

KULLANIM ve ETKİNLEŞTİRME

YAKIT HÜCRELERİNDE KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE MEMBRANES IN FUEL CELL

Alpay ŞAHİN, İrfan AR, Kemal ERŞAN, Muzaffer BALBAŞI
Gazi Üniversitesi, Türkiye

asahin@gazi.edu.tr

Özet

Bu çalışmada alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt hücrelerinden Polimer Elektrot Membran (PEM) yakıt hücreleri için yüksek sıcaklığa dayanıklı, mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek, proton iletkenliği yüksek, iyon değiştirme kapasitesi yüksek, elektriksel iletkenliği olmayan ve ucuz alternatif membranlar geliştirmeye çalışılmıştır. Bu amaçla ülkemizde üretim miktarı fazla ve maliyeti daha düşük bunların yanı sıra termal ve mekanik dayanımı yüksek olan Polistiren kullanılmıştır. Polistirenin sülfolanması işleminden sonra katkı maddesi olarak H-ZSM-5 Si/Al=500 zeoliti eklenerek sol – jel yöntemiyle kompozit yapıda membran sentezlenmiştir. Kullanılan zeolit miktarının yapıda ne gibi değişimlere neden olacağını görebilmek için kütlece %1, %3 ve %5 zeolit içerecek şekilde sentezler yapılmıştır.

Sentezlenen kompozit membranların karakteristik özelliklerinin incelenmesi için FT-IR analizleri, impedans, iyon değişim ve su tutma kapasiteleri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yapıda zeolit miktarı arttıkça kırılgenliğin arttığı, su tutma kapasitesinin azaldığı ancak iyon değişim kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Yapıya zeolit katılması sonucunda FT-IR analizinde oluşması gereken bantların oluşmadığı bunun da sebebinin zeolit parçalarının etrafının polistiren tarafından kaplanmış olmasıdır. Membranlarımızın dielektrik özellikleri çok yüksek çıkmıştır bu da yakıt hücresi için istenilen bir sonuçtur.

Abstract

In this study, Proton Exchange Membrane (PEM) one of the alternative energy sources; for the fuel cells, alternative membranes which are resistant to high temperature, high stability of mechanic, thermal and chemical, high proton

conductivity, high ion exchange capacity, no electrical conductivity and cheap are aimed to improved. For this aim polystyrene which is produced more in our country and costs less was used. After polystyrene sulfonation reaction, with adding HZSM-5 Si/Al=500 zeolite by using sol-gel method, composite membrane was produced. Syntheses of membranes which contain %1, %3 and %5 (by weight) were carried out in order to investigate the effects of the zeolite content on the membrane structure.

Properties of synthesized membranes were determined by carrying out the FT-IR analysis, ion exchange capacity and water uptake measurements. According to the results in membrane, if the amount of zeolite increases, the fragility increases and the water uptake decreases; however, the ion exchange capacity increases. Zeolite peak is not appearing in the FT-IR spectrum, because zeolite was covered by polystyrene. Dielectric value of membrane is very high which is a desirable property of a membrane for the fuel cell applications.

1. Giriş

Tüm dünyanın hidrokarbon kökenli yakıtları birincil enerji kaynağı olarak kullanması günümüz ve geleceğimiz için bir çok yönden ciddi problemlerle karşı karşıya kalmamıza neden olmuştur. Milyonlarca yıllık bir prosesin sonucu oluşan bu sınırlı fosil yakıtların bir tükenme zamanının olduğu gözden kaçırılmamalıdır.

Petrol ve diğer fosil yakıtlar büyük bir enerji kaynağıdır, saf olarak ve kolayca elde edilebilirler, fakat yeryüzünde sınırlı miktardadırlar. Hayvanların milyonlarca yıl önce ölmesi ve yerin altında gömülü kalmasıyla, fosil yakıtlar oluşur.

Petrol, fosil yakıtlardan elde edilir. Petrolün bu şekilde elde edilmesi iki önemli problemi meydana getirmektedir; ilki; yeryüzünde yakıt sınırlı miktarda bulunmaktadır. Muhtemelen bu kaynak önümüzdeki yüzyıllarda yani çok yakında tükenecektir.

İkincisi; fosil bir yakıt yakıldığında karbon dioksit açığa çıkar, dolayısıyla atmosfer kirliliği meydana gelmektedir. Şehirlerdeki sisliğin bir sebebi de budur ve bu, insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. Birçok bilim adamı fosil yakıtları yakmanın küresel ısınmaya sebep olduğu inancındadır. Güneş, rüzgar veya diğer yenilebilir güç kaynakları ile elektrik üretilerek veya yakıt hücresi kullanılarak, atmosferde bulunan serbest karbon azaltılabilir [1].

Teknolojinin ilerlemesi ve sanayileşmenin hızlanması gün geçtikçe enerjiye olan ihtiyacın doğru orantılı olarak artması anlamına gelmektedir. Böylece enerjiye olan ihtiyaç ile enerji kaynakları arasındaki açığın hızla açılıyor olması alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmıştır. 19.yy buharlı makinelerin, 20.yy içten yanmalı makinelerin yüz yılı idi. Öyle görünüyor ki 21.yy da yakıt hücrelerindeki gelişmeler ön planda olacaktır.

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek

kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir.

Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu nedenle petrol gibi geleneksel enerjilere karşı bir alternatif olarak içten yanmalı araçlarda büyük uygulama alanı bulacağı bir gerçektir. Bu amaçla polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) için alternatif bir membran geliştirilmeye çalışılmıştır.

PEMYH'de yüksek sıcaklıklarda çalışabilecek kompozit membran hazırlamak için polimer matris olarak polistiren ve destek maddesi olarak da HZSM-5 kullanılmıştır. Hazırlanan membranın karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Günümüzde PEMYH'de kullanılan standart elektrolit maddesi, tamamen florla doyurulmuş Nafion membranlardır. Diğer membranlardan farklı olarak 125 C'ye kadar yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık gösterirler ve güçlü bazik, yüksek oksitleyici, H_2O_2 , Cl_2 , H_2 ve O_2 gibi indirgeyici asit ortamlarda kimyasal etkilenmeye karşı kararlıdır [2]. Nafion, teflona benzeyen florlu polimer yapısına sülfonik asit gruplarının kimyasal bağlarla bağlanmış şeklindedir [3]. DuPont'a ait florlu elektrolitler, geliştirilen diğer elektrolitlere göre çalışma ömrü olarak önemli bir üstünlüğe sahiptir ve bu membranlarla 50 000 saat çalışma süresinde ulaşılmıştır.

Dow Chemical Company, XUS 13204.10 adında bir elektrolit membran üretilmiştir. Özellikle çok ince kalınlıklarda kullanıldığı zaman Nafion'dan daha düşük elektrik direnci göstermekte ve daha yüksek akım yoğunluğunda izin vermektedir [4]. XUS 13204.10'da florla doyurulmuş bir sülfonik asit membrandır. Fakat Nafion'dan daha düşük eşdeğer ağırlığa sahiptir ve daha kısa anyon – anyon mesafesinde hazırlanmıştır. Bu özellikleriyle Dow membranı iletkenlikle ve su alıkoyma kapasitesinde az bir artış göstermektedir.

Sheng – Li Chen ve arkadaşları, sülfolanmış polistiren (SPS) ve iyon değiştirici reçinelerin SPS'ye çapraz bağlar ile bağlanmasıyla PEM yakıt hücresi için yeni bir kompozit membran sentezlenmiştir. Bu çalışmada kompozit membran için SPS ve reçinenin %50 oranında kullanılması kimyasal denge göstermektedir. Yapılan ölçümler sonucunda kompozit membranın SPS'den daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu fakat iyon iletkenliğinin SPS ile aynı olduğu saptanmıştır. Su tutma kapasitesi daha düşük çıkmıştır. Yakıt hücresi için sentezlenen kompozit membranların çok sağlam bir yapıda ve SPS membranlardan daha fazla kimyasal dayanıklılığa sahiptirler. Bu membranların polarizasyon eğrileri uzun süreli düşüş göstermiştir; SPS membran için hücre potansiyeli %60'a 5 saatte düşmüştür, kompozit membranda ise 340 saatte düşmüştür. Bu azalma oranı ile kompozit membran için yapılan çalışmaların sürdürülmesi ve iyileştirilmesi mümkündür çünkü PEM yakıt hücresi için ucuz bir alternatiftir [5].

Smitha B. Ve arkadaşları, polistiren, polikarbonat, polisülfon ve polifenilenoksit polimerlerini sülfonasyon işlemine tabi tutmuş ve gerekli bazı

işlemlerden sonra ürettikleri membranların karakteristik özelliklerini incelemişlerdir ve Nafion membrana göre kıyaslamışlardır. Çalışmaları sonucunda IEC değeri en yüksek olan, membran sülfolanmış polistiren membrandır (0.2799 meq/g), en düşük olan ise sülfolanmış polikarbonat membran (%17.21) ve en düşük olan yine sülfolanmış polistiren membrandır (%10.78) [6].

Zhi – Gang Shao ve arkadaşları Nafion – silikon oksit ve Nafion-fosfoguntik asit kompozit membranları ile H_2/O_2 proton geçirgen yakıt hücresinde 100 C'nin üstünde çalışmışlardır. Hazırlanan bu kompozit membranların fizikokimyasal özellikleri SEM, XRD, TG-DTA ve FT-IR analizleri ile ölçülmüştür. Sonuçlar kompozit membranların proton iletkenliği yüksek sıcaklık ve %100 bağıl nemde doğal Nafion membranı ile aynı görülmüştür. Buna karşın düşük bağıl nemde proton iletkenliğide yüksektir [7].

V. Ramani ve arkadaşları Nafion bazlı çeşitli organik/inorganik kompozit membranlar ile yüksek sıcaklık (120 C) ve düşük bağıl nem (%38) şartlarında PEM yakıt hücresinde çalışmışlardır. Yapılan analizler sonucunda membranların proton iletkenliği 0.015 S/cm olarak ölçülmüştür. Hazırlanan tüm membranlar aynı şartlar altında çalıştırılmış ve yaklaşık olarak akım yoğunluğu 1 MA/cm²'dir [8].

Young-Taek Kim ve arkadaşları yüksek sıcaklıklarda (100 C'nin üstü) Nafionun proton iletkenliğini artırmak için izrkonyum sülföfenil fosfat (ZrSPP) parçacıkları, katı proton iletkeni ve hidroskopik madde olarak kullanmışlardır. Nafion/ZrSPP kompozit membranun 110 C ve % 98 bağıl nemde bile yüksek proton iletkenliği göstermiştir. Bu sonuç bize Nafion/ZrSPP kompozit membranın 100 C'deki Nafion membrandan daha yüksek performanslı olduğunu göstermiştir [9].

Yan Gao ve arkadaşları sülfolanmış poliphthalazinones (SPP) ile PEM yakıt hücresinde çalışmışlardır. Sülfonasyon reaksiyonu oda sıcaklığında %95 – 98 konsantrasyon sülfürik asit ve %27 – 33 fuming sülfirik asit karışımı ile yürütülmüştür. Amacı, SPP'nin sülfonasyon derecesini (DS) 1.00 – 1.37 aralığında elde edilmesidir. SPP'nin içinde sülfonik asit grupları vardır. Bunlar FT-IR analizleri, DS ve yapısı NMR ile karakterize edilmiştir. Membran N,N-dimetilasetamid (DMAc) içinde SPP solüsyon tabakası oluşturularak nemlilik ve şişmenin azaldığı DS ve sıcaklıkla görülmüştür. Proton iletkenliği SPP'de sıcaklık ve DS ile artmıştır, yaklaşık 10⁻² S/cm olarak bulunmuştur [10].

Liu F. Ve arkadaşları yaptığı çalışmada, destek maddesi olarak gözenekli PTFE kullanmasıyla, Nafion/PTFE kompozit membranları hazırlamış ve yakıt hücresinde denemişlerdir. Buna göre kompozit membranların yapısındaki teflon oranının artması membranı daha hidrofobik hale getirmektedir. Bu da yapıda bulunan su miktarının az olması anlamına gelir. Kompozit membran yapısındaki PTFE'nin porozitesi arttıkça, aynı koşullarda yakıt hücresi performansı artmaktadır. Aynı koşullarda kompozit membranlı hücre performansı, Nafion 115 membranlı hücre performansından daha iyidir, ayrıca aynı koşullarda daha hidrofobik olan kompozit membranın kullanıldığı yakıt hücresi performansı diğerlerinden daha iyidir [11].

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada Polistiren ve katkı maddesi olarak kullanılan zeolit ile çeşitli denemeler sonucu membranlar hazırlanmıştır.

Polistiren; monomer haldeki stiren'den polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir. Petrolden elde edilir. Plastik endüstrisinde daha çok PS kısaltması ile kullanılır. Oda sıcaklığında, polistiren katı halde termoplastiktir, fakat enjeksiyon veya ekstrüzyon ile işlenirken yüksek sıcaklıklarda eriyik hale gelir. Daha sonra soğutularak katılaşması sağlanır. Cam berraklığında, kolay renklenebilen, parlak sert yüzeyli, katı ve gevrek olan, tatsız ve kokusuz, çok iyi elektrik özelliğine sahip, kaynak edilebileni gevrek olmakla birlikte kolay işlenir ve ucuzdur. Kolay alev alır alevin dışında da parlak şekilde yanmaya devam eder. UV ışınlarına karşı iyi direnç gösterir. Polistirenin aromatik ve klorlu hidrokarbonlarda, esterlerde çözünür. Suda, genel olarak alkollerde, heptan ve asetonda çözünmez. Su buharı, oksijen, azot gibi bir çok gazı özellikle geçirir. Nem absorpsiyonu düşüktür.

İzolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller eve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın olarak kullanılır. Şekilli köpüklendirilmiş PS paketlemede, kalıp dökümünde ve çelik beton yapılarda, oyuncak, mutfak eşyalarında kullanılır.

ZSM5 Zeoliti; alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarına göre farklılaşırlar. Doğada bulundukları gibi yapay olarak da üretilirler. Günümüzde birçok sentetik zeolit yapılarındaki silisyum/alüminyum oranı, sentez sırasında ya da sonradan yapılan işlemlerle denetlenebiliyor. Dolayısıyla elde edilen malzemelerin özelliklerindeki çeşitlikler artıyor. Beyaz pudra görünümünde kokusuz ve suda çözünürlüğü ihmal edilebilen yapıdadır. Tüm koşullar altında depolanabilir ve saklanabilir.

Zeolitler endüstride, adsorban, iyon değiştirici ve şekil seçici katalizör olarak çok çeşitli kullanımları olan malzemelerdendir. Son yıllarda yapılan çalışmalarla, zeolitlerden optik, elektronik, optoelektronik, termoelektronik ve manyetik özellikleri olan ileri malzemeler, gaz/sıvı karışımlarını ayırmakta kullanılabilecek membranlar, sensörlerde kullanılabilecek ince filmler, ısı pompalarında ve difüzyon sınırlamalı reaktörlerde kullanılabilecek kaplamalar hazırlanabiliyor.

Bu çalışmada PEMYH'de katyon değiştiren membran için polistiren maddesinin membran haline getirilmesi ve katkı maddesi olarak H-ZSM-5 zeolitinin ekleme işlemleri sol-jel metodu kullanarak birkaç basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kullanılacak zeolit partikül boyutu mümkün olduğunca küçültülmüştür. Daha sonra Polistiren belirli sıcaklıkta, 1,2-Dikloroetan ile çözülür. Hazırlanan asetil sülfat çözeltisi yardımıyla polistiren çözeltisinin sülfonasyon işlemi gerçekleştirilir. Sülfonlanmış polistiren çözeltisine belirli

yüzdelerde zeolit eklenerek çözeltinin jel haline gelmesi sağlanır. Şekillendirilip kurutularak işlem tamamlanır. Membran sentezi gerçekleştirildikten sonra membran karakterizasyonu yapılır.

Yapılan çalışmalarda membranın su tutma ve iyon değişim kapasiteleri incelenmiştir.

3. Sonuç – Tartışma

Bu çalışmada yüksek sıcaklığa dayanıklı, mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek, proton iletkenliği yüksek, iyon değiştirme kapasitesi yüksek, elektriksel iletkenliği olmayan ve ucuz alternatif kompozit membranlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla polistiren bazlı ve kütlece belirli yüzdelerde destek malzemesi olarak kullanılan HZSM-5 Si/Al=500 içerecek şekilde membran sentezlenmiştir. Bu sentezler sonucu oluşan membranların yüzeyleri parlaktır ve kırılkan yapıdadır. Özellikle zeolit miktarının artmasıyla su tutma kapasitelerinin azaldığı yani zeolit parçacıklarının gözenekleri doldurduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra sentezlenen membranlarda su içersinde herhangi bir şişme özelliği gözlenmemiştir. Zeolit miktarıyla iyon değişim kapasitelerinin de arttığı tespit edilmiştir.



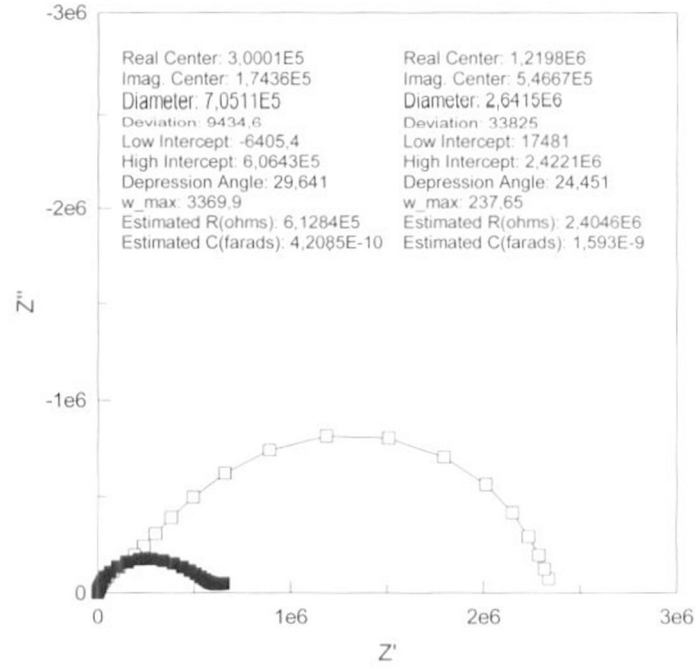
Şekil 1. Saf polistiren (yeşil) ve sülfolanmış polistirenin (mavi) FT-IR spektrumu

Yapılan FT-IR analizleri sonucunda saf polistirenin sonuçları, teorik olan sonuçlarla örtüşmektedir. Buna göre kullanılan malzeme istenilen özelliktedirler. Şekil 1 dikkate alındığında sülfonasyon sonucu oluşması gereken bazı piklerin oluşmadığı görülmüştür. Bununda sebebinin membran kalınlığının istenilen değerde olmamasıdır.



Şekil 2. %1 HZSM-5 (Kırmızı), %3 HZSM-5 (Mavi) ve %5 HZSM-5 (Yeşil) içeren membranlara ait FT-IR spektrumu

Yapıya zeolit katılması sonucunda FT-IR analizinde oluşması gereken bandların $1000 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında oluşması gerekmektedir. Şekil 2 incelendiğinde bu piklerin %3 ve %5 HZSM 5 içeren membranlar için oluşmadığı görülmüştür, bunun sebebinin zeolit parçacıklarının etrafının polistiren tarafından kaplanması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. %3 HZSM-5 içeren membranın direnç grafiği

Yapısında %3 H-ZSM-5 içeren membran numunesinin dielektrik analizi sonucu, kuru numunenin direncinin nemli numunenin direncinden daha büyük olduğu ortaya çıkmıştır. Teorik olarak relatif nem azaldıkça yığın direnci artar bu durum sonuçlarımızla örtüşmektedir.

4. Teşekkür

Bu çalışma DPT projesi 2003K120470-32 ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi 06-2005/31 kodlu projeler tarafından desteklenmiştir.

5. Referanslar

1. Schatz Energy Research Center, Humbolt State Universty, Arcata, CA 95521, "Fuel Cells" and "Fuel Cell FAQs" And "The PEM Fuel Cell Schematic" <http://www.humboldt.edu> (2005)
2. Grot, W. G. F., Munn, G. E., Walmsley, P. N., paper presented at the 141st National Meeting of the Electrochemical Society, Abstract no 154, May 7 – 11 (1972).
3. Ralph, T., "Proton Exchange Membrane Fuel Cell:Progress in Cost Reduction of the Key Components", Platinum Metals Review, 41, 102 – 113 (1997).
4. Vanderborg, N. E., Kimble, M. C., Huff, J. R., Hedstrom, J. C. "In 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Proceedings", Society of Automotive Engineers Inc., Conversion, San Diego, CA, 3 (407), 3 – 7 (1992).
5. Sheng – Li Chen, L. Krishnan, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, "Ion Exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells", Journal of Membrane Science, 243, 327 – 333 (2004).
6. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A., "Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cell", Journal of Membrane Science, 225, 63 – 76 (2003).
7. Zhi – Gang Shao, Prabhuram Joghee, I – Ming Hsing, "Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", Journal of Membrane Science, 43 – 51 (2004).
8. V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton Investigaiton of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation, Journal of Membrane Science, 232, 31 – 44, (2004).
9. Young – Taek Kim, Ki – Hyun Kim, Min – Kyu Song, Hee – Woo Rhee, "Nafion/ZrSPP composite membran efor high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", Current Aplied Physics (2005).
10. Yan Gao, Gilles P. Robertson, Michael D. Guiver, Xigao Jian, Serguei D. Mikhailenko, Keping Wang, Serge Kaliaguine, "Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials", Journal of Membrane Sience, 227, 39 – 50, (2003).
11. Liu, F., Yi, B., Xing, D., Yu, J., Zhang, H., "Nafion/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell Applications", Journal of Membrane Science, 212, 213 – 223, (2003).

YAPILARIN GÜÇLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN KOMPOZİTLER

FIBRE REINFORCED COMPOSITES FOR SEISMIC RETROFITTING

Evren Çağlım BAYRAMOĞLU*, Tamer SINMAZÇELİK*, **, Volkan
GÜNAY*

*TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze
Yerleşkesi, KOCAELİ.

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ, Mühendislik Fakültesi, Veziroğlu
Kampüsü, KOCAELİ.

evren.bayramoglu@mam.gov.tr

Özet

Binalar, çeşitli nedenlerle üzerlerine gelen yükleri taşıyamaz duruma geldiklerinde onları kullanmaya devam edebilmek için güçlendirilmeleri gerekir. Ülkemizdeki bina ve diğer yapıların güçlendirme ihtiyaçları, kötü yapım ve deprem hasarları nedeniyle artmıştır. Farklı güçlendirme yöntemleri olmasına rağmen özellikle ABD ve Japonya' da yaygın kullanım alanı bulan fiber takviyeli polimer (FRP) ile yapıların güçlendirmesi tekniği son yirmi yıldır hızlı gelişme göstermektedir. Fiber takviyeli polimerler, malzemenin hafif olması, korozyon tehlikesinin bulunmaması, köşelerde bükülebilmesi gibi üstünlükleri ile son derece kullanışlı bir onarım ve güçlendirme uygulaması olarak kendini göstermektedir. FRP' ler özellikle depreme karşı güçlendirme uygulamalarında tercih edilirler. Bu tür kompozitlerde fiberler tek veya çok yönde bulunabilmektedir. Kompozitlerin güçlendirme özellikleri, kullanılan fiber ve matrislerin türüne ve uygulama şekline göre değişebilmektedir. Bu bildiride, yapıların güçlendirilmesinde kullanılmakta olan fiber takviyeli bir güçlendirme sistemi, laboratuvar ölçekli olacak şekilde kolonlara sargılanmıştır. Sargılamada farklı fiber türleri ve fiber oryantasyonları kullanılmıştır. Sargılanmış olan beton kolonlara basma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Fiber takviyeli polimerler, yapıların güçlendirilmesi.

Abstract

When buildings become unable to bear the loads that are placed on them they need to be reinforced in order to continue to be used. The need for

reinforcement for buildings and other structures in our country have increased because of poor construction and earthquake damages. Although there are several reinforcement methods, there have been fast developments for the last twenty years in the technique of strengthening buildings using fibre reinforced polymer (FRP) which has been widely in the USA and Japan. Fibre reinforced polymers have become a very convenient means of repair and reinforcement because of being lightweight, free from corrosion and able to be bent at the corners. FRP's are preferred particularly in applications of reinforcement against earthquake. In such composites, fibres can be unidirectional or multidirectional. The reinforcement capabilities of composites vary depending on the type and the method of application of fibres and matrices used. In this report, a fibre reinforced strengthening system used for reinforcing buildings has been wrapped around columns at laboratory scale. Different fibres types and fibre orientations have been used when wrapping. The wrapped concrete columns have been subjected to pressing experiments and the results were discussed.

Keywords: Fibre reinforced polymers, seismic retrofitting.

1. Giriş ve Amaç

Binalar, çeşitli nedenlerle üzerlerine gelen yükleri taşıyamaz duruma geldiklerinde onları kullanmaya devam edebilmek için güçlendirilmeleri gerekir. Güçlendirmeyi gerektiren nedenler; eskime, kural ve koşulların değişmesi, herhangi bir nedenle hasar görme olarak sıralanabilir. Yangın, patlama, çarpma ve deprem gibi olayların binada oluşturduğu hasar önemli boyutlarda olunca onarımla yetinmek mümkün olmaz, onarımla birlikte taşıyıcı sistemin bazı elemanlarının ya da tümünün güçlendirilmesi gerekebilir [1]. Bu betonarme kirişlerin klasik yöntemlerle güçlendirilmesi çok güçtür. Sorunlardan en önemlisi binanın boşaltılma zorunluluğudur. Bu yöntemlerde kirişe yeni donatıların eklenmesi, bu donatıların eski kirişle birleşiminin sağlanması, kiriş kesitlerinin zorunlu olarak genişletilmesi uzun ve yorucu çalışmaları gerektirir. Epoksi reçinelerin yapı teknolojisine girmesi ise betonarme kirişlerin güçlendirilmesi sorununu büyük ölçüde kolaylaştırmıştır. Çelik plakalar kiriş altlarına eğilme donatısı olarak ve kiriş yanlarına kayma donatısı (etiriye) olarak yapıştırılırken kompozitle güçlendirilmiş kirişler daha rijit, daha yüksek mukavemetli ve daha az kırılma riski taşırlar. Son yıllarda çelik yerine karbon fiberleriyle donatılmış epoksi matrisli şeritler veya levhalar kullanılmaya başlanmıştır. Çelik kadar güçlü olan bu malzemelerin yerine uygulanması yine epoksi reçinesi ile yapıştırılarak gerçekleştirilir. Bu kompozitleri sadece kirişlerin değil kolonların güçlendirilmesinde de kullanmak mümkündür [1 – 3]. Çeşitli geometrik özelliklerde bulunan FRP' ler, deprem güçlendirilmesinde genellikle kullanıma hazır karbon fiber takviyeli polimer örtüler halinde kullanılır. Duvar kağıdını veya kumaşı andıran fiber katmanları genellikle 0.5 metre eninde rulolar halinde satılır.

Yapı elemanları üzerine reçine sistemi ile uygulanan FRP' ler çok yüksek çekme dayanımına sahiptir ancak bu dayanım, malzemenin uygulama şekli ve işçilik kalitesi ile değişebilir. Sonuçta ortaya çıkan kompozit malzemenin özellikleri kullanılan elyaf (fiberler) miktarı ile yakından ilgilidir. Kolon uygulamaları FRP örtüsünün kolon çevresine sarılmasıyla ve üst üste bindirilerek yeterli tutunmanın sağlanmasıyla gerçekleştirilir. Bu tür uygulamada söz konusu yüksek dayanım FRP örtüsü eleman yüzeyinden sıyrılmadan kolaylıkla elde edilir. Bu nedenle FRP örtüsü, kolon enine donatısı olarak kullanıma elverişlidir. Duvar gibi düz yüzeye sahip elemanlarda FRP uygulaması sargı şeklinde yapılamaz. Fiber yerleşimi kompozitin mekanik özelliklerini direkt olarak etkilediğinden, ana yükü taşıyacak olan yönde çok sayıda katmanın yerleştirilmesi mantıklıdır. Bu yaklaşımın bazı yapılar için işe yaramasına rağmen genellikle yük taşıma yeteneği 0° , $\pm 45^\circ$ ve 90° yönlerde olmak üzere bir dizi farklı oryantasyon ile dengelenir [4]. Bazı kompozitlerde tüm fiberler ana eksene paralel olacak şekilde yönlendirilmiştir, bu kompozitlerin bu yöndeki yük taşıma kapasiteleri maksimum değerlerdir. Ancak fiberlere dik doğrultuda sadece matris çalışmaktadır; bu nedenle mekanik özellikler büyük oranda düşer. Bazı kompozitlerde ise birbirine dik iki yönde ($0^\circ/90^\circ$) fiberler bulunabilir [1 – 3].

Bu çalışmada yapı güçlendirmede çoğunlukla kullanılmakta olan karbon fiber takviyelerin güçlendirme performansı benzer birim ağırlığa sahip cam ve aramid fiber takviyeleri ile karşılaştırılmıştır. Testler için, bina ve kirişlerin güçlendirme testlerinde standart olarak kullanılmakta olan küçültülmüş beton örnekleri hazırlanmıştır. Bundan başka kolonların güçlendirilmesinde farklı fiber yönlendirilmesinin ve kat sayısının performansa etkileri araştırılmıştır.

2. Materyal, Metot ve Bulgular

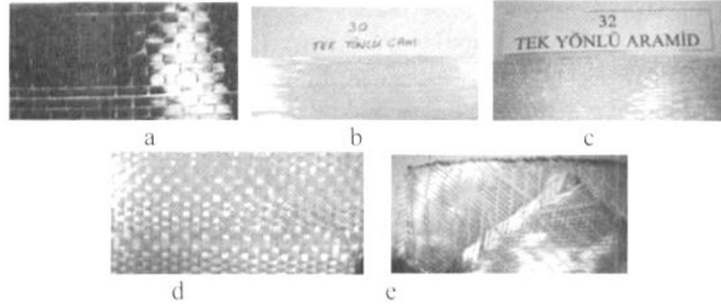
Çalışmada cam, karbon ve aramid fiberlerden üretilmiş tek ve iki yönlü takviye malzemeleri kullanılmıştır. Bu malzemelerin özellikleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan takviyelerin teknik özellikleri, *HM: High Modulus

Lif türü	Dokuma desen türü	Fıtıl kalınlığı, tex / her bir katın ağırlığı, g/m ²		Toplam kumaş ağırlığı, g/m ²
		0° (Atkı) (lif)	90° (Çözüğü)	
Karbon	-----		835 tex / 220	220
Aramid (HM*)	Bezayağı	10 tex / 3	336 tex / 200	200
E-cam	Bezayağı	10 tex / 2	600 tex / 250	250
E-cam	Bezayağı	1200 tex / 250	1200 tex / 250	500
E-cam	Bezayağı	600 tex / 150	350 tex / 150	300
E-cam	Bezayağı	2250 tex / 400	2250 tex / 400	800
E-cam	Dikişli	(+45) 400 g/m ²	(-45) 400 g/m ²	800

(Yüksek Modüllü)

Takviye malzemelerinin fiber oryantasyonları ve konstrüksiyonları Şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Takviye malzemelerinin fiber oryantasyonları ve konstrüksiyonları

- a) tek yönlü karbon fiber takviyesi b) Tek yönlü cam fiber takviyesi
c) Tek yönlü aramid fiber takviyesi
d) 0/90 yönlü dokunmuş cam fiber takviyesi
e) +45/-45 yönlü dikişli cam fiber takviyesi

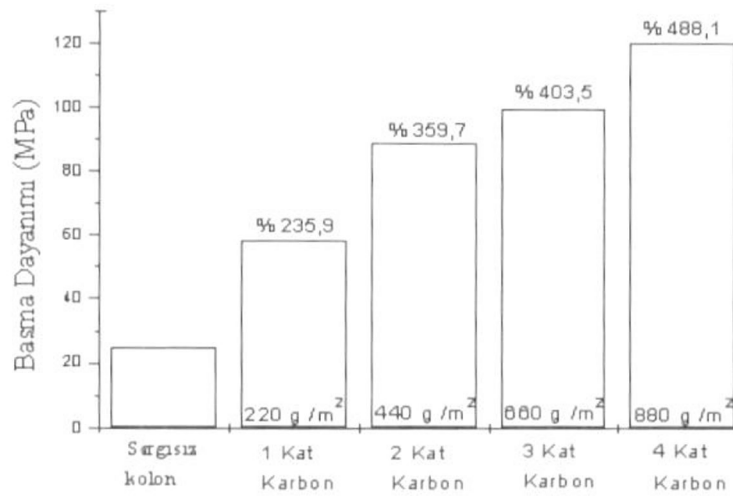
Beton örnekler yukarıdaki fiber takviyeleri kullanılarak el yatırma yöntemiyle, sismik güçlendirmede kullanılmakta olan ticari bir epoksi sistemiyle sargılanmıştır. Basma testlerinde kullanılan beton numuneler BS30 standardında hazırlanmıştır (Şekil 2). Yapılardaki kolonları temsilen üretilen silindirik numunelerin boyutları 100 mm çap ve 200 mm yüksekliğindedir. Beton numunelerin içinde donatı bulunmamaktadır. Silindirik betonlar sargılanmadan önce ve sargılandıktan sonra 200 ton kapasiteli DENISON (DMG) 7240 marka basma test cihazı ile TS 3114 ISO 4012 – Beton- Deney Numunelerinin Basınç

Dayanımı Tayini' ne göre test edilmişlerdir. Her bir tanımlama için 5 deney yapılarak ortalamaları alınmıştır.



Şekil 2. Çalışmada kullanılan beton numune

Beton silindirlere tek yönlü karbon fiber takviye uygulamalarının basma testlerine ait sonuçlar Şekil 3' te dir.

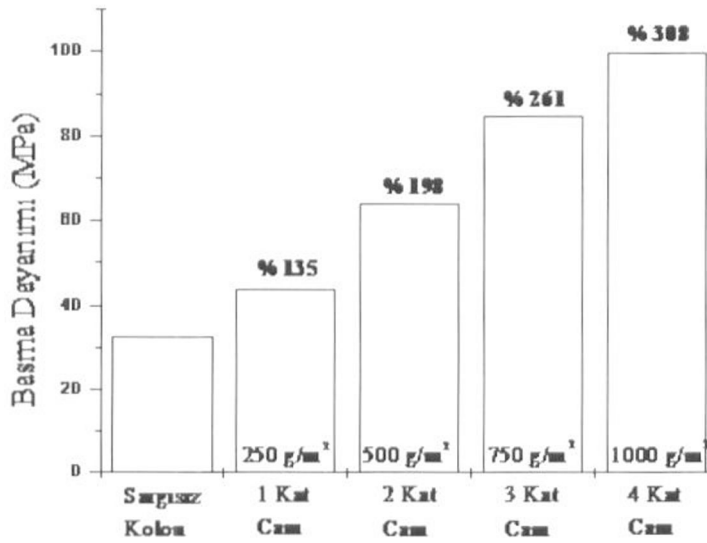


Şekil 3. Tek yönlü karbon fiber takviye ile çeşitli kat sayılarında yapılan güçlendirmelerin basma testi sonuçları

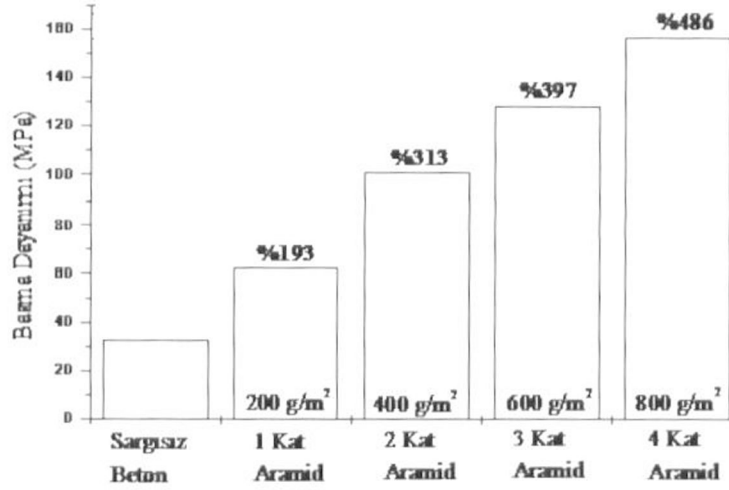
Şekil 3' ten de görüldüğü gibi karbon kumaşın kat sayısı ile elde edilen performans arasında lineer bir orantı söz konusudur. Kat sayısı arttıkça takviyenin performansı da artmaktadır. Şekil 4' te ise tek yönlü cam fiber takviye ile güçlendirilen silindirlere gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları görülmektedir. Karbon takviye ile elde edilen sonuçlara paralel olarak cam takviyede de artan kat sayısı ile performans arasında lineer bir ilişki gözlenmiştir. Sargısız kolon ile

kiyaslandığında 4 kat cam ile yapılan güçlendirmede elde edilen performans sargısız kolondan % 308 daha yüksektir. Şekil 4' ten görüldüğü üzere cam takviyesi de her bir katta performansı artırmıştır.

Şekil 5' te aramid fiberlerle yapılan kolon sargılama deneylerine ait sonuçlar görülmektedir. Gerek karbon gerekse cam takviyeler ile yapılan uygulamalardakine benzer şekilde artan sargılama katı sayısı ile elde edilen performans arasında lineer bir ilişki görülmektedir. 4 kat aramid kumaş ile sargısız betona kıyasla elde edilen performans % 486' dır. Kullanılmış olan takviyelerin metrekare ağırlıkları mümkün olduğu kadar birbirine yakın tutulmuştur. Kullanılan en hafif sargılar karşılaştırıldığında tek bir kat sargılamada en iyi performansı %204 ile karbon fiber göstermektedir. Bunu performansta % 193 artış ile aramid ve % 135 ile cam fiber takviyeler izlemektedir.



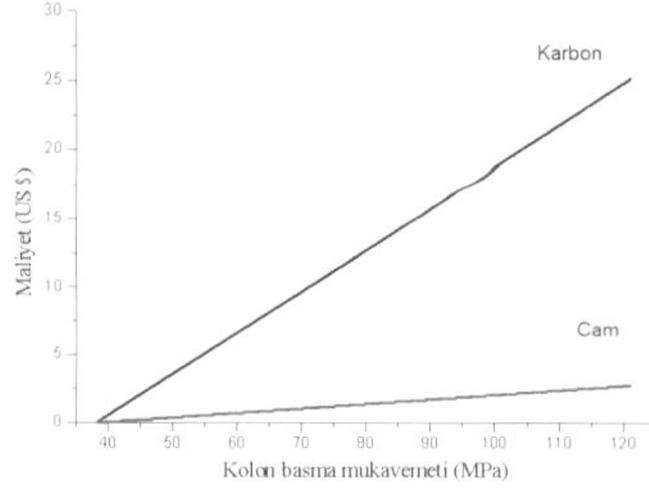
Şekil 4. Tek yönlü cam fiber takviye ile çeşitli kat sayılarında yapılan güçlendirmelerin basma testi sonuçları



Şekil 5. Tek yönlü aramid fiber takviye ile çeşitli kat sayılarında yapılan güçlendirmelerin basma testi sonuçları

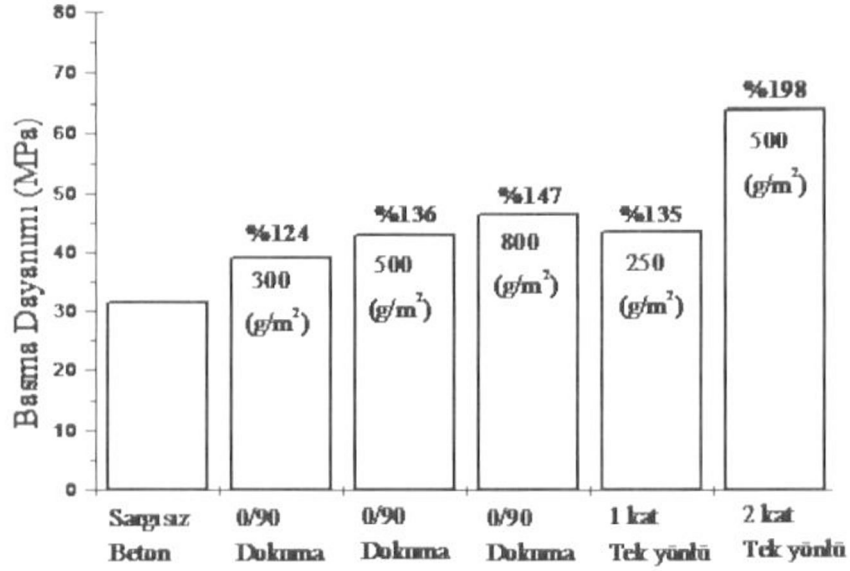
Karbon fiberlerin cam fiberlerden daha yüksek performansa sahip oldukları görülmekle birlikte aradaki fiyat farkı bu malzemelerin kullanılması halinde oluşacak maliyet farklarını ön plana getirmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken karbon ve cam fiber takviyelerin performansa katkılarının miktarının karşılaştırılmasıdır. Deneysel veriler ile yaklaşık hem cam hem de karbon fiber takviye ile 4 katlı uygulamalar yapmak sureti ile 100-120 MPa seviyesinde bir kolon mukavemeti elde edilebilmektedir. Bunun yanında hedeflenen bir kolon mukavemetini sağlayacak karbon ve cam fiber takviyeleri arasında ise yaklaşık 14 kat maliyet farkı vardır (Şekil 6). Deneysel çalışmada kullanılan silindirlerin etrafının sargılanması için kullanılan takviyelerin metrekare fiyatları Ocak 2004 itibarı ile tek katlı karbon için 65 USD, cam fiber takviye için ise 4.75 USD' dir.

Sargısız kolon ile kıyaslandığında 4 kat karbon ile yapılan güçlendirmede elde edilen performans sargısız kolondan %488 daha yüksektir. Bir kolonun 90 MPa basma mukavemetine sahip olması isteniyor ise – ki bu normalde istenen standart bir kolonun sahip olduğu mukavemet değerinin üç katıdır - bunu karbon fiber takviye yerine cam fiber takviye ile de gerçekleştirmek söz konusudur. Cam fiber takviye ile yapılan uygulamanın ise 14 kat daha ucuz olduğu göz önünde tutulmalıdır. Her iki malzemenin de tatbik edilme işçilikleri ve teknikleri ile ilgili aralarında herhangi bir farklılık olmadığı düşünüldüğünde güçlendirme uygulamalarında cam fiberlerin tercih edilmesi olanaklıdır. Aramid fiberli uygulamaların maliyeti hem karbon hem de cam fiberlerden yüksektir.



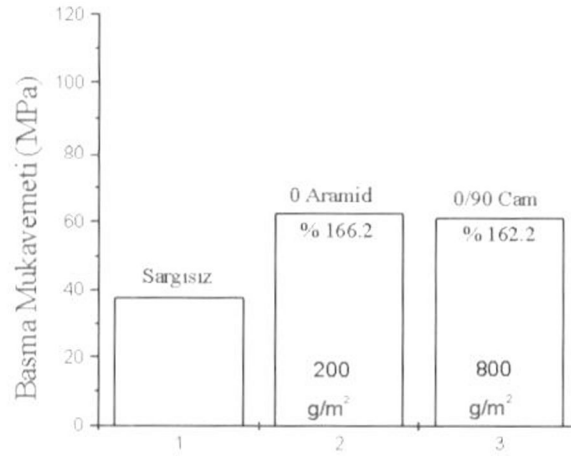
Şekil 6. Karbon ve cam fiber takviye ile güçlendirmenin basma mukavemeti ile değişen maliyeti

Şekil 7' de $0^\circ/90^\circ$ oryantasyonlu dokuma cam fiber takviyesi ile yapılan güçlendirmelerin katkısı tek yönlü cam fiber takviyesinin katkısı ile karşılaştırılmıştır. 300, 500 ve 800 g/m² lik takviyeler ile yapılan sargılamalarda % 147' lere varan performans artışı gözlenmiştir. Örneğin 250 g/m² lik 1 kat tek yönlü cam fiber takviyeli sargılamada elde edilen performans değeri 500 g/m² lik $0^\circ/90^\circ$ dokuma cam kumaştan elde edilen performans değerine eşdeğerdir. Bununla beraber 500 g/m² lik tek yönlü takviye aynı ağırlıktaki $0^\circ/90^\circ$ kumaşın performansından % 62 daha fazladır.



Şekil 7. Dokunmuş ve tek yönlü cam takviye ile yapılan güçlendirmelerin basma testi sonuçları

Şekil 8' de en hafif aramid fiber takviye ve sargılamada problem yaratmayacak mümkün olabilen en ağır (800 g/m²) cam fiber takviyelerinin sargılama sonrası performansları görülmektedir. Burada karşılaştırma için orijinali +45/-45 derecelik açılarla üst üste yatırılarak dikişli birleştirme ile üretilmiş cam fiber takviyesi kullanılmıştır. Dikişli olarak üretilmiş olan tek bir kat cam fiber takviye, tek yönlü aramid fiber takviye ile yapılarına eşdeğer bir performans göstermiştir.



Şekil 8. Tek yönlü aramid, 0°/90° yönlü cam takviye (Dikişli, orijinali +45/-45) ile yapılan güçlendirmelerin basma testi sonuçları

3. Sonuç ve Tartışma

Güçlendirilmiş kolonların performansının fiber türü ile birlikte takviyenin kat sayısı ile ilgili olduğu görülmüştür. Bununla beraber takviye malzemelerini oluşturan fiberlerin farklı yönelmesi, kolon sargılamasının performansına etki etmektedir. Güçlendirilmek istenen kolondan beklenen performans, kat sayısı ve fiber oryantasyonu kullanılarak, farklı fiber türleri ile tasarlanabilecektir. Çalışmanın sonuçları cam fiber takviyelerin, yapıların deprem riskine karşı güçlendirilmesinde kullanılmakta olan karbon fibere ekonomik alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4. Literatür

- [1] Externally bonded FRP reinforcement for RC structures, technical report of fib. July 2001, Lausanne, Switzerland.
- [2] Bonacci, J. Rehabilitation of RC Infrastructure using externally bonded FRP, proceedings of ACM BS Montreal, 2000: 561 – 568.
- [3] Mehta, P.; Monterio J., Concrete structure properties and materials, Second edition Englewood Cliff: Prentice- Hall, 1993, 160 – 164.
- [4] Campbell F.C., Manufacturing Process for Advanced Composites, 2004.

İNŞAAT SEKTÖRÜNE YÖNELİK POLİMERİK KOMPOZİT MALZEMELERİN TANITIMINDA MİMARİ TASARIM SÜRECİNDE KULLANILABİLECEK BİR TANITIM – ENFORMASYON MODELİ

Doç.Dr. Nejat ARAL

Beykent Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi

Yazışma adresi: Fulya deresi sok. Fulya sitesi H Blok D:5 Beşiktaş /İstanbul

aralnejat@superonline.com

- Çok sayıda ve her biri için yüksek sayılarda çeşitlilikte seçeneklerin söz konusu olduğu girdilere dayalı bir süreç olan inşaat sektöründe, nihai ürün olan binanın, niceliksel ve niteliksel özellikleri, taşıyıcı sistem projesi (statik proje), elektrik tesisatı projesi, sıhhi tesisat projesi, ısıtma havalandırma tesisatı projeleri vb. projeler yanında özellikle ‘mimari proje’ de ortaya konulmaktadır.
- Yapılabilirlik etüdü (feasibility), fikir projesi (concept design), ön proje (scheme design), uygulama projesi (working drawings), mahal – sistem – nokta detayları (detail design), metraj – keşif (bills of quantities), vb. evrelerden oluşan karmaşık bir süreç olan mimari projenin hazırlanması hemen her zaman kısıtlı süreler içinde, kısıtlı maliyetlerle gerçekleştirmek durumunda olan ve etkin tanıtım – enformasyon modellerine ihtiyaç duyulan bir süreçtir.
- Gerek TMMOB Mimarlar Odası Mimarlık Hizmetleri Şartnamesi gibi ulusal, gerekse RIBA (Royal Institute of British Architects) gibi uluslararası saygınlık kazanmış şartnameler incelendiğinde görülmektedir ki mimari tasarım sürecinin (ve tabii ki inşaat sektörünün) nihai ürünü olan binanın bünyesinde yer alacak olan malzemelerin belirlenmesi yukarıda sözü edilen proje evrelerinin tümüne yayılmaktadır.
- Ancak mimari tasarım sürecinin doğası ve bu sürecin kendine has akışı (algoritma) ile malzeme secimi kararlarının bu algoritma içindeki yer ve zamanları konusunda yeterli bilgiye sahip olmayan yapı malzemeleri satışı piyasasının, sektörde kullanılmakta olan; reklam, broşür, katalog vb. tanıtım – enformasyon araçlarının karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde tahin edici rol oynadığı düşünülebilir. Söz konusu tanıtım – enformasyon sistemlerinin dayanmakta olduğu genel kabulün, malzeme seçimi kararlarının, proje tamamlandıktan sonra, inşaat safhasına ait

mekanizmalar olduğu şeklinde gözlemlenmektedir. Şu veya bu yaygınlık düzeyindeki bazı yanlış uygulamaların gözlemlenmesinden hareketle ulaşıldığı düşünülebilecek olan bu varsayım ise, bilindiği gibi, gelişmiş ülkeler inşaat sektörlerinde kabul görmeyen ve tanıtım – enformasyon sistemlerin oluşturulmasında etkili olmayan bir varsayımdır.

- İşte bu belirlemeden hareketle, mimari tasarım sürecinin gerekli olan tüm evrelerinde kullanılabilmek amacıyla olan bir enformasyon sisteminin, işlemler, elemanlar, malzemeler vb. başlıkların şu veya bu şekilde sınıflandırılmalarından oluşması durumunda, mimari tasarım sürecinin doğasına uymadığı ve tanıtmak istediği malzemelerin (özellikle polimerik kompozitlerin de aralarında bulunduğu yeni malzemelerin) nihai ürün bünyesinde yer almasının sağlanması bakımından etkili olamadığı görülmektedir.
- İnşaat sektöründeki kurumsallaşmanın yüksek düzeyde olduğu ve buna bağlı olarak da mimari proje hazırlama sürecinde ulusal ve uluslar arası şartnamelere uyulduğu, ülkeler inşaat sektörlerinde gözlemlenmektedir ki; tanıtım – enformasyon sistemleri, mimari tasarım sürecinin doğasına uyum göstererek mimarın malzeme seçimi kararlarını verdiği ve diğer rol alanlarla birlikte, şartnameler uyarınca müzakere edilmesinin söz konusu olduğu safhalarda mimara ulaşmak ve deyim yerindeyse geç kalmamak konusunda büyük gayret içindedirler.
- Sonuç olarak, malzemelerin (özellikle polimerik kompozitlerin de aralarında bulunduğu yeni malzemelerin) nihai ürünün bünyesinde yer almasının temini konusunda etkili olabilecek bir tanıtım – enformasyon sisteminin, mimari tasarım sürecindeki temel kavramlar olduğu düşünülen, 'yapıyı oluşturan ana ve alt fonksiyonlar' kavramlarına dayalı bir model olmasının gerekli olduğu ön görülmektedir.
- Söz konusu kavramsal çerçeveye uyan; Kanada Industrialisation Forum dergisi ve bu derginin editörü üniversite kurumlar ile geçtiğimiz yıllarda faaliyetine son verilmiş olan T.B.T.B.A.K Yapı Araştırma Enstitüsü tarafından ortaya atılmış ve tarafımızca geliştirilerek CAD (computer aided design) ortamında mimari tasarımda kullanılmak üzere katman (layer) vb. özellikleri uygulamaya yönelik olarak düzenlenmiş ve halen gerek profesyonel mimari tasarımda gerekse mimari proje eğitiminde, özellikle de 'design – technologie integration' stüdyo çalışmalarında kullanılmakta olan model aşağıda kısaca tanıtılmaktadır.
- Model 10 sütun ve 25 satırdan oluşan bir matriks olup sütunlar ana fonksiyonları satırlar ise alt fonksiyonları kapsamaktadır. Modelin kullanımında herhangi bir tasarım kararı başlığı bir ana fonksiyon ve bir alt fonksiyonun birlikte anılması söz konusudur (yan kabuk / duvar dış bitirme) gibi

Ana Fonksiyonlar

- 1-Taşıyıcı sistem
- 2-Alt kabuk
- 3-Yan kabuk
- 4-Üst kabuk
- 5-Yatay bölmeler
- 6-Düşey bölmeler
- 7-Düşey bağlantı
- 8-Donatım
- 9-Döşem
- 0-Dış işler

Alt Fonksiyonlar

- A-Temeller
- B-Kolonlar
- C-Perdeler
- D-Kirişler
- E- Kat Döşemeleri
- F-Döşeme gövdesi
- G-Döşeme üst tamamlayıcı
- H-Döşeme üst bitirme
- I-Döşeme ısı yalıtımı
- J-Döşeme su yalıtımı
- K-Duvar gövdesi
- L-Duvar dış tamamlayıcı
- M-Duvar dış bitirme
- N-Duvar iç tamamlayıcı
- O-Duvar iç bitirme
- P-Duvar ısı yalıtımı

Q-Duvar su yalıtımı

- R-Pencereler – Kapılar
- S-Döşeme alt tamamlayıcı
- T-Döşeme alt bitirme
- U-Ses yalıtımı
- V-Korkuluk
- W-Sabit tefriş
- X-Hareketli tefriş
- Y-Tesisat
- Z-Peyzaj

EK : MODELİN AÇILIMI

1/A Taşıyıcı sistem / temeller gövdesi	7/F Düşey bağlantı / döşeme
1/B Taşıyıcı sistem / kolonlar tamamlayıcı	7/G Düşey bağlantı / döşeme üst
1/C Taşıyıcı sistem / perdeler bitirme	7/H Düşey bağlantı / döşeme üst
1/D Taşıyıcı sistem / kirişler tamamlayıcı	7/S Düşey bağlantı / döşeme alt
1/E Taşıyıcı sistem / döşemeler bitirme	7/T Düşey bağlantı / döşeme alt
2/F Alt kabuk / döşeme gövdesi	7/V Düşey bağlantı / korkuluk
2/G Alt kabuk / döşeme üst tamamlayıcı	8/W Donatım / sabit tefriş
2/H Alt kabuk / döşeme üst bitirme	8/X Donatım / hareketli tefriş
2/I Alt kabuk / döşeme ısı yalıtımı	9/Y Döşem (tesisat) / sıhhi
2/J Alt kabuk / döşeme su yalıtımı	9/Y Döşem (tesisat) / ısıtma
2/K Alt kabuk / duvar gövdesi klima	9/Y Döşem (tesisat) / soğutma-
2/L Alt kabuk / duvar dış tamamlayıcı	9/Y Döşem (tesisat) / aydınlatma
2/M Alt kabuk / duvar dış bitirme	9/Y Döşem (tesisat) / zayıf akım
2/N Alt kabuk / duvar iç tamamlayıcı	9/Y Döşem (tesisat) / asansör
2/O Alt kabuk / duvar iç bitirme	0/Z Dış işler / sert peyzaj
2/P Alt kabuk / duvar ısı yalıtımı	0/Z Dış işler / yumuşak peyzaj
2/Q Alt kabuk / duvar su yalıtımı	0/Z Dış işler / diğer
3/K Yan kabuk / duvar gövdesi	
3/L Yan kabuk / duvar dış tamamlayıcı	
3/M Yan kabuk / duvar dış bitirme	
3/N Yan kabuk / duvar iç tamamlayıcı	
3/O Yan kabuk / duvar iç bitirme	
3/P Yan kabuk / duvar ısı yalıtımı	
3/Q Yan kabuk / duvar su yalıtımı	
3/R Yan kabuk / pencereler -kapılar	
4/F Üst kabuk / döşeme gövdesi	
4/G Üst kabuk / döşeme üst tamamlayıcı	
4/H Üst kabuk / döşeme üst bitirme	
4/S Üst kabuk / döşeme alt tamamlayıcı	
4/T Üst kabuk / döşeme alt bitirme	
4/I Üst kabuk / döşeme ısı yalıtımı	
4/J Üst kabuk / döşeme su yalıtımı	
4/R Üst kabuk / pencereler -kapılar	
5/F Yatay bölmeler / döşeme gövdesi	
5/G Yatay bölmeler / döşeme üst tamamlayıcı	

- 5/H Yatay bölmeler / döşeme üst bitirme
- 5/S Yatay bölmeler / döşeme alt tamamlayıcı
- 5/T Yatay bölmeler / döşeme alt bitirme
- 5/I Yatay bölmeler / döşeme ısı yalıtımı
- 5/J Yatay bölmeler / döşeme su yalıtımı
- 5/U Yatay bölmeler / döşeme ses yalıtımı
- 6/K Düşey bölmeler / duvar gövdesi
- 6/N Düşey bölmeler / duvar iç tamamlayıcı
- 6/O Düşey bölmeler / duvar iç bitirme
- 6/P Düşey bölmeler / duvar ısı yalıtımı
- 6/Q Düşey bölmeler / duvar su yalıtımı
- 6/U Düşey bölmeler / duvar ses yalıtımı
- 6/R Düşey bölmeler / pencereler –kapılar

ÇOK EKSENLİ ÇOK KATLI (MULTIAXIAL MULTILAYERED) KOMPOZİT LİF TAKVİYELERİNİN POLİMERİK KOMPOZİTLERDE KULLANIMI VE AVANTAJLARI

Tunç Serif ÜSTÜNEL
(Ürün Müdürü)
METYX – TELATEKS A.S.

Çok eksenli örgüler üretilmeye başlandığı 1980'lerin sonundan günümüze kadar hızlı ve etkin bir şekilde polimerik kompozitlerde benimsenmiş ve artan bir trendde üretim süreçlerine dahil edilmistir.

Çözümlü örgü tekniğinde bu iş için özel tasarlanmış bir teknoloji ile çok eksenli ve çok katlı bir şekilde üretilen "multiaxial" örgüler, kompozit lif takviyeleri dünyasına yepyeni bir boyut kazandırmış ve kompozit ürün imkanları bakımından yepyeni açılımlar sağlamıştır.

İlk etapta, örgü içindeki iplik geometrisinin klasik takviyelere göre farklı olması sayesinde, temel takviye iplikleri olan cam, aramid ve karbon liflerinin örgü içinde daha etkin kullanımı mümkün olmaktadır.

Çok eksenlilik ve çok katlılık imkanı ile de laminat içinde farklı yönlerde ve en optimum düzeylerde mukavemet elde edilebilmektedir. Üretim süreçlerinde işçilik-malzeme tasarrufları kazanılmış ve belki de en önemlisi polimerik kompozitleri tasarlayan kişilere esneklik, seçenek sansı ve daha üstün özelliklerde malzeme sansı vermiştir.

Bu kazanımlar sayesinde çok eksenli örgülerin kullanımı polimerik kompozit üretim içeren enerji, marin gibi birçok sektörde artmıştır ve artmaktadır.

Sürekli gelisen, kendini yenileyen ve devinimi yüksek bir alan olan polimerik kompozitlerde daha hafif, daha güçlü ve daha rekabetçi ürün üretme yarısındaki üreticiler için muultiaxial ürün grubu alternatifsiz bir ürün grubu haline gelmiştir.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
17-19 Kasım 2006 - İZMİR

ODUN/TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER

WOOD/THERMOPLASTİK COMPOSITES

Yrd. Doç. Dr. Fatih MENGELOĞLU
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Fakültesi
Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü
Tel:344 221 1429

fmengelo@ksu.edu.tr

Özet

Odun lifi yada unlarının plastik matrisi içerisine katılması sonucunda elde edilen kompozit malzemeye odun-plastik kompozit (OPK) denilmektedir. Bu malzemenin üretimi için ihtiyaç duyulan odunsu materyal ve plastik matrisi ülkemizde mevcut olup enjeksiyonlu kalıplama yöntemi, ekstrüzyon yöntemi veya ekstrüzyon olmaksızın ısıtmalı ve yüksek devirli karıştırıcılar yardımıyla üretim gerçekleştirilebilir. Bu tip bir üretimin gerçekleştirilmesi ise ülkemizdeki mevcut plastik, tarımsal ve orman endüstrisi atıklarının değerlendirilmesini sağlayarak hem ülke ekonomisine hem de kırsal kesime katma değer sağlanabilecektir. OPK üretimi aynı zamanda plastik ve orman endüstrisinin ürün yelpazesinde gelişmeler meydana getirecek ve yeni pazarlar oluşturabilecektir. Sonuç olarak OPK üretimi hem hammadde hem de kullanım olanakları bakımından Türkiye için iyi bir potansiyele sahiptir.

Abstract

Composite materials combine two or more materials to form a new material having better properties than materials by themselves. When wood and plastic are used as materials resulted material is called wood – plastic composites (WPCs). First known WPC (Bakelite) was produced in 1907 by combining phenolics and wood flour. This type of composites is known as wood – thermoset plastic composites. First Wood – thermoplastic composites were patented in Italy around 1920s by combining polypropylene and wood flour through extrusion process. This process was not well accepted around the world until one American company start using this technology in automotive industry in 1983. Other companies showed interest in WPCs especially lumber industry. After the acceptance of wood – plastic composite lumbers in housing applications (decking),

manufacturing of WPCs has boomed in 1990s. Principia Partners reported that total market value of WPCs lumbers are expected to reach 1 billion dollars by 2007.

Traditionally plastic industry use organic filler such as mica, calcium carbonate, glass fiber and clay as a filler or reinforcer to modify the plastic matrix. Nowadays organic fillers like wood flour or wood fibers are used in plastic matrix due to their lower cost, specific strength, availability, biodegradable nature, etc. Wood-thermoplastic sector is growing rapidly and these products are used in housing applications, landscape applications, out door furniture, automotive indoor paneling, etc.

Manufacturing of wood – plastic composites is not a easy task. This manufacturing has several problems to deal with such as adhesion problems between plastic and wood flour, sensitivity of wood to high temperature, problems associated with wood moisture content, etc.

It is the purpose of this article underline these problems and lists the possible solutions to these problems. Other aim of this article is the raise the awareness about this material.

1. Giriş

Kompozitler iki yada daha fazla materyalin herhangi bir form yada kullanımındaki kombinasyonlarıdır. Kendilerini oluşturan materyallerin faydalı özelliklerini alırlar ve bunlardan daha faydalı özelliklere sahip yeni malzemeler meydana getirirler [1 – 3]. Odun – plastik kompozitler (OPK) lignoselülozik malzemeyle plastiklerin karıştırılması sonucunda oluşan kompozitlere verilen genel bir addır. Buradaki “odun” kelimesi odun parçası gibi dar bir anlamda değil lifsel yapıya sahip bütün tarımsal atıkları ve odunsu materyali kapsamaktadır.

İlk odun-plastik kompozit (OPK) üretimi Leo Beakeland tarafından 1907 yılında odun unu ve fenoliklerin karıştırılmasıyla üretilmiş ve Ticari amaçla 1916 yılında Rolls Royce marka otomobillerin vites kolu olarak kullanılmıştır [3]. İlk odun-termoplastik kompozitler ise 1920’li yıllarda İtalya’da polipropilen ile odun ununun otomobil iç panelleri için ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmesiyle üretilmiştir. OPK’ler uzun bir duraklama döneminden sonra 1983 yılında ABD’de aynı amaçla kullanılmaya başlanmıştır. 1990’lı yıllardan itibaren ise OPK’ler özellikle yapı için kereste üreten önemli sektörlerden biri haline gelmiştir. Bu yöntemle üretilen OPK’ler doğal kerestelere karşı bazı avantajlara sahip oldukları için kendilerine yeni ve artan bir pazar payı elde etmeye başlamışlardır ve Principia Partners’a [4] göre 2007 yılına kadar odun-plastik kompozitlerinin 1 milyar dolarlık pazara sahip olacağı düşünülmektedir. Günümüzde OPK üretimi kompozit endüstrisinde en hızlı gelişen alanlardan bir tanesi haline gelmiştir ve inşaat sektöründen endüstriye, otomotiv sektöründen bark – bahçe ye kadar bir çok kullanım alanına sahiptir [4 – 8].

OPK’in özellikleri kullanılan odun/lif yapısına, plastiğin molekül ağırlığına, zincirleme derecesine ve katkı ve uyum sağlayıcı maddelere bağlıdır [5,

8]. OPK üretimine uyum sağlayıcılar (coupling agents) ve stabilizörler, kaydırıcılar, dolgu maddeleri, yangın geciktiriciler gibi katkı maddeleri ürünün maliyetini düşürmek, ürüne sağlamlık ve sertlik vermek, ürünün direncini arttırmak, ürünün ısıya ve ışığa karşı dayanıklılığını geliştirmek, ürünün görünüşünü ve yoğunluğunu değiştirmek amacıyla katılabilir.

OPK üretimi çok basit ve sorunsuz bir üretim değildir. Odun lifi yada unlarının plastik matrisi içerisine katılması sonucunda elde edilen bu malzemelerin üretimindeki en önemli sorunlar odun ve plastik matrisi arasındaki yüzey uyumsuzlukları ve bağlanma problemleri ile ekstruder içerisinde ki proses sırasında karşılan sürtünme, basınç ve sıcaklık yükselmesi gibi durumlardır [3, 7, 9 – 15].

Bu makalede odun unu yada liflerinin kullanılarak termoplastik kompozitlerin üretilmesi, üretimin şekilleri ve bu malzemelerin kullanım alanları hakkında bilgiler vermektir. Aynı zamanda OPK'nın Türkiye'deki potansiyeli hakkında konuşularak bu konuda kamuoyu yaratılmasına ve çalışmaların hızlandırılmasına destek sağlanacaktır.

2. Materyal

2.1. Türkiye'deki Hammadde Potansiyeli

Ülkemizde hızlı nüfus artışına paralel olarak orman ürünlerine olan talep artmış olup mevcut orman kaynaklarımız bu ihtiyaca cevap vermesi güçleşmiştir. Bu gelişme alternatif hammaddelere olan ihtiyacımızı artırmıştır. Mevcut ormanlarımız, orman endüstrisinin ihtiyaç duyduğu büyüklük ve kalitede yeterli orman emvalini üretmediğinden fiyatların artmasına sebep olmuştur [16]. Bu ise orman endüstrisinin küçük çaplı ağaçları kullanarak geniş yüzeyli kompozit levhalar elde etmesini sağlamıştır. Bu ürünler arasında küçük parçacıkların üre formaldehit ve fenol formaldehit gibi termoset tutkallarla birleştirilmesiyle oluşturulan ve mobilyacılıkta kullanılan yonga levha ve MDF ve inşaat sektöründe kullanılan tabakalı ağaç malzeme, yönlendirilmiş yonga levha (OSB), tabakalanmış kaplama kereste (TAK), tabakalanmış ağaç malzeme (Glulam) gibi ürünler sayılabilir [17].

Kompozit malzemelerin üretimi alternatif hammadde kaynaklarının kullanımını arttırmıştır. Küçük çaplı ağaçlar kompozit üretiminde kullanılıyorsa neden orman endüstrisi atıkları ve/veya tarımsal atıklar kompozit levha üretiminde kullanılmasın? sorusunun cevabı beraberinde çok değişik kompozit malzemelerin üretimini getirmiştir. Bu kompozitlerin çoğu odun yada odunsu materyallerin plastikler içerisine dolgu maddesi olarak yada güçlendirici olarak katılmasıyla üretilmişleridir (odun – plastik kompozit).

Bu tip malzemenin üretilmesi için ülkemizde gerekli alt yapı ve hammadde bulunmaktadır. Hammadde olarak tarımsal (buğday, arpa, pamuk, tütün, çeltik, mısır sapı, vb.) ve orman endüstrisi atıklarından (ağaçların işlenmesinden ortaya çıkan küçük parça, yonga, talaş ve zımpara tozları) elde edilen unlar yada lifler kullanılabilir. Ülkemizde kullanılmaya hazır vaziyette yaklaşık 60 milyon m³

tarımsal atık bulunmaktadır. Tablo 1’de dünyadaki ve Türkiye’deki tarımsal atıkların miktarları verilmiştir.

Mevcut orman endüstrisi kolları tarafından üretilen atık miktarı da azımsanmayacak kadar çoktur. Tablo 2’de ülkemizdeki orman endüstrisi atıkları sektörsel bazda verilmektedir ve yaklaşık olarak 5 milyon m³ civarındadır.

Tablo 1: Dünyadaki ve Türkiye’deki [18] Lif Kaynaklarının Potansiyeli [1]

Dünya Lif Kaynakları	Dünya Yıllık Bitki Sapı (kuru – ton)	Türkiye’nin Lif Kaynakları	Türkiye Yıllık Bitki Sapı (ton)
Tahıl sapları (buğday, çavdar, yulaf vs.)	1.145.000.000	Buğday sapı	18.000.000
Diğer saplar (mısır, tütün, pirinç, pamuk, vs.)	970.000.000	Arpa sapı	8.000.000
Şeker kamışı	75.000.000	Pamuk sapı	3.000.000
Göl kamışı	30.000.000	Mısır sapı	2.500.000
Bambu	30.000.000	Ayçiçeği sapı	2.500.000
Pamuk lifi	15.000.000	Kendir – kenevir	2.000.000
Jüt, kenaf, kendir	10.900.000	Tütün sapı	300.000
Papirus	5.000.000	Çavdar sapı	240.000
Pamuk linteri	1.000.000	Pirinç sapı	200.000
Esparto otu	500.000	Göl kamışı	200.000
Sisal ve abaca yaprakları	480.000	Pamuk linteri	100.000
Sabai otu	200.000	Pamuk şifi	580.000
Odun	1.750.000.000	Asma çubuğu	600.000
Toplam	4.003.080.000		33.220.000

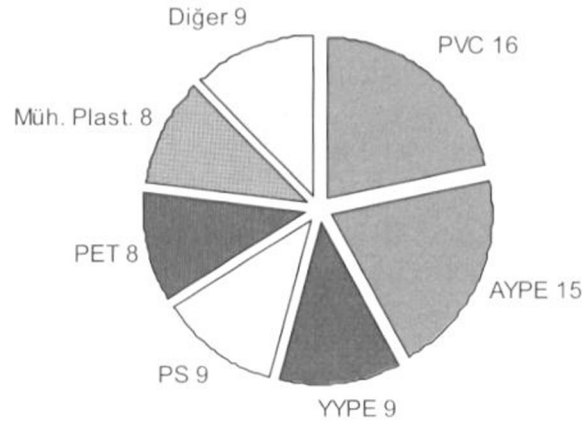
Türkiye’de bol miktarda bulunan ve çoğu zaman yakılarak yok edilen bu hammaddeler doğrudan yada bazı kimyasallarla muamele edilerek plastiklerle karıştırılıp odun – plastik kompozit (OPK) üretiminde rasyonel bir şekilde değerlendirilebilirler.

Türkiye’de hızla gelişen bir plastik işleme sektörü ve artan bir tüketim mevcut olmasına rağmen geri dönüşüm plastik miktarı konusunda fazla bir bilgi mevcut değildir. Hızla artan plastik tüketimi göz önüne alındığında ülkemizdeki geri dönüşüm plastik miktarının milyonlarca ton civarında olması gerektiği düşünülebilir. 2004 yılında 2,918,000 ton işlenmiş plastik üretimi gerçekleştirilmiş olan ülkemizde iç pazar tüketimi 2,738,000 ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye’de en çok kullanılan plastikler arasında polipropilen (PP), alçak ve yüksek yoğunlukta polietilen (AYPE, YYPE), polivinil klorit (PVC), polistiren (PS) gibi plastikler

Tablo 2: Türkiye’deki Tahmini Orman Endüstri Atık Yüzdeleri ve Miktarları [19]

Endüstri Alanı	Kullanım (1000m ³)	Atık Yüzdesi (%)	Toplam Atık (1000m ³)
Kereste	6500	43	2795
Diğer Endüstriler	1265	45	569.25
Kağıt	1600	5.5	88
Yonga Levha	2150	5	107.5
Direk	606	5.5	33.33
Kavak Odunu	4000	35	1400
Toplam	16121		4998.08

sayılabilir. Şekil 2’de Türkiye’deki tüketimin plastıklara göre dağılımı görülmektedir. Bu şekil en çok kullanılan plastiklerin polipropilen ve polietilen olduğunu göstermektedir ve bu projede öncelikli araştırmalar bu iki grup plastik üzerinde olacaktır.



Şekil 2: Türkiye’de Tüketimin Plastıklara Göre Dağılımı

3. Metot

3.1. Odun unu yada liflerinin hazırlanması:

Tarımsal atık liflerinin odun – plastik kompozit (OPK) üretiminde kullanılmak istenmesi durumunda soda – oksijen yöntemi kullanılarak lifler hazırlanabilmektedir. Bu şekilde elde edilecek lifler önce kurutulmakta ve daha sonra plastik matrisi çerisine dolgu malzemesi olarak konulmaktadır. Liflerin boy/kalınlık oranları çok fazla olduğundan ve lif yüzeylerinin birbirleri ile hidrojen

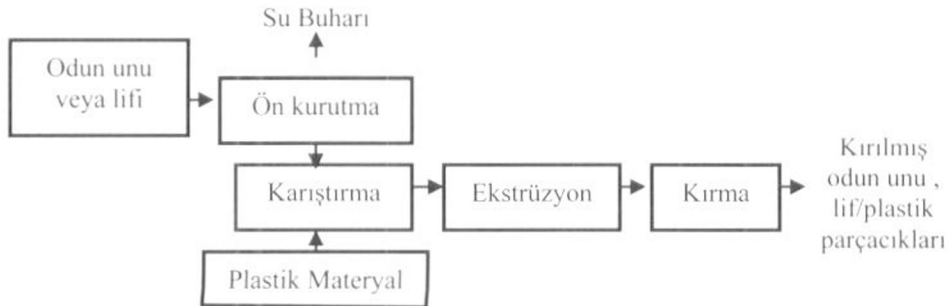
bağı yapmaya müsait olmalarından dolayı liflerde kümeleşmeler gözükülebilmektedir. Kümeleşmeler, kompozit üretiminde levha içerisinde heterojen bir yapı oluşmasına dolayısıyla da direnç özelliklerinde yeknesaklığın bozulmasına sebep olur. Liflerin kümeleşmesini engellemek için lif yüzeylerine modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu amaçla maleated polipropilen, maleated polietilen yada silanlar kullanılabilmektedir.

OPK üretiminde tarımsal ve orman endüstrisi atıkları un haline dönüştürülerek de kullanılabılır ve bu sayede kümeleşme problemi de ortadan kaldırılmış olur. Unların kullanılması liflerin modifikasyon yapılarak ayrıştırılmasına nazaran çok daha basit ve maliyetsiz bir yöntemdir.

3.2. Odun/Plastik Kompozitlerin (OPK) Üretimi

OPK üretiminde odun unu yada liflerin haricinde yağlayıcılar, pigmentler, yangın geciktiriciler, uyumsuzluk gidericiler gibi farklı kimyasallarda kullanılmaktadır. Üretim esnasında ana hatlarıyla Şekil 3'de gösterilen odun-plastik kompozit üretim iş akışı kullanılmaktadır. Üretim esnasında lif yada unlar önce kurutma işlemine tabi tutularak fazla suyun buharlaştırılarak uzaklaştırılmasını gerekmektedir. Odun – plastik kompozit (OPK) üretiminde fazla suyun bulunması sakınılması gereken bir durumdur. Suyun, OPK içerisinde değişik boyut ve dağılımda baloncukların oluşmasına ve dolayısıyla üretilen kompozit malzemenin direnç özelliklerinde olumsuzluklara sebep olduğu bilinmektedir.

Bir sonraki aşamada kurutma işlemine tabi tutulmuş lif yada unlar kullanılacak reçeteye göre diğer katkı maddeleri ve plastik materyal ile birlikte yüksek devirli bir mikser içerisine konularak homojen bir karışım haline getirilmektedir. Homojen haldeki bu karışım ekstruder içerisinde eritilerek ve ekstruder içerisindeki vida ile çıkışa itilmektedir. Ekstruder'in ucunda bulunan kalıptan (Die) çıkartılacak olan malzeme soğutulduktan sonra kırıcılar yardımıyla küçük parçalara bölünmekte ve bu parçacıklar daha sonra çeşitli kalıplama sistemiyle odun – plastik kompozit ürünlerine dönüştürülmektedir. Bazı durumlarda ekstruder çıkışına yerleştirilen kalıplar sayesinde direk olarak profilde çekilebilmektedir.



Şekil 3: Odun – Plastik Kompozit Üretimi

Ana hatlarıyla odun – plastik kompozit konusunda üç farklı şekilde üretim yapılabilmektedir;

- a) Enjeksiyonlu kalıplama sistemi
- b) Ekstruder kullanılan üretim sistemi
- c) Ekstruder kullanmayan üretim sistemi

3.2.a. Enjeksiyonlu kalıplama sistemi

Enjeksiyon kalıplama sistemi son derece pahalı bir sistemdir. Genellikle çeşitli, son derece komplike ve hassas parçaların üretiminde kullanılırlar. Bu tip üretimlerin gerçekleştirilmesi laboratuvar şartlarında mümkün değildir. Bu sebeple bu konudaki alt yapı çalışmaları laboratuvarlarımızda gerçekleştirilecek ve denemeler sanayide yapılacaktır. Bu amaçla Coşkun Limitet Şirketine ait üç adet enjeksiyonlu kalıplama sistemi kullanılacaktır. Enjeksiyonlu kalıplama sistemleri ile üretim üç aşamada gerçekleştirilecektir [20];

1. Küçük parçacıklara dönüştürülmüş odun – plastik karışımları enjeksiyon sisteminin ağızından sisteme konarak döner vida ile ileri doğru itilecek ve bu parçacıkların ısıtılması ve erimesi sağlanacak (compounding).

2. Sıcak haldeki bu karışım soğuk kalıpların içerisine doğru itilecek ve kalıbın şeklini alması sağlanacak.

3. Üretilen parça kalıptan dışarıya çıkarılır ürünün fabrikasyonu tamamlanmış olacak.

3.2.b. Ekstruder kullanılan üretim sistemi

Bu sistemle gerçekleştirilecek üretimde önce lif veya un karıştırıcı içerisinde plastikte homojen bir hal alıncaya kadar karıştırılmaktadır. Daha sonra bu soğuk karışım ekstruder içerisine boşaltılarak ve vidanın dönüşü ve sistemin sıcaklığıyla eriyerek ekstruder sonuna doğru ilerlemektedir. Ekstruder içerisindeki eritilmiş bu karışım ekstruder çıkışında toplanarak soğutulmaktadır. Bu çıktılar, küçük parçacıklara bölünerek yada olduğu şekilde sıcak pres içerisinde son ürün haline dönüştürülmektedir.

Bu sistemde preslerin hem soğuk hem de sıcak pres işlevini yapabilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Soğutma işlemi sonrasında odun-plastik kompozit preslerden çıkartılmaktadır.

3.2.c. Ekstruder kullanmayan üretim sistemi:

Bu sistemde ekstruder olmadığı için malzemenin karıştırılması ve ısıtılması karıştırıcılar içerisinde gerçekleştirilmektedir. Ekstruder olmaması sebebiyle bu tip üretimde iyi bir karışım sağlanamamaktadır. Bu bir dezavantaj olmasına rağmen diğer iki sisteme göre daha düşük maliyette yapılabildiğinden bu konuya yeni giren küçük işletmeler tarafından tercih edilebilecek bir üretim sistemi olduğu düşünülmektedir.

Isıtılabilen karıştırıcıların kullanılacağı bu sistemde karıştırıcı sonrası elde edilen karışımlar küçük parçalara bölünmekte ve bir önceki sistemde yapılması planlandığı gibi sıcak – soğuk preslerde şekillendirilmektedirler. Bu sistemde de preslerin hem soğuk hem de sıcak pres işlevini yapabilecek durumda olması gerekmektedir. Soğutma işlemi sonrasında odun – plastik kompozit preslerden çıkartılmaktadır.

4. Odun – Plastik Kompozitlerin (OPK) Test Edilmesi

Odun – plastik kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri Standardlarda belirtilen [21 – 23] prosedürlere uygun olarak test edilebilmektedir. Yapılan bu testler içerisinde mekanik özelliklerin belirlenmesi, yanma değerlerinin belirlenmesi, özgül ağırlıklarının hesaplanması, FTIR analizleri vb. gerçekleştirilebilmektedir.

5. Sonuç ve Öneriler

Odun – plastik kompozitler (OPK) plastik endüstrisi tarafından kullanılan termoplastik işleme yöntemlerini kullanarak üretilebilirler. Bu amaçla enjeksiyonlu kalıplama yöntemi, ekstrüzyon yöntemi veya ekstrüzyon olmaksızın ısıtmalı ve yüksek devirli karıştırıcılar yardımıyla üretim kullanılabilir.

OPK üretimi için kullanılacak hammadde potansiyeli Türkiye’de mevcut olup bu potansiyelinin OPK üretiminde değerlendirilmesi ülkemize aşağıdaki faydaları sağlayabilecektir:

1. Plastik, tarımsal ve orman endüstrisi atıkları değerlendirilerek atıl vaziyetteki bu materyallerin ekonomiye kazandırılması ile hem ülke ekonomisine hem de kırsal kesime katma değer sağlanabilecektir.
2. OPK üretiminin endüstri olarak pratikte yapılabilirliği oldukça yüksektir ve bu konuda gerekli bilgi birikimi ve deneyim oluşumu hızla devam etmektedir.
3. Odun – plastik kompozitlerin üretilmesi plastik ve orman endüstrisinin ürün yelpazesinde gelişmeler meydana getirecek ve yeni pazarlar oluşturabilecektir.
4. Sahil kentlerimizdeki konut ve turistik tesislerle kullanılmak üzere ithal edilen OPK’lar ülkemizde üretilebilecek ve döviz kaybı azaltılabilecektir.
5. Bakırlı krom arsenik tuzları (CCA) ile muamele edilmiş kerestelerin park ve bahçelerde kullanımı, başta Avrupa ve Amerika olmak üzere Türkiye dahil bir çok ülkede sağlık gerekçeleri ile yasaklanmaya başlamıştır. OPK’lar bu malzemelerin yerine kullanılabilir.

6. OPK üretiminde atık plastiklerin kullanılması ile çevre kirliliği azaltılacak, yakılarak yok edilen tarımsal atıkların kullanılması ile de orman yangınları çıkarma riskleri azaltılacak, çevre ve ekosisteme katkı sağlanacaktır.
7. OPK üretiminde atık malzemelerin kullanılabilecek olması geri dönüşüm sorununu kaynaktan engelleyecek olan üç R stratejisi (Reduce; kaynaktan azaltım, reuse; yeniden kullanım, recycle; geri dönüşüm) ile uyumlu bir üretim olacaktır.

6. Literatür

1. Mengeloğlu, Fatih ve M.H. Alma. 2004. Tarımsal Atıkların Plastik Endüstrisinde Değerlendirilme Potansiyelleri. Gazi Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi. Cilt: 4 No:1.
2. Balatinecz, J. J., Woodhams R. T., 1993. Wood – plastic Composites, Doing More with Less, Journal of Forestry, Vol. 91, No: 11, pp 22 – 26.
3. Clemons, C., 2002. Wood – Plastic Composites in the United States. The Interfacing of Two Industries, Forest Product Journal, Vol. 52, No. 6:10 – 18
4. Principia Partners. 2003. Wood composites in decking structures. 2001 report.
5. Wolcott, M. P., Smith, P. M., 2004. Opportunities and challenges for wood plastic composites in structural applications. In: Proceedings of Progress in Wood Fiber – Plastic Composites, Toronto, ON, pp. 1 – 10.
6. Wolcott M P, Englund K. 1991. A technology review for wood plastic composites. Proc. 33rd Inter. Particleboard Composite Materials Symp. Washington State University.
7. Mengeloğlu, F, L. M. Matuana, J. A. King, 2000; Effects of Impact Modifiers on the Properties of Rigid PVC/Wood – Fiber Composites. Journal of Vinyl&Additive Technology. Vol.6, No.3, 153 – 157
8. Matuana L, Li Q, 2001. Factorial design applied to the extrusion foaming of polypropylene/wood flour composites. Cellular Polymers. 20 (2) 2001: 115 – 30.
9. Mengeloğlu, F and L.M. Matuana. 2003. Mechanical Properties of Extrusion – Foamed Rigid PVC/Wood – Flour Composites. Journal of Vinyl&Additive Technology, Vol. 9, No: 1, 26 – 31.
10. Matuana, L. M. and Fatih Mengeloğlu. 2002. Manufacture of Rigid PVC/Wood – Flour Composite Foams Using Moisture in Wood as Foaming Agent. Journal of Vinyl&Additive Technology, Vol. 8, No: 4, 264 – 270.
11. Mengeloğlu Fatih ve L. M. Matuana. 2001. Foaming of Rigid PVC/Wood – Flour Composites Through a Continuous Extrusion Process. Journal of Vinyl&Additive Technology, Vol. 7, No: 3.

12. Matuana L. M. ve Fatih Mengeloğlu. 2001. Microcellular Foaming of Impact – Modified Rigid PVC/Wood – Flour Composites. *Journal of Vinyl&Additive Technology*, Vol. 7, No: 2.
13. Matuana L. M. ve Fatih Mengeloğlu. 2002. Moisture as Foaming Agent in the Manufacture of Rigid PVC/Wood – Flour Composite Foams. *Proceedings of the Society of Plastic Engineers ANTEC 2002 Conference*. San Francisco, California.
14. Mengeloğlu Fatih ve L. M. Matuana. 2001. Studies on the Foamability of Rigid PVC/Wood – Flour Composites. *Proceedings of the Society of Plastic Engineers ANTEC 2001 Conference*. Dallas, Texas.
15. Matuana, L. M. and Fatih Mengeloğlu. 2002. “Continuous Extrusion Foaming of Wood – Plastic Composites Using Chemical Foaming Agent”. 6th Pacific Rim Bio – Based Composites Symposium. Portland, Oregon.
16. Kurt, R. And Mengelöglu, F. 2002. An Alternative Utilization of Poplar Wood in the Manufacture of Oriented Strand Board (OSB). *Proceedings of IUFRO Meeting Management of Fast Growing Plantations*, September, İzmit, Turkey.
17. Mengelöglu, F. ve Kurt, R., 2004. Mühendislik Ürünü Ağaç Malzemeler 1: Tabakalanmış Kaplama Kereste (TAK) ve Tabakalanmış Ağaç Malzeme (TAM). *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*. 7 (1): 39 – 45.
18. Bostancı, Ş. 1987. Kağıt Hamuru Üretim Teknolojisi, KTÜ, Ders notları, Trabzon.
19. Kurt, R., Karademir, A., Cetin, N. S., Özmen, N., 2002. Potential Utilization of Wood Residue in Turkey, *Proc. First International Ukrainian Conference on Biomass*, Kiev, Ukraine (In CD).
20. Depro, Brooks M., M. C. Buckley and T. H. Bingham. 2002. “Economic Impact Analysis of the Final Reinforced Plastics NESHAP”. Prepared for the U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards.
21. ASTM. 1990a. Standard test method for impact resistance of plastics and electrical insulating materials. ASTM D 256, *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 08. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
22. ASTM. 1990b. Standard test method for flexural properties of reinforced and unreinforced plastics and electrical insulating materials. ASTM D 790, *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 08. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
23. ASTM. 1990c. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM D 638, *Annual book of ASTM Standards*, Vol. 08. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

CAM ELYAF TAKVİYELİ MÜHENDİSLİK PLASTİKLERİ

Süreyya İNCİ
Teknik Pazarlama Sorumlusu

Polyone Tekno Polimer A.Ş.
İkitelli Organize San. Böl. Turgut Özal Cad. No: 103
Küçükçekmece – İstanbul
sureyya.inci@polyone.com

Polimer Matrisli Kompozitler

Bir kompozitin genel yapısı incelendiğinde matriks olarak kabul edilen sürekli bir faz ile onun içinde değişik şekillerde dağılan değişik özellikler içeren güçlendirici faz elemanlarından oluşmaktadır. Buna göre plastik malzemelerin uygun formlar haline dönüştürülmesi ve dolayısıyla kompozit yapının oluşabilmesi için ana fazın güçlendirilmesi gerekmektedir [1].

Polimer ve polimer kompozitlerin başlıca hedefleri ;

- En az çelik kadar sağlam,
- Olabildiğince hafif,
- Yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı,
- Ekonomik malzeme üretimidir.

Elyaf lar

Plastik matriks malzemeli kompozitlerde güçlendirici faz olarak kullanılan malzemelerde elyaf lar yapıyı belirleyici unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Matris malzeme içinde yer alan elyaf takviyeler kompozit yapının temel mukavemet elemanlarıdır. Düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek elastik modüle ve sertliğe sahip olan elyaf lar kimyasal korozyona da dirençlidir [2].

Elyaf Çeşitleri

Genelde kompozit malzemeyi oluşturan güçlendirici faz elemanları olan elyaf lar yapı içindeki dağılımı kuvvet yönüne paralel yada dik yönde ya da rastgele dağılmış şekilde olmaktadır. Elyaf in geometrisi mukavemeti belirleyen en önemli özellik olarak bilinmektedir. Aynı şekilde elyaf in türüde oluşan kompozit yapı

malzemelerde belirleyici özellik olmaktadır. Uygulamada en çok kullanılan elyaf (lif) türleri cam, aramid ve karbondur [3].

- Takviye malzemeleri içinde, tüketim ve satış miktarları açısından, en geniş ölçüde kullanılan takviye malzeme **cam elyafıdır**.
- Diğer kompozit malzemeleri ise, karbon elyafı, grafit elyafı, Aramid elyafı, (Ticari ismi; Kevlar), Bor elyafı, Oksit elyafı, Yüksek yoğunluklu polietilen elyafı, Poliamid elyafı, Polyester elyafı, Doğal organik elyaflar olarak tanımlanmaktadır.

Cam Elyafın Özellikleri

- Silika, kolemanit, alüminyum oksit, soda gibi cam üretim maddelerinden üretilmektedir.
- Yüksek çekme mukavemetine sahiptirler, birim ağırlık başına mukavemeti çeliğinkinden daha yüksektir.
- Isıl dirençleri düşüktür. Yanmazlar, ancak yüksek sıcaklıkta yumuşarlar.
- Kimyasal malzemelere karşı dirençlidirler,
- Nem absorbe etme özellikleri yoktur,
- Elektrik iletmezler [4].

Elyafların Yüksek Performanslı Mühendislik Malzemeleri Olmalarının Nedenleri

- Üstün mikroyapısal özellikler, tane boyutlarının küçük oluşu ve küçük çapta üretilmeleri.
- Boy/çap oranı arttıkça matris malzeme tarafından elyaflara iletilen yük miktarının artması.
- Elastik modülünün çok yüksek olması [4].

Cam Elyaf Takviyeli Plastiklerin Sağladığı Avantajlar

Cam lifle güçlendirilmiş kompozit malzemeler; özellikle aranan yüksek dayanım, hafiflik, ısıya – soğuğa, neme ve korozyona karşı dayanım, düşük maliyet ve basit imalata yanıt verebilecek özellikler içermektedir. Bu tip kompozit malzemelerde önemli olan cam lifin reçine bağlayıcılarla bir arada tutulmasının sağlanmasıdır. Unutulmaması gereken nokta cam liflerin uzama özelliğidir. Bu amaçla cam lifler örgü demetler halinde bağlanarak birleşik hasırlar haline dönüştürülür. Bu durum cam lifin daha kararlı bir yapı oluşturmasını sağlar. Karbon lifleri ile güçlendirilmiş kompozit malzemelerde hafiflik, yüksek dayanım sağlanması karbon liflerinin maliyetinin yüksek olması geniş çapta kullanımı engellemektedir. Çünkü karbon lifleri poliakronitrik ve katran gibi hammaddelerden bir seri sonucunda (kararlaştırma, karbonlaştırma, grafitleştirme) elde edilmektedir. Cam elyaf takviyeli plastiklerin sağladığı avantajlar [5];

Yüksek mukavemet; kompozitler yüksek mukavemet değerleri sağlayan malzemeler arasında en etkin olanlardan birisidir.

Hafiflik; Kompozitler birim alan ağırlığında hem takviyesiz plastiklere hem de metallere göre daha yüksek mukavemet değerleri sunmaktadır.

Tasarım esnekliği; Kompozitler bir tasarımcının aklına gelebilecek türlü karmaşık, basit, geniş, küçük, yapısal, estetik, dekoratif yada fonksiyonel amaçlı olarak tasarlanabilir.

Boyutsal stabilite; Çeşitli mekanik, çevresel baskılar altında termoset kompozit ürünler şekillerini ve işlevselliklerini korumaktadırlar.

Yüksek dielektrik direnimi; Kompozitlerin göze çarpan elektrik yalıtım özellikleri, birçok komponent'in üretimi konusunda açık bir tercih nedenidir.

Korozyon dayanımı; Kompozitler'in antikorozyif özelliği, diğer üretim malzemelerinden üstün olan niteliklerinden biridir.

Kalıplama kolaylığı : Kompozit ürünler, çelik türündeki geleneksel malzemelerde karşılaşılan birçok parçanın birleştirilmesi ve sonradan monte edilmesi işlemini tek parçada kalıplama olanağı ile ortadan kaldırmaktadır.

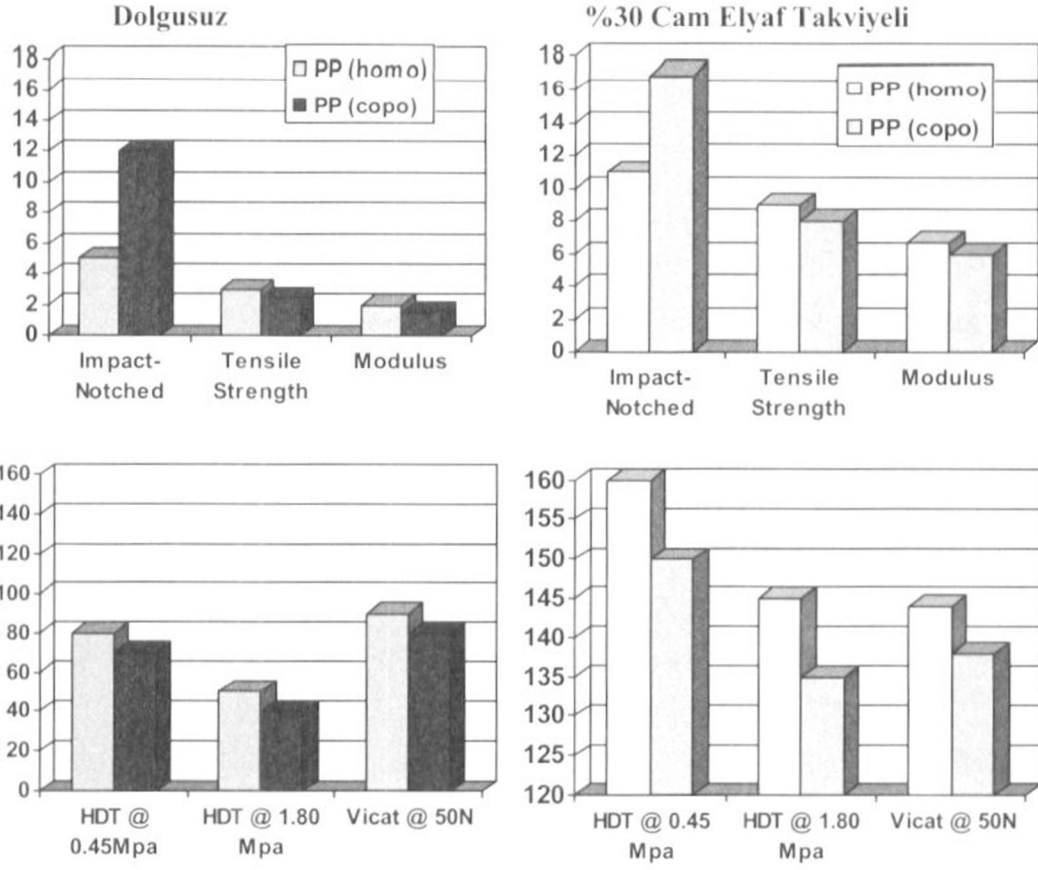
Yüzey uygulamaları : Kompozit ürünlerde kullanılan polyester reçine, özel pigment katkıları ile renklendirilmek suretiyle, amaca uygun kendinden renkli olarakta üretilebilir.

Şeffaflık özelliği : Kompozitler, cam kadar ışık geçirgen olabilir. Tam şeffaf olması nedeni ile ışığı yayması sayesinde, diffüze ışığın önem kazandığı seralarda ve güneş kolektörü yapımında önemli avantaj sağlar.

Mühendislik Plastikleri Özelliklerinin Karşılaştırılması

Elyaf türlerinin matriks malzeme ile oranının kompozitini mukavemetini belirleyici özellik olduğu unutulmamalıdır. Genelde elyafların hacimsel oranı çok az olduğundan mukavemet dayanımının düşük olması dolayısıyla yük altında kompozit malzemenin kopacağı söylenebilir. Bunun tersi olarak elyaf oranı arttıkça kompozit malzemenin mukavemetinin arttığı unutulmamalıdır [1].

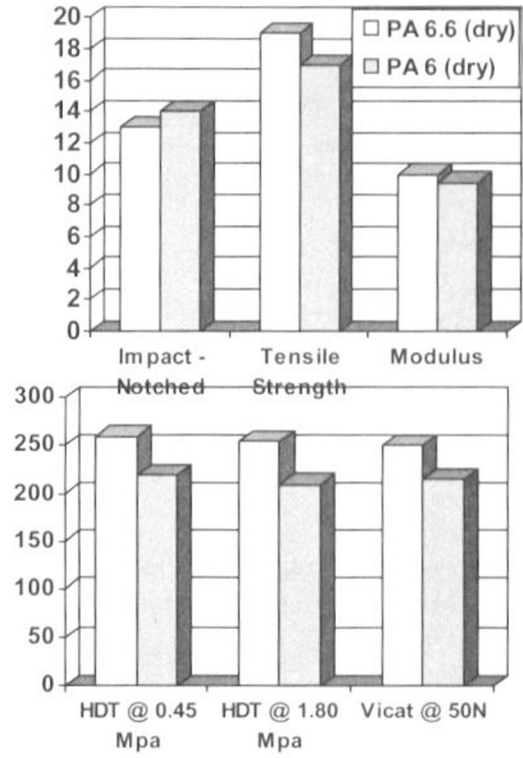
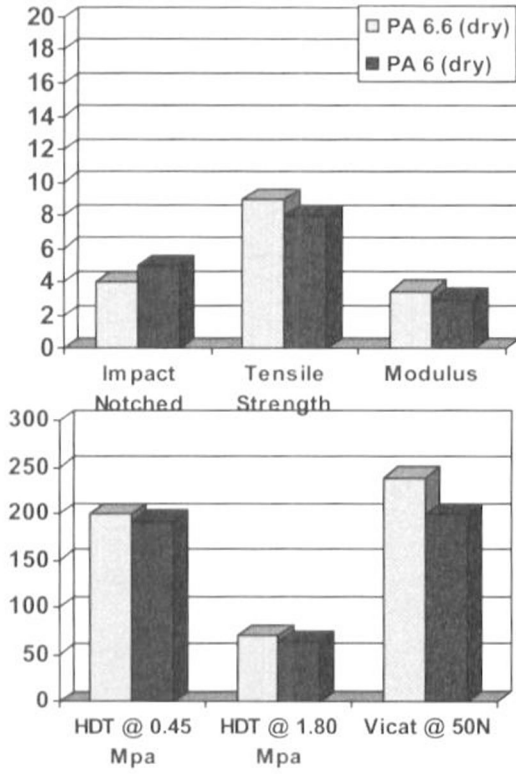
Pph Ve Ppc Mekanik/Termal Özelliklerin Karşılaştırılması



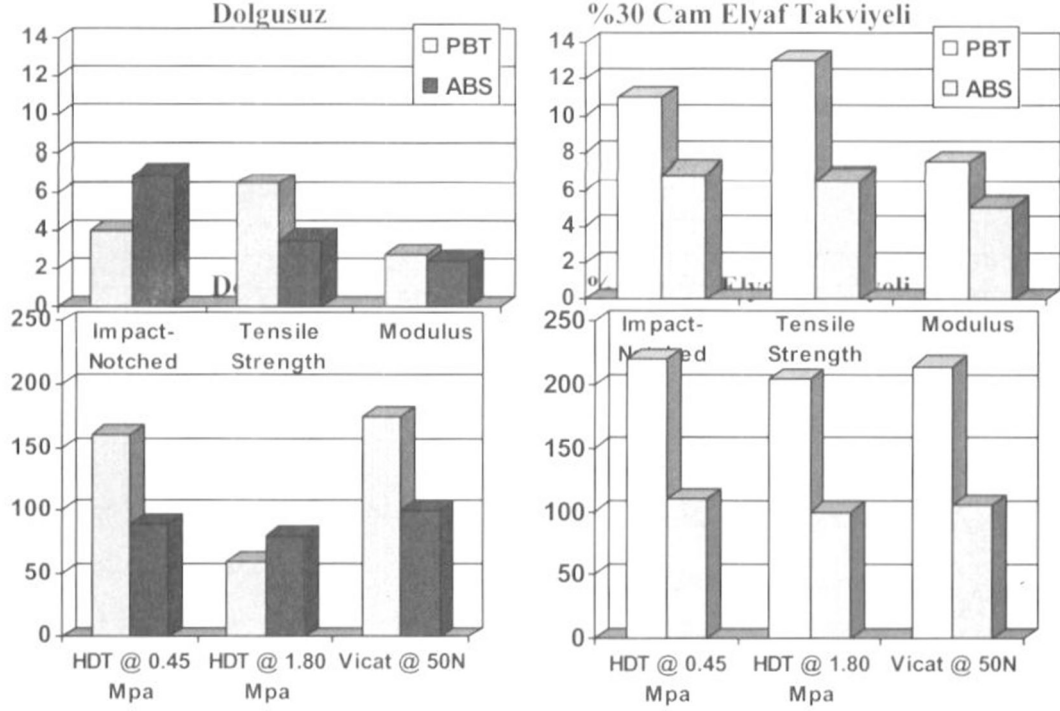
Pa6 Ve Pa66 Mekanik/Termal Özelliklerin Karşılaştırılması

Dolgunuz

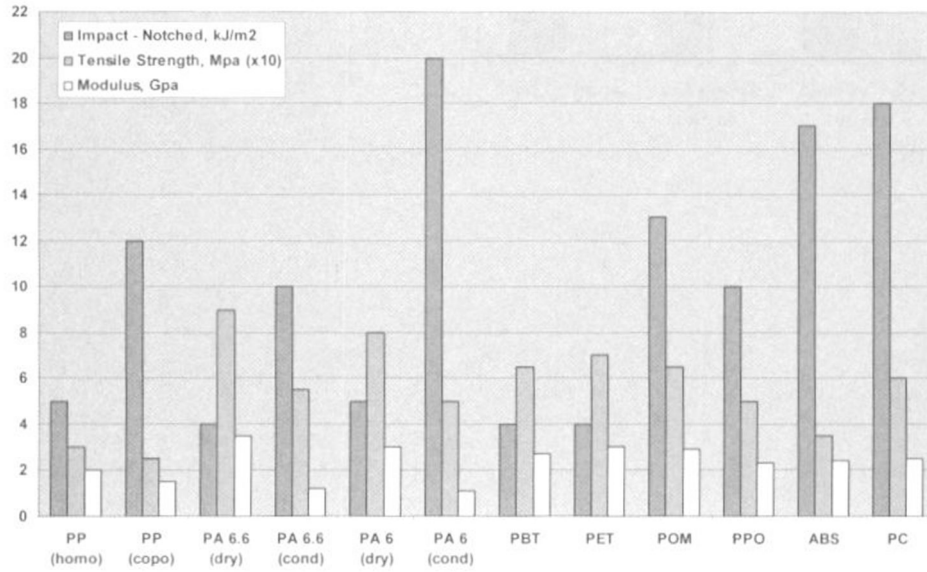
%30 Cam Elyaf Takviyeli

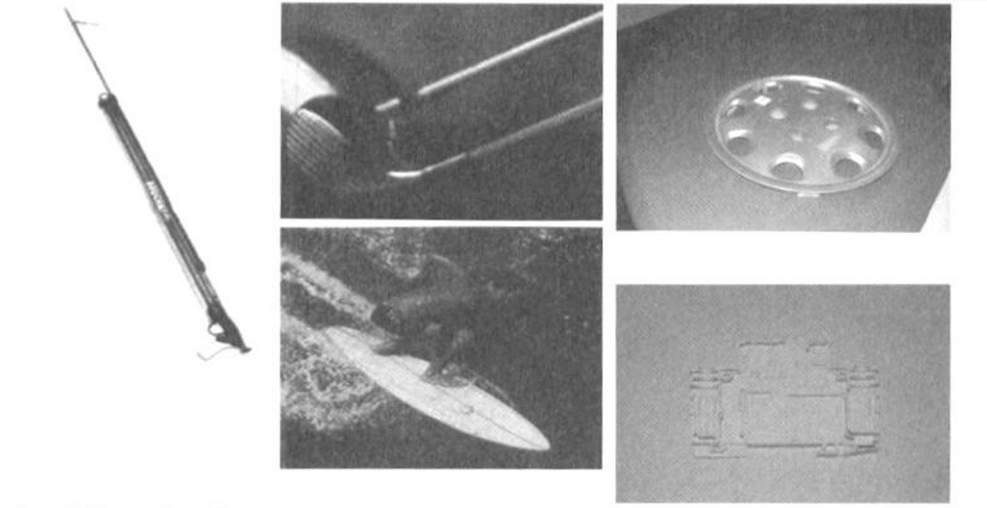


Pbt Ve Abs Mekanik/Termal Özelliklerin Karşılaştırılması



Özelliklerin Karşılaştırılması
Mekanik Özellikler – Dolguşuz





Genel Değerlendirme

Kompozitlerin tamamiyla metalin yerine geçmemesinin dört ana sebebi vardır;

1. Titanyum ve çelik gibi metallerin bazı uygulamalarda ihtiyaç duyulan kritik düzeyde ısı, mekanik özellikleri günümüz kompozitleri karşılamamaktadır.
2. Yeni geliştirilen matris malzemelerle, elyafların tüm karakteristik özellikleri metaller kadar bilinmemektedir.
3. Bazı karmaşık biçimler düşük maliyetler çerçevesinde üretilmemektedir.
4. Kompozitler kg başına düşen üretim maliyeti rakamları metallerden, özellikle alüminyum, daha yüksektir.

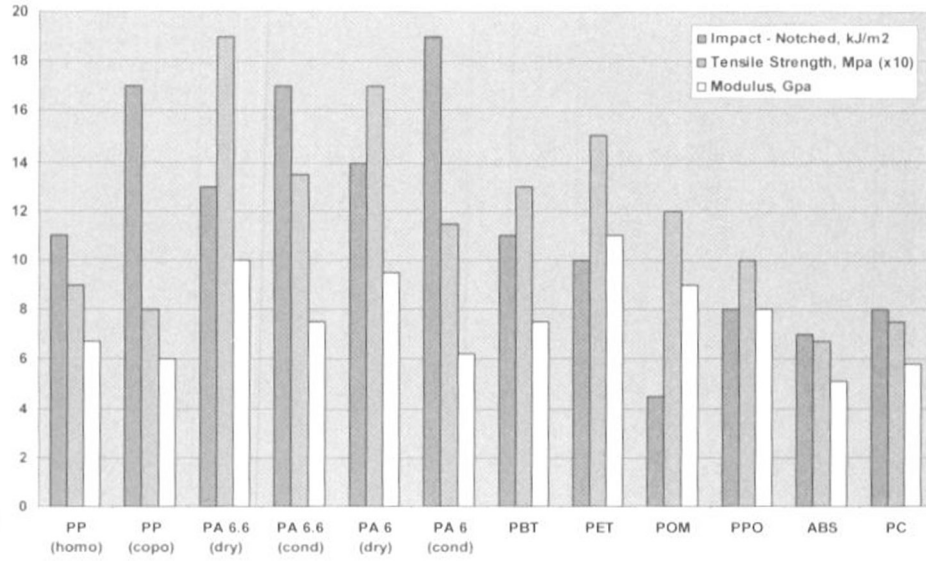
Sonuç

Plastikler bütün dünyada demir, tahta, cam yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve hergün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Gerek ekonomiklik, gerekse kolay uygulanabilirlik plastiğin diğer maddelere göre tüketimini arttırmaktadır.

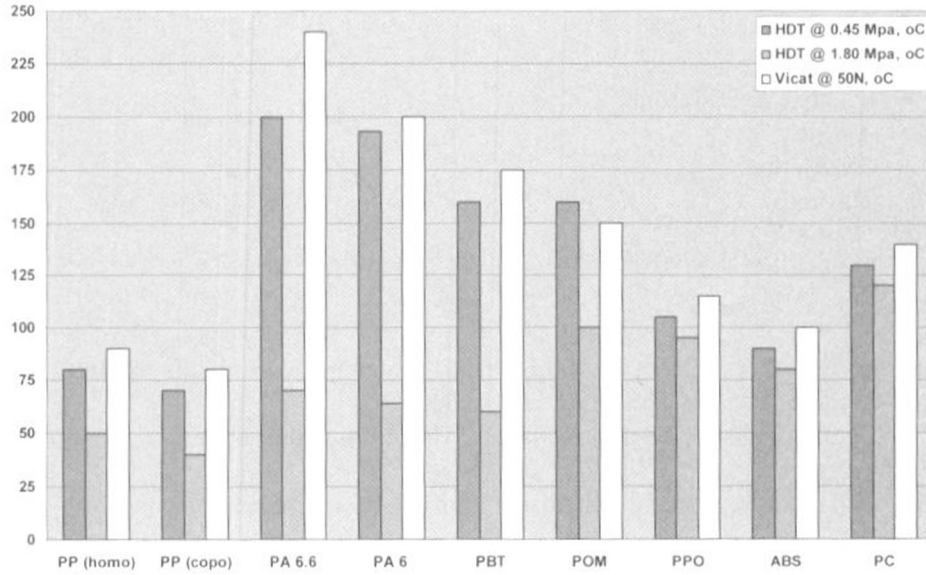
Kaynaklar

1. J. Murphy, Reinforced Plastics Handbook, (1994)
2. Dr. Mohini M. Sain.: "Engineering Composites", www.unb.ca (2005)
3. R.Rothon : "Particulate – Filled Polymer Composites (1995)
4. Dr. Ateş Kut: "Cam Elyaf Teknolojisi" (2005)
5. www.camelyaf.com.tr

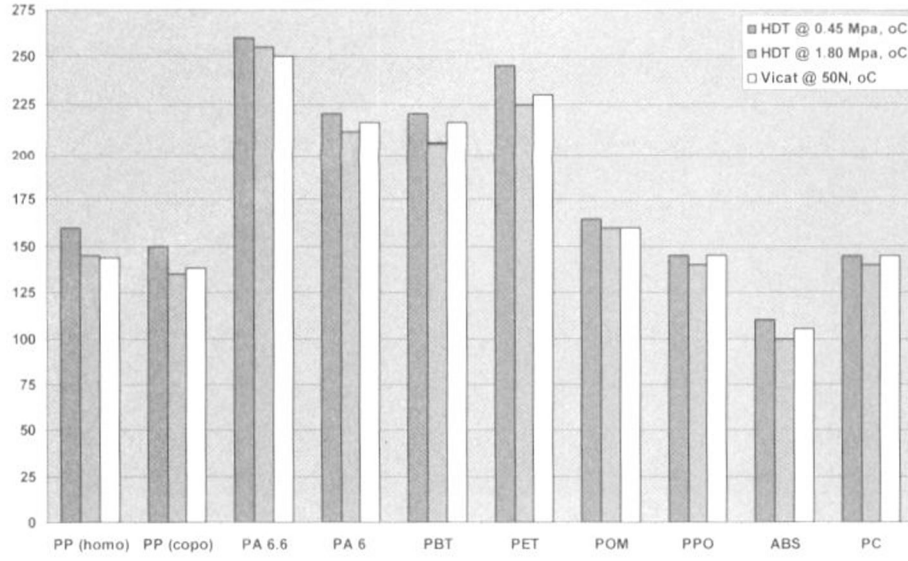
Mekanik Özellikler – %30 Cam Elyafı



Termal Özellikler - Dolgusuz



Termal Özellikler - %30 Cam Elyafı



Uygulama Alanları

- Otomotiv
- Elektrik & Elektronik
- Tarım
- Ev Aletleri
- Havacılık
- Spor & Eğlence
- Denizcilik.....

Örnekler;

Otomotiv: Motor kapağı, Kapı kolu, Pedal, Jant kapağı, Radyatör başlığı, Vites kutusu gövdesi, Ayna gövdesi, El freni gövdesi

E & E: Sigorta kutusu, Konektör, Anahtar, Motor bobin destek parçası, Kablo bağı, Radyatör paneli

Diğer: Vakumla temizleme parçaları, Spor aletleri, Buzdolabı parçaları, Tıbbi ekipmanlar

BİYOPOLİMERİK KOMPOZİTLER

Prof. Dr. Rengin ELTEM

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü,
35100 Bornova – İZMİR

Biyopolimerler yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilen biyolojik olarak bozunabilen ve toksik olmayan polimerlerdir. Son yıllarda oldukça önem kazanan biyopolimerlere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Avrupa, Japonya ve ABD’de biyopolimerler üzerinde çalışan sayısız araştırma laboratuvarı bulunmaktadır. Biyopolimerler; mikroorganizmalar, bitkiler ve hayvanlar gibi biyolojik sistemlerden üretilbildiği gibi nişasta şekerler doğal yağlar gibi çeşitli biyolojik materyallerden kimyasal olarak da sentezlenebilmektedir. Bu hammaddelerin biyolojik olarak parçalanarak polimerlere dönüştürülmesinde iki strateji uygulanmaktadır: Bunlardan birincisi, bir bitki veya hayvan dokusundan doğal polimerin ekstraksiyonu, ikincisi ise kimyasal veya biyoteknolojik olarak monomer polimerizasyonudur.

Biyolojik olarak bozunabilen biyopolimerler petrol bazlı (geleneksel plastik) polimerlere bir alternatiftir. Biyopolimerlerin bazıları sadece birkaç haftada bozunurken bazılarının bozunması birkaç ay sürebilmektedir. Prensip olarak biyobozunurluk gibi uygulamayla ilgili özellikler moleküler yapı ile belirlenmektedir. “American Society for Testing and Materials”a göre biyopolimerler bakteriler ve funguslar gibi doğal olarak bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen polimerlerdir. Yani biyolojik olarak bozunabilen biyopolimerler nişasta, şeker, selülozdan olduğu gibi fosil yakıtlardan da üretilmektedir. Avrupa’da EC ve DIN (örn: 54900) biyobozunurluk değerlendirmesi için kompostlama tekniğine dayanan standartlar önermektedir. EC standardı ise “European Packaging Directive” ni desteklemektedir. Biyolojik olarak bozunabilen polimerlerin biyobozunurluğunun yanı sıra proses sırasında büyük adaptasyonlar olmaksızın klasik teknolojiler ve makinelerin kullanımına izin veren termal stabilite ve viskozite gibi özellikleri de oldukça önemlidir.

Biyopolimerlerin uygulamaları esas olarak tıp, ziraat ve ambalaj sanayii olmak üzere üç ana alanda yoğunlaşmış olmasına rağmen değişik uygulamaları bulunmaktadır. Bu alanlarda kullanılmak üzere çeşitli ticari ürünler ortaya çıkmıştır. Hem özel yapısından dolayı hem de daha yüksek birim değerinden dolayı medikal uygulamalar diğer iki alana göre çok daha hızlı gelişmiştir. Son yıllarda “biyomateryal” terimi; biyolojik bir sistemle etkileşim kuran medikal aparat uygulamalarında kullanılan, canlı olmayan bir materyal olarak tanımlanmaktadır. Burada; dokunun yabancı materyallere nasıl reaksiyon verdiğini ele alan

biyoyumluluk çok önemlidir. Biyoyumluluk; bir materyalin spesifik bir uygulamada uygun bir konukçu yanıtını yerine getirebilme yeteneğidir. Biyomateryaller genellikle aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır.

Hastalıklı veya diğer bir deyişle non-fonksiyonel dokuları değiştirmek için (Eklem değişikliklerinde, suni kalp kapakçıkları ve arterler, diş yapımında, intraoküler lenslerde)

Doku tamirini desteklemek için (açık dikişlerde, kemik kırığı plakalarında, bağ ve tendon onarım aparatlarında, önemli organların fonksiyonlarını kısmen veya tamamen değiştirmek için, böbrek fonksiyonlarının yerine hemodiyaliz, akciğerleri oksijenlendirme, kalbe destek, karaciğer perfüzyonu)

İlaçların vücuda dağıtımı için; ya direkt olarak bir tümör gibi hedeflenen bölgelere veya sürdürülebilir dağıtım oranlarının sağlanması (insülin, gebelik önleyici hormonlar)

1930 ve 1940'lı yıllarda seraların örtülmesi, fumigasyon ve malçlama için plastik filmlerin kullanılmaya başlanmasıyla polimerlerin zirai uygulamalarında çok büyük bir artış olmuştur. Günümüzde de biyobozunur plastikler, pestisitler ve nutrientlerin kontrollü salınımında, toprak ıslahında, tohumların kaplanması, bitki koruma gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyobozunur plastikler; ayrıca zirai malçlar ve bitki yetiştirme kapları olarak da kullanılmaktadır.

Gıdaların ambalajlanmasında biyopolimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptir. Biyobozunur ambalaj üretiminde hedef biyopolimerik kompozitlerin üretimidir. Bu kombinasyonlar biyobozunur bir laminatla veya sentetik laminatlarda bulunan özellikler kadar iyi özellikleri olan bir film karışımıyla gerçekleştirilmektedir.

1. Kimyasal Sentezle Elde Edilen Biyobozunur Polimerler

Kimyasal olarak sentezlenen biyobozunur polimerler; poliestерler, ana zincirde hem ester hem de diğer heteroatom içeren bağları barındıran polimerler ve poliaminoasitler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen alifatik poliestерlerin bazıları biyomedikal materyallerin ve bozunabilir plastik uygulamalarında kullanılmaktadır Poliaminoasitler gibi heteroatom bağları içeren polimerler medikal uygulamalarda ve katalist olarak çok önemli olmalarına karşılık bunlar alışılmış plastik maddelerin yerini alabilmek için çok pahalıdır. Aşağıda kimyasal sentezle elde edilmiş ve ticari olarak önemli bazı biyobozunur polimer örnekleri verilmektedir.

1.1. Poliglikolik Asit (PGA)

PGA, en basit lineer alifatik poliestерdir. Dupont tarafından bir alifatik-aromatik kopolimeri olarak ya Biomax® yada aramid fibrilleri formunda Kevlar® ticari adıyla üretilmektedir. Bu biyopolimer glikol ve alifatik dikarboksilik asitlerden polikondensasyon reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Komponentlerin her ikisi de yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmektedir (örneğin, glikol

1.4. Polivinil alkol (PVA)

PVA sadece bir polimer olarak bulunmaktadır, monomeri henüz izole edilememiştir. PVA, vinil asetat monomerinden polivinil asetata polimerize edilerek daha sonra polivinil alkole hidrolize edilen bir dizi prosesle imal edilmektedir. Kullanılan en uygun yenilenebilir hammadde etanoldür. Çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere farklı saflık derecelerinde yılda yaklaşık 4×10^5 ton PVA üretilmektedir. PVA, film oluşumunda kolaylıkla yüksek gerilme kuvvetini kombine etmekte ve çok iyi yapışma ve bağlanma özellikleri göstermektedir. Yapıştırıcılar veya kağıt kaplayıcılar, seramikler, fotoğrafçılık, tıp ve biyoteknolojide ve biyobozunur filmlerin yapımında kullanılmaktadır. PVA mikrobiyal olarak aktif çevrelerde 5 – 6 haftada bozunmaktadır. Diğer biyobozunur polimerlerle karşılaştırıldığında PVA pazarı çok büyüktür. PVA'nın kontrollü kimyasal oksidasyonu ile elde edilen polienol keton (PEK) hidroliz ve bozunmaya PVA'dan daha duyarlı bulunmuştur. PEK'un suda çözünürlüğü ve reaktivitesi biyomedikal ve zirai alanda ve su arıtımında (flokulant ve metal iyonu gideriminde) oldukça yararlıdır. PEK ve PCL karışımları çok iyi kontrollü salınım matriks materyalleri oluşturmaktadır.

PVA pestisit ve herbisitler için polimer taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. PVA-nişasta kompozitlerinden hazırlanmış biyobozunur filmler USDA laboratuvarlarında geliştirilmiştir. Poli-lakton ve PVA filmler toprak mikroorganizmalarıyla tamamen parçalanabilmektedir, Buna karşılık demir veya kalsiyum eklenmesiyle polietilenlerin parçalanması hızlandırılmaktadır.

2. Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Doğal Ürünlerden Elde Edilen Biyobozunur Polimerler

Yenilenebilir ürünler için yeni kullanım alanlarının bulunması önemli bir araştırma konusudur. En önemli araştırma konularından biri de petrole dayanan ürünlerin yerini alabilecek selüloz, kitin, nişasta ile buğday ve soya, süt proteinleri gibi tarımsal ürünlerdir. Bu araştırmaların amacı, tarımsal ürünler için katma değeri yüksek yeni pazarlar yaratmak ve ulusal ekonominin petrol ve gaza olan bağımlılığını azaltmaktır. Bu materyallerin ana bileşenleri nişasta ve glikojen gibi depo polisakkaritleri ile selüloz, kitin ve glukan gibi yapısal polisakkaritlerdir. Söz edilen bu tarımsal ürünler bir veya daha fazla katkı maddesiyle birlikte kompozitler olarak kullanılabilirler. Alginik asit, karagenan ve agar agar ise daha çok gıda endüstrisinde kullanılan algal polisakkaritlerdir.

2.1. Nişasta

Nişasta bitkilerde en bol bulunan depo karbonhidratlarından biridir. Bitkilerde nişasta, büyüklüğü ve hatta kompozisyonu bile değişen granüller şeklinde üretilmektedir. Genellikle lineer polimer olan amiloz granülün %20'sini oluştururken geriye kalanını dallanmış polimer olan amilopektin oluşturmaktadır.

Nişasta biyobozunur plastiklerin üretiminde üç şekilde kullanılmaktadır. Birincisi, klasik petrol bazlı polimer materyallerinin biyobozunurluğunu arttırmak için düşük miktarda nişasta ile diğer plastiklerden oluşan nişasta kompozitleridir. İkincisi, nişasta içeriğinin kütlenin yarısından fazlasını oluşturduğu nişasta kompozitleridir. Klasik plastiklere benzer mekanik özellikler sergileyen fakat daha ucuz olan bu materyal plastifiye edilmiş nişasta olarak isimlendirilmektedir. Üçüncüsü; soya proteini, gliserol, alginat, lignin, humik maddeler, üre, sakkaroz, amonyum klorür gibi plastikleştiriciler varlığında granüllü nişasta karışımlarının kullanılmasıdır.

Genellikle nişasta ve sentetik plastikler uyumadığından kolaylıkla karışmazlar ve homojen olmayan bir ürün oluşur. Bu problemin üstesinden gelmek için nişasta kimyasal olarak sentetik polimerlerle karıştırılır. Bu da oluşan ürünün biyobozunurluğunu arttırırken sentetik plastiklerin fiyatını düşürmektedir. Aşağıda nişastanın dört farklı teknolojik tarzdaki uygulamaları oluşan farklı ürünlerle birlikte anlatılmaktadır.

2.1.1. Düşük miktarda nişasta ($\approx\%10 - 20$) içeren nişasta kompozitler

Nişasta klasik petrol bazlı ticari plastiklerde biyobozunur katkı veya yer değiştirme maddesi olarak kullanılmaktadır. Nişasta polietilen gibi petrol türevli polimerlere eklenirse doğada karışımın ufalanmasına neden olur fakat biyobozunurluğunu etkilemez. Genellikle nişasta sentetik polimer zincirlerinin ufalanmasına veya parçalara ayrılmasına neden olmaktadır. Mikroorganizmalar nişastayı tükettiğinde materyalde porlar açarak zayıflamasına ve ayrılmasına yol açmaktadır. Nişasta – plastik karışımlarının ufalanması biyobozunurlukla aynı şey değildir. Parçalara ayrılma optimum koşullar altında bile olsa yavaştır. Farklı kopolimerlerle nişasta kompozitlerinin hazırlanmasıyla ilgili bir çok teknikler bulunmaktadır. Genellikle nişasta kompozit sistemleri bir redoks başlatıcı sistem olarak KMnO_4 – sitrik asit kullanılarak mısır nişastasıyla kopolimerizasyonla hazırlanmaktadır. 1993 yılında PLA – nişasta karışımları Ecostar® adı altında Novon tarafından ticarileştirilmiştir. Günümüzde Novon ECO – 3® ticari adıyla geliştirdiği otooksidantlı bir modifiye nişasta karışımını satmaktadır. $\%10 - 20$ nişasta içeren bu ürün klasik plastiklere bir katkı maddesi olarak tavsiye edilmektedir. $\%20$ ECO – 3® içeren düşük yoğunluklu polietilen film örnekleri toprağa gömüldükten 18 ay sonra uzunluğunun $\%95$ 'ini kaybetmiştir. Novon International ve Novon Polymer China günümüzde başarılı üreticiler ve Poly-Novon® ve Degra – Novon® ticari isimleriyle yeni nişasta kompozitlerinin satıcılarıdır. Avrupa'da, düşük nişasta içerikli biyopolimer üretimi için nişasta bazlı katkıların en önemli satıcısı çokuluslu Amylum Group'tur. Nişastayla hazırlanmış tek kullanımlık PVC filmler zirai uygulamaların birçoğunda başarıyla kullanılabilecek niteliktedir.

gliserolden ve organik asitler fermentasyonla). Oluşan final madde, yumuşaktır ve iyi bir dokunma duyusuna sahiptir, kaynama noktaları bozunur bir madde için oldukça yüksektir ($\approx 2000^\circ\text{C}$). Uygulamaya bağlı olarak üç taneye kadar alifatik monomer PET yapısı içine dahil edilmektedir. Bu monomerler polimerik zincirde zayıf noktalar yaratarak hidroliz yoluyla bozunmaya duyarlı hale getirmektedir. Tek kullanımlık torbalar, çocuk bezleri, yiyecek kapları, geo-tekstil ve bitki yetiştirme kaplarının yapımında kullanılabilen ve enjeksiyon kalıp objeleri için uygundur. PGA ve poly(glicolik asit-co-lactic asit) (PGA/PL), bozunabilir ve absorbe edilebilir ameliyat dikiş ipliklerinde kullanılmaktadır. PGA'nın en büyük avantajı bozunabilirliği ve vücut sıvıları gibi sulu ortamlarda ester bağlarının basitçe hidroliz olmasıdır. Ayrıca parçalanma ürünleri karbondioksit ve suya metabolize edilerek böbreklerden atılmaktadır. Üretim fiyatı sadece PET üretim maliyetleriyle karşılaştırıldığında marginaldir çünkü PGA üretimi için öncelikle onu oluşturan monomerlerin üretimi gerekmektedir. Büyük polimer molekülleri nemle birlikte daha küçük birimlere ayrışmakta ve daha sonra doğal olarak bulunan mikroplar tarafından tüketilerek karbondioksit ve suya dönüştürülmektedir. Uygun bir şekilde bertaraf edildiğinde sekiz haftada buzunmaktadır.

1.2. Polilaktik Asit (PLA)

PLA yeni bir polimer değildir, 1932'de vakum altında laktik asidin ısıtılmasıyla üretilmiş ve daha sonra DuPont ve Ethicon, medikal saflıkta dikiş iplikleri, implantların yapımı ile kontrollü ilaç salınım uygulamalarına odaklanmışlardır. PLA'nın esnekliği Chronopol gibi büyük firmaları cezbetmiş ve Colorado'da yılda 1000 ton PLA üreten bir tesis kurulmuş ve gelecekte 50.000 tonluk bir üretim planlanmaktadır. Diğer şirketlerin de PLA üretimine girmesine karşılık Chronopol'de PLA'nın maliyetini 2 – 3 USD/kg'dan 1 USD/kg'a düşüren bir teknoloji geliştirilmektedir. Fiberweb (Fransa), 1997'de %100 PLA'dan yapılmış dokuma olmayan ağlar ve tabakalar üretmiştir. PLA'nın ticarileşmesinde dünya lideri olan Cargil Dow LLC ve Japon kimya şirketi ve Mitsui Chemicals yenilenebilir kaynaklardan üretilen PLA'nın ticaretinin daha fazla geliştirilmesi ve Pasifik Bölgesindeki PLA pazarını büyütmek için bir anlaşma imzalamışlardır.

PLA üretiminde temel monomer, laktik asit olup şeker pancarı veya mısırdan elde edilen dekstrozdaki fermentasyonla üretilmektedir. Son yıllarda sürekli laktik asit üretiminin geliştirilmesi bu konuda önemli bir ilerleme olmuştur. Laktik asit monomerinden PLA üretimi için iki ana yol bulunmaktadır. Birincisinde yüksek sıcaklık ve vakum altında solvent kullanımıyla suyun uzaklaştırılması-kondensasyondur ve halen Mitsui Toatsu Chemicals bu yöntemle polimeri üretmektedir. Alternatif metot ise laktid olarak bilinen siklik bir ara ürün üretmek için solvent kullanmaksızın daha ılımlı koşullar altında suyun uzaklaştırılmasıdır. 2002 yılında Cargil Dow 300 milyon dolarlık bir yatırımla Nature Works® ticari adıyla yeni bir plastiğin üretimine başlamıştır. Kaynama noktası 1500°C bozunma süresi 18 – 24 olan PLA, giysi, halı, iç ve dış döşemelerde, geotekstillerde (yol ve bina inşaatları, demiryolları, drenaj kanalları,

çöp ve atık depolama alanları, çevresel su arıtma sistemleri, vb) poşetler, filtre sistemleri için uygun bir materyaldir. Ayrıca PLA, doku mühendisliğinde de ileri düzeyde kullanılmaktadır. PLA'nın biyobozunumu için kompostlama en uygun yöntem olarak belirlenirken sucul ortamda biyolojik olarak bozunmasının 25 – 58 °C arasında aerobik parçalanma ile altı ayda gerçekleştiği belirtilmiştir.

1.2. Polikaprolakton (PCL)

PCL ham petrolden kimyasal sentezle elde edilen biyobozunur termoplastik bir polimerdir. Dünyanın en büyük PCL (Capa®) üreticisi olan Solvay Group, Solvay Prosesi olarak bilinen benzersiz bir yöntemle yüksek saflıkta ve oldukça reaktif ve polimer üretimine çok uygun olan kaprolakton monomerini üretmektedir. PCL, termoplastik poliüretanlarda, yüzey kaplama reçinelerinde, yapıştırıcılarda ve sentetik deri ve kumaşlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ayakkabılar ve ortopedik süyeklerde sertleştirici olarak ve tamamen biyobozunur poşetler, ameliyat iplikleri ve fibrillerin yapımında da kullanılmaktadır. Düşük kaynama noktasına sahip olması nedeniyle bu materyalin bertarafı kompostlama ile 600C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılabilir. Bozunma süresi oldukça kısadır. İsveç'te PCL poşetlerin üretimi yapıldığında tüketiciye ulaşmadan önce bozunma başlamıştır.

Bu polimer şu anda fosil kaynaklardan üretilmesine karşılık sakkaridlerin kimyasal muamelesi yoluyla yenilenebilir kaynaklardan da üretilmektedir. Birinci basamakta sakkaridler fermentasyonla etanol ve asetik aside çevrilmekte, ikinci basamakta etanol kromik asit kullanılarak sikloheksanona dönüştürülmektedir. Doğal olarak böyle bir ürün pahalıdır ve düşük fiyatlı iyi bir biyobozunur materyal elde edebilmek için büyük miktarda diğer doğal maddelerle karıştırılmaktadır. En yaygın olarak istenen mekanik parametrelerde nişasta – PCL karışımları hazırlanmaktadır. Doğal kitin yeni bir termo-resistant plastik maddesi dizaynında karışım materyali olarak %60 (W/W)'a varan oranlarda kullanılmaktadır. Soya proteini – PCL karışımları (%10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında PCL kullanımı) materyalin suya dirençlilik ve dayanıklılığını etkilemekte yine selüloz asetat, etil selüloz, ve hidroksietil selüloz asetat PCL ile karışım materyali olarak kullanıldığında ise biyobozunurluğu arttırmaktadır. Odun ve ligninle PCL kompozitlerinin özellikleri de incelenmektedir.

Düşük kaynama noktası, biyoyumluluk ve yüksek oranda biyobozunurluğa sahip olması nedeniyle PCL'nin biyomedikal alandaki kullanımı önem kazanmıştır. Kraniofasial kemik onarımında PCL matris içine PCL fibrillerinin yerleştirilmesi, kemik fiksasyonunda yeni ve ucuz bir teknik olarak kullanımı, organizmada kontrollü ilaç salınımının düzenlenmesinde PLC – biyobozunur kompozitlerin uygulanması bu polimerin *invivo* uygulamalardaki önemini arttırmaktadır. PCL kompozitleri ve alkanedioller ile alkan dikarboksilik asitten yapılmış poliestерler doğada ve biyolojik sistemlerde çok hızlı parçalanmaktadır.

2.1.2. Orta miktarda nişasta (≈% 40 – 60) içeren nişasta kompozitleri

Nişasta kompozitlerinin bu çeşidi plastifiye edilmiş nişasta materyalleri olarak da isimlendirilmektedir. Mekanik özellikleri polipropilen gibi klasik plastiklere benzer ve alkol ve yağlara karşı dirençlidir fakat sıcak suya maruz kaldığında bozunmaktadır. Bu grup materyallerin özellikleri diğer materyaller ve nişasta içeriğine göre değişmektedir. Tamamen biyobozunur ve kompostlanabilir özelliklerde olan bu materyaller gıda servisinde, gıda ambalajlamada ve personel sağlığının korunmasında klasik plastiklerin yerini alabilmektedir. Esas bileşeni yenilenebilir doğal bir materyal olan mısır nişastasıdır (%40 – 60) geri kalanı performans artırıcı katkıları ve diğer biyobozunur maddelerdir. Kompost fabrikaları ve atıksu arıtım sistemlerinde yapraklar, ağaç parçaları ve kağıda benzer bozunma karakteristikleri gösterirler. Nişasta bazlı polyethylene filmler; %40'a kadar nişasta, üre, amonyum ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polietilen-co-akrilik asit (EAA)'ten oluşmaktadır. Yüksek oranda nişasta içeren polietilenle kombine edilen mısır nişastasından (%40 kuru kütle) yapılmış filmler daha düşük oranlarda nişasta içerenlere göre daha hızlı parçalanmaktadır. Biyobozunur termoplastik materyaller alanında söz sahibi olan Novamont, Mater – Bi® ticari markasını yaratmıştır. Günümüzde Avrupa'da plastifiye edilmiş nişasta materyallerinin en büyük tedarikçisi olan Novamont, genellikle mısır, buğday ve patates nişastasını kullanarak ürettiği Mater – Bi® ürünleri, termoplastik materyallerdir ve klasik plastiklerin prosesi için kullanılan aynı makinelerle işlenebilmektedir. Son yıllarda Dünyanın en büyük lastik üreticileri Novamont ve Goodyear, çevreyle dost ve biyobozunur lastik üretimini mümkün kılan teknolojiyi keşfettiklerini duyurmuşlardır.

ABD'de %40'tan yaklaşık %70'e kadar değişen oranlarda nişasta içeren Yeni jenerasyon nişasta bazlı materyaller üretilmiş, örn., Agri-Tech Industries, %50'ye kadar nişasta içeren ve personel hijyeni ve tek kullanımlık medikal ürünleri ticarileştirmiştir. Supol Ex klasik plastikleri içeren yukarıdaki ürünlere daha ekolojik bir alternatif olarak %100 sürdürülebilir hammaddelerin (%50 nişasta, bitkisel yağ, reçine az miktarda diğer katkıları) kullanıldığı bir biyoplastik materyal geliştirmiştir. Benzer bir ürün olarak Fransız şirketi Viyadur tarafından üretilen Vegemat®, %40 – 50 nişasta, %30 – 40 proteinler %5 – 10 lipid ve %5 – 10 doğal katkı maddelerinden oluşmaktadır. Vegemat enjeksiyon kalıpla şekillendirilebilmekte son ürün rigid bir plastik olup ağaç olarak işlenebilmektedir. Supol Ex ve Vegemat®, suya dirençli olmayıp yaklaşık 8 haftada biyolojik olarak bozunmaktadır.

2.1.3. Yüksek miktarda nişasta (≈% 90) içeren nişasta kompozitleri

Yüksek miktarlarda nişasta içeren biyoplastiklerden termoplastik nişasta olarak söz edilmektedir. Yağlarda stabil olup materyalin tipine bağlı olarak sıcak veya soğuk suda stabilite değişebilmektedir. Bu materyaller yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilen nişasta içerirler. Renklendirici ve alev almayı geciktirici

katkılar kullanılabilir. Derecesine bağlı olarak termoplastik nişasta sulu aerobik testlerde 5 günde kontrollü kompostta 45 günde tamamiyle bozunabilmektedir. Ticari olarak nişasta bazlı tüpler, bozunabilen kompost tobaları, tarımsal malç filmleri üretilmektedir. Yüksek miktarda nişasta içeren biyopolimerlerin satıcıları arasında Biotec GmbH, Bioplast® ile Novon International ise Novon® ile pazarda önemli bir role sahiptir.

2.1.4. Köpük Nişasta

Köpük nişasta antistatik, yalıtıcı ve %100 nişasta içeren şok absorbe edici bir materyaldir. Tamamiyle biyobozunur ve kompostlanabilir olduğundan biyobozunur ambalaj materyali olarak polistiren köpüğün yerini alabilmekte veya nişasta bazlı yapraklar şeklinde preslenerek tepsiler, tek kullanımlık tabaklar imal edilebilmektedir. Asetile edilmiş köpük nişastadan da aynı özellikli ürünler elde edilmesi mümkündür. Nişasta köpüğünün porlu yapısı gıda ambalajlarının ve servis eşyalarının kompostlamayla bertaraf edilmesini kolaylaştırmaktadır. En büyük üretici National Starch & Chemical firması köpük nişastayı Eco – Foam® ticari adıyla ambalaj malzemesi olarak 20 ülkede satmaktadır. Norel Unisource (USA), Envirofill® adıyla, Biotec GmbH, Biopur® adıyla, Novon Polymers (Çin) ve SudStarke (Danimarka) diğer önemli köpük nişasta üreticisi ve satıcılarıdır.

2.2. Selüloz

Selüloz dünyada en fazla bulunan biyopolimerlerden biridir. Global ölçekte yıllık üretiminin 100 milyar ton (kişi başına 5 – 15 ton/yıl) olduğu tahmin edilmektedir. Selüloz bitkiler tarafından üretilen diğer polisakkaritlerden farklı olup, moleküler zincir çok uzundur ve bir tane tekrarlayan (sellobioz) birim bulunmaktadır. Doğal olarak kristal formunda oluşmaktadır. Hücre çeperinden selüloz kimyasal ekstraksiyonla mikrofibriller halinde izole edilmektedir. Günümüzde esas olarak iki grup selüloz materyali bulunmaktadır; sadece klasik prosesler için uygun olan selüloz kompozitleri ile ekstrüzyon ve kalıp olarak kullanılabilen esterler gibi termoplastik olarak işlenebilen selüloz türevleridir.

2.2.1. Selülozik Biyokompozitler

Biyolojik olarak bozunabilen bir polimerik matriks içine doğal selüloz fibrilleri gömüldüğünde “biyokompozitler” olarak adlandırılan fibrillerle güçlendirilmiş yeni jenerasyon bir materyal elde edilmektedir. Parçalanması oldukça zor olan ve oldukça stabil bileşiklerden oluşan klasik materyallere karşılık biyokompozitler tamamen yenilenebilir kaynaklardan yapılmaktadır. Bu nedenle de ucuz selüloz bazlı biyokompozitlerin üretimi için lignoselülozik ve hemiselülozik fibriller içeren ucuz yenilenebilir materyallerin (pamuk, jüt, kenevir, buğday sapları, vb) kullanımı önem kazanmıştır. Dow Polyurethanes, ahşabın yerini alacak panellerin yeni bir jenerasyonunu buğday sapları ve poliüretan reçineden üretmiştir. Phenix Biocomposites, atık kağıt ürünler, soya bazlı bir reçine sistemi ve renk katkı maddelerinden oluşan ve iç dekorasyonda kullanılan Environ®

biyokompozit panellerin önemli bir satıcısıdır. Avrupa'da da biyokompozitler konusunda çok fazla sayıda araştırmalar yapılmaktadır. Austel, Fasal® adı altında %50 odun (atık odun veya yonga, talaş gibi kıyılmış odun) içeren termoplastik granule edilmiş bir materyal üretirken Alman şirketi LignoPol tarafından lignin ve doğal kompozitlere ilaveten doğal kaynaklardan elde edilmiş katkıların da ilavesiyle Lignopol® adlı benzer bir ürün üretilmektedir. Yine Tecnar GmbH, %100 lignin ve selülozdan oluşan esas olarak enjeksiyon kalıp uygulamalarında kullanılan yıllık 300 ton kapasitede termoplastik sürdürülebilir bir ürün olan Arboform®'u üretmektedir. Yine European Commission tarafından desteklenen bir projeye altı şirket birlikte, %50 odun parçaları, kırılmış mısır, doğal reçineden oluşan diğer plastikleri içermeyen tamamen sürdürülebilir ve yenilenebilir bir ürünü Treeplast® adıyla üretmektedir.

2.2.2. Selüloz Asetat

Selüloz asetat, selüloz esterleri ailesine ait amorf termoplastik ve yarısaydam bir materyaldir. Özellikle yanmayan "safety film" ve yüksek kaynama noktası, şeffaflık, dayanıklılık, UV ışınına, kimyasallara, yağlara ve grese karşı dayanıklılığa ihtiyaç duyan diğer kaplama uygulamaları için çok uygundur. Biyobozunur plastikler, kompozitler, laminatlar, optik filmler ve seperasyon membranlarında selüloz ester uygulamaları bulunmaktadır. Selüloz asetat pazarı oldukça yoğundur. ABD'de selüloz asetat üreten üç şirket bulunmaktadır: Eastman Chemical Company pazarın %44'ünü, Hoechst'ün sahip olduğu Celanese LTD., pazarın %46'sını ve Primester ise %10'unu kontrol etmektedir.

2.3. Kitin Ve Kitosan

Kitin N-asetil-D-glukozamin monopolimerlerinin (Glc-NAC) β -1-4 bağları ile bağlanması ile oluşmuş, selülozdan sonra en bol bulunan yenilenebilir doğal bir kaynaktır. Kitosan ise kitinin kısmen veya tamamen deasetillenmiş şeklidir. Kitinin esas kaynağı yengeç ve karides gibi kabukluların artıkları ile funguslar ve böceklerdir. Son yıllarda özellikle biyomedikal alanda kullanılan kitin fungal misellerden ekstraksiyonla elde edilmeye başlanmıştır. Kitin ve kitosan; tarımda, tıpta, ilaç, gıda ve kozmetik endüstrisi ile su ve atıksu arıtımında çeşitli uygulamalara sahiptir. Polylactic/glycolic asit (PLGA) kopolimeri ile oluşturulan kitin kompozitleri kontrollü ilaç salınımında, hidroksiapatit-kitin kompozitleri diş hekimliğinde periodental hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır.

Nişasta, selüloz, kitin, alginik asit ve lignin kompozitleri tarımda pestisitlerin ve nutrientlerin kontrollü salınımında kullanılan doğal polimerler arasındadır. Bunların yaygın bulunması, nispeten ucuz olması ve biyobozunur olması gibi avantajları vardır.

2.4. Proteinler

Kazein, soya proteini ile oluşturulan nişasta-protein plastiklerinin biyobozunurluğu hayli yüksektir ve çeşitli yollarla hazırlanabilmektedir. Nişasta

kompozitlerine göre nişasta – protein plastiklerinin ticarileşmesi çok yaygın değildir.

3. Mikroorganizmalardan Fermentasyon Yoluyla Üretilen Biyobozunur Polimerler

Mikroorganizmaların bir çoğu uygun karbon kaynağı bulduğunda poliestерleri ve nötral polisakkaritleri fazla miktarlarda üretmektedir. Her iki grup bileşik de biyobozunurdur ve yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir. Poliestерler, basit karbon zincirli monomerlerden oluşan biyobozunur plastiklerin üretiminde çok önemlidir. Farklı özellikler gösteren hücre içi depo bileşikleri olarak saptanmış yaklaşık 90 tane poliestер tanımlanmıştır.

3.1. Poliestерler

Polihidroksialkanoatlar (PHA), şekerler veya lipidler gibi yenilenebilir kaynaklardan bakteriyel fermentasyonla üretilen lineer poliestерlerdir. *Imperial Chemical Industries* gibi büyük kimya şirketleri tarafından üretilmektedir. PHA birçok mikrobiyal hücre içinde amorf granül olarak biriktirilmekte ve hücrenin yaklaşık %90'ını teşkil etmektedir. PHA plastikleri hem performans hem de ticari uygulamalar açısından endüstriyel olarak çok iyi özelliklere sahiptirler. PHA, polipropilen gibi semi-kristalin özelliklerden doğal kauçuk gibi elastomerik özelliklere kadar bir çok özelliğe sahiptir. PHA'dan klasik proses ekipmanları kullanılarak filmler, kalıplar veya diğer substratlar üzerine kaplamalar yapılabilir. PHA'dan çocuk bezleri, ambalaj materyalleri, çuvallar, fast-food servis materyalleri, tek kullanımlık medikal aletler, vb üretilmektedir. Bu polimerin en yaygın formu poli- β -hidroksibutirik asit (PHB)'dir. Bu mikrobiyal poliestерler biyolojik olarak parçalanabilen termoplastiktir, biyolojik uyumluluk gösterir ve fiziksel özellikleri kopolimerin içeriği değiştirilerek düzenlenebilir. Mikrobiyal poliestерler çevrede parçalanabilen termoplastik olduğundan son zamanlarda ziraat, veterinerlik ve tıpta; şişe, lif, kauçuk, ambalaj materyalleri, film, tarımsal ürünler, cerrahi dikişler, implantlar, ürolojik stentler, nöral ve kardiovasküler doku yapımı, omirilik tedavisi, kırık kemik tedavisi, ilaçların-hormonların-insektisitlerin kontrollü salınımı, kağıt kaplamacılığı, tek kullanımlık hijyenik ürün yapımı, optik aktif ürün sentezi uygulamalarında çok fazla endüstriyel dikkat çekmektedir. PHB kalıp yapımı, sıkıştırılmış film ve bazı fibrillerin geliştirilmesinde de kullanılmıştır. PHB'den yapılan paket filmleri mükemmel bir gaz bariyeri özelliğindedir. Nispeten düşük olan oksijen geçirgenliğinden dolayı gıda maddelerinin paketlenmesinde PHB filmleri rahatlıkla kullanılabilir. Bunun yanında yüksek yoğunluktaki polietilen, polistiren – akrilonitril, akrilonitrilbutadien – stiren, poli – D – laktid, polikaprolakton, politetrametilen glikol ve polivinil klorit gibi ticari plastiklerle PHA'nın kompozitleri de yapılmıştır. PHB esasen daha çok tıbbi uygulamalarda kullanılan

bir biyomateryal olmasına karşın nişasta ile olan karışımları kağıt kaplamacılığında ve gıda paketlenmesinde de kullanılmaktadır.

PHB benzeri bir diğer kopolimer ise PHBV (poli hidroksi butirat valerat)'dır. Monsanto tarafında üretilen ve Biopol® olarak satılan PHBV polimeri, Hint keneviri elyafı (jüte) ile karıştırıldığında onun dayanıklılığını arttırmakta, ayrıca PHB lif güçlendiricisi olarak kullanıldığında çok iyi sonuçlar vermektedir.

3.2. Nötral Polisakkaridler

Son 15 yıldır gıda, ilaç ve kimya sanayilerinde mikrobiyal polisakkaridlerin kullanımı gittikçe artmaktadır. Ayrıca doğal jelleşen polisakkaridler yeni biyomedikal uygulamalar için uygundur. Bakteriler tarafından üretilen en önemli nötral polisakkaridler xanthan, dextran, levan ve gellan'dır. Ticari olarak önemli fungal polisakkaritler olan pullulan ve glukan gıda ve ilaç endüstrisinde jelleştirici ajan olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak biyopolimerlerin üretiminde levan, dextran ve xanthanın bir önemi yoktur.

Gellan Gum: mikrobiyal polisakkaridlerin en yenilerinden biridir, kimyasal olarak bir tetrasakkarid ünitesinden (D-glukoz, D-glukuronik asit, D-glukoz ve L-ramnoz) meydana gelir ve divalent katyonların varlığında ısıya dirençli transparan bir jel oluşturmaktadır. Gellan gum, biyobozunur plastiklerin üretimine uygundur. Diğer tüm nötral polisakkaritlerde olduğu gibi gellanın tamamen biyolojik bozunması üç gün içinde tamamlanmaktadır. Gellan Gum, Kelco Biopolymers (Merck) tarafından Kelcogel® ve Gelrite® ticari adlarıyla geliştirilmiş ve üretilmektedir.

Pullulan bir α - D glukoz polisakkaritidir ve yapıştırıcı özelliklere sahiptir. Ticari üretimi 1976 yılında Hayashibara (Japonya) tarafından başlatılmıştır. Oksijen geçirimsiz filmlerin yapımında kullanılabilmektedir. Pullulan ve türevleri bir çok gıda, ilaç ve endüstriyel uygulamalara sahiptir. Pullulanın en ümit verici kimyasal modifikasyonu asetilasyonla yapılmaktadır. Pullulan bazlı ürünlerden biri, gıda ürünleri için aroma özelliklerini koruyucu, düşük gaz bariyeri özelliklerine sahip bir filmidir. Bu ürün yağlara - dirençlidir ve biyolojik olarak kolaylıkla bozunmaktadır. Ayrıca kozmetik ürün komponentleri ve gıda katkı maddeleri olarak pullulan bazlı ürünler pazarlanmaktadır. Gıda sanayiinde, yiyecek maddelerini çok düşük oksijen geçirgenliğine sahip ve yenilebilir pullulan ile kaplamak mümkün olmaktadır. Pullulan ve PHVB'nin karışımından oluşan bir film, her iki polimerin de proses esnasında yeterli nemin sağlandığı koşullar altında eriyebilmesinden dolayı kolaylıkla üretilmektedir.

Laminarin ve Kurdlan: Laminarin (1,3- β -D-Glukan), birçok mikroorganizmanın hücre çeperinde yer alan bir polisakkarittir. Çoğunlukla alkollü içki üretiminin bir yan ürünü olan ekmek mayası hücrelerinin çeperinden ekstrakte edilmektedir. Kurdlan, ekstraselüler bakteriyel 1,3- β -D-Glukan'dır, invivo koşullarda moleküler kütlesine bağlı olarak 1 saat-1 gün arasında bozunmaktadır. ABAC GmbH (isviçre) ve Biopolymer Engineering (USA), immün sistemi stimüle etmek için oral olarak

alınan medikal saflıktaki maya glukunun en büyük üreticileridir. Kurdlan daha çok gıda endüstrisinde kullanılmasına rağmen son yıllarda medikal uygulamalar için özel biyobozunur plastiklerin üretimi de yapılmaktadır.

4. Sonuç

Biyopolimerlerin kullanımının artmasıyla yenilenebilir hammaddelerin ekonomik değerinin önemli ölçüde artacağı ve yeni endüstriyel aktiviteleri stimüle edeceği düşünülmektedir. Buna rağmen biyopolimerlerin tedarikçileri bu yeni ürünlerin pazardaki durumu üzerine 500.000 ton gibi ihtiyatlı tahminlerden 10.000.000 ton gibi iyimser tahminlere kadar değişen görüşler ileri sürmektedirler. Üretim potansiyelinin kanunlara, bölgesel yönetmeliklere ve kompostlama fabrikalarının yeterli atık arıtma kapasitesine de bağlı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca kimya sektöründeki (çözgenler, zamlar, kaplamalar,vb) gelişmeler de bozunabilir hammaddelerin uygulanması için önemli bir indükleyici olacaktır. Biyobozunur plastiklerin gelişimi ham petrol rezervlerinin azalmasıyla da yakından ilişkilidir. Gelecek yıllarda, kimyasal prosesler için daha fazla karbon elde etmek ve ekosistemi korumak için yenilenebilir kaynaklara daha fazla yönelme olacaktır.

Biyobozunur plastiklerin üretiminde üç teknolojik yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, kimya endüstrisinin geleneksel plastiklerin yerini alabilecek uygun materyallerin üretimi için "petrokimya know – how" ını kullanabilmesidir. İkincisi, genetik mühendisliği gelişmeleriyle desteklenen fermentasyon endüstrisinin, ucuz hammaddelerin poliesterlere ve nötral polisakkaritlere daha etkin dönüşümünü sağlamasıdır. Genetik yöntemlerin kullanılması aşırı üretim yapan yeni mikrobiyal suşların yapımını kolaylaştıracaktır. Üçüncü olarak da bu güçlü teknolojilerin, monomerler ve polimerlerden oluşan çok çeşitli kimyasalların ve maliyeti düşük kullanışlı biyolojik yol izlerinin dizayn edilebilmesine izin vermesidir. Şu anda kompozit materyallere dayanan çevreyle dost ürünler en fazla gıda sanayiinde yaygınlaşmıştır. Ekonomik ve çevresel koşullar doğrultusunda biyopolimerlerin ticarileşmesi devam edecek ve kullanım süreleri çok kısa olan ürünlerin pazarı artacaktır. Bilim dünyasında da biyopolimerik kompozitlerle ilgili yeni araştırmalar ve projeler durmaksızın devam edecektir.

Ülkemizin yenilenebilir kaynaklar açısından zenginliği göz önüne alındığında gelecekte nişasta ve selüloz ile diğer doğal maddelerden elde edilen plastiklerin üretimi ile yenilenebilir hamaddelerden fermentasyonla mikrobiyal plastiklerin üretimi konuları oldukça önem kazanacaktır.

5. Kaynaklar

1. Bastioli, C. (1998). Biodegradable materials- present stituation and future perspectives. *Macromol.Symp.*, 135, 193 – 204.
2. Flieger, M., Kantorova, M, Prell, A., Rezanka, T., Votruba, J. (2003). Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiol.*, 48 (1), 27 – 44.
3. Gross, R. A. and Karla, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297, 803 – 807
4. Luengo J. M., Garcia B., Sandoval A., Naharo G. ve Olivera E. R. (2003). Bioplastics from microorganisms. *Current Opinion in Microbiology* 6: 251 – 260.
5. Rustgi, R. C. R. (1998). Biodegredeable Polymers. *Prog.Polym.Sci.*, 23, 1273 – 1335.
6. Shiamo, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Curr. Opin. Biotechnol.* 12, 242 – 247.

