

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLI LİKEN ESASLI DOLGU MALZEMESİNİN
AYPE İLE DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Musa GÜLTEKİN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİLENEBİLİR KAYNAKLI LİKEN ESASLI DOLGU MALZEMESİNİN
AYPE İLE DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Musa GÜLTEKİN
(115101005)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Hüseyin ESEN

ŞUBAT 2014

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115101005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **MUSA GÜLTEKİN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YENİLENEBİLİR KAYNAKLI LİKEN ESASLI DOLGU MALZEMESİNİN AYPE İLE DEĞERLENDİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yard. Doç.Dr. Hüseyin ESEN**
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yard. Doç. Dr. Hüseyin ESEN**
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **04 Şubat 2014**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın, planlanmasından sonuçlanmasına kadar tüm sürecinde değerli bilgilerini ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Hüseyin ESEN Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Halil DEMİRER' e, Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ' e ve Sayın Doç. Dr. Münir TAŞDEMİR' e teşekkürlerimi sunarım.

Mekanik testlerin yapılmasında bilgilerini ve yardımlarını paylaşan değerli arkadaşım Umut YERLEŞEN' e teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan babam Recai GÜLTEKİN' e, annem Güler GÜLTEKİN' e, kardeşlerim Harun GÜLTEKİN, Yakup GÜLTEKİN ve Mihriban GÜLTEKİN' e ve büyükannem Türkan GÜLTEKİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2013

Musa GÜLTEKİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
2. İŞLEME YÖNTEMLERİ	3
2.1 Ekstrüzyon İşlemi.....	5
2.1.1 Ekstrüder sistemleri.....	9
2.2 Enjeksiyon Kalıplama.....	15
2.2.1 Giriş.....	15
2.2.2 Enjeksiyon kalıplama döngüsü ve kalıplama diyagramı.....	16
2.2.3 Malzeme besleme fazı.....	19
2.2.3.1 Malzemenin kurutulması.....	20
2.2.3.2 Huni.....	21
2.2.4 Eriyik-taşıma fazı.....	21
2.2.4.1 Kovan.....	21
2.2.4.2 Isıtıcı bantlar.....	22
2.2.4.3 Termokopullar.....	22
2.2.5 Mengene ünitesi.....	22
2.2.6 Kalıp.....	23
2.2.7 Enjeksiyon işleminin üstünlük ve sınırlılıkları.....	25
2.2.8 Uygulamalar.....	25
2.2.9 Gelecek trendleri.....	26
3. MALZEMELER	27
3.1 Dolgular.....	27
3.1.1 Reoloji ve işlenebilirlik.....	28
3.1.2 Karışma ve dispersiyon.....	28
3.1.3 Isıl özellikler.....	28
3.1.4 Optik özellikler.....	29
3.1.5 Yükleme ve yoğunluk.....	29
3.1.6 Gerçek mukavemet, sertlik ve aşındırma.....	30
3.1.7 Yüzey alanı, kimyası, ıslatması ve bağlanma.....	31
3.1.8 Parçacık morfolojisi, biçimi, boyutu ve dağılımı.....	32
3.2 Likenler.....	32
3.2.1 Liken nedir.....	32
3.2.1.1 Liken mantarı.....	34
3.2.1.2 Liken algi.....	35
3.2.2 Likenin yapısı.....	36

3.2.3 Likenlerin büyüme, çoğalma ve yayılmaları.....	37
3.2.3.1 Üreme ve dağılma.....	37
3.2.3.2 Eşseysiz (bitkisel, vejetatif) üreme.....	38
3.2.4 Fizyoloji.....	38
3.2.5 Liken maddeleri.....	38
3.2.6 Liken biyoçeşitliliği.....	40
3.2.7 Evrimleri.....	41
3.2.8 Ekolojik rolü.....	42
3.2.8.1 Biyolojik izleme.....	43
3.2.8.2 Biyoremediyasyon.....	44
3.2.9 Ekonomik kullanımları.....	45
3.2.9.1 Parfüm, kozmetik ve tıptaki kullanımları.....	46
3.2.9.2 Boyalar.....	47
3.2.9.3 Doğal güneş koruyucular.....	47
3.2.10 Rinodina poeltii türü liken.....	48
3.2.11 Rinodina poeltii türü likenin yayılış alanı.....	49
3.3 Alçak Yoğunluklu Polietilen.....	50
3.3.1 AYPE genel özellikleri.....	50
3.3.2 Monomer özellikleri.....	50
3.3.3 AYPE özellikleri.....	51
3.3.4 Genel yapısal özellikleri.....	52
3.3.5 AYPE akma özelliği.....	54
3.3.6 AYPE atmosfer şartlarına dayanım.....	54
3.3.7 A YPE mekanik özellikler.....	54
3.3.8 A YPE termal özellikler.....	55
3.3.9 AYPE kimyasal özellikler.....	55
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
4.1 Likenin Temin Edilmesi.....	57
4.2 Kullanılan Polimer.....	57
4.3 Yapılan Karışım Oranları.....	58
4.4 Dolgu Malzemesinin Ekstrüzyon İşlemiyle Polimere Dahil Edilmesi.....	58
4.5 Enjeksiyon İşlemiyle Dolgulu Polimerin Kalıplanması.....	62
4.6 Uygulanan Testler.....	66
4.6.1 Fiziksel testler.....	66
4.6.1.1 Yoğunluk ölçümleri.....	66
4.6.1.2 Çözünürlük testi.....	67
4.6.1.3 FTIR(Fourier Transform Infrared) Spektroskopi analizi.....	67
4.6.2 Mekanik testler.....	67
4.6.2.1 Çekme-germe testi.....	67
4.6.2.2 Darbe testi.....	68
4.6.2.3 Abrasif aşınma testleri.....	70
4.6.2.4 Sertlik ölçümleri.....	71
4.6.3 Isıl testler.....	72
4.6.3.1 MFI (erime akış indisi) testi.....	72
4.6.3.2 Vicat yumuşama sıcaklığı testleri.....	73
4.6.3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz.....	74
4.6.3.4 Termogravimetrik analiz.....	74
5. SONUÇLAR.....	75
5.1 Fiziksel Test Sonuçları.....	75

5.1.1 Yoğunluk ölçümleri.....	75
5.1.2 Çözünürlük testi.....	77
5.1.3 FTIR(Fourier Transform Infrared) Spektroskopi analizi.....	78
5.2 Mekanik Test Sonuçları.....	80
5.2.1 Çekme deneyi sonuçları.....	80
5.2.2 Darbe test sonuçları.....	84
5.2.3 Abrasif aşınma test sonuçları.....	84
5.2.4 Sertlik ölçüm sonuçları.....	85
5.3 Isıl Test Sonuçları.....	87
5.3.1 MFI (erime akış indisi) testi.....	87
5.3.2 Vicat yumuşama sıcaklığı testleri.....	88
5.3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz.....	89
5.3.4 Termogravimetrik analiz.....	94
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	103

KISALTMALAR

ABS	:Akrilonitril-Bütadien-Stiren
ASTM	:American Society For Testing And Materials
atm	:Atmosfer Basıncı
AYPE	:Düşük Yoğunluklu Polietilen
°C	:Santigrat Derece
C	:Karbon
cm²	:Santimetrekare
dk	:Dakika
DSC	:Differential Scanning Calorimetry
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spectroscopy
H	:Hidrojen
kg	:Kilogram
kJ	:Kilo Jul
kW	:Kilovat
l	:Litre
L/D	:Vida Boy-Çap Oranı
m³	:Metreküp
MFI	:Melt Flow Index
mm	:Milimetre
MPa	:Mega Paskal
Mw	:ağırlık ortalaması molekül ağırlığı
N	:Newton
nm	:Nanometre
P	:Basınç
PE	:Polietilen
PET	:Polietilen Teraftalat
PP	:Polipropilen
PVC	:Polivinil Klorür
rpm	:Revolution per minute
SEM	:Scanning Electron Microscope
Si	:Silisyum
sn	:Saniye
t	:Zaman
TGA	:Termogravimetrik Analiz
UV	:Ultra Viyole
V	:Hacim
YYPE	:Yüksek Yoğunluklu Polietilen

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Dolgu türleri.....	3
Çizelge 2.2 : Bazı termoplastik malzemelerin kurutma süre ve sıcaklıkları.....	21
Çizelge 2.3 : Enjeksiyon işleminin üstünlük ve sınırlılıkları.....	25
Çizelge 2.4 : Enjeksiyon işleme ile ilgili operasyonel karakteristikler	25
Çizelge 3.1 : Alçak yoğunluklu polietilenin mekanik özellikleri.....	51
Çizelge 3.2 : Alçak yoğunluklu polietilenin ısı özellikleri.....	51
Çizelge 4.1 : Pektim H2-8 kodlu alçak yoğunluklu polietilenin özellikleri.....	57
Çizelge 4.2 : Üretilen dolgulu malzemeler.....	58
Çizelge 4.3 : Çalışmada kullanılan ekstrüderin bazı özellikleri.....	58
Çizelge 4.4 : Çalışma süresince ekstrüder sıcaklıkları ve vida devir hızı.....	60
Çizelge 4.5 : Enjeksiyon kalıplama işlemindeki imalat parametreleri.....	64
Çizelge 5.1 : Dolgu malzemesine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.....	75
Çizelge 5.2 : %5 oranında dolgulu polimere ait yoğunluk ölçümleri.....	75
Çizelge 5.3 : %10 oranında dolgulu polimere ait yoğunluk ölçümleri.....	76
Çizelge 5.4 : %15 oranında dolgulu polimere ait yoğunluk ölçümleri.....	76
Çizelge 5.5 : Elde edilen ortalama yoğunluk sonuçları.....	76
Çizelge 5.6 : Çekme testinden elde edilen sonuçlar.....	80
Çizelge 5.7 : % 5 oranında dolgulu polimerin aşınma test sonuçları.....	84
Çizelge 5.8 : % 10 oranında dolgulu polimerin aşınma test sonuçları.....	84
Çizelge 5.9 : % 15 oranında dolgulu polimerin aşınma test sonuçları.....	85
Çizelge 5.10 : %5 oranında dolgulu polimerin sertlik değeri ölçümleri.....	86
Çizelge 5.11 : %10 oranında dolgulu polimerin sertlik değeri ölçümleri.....	86
Çizelge 5.12 : %15 oranında dolgulu polimerin sertlik değeri ölçümleri.....	86
Çizelge 5.13 : %5 dolgulu malzeme için elde edilen MFI test sonuçları.....	87
Çizelge 5.14 : %10 dolgulu malzeme için elde edilen MFI test sonuçları.....	87
Çizelge 5.15 : %15 dolgulu malzeme için elde edilen MFI test sonuçları.....	87
Çizelge 5.16 : Nihai MFI değerleri.....	88
Çizelge 5.17 : Ölçülen Vicat yumuşama sıcaklığı değerleri.....	88
Çizelge 5.18 : Dolgulu ve dolgusuz AYPE örneklerinin DSC parametreleri.....	94
Çizelge 5.19 : TGA analiz sonuç tablosu.....	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Ekstrüder.....	6
Şekil 2.2 : Ekstrüder üniteleri.....	7
Şekil 2.3 : Ekstrüder kafası ve boru çekme için hazır kısım.....	8
Şekil 2.4 : Farklı ekstrüder vidaları.....	11
Şekil 2.5 : (a) Naylon ve (b) PVC için kullanılan özel vida sistemleri.....	11
Şekil 2.6 : (c) Bazı ikili özel ekstrüder vidaları (Thyssen ve Cincinnati tipi).....	12
Şekil 2.7 : Vida kesitleri.....	13
Şekil 2.8 : Film ve levha üretimi.....	14
Şekil 2.9 : Tel ve kablo kaplama.....	14
Şekil 2.10 : Enjeksiyon makinesi ana prensipleri.....	15
Şekil 2.11 : Enjeksiyon makinesi.....	16
Şekil 2.12 : Enjeksiyon basamakları.....	17
Şekil 2.13 : Enjeksiyon kalıplama döngüsü.....	18
Şekil 2.14 : Kalıplama diyagramı.....	19
Şekil 2.15 : Soğurulan harici ve dahili nem.....	20
Şekil 2.16 : Mengene ünitesi.....	23
Şekil 2.17 : Enjeksiyon vida ve kovanı.....	24
Şekil 2.18 : Özel olarak tasarlanan enjeksiyon makine vidaları.....	24
Şekil 2.19 : Parça kalınlığına bağlı olarak harcanan enjeksiyon süresi.....	26
Şekil 3.1 : Likenler.....	33
Şekil 3.2 : Likeni oluşturan iki ana bileşen.....	33
Şekil 3.3 : Rinodina poeltii türünün genel görünümü.....	49
Şekil 3.4 : R. poeltii türünün dünyadaki yayılışı.....	49
Şekil 3.5 : Liken maddeleri.....	39
Şekil 4.1 : Toz halinde temin edilen liken.....	57
Şekil 4.2 : Çalışmada kullanılan ekstrüder.....	59
Şekil 4.3 : Çalışmada kullanılan ekstrüderin kısımları.....	59
Şekil 4.4 : Kullanılan proses kimyasallarının kimyasal formülleri.....	60
Şekil 4.5 : Ekstrüder makinesi kontrol paneli.....	61
Şekil 4.6 : Çalışmada kullanılan enjeksiyon makinesi.....	62
Şekil 4.7 : Çekme ve darbe çubuğu kalıpları.....	63
Şekil 4.8 : Abrasif sürtünme ve sertlik ölçüm numune kalıpları.....	63
Şekil 4.9 : Enjeksiyon negatif ve pozitif kalıp parçaları.....	63
Şekil 4.10 : Nozul.....	64
Şekil 4.11 : Enjeksiyon makinesi kontrol ekranı.....	65
Şekil 4.12 : Piknometre.....	66
Şekil 4.13 : Üç farklı malzemedeki kalıplanan çekme çubukları.....	68
Şekil 4.14 : Kullanılan çekme cihazı.....	68
Şekil 4.15 : 3 farklı malzemenin çentikli ve çentiksiz darbe çubukları.....	69
Şekil 4.16 : Kullanılan darbe testi cihazı.....	70
Şekil 4.17 : Aşınma testi test cihazı.....	71

Şekil 4.18 : Sertlik ölçümü yapılan noktalar.....	71
Şekil 4.19 : Sertlik ölçümleri için üretilen test numuneleri.....	72
Şekil 4.20 : Kullanılan erime akış indisi test cihazı.....	73
Şekil 4.21 : Vicat yumuşama sıcaklığı test cihazı.....	74
Şekil 5.1 : Değişen dolgu oranına göre yoğunluk değişimleri-I.....	77
Şekil 5.2 : Değişen dolgu oranına göre yoğunluk değişimleri-II.....	77
Şekil 5.3 : Çözünürlük testinde hazırlanan çözeltiler.....	78
Şekil 5.4 : Dolguya ait FTIR spektroskopi analiz sonuçları.....	79
Şekil 5.5 : %5 oranında dolgulu malzemenin çekme testi sonuçları.....	81
Şekil 5.6 : %10 oranında dolgulu malzemenin çekme testi sonuçları.....	81
Şekil 5.7 : %15 oranında dolgulu malzemenin çekme testi sonuçları.....	82
Şekil 5.8 : Çekme mukavemetinde meydana gelen değişimler.....	82
Şekil 5.9 : Elastik modülde meydana gelen değişimler.....	83
Şekil 5.10 : % uzamada meydana gelen değişimler.....	83
Şekil 5.11 : Aşınma oranlarında meydana gelen değişimler.....	85
Şekil 5.12 : Malzemenin sertliğinde meydana gelen değişimler.....	86
Şekil 5.13 : MFI değerinde meydana gelen değişimler.....	88
Şekil 5.14 : Vicat yumuşama sıcaklığında meydana gelen değişimler.....	89
Şekil 5.15 : Saf alçak yoğunluklu polietilen DSC grafiği, 2. Tarama.....	90
Şekil 5.16 : %5 liken katkılı AYPE örneği DSC grafiği, 2. Tarama.....	91
Şekil 5.17 : %10 liken katkılı AYPE örneği DSC grafiği, 2. Tarama.....	92
Şekil 5.18 : %15 liken katkılı AYPE örneği DSC grafiği, 2. Tarama.....	93
Şekil 5.19 : Liken esaslı dolgunun termogravimetrik analiz sonucu.....	95
Şekil 5.20 : Saf ve dolgulu polimerlerin TGA analizleri.....	96

YENİLENEBİLİR KAYNAKLI LİKEN ESASLI DOLGU MALZEMESİNİN AYPE İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Dolgular malzemenin hacmini büyütmek ve maliyetini düşürmek amacıyla kullanılırlar. Ancak bunların dışında malzemenin işlenebilirliğini, şeffaflığını, ısı, elektriksel, mekanik, geçirgenlik ve akış (reoloji) özelliklerini etkileyebilmektedirler.

İnorganik dolgulu polimerlerin geri dönüşümleri zordur ve atıklarının çevreye olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu da doğal-organik dolgulu polimerleri ilgi çekici hale getirmeye başlamıştır. Bu dolgular, inorganik dolgulara kıyasla bir takım üstünlüklere sahiptirler. Bunlar; ucuzluk, kolay yakılabilirlik, hafiflik, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve modül, işleme ekipmanları için nispeten daha az aşındırıcı olma, yaygınlıkları, ucuzlukları, yenilenebilir olmaları, biyobozunur olmaları, yakılması durumunda enerji geri kazanımı sağlamaları, sağlık açısından daha az tehlikeli olmaları ve çevre dostu karaktere sahip olmalarıdır. Bunun yanında organik dolgulu plastik kompozitlerin de bir takım üstünlükleri bulunmaktadır. Bunlar; fiyatlarının düşüklüğü, çevre dostu olmaları, iyi kimyasal ve mekanik özellikleri, iyi işlenebilirlik özellikleri, sürünme ve ısı kararlılıkları, ahşap ürünlere nazaran böcekler için daha dirençli olmaları ve güzel estetik görünümüdür.

Likenler; mikobiyont olarak adlandırılan bir mantar ve fotobiyont olarak adlandırılan bir foto sentetik eş olmak üzere en az iki organizmadan meydana gelen mini-ekosistemlerdir. Likenler parfüm endüstrisinde, tıpta, boya endüstrisinde, biyoremediyasyon süreçlerinde ve bazı türleri de insan ve hayvanlar için yiyecek ve yem olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel açıdan büyük bir ticari değeri bulunmayan likenlerin dolgu olarak kullanılmasıyla; hem likenin yeni bir alanda değerlendirilmesi, hem de mevcut dolgulara yeni bir alternatif sunulması amaçlanmaktadır.

Bu tezde; toz formunda temin edilen likeni FTIR, TGA, solvent dayanımı testleri ve yoğunluk ölçümleri ile karakterize etmek, ardından ekstrüzyon işlemiyle likeni % 5, 10, 15 oranlarında alçak yoğunluklu polietilen polimerine bir dolgu olarak dahil

etmek, bu dolgulu polimeri enjeksiyon işlemine tabi tutarak kalıplamak; yoğunluk ölçümleri, çekme testi, darbe testi, abrasif aşınma testi, sertlik ölçümleri, Vicat yumuşama sıcaklığı testi, MFI, TGA ve DSC testleriyle, elde edilen dolgulu polimerin fiziksel, mekanik, ve ısı özelliklerini belirleyerek karakterize etmek ve sonuçları değerlendirmek amaçlanmaktadır. Bu sonuçlar literatürdeki değerlerle kıyaslanacak ve bu dolgunun polimerik sistemlerde kullanma olanağı hakkında ipucu verecektir.

UTILIZATION OF RENEWABLE AND LICHEN BASED FILLER MATERIAL WITH LDPE

SUMMARY

Fillers are generally used in order to lower the cost of polymeric materials. Besides these, they have the ability to affect the processability transparency, thermal electrical mechanical rheological properties.

Recycling of polymers filled with organic fillers is difficult and their wastes have ecologically negative effects. These make natural-organic fillers interesting. These fillers have some advantages compared to mineral fillers. They are cheapness, low density, high specific strength and modulus, lightness, relative nonabrasiveness to processing equipment, wide availability, renewability, biodegradability, energy recovery (when incinerated), low health hazards and eco-friendly properties. In addition polymers filled with organic fillers have some advantages too. They are low cost, eco-friendly properties, good chemical and mechanical properties, good processability, creep and thermal stability, more resistant to insects compared to wood products and nice aesthetic appearance.

Lichens can be considered as small ecosystems consisting of at least two or more organisms. These organisms are fungi called mycobiont with photosynthetic partner called photobiont. Lichens are found use in perfume, paint and food industry together with medicine and bioremediation. However, neither of these application areas is noteworthy in terms of commercial applications. Thus, utilization of lichen not only will find a new application area but also could be represented as a new alternative to common fillers.

Within this thesis, it is aimed to obtain lichen in its powder form and to characterize it with FTIR, TGA, dissolution test and density measurements. Later on it is planned to obtain compounds with LDPE with three different load ratios, %5, %10 and %15 followed molding test pieces with injection molding. The next step will consist of physical, mechanical and thermal analysis of the LDPE filled lichen with density

measurements, tensile test, impact strength test, abrasive wear test, hardness test, MFI test, vicat-softening point test, TGA and DSC test and commenting on the results. These results will be compared with the literature values and give us a clue about the possibility to use this filler in polymeric systems.

1. GİRİŞ

Günümüzde artan tüketim eğilimleri ve buna bağlı olarak da gelişen üretim kapasiteleri pratik malzemelerin ve özellikle de kullan-at malzemelerin kullanımının artmasına sebep olmuştur. Bu malzemeler genellikle polimerik malzemelerden oluşmuştur. Bu malzemelerin gerek maliyetini düşürmek gerekse işlenebilirliklerini kolaylaştırmak açısından değişik orijinli dolgular ile karıştırılmaktadır. Polimerik malzemelerin petrol bazlı olması ve bu kaynakların sınırlı ve tükenmeye yüz tutmuş olması; polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan temel kimyasalların yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi için çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Sürdürülebilir üretim mantalitesi açısından polimerik malzemelere katılan dolgularda doğal kaynaklar yerine yenilenebilir kaynaklarla ikame edilmesi yönünde çalışmalar gelişmektedir.

Bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmamızda likenlerden elde edilen yenilenebilir esaslı dolgu malzemesinin polimerik sistemlerde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Likenlerin polimerik malzemelerde dolgu olarak kullanılması ilk defa deneneceği için polimerik sistemlerde en yaygınlarından biri olan alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) tercih edilmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez de; öncelikle toz formunda temin edilen likenin fiziksel, ısıl ve çözünürlük özelliklerinin karakterize edilmesi; ardından ekstrüzyon işlemiyle alçak yoğunluklu polietilen polimerine dolgu olarak dahil edilmesi; enjeksiyon işlemiyle kalıplanması; bu dolgulu polimerin fiziksel, mekanik ve ısıl özelliklerinin karakterize edilmesi ve sonuçların karşılıklı bir şekilde değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

2. İŞLEME YÖNTEMLERİ

Farklı polaritelerdeki bileşenlerden meydana gelen çok-bileşenli polimerik sistemler, malzemelerde ilginç özelliklere yol açmaktadır [1]. İki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek mevcut olan müspet özelliklerinin birleşmesi veya bir araya gelmeleri sonucunda her iki fazda da bulunmayan müspet özelliklerin ortaya çıkması amaçlanmaktadır. Bileşim yapılması sonucunda, nihai ürünün kullanılacağı yer ve koşullara göre, hedeflenen özelliklerinde iyileşmeler meydana gelmesi beklenmektedir. Aşağıdaki tabloda dolgu türleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Dolgu türleri.

Parçacık Dolgular		Elyaf Dolgular	
Organik	İnorganik	Organik	İnorganik
odun tozu	cam	seluloz	viskerler
kuruyemiş kabuğu	kalsiyum karbonat	yün	asbest
polimer	berilyum oksit	karbon/grafit	cam
karbon	demir oksit	aramid lif	mineral yün
proteinler	magnezyum oksit	naylonlar	kalsiyum sülfat
karbon nanotüpler	magnezyum karbonat	polyesterler	potasyum titanat
	titanyum dioksit		alüminyum oksit
	çinko oksit		metaller
	zikronyum		
	hidratlanmış alüminyum oksit		
	metal tozları		
	silika		
	silikatlar		
	organo-nanokiller		
	killer		
	baryum ferrit		
	silikon karbür		
	potasyum titanat		

Plastiklerin, dolgu türlerinden bir tanesi olan organik dolgularla kullanılması ‘yeşil kompozit’ özelliği kazandırmakta ve birçok araştırmacı bunu göz önünde bulundurmaktadır [2]. Yeşil kompozitler yani doğal plastik kompozitler iki ana

bileşenden meydana gelmektedir: bir tanesi lif veya parçacık formunda olabilen doğal malzeme diğeri ise polimer matristir [3].

Organik polimer kompozitler nihai ürüne sağladıkları özellikler ile polimer endüstrisinde son zamanlarda ilgi çekmeye başlamışlardır[4]. Bunun yanı sıra birçok araştırmacı da özellikle polietilen, polipropilen ve polivinilklorür içeren organik plastik kompozitleriyle ilgili çalışmalar yürütmektedir [5].

Organik dolgulu ürünlere olan ilgi ve talebin artması ve bunlarla ilgili çalışmalar yapılmasının ana nedenlerinden bir tanesi de; içinde bulunduğumuz yüzyılda meydana gelen çevre sorunlarının sonucunda çevresel hassasiyetlerin artmasıdır. Örneğin, Avrupa Parlamentosu'nda nihai ürünün atıklarının bertaraf edilmesi de dahil olmak üzere ürünün tüm kullanım süresinde çevresel etkilerinin göz önünde bulundurulmasını malzeme üreticileri için zorunlu kılan yeni çevre yasaları kabul edilmiştir [6]. Çevresel hassasiyetler dolayısıyla biyobozunur olamayan plastiklerin atıkları da günümüz hükümetleri tarafından dikkate alınmaktadır. Diğeri bir açıdan bakılacak olursa atıklarının değerlendirilmesi önem kazanmaktadır. Ülkelerin geneli düşünüldüğünde işleme sonrası meydana gelen organik atıklar büyük miktarda malzeme kaybına neden olmaktadır. Örneğin Türkiye'de atıkların ağırlık olarak % 12 veya 15'i geri kazanılabilir atıklardan oluştuğu ve miktar olarak da 2,5 - 3 milyon ton, değerlendirilebilir atık olduğu düşünülmektedir [7]. Örneğin Şili'de 2008 yılında 4,4 milyon m³ ormansal atık toplanılmıştır [8]. Örneğin odun tozunun plastiklerde organik esaslı dolgu olarak kullanılması, bir işleme sonrası atığı olan bu malzemenin değerlendirilmesi olarak düşünülebilmektedir.

Organik esaslı dolgular, sahip olduğu bir takım özellikleri sayesinde ilgi çekmeye başlamışlardır. Bu özellikler; düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve modül, işleme ekipmanları için nispeten daha az aşındırıcı olma, yaygınlıkları, ucuzlukları, yenilenebilir oluşları, biyobozunur oluşları, yakılması durumunda enerji geri kazanımları ve sağlık açısından daha az tehlikeli oluşları olarak sayılabilmektedir [6,9]. Ayrıca iyi fiziksel ve mekanik özellikleri ile çevre dostu karakterlerinin bir arada bulunması dolayısıyla, mühendislik kompozitlerinde organik dolguları geleneksel mineral dolgulara alternatif hale getirmektedir [5]. Organik dolgulu plastik kompozitlerse; fiyatlarının düşüklüğü, çevre dostu olmaları yanında iyi kimyasal ve mekanik özelliklerinin olması, iyi işlenebilirlik özellikleri, sürünme ve

ısl kararlılıkları, yüksek nem soğurumu, ahşap ürünlere nazaran böcekler için daha dirençli olmaları, estetik görünüm gibi müspet özelliklere sahiptirler [3,10].

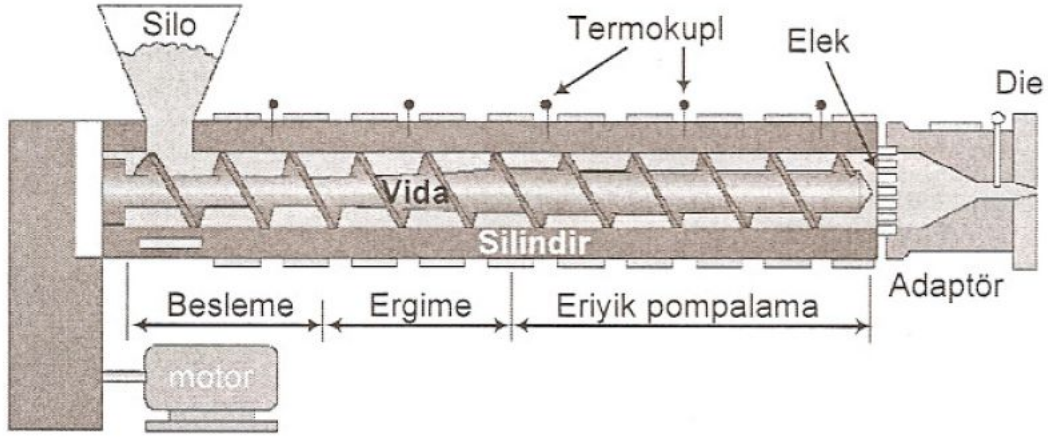
Organik dolguların polietilen, polipropilen, polivinilklorür ve akrilonitril-bütadienstiren gibi nispeten düşük erime sıcaklıklarına sahip polimerlerde takviyelendirici olarak değerlendirilmeleri son yıllarda göz önünde bulundurulmaktadır. Bu malzemelerin kullanımlarının başlıca nedeni de işleme sıcaklıklarının organik esaslı birçok ürünün bozunma sıcaklığının altında oluşudur [11].

Organik esaslı kompozit malzeme üretimi için başlıca metot ekstrüzyon işlemidir. Öncelikle ekstrüde edilerek kompozit malzeme granülleri elde edilir, daha sonra ya tekrar ekstrüzyon işlemiyle profil ürünler üretilir yahut da enjeksiyonla kalıplama yoluna gidilir [3].

2.1 Ekstrüzyon İşlemi

Ekstrüzyon süreci temel olarak, uygun bir kalıp üzerinde bulunan ağız (orifis) vasıtasıyla akışkan bir polimere sürekli şekilde biçim verme ve sonrasında katılaştırarak ürün haline getirme işlemlerini içermektedir. Toz ya da granül halde bulunan beslenecek malzemenin termoplastik olması durumunda, belli bir akışkanlık düzeyine kadar ısıtılır ve vidalı bir ekstrüderle kalıba pompalanır. Ardından kalıptan çıktıktan sonra soğutulmak suretiyle katılaştırılır. Vulkanize edilmemiş kauçuklar ve bazı termoset reçineleri de ekstrüde edilip ısıl kürleme işlemi yapılarak katılaştırılabilmektedir. Ekstrüzyon ürünleri; yuvarlak kesitli lifler, düzensiz kesitli profiller, simetrik olmayan tüp ve borular ve film ve levha gibi katı ürünler gibi gruplara ayrılmaktadırlar. Ekstrüzyon süreci sürekli bir yüzeyin polimer bir tabaka ile kaplanması amacıyla da kullanılmaktadır. Polimerler, dolgular, katkıları ve benzeri bileşenlerin karışımlarının hazırlanması amacıyla da çoğunlukla kullanılmaktadırlar. Geleneksel tek vidalı ekstrüderler aşağıdaki şekilde gösterilen birkaç önemli öge içermektedir [12].

Ekstrüzyon sürekli veya yarı sürekli yapılabilir. Bazı malzemelere sıcak çekme uygulanırken, bazılarında soğuk çekme uygulanır. Soğuk çekme, örneğin kuvvetli naylon liflerin üretilmesinde çok uygulanan bir tekniktir. Amorf düzendeki polimerik zincirler, soğuk çekme sonucu kristal bir düzenlenmeye girerek kuvvetli bir yapı kazanırlar [13].

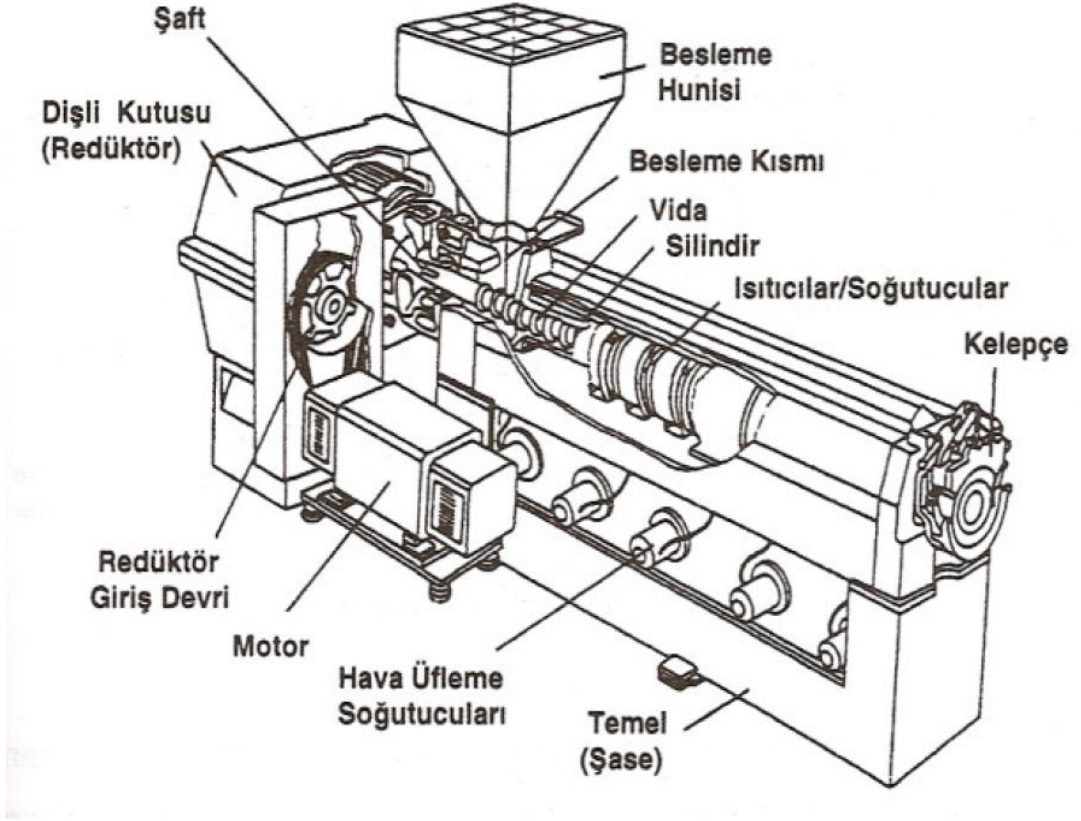


Şekil 2.1 : Ekstrüder.

Ekstrüzyon prosesinde aynı kesitte hassas ölçülerde ve istenilen uzunlukta kesiksiz ürünler elde edebilme avantajı yanında; ekstrüder ve ilgili sistemlerin pahalı olması, ürüne, ekstrüder çıkışından sonra ek (ikincil) işlemlerin uygulanması gerekliliği gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Ekstrüdere, granül (naylon, PP, vb.), toz (PVC ve akrilikler, vb.), cips ve hatta eriyik halinde termoplastik karışım; sürekli olarak beslenme hunisinden aktarılarak beslenir. Önce ısıtıcı silindire gelen karışım, vida ile itilir, çıkışa doğru ilerledikçe de ısınıp yumuşar. Isıtma işlemi, silindir çeperinde bulunan elektrikli ısıtıcılarla veya indüksiyonla dışarıdan yapılabildiği gibi, iç sürtünme kaynaklı da olabilir. Sürtünme ısılarından sistemde önemli ölçüde yararlanır. Dış ısıtma ve sürtünme ısılarından yararlanarak ergitme, genel olarak uygulanan bir tekniktir ve "kuru ekstrüzyon" olarak da tanımlanır.

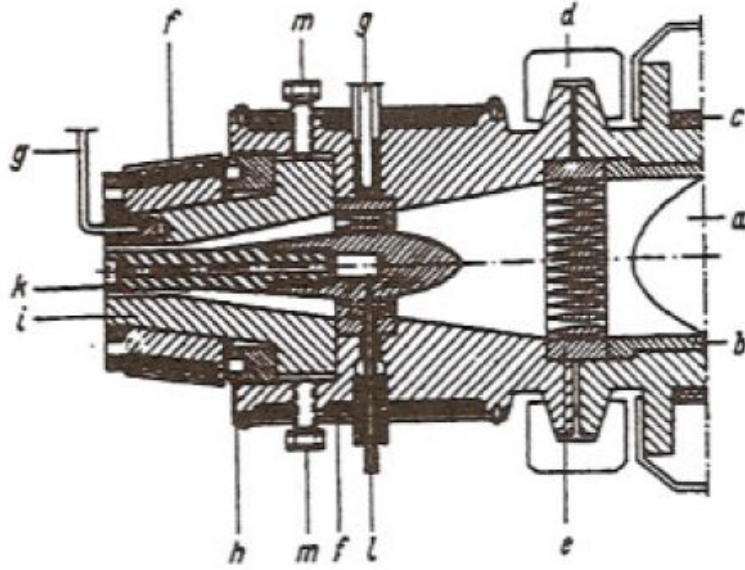
"Islak ekstrüzyon" ise, yüksek sıcaklıklarda alevlenebilen ve yanma tehlikesi bulunan (örneğin selüloz nitrat gibi) polimerlere, çözelti halinde, daha küçük sıcaklıklar kullanılarak uygulanan özel bir tekniktir.



Şekil 2.2 : Ekstrüder üniteleri.

Ekstrüderde, silindirin uç kısmında bulunan eleklerden ve kalıba uygulanan basıncı her tarafa eşit dağıtma fonksiyonu olan koparma plakalarından geçtikten sonra, eriyik ürünün kesit şeklini belirleyen bir kafadan (kalıp) geçmeye zorlanır. Kafadan çıkan şekillendirilmiş plastik, sürekli olarak soğutularak katılaştırılır ve sistemden uzaklaştırılır.

Koparma plakasında bir seri delik bulunur. Vidanın dönüşü ile helisel bir akış kazanan akışkan reçine, koparma plakası ile doğrusal bir rejim kazanır. Ancak bu avantaja karşılık, koparma plakasının akışa karşı bir direnç oluşturması da beklenmelidir.



Şekil 2.3 : Ekstrüder kafası ve boru çekme için hazır kısım.

(a) vida, (b) silindir, (c) ısıtıcılar, (d) kafa kalıp kısmı bağlantısı, (e) koparma plakası, (f) kafa kalıp ısıtma ceketleri, (g) bakır bağlantılı sıcaklık ölçerler, (h) bağlantı elemanı, (I) kalıp halkası, (I) basınçlı hava girişi, (m) merkezleme vidaları.

Ekstrüderlerde her tür plastik işlenemez. Ancak sürünme hız değerinin en yüksek olduğu 10 ile 103 ^{-sn} 'da iken (bu değere, ekstrüder kafasında ulaşılır), sürünme viskozite değeri 10-104 N/cm² arasında olan reçineler ekstrüde edilebilir. Viskozite değerinin bu sayılardan küçük olması halinde eriyik, vida dişlileri ve silindire doğru geri itilecek; büyük olması halinde ise ekstrüderde basınç çok artacak veya ergimeden bozunma olayı ile karşılaşılacaktır. Örneğin, teflon ve polimiidlerde belirtilen viskozite değerleri büyüktür. Bu ve buna benzeyen ve yüksek sıcaklıklarda yumuşayan (örneğin polietersülfon) reçineler için özel ekstrüderler kullanılır.

Nem çekebilen (higroskopik) polimerlerin ekstrüderlerde işlenmesinde bazı özel önlemler alınır. Örneğin naylon için, ön kurutmadan sonra ekstrüderde işleme yapılmalıdır veya daha iyisi, hava delikleri (vent) ve özel vida sistemi bulunan ekstrüderler kullanılabilir. Bu takdirde ön ısıtmaya gerek olmaz. Böyle bir sistemde ısıtma sırasında buharlaşan suyun sisteme zarar vermeden dışarıya atılması böylece sağlanmış olur.

Ekstrüzyonla şekillendirme genellikle "ikincil" bir "ek prosesle" devam eder. Örneğin profil çekmede veya boru yapımında, ekstrüde edilen ürünler ekstrüzyonu takiben şekil bozukluklarını gideren bir üniteden, bir soğutma ünitesinden daha sonra ise kazandırılan şeklin muhafazasını sağlayan bir üniteden geçirildikten sonra istenilen ölçülerde kesilir ve depolanır. Film, levha veya varak ürünler için de (0.25 mm'den az olan kalınlıktaki ürüne "film", 1 mm'den kalın olanlara "Levha" ve 0.25-1 mm arası için ise "varak -folyo-" kelimeleri kullanılır) benzeri ek işlemler söz konusudur. Ancak, ekstrüzyon sonrası yapılan işlemlerin detaylarında bazı farklılıklar olabilir. Örneğin ekstrüzyonla film üretiminde soğutma genellikle, hava ile yapılırken baksa bazı ürünlerin üretiminde hava yerine su kullanılabilir.

2.1.1 Ekstrüder sistemleri

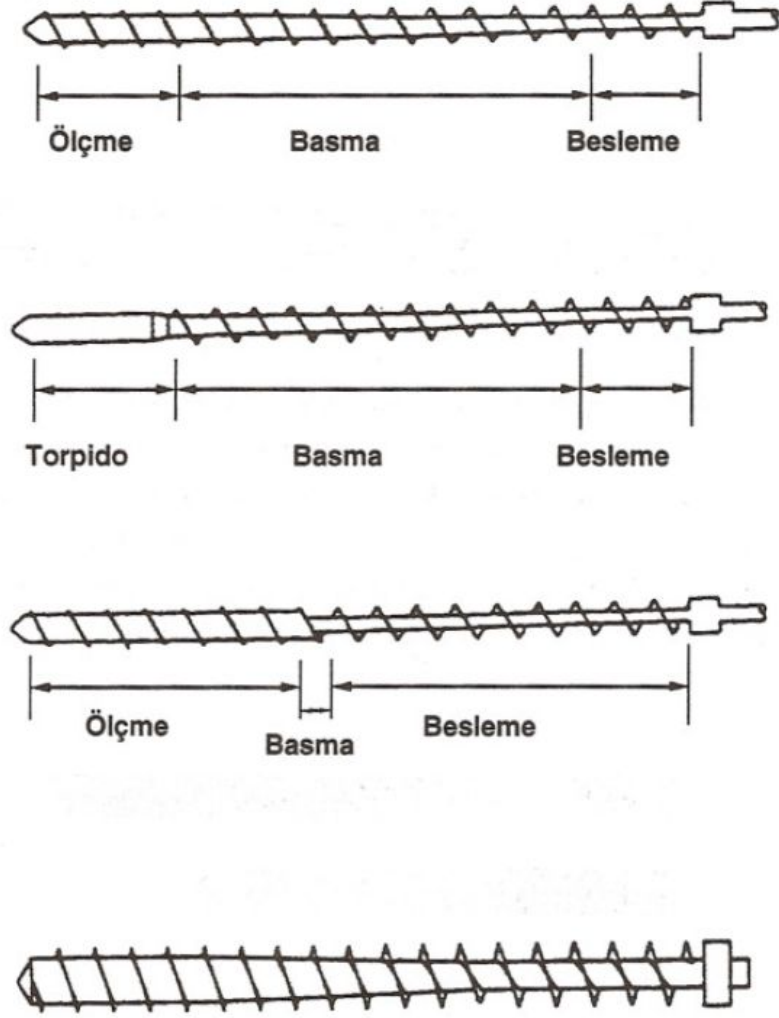
Ekstrüderler, genellikle silindir yarıçaplarına göre (60 mm veya 90 mm gibi) tanımlanırlar. Ekstrüder silindirlerinin çoğunda, "besleme-basma ve eritme/ölçme" olarak toplam üç farklı sıcaklık bölgesi ve kısım ile ısıtma ve su/yağ ile soğutma ceketleri bulunur. Ekstrüderin ilk ısıtma bölgesini takiben, itilen reçinenin sürtünme ile sıcaklığı çok artabilir; bu nedenle de belli sıcaklık değerlerini istenilen sınırlarda tutabilmek için bazı hallerde soğutma da uygulanabilmektedir.

Basma bölgesinde basınç, vida dış derinliklerinin giderek küçültülmesi ile sağlanır. Böylece eriyikte kalan hava, basınç altında sıkıştırma ile çıkartılır (vant) ve silindirde ısı transferinin de böylece artması sağlanır. Ekstrüderlerde vida sıkıştırma oranı, besleme hunisindeki hacmin ergitme/ölçme bölgesindeki oranın olarak tarif edilir, (2/1 ve 4/1 oranları sıklıkla kullanılır). Sonsuz vidanın çapı (D), uzunluğu (L), hatvesi, helis açısı, vidanın şekli, dış yüksekliği ve vida sayısı, çalışma faktörlerini yakından etkiler.

Gerçekte vida çapı-uzunluğu ve dış yüksekliği ekstrüderin hacim kapasitesini; vidanın şekli de hız, kalıplama basıncı ve ekstrüderde ısı iletimini etkiler. Sistemde uygulanan kalıplama basınç değeri; kafanın yapısı/şekline, kırma plakasına, vida helis açısına ve vida dış yüksekliğine doğrudan bağlıdır. Ekstrüderde harcanan güç için, eriyik viskozitesi başta olmak üzere; kalıplama basınç değeri, vida yapısı/şekli ve hızının en etkin faktörler olduğu düşünülebilir.

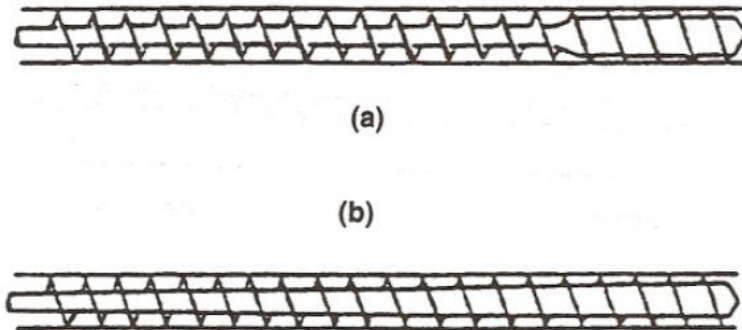
Ekstrüderlerde, vida çap ve uzunluğu, genellikle (L/D) olarak ifade edilir. Termoplastiklerde bu oran, 15/1 ile 20/1'dir. Bazı modem sistemlerde ise, yüksek sıcaklıklarda eriyen polimerler için kullanılan 20/1-36/1 değerleri de bulunmaktadır. Kalıplama basıncı arttırılmak istenir ve daha iyi bir karışım hazırlanması düşünülür ise, (aynı veya ters yönlerde dönen) iki veya daha fazla sayıda vida kullanılabilir. Özellikle toz halindeki polimerler için çok vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır.

Vidada çeşitli bölgeler vardır ve bunlar, birbirine eşit değildir; işlenecek polimer türüne bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin, naylon gibi, çabuk eriyenlerde basma bölgesi kısa iken PVC'de basma bölgesi tüm vida boyunca uzanacak ölçülerde ve çok uzundur. Polimer eriyik haline geçtikten sonra pratik anlamda artık bastırılmadığı için vida dış derinlikleri bu bölgede aynı tutulmaktadır.



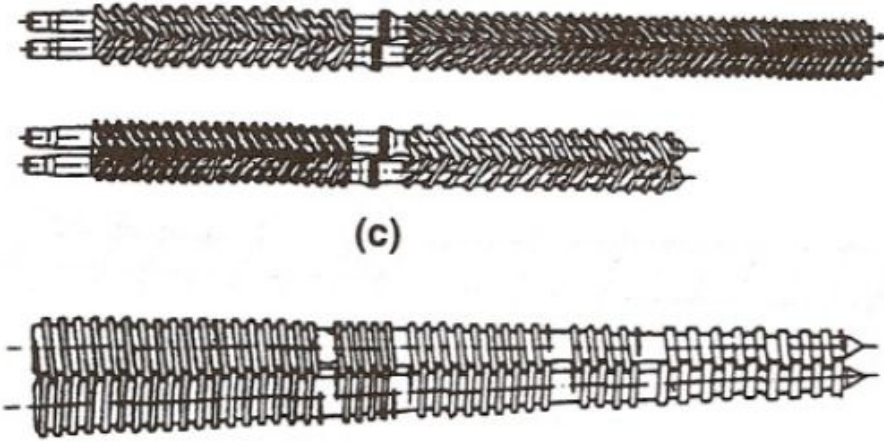
Şekil 2.4 : Farklı ekstrüder vidaları.

Vida helis açısı ürün alma hızını etkiler. Optimum değeri 10-30 °dür.



Şekil 2.5 : (a) Naylon ve (b) PVC için kullanılan özel vida sistemleri.

Naylon için sıkıştırma bölgesi, sıkıştırma oranı (3.5-4.0) olacak şekilde kısalmış olup; L/D oranı (15-20) arasındadır. Termal olarak kolaylıkla bozunabilen PVC'de ise viskoz ısıtma bölgesi kısaltılmış, böylece aşırı ısıtma tehlikesi önlenmiştir. Vida boyunca diş uzunlukları tedricen değiştirilerek fazla sürtünmeyi önleyip kontrollü basma olanağı sağlanmıştır.

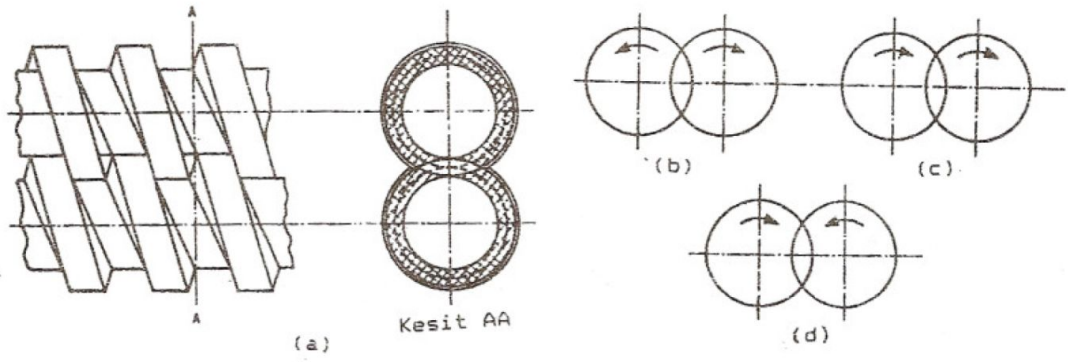


Şekil 2.6 : (c) Bazı ikili özel ekstrüder vidaları (Thyssen ve Cincinnati tipi).

Ekstrüzyonla işlemede ürün işleme hızını etkileyen başlıca faktörler;

- silindir yarıçapı,
- vida helis açısı,
- vida döndürme hızı ve
- kafa açıklığıdır [14].

Kalıplama basıncını yükseltmek ve daha iyi bir karışım sağlamak için iki veya daha fazla vida kullanılmalıdır. İki vidanın dönme yönleri aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi olur [15].

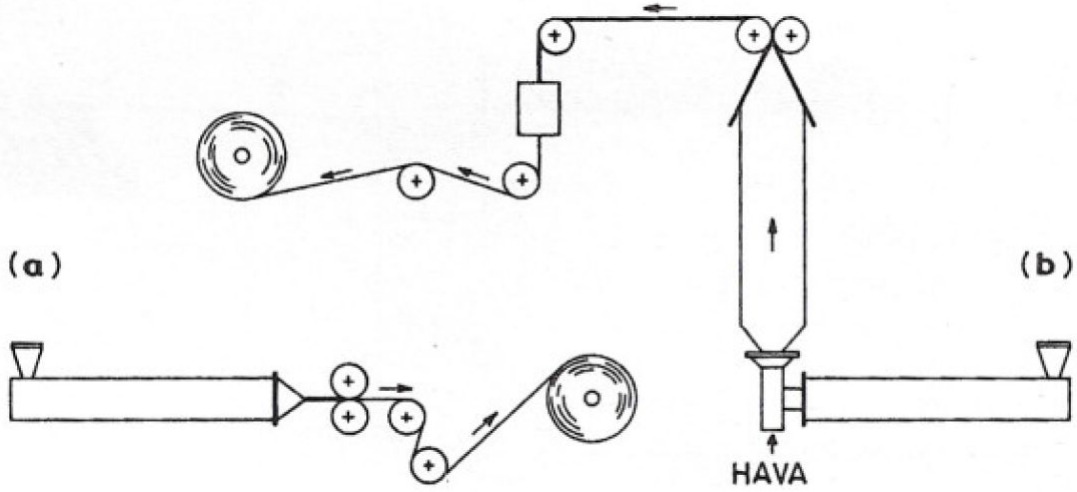


Şekil 2.7 : Vida kesitleri.

Vida ve gövde arasına sıkışan polimer esas olarak sürtünme sonucu erir. Gövde tarafına yerleştirilmiş ısıtıcılar hem polimerin erimesine yardımcı olur, hem de eriyen polimerin soğuyup sertleşmesini önler, başka bir ifade ile gövdede sıcaklık kontrolünü sağlarlar. Böylece erimiş polimer başlığa ulaşır ve buradan istenilen şekli alarak çıkar. Ekstrüderden çıkan ürün hava veya suyla soğutulur.

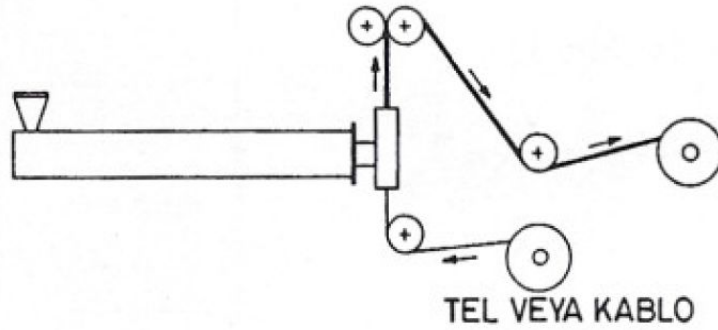
Film ekstrüzyonu, ekstrüzyonun başka bir uygulaması olup iki şekilde yapılabilir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi birinci yaklaşımda T şeklinde bir yarık içeren başlık kullanılır. Başlıktan film şeklinde çıkan polimer eriyik bir seri, suyla soğutulan silindirler üzerinden eksensel yönde çekilerek, uygun makaralara rulo halinde sarılır.

İkinci yaklaşım film şişirme ekstrüzyonu olarak adlandırılır. Burada Şekil 2.8 'de görüldüğü gibi yüzük şeklinde yarık içeren başlıklar kullanılır. İçeriden üflenen hava iki ekseninde yönlenmiş tüp şeklinde film elde edilmesini sağlar. Üst tarafta, ürün uygun sistemiyle düz tüp şeklinde rulo haline getirilir. Film ekstrüzyonu PE, PVC ve naylon işlenmesinde kullanılmaktadır. Boru ve tüp ekstrüzyonu için yine yüzük şeklinde yarık içeren başlıklar kullanılır. Burada ürünün et kalınlığı fazla olduğu için su ile soğutma yapılır. Boyut kararlılığının sağlanması için yüksek erime viskozitesi gerekir. Kauçuklarda bu, dolgu maddelerinin ilavesiyle sağlanabilir.



Şekil 2.8 : Film ve levha üretimi.

Levha ekstrüzyonu da film ekstrüzyonuna benzer. Erimiş plastik bir seriyi su soğutmalı silindir üzerinden geçirilerek esnek veya sert levhalar hazırlanır. Bu yöntemle çok katlı levhalar hazırlanabildiği gibi çeşitli malzemelerin yüzeyleri de kaplanabilmektedir. Ekstrüzyonla, çok çeşitli amaçlarla kullanılan, değişik kesitli plastik profiller de yaygın olarak üretilmektedir. Bu amaçla elde edilecek ürünün profiline uygun olarak hazırlanmış başlıklar kullanılmaktadır.



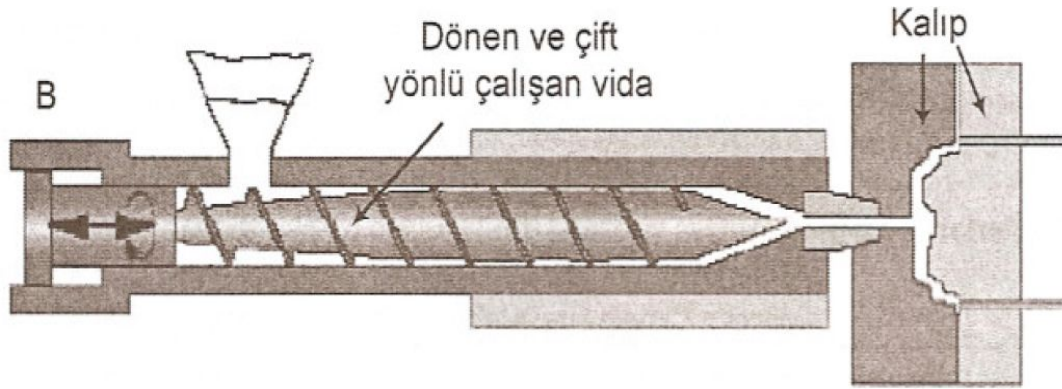
Şekil 2.9 : Tel ve kablo kaplama.

Ekstrüzyonun en yaygın olarak kullanıldığı işlemlerden birisi de kablo veya tel kılıflamasıdır. Burada da yine özel dizayn edilmiş başlıklar kullanılır. Önceden ısıtılan alüminyum veya bakır gibi metal tel başlığa beslenir. Ekstrüderden çıkan tel üzerindeki polimer eriyiği suyla soğutulur ve tel kaplama işlemi tamamlanır.

Günümüzde 2400 m/dk hızla tel kaplaması yapılabilmektedir. PVC ve alçak yoğunluklu Polietilen bu amaçla en yaygın olarak kullanılan polimerlerdir [16].

2.2 Enjeksiyon Kalıplama

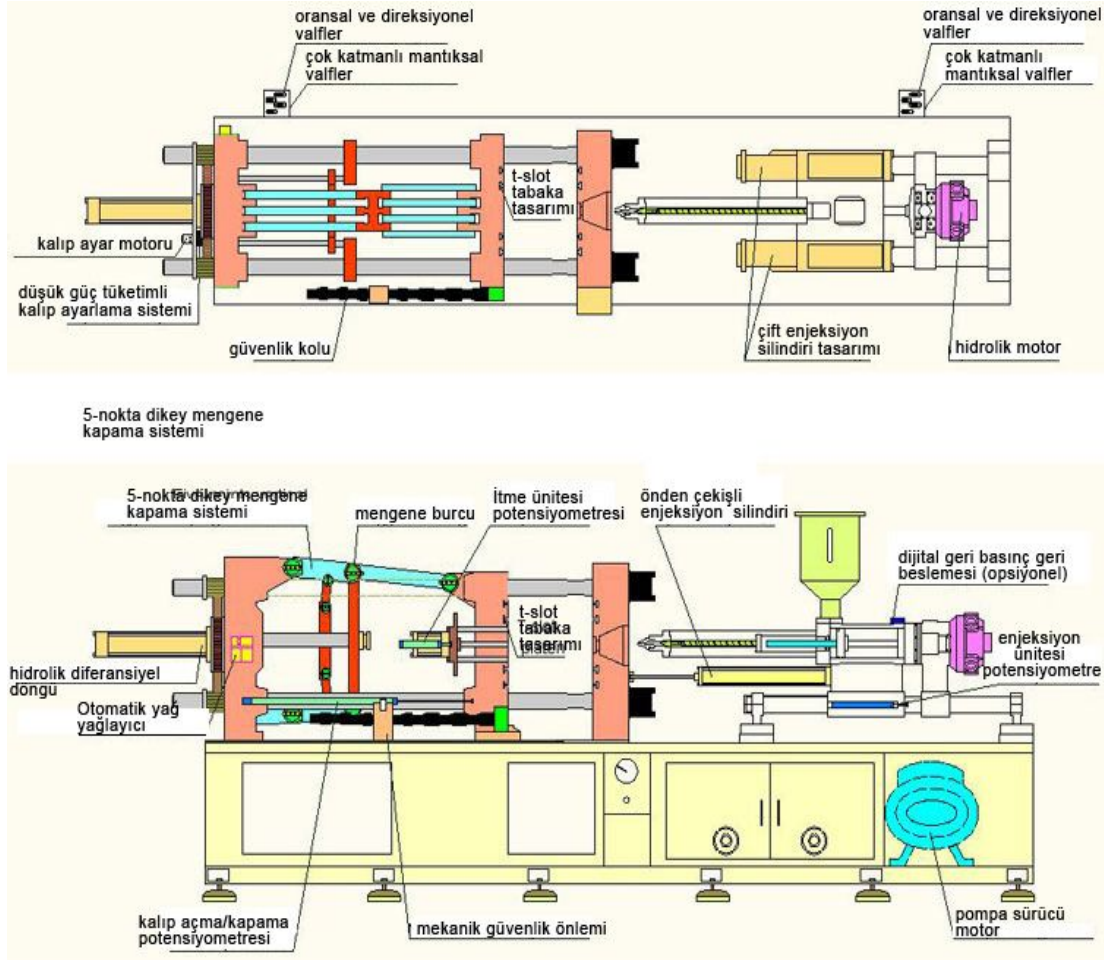
Enjeksiyon kalıplama tekniği, termoplastik malzemelerin şekillendirilmesinde kullanılan en önemli prodestir. Bazı modifikasyonlarla termoset plastikler de işlenebilmektedir. Plastik malzeme, yüksek basınçla bir kalıp içine enjekte edilir; kalıp, elde edilmek istenen şeklin negatiftir (tersi). Bu yöntemle kalıplanan malzemeler arasında PS, ABS, naylon, PP ve PVC sayılabilir [13].



Şekil 2.10 : Enjeksiyon makinesi ana prensipleri.

2.2.1 Giriş

Enjeksiyon kalıplama plastik üretiminde kullanılan en önemli işlemdir. Bugün tüm termoplastik malzemelerin üçte birinden fazlası enjeksiyonla kalıplanmaktadır ve polimer işleme ekipmanlarının yarısından fazlası enjeksiyon kalıplama içindir. Enjeksiyon kalıplama süreci kesin-net boyutlara gereksinim duyulan karmaşık şekilli kütsel parçaların üretimi için kusursuz bir biçimde uygundur. Bu sürecin tarihçesi 1872 tarihine kadar geriye gitmektedir. Hyatt kardeşler selülozu kalıba enjekte etmekte kullandıkları doldurma makinelerinin patentini söz konusu tarihte almışlardır. Ancak günümüz enjeksiyon kalıplama makineleri 1956 yılında patenti alınan vidalı enjeksiyon makineleriyle akrabadırlar. Modern bir enjeksiyon makinesi ve önemli öğeleri aşağıdaki şekilde resmedilmiştir. Enjeksiyon kalıplama makinesinin plastikleştirme ünitesi, mengene ünitesi ve kalıp olmak üzere üç ana bileşeni vardır.



Şekil 2.11 : Enjeksiyon makinesi.

Bugün enjeksiyon makineleri aşağıdaki uluslararası kabule göre sınıflandırılmaktadır.

$$\text{Üretici Tipi} = T / P$$

Burada, T mengene (kapama) kuvvetidir. P ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$P = \frac{v_{maks} \cdot P_{maks}}{100}$$

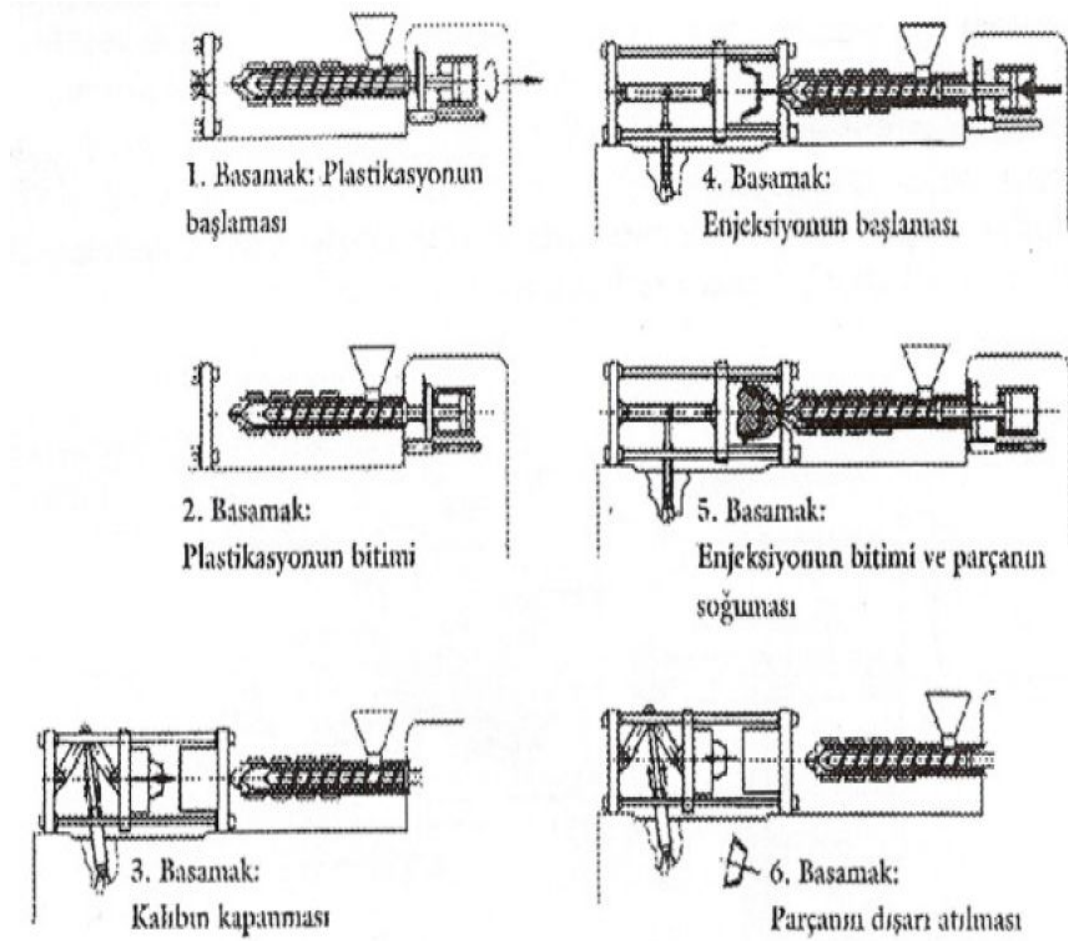
v_{maks} , cm^3 olarak azami yükleme boyutu, P_{maks} ise azami enjeksiyon basıncıdır. Kapama kuvveti T küçük makinelerde 1 ton kadar küçük, büyük makinelerdeyse 11000 ton kadar büyük olabilmektedir.

2.2.2 Enjeksiyon kalıplama döngüsü ve kalıplama diyagramı

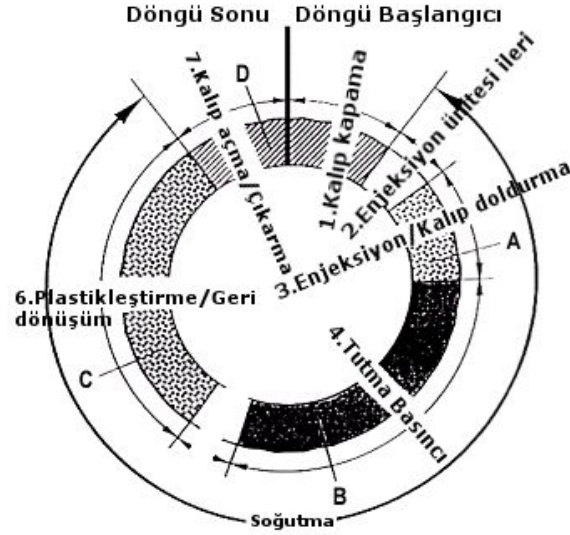
Aşağıdaki şekilde gösterilen, bir plastik parçanın enjeksiyon kalıplama süresince gerçekleşen işlemler dizisine enjeksiyon kalıplama döngüsü adı verilir. Döngü, kalıp kapandığında başlamakta ve bunu polimerin kalıp boşluğuna enjekte edilmesi işlemi izlemektedir. Kalıp doldurulur ve malzemelerdeki büzölmelere karşılık bir tutma

basıncı uygulanır. İkinci adımda vida d6nerek 6n tarafına bir sonraki enjeksiyon besleme yapar. Parça soğutulur kalıp açılır ve parça kalıptan çıkartılır. Aşağıdaki şekil enjeksiyon kalıplama süresince gerçekleşen olaylar dizisini göstermektedir. Resimde görüleceği gibi parçanın kalıp boşluğunda soğuma süreci döngüye hakimdir. Toplam döngü süresi şöyle hesaplanabilmektedir:

$$t_{d6ng6} = t_{kapanma} + t_{soğuma} + t_{enjeksiyon}$$



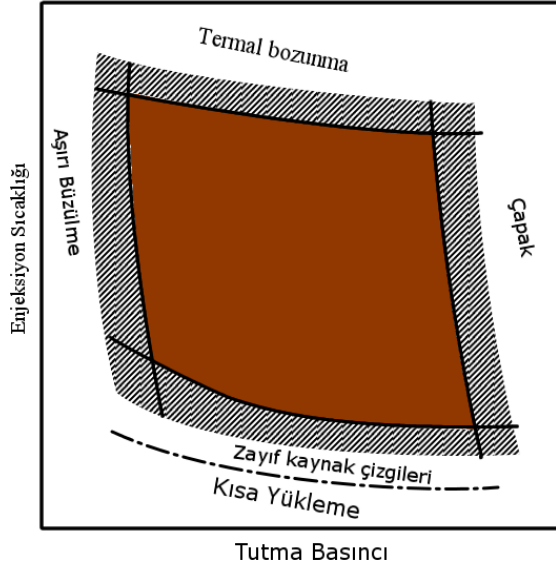
Şekil 2.12 : Enjeksiyon basamakları.



Şekil 2.13 : Enjeksiyon kalıplama döngüsü.

Kapama ve enjeksiyon süreleri bir ila birkaç dakika sürebilmektedir, süreler kalıp ve makinenin boyutuna göre değişmektedir.

Aşağıdaki şekilde kalıplama diyagramı tüm sınırlayıcı koşullarıyla gösterilmektedir. Eriyik sıcaklığının düşük olması kalıp boşluğunun dolmamasına, yüksek olması ise malzemenin bozunmasına yol açmaktadır. Tutma basıncının düşük olması aşırı büzölmeye veya düşük parça ağırlığına, yüksek olması ise çapağa neden olmaktadır. Çapak, kalıp boşluğundaki basınç kuvvetinin makine kapama kuvvetinden fazla olmasının bir sonucudur ve eriyiğin kalıp ayırma çizgisini geçerek dışarı doğru akması ile meydana gelmektedir. Tutma basıncı, buna karşılık gelen kopma kuvvetini ve gereksinim duyulan enjeksiyon makine boyutlarını belirlemektedir. Deneyimli bir polimer proses mühendisi, özel uygulamalar için hangi enjeksiyon makinesinin uygun olacağını genellikle belirleyebilmektedir. Deneyimsiz bir polimer proses mühendisi içinse uygun tutma basıncı ve buna karşılık gelen kalıp kapama kuvvetinin bulunması zor olabilmektedir.



Şekil 2.14 : Kalıplama diyagramı.

Oda sıcaklığında bileşenlerin biçimini ve gerilim kalıntılarını öngörebilmek ve kontrol edebilmek oldukça zordur. Örneğin; nihai ürünlerdeki yerel büzülme, soğuma süresince malzemenin büzülmesinin ve belli koşullar altında çevresel gerilim çatlaklarına yol açan gerilim kalıntılarının sonucunda oluşur.

Nihai ürünlerdeki çarpılma, parça kalınlığı boyunca meydana gelen asimetric gerilim kalıntılarına yol açan proses koşullarının sonucunda oluşur. Enjeksiyonla kalıplanmış parçalardaki gerilme kalıntılarının oluşumu iki ana nedene dayandırılır: soğuma ve akış gerilimleridir. İlki ve en önemlisi hızlı soğuma sonucu oluşan gerilme kalıntılarıdır [17].

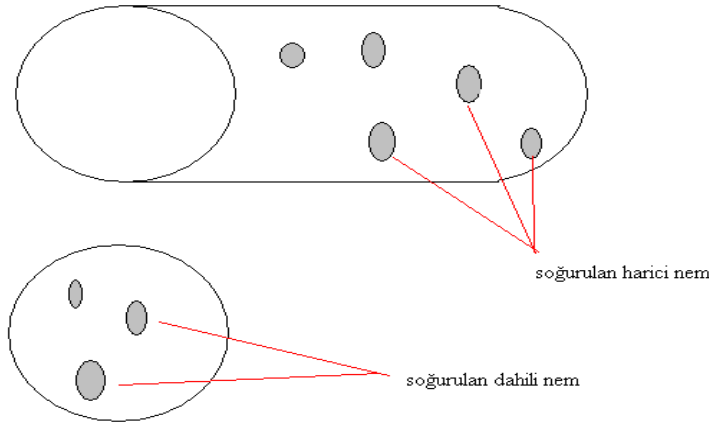
2.2.3 Malzeme besleme fazı

Bir plastik malzeme enjeksiyon kalıplama prosesindeki yolculuğuna başladığında ilk önce malzemenin nasıl temin edileceği ve nasıl depolanacağı göz önünde bulundurulmaktadır. İkinci adımda malzemenin farklı kalıplama makinelerine nasıl basılacağı belirlenir, son olarak malzemeyi hazırlamak için hangi işlemlerin gerektiği belirlenerek malzeme kalıplanabilir. Eğer uygulanacaksa renk ve katkı besleme gibi diğer yan süreçleri de göz önünde bulundurmak gerekmektedir.

2.2.3.1 Malzemenin kurutulması

Polimerlerin kimyasal yapıları, nem soğurup soğurmayacaklarını belirleyebilmektedir. Birçok polimer (örneğin: polistiren, polietilen, polipropilen, vb.) polar olmayan yapılardan dolayı akrilonitril-bütadien-stiren terpolimeri, polyester, termoplastik poliüretanlar, Nylon gibi malzemeler diğerlerine göre daha karmaşık kimyasal yapılara sahip olduklarından higroskopiktirler ve nemi soğururlar. Nem dahili olarak da harici olarak da soğurulabilmektedir. Polimer işleme sıcaklıklarında (200 °C civarında), su polimerlerin içerisinde kaynar.

Suyun etkisi kalıplanmış parça üzerinde yüzeyde görülen kusurlara neden olmaktadır. Nemin kaynamasıyla birlikte polimerin içerisinde kabarcıklar meydana gelir ve kalıpta soğuyup katılaşma gerçekleşince parçada gümüş çizgiler adı verilen kusurlar meydana gelir. Bazı durumlarda su polimerle reaksiyona girerek fiziksel ve mekanik özelliklerini düşürmektedir. Diğer bir etkisi de zincir kısalması ve depolimerizasyona neden olan polimer oluşum reaksiyonlarına dönüşe sebebiyet vermesidir. Tüm bunlar polimerin işlenmesini imkansız hale getirmese de zorlaştırmaktadır.



Şekil 2.15 : Soğurulan harici ve dahili nem.

Malzemenin hem yüzeyindeki(harici) hem de bünyesindeki nemin giderilmesi gerekmektedir. Aşağıda bazı termoplastik malzemelerle ilgili kurutma sıcaklık ve sürelerini içeren tablo verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Bazı termoplastik malzemelerin kurutma süre ve sıcaklıkları.

Malzeme	Kurutma Süresi (saat)	Kurutma Sıcaklığı (°C)
ABS	2-4	80-90
Nylon 6	2-4	80-85
Nylon 6,6	2-4	80-85
Polikarbonat	4	120
Polipropilen	1-2	50-60
Polietilen	1-2	50-60
Polistiren	1-2	65-80
PET	2-4	135
PVC	2	75-80

2.2.3.2 Huni

Huni enjeksiyon kalıplama makinesinin kovanına girmeden hemen önce malzemeyi depolayan bölümdür. Malzemeyi tutabileceği bir alana sahiptirler, bu bölüme kütleli besleme yapılabilmektedir ve malzemeyi burada bir ön koşullandırma yapmadan bekletebilmektedir. Huninin boyutları enjeksiyon kalıplama verimini belirleyen kritik bir öneme sahiptir.

2.2.4 Eriyik-taşıma fazı

Enjeksiyon kalıplamada “kovan” adı verilen açık uçlu bir silindir, polimer için kılavuzluk görevini yerine getirir ve polimeri ve eriyiği huniden kalıba kadar taşırlar. “Vida” olarak tarif edilen bir burgu, malzemeyi kovandan kalıba kadar taşır. Vidanın dış derinliği huniye yakın kısımlarda derin iken, kalıp tarafındaki kısımlarda bu derinlik azalmaktadır. Kovanın iç çapı sabittir. Malzeme derin vida kanallarına beslenir ve böylece malzeme sıkıştırılarak birbirine paketlenir. Bu sıkışma süreci malzeme ve kovanın iç duvarı arasındaki sürtünmeyi artırır ve bu da bir sürtünme ısıya ortaya çıkarır. Buna ilaveten kovanın dış çapı üzerinde vida boyunca ek ısı sağlayan ısıtıcılar konumlandırılmışlardır. Böylece hem sürtünme sonucu meydana gelen ısı hem de dışarıdan tatbik edilen ısı neticesinde kovanın yarısından itibaren sonlarına kadar malzeme eriyik bir forma gelir.

2.2.4.1 Kovan

Kovan, huniden kalıba kadar eriyik taşıma işlemini doğrusal yönde kontrol eden açık uçlu bir silindiridir. Plastik malzeme için sürtünmeli bir yüzey sağlarlar, malzemenin

erimesine katkıda bulunurlar ve huniden kalıba kadar temel olarak doğrusal bir yönde malzemenin taşınmasını sağlarlar.

Kovanın en önemli karakteristiklerinden birisi hangi malzemeden yapıldığıdır. Bu amaçla iki metalli (bimetalik) bir malzeme kullanılır. Bimetalikten, kasıt kovanın astar diye tabir edilen iç kısmı ve çelik olan dış kısmıdır. Astar diye tabir edilen kısım 4140 alaşımı adı verilen bir çelik alaşımından üretilmektedir.

Farklı türde malzemeler için kullanılmak üzere farklı türlerde kovan astarları mevcuttur. Aşınmaya karşı dirençli kovan astarları birçok dolgusuz malzeme veya cam, talk ve mineral dolgular içeren malzemelerin kalıplanmasında kullanılır. Kovan astarlarının diğer bir türü de korozyon dirençli astarlardır.

2.2.4.2 Isıtıcı bantlar

Kovanın ısıtılması için çeşitli ısıtıcı bantlar kullanılırlar. Bunlar; boru ısıtıcılar, kayış ısıtıcılar, kartuş ısıtıcılar ve doğalgaz ısıtıcılar olarak sayılabilirler.

2.2.4.3 Termokopullar

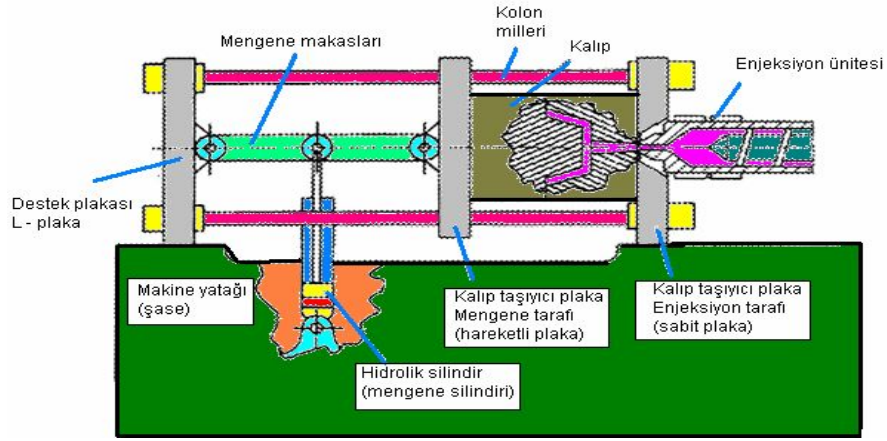
Isıtıcıların kovana uyguladıkları ısı miktarını ölçmek ve kontrol etmek için termokopullar kullanılırlar. J ve K olmak üzere iki türü vardır. J türü termokopullar enjeksiyon kalıplama endüstrisinde en yaygın kullanılan türüdür [18].

2.2.5 Mengene ünitesi

Bir enjeksiyon makinesinin mengene ünitesinin başlıca görevleri; kalıbı kapamak, enjekte edilen malzemenin ürün haline dönüşmesi için kalıbı kapalı tutmak ve ürünün çıkarılması için kalıbı açmak şeklindedir.

Bir enjeksiyon makinesinin mengene sistemi yatay prese benzer . Bu sistem ana olarak;

- bir sabit plaka,
- bir hareketli plaka,
- bir L-plaka (destek plakası) ve
- hareketli plakanın hareketini sağlayan bir tahrik sisteminden meydana gelir. Bu tahrik sistemi de genelde hidrolik bir sistemdir.



Şekil 2.16 : Mengene ünitesi.

2.2.6 Kalıp

Enjeksiyon işleminin en önemli elemanlarından biri, belki de en önemlisi kalıptır. Çünkü baskı kalıba yapılır. İki veya daha fazla parçadan oluşan kalıplar, üretilen her parça için farklı yapıda ve özelliktedir.

Bir kalıp; erimiş malzemenin kalıp boşlukları içinde rahatça akışını sağlayabilmeli, erimiş malzemeye istenen son şeklini verebilmeli, son şeklini almış malzemeyi soğutup ürün haline getirebilmeli (çapraz örgülü malzemeleri -lastik gibi- ısıtabilmeli) ürünü sağlıklı bir şekilde dışarı atabilmelidir.

Bir kalıp ana olarak dört parçadan oluşur:

1. Yolluk sistemi : Eriyik malzemeyi alır ve boşluklara dağıtır.
2. Kalıp boşluğu : Eriyik malzemeye son şeklini verir.
3. Isı sistemi : Eriyik malzemeyi soğutur (veya ısıtır).
4. İtici sistemi : Ürün haline gelmiş malzemeyi kalıp dışına atar.

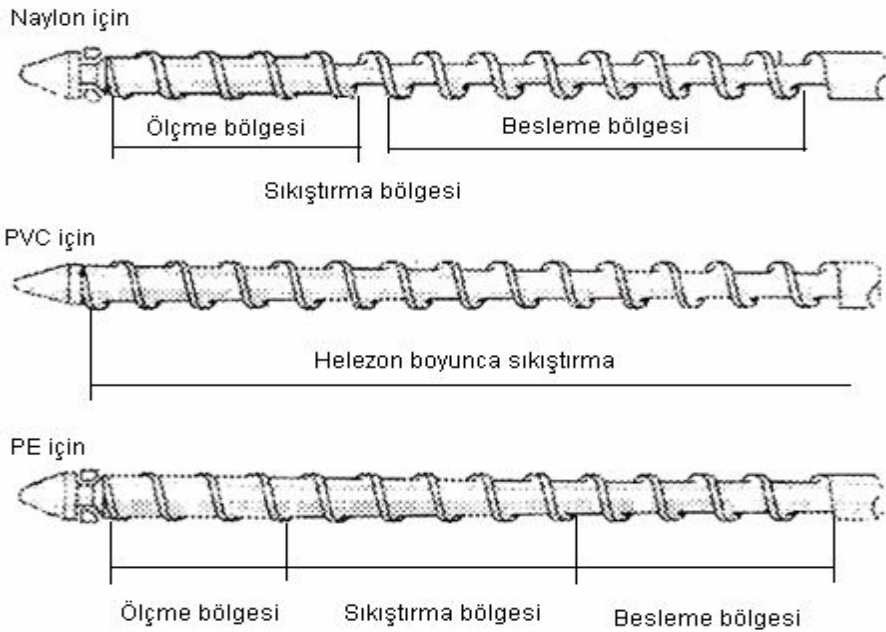
Makineye kolayca bağlanabilmesi gereken ve ana olarak yukarıdaki parçalardan oluşan bir kalıp, gerektiğinde fazladan isteklere cevap verebilecek şekilde dizayn edilebilir. Kalıbın makineye bağlanırken tam merkezlenmesi için, yani meme ucunun kalıp besleme burcunun merkezine tam denk gelebilmesi için yerleştirme halkası (kalıp flanşı da denir) kullanılır. Bir de kalıbın en önemli özelliklerinden birisi içinde ürün haline gelen malzemenin en güvenli şekilde, ürüne hiç zarar vermeden dışarı çıkarılmasını sağlamaktır. Bu da kalıbın en az iki parçadan oluşmasını gerektirir. Biri hareketli plaka (gezer plaka da denir), diğeri sabit plaka üzerinde bulunan kalıp parçaları her baskıda rahatça açılıp tekrar üst üste gelecek şekilde kapanabilmelidir.

Bunun için kalıp parçalarının tam olarak üst üste gelmesi kılavuz pimleri sayesinde sağlanmalıdır [19].

Vidalı enjeksiyon sistemlerinde kullanılan vida, besleme- ergitme- ve itme olarak üç farklı kısımdan oluşur. Vidalarda, besleme bölgesindeki vida diş yüksekliğinin itme bölgesindeki oranı, "baskı oranı" olarak tanımlanır (bu değer, termoplastiklerde 2-3.5/1; termosetlerde 1/1 civarındadır). Besleme bölümünde polimer makineye yüklenir, sıkıştırılır, itilir ve ön ısıtılır. Ergitme bölgesinde ısıtma ile eriyik elde edilir ve itme (sıkıştırma) bölgesine gönderilir. İyice karıştırılmış ve artık sıvı halinde bulunan polimer, burğu önündeki silindir kısmına iletilir. Kalıba basılmaya hazır olarak burada bekler [14].



Şekil 2.17 : Enjeksiyon vida ve kovanı.



Şekil 2.18 : Özel olarak tasarlanan enjeksiyon makine vidaları.

2.2.7 Enjeksiyon işleminin üstünlük ve sınırlılıkları

Enjeksiyon makinesinin kalıp ve teçhizatlarının pahalı oluşu geniş hacimlerde üretim yapmayı gerektirmektedir. Her ne kadar bir tahmin olsa da bir kural olarak asgari 10000 parçalık bir üretim yapılması gerekmektedir. Şu anda geçerli olan görüş ise 100000 ila 1 milyon ünite veya daha fazla bir hacimde üretim yapılmasının gerektiğidir.

Çizelge 2.3 : Enjeksiyon işleminin üstünlük ve sınırlılıkları.

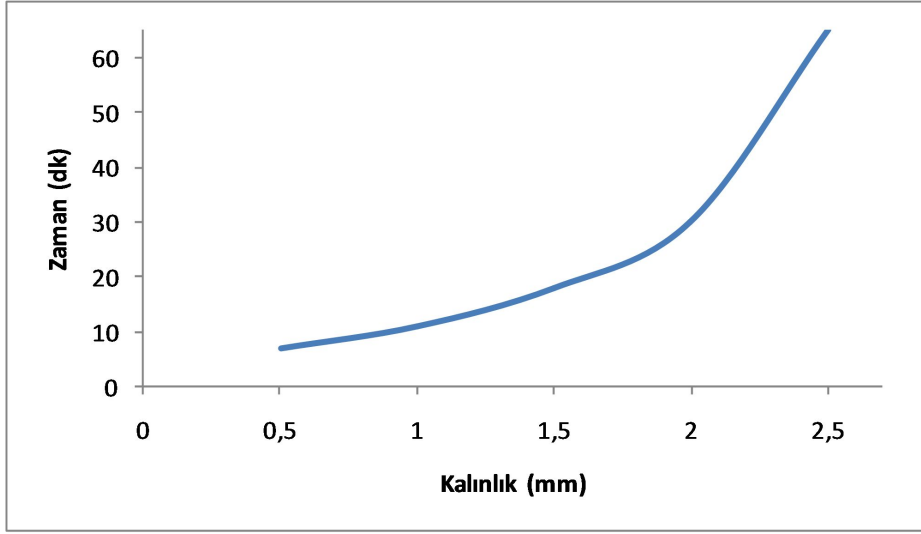
Üstünlükleri	Sınırlılıkları
Hızlı bir üretim seyri	Enjeksiyon kalıp ve teçhizatlarının pahalı oluşu
Tam bir doğrulukta ve uyumlulukta parça kalıplayabilme	

2.2.8 Uygulamalar

Kalıp teknolojisiyle üretilen üç boyutlu çok fonksiyonlu ve kütleli olarak üretilmiş parçaların tümü enjeksiyon kalıplama ile üretilmektedirler. Ayrıca enjeksiyon kalıplama yöntemiyle soketler, araba anahtarı, vb. gibi metal üzerine plastik kalıplanmış parçalar üretmek de mümkündür [20].

Çizelge 2.4 : Enjeksiyon işleme ile ilgili operasyonel karakteristikler .

Operasyonel karakteristikler	
Standart kapasite	Birkaç gr - 10 kg
Standart kalınlık	0,4 - 2,5 mm.
Üretim hızı	10-20 sn / mm kalınlıkta
Küçük parçalarda	50 – 100 gr = 5-10 döngü / dk
Büyük parçalarda	1,5 – 2 kg = 1 – 1,5 döngü / dk
1 kg.dan büyük parçalarda	60 parça / saat
Hurda parça oranı	% 1 - 4
%4'ten fazla ise	Yolluk kullanarak çok kısımlı parçalar
%4'ten az ise	Sıcak yolluk



Şekil 2.19 : Parça kalınlığına bağlı olarak harcanan enjeksiyon süresi.

2.2.9 Gelecek trendleri

Enjeksiyon kalıplama; uzun ve kısa cam elyaf takviyeli termoplastiklerin üretimi için en önemli metotlardan biri olmaya başlamıştır. Ve optik, elektrik, elektronik, havacılık, biyotıp ve iletişim gibi yeni alanlardaki uygulamalarıyla yıldan yıla büyüme oranının artacağı düşünülmektedir. Geri dönüşüm kağıtlarından, mısır koçanlarından elde edilen yapısal lignoselülozik elyaflardan ve buğday samanlarından elde edilen yüksek selüloz elyaflardan üretilen uygun veya geri dönüştürülebilir yeni dolgular keşfedilmeye devam edilecektir. Mikro ve nanobileşenlerin mikro enjeksiyon kalıplanması, çok ince kompozitlerin yüksek hızlarda enjeksiyon kalıplanması, yeni köpük üretim süreçleri, daha düşük çarpılma ve yüksek yüzey kalitesi, uzun elyaf takviyeli termoplastiklerin enjeksiyon kalıplanması ve iletken termoplastiklerin enjeksiyon kalıplanması ve benzeri diğer süreçler araştırılmaya ve keşfedilmeye devam edilecektir. Enjeksiyon kalıplama plastik kompozit endüstrisinin başarısına ve büyümesine yaptığı katkıyla çok önemli bir rol oynamaktadır [21].

3. MALZEMELER

3.1 Dolgular

Dolgunun polimere ilave edilmesi üzerine polimerlerin elastik modülü değerinin artmasına rağmen çekme mukavemeti ve kopma uzaması aynı ilişkiyi devam ettirmez. Rijit dolgularla doldurulan rijit polimerlerin çekme mukavemeti, gerilme konsantrasyonunun etkileri nedeniyle dolgu yükleme arttıkça azalmaktadır. Bununla birlikte dolgulu bazı yumuşak elastomerler için, optimal bir konsantrasyona kadar dolgu konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Nihai çekme özelliklerini etkileyebilecek diğer etkenler; arayüzey adezyonu, parçacık boyutu ve geometrik biçimdir. Geniş parçacıklar daha yüksek gerilme konsantrasyonuna neden olur ve böylece küçük parçacıklardan daha düşük çekme mukavemeti sergiler. Bunun bir sonucu olarak özellikle elastomerlerde mikrondan daha küçük boyutlarda tercih edilirler.

Genelde rijit polimerler kopma uzamasında bir düşüşe neden olmaktadır. Eğer polimerler matrisle dolgu arasında zayıf adezyon varsa dolgu yüklemenin artmasıyla meydana gelen kopma uzamasındaki düşüş daha kademeli olur. Dolgunun çizik oluşumunu arttırdığı durumda dolgu ilavesiyle kopma uzamasında bir artışa neden olmaktadır.

Rijit polimerdeki rijit dolgular genellikle darbe dayanımını düşürmektedir. Dolgulu bir polimerdeki darbe direnci genelde ıslatmama ve çatlama olguları tarafından belirlenir. Çoğunlukla polimere çekme uygulanırken önce küresel parçacıkların kutuplarında ıslatmama ve kavitasyon meydana gelir ve müteakiben dolgu parçacıklarının ekvator diye tabir edilen kısımlarında çatlak-çizik oluşumu meydana gelir. Bağ açılması ve çatlak oluşumu dolgu polimerlerde mukavemeti azaltsa da, dolgunun varlığı ile polyesterler ve epoksiler gibi kırılğan polimerlerdeki gerçek kırılma enerjisi artmaktadır. Bu durumlarda dolgunun, çatlağın büyümesini engellediğine inanılmaktadır. İlaveten şayet dolgu ve polimerler arasında iyi bir arayüzey adezyonu bulunuyorsa elastomerik parçacıklarla dolgu yapılan rijit polimerler daha yüksek darbe dayanımlarına sahip olabilmektedir.

3.1.1 Reoloji ve işlenebilirlik

Dolgunun varlığı dolgu polimerinin akış karakteristiklerini etkilemektedir. Dolgunun ilk etkisi viskoziteyi arttırmak, proseste bir bütün halinde akışa engel olmak, tiksotropi üretmek ve makinenin aşınmasına neden olmaktır. Dolgunun konuyla uygun özellikleri; konsantrasyon, en-boy oranı, sertlik, mukavemet ve dolgu ve polimer matrisi arasındaki özel etkileşimdir. Özel bir durum olsa da kolay deforme olabilen dolgular akış sırasında kolayca kırılabilir veya biçim değiştirebilir.

Dolgu konsantrasyonunun artıp perkolasyon eşiğini geçmesiyle gevşek bir dolgu ağı oluşup; elastik davranış, özellikle de akma dayanımı ve tiksotropi sergileyecektir. Bu non-Newtonian davranış yüksek dolgu konsantrasyonuna sahip polimerlerle sınırlandırılmaz. Birçok polimer eriyiği viskoelastik ve non-Newtonian'dır.

3.1.2 Karışma ve dispersiyon

Dolgulu polimer hazırlarken üniform olarak dağıtılmış dolgunun işlenmesi önemlidir. Karıştırma işlemi 3 ögeden oluşur: katma, distribüsyon (dağıtım) ve dispersiyon (dağılım). Bu öğeler karıştırma boyunca aynı anda meydana gelirler. Karıştırmanın ilk aşamalarında ağır basan katma henüz homojen olmasalar da ayırık bileşenlerin uygun bir şekilde kütleyle karıştırılmasını içerir. Dağıtım aşamasında polimer metrisi boyunca bileşenlerin gelişigüzel dağıtımının başlamasıyla homojenleşme meydana gelmektedir.

Düşük dolgu yüklemeye uygun bir distribüsyona ulaşmak için daha fazla fiziksel karıştırma gerekir. Polimerle yoğunlaştırılmış masterbatch karıştırma tekniği bunun bir nedenidir ve dolguların küçük miktarda eklenmesiyle yapılan polimer birleşiminde masterbatch polimerlerle seyreltilerek kullanılır. Kabul edilebilir karıştırma düzeyi parçacık dolgulu polimer sistemine ve özellik gereksinimlerine dayanır. Dolgulu polimerlerin tamamı tamamen randomize edilmiş dolgulara ihtiyaç duymamaktadır.

3.1.3 Isıl özellikler

Polimerler çoğunlukla çoğu rijit dolgudan daha yüksek bir genleşme katsayısına sahip oldukları için dolguların ısıl genleşmesinde önemli bir uyumsuzluk vardır. Bu uyumsuzluk dolgunun fabrikasyonu süresince dolgu çevresinde ısıl gerilimlere yol

açabilmektedir ve daha ciddi dolgulu polimerde erken çatlaklara yol açabilen dolgu arayüzeyindeki mikro-çatlaklara neden olmaktadır.

Polimerler metaller ve birçok inorganik malzemelere kıyasla daha düşük ısı iletkenliğe sahiptir. Metal veya karbon dolgular katılarak ısı iletkenlikte sürdürülebilir artışlar elde edilebilir. Kristalin polimerlerin erime sıcaklığı çoğunlukla dolgunun varlığından etkilenmezken, bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı ise dolgu ile bir miktar yükselir. Ancak dolgunun varlığıyla oluşan ısı çarpılma sıcaklığındaki artış daha sürdürülebilir olabilmektedir – çoğunlukla 10- 20 °C kadar veya daha fazla-. Genelde varlıkları ile malzemenin yüksek sıcaklıkta sürünme değerini azaltıp, modülünü artırarak ısı çarpılma sıcaklıklarını yükseltirler.

3.1.4 Optik özellikler

Polimerin optik özelliklerinde dolgu kullanımı dolaylı, pigment olması durumunda ise doğrudan etkiye sahiptir. Dolgulu polimerin ışık geçirgenliği, polimerle dolgu arasındaki kırılma indislerindeki farklılara dayanan ışık saçılımı metodu tarafından denetlenir. Polyester içerisindeki silika gibi dolgu polimerin kırılma indisine yakın indise sahipse yarı saydam bir dolgulu polimer ortaya koyabilir.

3.1.5 Yükleme ve yoğunluk

Dolgulu polimerdeki dolgu miktarı yükleme olarak adlandırılır ve her ne kadar endüstriden endüstriye farklılık gösterse de daima nicel olarak ifade edilir. Plastik ve kauçuk endüstrisinde 100 kısma polimerde kaç kısım dolgu olduğuna göre, ağırlık yüzdesine göre veya hacim yüzdesine göre formüle edilir. Kağıt endüstrisinde kağıt ağırlığının dolgu ağırlığına % oranı veya tutuşma kaybına bağlı olarak kül % oranı uygulanır.

Bir polimere optimal dolgu yükleme; özellikleri artırma, işleme ve dolgu yükleme oranı üzerinden ortaya çıkan fiyat gibi olguların dengesinden ortaya çıkar. Monodisperse edilmiş parçacıkların paketleme etkinliğine dayanan “teorik azami dolgu yükleme”, dolgu yüklemenin en üst sınırını belirler. Küresel dolguların azami hacim kesri hegzagonal kapalı paketlemede 0,74 değerini alırken gelişmiş güzel paketleme ve kübik paketleme de azami hacim kesri sırasıyla 0,64 ve 0,52’dir. Pratikte azami paketleme; parçacık biçimi, boyut dağılımı ve parçacık aglomeratının konumuna göre değişmektedir. Agromeratlar ve küresel olmayan parçacıklar

kürelerden daha küçük “azami paketleme” değerine sahiptirler. Çok geniş parçacık-boyut dağılımı ortaya konularak boşluk/aralık hacimlerinin asgari tutulmasıyla, azami paketleme yapabilmek mümkündür.

Tek parçacığın birim hacim başına ortalama kütlesi; dolgunun gerçek yoğunluğu veya özgül ağırlığıdır. Bu ise dolguların hacim kesirlerini hesaplamadan da kullanılır ve geniş, gözeneksiz ve küresel parçacıklarınki hesaplanırken basit sıvı yer değiştirme kullanılır. İnce parçalı gözenekli ve düzensiz dolguların yoğunluğu; dolgu aglomeratlarının tüm gözenek ve çatlaklarına nüfuz edebilen bir yoğunluk ölçücü gaz kullanarak ölçülür.

Ticari dolgu sınıflarının tümünde çoklu boyut ve biçim bileşimi vardır. Dolgunun parçacık boyut ve biçim dağılımı her ne kadar başka metotlar olsa da direkt mikroskopik görüntü işleme ile en iyi şekilde ölçülebilir. Boyut dağılımı 40 mm den küçük olan ve az çok küresel biçimde olan dolgular ASTM E - 11 - 70 e göre eleme yapılarak belirlenebilir. 4-40 mm arasında değişen boyutlardaki dolguları ölçmek için Coulter tekniği kullanılabilir. Dolgu parçacık dağılımı 4 mm’ den küçükse sedimentasyon permeametre veya ışık-saçılımı metodu kullanılarak belirlenebilir. Lazer-ışık-saçılımı metodu şu anda 0,05 den 2000 mm ye kadar değişen parçacık boyutlarını analiz edebilmektedir. Dolgu parçacıklarını tanımlarken parçacıkla aynı hacme sahip olabilecek bir kürenin çapı esas alınarak bu şekilde verilir. Her ne kadar mikroskobik dolgu parçacıklarının doğrudan görüntülenmesini sağlasa da çoğu kez 3 boyut yerine 2 boyutlu boyut dağılımının 3 boyutlu boyut dağılımına istatistiksel dönüşümü gerçekleştirilebilir.

3.1.6 Gerçek mukavemet, sertlik ve aşındırma

Bazı kristalin dolguların gerçek mukavemet ve modülleri kristalografik eksenler boyunca moleküler simülasyon kullanılarak hesaplanabilir. Bu bahsedilen çeşit dolgular için genel kırılma kristalin düzlemler arasındaki tabakalar halinde ayrılmasından kaynaklanır. Sertlik için birincil ölçüm; bir malzemenin diğerini çizme yeteneğine göre deneysel bir sertlik ölçüm yöntemi olan Mohs sertlik ölçeğine dayandırılır. Mohs setliği talk için 1, kalsit için 3, kuvarz için 7, elmas içinse 10 değerini doğrusal olmayan bir ölçekte değerler alır. Bir dolgu parçacığının aşındırıcılığı sertliğine ve ayrıca boyut ve biçimine bağlıdır. Keskin kenarlı veya çubuk biçimli parçacıklar, düzgün yüzeyli veya daha yuvarlak parçacıklardan daha

aşındırıcıdır; aynı biçime sahip iki parçacıktan ise büyüğü daha aşındırıcıdır. İlâveten dolgunun sürtünme katsayısı, yüzey işleme, yüzey enerjisi ve saflığı da aşındırıcılığını etkiler. Doğal dolgular içerisinde en yaygın kirleticilerden biri de oldukça aşındırıcı olan kumlar olduğundan saflık önemlidir.

3.1.7 Yüzey alanı, kimyası, ıslatması ve bağlanma

Dolguların mevcut yüzey alanları; agreqa ve aglomerat dolgu yüzeyleri ve gözenek, boşluk ve çatlaklardaki yüzeyleri içerir. Dolguların yüzey alanlarının ölçülen değerleri ölçüm metotlarına bağlı olarak değişir. Dolgu parçacıklarının boyut dağılımının mikroskopik görüntülenmesiyle yüzey alanının doğrudan ölçümü; mikroskopi ile gözenek ve boşluklardaki yüzeylerin ölçümündeki yetersizliğinden dolayı genel olarak daha düşük bir ölçüm ortaya koyar. Pratikte yüzey alanı azot dağılımı ölçülerek belirlenir ve (m^2/g) olarak ifade edilir.

Dolgu yüzeyi ve doldurulan polimer arasındaki kimyasal uyumluluk; hem dolgunun polimer tarafından ıslatma ve dispersiyonunda hem de ortaya çıkan dolgulu polimerin nihai fiziksel performansında kritik öneme sahiptir. Dolgu yüzeyleri genelde suya yatkınlığına göre hidrofilik ve hidrofobik olarak adlandırılır. Birçok ticari dolgu özellikle mineral türleri; yüzey kimyalarını modifiye etmek, ıslatma karakteristiklerini değiştirmek ve özellikle polar olmayan organik polimerlerdeki dispersiyonuna katkıda bulunmak için hidrofobik ıslatma ajanlarıyla yüzeyleri kaplanır veya kimyasal içerir. Ayrıca bu ıslatma ajanları düşük viskozite ile daha fazla yüklemeye olanak sağlayan deaglomerat dolgu parçacıklarını desteklerler. Bir dolgu parçacığının yağ veya su emme değeri dolgunun ıslatma özelliklerinin dolaylı olarak ölçümünü sağlamaktadır. Islanabilirlik; dolgu yüzeyi ve bir su veya yağ damlası arasındaki temas açısı vasıtasıyla da tahmin edilebilir. Ticari ıslatma ajanları polimerik esterleri, stearikleri, yağ asitlerini ve en yaygın kullanılan organosilanları içerirler.

Bir dolgunun toplam değeri; ortalama parçacık boyutu, parçacık biçimi, gerçek mukavemeti ve kimyasal kompozisyonu gibi görünür malzeme karakteristiklerinin; parçacık boyut dağılımı, yüzey kimyası, parçacık yığılımı, hacim yoğunluğu ve fiyatının karmaşık bir fonksiyonudur. Aşınma ve sertlik özellikleri de yırtılma dirençleri ve proses-kalıplama ekipmanlarının bakımı için önemlidir.

3.1.8 Parçacık morfolojisi, biçimi, boyutu ve dağılımı

Dolgu parçacıkları çeşitli boyut ve biçimde bulunabilirler. Genelde çoğu polimer uygulamaları için dolgu boyutu 40 mm den küçüktür. 3 mm den daha küçük parçacıklar, özelliklerde daha kuvvetli artış sağlar. 100 nm ye değişen boyutlu nanoparçacıklar eğer uygun şekilde dağıtıldığında en kuvvetli artışlara ulaştırır.

Parçacıkların biçimi dolgulu bir polimerin esneklik modülü, geçirgenlik ve akış özelliklerinde çok büyük öneme sahiptir. Her ne kadar parçacık biçimini ölçmenin birçok yolu varsa da en-boy oranı veya parçacığın en uzun kısmının kalınlığına oranı yaygın olarak kullanılır. Bir küre; boyutu ne olursa olsun en küçük en-boy oranına (en-boy oranı =1) sahiptir. Dolgu biçimi bloktan, plaka ve pul şekillerine doğru gidildikçe en-boy oranı artar. Bir dolgunun en-boy oranı, paketlenmesini ve dolayısıyla da polimere yüklenmesini etkiler. Teorik olarak (perkolasyon) süzülme veya dolgu ağı oluşturma, monodisperse edilmiş küresel parçacıkların hacim kesirleri 0,156 değerine ulaştığında meydana gelir. Dolgunun en-boy oranındaki artış perkolasyon eşiğini düşürür ve bu azalma buna karşın elektrik iletkenliği sağlamak için elektriği iletebilen dolguların malzemeye yüklenmesinde kritik öneme sahiptir [22].

3.2 Likenler

3.2.1 Liken nedir

Likenler bir mantar (mikobiyont) ve bir fotosentetik eş (fotobiyont) olmak üzere en az iki organizma içeren mini ekosistemlerdir. Fotobiyont; ya bir yeşil alg ya da tamamen farklı bir âleme ait olan siyanobakteri (mavi-yeşil fotosentetik pigment içeren bir bakteri) olabilir. Hatta sadece iki eş olması durumunda birleşme ya da simbiyoz çoğunlukla basit bir karışımdan ibaret değildir. Aksine birleşme tamamen ayrı özel bir liken gövdesinin (tallus) meydana gelmesine yol açmaktadır. Bu da laboratuvar kültür ortamında büyüüp yayılan izole eşlerden oldukça farklı görünmektedir. Likenlerin adlandırılmasında mantar eşe göre adlandırma yapılması tercih edilmektedir çünkü her liken kendine özgü bir mantara sahiptir. Alg ve siyanobakterinin kendi adları vardır ve bunların birçoğu farklı birçok likende meydana gelebilmektedir.



Şekil 3.1 :Likenler.

Mantar ve alg veya siyanobakteri likende birçok yolla bileşme gerçekleştirebilmektedirler. Uluslar Arası Liken Bilimi (liknoloji) Birliği 1982 yılında likeni; “bir mantar ve bir fotosentetik simbiyontun özel yapılı istikrarlı bir tallus ile sonuçlanan birleşmesi ” şeklinde tanımlamıştır. Ancak farklı eşlerin aynı tallusta bir araya geldiği durumlarda; ayrı ayrı her bir eşin hangi rolleri oynadıkları açık değildir.



Şekil 3.2 : Likeni oluşturan iki ana bileşen.

Mikobiyontun mu yoksa fotobiyontun mu birleşmeden yararlandığı merak uyandırıcı bir sorudur. Çoğu biyolog likenlerin simbiyozun en güzel örneklerinden bir tanesi olduklarını düşünmektedir. Çünkü likenler son derece yaygındırlar; alg hücreleri, liken bünyesinde oldukça sağlıklı olarak görünmektedirler. Bir kısım biyolog ise liken ilişkisini; fotobiyont hücrelerinin mikobiyont eşe kurban edildiği, kontrollü bir parazitizm olduğuna inanmaktadır.

Liken mantarının birleşmeden nasıl faydalandığı açıktır. Fotobiyont fotosentez yapar ve mikobiyontta karbonhidrat sağlar. Bu, likenin yeşil alg içermesi durumunda şeker alkolü formunda, siyanobakteri içermesi durumunda ise glikoz formundadır. Fotobiyontun siyanobakteri olması durumunda, mikobiyont azot bileşikleri de elde edebilmektedir. Çünkü siyanobakteri atmosferden azotu tutup bağlayabilmektedir.

Henüz mantardan fotobiyont besin geçişi olduğuna dair bir kanıt yoktur ancak mantar içerdiği alg ve siyanobakteriyi modifiye etmektedir. Fotobiyont, hücre duvarını kaybeder ve eşeyli üreyemez. Ancak her iki eş de ortak bir faydayı paylaşırlar. Birlikte, normalde ulaşabilecekleri alan dışında birçok alanda kolonize olabilmektedirler. Mantar besin kaynağı olarak ihtiyaç duyduğu organik maddelerden yoksun bölgelerde yaşayabilir. Alg ve siyanobakteri de genellikle sulu ya da nemli bölgelerde yaşarken, likenleşmeyle birlikte kuru ortamlarda da hayatını sürdürebilmektedir. Ayrıca yüksek ışık yoğunluğundan olumsuz olarak etkilenebilen fotobiyontlar mantarın koruması sayesinde ışık yoğunluğunun fazla olduğu çevrelerde de yayılabilmektedir.

3.2.1.1 Liken mantarı

Mantarlar yeşil bitkilerin aksine klorofil içermezler ve dolayısıyla da kendi karbonhidratlarını üretemezler. Hem yaşayan hem de ölü kaynaklardan organik karbon bileşikleri elde etmenin (heterotrofi) birçok yolunu geliştirmişlerdir. Mantar, damarlı bitkilerle birçok simbiyotik ilişki (mycorrhizas) kurar. Örneğin mantar, konaklarını beslenmelerinde destekleyen orman ağaçlarında birleşebilir. Fotobiyont hücrelerinden karbon elde etmeyi kapsayan likenleşme (likenizasyon) süreci, mantarın yaygın bir beslenme şeklidir. Mantarların yaklaşık olarak %20 si likenleşmişlerdir. Çoğu liken mantarı fotobiyont nüfuz eden özel mikroskobik dallar (haustoria) üretir. Liken oluşturan mantarlar oldukça karmaşık bir gruptur. Bilimsel olarak sınıflandırılmış(taksonomik) gruplara ait olan bazı mantarların tüm üyeleri likenleşmişken bazıları ise likenleşmemiş türler içermektedir. Liken oluşturan mantarların en büyük oranı %40 ile kese biçimli hücrelerinde(ask) spor üreten askomitlere aittir.

Doğada liken eşleri sadece simbiyoz olarak bulunur. Ancak laboratuvar koşullarında likeni alıp her iki eş de ayrı ayrı yetiştirmek mümkündür. Avrupa, Japonya ve Kuzey Amerika'daki bilim adamları mantar hücrelerinin özlerinden ya da spordardan mantar kültürlemede önemli gelişmeler elde etmişlerdir. Saf kültürde liken mikobiyontu, likenleşmiş tallustan oldukça farklı görünümlere sahip olan, yavaş büyüyen amorf koloniler şeklinde biçimlenmektedir. Bazı likenlerden alg ile spor aşılıyarak yenilerini sentezlemek, bazı likenleri de kültürlemek mümkündür. Ancak bunu uzun periyotlarla sürdürmek oldukça zordur. Başarı kısmen likeni öldüren kirletici

organizmalardan sakınmaya ve doğru koşulları oluşturmaya bağlıdır. Likenlerin büyümesinde katı kültür ortamı, sıvı kültür ortamdan daha etkilidir.

3.2.1.2 Liken algi

Alglerin sadece birkaç türü likenlerde meydana gelebilmektedir. Jelimsi liken olan *Collema* spp. ve *Leptogium* spp. likeninde olduğu gibi alg, baskın eş (dominant partner) olabilmektedir ancak bu nadir karşılaşılan bir durumdur. En çok görülen alg *Trebouxia* cinsi tek hücreli yeşil algdır. Diğer yaygın türler turuncu pigmentli *Trentepohlia* cinsi ve eskiden mavi-yeşil alg olarak adlandırılan *Nostoc* cinsi siyanobakteridir.

Liken fotobiyontu liken bünyesindeyken liken dışında olduğundan oldukça farklı görünmektedir. Eşeyli üreme ve filaman oluşumu durduğundan, hangi tür olduğunu belirlemek için genellikle liken alginin izole edilmesi ve kültürlenmesi gerekmektedir. Ancak bu tüm liken fotobiyontunun %2 den daha azında başarıyla uygulanabilmektedir.

23 farklı cinsteki 100 kadar yeşil alg ve 15 farklı cinsteki sayıca daha az siyanobakteri doğada simbiyont olarak bulunabilmektedir. Çoğu liken mantarı oldukça seçimlidir, birleşme yalnızca uyumlu fotobiyont türleriyle oluşmaktadır. Bazı dikkate değer istisnalar aşağıda sıralanmıştır:

- Bazı likenler farklı coğrafi bölgelerde farklı fotobiyontlar içerebilirler.
- Bazı liken türleri yaşam döngülerinin farklı aşamalarında farklı fotobiyontlar içerirler.
- Bazı likenlerde büyüyen mantarlar konağının algini paylaşır, daha sonra başka türlerle algini değiştirir(örneğim *Clodania* spp. de büyüyen *Diploschistes muscorum*).

Bazı likenler talluslarında hem alg hem de siyanobakteri içerebilmektedirler. Ana fotobiyont normalde yeşil algdır ve siyanobakteri belli yapılarla sınırlıdır (*Cephalodia*). Bu da liken biyolojisindeki en büyük gizemlerden birini oluşturur: aynı liken içerdiği fotobiyontta bağlı olarak birçok farklı formda bulunabilmektedir.

3.2.2 Likenin yapısı

Genellikle liken mantarı denilince, meyve veren gövdesi olan, genellikle yılın belirli zamanlarında meydana gelen, yenebilenlerini yiyebildiğimiz; mantarlar, şapkalı mantarlar, kurt mantarları ve diğer mantarlar akla gelir. Ancak bir mantarın meyve veren gövdesi bütün mantarın sadece küçük bir parçasıdır. Alt kısımda çoğunlukla birkaç metre ya da yarda uzunluğunda bir diffüz miselyum (hif adı verilen besleyici filaman kitlesi) yer alır.

Mantar normal olarak liken talluslarının büyük kısmını oluşturur; fotobiyont ise %20 sinden fazla değildir, çoğunlukla da daha azdır. Yapraksı likenler yaprağa benzeyen tabakalaşmış yapılar üretir. Bu likende bir dış koruyucu mantar tabaka mevcuttur. Bu tabaka fotobiyont tabakasının üzerini örten hife sıkı şekilde yekpareleşmiştir. Bunun da üzerini gevşek iliksi bir tabaka örtmektedir. Alt kısımda bir alt korteks mevcuttur ve alt yüzey kök benzeri rhizine'ler ve diğer tutucu organlarla substrata bağlanmıştır. Siyanobakteri içeren jelimsi likenlerde tabakalaşmış bir yapı bulunmamakta, mantar ve alg hücrelerinin birbirlerine geçtiği bir karışım içermektedir.

Çoğu sakal likeninde, bir oyuğa eşmerkezli olarak meydana gelmiş bir tabakalaşma gözlemlenmektedir. Sakal yosunu likeni *Usnea* spp. ağaçlardan sarkarlar ve ağırlıklarını desteklemek için merkezi ve tok ipliksi yapılara sahiptirler.

Kabuksu likenlerin basit tozumsu kabuklar şeklinde bir görünümüleri vardır. Çok fazla ayrıntılı olmaları nedeniyle yapılarının çıplak gözle seçilmesi mümkün olmamaktadır.

Likenin, büyümesine üremesine yardım eden oldukça geniş aralıkta yapıları ve yüzey özellikleri bulunmaktadır. Bunlar likenin teşhisinde ve sınıflandırılmasında da kullanışlıdır. Hem alt hem de üst yüzeyde gaz giriş-çıkışına izin veren düzenli gözenekler ve çatlaklar bulunmaktadır. *Pseudocyphellae* yüzey boyunca gevşek bir biçimde paketlenmiş halde bulunan medullanın yarıldığı yerde bulunan gözeneklerdir. *Pseudocyphellae* birçok likende meydana gelir ancak her likendeki şekli değişiktir. *Cyphellae* daha düzenli, yuvarlak, fincanımsı gözeneklerdir. Tüm likenlerde *pseudocyphellae* ve *cyphellae* yapıları bulunmamaktadır ancak bunların bulunduğu yerde gaz difüzyonu için patika yollar şeklinde etki ettiği düşünülmektedir.

3.2.3 Likenlerin büyüme, çoğalma ve yayılmaları

3.2.3.1 Üreme ve dağılıma

Likenleşmemiş diğer askomiset mantarlar gibi likenlerin çoğu, spor içeren eşeyli üreme gövdeleri üretirler. Serbest yaşayan türlerinin aksine üreme gövdeleri 'çok yıllık'tır ve uzun ömürlü olabilmektedirler. Örneğin İsveç Alplerinde 50 yılın üzerinde yaşayabilenleri mevcuttur. Diğer likenlerde üreme gövdeleri mevsimlidir ve yılın yalnızca soğuk ve nemli zamanlarında görülmektedirler. Dokunulduğunda serttirler ve öncesinde nemlendirme yapılmadan bunlardan parça kesmek çoğunlukla zordur. Bu gövdeler ya düz-yassı ya yarı-küre diskler şeklinde ya da şişe biçimli (perithecia) yapılarıdır. Ya dallara sahiptirler ya da hiyerogliflere benzemektedirler. Likenlerde eşeyli üremenin nasıl meydana geldiği henüz bir sırdır zira mikroskopla bunları doğrudan izlemek mümkün değildir. Diğer mantarlardaki eşeyli üremeye benzediklerine inanılmaktadır. Üreme gövdeleri, ilkin dik dişi lifler (trichogynes) üreten özelleşmiş hücre paketlerinden gelişmektedir. Bunlar likenin bir başka yerinde büyüyen eril hücreler (conidia) tarafından döllenirler. Dölleyici çekirdek (conidia) ile bir dişi çekirdek birleşir, mayoz bölünme vasıtasıyla genetik materyallerini değiştirirler, mitozla bölünürler ve böylece de askosporları üretirler. Askosporlar boyut, biçim ve yapı bakımından oldukça değişiklik göstermektedirler ve renkli veya kahverengi olabilmektedirler. Sporların boyutları 3-250 µm olabilir ve x10'luk büyüteçle veya daha büyük olanları binoküler mikroskopla izlenebilmektedir. Normalde şişe biçimli asklarda 8 adet spor üretilir ancak bazı likenlerde daha da az olabilmektedir. Bazen sadece tek bir liken oluşur bazense birkaç yüz kadar olabilir. Ask duvar tabakaları ayrıldığında, sporlar birbirlerine tahliye edilirler. Filizlenmede yeni bir liken meydana gelebilmesi için uygun bir algle karşılaşması gerekmektedir. *Staurothele* spp. gibi bazı likenler üreme gövdelerinde alg hücresi taşımaktadırlar ve bunları mantar sporları ile birlikte çıkarırlar. Ancak bu, tüm likenler göz önüne alındığında oldukça nadir bir durumdur.

Eşeyli üreme normal olarak popülasyonun genetik çeşitliliğini kaybetmesini önlemektedir. Bu da sağlığını korumada ve yabancı ortamlarda yaşama gücünü muhafaza etmede önem arz etmektedir. Ancak liken popülasyonlarının genetik değişiklikleri ile ilgili oldukça az bilinmektedir. Tek bir birey içerdiğinde veya aynı türün iki bireyini içerdiğinde döllenmenin nasıl gerçekleştiği bilinmemektedir.

3.2.3.2 Eşeyssiz (bitkisel, vejetatif) üreme

Sadece sporla üremeye bel bağlamak riskli bir iştir çünkü liken mantarı, oluşacak yeni liken için doğru eşi bulmak zorundadır. Çoğu liken eşeyssiz üremeyle başarı şanslarını arttırmışlardır. Bunlar hem mantar hem de fotobiyont içeren özel propagüller üretirler. Propagüllerin soredia, soredia ve isidium olarak üç farklı formu bulunmaktadır. Bunlar rüzgar, su ve küçük hayvanlar (maytlar ve kuşlar gibi) tarafından başka lokasyonlara taşınırlar. Eğer uygun şartlar sağlanırsa yeni bir tallusta büyürler. Adalardaki ve ağır derecede kirletilmiş alanları kaplayan likenlere bakılırsa büyük bölümünün eşeyssiz üreyen türler olduğu görülür. Bu da bu üreme metodunun etkili olduğunu desteklemektedir.

3.2.4 Fizyoloji

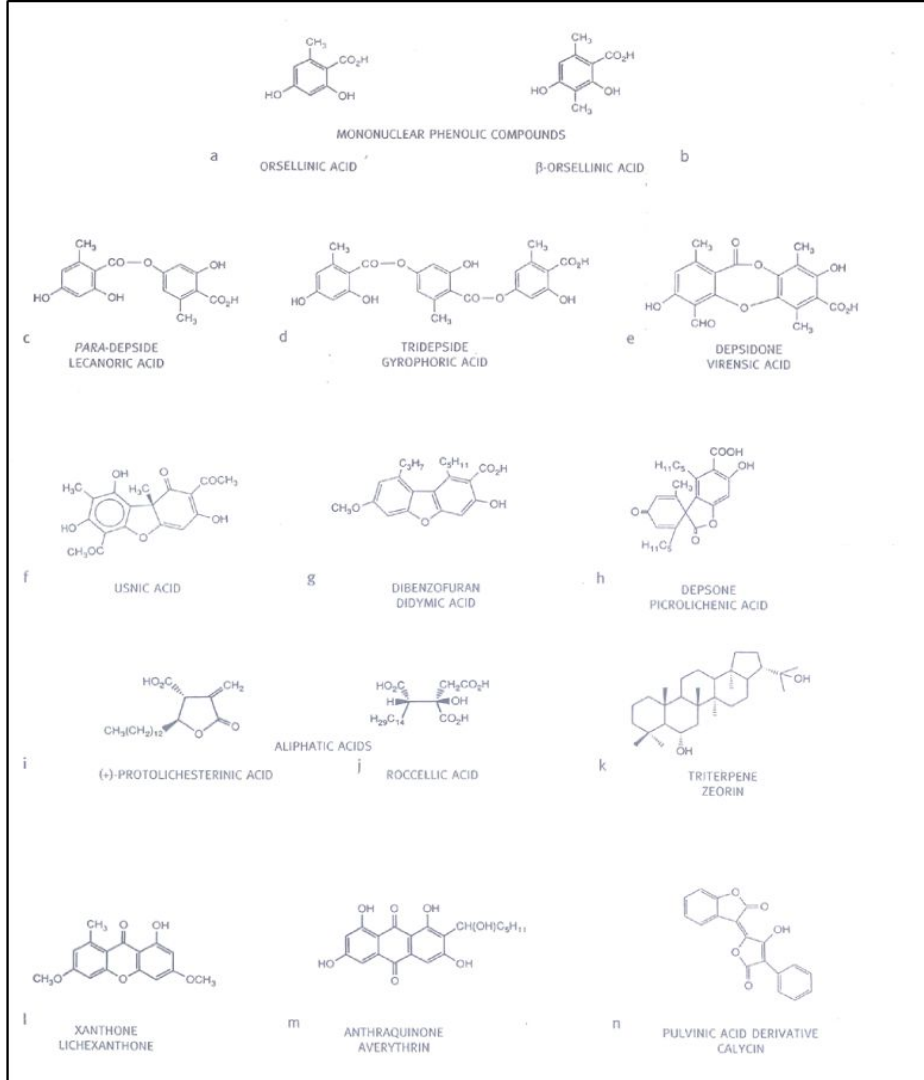
Likenler kendilerinden başka sadece birkaç canlının hayatta kalabildiği aşırı nemli, sıcak ve ışıklı çevrelerde kolonize olabilmektedirler. Bunu gerçekleştirmenin çeşitli yollarını geliştirmişlerdir. Bunlardan bir tanesi kuruduklarında metabolizmalarını kapatmalarıdır. Bir diğeri besin ihtiyaçlarını sınırlandırma yetenekleridir. Likenin fizyolojisi; fotobiyontun tipi, likenin morfolojisi ve içerdiği maddelere göre değişmektedir.

3.2.5 Liken maddeleri

Liken biyolojisinin büyüleyici birçok özelliği arasında 700'ün üzerinde "ikincil" bileşik üretmesi de vardır ve bunların hepsi de likenleri için benzersizdirler. Bunlar likenin birincil metabolizmasında doğrudan yer almayan maddelerdir. Çoğu durumda mantar bileşeninin yan ürünleridir ve hifin dış yüzeyinde birikirler. Liken bileşikleri oldukça yüksek konsantrasyonlarda meydana gelebilmekte bazense likenin kuru ağırlığının %20'sini oluşturabilmektedir. Her ne kadar mantar, liken bünyesindeyken bu maddelerin bazılarını geniş miktarlarda (genellikle toplam ağırlığın %5'inden fazla) üretebilse de izole (yani ortakyaşam oluşturmamış, yalın) mantar sadece önemsiz miktarlarda üretebilmektedir. Liken bünyesinde büyük çeşitliliğe sahip bileşikler (ksantonlar, pulvinic asitler, usnik asitler, alifatik asitler-yağ asitleri- ve triterpenoidler) yer almaktadır ancak bunların arasında en büyük miktarda olanı ve en ilginçleri despider ve despiderler olarak adlandırılan zayıf fenolik asitlerdir. Bunlar orcinol veya β -orcinol'den türetilen iki veya üç fenolik halkanın birbirine

ester, eter veya karbon-karbon bağlarıyla birleşmesiyle meydana gelirler. Çoğu madde likenin görünümünü etkiler [23-25].

Aşağıda likenin bazı bileşikleri verilmiştir [24].



Şekil 3.5 : Liken maddeleri.

Bu maddelerin birçoğu likenin dış görünüşünü etkilemektedir. Pruinose (tozumsu salgıyla kaplı) türü liken olan *Physcia aipolia*' da üreme gövdelerinin yüzeyi ince kalsiyum oksalat kristal tabakasının bir sonucu olarak mavimsi gri olarak görünmekte iken; aynı maddenin *Aspicilia mashiginensis*'in yüzeyinin tebeşir beyazı renğinde görünmesine yol açmaktadır. Bu madde kireçli özellikle de kurak bölgelerde yetişen likenlerde sık görülmektedir. Oksalatlar liflere ulaşan ışığın bir kısmını saptırarak likenin sert koşullara sahip bölgelerde yaşayabilmesine katkıda bulunmaktadır.

Liken kompaundları aşırı yüksek konsantrasyonlarda meydana gelebilmektedirler. Bazen likenin kuru ağırlığının %20' sinden daha büyük oranda olabilmektedir.

Likenlerin ürettiği maddelerin çoğunun ne için üretildiğine dair bir bilgi yoktur. Ancak bu maddelerin basit artık ürünler olduğuna inanmak oldukça zordur. Bu maddelerle ilgili bazı kabul gören düşünceler şunlardır:

- Bazı liken maddelerinin tatlarının acı olması likenleri sümüklüböcek ve salyangozlar gibi otlarla beslenen hayvanlar için naohş kılabilir.
- Bazı liken maddelerinin antibiyotik etkinliklerinin olduğu bilinmekte ve hızlı büyüyen bitkilerin büyümelerini kısıtlayabilir.
- Belirli liken asitleri zehirli metallerin etkilerini gidermede önemli olabilir.
- Liken asitleri, özellikle oksalik asit likenin büyümesi için gerekli olan çözünmez özellikteki temel minerallerin çözünmesine yardım edebilir.
- Hidrofobik (ıslanmaz) liken maddeleri medullada gaz geçişini iyileştirebilir. Bunlar özellikle ıslak ortamlarda yaşayan likenler için önemlidir. Zira çok ıslak olduklarında fotosentez yapamazlar.

3.2.6 Liken biyoçeşitliliği

Dünya üzerinde kesin olarak kaç liken türü olduğu bilinmemektedir. Kapsamlı evrensel bir liste bulunmamaktadır. Tahminler 13500 ile 30000 arasında değişmektedir. Mevcut türlere keşfedilen bir yenisini eklemek hiç de zor değildir. Hatta liken türleri, üzerinde çalışmak için çok iyi bir alandır. İngiliz liken florası dünyada büyük ihtimalle en iyi bilinen floradır. Ancak 1992 yılından bu yana yüzün üzerinde yeni liken literatüre kaydedilmiştir. Britanya Kolombiya'sının yağmur ormanlarında her yıl yeni 20 tür listeye eklenmektedir. Likenleşmiş mantarlar, popülasyon düzeyleri ve ayrıca fotobiyontları arasındaki genetik çeşitliliğinin kapsamı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Hava kirliliği, ormancılık uygulamaları ve çeşitli nedenlerden dolayı likenlerin tükendiği alanlarda yapılan ilk çalışmalar, buralardaki türlerin genetik çeşitliliğinin öncekinden daha az olduğunu ortaya

koymaktadır. Likenler ayrıca mükemmel bir kimyasal bir çeşitliliğe sahiptir ve sürekli olarak yeni bileşenler keşfedilmektedir.

Birçok insan etkinliği likenler için önemli yeni ortamlar hazırlamaktadır. Örneğin, doğal kayaların cephelerinde hiç yok veya oldukça kıt iken; Güneydoğu İngiltere' deki kilise mezarlığında bulunan taşların üzerinde kolonize olmuş 300 ün üzerinde liken bulunmaktadır. Maden ocağı yığınları, terk edilmiş hava limanları liken biyoçeşitliliği için zengin alanlar ihtiva ederler.

Likenlerle ilgili araştırmalar önce Avrupa ve Kuzey Amerika' da başlayıp buradan Arjantin ve Şili' ye yayılmıştır. Daha sonrada Brezilya, Japonya, Avustralya ve Yeni Zelanda' da likenler ile ilgili araştırmalar popülerlik kazanmıştır. Liken bilimi şu anda Güneydoğu Asya, Afrika, Güney Amerika' da gelişimini sürdürmektedir. Giderek daha fazla ülke likenin önemini fark etmekte ve özellikle çevresel değişikliklerin izlenmesi açısından önemli olduğunu kavramaktadır.

3.2.7 Evrimleri

Likenlerin veya liken benzeri birleşmelerin genellikle ilk yaşayan canlılar oldukları ve yüksek organizmaların karayı ele geçirmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Liken yaşam biçimi; yeni ekolojik ortamlardan faydalanmak, hem de dünyadaki ilk toprak oluşumuna katkıda bulunmak için hem mantar hem de alg bileşeni kabul etmiştir.

Normalde fosiller bize bir grubun ilk tarihi hakkında bilgi vermektedir ancak ne likenleşmiş olan ne de likenleşmemiş mantarlar fosil kayıtlarında iyi bir biçimde muhafaza edilmiş değillerdir. Bu nedenle ilk likenler hakkında çok az bilgi mevcuttur. İpliksi mikro fosillerin 2 milyardan daha yaşlı olduğu tahmin edilmekteydi ve bunun ilk likenler olduğu düşünülmekteydi ancak günümüzde bunun imkansız olduğu görülmektedir. Kambriyen kayalarının üzerinde yaklaşık 570 milyon yaşında kalın duvarlı sporlar ve conidia bulunmuştur. Ancak liken olduğundan şüphe edilmeyen en eski fosil 400 milyon yaşındadır. Mantar hifi ve bir siyonabakteri arasındaki birleşme basit bir tallus meydana getirmiştir. Liken yaşam biçimi çok farklı mantar gruplarında oldukça yaygındır. Bağımsız olarak birkaç kez evrim geçirmişlerdir (polifiletik). Ayrıca likenlerin ilk DNA bilgileri, polifiletik(polyphyletic) kökenli olduklarını doğrulamıştır. Mantar grubundaki basidiomisetlerdeki likenler en az üç defa evrim geçirmiştir. Askomisetlerde

birbirinden bağımsız 4 tür olması buna işaret olabilir. Bazı kabuksu gruplarda tekrarlı likenleşme, likenleşmenin sona ermesi ve yeniden likenleşme olaylarının evrim süresince meydana geldiği görünmektedir.

Son moleküler araştırmalar bugün yaşayan likenlerin diğer mantarlara kıyasla daha eski oldukları düşüncesine bir kanıt temin edememiştir. Çoğu likenin ait olduğu takım olan Lecanorales, askomisetlerin nispeten gelişmiş bir grubu olduğu muhtemeldir. Likenlerin karaya çıkan ilk canlı olduğuna dair bir kanıt bulunmamaktadır. Öyleyse bile günümüzde yaşayan likenler büyük ihtimalle bunların nesillerinden değildir. DNA dizilerinin analizi ve moleküler biyolojideki diğer teknikler likenleşmiş mantarların evrimine dair araştırmalarda bir artışa neden olmuştur. Bu araştırmalar birçok liken grubunun doğal ilişkilerini anlaşılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Likenin günümüzdeki sınıflandırması, bu alanda meydana gelen ilerlemeler ile yakın gelecekte muhakkak büyük ölçüde değişecektir.

3.2.8 Ekolojik rolü

Likenler dünya kara yüzeyinin yaklaşık %8 ini kaplamışlardır. Likenler arktik tundralarda binlerce kilometre kare alanda hakimdirler. Bitki ekolojisinde küresel bir rol oynarlar. Karbondioksiti fotosentezde kullanarak karbon döngüsüne etki ederler ve küresel ısınmanın tehir edilmesinde rol oynarlar. Likenler kapladığı toprağın kurummasını önlerler. Çiğ ve sis damlacıklarını tutma yetenekleri; çöllerdeki gibi suyun kıt olduğu ve kuytu yerlerdeki gibi doğrudan yağmur suyuyla ıslanamayan yerlerde nemin muhafaza edilmesi açısından önemlidir. Kuzey ormanlarındaki besin açısından fakir topraklarda orman ağaçlarının büyümeleri için gereken besinleri (azot ve fosfor) biriktirir ve salıverirler. Likenlerin filtre ettiği veya siyanobakteri içeren likenlerin fiske ettiği azot, ağaçların büyümeleri için önem arz etmektedir. Bu bölgeler için azot girdisi hektar ve yılbaşına 1-40 kg arasında değişmektedir.

Likenler birçok hayvan türü için önemli bir besin kaynağıdır. Mini-omurgasız hayvanlar ve bunun yanı sıra daha büyük omurgalı hayvanlar bunları yiyecek olarak tüketmektedirler. Kuzey Amerika'da Karibu olarak adlandırılan Rangifer tarandus cinsi ren geyikleri, Odocoileus bemonus cinsi siyah kuyruklu geyikler ve Moschus moschiferus cinsi Çin misk geyikleri bunlardan bazılarıdır. Kuzey Amerika'da Canachites canadensis cinsi alaçam geyikleri ve Meleagris gallopavo cinsi yaban hindileri bunlarla beslenirler. Kuşlar yuvalarını kurmakta likenlerden istifade ederler.

Örneğin Madagaskar'da *Ploceus olivaceiceps* cinsi zeytin başlı dokumacı kuşu yuvalarını tamamen *Usnea* spp. türünden ve Avrupa'da *Carduelis spinus* cinsi saka kuşu yuvalarının büyük bölümünü yine aynı tür likeni kullanarak inşa ederler. *Glauconys sabrinus* cinsi kuzey uçan sincabı, *bryoria fremontii* türü likeni hem yuva yapımı malzemesi olarak hem de besin olarak kullanmaktadır. Avrupa'da *Biston betularia* cinsi karabiber güvesi ve *acronicta psi* cinsi gri hançer güvesi gibi birçok hayvan ve böcek likenleri kamuflaj olarak kullanmaktadırlar. Bazı kelebek türleri likeni kimyasal savunma amacıyla dokularında depo ederler. Likenler zehirli metaller ve radyonüklid gibi kirletici maddeleri biriktirme yetenekleri neticesinde birtakım problemler teşkil etmektedirler. Söz konusu şekilde kirlenmiş liken yenildiği takdirde besin zinciri yoluyla bu kirleticiler insana nakledilebilmektedir. Hem kuzey hem de güney kutbundaki yüksek dağlara yakın kayalık kıyılarda likenler gelgit seviyesinin altında meydana gelirler. Kayaların, ağaçların, yosunların, diğer likenlerin ve bazen de yaprakların üzerinde bulunabilirler. Bulunmadıkları tek ana habitat açık denizlerdir. Birçok likenin farklı doğal yaşam alanı tercihleri ve ekolojik gereksinimleri bulunmaktadır. Substratın fiziki ve kimyasal özellikleri (örneğin; pH) hangi likenin gelişeceğini belirlemede oldukça önemlidir. Bazı yabancı türleri fiilen; paslanmış araba gövdeleri, çöp kovası kapakları ve değişik ağaç ve kayalar gibi her substratla büyüebilmektedir. Diğerleri ise özel ağaç ve kaya türleriyle sınırlanmıştır. Karakteristik liken toplulukları iklim ve substratı da içeren bir dizi etkene göre gelişmektedirler.

3.2.8.1 Biyolojik izleme

Canlı organizmaları kullanarak çevre kalitesinin değerlendirilmesi çok eski tarihlere dek uzanmaktadır. Çok iyi bilinen ilk örneklerden bir tanesinde madenciler kanaryaları maden ocağına alırlar, eğer kanaryalar uykulu, uyuşuk hal almaya başlarsa kokusuz metan gazının tehlikeli konsantrasyonlara ulaştığına işaret olarak kabul edilir. Likenler kullanılarak kirlilik düzeyinin ve çevre sağlığının izlenmesi 30 yıldan fazladır yaygın olarak gerçekleştirilmekte ve binlerce makaleden oluşan geniş bir literatür bulunmaktadır.

- Biyoindikasyon; çevrenin kalitesi hakkında malumat elde edebilmek için bir organizma kullanılmaktadır. Kullanılan organizma indikatör olarak adlandırılmaktadır. Ve kirletici maddelerin etkisini tanıma ve teşhis etme görevini ifa eder.
- Biyoizleme, biyoindikatörlerin yardımıyla belirli bir zaman periyodunda bir alanın izlenmesidir. Diğer bir deyişle biyogösterim ve biyoizleme arasındaki fark fotoğraf çekme ve bir sinema filmi çekme arasındaki farka benzemektedir.

Likenler biyogösterge olarak kullanışlıdır. Çünkü küresel ölçekte son derece yayılmışlardır, çok yıllık bitki gövdelerinde oluşabilirler, çoğunlukla uzun ömürlüdürler ve çevrelerinden element konsantre edebilirler. Farklı yollarla biyogösterge olarak kullanılabilirler. Liken birleşimlerinin ikili doğası ve çevresel bozukluklara karşı duyarlılığı likenin neden kullanışlı olduğunun göstergesidir. Eğer ortakyaşarlar arasındaki nazik denge bozulursa en sonunda likenin ölümüne yol açabilmektedir. Ancak tüm likenler aynı biçimde karşılık vermezler; farklı türler belirli çevre faktörlerine değişik duyarlılık düzeyi ortaya koyarlar.

Hava kalitesi(kükürt dioksit, florür, amonyak, vb. konsantrasyonları), metal kirliliği, ormanlık alanların korunma düzeyi ve ozon deliği likenlerin kullanılmasıyla izlenmektedir. Likenler aletsel göstergeler kullanan tekniklerin yerini alamazlar ancak yüksek örnekleme yoğunluğuna izin verir ve hızlı bir şekilde bütüncü veriler ortaya koyabilirler. Likenler kullanılarak hava kirliliğinin izlenmesi, Almanya, İtalya ve İsviçre gibi bazı Avrupa ülkelerinde zorunlu olmaya başlamıştır.

3.2.8.2 Biyoremediyasyon

Cüruf yığınları, çöp birikintileri, yasa dışı çöpler ve kirletilmiş karalar 21.yüzyılın kabusu olarak görülmektedir. Gezegenimizin tüm yüzeyi gerek insanoğlunun gerekse doğal kaynakların sebep olduğu uçucu kirleticilerle belirli derecelerde kirlenmiş bulunmaktadır. Araştırmacılar, dünya çapında çevrenin temizlenmesi için yeni ve ekonomik metotlar aramada farklı çevrelerde yaşayan mikroorganizmalarla ilgili incelemeler yapmaktadırlar. Sanayiden atmosfere salınan metaller için likenin indikatör olarak değeri tartışılmaktadır.

Canlı veya ölü kaynaklarla metallerin soğurumu süreci; kirli akıntılardan potansiyel olarak zehirli ve/veya değerli metallerin kaldırılmasıdır. Biyoremediyasyon gittikçe artan bir nüfusa sahip bir alandır. Örneğin kuru liken ve deniz yosunu kullanılarak yeni bir tür sorbent(emici) elde edilmiştir. Bu sorbent; bakır, kurşun, kadmiyum ve çinko katılmış diyonize sudaki metallerin neredeyse %100ünü tutmuştur. Bu biokütle–bazlı sorbentlerin performansı ticari şelatlama(kıskaçlama) reçinesiyle kıyaslanabilir. Ayrıca bunlar kararlı ve yeniden kullanılabilir özelliğe sahiptirler. Ancak yavaş büyümeleri, kültür edilmelerinin nispeten zor olması ve ticari ölçekte hasat edilmelerinin kabul edilebilir düzeyde olmaması likenlerin biyoremediyasyon programlarında kullanılmalarını olanaksız hale getirmektedir. Ancak biyoteknolojideki son gelişmeler teşvik edicidir. Örneğin yavaş büyüyen türlerden elde edilen ekonomik olarak önemli bileşimler, uygun mikroorganizmalara gen transferi yapılarak büyük miktarda elde edilebilmektedir.

Çoğu liken; kurşun, çinko, arsenik, bakır ve uranyum içeren zehirli bir dizi substratta doğrudan büyüebilmektedir. Çevredeki minerallerin ve diğer zehirli bileşimlerin kararlılığına ve bunların besin zincirinde birikimlerinin olası olup olmadığına dair yürütülen çalışmalarda, model sistemler ortaya koymaktadırlar. Bazı durumlarda likenlerde ve kaya yüzeyi üzerinde bakır, mangan, magnezyum, kurşun ve çinko gibi zehirli metallerin oksalatları meydana gelebilirler. Bu çözünmeyen bileşimler zehirli metalleri bloke etme ve likenlerin kirli bölgelerde kolonize olmasını sağlama rolünü oynamaktadırlar. Likenlerin kimyasal çeşitlikleri göz önünde bulundurulduğunda hiç şüphesiz başka mekanizmalar da meydana gelebilmektedir.

3.2.9 Ekonomik kullanımları

Likenler eski Çin ve Mısır uygarlıklarında ilaç olarak kullanılmışlardır. İnsanoğlu likenleri yiyecekteki giyeceğe birçok amaçla kullanmışlardır. Likenlerin ekonomik potansiyelinin gelişimini sınırlayan ana neden kültürdeki yavaş büyüme oranlarıdır. Şimdiye kadar dünyanın birçok bölgesinden geniş ölçekli olarak toplanması kabul edilir düzeyde değildir. Doğal kaynakların konserve edilmesi gerekmektedir. Liken miktarı olarak en fazla parfüm sanayisinde yılda birkaç bin ton olarak kullanılmaktadır ancak kesin, güvenilir veriler elde etmek güçtür. Cladonia ren yosunu likeninin alt cinsi Cladina; yılbaşı ve mezar çelenkleri için her yıl 2000 ila 3000 ton miktarında toplanmaktadır.

Endüstri eczacılığı, sanayi kimyasallarına ve biyoremediyasyon işlemlerine kaynak olarak mikroorganizmaların kullanımına dayanmaktadır. Biyolojik olarak etkin bileşimler üretmek için çevreden yalıtılmalı, mikrop taraması yapılmalı, etkin moleküller üretebilmek için kontrollü fermantasyon yapılmalıdır. Bu da satışta yıl başına 200 milyar dolara yaklaşan kütleli bir sanayi meydana getirmektedir. Likenler her ne kadar insanoğlu tarafından yüzyıllardır kullanılıyor olsa da; *Salix spp.* türü söğüt ağacından ve *Taxus brevifolia* türü pasifik porsuk ağacından üretilen aspirin hapları ve taxol'lar ile rekabet edebilecek ticari ölçüğe sahip bir bileşiği şuan mevcut değildir. Yüksek kimyasal çeşitlilikleri ve genetik mühendisliğindeki gelişmeler açısından, likenleri potansiyel ticari kullanımları bariz bir biçimde ortaya çıkacaktır. İngiltere, Japonya, ve Kanada'da; yeni ecza ve tarım kimyasalları elde edebilmek için liken gruplarının etkinlikleri günümüzde test edilmektedir.

3.2.9.1 Parfüm, kozmetik ve tıptaki kullanımları

16. yüzyıldan bu yana likenler parfüm ve kozmetik endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. *Evernia prunastri* ve *Pseudevernia furfuracea* en sık kullanılanlarıdır. Özellikle güney Fransa, Morocco ve Yugoslavya köylüleri tarafından toplanmaktadır. 1980 yılının verilerine göre; yılda 8000 – 9000 ton toplandığı tahmin edilmektedir. Solventle öz alma işlemiyle bir esans yağı elde edilir. Bu yağ hem miske benzeyen kokusu hem de diğer kokular için bağlayıcı olma özellikleri sayesinde oldukça değerlidir. Likenler dünya genelindeki büyük mağazalarda potpuri (kurutulmuş kokulu çiçek) olarak mevcuttur.

'Doctrine of Signature' ye göre Yaratıcı, vücut kısımlarının görünümüne göre rahatsızlıkların tedavisine uygun olarak bitkileri işaretlemiştir. Yani bir liken hangi vücut uzvuna benziyorsa o uzva ait rahatsızlıkların tedavisinde kullanılmalıdır. Bu nedenle bilinen ilk şifalı bitkiler kitaplarında birçok liken resmedilmiştir. Bu kitaplardan bir tanesi 1597 de "Gerard's Herbal" dır. *Laboria pulmonaria* likeni akciğer loblarına benzediği için solunum bozukluklarının tedavisinde kullanılmıştır. Saç yosunu likeninin kafa derisi rahatsızlıklarına iyi geldiği düşünülmüştür. Kitaplarda reçete edilen bu ilaçların tedavide başarılı olduklarına dair bir kanıt yoktur. Ancak bugün halk hekimliği, doğal ilaçlarla tedavi ve hemeopatik destek olarak bunların kullanılmasını takip eden firmalar vardır. İngiltere'deki her kimya mağazasında likenlerin standart kullanımları listelenmiştir.

Birçok liken asidi, özellikle usnik asit antibiyotik özelliklere sahiptir. Bu özellikleriyle, likenlerin geçmişte Yeni Zelanda'da bebek bezlerinde kullanılmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Liken bazlı kremler, şampuanlar, öksürük için iyi gelen karışımlar ve oda kokuları günümüzde pazarlanmaktadır.

İngiltere ve Kanada'da ticari şirketler, yeni ecza mamulleri için liken oluşturan yüzlerce mantarı taramaktadırlar. Mantar eş yalıtılıp sıvı kültür banyosunda büyütüldükten sonra ticari olarak yararlanılabilir olup olmadığı değerlendirilmektedir. Genetik mühendisliği, taşıyıcı bakterilerin ya da mantar konukların DNA'larına girmeye çalışmaktadırlar. Örneğin yeni kimyasallar üretmek için hızlı bir şekilde kültürlenebilen *Aspergillus* spp. türü denenmektedir.

Birçok likenin temas edildiğinde; deri iltihabı, egzama, kızarıklık ve kaşıntı gibi cilt rahatsızlıklarına neden olduğu bilinmektedir. Ormancılık ve bahçivanlık işiyle uğraşanlar için risk teşkil edebilmektedirler.

3.2.9.2 Boyalar

Likenlerin boya ticareti için toplanması 'kütlesel ev içi üretim sanayisini' geliştirmiştir. Likenler İskoçya, İskandinavya ve Kanarya adalarının sarp ve tehlikeli bölgelerinde toplanmaktadır. İnsanlar likenleri kayaların üzerinden metal halkalar, kaşıklar ve eğer yoksullar ise deniz kabuklarıyla toplamaktadırlar. Bugünün standartlarına göre bile operasyonun sonucu etkileyicidir. Glasgow'daki bir fabrika 1850li yıllarda, 17 dönümlük (6,9 hektar) bir alanda her yıl yaklaşık 250 tonluk liken işlemekteydi. Glasgow'un varoşlarından toplanan likenler insan idrarının damıtılmasıyla elde edilen amonyağa yatırılırlardı. Her gün yaklaşık 9,1- 13,6 litre kullanılırdı. *Rocella tinctoria* türü liken asit-baz ayırıcı olarak kullanılan turnusol kağıdı imalatında 1960lı yıllara kadar kullanılmaktaydı.

3.2.9.3 Doğal güneş koruyucular

Likenler kendilerini ultraviyole radyasyondan korumanın yollarını geliştirmişlerdir. Üst korteksindeki bulunan usnik asit sayesinde radyasyondan korunmaktadır. Antarktika kıyılarındaki liken fundalıklarında, *Usnea* içeren birçok likenin üst korteksindeki usnik asit düzeyi mevsimlere ve UV-B düzeyine göre değişmektedir. Bu da likenin değişen çevre koşullarına tıpkı şakalı mantarlarda olduğu gibi uyum sağladıklarını göstermektedir. UV-B düzeyinin yüksek olduğu zaman daha fazla

usnik asit üretmektedir. Aynı bölgelerden farklı zamanlarda toplanan koleksiyonlardaki usnik asit miktarlarının farklı oluşu UV-B radyasyonu değişimlerinin izlenebilmesinde pratik bir araç olduğunu göstermektedir. Likenin UV-B radyasyonun zararlarından korunmada etkili olan ve likenin dış tabakasında bulunan başka pigmentler de vardır. Bir eczalık şirketi; daha etkili güneş kremleri geliştirmek amacıyla likenin bu özellikleriyle ilgilenmektedir [23-25].

3.2.10 Rinodina poeltii türü liken

Rinodina türleri, sporlarının hücre çeperleri farklı şekillerde kalınlaşmış olan lekanorin, psödolekanorin veya lesideyin tipte apotesyumlu Physciaceae üyeleridir. Bu cins, 200'den fazla türle temsil edilmektedir. Bu türlerin yaklaşık %40'ı Avrosibirya ve Akdeniz Bölgesi yayılışlıdır. Türkiye'de 41 Rinodina türü yayılış göstermektedir. Türkiye likenleriyle ilgili yapılan araştırmalar incelendiğinde, bunlardan yaklaşık 19'unun sadece 1 veya 2 defa rapor edildiği görülmektedir.

Tallus koyu veya siyahımsı kahverengi, areollü, korteksin dış yüzeyindeki hücreler kahverengileşmiş, epinekral katman incedir. Apotesyum çapı 1 mm'den az, lekanorin veya psödolekanorin, başta tallusa gömülü, sonra yükselir, seyrek veya sık, diski siyahımsı kahverengi veya siyah, yassı veya hafif dışbükey. Himenyum 120-150 µm yüksekliğinde, epihimenyum açık kahverengi ve 10-15 µm yüksekliğinde. Hipotesyum yüksekliği 400 µm'dan az, içinde yaşlı sporlar bulunur, renksiz veya açık sarımtırak. Parafizler 1-1.5 µm genişliğinde ve sık dallanır, apikal hücreleri 3- 5 µm genişliğinde, açık kahverengi uçlu. Sporlar 13-17/7-10 µm boyutlarında, boy/en oranı 1.75, Dubyana-tipinde. K reaktif uygulandığında hücre çeperinin dış katmanı sporun orta hattından ayrılır, iç katmanında ise köşesal kalınlaşmalar görülmez.

Bu türün karakteristik özelliği Dubyana-tipinde sporlara sahip olması ve hipotesyumunda da spor bulundurmasıdır [26].



Şekil 3.3 : Rinodina poeltii türünün genel görünümü.

3.2.11 Rinodina poeltii türü likenin yayılış alanı

TÜRKİYE:

Siirt, Balak (Çaltepe) - Fındık arası, Dağyeli Mevkii, kalkerli kaya, 500 m.

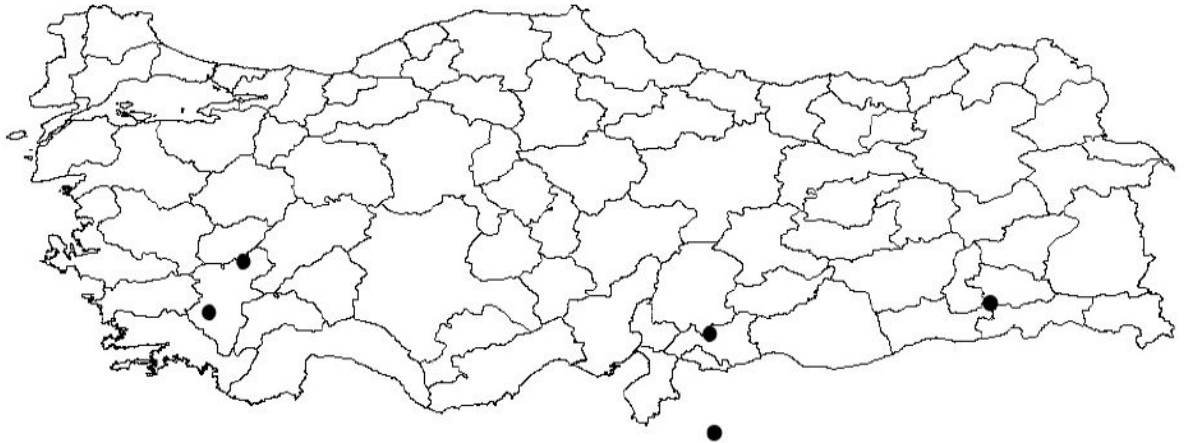
Gaziantep, Merkezin 25 km batısı, kalkerli kaya, 1080 m.

Denizli, Bekilli, Ekizbaba- Gömece yolu, 1. km, 1080 m., kalkerli kaya ve

Tavas, Solmaz Köyü'nün batısındaki tepe, 900 m , kalkerli kaya.

SURİYE:

Umm Han, Himş-Halep yolu, Halep'in 80 km güneyi



Şekil 3.4 : R. poeltii türünün dünyadaki yayılışı. Türkiye'den 4, Suriye'den 1 lokalite [26].

3.3 Alçak Yoğunluklu Polietilen

3.3.1 AYPE genel özellikleri

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) termoplastik reçineler grubundandır. Polietilen en yaygın kullanılan termoplastik malzeme [27] ve hacimce dünyadaki en büyük miktardaki polimerdir [28]. Etilen polimerleştirilerek elde edilir ve genel olarak film, boru kablo ve muhtelif amaçlı plastik kapların yapımında kullanılmaktadır.

Yapısı: $[\text{CH}_2 \text{CH}_2]_n$ Ticari polietilenlerde "n" genellikle 500-50000

Şekli: Polietilenin doğal rengi beyazdır, yarı şeffaf bir görünümde, opaklığı yoğunluk arttıkça azalır.

Yoğunluğu: 0,91- 0,925 g/cm³

Erime Noktası Aralığı: 110 - 130°C Erime noktası PP 'den ve YYPE 'den düşüktür dolayısıyla dayanıklı olarak kullanılabilirdiği sıcaklıkta düşüktür. Molekül Ağırlığı (MA) yüksekse çok kuvvetli bir malzemedir. Düşük molekül ağırlıklı olanlar hariç çevresel baskıyla çatlamaya dirençlidir. Uzun zincir dallanması Molekül Ağırlığını artırır ve işleme özelliğini iyileştirir. AYPE diğer polietilenler içinde en fazla zinciri dallanmış olanıdır.

Elektriksel özellikleri mükemmeldir. Zincirdeki safsızlıklara bağlı değişir.

Ticari Tipleri: Genellikle tabii veya boyanmış olarak granüller şeklinde pazarlanır. Granüller 3-4 mm uzunlukta küp şeklinde veya çapı 3 mm olan oval disk şeklinde olabilir. Ayrıca iri toz (girit), ince toz, öğütülmüş ve çöktürülmüş toz tipleri de mevcuttur.

Polietilen yoğunluğu 0.91 g/cm³ den 0.96 g/cm³ 'ye kadar değişebilen bir malzemedir. 0.91 - 0.925 g/cm³ aralığına giren polietilenlere "alçak yoğunluklu" adı verilmiştir.

3.3.2 Monomer özellikleri

Etilen, etil alkolün dehidrojenasyonu veya doğalgaz, petrolden elde edilen etanla yada propanın ısısal parçalanması ile üretilir. Etilen kaynama noktası -104 °C olan yanıcı parlayıcı bir maddedir. 0 °C sıcaklıkta 40 atm basınç oluşturur. Yüksek basınç oluşturması nedeniyle düşük sıcaklıklarda depolanabilir (-150 °C 'de 2 atm.). Dolayısı ile taşınması ve depolanması için özel, pahalı sistemler gerekir.

Polimerizasyonda kullanılan etilenin çok saf olması istenir; özellikle bazı safsızlıkların etilen içinde hiç olmaması bazı safsızlıkların da polimer özelliğini etkilediğinden miktarlarının çok az olması gerekir.

3.3.3 AYPE özellikleri

Çizelge 3.1 : Alçak yoğunluklu polietilenin mekanik özellikleri.

AYPE mekanik özellikleri				
Özellik	Birimi	Şart	Değer	Test
Çekme dayanımı	N/mm ²	23 °C 80°C	8-10 2	ASTM D638
Akmada uzama	%		20	ASTM D638
Kopmada uzama	%		600	ASTM D638
Esneklik modülü	N/mm ²		7-10	
Baskı modülü	N/mm ²	50 °C 80 °C	100-200 30-100 <10	ASTM D695
Sertlik modülü	N/mm ² Shore D		15 41-46	ASTM D785
Darbe dayanımı				
Charpy çentiksiz	kJ/ m ²	20 °C -20 °C	Kırılmaz Kırılmaz	ASTM D256
Charpy çentikli		20 °C -20 °C	Kırılmaz Kırılmaz	ASTM D256

Çizelge 3.2 : Alçak yoğunluklu polietilenin ısı özellikleri.

AYPE Isıl özellikleri			
Özellik	Birim	Değer	Not
Camsı geçiş sıcaklığı	°C	80-90	
Kristalin erime noktası	°C	105-120	
Bozunma sıcaklığı	°C	325-375	
Termal geçirgenlik	kal/sn.cm.°C	8x10 ⁻⁴	
Spesifik ısı	kal /g.m.°C	0.55	
Lineer termal genleşme katsayısı	/°C	10-30x10 ⁻⁵	
Yük altında çarpılma sıcaklığı	°C	35-50	4,5 kg/cm yük altında
Vicat yumuşama noktası	°C	<40	
Sürekli kullanılabildiği sıcaklık	°C	80-100	
Alev alma özelliği		Tutuşunca sönmez, erir, damlar	
Yanma hızı	cm ² /dk	58	1 mm kalınlıkta

3.3.4 Genel yapısal özellikleri

Polietilenin fiziksel özellikleri üç temel yapısal değişkenden etkilenir;

- Polietilenin zincir uzunluğu (molekül ağırlığı) ve zincir uzunluğu dağılımı (molekül ağırlığı dağılımı)
- Dallanma tipi, uzunluğu, dağılımı, miktarı
- Zincirdeki yapısal bozukluklar ve safsızlıklar.

Bu özelliklerden ilk ikisi birbirlerinden bağımsız olarak AYPE işleme özelliğini ve mamul dayanıklılığını belirleyen temel özelliklerdir. AYPE 'nin ısıya dayanıklılığı, optik ve elektriksel özelliklerinde bu iki özelliğe ilaveten zincirdeki safsızlıkların ve yapısal bozuklukların da etkisi de önemlidir.

Zincir uzunluğu ve dağılımının AYPE nin erimiş haldeki özelliklerine etkisi çok belirgindir, ayrıca AYPE nihai ürün özelliklerini de etkiler. Genel olarak AYPE zincir uzunluğu arttıkça malzeme sağlamlığı artar, kırılabilirliği azalır, daha yüksek sıcaklıkta yumuşar, darbe dayanımı artar; buna karşılık zincirler uzadıkça birbirleri üzerinde kaymaları daha zorlaştığından, AYPE 'nin akışkanlığı azalır ve çekilip uzatılması zorlaşır.

AYPE 'nin zincir uzunluğu ve dağılımını tespit etmek için uygulanan yöntemler özel cihazlar gerektiren ve zaman alan veya zor testler olduğundan pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmazlar. Pratikte zincir uzunluğu ve dallanmanın ortak etkisini gösteren erime akış indisi (MFI) testi uygulanır.

AYPE 'nin erime akış indisi zincirler uzadıkça azalır. AYPE özellikleri erime akış indisi baz alınarak değerlendirilebilir. Erime akış indisi, molekül erime akış indisi baz alınarak değerlendirilebilir. Erime akış indisi molekül ağırlığı ile ters olarak değişir.

Ticari AYPE tiplerinde ağırlık ortalaması molekül ağırlığı (M_w) genellikle 130.000 - 300.000 aralığındadır. Uzun zincir dallanması etkisiyle molekül ağırlığı dağılımı yayvandır. Dağılım ölçüsü olan M_w/M_n oranı 10-50 arasında değişir.

AYPE dallanmış zincirlerden oluşur, dallar başlıca iki tiptir. Birinci tip; iki uzun zincirin bir noktada birbirine kaynamasıyla oluşur. Dal ve ana zincir hemen hemen aynı uzunluktadır. Bu tip dallanma çözelti viskozitesi özelliğini belirgin biçimde etkiler. İkinci tip dallanmada dallar kısadır. Tipik bir AYPE molekülünde yaklaşık 50

adet kısa zincire karşılık 1 'den daha az uzun zincir bulunduğundan kısa zincirlerin kristalleşmeye etkisi daha fazladır. Dallanma miktarı fazla olan AYPE numunelerinde bile çok sayıda zincirde hiç dallanma görülmezken birkaç uzun zincir üzerinde dalların çoğunluğunun bulunduğu görülür. Kısa zincir AYPE 'nin kristalleşmesini dolayısı ile yoğunluğunu etkiler. Normal olarak dallanmanın (uzun-kısa) kristalleşmeyi etkiler. Dolayısıyla kristalleşme ile etkilenen özellikler (sertlik, şekil muhafaza kabiliyeti, kopma dayanımı, kimyasal dayanıklılık, yumuşama noktası ve akma noktası) dallanma arttıkça azalır.

Uzun zincir-dallanmasının etkisi genellikle AYPE molekül ağırlığı dağılımına bakılarak değerlendirilir. AYPE nin, ortalama zincir uzunlukları aynıken uzun zincirlerin sayısı az, kısaların sayısı fazlaysa, AYPE işlenmesi kolaylaşır buna karşılık fiziksel dayanıklılığı azalır.

Polietilen zincirlerinin yan yana gelerek düzenli bir yapı oluşturması kristallenmedir. Zincir dallandığı zaman zincirler düzenli bir yapı oluşturamaz yani kristallenmezler. AYPE çok sayıda uzun dallara sahiptir, bu nedenle zincirler kolayca yan yana dizilip kristal yapıya geçemezler, zincirlerin belli bölümleri kıvrılıp tabaka halinde bir kristal bölge oluşturur, yan yana gelemeyen kısımlar düzensiz, amorf bir yapı oluştururlar. AYPE kısmi kristallenebilen bir polimerdir. %50-60 kristallenmesi dolayısıyla erime noktası gösterir.

Polietilen ısıtıldığında 70 °C sıcaklık üzerinde kristal yapılar bozunmaya başlar, erime noktası olan 100 °C 'a gelindiğinde kristal yapılar tamamen bozulur yapı tamamen gelişigüzel amorf bir hal alır. Dallanma arttıkça zincirlerin birbirlerine yaklaşması zorlaştığı için kristallenme özelliği artar. Eritilmiş AYPE yavaş soğutulursa daha iyi kristalleşme imkanı bulur. Oluşan kristaller daha iridir. Eritilmiş AYPE zincirlerinin dallanmamış veya daha kısa kısımları bükülerek zikzaklar çizen şekilde kristaller oluştururlar. Polietilen kristal oluşturdukça belli bir hacme daha çok zincir istiflenebilir ve yoğunluğu artar. Dallanma miktarı, dolayısıyla kristallenme kabiliyeti farklı polietilenler, yoğunluğa bakılarak sınıflandırılabilir. Yukarıda belirtilen polietilenin yapısal özellikleri genellikle uzun ve pahalı yöntemlerle belirlenebilir. Bu nedenle AYPE özellikleri daha basit hızlı testlerle belirlenir.

3.3.5 AYPE akma özelliği

AYPE oda sıcaklığında deforme edilebilen bir katıdır. AYPE ısıtıldığında erimiş hale geğer, kolay akar. Üzerine uygulanan akıtma baskısı arttırılırsa viskozitesini arttırır. Erimiş halde karıştırılırken hızla orantılı viskozitesi, beklenenden daha fazla artar. Bu özellik birçok plastiğin ortak özelliğidir. AYPE zincirleri uzadıkça, dallanma arttıkça akması zorlaşır. MFI değeri düşük olan hammaddeler zor akar. Akmayı kolaylaştırmak için kaydırıcı katkıları ilave edilebilir. AYPE zincirleri yönlenme gösterir dolayısı ile kalıp şişmesi oluşturur.

Kalıp şişmesinin azaldığı bölgede kalıplanan malzeme yüzeyinde bozukluklar, kayma izleri, düzensizlikler gözlenir. Bu bozuklukların oluştuğu basma hızına kritik hız adı verilir. Her AYPE tipi için ve ekipmana bağlı olarak, düzgün yüzey işleminin yapılabildiği en yüksek kritik bir hız vardır. Bu hız aşıldığında ürün istenen şekilde elde edilmez. Zincirlerin yumak halini alması bir tür engellenip zincirler yönlenmiş halde soğutulursa, PE içinde çok büyük kalıcı gerilimler doğar. Dolayısıyla AYPE zincir yönlenmesinin kontrolü önem taşır.

3.3.6 AYPE atmosfer şartlarına dayanım

AYPE açık havada kullanıldığında UV ışığından etkilenir. Karbon siyahı ile karıştırılmış AYPE normal atmosfer koşullarında 6-10 yıl, tropik iklim koşullarında dahi çok uzun süre kullanılabilir.

3.3.7 AYPE mekanik özellikler

Polietilen darbe dayanımı ölçmek için hazırlanan numuneye kenarından çentik atılmamışsa numune kırılmaz. Sıcaklık -40 °C soğutulsa dahi kırılma görülmez. Çentik keskin açılmışsa numune +20 °C 'de kırılmaz ama yoğunluğu veya kristallenmesi arttıkça, sıcaklık düştükçe ve moleköl ağırlığı azaldıkça dayanıklılığı azalır. Dinamik yük altında yarıma direnci iyidir.

Akma baskısı sıcaklığa bağlı olarak uzama arttıkça artar. Sürtünme açısından AYPE yüzeyi düzgün ve kaygan bir malzemedir. Birçok plastikten ve metalden (Örneğin Alüminyum) daha düşük bir yüzey sürtünme katsayısına sahiptir.

3.3.8 A YPE termal özellikler

Isıya bağlı gözlenen değişikliklere termal özellikler adı verilir. AYPE çok soğuk bir ortamda ise örneğin $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye soğutulursa AYPE zincirleri hiç hareket etmeksizin, dururlar. Bu durumda AYPE oda sıcaklığındaki gibi yumuşak değil çok sert cam gibi kırılabilir bir hal alır. Ortam ısıtılmaya başlandığında belli bir sıcaklığa ulaşıldığında zincirler azda olsa hareketlenmeye başlarlar, bu sıcaklık AYPE için $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu sıcaklık noktasına camsı geçiş sıcaklığı denir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda özellik değişimi ile üstündeki sıcaklıklarda AYPE özelliklerinin değişimi farklıdır. Isı verilmeye devam edildiğinde AYPE zincirlerinin hareketliliği artar, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklara ulaşıldığında kristal yapılar bozulmaya başlar. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a ulaşıldığında kristal yapılar tamamen ortadan kalkar, AYPE artık gelişigüzel çok hareketli zincir yumaklarından oluşmuştur. Erimesi ani gerçekleşmez, erime işlemi bir süre alır. Sıcaklık arttırılmaya devam edilirse belli sıcaklıkların üzerinde AYPE zinciri o kadar hızla harekete başlarlar ki zincirde zayıf bağlarda kopmalar başlar, bu olaya bozunma denir.

AYPE kristal erime noktası ile bozunma sıcaklığı arasındaki sıcaklıklarda ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) işlenebilir. Bu aralıkta işleme süresini arttırmak ve bozunmayı geciktirmek için antioksidan veya stabilizan adı verilen katkıları katılır. AYPE tutuşturulduğunda mum gibi yanar ve hafif isli bir duman çıkararak yanmaya devam eder. Yanarken eriyen damlalar akar. Bu özelliği yangının yayılmasına neden olur.

3.3.9 AYPE kimyasal özellikler

Kimyasal yapısı gereği polietilen birçok kimyasala karşı dayanıklıdır ve onlarla reaksiyona girmez. Kokusuz ve tatsız, fizyolojik olarak zararsız bir malzemedir. Polietilen oda sıcaklığında, hemen hemen hiçbir çözücüde çözünmez.

Polietilen içinde bulunduğu ortamdaki kimyasallardan, özellikle üzerinde bir yük varsa daha fazla etkilenir. Özellikle bazı polar organik çözücüler içinde beklenenden daha çabuk çatlar. Bu özellik çevresel baskıya dayanım testi ile (ESCR) ölçülür. Mol ağırlığı arttıkça veya yoğunluk azaldıkça ESCR artar. Genellikle sulu asit ve baz çözeltilerine dayanıklıdır.

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 24 saat süreyle sülfürik ve hidroklorik asitten etkilenmez. Oksidasyona yol açan kimyasallar (ör. %30' luk hidrojen peroksit) ve potasyum permanganat, AYPE 'yi etkiler. Özellikle yüksek sıcaklıklarda dayanıklılığı azalır.

Polietilen oda sıcaklığında hemen hemen hiç bir çözücüde çözünmez. 50 °C sıcaklığın üzerinde petrol türevi çözücülerde çözünürlüğü artar. Çözünürlük PE yoğunluğu arttıkça azalır. Daha polar çözücülerde (alkol, ester, amin ve fenol) çok az çözünür. 40 °C sıcaklığın altında PE' i çözen maddelerin etkileri azalır. Bazı çözücüler PE tarafından kısmen emilerek PE' i şişirirler. PE çözücü emdiği zaman dayanıklılığı azalır. Yüksek sıcaklıklarda (AYPE 'nin erime noktası üstündeki sıcaklıklarda) diklor benzen polietileni çözer. Hayvansal, bitkisel ve mineral yağlar PE tarafından emilirler, sıcaklık arttıkça PE' nin emme miktarı artar. Kükürt ve bazı kükürtlü bileşikler PE tarafından yavaş yavaş emilirler ve elektrik özelliklerini olumsuz yönde etkilerler. Deterjanlar özellikle işleme sırasında gerilim altında kalmış kısımları daha çabuk etkileyerek çatlaklara yol açarlar. AYPE kaynar suya kısa süre için dayanıklıdır [29].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Likenin Temin Edilmesi

Çalışma kapsamında dolgu olarak; Türkiye-Şırnak lokasyonunda kolonize olmuş *Rinodina poeltii* türü liken kullanılmıştır [26]. Söz konusu bölgeden liken temin edildikten sonra havanda dövülmek suretiyle toz haline getirilmiştir. Ekstrüzyon işleminden önce 70 °C sıcaklıkta 2 saat kurutma yapılmıştır.



Şekil 4.1 : Toz halinde temin edilen liken.

4.2 Kullanılan Polimer

Çalışmada kullanılan Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE); Petkim' in PETİLEN H2-8 kodlu ürünüdür. Aşağıdaki çizelgede üreticiden temin edilen genel özellikleri verilmiştir. Ekstrüzyon işleminden önce 2 saat süreyle 60 °C sıcaklıkta kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.1 : Pektim H2-8 kodlu alçak yoğunluklu polietilenin özellikleri.

Özellikler	Birim	Tipik değerler
Genel özellikleri		
Erime akış indisi	gr/10 dk	2,0
Yoğunluk	gr/cm ³	0,920
Mekanik özellikler		
Akma sınırındaki gerilme mukavemeti	kg/cm ²	111
Kopma noktasındaki uzama	%	635
Sertlik	kg/cm ²	1,97x10 ³

4.3 Yapılan Karışım Oranları

Çalışmada üç farklı oranda dolgulu polimer üretilip karakterizasyonlarının yapılması hedeflenmiştir. Aşağıdaki çizelgede çalışmada üretilen dolgulu polimerlerdeki bileşenlerin konfigürasyonları verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Üretilen dolgulu malzemeler.

	Polimer matrisin ağırlıkça % oranı	Dolgu malzemesinin ağırlıkça % oranı
Üretim I	95	5
Üretim II	90	10
Üretim III	85	15

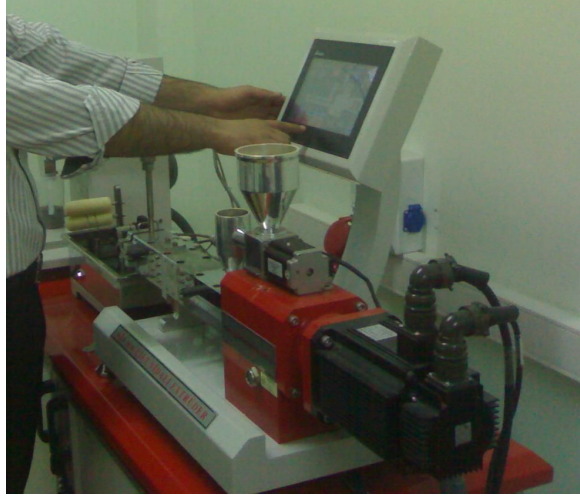
4.4 Dolgu Malzemesinin Ekstrüzyon İşlemiyle Polimere Dahil Edilmesi

Çalışma kapsamında ekstrüzyon işlemi kullanılarak toz formundaki liken ile alçak yoğunluklu polietilenden 3 farklı oranda dolgulu polimer elde etmek hedeflenmiştir. Bu amaçla Gülnar makine markalı, laboratuvar tipi Ø 16 mm.lik çift vidalı ekstrüder makinesi kullanılmıştır. Aşağıda makineye ait konfigürasyonlar verilmiştir.

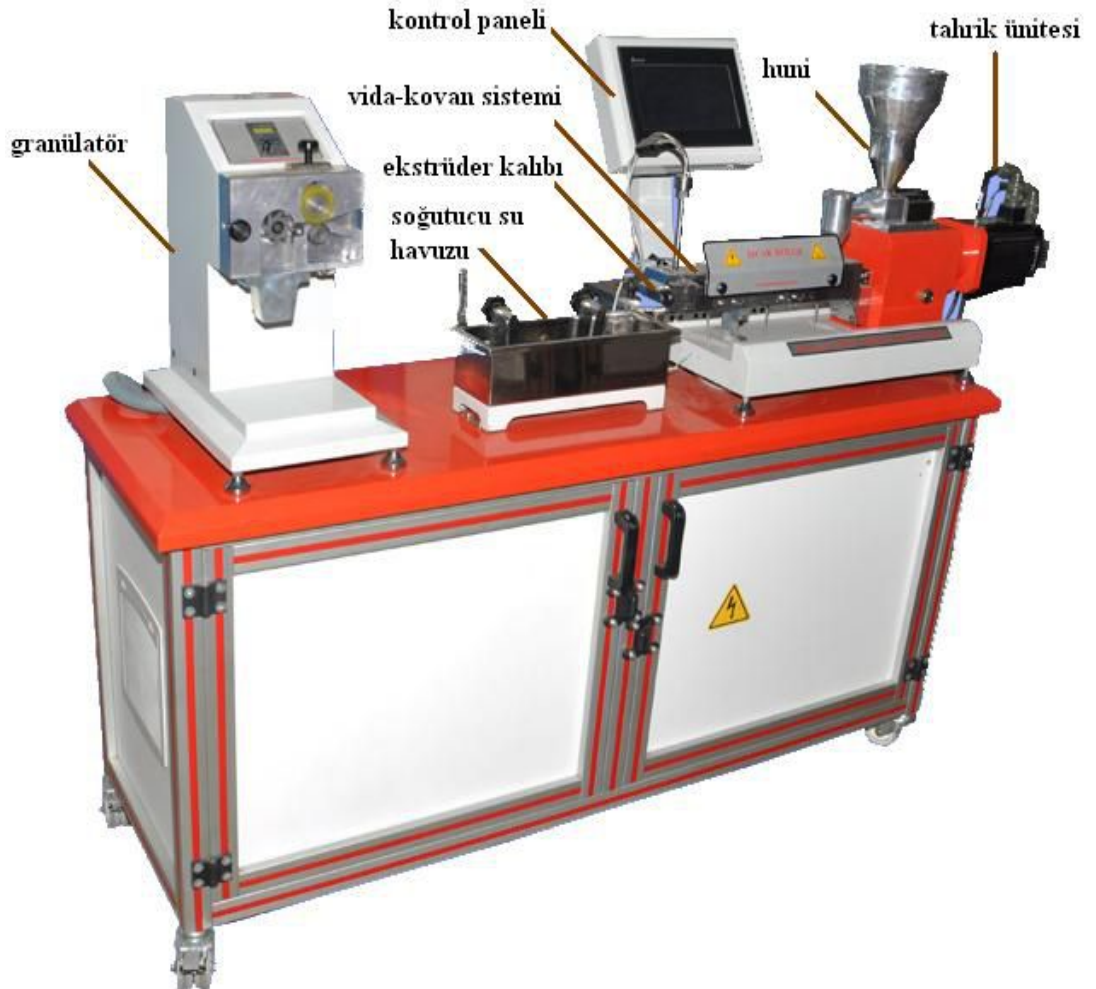
Çizelge 4.3 : Çalışmada kullanılan ekstrüderin bazı özellikleri.

Teknik Özellik	Birim	Değer
Vida çapı Ø	mm	16
Vida hızı	rpm	0-200
Yüklemenin çalıştırılması	kW	2
Sıcaklık kontrol	°C	300(450)
Tork	Nm	60
Asgari çalışma boyutu	gr/ sa	100
Azami çıktı miktarı	kg/sa	4,5
Soğutucu su gereksinimleri	lt/dk	1

Aşağıdaki şekillerde, kullanılan ekstrüderin resmi verilmiş ve şekillerin üzerinde ekstrüderin kısımları gösterilmiştir.



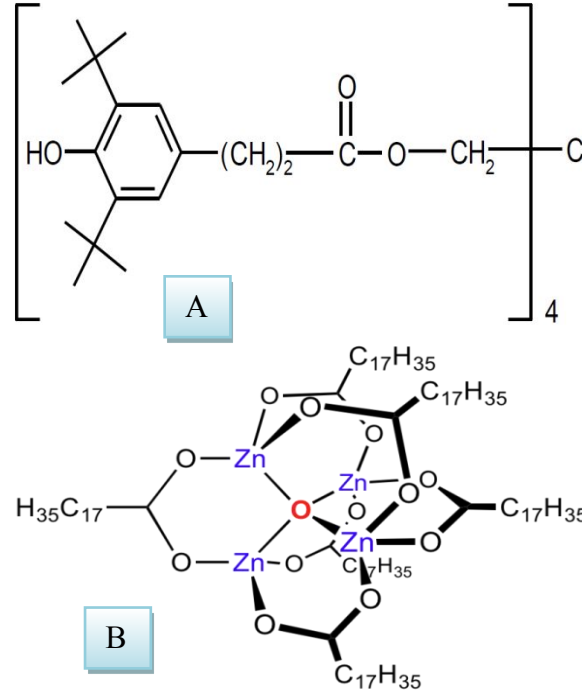
Şekil 4.2 : Çalışmada kullanılan ekstrüder.



Şekil 4.3 : Çalışmada kullanılan ekstrüderin kısımları.

Ekstrüzyon işlemi sırasında proses kolaylaştırıcı, harici kaydırıcı olarak çinko stearat kullanılmıştır. Antioksidan olarak ise CIBA IRGONAX 1010 kodlu ürün

kullanılmıştır. Her iki işleme kimyasalı da yapılan karışım içerisinde karışımın kütlesinin %0,1' i oranında ilave edilmiştir. Aşağıda söz konusu proses kimyasallarının formülleri verilmiştir.



Şekil 4.4 : Kullanılan proses kimyasallarının kimyasal formülleri.

a.)Antioksidan ve b.)Çinko stearat

Polimer ve dolgular çizelgede belirtilen oranlarda sırasıyla karıştırma kaplarına konulmuş, her iki proses kimyasalı da her defasında polimer-dolgu ağırlığının % 0,1'i oranında aynı kaba eklenmiş ve bir laboratuvar tipi mekanik karıştırıcı vasıtasıyla katı fazda karıştırılmıştır. Homojen bir karışım elde edildikten sonra ekstrüzyon işlemine geçilmiştir. Aşağıdaki çizelgede ekstrüderin imalat parametreleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : Çalışma süresince ekstrüder sıcaklıkları ve vida devir hızı.

	Boğaz sıcaklığı (°C)	I. bölge (°C)	II. bölge (°C)	Kalıp Sıcaklığı (°C)	Ekstruder vida hızı (devir/dk)
Üretim parametreleri	33	175	180	185	120

Ekstrüderin kontrol panelinden işleme sıcaklık değerleri ayarlandıktan yaklaşık 45 dakika sonra istenen sıcaklık değerlerine ulaşıncaya, ekstrüzyon işlemi başlatılmıştır. Polimer, vidalı besleme ünitesine doldurulup besleme vidasına hareket komutu

verildikten sonra, dolgu-polimer karışımı huniden vidaya gelmeye başladığında ekstrüder vidası çalıştırılmıştır. Kalıptan ipliksi formda çıkan polimer, soğutma su havuzuna alınıp buradaki tekerleklerden geçirilerek havuz çıkışında granülatöre bağlanmış ve burada kesilmeleri sağlanmıştır. Granülatörün çıkışına bir kap konularak granül formdaki polimer elde edilmiştir. Granülatörde kesici makaslarının dönüş hızı her defasında 13-15 rpm lik bir değerde olacak şekilde çalışılmıştır.



Şekil 4.5 : Ekstrüder makinesi kontrol paneli.

Ekstrüzyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen dolgulu polimer 60 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Kullanılan polimer granül halde, dolgu olarak kullanılan liken ve işleme kimyasalları ise toz formunda olduğu için, katı halde karıştırma kabına alıp mekanik karıştırma yapmak; ilk ekstrüzyon sonucunda elde edilen dolgulu polimerde, dolgu konsantrasyonunun malzemenin her bölgesinde eşit olmasını sağlamak için yeterli olmamaktadır. Malzeme huniye ilave edildikten itibaren polimere göre daha küçük boyutlarda olan dolgu malzemesi ve işleme kimyasalları polimer granüllerinin arasındaki boşluklardan yerçekimi etkisiyle yer değiştirerek karışımın homojenliğini bozmaktadır. Her ne kadar çift vidalı ekstrüderlerin karışım yapma kabiliyetleri yüksekse de yukarıda anlatılan sebepten ötürü dolguların polimer matristeki homojen dağılımı için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle ekstrüzyondan çıkan nihai ürünler kurutulduktan sonra mekanik karıştırıcıda tekrar kendi içerisinde karıştırma yapıldıktan sonra tekrar aynı işleme parametrelerinde ve şartlarda 2. defa ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur.

Yukarıda anlatılan ekstrüzyon süreci Çizelge 4.2 de konfigürasyonları verilen her üç malzemeyi elde etmek üzere tekrarlanmıştır. Her üç malzeme için yukarıda anlatılan süreç tamamlandıktan sonra ağırlıkça oranları 5/95, 10/90 ve 15/85 olan liken dolgulu polimer granülleri elde edilmiştir.

Bir polimer elde edilip diğerinin işleme sürecine başlanmadan önce, ekstrüderin vida-kovan sisteminin temizlenmesi amacıyla yüksek yoğunluklu polietilen ekstrüdere beslenerek, içerisinden üretilen malzeme tamamen bertaraf edilinceye kadar makine çalıştırılmış, temizlendikten sonra –tamamen beyaz renkli yüksek yoğunluklu polietilen sistemden gelmeye başlayınca- bir diğer malzemenin üretimine geçilmiştir.

4.5 Enjeksiyon İşlemiyle Dolgulu Polimerin Kalıplanması

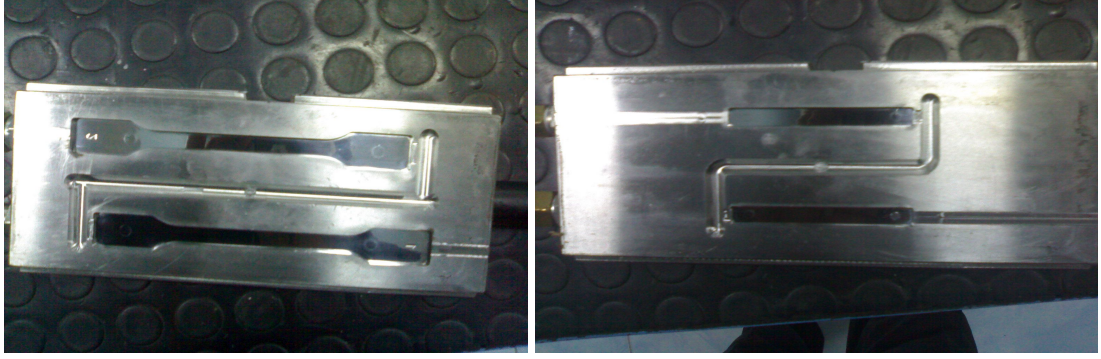
Enjeksiyon işlemi; ekstrüzyon işleminden sonra elde edilen dolgulu polimerin mekanik karakterizasyonlarının yapılması amacıyla, standart ebatlarda deney numuneleri kalıplamak amacıyla kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıplama işleminden önce malzemeler 2 saatlik periyotlarla 60 °C’ de kurutma işlemine tabi tutulmuşlardır.



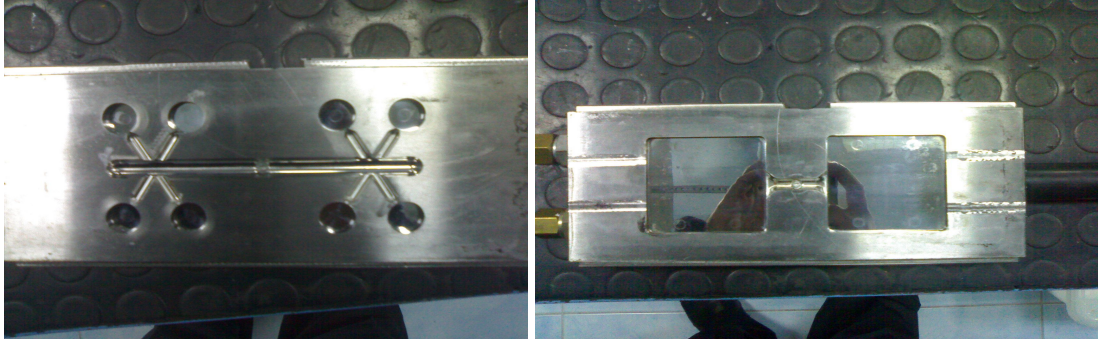
Şekil 4.6 : Çalışmada kullanılan enjeksiyon makinesi.

Enjeksiyon kalıplama işlemi Yonca Makine markalı enjeksiyon makinesinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan enjeksiyon makinesinin kalıp ünitesi özel üretim olup; kalıbın hareketli yarısı, üzerine portatif parçalar monte edilebilecek şekilde

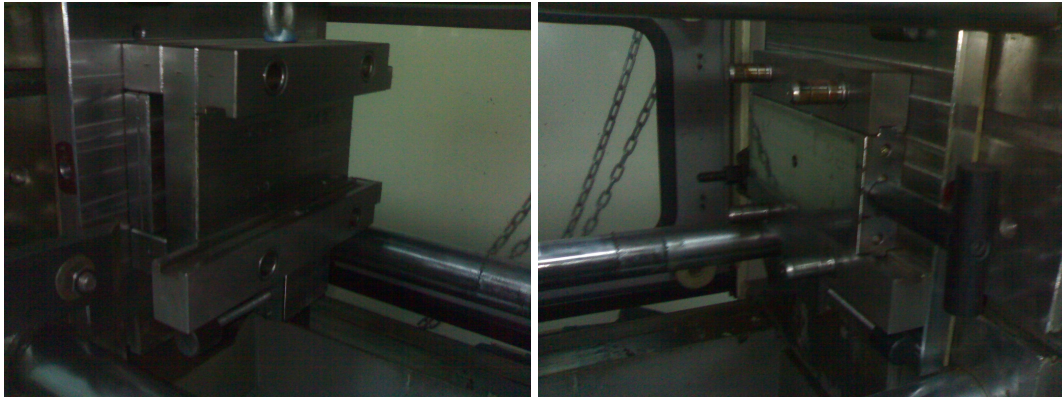
tasarlanmıştır. Bu parçaların her birinin üzerinde farklı kaviteler mevcuttur. Kalıbın her defasında yeniden sökölüp takılmasına gerek kalmadan enjeksiyon işlemi duraklatılıp, bu portatif parçalar kolayca değiştirilmek suretiyle farklı parçalar üretilebilmektedir.



Şekil 4.7 : Çekme ve darbe çubuğu kalıpları



Şekil 4.8 : Abrasif sürtünme ve sertlik ölçüm numune kalıpları



Şekil 4.9 : Enjeksiyon negatif ve pozitif kalıp parçaları

Şekillerde de görüldüğü gibi çekme testi, darbe testi, sertlik ölçümü ve aşınma testleri için standart analiz numuneleri üretmek üzere tasarlanmış kalıp kısımları mevcuttur.

Gerçekleştirilen enjeksiyon kalıplama işlemindeki imalat parametreleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : Enjeksiyon kalıplama işlemindeki imalat parametreleri.

I.Bölge Sıcaklığı °C	II.Bölge Sıcaklığı °C	III.Bölge Sıcaklığı °C
175	185	195

Makinenin kontrol panelinden çizelgede verilen sıcaklık değerleri ayarlanmış, yaklaşık yarım saatlik bir süre sonra istenen sıcaklık değerlerine ulaşıncaya enjeksiyon işlemine başlanmıştır.



Şekil 4.10 : Nozul.

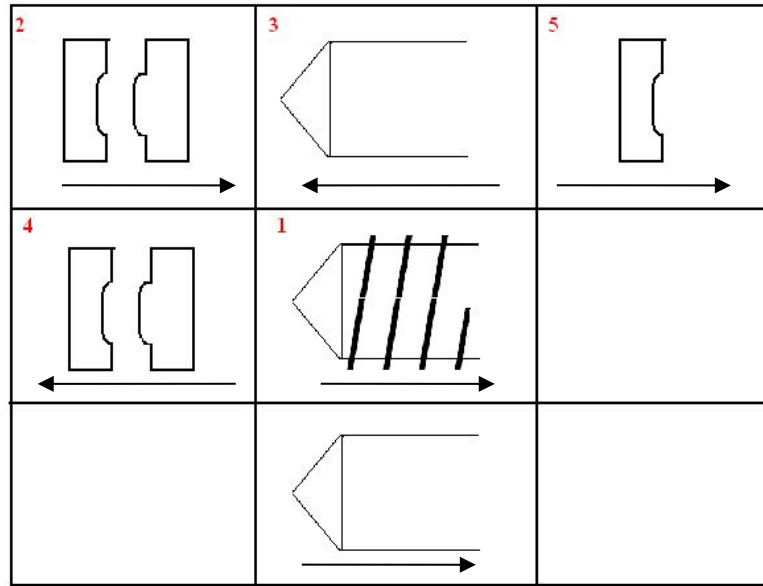
Malzeme huniye el ile küçük miktarlarda beslenmiştir. Enjeksiyon işlemi şu sırayla gerçekleşir:

- Toz veya granül haldeki hammaddenin huniye konulması ile enjeksiyon işlemi başlar.
- Huniden hammadde vida içerisine düşer. Vidanın dönmesi ile oluşan sürtünmenin etkisi ve kovan üzerine sarılı durumda olan rezistanların da ısıtılması ile malzeme erir (hamurlaştırma).
- Vida yaptığı dönme hareketi ile malzeme kovanda öne doğru itilir. Alınan malzeme hacmi, vidanın önünde toplanan erimiş malzemenin karşı basıncı ile geri itilmesi sonucu ayarlı bir limit şaltere değmesi ile otomatik olarak durması sağlanır.
- Limit şalter makinenin enjeksiyon dozajını, huniden silindire alınan malzeme miktarını uygun olacak tarzda ayarlar. Enjeksiyon dozajı üretilen parçanın hacmine eşittir. Makineye enjekte et komutu verilince vidanın dönmesi durdurulur ve vida enjeksiyon basıncı ile öne doğru itilir ve hamur halindeki

malzeme silindirden kalıba doğru basılır. Vida yardımı ile yüksek basınçla itilen malzeme kalıp içinde hızlı bir şekilde yayılır. Bu işlem sırasında vida dönmeyi. Yüksek basınçla itilen malzeme kalıp içinde sıkışır.

- Kalıba enjekte edilen malzeme burada soğumaya başlar, parça katılaştırken vida ilave bir basınçla eriyiğe basmaya devam eder. Bu sayede kalıpta donmadan ötürü ortaya çıkan hacim kaybı (çekme) telafi edilir. Yeterince soğuyan parça kalıbın açılması ile iticiler vb. sistemler yardımı ile dışarı alınır. Bundan sonra vida zaman ayarlı bir komut ile tekrar dönmeye başlar ve yeni granülleri alır, eritmeye başlar. Çevrim yeniden başlar.

Makine yarı otomatik çalışırken kapak kapatılıp yaklaşık 15 sn. beklenip kapak açıldığında nihai ürün kalıptan alınır. El ile kontrolünde ise kontrol panelinden aşağıdaki şekilde verilen sırayla düğmelere basılarak bir döngü gerçekleştirilebilir.



Şekil 4.11 : Enjeksiyon makinesi kontrol ekranı .

1. Vidayı geri çek.
2. Kalıbı kapa.
3. Eriyiği kalıba bas, 15 saniye bekle.
4. Kalıbı aç.
5. İtici hareket ettir.

Bu şekilde anlatılan enjeksiyon kalıplama işlemi sonucunda standart çekme testi, darbe testi, aşınma testi ve sertlik ölçümleri için plakalar üretilmiştir.

4.6 Uygulanan Testler

Fiziksel, mekanik ve ısıl olarak üç başlık altında toplanmıştır.

4.6.1 Fiziksel testler

Bu başlık altında yoğunluk ölçümleri, çözünürlük testi ve FTIR analizi anlatılacaktır.

4.6.1.1 Yoğunluk ölçümleri

Çalışmada gerçekleştirilen yoğunluk ölçümleri ASTM D1298 standartlarına göre MICROMERITICS marka AccuPyc II 1340 model piknometre ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler hem dolgulu polimer gruplarında hem de dolgu malzemesinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde analiz gazı olarak Helyum gazı kullanılmıştır ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Cihazın çalıştırılması kısaca şu şekildedir:

- Numune hassas tartıda tartılır,
- Aşağıda resmi verilen cihazın metal tüpüne konulur,
- İçerisine malzeme konulan tüp ölçümün yapıldığı bölmeye konularak cihaza ait kilitli kapak kapatılır,
- Tartım değeri cihazın bilgisayar program yazılımına kaydedilip işlem başlatılır.
- Cihazın sağladığı helyum gazı numune tarafından soğurularak hacim hesabı yapılır ve girilen tartım değeri ile oranlanarak yoğunluk bulunur. Cihaz 10 defa ölçüm yaptıktan sonra ortalama yoğunluğu hesaplar.



Şekil 4.12 : Piknometre.

4.6.1.2 Çözünürlük testi

Tezde gerçekleştirilen çözünürlük testsindeki temel mantık; polaritesi birbirinden farklı 6 çözücü içerisinde liken esaslı dolgunun denenmesi, çözünme ve buna bağlı olarak meydana gelen renk değişimlerinin kaydedilmesi esasına dayanmaktadır. Çözünürlük testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çözücü olarak saf su, etanol, metanol, hegzan, kloroform ve dimetil formamid kullanılmıştır.

Öncelikle 200 miligramlık deney şişesine yarım ölçek çözücü doldurulmuş, üzerine liken eklenmiştir. Şişenin kapağı kapatılarak 1 dakika süreyle kuvvetli bir şekilde çalkalandıktan sonra çözücülerin içerisinde 1 hafta bekletilmiş ve renk değişimleri kaydedilmiştir.

4.6.1.3 FTIR(Fourier Transform Infrared) Spektroskopi analizi

FTIR spektroskopi analizleri Perkin Elmer, Spectrum 100 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.6.2 Mekanik testler

Bu başlık altında çekme-germe testi, darbe testi, aşınma testi ve sertlik ölçümleri anlatılacaktır.

4.6.2.1 Çekme-germe testi

Çalışmada gerçekleştirilen çekme deneyleri, TS 1398-1 EN ISO 527-1 standardına uygun olarak Zwick marka çekme cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde her bir malzeme türü için 5 adet numune kullanılmış, toplamda 15 test gerçekleştirilmiştir. Deney neticesinde; malzemenin çekme dayanımı, elastiklik modülü ve % uzama değerleri elde edilmiştir. Test cihazının yükleme hızı 50 mm/dk olarak seçilmiştir. Testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13 : Üç farklı malzemedan kalıplanan çekme çubukları.

Testin yapılışı kısaca şu şekildedir:

- Standart olarak enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiş çekme çubukları cihazın mesnetlerine uygun biçimde takılır,
- Bilgisayara kalınlık ve en değerleri girildikten sonra yükleme sıfırlanır,
- Bilgisayardan çekme komutu verilir,
- Birkaç dakika içerisinde cihaza bağlanan numunenin kopması (veya kopmamışsa dahi cihazın çenelerinin limit değere ulaşması) ile test sonlanır ve bilgisayar değerleri hesaplar.



Şekil 4.14 : Kullanılan çekme cihazı.

4.6.2.2 Darbe testi (Izod)

Malzemelerin darbe testleri ISO 180 standardına uygun olarak Zwick marka 5113 model darbe deney cihazı kullanılarak yapılmıştır. Test numuneleri ilgili standartta belirtilen boyutlarda imal edilmiştir. Numunelere Ceast İtaly Notch Vis marka çentik açma cihazı ile 2 milimetrelık çentik açılmıştır. Darbe testi neticesinde numunelerin

darbe mukavemetinin belirlenebilmesi için, test sırasında uygulanan yükün numuneyi kırması gerekmektedir. Numune test sonrasında kırılmamış ise cihazdan okunan değer gerçek değer olmayıp, sadece “kırılmamıştır” şeklinde raporlama yapılır. Çalışmada kullanılan alçak yoğunluklu polietilen polimeri yumuşak bir malzeme olduğundan; sayısal değer elde edebilme, dolayısıyla kırılma olasılığını arttırmak amacıyla cihazın çekicine en büyük yük olan 21,6 Joule’lik kafa takılmıştır.

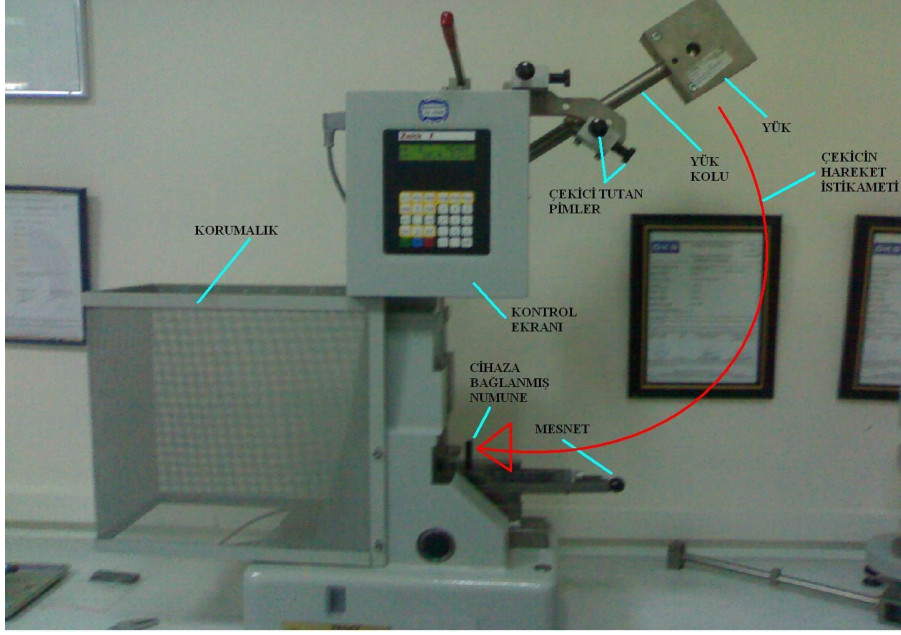
Çentik açma cihazının kullanımı şöyledir: Numune makineye bağlanır. Bıçak yuvarlak kontrol mekanizması ile aşağı indirilir. Malzeme ileri hareket ettirilirken üzerindeki dijital saatteki sayı gittikçe küçülmektedir. Bu sayı sıfıra ulaşıncaya kadar malzeme bıçağa yaklaştırılır. Sıfır sayısı ekranda belirince ilerleme durdurulup, iki defa set düğmesine basılarak sıfırlanır. Sonra bir yandan malzeme ilerlettirilir, bir yandan da yuvarlak kontrol mekanizması çevrilerek bıçak aşağı-yukarı hareket eder ve çentik açmaya başlar. -2000 değerine kadar bu işleme devam edilir. Bu değere ulaşıldığında 2 milimetrelık çentik açılmış olur.



Şekil 4.15 : 3 farklı malzemenin çentikli ve çentiksiz darbe çubukları.

Darbe testinin yapılışı kısaca şu şekildedir:

- Numune bir mesnet yardımıyla cihaza bağlandığı yuvaya yerleştirilir,
- Ardından yükü tutan iki pim aynı anda çekilerek yük serbest bırakılır. Bu şekilde numuneye darbe uygulanır,
- Dijital ekranda değer okunur.



Şekil 4.16 : Kullanılan darbe testi cihazı.

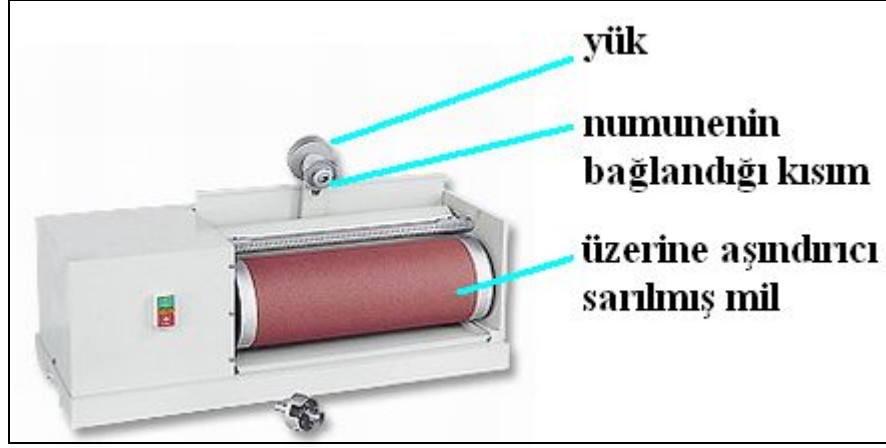
Her bir grup malzeme için 5 adet çentikli olmak üzere 3 gruba toplam 15 test yapılmıştır.

4.6.2.3 Abrasif aşınma testleri

Çalışmada gerçekleştirilen abrasif aşınma testleri için 10 Newton'luk yük kullanılmıştır. Testlerde numunenin aşınmaya maruz kaldığı yol 40 metredir. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça dolgu oranları değişen 3 farklı polimerik malzemenin her birinin aşınma değerlerinin belirlenebilmesi için 5 test olmak üzere toplamda 15 test yapılmıştır.

Test makinesinin kullanımı kısaca şöyledir:

- Numune hassas tartıda tartılır,
- Tartımdan sonra numune aşağıda resmi verilen cihaza bağlanır,
- Standartta belirlenen yük takılır,
- Kontrol panelinden malzemenin kat edeceği yol değeri girilir,
- Cihaza başla komutu verilir ve numune, aşındırıcı tabaka sarılmış mil üzerinde belirlenen mesafeyi aldıktan sonra cihazdan sökülüp tekrar tartılır.



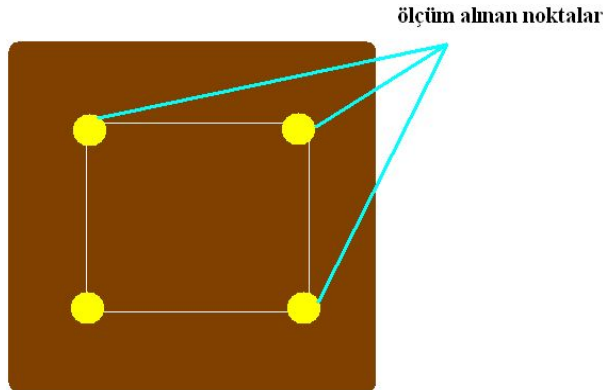
Şekil 4.17 : Aşınma testi test cihazı.

Aşınma değerini bulmak için aşağıdaki formülden yararlanılır:

$$Aşınma = \left(\frac{aşınan\ miktar}{yoğunluk} \right) \times 1000$$

4.6.2.4 Sertlik ölçümleri

Çalışmada sertlik ölçümleri ASTM D 2240 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Testlerin icrasında ZWICK marka ibreli Shore ölçüm cihazı kullanılmıştır. Shore D' ye göre ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin sağlıklı şekilde elde edilebilmesi amacıyla aşağıda şekli verilen test numunelerinde her bir grup aynı bölgelerden (köşeden yaklaşık olarak 15 mm uzaktan) ölçüm yapılmıştır. Ölçümler 15 saniyelik periyotlarla yapılmıştır.



Şekil 4.18 : Sertlik ölçümü yapılan noktalar.



Şekil 4.19 : Sertlik ölçümleri için üretilen test numuneleri.

Ölçümler şu şekilde yapılmaktadır:

- Ölçüm aparatının numune konulan yatay kısmına malzeme konular,
- Bir kol vasıtasıyla ölçüm aletinin üzerinde yük bulunan iğnesi numunenin üzerine düşürülür,
- 15 saniye sonra ibrenin gösterdiği değer kaydedilir.

4.6.3 Isıl testler

Bu başlık altında MFI, vicat yumuşama noktası testler, TGA ve DSC analizleri anlatılacaktır.

4.6.3.1 MFI (erime akış indisi) testi

Numunelerin Erime akış İndisi ölçümleri ASTM 1238 standardına göre ZWICK marka 4100 model erime indeksi ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sıcaklığı, 190°C'ye ayarlanmıştır. Eriyen malzemenin akışını sağlamak için 2,16 kg ağırlığındaki yük kullanılmıştır. Her numune için en az 3 ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınmıştır.



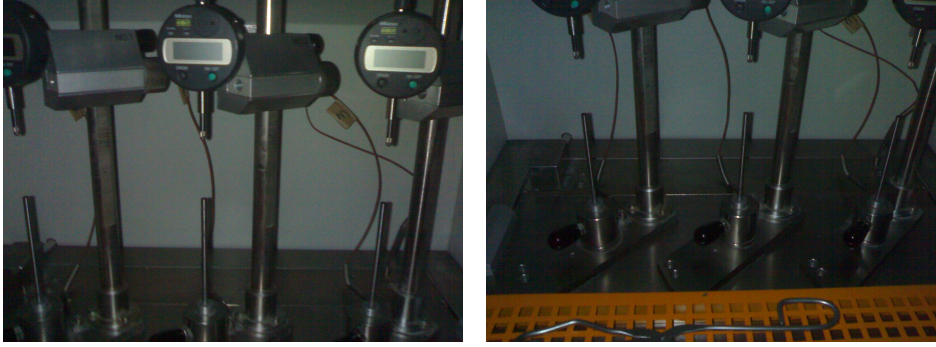
Şekil 4.20 : Kullanılan erime akış indisi test cihazı.

Test şu şekilde gerçekleştirilmektedir:

- Cihazın üzerindeki ısıtıcı kontrol paneline standartta belirlenen sıcaklık değeri girilir,
- İstenen sıcaklık değerine ulaşıncaya granül haldeki polimer, cihazın kovana yerleştirilip bu iş için üretilen bir çubukla kovan içerisinde bir miktar sıkıştırıldıktan sonra standartta belirlenen yük kovandaki malzeme üzerine konulur,
- Üzerine yük uygulanan polimer verilen ısının da etkisiyle eriyip kovanın altında bulunan kalıptan akmaya başlar,
- Malzemenin akış süresi ve akma miktarı hesaplanarak 10 dakikada kaç gram malzeme aktığı oranlanarak bulunur.

4.6.3.2 Vicat yumuşama sıcaklığı testleri

Çalışmada gerçekleştirilen vicat yumuşama sıcaklığı testleri ASTM D1525 standardına göre DVT markalı cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test için kullanılmak üzere enjeksiyonda üretilen standart darbe testi çubuklarından 10x10 milimetrelik parçalar kesilerek test için gereken numuneler hazırlanmıştır. Ölçümlerde 1 kilogramlık yük kullanılmıştır.



Şekil 4.21 : Vicat yumuşama sıcaklığı test cihazı.

Test kısaca şu şekilde gerçekleştirilmektedir:

- Standartta belirtilen ebatlarda hazırlanan numune cihazın kalıplarına takılır,
- Üzerinde yük bulunan batıcı uç parçanın üzerine oturtularak sabitlenir,
- Sabitleme işleminden sonra batma derinliğini ölçen saatteki değer sıfırlanır,
- Kalıp, sıvı yağ tankına indirilir,
- Cihaza sıcaklık uygulama komutu verilir,
- Sıcaklık ve batma miktarları kontrol panelinden sürekli takip edilerek batma miktarının 1 mm olduğu sıcaklık kaydedilir.

4.6.3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz

Çalışmada gerçekleştirilen diferansiyel taramalı kalorimetre analizlerinde analiz gazları azot ve oksijen gazlarıdır.

Saf polimer ve dolgulu polimerin analizlerinde, tarama 1 de (run1) -30 °C den 250 °C ye dakikada 10 °C hızla; tarama 2 (run2) 250 °C de -30 °C ye dakikada 100 °C hızla gerçekleştirilmiştir.

4.6.3.4 Termogravimetrik analiz

Tezde gerçekleştirilen termogravimetrik analizler Seiko, TG/DTA 6300 markalı cihazla gerçekleştirilmiştir. Dolgu malzemesinin ilk defa kullanılacağı düşünüldüğünde akla gelen ilk soru bu dolgu malzemesinin polimerle birlikte işlenirken ortam sıcaklığına dayanma kabiliyetinin olup olmadığı idi. Bu amaçla dolgu malzemesinin termogravimetrik analizi yapıldı.

5. SONUÇLAR

Fiziksel, mekanik ve ısı olarak üç başlık altında toplanmıştır.

5.1 Fiziksel Test Sonuçları

Bu başlık altında yoğunluk ölçümleri, çözünürlük testi ve FTIR analizi sonuçları verilecektir.

5.1.1 Yoğunluk ölçümleri

Yapılan analizler neticesinde elde edilen veriler aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Dolgu malzemesine (liken) ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Ölçüm numarası	Ölçülen Yoğunluk (gr/ cm ³)
1	2,0745
2	2,0748
3	2,0781
4	2,0785
5	2,0804
6	2,0803
7	2,0826
8	2,0823
9	2,0836
10	2,0823
Ortalama	2,0798

Çizelge 5.2 : %5 oranında dolgulu polimere ait yoğunluk ölçümleri.

Ölçüm numarası	Ölçülen Yoğunluk (gr/ cm ³)
1	0,9400
2	0,9399
3	0,9399
4	0,9398
5	0,9398
6	0,9397
7	0,9395
8	0,9395
9	0,9395
10	0,9395
Ortalama	0,9397

Çizelge 5.3 : %10 oranında dolgulu polimere ait yoğunluk ölçümleri.

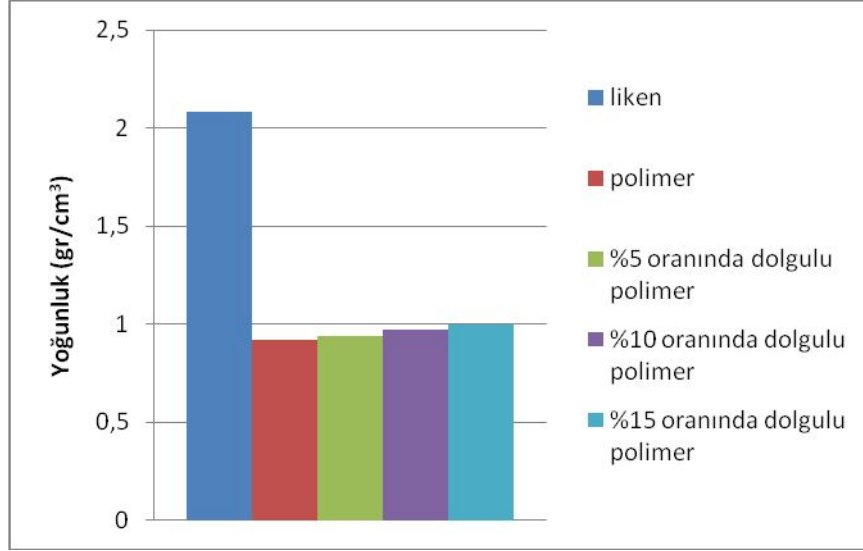
Ölçüm numarası	Ölçülen Yoğunluk (gr/ cm ³)
1	0,9713
2	0,9707
3	0,9711
4	0,9707
5	0,9702
6	0,9702
7	0,9700
8	0,9699
9	0,9700
10	0,9698
Ortalama	0,9704

Çizelge 5.4 : %15 oranında dolgulu polimere ait yoğunluk ölçümleri.

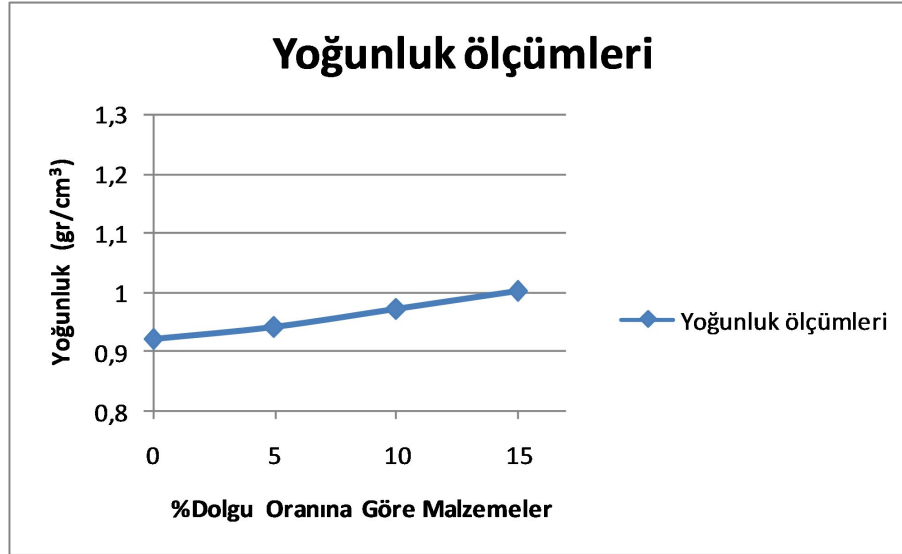
Ölçüm numarası	Ölçülen Yoğunluk (gr/ cm ³)
1	1,0011
2	1,0013
3	1,0013
4	1,0011
5	1,0013
6	1,0012
7	1,0011
8	1,0011
9	1,0010
10	1,0012
Ortalama	1,0012

Çizelge 5.5 : Elde edilen ortalama yoğunluk sonuçları.

Malzeme	Yoğunluğu (gr/ cm ³)
Liken	2,0798
Alçak yoğunluklu polietilen	0,920
%5 oranında dolgulu polimer	0,9397
%10 oranında dolgulu polimer	0,9704
%15 oranında dolgulu polimer	1,0012



Şekil 5.1 : Değişen dolgu oranına göre yoğunluk değişimleri-I.

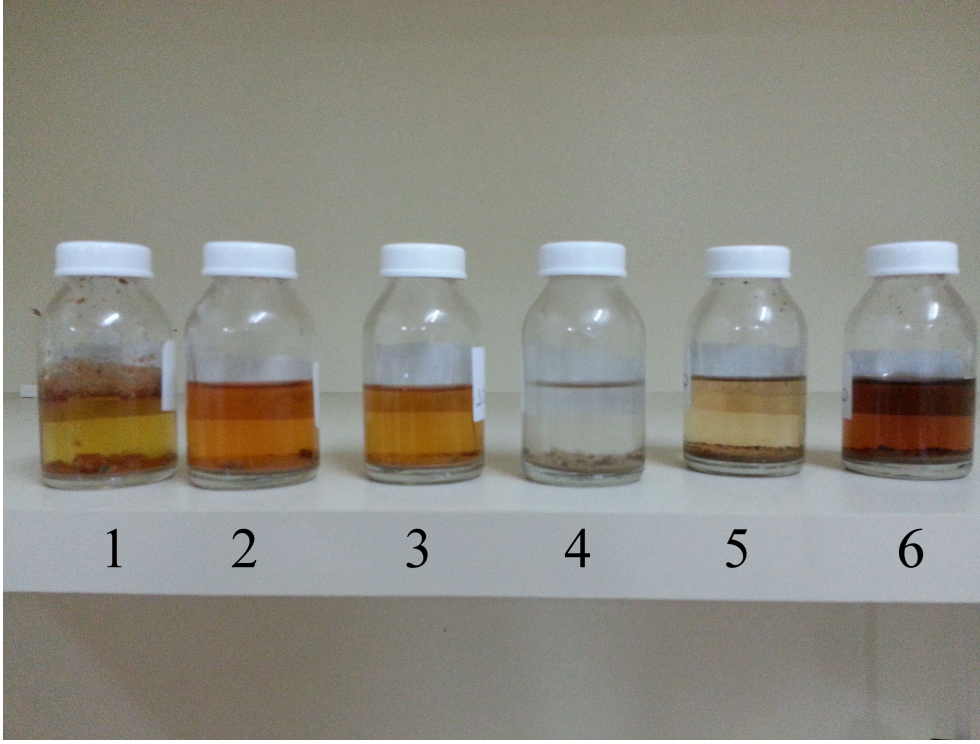


Şekil 5.2 : Değişen dolgu oranına göre yoğunluk değişimleri-II.

Gerçekleştirilen yoğunluk analizleri sonrasında, beklendiği üzere likenin polimerdeki oranın artmasıyla malzemenin yoğunluğu artmaktadır. Dolgunun yoğunluğunun polimerin yoğunluğundan büyük olduğu durumlarda dolgu oranının artmasıyla kompozit yoğunluğu doğru orantılı olarak artar [10]. Ayrıca beklenildiği gibi yoğunlukta artış meydana gelmesi; iki faz arasında iyi bir temas olduğuna ve kompozitte boşluk ve/veya kusur meydana gelmediğine işaret edebilmektedir. [10]

5.1.2 Çözünürlük testi

Aşağıda, testte hazırlanan çözeltilerden 1 hafta beklendikten sonra alınan fotoğraflar gösterilmektedir.



Şekil 5.3 : Çözünürlük testinde hazırlanan çözeltiler.

Yukarıdaki resimde hazırlanan çözeltiler 1 den 6 ya kadar rakamlandırılmıştır. Kodlanan çözeltilerdeki çözücüler şunlardır:

1) Saf su

4) Hegzan

2) Etanol

5) Kloform

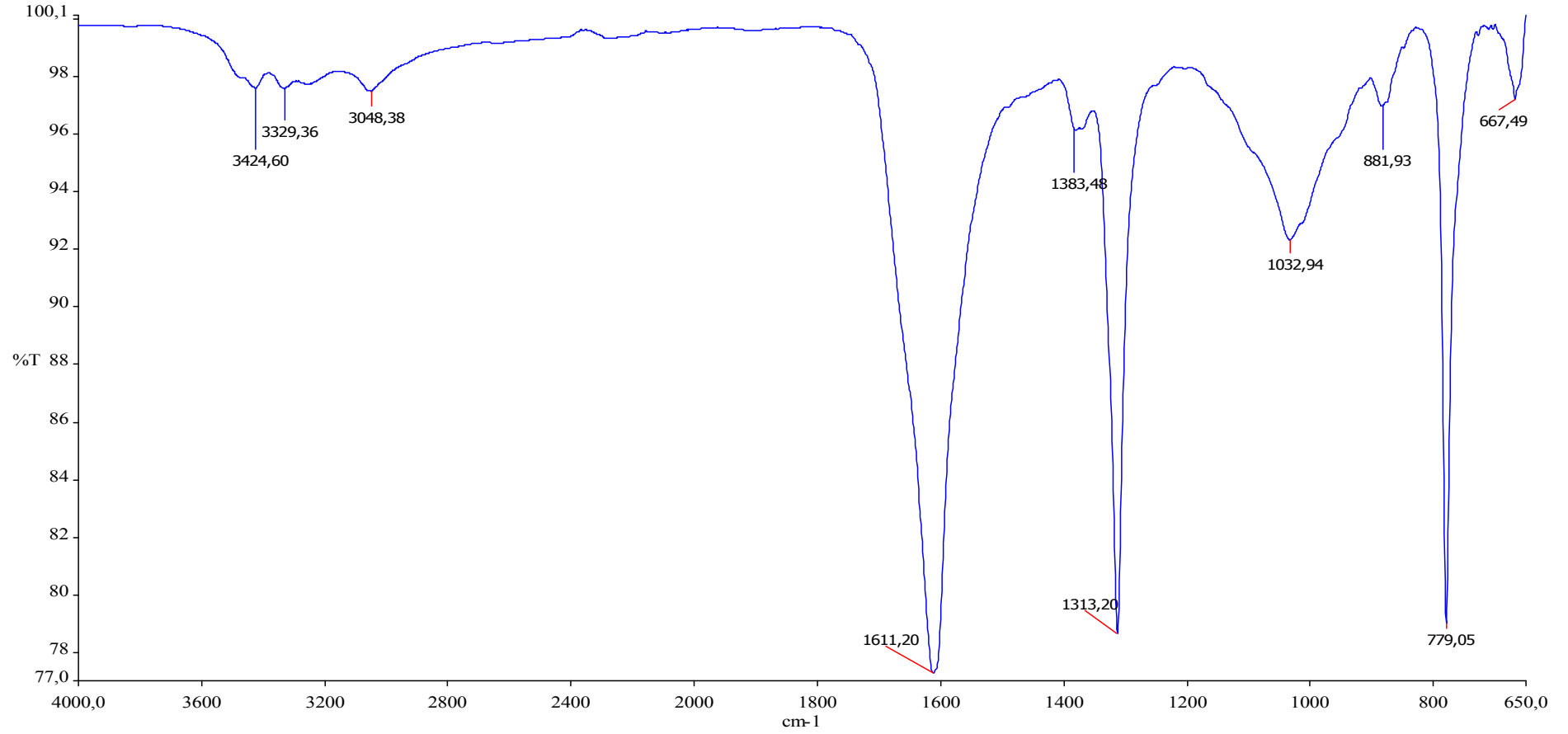
3) Metanol

6) Dimetil formamid

Meydana gelen renk değişimlerinden yola çıkarak; çözücünün hegzan olması durumunda likende çözünme gerçekleşmemiştir. Metanol ve etanolde (etanolde bir miktar fazla olmak üzere) çözünme meydana gelmiştir. Kloroformda ve saf suda oldukça düşük bir oranda çözünme meydana gelmiş ve kullanılan çözücüler içerisinde azami çözünme dimetil formamid de gerçekleşmiştir.

5.1.3 FTIR(Fourier Transform Infrared) Spektroskopi analizi

Aşağıdaki şekilde elde edilen analiz sonuçları gösterilmiştir:



Şekil 5.4 : Dolguya ait FTIR spektroskopisi analiz sonuçları.

İnfrared spektrumunda 3048 dalga boyunda sinyal gelmesi ve 3000 dalgaboyunda herhangi bir sinyal gelmemesi, bu malzemenin kimyasal olarak aromatic yapısının çok daha baskın olduğunu göstermektedir. 3300 dalga boyunun üzerindeki sinyaller ise fenolik yapılardaki hidroksil gruplarının verdiği sinyallerdir. Yaklaşık 780 dalgaboyundaki güçlü ve keskin sinyal ise aromatic halkaların verdiği halka bükülme sinyali olarak yorumlanabilmektedir.

5.2 Mekanik Test Sonuçları

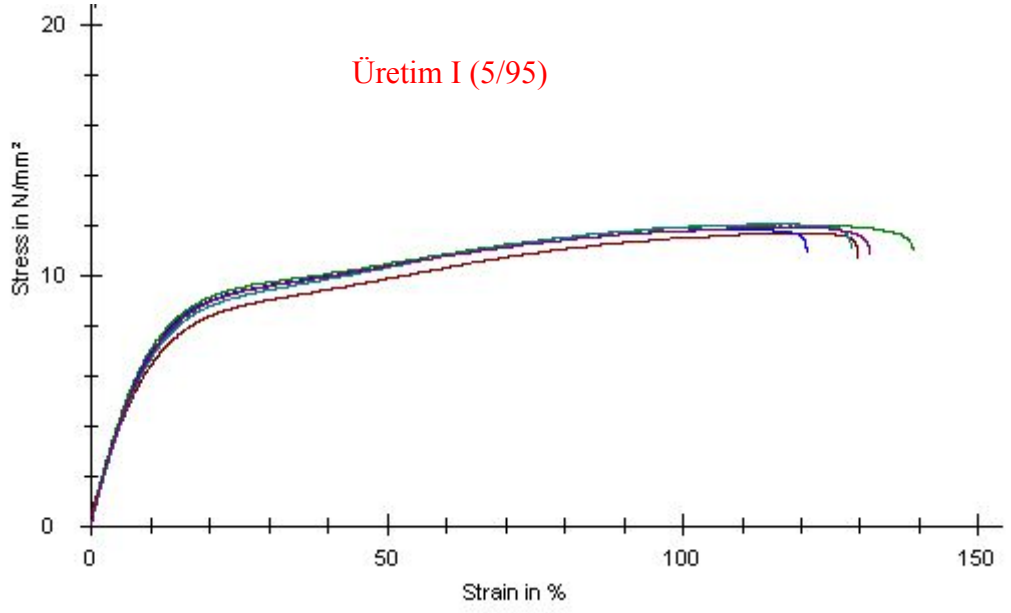
Bu başlık altında çekme-germe testi, darbe testi, aşınma testi ve sertlik ölçüm sonuçları verilecektir.

5.2.1 Çekme deneyi sonuçları

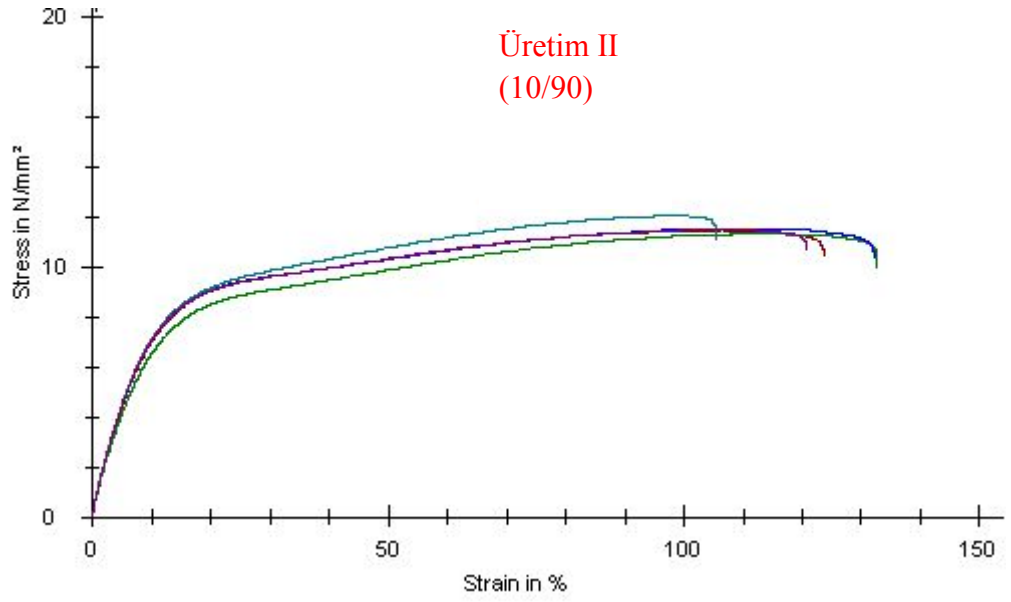
Aşağıdaki çizelgede, gerçekleştirilen çekme deneyleri neticesinde elde edilen çekme mukavemeti, elastik modülü ve % uzama değerlerinin ortalamaları verilmiştir.

Çizelge 5.6 : Çekme testinden elde edilen sonuçlar.

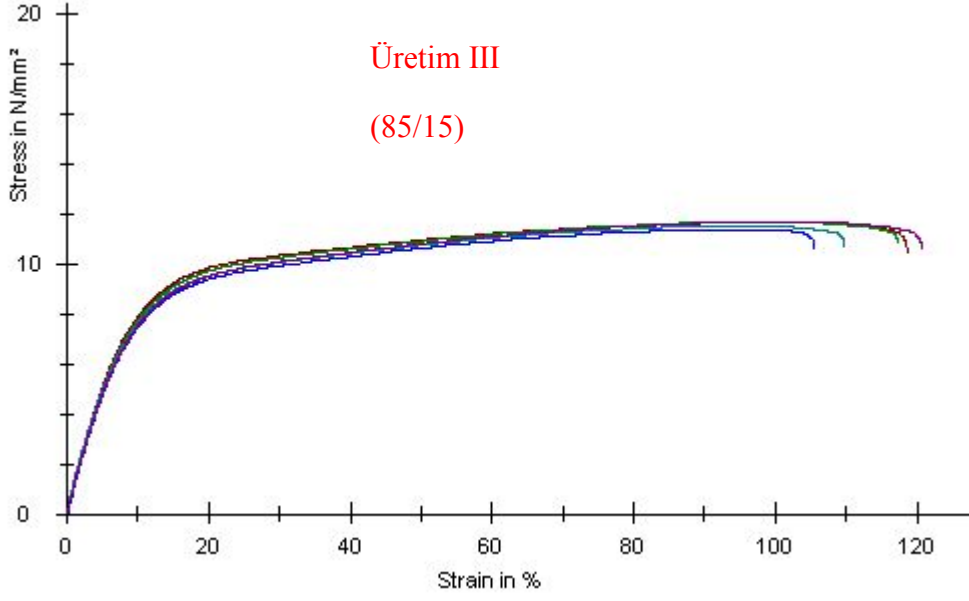
	Çekme Mukavemeti Ortalamaları (σ_M) (Mpa)	Elastik Modül Ortalamaları (Et) (Mpa)	% Uzama Ortalamaları (Stb)
Üretim I	11,91	103,66	129,92
Üretim II	11,59	124,48	122,99
Üretim III	11,58	116,93	114,37



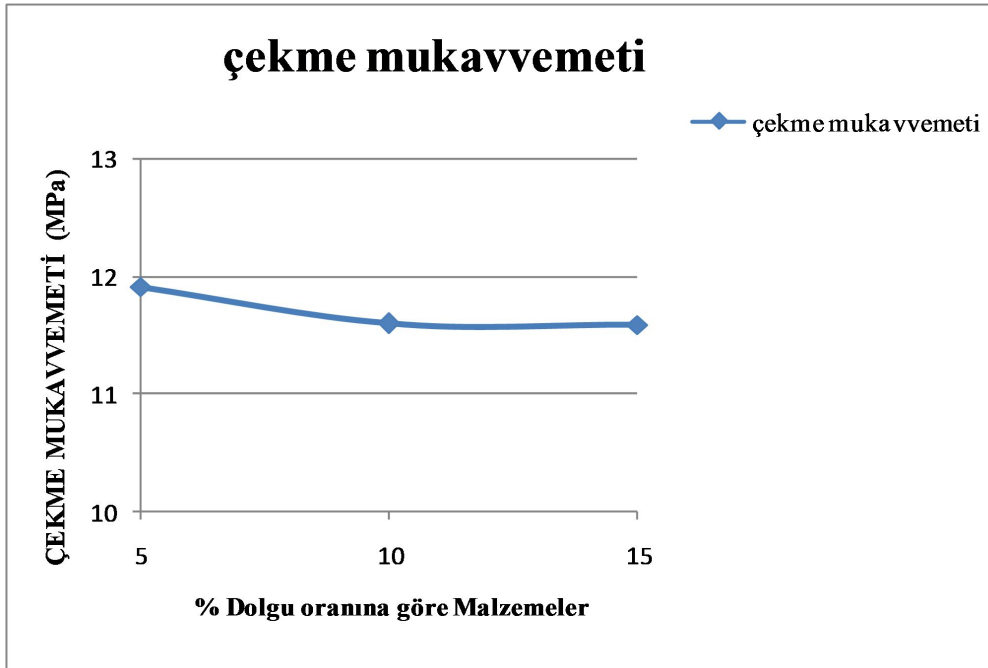
Şekil 5.5 : %5 oranında dolgulu malzemenin çekme testi sonuçları.



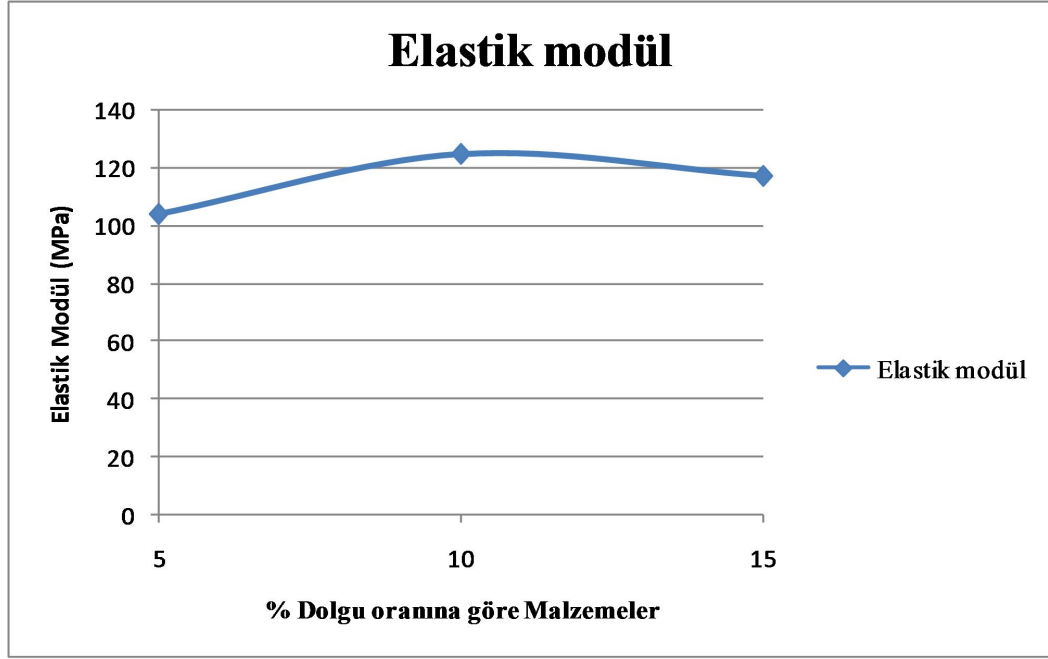
Şekil 5.6 : %10 oranında dolgulu malzemenin çekme testi sonuçları.



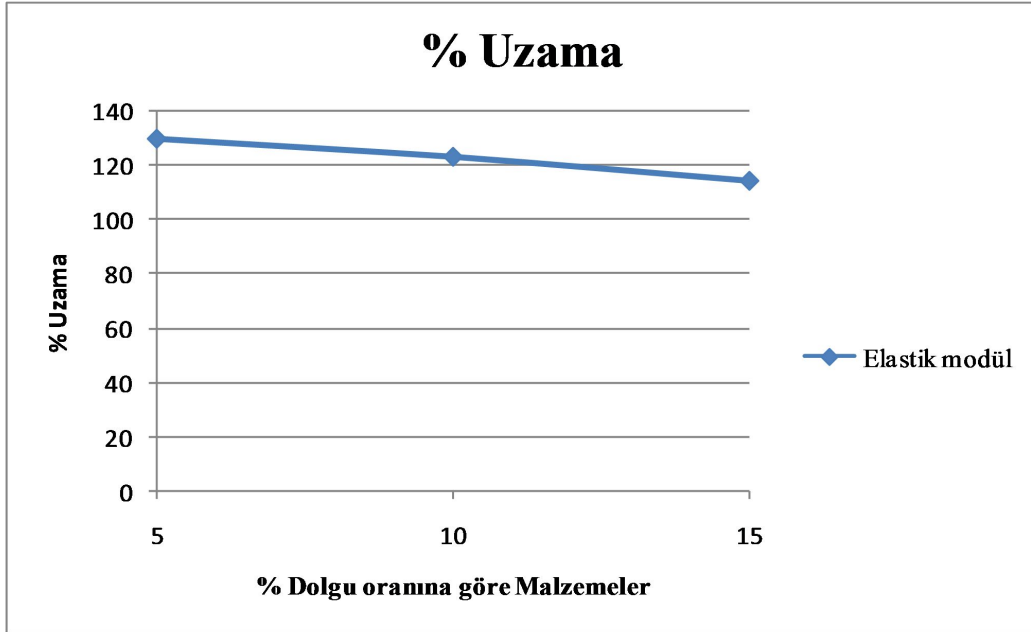
Şekil 5.7 : %15 oranında dolgulu malzemenin çekme testi sonuçları.



Şekil 5.8 : Dolgu oranına göre çekme mukavvemetinde meydana gelen değişimler.



Şekil 5.9 : Değişen dolgu oranına göre elastik modülde meydana gelen değişimler.



Şekil 5.10 : Değişen dolgu oranına göre % uzamada meydana gelen değişimler.

Tablo ve grafiklerden anlaşıldığı üzere alçak yoğunluklu polietilene likenin dolgu olarak dahil edilmesiyle doğru orantılı olarak polimerin çekme mukavemetinde ve % uzama değerinde düşüş meydana gelmektedir. Bu değerlerde görülen azalma; polimer matris ve dolgu arasındaki adezyonun zayıf olmasına [1,30], kompozit yapı içerisinde AYPE film oluşumu ve akış meydana gelmesine [31] ve liken tozunun çekme mukavemetinin polimerinkinden düşük olmasına dayandırılabilir [32].

Bunlara rağmen literatürde bulunan bir çalışmada uygulanan % 9 ağaç unu dolgulu polimer ile kıyaslandığında % 10 liken dolgulu AYPE % 30 daha fazla performans göstermiştir [33].

Ancak polimerdeki dolgu oranının artmasıyla birlikte elastik modül değerinde yükselme meydana gelmektedir. Bu artış; dolgunun elastik modülünün polimerinkinden yüksek olmasına bağlanabilmektedir[30] ve sistemin katılığının artmasıyla ilişkilendirilebilmektedir [34].

5.2.2 Darbe test sonuçları

Çentiksiz ve 2 milimetrelik çentik açılmak suretiyle 21,6 Joule yük altında yapılan izod tipi darbe test neticesinde; numunelerin hiçbirinde kırılma gerçekleşmemiştir. Bunun sebebi AYPE nin dolgu ile karıştırılmasına rağmen camsı geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının altında olmasıdır.

5.2.3 Abrasif aşınma test sonuçları

Çizelge 5.7 : % 5 oranında dolgulu polimerin aşınma test sonuçları.

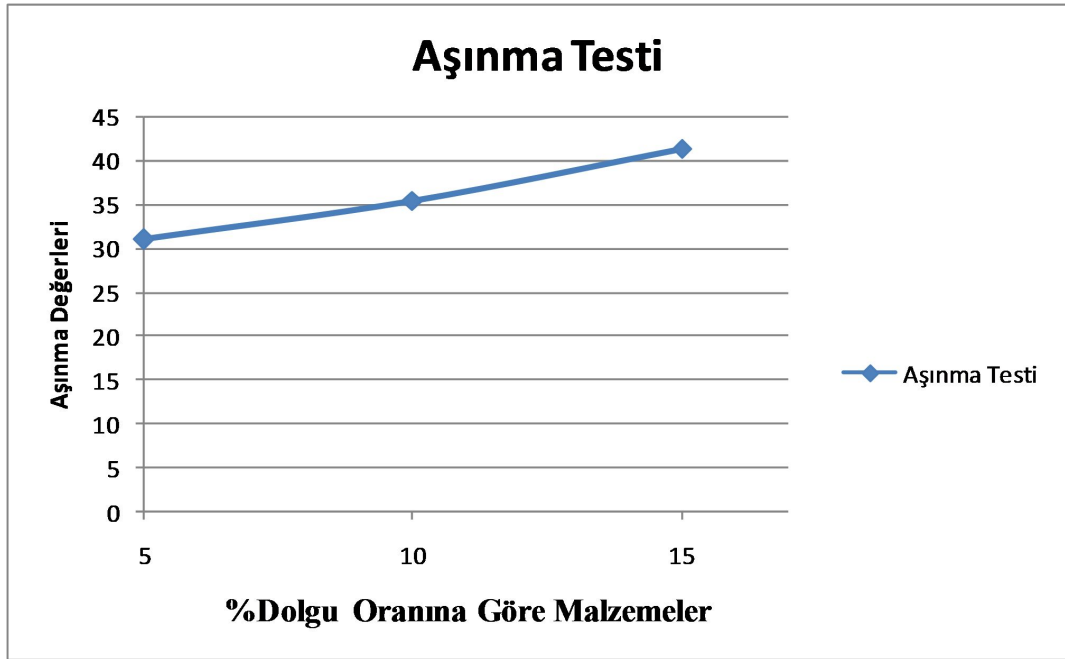
Ölçüm numarası	Test öncesi ağırlık (gr)	Test sonrası ağırlık (gr)	Aşınma değeri
Ölçüm 1	1,1985	1,1721	28,0940
Ölçüm 2	1,2018	1,1764	27,0299
Ölçüm 3	1,1990	1,1651	36,0753
Ölçüm 4	1,1979	1,1690	30,7544
Ölçüm 5	1,2012	1,1705	32,6700
Ortalama aşınma değeri			30,92472

Çizelge 5.8 : % 10 oranında dolgulu polimerin aşınma test sonuçları.

Ölçüm numarası	Test öncesi ağırlık (gr)	Test sonrası ağırlık (gr)	Aşınma değeri
Ölçüm 1	1,2352	1,2006	35,6553
Ölçüm 2	1,2382	1,2056	33,5943
Ölçüm 3	1,2383	1,2072	32,0486
Ölçüm 4	1,2375	1,2044	34,1096
Ölçüm 5	1,2374	1,1972	41,4262
Ortalama aşınma değeri			35,3668

Çizelge 5.9 : % 15 oranında dolgulu polimerin aşınma test sonuçları.

Ölçüm numarası	Test öncesi ağırlık (gr)	Test sonrası ağırlık (gr)	Aşınma değeri
Ölçüm 1	1,2791	1,2370	42,0495
Ölçüm 2	1,2794	1,2405	38,8533
Ölçüm 3	1,2795	1,2402	39,2528
Ölçüm 4	1,2784	1,2354	42,9484
Ölçüm 5	1,2793	1,2355	43,7475
Ortalama aşınma değeri			41,3703



Şekil 5.11 : Aşınma oranlarında meydana gelen değişimler

Yapılan testlerden elde edilen sonuçlara göre likenin alçak yoğunluklu polietilende dolgu olarak oranın artmasıyla birlikte aşınma değerleri artmıştır. Dolgu oranının artmasıyla birlikte malzemedeki aşınma direncinin düştüğü sonucuna varılmıştır.

5.2.4 Sertlik ölçüm sonuçları

Her bir grup numune için 4 ölçüm yapılarak sertlik değerlerinin ortalaması alınmış, bunlara ait sonuçlar aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 : %5 oranında dolgulu polimerin sertlik değeri ölçümleri.

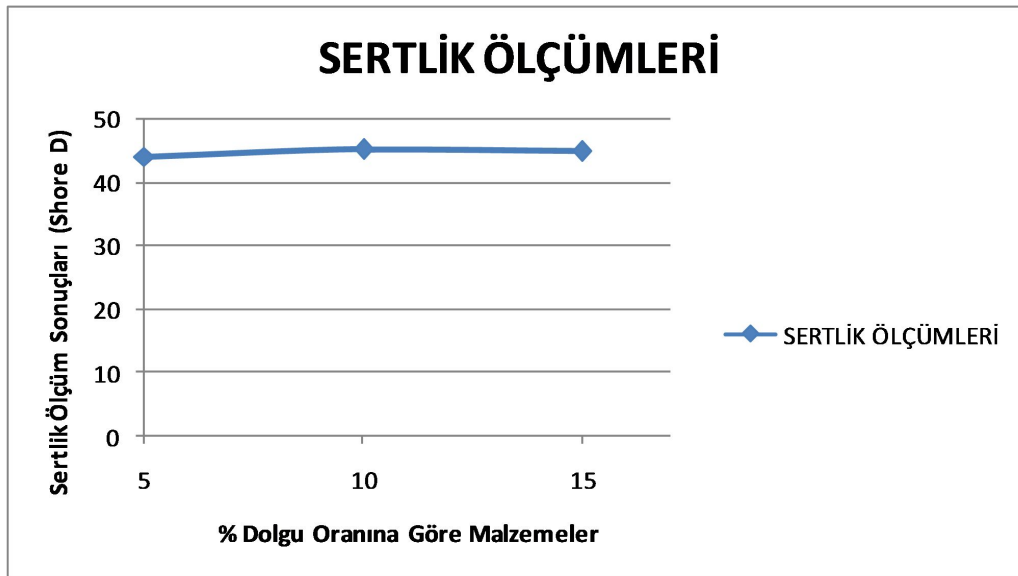
ÖLÇÜM	SERTLİK DEĞERİ
ÖLÇÜM I	44
ÖLÇÜM II	45
ÖLÇÜM III	43
ÖLÇÜM IV	44
ORTALAMA	44

Çizelge 5.11 : %10 oranında dolgulu polimerin sertlik değeri ölçümleri.

ÖLÇÜM	SERTLİK DEĞERİ
ÖLÇÜM I	45
ÖLÇÜM II	45
ÖLÇÜM III	45
ÖLÇÜM IV	45
ORTALAMA	45

Çizelge 5.12 : %15 oranında dolgulu polimerin sertlik değeri ölçümleri.

ÖLÇÜM	SERTLİK DEĞERİ
ÖLÇÜM I	45
ÖLÇÜM II	44
ÖLÇÜM III	45
ÖLÇÜM IV	45
ORTALAMA	44,75



Şekil 5.12 : Malzemenin sertliğinde meydana gelen değişimler.

Dolgu katılmamış alçak yoğunluklu AYPE nin sertlik değeri D cinsinden 39 shore olarak bulunmuştur [32]. Bu bilgiden ve elde edilen ölçüm sonuçlarından yola çıkılarak, liken esaslı dolgu malzemesinin AYPE nin sertliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ancak dolgu oranının %5 ten %15 e kadar artmasının malzemenin sertliğinde büyük artışlara neden olmadığı görülmüştür. Sertlik değeri artışının yoğunlukla doğrudan ilgili olduğu bilinmektedir [10,35]. Bölüm 5.1.1’ de ayrıntıları verilen yoğunluk ölçümlerinin sonuçları da bu ilkeyi destekler niteliktedir.

5.3 Isıl Test Sonuçları

Bu başlık altında MFI, vicat yumuşama noktası testi, TGA ve DSC analiz sonuçları verilecektir.

5.3.1 MFI (erime akış indisi) testi

MFI ölçüm sonuçları aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 5.13 : %5 dolgulu malzeme için elde edilen MFI test sonuçları.

%5 Liken + %95 AYPE		
AKIŞ SÜRESİ (sn)	AKIŞ MİKTARI (gr)	MFI DEĞERİ (gr / 10 dk)
449,69	1,6535	2,2046
455,38	1,6738	2,2072
459,45	1,6851	2,2027
461,91	1,6959	2,2024

Çizelge 5.14 : %10 dolgulu malzeme için elde edilen MFI test sonuçları.

%10 Liken + %90 AYPE		
AKIŞ SÜRESİ (sn)	AKIŞ MİKTARI (gr)	MFI DEĞERİ (gr / 10 dk)
414,45	1,5880	2,3014
451,85	1,6525	2,1935
495,84	1,6645	2,0135

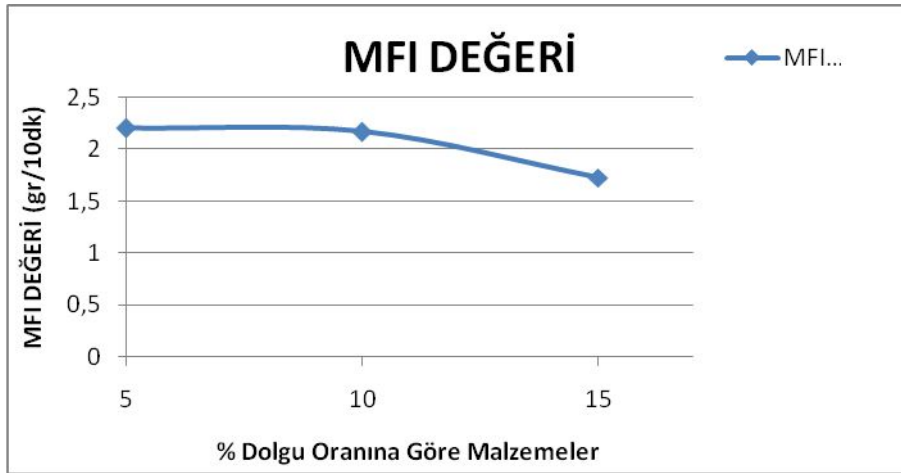
Çizelge 5.15 : %15 dolgulu malzeme için elde edilen MFI test sonuçları.

%15Liken + %85 AYPE		
AKIŞ SÜRESİ (sn)	AKIŞ MİKTARI (gr)	MFI DEĞERİ (gr / 10 dk)
463,93	1,4543	1,8805
535,47	1,5057	1,6886
501,30	1,3423	1,6075

Ortalama MFI değerlerini gösteren tablo aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.16 : Nihai MFI değerleri.

Ürün kodu	Ortalama MFI değerleri (gr / 10 dk)
Üretim I	2,2042
Üretim II	2,1695
Üretim III	1,7255



Şekil 5.13 : Değişen dolgu oranları ile MFI değerinde meydana gelen değişimler.

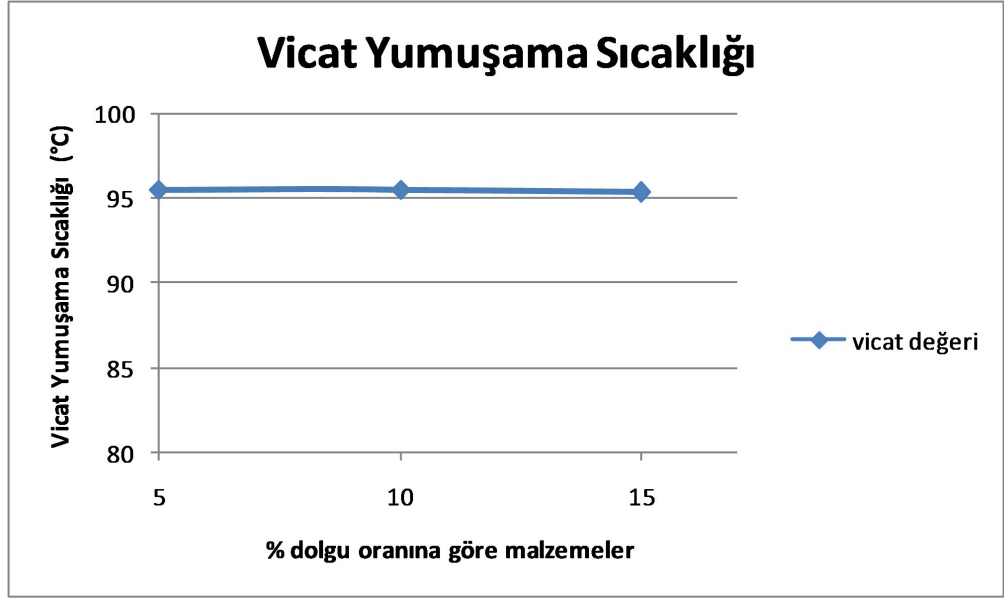
Dolgu katılmamış AYPE nin MFI değeri 2 g/10dk iken dolgunun eklenmesi ile bu değer 2.2 g/10dk değerine ulaşmıştır. Bu artış ise dolgulu polimerin dolgusuz polimere oranla işlenebilirliğinin zorlaştığını göstermektedir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına dayanarak alçak yoğunluklu polimerde likenin dolgu olarak oranın artmasıyla birlikte, erime akış indisi değerlerinde bir düşüş meydana gelmektedir. Erime akış indisindeki düşüştü yola çıkılarak dolgu miktarının artmasıyla birlikte viskozitenin azaldığı sonucuna varılmıştır [36].

5.3.2 Vicat yumuşama sıcaklığı testleri

Yumuşama testi neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 5.17 : Ölçülen Vicat yumuşama sıcaklığı değerleri.

ORTALAMA VİCAT DEĞERLERİ (1 mm batma derinliğinde)		
%5 LİKEN + %95	%10 LİKEN + %90	%15 LİKEN + %85
AYPE	AYPE	AYPE
95,5	95,5	95,3

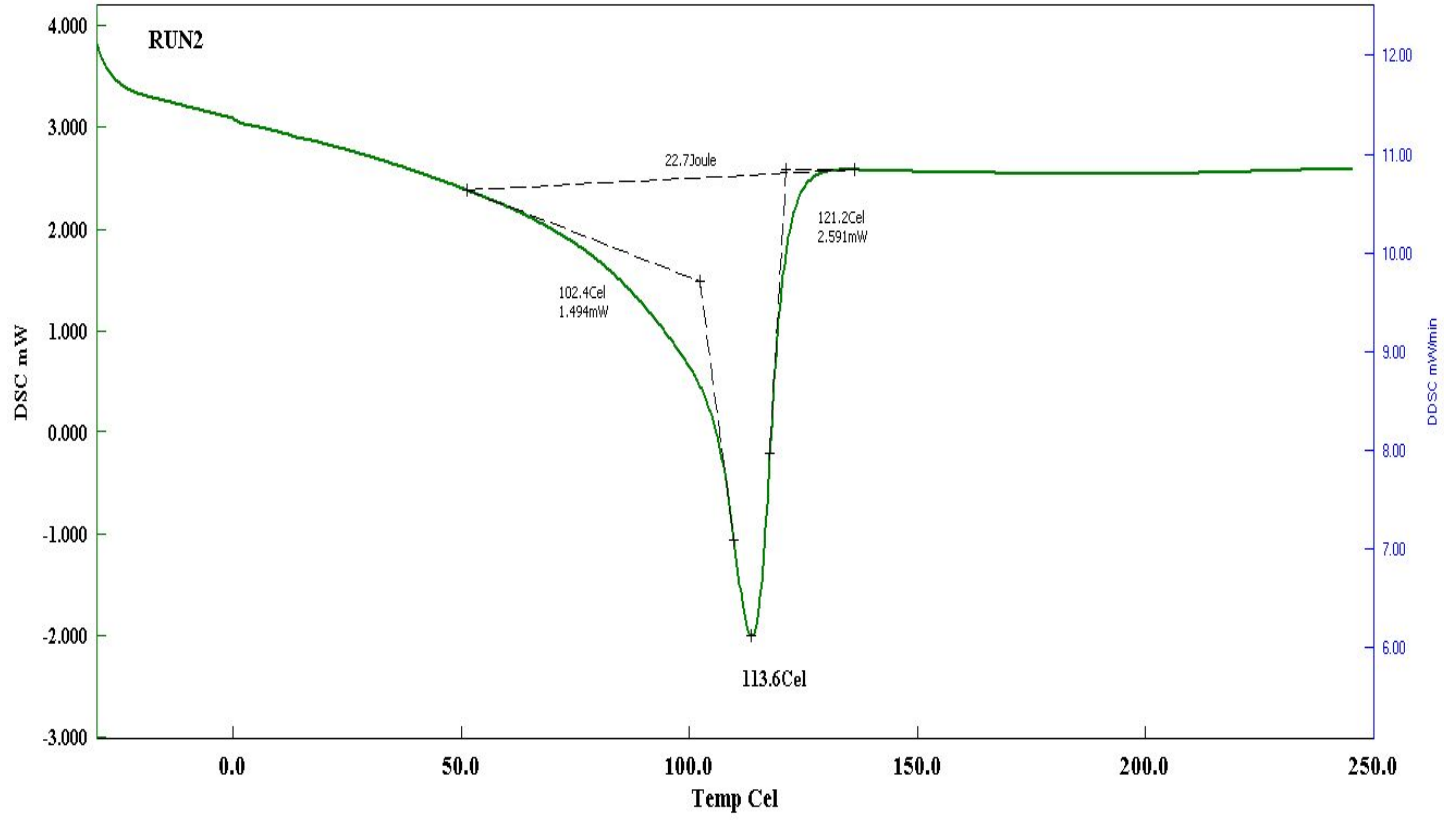


Şekil 5.14 : Vicat yumuşama sıcaklığında meydana gelen değişimler.

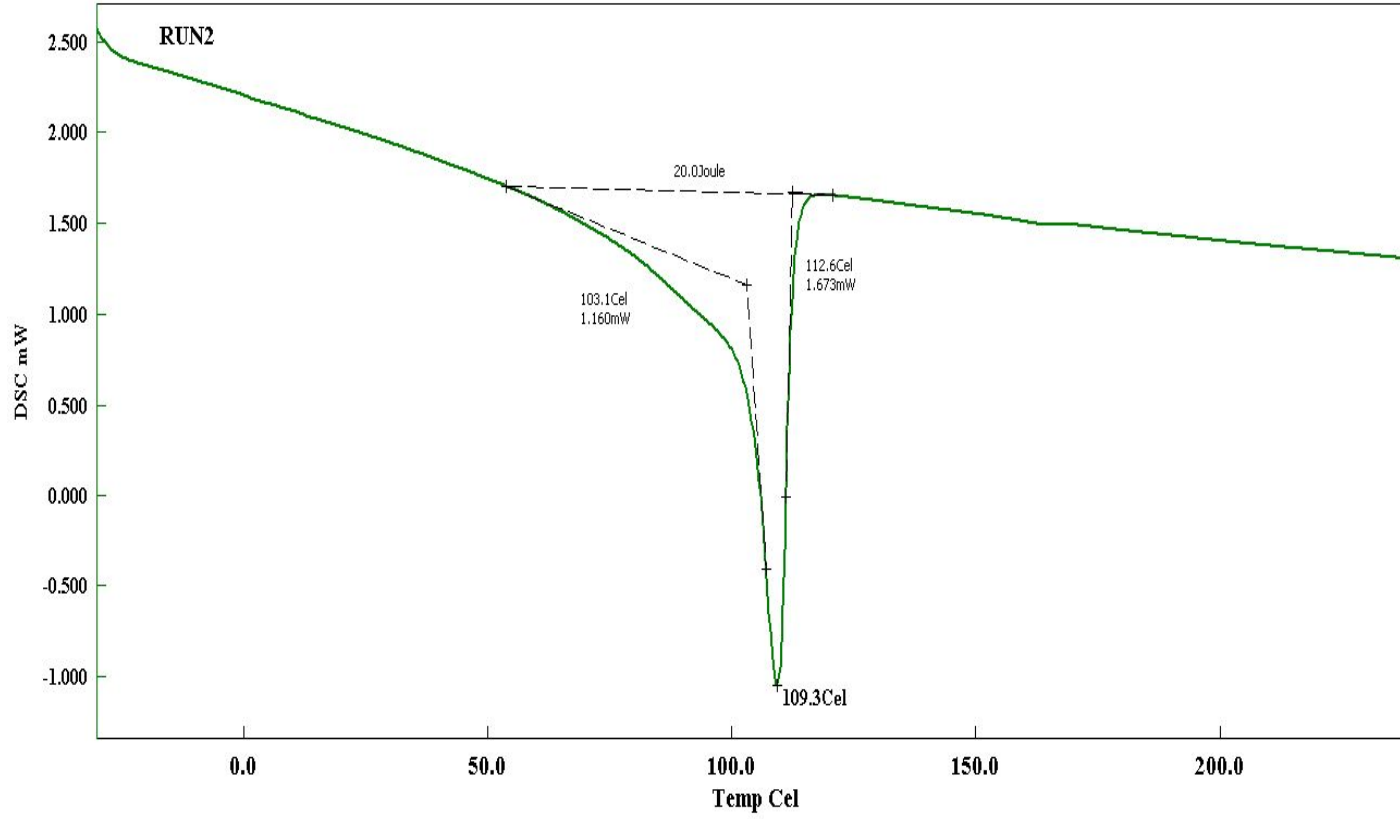
Yapılan ölçümler sonucu polimerik sistemde dolgu oranının artışının vicat yumuşama sıcaklığı üzerinde büyük değişimlere neden olmadığı görülmüştür.

5.3.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz

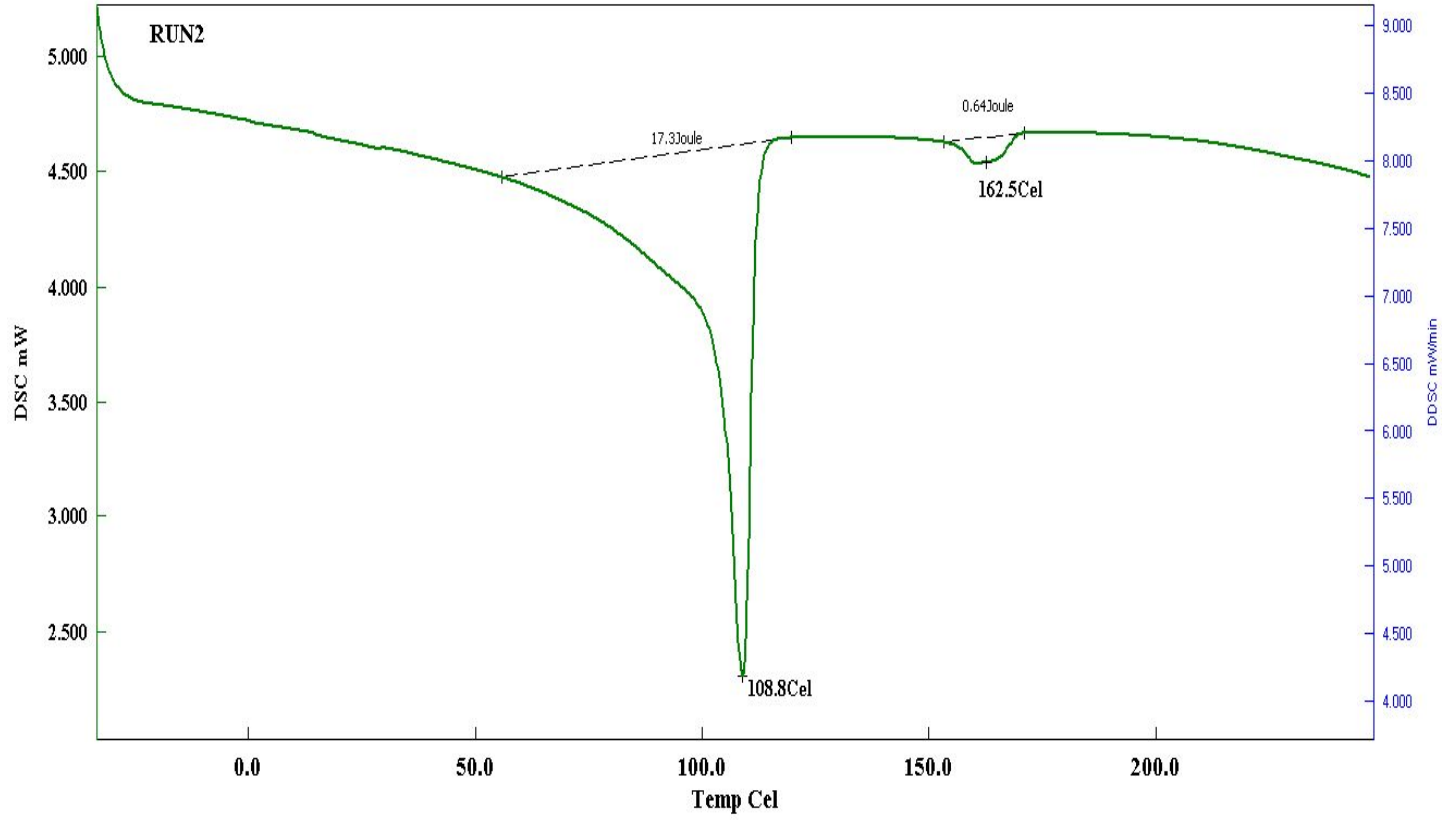
Saf AYPE %5, %10 ve % 15 liken katkıli AYPE örneklerinin diferansiyel taramalı kalorimetre grafikleri karşılaştırıldığında erime noktalarının (T_m) 113.6 °C dereceden 109.1°C dereceye düştüğü görülmüştür.



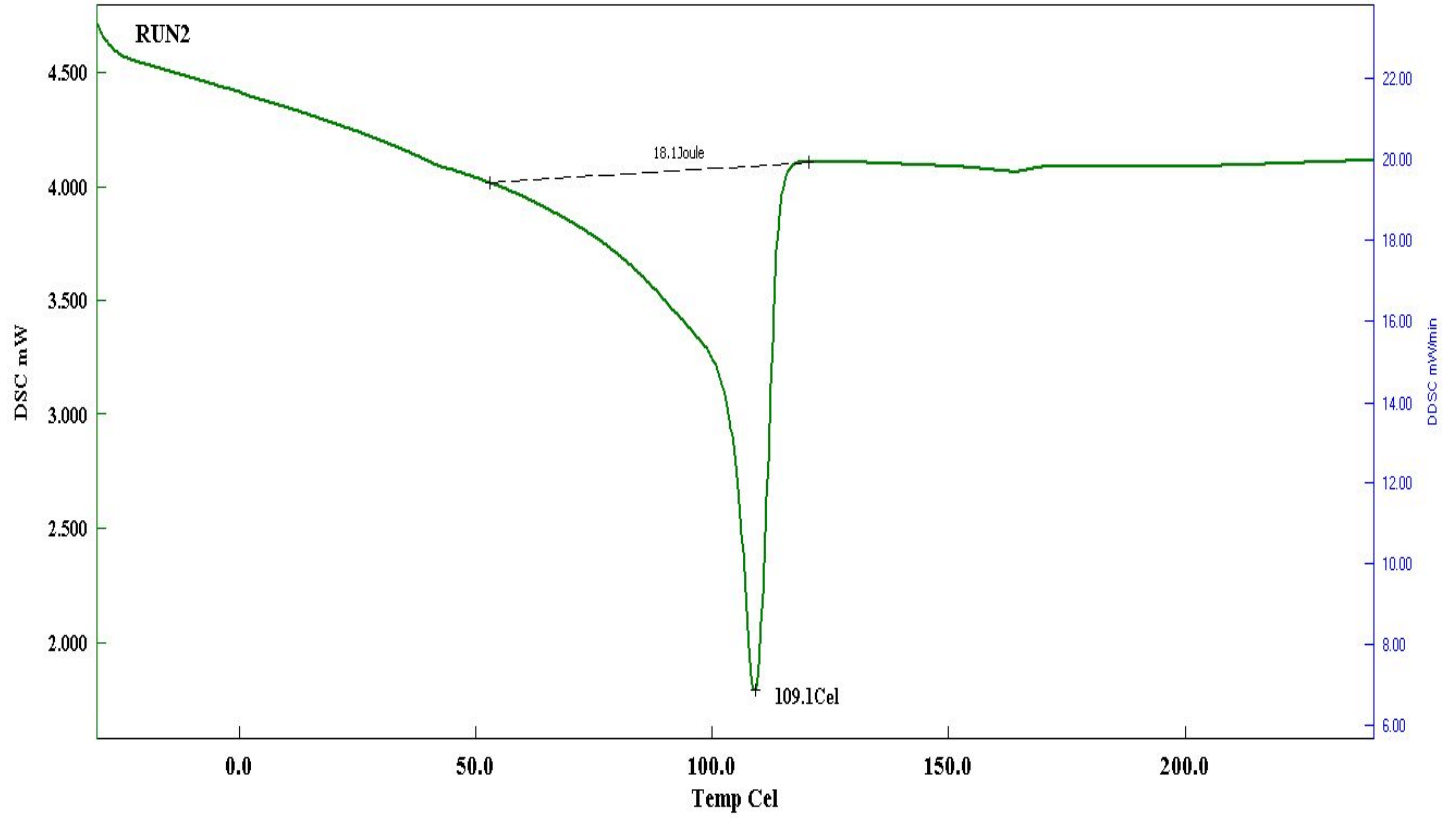
Şekil 5.15 : Saf alçak yoğunluklu polietilen DSC grafiği, 2. Tarama.



Şekil 5.16 : %5 liken katkılı AYPE örneği DSC gafiği, 2. Tarama.



Şekil 5.17 : %10 liken katkılı AYPE örneği DSC grafiği, 2. Tarama.



Şekil 5.18 : %15 liken katkılı AYPE örneği DSC grafiği, 2. Tarama.

Aşağıda kristal yüzdeleri hesaplamada kullanılan formül verilmiştir [37]:

$$X_k = \frac{\Delta H_e}{\Delta H_e^* W_e} \times 100(\%)$$

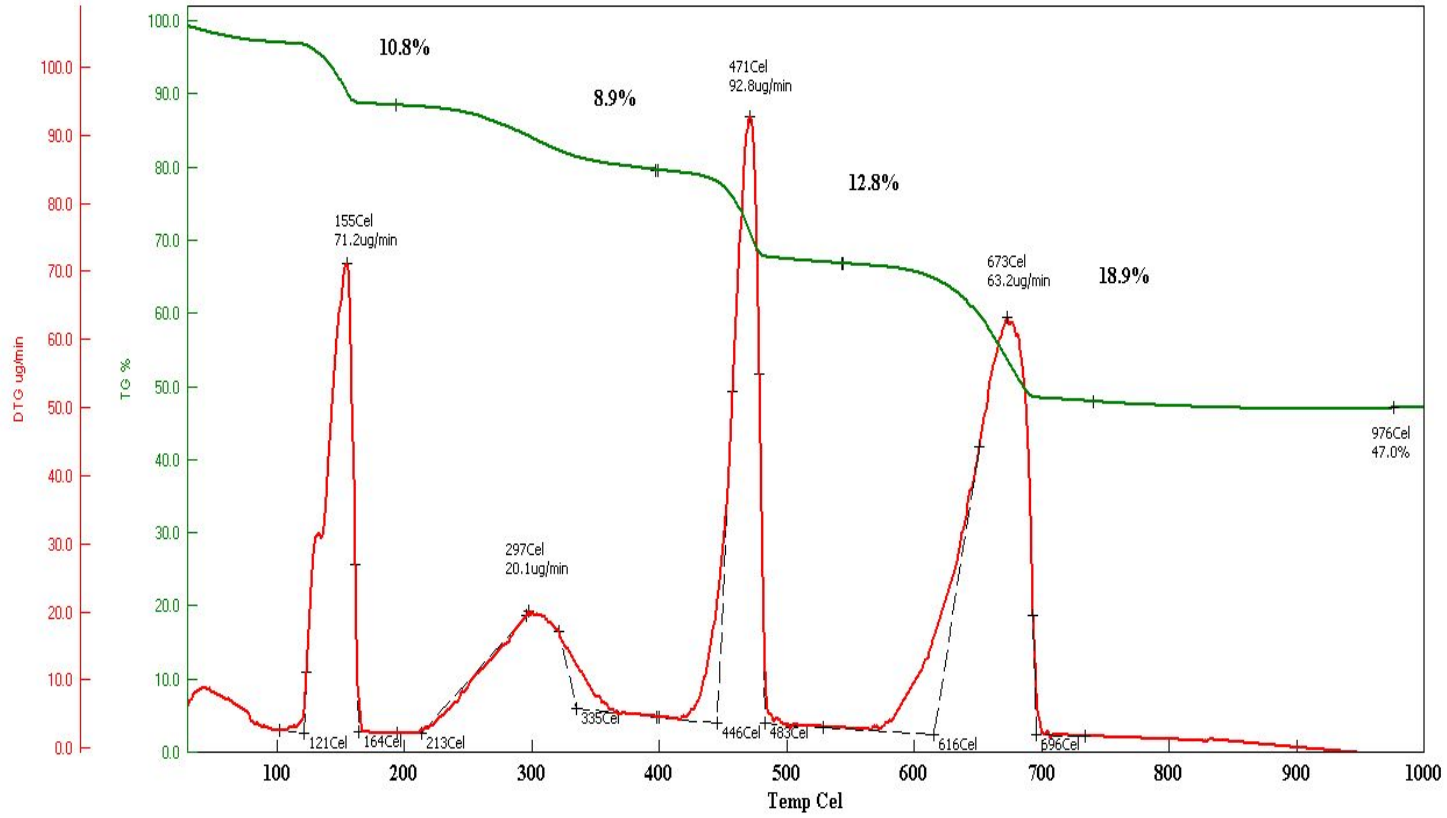
Formülde kristallilik derecesi X_k , kompozitteki AYPE nin hacim kesri W_e , füzyon ısı ΔH_e ve tamamen kristalli AYPE nin füzyon ısı ΔH_e^* olarak simgelenmiştir. ΔH_e^* değeri 293 J/gr olarak alınmıştır [38]. Çizelge 5.18 de DSC analizlerine bağlı parametreler verilmiştir.

Çizelge 5.18 : Dolgulu ve dolgunsuz AYPE örneklerinin DSC parametreleri.

Dolgu yüzdeleri	Erime sıcaklığı (T_e), (°C)	Kristalizasyon sıcaklığı (T_k), (°C)	Keristalizasyon enerjisi (ΔH_k), (J)	Erime enerjisi (ΔH_e), (J)	Kristalizasyon yüzdesi (X_e), (%)
0	113,6	87,45	-18,2	22,7	7,8
5	109,3	92,8	-18	20	7,2
10	108,8	93,6	-12,3	17,3	6,6
15	109,1	94,3	-15,5	18,1	7,3

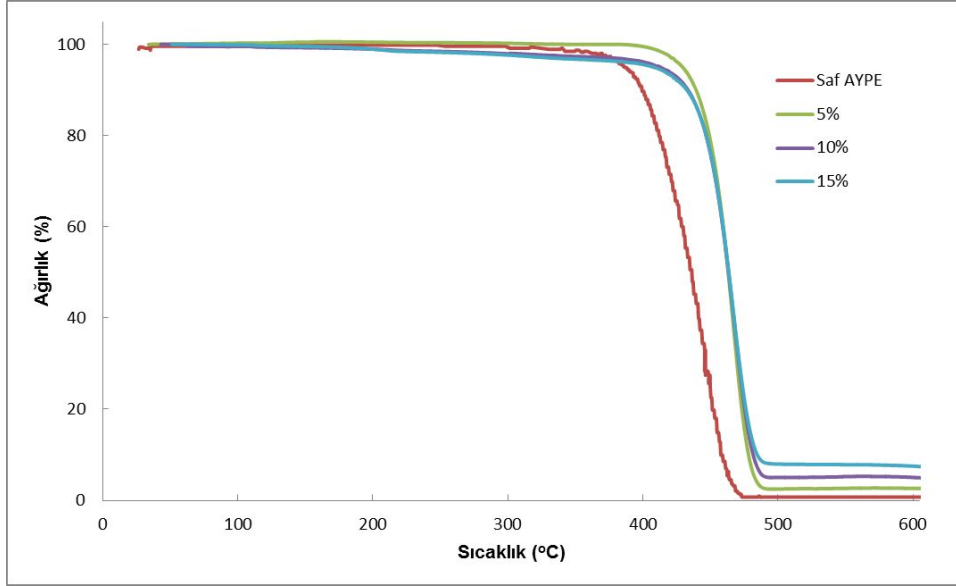
5.3.4 Termogravimetrik analiz

Dolgu malzemesinin ilk defa kullanılacağı düşünüldüğünde akla gelen ilk soru bu dolgu malzemesinin polimerle birlikte işlenirken ortam sıcaklığına dayanma kabiliyetinin olup olmadığı idi. Bu amaçla dolgu malzemesinin termogravimetrik analizi yapıldı. Şekil 5.19 da görüldüğü gibi dolgu malzemesi 155 °C ye kadar % 10 kadar bir kütle kaybına uğramaktadır. Bu kütle malzemenin içerisindeki nemden daha ziyade kondenzasyonla oluşan ve buharlaşan su gibi gözükmemektedir. Esas önemli olan husus ise 155°C ila 250 °C arasında dolgunun herhangi bir kayıp yaşamamasıdır. Bu durum ise liken esaslı dolgunun polimer ile birlikte işlenmeye müsait olduğudur.



Şekil 5.19 : Liken esaslı dolgunun termogravimetrik analiz sonucu.

Aşağıdaki tablo ve çizelgede polimer örneklerinde gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.20 : Saf ve dolgulu polimerlerin TGA analizleri.

Çizelge 5.19 : TGA analiz sonuç tablosu.

Dolgu (%)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı T_p (°C)	Bozunma Başlama Sıcaklığı T_{onset} (°C)	T_{50} (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)
Saf AYPE	446	398,3	436,5	350,0-479,0
5	467,9	434,0	463,2	375,0-510,0
10	467,8	439,6	463,4	360,0-505,0
15	467,8	430,0	463,5	360,0-510,0

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan termogravimetrik analizlere, likenin AYPE nin ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama sıcaklıklarında işlenebilir olduğunu göstermektedir.

Likenin hegzanda çözünmediği buna rağmen çözeltilerde meydana gelen renk değişimlerinden yola çıkarak dimetil formamid, etanol ve metanolde bir miktar çözüldüğü sonucuna varılmıştır. Ayrıca az da olsa suda da bir miktar renk değişimi gözlemlenmiştir.

FTIR spektroskopisi sonuçlarına dayanılarak dolgu maddesi olarak kullanılan likenin kimyasal olarak aromatic yapısının çok daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

Alçak yoğunluklu polietilene likenin %5,10 ve 15 oranında dolgu olarak dahil edilmesiyle doğru orantılı olarak polimerin çekme mukavemetinde ve % uzama değerlerinde düşüş meydana gelmektedir. Bununla birlikte elastik modül değeri yükselmektedir.

Çentiksiz ve 2 milimetrelik çentik açılmak suretiyle 21,6 Joule yük altında yapılan izod tipi darbe test neticesinde; numunelerin hiçbirinde kırılma gerçekleşmemiştir.

Alçak yoğunluklu polimerde likenin dolgu olarak oranının artmasıyla birlikte, erime akış indisi değerlerinde bir düşüş meydana gelmektedir. Erime akış indisindeki düşüşten yola çıkılarak dolgu miktarının artmasıyla birlikte vizkozitenin arttığı sonucuna varılmıştır.

Elde edilen ölçüm sonuçlarına dayanılarak; dolgu oranının artması, polimerin sertlik özelliklerini pozitif yönde bir miktar arttırmış olsa da büyük ölçüde etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Yapılan ölçümler sonucu, polimerik sistemde likenin söz konusu oranlarda alçak yoğunluklu polietilen içerisinde dolgu oranının artışının, vicat yumuşama sıcaklığı üzerinde büyük değişimlere neden olmadığı görülmüştür.

Likenin yoğunluğunun polimerin yoğunluğundan büyük olması, nihai ürünün yoğunluğun artacağı beklentisini ortaya çıkarmıştır. Gerçekleştirilen yoğunluk

analizleri sonrasında, beklendiği üzere likenin polimerdeki oranının artmasıyla malzemenin yoğunluğu artmaktadır.

Yapılan testlerden elde edilen sonuçlara göre likenin alçak yoğunluklu polietilende dolgu olarak oranının artmasıyla birlikte aşınma değerleri artmıştır. Dolgu oranının artmasıyla birlikte malzemedeki aşınma direncinin düştüğü görülmüştür.

Polimerde liken oranının artmasıyla birlikte erime noktalarının (T_m) 113.6 den 109.1 °C ye düştüğü görülmüştür.

Bu çalışmada liken esaslı dolgunun ilk defa kullanılması nedeni ile polimerik sistemlerde nasıl davranacağını tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle dolgu üzerinde herhangi bir uyumlulaştırma yapılmamış ve en kolay işlenebilen polimer olan AYPE seçilmiştir. Bu çalışmanın devamı olarak ise liken esaslı dolgunun en uygun yöntem ile uyumlulaştırılarak, AYPE ile ortaya çıkacak özelliklerin tekrar incelenmeli ve sonraki safhada ise mekanik özellikleri ve işleme sıcaklığı ile uygun bir polimer denenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Seldáčková, Miriam, Lacík, Igor ve Chodak, Ivan.** Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Copolymer as an Effective Compatibilizer of LDPE/Wood Flour Composite. *Macromol. Symp.* **170** (2001); 157–164
- [2] **La Mantia, F.P., Dintcheva, N. Tzankova, Morreale, M. ve Garcia, C. Vaca.** Green composites of organic materials and recycled post-consumer polyethylene. *Polymer International* 53(2004);1888–1891
- [3] **Shahi, Peyman, Behraves, Amir Hossein, Daryabari, Seyyed Yaser, ve Lotfi, Maziar.** Experimental Investigation on Reprocessing of Extruded Wood Flour/HDPE Composites. *Polymer Composites* (2012); 753-763
- [4] **Harnnarongchai, Wanlop, Kaschta, Joachim, W. Schubert, Dirk ve Sombatsompop, Narongrit.** Shear and Elongational Flow Properties of Peroxide-Modified Wood/Low-Density Polyethylene Composite Melts. *Polymer Composites* (2012); 2084-2094
- [5] **Najafi, Saeed Kazemi, Hamidinia,Elham ve Tajvidi ,Mehdi.** Mechanical Properties of Composites from Sawdust and Recycled Plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100 (2006), 3641–3645
- [6] **Li,Ke, Xiang,Dinghan ve Lei, Xiaoyu.** Green and Self-Lubricating Polyoxymethylene Composites Filled with Low-Density Polyethylene and Rice Husk Flour. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108(2008); 2778–2786
- [7] **Url-1** < <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/55376.asp>>, alındığı tarih: 29.06.2000
- [8] **Llamazares, Saddys Rodrí'guez, Zun' iga, Alejandro , Castan' o, Johanna, veRadovic, Ljubisa R.** Comparative Study of Maleated Polypropylene as a Coupling Agent for Recycled Low-Density Polyethylene/Wood Flour Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122(2011); 1731–1741
- [9] **Lorenzo, Maria Laura Di, Avella,Maurizio, Avolio, Roberto, Bonadies,Irene, Carfagna, Cosimo, Cocca,Mariacristina, Errico, Maria Emanuela ve Gentile, Gennaro.** Isothermal and Nonisothermal Crystallization of HDPE Composites Containing Multilayer Carton Scraps as Filler. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 125(2012); 3880–3887
- [10] **Mahfoudh,A., . Cloutier, A. ve Rodrigue, D.** Characterization of UHMWPE/Wood Composites Produced Via Dry-Blending and Compression Molding. *Polymer Composites* (2013); 510-516
- [11] **Marcovich, Norma E. veVillar, Marcelo A.** Thermal and Mechanical Characterization of Linear Low- Density Polyethylene/Wood Flour Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90(2003); 2775–2784

- [12] **Charrier, Jean-Michel.** *Polymeric Materials And Processing.* S.L. : Hanser Publishers, 1991.
- [13] **Beşergil, Bilsen.** *Polimer Kimyası.* Ankara : Gazi Kitabevi, 2008.
- [14] **Savaşçı, Tunç Ö., Uyanık, Nurseli Ve Akovalı, Güneri.** *Ana Hatları İle Plastikler Ve Plastik Teknolojisi.* S.L. : Pagyay Yayıncılık, 2002.
- [15] **Akkurt, Doç. Dr. Selma.** *Plastik Malzeme Teknolojisi.* İstanbul : İTÜ Makine Fakültesi, 1995.
- [16] **Pişkin, Doç. Dr. Erhan.** *Polimer Teknolojisine Giriş.* S.L. : İnkılap Kitabevi, 1987.
- [17] **Osswald, Tim A.** *Understanding Polymer Processing.* Munich: Hanser Publisher, 2011
- [18] **Harper, Charles A.** *Handbook Of Plastic Processes:* John Wiley And Sons Inc., 2006
- [19] **Akyüz, Ö. Faruk.** *Plastikler Ve Plastik Enjeksiyon Teknolojisine Giriş.* İstanbul : Pagyay Yayıncılık, 1998.
- [20] **Reyne, Maurice.** *Plastik Forming Processes.* ABD: John Wiley And Sons Inc., 2008
- [21] **Advani, Suresh G. And Hsiao, Kuang-Ting.** *Manufacturing Techniques For Polymer Matrix Composites:* Woodhead Publishing Limited, 2012
- [22] **Mark, Herman F.** *Encyclopedia Of Polymer Science And Technology.* S.L. : John Wiley & Sons, 2005.
- [23] **Purvis, William.** *Lichens.* England : Natural History Museum, 2000.
- [24] **Dobson FS.** *Lichens : an illustrated guide to the British and Irish species,* rev. 5th ed., Slough Richmond Pub. , 2005
- [25] **Brodo, Irwin M.** Sylvia Duran Sharnoff, Stephen Sharnoff ; with selected drawings by Susan Laurie-Bourque, *Lichens of North America New Haven : Yale University Press , c2001*
- [26] **Şenkardeşler, A.** S.L. : *Türk Liken Topluluğu Bülteni,* 2009.
- [27] **Harper, C. A.** *Handbook of Plastic Technologies,* ABD: The McGraw – Hill Companies, 2007
- [28] **Chanda, M. Roy SK,** *Industrial Polymers, Specialty Polymers, And Their Applications ,* ABD: CRC Presstaylor & Francis Group, 2008
- [29] **Ezdeşir, Ayhan, Et Al.** *Polimerler I.* İstanbul : Pagyay, 2006.
- [30] **Esnaashari, Catherine, Khorosani, S. Nouri, Entezam, Mehdi Ve Khalili, Shahla.** Mechanical And Water Absorption Properties Of Sawdust-Low Density Polyethylene Nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* DOI: 10.1002/app.37624 (2013); 1295-1300
- [31] **Kamel, Samir, Adel, Abeer M., El-Sakhawy, Mohamed ve Nagieb A. Zenat.** Mechanical Properties and Water Absorption of Low-Density Polyethylene/Sawdust Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 107(2008);1337–1342

- [32] **Taşdemir, Münir, Biltekin, Hasan ve Caneba, T. Gerald.** Preparation and Characterization of LDPE and PP—Wood Fiber Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 112(2009); 3095–3102
- [33] **Ruth A. Lafia-Araga, Aziz Hassan, R. Yahya, Normasmira A. Rahman, Peter R. Hornsby and J. Heidarian,** Thermal and mechanical properties of treated and untreated Red Balau (*Shorea dipterocarpaceae*) LDPE composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31(4) 215–224
- [34] **Prachayawarakorn, J., Khunsumled, S., Thongpin, C., Kositchaiyong, A. ve Sombatsompop, N.** Effects of Silane and MAPE Coupling Agents on the Properties and Interfacial Adhesion of Wood-Filled PVC/LDPE Blend, *Journal of Applied Polymer Science*. 108(2008); 3523–3530
- [35] **Maiti, S. N. Ve Sinch, K.** Influence of Wood Flour on the Mechanical Properties of Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 32(1986); 4285-4289
- [36] **Douglas, P., Murphy, W.R., Billham, M. ve McNally G.M.** Effect of Coupling Agents and Weathering on the Mechanical Properties of Wood-Polymer Composites. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* 12(1/2) (2004); 129-140
- [37] **Joseph, P. V., Joseph, K., Thomas, S., Pillai, C. K. S. , Parasad, V. S., Groeninckx, G., Et Al.** The Thermal And Crystallization Studies Of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene. *Composites Part A* 2013; 34: 253-266.
- [38] **Blain, R. L..** TN 48, *Polymer Heats Of Fusion*. New Castle, DE:TA Instruments

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Musa Gültekin

Doğum Yeri ve Tarihi: Pasinler/Erzurum 1986

Adres: Reşitpaşa Mh. Karadeniz Çk. No:4 Sarıyer İstanbul

E-Posta: gultekinmusa@gmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi Metal Öğretmenliği

Yüksek Lisans:

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR