Number 1
June 2020

JSR B

JOURNAL OF SCIENTIFIC REPORTS B

JOURNAL OF SCIENTIFIC REPORTS B - JUNE 2020 - NUMBER 1

Kutahya Dumlupinar University Scientific Reports B
Evliya Celebi Campus Tavsanli Road 10 KM. 43270 Kutahya
Phone : (0274) 443 19 29 - 30
E-mail : joursrb@gmail.com
www.gsjsrb.com

Dumlupinar University Press

gate of science

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 1, Haziran 2020

Journal of Scientific
Reports-B
Number 1, June 2020

Sahibi / Owner
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi adına
Prof. Dr. Kazım UYSAL (Rektör),
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü adına Prof. Dr. Şahmurat ARIK(Müdür)

Yayın Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Önder UYSAL	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Cengiz KARAGÜZEL	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. Gürsel YANIK	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Doç. Dr. Cemal PARLAK	Ege Üniversitesi / Fizik
Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT	Ondokuz Mayıs Üniversitesi / Çevre Mühendisliği
Doç. Dr. Levent URTEKİN	Ahi Evran Üniversitesi / Makine Mühendisliği
Prof. Dr. Fatih ŞEN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Biyokimya
Dr. Öğr. Üyesi Ümran ERÇETİN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Makine Mühendisliği

Journal of Scientific Reports-B dergisi, yayın hayatına 2000 yılında başlayan Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi ayrılmış olup, Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda düzenli olarak 2 kez yayımlanan ulusal hakemli bir dergidir. Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizce'dir. Dergiye gönderilen makaleler, editör kurulu tarafından seçilen ve konusunda uzman en az iki hakem tarafından değerlendirilmektedir. Dergiye sunulan bütün makaleler çift-körleme yöntemiyle değerlendirilmektedir. Değerlendirilmek üzere dergimize gönderilen makalelerin, daha önce yayınlanmamış, yayınlanmak üzere kabul edilmemiş ve yayınlanmak için başka bir dergide değerlendirilme sürecinde olmaması gerekmektedir. Dergide yayınlanan yazıların her türlü sorumluluğu yazar(lar)ına aittir.

Dergi, fen ve mühendislik bilimlerinde ulusal ve uluslararası düzeyde yapılan bilimsel çalışmaları bilim insanları ve kamuoyu ile paylaşmayı amaçlar. Dergiye, fen ve mühendislik bilim dallarında yapılan, özgün araştırma makaleleri, derleme makaleleri ve kısa notlar kabul edilir. Özgün araştırma makalelerinin başka dergilerde yayınlanmamış olması, teorik ve deneysel sonuçlar içermesi beklenir. Derleme makalelerinde ise belirli bir konu üzerinde bilimsel, teknolojik ve güncel gelişmelerin geniş bir kaynakça kullanılarak yansıtılması ve bunların doyurucu bir değerlendirilmesinin yapılması aranır. Kısa notlar, özgün bir çalışmanın ilk bulgularının duyurulması amacına yönelik hazırlanan kısa yazılar olmalıdır.

Yazışma Adresi: Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Evliya Çelebi Yerleşkesi Fen Bilimleri Enstitüsü 43270 KÜTAHYA
Telefon: 0 274 443 19 42 **Faks:** 0 274 265 20 60
E-posta: joursrb@gmail.com **Web Sayfası:** gsjsrb.com

JSR B
Journal of Scientific Reports

Journal of Scientific Reports-B, Sayı 1, Haziran 2020
Journal of Scientific Reports-B, Number 1, June 2020

Journal of Scientific Reports-B was separated from Journal of Science and Technology of Dumlupınar University which started its publication life in 2000 and is a national peer-reviewed journal published regularly twice a year in June and December. The language of the journal is Turkish and English. Articles submitted to the journal are evaluated by at least two referees who are experts in the subject and selected by the editorial board. All articles submitted to the journal are evaluated by the double-blind method. Articles submitted to our journal for review should not be previously published, accepted for publication and in the process of being evaluated for publication in another journal. All responsibility for the articles published in the journal belongs to the author(s).

The journal aims to share scientific studies carried out in the fields of science and engineering at national and international level with scientists and the public. Original research articles, review articles and short notes in science and engineering disciplines are accepted for the journal. Original research articles are expected to contain theoretical and experimental results and should not be published in other journals. In the review articles, it is expected that scientific, technological and current developments on a specific subject are reflected by using an extensive bibliography and made a satisfying evaluation of these. Short notes should be brief writings prepared to announce the first findings of an original study.

Correspondence Address: Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Evliya Çelebi Yerleşkesi Fen Bilimleri Enstitüsü 43270 KÜTAHYA
Phone: 0 274 443 19 29 - 30 **Fax:** 0 274 265 20 60
E-mail: joursrb@gmail.com **Webpage:** gsjsrb.com

JSR B
Journal of Scientific Reports

Bölüm Editörleri / Section Editors

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering
Prof. Dr. M. Çağatay KARABÖRK — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Makine Mühendisliği / Mechanical Engineering
Prof. Dr. Ramazan KÖSE — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Elektrik-Elektronik Mühendisliği / Electrical-Electronics Engineering
Dr. Öğr. Üyesi Kadir VARDAR — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering
Doç. Dr. Doğan AYDIN — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Endüstri Mühendisliği / Industrial Engineering
Dr. Öğr. Üyesi Kerem CİDDİ — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Maden Mühendisliği / Mining Engineering
Dr. Öğr. Üyesi Uğur DEMİR — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Jeoloji Mühendisliği / Geology Engineering
Dr. Öğr. Üyesi Muzaffer ÖZBURAN — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği / Metallurgical and Materials Engineering
Prof. Dr. İskender IŞIK — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Gıda Mühendisliği / Food Engineering
Prof. Dr. Muhammet DÖNMEZ — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering
Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT — Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Matematik / Mathematics
Dr. Öğr. Üyesi Cansu KESKİN — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Fizik / Physics
Doç. Dr. Huriye Sanem AYDOĞU — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Kimya / Chemistry
Doç. Dr. Bülent ZEYBEK — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Biyoloji / Biology
Dr. Öğr. Üyesi Nüket Akalın BİNGÖL — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Biyokimya / Biochemistry
Doç. Dr. Derya KOYUNCU ZEYBEK — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

İş Sağlığı ve Güvenliği / Occupational Health and Safety
Prof. Dr. Cem ŞENSÖĞÜT — Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

JSR B
Journal of Scientific Reports

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Sibel AKAR	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Abdurrahman AKTÜMSEK	Selçuk Üniversitesi / Biyoloji
Prof. Dr. Mustafa ALTUNOK	Gazi Üniversitesi / Ağaç İşleri Endüstri Mühendisliği
Prof. Dr. Uğur ARİFOĞLU	Sakarya Üniversitesi / Elektrik-Elektr. Mühühendisliği
Prof. Dr. Oktay ARSLAN	Balıkesir Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Şükrü ASLAN	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Çevre Mühendisliği
Prof. Dr. Ülfet ATAV	Selçuk Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Mustafa BAYRAKTAR	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Niyazi BİLİM	Konya Teknik Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. İsmail BOZTOSUN	Akdeniz Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Erdal ÇELİK	Dokuz Eylül Üniversitesi / Metalurji Malzeme Müh.
Prof. Dr. Hayri DAYIOĞLU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Biyoloji
Prof. Dr. Muhammet DÖNMEZ	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Gıda Mühendisliği
Prof. Dr. Mehmet Ali EBEOĞLU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Elektrik-Elektr. Müh.
Prof. Dr. İsmail Göktay EDİZ	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. İsmail EKİNCİOĞLU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Kaan ERARSLAN	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Maden Mühendisliği
Prof. Dr. Zeynal Abiddin ERGÜLER	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Prof. Dr. Seyhan FIRAT	Gazi Üniversitesi / İnşaat Mühendisliği
Prof. Dr. Remzi GÖREN	Sakarya Üniversitesi / Met. Malzeme Müh.
Prof. Dr. Rasim İPEK	Ege Üniversitesi / Makine Mühendisliği
Prof. Dr. Refail KASIMBEYLİ	Eskişehir Teknik Üniversitesi / Endüstri Mühendisliği
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ	Selçuk Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Yaşar KİBİCİ	Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Prof. Dr. İsmail KOCAÇALIŞKAN	Yıldız Teknik Üniversitesi / Moleküler Biy. ve Genetik
Prof. Dr. Mahmut KOÇAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mat.-Bilgisayar
Prof. Dr. Muhsin KONUK	Üsküdar Üniversitesi / Moleküler Biy. ve Genetik
Prof. Dr. Mustafa KURU	Başkent Üniversitesi / Moleküler Biy. ve Genetik
Prof. Dr. Ömer İrfan KÜFREVİOĞLU	Atatürk Üniversitesi / Biyokimya
Prof. Dr. Halim MUTLU	Ankara Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
Prof. Dr. Ekrem SAVAŞ	İstanbul Ticaret Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Murat TANIŞLI	Eskişehir Teknik Üniversitesi / Fizik
Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER	Gazi Üniversitesi / Kimya
Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN	Giresun Üniversitesi / Biyoloji
Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT	İstanbul Medeniyet Üniversitesi / Fizik Mühendisliği
Prof. Dr. Eşref ÜNLÜOĞLU	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / İnşaat Mühendisliği
Prof. Dr. Nurettin YAYLI	Karadeniz Teknik Üniversitesi / Eczacılık
Prof. Dr. Yusuf YAYLI	Ankara Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Elçin YUSUFOĞLU	Uşak Üniversitesi / Matematik
Prof. Dr. Hüseyin Serdar YÜCESU	Gazi Üniversitesi / Otomotiv Mühendisliği
Prof. Dr. Mehmet Tevfik ZEYREK	Orta Doğu Teknik Üniversitesi / Fizik

JSR B
Journal of Scientific Reports

JOURNAL OF SCIENTIFIC REPORTS-B

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

ARAŞTIRMA MAKALELERİ / RESEARCH ARTICLES

Farklı Üretim Yöntemlerinin Atık Pet Esaslı Alkid Reçine Özelliklerine Etkisi 1-18
The Effect of Different Production Methods on Waste Pet Based Alkyde Resin Properties
Ferda ÇAVUŞOĞLU, H. Demet ÖZALTUN, Işıl ACAR, Gamze GÜÇLÜ

Tabakalı Kompozit Kirişlerin Eğilme Analizi 19-33
Bending Analysis of Laminated Composite Beams
Mustafa Haluk SARAÇOĞLU, Mustafa Emin GÜRLEK

İki Tatlısu Balığı Türünün (Cyprinus Carpio ve Carassius Gibelio) Doğal Ortam ve Laboratuvar Şartlarındaki Hemogram Değerlerinin İncelenmesi 34-42
Investigation of the Hemogram Values of Two Freshwater Fish Species (Cyprinus Carpio and Carassius Gibelio) in the Natural Environment and Laboratory Conditions
Rukiye TABAKOĞLU, Kazım UYSAL, Mustafa KAVASOĞLU

Bir Binek Araç Aydınlatma Elemanında Doğal Frekansların Farklı Test Sıcaklığına Bağlı Değişiminin İncelenmesi 43-54
Investigation of Natural Frequency Change Depending on the Different Test Temperatures in Passenger Car Lighting Elements
Birhat SÖNMEZAY, Erhan AY, Ali DURMUŞ, Sevda TELLİ ÇETİN

1,4-Pirazin-2,3-Dikarboksilik Asitin Yeni Proton Transfer Tuzu ile Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu 55-70
Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes of New Proton Transfer Salt of 1,4-Pyrazine-2,3-Dicarboxylic Acid
Nurgün BÜYÜKKIDAN, Nedime DEMİR

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 1, Haziran 2020

Journal of Scientific
Reports-B
Number 1, June 2020

ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

FARKLI ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN ATIK PET ESASLI ALKİD REÇİNE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ferda ÇAVUŞOĞLU[1], H. Demet ÖZALTUN[2], Işıl ACAR[3*], Gamze GÜÇLÜ[4]

[1] Beykent Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, ferda.cvn@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1401-7607
[2] İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, demet.ozaltun@istanbul.edu.tr, ORCID:0000-0001-7437-947X
[3] İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, acar@istanbul.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6274-0387
[4] İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, ggüçlü@istanbul.edu.tr, ORCID: 000-0002-9854-461

Geliş Tarihi:30.10.2018 *Kabul Tarihi: 31.03.2020*

ÖZ

Alkid reçinelerinin hazırlanması için, tek aşamalı "*yağ asidi yöntemi"* ve iki aşamalı "*monogliserid yöntemi"* olmak üzere iki ana üretim yöntemi vardır. Bu çalışmada, atık PET depolimerizasyon ara ürününün alkid reçinesi üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesinde, her iki üretim yöntemi de kullanılmış ve farklı üretim yöntemlerinin reçinenin fiziksel/kimyasal film özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Her iki üretim yönteminde de, atık PET esaslı alkid reçineler, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere benzer yüzey örtü özellikleri göstermiştir. Tüm reçinelerden, yumuşak (~17 könig saniyesi), esnek (~15.000 mL kum), adhezyonu mükemmel (%100), darbe dayanımı yüksek (>200 kg.cm), parlak (125 GU), mükemmel asit, tuz ve çevre dayanımına sahip filmler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, atık PET ara ürünü kullanımına bağlı olarak, her iki üretim yönteminde de termal dayanımın, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre iyileştiği ve yaklaşık 10-15^{o}C daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, her iki üretim yöntemi ile gerçekleştirilen alkid reçine sentezlerinde, hammadde olarak atık PET ara ürünü kullanımı, reçinelerin yüzey örtü özellikleri üzerinde negatif bir etki göstermemiştir. Atık PET ara ürünü kullanımı durumunda, alkid reçinelerin termal dayanım özellikleri, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre bir miktar artmıştır. Bu sonuçlar, muhtemelen alkid reçine sentezinde etilen glikol yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürününün kullanımından kaynaklanmaktadır.

Anahtar kelimeler: *Atık PET, Alkid reçine, Monogliserid metodu, Yağ asidi metodu, Yüzey örtü özellikleri, Termal özellikler*

JSR B
Journal of Scientific Reports

THE EFFECT OF DIFFERENT PRODUCTION METHODS ON WASTE PET BASED ALKYDE RESIN PROPERTIES

ABSTRACT

For the preparation of alkyd resins, there are two main production methods, one-step "*fatty acid method*" and two-step "*monoglyceride method*". In this study, both production methods were used to evaluate waste PET depolymerization intermediate as raw material in alkyd resin production and the effect of different production methods on the physical/chemical film properties and thermal properties of the resin were investigated. In both production methods, waste PET based alkyd resins showed similar surface coating properties with reference alkyd resins not containing waste PET. Soft (~17 könig seconds), flexible (~15.000 mL sand), having excellent adhesion property (100%), with high impact resistance (> 200 kg.cm), bright (125 GU), with excellent acid, salt and environment resistance films were obtained. In addition, due to the use of waste PET intermediate, it was observed that thermal strength improved in both production methods compared to reference alkyd resins not containing waste PET and shifted up to higher temperatures of about 10-15°C.

As a result, the use of waste PET intermediate as a raw material in alkyd resin syntheses carried out by both production methods did not have a negative effect on the surface coating properties of the resins. In the case of the use of waste PET intermediate, the thermal strength properties of the alkyd resins increased slightly compared to the reference alkyd resins not containing waste PET. These results are probably due to the use of intermediate with larger molecular weight and aromatic structure instead of ethylene glycol in alkyd resin synthesis.

Keywords: *Waste PET, Alkyd resin, Monoglyceride method, Fatty acid method, Surface coating properties, Thermal properties*

1. GİRİŞ

Poli(etilen tereftalat) (PET), tereftalik asit ve genellikle etilen glikolden elde edilen yarı kristalin ve termoplastik özellikte, doymuş lineer bir poliesterdir [1]. PET, başlıca ambalaj ve elyaf sanayinde olmak üzere, fotoğraf filmlerinde, elektrik izolasyonunda ve çeşitli mühendislik ürünlerinde geniş oranda kullanılmaktadır [1, 2]. Günümüzde, PET hafifliği, berraklığı ve seçici gaz geçirgenliği sayesinde, özellikle su ve meşrubat şişesi üretiminde yoğun olarak tercih edilmektedir. Ancak, tek kullanımlık olan su ve meşrubat şişeleri plastik atık problemine sebep olmaktadır [3]. Son yıllarda, PET'in geri kazanımına karşı gittikçe büyüyen ilgi, bu polimerin ambalajlama sahasında, özellikle de şişe olarak geniş oranda kullanılması ile artmıştır [4, 5]. PET, çevreye doğrudan zarar vermeyen ancak atık plastikler içindeki hacmen belirgin varlığına ve atmosferik/biyolojik şartlara karşı olan yüksek direncine bağlı olarak görüntü kirliliği yaratan bir malzemedir [6]. PET atık problemini çözmek için en etkili yol, tek kullanımlık şişelerin geri dönüşümüdür. Geri dönüşüm yöntemlerinden biri, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kimyasal reaksiyonlar ile düşük molekül ağırlıklı maddelere dönüştürülmesidir [4]. "*Kimyasal geri kazanım yöntemi*" olarak isimlendirilen ve günümüzde PET için en çok tercih edilen bu geri dönüşüm prosesinde; PET atıkların, momoner, dimer ya da oligomerlerine dönüştürülmesi sağlanmaktadır [4, 6]. Kimyasal geri kazanım yöntemlerinden olan; glikoliz, hidroliz ve aminoliz reaksiyonları ile atık PET'in depolimerizasyonu sağlanmakta [6] ve elde edilen depolimerizasyon ürünleri (monomer, dimer, oligomer vs.), doymamış poliester [7-9], poliüretan [10-12] ve solvent bazlı veya su bazlı alkid reçine [13-15] gibi diğer

polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Boya endüstrisinde yaygın olarak tercih edilen alkid reçineler; "yağlar" ya da "yağ asitleri" ile modifiye edilmiş poliesterler olup, polihidrik alkoller (gliserol, pentaeritritol vb.) ile dibazik asitlerin (ftalik asit izomerleri vb.) ya da anhidritlerinin arasındaki reaksiyonlar ile "*Monogliserid (Alkoliz)*" veya "*Yağ asidi*" yöntemleri ile sentezlenebilirler [16].

Bu çalışma kapsamında, atık PET depolimerizasyon ara ürününün alkid reçine üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesinde farklı üretim yöntemlerinin (monogliserid ve yağ asidi yöntemleri) kullanımının, alkid reçinenin fiziksel/kimyasal film özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle, tek kullanımlık su şişelerinden öğütülerek elde edilen atık PET kırpıntılarının glikol fazlasında gerçekleştirilen, atmosferik basınç glikoliz reaksiyonu ile *BHET (bis-2(hidroksietil tereftalat))* monomeri elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, BHET kullanılarak, hem monogliserid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle, dört komponentli, atık PET esaslı alkid reçineler sentezlenmiştir. %50 yağlı alkidlerin sentezinde; ayçiçek yağı veya ayçiçek yağı asidi, ftalik anhidrit, gliserin ve etilen glikol kullanılmıştır. BHET, atık PET esaslı alkid reçinelerinin sentezinde diol komponenti yerine kullanılmıştır. Ayrıca, karşılaştırma yapmak amacıyla, hem monogliserid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle atık PET içermeyen referans alkid reçineler de sentezlenmiştir. Alkid formülasyon hesaplamaları "K Alkid Sabiti" sistemine [17] göre yapılmıştır. Sentezlenen alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ile termal özellikleri belirlenmiş ve tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelemiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kimyasal Maddeler

Denemelerde, tek kullanımlık atık su şişelerinden elde edilen, öğütülmüş ve elenmiş 4-8 Mesh aralığında atık PET kırpıntıları kullanılmıştır. Monogliserid yöntemi ile alkid reçine sentezinde, marketten satın alınan "ayçiçek yağı (AY)"; yağ asidi yöntemi ile alkid reçine sentezinde ise, Kayalar Kimya (Türkiye) firması ürünü "ayçiçek yağı asidi (AYA)" kullanılmıştır. Kullanılan diğer tüm kimyasallar, Merck (Almanya) firması ürünü olup sentez saflıktadır.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Atık PET'in depolimerizasyonu

Atık PET'in depolimerizasyonu; mantolu ısıtıcı içine yerleştirilmiş olan; mekanik karıştırıcı, termometre, gaz geçirme borusu ve geri soğutucu içeren beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Atık PET, etilen glikol (EG) (PET/EG mol oranı:1/6) ve katalizör olarak çinko asetat (ZnAc) (PET'e göre ağ. %1) reaktöre ilave edildikten sonra, sürekli karıştırma ile azot atmosferinde, yaklaşık 1 saat içinde reaksiyon sıcaklığı olan 180-190^{o}C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ham depolimerizasyon ürünü, sıcak su ile ekstrakte edilerek fraksiyonlarına ayrılmış ve fraksiyonlama işlemi sonunda, ham depolimerizasyon ürününün ağırlıkça %90'ı oranında "*suda çözünebilen ara ürün, SÇ(+)"* ve %10'u oranında "*suda çözünmeyen ara ürün, SÇ(-)"* elde edilerek vakum etüvünde 40^{o}C'de kurutulmuştur.

2.2.2. Depolimerizayon ürünlerinin karakterizasyonu

Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ara ürünlerin, *SÇ(+)* ve *SÇ(-)*, karakterizasyonu amacıyla; asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) değerleri, ilgili ASTM standartlarına göre volumetrik yöntemle tayin edilmiştir (ASTM D1639-90 ve ASTM E222-17). Böylece ara ürünlerin karboksil ve hidroksil uç gruplarının miktarı belirlenmiştir. AI değerleri, etanol/toluen karışımında çözünmüş olan örneklerin, 0.1 N metanollü potasyum hidroksit (KOH)

çözeltisiyle titrasyonu ile belirlenmiştir [18]. HI değerleri ise, piridinde çözünmüş olan örneklerin, asetik anhidrit ile asetilasyonu sonrasında, 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisiyle geri titrasyonu ile belirlenmiştir [19].

2.2.3. Alkid reçine sentezi

Atık PET'in glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu sonucunda elde edilen *suda çözünebilen ara ürün, SÇ(+),* [*PET'in hidroksil sonlu monomeri (BHET: bis(2-hidroksietil tereftalat)*] kullanılarak, hem monogliserid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle "*atık PET esaslı alkid reçineler*" sentezlenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla, yine her iki yöntem ile atık PET içermeyen "*referans alkid reçineler*" de sentezlenmiştir. %50 yağlı, dört komponentli alkidlerin hazırlanmasında, sentez yöntemine göre, ayçiçek yağı (AY) veya ayçiçek yağı asidi (AYA) yanı sıra ftalik anhidrit (FA), gliserin (G) ve etilen glikol (EG) kullanılmıştır. BHET, atık PET esaslı alkid reçinelerinin sentezinde %100 oranında diol komponenti yerine kullanılmıştır. Alkid reçine sentez reaksiyonları; ısıtıcı manto içerisine yerleştirilen ve mekanik karıştırıcı, Dean-Stark parçası, gaz geçirme sistemi ve kontakt termometre içeren beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların ilerleyişi, periyodik olarak yapılan AI tayinleri ile izlenmiştir. İstenilen AI değerine ulaşıldığı anda (5-10 mg KOH/g) reaksiyon sonlandırılmıştır.

2.3. Yüzey Örtü Testleri

Sentezlenen tüm alkid reçineler, ksilen ile %60 katı madde oranına seyreltildikten sonra, alkidin ağırlıkça %1'i oranında zirkonyum (Zr) ve %0.1'i oranında kobalt (Co) içerecek şekilde kurutucular ilave edilmiştir. (Kurutucu olarak kullanılan, %6'lık zirkonyum naftenat ve %6'lık kobalt naftenat, *Akpa Kimya* firmasından temin edilmiştir). Takiben 50µ'luk aplikatör kullanılarak, cam ve metal test plakalarına alkid filmler hazırlamıştır. İlave olarak, yapılacak test standardına göre, *daldırma* ve *döküm* yöntemleri ile cam tüplere ve teneke plakalara da alkid filmler hazırlanmıştır. Tüm filmler öncelikle oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve "*hava kurumalı (H.K.)*" filmler elde edilmiştir. Takiben, oda sıcaklığında kurutulan filmler 150^{o}C'de 1 saat fırınlanmış ve böylece "*fırın kurumalı (F.K.)*" filmler elde edilmiştir. Hem H.K. ve hem de F.K. filmlere, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri uygulanmıştır.

2.3.1. Fiziksel yüzey örtü testleri

Kuruma Zamanı (Derecesi) Testi, Erichsen marka kuruma derecesi tayin sistemi kullanılarak, DIN 53150 standardına göre yapılmıştır. Test sonunda, filmlerin 1-7 arasında derecelendirilen kuruma aşamalarından hangisine ulaştığı belirlenmiştir. *Sertlik Testi,* Sheen marka König sarkacı kullanılarak, DIN 53157 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, könig saniyesi olarak verilmiştir. *Adhezyon (Yapışma) Testi,* Erichsen marka kesici (cross-cut) kullanılarak, ASTM D3359 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, % adhezyon olarak verilmiştir. *Aşınma Dayanımı Testi*, Erichsen marka test aleti (kum testi) kullanılarak, ASTM D968 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, mL kum olarak verilmiştir. *Darbe Dayanımı Testi,* BYK Gardner marka Impact Tester cihazı kullanılarak, ASTM D2794 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, kg.cm olarak verilmiştir. *Parlaklık Testi,* Sheen marka Mini Glossmeter (parlaklık ölçer) cihazı kullanılarak, ASTM D523 standardına göre, 60^{o} açıda yapılmış ve sonuçlar, gloss unit (GU) olarak verilmiştir.

2.3.2. Kimyasal yüzey örtü testleri

Su Dayanımı Testi, ASTM D1647 standardına göre yapılmıştır. Teneke plakalar üzerine akıtılarak hazırlanan ve kurutulan filmler, oda şartlarında destile su içeren beherlere daldırılarak 18 saat suda bekletilmiş, takiben plakaların kontrolü; sudan çıkınca, 20 dakika, 2 saat ve 3 saat sonunda göz ile yapılmıştır. *Alkali Dayanımı Testi,* ASTM D1647 standardına göre yapılmıştır. Geniş çaplı ve kısa

boylu cam tüpler üzerine daldırma yöntemi ile hazırlanan ve kurutulan filmler, 0.1 M NaOH çözeltisi içerisine daldırılmış ve belirli zaman aralıkları ile film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir. *Asit Dayanımı Testi,* ASTM D1647 ve ASTM D1308 standartlarına göre yapılmıştır. Cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan filmler, ağırlıkça %3'lük H_2SO_4 içeren beherlere daldırılmış ve belirli zaman aralıkları ile film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir. *Tuz Dayanımı Testi,* ASTM D1647 ve ASTM D1308 standartlarına göre yapılmıştır. Cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan filmler, ağırlıkça %5'lik NaCl içeren beherlere daldırılmış ve belirli zaman aralıkları ile film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir. *Çözücü Dayanımı Testi* için, 1x1 cm boyutlarındaki sargı bezi parçaları, çeşitli çözücüler (metanol, toluen, etil asetat, aseton) içine daldırılmış ve üzerlerindeki fazla çözücü alındıktan sonra cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan film yüzeylerine yerleştirilmiştir. Filmlerin üzeri petri kabı ile kapatılıp oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiş ve film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir [20]. *Çevre Şartları Dayanımı Testi* için, cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan filmler, 18 saat oda sıcaklığında destile su içinde, ardından 3 saat derin dondurucuda, -20±2°C'de ve daha sonra 3 saat etüvde +50±2°C'de bekletilmek suretiyle 1 çevrim tamamlanmıştır. Takiben bu işlemler, 10 çevrim olacak şekilde tekrarlanmıştır. Bu süre boyunca, her çevrim sonunda film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir [20].

2.3.3. Termogravimetrik analiz, viskozite ölçümleri ve FTIR analizleri

Alkid reçinelerin termogravimetrik analizleri, *Linseis marka STA PT 1750 model* TGA/DTA kombine cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, örneklerin 10°C/dak. hız ile oda sıcaklığından 700°C'ye hava atmosferinde kadar ısıtılması suretiyle gerçekleştirilmiştir.
Alkid reçinelerin viskozite ölçümleri, ASTM D2196 standardına uygun olarak *DV2T model dijital Brookfield RV Viskozimetresi* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
Alkid reçinelerin yapılarının aydınlatmasında, *Agilent Techologies Cary 630 FTIR spektrofotometresi* kullanılmıştır. Örnekler 1/200 (w/w) oranında KBr ile seyreltilerek ölçümler alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Atık PET'in Depolimerizasyonu

Atık su şişelerinden öğütülmüş elek aralığı 4 - 8 Mesh olan atık PET'in glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu, Bölüm 2.2.1'de anlatıldığı şekilde; glikol fazlası varlığında, atmosferik basınçta, yüksek sıcaklıkta, ksilen ortamında ve çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1'de atık PET'in, etilen glikol (EG) ile gerçekleştirilen depolimerizasyonuna ait reaksiyon şartları verilmiştir.

Çizelge 1. Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonu şartları.

PET/EG (mol oranı)	Katalizör (ZnAC) (PET'e göre)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
1/6	ağ. %1	180-190	6

3.2. Depolimerizayon Ürünlerinin Karakterizasyonu

Atık PET depolimerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ara ürünlerin karakterizasyonu, Bölüm 2.2.2'de anlatıldığı şekilde, AI ve HI analizleri ile yapılmıştır. Çizelge 2'de atık PET'in *SÇ(+)* ve *SÇ(-)* ara ürünlerine ait HI ve AI değerleri görülmektedir.

Çizelge 2. Atık PET'in glikoliz ara ürünlerinin özellikleri.

Suda çözünen ara ürün, *SÇ(+)*		**Suda çözünmeyen ara ürün, *SÇ(-)***	
HI (mgKOH/g)	**AI (mgKOH/g)**	**HI (mgKOH/g)**	**AI(mgKOH/g)**
445	< 2	250	< 2

Ara ürünlerinin HI değerleri, *SÇ(+)* için 445 ve *SÇ(-)* için 250 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırasıyla, PET'in hidroksil sonlu monomerine (BHET: bis(2-hidroksietil tereftalat)) ve dimerine ait hidroksil indisi değerleridir [21]. PET'in glikolizi sonucunda, hidroksil sonlu monomer ve dimerler oluştuğundan, beklenildiği gibi ara ürünlerin AI değerleri de 2 mg KOH/g'in altındadır. Alkid sentez reaksiyonlarında, ağırlıkça %90 oranında elde edilen ve her iki ucu hidroksil sonlu olan *SÇ(+)* ara ürünü (BHET), formülasyonda diol komponenti yerine kullanılmıştır.

3.3. Alkid Reçine Sentezi

Alkid reçine sentezinde iki yöntem kullanılmaktadır. Tek aşamalı *yağ asidi yönteminde*, yağ komponenti yerine, monofonksiyonel aktif karboksil grubu ihtiva eden yağ asitleri kullanılmaktadır. Yağ asidi, polihidrik alkol ve dibazik asitten oluşan karışım reaktöre yüklenmekte ve 210-250°C'de istenilen özelliklere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmektedir. İki aşamalı *monogliserid yönteminde* ise "alkoliz" ve "esterleşme" olmak üzere iki kademe mevcuttur. Önce yağ ile poliolden 230-240°C'de kısmi esterler hazırlanmakta (alkoliz reaksiyonu), daha sonra geriye kalan hidroksil grupları, 200°C'de dibazik asitle reaksiyona tabi tutulmakta (esterleşme reaksiyonu) ve 230-250°C'de istenilen özelliklere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmektedir [22-24].

Her iki yöntem arasındaki farklar, avantajları ve dezavantajları ise şu şekildedir: *(I)* Yağ asidi yönteminde proses zamanı, monogliserid yöntemine göre daha kısadır. *(II)* Yağ asidi yönteminde, doğal ya da sentetik yağ asitleri, monogliserid yönteminde ise, yağlar başlangıç maddesidir. *(III)* Yağ asidi yönteminde, ortamda yağ olmadığı için formülasyonda poliol dengesi değişmemektedir. *(IV)* Yağ asidi yönteminde, monogliserid yöntemine göre daha açık renkte ürünler elde edilmektedir. *(V)* Yağ asitleri yağlara göre daha pahalıdır. *(VI)* Yağ asitlerinin bileşimindeki doymuş grupların oranı arttığı için kuruma esnasında ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. *(VII)* Yağ asidi yönteminde, reaksiyonda daha fazla su açığa çıktığı için verim düşmektedir [6, 25].

Bu çalışmada, atık PET'in, atmosferik basınç glikoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen *SÇ(+)* ara ürünü (BHET) kullanılarak dört komponentli ve %50 yağlı atık PET esaslı alkid reçineler, hem "monogliserid" yöntemiyle, hem de "yağ asidi" yöntemiyle, Bölüm 2.2.3'de anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir.

Alkid formülasyon hesaplamaları "*K Alkid Sabiti sistemine*" göre yapılmıştır. Bu sistem, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanmaktadır. K alkid sabiti, toplam mol miktarının asit ekivalenine oranı ($K = m_o / e_A$) olarak ve R değeri ise, baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı ($R = e_B / e_A$) olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada, tüm alkid formülasyonlarında, K sabiti 1.01 ve R sabiti 1.06 olarak alınmıştır. Çizelge 3'de "*K Alkid Sabiti sistemine*" göre, dört komponentli alkid reçine üretiminde kullanılabilecek muhtemel hammaddelere göre fonksiyonel grup sayıları, asit ve baz ekivalenleri ve mol miktarları simgesel olarak gösterilmiştir [17].

Çizelge 3. Dört komponentli alkid reçine formülasyonu.

Hammaddeler	Asit ekivaleni toplamı (e_A)	Baz ekivaleni toplamı (e_B)	Fonksiyonel grup sayısı (F)	Komponentlerin mol miktarı (m_0)
Yağ Asidi/Yağ	A_1	-	1	A_1
Dibazik Asit	A_2	-	2	$A_2/2$
Poliol	-	B_3 ya da B_4	3 ya da 4	$B_3/3$ ya da $B_4/4$
Diol	-	B_2	2	$B_2/2$

Atık PET'in EG ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen ara ürün (BHET) kullanılarak, Çizelge 4'de belirtilen ve iki farklı üretim yöntemiyle sentezlenen 2 adet referans (MREF, YREF) ve 2 adet atık PET esaslı (MPET, YPET) olmak üzere toplam 4 adet alkid reçine, Çizelge 5'de belirtilen formülasyonlar yardımıyla hazırlanmıştır.

Çizelge 4. Alkid reçinelerin sembolleri ve kullanılan hammaddeler.

Alkid Sembolü	Sentez Yöntemi	Komponentler			
		Diol	Diasit	Poliol	Yağ/Yağ Asidi
MREF	Monogliserid	EG	FA	G	AY
MPET	Monogliserid	BHET	FA	G	AY
YREF	Yağ asidi	EG	FA	G	AYA
YPET	Yağ asidi	BHET	FA	G	AYA

EG: etilen glikol; BHET: bis(2-hidroksietil)tereftalat; FA: ftalik anhidrit; G: gliserin, AY: ayçiçek yağı; AYA: ayçiçek yağı asidi

Alkid reçinelerin sentezinde kullanılan iki ana üretim yöntemi de bilinen yöntemler olup hâlihazırda üretimde kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı ise, atık PET ara ürününün, bu üretim yöntemleri içerisine hammadde olarak doğru ve başarılı bir şekilde entegre edilmesi ve her iki yöntem ile elde edilen atık PET esaslı alkid reçinelerin yüzey örtü ve termal özelliklerinin birbirleri ve atık PET içermeyen referans alkid reçineler ile karşılaştırmalı olarak incelenmesidir.

3.3.1. Formülasyon hesaplamalarının etkisi

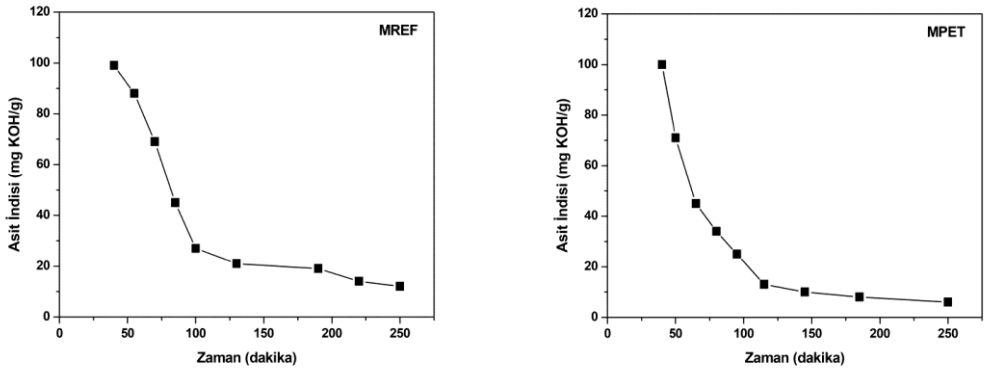
Bilindiği gibi, alkid reçine sentezinde, reçine komponentlerinin miktarlarının belirlenmesi önemli bir aşama olup, reçinenin özellikleri bu aşama ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Çalışmada bu aşama için, mevcut hesaplama sistemlerinden biri olan "K alkid sabiti sistemi" tercih edilmiştir. Bu hesaplama yönteminde, alkid reçineler için, başlangıç miktarlarının belirlenmesi; başlangıç komponentlerin içerdiği; asit ekivaleni, baz ekivaleni ve fonksiyonel grup sayıları esas alınarak hesaplanmakta olup; bu miktarlar, alkidin kaç komponentli olduğuna, kullanılan her bir komponentin (yağ veya yağ asidi, dibazik asit, poliol, diol) türüne ve alkidin %yağ içeriğine göre değişmektedir. Doğru olmayan formülasyonlarda alkid sentezi mümkün olamamaktadır. Farklı oranlarda ve/veya türlerde fonksiyonel grup içeriğine (-COOH, -OH) sahip atık PET ara ürünlerinin, monogliserid ve yağ asidi yöntemleri için yapılan hesaplamalar içine dâhil edilmesi ise, sentez için dikkat edilmesi gereken önemli bir süreçtir. Bu doğrultuda, mevcut çalışma kapsamında, her iki yöntem için atık PET ara ürünü içeren alkid şarj hesaplamaları ayrıntılı bir şekilde yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5'de sunulmuştur.

Çizelge 5. Alkid reçinelerinin formülasyonu.

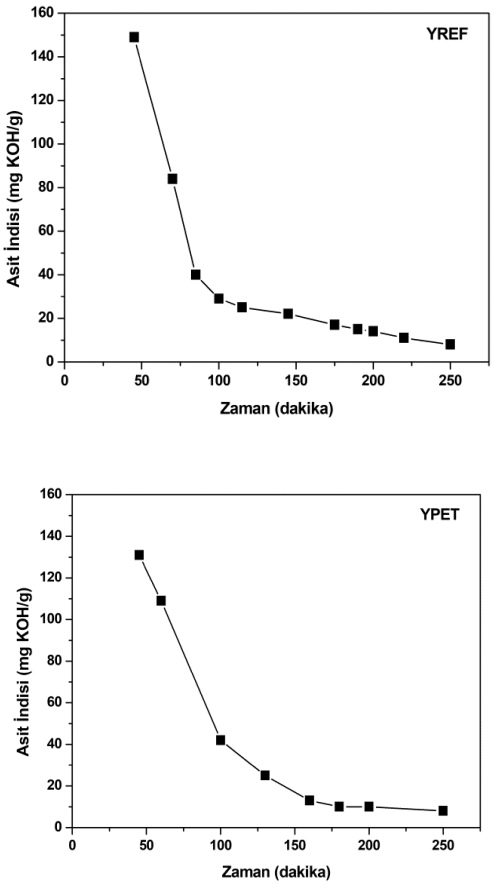
Monogliserid Yöntemi				
Alkid	**Ekivalen ağırlık (E)**	**Asit ekivaleni (e_A)**	**Baz ekivaleni (e_B)**	**Miktar (g)**
Referans alkid (MREF)				
Ayçiçek yağı	293	0.1230	-	36.04
Ftalik anhidrit	74	0.3624	-	26.82
Gliserin	31	-	0.3043	9.43
Etilen glikol	31	-	0.0873	2.71
Atık PET esaslı alkid (MPET)				
Ayçiçek yağı	293	0.1350	-	39.56
Ftalik anhidrit	74	0.3504	-	25.93
Gliserin	31	-	0.3283	10.18
Glikoliz ara ürünü (BHET)	126	-	0.0513	6.47
Yağ asidi Yöntemi				
Alkid	**Ekivalen ağırlık (E)**	**Asit ekivaleni (e_A)**	**Baz ekivaleni (e_B)**	**Miktar (g)**
Referans alkid (YREF)				
Ayçiçek yağı asidi	280	0.1300	-	36.40
Ftalik anhidrit	74	0.3554	-	26.30
Gliserin	31	-	0.4483	13.90
Etilen glikol	31	-	0.0663	2.06
Atık PET esaslı alkid (YPET)				
Ayçiçek yağı asidi	280	0.1410	-	39.48
Ftalik anhidrit	74	0.3444	-	25.49
Gliserin	31	-	0.4813	14.92
Glikoliz ara ürünü (BHET)	126	-	0.0333	4.20

3.3.2. Alkid reçine sentez reaksiyonlarının takibi

Bölüm 2.2.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen alkid reçine sentez reaksiyonların ilerleyişi, belirli zaman aralıklarında periyodik olarak yapılan ve Bölüm 2.2.2'de anlatılan AI tayini analizleri ile takip edilmiş, istenilen AI değerine ulaşıldığı anda (5-10 mg KOH/g) reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 1 ve Şekil 2'de; MREF, MPET, YREF ve YPET reçinelerinin sentez reaksiyonları esnasında zamana bağlı yapılan AI tayin sonuçları yer almaktadır.



Şekil 1. MREF ve MPET alkidlerinin zamana bağlı AI değişimi.

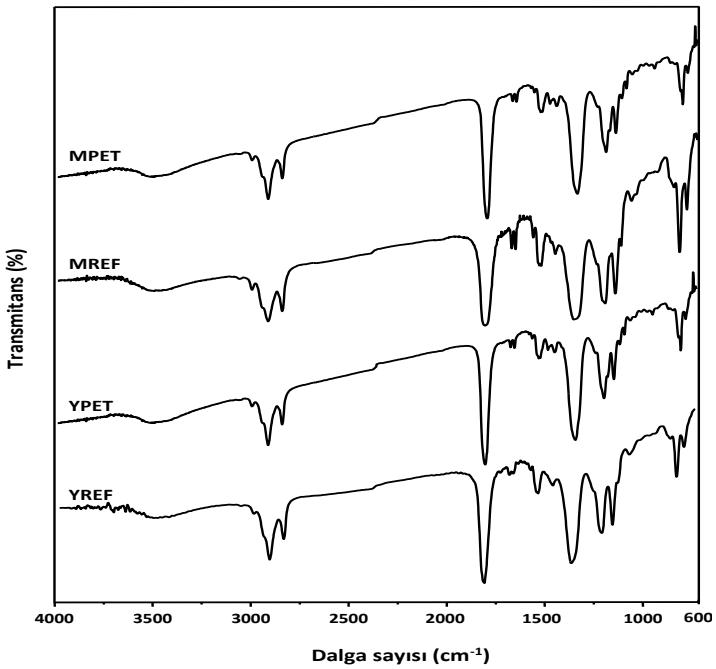


Şekil 2. YREF ve YPET alkidlerinin zamana bağlı AI değişimi.

3.3.3. Alkid reçinelerin viskozite ölçümleri ve FTIR analizleri

Bölüm 2.3.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen viskozite ölçümleri sonucunda, atık PET içermeyen referans alkid reçinelerin (MREF, YREF) viskozite değerleri 20.000 cP civarında bulunmuştur. Atık PET esaslı alkid reçinelerin (MPET, YPET) viskozite değerleri ise 25.000 cP civarındadır. Bu sonuçlara göre, beklenildiği gibi, alkid reçine sentezinde, etilen glikol yerine diol komponenti olarak daha yüksek molekül ağırlıklı bir ara ürününün kullanımı ile viskozite değerlerinin bir miktar arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.3.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen FTIR analizi sonunda elde edilen tüm alkid reçinelere ait FTIR spektrumları Şekil 3'de toplu olarak sunulmuştur.



Şekil 3. MPET, MREF, YPET ve YREF alkidlerinin FTIR spektrumları.

Sentezlenen tüm alkid reçinelere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3500 cm^{-1}'de OH gruplarına atfedilen gerilme titreşimi geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. 2925 cm^{-1}'de ve 2850 cm^{-1}'de, sırasıyla metilen gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilen pikler yer almaktadır. 1670-1820 cm^{-1} bölgesinde ise, C=O gerilme titreşimine atfedilen keskin bir pik görülmektedir. Bu pikler yanı sıra, 1455 cm^{-1}'de CH_2 bükülme titreşimine atfedilen pik; 1360 cm^{-1} ve 1140 cm^{-1}'de ester C-O-C grubuna atfedilen pikler; 1200 cm^{-1}'de C-O gerilme titreşimine atfedilen keskin bir pik, 1070 cm^{-1}'de doymamış aromatik düzlem deformasyonuna atfedilen pik ve 630-800 cm^{-1} bölgesinde aromatik halka C-H bükülmesine atfedilen pikler gözlenmektedir. Bütün bu pikler, alkid reçine yapısında gözlenen tipik piklerdir ve alkid yapısının oluştuğunu net bir şekilde göstermektedir [26-30].

3.4. Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri

Fiziksel yüzey örtü özellikleri, Bölüm 2.3.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tüm alkid filmlerin, havada benzer bir kuruma davranışı sergileyerek, 24., 52. ve 96. saatlerin sonunda, sırasıyla 4., 5. ve 6. kuruma derecesine, 150^{o}C'de 1 saat fırınlama sonunda ise, 7. kuruma derecesine ulaştığı gözlenmiştir. Hem atık PET esaslı alkid filmlerin hem de referans alkid filmlerin sertlik değerlerinin, havada kuruma esnasında 16-18 könig saniyesi civarında kaldığı, fırınlama ile bu değerin 27-30 könig saniyesi civarına yükseldiği gözlenmiştir. Tüm alkid filmlerin aşınma dayanımı test sonuçları da beklenildiği gibi, sertlik testi sonuçları ile uyumlu olup, H.K. filmler için, 14.000-16.000 mL kum civarında, F.K. filmler için ise 8.000-10.000 mL kum civarında belirlenmiştir. H.K. ve F.K. tüm alkid filmler, mükemmel adhezyon (%100) ve darbe dayanımı (>200 kg.cm) göstermiştir. Parlaklık ölçümleri sonunda da H.K. ve F.K. tüm alkid filmlerin 125 GU değeri civarında parlaklık değeri gösterdiği gözlenmiştir.

3.5. Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

Kimyasal yüzey örtü özellikleri, Bölüm 2.3.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Destile su ile yapılan su dayanımı testi sonuçları H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 6'da toplu olarak sunulmuştur. Çizelge 6'dan görüldüğü gibi, alkid filmlerin tümü suya dayanıklıdır. Tüm filmler, 18 saat suda bekletilip sudan çıkarıldığında önce beyazlama göstermiş ancak sudan çıkarıldıktan belli bir süre sonra şeffaf hale gelmiştir. H.K. filmlerde bu süre 3 saat iken, F.K. filmlerde bu süre 20 dakikaya inmiştir.

Çizelge 6. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin su dayanımı.

Su Dayanımı (H.K.)	**MREF**	**YREF**	**MPET**	**YPET**
18 saat sonra	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama
18 saat + 3 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Su Dayanımı (F.K.)				
18 saat sonra	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama
18 saat + 20 dakika sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

0.1 M NaOH kullanılarak yapılan alkali dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 7'de toplu olarak sunulmuştur.

Çizelge 7. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin alkali dayanımı.

Alkali Dayanımı (H.K.)	**MREF**	**YREF**	**MPET**	**YPET**
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
6 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Alkali Dayanımı (F.K.)				
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
20 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Bilindiği gibi, alkid reçinelerin en zayıf özellikleri alkali dayanımlarıdır. Çizelge 8'de verilen sonuçlar incelendiğinde, beklenildiği gibi tüm alkid filmlerin alkali çözeltisinden etkilendiği görülmektedir. H.K. referans alkid filmlerde ilk 1 saat içinde yüksek oranda yüzeyden ayrılma, H.K. atık PET esaslı alkid filmlerde ise bu süre sonunda kısmi yüzeyden ayrılma gözlenmiştir. F.K. filmlerde de benzer şekilde, referans alkid filmlerde 3 saat sonunda yüksek oranda yüzeyden ayrılma, atık PET esaslı alkid filmlerde ise bu süre sonunda kısmi oranda yüzeyden ayrılma gözlenmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere, her ne kadar tüm alkid filmler alkali çözeltisinden etkilenmiş olsa da, atık PET esaslı alkid filmlerin, alkali çözeltisinden etkilenmeleri, referans reçineye göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu sonuç, muhtemelen alkid reçine sentezinde etilen glikol yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürününün kullanımından kaynaklanmakta olup, alkid filmlerin özelliklerini bir miktar da olsa geliştirmiştir. Bununla birlikte, alkid filmlerin tamamen yüzeyden ayrılması, H.K. filmlerde 6 saat sonunda, F.K. filmlerde ise 20 saat sonunda gözlenmiştir. Bu sonuçlar da, fırınlama ile alkali dayanımının bir miktar arttığını göstermektedir.

%3'lük H_2SO_4 kullanılarak yapılan asit dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için, Çizelge 8'de; %5'lik NaCl kullanılarak yapılan tuz dayanım testi sonuçları da, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 9'da toplu olarak sunulmuştur. %3'lük H_2SO_4 kullanılarak yapılan asit dayanımı testi ve %5'lik NaCl kullanılarak yapılan tuz dayanım testi sonuçları incelendiğinde, H.K. ve F.K. tüm alkid filmlerinin asit ve tuz dayanımlarının mükemmel olduğu ve 96 saat sonunda H.K. ve F.K. hiçbir filmde etkilenme olmadığı görülmektedir. Bilindiği gibi, genel olarak, alkid reçinelerin asit ve tuz dayanımları yüksektir. Bu çalışmada da tüm alkid filmler, mükemmel asit ve tuz dayanımı göstermiştir. Alkid reçine sentezinde, etilen glikol komponenti yerine, atık PET ara ürünü kullanımının, bu özellikler üzerinde herhangi negatif bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 8. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin asit dayanımı.

Asit Dayanımı (H.K. ve F. K.)	**MREF**	**YREF**	**MPET**	**YPET**
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Çizelge 9. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin tuz dayanımı.

Tuz Dayanımı (H.K. ve F. K.)	**MREF**	**YREF**	**MPET**	**YPET**
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Aseton, toluen, metanol ve etil asetat kullanılarak yapılan çözücü dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 10'da toplu olarak sunulmuştur. H.K. ve F.K. filmlerin çözücü dayanımı testi sonuçları incelendiğinde; H.K. referans alkid filmlerin; çözücülerden, iz oluşumu ve/veya kabarma şeklinde etkilendiği, H.K. atık PET esaslı alkid filmlerin ise etkilenmediği

gözlenmiştir. Takiben fırınlama ile referans alkid filmlerin çözücü dayanımlarının iyileştiği ve fırınlama sonunda tüm alkid filmlerin mükemmel çözücü dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 10. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin çözücü dayanımı.

Çözücü Dayanımı (H.K.)	**MREF**	**YREF**	**MPET**	**YPET**
Aseton	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Metanol	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Çözücü Dayanımı (F.K.)				
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Çevre dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 11'de toplu olarak sunulmuştur. Çizelge 11'de verilen sonuçlar incelendiğinde, hem H.K. ve hem de F.K. tüm alkid filmlerin çevre dayanımlarının 10 çevrim sonunda mükemmel olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 11. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin çevre dayanımı.

Çevre Dayanımı (H.K. ve F. K.)	**MREF**	**YREF**	**MPET**	**YPET**
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

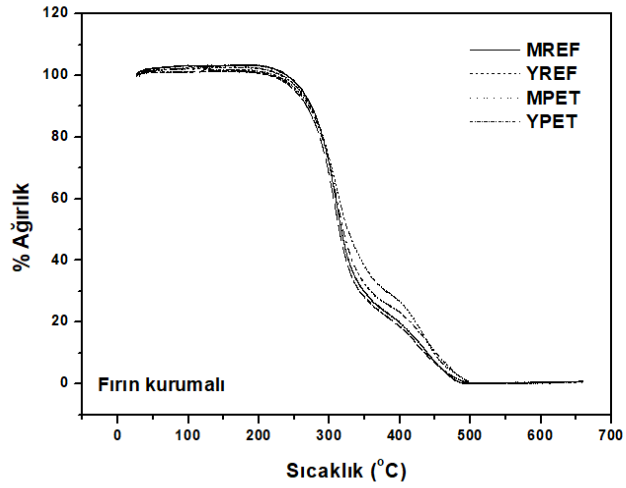
1 çevrim; cam plaka üzerindeki alkid filmlerin; 18 saat oda sıcaklığında destile su içinde, 3 saat derin dondurucuda, -20±2°C'de ve 3 saat etüvde +50±2°C'de bekletilmesi suretiyle tamamlanmıştır.

3.6. Termal Özellikler

F.K. tüm alkid filmlerin termal özellikleri, Termogravimaterik analiz (TGA) yöntemi ile Bölüm 2.3.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen TGA eğrileri Şekil 4'de sunulmuştur. Alkid filmlerin TGA eğrilerinden elde edilen sıcaklık - %ağırlık kaybı değerleri de Çizelge 12'de sunulmuştur.

Çizelge 12. Fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin sıcaklık - % ağırlık değerleri.

F.K. Alkidler	**Sıcaklık (°C)**							
	% 20	**% 30**	**% 40**	**% 50**	**% 60**	**% 70**	**% 80**	**% 90**
MREF	290	301	309	317	328	349	399	439
YREF	286	297	306	314	323	343	391	435
MPET	291	303	315	326	345	380	422	449
YPET	289	301	311	320	332	359	415	451



Şekil 4. F.K. alkid filmlerin TGA eğrileri.

Şekil 4'de sunulan TGA eğrileri ve Çizelge 12 incelendiğinde; genel olarak tüm alkid filmlerin benzer bir termal davranış gösterdiği görülmektedir. MREF, YREF, MPET ve YPET filmler için %90 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerleri 439, 435, 449 ve 451°C olup, bu değerlerden görüldüğü üzere, referans alkid filmlerde (MREF: 439°C ve YREF: 435°C) nihai termal dayanım açısından sentez yöntemleri arasında bir fark gözlenmemiştir. Bununla birlikte, alkid formülasyonunda, diol komponenti olarak etilen glikol yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürünün kullanımı durumunda (MPET: 449°C ve YPET: 451°C), her iki sentez yönteminde de nihai termal dayanımın, atık PET içermeyen referans alkide göre bir miktar arttığı gözlenmiştir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, atık PET depolimerizasyon ara ürününün, alkid reçine sentezinde kullanılarak değerlendirilmesinde farklı üretim yöntemleri kullanımının, alkid filmlerin yüzey örtü özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, atık PET depolimerizasyon (glikoliz) ara ürünü olan BHET, monogliserid ve yağ asidi yöntemleriyle sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerinin formülasyonlarında (MPET, YPET) diol komponenti yerine kullanılmıştır. Ayrıca, karşılaştırma yapmak amacıyla, hem monogliserid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle atık PET içermeyen referans alkid reçineler (MREF, YREF) de sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ve TGA analizleri yapılarak tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelemiş ve ayrıntılı olarak aşağıda sunulmuştur.

Fiziksel ve Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

- Her iki sentez yönteminde de, atık PET ara ürünü içeren ve içermeyen alkidlerden yumuşak, esnek, adhezyonu mükemmel ve parlak filmler elde edilmiştir.
- Bilindiği gibi, alkid reçineler genellikle iyi asit, tuz ve çevre dayanımına sahiptir. Bu doğrultuda, beklenildiği gibi, referans alkid filmler mükemmel asit, tuz ve çevre dayanımı göstermiştir. Atık PET esaslı alkid filmlerde de mükemmel sonuçlar elde edilmiş olup, atık PET ara ürünü kullanımı bu özellikleri negatif yönde etkilememiştir.

- Fırınlama sonunda, alkid filmlerin yüzey örtü özelliklerinde bir kayıp olmamış, aksine, su ve çözücü dayanımları daha da iyileşerek mükemmel hale gelmiş ve düşük olan alkali dayanımları da bir miktar gelişme göstermiştir.

Termal Özellikler

- Genel olarak, atık PET içermeyen referans alkid filmler birbirine benzer bir termal davranış göstermiş olup, her iki üretim yönteminde de, referans alkid filmlerin nihai termal dayanımları açısından bir fark gözlenmemiştir.
- Atık PET ara ürünü içeren atık PET esaslı alkid filmlerde ise, yine birbirine benzer bir termal davranış gözlenmekle beraber, atık PET ara ürünü kullanımına bağlı olarak, her iki üretim yönteminde de nihai termal dayanım referans alkidlere göre bir miktar artmıştır.

4.1. Çalışmanın Önemi ve Literatürdeki Yeri

Atık PET ara ürünlerinin, "K alkid sabiti sistemi"ne uygun bir şekilde adapte edilerek doğru formülasyonların belirlenmesi alkid reçine sentezi için gerekli ve zor bir aşamadır. Her iki yöntem için de, bunun başarıyla sağlanabilmesi ve atık PET ara ürününün diol komponenti yerine kullanımı ile sentezlenen reçinelerin yüzey örtü özelliklerinin ve termal dayanımlarının, atık PET içermeyen reçineler ile aynı ve/veya daha iyi olması, atık PET'in geri kazanılarak değerlendirilmesi, böylece atık bir ürünün alkid reçine hammaddelerinden birinin yerine ikame edilmesi açısından önemlidir.

Çalışma grubumuz tarafından daha önce yapılan ve atık PET glikoliz ara ürünü [13], eş zamanlı hidroliz-glikoliz ara ürünü [14, 31] aminoliz/aminoglikoliz ara ürünleri [15, 23, 32] ve hidroliz ara ürünleri [33] kullanılarak yapılan sentetik ve su bazlı alkid reçine sentez çalışmalarında sadece yağ asidi metodu kullanılmıştır. Literatürde, saflaştırılmış atık PET ara ürünlerinin (*SÇ(+) ve SÇ(-)*) alkid reçine sentezinde kullanımı ile ilgili olarak çalışma grubumuzun çalışmaları dışında ayrıntılı bir çalışma yer almamakta olup, atık PET'in doğrudan üretime katıldığı ya da depolimerizasyon ürünlerinin saflaştırılmadan kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ise, saflaştırılmış atık PET depolimerizasyon ara ürünü kullanılarak, hem yağ asidi yöntemi ve hem de monogliserid yöntemi ile sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin yüzey örtü ve termal özellikleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiş olup, literatürde atık PET esaslı alkidler için böyle karşılaştırmalı bir çalışma da mevcut değildir.

4.2. Sayısal Verilere Dayalı Hedefler, Endüstriyel Uygulamalara Işık Tutacak Öneriler

Alkid reçine sentezinde atık PET kullanımının, çevresel olduğu kadar ekonomik kazanımları da söz konusudur. Alkid reçinenin sahip olduğu üstün özelliklerden taviz verilmeksizin, reçine ana komponentlerinden birinin yerine atık bir ürün kullanımı, piyasadan belli bir ücret karşılığı temin edilen ticari hammadde yerine çok daha ucuza temin edilebilen atık PET şişenin ikame edilmesi açısından önemlidir. Bu durum, toplam atık miktarının azaltılması açısından dikkate değerdir ve atık PET şişelerin, ekonomik bir değere dönüştürülerek geri kazanımı önemli bir kazanımdır. Ayrıca, boya sanayindeki yüksek üretim kapasiteleri temel alındığında, boya bağlayıcısı olarak kullanılan alkid reçinelerin sentezinde atık PET kullanımının, ciddi bir ekonomik kazanç getireceği de görülmektedir.

Bu çalışmada, atık PET atmosferik basınç glikoliz ara ürünü, alkid reçinesi sentezinde kullanılan diol komponenti yerine kullanılmıştır. Kullanılan alkid formülasyonuna ve yağ yüzdesine göre farklılık göstermesine rağmen, diol komponentinin miktarı toplam alkid reaksiyon şarjının ağırlıkça %15-30'larına kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla 1 ton alkid reçinesi üretiminde, 150-300 kg atık PET ara ürünü kullanmak mümkün olabilecektir. Bu rakam özellikle hacimsel olarak ciddi oranda kirlilik oluşturan atık PET şişelerin geri kazanımı açısından oldukça önemlidir. Büyük ölçeklerde yapılan

üretimlerde, her 1 tonluk şarjda kullanılan 150-300 kg'lık diol miktarı yerine atık PET kullanımı, hem atık PET şişelerin büyük oranda geri kazanılarak değerlendirilmesine, hem de prosesin ekonomikliğine katkıda bulunacaktır.

4.3. Sonuçlar

Bu çalışmada, atık PET depolimerizasyon ara ürününün, alkid reçine sentezinde kullanılarak değerlendirilmesinde farklı üretim yöntemleri kullanımının, alkid filmlerin yüzey örtü özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Her iki üretim yönteminde de, atık PET esaslı alkid reçineler, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere benzer yüzey örtü özellikleri göstermiştir. Tüm reçinelerden, yumuşak (~17 könig saniyesi), esnek (~15.000 mL kum), adhezyonu mükemmel (%100), darbe dayanımı yüksek (>200 kg.cm), parlak (125 GU), mükemmel asit, tuz ve çevre dayanımına sahip filmler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, atık PET ara ürünü kullanımına bağlı olarak, her iki üretim yönteminde de termal dayanımın, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre iyileştiği ve yaklaşık 10-15^{o}C daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, her iki üretim yöntemi ile gerçekleştirilen alkid reçine sentezlerinde atık PET ara ürünü kullanımı, reçinelerin yüzey örtü özellikleri üzerinde negatif bir etki göstermemiştir. Bir başka ifadeyle, reçinenin mevcut özellikleri değişmeksizin atık bir ürünün reçine yapısına dâhil edilmesi mümkün olmuştur. Atık PET ara ürünü kullanımı durumunda, alkid reçinelerin termal dayanım özellikleri, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre bir miktar artmıştır. Bu sonuçlar, muhtemelen alkid reçine sentezinde, etilen glikol komponenti yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürünün kullanımından kaynaklanmaktadır.

Alkid formülasyonlarında atık PET ara ürünü kullanımının yüzey örtü özellikleri üzerinde negatif bir etkisi olmaması ve bunun yanı sıra termal dayanım özelliklerini ise bir miktar arttırması dolayısıyla, her iki üretim yönteminin de atık PET ara ürünün değerlendirilmesi için uygun olduğu görülmektedir. Alkid reçinelerinin boya sektöründe bağlayıcı komponent olarak sıklıkla tercih edilmesi; atık PET geri kazanım ürünlerinin hem monogliserid yöntemi hem de yağ asidi yöntemi ile yapılan alkid reçine üretimine uygun olması ve bu yaklaşım ile yukarıda bahsedildiği gibi, hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli kazanımlar olduğu göz önüne alındığında; bu çalışmanın boya sanayine, atık yönetimine, teknolojiye ve bilimsel literatüre katkısı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Farah, S., Kunduru, K. R., Basu, A., Domb, A. J., (2015), Molecular Weight Determination of Polyethylene Terephthalate. In: Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. pp. 143-165. William Andrew Publishing: New York

[2] Farahat, M.S., (2002), Mechanical characteristics of modified unsaturated polyester resins derived from poly(ethylene terephthalate) waste, Polym. Int., 51, 183-189

[3] Pimpan, V., Sirisook, R., Chuayjuljit, S.,(2003), Synthesis of unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: effect of type of glycol on characteristics of unsaturated polyester resin, J. Appl. Polym. Sci., 88, 788-792

[4] Nikles, D.E., Farahat, M.S., (2005), New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review, Macromol. Mater. Eng., 290, 13-30

[5] Geyer, R, Jambeck, J.R., Law, K.L.,(2017), Plastics, production, use, and fate of all plastics ever made, Sci. Adv, 3 (7), e1700782

[6] Paszun, D., Spychaj, T.,(1997), Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1373-1383

[7] Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M.,(1987), Unsaturated polyester resins from poly(ethylene terephthalate) waste: Synthesis and characterization, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 194-198

[8] Suh, D.J., Park, O.O., Yoon, K.H., (2000), The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions, Polym., 41, 461-466

[9] Öztürk, Y., Güçlü, G.,(2004), Unsaturated polyester resins obtained from glycolysis products of waste PET", Polym. – Plast. Tech. Eng., 43, 1539-1552

[10] Kacperski, M., Spychaj, T., (1999), Rigid polyurethane foams with poly (ethylene terephthalate)/triethanolamine recycling products, Polym. Adv. Tech., 10, 620-624

[11] Shamsi, R., Abdouss, M., Sadeghi, G.M., Taromi, F.A.,(2009), Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties, Polym. Int., 58, 22-30

[12] Acar, I., Orbay, M., (2011), Aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate) (PET) with diethanolamine (DEA) and evaluation of the products as polyurethane surface coating materials, Polym. Eng. Sci., 51, 746-754

[13] Ertaş, K., Güçlü, G., (2005), Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET, Polym. – Plast. Tech. Eng., 44, 783-794

[14] Güçlü, G., (2010), Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications, Polym. Bull., 64, 739-748

[15] Acar, I., Bal, A., Güçlü, G., (2012), The use of intermediates obtained from aminoglycolysis of waste PET for synthesis of water-reducible alkyd resin, Canadian J. .Chem., 91, 357-363

[16] Saravari, O., Phapant, P., Pimpan, V., (2005), Synthesis of water-reducible acrylic–alkyd resins based on modified palm oil, J. App. Polym. Sci., 96, 1170-1175

[17] Patton, T.C., (1962), Alkyd Resin Technology, John Wiley and Sons, New York

[18] ASTM D1639-90, (1996), Standard test method for acid value of organic coating materials, ASTM International, West Conshohocken, PA

[19] ASTM E222-17, (2017), Standard test methods for hydroxyl groups using acetic anhydride acetylation, ASTM International, West Conshohocken, PA

[20] Mizutani, T., Arai, K., Miyamoto, M., Kimura, Y., (2006), Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance, Prog. Org. Coat., 55, 276-283

[21] Brandrup, J., Immergut, E.H., (1989), Polymer Handbook, Third edition, Wiley, New York

[22] Jones, F.N., (2003), Alkyd resins, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2, 429-446

[23] Acar, I., Bal, A., Güçlü, G., (2009), Atık PET'in eşzamanlı glikoliz-aminoliz reaksiyonundan elde edilen ara ürünlerin alkid reçinelerinin üretiminde kullanımı, Katı Atık ve Çevre Dergisi, 76, 38-45

[24] Bulak, E., (2011), Atık poli(etilen tereftalat)'ın aminolizi ve aminoliz ürünlerinin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

[25] Yürekli, Ş.,(1995), *Reçine ve Boya Teknolojisi*, 1.Cilt, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul

[26] Duce, C., Della Porta, V., Tiné, M. R., Spepi, A., Ghezzi, L., Colombini, M. P., & Bramanti, E.,(2014), FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., 130, 214-221

[27] Hayes, P. A., Vahur, S., Leito, I.,(2014), ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., 133, 207-213

[28] http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html

[29] https://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html

[30] Ploeger, R., Scalarone, D., Chiantore, O., (2008), The characterization of commercial artists' alkyd paints, J. Cult. Herit., 9(4), 412-419

[31] Güçlü, G., Orbay, M., (2009), Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles, Prog. Org. Coat., 65, 362-365

[32] Bulak, E., Acar, I., (2014), The use of aminolysis, aminoglycolysis and simultaneous aminolysis-hydrolysis products of waste PET for production of paint binder, Polym. Eng. Sci., 54, 2273-2281

[33] Tuna Ö., Bal A., Güçlü G.,(2013), Investigation of the effect of hydrolysis products of post-consumer PET bottles on the properties of alkyd resins, Polym. Eng. Sci., 53, 176-182

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 1, Haziran 2020

Journal of Scientific
Reports-B
Number 1, June 2020

ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

TABAKALI KOMPOZİT KİRİŞLERİN EĞİLME ANALİZİ

Mustafa Halûk SARAÇOĞLU[1,*], Mustafa Emin GÜRLEK[2]

[1] Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kütahya,
mhaluk.saracoglu@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0003-3842-5699
[2] Gediz Belediyesi, Özyurt Mahallesi, Cumhuriyet Caddesi, No: 4, Kütahya,
mustafaemingurlek@gmail.com, ORCID: 0000-0002-6248-4886

Geliş Tarihi:05.08.2018 *Kabul Tarihi:27.03.2020*

ÖZ

Bu çalışmada; tabakalı kompozit kirişlerin gerilme ve şekil değiştirme analizleri sonlu farklar yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Analizlerde farklı mesnet koşulları ve farklı yüklemeler etkisi altındaki kirişler, Euler-Bernoulli ve Timoshenko kiriş teorilerine göre incelenmiştir. İncelenen bu kirişler farklı tabaka sayıları ve farklı oryantasyon açılarına sahiptirler. Tabakalı kompozit kirişler, düzlem gerilme problemi olarak ele alınmıştır. Gerilme ve şekil değiştirme analizleri yapılırken ilgili bünye bağıntıları ve denge denklemleri için bazı kabuller yapılmıştır. Üç boyutlu doğrusal olmayan şekil değiştirme ifadeleri, iki boyutlu ve doğrusal şekil değiştirme ifadelerine indirgenmiştir. Bu diferansiyel denklemlerin çözümü için merkezi sonlu fark ifadeleri kullanılmıştır. Her sonlu fark düğüm noktası için merkezi sonlu fark ifadesi yazılmıştır. Daha sonra bu ifadeler sınır şartlarına göre tekrar düzenlenmiştir. Elde edilen bünye bağıntıları ve denge denklemlerinin çözümü için açık kaynak kodlu olan DEV-C++ V 5.8.3 editörü kullanılarak bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Geliştirilen bu program kullanılarak sayısal uygulamalar yapılmıştır. Literatürde bulunan örnek problemler çözülerek geliştirilen bilgisayar programının doğruluğu test edilmiştir.Sonuç olarak tabaka dizilişleri ve sınır şartları farklı tabakalı kompozit kirişlerin yük altındaki gerilme ve şekil değiştirme davranışları ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlar tablo ve grafiklerle sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: *Gerilme, Oryantasyon Açısı, Sonlu Farklar Metodu, Şekil Değiştirme, Tabakalı Kompozit Kiriş*

BENDING ANALYSIS OF LAMINATED COMPOSITE BEAMS

ABSTRACT

In this study; stress and displacement analysis of laminated composite beams were performed using finite difference method. In the analyses, different support conditions and beams under different loading conditions were investigated according to Euler-Bernoulli and Timoshenko beam theories. These examined beams have different lamination scheme and different orientation angles. Laminated composite beams are considered as plane stress problem. When stress and strain analyses were carried out, some assumptions were made for related constitutive links and equilibrium equations. The three-

JSR B
Journal of Scientific Reports

dimensional non-linear deforming expressions were reduced to two-dimensional and linear strain expressions. The central finite difference relations were used to solve these differential equations. For each finite difference node a central finite difference statement was written. These expressions were then rearranged according to the boundary conditions. A software has been developed using the open-source DEV-C++ V 5.8.3 editor for solving the obtained constitutive and equilibrium equations. Numerical applications were performed using this developed program. The sample problems in the literature have been solved and the accuracy of the developed software has been tested. As a result, stress and displacement behaviour of laminated composite beams under loads which has different boundary conditions, lamination scheme and orientation angle were presented. The results were presented in tables and graphs.

Keywords: *Stress, Orientation Angle, Finite Difference Method, Strain, Laminated composite beam*

1. GİRİŞ

Günümüzde kompozit malzemeler inşaat ve yapı sektörü, uzay teknolojisi, otomotiv, savunma sanayi, spor malzemeleri gibi neredeyse artık her alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tabakalı kompozitler kullanılmıştır. Liflerle güçlendirilmiş kompozit malzemeler tabaka denilen ince katmanlardan oluşurlar. Kullanılan malzemede en büyük eğilme rijitliğine ulaşmak için iki veya daha fazla tabaka bir araya getirilerek tabakalı yapılar oluşturulur [1].

Kompozit malzemelerin son yıllarda yapı ve inşaat alanlarında kullanımının hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Kompozit malzemelerden oluşan yapı elemanlarından bir tanesi de tabakalı kompozit kirişlerdir. Tabakalı kompozit kirişlerin yapısal davranışları ve karakteristik özellikleri ele alındığında statik ve dinamik yükler altında gösterecekleri davranışların çok iyi bilinmesi gerekir. Tabakalı kompozit kirişlerin analizi ile ilgili günümüze kadar bir takım teoriler ve sayısal çözüm yöntemleri geliştirilmiştir. Yapılan analizlerde genel olarak Euler-Bernoulli Kiriş teorisi ve Timoshenko Kiriş teorisi üzerinde durulmuştur. Ayrıca bu iki teoriden başka daha karışık olan Yüksek Mertebe Kiriş teorileri de analizlerde kullanılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında tabaklı kompozit kirişlerle ilgili en temel kaynaklar arasında Karama vd. [2], Reddy [3] ve Carrera vd. [4] bulunmaktadır.

Literatürde konu ile ilgili farklı yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur. Yük altındaki tabakalı kompozit kirişte statik analizler yapılarak oluşacak gerilme ve şekil değiştirme hesapları yapılmıştır[5-13]. Bunun yanında kiriş ekseninde yükler uygulanılarak bazı stabilite analizleri yapılan çalışmalar da mevcuttur[14-17]. Ayrıca tabakalı kompozit kirişlerin dinamik davranışlarını ortaya koyan çalışmalar da mevcuttur[14,16-21,]. Loja ve Barbosa [18], tabakalı kompozit kirişlerin statik ve dinamik davranışlarını incelemiş; Boay ve Wee [14], eğilme, burkulma ve serbest titreşim analizlerini, Nguyen vd. [16] ise statik, burkulma ve titreşim analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Sayyad ve Ghugal [17], kompozit tabakalı yapılarda eğilme, burkulma ve serbest titreşim davranışları ile ilgili ve bunların analizleri için gerekli teoriler hakkında geniş bir literatür taraması yaparak çalışmalarında 515 adet referans göstermişlerdir.

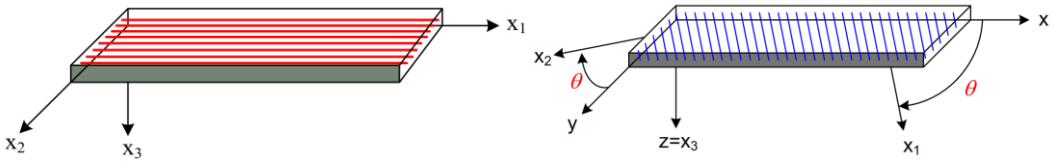
Tabakalı kompozit kirişler izotrop ve ortotrop kirişlere göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Araştırmacılar konu ile ilgili farklı problemleri ve çözüm yöntemlerini kullanmışlardır. Bu çalışmada tabakalı kompozit kirişlerin statik analizi sonlu farklar metodu kullanılarak yapılmıştır.

JSR B
Journal of Scientific Reports

2. MATERYAL VE METOD

Tabakalı kompozit kirişler liflerle güçlendirilmiş tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakalar ise matris malzemesi ve liflerden oluşur. Bu tabakalarda en büyük dayanım lif yönlerindeyken, life dik doğrultuda daha düşük değerlere sahiptir. Liflerle güçlendirilmiş tek yönlü tabaka ortotrop malzeme gibi davranır.

Lif ekseni ile global ekseni arasındaki açı oryantasyon açısıdır (Şekil 1). Bu oryantasyon açısı $-90^\circ \le \theta \le 90^\circ$ arasında değişmektedir [3]. Liflerle güçlendirilmiş tek yönlü tabaka ve Oryantasyon açısı (θ) Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Liflerle güçlendirilmiş tek yönlü tabaka ve Oryantasyon açısı (θ).

Tabakalı kompozit kirişler farklı oryantasyon açısına sahip tabakaların bir araya getirilmesiyle oluşurlar.

Düşey yükle yüklenmiş kirişte yer değiştirme tarif edilirken x ekseninde u , y ekseni v ,z ekseninde w kullanılır. u_0 , v_0 ve w_0 ise orta düzlemin yer değiştirmeleridir. Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre yer değiştirmeler şu şekildedir.

$$u(x,y,z)=u_0(x,y)-z\frac{\partial}{\partial x}w_0 \qquad v(x,y,z)=v_0(x,y)-z\frac{\partial}{\partial y}w_0 \qquad w(x,y,z)=w_0(x,y) \tag{1}$$

Timoshenko kiriş teorisine göre yer değiştirmeler ise şu şekildedir.

$$u(x,y,z)=u_0(x,y)+z\phi_x(x,y) \quad v(x,y,z)=v_0(x,y)+z\phi_y(x,y) \quad w(x,y,z)=w_0(x,y) \tag{2}$$

Burada ϕ_x ve ϕ_y sırasıyla y ve x eksenlerine göre dönmeyi tanımlar. Düzlem gerilme problemiyle ilgili lineer bünye bağıntıları k'ncı ortotrop tabaka için şu şekildedir.

$$\begin{Bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{12}\end{Bmatrix}^{(k)}=\begin{bmatrix}Q_{11} & Q_{12} & 0\\ Q_{12} & Q_{22} & 0\\ 0 & 0 & Q_{66}\end{bmatrix}^{(k)}\begin{Bmatrix}\varepsilon_{11}\\ \varepsilon_{22}\\ \varepsilon_{12}\end{Bmatrix} \tag{3}$$

Bu eşitliklerde σ_{11} lif eksenine paralel yöndeki eksenel gerilmeyi, σ_{22} lif eksenine dik ve tabaka düzlemindeki eksenel gerilmeyi, σ_{12} ise tabaka düzlemine dik olan kayma gerilmesini ifade eder. Burada ε değerleri ise k'ıncı tabaka için ilgili eksenlerdeki şekil değiştirmelerdir. Gerilme ve şekil

değiştirme arasındaki ilişkiyi $Q_{ij}^{(k)}$ indirgenmiş malzeme matrisi kurar. $Q_{ij}^{(k)}$, k tabakasının Poisson Oranları, Elastisite Modülleri ve Kayma Modülü kullanılarak aşağıdaki eşitlikten elde edilebilirler.

$$Q_{11}=\frac{E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}},\quad Q_{12}=\frac{\nu_{12}E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}}=\frac{\nu_{21}E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}},\quad Q_{22}=\frac{E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}},\quad Q_{66}=G_{12},\quad \nu_{21}=\frac{E_2}{E_1}\nu_{12} \tag{4}$$

Burada; E_1 lif yönündeki, E_2 ise life dik yöndeki Elastisite Modülleridir. G_{12} ise x_1 -x_2 düzlemindeki kayma modülüdür. ν_{12} ve ν_{21} ise ilgili yönlerdeki Poisson oranlarıdır. Kompozit tabakalı kirişlerde lif eksenleri kiriş eksenine göre farklı yönlenmiş ortotrop tabakalardan oluştuğu için hepsi aynı (x,y,z) koordinat eksenine dönüştürülmelidir. Bu dönüşüm işlemi yapıldıktan sonra her bir tabakaya ait gerilme ile şekil değiştirme arasındaki ilişki şu şekildedir.

$$\begin{Bmatrix}\sigma_{xx}\\ \sigma_{yy}\\ \sigma_{xy}\end{Bmatrix}^{(k)}=\begin{bmatrix}\bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16}\\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26}\\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66}\end{bmatrix}^{(k)}\begin{Bmatrix}\varepsilon_{xx}\\ \varepsilon_{yy}\\ \varepsilon_{xy}\end{Bmatrix} \tag{5}$$

Elde edilen bünye bağıntılarındaki dönüştürülmüş indirgenmiş malzeme matrisi elemanlarının açık ifadeleri EK-A ‘da verilmiştir.

Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre eğilme rijitlik matrisi elemanları D_{ij} ve Timoshenko kiriş teorisine göre uzama rijitlik matrisi elemanları A_{ij} şu şekilde hesaplanır.

$$D_{ij}=\frac{1}{3}\sum_{k=1}^{N}\bar{Q}_{ij}^{k}\left(z_{k+1}^3-z_k^3\right)\qquad A_{ij}=\sum_{k=1}^{N}\bar{Q}_{ij}^{k}\left(z_{k+1}-z_k\right) \tag{6}$$

Burada k. tabakanın üst koordinatı z_k ve (k+1). tabakanın üst koordinatı z_{k+1} şeklinde gösterilmiştir. Buna göre tabaka kalınlığı $h_k=z_{k+1}-z_k$ şeklindedir.
Dönüştürülmüş eğilme rijitlik matris elamanları ve dönüştürülmüş uzama rijitlik matrisi elemanları EK-B’de gösterilmiştir. Eşdeğer elastisite modülü E_{xx}^b ve eşdeğer kayma modülü G_{xz}^b şu şekilde hesaplanır.

$$E_{xx}^b=\frac{12}{D_{11}^{*}h^3}\qquad G_{xz}^b=\frac{1}{A_{55}^{*}h} \tag{7}$$

Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre yer değiştirme fonksiyonları cinsinden denge denklemleri şu şekildedir

$$\frac{d^2w_0}{dx^2}=-\frac{M(x)}{E_{xx}^b I_{yy}} \tag{8}$$

Timoshenko kiriş teorisine göre yer değiştirme fonksiyonları cinsinden denge denklemleri şu şekildedir

JSR B
Journal of Scientific Reports

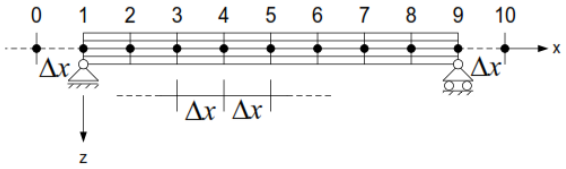
$$KG_{xz}^{b}bh\left(\frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2}+\frac{\partial \phi_x}{\partial x}\right)+\hat{q}=0 \qquad E_{xx}^{b}I_{yy}\frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2}-KG_{xz}^{b}bh\left(\frac{\partial w_0}{\partial x}+\phi_x\right)=0 \tag{9}$$

2.1. Sonlu Farklar Yöntemi ile Kiriş Analizi

Statik eğilme altındaki kompozit tabakalı kiriş için, eğrilik ve eğilme momenti arasındaki ilişkiyi gösteren diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d^2 w_0}{d x^2}=-\frac{M(x)}{E_{xx}^{b}I_{yy}} \qquad E_{xx}^{b}I_{yy}\frac{d^4 w_0}{d x^4}=\hat{q} \tag{10}$$

Örnek olarak iki ucu mafsallı bir kiriş sonlu farklara bölünürse Şekil 2'deki gibi olur [1].



Şekil 2. Sonlu fark ağı oluşturulmuş kiriş.

Eğrilik ve eğilme momenti arasındaki ilişkiyi gösteren Eş. 10 'daki diferansiyel denklem düzenlenerek sonlu farklar yöntemi uygulanabilir. Dördüncü mertebeden türevin sonlu fark ifadesi sınır şartları da uygulandıktan sonra, matris formunda doğrusal denklem takımı şeklinde düzenlenir. Öncelikle çökmelerin önünde yer alan katsayılardan bir *A* katsayı matrisi, çökmelerin bulunduğu bir *x* vektörü ve karşı taraf bilinenler *b* vektörü oluşturulur.

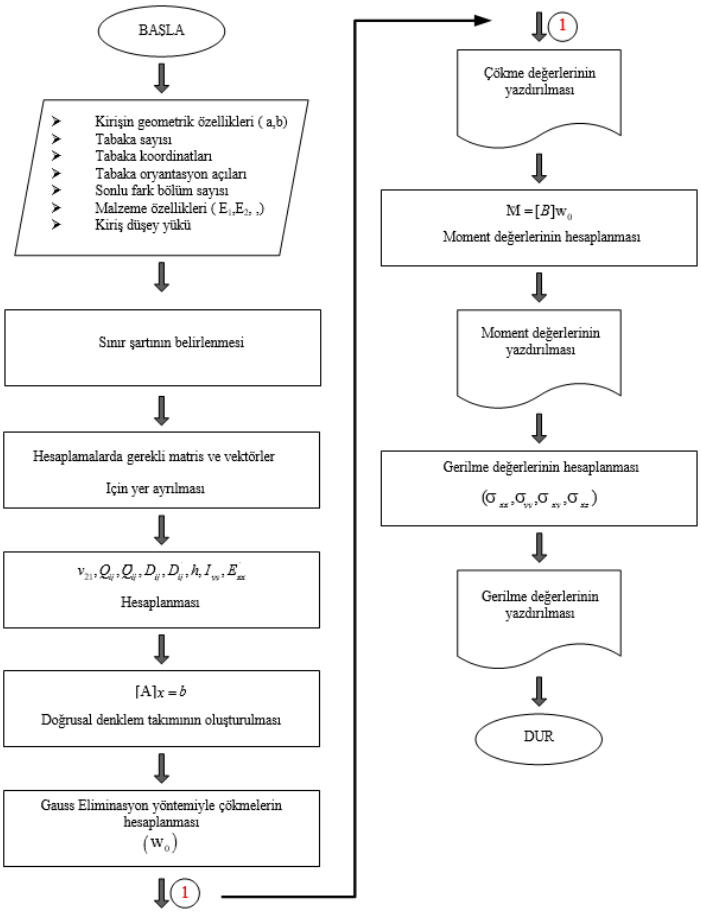
$$\begin{bmatrix} 5 & -4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -4 & 6 & -4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -4 & 5 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} w_{0_2} \\ w_{0_3} \\ w_{0_4} \\ w_{0_5} \\ w_{0_6} \\ w_{0_7} \\ w_{0_8} \end{Bmatrix} = \Delta x^4 \begin{Bmatrix} \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_2 \\ \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_3 \\ \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_4 \\ \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_5 \\ \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_6 \\ \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_7 \\ \left(\frac{\hat{q}}{E_{xx}^{b}I_{yy}}\right)_8 \end{Bmatrix} \tag{11}$$

Oluşturulan bu lineer denklem takımı Gauss Eliminasyon yöntemi ile çözülerek bilinmeyen *x* vektörü, yani tabakalı kompozit kirişin orta düzleminin düşey çökme değerleri sonlu fark ağ noktaları için elde edilmiş olur. Bu değerler kullanılarak moment ve gerilme değerleri de elde edilir [1].

2.2. Konu ile İlgili Hazırlanan Bilgisayar Programı

Tabakalı kompozit kirişlerin eğilme analizi için oluşturulan bünye bağıntıları ve denge denklemlerinin çözümü için açık kaynak kodlu olan DEV-C++ V 5.8.3 editörü kullanılarak bir bilgisayar programı geliştirilmiştir [1]. Bu program verileri kullanıcıdan alarak analizleri yapmakta ve elde edilen sonuçları dosyaya yazdırmaktadır. Veri olarak; kompozit tabakalı kirişin uzunluğu ve genişliği, kirişin yüksekliği boyunca tabaka sayısı ve tabakaların koordinatları, tabakaların derece cinsinden oryantasyon açıları, kirişin uzunluğu boyunca sonlu fark bölüm sayısı, malzeme özellikleri, yük değeri, kirişin sınır şartları kullanıcıdan alınır. Daha sonra hesaplamalarda gerekli matris ve vektörler için yer ayrılarak malzeme özelliklerinden rijidlikler ve eşdeğer elastisite modülü ve eşdeğer kayma modülü hesaplanır. Bu değerler kullanılarak doğrusal denklem takımı oluşturulur ve Gauss eliminasyon yöntemi ile çözülerek her bir sonlu fark düğüm noktasındaki düşey çökme değeri elde edilir. Elde edilen bu değerler kullanılarak eğilme momenti ve gerilme değerleri elde edilir ve sabit diskteki sonuç dosyasına bu değerler yazdırılarak program sonlanır. Geliştirilmiş olan bilgisayar programına ait akış diyagramı Şekil 3'teki gibidir.

JSR B
Journal of Scientific Reports



Şekil 3. Konu ile ilgili hazırlanan bilgisayar programına ait akış şeması.

3. SAYISAL UYGULAMALAR

Bu bölümde, bu çalışmanın doğruluğunu teyit etmek için sayısal örnekler çözülmüş ve kompozit tabakalı kirişlerin düşey yer değiştirmeleri ve kesitte oluşan gerilmeler araştırılmıştır. Ele alınan kirişler eşit tabaka kalınlıklarına, farklı tabaka dizilimlerine, farklı sınır şartlarına (iki ucu mafsallı, iki ucu ankastre, konsol) ve farklı açıklık/yükseklik oranına sahiptir. Her bir örnek ile ilgili dikkate alınan üç tip malzeme özellikleri Çizelge 1 'de verilmiştir.
Hesaplanan sonuçların sonlu fark bölüm sayısının artırılmasıyla doğru çözüme daha da yaklaşacağı bilinmektedir. Ele alınan sayısal örneklerde sonlu fark bölüm sayısı n=100 olarak alınmıştır.
Yük altındaki kirişlerin düşey yer değiştirme, gerilme ve moment değerleri boyutsuz hale getirilirken aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

$$\bar{w} = \frac{w_{\max} E_2 h^3}{q a^4 10^{-2}} \qquad \bar{\sigma} = \sigma \frac{h^2}{q a^2} \qquad \bar{M} = M \frac{1}{q a^2} \tag{12}$$

Çizelge 1. Kompozit tabakalı kirişlerin malzeme özellikleri.

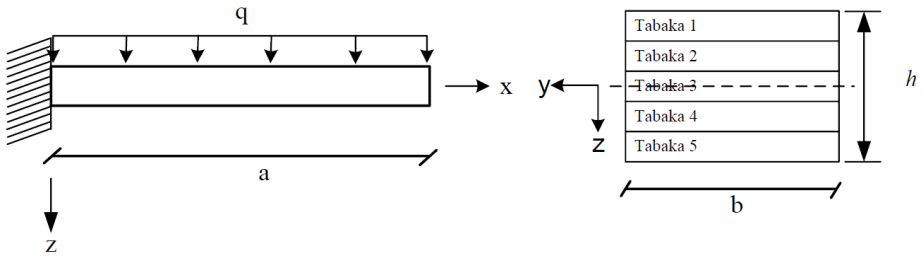
Örnek	Malzeme ismi	Malzeme özellikleri
3.1.1	MAL 1 [22]	$E_1 = 25 \times 10^6\ psi\ E_2 = 1{,}5 \times 10^6\ psi$ $G_{12} = 0{,}75 \times 10^6\ psi\ \nu_{12} = 0{,}28$
3.1.2, 3.2.1	MAL 2 [3]	$E_1/E_2 = 25\ \ G_{12} = G_{13} = 0{,}5\ E_2$ $G_{23} = 0{,}2\ E_2 \nu_{12} = 0{,}25$
3.2.2	MAL 3[13]	$E_1/E_2 =$ değişken $\ G_{12} = G_{13} = 0{,}6\ E_2$ $G_{23} = 0{,}5\ E_2 \nu_{12} = 0{,}25$

3.1. Euler Bernoulli Kiriş Teorisine Göre Çözülen Örnekler

Üç adet tabakalı kompozit kirişin uygulama örneği Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre analizi sonlu faklar yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Elde edilen analiz sonuçları literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

3.1.1. Euler Bernoulli örnek 1

Üzerinde 1,5 libre/inç düzgün yayılı yük bulunan bir ucu ankastre diğer ucu serbest Şekil 4'te görülen kompozit tabakalı kirişin, farklı oryantasyon açılarına göre uç noktasındaki çökme değerleri hesaplanmıştır [22]. Bu kirişe ait malzeme özellikleri Çizelge 1 'deki gibidir. Konsol kirişin boyu a = 12 inç, kesitin genişlik b ve yükseklik h değeri 1 inçtir.



Şekil 4. Beş tabakadan oluşturulmuş simetrik kompozit tabakalı kiriş.

Farklı oryantasyon açılarına göre hesaplanan kirişin uç nokta çökme değerleri literatürle karşılaştırılarak Çizelge 2 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Farklı oryantasyon açılarına sahip kompozit konsol kirişin uç nokta çökme değerleri.

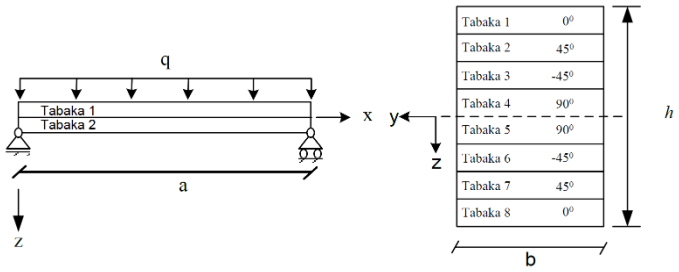
Tabakalar	Bu çalışma (w)	(Staab [22]) (w)
$[\,0^0\,]_5$	0,00186	0,00186
$[\,90^0\,]_5$	0,03110	0,03086
$[\,0^0/45^0/90^0/45^0/0^0\,]$	0,00231	0,00219
$[\,90^0/0^0/45^0/0^0/90^0\,]$	0,00723	0,00721
$[\,0^0/90^0/45^0/90^0/0^0\,]$	0,00233	0,00232

JSR B
Journal of Scientific Reports

Hesaplanan uç nokta çökme değerleri referans [22] ile verilen analitik çözümlerle hemen hemen aynı sonuçları vermiştir.

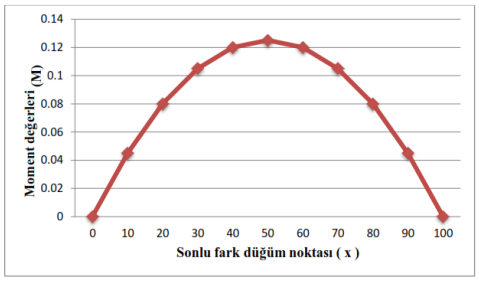
3.1.2. Euler Bernoulli örnek 2

Üzerinde 1 libre/inç düzgün yayılı yük bulunan iki ucu basit mesnetli simetrik tabakalı ($0^0/45^0/-45^0/90^0$)$_s$ Şekil 5 'te görülen kompozit kirişin boyutsuz eğilme momenti ve gerilme değerleri sonlu farklar yöntemine göre hesaplanmıştır. Bu kirişe ait malzeme özellikleri Çizelge 1 'deki gibidir. Konsol kirişin boyu a = 1 inç, kesitin genişlik b ve yükseklik h değeri 0,1 inçtir.



Şekil 5. Simetrik tabakalı kompozit kiriş ($0^0/45^0/-45^0/90^0$)$_s$.

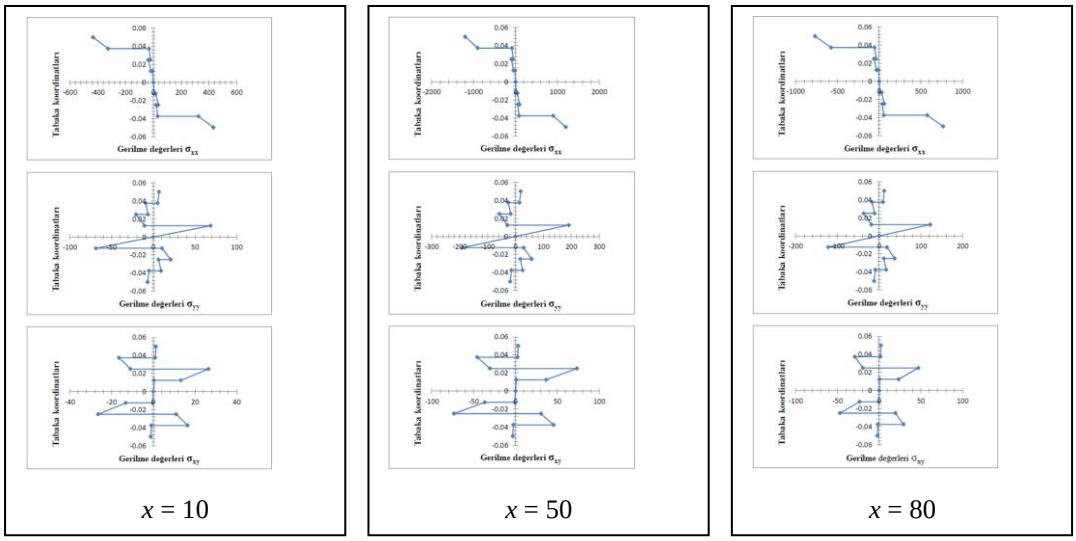
Kirişte oluşan eğilme momenti değerleri Eş. 12 kullanılarak boyutsuz hale getirilmiş ve Şekil 6 'da gösterilmiştir.



Şekil 6. İki ucu basit mesnetli tabakalı kompozit kirişin ($0^0/45^0/-45^0/90^0$)$_s$ moment değerleri.

Sonlu fark düğüm noktalarında elde edilen eğilme momenti değerleri kirişin kalınlığı boyunca aynıdır. Orta noktada oluşan maksimum eğilme momenti değeri (0,125) referans [3] ile hesaplanmış ve aynı değeri vermiştir. Örnek olarak sonlu fark düğüm noktalarındaki eğilme momenti değerleri kullanılarak x=50, x=10 ve x=80 düğüm noktalarındaki σ_{xx}, σ_{yy} ve σ_{xy} gerilme değerleri hesaplamıştır. Hesaplanan değerler Eş. 12 kullanılarak boyutsuz hale getirilmiş ve Şekil 7 'de gösterilmiştir.

JSR B
Journal of Scientific Reports



Şekil 7. İki ucu basit mesnetli tabakalı kompozit kirişin ($0^0/45^0/-45^0/90^0$)$_s$ boyutsuz gerilme değerleri.

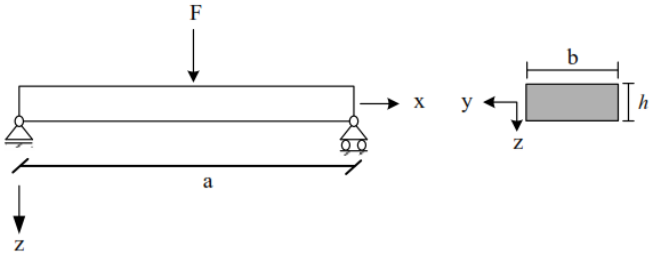
Üzerinde düzgün yayılı yük bulunan iki ucu basit mesnetli simetrik tabakalı ($0^0/45^0/-45^0/90^0$)$_s$ kompozit kirişin, maksimum gerilmeleri, maksimum momentin bulunduğu x = 50 orta noktasında oluşmaktadır (Şekil 6). Kiriş kalınlığı boyunca gerilme dağılımı benzer özellikler göstermektedir. Oluşan gerilme değerleri ise x koordinatına bağlı olarak farklıdır.

3.2. Timoshenko Kiriş Teorisine Göre Çözülen Örnekler

Tabakalı kompozit kirişlerin analizini kesme kuvvetinin etkisini de dikkate alan Timoshenko kiriş teorisine göre sonlu faklar yöntemi kullanılarak üç adet uygulama örneği çözülmüştür. Çözülen örneklerde kayma düzeltme katsayısı $K = 1{,}2$ olarak alınmıştır. Elde edilen analiz sonuçları literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

3.2.1. Timoshenko örnek 1

Üzerinde 1 libre tekil yük bulunan iki ucu basit mesnetli Şekil 8 'de görülen kompozit tabakalı kirişin, a/h oranlarına göre orta noktasındaki boyutsuz çökme değerleri hesaplanmıştır [3]. Bu kirişe ait malzeme özellikleri Çizelge 1 'deki gibidir. Kirişin boyu a = 1.0 inç, kesitin genişlik b ve yükseklik h değeri 0,1 inçtir.



Şekil 8. Üzerinde tekil yük bulunan iki ucu basit mesnetli kompozit tabakalı kiriş.

Kirişin a/h oranlarına göre hesaplanan boyutsuzlaştırılmış orta nokta çökme değerleri literatürle karşılaştırılarak Çizelge 3 'te gösterilmiştir.

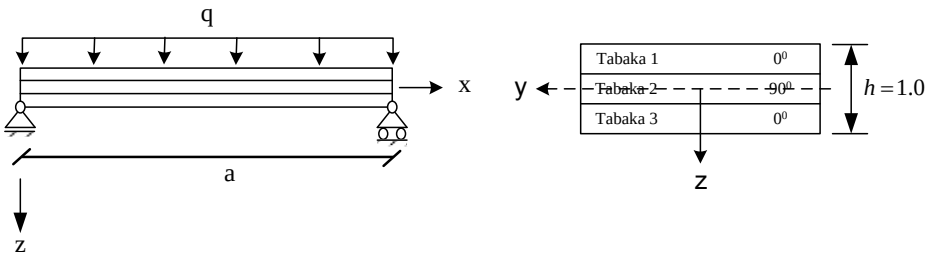
Çizelge 3. Üzerinde tekil yük bulunan iki ucu basit mesnetli kompozit tabakalı kirişlerin a/h oranlarına göre orta nokta $\bar{w}$ boyutsuz çökme değerleri.

	Bu çalışma ($\bar{w}$)			**(Reddy [3]) ($\bar{w}$)**		
a/h	100	20	10	100	20	10
$(0^0)_s$	1,006	1,150	1,600	1,001	1,150	1,600
$(90^0)_s$	25,020	25,380	26,505	25,015	25,375	26,500
$(0^0/90^0)_s$	0,143	1,348	1,991	1,143	1,348	1,991
$(45^0/-45^0)_s$	14,319	14,524	15,167	14,316	14,522	15,165

Hesaplanan orta nokta boyutsuz çökme değerleri referans [3] ile verilen analitik çözümlerle hemen hemen aynı sonuçları vermiştir.

3.2.2. Timoshenko örnek 2

Üzerinde 1 libre/inç düzgün yayılı yük bulunan üç eşit tabakadan oluşmuş iki ucu basit mesnetli Şekil 9 'da görülen kompozit tabakalı kirişin, farklı elastisite modülü oranları ve a/h oranlarına göre orta nokta boyutsuz çökme değerleri hesaplanmıştır [13]. Bu kirişe ait malzeme özellikleri Çizelge 1 'deki gibidir. Kirişin boyu a = değişken, kesitin genişlik b ve yükseklik h değeri 1.0 inçtir.



Şekil 9. Üç eşit tabakadan oluşmuş iki ucu basit mesnetli kompozit tabakalı kiriş.

Farklı elastisite oranları ve a/h oranlarına göre hesaplanan kirişin boyutsuzlaştırılmış orta nokta çökme değerleri literatürle karşılaştırılarak Çizelge 4 'te gösterilmiştir.

Hesaplanan orta nokta çökme değerlerinin, a/h değerleri ve elastisite oranları arttıkça azaldığı görülmüştür. Hesaplanan sonuçların referans [13] ile verilenlerle hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4. İki ucu basit mesnetli, farklı elastisite oranları ve a/h oranlarına sahip kompozit tabakalı kirişin Timoshenko kiriş teorisine göre orta nokta $\bar{w}$ boyutsuz çökme değerleri.

	Bu çalışma					(Özütok ve Madenci [13])				
	E_1/E_2					E_1/E_2				
a/h	3	10	20	30	40	3	10	20	30	40
5	6.395	2,673	1,867	1,598	1,464	6,294	2,667	1,867	1,598	1,464
10	5,600	1,879	1,073	0,804	0,669	5,500	1,873	1,073	0,804	0,669
20	5,40	1,680	0,875	0,605	0,471	5,301	1,675	0,874	0,605	0,471
30	5,365	1,643	0,838	0,569	0,434	5,264	1,637	0,837	0,568	0,434
40	5,352	1,631	0,825	0,557	0,421	5,251	1,625	0,824	0,556	0,421
50	5,346	1,625	0,819	0,551	0,410	5,246	1,619	0,818	0,550	0,415

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada; farklı sınır şartları ve farklı yüklemeler etkisi altındaki tabakalı kompozit kirişlerin gerilme ve şekil değiştirme analizleri, Euler-Bernoulli ve Timoshenko kiriş teorilerine göre sonlu farklar yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

Kompozit kirişin lifli tabakalardan oluştuğu kabul edilmiştir. Bu lifler $-90^\circ \le \theta \le 90^\circ$ arasında değişen oryantasyon açısına sahiptirler. Ayrıca bu liflerin oluşturduğu tabakalı kompozit kirişin rijitlikleri tabaka dizilişine göre değişmektedir.

Tabakalı kompozit kirişin şekil değiştirmesi kiriş kalınlığı boyunca sürekli olmasına rağmen, gerilmelerin her bir tabakada malzeme katsayılarına bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmüştür.

Yük altında şekil değiştiren tabakalı kompozit kirişin yer değiştirme tarifi, Euler- Bernoulli ve Timoshenko kiriş teorilerine göre farklılık göstermektedir. Timoshenko kiriş teorisine göre yapılan hesaplarda, Euler-Bernoulli kiriş teorisinden farklı olarak kayma deformasyonlarını da dikkate alınmıştır. Kesitte oluşacak momentlerle beraber kesme kuvvetleri de hesaplanmıştır.

Elde edilen denge denklemleri sonlu fark yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Bu diferansiyel denklemlerin çözümü için merkezi sonlu fark bağıntısı kullanılmıştır. Çökme ile yük arasındaki ilişkiyi veren dördüncü mertebeden diferansiyel denklemin çözümü için bir sonlu fark ağı oluşturulmuştur. Her sonlu fark düğüm noktası için merkezi sonlu fark ifadesi yazılmıştır. Bu ifadeler sınır şartlarına göre tekrar düzenlenmiştir. Daha sonra çözüm için oluşturulan lineer denklem takımına gauss eliminasyon yöntemi uygulanarak çökmeler hesaplanmıştır. Çökmeler ile ikinci mertebeden merkezi sonlu fark ifadesi sınır şartlarına uyarlanarak çarpılmış ve moment değerleri elde edilmiştir. Son olarak her sonlu fark düğüm noktasındaki gerilme değerleri, tabakaların alt ve üst yüzeylerinde ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Elde edilen bünye bağıntıları ve denge denklemlerinin çözümü için DEV-C++ editörü kullanılarak bilgisayar programı geliştirilmiştir. Geliştirilen bilgisayar programı ile örnekler çözülmüştür.

Sonlu fark bölüm sayısının artırılmasıyla elde edilen sonuçlar doğru çözüme daha da yaklaşmaktadır. Bu çalışmada sonlu fark bölüm sayısı n=100 alınarak örnekler çözülmüştür.

Çözülen örnekler için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Düzgün yayılı yükle yüklenmiş farklı tabaka dizilişlerine sahip 5 tabakalı kompozit konsol kirişin uç noktasındaki çökme değerleri Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre hesaplanmıştır.

- Üzerinde düzgün yayılı yük bulunan iki ucu basit mesnetli, simetrik tabakalı kompozit kirişin, eğilme momenti ve gerilme değerleri Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre hesaplanmıştır.

- Üzerinde tekil yük bulunan iki ucu basit mesnetli, farklı tabaka sayıları ve oryantasyon açılarına sahip simetrik tabakalı kompozit kirişlerin orta nokta çökme değerleri Timoshenko kiriş teorisine göre hesaplanmıştır.

- Üzerinde düzgün yayılı yük bulunan iki ucu basit mesnetli simetrik kirişin, farklı elastisite modülü ve a/h oranlarına göre orta nokta çökme değerleri Timoshenko kiriş teorisine göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elastisite modülü ve a/h oranı arttıkça çökme değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Hesaplanan sonuçlardan literatürde bulunanlar karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçların benzer çıktığı görülmüştür. Timoshenko kiriş teorisinde kesme kuvvetinin etkisi de dâhil edildiği için elde edilen yer değiştirme sonuçlarının Euler-Bernoulli kiriş teorisine göre elde edilen yer değiştirme sonuçlarından daha fazla olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

[1] Gürlek, M.E., (2018), Tabakalı Kompozit Kirişlerin Sonlu Farklar Metodu İle Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 92s.

[2] Karama, M., Afaq, K.S., Mistou, S., (2003), Mechanical behaviour of laminated composite beam by the new multi-layered laminated composite structures model with transverse shear stress continuity. International Journal of Solids and Structures, 40(6), 1525-1546.

[3] Reddy, J. N., (2004), Mechanics of laminated composite plates and shells: theory and analysis. (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press, 81-244.

[4] Carrera, E., Giunta, G., Petrolo, M., (2011), Beam structures : classical and advanced theories. (1st ed.). New Delhi, India: John Wiley & Sons, Ltd, 9-42.

[5] Dökmeci, M, C., (1973), Stress and strain analysis in elastic laminated composite beams. Journal of Elasticity, 3 (1), 27-43.

[6] Khedir, A.A., Reddy, J.N., (1997), An exact solution for the bending of thin and thick cross-ply laminated beams. Composite Structures, 37, 195-203.

[7] Tahani, M., (2007), Analysis of laminated composite beams using layerwise displacement theories. Composite Structures, 79, 535-547.

[8] Catapano, A., Giunta, G., Belouettar, S., and Carrera, E., (2011), Static analysis of laminated beams via a unified formulation. Composite Structures, 94, 75-83.

[9] Chen, W., Li, L., and Xu, M., (2011), A modified couple stress model for bending analysis of composite laminated beams with first order shear deformation. Composite Structures, 93, 2723-2732.

[10] Aguiar, R. M., Moleiro, F., and Mota Soares, C. M., (2012), Assessment of mixed and displacement-based models for static analysis of composite beams of different cross-sections. Composite Structures, 94, 601-616.

[11] Vo, T. P., Thai, H., (2012), Static behavior of composite beams using various refined shear deformation theories. Composite Structures, 94, 2513-2522.

[12] Afshin, M., Taheri-Behrooz, F., (2015), Interlaminar stresses of laminated composite beams resting on elastic foundation subjected to transverse loading. Computational Materials Science,96, 439-447.

[13] Özütok, A., Madenci E., (2017), Static analysis of laminated composite beams based on higher-order shear deformation theory by using mixed-type finite element method, International Journal of Mechanical Sciences, 130, 234-243.

[14] Boay, C. G., Wee, Y. C., (2008), Coupling effects in bending, buckling and free vibration of generally laminated composite beams. Composites Science and Technology, 68, 1664-1670.

[15] Abadi, M. M., Daneshmehr, A. R., (2014), An investigation of modified couple stress theory in buckling analysis of micro composite laminated Euler–Bernoulli and Timoshenko beams. International Journal of Engineering Science, 75, 40-43.

[16] Nguyen, T-K., Nguyen, N-D., Vo, T. P, and Thai, H-T., (2017), Trigonometric-series solution for analysis of laminated composite beams. Composite Structures, 160, 142-151.

[17] Sayyad, A. S., Ghugal, Y. M., (2017), Bending, buckling and free vibration of laminated composite and sandwich beams: A critical review of literature. Composite Structures, 171, 486-504.

[18] Loja, M. A. R., Barbosa, J. I., Soares, C. M. M., (2001), Static and dynamic behaviour of laminated composite beams. International Journal of Structural Stability and Dynamics, 1 (4), 545-560.

[19] Aydoğdu, M., (2005), Vibration analysis of cross-ply laminated beams with general boundary conditions by Ritz method. International Journal of Mechanical Sciences, 47, 1740-1755.

[20] Jun, L., Hongxing, H., and Rongying, S., (2008), Dynamic finite element method for generally laminated composite beams. International Journal of Mechanical Sciences, 50, 466-480.

[21] Manoach, E., Warminski, J., Mitura, A., and Samborski, S., (2013), Dynamics of a laminated composite beam with delamination and inclusions. European Physical Journal Special Topics,222 (7), 1649-1664.

[22] Staab, G. H., (2015), Laminar Composites (2nd ed.). USA: Elsevier Inc., 294-295.

EKLER

EK-A dönüştürülmüş indirgenmiş malzeme matrisi elemanlarının açık ifadeleri

$$\bar{Q}_{11} = Q_{11}\cos^4\theta + 2\left(Q_{12} + 2Q_{66}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{22}\sin^4\theta$$
$$\bar{Q}_{12} = \left(Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{12}\left(\sin^4\theta + \cos^4\theta\right)$$
$$\bar{Q}_{16} = \left(Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}\right)\sin\theta\cos^3\theta + \left(Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}\right)\sin^3\theta\cos\theta$$
$$\bar{Q}_{22} = Q_{11}\sin^4\theta + 2\left(Q_{12} + 2Q_{66}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{22}\cos^4\theta$$
$$\bar{Q}_{26} = \left(Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}\right)\sin^3\theta\cos\theta + \left(Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}\right)\sin\theta\cos^3\theta$$
$$\bar{Q}_{66} = \left(Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 2Q_{66}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{66}\left(\sin^4\theta + \cos^4\theta\right)$$

EK-B dönüştürülmüş eğilme rijitlik matris elamanları

$$D_1 = D_{22}D_{66} - D_{26}D_{26}$$
$$D_2 = D_{16}D_{26} - D_{12}D_{66}$$
$$D_3 = D_{12}D_{26} - D_{22}D_{16}$$
$$D^* = D_{11}D_1 + D_{12}D_2 + D_{16}D_3$$
$$D_{11}^* = \left(D_{22}D_{66} - D_{26}D_{26}\right)/D^*$$
$$D_{12}^* = \left(D_{16}D_{26} - D_{12}D_{66}\right)/D^*$$
$$D_{16}^* = \left(D_{12}D_{26} - D_{22}D_{16}\right)/D^*$$

$$A = A_{44}A_{55} - A_{45}A_{45}$$
$$A_{44}^* = A_{55}/A$$
$$A_{55}^* = A_{44}/A$$
$$A_{45}^* = -A_{45}/A$$

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 1, Haziran 2020

Journal of Scientific
Reports-B
Number 1, June 2020

ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

İKİ TATLISU BALIĞI TÜRÜNÜN (*Cyprinus carpio* ve *Carassius gibelio*) DOĞAL ORTAM VE LABORATUVAR ŞARTLARINDAKİ HEMOGRAM DEĞERLERİNİN İNCELENMESİ

Rukiye TABAKOĞLU[1], Kazım UYSAL[1], Mustafa KAVASOĞLU[2*]

[1]Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kütahya, rukiyetabakoglu@hotmail.com, ORCID: 0000-0002-5449-9703
[1]Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Kütahya, kazim.uysal@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6399-6616
[2]Dumlupınar Üniversitesi, Gediz Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı, Kütahya, mustafa.kavasoglu@dpu.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4136-6397

Geliş Tarihi:19.11.2018 *Kabul Tarihi:24.04.2020*

ÖZ

Bu çalışmada doğal ortam (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Göleti) ve laboratuvar şartlarında *Carassius gibelio* (Gümüşi Havuz Balığı) ve *Cyprinus carpio* (Aynalı Sazan) türü balıkların bazı kan parametreleri (eritrosit, hemoglobin, hematokrit, ortalama eritrosit hacmi, ortalama eritrosit hemoglobini, ortalama eritrosit hemoglobin konsantrasyonu, eritrosit dağılım genişliği) incelenmiştir. Aynı doğal ortamda yaşayan *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin kan parametrelerinden eritrosit, hemoglobin, hematokrit, ortalama eritrosit hacmi, ortalama eritrosit hemoglobini, ortalama eritrosit hemoglobin konsantrasyonu, eritrosit dağılım genişliği değerleri arasında önemli derecede farklılık olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında her iki türün bazı kan parametrelerinin laboratuvar şartlarından önemli derecede etkilendiği, bazı kan parametrelerinin ise daha az etkilendiği veya etkilenmediği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Cyprinus carpio, Carassius gibelio, Kan, Hemogram, Sıcaklık.*

INVESTIGATION OF THE HEMOGRAM VALUES OF TWO FRESHWATER FISH SPECIES (*Cyprinus carpio* and *Carassius gibelio*) IN THE NATURAL ENVIRONMENT AND LABORATORY CONDITIONS

ABSTRACT

In this study, some blood parameters (erythrocyte, hemoglobin, hematocrit, mean erythrocyte volume, mean erythrocyte hemoglobin, mean erythrocyte hemoglobin concentration, erythrocyte distribution width) of *Carassius gibelio* (Prussian Carp) and *Cyprinus carpio* (Mirror Carp) species were investigated in natural environment (Kütahya Dumlupınar University Pond) and laboratory conditions. There was a significant difference among erythrocyte, hemoglobin, hematocrit, mean erythrocyte volume, mean erythrocyte hemoglobin, mean erythrocyte hemoglobin concentration, erythrocyte distribution width values of *C. carpio* and *C. gibelio* species living in the same environment. In addition, it was determined that some blood parameters of both species were significantly affected by the laboratory conditions and some of the blood parameters were less affected or unaffected.

Keywords: *Cyprinus carpio, Carassius gibelio, Blood, Hemogram, Temperature.*

1. GİRİŞ

Çevre faktörlerinin balıklara etkilerini araştırmak amacıyla birçok teknik geliştirilmiştir. Bunlar içerisinde kan parametrelerinin belirlenmesi büyük önem taşır. Kan parametrelerinin incelenmesi balıkların fizyolojik durumu hakkında güvenilir bilgiler sağlar. Balıklarda kan parametreleri üzerine etki eden birçok faktör vardır. Bu faktörler; çevresel (sıcaklık, ışık, yoğunluk, tuzluluk, pH, oksijen gibi), fizyolojik (balık türü, üreme, yaş, cinsiyet), toksik ve kirletici maddeler (ağır metaller, pestisitler, deterjanlar, endüstri atıkları) ve sosyal (sosyal hiyerarşi gibi) faktörler olabilir [1 - 5].

Su sıcaklığı önemli bir stres faktörüdür ve balıkların tüm yaşamsal faaliyetlerini olumlu ya da olumsuz etkiler. Ovaryum gelişimi, bağışıklık sistemi, kan parametreleri, canlı ağırlık kazanımı, cinsiyet oluşumu, büyüme-gelişme, yaşama oranının değişmesi, hatta balığın yem alımında, yemi sindirmesinde ve bağırsaklar tarafından emilip besin bileşenlerine ayrılmasına kadar birçok önemli faaliyet su sıcaklığının etkisi altında gerçekleşir. Bu nedenle su sıcaklığı balıkların büyüme ve gelişiminde önemli bir yer tutar [6 - 8].

Bu çalışmada doğal ortam (Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Göleti) ve laboratuvar şartlarındaki *Carassius gibelio* (Gümüşi Havuz Balığı) ve *Cyprinus carpio* (Aynalı Sazan) türü balıkların bazı kan parametreleri (eritrosit - RBC, hemoglobin - Hb, hematokrit - HCT, ortalama eritrosit hacmi - MCV, ortalama eritrosit hemoglobini - MCH, ortalama eritrosit hemoglobin konsantrasyonu - MCHC, eritrosit dağılım genişliği - RDW) incelenmiştir. Bu çalışmada; doğal ortamda sağlıklı olan balıkların kan parametrelerindeki değişim aralıklarının, bu iki türün kan parametreleri arasındaki farklılığın ve laboratuvar şartlarının kan parametrelerine ne oranda etki ettiğinin tespiti amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE DEĞERLENDİRME

2.1. Araştırmada Kullanılan Balıklar ve Anestezi

Araştırmada kullanılan *Cyprinus carpio* (Aynalı Sazan) ve *Carassius gibelio* (Gümüşi Havuz Balığı) türü balıklar Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Göleti'nden temin edilmiştir. Balıkların tür teşhisi Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Zooloji ABD Öğretim Üyesi Prof. Dr. Kazım UYSAL tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 30 adet *C. gibelio*, 22 adet *C. carpio* doğal ortamından getirildikten hemen sonra kan örnekleri alınmış ve analizleri yapılmıştır. Dumlupınar Üniversitesi Göleti'nden yakalanan 10 adet *C. carpio*, 18 adet *C. gibelio* türü balık boy ve ağırlıkları ölçülerek Dumlupınar Üniversitesi Biyoloji Bölümü Hidrobiyoloji Laboratuvarında 22 ^{o}C su sıcaklığında 15 gün boyunca beslenmiştir. Yine aynı gölden yakalanan 14 adet *C. carpio* türü balık ise 32 ^{o}C su sıcaklığında 15 gün boyunca beslenmiştir. Böylece kan analizlerinde toplamda her iki türe ait 94 adet balık kullanılmıştır. Dumlupınar Üniversitesi Göleti'nde doğal olarak aşılanan *C. carpio* türünden yeterli miktarda balık varken *C. gibelio* türü balıklar sebebi bilinmeyen bir şekilde rezervuara katılmışlardır ve sayıları daha azdır. Bu nedenle çalışmada 32^{o}C'de *C. gibelio* türü balıklar kullanılmamıştır.

Deneyde her biri 30x40x60 cm ebatlarında 4 adet akvaryumdan oluşan sump sistemleri kullanılmıştır. Deney süresince balıklara ağırlıklarının % 1'i oranında ticari yem verilmiştir. Akvaryum sularının fizikokimyasal parametreleri düzenli olarak kontrol edilmiştir. Su kalite parametrelerini kontrol altında tutmak için her akvaryumdan günlük 1/3 oranında su değişimi yapılmıştır. Su değişimlerinde, aynı sıcaklıktaki dinlenmiş musluk suyu kullanılmıştır. Akvaryumların su sıcaklıkları deney süresince sabit (22 ^{o}C ve 32 ^{o}C) tutulmuştur. Deney akvaryumlarının su kalitesi balık sağlığını olumsuz etkilemeyecek seviyede tutulmuştur [9].

Deney süresinin ardından balıklar karanfil yağı ile anestezi edilmiştir. Anestezik olarak 600mg/L konsantrasyonda karanfil yağı kullanılmıştır [10]. Karanfil yağı etil alkol içerisinde (1/1 oranında) çözüldükten sonra 5 litre suya ilave edilerek anestezik çözelti hazırlanmıştır.

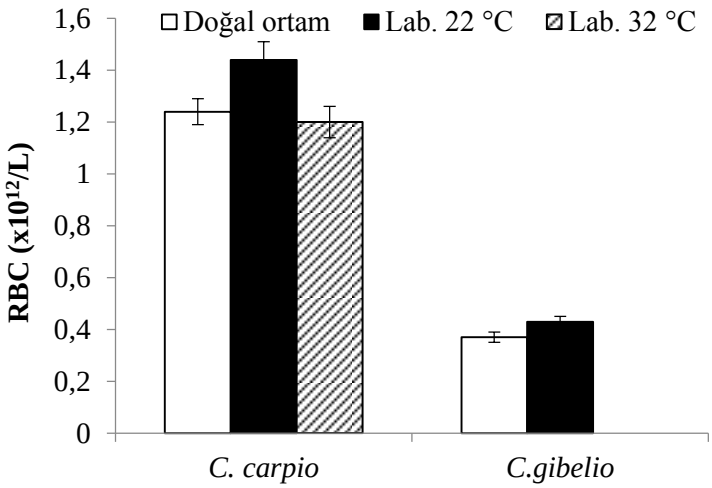
2.2. Hematolojik Analizler

Anesteziden alınan balıkların kan örnekleri kaudal pedinkülün kesilmesi ile elde edilmiştir [11]. Kan örnekleri 500 µL hacminde EDTA'lı vacutainerlara alınmıştır. Kan örneklerinin ölçümünde Mindray BC2800 marka otomatik tam kan sayım cihazı kullanılmıştır.

2.3. İstatistiksel Analizler

Deneyden elde edilen veriler SPSS 22 paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Analizlerde "Independent Samples t Test ve One-Way ANOVA" testleri kullanılmıştır. Her parametrenin aritmetik ortalamaları ve standart hataları hesaplanmış olup, farklılıkların önem dereceleri $p<0,05$ ve $p<0,001$ olarak belirtilmiştir.

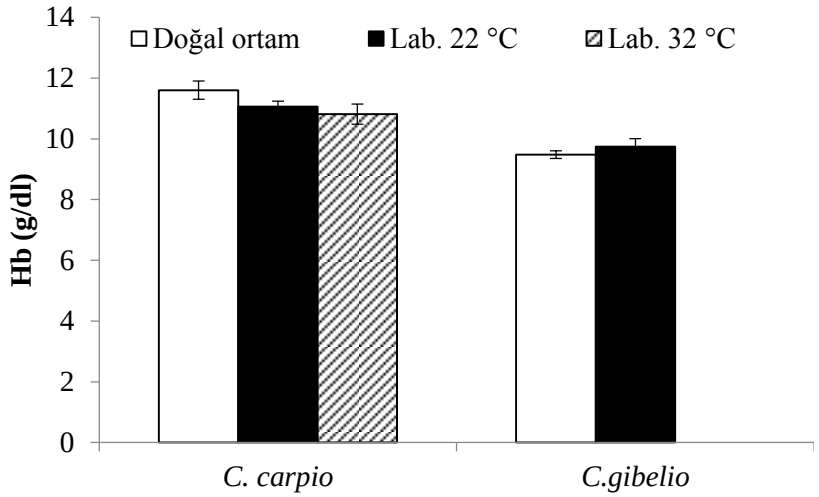
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA



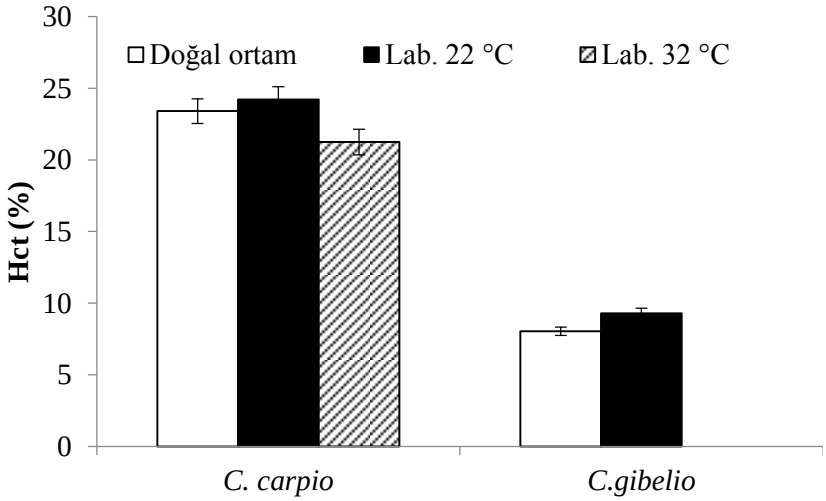
Şekil 1. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin RBC değerleri.

Eritrositler (RBC) vücuda oksijen taşımakla görevli hücrelerdir. Eritrositler ile vücut dokularına alınan oksijenin miktarı belirlenir [12]. Doğal ortamlarından alınan *C. gibelio* türünün RBC değeri $0,37x10^{12}$/L iken, *C. carpio* türü balıkların RBC değerleri ise $1,24x10^{12}$/L olarak bulunmuştur. Laboratuvar şartlarında 22 ^{o}C'de *C. carpio* türünün RBC değeri 1,44 $x10^{12}$/L iken, *C. gibelio* türünün de RBC değeri 0,43 $x10^{12}$/L olarak tespit edilmiştir. RBC değeri; beslenme yetersizliği ve anemia gibi durumlara bağlı olarak azalma eylemi gösterirken, dehidrasyon (su kaybı) durumunda ise artış gösterdiği bilinmektedir [1]. Yapılan bu çalışmada *C. carpio* türü balıkların 32 ^{o}C'de beslenen bireylerinin RBC değerleri 22 ^{o}C'de beslenen bireylerine göre anlamlı derecede düşük bulunmuştur (Şekil 1). *C. gibelio* türünde ise; 22 ^{o}C su sıcaklığında beslenen bireylerin RBC değeri doğal ortamdan yakalanan bireylerden yüksek bulunmuştur. Yılayaz ve Bitmiş [3], *B. rajanorum mystaceus* balığına ait kan parametrelerini yaş, boy, ağırlık, eşey ve mevsimlere göre incelediği çalışmasında en sıcak

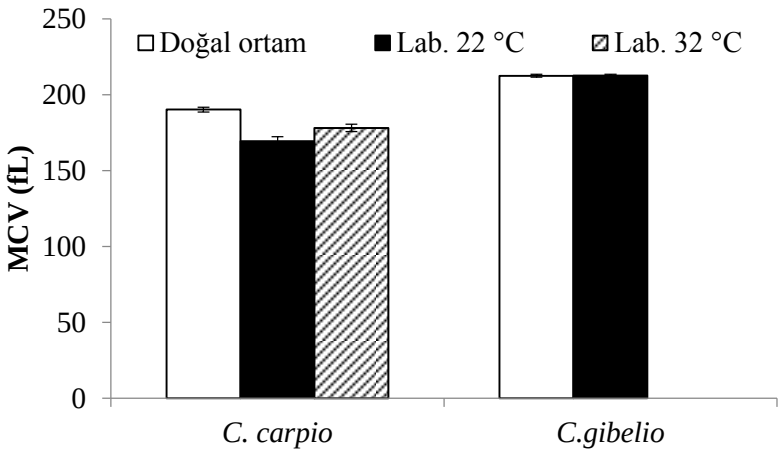
mevsim olan yaz mevsiminde en düşük RBC değerini gördüklerini belirtmişlerdir. Ahmad ve arkadaşları [13], *C. carpio communis* türüyle yaptığı bir çalışmada RBC değerlerini 20 ^{o}C'de 1.32 x10^{6}/mm^{3}, 24 ^{o}C'de 1.35 x10^{6}/mm^{3}, 28 ^{o}C'de 1.61 x10^{6}/mm^{3}, 32 ^{o}C'de 1.77 x10^{6}/mm^{3} olarak tespit etmişlerdir. Ahmad ve arkadaşlarının [13] sonuçlarına göre ortam sıcaklığı arttıkça RBC değerleri de artış göstermiştir. Bozorgnia ve arkadaşları [14] *C. carpio* balıklarını 15 ^{o}C, 22 ^{o}C, 25 ^{o}C ve 32 ^{o}C ortam sıcaklıklarında 12 saat bekleterek kan analizi yaptıklarında sıcaklığın artışıyla birlikte RBC değerinin de istikrarlı bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir.



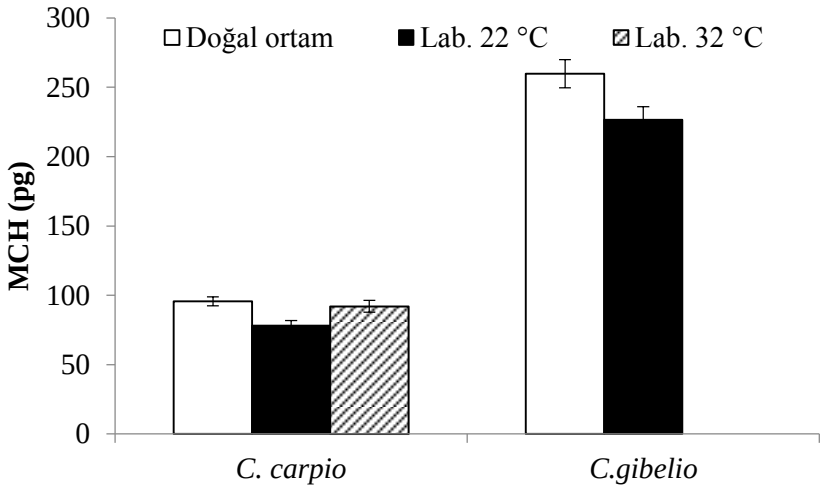
Şekil 2. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin Hb değerleri.



Şekil 3. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin Hct değerleri.

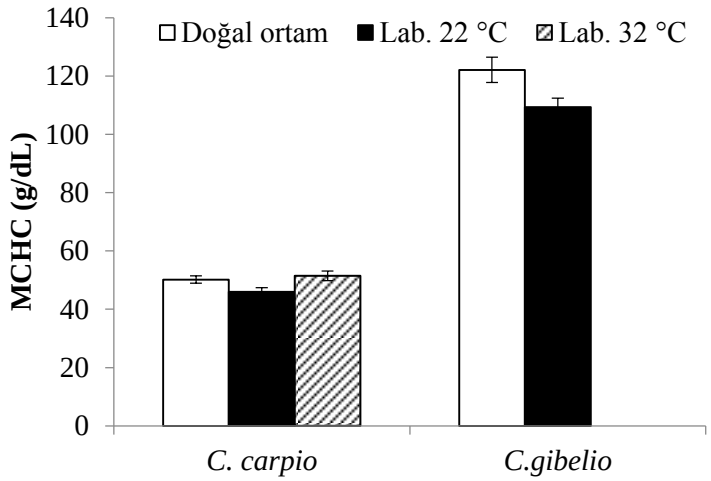


Şekil 4. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin MCV değerleri.

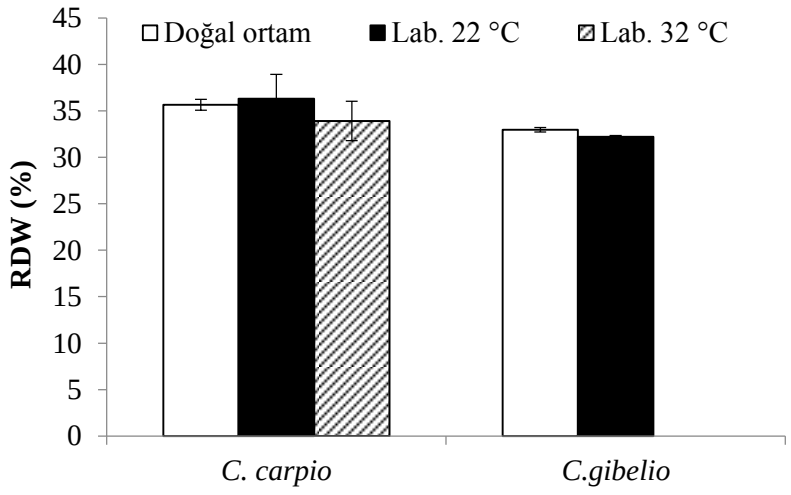


Şekil 5. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin MCH değerleri.

JSR B
Journal of Scientific Reports



Şekil 6. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin MCHC değerleri.



Şekil 7. Doğal ortam ve laboratuvar şartlarındaki *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin RDW değerleri.

Hemoglobin kanda bulunan, demir, azot, oksijen, hidrojen, kömür ve kükürt bileşiminden oluşan bir moleküldür. Akciğerle dokular arasında oksijen ve karbon gazının taşınmasını sağlayan eritrositlerin en önemli maddesidir [12]. Yapılan bu çalışmada DPÜ Göleti'nden yakalanan türlerin Hb değerleri *C. gibelio* türünde 9,48 g/dL *C. carpio* türünde 11,60 g/dL olarak tespit edilirken, 22 ^{o}C su sıcaklığında beslenen balıklarda *C. gibelio* türünde 9,74 g/dL *C. carpio* türünde ise 11,06 g/dL olarak tespit edilmiştir (Şekil 2). Güleç vd. [15]'de *C. carpio* 'da yaptıkları çalışmalarında Hb değerini 11.72 g/L olarak tespit etmişlerdir. *C. carpio* türü balıkların Hb değerleri doğal ortamdan alınan balıklarda; 11.60 g/dL, 22 ^{o}C su sıcaklığında beslenen balıklarda; 11,06 g/dL, ve 32 ^{o}C su sıcaklığında beslenen balıklarda ise 10.81 g/dL olarak bulunmuştur. Çalışmamızda ele aldığımız *C. carpio* türünün Hb değerleri ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak azalma göstermiştir. Bizim sonuçlarımızdaki gibi

Bozorgnia ve arkadaşları da [14] *C. carpio* balıklarının 15 ^{o}C, 22 ^{o}C, 25 ^{o}C ve 32 ^{o}C ortam sıcaklıklarında 12 saat bekleterek kan analizi yaptıkları çalışmalarında en yüksek sıcaklıkta en yüksek Hb değerinin görüldüğünü belirtmişlerdir ($p<0.05$). Lermen ve arkadaşları [16] yapmış olduğu çalışmada *R. quelen* türü balıkları 15 ^{o}C, 23 ^{o}C ve 31 ^{o}C sıcaklıklarda 21 gün süreyle bekleterek kan analizi yapmışlar ve en yüksek sıcaklıkta en düşük Hb değeri tespit etmiştir. Sıcaklık artmasıyla birlikte kandaki oksijen seviyesi azalmaktadır ve hemoglobin yeterli oksijen bulamadığı için düşüş göstermiştir. *C. gibelio* türünün doğal ortamdan alınan bireylerinde ise Hb değerlerinin 22 ^{o}C'de beslenen bireylerinden düşük bulunmuştur. Hemoglobin miktarının ortamın sıcaklık ve asit baz dengesine bağlı olarak değişim gösterdiği bildirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar da bu tezi desteklemiştir.

Balıkların kan parametreleri türlere göre değişim gösterdiği gibi kan örneklerinin alınmasına, kullanılan laboratuvar tekniklerine, mevsim ve sıcaklık değişimlerine, balığın boyutlarına, kalıtımsal özelliklerine, eşeye, kirletici faktörlere, balığın yaşadığı ortamdaki popülasyon yoğunluğuna, yeterli besin bulup bulamamasına, çevredeki stres faktörlerine göre değişmektedir [3, 17]. Balıklar stres altında iken kan dokularında kısa sürede gözlenebilen değişimleri belirli bir süre içerisinde homeostatik mekanizmalarıyla normal düzeye döndürebilmekte, ancak stres faktörünün daha uzun sürelerle etkisinin de kalıcı olduğu belirtilmektedir [18]. Dolayısıyla balıklarda hemogram parametrelerinin incelenmesi balık sağlığı hakkında bilgi sahibi olmamıza ışık tutacak ve balık hastalıklarında erken önlemler alınmasına yardımcı olacaktır.

Sonuç olarak; bu çalışmada; DPÜ Göleti'nde yaşayan sağlıklı *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin kan parametrelerindeki değişim aralıkları tespit edilmiştir. Ayrıca DPÜ Göleti'nde yaşayan *C. carpio* ve *C. gibelio* türlerinin kan parametreleri arasında benzerlikler olduğu gibi farklılıkların da olduğu görülmüştür. Bunun yanında laboratuvar şartlarında her iki türün bazı kan parametrelerinin önemli derecede etkilendiği, bazı kan parametrelerinin ise daha az etkilendiği veya etkilenmediği tespit edilmiştir. Buradan hareketle balıklarda kan parametrelerinin oldukça değişken olduğu söylenebilir. Özellikle laboratuvarda deney yapılırken kan parametreleri hastalığın veya stresin iyi bir göstergesi olabilir. Ancak sağlıklı balıklarda kan parametrelerinin hangi sınırlarda olması gerektiği ile ilgili daha detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKÇA

[1] Çelik, E.Ş., Akbulut,M., Odabaşı, S.S., Odabaşı, D.A., (2006), Farklı Tür Balıklarda Hematolojik İndekslerin Referans Değerleri Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi, Cilt/Vol.:7-Sayı/No: 2 : 277-293.

[2] Çelik, E.Ş., (2006), Balıkların Kan Parametreleri Üzerine Ağır Metallerin Etkisi, EgeÜniversitesi Su Ürünleri Dergisi Cilt/ Volume 23, Ek/Suppl.(1/1):49-55.

[3] Yılayaz ve Bitmiş, (2002), Keban Baraj Gölünde yaşayan *Barbus rajanorum mystaceusher* (Heckel, 1843)' da Kan Parametrelerinin İncelenmesi, Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 22, Sayı 2, 11-21.

[4] Dinçer, S., (2014), Çanakçı Deresi Su Kalitesi Ve Kirlilik Düzeyinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Giresun.

[5] Çelik, E. Ş., Kaya, Hasan., S, Yılmaz., H, Çakıcı., (2012), Karagöz İstavrit (*Trachurus trachurus*) Balığının Hematolojik Parametrelerine Su Sıcaklığı, Tuzluluk, Mevsim, Üreme, Cinsiyet, Balık Büyüklüğü ve Yaşın Etkisi, Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 18 (4): 551-558.

[6] Dikel, S., (2009), Su Sıcaklığının Balık Yetiştiriciliğine Etkisi, Alınteri Zirai Bilimler Dergisi 16 (B) 42-49.

[7] Akköse, F., (2012), Farklı Sıcaklık Uygulamalarının Levrek (*Dicentrarchus labrax* L.1758)'lerde Cinsiyet Farklılaşması ve Gelişim Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Su Ürünleri Yetiştiricilik Anabilim Dalı, Adana.

[8] Bahar, M., Durukanoğlu, H.F., Erüz, Ç., (1995), Denizel Ortamda Su Ürünleri Yetiştiriciliği Yapılacak Alanların Belirlenmesinde Su Sıcaklığının Önemi, Doğu Anadolu Bölgesi II. Su Ürünleri Sempozyumu, Erzurum.

[9] Wedemeyer, G. A.,(1996). Physiology of fish in intensive culture systems. Springer Science & Business Media, s.62.

[10] Otay, T., Küçükgül, A., Pala, A., Şeker, E., (2014), Sazan balıklarının anestezisinde karanfilin kullanımı, Bilim ve Gençlik Dergisi, 2, s.43 – 50.

[11] Ostrander, G. K., (2000), The Laboratory Fish, A Harcourt Science and Technology Company Academic Press, s. 516.

[12] Ferhanoğlu, B., (2005), PDQ Hematoloji, İstanbul Medikal Yayıncılık; 1-47.

[13] Ahmad, S. M., Shah, F. A., Bhat, F. A., Bhat, J. I. A., Balkhi, M. H., (2011), Thermal adaptability and disease association in common carp (*Cyprinus carpio communis*) acclimated to different (four) temperatures. Journal of Thermal Biology, 36(8), 492-497.

[14] Bozorgnia, A., Hosseinifard, M., Alimohammadi, R., (2011), Acute Effects of Different Temperature in the Blood Parameters of Common Carp, 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE vol.6.

[15] Güleç, A.K., Yıldırım, N.C., Danabas, D., Yıldırım, N., (2011), Some Heamatological and Biochemical Parameters in Common Carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) in Munzur River, Tunceli, Turkey, Asian Journal of Chemistry; Vol. 23, No. 2 (2011), 910-912.

[16] Lermen, C. L., Lappe, R., Crestani, M., Vieira, V. P., Gioda, C. R., Schetinger, M. R. C., Morsch, V. M. (2004), Effect of different temperature regimes on metabolic and blood parameters of silver catfish *Rhamdia quelen*. Aquaculture,239(1), 497-507.

[17] Yüngül, M., Karaman, Z., (2014), Çelik Gölü'nde Yaşayan Yayın Balığı (*Silurus glanis* Linnaeus, 1758)' nda Bazı Kan Parametreleri, Fırat Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Yetiştiricilik Anabilim Dalı, Yunus Araştırma Bülteni 2014(1):23-30, Elazığ.

[18] Duran, S., (2011), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd) ve Karışımlarının *Oreochromis niloticus*'ta Bazı Hematolojik Parametreler Üzerine Etkileri, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Adana.

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 1, Haziran 2020

Journal of Scientific
Reports-B
Number 1, June 2020

ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

BİR BİNEK ARAÇ AYDINLATMA ELEMANINDA DOĞAL FREKANSLARIN FARKLI TEST SICAKLIĞINA BAĞLI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Birhat SÖNMEZAY[1,2], Erhan AY[2], Ali DURMUŞ[3,*], Sevda TELLİ ÇETİN[3]

[1] Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, birhat@gmail.com, ORCID: 0000-0002-8432-6192
[2] Magneti Marelli Mako Elektrik Sanayi ve Ticaret A.Ş., Bursa, birhat.sonmezay@magnetimarelli.com, ORCID: 0000-0002-8432-6192
[2] Magneti Marelli Mako Elektrik Sanayi ve Ticaret A.Ş., Bursa,, erhan.ay@magnetimarelli.com, ORCID: 0000-0001-9621-6030
[3] Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bursa, adurmus@uludag.edu.tr, ORCID: 0000-0003-2487-7344
[3] Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bursa, sevda@uludag.edu.tr, ORCID: 0000-0002-3281-9112

Geliş Tarihi:08.02.2019 *Kabul Tarihi: 25.09.2019*

ÖZ

Bu çalışmada, %40 talk katkılı polipropilenden (PP TD40) imal edilmiş bir binek araç aydınlatma elemanını gövdesinin elektrodinamik sarsıcı kullanılarak doğal frekans taraması yapılmıştır. Testler 23 °C, 70 °C ve -10 °C farklı test sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Bu testlerin çıktısı olan zamana bağlı ivme grafikleri "Hızlı Fourier Dönüşümü" yöntemi yardımı ile frekansa bağlı ivme grafiklerine dönüştürülmüştür. Yarım güç metodu kullanılarak bu grafiklerden gövdenin doğal frekansları ve bu frekanslardaki sönüm oranları hesaplanmıştır. Ardından hesaplanan sönüm oranları Ansys yazılımına girilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda test ile analiz sonuçları arasında korelasyon en fazla %11,3 ve en az %0,26 olmuştur.

Anahtar kelimeler: *Doğal frekans, Binek araç aydınlatma, Modal analiz, Sönüm oranı, Hızlı fourier dönüşümü*

INVESTIGATION OF NATURAL FREQUENCY CHANGE DEPENDING ON THE DIFFERENT TEST TEMPERATURES IN PASSENGER CAR LIGHTING ELEMENTS

ABSTRACT

In this study, natural frequency scanning of a passenger vehicle lighting housing made of 40% talc mixed polypropylene (PP TD40) was performed by using electrodynamic shaker. Tests were performed at different test temperatures of 23 °C, 70 °C and -10 °C. The time-dependent acceleration graphs of these tests have been converted to frequency-dependent acceleration graphs with the aid of the "Fast Fourier Transformation" method. The natural frequencies of the part and the damping rates at these frequencies were calculated from these graphs using the half power method. The calculated damping rates for each resonance frequency were then entered into the Ansys software and the results

JSR B
Journal of Scientific Reports

were compared. The correlation between the results of the analysis in comparison with the test results were 11.3% and a maximum of at least 0.26%.

Keywords: *Natural frequency, Passenger vehicle lighting, Modal analysis, Damping ratio, Fast fourier transform.*

1. GİRİŞ

Günümüzde araçların, müşteri beklentilerini karşılayabilmek adına üstünde çok farklı testler yapılmaktadır. Binek araç farları da güvenlik bakımından önem teşkil ettiğinden üzerinde bir çok test gerçekleştirilmektedir. Bu testler müşteri şartnameleri ve otomotiv sektöründeki standart şartnamelerle belirlenmekte olup, rastgele titreşim testleri, harmonik tarama testleri ve tekrarlı şok testleri bunlardan bazılarıdır. Bu testlerin ardından parçalarda herhangi bir deformasyona rastlanmaması gerekmektedir. Bu parçalar, tasarım aşamasında sabit bir sönüm oranı ile nümerik analizleri gerçekleştirilmektedir. Fakat her doğal frekansta sönüm oranı farklı olabilmektedir. Sabit sönüm oranı ile yapılan nümerik analizler gerçek durumu tam olarak göstermemekle birlikte testler sırasında analizle öngörülemeyen deformasyonlar ortaya çıkabilmektedir. Öte yandan araçların kullanıldığı ortamlar sabit bir sıcaklıkta bulunmadığından testlerin hem sıcaklık yükü hem de dinamik yükler ile gerçekleştirilmesi durumunda gerçeğe çok daha yakın sonuçlar ortaya çıkacaktır.

Binek araç aydınlatma elemanı için test literatürüne bakıldığında, Schrader bir far üzerinde SAE J577 şok testini ele almış fakat bu makalede sadece 23 °C'ta test yapılmış ve analiz ile doğrulama kısmında modal analiz parametrelerine ve sönüm oranlarına değinmemiştir [1]. Elkhatib ve Poorman ise yaptıkları çalışmada farın ilk doğal frekansını etkileyen parametreleri belirlemeye çalışmış ve testlerin ardından ilk doğal frekans ile ilgili iki bilinmeyenli bir denklem oluşturmuşlardır. Oluşturduğu denklemler ile testler arasında % 95 benzerlik elde etmiştirlerdir [2]. Xie ise yaptığı çalışmada binek araç aydınlatma elemanı üzerinde SAE J577 testini gerçekleştirmiştir [3].

Diğer yandan titreşim, sıcaklık ve malzeme ile ilgili literatüre bakıldığında, Çolakoğlu polietilen fiber kompozitler ile çeşitli sıcaklıklarda malzemeyi test etmiş olmasına karşın tek bir doğal frekans noktasında ve sabit sönüm öngörüsü ile analiz gerçekleştirilmiştir. Elastik modül, frekans ve sönümleme faktörünün sıcaklığa göre değiştiğini, ancak aralarındaki ilişkilerin farklı olduğu gözlenmiştir [4]. Ryu ve Yi tarafından turbo motorlarda kullanılan tel ağ yapılı sönümleyicilerin, sönümleme ve katılık parametrelerini araştırmıştır [5]. Doh ve diğ. otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılan polimer malzemelerin sıcaklığa bağlı sönüm oranlarını araştırmıştır [6]. Dippel ve diğ. elastomerin çeşitli sıcaklıklardaki modal analiz parametrelerini belirlemek için çalışmalar yapmıştır [7]. Pandiyanayagam ve diğ. yaptıkları çalışmada bir elektronik devre kartının doğal frekansı ve mod şekillerini tespit etmek amacı ile hem analitik çözüm hem de test gerçekleştirip sonuçları karşılaştırmışlardır. Ayrıca analiz programında mod toplama yöntemini kullararak daha hızlı çözüm elde etmişlerdir. Doğal frekansları da en yüksek % 19,6 en düşük ise % 1,67 farkla tespit etmişlerdir [8]. Chowdhury ve diğ. elektronik devre kartları üzerinde Rayleigh sönüm oranını tespit etmeye çalışmışlardır [9]. Limaye ise yaptığı çalışmada değişik termal yükler altında elektronik devre kartının doğal frekans değişimlerini ve sönüm oranlarını bulabilmek için testler gerçekleştirmiş ve analiz ile korelasyonunu sağlamıştır [10].

Bu çalışmada ise aydınlatma elemanı gözde malzemesi olarak otomobiller üzerinde çok miktarda kullanılan PP TD40 malzeme kullanılmıştır. PP TD40 polipropilen ile %40 ağırlığı oranında talk katkısı yapılmasıyla elde edilir. PP TD40 malzemesinden üretilmiş bir binek araç aydınlatma

elemanını gövdesinin 23 °C, 70 °C ve -10 °C sıcaklık koşulları altında, 1-270 Hz frekans aralığında ilk 6 doğal frekans üzerindeki genlik ve frekans değişimleri incelenmiştir. Bu testler ardından çıktılar Ansys yazılımına özel bir komut olan MDAMP komutu ile her doğal frekans için ayrı sönüm oranı ile analiz edilmiştir. Ardından test çıktıları ve analiz çıktıları karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Doğal Frekans Tarama Testi

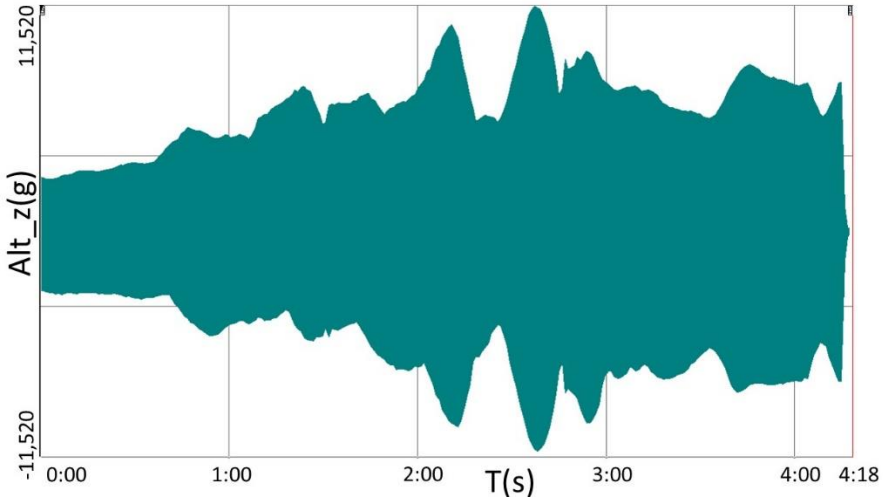
Test düzeneği SAE J575 şartnamesi doğrultusunda hazırlanmıştır (Şekil 1). Testler, müşteri isteğine göre 1-270 Hz frekans aralığında, z ekseninde 2 g lik bir sinüs sinyali, 0,5 oktav/dk tarama hızında yapılmıştır. Sıcaklıklar ise mevcut test ekipmanlarının dayanabildiği en düşük sıcaklık olan -10 °C, ortam koşulu olan 23 °C ve ekipmanların dayanabildiği en yüksek sıcaklık olan 70 °C olarak belirlenmiştir. 70 Hz altında rezonans oluşmadığından 70 Hz altındaki değerler filtrelenmiştir. Test düzeneği (Şekil 1) ise 5 ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümlerin en dışında 1 nolu termal kabin yer alır ve diğer ana bölümler bu kabinin içindedir. Termal kabinin hemen altında termal olarak yalıtılmış biçimde 2 nolu sarsıcı yer alır. Sarsıcıya bağlı olarak 3 nolu araç fikstürü vardır. Binek araç aydınlatma elemanı gövdesi 3 nolu fikstüre bağlıdır ve üzerine 4 nolu ivme ölçerler yerleştirilmiştir. Şekil 2'deki veri toplama sistemi ise 4 nolu ivme ölçerlerden çıkan verileri kaydetmeye yarayan veri toplama cihazıdır.

Şekil 1. Doğal frekans tarama test düzeneği.

Test düzeneğine bağlanan ivme ölçerler 3 eksenlidir. Bu ivme ölçerden alınan sinyaller (Şekil 2) bir veri toplama sistemi ile kaydedilmiştir. Veri sistemi olarak 16 kanallı, 200 kHz örnekleme hızına sahip DEWEsoft Sirius HD 16xSTGS kullanılmıştır.

Şekil 2. Veri toplama sistemi.

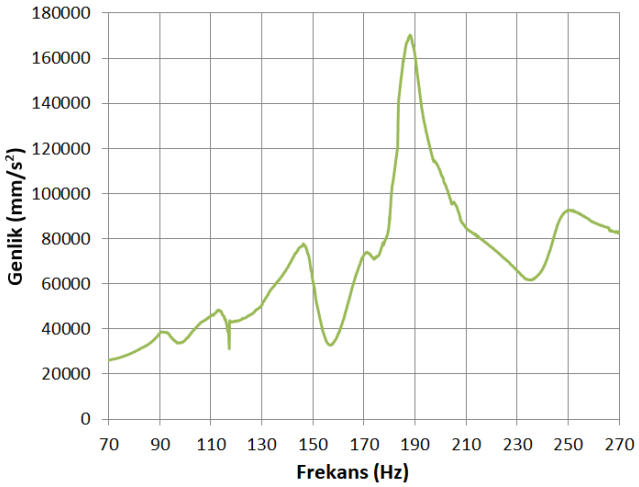
Test ve analiz sonuçları karşılaştırılırken, test sadece sadece z ekseninde yapıldığından ötürü sadece z eksen verileri ile doğal frekans noktaları gözlemlenmiştir. Ayrıca en çok deplasmanın olduğu alt noktadaki z eksen verisi kullanılmıştır. Şekil 3'te alt nokta z eksen verisinin ham hali gösterilmiştir. Burada x eksen zaman bilgisini y eksen ise ivme bilgisini göstermektedir.



Şekil 3. Alt nokta z eksenden toplanan ham data.

Test esnasında toplanan veriler ise DEWESoft X3 programı kullanılarak "Hızlı Fourier Dönüşümü" yöntemi ile zamana bağlı ivme grafiğinden frekansa bağlı ivme grafiğine (Şekil 4) dönüştürülmüştür.

JSR B
Journal of Scientific Reports

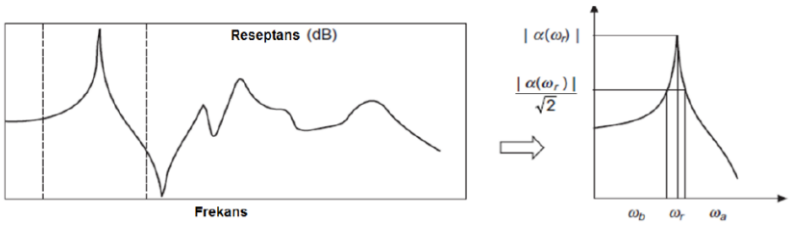


Şekil 4. 23 °C sıcaklıkta z ekseninde oluşan ivme-frekans grafiği.

3 farklı sıcaklıktaki frekansa bağlı zaman grafiklerinden tepe noktaları seçildikten sonra "Tepe Tutma" metodu kullanılarak sönüm oranları tespit edilmiştir.

2.2. Tepe Tutma Metodu

Rezonans tarama testi sırasında ölçülen frekansa bağlı değişen ivme sinyali tek serbestlik dereceli sistemler de kullanılan en basit modal analiz metodu olan tepe tutma metodu ile analiz edilmiştir [11]. Bu metot uygulanırken öncelikle sistemin doğal frekans ivmesinin maksimum olduğu frekans seçilir ve tepe noktasının sağ ve sol tarafındaki "Yarım Güç" noktaları; $\alpha(\omega_r)/\sqrt{2}$ olacak şekilde belirlenir. Şekil 5'de yarım güç noktalarının bulunması yöntemi görsel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5. Yarım güç noktaları [11].

Rezonans frekansına ait sönüm kayıp çarpanı (ηr) ve sönüm oranı (ξr) aşağıdaki ifadelerden (Eşitlik 1, 2) çıkartılır:

$$\eta_r = \frac{\omega_b^2 - \omega_a^2}{2\omega_r^2} = \frac{\omega_b - \omega_a}{\omega_r} \quad (1)$$

$$\xi_r = \frac{\omega_b^2 - \omega_a^2}{4\omega_r^2} = \frac{\omega_b - \omega_a}{2\omega_r} \quad (2)$$

2.3. Fourier Dönüşümü

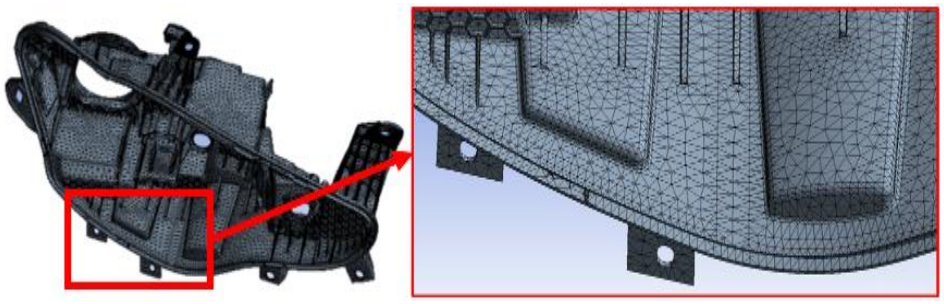
Harmonik uyarılı bir modal testte karakteristik frekansın belirlenmesi basit bir işlemdir ve cevap sinyali olarak sinüs dalgası elde edilir fakat çok sayıdaki titreşim sisteminin hareketi harmonik değildir [12].

Periyodik cevaba sebep olan periyodik bir uyarının durumu ele alındığında, deplasman fonksiyonu x(t), periyodu T olan harmonik dalgaların toplamı olarak Fourier serileri (Eşitlik 3) ile temsil edilebilir [13].

$$x(t) = a_0 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n cos\ \frac{2\pi nt}{T} + b_n sin\ \frac{2\pi nt}{T}\right) \quad (3)$$

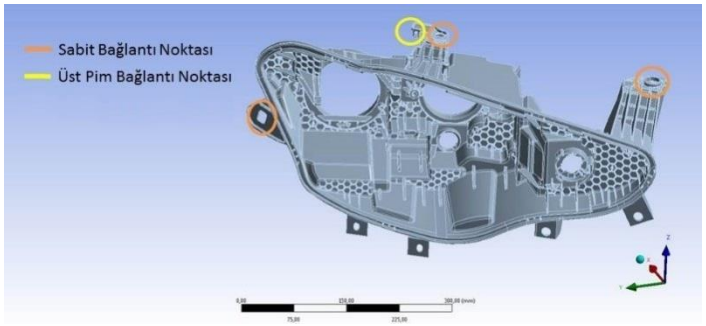
2.4. Sonlu Elemanlar Yöntemi İle Modal Analiz ve Harmonik Cevap Analizi

Bu çalışma için kullanılan binek araç aydınlatma elemanı gövdesi için dört yüzlü; 2140444 adet düğüm noktası ve 1186867 adet eleman içeren sonlu elemanlar yöntemi çözüm ağı oluşturulmuştur (Şekil 6).



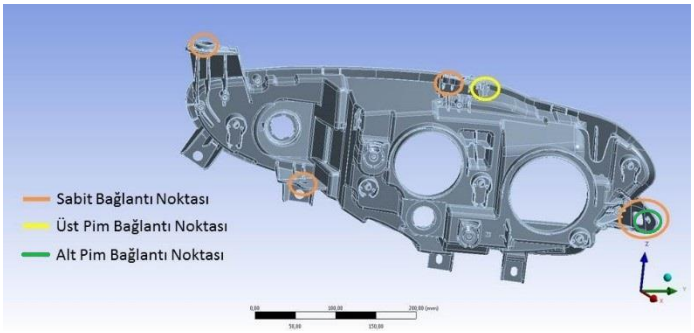
Şekil 6. Sonlu elemanlar ağı.

Gövde analiz programında, Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilen çalışma şartlarındaki gibi, bağlantı dış yüzeyleri x,y ve z yönlerinde sabitlenmiş, üst pim ise x ve y'de sabitlenip z'te serbest, alt pim ise z ve y'de sabitlenip x'te serbest bırakılmıştır. 270 Hz'e kadar sistemin sönümsüz modal analizi yapılmıştır. Zorlanmış titreşim analizi ise sabit 2g ivme, z yönünde, 1-270 Hz arasında yapılmıştır. Gövdenin elastisite modülü, poisson oranı, bulk modülü gibi mekanik özellikleri -10 °C, 23 °C, 70 °C ortam koşullarında testler yapılmış ve bulunan değerler Ansys programına girilmiştir.



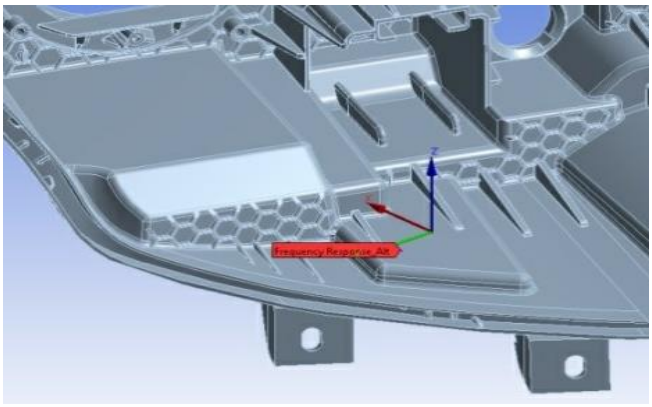
Şekil 7. Bağlantı şekilleri gösterimi.

JSR B
Journal of Scientific Reports



Şekil 8. Bağlantı şekilleri gösterimi.

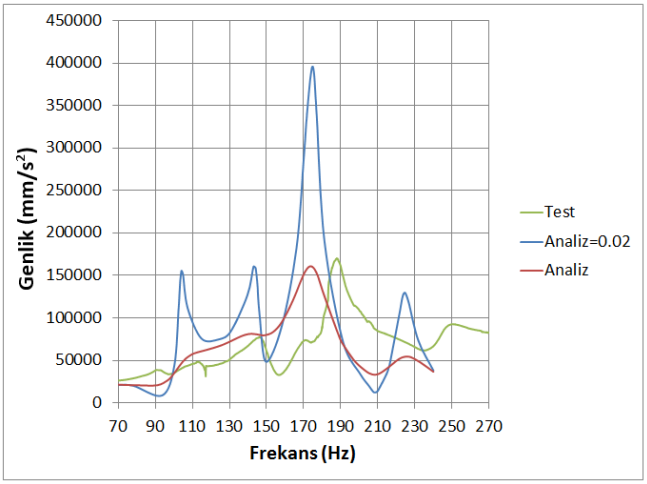
Harmonik analiz sonucunda, test sırasında ivme ölçerin konduğu bölgeye yakın noktadan (Şekil 9) yüzeye dik olacak şekilde z yönünde ivme frekans cevabı alınmıştır. Harmonik analizde sabit sönüm ve her doğal frekans için yarım güç metodu ile hesaplanan sönüm oranları ile analiz yapılmıştır. Sabit sönüm oranı için 0,02 değeri seçilmiştir. Hesaplanan sönüm oranıyla analizde ise MDAMP komutu sınırlarından dolayı sadece ilk 6 adet nokta karşılaştırılmıştır.



Şekil 9. Cevap toplanan ivme ölçer pozisyonu.

3. SONUÇLAR

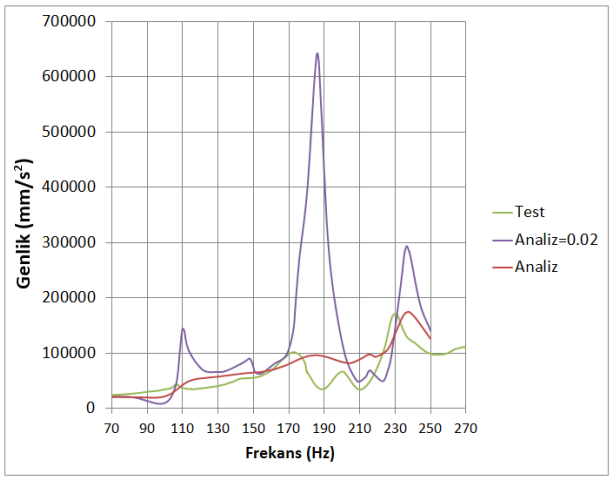
23 °C'taki test verileri ile sabit sönüm oranı ve her bir doğal frekans noktasından hesaplanan sönüm oranları ile ayrı iki adet analiz yapılmış, ardından sonuçlar karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçlarına bakıldığında (Şekil 10) sabit sönüm oranı ile yapılan analizler ile ayrı hesaplanmış sönüm oranı ile yapılan analizlerin genlik değerleri birbirinden çok farklıdır. Analizlerin temel amacı hem frekans hem de genlik bazında korelasyonu yakalamaktır. Ayrıca bazı doğal frekans modlarında analiz cevap fonksiyonunda tepe oluşmadığı görülmüştür. Bunun sebebi analiz programının tek eksen yönündeki cevap fonksiyonunu hesaplamasıdır. Diğer eksendeki cevap fonksiyonları için yeniden analiz yapılması gereklidir. Bu işlem ise çözüm süresini uzatmaktadır. Çözüm süresini kısaltmak adına sadece z eksen üzerindeki etkiler göz önüne alınmıştır.



Şekil 10. 23 °C test ve analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

Çizelge 1. 23 °C Test ve analiz doğal frekans noktalarının karşılaştırılması.

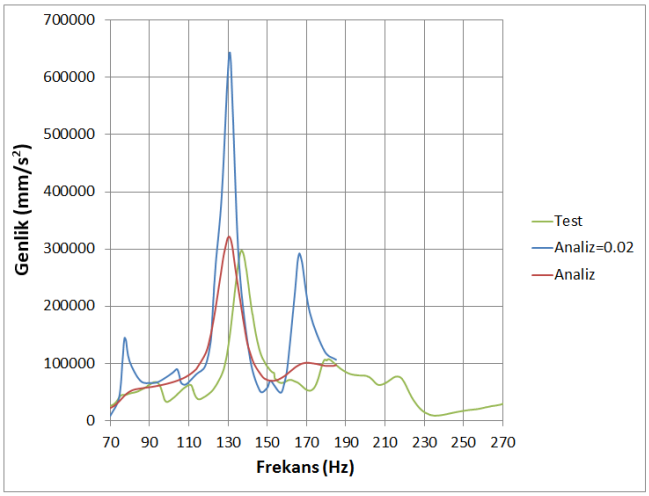
	Analiz	Test	Fark (%)
1. Mod	103,47 Hz	111,12 Hz	6,88
2. Mod	143,97 Hz	144,35 Hz	0,26
3. Mod	171,80 Hz	169,14 Hz	1,57
4. Mod	175,03 Hz	186,72 Hz	6,26
5. Mod	206,81 Hz	203,49 Hz	1,63
6. Mod	223,46 Hz	247,60 Hz	9,74



Şekil 11. -10 °C test ve analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

Çizelge 2. -10 °C Test ve analiz doğal frekans noktalarının karşılaştırılması.

	Analiz	Test	Fark (%)
1. Mod	109,63 Hz	105,12 Hz	4,29
2. Mod	149,29 Hz	142,51 Hz	4,75
3. Mod	174,29 Hz	171,32 Hz	1,73
4. Mod	186,35 Hz	197,78 Hz	5,77
5. Mod	215,46 Hz	228,65 Hz	5,76
6. Mod	235,78 Hz	266,04 Hz	11,3



Şekil 12. 70 °C test ve analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

Çizelge 3. 70 °C Test ve analiz doğal frekans noktalarının karşılaştırılması.

	Analiz	Test	Fark (%)
1. Mod	77,11 Hz	74,09 Hz	4,07
2. Mod	97,03 Hz	92,30 Hz	5,12
3. Mod	116,55 Hz	111,27 Hz	4,74
4. Mod	131,07 Hz	136,27 Hz	3,81
5. Mod	151,52 Hz	159,68 Hz	5,11
6. Mod	165,87 Hz	178,41 Hz	7,02

Yukarıdaki çizelgeler incelendiğinde Çizelge 1'de görüldüğü üzere doğal frekanslardaki karşılaştırmalarda en az % 0,26 en çok%9,74 fark olmuştur. Çizelge 2'de sonuçlar en az %1,73 en çok % 11,3, çizelge 3'te ise en az %3,81 en çok % 7,02 fark olmuştur. 23 °C 'ta yapılan analizdeki en yüksek alınan ivme cevabı sabit sönüm oranı ile yapılan analizde 394700 mm/s^2'dir. Her doğal frekans için yarım güç metodu ile hesaplanan sönüm oranları ile yapılmış analizde ise 160090

mm/s^2'dir. Test ile karşılaştırıldığında ise bu cevap 167350 mm/s^2'dir. -10 °C'taki sonuçlara bakıldığında sabit sönüm oranı ile yapılan analizde 640250 mm/s^2'dir , değişken sönüm oranları ile yapılmış analizde ise 171390 mm/s^2'dir. Test ile karşılaştırıldığında ise bu cevap 168930 mm/s^2'dir. 70 °C'taki sonuçlara bakıldığında sabit sönüm oranı ile yapılan analizde 641610 mm/s^2 ve her doğal frekans için yarım güç metodu ile hesaplanan sönüm oranları ile yapılmış analizde ise 319160mm/s^2'dir. Test ile karşılaştırıldığında ise bu cevap 297630 mm/s^2'dir. Sabit oranla yapılan analizlere bakıldığında sırasıyla 23 °C, -10 °C, 70 °C'taki değerler %135,85, %279 ve %115,57 gibi yüksek değerlerde çıkmış buna karşın değişken sönüm oranları ile yapılan analizlerde % 4,33, %1,45 ve %7,23 olmuştur.

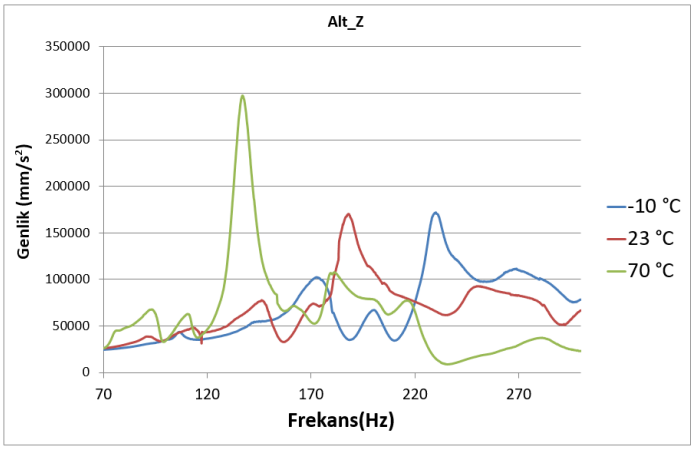
4. TARTIŞMA

Bu çalışmada far gövdesinin değişken sönüm oranları analiz programına girilerek doğal frekans değerleri en düşük %11,3 en yüksek %0,26 doğrulukta, maksimum ivme genlikleri ise en düşük %1,45 en yüksek %7,23 olarak hesaplanmıştır. Modların, 23 °C referans sıcaklığındaki doğal frekans değerlerinin -10 °C ve 70 °C ortam koşullarındaki değişimi Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Tüm sıcaklık değerlerindeki analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

	23 °C	**-10 °C**	**Fark(%)**	**70 °C**	**Fark (%)**
1. Mod	103,47 Hz	109,63 Hz	5,95	77,11 Hz	25,48
2. Mod	143,97 Hz	149,29 Hz	3,70	97,03 Hz	32,60
3. Mod	171,80 Hz	174,29 Hz	1,45	116,55 Hz	32,16
4. Mod	175,03 Hz	186,35 Hz	6,47	131,07 Hz	25,12
5. Mod	206,81 Hz	215,46 Hz	4,18	151,52 Hz	26,73
6. Mod	223,46 Hz	235,78 Hz	5,51	165,87 Hz	25,77

Çizelge 4'te görüldüğü gibi doğal frekanslar sıcaklık arttıkça elastisite modülü ve kesme gerilimi gibi mekanik değerler ile paralel olarak düşmektedir. Gövde sıcaklığının -10 °C'ye düşmesiyle gövdedeki doğal frekanslar 23 °C deki referans doğal frekanslarına göre tüm doğal frekanslar olarak artmıştır ve alınan ivme cevapları düşmüştür. Şekil 13'te de görüldüğü üzere sıcaklığın 70 °C'ye yükseltilmesine paralel olarak gövdenin doğal frekansları düşmeye başlamıştır ve alınan ivme cevapları yükselmiştir. -10 °C'ta 109,63 Hz olan ilk doğal frekans 23 °C'ta 103,47 Hz'e düşmüştür. 70 °C'ta bu değer 77,11 Hz olmuştur. Bununla birlikte diğer frekanslarda aynı şekilde bir azalma göstermiştir. Tüm sonuçların ortalama korelasyonu ise %4,99'dür.



Şekil 13. Tüm sıcaklıklardaki test sonuçlarının karşılaştırılması.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada destekleri için Magneti Marelli Mako Elektrik AŞ'ye teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKÇA

[1] Schrader, C. D., (2006). Dynamic structural simulation of the SAE J577 vibration test, SAE Technical Paper Series, doi: 10.4271/2006-01-048.

[2] Elkhatib, F. ve Poorman, T.,(2018) Resonant frequency prediction of automotive lamps, SAE Technical Paper Series, doi: 10.4271/2007-01-0603.

[3] Xie, K. I.,(2007) Automotive light assembly failure detection, Yüksek Lisans Tezi, Queen's University, Ontario, Kanada.

[4] Çolakoğlu, M.,(2006), Damping and vibration analysis of polyethylene fiber composite under varied temperature, Turkish Journal of Engineering and Enviromental Sciences, 30, 6, 351-357.

[5] Ryu, K., ve Yi, H., (2018), Wire mesh dampers for semi-floating ring bearings in automotive turbochargers: measurements of structural stiffness and damping parameters, Energies, 11(4),doi: 10.3390/en11040812.

[6] Doh, J., Kim, S.-W., ve Lee, J., (2017), Reliability assessment on the degredation properties of polymers under operating temperature and vibration conditions, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D: Journal of Automobile Engineering, 232(13), 1782-1798, doi:10.1177/0954407017735263.

[7] Dippel, B., Johlitz, M., ve Lion, A., (2014), Thermo-mechanical couplings in elastomers – experiments and modelling, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 95(11), doi: 10.1002/zamm.201400110

[8] Pandiyanayagam, G., Bardia, P. ve Patil Y.,(2011), Experimental and modelling studies towards random vibration, SAE Technical Paper Series, doi: 10.4271/2011-26-0118.

[9] Chowdhury, I. ve Dasgupta, P. S.,(2003), Computation of rayleigh damping coefficients for large systems, The Electronic Journal of Geotechnical Engineering, 8, Bundle 8C.

[10] Limaye, G., (2013), High temperature vibration fatigue life prediction and high strain rate material characterization of lead-free solders, Yüksek Lisans Tezi, Auburn University, Alabama, ABD.

[11] He, J. ve Fu Z. F., (2001), Modal analysis, Butterworth-Heinemann.

[12] Rao, S., (2011), Mekanik titreşimler (Mechanical vibrations), 64, Pearson Education Inc, Prentice Hall.

[13] Maia, S., He, L. Ve Skingle T. U., (1997), Theoretical and experimental modal analysis, Research Studies Press Ltd, England, 468pp.

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Sayı 1, Haziran 2020

Journal of Scientific
Reports-B
Number 1, June 2020

ARAŞTIRMA MAKALESİ (Research Article)

1,4-PİRAZİN-2,3-DİKARBOKSİLİK ASİTİN YENİ PROTON TRANSFER TUZU İLE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

[1]Nurgün BÜYÜKKIDAN* ve [2]Nedime DEMİR

[1]Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, nurgun.buyukkidan@dpu.edu.tr,
ORCID: org/0000-0001-6879-9355
[2]Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, n.demir@hotmail.com,
ORCID: org/0000-0001-9134-4500

Geliş Tarihi:15.01.2020 *Kabul Tarihi 05.05.2020*

ÖZ

Bu çalışmada 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pyzdc) ve 2-(piperazin-1-il)etanol (H_2Etppz) bileşiklerinin tepkimesinden proton transfer tuzu (H_2Etppz)(pyzdc)(**1**) sentezlendi. Proton transfer tuzunun (**1**) yapısı; elementel analiz, ^{1}H ve ^{13}C NMR, FTIR ve UV-Vis yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Proton transfer tuzunun (**1**) Mn(II) (**2**), Co(II) (**3**), Cu(II) (**4**) ve Zn(II) (**5**) kompleksleri elde edildi. Komplekslerin yapıları; FTIR, UV-Vis, ICP-OES ve manyetik duyarlılık yöntemleri sonuçlarına göre önerildi.

Anahtar kelimeler: *Proton Transfer Tuzu; Pirazin; Piperazin; Metal Kompleksleri*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF NEW PROTON TRANSFER SALT OF 1,4-PYRAZINE-2,3-DICARBOXYLIC ACID

ABSTRACT

In this study, the proton tansfer salt (H_2Etppz)(pyzdc)(**1**) was synthesized from the reaction of 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (H_2pyzdc) with 2-(piperazine-1-yl)ethanol (H_2Etppz). The proton transfer salt (**1**) was characterized using elemental analysis, ^{1}H and ^{13}C NMR, FTIR, UV-Vis techniques. The Mn(II) (**2**), Co(II) (**3**), Cu(II) (**4**) and Zn(II) (**5**) complexes of proton transfer salt (**1**) were synthesized. The structures of the complexes; have been suggested according to results of the FTIR, UV-Vis, ICP-OES and magnetic susceptibility methods

Keywords: *Proton Transfer Salt; Pyrazine; Piperazine; Metal Complexes*

1. GİRİŞ

Koordinasyon polimer parçacıklarında gözlenen fiziko-kimyasal özellikler, bu bileşiklere olan ilginin artmasına sebep olmaktadır [1,2]. Aromatik organik asit anyonlarını içeren kompleksler 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin sentezinde kullanılmaktadır [3]. Koordinasyon polimerlerinin

hazırlanmasında dikarboksilik asitler arasında en fazla kullanılanı pirazin-2,3-dikarboksilik asittir [4]. 2,3- Pirazin dikarboksilik asitler, yapısındaki karboksilat gruplarındaki dört oksijen atomu ve pirazin halkasındaki iki azot atomu ile metal iyonuna bağlanabilmekte ve köprü ligandı olarak davranabilmektedir. Örneğin, Pirazin-2,3-dikarboksilik asitin metal iyonuna tek dişli $[Cu(pyzdc)(H_2O)(en)_2]$ (pyzdc=pirazin-2,3-dikarboksilat) [5], iki dişli $(Hampy)_2[Co(pyzdc)_2(H_2O)_2].6H_2O$ (ampy = 2-amino-4-metilpiridin) [6], üç dişli köprü $\{(Hacr)_2[Zn(pyzdc)_2]\}_n$ (acr = akridin) $\{(H2\text{-}apym)_2[Cu(pyzdc)_2].6H_2O\}_n$ (2-apym = 2-aminopirimidin) [7-9], ve dört dişli köprü $\{[Mn(pyzdc)(H_2O)].2H_2O\}_n$ [10] ligandı olarak metal iyonuna bağlanabilmektedir. Bu ligand özelliklerinden dolayı son yıllarda pirazin halkası içeren karboksilik asitler ile ilgili olarak çok sayıda çalışma göze çarpmaktadır [11-16]. Pirazin-2,3-dikarboksilik asit ligandı, iki veya daha fazla metal atomu arasında köprü oluşturmayı tercih etmektedir. Bu nedenle bu ligandın verdiği kompleksler çoğunlukla polinükleer yapıdadır [17].

Protonun asit gibi bir vericiden baz gibi bir alıcıya transfer edilmesi sonucunda tuz meydana gelmesi proton transfer reaksiyonu olarak adlandırılır. Bu şekilde asit-baz nötralleşmesi sonucunda oluşan ürün proton transfer bileşiği [18-20], yük aktarım [21-23] veya hidrojen bağlı bileşik [24-27] olarak adlandırılabilir. Karboksilik asit türevlerinden amin türevlerine proton aktarımı sonucu meydana gelen proton transfer tuzu iki veya daha fazla molekülü çok yönlü bağlanma şekli ile birbirine bağlayabilir [28, 29]. Supramoleküler yapıların inşaası, biyomoleküler yapıların stabilizasyonu gibi bir çok kimyasal ve biyolojik süreçlerde önemli rol oynayan Proton transfer reaksiyonları en çok araştırılan kimyasal reaksiyonlardan biridir [28, 29]. Böylece, proton transferi ile yapılan çalışmalar farklı farmasötik bileşiklerin geliştirilmesini sağlamıştır [30, 31]. Son yıllarda, metal iyonlarına tek dişli veya iki dişli olarak koordine olan ve iki metal merkezi arasında köprü oluşturan piperazin ve türevlerini içeren çok sayıda proton transfer tuzu ve metal kompleksleri sentezlenmiştir [32-34].

Piperazin ve türevleri ile yapılan çalışmalar bunların anti-alzehimer [35], anti-malarial [36], anti-oksidant, anti-diyabetik [37], anti-parkinson [38] ve anti-hipertansiyon [39] gibi bir çok biyolojik aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir. Son yıllarda bazı dikarboksilik asitlerle farklı aminlerin tepkimesinden meydana gelen çeşitli proton transfer tuzları araştırma grubumuz tarafından sentezlenerek bunların özellikleri, çeşitli geçiş metal iyonlarıyla koordinasyon davranışları ve biyolojik özellikleri incelemiştir [32-34,40,41].

Bu çalışmada, 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pyzdc) ile 2-(piperazin-1-il)etanolün (H_2Etppz) tepkimesinden yeni bir proton transfer tuzu olan (H_2Etppz)(pyzdc)(**1**) bileşiği ve bunun Mn(II) (**2**), Co(II) (**3**), Cu(II) (**4**) ve Zn(II) (**5**) olmak üzere dört tane de yeni geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve DEĞERLENDİRME

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asit (H_2pyzdc), 2-(piperazin-1-il)etanol (H_2Etppz), ($Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$), etanol Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezinde (AUBİBAM) 500 MHz UltraShield NMR Spektrometresi kullanılarak D_2O çözücüsünde kaydedildi. FTIR spektrumları Bruker Optics Verteks 70 cihazı ile ATR aparatı

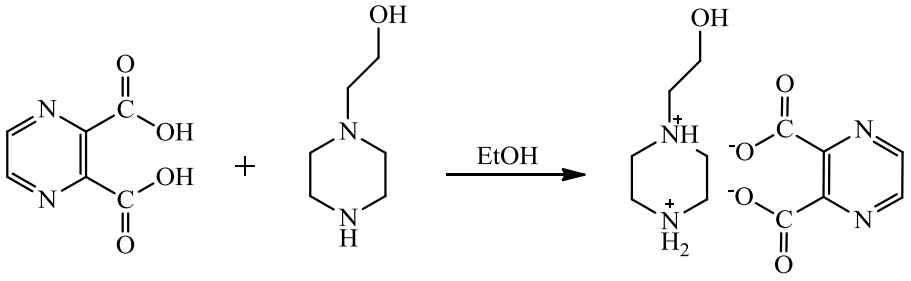
JSR B
Journal of Scientific Reports

kullanılarak, UV-Vis ölçümleri Shimadzu UV-2550 Spektrometresi ile 200-900 nm aralığında DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında maddelerin 10^{-3} M'lık çözeltisi kullanılarak, ICP-OES çalışmaları Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-OES cihazı kullanılarak, molar iletkenlik ölçümleri WTW Cond 315i/SET Model cihazı ile DMSO ve su/etanol (1:1) ortamında 10^{-3} M'lık çözeltileri kullanılarak ve manyetik duyarlılık çalışmaları Sherwood Scientific Magway MSB MK1 cihazı kullanılarak Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi'nde gerçekleştirildi. Elementel analizleri TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Enstitüsünde Thermo Finnigan flash EA 1112 model elementel analiz cihazı ile yapıldı.

2.3. Proton Transfer Tuzunun (H_2Etppz)(Pyzdc) (1) Sentezi

1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (H_2pyzdc) (0,645 g; 2,974 mmol) etanol içerisindeki çözeltisine (10 mL) 2-(piperazin-1-i)etanolün (H_2Etppz) (0,500 g, 3,842 mmol) 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten yaklaşık bir saat sonra beyaz renkli katı madde çökmeye başladı. Reaksiyonun tamamlanması için reaksiyon karışımı oda koşullarında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan proton transfer tuzu (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) süzülerek soğuk etanol ile yıkandı ve havada kurutuldu (Şekil 1).

$C_{12}H_{18}N_4O_5$ (MW= 298,30), Bulunan(Teorik); C 47,77 (48,32); H 5,98 (6,08); N 18,67 (18,78). Bileşiğin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.



(H_2pyzdc) (H_2Etppz) **1**

Şekil 1. (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) proton transfer tuzunun sentezi.

2.4. Metal Komplekslerinin (2-5) Sentezi

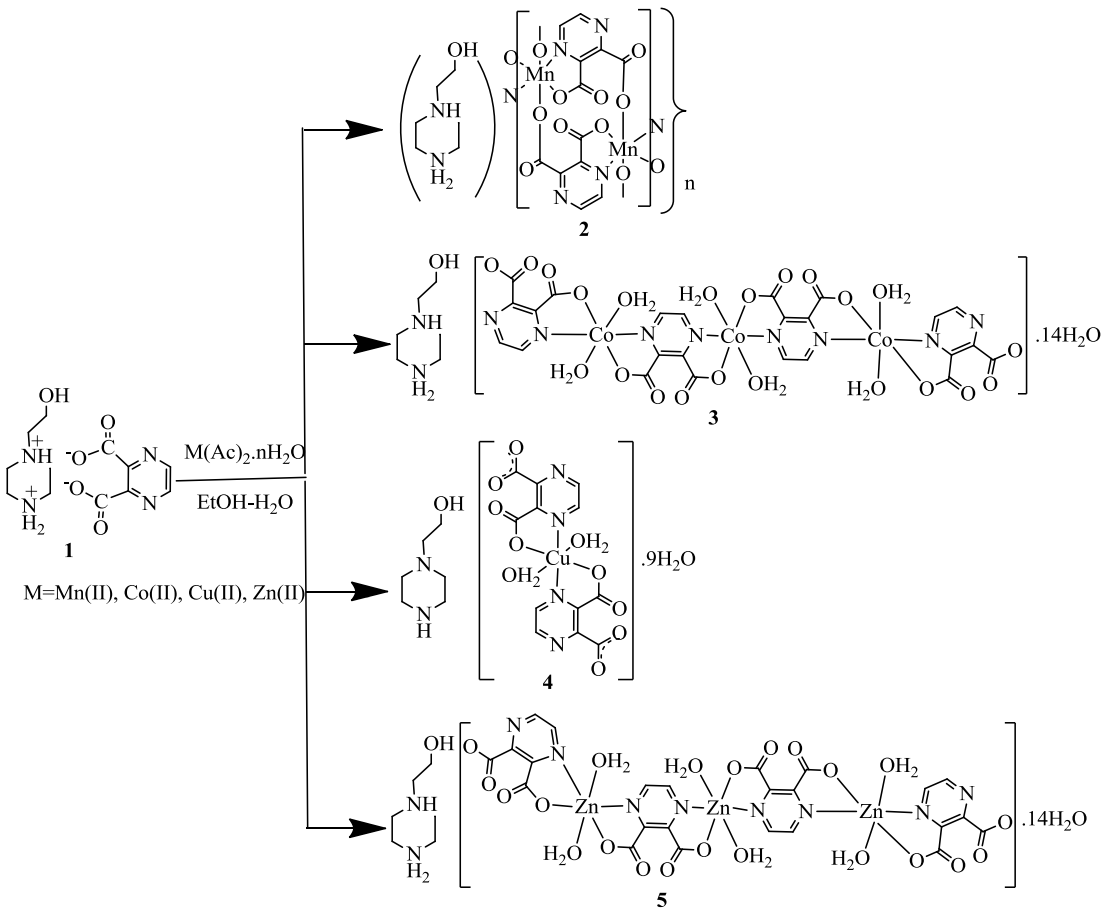
Proton transfer tuzunun ((H_2Etppz)(pyzdc)) (**1**) (0,500 g; 1,676 mmol) etanol:su (1:1) ile hazırlanan 10 mL çözeltisine metal tuzunun (kompleks **1** için $Mn(Ac)_2.4H_2O$ (0,205 g; 0,840 mmol); kompleks **2** için $Co(Ac)_2.4H_2O$ (0,209 g; 0,840 mmol); kompleks **3** için $Cu(Ac)_2.H_2O$ (0,167 g; 0,836 mmol) ve kompleks **4** için $Zn(Ac)_2.2H_2O$ (0,181 g, 0,231 mmol)) suda hazırlanan 10 mL çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımının oda koşullarında 24 saat karıştırılması sonucunda oluşan çökelek süzülerek çözeltiden uzaklaştırıldı. Geriye kalan çözeltinin oda koşullarında bekletilmesi ile oluşan metal komplekslerinin (**2-5**) tek kristal X-ışını kırınımıanalizi için uygun olmayan kristalleri süzülerek havada kurutuldu (Şekil 2). Komplekslere ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 1'de verilmiştir
.

Kompleks (**2**): $C_{20}H_{26}Mn_2N_8O_{13}$ (MW= 696,34), Bulunan(Teorik); C 34,72 (34,50); H 3,88 (3,76); N 16,33 (16,09).

Kompleks (**3**): $C_{30}H_{64}Co_3N_{10}O_{37}$ (MW= 1333,67), Bulunan(Teorik); C 27,11 (27,02); H 4,86 (4,84); N 10,61 (10,50).

JSR B
Journal of Scientific Reports

Kompleks (**4**): $C_{18}H_{42}CuN_6O_{20}$ (MW= 726,10), Bulunan(Teorik); C 29,84 (29,77); H 5,86 (5,83); N 11,62 (11,57).
Kompleks (**5**): $C_{30}H_{64}N_{10}O_{37}Zn_3$ (MW= 1353,01), Bulunan(Teorik); C 27,03 (26,63); H 4,81 (4,77); N 10,43 (10,35).



Şekil 2. Metal komplekslerinin (**2-5**) sentezi

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin (**1-5**) bazı fiziksel özellikleri.

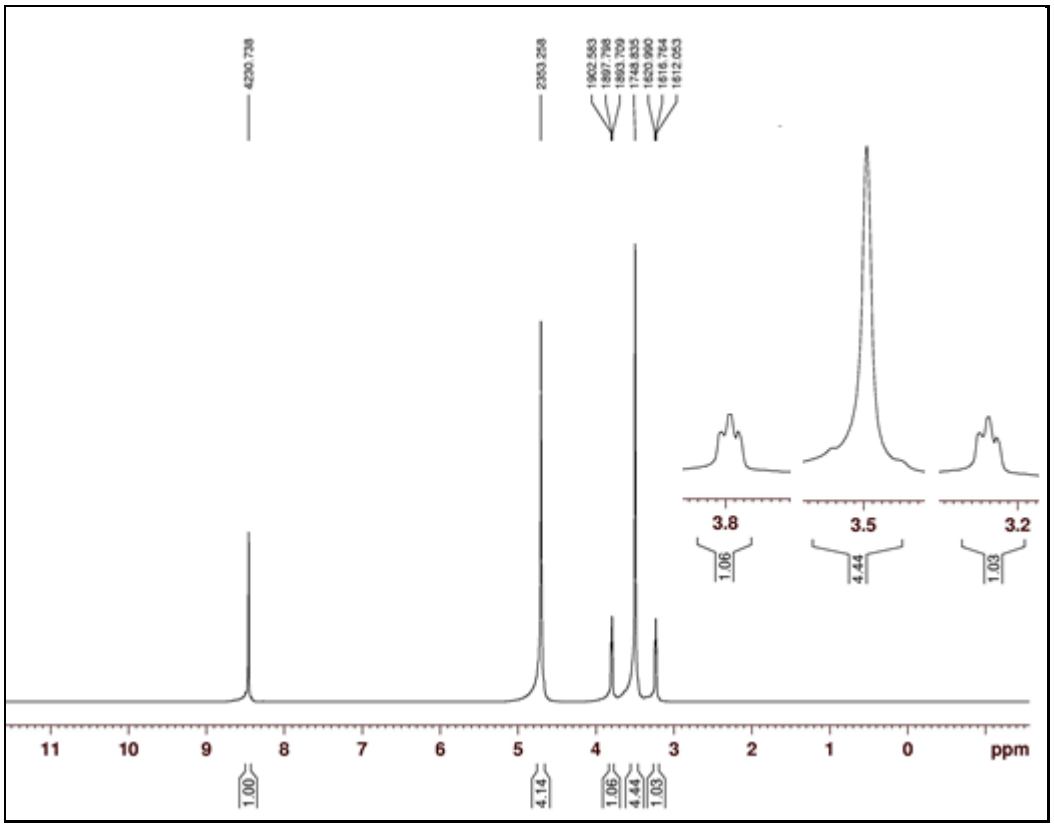
Bil. No	MW (g/mol)	Verim (%)	Renk	e.n/*b.n (°C)	ICP-OES (M) [%] Bulunan (Teorik)
1	298,30	82	Beyaz	219	-
2	696,34 [a]	62	Sarı	315*	15,26 (15,78)
3	1333,67 [a]	65	Turuncu	295*	13,27 (13,26)
4	728,12 [a]	60	Turkuaz	231*	8,75 (8,75)
5	1353,01 [a]	56	Renksiz	268*	14,51 (14,50)

***** Kısaltmalar: b.n. Bozunma sıcaklığı, [a]Tahmini molekül kütlesi

JSR B
Journal of Scientific Reports

2.5. (H_2Etppz)(Pyzdc) (1) Ligandının ^{1}H Ve ^{13}C- NMR Spektrumları

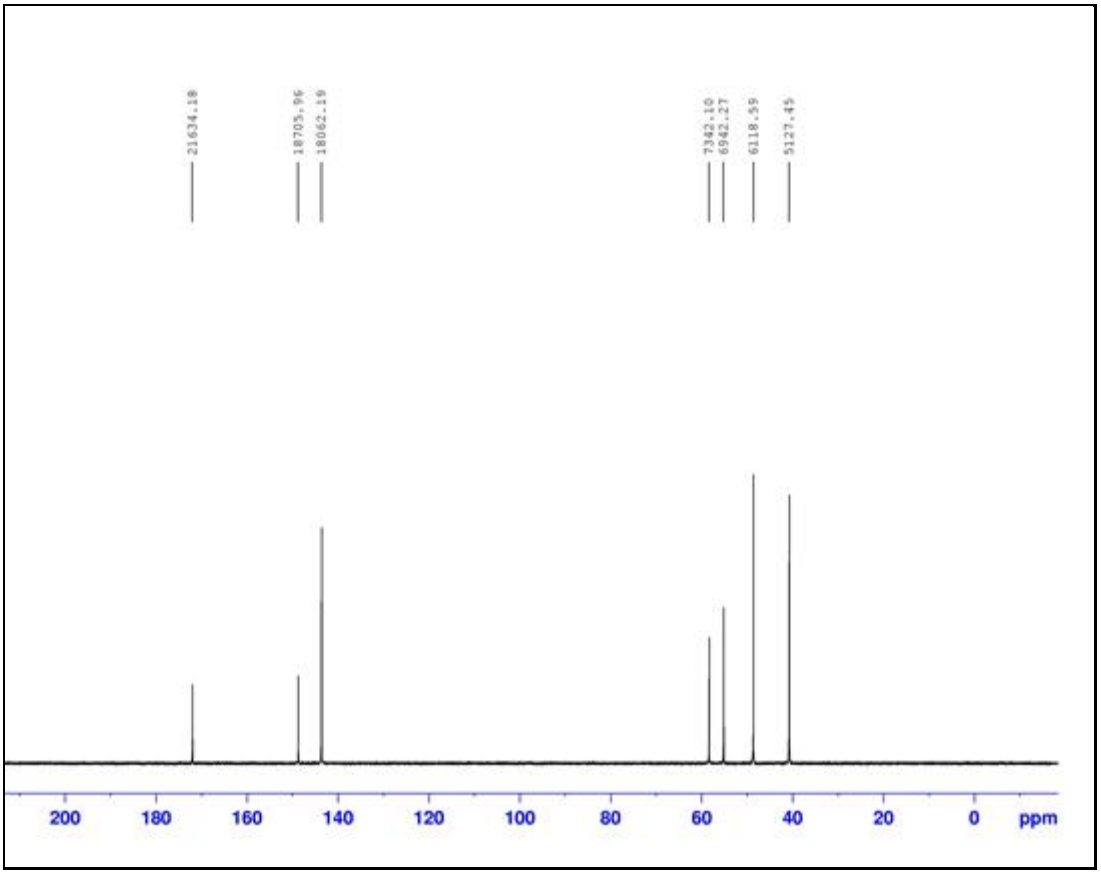
Ligandın (**1**) ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları, ligandın yapısında bulunan $(H_2ppz)^{2+}$ ve $(pyzdc)^{2-}$ iyonlarının 1:1 oranında olduğunu gösterdi (Şekil 3 ve 4). ^{1}H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. ^{1}H NMR spektrumunda $(H_2ppz)^{2+}$ grubundaki H-2 ve H-3 protonlarına ait iki adet üçlü pik her biri 2H şiddetinde olmak üzere sırası ile 3,80 ve 3,20 ppm'de gözlenirken H-5, H-5' ve H-6, H-6' protonları 8H şiddetinde 3.50 ppm'de tekli pik olarak gözlendi. 8.50 ppm'de 2H şiddetinde gözlenen tekli pik ise $(pyzdc)^{2-}$ halka protonlarına (H-8 ve H-8') aittir. Buna karşılık, spektrumun D_2O içerisinde alınmasından dolayı oynak proton içeren O-H (H-1) ve N-H (H-4 ve H-7) protonları döteryum (D) ile yer değiştirdiğinden dolayı gözlenememiştir.



Şekil 3. Proton transfer tuzunun (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) ^{1}H NMR spektrumu.

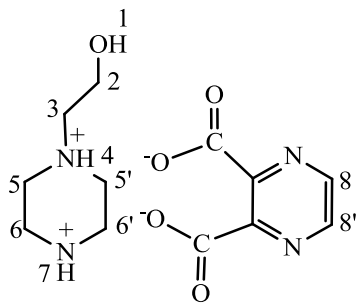
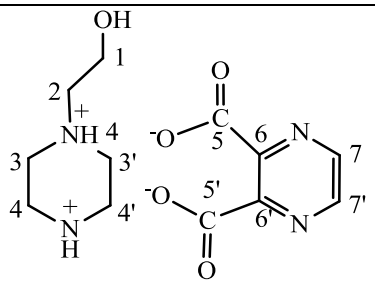
Proton transfer tuzunun (**1**) ^{13}C NMR spektrumunda yedi farklı karbon piki görülmektedir (Şekil 4). ^{13}C NMR spektrumunda gözlenen yedi pikten dördü 42,0 (C-3, C-3'); 49,0 (C-4, C-4'); 56,0 (C-2) ve 58,0 (C-1) ppm $(H_2ppz)^{2+}$ grubuna aittir. Diğer üç pik ise sırasıyla 144,0 (C-6, C-6'); 148,0 (C-7, C-7') ve 172,0 (C-5, C-5') ppm $(pyzdc)^{2-}$ karbonlarından kaynaklanmaktadır.

JSR B
Journal of Scientific Reports



Şekil 4. Proton transfer tuzunun (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) ^{13}C NMR spektrumu.

Çizelge 2. Proton transfer tuzu (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) için ^{1}H ve ^{13}C NMR (500 MHz, D_2O, 25 °C) spektrum verileri, pik analizleri ve kimyasal kayma değerleri (ppm).

^{1}H-NMR	**^{13}C-NMR**
	
3,20 (t, $^3J_{H3\text{-}H2}$= 4,47 Hz, 2H, H-3)	42,0 (C-3, C-3')

3,50 (s, 8H, H-5, H-5', H-6, H-6')	49,0 (C-4, C-4')
3,80 (t, $^{3}J_{H2-H3}$= Hz,4,47 Hz, 2H, H-2)	56,0 (C-2)
8,50 (s, 2H, H-8, H-8')	58,0 (C-1)
	144,0 (C-6, C-6')
	148,0 (C-7, C-7')
	172,0 (C-5, C-5')

2.6. Proton Transfer Tuzu (H_2Etppz)(Pyzdc) (1) Ile Mn(II) (2), Co(II) (3), Cu(II) (4) Ve Zn(II) (5) Komplekslerinin FTIR Spektrumu

Bileşiklerin (**1**-**5**) IR spektrumu 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında kaydedildi (EK A-E) ve bileşiklere ait IR spektral verileri Çizelge 3'de sunuldu. ν(OH) gerilme titreşimi proton transfer tuzu (1) için 3367 cm^{-1} 'de Mn(II) kompleksi (**2**) için 3258 cm^{-1}'de, Co(II) kompleksi (**3**) için 3336 cm^{-1}'de, Cu(II) kompleksi (**4**) için 3247 cm^{-1}'de ve Zn(II) kompleksi (**5**) için 3250 cm^{-1}'de yayvan band şeklinde gözlendi. Proton transfer tuzu **1** ve komplekslerine (**2**-**5**) ait aromatik ν(CH) gerilme titreşimi sırası ile 3030, 3094, 3061, 3011 ve 3008 cm^{-1}'de görüldü.

Alifatik ν(CH) gerilme titreşimi **1**, **3** ve **4** bileşikleri için sırası ile 2994, 2863 ve 2973 cm^{-1}'de gözlenirken kompleksler (**2** ve **5**) için OH bandının çok yayvan olmasından dolayı gözlenemedi. IR spektrumunda protonlanmış amin gruplarının titreşim frekansları proton transfer tuzu **1** için 2776 ve 2561 cm^{-1} 'de kompleks **3** için 2768 ve 2696 cm^{-1}, kompleks **4** için ise 2668 ve 2504 cm^{-1} 'de gözlendi. Bileşik **1** için asimetrik ν(COO^-) ve simetrik ν(COO^-) gerilme titreşimleri 1616 ve 1582 cm^{-1} 'de gözlenirken bu bandlar kompleksler için (**2**, **3**, **4** ve **5**) sırası ile 1634 ve 1588 cm^{-1}, 1644 ve 1572 cm^{-1}, 1654 ve 1599 cm^{-1} ve 1639 ve 1571 cm^{-1} 'de görüldü. Zayıf M-O ve M-N titreşim bantları kompleks **2** için 544 ve 432 cm^{-1} 'de, kompleks **3** için 543 ve 448 cm^{-1} 'de, kompleks **4** için 551 ve 446 cm^{-1} 'de ve kompleks **5** için 542 ve 444 cm^{-1} 'de gözlendi.

Çizelge 3. Proton transfer tuzu (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) ve komplekslerinin (**2**-**5**) FT-IR spektral verileri (cm^{-1})*.

Fonks. grup	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
ν(OH)	3367 (y)	3258 (y)	3336 (y)	3247 (y)	3250 (y)
$\nu(CH)_{ar.}$	3030 (z)	3094 (z)	3061 (z)	3011 (z)	3008 (z)
$\nu(CH)_{alif.}$	2994 (z)	-	2863 (z)	2973 (z)	-
$\nu(^{+}NH)$	2776 ve	-	2768 ve	2668 ve	-
$\nu(COO)_{as}$	2561(z)	1634 (k)	2696(z)	2504(z)	1639 (k)
$\nu(COO)_{sim}$	1616 (k)	1588 (k	1644 (k)	1654 (k)	1571 (k)
ν(C=C)	1582 (k)	1461 (o)	1572 (k)	1599 (k)	1462 (o)
ν(M-O)	1554 (o)	544 (o)	1458 (o)	1449 (o)	542 (o)
ν(M-N)		432 (o)	543 (o)	551 (o)	444 (o)
	-		448 (o)	446 (o)	

*Kısaltmalar: z: zayıf, k: keskin, y: yayvan, o: orta

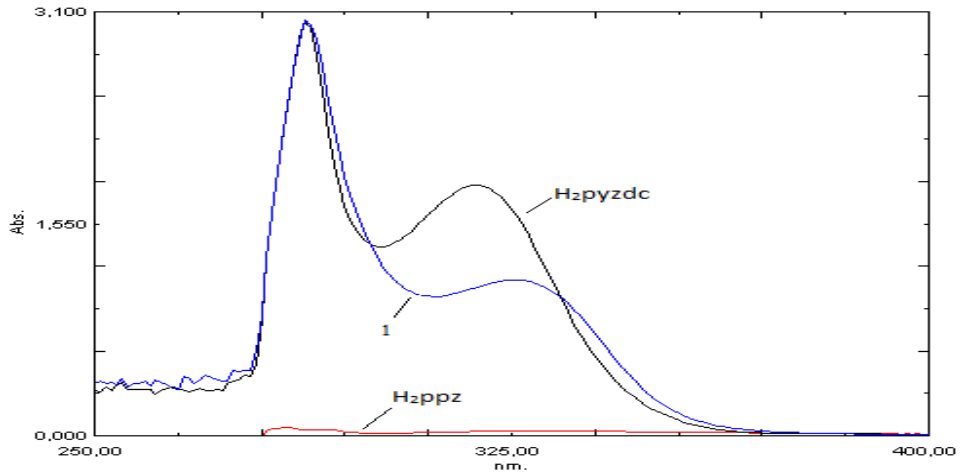
2.7. Proton Transfer Tuzu (H_2ppz)(H_2pyzdc) (1) Ve Mn(II) (2), Co(II) (3), Cu(II) (4) Ve Zn(II) (5) Komplekslerinin UV−Vis Spektrumu Ve Kompleksler (2-5) İçin Manyetik Duyarlılık Değerleri

Başlangıç maddeleri (H_2Etppz ve H_2pyzdc), proton transfer tuzu (**1**) ve sentezlenen komplekslerin (**2**, **3**, **4** ve **5**) 10^{3-} M'lık çözeltilerinin UV spektrumları (Şekil 5 ve 6) DMSO içerisinde alındı. (Çizelge 4). Molekül içi $\pi - \pi*$ geçişlerinden kaynaklanan kuvvetli soğurma bandları H_2pyzdc için 319 ve 288 nm'de, H_2Etppz için 284 nm'de, proton transfer tuzu **1** için 325 ve 288 nm'de, kompleks **2** için 300 ve 290 nm'de, kompleks **3** için 284 ve 276 nm'de, kompleks **4** için 284 ve 254 nm'de ve kompleks **5** için 296 ve 290 nm' de gözlendi. Ayrıca, görünür bölgede kompleks **3** için 748 nm'de ve kompleks **4** için 765 nm'de d−d geçişlerinden kaynaklanan bandlar görüldü. Beklenildiği gibi sırası ile d^5 ve d^{10} elektronik yapısına sahip olan kompleksler (**2** ve **5**)'deki Mn(II) ve Zn(II) için d−d geçişleri gözlenmedi. Bu sonuçlar, manyetik duyarlılık değerleri ile de desteklendi. Manyetik moment kompleks 2 için 4,90 B.M., kompleks 3 için 3,55 B.M. ve kompleks 4 için 1,07 B.M. olarak belirlendi. Bu veriler Mn(II) d^5, Co(II) d^7 ve Cu(II) d^9 spin sistemleriyle uyumludur [42]. Beklenildiği gibi diyamanyetik ve d^{10} spin sistemine sahip Zn(II) kompleksi (5) için manyetik moment gözlenmedi. Bu sonuçlar kompleksler için önerilen yapıları desteklemektedir (Şekil 2).

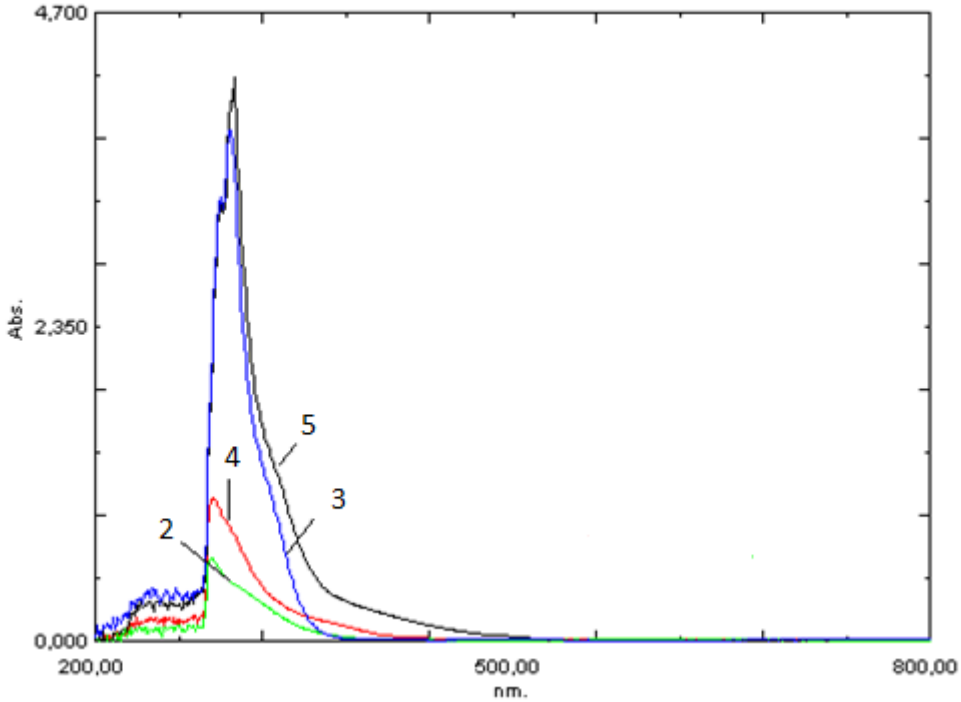
Çizelge 4. Başlangıç maddeleri (H_2pyzdc, H_2Etppz), proton transfer tuzu (**1**) ve komplekslerinin (**2-5**) UV−Vis spektrum verileri.

	λ_{max} (nm)(ε(Lmol^{-1}cm^{-1}))
Bileşik	**DMSO**
H_2pyzdc	319 (18400) ve 288 (30380)
H_2Etppz	284 (6200)
1	325(11390) ve 288 (30380)
2	300 (42150) ve 290 (32610)
3	284 (10670), 276 (1960) ve 748 (150)
4	284 (6140), 254 (1050) ve 765 (135)
5	296(38180) ve 290 (33260)

JSR B
Journal of Scientific Reports



Şekil 5. H_2Etppz, H_2pyzdc ve proton transfer tuzunun (**1**) DMSO çözeltisinde alınmış UV−Vis spektrumları.



Şekil 6. Metal komplekslerinin (2-5) DMSO çözeltisinde alınmış UV−Vis spektrumları.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada sentezlenen proton transfer tuzunun (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) IR spektrumu, azot atomlarının protonlanması sonucu ortaya çıkan ν(N^+H) piklerinin varlığını gösterdi. Sentezlenen tüm bileşikler DMSO, DMF, su-etanol, su-metanol gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Proton transfer tuzu (**1**) ve metal komplekslerinin (**2-5**) DMSO'daki UV−Visible spektrumları ile $\pi-\pi^*$ elektronik geçişleri ve metal komplekslerindeki metal iyonlarının d−d geçişlerinin dalga boyları belirlenmiş ve bu geçişler ε_0 değerleri ile desteklenmiştir. Metal komplekslerinin manyetik moment ölçümlerinin değerlendirilmesi sonucu Co(II) (**3**) iyonlarının d^7 ve Cu(II) (**4**) iyonlarının d^9 yapısında olduğu ve sırası ile komplekslerin üç ve bir tane eşleşmemiş elektron içerdiği tespit edilmiştir. Kompleksler **2** ve **5** için sırası ile Mn(II) iyonunun yarı dolu d^5 ve Zn(II) iyonunun tam dolu d^{10} yapısında olması nedeniyle d−d geçişleri gözlenmemiştir. Bu sonuçların diğer spektroskopik analiz sonuçları ile de uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, 1,4-pirazin-2,3-dikarboksilik asitin (H_2pyzdc) amin bileşiği olan 2-(piperazin-1-il)etanol (Etppz) ile reaksiyonu sonucu yeni proton transfer tuzu ((H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) elde edilmiştir. Proton transfer tuzu (H_2Etppz)(pyzdc) (**1**) ile bazı geçiş metal tuzlarının reaksiyonundan sırası ile {(H_2Etppz)[$Mn(pyzdc)_2$]}n (**2**), (H_2Etppz)[$Co_3(pyzdc)_4(H_2O)_6$].$14H_2O$ (**3**), (H_2Etppz)[$Cu(pyzdc)_2(H_2O)_2$].$9H_2O$ (**4**) ve (H_2Etppz)[$Zn_3(pyzdc)_4(H_2O)_6$].$14H_2O$ (**5**) kompleksleri sentezlenmiştir. Proton transfer tuzunun (**1**) yapısı elemental analizi, ^1H ve ^{13}C NMR, FTIR, UV −Vis spektroskopisi ile aydınlatıldı. Tek kristali elde edilemeyen komplekslerin (**2-5**) yapısı ICP−OES, FTIR, UV−Vis ve manyetik duyarlılık teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır.

KAYNAKÇA

[1] Mirzaei, M Aghabozorg, H., Eshtiagh-Hosseini, H., (2011), Determination of the salt tolerance of some barley genotypes and the characteristics affecting tolerance. Journal of Iranian Chemical Society, 8, 580-607.

[2] Ockwig, N.W., Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., (2005), Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks, Accounts of Chemical Research, 38, 176-182.

[3] Spokoyny, A.M., Kim, D., Sumrein, A., Mirkin, C.A., (2009), Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures, Chemical Society Reviews, 38, 1218-1227.

[4] Lampeka, Ya.D., Tsymbal, L.V., (2004), Framework materials based on azamacrocyclic complexes of transition metals and carboxylates, Theoretical and Experimental Chemistry, 40, 345-371.

[5] Yesilel, O.Z., Mutlu, A., Buyukgungor, O.,(2008), A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of $[Cu(pzdca)(H_2O)(en)_2] \cdot H_2O$ and $[Cu(pzdca)(H_2O)(dmpen)_2]$, Polyhedron, 2471-2477.

[6] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Alfi, N., Aghabozorg, H., Attar Gharamaleki, J., Beyramabadi, S.A., Khavasi, H.R., Salimi, A.R., Shokrollahi, A., Aghaei, R., Karami, E., (2011), Syntheses, crystal, molecular structures, and solution studies of Cu(II), Co(II), and Zn(II) coordination compounds containing pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid: comparative computational studies of Cu(II) and Zn(II) complexes, Structural Chemistry, 22, 1365-1377.

[7] Eshtiagh-Hosseini, H., Aghabozorg, H., Mirzaei, M., (2010), *catena*-Poly[diacridinium [zinc(II)-di-μ-pyrazine-2,3-dicarboxylato-$\kappa^3 N^1,O^2:O^3;O^3:N^1,O^2$]]. Acta Crystallographica, Section E66, m882.

[8] Eshtiagh-Hosseini, H., Aghabozorg, H.,Shamsipur, M., Mirzaei, M., Ghanbari, M., (2011), Hydrothermal synthesis, X-Ray crystallography, TGA and SEM analyses and solution studies of a novel Nano-sized 1D zinc(II) coordination Polymer. Journal of Iranian Chemical Society, 8, 762-774.

[9] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Barba, V., (2012), X-Ray structure of a 1D-coordination polymer of copper(II) bearing pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and 2-aminopyrimidine**,** Journal of Serbian Chemistry Society, 77, 67-73.

[10] Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Alfi, N., Mirzaei, M., Fromm, K.M., Shokrollahi, A., Gschwind, F., Karami, E., (2010), Synthesis, X-ray crystal structure, thermal and solution studies of a centrosymmetric metal–organic polymer based on proton transfer methodology, Journal of Coordination Chemistry, 63, 3175-3186.

[11] Yeşilel, O. Z., Mutlu, A., Büyükgüngör, O., (2008), A new coordination mode of pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and its first monodentate complexes: Syntheses, spectral, thermal and structural characterization of $[Cu(pzdca)(H_2O)(en)_2] \cdot H_2O$ and $[Cu(pzdca)(H_2O)(dmpen)_2]$, Polyhedron, 27(11), 2471-2477.

[12] Okubo, T., Kondo, M., Kitagawa, S., (1997), Synthesis, structure, and magnetic properties of one-dimensional copper(II) coordination polymer, [Cu(pyrazine-2,3-dicarboxylate)(H2O)2]·$2H_2O_n$, Synthetic Metals, 85, 1661-1662.

[13] Ptasiewicz-Bąk, H., Leciejewicz, J., (1999), Crystal and molecular structures of nickel(II) complexes with azine-2,3-dicarboxylic and 3-aminopyrazine-2-carboxylic acids, Polish Journal of Chemistry, 73, 717-725.

[14] Tang,Q., Zhang, C-J., Zhang, C-H., Wang, H-Y., Chen, Y-G., Liu, S-X., (2012), Two sandwich-type compounds from Keggin polyoxometalate, d^{10} metals and the product of *in situ* catalyzed decarboxylation of pyrazine-2,3- dicarboxylic acid, Inorganic Chemistry**,** Communications, 15, 238-242.

[15] Gryz, M., Starosta, W., Leciejewicz, J., (2007), Doubly bridged molecular ribbons in the structure of an ionic complex, hydronium zinc(II) pyrazine-2,3-dicarboxylate, Journal of Coordination Chemistry, 58, (11), 931-935.

[16] Günay, G., Yeşilel, O. Z., Soylu, M. S., Keskin, S., Dal, H., (2011), Two novel 2D and 3D coordination polymers constructed from pyrazine-2,3-dicarboxylic acid and chloride bridged secondary building units, Synthetic Metals, 161(21-22), 2471-2480.

[17] Mirzaei, M.,Eshtiagh-Hosseini, H., Hassanpoor, A., Szymańska-Buzar, T., Mague, J.T., Korabik, M., Kochel, A., (2012), Two new Cu^{II} 1D-coordination polymers containing 1,4-pyrazine-2,3-dicarboxylic acid, 2-aminopyridine, and 5-bromo-6-methyl-2-(4-methylpiperazine-1-yl)pyrimidine-4-amine: X-ray crystal structure, spectroscopic and magnetic studies, Inorganica Chimica Acta, 391, 232-238.

[18] Fazil, S., Ravindran, R., Devi, A.S. and Bijili, B.K., (2012), Structural studies of 1- phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1,2-dihydro-1H-pyrazol-4-ammonium-2[(2- carboxyphenyl)- disulfanyl]-benzoate, Journal of Molecular Structure, 1021, 147–152.

[19] Majerz, I. and Olovsson, I., (2010), Influence of proton transfer on the geometry of the donor and acceptor in NHN+ hydrogen bonds, Journal of Molecular Structure, 976, 11–18.

[20] Özdemir, N., (2012), Structural and spectroscopic characterization of 2-mesityl-1Hbenzo[d]imidazol-3- ium chloride: A combined experimental and theoretical analysis, Spectrochimica Acta, Part A, 91, 51-60.

[21] Shehab, O.R. and Mansour, A.M., (2015), Sparfloxacin charge transfer complexes with 2,3-dichloro-5,6- dicyano-1,4-benzoquinone and tetracyanoquinodimethane: Molecular structures, spectral, and DFT studies. Journal of Molecular Structure, 1093, 186-194.

[22] Rzokee, A.A. and Ahmad, A., (2014), Synthesis, spectroscopic studies and thermal analysis of charge- transfer complex of 2,20-bipyridine with 4-hydroxybenzoic acid in different polar solvents, Journal of Molecular Structure, 1076, 453– 460.

[23] Refat, M.S., Adam, A.M.A. and Saad, H.A., (2015), Utility of charge-transfer complexation for the assessment of macrocyclic polyethers: Spectroscopic, thermal and surface morphology characteristics of two highly crown ethers complexed with acido acceptors, J. Mol. Struct., 1085, 178-190.

[24] Gopi, R., Ramanathan, N. and Sundararajan, K., (2015), Hydrogen-bonded complexes of acetylene and acetonitrile: A matrix isolation infrared and computational study, Journal of Molecular Structure, 1083, 364–373.

[25] Weiss, N.M., Waller, A.W. and Phillips, J.A., (2016), Infrared spectrum of CH3CN– HCl in solid neon, and modeling matrix effects in CH3CN–HCl and H3N–HCl, Journal of Molecular Structure, 1105, 341–349.

[26] Perpetuo, G.J. and Janczak, J., (2016), Structural and spectroscopic characterization of 1--(diaminomethylene) thiouron-1-ium benzoate and bis(1-(diaminomethylene)- thiouron-1-ium) phthalate trihydrate, Journal of Molecular Structure, 1105, 434–443.

[27] Dimitrova, Y. and Daskalova, L.I., (2007), Solvent effects on vibrational spectra of hydrogen-bonded complexes of propanedinitrile (malononitrile) and dimethyl sulfoxide (DMSO): Ab initio and DFT studies, Journal of Molecular Structure Theochem, 823, 65–73.

[28] Al-Ahmary, K.M., Habeeb, M. and Al-Solmy, E.A., (2011), Spectroscopic studies of the hydrogen bonded charge transfer complex of 2-aminopyridine with π-acceptor chloranilic acid in different polar solvents, Journal of Moecular Liquids, 162, 129–134.

[29] Alexeev, Y.E., Kharisov, B.I., Hermandez, T.C. and Garnovski, A.D., (2010), Coordination motifs in modern supramolecular chemistry, Coordination Chemistry Review, 254, 794–831.

[30] Stepanovs, D., Jure, M. and Mishnev, A., (2015), Preparation and crystal structure of sildenafil salicylate, Mendeleev Communication, 25, 49–50.

[31] Vepuri, S.B., Devarajegowda, H.C. and Soliman, M.E., (2016), Synthesis, characterization and molecular modelling of a novel dipyridamole supramolecule e X-ray structure, quantum mechanics and molecular dynamics study to comprehend the hydrogen bond structure reactivity relationship, Journal of Molecular Structure, 1105, 194–204.

[32] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan, C., and Şahin, E., (2013), Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel proton salt and its Cu(II) complex. Russian Journal of Coordination Chemistry, 39, 96-103.

[33] Büyükkıdan, N., Büyükkıdan, B., Demir, N., Karahan, C., (2018), Piridin-2,6-dikarboksilik asitin proton transfer tuzu ve bunun Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Dpü Fen Bil. Enst. Dergisi, 41, 1-12.

[34] Büyükkıdan, N., Demir, N., Büyükkıdan, B., (2017), Bazı karboksilik asitlerden elde edilen proton transfer tuzlarının ve Cu (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi 19(2), 137-152.

[35] Singh, K., Siddiqui, H.H., Shakya, P., Bagga, P., Kumar, A., Khalid, M., Arif, M., Alok, S., (2015) Piperazine-A Biologically Active Scaffold. International Journal of Pharmaceutial Science and Research, 6(10), 4145-58.

[36] Cunica, W., Claudia, R. B., (2009). Structure of (2R,3S) - 4-(aryl methyl)-1-(4- hydroxy butyl) piperazine, potential anti malarial agents. Zeitscrift fur krystallographie, 224(9), 461-470.

[37] Bihan, G.L., Rondu, F., Tounian, A.P., (1999). Design and Synthesis of Imidazoline Derivatives Active on Glucose Homeostasis in a Rat Model of Type II Diabetes. 2. Syntheses and Biological Activities of 1,4-Dialkyl-, 1,4-Dibenzyl, and 1-Benzyl-4-alkyl-2-(4’5’-dihydro-1’ H imidazol-2’-yl) piperazines and Isosteric Analogues of Imidazoline. Journal of Medicinal Chemistry, 42(9), 1587-1603.

[38] Acri, J.B., Siedleck, B.K., Witkin, J.M., (1996). Effects of benztropine on behavioral and toxic effects of cocaine: comparison with atropine and the selective dopamine uptake inhibitor 1-[2-(diphenylmethoxy) ethyl]-4-(3-phenyl-propyl)-piperazine. Journal of Pharmacology Experimantal Therapeutics, 277(1), 198-206.

[39] Cecchetti, V., Schiaffella, F., (2000). 1,4-Benzothiazinyloxy alkylpiperazine derivatives as potential antihypertensive agents, Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 10, 465-468.

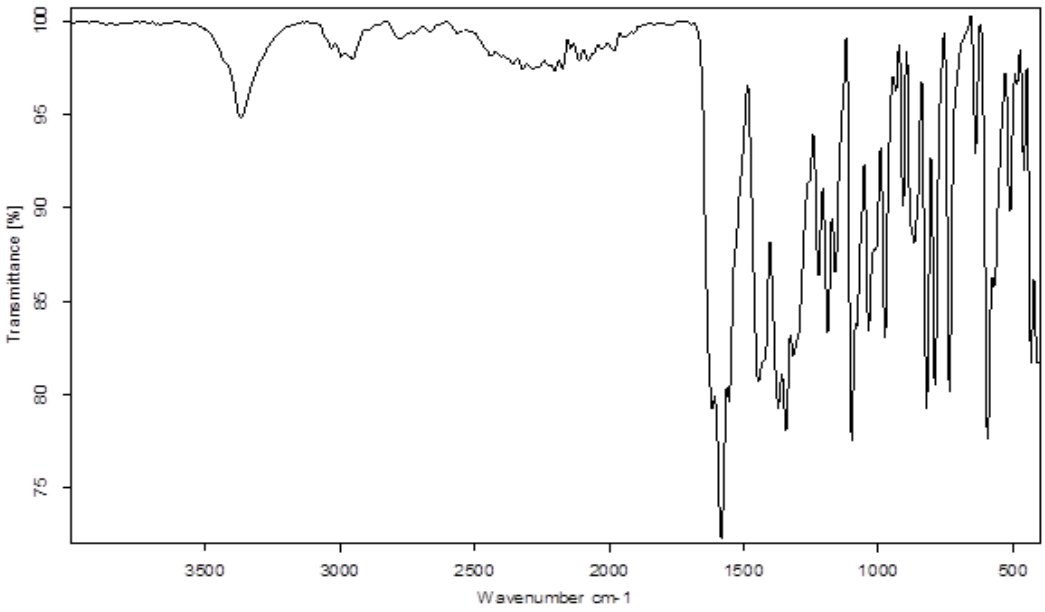
[40] Yenikaya, C., Büyükkıdan, N., Sarı, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M., and Büyükgüngör, O., (2011), Synthesis, characterization, and biological evaluation of Cu(II) complexes with the proton transfer salt of 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 2-amino-4-methylpyridine, Journal of Coordination Chemistry, 64,19, 3353–3365.

[41] Büyükkıdan, N., Yenikaya, C., İlkimen, H., Karahan, C., Darcan, C., Korkmaz, T. and Süzen, Y., (2015), Synthesis, characterization and biological activities of metal(II)dipicolinate complexes derived from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2-(piperazin-1-yl)ethanol, Journal of Molecular Structure, 1101, 139-146.

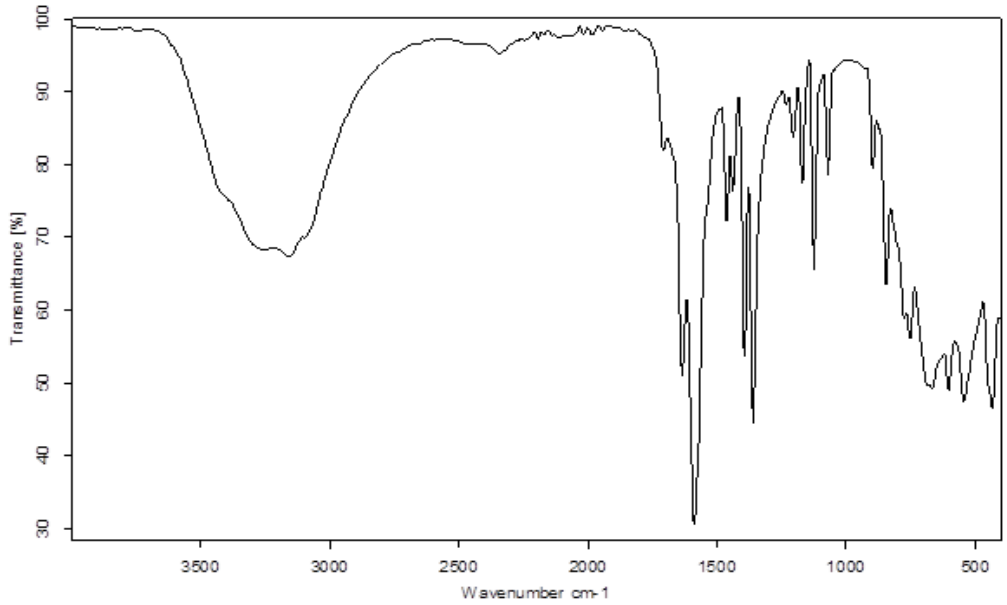
[42] Sallomi, I.J., Shaheen, A.J., (1998), Complexes of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) with ortho-and para-phenylenediamine derivatives, Polyhedron, 17, 1429– 1433.

EKLER

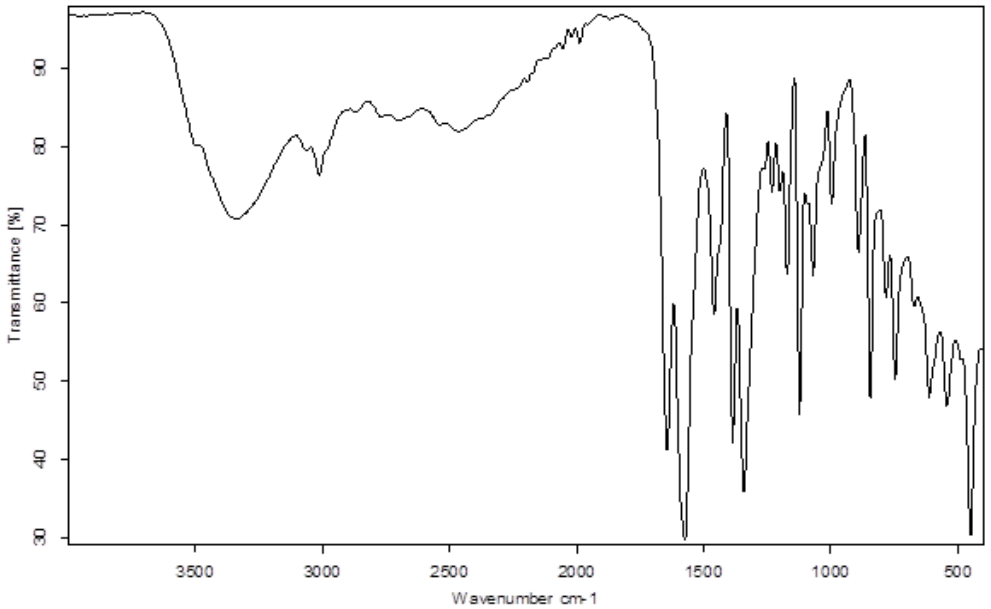
EK A. Proton transfer tuzu (H_2ppz)(H_2pyzdc) (**1**)'in IR spektrumu



EK B. {(H_2Etppz)[Mn(pyzdc)$_2$]}n (**2**) kompleksinin IR spektrumu

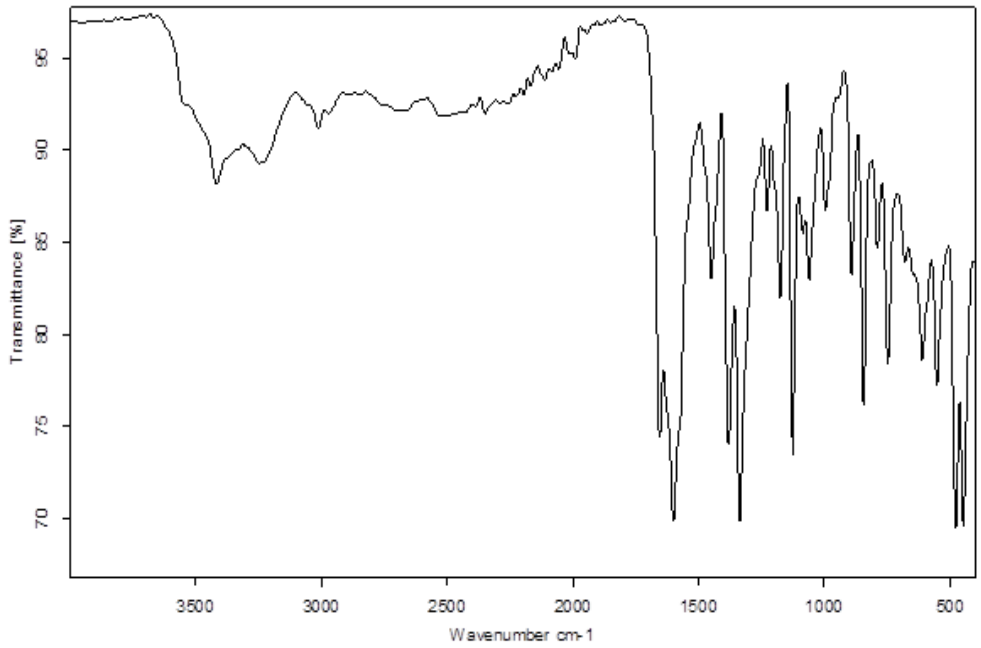


EK C. (H_2Etppz)[Co_3(pyzdc)$_4$(H_2O)$_6$].14H_2O (**3**) kompleksinin IR spektrumu



JSR B
Journal of Scientific Reports

EK D. $(H_2Etppz)[Cu(pyzdc)_2(H_2O)_2].9H_2O$ (**4**) kompleksinin IR spektrumu



EK E. $(H_2Etppz)[Zn_3(pyzdc)_4(H_2O)_6].14H_2O$ (**5**) kompleksinin IR spektrumu