

**DOĞAL KOMPOZİT MALZEMELERİN
OTOMOTİV SANAYİNDE KULLANILMASI**

FATİH ALTINIŐIK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART – 2007**

**DOĞAL KOMPOZİT MALZEMELERİN OTOMOTİV SANAYİNDE
KULLANILMASI**

FATİH ALTINIŐIK

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Makine Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Yrd.Doç. Dr. F.BÜLENT YILMAZ**

**MERSİN
MART - 2007**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. F.Bülent YILMAZ

Jüri Üyesi
Prof.Dr. Ahmet BALDAN

Jüri Üyesi
Yrd.Doç.Dr. Hüseyin MUTLU

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Günümüzde otomotiv sektöründe doğal lif destekli plastik bazlı kompozitlerin kullanımı hızla artmaktadır. Doğal lifler çevre dostu, fiyat avantajı, geri dönüşüm kolaylığı ve daha hafif olması nedeniyle yapay liflere ciddi bir alternatif malzeme olmuşlardır. Bugünkü teknoloji araç başına ortalama 15 kg doğal lif kullanılabilir ve sadece otomotiv sektöründe yılda 870.000 ton doğal life ihtiyaç duyulduğu bir gerçektir. Bölgemizdeki yetişen doğal bitki atıklardan lif elde edilerek sanayide kullanımı, hem darboğazda olan çiftçiye ek bir gelir getirecek, hem de çevre kirliliği yaratan atıklar değerlendirilmiş olacaktır.

Bu düşünceyle bölgemizdeki doğal artıklarından, mekanik yolla elde edilen lifler polyester resin içerisinde paketlenmiş ve elde edilen parçalardan çekme ve darbe numuneleri kesilerek teste tabi tutulmuştur. Elde edilen mukavemet değerleri grafikler halinde verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal lif, Kompozit, Doğal kompozit

ABSTRACT

Now days, uses of natural fiber reinforced plastic composites are rapidly grow in automotive industry. Natural fibers are real alternatives of synthetic fibers because of environmental performance, low cost, recycle ability and lightweight. Today technology can use 15 kilos of natural fibers every vehicle and in fact only automotive industry needs to use 870.000 tons of natural fiber per year. Uses of natural fibers from the plant wastes that grown our region for industry helps agricultural economy and recycles environmental waste.

Belong this opinion, we use mechanical methods to get fibers from regional natural plant wastes and packaged with polyester resin for testing samples tensile strength test and impact strength test. Results of the strength graphics were given.

Key Words: Natural fiber, Composite, Natural Composites

TEŞEKKÜR

Üniversite eğitimize başladığım ilk günden itibaren her konuda beni teşvik eden ve destekleyen, yüksek lisans danışmanım Yrd. Doç. Dr. F.Bülent YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmalarımın hemen her aşamasına manevi açıdan destek olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Araştırmalarımın bir kısmını gerçekleştirmek için laboratuvarlarında çalışma olanağı sağlayan Güneş Otomotive LTD ayrıca teşekkür ederim.

Mersin üniversitesinde çalışan, bilgi ve manevi desteğini eksik etmeyen bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma saygıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. POLİMERLER HAKKINDA TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1.1. Polimerlerin Yapısı.....	5
2.1.2. Polimerlerin Molar Kütleleri.....	6
2.2. POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE KULLANIMI.....	7
2.2.1. Termoplastikler.....	8
2.2.1.1. Polietilen (PE).....	9
2.2.1.2. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE).....	9
2.2.1.3. Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE).....	10
2.2.1.4. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE).....	10
2.2.1.5. Polistiren (PS).....	10
2.2.1.6. Polipropilen (PP).....	11
2.2.1.7. Poliamid-İmid.....	11
2.2.1.8. Poliimid.....	12
2.2.2. Termosetler.....	12
2.2.2.1. Polyester.....	13
2.2.2.2. Epoksiler.....	13
2.2.2.3. Vinilester.....	14
2.2.2.4. Bismaleimid (BMI).....	14

2.2.2 5. Fenolikler.....	14
2.2.2.6. Silikon	14
2.3. DOĞAL LİFLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	15
2.3.1.Bitkisel Liflerin Kimyasal Yapısında Bulunan Başlıca Maddeler.	15
2.3.1.1. Selüloz	16
2.3.1.2.Hemiselülozlar	28
2.3.1.3. Pektik maddeler	30
2.3.1.4. Lignin	32
2.3.2. Doğal Liflerin Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	35
2.3.2.1. Kabuk lifleri.....	36
2.3.2.2. Yaprak lifleri.....	36
2.3.2.3. Tohum lifleri.....	36
2.3.2.4. Hayvansal lifler.....	37
2.3.2.5. Doğal liflerin sağladığı artı ve eksiler.....	37
2.4. DOĞAL KOMPOZİT MALZEME ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	38
2.4.1. Elle Yatırma.....	38
2.4.2. Püskürtme	39
2.4.3. Elyaf Sarma.....	39
2.4.4. Reçine Transfer Kalıplama.....	39
2.4.5. Profil Çekme.....	40
2.4.6. Hazır Kalıplama.....	40
2.4.9.Vakum Paketleme.....	41
3. METARYAL ve METOD.....	42
3. 1. DENEY MALZEMELERİ	42
3.1.1. Polyester 266 Reçine.....	42
3.1.2. Polyester 266 Reçine İçin Kullanılan Hızlandırıcı.....	43
3.1.3. Katalist Sistemler (Katalizörler).....	43
3.1.4. Deneyde Kullanılan Kalıp Ayırıcı.....	44
3.1.5. Deneyde Kullanılan Takviye Malzemeleri.....	44

3.1.5.1. Muz elyafı.....	44
3.1.5.2. Keten elyafı.....	44
3.2. ELYAF HAZIRLAMA.....	46
3.3. KALIPLAMA İŞLEMİ	47
3.4. MEKANİK DENEYLER.....	49
3.4.1 Çekme Deneyi.....	49
3.4.2. Charpy Darbe Dayanımı Deneyi.....	50
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	52
4.1. DENEY NUMUNELERİNİN ÇEKME DEĞERLERİNİN İNCELENMESİ.....	54
4.2. DENEY NUMUNELERİNİN DARBE DEĞERLERİNİN İNCELENMESİ.....	56
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	58
5.1. SONUÇ.....	58
5.1.1. Doğal Kompozit Malzemeyle İlgili Çalışmada Elde Edilen Sonuçlar	58
5.2. ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Kompozit malzemelerde kullanılan liflerin özellikleri.....	37
Çizelge 2.2. Kompozit malzemelerde kullanılan liflerin özellikleri.....	57
Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan polysterin önemli özellikleri.....	42
Çizelge 4.1 muz elyafı destekli kompozit malzemedan elde edilen çekme ve darbe değerleri.....	52
Çizelge 4.1 keten elyafı destekli kompozit malzemedan elde edilen çekme ve darbe değerleri.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Etilen molekülü.....	5
Şekil 2.2. Polietilen molekülü.....	5
Şekil 2.3. Düzgün dörtyüzlü açıları.....	5
Şekil 2.4. Molar kütlelerin tipik dağılımı.....	6
Şekil 2.5. Fotosentezin son kademesinde glikozun oluşum şeması.....	17
Şekil 2.6. Glikozun a) Alifatik b) Heterosiklik Yapısal Formülleri ile α ve β Konfirmasyonları (c ve d)	18
Şekil 2.7. Glikozdan disakkaritin oluşumu a) Maltoz b) Sellobioz	19
Şekil 2.8. Selüloz ve nişastanın oluşum formülleri	19
Şekil 2.9. Doğada, selüloz sentezinde elementer fibril oluşumu.....	21
Şekil 2.10. Seyreltik asitlerle hidroliz sonucu selülozik zincirlerin parçalanması	24
Şekil 2.11. Yükseltgen maddelerin selüloza etkisi	26
Şekil 2.12. Doğal liflerin sınıflandırılması.....	35
Şekil 3.1. Keçe oluşturma cihazının görünümü.....	47
Şekil 3.2. Otomobilde kullanılan kompozit malzeme kalıbı.....	48
Şekil 3.3. Çekme Test Cihazı.....	49
Şekil 3.4. Çekme deney numunesi boyutları.....	50
Şekil 3.5. Charpy darbe dayanımı deney cihazı.....	51
Şekil 3.6. Charpy darbe dayanımı, deney numunesi boyutları.....	51
Şekil 4.1 Muz lifinin hacimsel oranına göre çekme mukavemetinin değişimi.....	54
Şekil 4.2 Rasgele dağılımlı muz lifinin hacimsel oranına göre çekme mukavemetinin değişimi.....	54
Şekil 4.3. Keten mukavemetinin ağırlıksal yüzdeye oranla değişimi.....	55
Şekil 4.4. Muz lifinin hacimsel oranına göre darbe mukavemetinin değişimi.....	56
Şekil 4.5 Rasgele dağılımlı muz lifinin hacimsel oranına göre darbe mukavemetinin değişimi.....	56
Şekil 4.6 Rasgele dağılımlı keten lifinin hacimsel oranına göre darbe mukavemetinin değişimi.....	57

1.GİRİŞ

Polimerlerin 1960 yıllarında gelişmesi ile kompozit malzemelerin kullanımı hızla yaygınlaşmıştır. Otomotiv sektöründe en önemli konularından biri olan ağırlığın azaltılması konusunda her geçen yıl daha fazla araştırmalar yapılmaktadır. Tarihsel gelişim olarak otomotiv sektöründe kompozit malzemeler hızla metal esaslı malzemelerin yerini almıştır. Bunun başlıca nedeni kompozit malzemeler kullanımından doğan, metal esaslı malzemelere nazaran ağırlığının daha düşük olmasından kaynaklanmıştır. Araçlarda yakıt tasarrufu, ivmelenme, doğayı daha az kirletme konuları çok önemli konular olduğundan araçları nasıl daha hafif hale getirebiliriz konusu hiç bir zaman önemini yitirmeyecektir.

Doğal lif destekli kompozitlere olan ilgi 1990 yıllarda başlamış, özgül mukavemeti cam elyafa göre daha iyi olması nedeniyle araçlarda kullanımı düşünülmüştür. Doğal liflerin mukavemetinin cam elyafa göre düşük olması eksi bir özellik olmasına karşın yoğunluğunun düşük olması, özgül mukavemetlerinin cam elyafa eş değer ve hatta bazı doğal liflerde daha iyi olmasını sağlamıştır. Bu fikrin ışığında otomotivde doğal lif destekli kompozitler ilk olarak araçların iç döşemelerinde, ön panellerinde ve arka döşemde kullanılmaya başlanmıştır[1].

Dünyadaki doğal lifle ilgili yapılan araştırmalara bakıldığında, genelde üniversitenin bulduğu yöresel hangi bitkisel lif tonaj olarak fazla yetişiyorsa, o bitki üzerine çalışma eğilimi ekonomiye kazanç sağlayacağından fazla olmuştur. Ülkemizde ise bitkilerin doğal lifleri hemen hemen hiç kullanılmamakta ve ciddi bir kullanıma yönelik araştırma yapılmamaktadır.

Son yıllarda doğal liflerin otomotiv sektöründe kullanılması ciddi anlamda önem kazanmıştır. Doğal liflerin otomotiv sektöründe kullanılması, araç başına 10 ila 15 kilo civarında olup ileride bu rakam çok fazla artacaktır. Aynı zamanda katma değer olarak doğal liflerin araçlarda kullanılması, diğer kullanım alanlarından, ekonomik açıdan daha fazla önem arz etmektedir.

Yapacağımız çalışmada bölgemizde yetişen ve kompozit malzemesine destek elemanı olarak kullanılmaya uygun olan doğal lifler kullanılarak üretilen kompozit malzemelerin mukavemet değerlerini test etmek ve karşılaştırmaktır. Bunun için bölgemizde kompozit malzeme üretilmeye değer bulunan lifli bitkiler toplanıp, bitkilerin ihtiva ettiği lifler çeşitli işlemlerden geçirilerek elde edilmiştir. Düz bir kalıp seçilerek, kompozit malzeme elle yatırma yöntemi ile imal edilmiştir. Elle yatırma yönteminde, kompozit malzeme matris malzemesi olarak polyester kullanılmıştır. Kompozit malzeme elde edildikten sonra kalıptan test numunesi alınarak çekme ve çentik darbe testleri yapılacaktır. Deney sonuçlarına göre kompozit lifler mukavemetlerine göre karşılaştırılmıştır. Asıl amaç bitkisel liflerin hangisinin daha iyi mukavemet değerlerine sahip olduğunun araştırılmasıdır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. POLİMERLER HAKKINDA TEMEL BİLGİLER

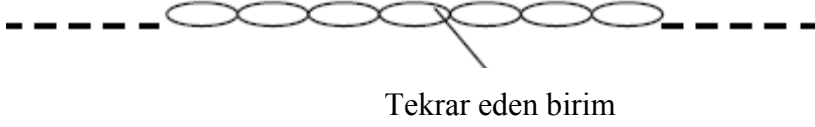
Polimerlerin büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunu nitrik asit ve konfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdir. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Backelad, 1907 de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır. 1924'de ise Hermann Staudinger'in Makro molekül Hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Bu teoriye göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürülerek, polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasına neden olmuştur. Makro molekül Hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetil metakrilat, 1929'da üreofomaldehit reçineleri üretilmiştir. Özellikle II.Dünya savaşında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuşlardır[2].

1931'de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936'da poliakrilonitril, stirenakrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937'de poliüretan, 1938'de Teflon ticari ismi ile anılan politetrafloroetilen, 1939'da melamin formaldehit (formika) reçineleri, 1940'da butil kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941'de polietilen, polietilen teraftalat, 1942'de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliokrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir[2].

1952'de Max Planck Enstitüsü araştırmacılarından K.Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ziegler ve Giulio Natta steraspesifik oksit sentezlenmiştir. Son yıllarda yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütül teraftalatpolietereketon, polifenil gibi önemli plastikler geliştirilmiştir[2].

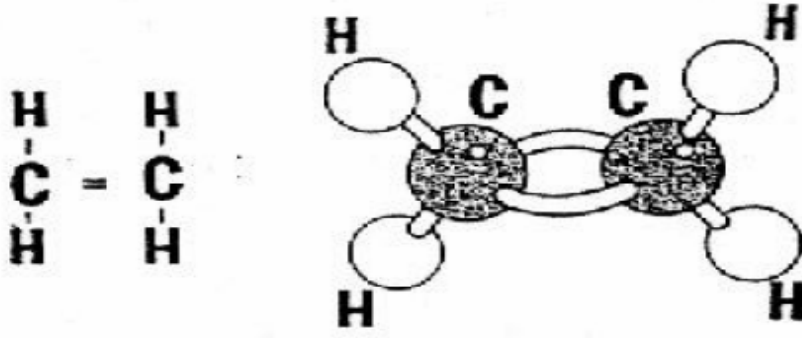
2.1.1. Polimerlerin Yapısı

Esas itibari ile polimerler, birkaç bin atom tarafından zincirler şeklindeki oluşturulmuş moleküllere sahip maddelerdir. Kelime anlamı da “çok birimler” şeklindedir.

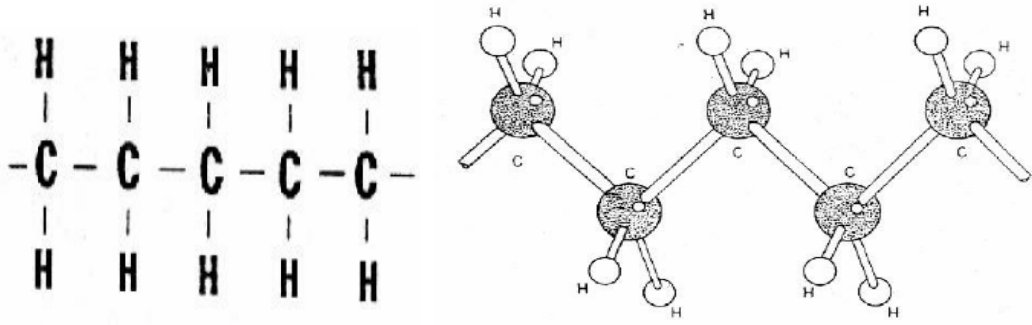


Polimerler birbirlerinden zincirlerindeki tekrar eden birimlerinin kimyasal ve fiziksel tabiatı yoluyla farklıdır. Günümüzde ilgi, polietilen, naylon, melamin, sentetik kauçuklar gibi sentetik polimerler üzerinde yoğunlaşmıştır. Buna karşılık, polimerlerin kendilerine has özellikleri hakkında ipucu verebilecek, bazı önemli tabii polimerler de vardır. Mesela bitkiler tarafından üretilen selüloz, polimerik bir yapıdadır ve uzun zincirler şeklindeki molekülleri lineer olarak dizilmişlerdir. Bu yapı, bir taraftan bitkiye lineer, sağlamlık ve büyüyebilme kabiliyeti sağlarken diğer taraftan, rüzgar etkisi gibi, yatay kuvvetlere karşı esneyebilme, eğilebilme özelliği kazandırır[3].

Sentetik büyük moleküller, monomer olarak tanımlanan binlerce küçük moleküler birimin birleştirilmesi ile oluşturulurlar. Bu birleştirme işlemine polimerizasyon denilir. Uzun bir polimer zincirindeki tekrar eden birim sayısı da polimerizasyon derecesi (PD) adını alır. Yapı olarak en basit polimer, polietilendir. Etilen monomerinin polimerizasyonu esnasında moleküldeki çifte bağ açılarak karbon atomlarının komşu karbon atomları ile tek bağlar yapmasına ve böylelikle —CH₂— tekrar eden birimlerinden oluşan uzun zincirlerin sentezlenmesine imkân sağlar.

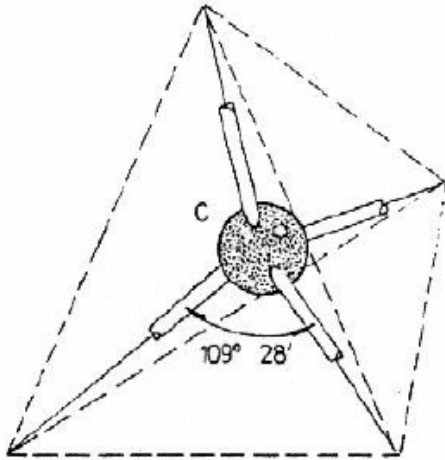


Şekil 2.1. Etilen molekülü



Şekil 2.2. Polietilen molekülü

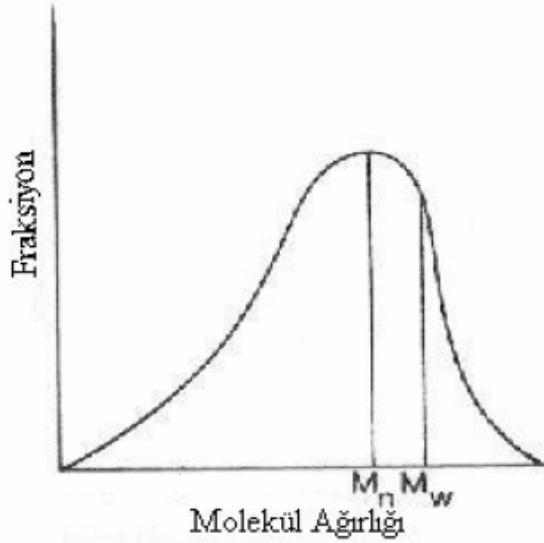
Zincir boyunca bağ açıları sabittir. Her bir karbon atomu düzgün bir dört yüzlünün merkezinde yerleşmiş, dört kovalent bağ da dört yüzlünün köşelerine yönelmiştir. Bu yerleşim bağ açılarının $109^{\circ} 28'$ olmasını gerektirir[3].



Şekil 2.3. Düzgün dörtyüzlü açıları

2.1.2. Polimerlerin Molar Kütleleri

Bir polimer örneğinin molekül ağırlığı için, farklı büyüklükte birçok molekülden oluştuğundan, ortalama bir değerden bahsedilir. Molekül büyüklüklerinin bir dağılımı söz konusudur ve ortalama molar büyüklüğü belirlemek için istatistiksel metotlar kullanılır. En önemli iki ortalama, sayı ortalama molar kütle (M_n) ve ağırlık ortalama molar kütle (M_w) dir. Sayı ortalama, polimer zincirinin toplam uzunluğunu mevcut olan tek tek zincirlerin sayısı ile kıyaslar. Ağırlık ortalama ise zincirin toplam uzunluğu tek tek zincirlerin kütlelerinin kesri ile kıyaslanır. Şekil 4, molar kütlesi normal dağılım gösteren bir polimer için bu iki değerini yerlerini göstermektedir. Dağılım, pek çok kere, asimetrik ve şekilde gösterilenden daha geniş olabilmektedir[3].



Şekil 2.4. Molar kütlenin tipik dağılımı

Belli kalitedeki bir polimerin molar kütlesi, polimerin işlenmesi ve kullanımı sırasındaki performansı açısından önemli bir özelliğidir. Bu özelliği tanımlamak için sadece değerini bilmek yetmemekte (meselâ yüksek veya düşük molekül ağırlığı gibi) aynı zamanda molekül ağırlığı dağılımını da belirtmek gerekmektedir[3].

2.2. POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE KULLANIMI

Polipropilen, naylon veya polietilen gibi polimerler, mühendisler tarafından kullanılan, daha geleneksel malzemelerle karşılaştırıldıklarında, bazı önemli farklılıklarının varlığı dikkati çeker:

- Dayanıklılıkları ve bükülmezlikleri daha düşüktür.
- Kullanımlarında, genelde sıcaklık sınırlaması vardır.

Bu özellikler polimerlerin, kullanım açısından metallere, ağaç malzemeye vs. nazaran, zaaflarıdır. Buna karşılık polimerlerin kullanım alan ve miktarları her geçen gün artmaktadır. O halde polimerlerin bazı üstünlüklerinin de olması gerekmektedir. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- İster plastik ister elastomer olsun polimerler kolaylıkla kalıplanabilir. Bu yüzden karmaşık şekilli malzemeler bile, fazlaca bir bitirme işlemi gerektirmeden, fabrikasyon olarak kolayca üretilebilirler.
- Yoğunlukları düşüktür. Buna bağlı olarak hafif malzemeler üretilebilir.
- Kimyasal etki ve korozyona karşı dirençlidir.
- Genellikle ısı ve elektriğe karşı yalıtıcıdır.
- Kendilerinde tabii olarak var olan esneklik, birçok uygulamada yararlıdır. Bu durum özellikle kauçuklar için daha da doğrudur.
- Polimerlerin dayanıklılık ve modül mutlak değerleri her ne kadar düşükse de bu değerler birim ağırlık veya hacim başına genelde uygun olmaktadır. Polimerler, bu yüzden uzay ve havacılık sanayilerinde bile kullanım imkânı bulabilmektedir.

- Kauçukların (lastiklerin) kendilerine has özelliği elâstiklik ve sönümleme kabiliyeti sayesinde yaylanma ve enerji absorblama gerektiren uygulamalarda da kullanılabilirler.

Tasarımcıların gözden kaçırdığı hatta bazen mevcudiyetinin bile farkına varmadıkları husus, polimerlerin özelliklerinin zamana-bağımlı olmalarıydı. Bugün bu özelliklerin iyi anlaşılması sayesinde daha yüksek performanslı ve uzun ömürlü parçalar tasarlanıp üretilmektedir[3].

Plastikler, normal sıcaklıkta genellikle kati halde bulunan, basınç ve isi kullanılarak mekanik yöntemlerle şekillendirilebilen veya kalıplanabilen organik polimerik maddelerdir.

Plastikler genel anlamda iki ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar,

1. Termoplastikler
2. Termosetlerdir.

2.2.1. Termoplastikler

Termoplastikler düşük sıcaklıklarda sert halde bulunurlar ısıtıldıklarında yumuşarlar. Isı ve basınç uygulandığında plastik özelliklerini kaybetmeyip koruyan plastikler olup, ısı ve basınç uygulayarak, defalarca şekillendirilebilirler. Bu özellik bir mumun eritilip, kalıplandıktan sonra soğutulup başka bir sekile sorulmasına olduğu gibidir. Termoplastik polimerlerinin çeşitlerinin çok fazla olmasına rağmen matris olarak kullanılan polimerler sınırlıdır. Termosetlere göre matris olarak kullanımları daha az olmakla birlikte üstün kırılma tokluğu, hammaddenin raf ömrünün uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme prosesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra şekil verilen termoplastik parça işlem sonrası ısıtılarak yeniden şekillendirilebilir. Oda sıcaklığında kati halde bulunan

termoplastik soğutucu içinde bekletilmeden depolanabilir. Termoplastikler yüksek sertlik ve çarpma dayanımı özelliğine de sahiptirler. Termoplastiklerin kompozit malzemelerde matris olarak tercih edilmemelerinin başlıca nedeni üretimindeki zorlukların yanı sıra yüksek maliyetidir. Oda sıcaklığında düşük işleme kalitesi sağlarlar, bu onların üretimde zaman kaybına yol açmasına neden olur. Bazı termoplastikleri istenilen şekillere sokabilmek için çözücülere ihtiyaç duyulabilir. Termoplastikler termosetlere kıyasla hammaddesi daha pahalıdır. Devamlı kullanım sıcaklıkları 60°C ile 245°C arasında değişebilen termoplastik reçine çeşitleri bulunmaktadır[4].

2.2.1.1. Polietilen (PE)

Yüksek basınç altında ve benzaldehitin mevcut olduğu bir ortamda etilen polimerleşerek polietilene dönüşür. Polietilen; çok yüksek darbe dayanımı, aşınma direnci düşük sürtünme katsayısı, yüksek kimyasal dayanımı, su emmeme, geniş çalışma sıcaklığı, kendinden yağlama özelliği, mekanik işleme kolaylığı, kolay temizlenebilme ve bakteri üretmeme özelliği sayesinde birçok sektörde kullanılmaktadır. Makine sanayinde; kızak ayakları, sürtünme plakaları, dişli çark yapımında, kömür ve maden sanayinde; bunker, tank ve siloların kaplanması, kağıt sanayinde vakum kasası örtüsü, hidrofolyo kasası olarak, gıda ve ambalaj sanayinde; et, balık kesme masası olarak kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı 250 000 – 8 000 000 g/mol arasında değişmektedir[2].

2.2.1.2. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)

Alçak yoğunluklu polietilen, polietilenin yüksek basınç prosesi (1600 atm ve 200 °C'de tüp reaktörlerde) ile üretilmesiyle elde edilir. YYPE 'ye göre molekül yapısında çok dallanma olan AYPE bu yüzden daha düşük kristalliğe sahiptir. Bu nedenle sertliği ve dayanıklılığı daha düşük, kimyasal dayanımı sınırlıdır. Buna karşılık darbe dayanımı daha yüksektir. -40-70 °C arasında kullanılabilen AYPE'nin yoğunluğu 0.910-0,925 g/cm³ arasındadır. AYPE filmler parlak ve ucuz olup işlenmesi kolaydır. Filmlerin uygulama alanları; yiyecek paketlenme, inşaat örtüsü,

öp ve gübre torbaları ve kimyasal madde üreticileri tarafından kullanılan dayanıklı torbalardan oluşmaktadır[2].

2.2.1.3. Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE)

LAYPE malzeme etilen-alfa olefin kopolimerlerine verilen genel isimdir. Bu malzeme AYPE'ye göre çok daha düşük basınçlarda elde edilebildiği için üretim maliyeti oldukça düşüktür. Yoğunluğu 0,925–0,945 g/cm³ arasında değişen LAYPE, özellikle sağlamlığı sayesinde film üretiminde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Isı direnci 15 °C 'de daha yüksektir. Son zamanlarda alçak basınçlı otoklav ve tubular reaktörler kullanılarak LAYPE üretimi yapılmaktadır. Gerilme dayanımı ve uzama AYPE 'ye göre daha yüksektir. Ev eşyaları yapımında, alışveriş torbalarında, çöp torbalarında, laminasyon uygulamalarında kullanılmaktadır[2].

2.2.1.4. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)

Hekzan ortamında tranzisyon metal katalizörü kullanılarak yapılan üretimde reaktör basıncını 30 kg/cm²'ye sistemin geri kalanında ise 2 kg/cm² altına düşürmek mümkündür. Gaz fazında yapılan bir diğer üretim tekniğinde ise reaktör basıncı 20 kg/cm²'ye düşürülmüş ancak sıcaklık 105 °C'ye çıkartılarak sonuç alınmıştır. YYPE -80 °C'de bile yüksek darbe dayanımına sahip, sterilize dileyen ve yük olmadığında 80 °C'ye kadar rahatlıkla kullanılabilen bir malzemedir. Enjeksiyona çok uygundur. YYPE'den üretilen en yaygın ürünler; deterjan şişeleri ve motor yağı kaplarıdır.

2.2.1.5. Polistiren (PS)

Stirenin polimerizasyonu, kütle, çözelti, emülsiyon ya da süspansiyon yöntemi ile sağlanabilmektedir. PS klasik enjeksiyon malzemesidir; ancak levha, profil, yassı ya da tüp film üretimi ekstrüzyonla yapılmaktadır. Dielektrik dayanımı çok yüksek olan PS'den ambalajdan mutfak eşyasına, oyuncaktan alçak gerilim elektronik sektörüne kadar birçok alanda yararlanılmaktadır.

Farklı tipte polistrien ambalajlar ve polistrien yiyecek servis kapları birlikte veya ayrı olarak yeniden kullanılırlar. Tipik bir ayırma işleme prosesi, yarı otomatik ayırma, toz haline getirme işlemlerinden oluşur[2].

2.2.1.6. Polipropilen (PP)

Polipropilen az doymuş veya doymamış lineer bir hidrokarbon polimer olup, izoaktik ve ataktik olmak üzere 2 grupta incelenir. İzoaktik polipropilen kristal yapıya sahip polimer, ataktik polipropilen ise amorf olup yapısı gelişigüze'dir. Polipropilenin özellikleri molekül ağırlığına bağlı olarak da değişmektedir. Molekül ağırlığı yüksek olan yumuşak, düşük molekül ağırlığı olan PP ise sert ve kırılımandır. Yüksek molekül ağırlığı olan polimerin ergime direnci yüksektir. Düşük molekül ağırlığına sahip olan polimerin ise daha akıcı ve yapısal özellikleri daha iyidir. Polipropilenin özelliklerini aşağıdaki başlıklar altında incelemek mümkündür;

- Görünüş
- Sertlik
- Özgül ağırlık
- Mekaniki özellikler
- Termal özellikler
- Elektriki özellikler
- Kimyasal özellikler

2.2.1.7. Poliamid-İmid

Bilhassa yüksek sıcaklıklarda yük altında çalışabilme özelliği ile kendini gösteren bu plastik malzeme 260 °C sıcaklıkta bile yük altında sürekli olarak kullanılabilir. Genleşme katsayısının düşük olması da metallerle birlikteki uygulamalar için önemli bir avantajdır. Poliamid-imid 315–335 °C sıcaklıkta enjeksiyonla ya da 315–335 °C arasında ekstrüzyonla şekillendirilebilir. Ancak

optimum fiziksel özellikleri elde edebilmek için çıkan parçaların daha sonra 260 °C'ye kadar oldukça yavaş bir şekilde ısıtılarak tavllanması gereklidir.

2.2.1.8. Poliimid

Lineer aromatik polimerler grubundan olan poliimiddeki bağ, standart karbon-karbon bağına göre ısıya daha mukavim olduğundan sürekli kullanım olarak 290 °C'ye kısa süreler içinde 350°C'ye ulaşabilmektedir. Solventlere ve asitlere çok dayanıklı olmakla birlikte bazik çözeltilerde kısa sürede yumuşamaktadır. Mekanik olarak işlenmesinde titan ya da seramik aparat kullanılması, hatta grafit dolgulu olan tipi için elmas ucun tercih edilmesi tavsiye edilir. Conta, yatak, segman, ring tipi yüksek sıcaklıklarda kullanılan sızdırmazlık elemanları için ideal bir malzemedir[2].

2.2.2. Termosetler

Termosetler ise; bir kere isi ve basınç altında şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemeyen plastiklerdir. Ancak bir defa islenebilirler, çünkü şekillendirme işlemi sırasında kimyasal değişim ile şebeke yapısına dönüşürler ve plastik özelliğini yitirerek sert bir madde haline gelirler. Bu sert madde torna, freze gibi makinelerde işlenebilir. Termosetlerin piyasada pek çok türleri vardır. Kendilerine özgü özelliklerinden dolayı termoset plastikler tek başlarına kullanılmayıp, termoplastikler gibi diğer katkı maddeleri ile karıştırılarak kullanılırlar. Termosetler yapılarına göre 60°C ile 150°C arasında, bazı termosetler ise 230°C sıcaklığa kadar kararlıdırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunurlar[4].

Plastiklerin hafif oluşları, kolay islenebilirliği korozyona karşı dayanıklılığı, iyi elektrik ve ısı yalıtkanlığı gibi özellikleri nedeniyle; makine, uçak, elektrik-elektronik endüstrileri gibi birçok endüstri dalında büyük miktarlarda kullanılırlar. Ancak plastikler metalik ve diğer mühendislik malzemelerine göre farklı özelliklere sahiptirler. Plastiği oluşturan polimerlerin molekül ağırlığı, yapısı, çapraz-bağlanma derecesi ve iskeletin içinde bulunduğu fonksiyonel gruplar, plastiği fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler.

Termoset esaslı kompozit malzeme matrisleri olarak en çok kullanılanlardır. Termoset polimerlerin polimerizasyon süreci termoplastiklerden farklı olarak geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Yüksek sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar. Çoğu termoset matris sertleşmemeleri için dondurulmuş olarak depolanmak zorundadır. Dondurucudan çıkarılıp oda sıcaklığında bir müddet (1–4 hafta arası) bekletildiğinde sertleşmeye başlar ve özelliklerini kaybederek biçim verilmesi zor bir hâl alır ve kullanılamaz duruma gelir. Dondurucu içinde olmak şartıyla raf ömürleri ise 6 ila 18 ay arasında değişmektedir. Termoset reçineler kimyasal etkiler altında çözülmez ve olağandışı hava şartlarında dahi uzun ömürlü olmaktadır[4].

2.2.2.1. Polyester

Özellikle denizcilik ve inşaat alanında en çok kullanılan termoset reçinedir. Kompozit malzemelerde kullanılan 2 tür polyester reçine vardır; daha ekonomik olan ortoftalik ve suya dayanım gibi daha iyi özelliklere sahip olan isoftalik polyester. Polyester reçinelerini polimerizasyon süreçlerinin tamamlaması için katalizör ve hızlandırıcı olarak adlandırılan ek maddelere ihtiyaç duyarlar. Türkiye’de Cam Elyaf A.Ş.’nin yanı sıra Boytek Reçine, Boya ve Kimya Sanayi Ticaret A.Ş. gibi firmalar da genel amaçlı kullanımlar için polyester üretmektedir. Polyesterlerin kullanımı çok kolaydır. Ancak sertleşme sırasında yüksek oranda çekme yaparlar. Mekanik özellikleri pekiyi değildir. Maliyetleri 0.5 – 1 \$/kg olduğundan diğer matris malzemelerine oranla fiyatlar düşüktür. Polyester zehirli Sitiren gazı yaymadığından direk solumamakta fayda vardır[4].

2.2.2.2. Epoksiler

Geniş kullanım alanına sahiptirler. Genelde havacılık, spor, ulaşım, askeri ve deniz araçların kompozit malzeme için matris elemanları olarak kullanılırlar. Mekanik özellikleri polyestere nazaran daha iyidir. Suya dayanım fazladır. Islakken 140°C, kuruyken 220°C ‘ye kadar ısı dayanımı vardır. Sertleşme sırasında düşük oranda çekme buda daha kompozit malzemedede daha az boşluk oluşturur. Maliyeti, 5 – 25 \$/kg arasındadır. Sağlık açısından cilde aşırı derecede zararlıdır.

2.2.2.3. Vinilester

Vinilester son derece yüksek kimyasal/çevresel dayanıma oranına sahiptirler. Polyestere nazaran daha yüksek mekanik özellikleri vardır. Yapısında aşırı sitiren içerirler. Maliyetleri polyesterden daha pahalıdır, fiyatları 4 – 7 \$/kg arasında fiyatları değişmektedir. İyi mekanik özellikler elde etmek için ikincil kür işlemi gerekir. Sertleşme sırasında yüksek oranda çekme yaparlar.

2.2.2.4. Bismaleimid (BMI)

Uçak motorlarında ve yüksek ısıya maruz kalan parçalarda kullanılır. Son derece yüksek ısı dayanımları vardır, buda yaşken 230°C, kuru halde 250°C dir. Maliyet açısından pahalıdır, fiyatları 80 \$/kg civarındadır.

2.2.2.5. Fenolikler

Ateşe dayanım ihtiyacı olan yerlerde kullanılır. Kür işleminin buharlaşma özelliği hava boşlukların oluşmasına ve yüzey kalitesinin düşmesine neden olur. Uçakların iç bölümlerinde, deniz araçlarının motorlarında ve demiryollarında kullanılır. Yanmaya karşı dayanımları yüksektir. Maliyetleri 4 – 8 \$/kg arasındadır. Sağlık açısından yaş halde son derece zararlıdır.

2.2.2.6. Silikon

Silikonları yanmaya karşı dayanımları yüksektir. Bununla birlikte yüksek ısılarda ürün özelliklerini çok iyi koruyabilme kabiliyetine sahiptirler. Ancak kür işlemi için yüksek ısı gereklidir, bu da imalata ek maliyet getirmektedir. Maliyeti 25 \$/kg civarındadır[4].

2.3. DOĞAL LİFLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Doğal liflerin kompozit malzemeler içinde destek malzemesi olarak kullanılması bundan yüzyıllar başlamıştır. 3000 yıl önce antik mısırdaki balçık samanla güçlendirilerek duvar yapımında kullanılmıştır. Daha sonraları doğal liflerin çekiciliği kaybolmuştur. 60'lı yıllarda kompozit malzemelerin yükselişi, cam elyafların dayanıklı rijid reçinelere birleştirilmesiyle geniş tabanlı üretimiyle başlamıştır. Son on yılda, doğal liflere olan ilgi cam elyafların yerine kullanılabilmesinden dolayı yeniden canlanmış, daha hafif ağırlık, düşük malzeme fiyatları, "ısı dönüşümü" yeniden kullanılabilir olması ve ekolojik avantajlarıyla doğal liflere yönelmişlerdir. Doğal liflerin cam liflere oranla daha düşük dayanıklı olmasına rağmen bu günkü elde edilen sonuçlar hatırı sayılır özelliklere sahip oldukları kanıtlanmıştır[5].

Bitki dünyası, hücre ve grup hücrelerinin mukavemet ve dayanıklı bir yapıda tasarlanmış örnekleriyle doludur. Kaynakları idareli kullanım sonucu, hücre fonksiyonlarının optimizasyonunu içerir. Selüloz, ağırlık başına yüksek mukavemetli bir doğal polimerdir. Selülozun hücre yapısı uzun liflerden oluşur. Bu hücreler bitkilerin yapraklarında, gövdesinde ve tohumlarında bulunur.

2.3.1. Bitkisel Liflerin Kimyasal Yapısında Bulunan Başlıca Maddeler

Genel olarak bitkisel lifler buldukları organları koruyucu veya onlara desteklik sağlayıcı özellikler taşırlar. Esas itibarıyla önemli oranda selüloz içerirler. Bitkisel lif hücrelerinin kalınlığı, uzunluğu ve genişliği çeşitlere göre son derece farklılık gösterirler. Selüloz tabakanın kalınlığı da değişiktir. Her hücre bulunduğu doku içindeki görevine göre başkalaşım gösterir. Ayrıca ya tek hücre halinde veya hücre toplulukları, yani hüme veya demetler halinde bulunurlar. Epidermik veya sklerenkimatik karakterdedirler[6].

Bitkisel liflerin kimyasal yapısında bulunan başlıca madde olan selülozun yanında hemiselülozlar, pektin, lignin, protein, mineral maddeler, ayrıca bazılarında kütin, süberin, zamklı ve reçineli maddeler ile yağlı ve mumlu maddeler bulunur.

Çoğunda selülozunu anında en fazla bulunan madde pektin veya lignindir. Buna göre bitkisel lifler;

1. Yüksek oranda selüloz içeren, çok az başka madde bulunduran lifler: Normal selülozlu lifler. Örnek; pamuk

2. Selülozun yanında en çok pektin içeren lifler: Pektoselülozlu lifler. Örnek; Keten, kenevir.

3. Selülozun yanında en çok lignin içeren lifler. Lignoselülüzlu lifler. Örnek; Jüt, sisal olarakta sınıflandırılır.

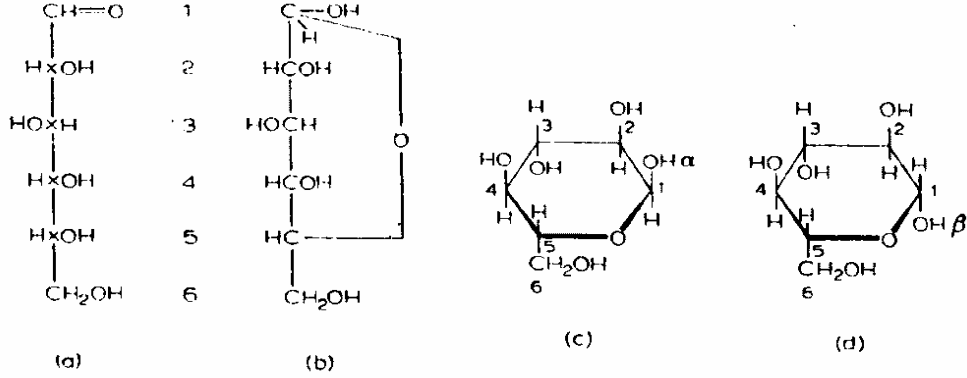
2.3.1.1. Selüloz

Genel olarak bitki hücreleri sitoplazmadan farklı karakterde olan bir çeperle çevrilidir. Sadece yeşil algler, bazı fungusların serbest hareket eden zoosporları ve yüksek bitkilerin cinsel üreme hücreleri ve benzeri bazı hücrelerde çeper bulunmayabilir. Ancak bu hücreler örneklerden de anlaşılacağı gibi, primitif canlılarda görülen hücrelerdir. O halde gelişmiş bitki hücreleri çeperlidir.

Bitkisel lif hücrelerinde, daha ileride detaylı olarak görüleceği gibi, esas hücre çeperi ile birlikte sekonder veya ikincil çeper denilen bir çeper daha bulunur. Böylece hücre daha kalın bir çeperle çevrilmiş olur.

Hücreye şekil ve desteklik veren çeperin kimyasal yapısının selüloz olduğu ilk defa 1847 yılında Payen tarafından ileri sürülmüştür. Selüloz, Payen'nin bütün bitkisel hücre çeperlerinin esas komponenti olarak nitelendirdiği maddeye verdiği isimdir. Araştırmacı 'ya göre selüloz, nişasta gibi bir karbonhidrattır fakat iyotla verdiği reaksiyon nişastaninkinden farklıdır. Payen' den önce de bitki hücre çeperinin tek bir kompleksten oluştuğu ileri sürülmüştü fakat bu kompleks maddenin kimyasal yapısı çözümlenememişti. Payen'den sonraki pek çok araştırmacı, bitki hücre çeper maddesinin selüloz olduğunu çeşitli şekillerde kanıtlamışlardır[6].

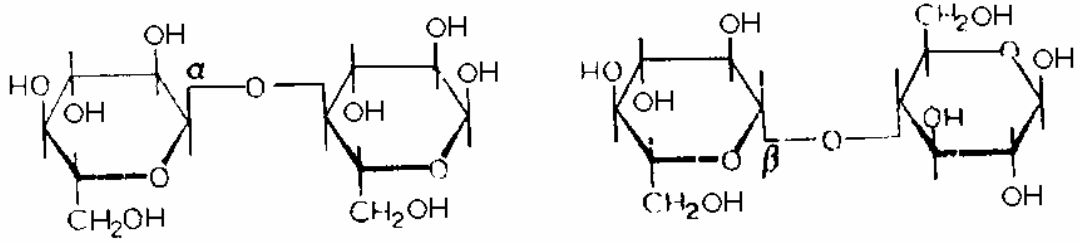
C ve 1 O mevcuttur. Bunlardan 1 C, CH₂ OH ve H, diğer 4 C ise OH ve H içerir. Ancak a glikozda 1, 2 ve 4. OH grupları aynı yönde, 3 ve 6. OH grupları ise karşıt yöndedir. β glikozda ise, 2 ve 4. OH grupları aynı yönde, 1, 3 ve 6. OH grupları karşıt yöndedir.



Şekil 2.6. Glikozun a)Alifatik b) Heterosiklik Yapısal Formülleri ile a α ve β Konfirmasyonları (c ve d)

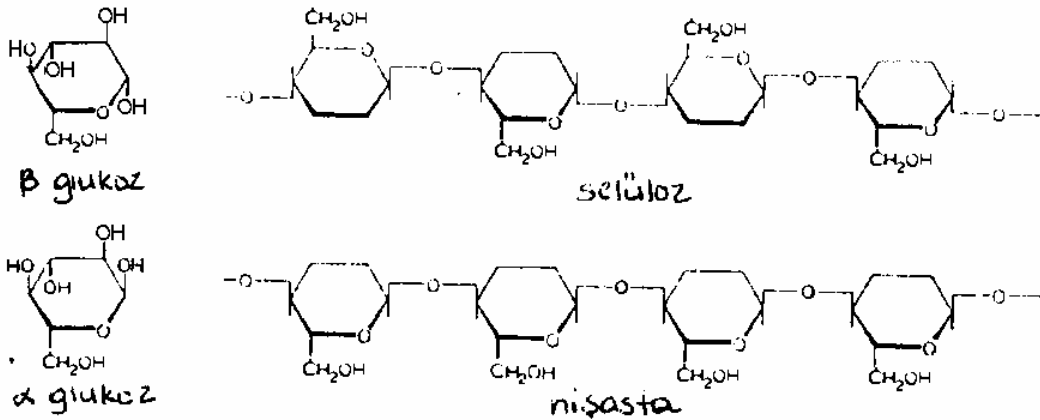
Glikozun α ve β formları polarize ışığın sapma derecesinin ölçülmesi ile anlaşılmıştır. Glikozun alifatik formunda görüldüğü gibi, 2, 3, 4 ve 5. C atomları (burada numaralandırma - CHO -aldehit grubu C atomundan başlamıştır) asimetriktir. Bu yüzden optik aktivite gösterir. Bu 4 C atomundaki asimetriden dolayı -H ve -OH grupları için 16 farklı yapılandırma olasılığı söz konusudur.

Glikoz ve formlarından doğada, kondanzasyon ile disakkarit ve polisakkaritlerin meydana geldiği bilinmektedir. Disakkaritlerde 1 ve 4. C atomuna bağlı -OH gruplarından 1 molekül su çıkarak glikozdan maltoz ve sellobioz oluşur. Şekil 2.7 de görüldüğü gibi, maltoz oluşumunda 2 glikoz molekülü aynı durumda kaldığı halde sellobioz oluşumunda 2 Glikoz 180 derece ters dönmektedir. Her iki olayda da 1 molekül su açığa çıkarak 2 molekül -O- bağı ile bağlanmış olmaktadır. Bu bir kondanzasyon olayıdır.



Şekil 2.7. Glikozdan disakkaritin oluşumu a)Maltoz b) Sellobioz

Glikozdan polisakkaritlerin oluşumu da disakkaritlerin oluşumunun devamı şeklindedir Yani monoşarlar ($C_6H_{10}O_5$) L, 4 C atomları arasında, suyun eliminasyonu ile, -O- bağı ile bağlanarak polikondanzasyon sonucunda polisakkaritleri meydana getirirler Bu olayda, eğer β glikozlar birbirini takip ederek bağlanırken, biri diğerine göre 180 derece ters dönerek bağlanmış ise, selüloz meydana gelir. α glikozların birleşmesi ile meydana gelen nişastada ise 180 derece dönme söz konusu değildir. Şekil 2.8 da nişasta ve selülozun oluşum formülleri görülmektedir. Burada selüloz ve nişasta arasındaki fark açıkça görülmektedir[6].



Şekil 2.8. Selüloz ve nişastanın oluşum formülleri

Selülozun doğada oluşumunda sentezi sağlayan enzimlerin büyük rolü vardır. Yani glikoz moleküllerinin birbirine bağlanma mekanizması, çeşitli enzimler sayesinde olmaktadır.

Doğal selülozun zincir uzunluğu, dolayısıyla zincir içinde tekrar eden $C_6H_{10}O_5$ birimlerinin sayısı (polimerizasyon derecesi = PD) bitkinin çeşidine ve polimerizasyon derecesini ölçme yöntemlerince göre farklıdır. O nedenle selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak gösterilir. Selülozun zincir uzunluğu, değişik araştırmacılar tarafından, 2500–50000 Å olarak, polimerizasyon derecesi de, 500–10000 arasında bulunmuştur. Aynı bitki kısmında dahi polimerizasyon derecesi farklıdır. O nedenle selülozun polimerizasyon derecesi ortalama polimerizasyon derecesi (OP) olarak gösterilir.

Yukarıdaki bilgiler ışığı altında, bitki hücresinde, örneğin pamuk, keten vs. lif hücrelerinde anhidrobetağlikoz moleküllerinin bağlanması ile meydana geldiği anlaşılmaktadır. Ancak zincirin tek uçtan mı yoksa iki ucundan mı uzadığı kesin değildir. Pamuk lifleri üzerinde yapılan araştırmalarda, selülozun oluşumunda iki faz gözlenmiştir. Döllenmeden sonraki 16–20 gün içinde, selülozik zincirin devamlı fakat yavaş uzadığı, sekonder çeperin oluşmağa başladığı devrede polimerizasyon derecesinin hızla arttığı saptanmıştır[6].

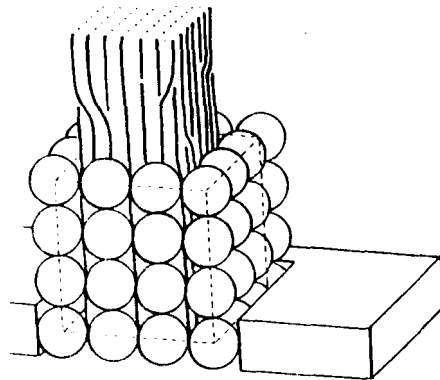
Doğada selülozik zincirler hiçbir zaman serbest halde olmayıp bir zincirdeki bir -OH grubunun oksijeninin serbest elektron çifti ile diğer bir zincirdeki karşıt -OH grubunun -H atomu arasında -H- köprüleri ile birbirine bağlanarak, aynı zamanda Van der Waals kuvvetleri ile tutunarak belirli bir düzeni oluşturdukları saptanmıştır. Bilindiği gibi sıvı veya katı halde iken alkol molekülleri tek başlarına bulunmayıp -H- köprüleri üzerinden birbirine bağlanarak assosiatlar oluştururlar. Ancak -H- köprülerinin oluşturdukları bu bağ normal kovalent bir bağa göre ortalama 10 defa daha zayıftır.

Selülozun fibriler yapısı: Bitki hücre çeperinin fibriler bir yapıya sahip olduğu ilk defa 1682 yılında Nehamiak Grew tarafından ileri sürülmüştür. O zaman maksada uygun olmayan optik mikroskop ile elde edilen ilk gözlemler daha sonraki yıllarda optik ve diğer mikroskop türlerinin geliştirilmesi ile daha tatmin edici düzeye getirilmiştir. Elektron mikroskopunun yapılışından sonra da (1934 yılından sonra) bitki hücre çeperinin esas yapısını oluşturan selülozun fibriler yapısı üzerinde

çok sayıda araştırma yapılmış ve önemli bulgular elde edilmiştir. Özellikle 1965 yılından sonra tarama elektron mikroskopunun geliştirilmesi ile de selülozik fibriller yapı üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

Günümüzde bitki hücre çeperindeki selülozun fibrillerden oluştuğu, bunların normal optik mikroskopta görülebilecek kalınlıkta olduğu (yaklaşık 1000 \AA), bu fibrillerin mikrofibrillerden, bunların da elementer fibrillerden oluştuğu bilinmektedir. Ayrıca çeper içindeki selülozun fibrillerinin çeperdeki dizilişlerinin homojen olmadığı ve bu durumun sekonder çeperin ayırt edilmesinde yardımcı olduğu bilinmektedir. Primer çeper yani esas hücre çeperinde mikrofibrillerin gevşek yerleştiği ve ara boşlukları pektin v.b. maddelerin doldurduğu gözlenmiştir. Bu çeperde mikrofibriller ağ şeklinde yerleşmiş iken sekonder çeperde paralel yerleşmiştir.

Doğada elementer fibrillerin oluşumunda glikoprotein komplekslerinin rolünün olduğu sanılmaktadır. Olayda rol alan enzimlerin etkisi ile meydana gelen elementer fibrilin tasavvur edilen modeli şekil 2.9 de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, yeni bir elementer fibril uçtan sentezlenerek oluşurken enzim molekülleri merkeze tazyik ederek çevreye doğru yerleşir.



Şekil 2.9. Doğada, selüloz sentezinde elementer fibril oluşumu

Suyun selüloza etkisi: Selüloz suda kolaylıkla şişer. Su, selülozun kristal olmayan bölgeleri ile kristal bölgelerin dış yüzeyindeki -OH- grupları tarafından

tutulur ve bu durumda selüloz zincirleri eksen e dik yönde % 40 kadar, eksen yönünde ise ancak % 1 oranında şişer. Fibriller arası alan ve fibrillerin kendi içlerindeki bağlarda yerleşen su, selüloz molekülleriyle kimyasal bağlarla bağlanmış olur. Bu durumdaki selülozun mukavemeti artar.

Selüloz rejenere edildiğinde ise, örneğin selülozik rejenere liflerde, selüloz zincirleri daha kısa (PD= 200-600) olduğu ve kristalin olmayan bölgeler daha fazla bulunduğu için, şişme daha fazla olur. Fakat, makro moleküller arası çekim kuvvetleri az olduğundan, ıslak haldeki rejenere selülozun kopma mukavemeti, suyun kayganlaştırıcı rolünün de etkisi ile % 25-50 kadar düşer. Halbuki doğal selülozda, selüloz zincirleri uzun olduğundan, zincirler arasındaki çekim kuvvetleri fazladır. Dolayısıyla bir kuvvet etkisi ile eksen yönünde çekildiğinde, makro moleküllerin birbiri üzerinden kaymasından ziyade, glikoz yapı taşlarını birbirine bağlayan -O- köprülerinin kopması şeklinde olur. Yani suyun şişirici etkisi, kayganlaştırıcı özelliği, doğal selüloz liflerinde mukavemeti düşürücü etki yapmaz. Tersine, mukavemeti biraz daha arttırıcı rol oynar. Bu durum bitkisel lif hücrelerinde belirgin olarak göze çarpar.

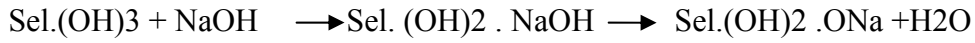
Selüloz higroskopik bir maddedir. O nedenle bulunduğu ortamın nispi rutubetine bağlı olarak, değişik oranlarda nem içerir. Ortamın içerdiği nem ise, sıcaklık ile ilişkilidir. Buna göre, değişik nispi rutubet ve sıcaklıkta selüloz, farklı oranlarda rutubet tutar. Selüloz ortamdan aldığı rutubeti, ortamın nisbi rutubeti düştükçe geri verir. Bu durum selülozik liflerin alım satımında önemlidir. Çünkü malın ağırlığı ortamın nisbi rutubetine göre değişecektir. O nedenle liflerin ticari rutubet hadleri belirlenmiştir. Örneğin pamukta % 8.5, ketende % 13 gibi.

Alkalilerin selüloza etkisi: Alkaliler selülozu suya nazaran daha kolay ve daha çabuk, şişirirler. Bu bakımdan seyreltik olan alkalilerin selüloza etkisi suyun etkisi gibidir.

Sodyum karbonat gibi zayıf alkaliler, gerek düşük gerekse yüksek sıcaklıkta, selüloza olumsuz etki yapmazlar. Sodyum hidroksid gibi kuvvetli alkalilerin

seyreltik haldeki çözeltilerinin etkisi de aynı şekildedir. Yani tıpkı suda olduğu gibi etki yaparlar. Alkalinin bir kısmı selüloza yapışmış olarak bağlanır ve böylece $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ meydana gelir. Diğer taraftan selülozun -OH- gruplarındaki -H-lerden pek azı alkali metalle yer değiştirir. Böylece $C_6H_9O_5 \cdot ONa$ meydana gelir. Ancak işlerinde çoğunlukla birinci şekil oluşur.

Alkali ile selülozun etkileşiminde X ışınları ile yapılan analizlerde, yukarıda belirtilen safhada, kristal üniteye değişiklik olmadığı görülmüştür. Bundan da NaOH in kristalin olmayan bölgelerin yüzeyine bağlandığı anlaşılır. Alkali ile işlemde, selüloza alkalinin adsorbe kuvvetlerle bağlanması sonucunda, selülozdaki her anhidrobeta glikoz ünitesinde 3 -OH- bulunduğu düşünülürse;



meydana gelir. Bu formüllerde de görüldüğü gibi, su açığa çıktığından selüloz şişer. Ancak alkalideki alkali iyonunun büyüklüğü selülozun hidrasyonunu azaltmakta, dolayısıyla şişme de daha az olmaktadır. Çünkü aynı değerlikteki katyonların çapları büyüdükçe çevrelerindeki su halkası küçük iken, küçük çaplı iyonun çevresindeki su halkası büyük olmaktadır. Selülozu şişirme yeteneğine göre, alkalilerin sıralanışı:



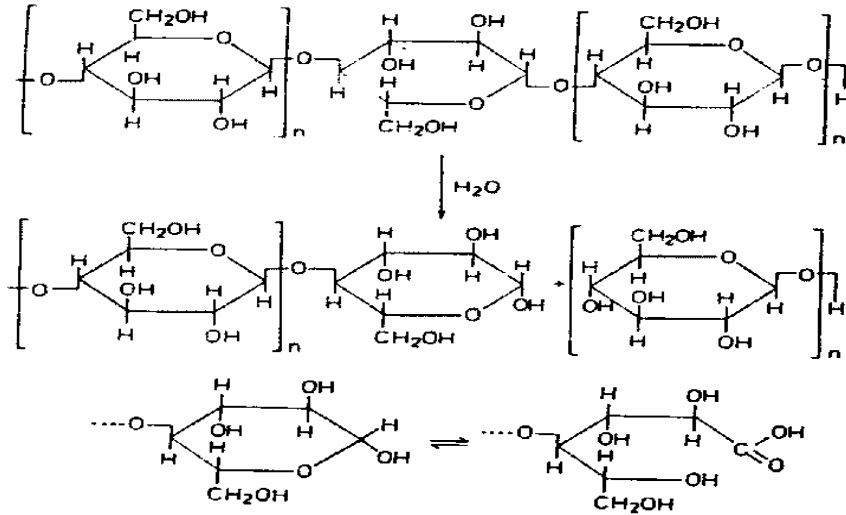
NaOH in yoğunluğu % 12 den yukarıya çıktıkça intrakristalin reaksiyon başlar ve hidrat selüloz oluşur. Bu durumdaki selülozun kristal ünitesinde değişme başlar. Yoğunluk %19 olduğunda kristal üniteye değişiklik tamamlanmıştır. Bu halde iken kristal ünite boyutları, daha önce de belirtildiği gibi, $a = 8.1 \text{ \AA}$, $b = 10.3 \text{ \AA}$, $c = 9.1 \text{ \AA}$, $\beta = 62^\circ$ dir. Selüloz II denilen bu selülozdaki yeni düzen alkali nötrleştirildikten sonra da korunur.

Selüloz alkalilerle belirli ölçüde çözülebilir. Çözülme alkalinin tabiatına, yoğunluğuna, ortamın sıcaklığına ve uygulanacak basınca bağlıdır. Doğal selülozun alkalilerde çözülme miktarı, birkaç kez alkali işlem görmüş selüloza göre daha

düşüktür. Normal alkalilerin dışında, bazı kompleks alkaliler (bakır amonyum hidroksit gibi.) selülozu kolayca çözerler.

Asitlerin selüloza etkisi: Selülozik zincirdeki -O- bağları asitlere karşı son derece dayanıksızdır. Bu bağlar kolayca koptuğundan zincir parçalanarak polimerizasyon derecesi düşer. Bunun sonucunda lifin kopma mukavemeti azalır. Asitlerin etki derecesi, asidin tabiatına, yoğunluğuna ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. İnorganik, yoğun ve sıcak asitlerin etkisi fazladır. Genellikle 50 C° nin üzerindeki sıcaklıkta seyreltik dahi olsa etki artar.

Selüloz seyreltik asitler etki ettiğinde, hidroliz sonucu selüloz zincir şekil 2.10 de görüldüğü gibi parçalanır. Parçalanmış ürününden meydana gelen hidroselüloz (C₆H₁₀O₅) H₂O, indirgen özelliindedir. Hidroselülozda parçalanma ne kadar fazla olursa indirgen özelliği de o derece artar. Çünkü aldehit içeren uç grupların sayısı o derece artacaktır. Bu özellikten yararlanılarak, selülozik liflerin asitlerden zarar görme derecesine saptamak mümkündür. Parçalanma derecesi, sıcaklığa ve asidin pH'ına bağlıdır. Genellikle inorganik asitlerin sulu çözeltilerinde çok az hidroselüloz meydana gelir. Organik asitlerle ise hiç meydana gelmez.



Şekil 2.10. Seyreltik asitlerle hidroliz sonucu selülozik zincirlerin parçalanması

Yoğun inorganik asitlerle hidrolize olduğunda selüloz, glikoza kadar bir seri ürüne parçalanır. Bu ürünler:

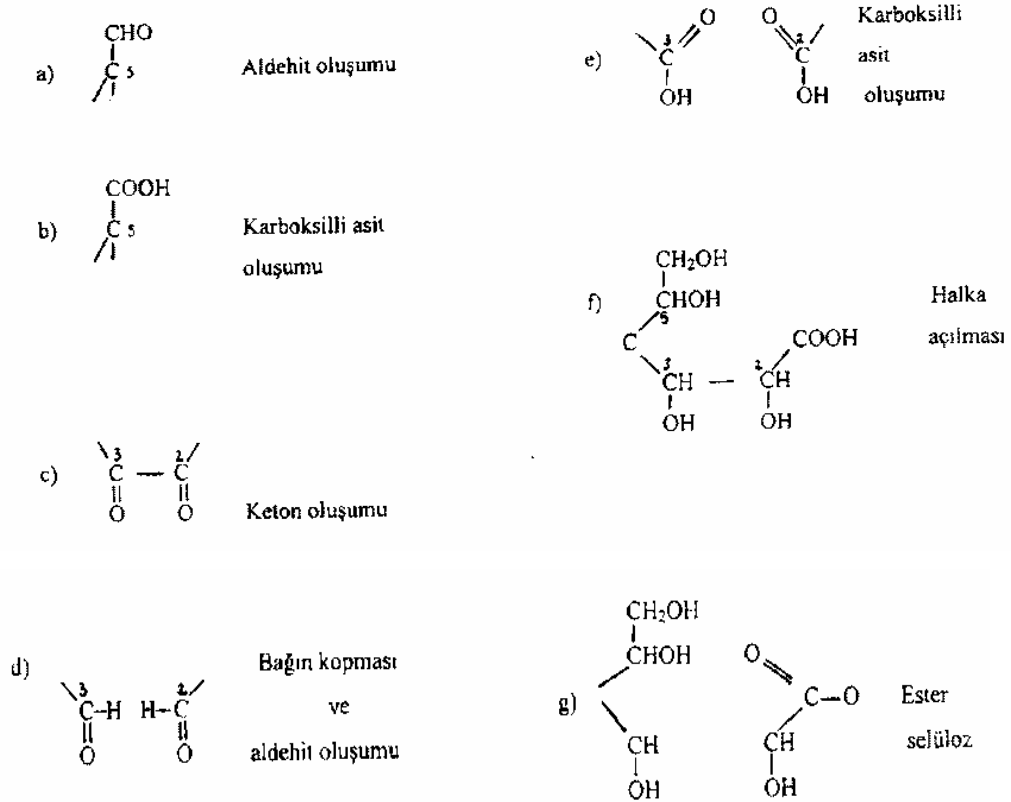
1. Safselüloz: $H-(C_6H_{10}O_5)_n-OH$
2. Teknik selüloz: $H-(C_6H_{10}O_5)_r-OH$
3. Hidroselüloz: $H-(C_6H_{10}O_5)_q-OH$,
4. Sellohegzoz: $H-(C_6H_{10}O_5)_5-OH$
5. Sellotetroz: $H-(C_6H_{10}O_5)_4-OH$
6. Sellotrioz: $H-(C_6H_{10}O_5)_3-OH$
7. Sellobioz: $H-(C_6H_{10}O_5)_2-OH$
8. Glikoz: $H-C_6H_{10}O_5-OH$

Çok yoğun asitler belirli koşullar altında, esterleri oluştururlar. Esterleşme selülozun karakteristik bir özelliğidir. Esterleşme sonucunda meydana gelen selüloz esterleri organik çözücülerde çözünür ve bu çözünme esterleşmenin derecesi ile yakından ilgilidir. Bilindiği gibi esterler, asitlerle alkollerin oluşturduğu maddeler olarak tarif edilirler[6].

Yükseltgen maddelerin selüloza etkisi: Selüloz kolaylıkla oksitlenerek "Oksiselüloz" denilen, değişik tipte bir ürün meydana gelir. Örneğin ağartma işlemlerinde kullanılan yükseltgen maddeler yapılarına, yoğunluklarına, ortamın sıcaklığına ve işlem süresine bağlı olarak değişen ölçülerde selülozik zincirlerde farklılıklara neden olurlar.

Bilindiği gibi, selülozu oluşturan her bir anhidrobeta glikoz yapıtaşında, yükseltgen maddelerin etki edebileceği üç nokta vardır. İki nokta iki ayrı C atomuna bağlı -OH-, Üçüncü nokta ise CH₂OH daki -OH- dir. CH₂OH daki -OH- ın bir derece indirgenmesi ile COOH meydana gelir. Diğer iki -OH- grubunun yükseltgenmesi ile de C=O (keton) meydana gelir. Bu aşamada C-C bağı kopabilir. Yükseltgenme devam ederse C-C bağının kopması ile meydana gelen CHO (aldehit) grubu karboksilli aside yükseltgenmiş olur. Daha ileriki safhada pironoz halkası açılır ve halkanın tamamen açılması sonucu ester selüloz meydana gelir.

Oluşabilecek yedi çeşit yükseltgenme olayları şekil 2.11 de gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi, değişikliklerin hepsi pironoz halkasında meydana geldiğinden, -O- bağları kopmadığı için Polimerizasyon derecesi düşmez. Dolayısıyla lifin mukavemetinde azalma olmaz. Fakat ester selüloz durumunda, alkali ile örneğin sabunlu su ile, işlem söz konusu olursa, o takdirde -O- bağları kopar. Çünkü esterler alkalilerle işleme sokulduğunda, alkol ve asidin alkali tuzuna ayrılır. Diğer yandan işlem hava muvacehesinde devam ediyor ise, selüloz zarar görür. O bakımdan selülozik lif veya mamullerin bu gibi durumlarda daima çözeltinin içinde olmasına dikkat etmek gerekir. Aksi halde kahverengimsi lekeler meydana gelir ve mukavemet düşer.



Şekil 2.11. Yükseltgen maddelerin selüloza etkisi

- a) 6.C atomuna bağlı -OH- grubunun I derece yükseltgenmesi ile aldehit oluşumu.
b) 6. C atomuna bağlı -OH- grubunun iki derece yükseltgenmesi ile karboksilli asit oluşumu.

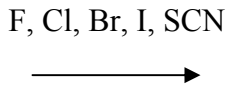
- c) 2. Ve 3. C atomuna bağlı -OH- grubunun yükseltgenmesi ile keton oluşumu.
- d) 2. Ve 3. C atomuna bağlı -OH- grubunun yükseltgenmesi ile bağın kopması ve aldehit oluşumu.
- e) C-C bağının kopması sonucu karboksilli asit oluşumu.
- f) Pironos halkasının açılması.
- g) Ester selülozun oluşumu

İndirgen maddelerin selüloza etkisi: Kükürt ve bunun türevlerinden olan bisülfid gibi indirgen bileşikler selüloza etki etmezler. Tanen, glikoz ve formol gibi indirgen maddelerin de selüloza etkisi yoktur. Ancak sitrik asit, oksalik asit, tartarik asit gibi indirgen özellikteki asitler, asit karakterleri nedeni ile selüloza etki ederler. Parçalanmasına neden olurlar.

Tuzların selüloza etkisi: Genellikle alkali ve toprak alkali metallerin çoğunun tuzları selülozu şişirir, bazen parçalar ve çözer. Alkali ve toprak alkali metal tuzlarının selülozu çözmesi katyonun çapının büyümesi ile azalır. Buna göre bunların çözme yeteneği şöyledir:



Diğer yandan alkali ve toprak alkali metal anyonun tuzlarındaki çapı büyüdükçe de selülozu çözme yeteneği artar. Bunların çözme yeteneği şöyledir:



O halde küçük katyon, büyük anyondan oludan alkali ve toprak alkali metal tuzlarının selülozu kolayca şişirip çözeceği anlaşılmaktadır. Ancak doğal selülozun bunlara karşı direnci rejenere selülozdan çok fazladır.

Selülozun kullanıldığı alanlar: Selüloz bitkisel liflerin yapısında bol miktarda bulunduğundan, ayrıca rejenere lif sanayinin esasını oluşturduğundan, tekstil sanayinin önemli hammaddesidir. Bunun dışında kağıt, lak, vernik, film, barut, bazı plastik maddeler gibi maddelerin yapımında, saf veya değişik işlemlerden geçirilerek, farklı sanayi dallarında hammadde olarak kullanılmaktadır.

Bitkisel liflerin çok eski yıllardan beri kullanıldığı, eski Mısırlıların papirüs bitkisinin yapraklarından kağıt olarak yararlandıkları bilinmekle beraber 1. selüloz doğada saf olarak bulunmadığından, değişik sanayi dallarında kullanılabilmesi için saflaştırılması ile ilgili yöntemler ancak XIX. yüzyılın başlarında mümkün olmuştur.

Selülozun analitik karakteri: Selülozun başlıca analitik karakterleri şöyle özetlenebilir:

- Schwetzer ayıracağı (bakıramonyum hidroksit) içinde kolayca çözünür.
- Klor çinko iyotta mavi renk verir.
- Çinko klorürün % 40 lık çözeltisinde, hidroklorik asit (HCl) ilavesiyle hazırlanan çözeltide soğukta jelatinleşir, sıcakta parçalanır.
- Ksilen ve tetrahidrofuranda çözünmez.
- % 80 lik sülfürik asitte (H_2SO_4)
- % 2 lik Kongo kırmızısı ile kırmızıya boyanır.

2.3.1.2. Hemiselülozlar

Hemiselülozların bitkilerde hangi metabolik yollarla ve hangi metabolik reaksiyon kademeleri ile sentez olunduğu tam olarak açıklanamamıştır. Hemiselülozla selüloz gibi karbonhidratlardan olmakla birlikte, selülozdan farklı özelliklere sahiptir. En belirgin farklılığı, selülozun yoğun alkalide, örneğin % 17.5 NaOH, % 24 KOH, çözülmediği halde hemiselüloz çözünür. Bitki hücrelerinin pek çoğunda, bitkisel liflerde de, özellikle odun lif hücrelerinde, selülozla birlikte bulunur.

Hemiselülozlar kısa zincirli (PD yaklaşık 150 kadar) polisakkaritlerdir ve değişik hegzozan pentozanlar ile bunların her ikisinin birlikte (birleşik) bulunması ile oluşurlar. Yani bunların polimerizasyon ürünüdürler. Hidrolize olduklarında da bu yapı taşlarına ayrılırlar.

Üronik asitler hegzozun primer alkol grubunun - CH_2OH - asit grubuna - $COOH$ - yükseltgenmesi şeklinde oluşur. Hemiselülozda üronik asit veya üronik

asidin metil esteri varsa poliuronidler olarak adlandırılırlar. - COOH - grubunun bulunuşu tuz oluşumuna elverişli bir durumdur. Poliasit kendisi suda çözüdüğü halde tuzu, örneğin kalsiyum tuzu suda çözünmez. O nedenle hemiselüloz ve pektin aynı boyarmaddeler ile boyanır. Bazı hemiselülozlar selüloza çok benzer şekilde zincir düzeni gösterdiği halde, bazıları amorfudur. Amorf olanlar daha kolay çözünebilmektedirler. Diğer yandan hemiselülozlar -OH- grubu içerdiklerinden selüloz gibi asetile olurlar.

Bitkisel liflerde, odun liflerinde görülen selüloz + hemiselüloz + pektik maddelerin hepsi karbonhidrattır ve bazı literatür de "Holoselüloz" gibi özel bir ad ile adlandırılmaktadır.

Hemiselülozların, buldukları hücre çeperinde onu kuvvetlendirici ödev gördüğü, kısmen de depo madde görevini üstlendiği sanılmaktadır. Ayrıca hücrelerdeki geçit zarlarının suyu geçirme yeteneğini ayarlama rol oynadığı ve hücrenin ilk oluşumu sırasında hücre çeperine ilk yapıştırıcı madde olarak önemli rolü olduğu sanılmaktadır. Hemiselülozlarla ilgili bilgiler selüloza nazaran daha azdır. Polisakkarit hemiselülozların hücrede, selüloz molekülleri ile kimyasal bağlarla veya kısmi ara bağlarla bağlandığı bilinmektedir.

Hemiselülozların elde edilmesi, alkali karakterde olması nedeni ile asidifikasyonla çöktürmeleri esasına dayanır. Suda çözünen pektinsiz maddeler sıcak veya soğuk alkalide ekstrakte edilirler, daha sonra da çözelti kademe kademe asidifiye edilir. Kullanılacak asidifikasyon ilerledikçe, her kademe yeni çöktür maddeleri elde edilir. Sonuçta hemiselülozlar elde edilmiş olur.

Bir başka yöntem de HClO₂ ile işleme sokularak holoselülozlar elde edilir. Holoselülozlar KOH ile hemiselüloz karışımı ve çöktür elde edilir. Hemiselüloz Ba(OH)₂ ile kademe kademe işleme sokularak hemiselülozu oluşturan polisakkaridere ulaşılır.

2.3.1.3. Pektik maddeler

Bitkisel liflerde lifin çeşidine ve olgunluk derecesine bağlı olarak değişik miktarlarda pektik maddeler bulunur.

Genel olarak bitki hücre çeperi, primer ve sekonder çeperde ve orta lamelde bulunan pektik maddelerin oldukça karışık bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Bu maddelerin değişik formları, kısa zincirli poliüronidler ve poligalaktüronik asidin türevleridir. Poliagalaktüronik asidin monomeri, yani yapıtaşı, galaktüronik asittir. Buna pektik asit de denir.

Pektik maddeler 3 grupta incelemek gerekir

1. Pektik asit
2. Pektin.
3. Protopektin.

1. Pektik asit; pektinin yoğun olmayan alkollerle hidrolizi sonucu sodyum veya diğer tuzlarını çökeltiye uğratarak daha sonra çökelen tuzun alkol vasıtasıyla suyu alınarak elde edilebilir. Saf bir pektin maddesinden böyle bir hidroliz sonucunda % 65-95 oranında galaktüronik asit meydana gelir. Geriye kalan madde ise, Larabinoz ve D-galaktozdan ibarettir. O halde pektin molekülünün L-Arabinoz ve D- galaktoz ile hakiki bir bileşik oluşturduğu anlaşılmaktadır. Son araştırmalara göre, esas yapı taşı olan α galaktüronik asidin (pektik asidin) α galaktoz ve α arabinoz ile 4: 1: 1 oranında ve her bir halka sistemi içinde bağıntı kurarak pektini oluşturduğu sanılmaktadır. Burada, yapının esasını oluşturan pektik asit ise, kalsiyum gibi metal tuzları ile kolaylıkla çökelti yapan bir özellik taşır. Dolayısıyla katı kalsiyum pektat jeli oluşur. Bu reaksiyon diğer polivalan katyonlar ile de oluşabilir. Pektik asidin pektat tuzu hücre çeperinin bileşikleri ile beraber bulunur.

2. Pektin, pektik asidin metil esteridir. Pektinde karboksil grubu esterifiye olduğundan nötr bir maddedir. Kalsiyum, magnezyum, demir gibi polivalan

katyonlarla çökelti vermez. Fakat pektin kolay esterifikasyona uğrayabilen bir maddedir. Örneğin 0.1 N NaOH ve 7 pH derecesi esterifikasyon için çok iyi bir ortamdır. Bu takdirde pektinik asit ile pektik asit meydana gelir. Pektinik asit pektin ile pektik asit arasında bir maddedir. Molekülleri kısmi esterifikasyon gösterir. Pektin düşük alkol yoğunluklarında dahi derhal jel halinde kolloid bir çözelti oluşturur. Bu özellik, zambak ve benzeri diğer hidrofilik kolloidler için genel bir özelliktir. Pektin %12 HCl de , sıcak ortamda, CO₂ hasıl eder. Amonyum oksalat veya sitratta çözünür ve Ca iyonları çökebilir. Molekül ağırlığı 35.000 - 100.000 arasındadır.

Bazı bitkisel liflerde, örneğin ketende, iki çeşit pektin saptanmıştır; pektin A ve pektin B. Pektin A lif hücrelerini parankima hücrelerine bağlayan orta lamelde bulunur. Buna dış pektin de denir. Pektin B ise, lif hücrelerini birbirine bağlayan orta lamelde bulunur. Buna iç pektin de denir. Her ikisi de bazı farklılıklar gösterir. İç pektin kimyasal ve biyolojik etkilere daha dayanıklıdır. Liflerin elde edilmesi sırasında havuzlamada, kimyasal ve enzimatik etki sayesinde molekül ağırlığı 25.000 - 35.000 den 12.000 - 13.000 e düşer. %1lik asitte pektin A gider. Pektin B ancak kotonizasyon işleminde, yani lif hüzmelerinin hücrelerine ayrılması işleminde, parçalanır. Lifte pektin A nın dayanıklı oluşu hücre çeperindeki selülozla oluşturduğu özel bağlar ile açıklanmaktadır. Hücreleri birbirine bağlayan orta lamelde pektin, çoğu zaman kalsiyum ve magnezyum tuzları şeklinde bulunur.

3. Protopektin: suda çözünmeyen bir özellik göstermesi ile pektinden farklı olan bir maddedir. Bu özelliği nedeni ile bu maddeyi oluşturan poligalaktüronid zincirlerin pektininkinden daha uzun olduğu anlaşılmaktadır. Çözünmez protopektin moleküllerinin kopması sonucunda da çözünebilen pektin molekülleri meydana gelmektedir.

Protopektin daha çok primer çeperde, az miktarda da sekonder çeperde bulunur. Pektik maddelerin birbirine dönüşmesi çeşitli enzimler sayesinde olmaktadır. Bu enzimler protopektinaz ve pektinazdır. Protopektinaz protopektini

değişime uğratarak çözünebilen pektine çevirir. Pektinaz ise pektini aside çeviren enzimdir.

Genel olarak, pektik maddelerin. kristalize olma eğilimi selülozdan daha düşüktür. O bakımdan bitkilerde amorf şekilde yer alır. Ancak hücre çeperinde selüloz ile eğer var ise lignin ile orta lamelde ise sadece lignin ile bağlanabildiğinden değişik özellikler gösterebilen bir yapı kazandığı da sanılmaktadır. Lif hücre çeperinde, selülozik fibriller arasında bulunabildiği gibi keten, kenevir, jüt v.b. gibi hüzme lifleri ile sisal, abaca v.b. gibi strand liflerde, lif hücrelerini birbirine bağlayan yapıştırıcı görev yapar. Lifin gelişmesine paralel olarak bu liflerde, lignin ile birlikte çimento görevi de üstlenmiş olmaktadır.

Pektinin analitik karakteri: Metilen mavisi, Bismark kahverengisi, fuksin pektik maddeler, lignifiye ve süberinize çeperleri boyar. Bu şekilde boyanmış çeperler alkol, gliserin veya az yoğun asitlerle işleme sokulduğunda lignifiye ve süberinize çeperler renklerini muhafaza ettikleri halde pektik maddeler derhal renklerini kaybederler. Malahit yeşili, eozin, safranin, sulu Kongo, Rhuthenium kırmızısı, kırmızısı, iodin yeşili pektik maddeleri çok koyu boyarlar.

Krozein, naftol siyahı, aza mavisi pektik maddeleri boyamaz. Fakat selülozu boyadığından selülozik çeperde veya orta lamelde bu maddelerin varlığı bu şekilde saptanabilir. Krozin ve nigrozin lignifiye ve süberinize çeperleri boyar fakat pektik maddeleri boyamaz.

2.3.1.4. Lignin

Esasen odunun ve diğer yıllık bitkilerin önemli bileşiklerinden olan lignin, özellikleri bitki türlerine göre değişen, dört veya daha fazla fenilpropan monomerlerinden oluşan, aromatik ve amorf yapıda doğal bir polimer olarak tanımlanabilir. Kısa zincirli olup (PD-60) izotropiktir.

Bitkisel bazı hücrelerde lignin, selüloz ve diğer karbonhidratlarla birlikte bulunur. Ligninin kimyasal yapısında, takriben % 60 C, % 6 H ve % 34 O bulunur. Polimerik haldeki lignin monomeri fenolik özelliklerine benzer özellikler gösterir. Çünkü serbest fenol grupları hafif asidik karakterde olduğundan bazik boyalarla boyanır ve aromatik yapısı nedeni ile pek çok ayrıca tipik renkler alır. Lignin odun lif hücreleri ile pek çok lif hücresinde bulunur. Bitkisel liflerde, özellikle sak, yaprak ve meyve liflerinde, sklerenkimatik hücrelerde, bitkinin gelişmesine paralel olarak, lignin depolanır. Liflerdeki son gelişme safhası lignifiye olma safhasıdır, Ligninin depolanması hücre köşelerinde ve orta lamelde başlar Daha sonra primer ve sekonder çeperlere doğru ilerler.

Hücre çeperinde ligninleşmenin esas görevi yan yana olan hücrelerin birbirleriyle iyice yapışmasını sağlamak, onları kuvvetli bir şekilde, tıpkı çimento gibi bağlamak, dolayısıyla hücre çeperlerini kuvvetlendirmek ve sertleştirmektir. Liflerde ligninin bu şekilde yerleşmeğe başlaması ile lifin gerek kimyasal gerekse fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana gelir.

Genel olarak bitkisel hücrelerde, hücreler arasında bulunan yapıştırma maddelerinin oluşturduğu tabaka, orta lamelde, hücre bölünmeleri sırasında meydana gelmekte ve başlangıçta pektik maddeler oluşmaktadır. O halde, gelişmenin başlangıcında birbirine bitişik hücrelerde müşterek olan orta lamel ile primer çeperde pektik maddeler ile primer çeperin iskeletini oluşturan selüloz bulunur. Fakat selülozik fibrillerin arasını veya etrafını pektik maddeler çevrelerken zamanla bu kısımlar yapıştırıcı madde olarak ligninle desteklenmeğe başlamaktadır. Ancak orta lamel hücrenin diğer kısımlarına göre lignince daha zengindir. İkinci derecede primer çeperde, en az da sekonder çeperde bulunur. Bazı liflerin sekonder çeperinde lignin hiç bulunmamaktadır. Bu yapı nedeni ile orta lamel izotrop, hücre çeperi ise anizotrop özellik gösterir. Bir bitkisel lif hücresinde, selülozik fibriller bir betonun içindeki çubuklara, bunun etrafını saran pektik maddeler ve lignin ise çimento, kum, çakıl harcına benzetilebilir

Lignifiye olma olayı, sadece canlı olan ve içinde protoplazma bulunan hücrelerde meydana gelebilmektedir. Hücre çeperinin kalınlaşması daima hücrenin lignifikasyonu ile paralel seyretmektedir. Hücre çeper selülozunun makromolekülleri arasına ligninin yerleşmesi, makromoleküller arasındaki -H- bağlarının oluşum ve etkisini olumsuz yönde etkilemektedir.

Bir bitkisel materyalde, örneğin bitkisel liflerde, ligninin bulunup, bulunmadığını anlamak için fizikokimyasal yöntemler, kızılötesi ışınlar gibi değişik yöntemler uygulanmış ise de en yaygın kullanılan bazı maddeler ile renk verme reaksiyonlarıdır. Örneğin fluoroglusunin alkoldeki % 2 lik solüsyonu ile eşit hacimdeki yoğun hidroklorik asit ile gerçekleştirilen yöntemdir. Bunda lignifiye olmuş materyal kırmızı renk verir. Oksidasyona uğratılmış liflerde, örneğin hipokloritte ağartılmış liflerde, ön işlem görmüş liflerde, bu renk oluşmaz. Çünkü burada koniferil aldehit grup oksidasyona uğramıştır. Klorlama işlemi ile de lignin saptanabilir. Klorlamadan sonra Sodyumum sülfite tutulur. Sonuçta lignin gider. Sadece selüloz kalır lignin sodyum klorit ile de giderilebilir.

Ligninin miktarını tayinde de değişik yöntemler var ise de en çok uygulananı % 72 lik sülfürik asit yöntemidir. Bu yöntemde lignifiye örnek, bu asitte 12 - 15 C° de, 2 saat tutulduktan sonra yo 3 lük oranında seyreltilerek 4 saat süre ile kaynatılır. Lignin çökeltilip süzöldükten sonra nötr hale gelinceye kadar sıcak suda yıkanır ve 105±2 C° de kurutulup tartılır. Kül oranı belirlendikten sonra kül düzeltmesi yapılmalıdır.

Lignifiye maddelerde ligninin giderilmesinde ise, en çok uygulanan yöntem oksijen alkali yöntemidir. Bunun için lignifiye materyal, örneğin jüt lifleri, önce yağ, mum, suda çözünen, pektik maddeler ve hemiselülozlardan arındırıldıktan sonra işleme alınır. Bu yöntemle delignifikasyonun mekanizması kısaca şöyledir: Lignin alkali ortamda çözünen oksijen tarafından oksitlenir. Oksitlenme, fenolat gruplarından itibaren başlar ve ilk önce rezonans yolu ile stabilize olan bir fenoksi radikali oluşur. Diğer taraftan ligninin bazı eter formları hidrolize uğrayarak serbest

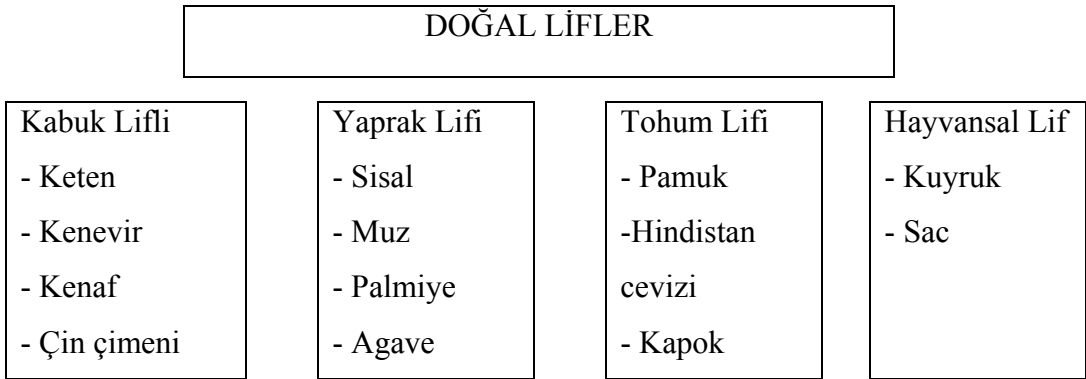
fenolik -OH- grupları iyonize olur. İyonlaşma fenoksi radikalinin meydana gelmesini sağlar. Dolayısıyla lignin, oksidasyon ve degradasyona uğrar.

Ligninin analitik karakteri: Saf lignin veya lignifiye olmuş dokular aşağıda belirtilen bazı kimyasal maddelerin etkisi ile renkler verir :

- Fluoroglusinol + HCl de kırmızı renk verir
- Fenol + HCl de mavimsi yeşil renk verir.
- İyotla sarı, iyotlu çinko klorürde esmer renk verir.
- Kalsiyum klorit + iyot çözeltisinde sarı-kahverengi renk verir.
- Bazik fuksin + pikrik asitte kırmızımsı menekşe rengine boyanır.

2.3.2. Doğal Liflerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Bitkisel liflerin zirayi açıdan birçok ayrı sınıflandırılması vardır. Fakat doğal kompozitler de kullanılacak olduğumuzdan bizi daha çok lifi nereden elde ettiğimiz ilgilendirir. Sınıflandırmayı da elde edildiği yerlere göre ayırırız. Doğal lifler üç sınıfa ayrılır, bunlar kabuktan elde edilen lifler, yapraktan elde edilen lifler, tohumdan elde edilen lifler.



Şekil 2.12. Doğal liflerin sınıflandırılması[7].

2.3.2.1. Kabuk lifleri

Genelde bitki kabuğundan bulunan elyafı, saplarla çevrili gövde içinde bulunur. Saplar; her biri ayrı ayrı lif hücrelerinden yada kesiksiz liflerden oluşan demetlerdir. Kesiksizlikler: selüloz ve yarı selülozların birbirine lignin(odun özü) ve pektinle bağlanmasından oluşur.

Özellikle selülozu hücrelerden ayırmada ön işlem yapılırsa ketenden çok güçlü kompozit malzeme elde edilir. Ayırma işleminin bir tanesi de alkali içinde ısıtma işlemidir. Keten sıcak iklimde yetişen kuvvetli liflerden oluşur. keten lifleri tekstil için uygun ince iplikler halindedir. Diğer kabuklu fiberler daha ılık iklimlerde yetişir. Genellikle hint keneviri ucuz, yeterli mukavemet ve çürümeye karşı dirençlidir. Hint keneviri esas olarak çuval ve balyalarda kullanılır. Özellikle Alman otomotiv sektöründe, birçok parçada camın yerini keten ve kenevir almıştır[8].

2.3.2.2. Yaprak lifleri

Genel olarak yaprak lifleri kabuk liflerinden daha kabadır. Uygulamaları ip ve coarse(kalın iplikli) kumaşıdır. Yaprak liflerinin toptan üretiminde sisal en önemlisidir. Agave (sabır otu) bitkisinden elde edilir. Sertliği bağlı olarak yüksek sık sık sarma bağlarda kullanılır.

Sisal ketenle birlikte hasır şeklinde çoğunlukla kullanılır. Bu hibrit yapı reçine ile emdirilmesinde daha iyi özellik kazandırmak için kullanılır. Bazı iç uygulamalarda sisal düşük derece kokusu yüzünden tercih edilir. Özellikle yüksek sıcaklıktaki üretimde doğal fiberler koku yapabilirler.

2.3.2.3. Tohum lifleri

Pamuk bütün dünyada, tekstil de en çok kullanılan tohumdan elde edilen liftir. Buna rağmen diğer tohum esaslı liflerin uygulamada daha az önem arz etmektedir. Hindistan cevizi lifi dışında hindistan cevizi lifi, hindistan cevizinin dış

kabuğundan elde edilir. Bu lifler sık ve kalın fakat dayanıklıdır. Uygulamaları ip, fırça ve keçelerdir[8].

2.3.2.4. Hayvansal lifler

Lifler hayvanların üzerinden kesilerek elde edilirler. Bitkisel esaslı lifler gibi ön hazırlık işlemi gerektirmezler. Atkuyruğu, insan saçı gibi lifleri kesilerek alınarak kompozit malzeme içinde direk veya işlendikten sonra kullanılabilir.

2.3.2.5. Doğal liflerin sağladığı artı ve eksiler.

Doğal liflerin mekanik özellikleri genel olarak cam elyafı karşılaştırılmak suretiyle aşağıdaki tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kompozit malzemelerde kullanılan liflerin özellikleri

Özellikler	Lifler						
	Cam elyaf	Keten	Kenevir	Hint keneviri	Çin çimeni	Hindistan cevizi	Sisal
Yoğunluk g/cm ³	2.55	1.4	1.48	1.46	1.5	1.25	1.33
Çekme kuvveti 10E ⁶ N/m ²	2400	800-1500	550-900	400-800	500	220	600-700
E-modülü(GPa)	73	60-80	70	10-30	44	6	38
Özgülmukavemet	29	26-46	47	7-21	29	5	29
Uzama kopması	3	1.2-1.6	1.6	1.8	2	15-25	2-3
Nem emme %	-	7	8	12	12-17	10	11
Fiyat(\$)/kg	1.3	1.5	0.6-1.8	0.35	0.25	0.6	1.5

Tabloda belirtilen özelliklere burada özgül yoğunluğa dikkat edersek doğal liflerin cam elyafa göre üstünlüğünü görmekteyiz. Buradaki avantaj aynı ağırlıktaki

cam elyafla doğal lif arasındadır. Ağırlıklar aynı olduğu takdirde doğal lifin mukavemeti daha fazladır. Yada aynı hacimdeki iki parçada yeterli mukavemet sağlanırsa doğal lifin ağırlığı düşük olur.

Doğal liflerin getirdiği artılar

- 1 – Düşük özgül ağırlık ve bunun sonucu olarak camdan yüksek özgül mukavemet. Faydası eğilme rijitliğinde görülür.
- 2 – Yenilenebilir kaynaktır. Üretim için az enerji gerektirir.
- 3 – Üretim için yatırım maliyeti düşüktür. Düşük işçi maliyeti olan ülkelere malzeme üretimi avantaj sağlar.
- 4 – Talaşlı imalat gerektirmez ve deride tahriş yapmaz.
- 5 – Isıl dönüşüm olanağı. Cam yanma fırınında problem çıkarır.
- 6 – İyi ısı ve ses izolasyon özellikleri.
- 7 – Çevre dostudur[9].

Doğal liflerin getirdiği eksiler

- 1 – Düşük mukavemeti, özellikle darbe dayanımında.
- 2 – Değişken kalite; belirsiz hava koşullarının etkisiyle.
- 3 – Nem emmesi. Buda liflerin şişmesine neden olur.
- 4 – Sınırlı yüksek imalat ısısı.
- 5 – Düşük dayanıklılık; liflerin ıslahına bağlı olarak.
- 6 – Düşük yangın direnci
- 7 – Fiyatların hasada göre ve veya tarım politikalarına göre değişmesi[9]

2.4. DOĞAL KOMPOZİT MALZEME ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.4.1. Elle Yatırma

Dokuma veya kırılmış elyaflarla hazırlanmış takviye kumaşları hazırlanmış olan kalıp üzerine elle yatırılarak üzerine sıvı reçine elyaf katmanlarına emdirilir. Elyaf yatırılmadan önce kalıp temizlenerek jelkot sürülür. Jelkot sertleştikten sonra

elyaf katları yatırılır. Reçine ise kompozit malzemenin hazır olması için en son sürülür Bu işlemde elyaf kumaşına reçinenin iyi nüfuz etmesi önemlidir. El yatırma tekniğinde en çok kullanılan polyester ve epoksi'nin yanısıra vinilester ve fenolik reçineler de tercih edilmektedir. Elle yatırma yoğun işçilik gerektirmesine rağmen düşük sayıdaki üretimler için çok uygundur[10].

2.4.2. Püskürtme

Püskürtme yöntemi elle yatırma yöntemini aletli şekli olarak kabul edilebilir. Kırpılmış elyaflar kalıp yüzeyine, içine sertleştirici katılmış reçine ile birlikte özel bir tabanca ile püskürtülür. Elyafın kırılma işlemi tabanca üzerinde bulunan ve bağımsız çalışan bir kırpıcı sayesinde yapılır. Püskürtülme işlemi sonrası yüzeyin bir rulo ile düzeltilmesiyle ürün hazırlanmış olur.

2.4.3. Elyaf Sarma

Bu yöntem özel biçime sahip ürünlerin seri üretimine uygundur. Elyaf sarma yöntemi sürekli elyaf liflerinin reçine ile ıslatıldıktan sonra bir makaradan çekilerek dönen bir kalıp üzerine sarılmasıdır. Sürekli liflerin farklı açılarla kalıba sarılmasıyla farklı mekanik özelliklerde ürünler elde edilebilir. Yeterli sayıda elyaf katının sarılmasından sonra ürün sertleşir. Ardından döner kalıp ayrılır. Bu yöntemle yapılan ürünler genellikle silindirik, borular, araba şaftları, uçak su tankları, yat direkleri, dairesel basınç tanklarıdır.

2.4.4. Reçine Transfer Kalıplama

Bu kompozit üretim yönteminde elle yatırma sistemlere daha hızlı ve uzun ömürlü olmakla birlikte iki parçalı kalıp kullanmak gereklidir. Kalıbın kompozit malzemeyle yapılması çelik kalıp maliyetine göre daha düşük kalmasına neden olmaktadır. RTM yöntemi çoğunluk jelkotlu veya jelkotsuz her iki yüzeyinde düzgün olması istenen parçalarda kullanılır. Takviye malzemesi kuru olarak keçe, kumaş veya ikisinin kombinasyonu kullanılır. Takviye malzemesi önceden kalıp boşluğu

doldurulacak şekilde kalıba yerleştirilir ve kalıp kapatılır. Elyaf lar matris içinde geç çözünen reçinelerle kaplanarak kalıp içerisinde sürüklenmesi önlenir. Reçine basınç altında kalıba pompalanır. Bu süreç daha fazla zaman ister. Matris enjeksiyonu soğuk, ılık veya en çok 80°C'ye kadar ısıtılmış kaplarda uygulanabilir. Bu yöntemde içerideki havanın dışarı çıkarılması ve reçinenin elyaf içine iyi işleme si için vakum kullanılabilir. Elyaf ın kalıba yerleştirilmesini gerektirmesinden dolayı uzun sayılabilecek bir işçilik gerektirir. Kalıp kapalı olduğu için ise zararlı gazlar azalır ve gözeneksiz bir ürün elde edilebilir. Bu yöntemle karmaşık parçalar üretilebilir. Concorde uçaklarında, F1 arabalarında bazı parçalar bu yöntemle hazırlanmaktadır.

2.4.5. Profil Çekme

Profil çekme (Pultruzyon) işleme si sürekli sabit kesitli kompozit profil ürünlerin üretilebildiği düşük maliyetli seri üretim yöntemidir. Pull ve Extrusion kelimelerinden türetilmiştir. Sisteme beslenen sürekli takviye malzemesi reçine banyosundan geçirildikten sonra 120-150 °C'ye ısıtılmış şekillendirme kalıbından geçilerek sertleşmesi sağlanır. Kalıplar genellikle krom kaplanmış parlak çelikten yapılmaktadır. Sürekli elyaf kullanılmasından dolayı takviye yönünde çok yüksek mekanik mukavemet elde edilir. Enine yükleri karşılayabilmek için özel dokumalar kullanmak gerekmektedir.

2.4.6. Hazır Kalıplama

Hazır kalıplama bünyesinde elyafi, reçine, katkı ve dolgu malzemeleri içeren kalıplamaya hazır, hazır kalıplama bileşimleri olarak adlandırılan kompozit malzemelerin sıcak pres kalıplarla ürüne dönüştürülmesidir. Karmaşık şekillerin üretilebilmesi, metal parçaların bünye içine gömülebilmesi, farklı cidar kalınlıkları gibi avantajları bulunmaktadır. Ayrıca ürünün iki yüzüde kalıp ile şekillenmektedir. Diğer kompozit malzeme üretim tekniklerinin olanak vermediği delik gibi komplike şekiller elde edilebilmektedir. Iskarta oranı düşüktür. Bu yöntemin dezavantajları kalıplama bileşimlerinin buzdolaplarında saklanmaları gerekliliği, kalıpların metal olmasından dolayı diğer kalıplardan daha maliyetli olması ve büyük parçaların

üretimi için büyük ve pahalı preslere ihtiyaç olmasıdır. Hazır kalıplama yönteminde kullanılan bileşimler içeriklerine göre çeşitlilik göstermekle beraber en çok iki tür hazır kalıplama bileşimi kullanılmaktadır[11].

2.4.7. Vakum Paketleme

Kompozit malzeme (genellikle geniş sandöviç yapılar) önce bir kalıba yerleştirilir, ardından bir vakum torbası en üst katman olarak yerleştirilir. İçerideki havanın emilmesiyle vakum torbası, yatırılan malzemenin üzerine 1 atmosferlik basınç uygulayarak aşağıya çekilir. Sonraki aşamada tüm bileşim bir fırına yerleştirilerek reçinenin kür işlemi için ısıtılır. Bu yöntem sıklıkla elyaf sarma ve yatırma teknikleri ile bağlantılı olarak uygulanır. Kompozit malzeme tamir işlemlerinde de vakum bagging yöntemi kullanılmaktadır[12].

3. METARYAL ve METOD

3. 1. DENEY MALZEMELERİ

3.1.1. Polyester 266 Reçine

Bu çalışmada polyester 266 reçine kullanılmıştır. Polyester reçineler doymuş ve doymamış polyester reçineler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Cam elyaf takviyeli plastik üretiminde genellikle doymamış polyester reçineler kullanılmaktadır. Polyester reçine üretiminde başlıca bir dibazik organik asit ve anhidriti ile alkol(glikol) kullanılmaktadır. Polyester 266 reçineler ortoftalik doymamış polyester reçinelerdir. Basit bir polyester 266 reçine propilen glikol, melaik anhidrit(doymamış) ve ortoftalik(doymuş) ile hazırlanabilir. Polyester reçine içersinde ayrıca stiren manomeri bulunur. Bu manomerin rolü hem polyester zinciri için çözücü teşkil etmek, hem viskoziteyi düşürmek hemde cross-link sağlamaktır. Sertleşme' sırasında stiren manomeri, doymamış gruplarla birleşerek polyester zincirleri birbirine bağlar ve cross-link oluşturur. Fakat polyester 266 reçine üretiminde bunlara ek olarak bir madde daha kullanmak gerekmektedir. Bu madde inhibitördür ve stoklama sırasına polyesterin kendi kendine jelleşmesini önlemek için polyester üretiminden sonra ambalajlama sırasında kullanılır. Tekne üretiminde kullanılmaktadır. Ancak yerini yavaş yavaş, su absorpsiyonu daha düşük olan izoftalik polyestere bırakmıştır. Tekne üretimi dışında ortoftalik polyester reçinelerin büyük ölçüde kullanım alanları vardır. Değişik amaçlara uygun olarak yüksek veya düşük viskoziteli, sert ve yumuşak özelliklerde üretilebilir[13].

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan polyesterin önemli özellikleri[14]

	Polyester
Çekme dayanımı (Mpa)	18-22
Darbe dayanımı (kJ/m ²)	9
Özgül ağırlığı (gr/cm ³)	1.35
Uzama (%)	2

3.1.2. Polyester 266 Reçine İçin Kullanılan Hızlandırıcı

Yapılan deneylerde polyester 266 reçine için kobalt hızlandırıcı kullanılmıştır. Yapılan deneyde kobalt hızlandırıcı polyester reçineye ağırlığının %0,1'i ile %3'ü arasında ilave edilmiştir. Kobalt hızlandırıcılar ketonperoksitlerle oda sıcaklığında, hidroperoksitlerle biraz daha yüksek sıcaklıklarda, peresterlerle 70°C'nin üstündeki sıcaklıklarda sertleşme verirler. Ketonperoksit ve kobalt hızlandırıcı ile miktarlar değiştirilerek işleme süresi geniş sınırlar içinde ayarlanabilir.

Kobalt yüzeyde kurutucu etki yapar ve havanın inhibitör etkisine karşı koyar. Bu yüzden kobalt hızlandırıcı ile ince tabakalarda bile yapışkan olmayan yüzeylerde elde edilebilir[15].

3.1.3. Katalist Sistemler (Katalizörler)

Polyester reçinenin polimerleşmesi, katalizör aracılığı ile zincirlerin ağ şeklinde birleşmesi ve reçinenin sıvı halden katı hale geçmesidir. Normal ısıda çalışıldığında bu reaksiyondan ısı açığa çıkar. Katalizör tabirinde yanlılık vardır, kimyada katalizör kendisi kimyasal olaya katılmayan, bir reaksiyonu kolaylaştıran ve sonuçta aynı kalan bir maddedir. Katalizör, doymamış polyester veya reaktif monomer zincirlerinin ağ şeklini almasını başlatır. Bunlar organik peroksitlerdir. Doymamış polyesterin, stiren içinde çözülmüş şekline "polyester reçine" denir.

Kopolimerizasyonu başlatmak için erekli olan enerjiyi sertleştiriciler verir. Bunlara (sertleştiricilere) peroksit bileşikler denir. Peroksit parçalanması ısı ile veya kimyasal maddelerle oluşur. Peroksit parçalanması ısı ile meydana gelmişse sıcak sertleşme, kimyasal maddelerle meydana getirilmişse soğuk sertleşme denir. Polyesteri sertleştirmek için kullanılan organik peroksitler katı, sıvı veya pasta halinde bulunurlar. Oksijenin varlığı nedeni ile organik peroksitler tehlikeli olabilir.

3.1.4. Deneyde Kullanılan Kalıp Ayırıcı

Deneyde kullanılan kalıp ayırıcı türü vaks kalıp ayırıcıdır. Kalıp ayırıcılar kompozit ürünün kalıptan kolaylıkla çıkarılmasını sağlamak için kullanılırlar. Vaks tipinde, PVA solüsyonu tipinde veya film kalıp ayırıcı tipinde olabilir[9].

Vaks kalıp ayırıcı deney numunesinin kalıptan kolaylıkla çıkmasını sağlamak için alt ve üst kalıba kalıp yüzeyinde kalıntı olmayacak şekilde ince bir film tabakası oluşuncaya kadar birkaç kat uygulanmıştır. Her numunenin çıkmasından sonra kalıp yüzeyi temizlenerek aynı işlem uygulanmıştır[16].

3.1.5. Deneyde Kullanılan Takviye Malzemeleri

3.1.5.1 Muz elyafı

Muz ülkemizde mikroklima iklim sahalarında sınırlı bir şekilde yetiştirilen tarım ürünümüzde dünyada ve Türkiye’de yetiştiği alan iklim nedeniyle sınırlıdır.

Muz elyafı elde etmek için ilk önce muz ağacının toraktan üste kalan gövde kısmı kesilmiştir. Kesim sonrası muz gövdesinin iç kısmında kalan lifli parçalar bir bıçak ile soyularak çıkarılmıştır. Elde edilen bu parçalar 60 °C suda bir saat bekletilerek pektin ve lignin mekanik bir sıyırıcı ile uzaklaştırılarak elde edilen elyaf, kurutma dolabında kurutularak muz lifi elde edilmiştir.

3.1.5.2. Keten elyafı

Keten ya tohumu yada elyafı için üretilir. Elyaf için uzun saplı, açık mavi yada mavi çiçek açan, balyaları 80-120 cm olan balyaları kullanılırlar. Kısa boylu olanlar tohumu için kullanılır. Keten tohumlarından yağ elde edilir. Bu yağ bezir yağı olarak bilinir. Keten tohumları %40-45 oranında yağ ihtiva ederler. %5-6 oranında da yapışkan bir madde içerdiklerinden eczacılıkta kullanılırlar. Yağı alınan tohumlar hayvan yemi olarak değerlendirilir[18].

Keten bir yıllık bir bitkidir. Deniz kenarları keten ekilebilecek en uygun yerlerdir. Ülkemizde az miktarda olmakla beraber Karadeniz bölgesi, Sinop, Ayvancık, İnebolu bölgelerinde de yetişmektedir. Keten yaz ve kış sezonlarında olmak üzere senede 2 defa ekimi yapılır. Deneyde kullanılan keten hazır almıştır.

Keten bitkisinin hasatı ve lif elde edilmesi: Lif ve yağ ketenlerinin hasat dönemleri, hasat şekilleri, uzunlukları ve gövde genişlikleri farklıdır. Olgunluğa erişen keten bitkisinin lifinden faydalanılacaksa hasat; bitki kesilmeden elle yolunarak yapılır. Kökler bir tarafa saplar bir tarafa gelmek üzere demetler yapılarak tarlada kurumaya bırakılır. Üzerindeki yaprakların bir kısmı dökülünce küçük demetler birbirine çatılarak 5-7 gün daha tarlada kurutulur. Daha büyük demetler halinde harman yerine sevk edilir. Yapılan tarama işlemi ile lifler saplardan ayrılır.

Kurutulmuş bitkiden keten lifinin elde edilmesi üç aşamada gerçekleşir:

1. Çürütme
2. Dövme
3. Taraklama

Çürütme: Keten gövdelerinden (saklarından) lifleri ayırabilmek için kullanılan metotları 2 grupta toplamak mümkündür.

1. Mekanik metot
2. Havuzlama metodu

Mekanik metot: Keten saklarını kırıp ezerek lifleri ayırmaktır. Havuzlamadan daha ucuz olmasına rağmen pek kullanılamaz. Çünkü pektin ve lignin bu metotla liflerden uzaklaştırılmaz. Sert ve kısa elyaf elde edilir.

Havuzlama metodu: Keten liflerini yapışık olduğu dokulardan ayırmak için uygulanır. İki şekilde yapılır.

- 1- Mikroorganizmalar yardımıyla (biyolojik) havuzlama
- 2- Kimyasal maddelerle havuzlama

Biyolojik havuzla (Çürüme) aşağıda belirtildiği gibi üç şekilde yapılır.

A –Çiğde Havuzlama

B –Durgunsuda Havuzlama

C –Akarsuda Havuzlama

Kimyasal maddelerle havuzlama: Asit veya alkalilerle yapılır. HCl veya oksalik asitlerle (seyreltik) keten sakları yumuşatılır. İşlem 2-3 günde tamamlanır.

Dövme: Havuzlama işlemi bittikten sonra demetler dikine sarılarak açık havada veya güneşsiz yerde kurutulur. Kurutulmuş saklar önce gürgenden yapılmış tokmakla dövülür. Dövüldükten sonra Mengene denilen aletle kırılır. Mengene; kenarları inceltilmiş yan yana iki tahta ile bu iki tahta arasına girip çıkabilen hareketli bir bıçaktan oluşur. Mengenezle keten sapının odunumsu k1e lif demetleri kalır. Keten lifleri tahta bıçaklarla çırpılarak odunumsu kısımlardan ayrılır (temizlenir) ve elyaf demetleri arasındaki bağlar gevşetilir.

Taraklama: Kırma işleminden geçmiş olan elyaf, iplik eldesine hazırlık olması amacıyla, taraktan geçirilerek uzun ve kısa liflere ayrılır. Bu elyafların yaklaşık % 67'sini uzun stapelli keten elyafı (60 – 90cm) , % 33'ünü ise, kısa keten elyafı oluşturur[18].

3.2. ELYAF HAZIRLAMA

Elyaf kelimesi çoklu liflerden meydana gelen tüm bir yapı anlamına gelmektedir. Doğal liflerin yapısında elyaf bazılarında hazır olarak bulunur.

Doğal lifler öncelikle keçe haline getirilmek üzere 3 cm boylarında kesilmiş ve kesim işleminden sonra suda yüzeylerin temizlenmesi amacı ile yıkanmıştır. Doğal lifleri Şekil 3.1. de verilen ve bu çalışma için dizayn edilmiş olan keçe oluşturma cihazına yerleştirilmiştir.

Cihazın çalışma prensibi suyun vorteks oluřturması sonucunda liflerin birbirleri arasına girerek keçe oluřmasını saėlamaktır. Cihaz dűzgűn yűzeyli liflerde műkemmел sonuç vermektedir.

Elde edilen keçe kurutma dolabına konur. Kurutma dolabında 105 C° sıcaklıkta 60 dakikalık sűre ile bekletilir. Kurutma dolabı, liflerdeki nemin dışarı atılmasını sağlamaktadır. Kurutma dolabından çıkan keçe kontrol edilerek kalıplanmaya hazır hale gelmiştir



řekil 3.1. Keçe oluřturma cihazın gűrűnűmű

3.3. KALIPLAMA İşLEMİ

Deneyler sırasında kullanılacak yűntem elle yatırma iřlemidir. İlk ۆnce otomotiv sektűrűnde kullanılan, řekil 3.2 deki kalıp bulunmaktadır.



Şekil 3.2. Otomobilde kullanılan kompozit malzeme kalıbı.

Önceikle kalıp temizlenir. Genelde kuru bez ve fırça ile yüzey tozsuz ve kuru hale getirilir. Kalıp yüzeyine kalıp ayırıcı olarak vaks sürülür.5 dakika bekledikten sonra yüzey parlak hale gelinceye kadar vakslanır. Vaks işleminden sonra kalıpla polyester arasında ince film tabakasını oluşturacak jelkot dökülür ve fırça ile yüzeye yayılır.

Elde ettiğimiz keçeler kalıba ağırlıkları tek tek ölçüldükten sonra yatırılır. Polyester liflere hassas bir biçimde dökülür ve ince fırça ile liflerin tek tek ıslanması sağlanır. Oluşan malzeme belli bir süreliğine donması için kalıp içinde bırakılır. En son elde edilen doğal lif destekli kompozit malzeme dikkatli bir biçimde kalıptan çıkarılır.

Deney numuneleri doğrusal ve rasgele dağılımlı doğal elyafı ile desteklenmiş kompozit malzemeler olmak üzere 2 ye ayrılır. Bununla beraber her bir grup için farklı hacimsel yüzdelerde 4 ayrı kompozit malzeme üretilmiştir.

Kompozit parçalar kalıptan çıkarıldıktan sonra üzerine kalemle çekme ve darbe deneyi şekilleri çizilmiştir. TS1398 ve TS1004'e göre elde edilen kompozit malzemelerden çekme ve çentik darbe numuneleri kesilmiştir. Belirli olan boyutlarda parçalar kesilerek, çekme ve çentikdarbe numuneleri hazırlanmıştır.

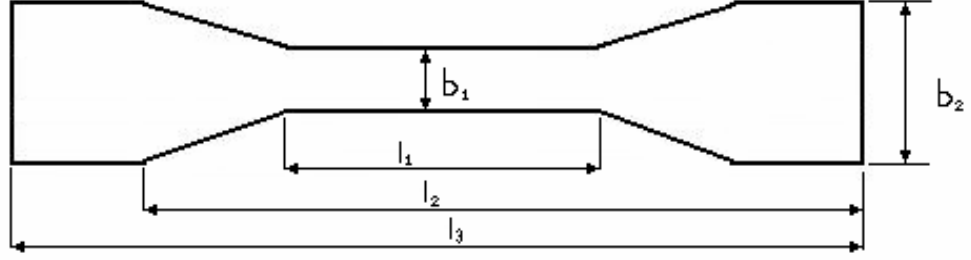
3.4. MEKANİK DENEYLER

3.4.1 Çekme Deneyi

Test numuneleri elde edilen kompozit malzemeden 5 er adet kesilerek hazırlanmıştır. Test numuneleri TS 1398'e göre harılanmıştır. Deney numunesi çeneler arasında sıkıştırılır ve numune bilgisayar kontrollü olarak çekme hızı olan 50 mm/dakikada değeri ile çekilir[19].



Şekil 3.3. Çekme Test Cihazı



Şekil 3.4. Çekme deney numunesi boyutları

Çekme deney numunesi boyutları

l_3 : 150 mm toplam uzunluk

l_2 : 113 mm daralma başlangıcından itibaren uzunluk

l_1 : 82 mm daralma bitiminden itibaren uzunluk

b_1 : 20 mm daralma sonu genişliği

b_2 : 10 mm genişlik

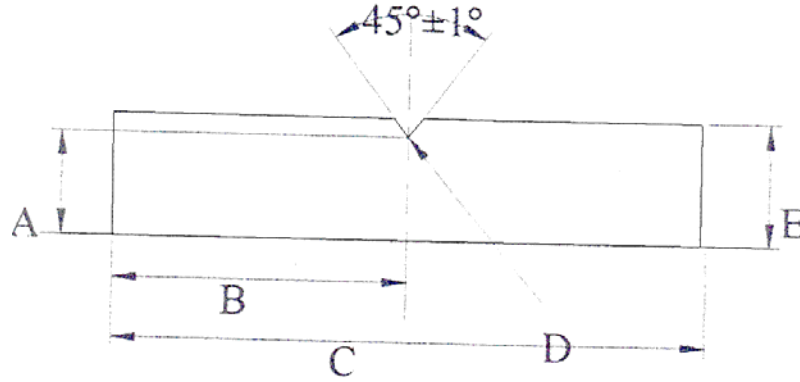
3.4.2. Charpy Darbe Dayanımı Deneyi

Elde edilen doğal lif destekli kompozit parçadan 5 adet darbe deney numunesi kalıptan kesilerek çıkartılmıştır. Numuneler TS 1004 göre hazırlanmış olup boyutları şekil 3.6 da verilmiştir.

TS 1004'e göre hazırlanan numune şekil 3.5 deney cihazına yerleştirilir. Sarkaç kolu kaldırılarak, tepedeyken serbest olarak bırakılır. Darbe sonrası ibrede görünen yükseklikle ilk yükseklik arasındaki fark alınarak, malzeme tarafından alınan darbe enerjisi hesap edilir[20].



Şekil 3.5. Charpy darbe dayanımı deney cihazı



Şekil 3.6. Charpy darbe dayanımı, deney numunesi boyutları

Darbe deneyi numunesi boyutları.

A : 10 mm

B: 32 mm

C : 60 mm

D : 0.25 mm

E : 12 mm

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çizelge 4.1 ve 4.2 de doğal lif destekli kompozit malzemelerin çekme ve darbe değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 muz elyafı destekli kompozit malzemedan elde edilen çekme ve darbe değerleri.

Numune Kodları	Kullanılan Elyaf Miktarı (gram)	Kullanılan Elyaf Miktarı (polyester)	Çekme Mukavemet Değeri (MPa)	Darbe Mukavemet Değeri (kJ/m ²)
MD10	30	270	46.5	11.6
MD20	60	240	83	21.1
MD30	90	210	119.5	30.6
MD40	120	180	156	40.1
MR10	30	270	21.3	10
MR20	60	240	36.5	17
MR30	90	210	51.7	24
MR40	120	180	67	31

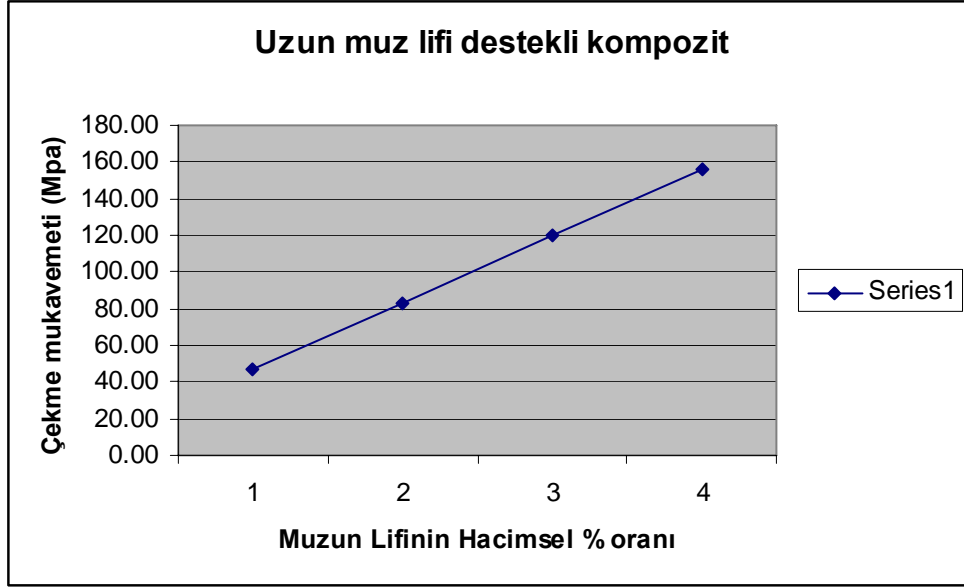
Çizelge 4.1 keten elyafı destekli kompozit malzemedan elde edilen çekme ve darbe değerleri.

Numune Kodları	Kullanılan Elyaf Miktarı (gram)	Kullanılan Elyaf Miktarı (polyester)	Çekme Mukavemet Değeri (MPa)	Darbe Mukavemet Değeri (kJ/m ²)
KR10	30	270	26	10
KR20	60	240	47	11
KR30	90	210	67	12
KR40	120	180	87	13

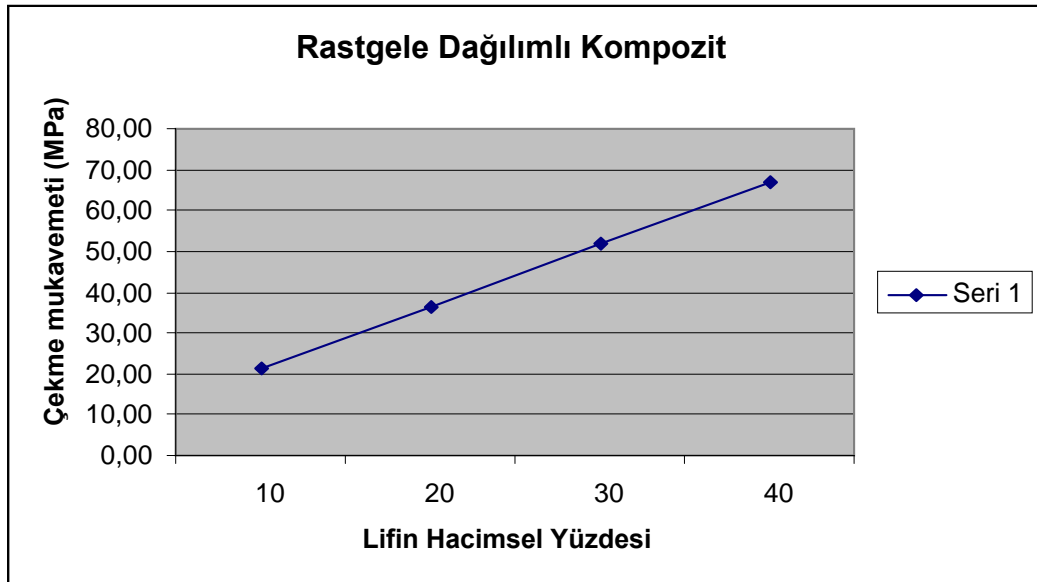
Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2 de. görüldüğü gibi doğal elyaf destekli kompozit malzemeden elde edilen çekme ve darbe değerleri, doğal elyafın hacimsel olarak artışıyla düzgün doğrusal bir şekilde artmıştır. Yapılan deneylerde 5 ayrı deneyin ortalaması alınarak bulunmuştur. Keten elyafındaki çekme değerlerindeki artış oranı darbe deneylerindeki kadar yüksek olmadığı gözlenmiştir. Böylece kompozit malzemede takviye elemanı olarak keten kullanıldığı takdirde, darbe açısından kompozit malzemeye fazla bir yardımı olmadığı anlaşılmıştır. Keten elyafı kullanılan kompozit malzemeyle aynı ağırlıksal yüzdeyle, muz elyafı kullanılan kompozit malzemeyi çekme değerlerini karşılaştırırsak keten elyafının muz elyafından çekme mukavemeti açısından daha iyi olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar neticesinde muz elyaf destekli kompozit malzemelerin darbe mukavemetinin diğer doğal elyaflara oranla daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bunun neticesinde bir araç parçası tasarımında darbe mukavemetinin iyi olması gereken yerlerde muz elyafı kullanılması önerilir. Keten elyaf ise çekme mukavemeti açısından diğer doğal elyaflara nazaran daha iyi sonuç vermektedir.

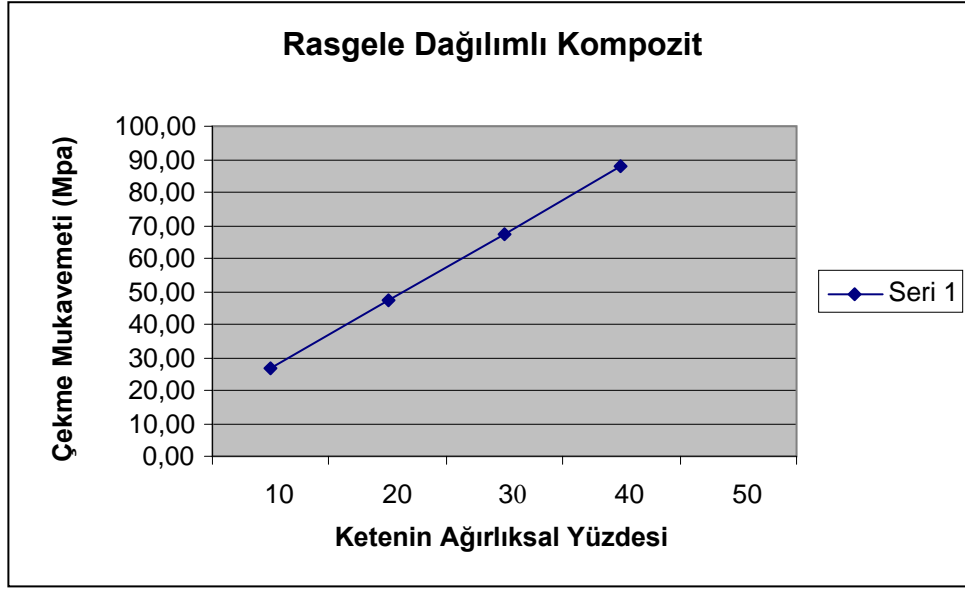
4.1. DENEY NUMUNELERİNİN ÇEKME DEĞERLERİNİN İNCELENMESİ



Şekil 4.1 Muz lifinin hacimsel oranına göre çekme mukavemetinin değişimi



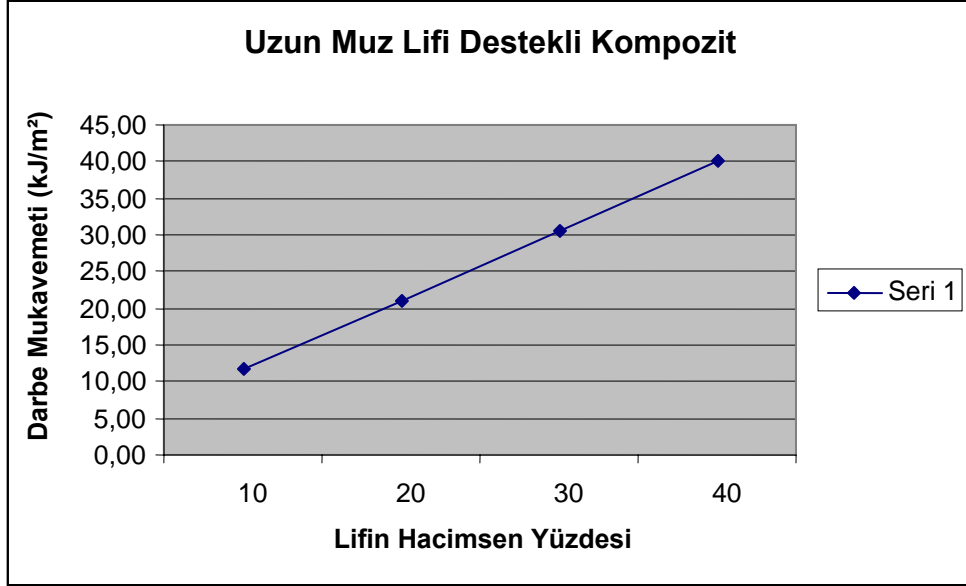
Şekil 4.2 Rasgele dağılımlı muz lifinin hacimsel oranına göre çekme mukavemetinin değişimi



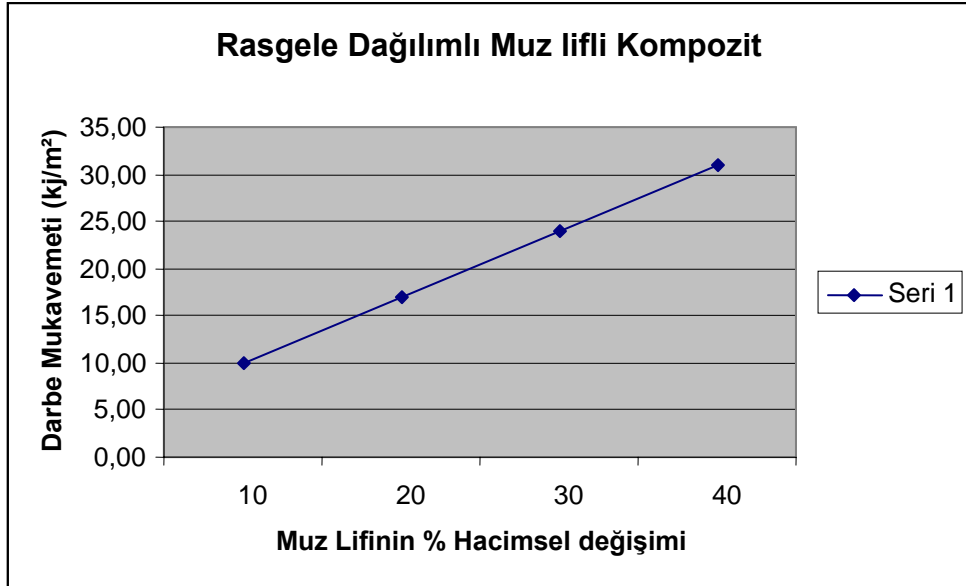
Şekil 4.3. Keten mukavemetinin ağırlıksal yüzdeye oranla değişimi

Şekil 4.1, şekil 4.2 ve şekil 4.3 deki grafiklerde görüldüğü gibi doğal elyafın hacimsel ve ağırlıksal yüzdesinin kompozit malzeme içindeki oranının artmasıyla çekme mukavemetlerindeki artış görülmüştür. Rasgele dağılımlı muz elyafının çekme mukavemetinin, doğrusal muz elyafi desteklenmiş kompozit malzemeye oranla daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

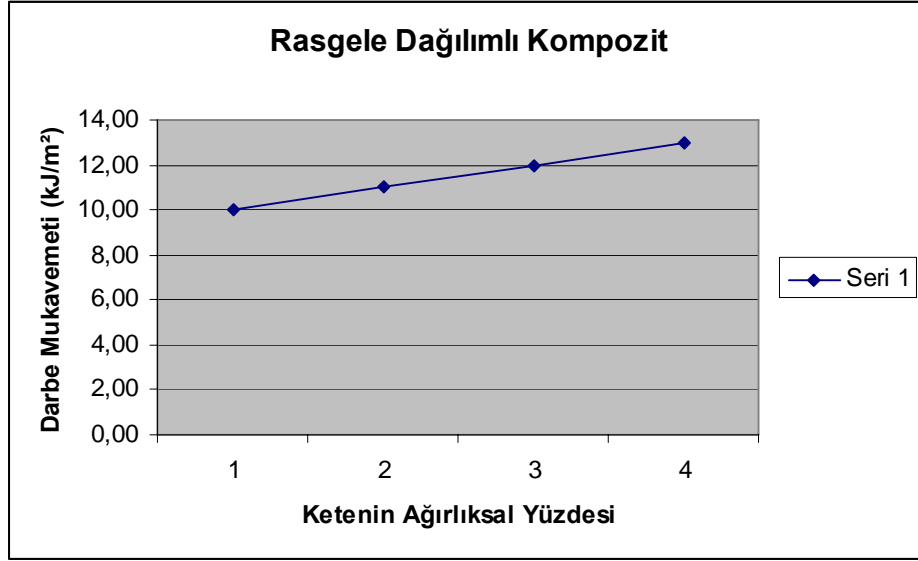
4.2. DENEY NUMUNELERİNİN DARBE DEĞERLERİNİN İNCELENMESİ



Şekil 4.4. Muz lifinin hacimsel oranına göre darbe mukavemetinin değişimi



Şekil 4.5 Rasgele dağılımlı muz lifinin hacimsel oranına göre darbe mukavemetinin değişimi.



Şekil 4.6 Rasgele dağılımlı keten lifinin hacimsel oranına göre darbe mukavemetinin değişimi.

Şekil 4.4, şekil 4.5 ve şekil 4.6 deki grafiklerde görüldüğü gibi doğal elyafın hacimsel ve ağırlıksal yüzdesinin kompozit malzeme içindeki oranının artmasıyla darbe mukavemetlerindeki artış görülmüştür. Rasgele dağılımlı muz elyafının darbe mukavemetinin, doğrusal muz elyafı desteklenmiş kompozit malzemeye oranla daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. SONUÇ

Yapılan çalışmada miktar olarak en fazla yetişen ve kullanılmayan doğal lifin kompozit malzeme içindeki mukavemet değerleri araştırılmıştır. Sanayide üretilen araçların birçok yerinde kullanılan cam elyafın yerine doğal lif kullanmanın çok daha avantajlı olduğu görülmüştür. Bu amaçla doğal lif destekli kompozit malzemelerin araçlarda kullanımının uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

5.1.1. Doğal Kompozit Malzemeyle İlgili Çalışmada Elde Edilen Sonuçlar

- 1 – Keten elyafı destekli kompozit malzemenin, muz elyafı destekli kompozit malzemedan çekme mukavemeti açısından % 30 daha fazla olduğu tespit edilmiştir.
- 2 – Keten elyafı destekli kompozit malzemenin, muz elyafı destekli kompozit malzemedan darbe mukavemeti açısından % 60 daha az olduğu tespit edilmiştir.
- 3 – Rasgele dağılımlı muz elyaf destekli kompozit malzemenin, uzun muz lif destekli kompozit malzemedan çekme mukavemeti açısından % 60 daha az olduğu tespit edilmiştir.
- 4 – Darbe mukavemeti gereken yerlerde doğal kompozit olarak muz destekli kompozit malzeme kullanılmasının daha yararlı olduğu tespit edilmiştir.
- 5 – Çekme mukavemeti gereken yerlerde doğal kompozit olarak keten destekli kompozit malzeme kullanılmasının daha yararlı olduğu tespit edilmiştir.
- 6 – El yatırma yöntemi ile kompozit malzeme üretirken doğal elyafın kullanımı sağlık açısından herhangi bir zararına rastlanmamıştır.
- 7 – Doğal elyafın malzeme olarak, diğer kompozit destek elemanlarına oranla daha düşük fiyatta temin edilmiştir.
- 8 – Doğal elyaf destekli kompozit malzemelerin yoğunluğunun diğer malzemelere göre çok daha hafif olduğu tespit edilmiştir. Bu da araçlarda yakıt tasarrufu ve ağırlıktan kazanç sağlamaktadır.

9 – Otomotiv sektöründe doğal lif destekli kompozit malzemedan üretim arttıkça, toplam otomobil ağırlığında azalma sağlanacak ve eksoz emisyon oranlarını azaltarak Kyoto Protokol şartlarının yerine gelmesine yardımcı olabilecektir.

5.2. ÖNERİLER

Ülkemizde bulunan doğal liflerin kompozit malzeme içerisinde kullanılması ekonomik açıdan çok uygun olacaktır. Hem tarım sektörüne katkı sağlamış olup hemde liflerin yakılması sonucu çevre kirliliği engellenmiş olacaktır. Dünya otomotiv sektörünün devleri doğal lif destekli kompozit malzemeler konusunda ciddi yatırımlar yapmıştır. Bununla beraber tarım yoluyla üretilmesi gereken çok daha fazla doğal life ihtiyaç vardır. Teknolojinin gelişimi ile araçların tamamı doğal liflerden oluşan kompozit malzemedan yapılacaktır. Eğer ülkemiz açısından bu günden itibaren iyi organize olup bu trendi yakalaya bilirsek, istihdam, ekonomik ve de kendi sağlığımız açısından çok fayda sağlayacağımızdan eminim. Bu nedenle doğal lif ile ilgili geniş kapsamlı araştırmalar ve yatırımlar yapılmalıdır.

Otomotiv sektöründe kullanılan birçok parçayı doğal lif destekli kompozit malzemedan üretebiliriz. Örneğin araçlarda aksesuarlarında cam elyaf yerine doğal elyaf kullanıla bilir. Yüksek darbe ve çekme mukavemeti gerektirmeyen araç aksesuarları doğal kompozit kullanımı için çok uygun bir seçenek olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Joshia S.V., Drzal L.T., Mohanty A.K. ve Arora S. "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?", *Composites Part A: applied science and manufacturing*, **35**:371-376, (2004)
- [2] <http://www.kimyamuhendisi.com/arsiv/git.asp?id=261>, (23 Mayıs 2006),
Erişim : [23 EYLÜL 2006]
- [3] KUYULU, A. "Polimerlerin İşlenmesi" Ders notları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34 s.(2001)
- [4] Trantina, G., Mimmer, R., "Structural Analysis of Thermoplastic Composites", McGraw Hill, New York, 366, (1994).
- [5] Şahin, A." Kompozit Malzemelere Giriş", Gazi kitapevi, Yayın no.975-7313-73-4, Ankara , 327s., (2000)
- [6] Yazıcıoğlu, G. "Pamuk ve Diğer Bitkisel Lifler", D.E.Ü.Müh. Fak. Basım Ünitesi Yayın no.274, İzmir, 378 s., (1999)
- [7] Schuh, T. G. (23 Aralık 2005). "Renewable Materials for Automotive Applications", Daimler-Chrysler AG, Stuttgart,
Erişim:<http://www.ienica.net/fibresseminar/schuh.pdf>. [15 Haziran 2006]
- [8] Brouwer, W. D. (23 Aralık 2005). "Natural Fibre Composites in Structural Components: Alternative Applications for Sisal?", Delft University, Erişim: <http://www.fao.org/docrep/004/Y1873E/y1873e0a.htm> [15 Eylül 2006]
- [9] Summerscales, J.(15 Ocak 2006) "Composites Design and manufacture natural Fibres", Erişim:www.tech.plym.ac.uk/sme/MATS324/Fibre.htm [10 Ekim 2006]
- [10] Akkurt, S., "Plastik Malzeme Teknolojisi", İ.T.Ü. Makina Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul, 91, (1995)
- [11] Arkayın, H., "CTP Teknolojisi", Elyaflı Kompozit Malzemeler Grubu, FİBAŞ, İstanbul, s.199, (1984)
- [12] Savaşçı, T., Uyanık, N., Akovalı, G., "Plastikler ve Plastik Teknolojisi", Çantay Kitapevi, İstanbul, 500 s., (1998)

- [13] Suh, D.I., Park, O.O. ve Yoon, K.H. “The Properties of Unsaturated Polyester Based on the Glycolized Polyethylene terephthalate with various Glycol Composition”, Polymer **41**:461-466, (2000)
- [14] Milewski, J. V. ve Katz, H. S. “Handbook of Reinforcements for Plastics”, Van Nostrand Reinhold Company, New York, s.103- 108 (1998)
- [15] Malik, P.K. “Fiber Reinforced Composites: Manufacturing and Design”, Marcel Dekker, New York,(1990)
- [16] Harper, C.A. “Modern Plastics Handbook”, Mc Graw Hill, s.80-90, (1999)
- [17] Mitu, A.M. (15 Eylül 2004). “Damage assessment of human hair by electrophoretical analysis of hair proteins”,Almanya,
Erişim:<http://deposit.ddb.de/cgi-bin/filename=972776982.pdf> [1 Eylül 2006]
- [18] Harriette, L. B., Mussig, J.ve, Martien J.A. “Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds”, Composites Part A:applied science and manufacturing, **37**: 1591–1604 (2006)
- [19] TS 3860. “Plastikler- Cam Lifle Pekiştirilmiş Malzemelerde Çekme Özelliklerinin Tayini”, 12 s, Ankara, (1982)
- [20] TS EN ISO 179. “Plastikler – Charpy darbe özelliklerinin tayini” Ankara, (1982)

ÖZGEÇMİŞ

01 Ocak 1976'da Mersinde doğdum. İlk orta ve lise eğitimimi Mersin'de tamamladım. 2000 yılında Erciyes Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünden mezun oldum. 2001 ile 2002 yılları arasında askerlik hizmetimi tamamladım. Özel sektörde 2 yıl çalıştıktan sonra 2004 yılında Mersin Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünde yüksek lisansına başladım. Makine mühendisliğinde bilgisayar destekli programlar üzerine çalışmalar yürütmekteyim.