boyalı birbirinden farklı basınç ile şekil verilen mamüller, ekstrüzyon ve enjeksiyon prosesleri ile elde edilir. Kopolimerden yapılan parça ve şekiller ölçülerini değiştirmez veya bulunduğu atmosfer içinde çeşitli hava rutubeti ve sıcaklık değişikliklerine maruz kaldığında çok az bir hacim değişmesi gösterirler. Bundan başka ateşe dayanıklığı, kokusuzluğu, ve zehirsiz oluşu gibi avantajları vardır. Şüphesiz ki bu avantajlardan dolayı pahalı bir maddedir.

Bugün yapılan müzik plâklarının malzeme fiatlarını düşürmek için dolgu maddesi kullanılmaktadır. Plâk malzemesi olan vinil klorür-kopolimeri, çubuk ve boru imalinde de kullanılmaktadır. Vinil klorür-vinilasetat kopolimeri umumiyetle sulu çözeltilere karşı dayanıklıdır. Plâstifiyansız PVC ile kıyaslandığında, organik çözücülere karşı daha hassastır. Bu durum molekülde 2 polar grubunun olmasındandır ki, bunlardan biri ötekine tesir edebilir. Kopolimer ısıtma esnasında yumuşak ve soğutma esnasında saf PVC ye nazaran daha sert ve kırılığandır. Kopolimerin çalışma sıcaklığı mntakası sınırlanmıştır. Plâstifiyansız PVC, kopolimerle kıyaslandığında kopolimerden daha kolay şekil değiştirir, bunun yanında kopolimerin daha iyi bir elâstikiyeti vurmaya karşı ve gevşemeye karşı mukavemeti vardır.

Vinil klorür ve vinil asetat kopolimerinden gayet mühim olan (lack) vernik ve cilâ malzemesi yapılır. Kopolimer organik çözücülerde, ek-

Adipin asit esterleri :

Sebasin asit esterleri :

Ftal asit esterleri'dir :

seriya ketonların karışımında çözülür, bu çözücü yapıştırıcı gibi çok farklı sathları birbirine gayet iyi tesbit eder. Lack, çözücünün buharlaşması yoluyla kurutulur, sonra birkaç dakika 150—200°C de yakılması lazımdır. Bu halde, çözücü maddenin son kısmı da uzaklaştırılarak, erimiş vaziyetteki lack filmi satha gayet iyi tesbit olarak kaplama teşekkül etmiş olur. Yanma ameliyesinden dolayı termik bir stabilizatörün ilâvesi lazımdır. Eğer polimere meselâ % 0,5 kadar melain asidi (HOOC—CH=CH—COOH) gibi doymamış organik bir asit ilâve edilirse filmin, metal yüzeyine tesbiti ve film teşekkülü daha iyi olur. Karboksil grupları metal yüzeyine tesir ederek metalle bir bağlantı teşkil eder. Kopolimer filminin tesbiti çok sağlam ve serttir, hattâ lack hiçbir kırılmaya maruz kalmadan filmin üzerinde gaufraj yapılabilir. Bundan başka kapların, fiçilerin, tüplerin, ev eşyalarının, bezden yapılmış hafif kayıkların ve bunlara benzer şeylerle dekoratif eşyaların koruyucu olarak kaplamalarında tatbik edilir. Burada söyleyelim ki vinil polimeri, bilinen lack çözücülerinde çözünmezler. Bundan dolayı boyalarla, lacklar kombine edilemezler. Yeni bir inkişafpla polivinil süspan-siyonları direkt olarak sulu boyalarla beraber

tatbik edilmektedir.

Plâstik mamullerin imalinde PVC'nin işlenmeye hazırlanması :

PVC : İşleme esnasında tatbik edilen proses, yapılacak mamülün cinsi ve mamülde aranan özelliklere göre, aşağıda sıra halinde gösterilen tadil edici kimyasal maddeler ile takviye edici malzemeler, veya bunların bir kısmı ile karıştırılarak işlenmeye verilir.

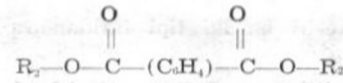
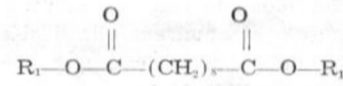
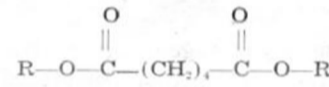
1. **PVC esas hammaddenin kendisi**

2. **Plâstikleştirici maddeler (Plâstifiyanlar)**

Plâstiği yumuşatan ve daha elâstik bir hale getiren maddeler :

Primer plâstifiyanlar : Bunlar di karboksilli organik asitlerin karbon sayısı (8—11) arasında olan alkollerle meydana getirdiği esterlerdir. Bunlardan en mühim 3 tanesi :

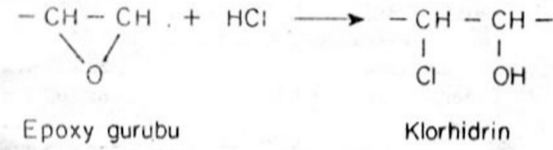
Bunlardan başka fosfat asidi esterleri de mühim plâstifiyanlardır.



Sekonder plâstifiyanlar : Bu çeşit plâstifiyanlar, primer plâstifiyanlar gibi PVC'ye direkt olarak tesir etmezler ve bunlar yalnız başına kullanılmazlar. Bunlar daha ziyade primer plâstifiyanlar ile muayyen miktarda kombine edilerek kullanılır, tesirleri daha ziyade (klor paraffin gibi) seyrelticiidir.

3. **Stabilizatörler :** PVC'nin ısı ve ışık tesirile bozulmasını önleyen maddelerdir PVC, ışık ve ısı'nın tesiriyle parçalanmaya uğrar. Bu parçalanmada HCl açığa çıkar. Açığa çıkan HCl ortamı asidik yaptığı gibi parçalanma reaksiyonunu da (otokatalitik) tesirle daima ileri götürür. Molekülden HCl çıktıkça, bir zincir yapısında olan PVC molekülünde karbon atomları arasında çifte bağlar teşekkül eder, bunlar maddeye sarı bir renk verirler, çifte bağların oksidasyonu neticesi olarak parçalanma daha ilerlerse karbonil grupları teşekkül eder ve C=C arası çifte bağlar fazlaştıkça renk koyulaşır, bu hadiseyle beraber dehidrojenasyon da olduğundan reaksiyon karbonizasyona kadar giderek mamül maddeyi tamamen siyahlaştırır. Işık ve ısı tesirine stabilitesi olmayan PVC'yi işleme esnasında stabil hale koymak için yardımcı maddeler ilâve edilir

ki bu maddelere stabilizatörler denir. Stabilizatörler başlıca alkali metal bileşikleri ile, kadmiyum, çinko, kalay ve kurşunun organik birleşikleri olup bir de (baryum, kadmiyum, çinko sabunları gibi) karışık metal stabilizatörleri vardır. Bilhassa karışık metal stabilizatörleri PVC'yi hem ışık, hem de ısı tesirine karşı stabilize ederler. Bunlar PVC den ayrılan HCl ile reaksiyona girip HCl'i metal halojenür halinde kendine bağlarlar, bundan başka Epoxy yardımcı stabilizatörleri vardır, bunlar yalnız başına kuvvetli olarak müessir olmazlar. Esas stabilizatörlerle kombine edilerek kullanılmalıdırlar. Epoxy stabilizatörler aşağıdaki formülde görüldüğü gibi HCl'i kendine bağlayarak PVC bozulmasını önlerler.



Stabilizatörler PVC'nin ışık ve ısı tesiriyle bozulmasına tamamen mani olamazlar, yalnız bu bozulmayı geciktirirler. Stabilizatörlerin PVC'ye ilâvesi vaziyete göre % 1-3 arasında değişir. Umumiyetle stabilizatörler çok pahalı maddeler olduklarından mamülün, imal fiyatına çok tesir ederler, bunun için stabilizatör ilâvesi fonksiyonu için yeterli, fakat minimum miktarda olmalıdır.

4. **Boyalar** : İşlenmiş plâstik mamül maddeye renk veren birleşiklerdir. Plâstik boyaları, pigment boyalardır, karbon siyahı ve krom, demir, kadmiyum tuzları gibi.

5. **Dolgu maddeleri** : Mamülün kütlesini arttıran maliyetini düşüren maddelerdir. Tebeşir tozu, kaolen, blanfix, amyant gibi.

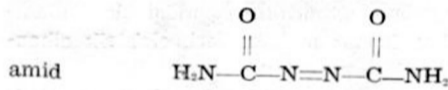
6. **Kaydırıcı maddeler** : İşleme esnasında mamülün makineye yapışmamasını ve makineden çabuk ayrılmasını temin eden maddelerdir. Bilhassa ekstrüzyon metodu ile çalışmalarda kaydırıcı madde (stearin gibi) çok kullanılır.

Plâstik mamüllerin imalinde PVC'nin teknik tatbikatı :

Plâstik mamüllerin imalinde, tatbik edilen proses ve işleme özelliğine göre hangi tip PVC'nin kullanılacağını evvelden tesbit etmek lazımdır.

Emülsiyon tipi PVC'nin kullanılışı : PVC'nin paste (macun) halinde işlenmesi icabeden proseslerde, emülsiyon tipi PVC kullanılması zardır. Çünkü toz haldeki emülsiyon tipi PVC, un gibi ince bir yapıya malik olup, plâstifiyanla muamele edildiğinde, plâstifiyan her bir PVC partikülünün içine girerek onu şişirir ve yumuşatır,

çözücü tesiri çok az olduğundan PVC'nin cüz'i bir kısmını da çözer, bu vaziyette PVC kütlesi, paste (macun) haline gelmektedir. Halbuki süspansiyon tipi toz PVC, plâstifiyanla muamele edildiği zaman, plâstifiyan süspansiyon PVC partiküllerinin içine girip PVC'yi şişiremez, ancak partiküllerin çevresini sararak ıslatır bu vaziyette PVC macun haline gelmeyip yağlanmış, yarı ıslak bir vaziyette (irmik helvası) manzurasında bir kütle meydana getirir. Bu bakımdan yayma (sürme) usulü ile kaplamaların imâlinde yalnız emülsiyon tipi PVC'ler kullanılır. Emülsiyon tipi PVC'ler muayyen % nisbetlerde, plâstifiyanlar, stabilizatörler, pigment boyalar, dolgu maddeleri ile karıştırılarak, çalışma şekline ve yapılacak mamülün cinsine göre, istenilen viskositede paste halinde hazırlanarak, yayma prosesi ile sürme makinelerinde taşıyıcı bir materyal (bez, jut gibi) üzerine sürülür. Sonra (150-170°C) sıcaklıktaki kurutma kanalından muayyen bir zamanda, muayyen bir hızla geçirilerek jelasyona tabi tutulur, sonra da makinenin sonunda rule halinde sarılarak, muhtelif gayeler için sun'i deriler (çantalık, ceketlik, bilümm döşemelik olarak), yer muşambaları, masa üstlükleri, cilt bezleri yapılmaktadır. Plâstifiyanın pastedeki miktarı ve cinsi çok mühimdir. Plâstifiyan fazla olursa mamülün mukavemeti düşer, buna mukabil yumuşak esnek bir mamül elde edilir. Bilhassa sun'i derilerde zamanla plâstifiyan aşağıdan yukarıya doğru yürüyerek satha çıkar, sathi yapışkan olduğu gibi çok çabuk kır tutar, buna mukabil soğuğa karşı mukavim olup kırılған değildir. Plâstifiyanın aşırı plâstik cismen içinde mikroskopik halde dağılarak depolanmıştır. Bu kısım normal temperatürde polimerin içerisinde kaldığı halde, sıcaklık yükselmesi ile satha çıkar. Dolgu maddesi de bu çeşit mamüllerde çok büyük rol oynar. Dolgu maddesi ilâvesi, yapılan mamule ve mamulde aranan özelliklere göre (% 0—100) arasında değişir. Son zamanlarda PVC macununun içinde azodikarbon



gibi PVC'nin jelasyon sıcaklığının biraz üzerinde azot gazı vererek bozulan köpürtücü maddeler ilâvesi ile, köpüklü suni deri (skei) ve köpüklü yer muşambaları imâl edilmektedir.

Süspansiyon tipi PVC'nin kullanılışı : Süspansiyon tipi PVC'nin tatbikatta kullanılış prosesi ve sahası, hattâ miktar olarak tüketimi emülsiyon tipi PVC'den daha çoktur. Endüstri-deki tatbikatında ya direkt olarak süspansiyon tip (dry blend) usulü ile doğrudan doğruya toz halinde kullanılır, veyahut da indirekt olarak tozdan, önce granül yapıp ondan sonra işlenir.

Dry Blend usulü çalışma : İşleme kolaylığı

ve zamandan tasarruf bakımından bugün dry blend (kuru karışım) metodu ile çalışma çok sık tatbik edilmektedir. Bilhassa ekstrüzyon metodu ile olan çalışmada boru, marley, profil imalinde praik değer kazanmıştır. Fakat bunların reçeteleri başka başka hususiyetler arzederler. Boru imali için yapılan karışımda plâstifiyan ve dolgu maddesi yoktur. Boru karışı PVC, boyaları stabilizatör ve kaydırıcı maddeyi ihtiva eder. Kalenderaj metodu ile olan çalışmalarda da «dry blend» usulü kullanılmaktadır. Kalenderaj ile her türlü kalınlıkta taşıyıcısız sun'i deriler ve kalın filmler yapılmaktadır. Daha sonraki kademe olarak bütün bu mamüllerin yüzeyine guafraj wals'leri vasıtasıyla şekiller guafre edilir.

Granüle haldeki PVC ile çalışma : Bugün plâstik endüstrisinde enjeksiyon ve ekstrüzyon metodu ile yapılan mamüllerin büyük bir kısmı, yapılan mamülün evsafına göre hazırlanmış granüle haldeki PVC'den imal edilir. Granüle PVC ler süspansiyon tipi toz PVC'den istenilen spesifikasyonlarda, reçetesine göre, granüle makinesinde yapılmaktadır. Evvelâ kuru haldeki karışım hazırlanır, bu karışım (130—150)°C de makinenin karıştırma kısmında plâstik hale, daha sonra da mercimek tanesi büyüklüğünde ufalanarak granüle hale getirilir, sıcakken elâstik olan granüller soğuduktan sonra sertleşirler. Granüller her türlü gaye için hususî reçetelerle hazırlanmış, her mamül için de başka başka K sayısında PVC ve ayrı ayrı dolgu maddesi, boya, plâstifiyanla karıştırılarak ayrı oranlarda birbirleri ile kombine edilir.

Ekstrüzyon metodu ile : Her cins borular, profiller, trabzanlar, elektrik, telefon, telgraf kabloları, stor, sıvadıbi, merdiven kenarı; panolar, levha halinde rijit bahçe ve balkon duvarları, parmaklıklar, her türlü izolasyon kaplamaları, marley, iç dekorasyonda kornişler gibi pek çok mamüller yapılmaktadır.

Enjeksiyon metodu ile : Ayakkabı, ev ve mutfak eşyaları, oyuncaklar, endüstride kullanılan parçalar, inşaat malzemeleri, elektrik cihazlarının lüzumlu parçaları, aspiratörler, musluk, mobilya, civatalar gibi pek çok inşaat malzemeleri yapılmaktadır.

Genel olarak yayma, enjeksiyon, ekstrüzyon, sulfaj, kalenderaj metodları ile yapılan plâstik mamüllerin dağılımına 1963 senesi istatistiklerine göre bir göz gezdirmek faydalı olacaktır.

Batı Avrupa'da PVC'nin kullanılmış sahalarına göre % nisbetleri :

Film ve levha	% 20
Rijit levha ve ekstrüzyon mamülleri	% 9
Yer kaplaması	% 12
Kablo ve tel	% 18

Elâstiki ekstrüzyonlar (hortum, lâstik, boru gibi)	% 8
Plâk	% 5
Kayış	% 4
Diğer kullanışlar	% 25
	<hr/>
	% 100

ABD'nin 1963 te PVC'nin kullanılmış sahalarına göre tüketimi :

Film ve levha	122,000 t/s
Yer döşemesi	117,700 t/s
Kâğıt kaplama	4,086 t/s
Kumaş kaplama (sun'i deri)	52,210 t/s
Tel ve kablo	81,720 t/s
Bahçe ve sulama hortumu	11,350 t/s
Diğer ekstrüzyon mamülleri	52,210 t/s
Plâk (müzik plâğı)	33,596 t/s
Parçalar (oyuncak, ev eşyası, inşaat malzemesi, elektrik cihaz parçaları)	29,500 t/s
Diğer kullanışlar için	62,198 t/s

Toplam : 566,570 t/s

Amerika'nın ve Avrupa'nın tanınmış büyük kimya fabrikaları, kendi PVC mamüllerini aşağıdaki ticarî markalarla dünya PVC piyasasına sürmüşlerdir :

Amerikan Goodrich firması, «Geon»
Carbide Union Company, «Vinylite»
Alman Chemische Werke Hüls, «Vestolit»
Farbwerke Hoechst, «Hosalit»
İngiliz ICI, «Corvic»
Fransız menşeli, «Gobynyle»
Belçika menşeli, «Solvic»
Norveç menşeli, «Norvinyl»
Yugoslav menşeli, «Yugovinyl» ve «Yuvinyl»

1963 senesinde PVC ve PVC kopolimörlerini istihsal eden başlıca memleketlerin istihsal kapasiteleri aşağıdadır :

A.B.D. 747,000 ton, B. Almanya 260,000 ton, Japonya 304,000 ton, İtalya 250,000 ton, Fransa 168,200 ton, İngiltere 155,000 ton.

Elde edilen istatistikî malûmata göre 1963 yılında Türkiye'nin PVC (toz kompaund, kopolimer) tüketimi 15,000 ton civarındadır. Beş Senelik Kalkınma Programı gereğince kurulacak olan Petrokimya Endüstrisi 1967 senesi ortasında faaliyete geçtiğinde Türkiye'nin (PVC, polietilen, polistiren) gibi plâstik hammaddesi ihtiyacını tamamen karşılayacaktır. Son senelerde hükümetin plâstik hammaddeleri ithali için ayırdığı döviz miktarı 10 milyon dolar civarındadır. Kurulacak petrokimya endüstrisinin plâstik hammaddeleri kapasitesi 50,000 ton/sene olduğuna göre, 1967 senesinde petrokimya endüstrisi yalnız plâstik hammaddelerinden 20 milyon doların üzerinde bir döviz tasarrufu sağlayacaktır.