



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ATIK PET'İN HİDROLİZ ÜRÜNLERİNİN ALKİD
REÇİNELERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Kim. Müh. Özlem TUNA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman
Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
Kasım-2011

İSTANBUL

Bu alışma 19.12.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Saadet PABUÇÇUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. M. Çiğdem SAYIL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma, İstanbul Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin **14588** numaralı tez projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans dönemi boyunca her zaman eşsiz yardımlarıyla yanımda olan Sevgili danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gamze Güçlü'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda yardımlarını esirgemeyen Yard. Doç. Dr. Işıl Acar'a ve bütün sorularıma büyük bir sabırla cevaplayıp her zaman destekleyen Kimya Yüksek Mühendisi Ayça Bal'a ve Kimya Yüksek Mühendisi Esra Bulak'a ve de tüm Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Bu sürecin başlangıcından bitişine kadar manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiğim çekirdek aileme (canım annem Servet Tuna ve canım babam Şerafettin Tuna)&büyük aileme, dünyaya gözlerimi beraber açtığım biricik kardeşim Özgür Tuna'ya, her biri hayatımın farklı rengini oluşturan sevgili arkadaşlarım hepsine özellikle can dostum Aslıhan Ural'a, Burçin Koç'a, Ayşin Aslantürk'e, Gülnur Malik'e, Erhan Tektakar'a, Emre Tezel'e, Muhammed Seğmen'e, Sümbül Yılmaz'a, Duygu Kaya'ya ve her zaman duygularımı bütün içtenlikleriyle paylaşan sevgili İBB-İnsan Kaynakları Müdürlüğü-İşçi Tetkik Büro çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Kasım, 2011

Özlem TUNA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. PLASTİKLER.....	3
2.1.1. Plastiklerin Tarihçesi.....	3
2.1.2. Plastiklerin Genel Özellikleri.....	6
2.1.3. Dünyada ve Türkiye’de Plastik Kullanımı.....	6
2.1.4. Plastiklerin Geri Kazanılması	8
2.1.4.1. Gerekliliği	8
2.1.4.2. Geri Kazanım Prosesleri.....	10
2.1.4.3. Plastiklerin Geri Kazanılmasının Faydaları	13
2.1.4.4. Geri Kazanılmış Plastiklerin Kullanımı	14
2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET).....	16
2.2.1. Polietilen Tereftalat (PET) ve Özellikleri	16
2.2.2. PET’in Üretimi.....	18
2.2.2.1. Klasik Metotla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi	19
2.2.2.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi	20
2.2.3. PET’in Kullanım Alanları	20
2.2.4. PET Atıklarının Değerlendirilmesi	22
2.2.5. PET’in Geri Dönüşüm Yöntemleri	23

2.2.5.1. Primer Devreyeye Katma	23
2.2.5.2. Sekonder Devreyeye Katma	24
2.2.5.3. Tersiyer Devreyeye Katma	25
2.2.5.4. Kuaterner Devreyeye Katma	25
2.3. ALKİD REÇİNELERİ	40
2.3.1. Alkid Reçinesi Tanımı ve Tarihsel Gelişimi.....	40
2.3.2. Alkid Reçinelerinin Genel Özellikleri	41
2.3.3. Alkid Reçinelerinin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	42
2.3.3.1. Polioller (Polihidrik Alkolller).....	42
2.3.3.2. Dibazik Asitler	43
2.3.3.3. Trigliseridler (Yağlar) ve Yağ Asitleri	44
2.3.3.4. Kurutucular	48
2.3.4. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması	50
2.3.4.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma	50
2.3.4.2. Yağın Çeşidine Göre Sınıflandırılması	51
2.3.5. Alkid Reçinelerinin Üretim Metodları	51
2.3.5.1. Monogliserid (Alkoliz) Metodu	51
2.3.5.2. Yağ Asidi Metodu	52
2.3.6. Alkid Reçinesi Üretimini Etkileyen Faktörler	53
2.3.7. Alkid Reçinelerinin Modifikasyonu	57
2.3.8. Alkid Reçinesinin Kullanım Alanları.....	59
2.3.9. Alkid Reçineleri Formülasyonu Hesaplama Yöntemi	60
2.4. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYON ÜRÜNLERİNİN ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	62
3. MALZEME VE YÖNTEM	65
3.1. KİMYASAL MADDELER	65
3.2 DENEYSEL YÖNTEMLER	65
3.2.1. PET'in Hidrolizi.....	65
3.2.2. Atık PET'in Hidroliz Ara Ürünlerinin Fraksiyonlarına Ayrılması	66
3.2.3. Atık PET'in Hidroliz Ara Ürünlerinin Karakterizasyonu	66
3.2.3.1. Asit İndisi (AI) Tayini.....	67
3.2.3.2. Hidroksil İndisi (OHI) Tayini.....	67
3.2.3.3. Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR)	68
3.2.3.4. Diferansiyel Scanning Kalorimetre (DSC) Analizleri	69
3.2.4. Alkid Reçinelerinin Hazırlanması	69

3.2.4.1. Alkid Reçinelerinin Asit İndisi Tayini	70
703.2.4.2. Alkid Reçinelerinin Viskozite Tayinleri	70
3.2.5. Alkid Reçinesi Filmlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri.....	71
3.2.5.1. Alkid Reçinesi Filmlerinin Fiziksel Özelliklerini Belirlemek için Uygulanan Testler....	72
3.2.5.2. Alkid Reçinesi Filmlerinin Kimyasal Özelliklerini Belirlemek için Uygulanan Testler.	77
3.2.6. Alkid Reçinelerinin TGA Analizleri	79
4. BULGULAR	81
4.1. ATIK PET'İN HİDROLİZİ DENEMELERİ.....	81
4.2. ATIK PET'İN HİDROLİZİNDEN ELDE EDİLEN ARA ÜRÜNLERDEN ALKİD REÇİNELERİNİN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER.....	90
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	108
5.1. ATIK PET'İN HİDROLİZİ	108
5.2. ATIK PET'İN HİDROLİZ ÜRÜNLERİNİN ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİNDE KULLANIMI	115
5.2.1. Alkid Reçinesi Filmlerinin Fiziksel Özellikleri	116
5.2.2. Alkid Reçinesi Filmlerinin Kimyasal Özellikleri	119
5.2.3. Alkid Reçinesi Termal Oksidatif Bozunma Dayanımları	119
5.3. SONUÇLAR	123
KAYNAKLAR	124
ÖZGEÇMİŞ.....	134

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	:Tüketimin plastıklere göre dağılımı.....	7
Şekil 2.2	:Plastiklerin geri dönüşüm simgesi.....	8
Şekil 2.3	:Plastiklerin kimyasal geri şekil dönüşüm yöntemleri.....	12
Şekil 2.4	:Tereftalik asit ile etilen glikolün kondenzasyon polimerizasyonu	16
Şekil 2.5	:PET'in tekrarlanan birimi.....	17
Şekil 2.6	:Granül halde PET	19
Şekil 2.7	:Çeşitli amaçla kullanılan PET şişeler.....	21
Şekil 2.8	:PET'in geri kazanılmasında kullanılan yöntemler	23
Şekil 2.9	:PET'in kimyasal bozunma reaksiyonları.....	26
Şekil 2.10	:PET'in H ₂ SO ₄ 'lü ortamda hidrolizi.....	27
Şekil 2.11	:PET'in NaOH'li ortamda hidrolizi	30
Şekil 2.12	:PET'in metanolizi.....	37
Şekil 2.13	:Trigliserit oluşum reaksiyonu.....	45
Şekil 2.14	:Wijs metodu reaksiyonları.....	47
Şekil 2.15	:Transisyon metallerinin hidroperoksit oluşturması	48
Şekil 2.16	:Transisyon metallerinin oksijen taşıyıcı olarak etkisi	49
Şekil 2.17	:Monogliserit oluşum reaksiyonu	52
Şekil 2.18	:Diels-Alder termal polimerizasyonu	55
Şekil 2.19	:Çifte bağ taşıyan asitlerin vinil gruplarıyla radikal polimerizasyonu.....	56
Şekil 3.1	:Berghof marka BR-1000 model yüksek basınç reaktörü.....	66
Şekil 3.2	:Digilab FTIR cihazı	68
Şekil 3.3	:Linsesis DSC cihazı.....	69
Şekil 3.4	:Brookfield Viskozimetresi ve RV7 çubukları	71
Şekil 3.5	:Şebeke kesici	72
Şekil 3.6	:Kum aşındırma test cihazı	73
Şekil 3.7	:Darbe dayanımı test cihazı	74

Şekil 3.8	:Erichsen marka kuruma derecesi ölçüm sistemi.....	76
Şekil 3.9	:Erichsen marka Köing sarkacı.....	76
Şekil 3.10	:Gardner Multi-Angle Glosmetre	77
Şekil 3.11	:Alkali,asit ve tuzlu suya dayanım testlerinin uygulanışı	78
Şekil 3.12	:Linseis marka TGA/DTA kombine cihazı.....	80
Şekil 4.1	: Deneme 1'in SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	82
Şekil 4.2	:Deneme 1'in SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	82
Şekil 4.3	:Deneme 1'in SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi	83
Şekil 4.4	:Deneme 2'in SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	83
Şekil 4.5	:Deneme 2'in SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	84
Şekil 4.6	:Deneme 2'in SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi	85
Şekil 4.7	:Deneme 3'ün SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	86
Şekil 4.8	:Deneme 3'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	86
Şekil 4.9	:Deneme 3'ün SÇ(+) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi	87
Şekil 4.10	:Deneme 3'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi	87
Şekil 4.11	:Deneme 4'ün SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğri.....	88
Şekil 4.12	:Deneme 4'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi	89
Şekil 4.13	:Deneme 4'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi	89
Şekil 4.14	:REF A'in asit indisi değişim grafiği.....	91
Şekil 4.15	:REF A'e ait TGA eğrisi.....	91
Şekil 4.16	:%20-SÇ(-)A'in asit indisi değişim grafiği	95
Şekil 4.17	:%20-SÇ(-)A'e ait TGA eğrisi	95
Şekil 4.18	:%40-SÇ(-)A'in asit indisi değişim grafiği	99
Şekil 4.19	:%40-SÇ(-)A'e ait TGA eğrisi	99
Şekil 4.20	:SÇ(+)A'in asit indisi değişim grafiği	104
Şekil 4.21	:SÇ(+)A'e ait TGA eğrisi	104
Şekil 5.1	:PET atıkların hidroliz ara ürünlerinin SÇ(+) fraksiyonlarına ait DSC eğrileri	110
Şekil 5.2	:PET atıkların hidroliz ara ürünlerinin SÇ(-) fraksiyonlarına ait DSC eğrileri	112
Şekil 5.3	:PET atıkların hidroliz ara ürünlerinin SÇ(-) fraksiyonlarına ve PET'e ait FTIR spektrumları.....	114
Şekil 5.4	:Alkid reçinelerinin TG eğrileri.....	123

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 :Çeşitli alanlarda kullanılan plastik tüketiminin toplam tüketim içindeki payı	7
Tablo 2.2 :Türkiye’de ambalaj atıkları ve geri kazanım	9
Tablo 2.3 :Katı atıklardaki plastiğin kaynağı ve geri kazanılan plastiğin potansiyel kullanım alanları.....	15
Tablo 2.4 :PET’in fiziksel ve kimyasal özellikleri	18
Tablo 2.5 :Çeşitli yağlar ve bileşimleri (Keskin, 1987)	46
Tablo 2.6 :Yağların sınıflandırılması	47
Tablo 2.7 :Reaktanların reaksiyon verme sırası	56
Tablo 2.8 :Modifiye alkid reçineleri ve özellikleri (Paksoy, 1999; Yürekli, 1995)	58
Tablo 2.9 :Alkid reçinesi formülasyon hesabı 1	60
Tablo 2.10 :Alkid reçinesi formülasyon hesabı 2.....	61
Tablo 4.1 :REF A’in formülasyonu.....	90
Tablo 4.2 :REF A’in fiziksel özellikleri	92
Tablo 4.3 :%3’lük NaOH çözeltisinin REF A filmleri üzerindeki etkisi	92
Tablo 4.4 :0,1 M NaOH çözeltisinin REF A filmleri üzerindeki etkisi	92
Tablo 4.5 : Çeşitli çözücülerin REF A filmleri üzerindeki etkileri	93
Tablo 4.6 :Suyun REF A filmleri üzerindeki etkisi.....	93
Tablo 4.7 :%20-SÇ(-)A’in formülasyonu	94
Tablo 4.8 :%20-SÇ(-)A’in fiziksel özellikleri.....	96
Tablo 4.9 :%3’lük NaOH çözeltisinin %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi	96
Tablo 4.10 :0,1 M NaOH çözeltisinin %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi	97
Tablo 4.11 :Çeşitli çözücülerin %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkileri.....	97
Tablo 4.12 :Suyun %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi	98
Tablo 4.13 :%40-SÇ(-)A’in formülasyonu	98
Tablo 4.14 :%40-SÇ(-)A’in fiziksel özellikleri.....	100

Tablo 4.15	:%3'lük NaOH çözeltisinin %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi.....	100
Tablo 4.16	:0,1 M NaOH çözeltisinin %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi	101
Tablo 4.17	:Çeşitli çözücülerin %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkileri.....	101
Tablo 4.18	:Suyun %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi	102
Tablo 4.19	:%60-SÇ(-)A'in formülasyonu	102
Tablo 4.20	:SÇ(+)A'in formülasyonu	103
Tablo 4.21	:SÇ(+)A'in fiziksel özellikleri	105
Tablo 4.22	:%3'lük NaOH çözeltisinin SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkisi.....	105
Tablo 4.23	:0,1 M NaOH çözeltisinin SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkisi.....	106
Tablo 4.24	:Çeşitli çözücülerin SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkileri.....	106
Tablo 4.25	:Suyun SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkisi	107
Tablo 5.1	:Atık PET'in hidroliz reaksiyonlarından elde edilen ara ürünlerin AI, OHI sonuçları ve teorik molekül ağırlığı değerleri	109
Tablo 5.2	:Alkid reçineleri	115
Tablo 5.3	:Alkid reçinesi filmlerinin kuruma dereceleri.....	117
Tablo 5.4	:Alkid reçinesi filmlerinin fiziksel özellikleri.....	118
Tablo.5.5	:Hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin %3'lük NaOH çözeltisine dayanımları.....	119
Tablo.5.6	:Hava kurumalı filmlerinin 0,1M NaOH çözeltisine dayanımları	120
Tablo.5.7	:Hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin çözücü dayanımları.....	121
Tablo.5.8	:TG eğrilerinden elde edilen belli ağırlık kaybı değerlerine karşı gelen sıcaklıklar.....	122

SEMBOL LİSTESİ

K	: Disosiasyon Sabiti
AI	: Asit İndisi
N	: Çözelti Normalitesi
F	: Çözelti Faktörü
S	: Çözelti Sarfıyatı (ml)
T	: Örnek Miktarı (g)
OHI	: Hidroksil İndisi
S_ş	: Şahit için Çözelti Sarfıyatı
S_ö	: Örnek için Çözelti Sarfıyatı
M_o	: Komponentlerin Mol Miktarı Toplamı
M_n	: Sayısal Ortalama Molekül Ağırlığı
F_{av}	: Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite Sistemi
P	: İhtimaliyet Sistemi
A_N	: Asit İndisi Sistemi
K	: Alkid Sabiti
R	: Baz Ekivalenin Asit Ekivalenine Oranı
e_B	: Baz Ekivaleni Toplamı
e_A	: Asit Ekivaleni Toplamı
u	: Monoasit Ekivaleni
t	: Tetrol Ekivaleni
E	: Ekivalen Tartı
F	: Fonksiyonel Grup Sayısı
GP	: Gliserinin Primer Hidroksil Grubu
GS	: Gliserinin Sekonder Hidroksil Grubu
FA 1	: Ftalik Anhidridin Primer Karboksil Grubu
FA 2	: Ftalik Anhidridin Sekonder Karboksil Grubu
YA	: Yağ Asidinin Karboksil Grubu

ÖZET

ATIK PET' İN HİDROLİZ ÜRÜNLERİNİN ALKİD REÇİNELERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında, kullanılmış PET su şişelerinin parçalanıp, öğütülmesiyle elde edilen 4-8 mesh elek aralığındaki atık PET'in hidrolizi, farklı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Atık PET'in farklı miktarlarda su (PET/H₂O molar oranı 1/5; 1/10; 1/20) kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonları çinko asetat katalizörlüğünde, 200 and 230⁰C' de yapılmıştır. Depolimerizasyon reaksiyonundan sonra, ürün üç kez kaynama noktasındaki sıcak su ile ekstrakte edilmiş ve suda çözünmeyen fraksiyon elde edilmiştir. Takiben süzüntü soğutulmuş (4⁰C) ve suda çözünen fraksiyon elde edilmiştir. Hidroliz ara ürünlerinin karakterizasyonu, asit indisi, hidroksil indisi tayinleri ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir ve bu ürünlerin termal analizi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılarak yapılmıştır. Tez kapsamında elde edilen hidroliz ara ürünleri, uzun yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmıştır. Ftalik anhidrit (referans alkid reçinesi) veya atık PET'in depolimerizasyon ürünleri (PET esaslı alkid reçinesi), pentaeritritol, soya yağı asidi ve glikol yada depolimerizasyon ürünleri kullanılarak beş adet alkid reçinesi hazırlanmıştır. Bu alkid reçinelerinin, kuruma derecesi, sertlik, aşınma dayanımı, darbe dayanımı, adhezyon, su dayanımı, alkali dayanımı, asit dayanımı, tuzlu su dayanımı, çözücü dayanımı, termal oksidatif bozunma dayanımı ve çevre koşullarına dayanımı gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. PET esaslı reçinelerin fiziksel ve kimyasal film özelliklerinin referans reçineler ile benzer olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, PET esaslı alkid reçinelerinin kuruma derecesi, sertliği ve alkali dayanımları da daha üstündür.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HYDROLYSIS PRODUCTS OF WASTE PET ON THE PROPERTIES OF ALKYD RESINS

In this study, hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) wastes obtained from grinding of post-consumer water bottles sieved to obtain a 4-8 mesh fraction were carried out in different condition. Hydrolysis of waste PET with different amounts of water (PET/H₂O molar ratio 1/5; 1/10; 1/20) was carried out in the presence of zinc acetate as catalyst at 200 and 230 °C. After the depolymerization reaction, product was extracted three times with one liter of boiling water and water insoluble fraction was obtained. Then, the filtrate was cooled (4°C) and water soluble fraction was obtained. Hydrolysis intermediate products were characterized by acid value, hydroxyl value, , Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the thermal properties of these products were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Hydrolysis intermediate products obtained in this thesis were used in the synthesis of long oil alkyd resins. Five alkyd resins were prepared from phthalic anhydride (reference alkyd resin) or depolymerization product of the waste PET (PET-based alkyd resin), penteritytrithol, soybean oil fatty acid and glycol (reference alkyd resin) or depolymerization product of the waste PET (PET-based alkyd resin). The physical and chemical properties such as drying degree, hardness, abrasion resistance, impact resistance, adhesion, water resistance, alkaline resistance, acid resistance, salt water resistance, solvent resistance, thermal oxidative degradation resistance (with thermogravimetric analysis, TGA) and the resistance to environmental conditions of these alkyd resins were investigated. Physical and chemical film properties of the waste PET-based resins were found to be compatible with the properties of the reference resins. Furthermore, drying degree, hardness and alkaline resistance of the PET-based alkyd resins are better than these properties of the reference alkyd resin.

1. GİRİŞ

II. Dünya Savaşı'ndan sonra polimer teknolojisindeki hızlı gelişmeler sayesinde hammadde hazırlama maliyetlerinin azalması, şekillendirme kolaylığı, seri üretime uygunluk, korozyona dayanıklılık ile hafif ve ucuz olma gibi özelliklere sahip plastiklerin günlük kullanıma girmesi ve hızla yaygınlaşması kaçınılmaz olmuştur. 21. yüzyıl da artık hayatımızın her alanında oldukça geniş paya sahip olan plastiklerin en önemli kullanım alanlarından biri de tüketim hızı ve buna bağlı olarak atık üretme hızı çok yüksek olan ambalaj sektörü olup, bu sektörün öncü plastiği ise polietilen tereftalat(PET)'tir. Bu yüzden ambalaj atıklarının önemli bir kısmını oluşturan PET atıkların geri dönüşümü, çevresel ve ekonomik etkilerden dolayı günümüzde oldukça önem kazanmıştır.

PET atıkların değerlendirilmesi için primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner devreye katma yöntemleri kullanılabilmesine rağmen bunlar içerisinde en çok tercih edilen yöntem, tersiyer devreye katma yöntemleri içerisinde değerlendirebileceğimiz, kimyasal reaksiyonla monomer ve oligomer karışımlarına dönüştürülen PET atıkların, alkid reçineleri, doymamış poliester reçineleri gibi farklı polimerlerin üretiminde kullanımıdır.

Alkid reçineleri üstün performansları, kolay uygulanabilir olmaları ve çok yönlü kullanım özellikleri nedeni ile boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan temel sentetik reçinelerdir. Standart alkid reçineleri, yağ ya da yağ asidi, poliol ve dibazik asit kullanılarak farklı yağ yüzdelerinde üretilebilirler. Alkid reçineleri, içerdikleri yağ yüzdesine bağlı olarak uzun yağlı (%55 ve üzeri), orta yağlı (%45-55) ve kısa yağlı (%45 ve altı) olarak sınıflandırılırlar. Uzun ve orta yağlı alkid reçineleri, genellikle doymamış yağ veya yağ asitleri kullanılarak üretilirler ve hava kurumalı dekoratif boyaların üretiminde kullanılırlar.

Bu tez çalışmasında amacımız, kullanılmış PET şişe atıklarının hidrolizini farklı şartlarda gerçekleştirilerek elde edilen monomer ve oligomer karışımlarının özelliklerini incelemek ve takiben bu ürünleri, belli oranlarda uzun yağlı alkid reçinesi formülasyonlarına katarak, alkid reçinelerinin özellikleri üzerine atık PET'den elde edilen ara ürünlerin olumlu ve olumsuz etkilerini incelemektir.

Öncelikle bu tez çalışmasında, kullanılmış PET su şişelerinin parçalanıp, öğütülüp elenmesi sonucu elde edilen belli elek aralığındaki atık PET'in farklı şartlardaki hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidroliz ürünlerinin hidroksil indisleri ve asit indisleri tayin edilerek bu ürünler uzun yağlı alkid reçinelerinin eldesinde belirli oranlarda kullanılmışlardır. Özellikleri, atık PET'den üretilen alkidlerin özellikleri ile karşılaştırmak amacıyla aynı şartlarda karşılaştırma alkidleri hazırlanmış ve takiben üretilmiş olan alkid reçinelerinden hazırlanan filmlere yüzey örtü maddelerine uygulanan fiziksel ve kimyasal dayanım testleri uygulanarak hidroliz ara ürünlerin reçine özelliklerine etkisi incelenmiştir.

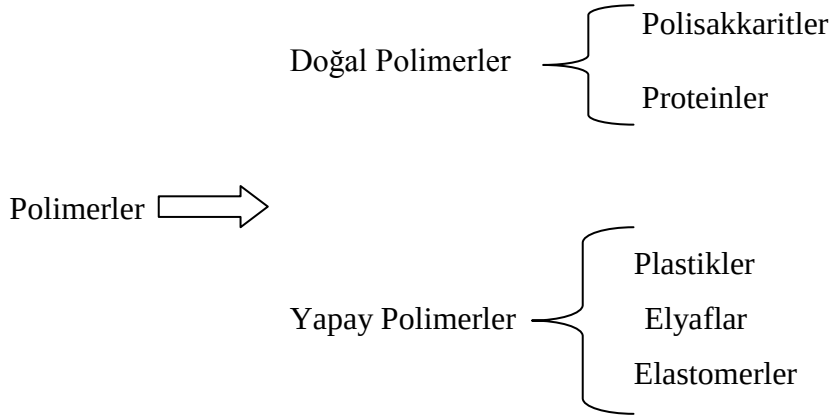
Bu tezin, Genel Kısımlar bölümünde; plastikler, plastiklerin geri kazanımı, PET, PET'in geri kazanım yöntemleri, alkid reçineleri hakkında bilgi verilmiş ve hidroliz ile ilgili bugüne kadar yapılmış çalışmalar özetlenmiştir. Malzeme ve Yöntem bölümünde; PET'in hidrolizi, elde edilen ürünlerin saflaştırılması ve karakterizasyonu amacıyla kullanılan analiz yöntemleri ve cihazlar, alkid reçinelerinin hazırlanması, alkid reçinelerinden hazırlanan filmlere uygulanan yüzey örtü testleri, hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular bölümünde; tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler açıklanmıştır. Tartışma ve Sonuç bölümünde ise, elde edilen tüm bulgular sunularak, elde edilen sonuçlar, kendi aralarında ve literatürdeki veriler ile karşılaştırmalı olarak incelenerek değerlendirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PLASTİKLER

Plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşmaktadır. Polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılarıdır. Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen yunanca "plastikos" sözcüğünden gelir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırıldıklarında yapay polimerler sınıfında yer alan plastikler; kullanışlı, hafif ve dayanıklı ürünler sunmasının yanı sıra toplumun artan ihtiyaçlarını karşılama konusundaki üstünlüğü ile 21. Yüzyılda hayatın önemli bir parçası haline gelmişlerdir.



2.1.1. Plastiklerin Tarihçesi

İngiliz mucit John Osborne 17. Yüzyılda doğal bir plastik olan boynuzu ısıtıp kalıplamıştır. 19 yy da orta gelirli insanların boynuz endüstrisini keşfetmesi ile bu sektör hızla gelişmiştir.

1847’ de tropikal ağaçlardan elde edilen sakızlar özellikle kauçuk ve gutta percha olağanüstü bir ilgi görmüştür. Gutta percha 1850’lerde telgraf tellerinin kaplanarak korunması amacı ile kullanılmaya başlanmıştır.

Yarı sentetik plastiklerin tarihçesi 100 yıl önceye dayanır, fakat diğer malzemelere kıyasla plastikler aralarında en modern olanıdır. Geçtiğimiz yüzyılda plastiklerin kullanımı, toplumu milenyuma taşıyacak teknolojik ilerlemelere yol açmıştır. Her ne kadar plastiklere modern malzeme denilse de 20. Yüzyıldan öncede doğal polimerlerin varlığı bilinmektedir.

Ticari olarak yapılan ilk plastikler yarı sentetiktir. Bunlar, genellikle pamuk artıklarından elde edilen selülozdan üretilmiştir. İnsan yapımı ilk plastik Alexander Parkes tarafından 1862 yılında pamuk artıklarının nitrik asitle muamelesinden elde edilmiştir. Parkesin adı verilen bu malzeme kullanılarak, takılar, bıçak sapları, kutular ve daha birçok ürün üretilmiştir. Bu yarı sentetik plastiği küçük miktarlarda hazırlanması kolay olmuş, ancak endüstriyel olarak üretilmemiştir.

1870 yılında Amerikalı matbaacı John Wesley Hyatt, ticari bakımından ilk başarılı plastik olan Selüloid'i üretmiştir. Bu keşif fildişinin ve kaplumbağa kabuğunun yerine kullanılabilen bir materyal oluşturulmasını sağlamıştır. Selüloid, bilardo topları, bıçak sapları ve fotoğraf filmi gibi birçok ürünün yapımında kullanılmıştır.

Selüloz nitrat türevlerinin yanıcı özelliğe sahip olmaları kullanım alanlarını kısıtladığından 1900'lerin başlarında selüloz asetat kullanılmaya başlanmıştır.

1907 yılında Belçikalı kimyager Leo Baekeland çok sert ve koyu renkli bir plastik olan bakaliti üretmiştir. Bu madde tümüyle sentetik olan ilk plastiktir.

Baekeland kendi tasarladığı ve Bakalizer diye isimlendirdiği bir düzenele sıcaklığı ve basıncı değiştirerek uçucu kimyasalların tepkimelerini kontrol ediliyordu. Bu düzeneği kullanarak çabucak katılaşan ve içinde olduğu kabın şeklini alan bir malzeme elde etmiştir. Bu malzeme, yanmayan, erimeyen, bilinen çözücülerde çözünmeyen ve sertleştikten sonra hiçbir değişim göstermeyen bir malzemedir. Böylece ilk termoset plastik elde edilmiştir.

1922 yılında Alman kimyager Hermann Staudinger tüm plastik endüstrisinin yönünü değiştirecek bir keşif yapmıştır.

Kauçuk ile çalışmalar yaparken plastiklerin binlerce molekülün birleşmesi ile elde edilen zincirlerden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bu buluş birçok yeni plastik üretiminin önünü açmıştır.

1930'lardaki iki buluş plastik endüstrisini hızla geliştirmiştir. Öncelikle üreticiler petrolden plastik elde etmişlerdir. Bu yolla, polistiren, akrilik polimerler ve polivinil klorür elde edilmiştir. İlk epoksi reçineler 1938' de sentezlenmiş ve yapıştırıcı özelliklerinden dolayı dişçilikte ve eczacılıkta geniş kullanım alanları bulmuşlardır.

İkinci Dünya Savaşı, plastik endüstrisinin gelişmesinde büyük rol oynamıştır. Polietilen, polistiren, poliester ve silikonlar bu dönemde geliştirilmiştir.

Tümüyle yapay ilk lif, Naylon, 1920'lerde keşfedilmiş olmasına rağmen 1940'lara kadar önemi ortaya çıkmamıştır. Uzun lifler haline getirilebilen Naylon, paraşüt üretiminden döşeme sektörüne kadar birçok alanda kullanılmıştır.

Polivinil klorünün önemi bu yıllarda ortaya çıkmış ve özellikle müzik sektöründe çok ilgi görmüştür. 1950'lerde gelişen popüler müzik, plakların üretiminde kullanılan poli vinilklorünün önünü açmıştır.

1956 yılında ise otomotiv sektörü plastikle tanışmıştır, citroen DS modelinin tavanı cam elyaf ile güçlendirilmiş doymamış poliesterlerden üretilmiştir. Bu tarihten sonra, poliester ve cam elyaf bileşimi araba ve tekne gövdelerinde kullanılan popüler bir malzeme haline gelmiştir.

Özellikle İkinci Dünya Savaşı sırasında doğal polimerlere erişim kolay olmadığı için, plastiklerin sentetik olarak üretilmesi tercih edilmeye başlanmıştır. Gün geçtikçe gelişen sentetik plastik sektörünün, kömür ve selülozun yanı sıra en büyük hammaddesi petroldür.

Dünyada üretilen petrolün %4 'ü kadarı plastik üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen plastiğin %75-80'i buzdolabı, çamaşır makinesi, televizyon, otomobil, ev ve bahçe mobilyaları gibi dayanıklı tüketim mallarında kullanılmaktadır.

%20-25'i ise ambalaj sektöründe kullanılmakta, bunun da %50 kadarı plastik variller, bidonlar, çöp kutuları gibi dayanıklı ambalajlardan oluşmaktadır (Kıralp ve diğ, 2006).

2.1.2. Plastiklerin Genel Özellikleri

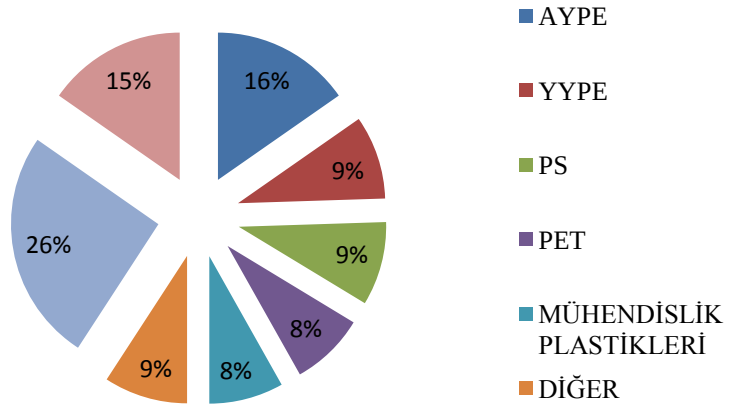
Plastikler, üstün özellikleri ve kullanım amacına bağlı olarak çeşitli katkı maddeleri (kararlılık sağlayıcılar, antioksidanlar, plastikleştiriciler, alevlenmeyi geciktiriciler, renklendiriciler vb gibi) ilavesiyle farklı özelliklerde üretilebilir olmaları nedeniyle günlük hayatımızda pek çok uygulamada kullanım alanı bulmaktadırlar. Plastiklerin üstün özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- Dayanıklı olmaları
- Hafif olmaları
- Emniyetli olmaları
- Çok çeşitli şekillere sokulabilirlikleri
- Fiyat avantajına sahip olmaları
- Yaşam boyu değerlendirildiklerinde kaynak tasarrufu sağlayabilmeleri
- Farklı özelliklerde ürün eldesinin mümkün olması.

2.1.3. Dünyada ve Türkiye’de Plastik Kullanımı

Plastiklerin kullanımı 1970’lerden itibaren artış göstermiş ve sağladığı birçok avantaj kullanımlarını arttırmıştır. Bu avantajları; plastik malzemeler hafif olduklarından taşıma maliyetlerinin düşük olması, plastikten üretilen kapların dayanıklı ve oldukça güvenli olması, esnek veya sert biçimlerde üretilebilmeleri, yalıtkanlık özelliğine sahip olmaları ayrıca nemli yiyecekler için kullanıma ve mikrodalga fırında kullanıma elverişli olmalarıdır (Hard, 2001; Güler, Çobanoğlu, 1997). Bunların yanında plastiklerin, sağladığı ekonomik avantajlar ve işlenebilme kolaylığı nedeniyle demir, tahta ve cam gibi klasik malzemelerin yerine alternatif olarak kullanılmaya başlandığından beri tüketimleri de hızla artmaktadır. 1990 yılında 86 milyon ton olan dünya plastik tüketimi, 2003 yılında 176 milyon tona çıkmıştır.. Bölgesel bazda değerlendirildiğinde, dünya plastik malzeme tüketiminde Japonya dışındaki Güney Asya, Kuzey Amerika ve Batı Avrupa ülkelerinin en büyük paya sahip oldukları ve plastik tüketiminin ülkelerin gelişmişlik oranı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Türkiye’de plastik tüketiminin ağırlığını polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polistiren (PS) gibi plastikler oluşturmaktadır. PE ambalaj filmlerinde, sera örtülerinde, sulama borularında, varil, bidon ve şişe üretiminde ve ev eşyalarında, PP büyük poşet, çuval, oryente edilmiş film ve sentetik elyaf üretiminde, sıhhi tesisat borularında ve ev eşyalarında, PVC profil, lambri ve borularda, ambalaj filmlerinde, suni deri üretiminde, PS ise ambalaj kaplarında ve ev gereçlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Ambalaj malzemesi olarak giderek yaygınlaşan PET’in hızla gelişen dayanıklı tüketim ve otomotiv sektörlerinde kullanılan mühendislik plastiklerinde iki basamaklı talep artışı gerçekleşmektedir.



Şekil 2.1: Tüketime göre plastiklere göre dağılımı (Savaşçı ve diğ, 2002)

Plastiklerin uygulama alanlarına göre tüketim yüzdelerinin dağılımında görüldüğü gibi ülkemizde de dünya ile paralel olarak ilk sırada ambalaj sektörü yer almaktadır (Savaşçı ve diğ, 2002). Tablo 2.1’de plastik tüketiminin çeşitli alanlara dağılımı verilmiştir.

Tablo 2.1: Çeşitli alanlarda kullanılan plastik tüketiminin toplam tüketim içindeki payı (Savaşçı ve diğ, 2002)

Kullanım Alanı	Topla Tüketim İçindeki Payı %
Günlük Kullanımlar	7
Otomotiv ve Havacılık	9
Elektrik-Elektronik	24
İnşaat	29
Ambalaj	31

Artan sanayileşme ile birlikte üretimin artması sonucunda ihtiyaç duyulan ambalaj malzemeleri ilk başta doğal hammaddelere karşılanmaya çalışılmış, zamanla bu tür ambalajların yerini birçok üstün özelliklere sahip olan petrokimyasal kökenli plastik ambalajlar almaya başlamıştır (Eröztürk, 1997).

Bir ürünü sağlıklı, zarar görmeden ve değerini kaybetmeden saklamak ambalaj sektörünün önceliğidir. Ambalaj, çağımızın gereği, yaşamımızın vazgeçilmez bir parçasıdır, Plastiklerin gıda ambalajı olarak kullanılması; gıdayı dış etkenlerden koruması, raf ömrünü uzatması açısından büyük yarar sağladığı gibi hafif olması nedeni ile maliyet tasarrufu sağlamaktadır. Bütün bu nedenlerden dolayı ambalaj sektörü, plastik tüketen sektörler arasında %36'lık payı ile en büyüğüdür. Plastik ambalaj uygulamaları arasında filmler, torbalar, katı ve sıvı yiyecek-içecek kapları, bidonlar, deterjan ve kozmetik ürün şişeleri ve köpük kaplar sayılabilir (Kıralp ve diğ, 2006).

2.1.4. Plastiklerin Geri Kazanılması

2.1.4.1. Gerekliliği

Yeniden değerlendirilme imkanı olan atıkların çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden geçirilerek ikincil hammaddeye dönüştürülerek tekrar üretim sürecine dahil edilmesine geri dönüşüm denir. Diğer bir tanımlamayla herhangi bir şekilde kullanılarak kullanım dışı kalan geri dönüştürülebilir atık malzemelerin çeşitli geri dönüşüm yöntemleri ile hammadde olarak tekrar imalat süreçlerine kazandırılması olarak tanımlanabilir.



Şekil 2.2: Plastiklerin geri dönüşüm simgesi

Günümüzde artan nüfusa ve sanayileşmeye bağlı olarak ciddi boyutlara uzanan katı atık sorununa çözüm bulabilmek için; atığın kaynağında önlenmesi veya azaltılması, katı atık içinde yer alan çeşitli maddelerin geri döndürülmesi ve yeniden kullanımı ve de yeniden kullanılamayacak kısmın emniyetli bir biçimde yok edilmesi ve/veya depolanmasını içeren politikalar belirlenmiştir. Bu politikalar, polimerik malzemeler arasında tüketim miktarı ve tüketim artış hızı en çok olan plastikler için de benimsenmiştir.

Plastiklerin şişe, kap, bidon vb. ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılması ve yoğunluklarının düşüklüğü nedeniyle, oluşturdukları atıklar ağırlıkça önemli miktarlara ulaşmalar bile hacimsel olarak çok büyük oranlara ulaşabilmektedir. Buna bağlı olarak katı atıklar içerisindeki plastiklerin önemli bir kısmını ambalaj malzemelerinin oluşturduğu söylenebilir. Bunun doğal sonucu olarak plastik ambalaj malzemelerin geri kazanım ve geri dönüşümü gerek dünyada gerekse ülkemizde çevresel ve ekonomik bir değer haline gelmiştir (Kıralp ve diğ, 2006; Savaşçı ve diğ, 2002).

Tablo 2.2’de belli başlı ambalaj atıklarının geri dönüşüm oranları karşılaştırma amaçlı olarak sunulmuştur.

Tablo 2.2: Türkiye’de ambalaj atıkları ve geri kazanım
(Dünya Gazetesi; Plastik&Kauçuk eki, 2002)

	Pazara Sunulan (ton/yıl)	Geri Kazanılan (ton/yıl)	Geri Dönüşüm (yüzde)
Kağıt Karton	1 850 000	700 000	36
Plastik	550 000	170 000	30
Metal	150 000	50 000	30
Cam	350 000	80 000	25
Toplam	2 900 000	1 000 000	35

Plastiği geri dönüştürme çalışmaları plastiğin kullanımına paralel olarak son yıllarda birkaç kat artmış ve hızla yaygınlaşmıştır. Nitekim 1990 ile 1996 yılları arasında çöpe atılan plastik malzeme miktarı bu geri dönüşüm çalışmaları sayesinde ağırlıkça %20 civarında azalma göstermiştir. Günümüzde ise, atık plastiklerin toplanması ve tekrar değerlendirilmesi konusunda her yıl artış gözlenmektedir.

Bu artışı PET açısından değerlendirmek için Petcore'un yayınlamış olduğu raporlardan yararlanacak olursak, Avrupa'da 2010 yılında 1,45 milyon ton atık PET toplandığını ve 2009 yılına göre toplanan atık PET miktarında %6,5'luk bir artış gözlemlendiğini söyleyebiliriz (Petcore, 2011).

2.1.4.2. Geri Kazanım Prosesleri

Evsel katı atıkların işleme yöntemi, 1990'lı yıllarda Avrupa'da ülkeden ülkeye farklılıklar içermekte olup bu farklılıklara bağlı olarak katı atıklardaki plastiğin geri kazanım yöntemleri de çeşitlilik göstermekteydi. Örnek vermek gerekirse, o yıllarda katı atıkların Fransa'da %32'si, İsveç'te %50'si, Danimarka'da %65'i ve İsviçre'de %80'i toprağa gömülürken Almanya'da katı atıklardaki değişik maddelerin geri toplanarak malzeme olarak kullanımı uygulaması başlamıştır.

Malzeme Olarak Geri Kazanım: Plastiklerin katı atıklardan plastik malzeme olarak geri kazanılmasının genel olarak aşamaları; plastiklerin katı atıklardan toplanması, gerekiyorsa toplanan atıkların sıkıştırılıp yoğunlaştırılması ve yoğunlaştırılan atık plastiklerin sınıflandırılarak işlenmesidir.

Plastiklerin geri dönüşümü şu şekilde özetlenebilir; ilk adım toplanan plastiklerin geri dönüşüm tesisine taşınmasıdır. Malzemeler tesiste önce sarsıntılı bir elekten geçirilerek gevşek haldeki toprak, çamur gibi istenmeyen maddelerden temizlenip, konveyör bant sonunda malzemeler elektromagnetik alandan geçirilerek çelik ve teneke malzemeler diğerlerinden ayrıştırılır. Geriye kalan plastikler ayrıştırma bandı üzerinde kimlik kodlarına göre ayrılır. Geri dönüşüm bandı üzerinde giden plastik malzemeler görünür hafif ışın ile PET ve yüksek yoğunluklu polietilen ve X-ışını ile PVC ayrıştırılabilir. Kodlarına göre ayrılan plastikler, bir ön yıkamadan sonra granül hale getirilip, daha sonra yeniden şekillendirilmesi ile ikincil ürün üretiminde veya düşük endüstriyel hammadde olarak kullanıma tekrar sunulabilmektedirler.

Plastiklerin malzeme olarak geri kazanımının temelinin, ilk aşama olan plastiklerin katı atıklardan sağlıklı bir biçimde toplanması oluşturmaktadır. Bu konuda sağlıklı ve verimli bir geri kazanılabilirlik için tercih edilen yöntem, atıkların kaynağında sınıflandırılarak toplanmasıdır.

Bunun etkinliği bu konuyla ilgili yönetmelik ve tüzüklerle desteklenmektedir. Entegre Katı Atık Yönetim sistemine göre geri kazanım; yeniden kullanım, organik veya maddesel geri dönüşüm veya enerji kazanımı amacıyla atıkların ayrı ayrı toplanarak tasnif edilmesidir. Buna göre plastik atıklar, plastik yan ürün veya ürünlerinin elde edildiği tesislerde, kullanım sonrasında sanayi bölgelerinde ve konutlar için toplama yerleri bulunmadığından toplayıcılar tarafından biriktirilmektedir. Bu şekilde daha temiz ve fazla miktarda atık daha ekonomik bir şekilde toplanabilmektedir. Böylesi bir modelin toplanacak malzemenin kalitesini artırmaktan, düzenli depolama alanlarından sağlanacak hacimsel tasarrufa kadar birçok faydası bulunmaktadır. Yani evsel nitelikli ambalaj atıklarının geri kazanımı için en uygun model, kaynakta ayrı toplamaktır. Ayrıca Avrupa’da bu konuyla ilgili çeşitli yaptırımların yanında yoğun bir kamuoyu bilinçlendirilmesi ve eğitim programları da yürütölmektedir (Kıralp ve diğ, 2006; Savaşçı ve diğ, 2002).

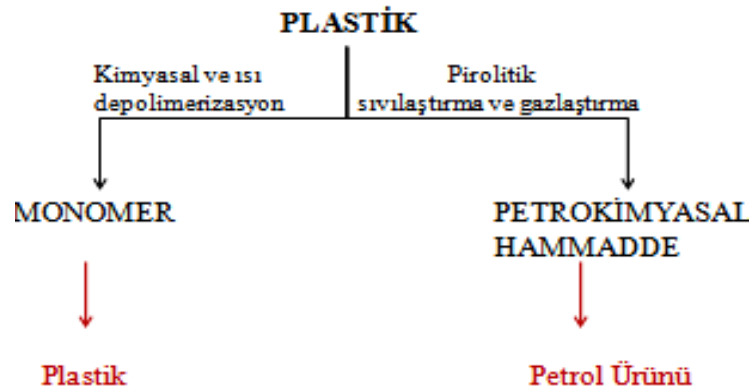
Plastiklerin hacim/ağırlık oranının yüksek oluşu nedeniyle etkin ve ekonomik bir biçimde toplanarak değeriendirilmesinde oluşan ciddi sorunların giderilmesi için kamyon üstüne ve belirli noktalara sabit plastik sıkıştırma makineleri yerleştirilmektedir. Bu makineler kullanılarak toplanan plastiklerin hacimlerinde % 90’lara varan hacim azalması sağlanır ve buna bağılı olarak atık plastiklerin bulundukları yerden işlenecekleri yere taşınma maliyetinde % 60’lara varan azalma elde edilmektedir.

İkinci aşama olan plastiklerin sınıflandırılmasında ki temel amaç; geri kazanılan plastiğin mümkün olabilen en ileri düzeydeki saflıkta ve değışmeyen spesifikasyonda eldesidir. Bunun amaçla yani plastik şişelerin homojen sınıflandırılması için, önce renklerine göre bir sınıflandırma yapılır ve farklı renklerden yapılmış kapak-kapsül ve diğeri malzemelerden ayrıştırılırlar. Daha sonra türlerine göre sınıflandırmak için Infrared spektrofotometresinden (IR), X-ışınlı ve optik sensörlü sistemlerden yararlanılır. Son zamanlarda ise, çok katmanlı (ko-ekstrüde) plastikleri ve bir plastiğin değışik türlerini otomatik olarak ayırıp sınıflandırabilecek “on line” sistemler geliştirilmeye başlanmıştır (Kıralp ve diğ, 2006).

Atık plastiklerin diğer önemli kısmını oluşturan film halindeki plastiklerin sınıflandırılması şişelerinkine benzerlik göstermektedir. İnce şerit veya iri parçalar halinde kesilen film atıklar, önce titreşimli bir banttıktan sonra bir mıknatıstan geçirilir; film, çöktürme tankına gönderilir. Böylece kirleticilerden temizlendikten sonra yüzdürme (flotasyon) ve hidrosiklon yöntemlerine tabi tutularak malzeme türlerine göre ayrıştırılırlar.

Kimyasal Geri Kazanım: Atık plastiklerin malzeme olarak geri kazanımında yani tekrar plastik olarak değerlendirilmesinde; bütün geri kazanılan plastiklerin kullanılabildiği yeterli alanların olmaması ve katı atıklardan toplanan plastiklerinin önemli bir kısmını ambalaj malzemesi oluşturmaya rağmen bu plastiklerin geri kazanılmış hallerinin tekrar ambalaj malzemesi olarak kullanılmalarında çok sıkı ve dar spesifikasyonlar uygulanmasından dolayı sorunlar oluşmaktadır. Bundan dolayı bu yönetime alternatif olarak kimyasal yöntem geliştirilmiştir.

Kimyasal geri kazanım ile atık plastiklerin depolimerizasyona uğratarak monomerlerin veya diğer petrokimyasal hammaddelerin elde edilmesi sağlanmaktadır. Bu yöntem kullanılarak elde edilen ürünler ve yöntemler atık plastiğin türüne göre çeşitlilik göstermektedir.



Şekil 2.3: Plastiklerin kimyasal geri şekil dönüşüm yöntemleri

Tekrar monomerlerin eldesini sağlayan kimyasal depolimerizasyon kondenzasyon polimerlerine uygulanabilen bir yöntemdir. Bu yöntemde glikol ve metanolün kullanıldığı alkoliz tepkimelerinden yaygın olarak yararlanılır.

Glikol kullanılan alkoliz tepkimesi endüstride de kullanım alanı bulmuş olup; Goodyear ve SASA bu yöntemle PET'in geri dönüşümünü sağlamaktadırlar.

Termal depolimerizasyonla ise PMMA ve PS'in oksijensiz ortamda kuru ısıtma sonucu oldukça yüksek verimde monomerlerine dönüştürülmesi sağlanmıştır.

Pirolitik sıvılaştırma yönteminde ise atık plastik karışımları oksijenin olmadığı ortamda nafta benzeri bir hidrokarbonla ısıtılmaktadır. Bu yöntemle Japonya'da PE film atıklarından fuel-oil ve poliolefin atıklardan ise benzin eldesi sağlanmaktadır.

Pirolitik gazlaştırmayla ise atık AYPE-YYPE-PS-PVC karışımından %40 etilen-%27 metan-%17 hidrojen içeren bir karışım eldesi amaçlanmaktadır (Savaşçı ve diğ, 2002).

2.1.4.3. Plastiklerin Geri Kazanılmasının Faydaları

Doğal kaynakların korunması, dünya nüfusunun ve tüketimin artması sebebiyle son zamanların en önemli olgusu haline gelmiştir. Kullanılmış plastik gibi değerlendirilebilir atıkların bir hammadde kaynağı olarak kullanılması, yerine kullanıldığı malzeme için tüketilmesi gereken hammaddenin azalması veya doğal kaynağın korunması açısından önemli bir yarar sağlar (Kıralp ve diğ, 2006).

Geri dönüşüm sırasında uygulanan fiziksel ve kimyasal işlem sayısı, normal üretim işlemlerine göre daha az olduğu için, geri dönüşüm ile malzeme üretilmesinde önemli bir enerji tasarrufu sağlanır. Tasarruf edilen enerji miktarı atığın cinsine ve bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir alüminyum kutunun geri dönüşümü ile %90, kağıdın geri dönüşümü ile %60 oranında enerji tasarrufu sağlanır.

Geri dönüşümün sağladığı yararlardan birisi de bertaraf edilecek katı atık miktarlarının azaltılması nedeni ile çevre kirliliğinin önemli ölçüde önlenmesinin sağlanmasıdır. Özellikle katı atıkları düzenli bir şekilde bertaraf edebilmek için yeterli alan bulunmayan ülkeler durumunda katı atık miktarının ve hacminin azalması büyük bir avantaj sağlamaktadır. Geri dönüşüm sayesinde atıkların depolanması, miktarının azalmasından dolayı kolaylaşır ve gereken enerji azalır (Kıralp ve diğ, 2006; Savaşçı ve diğ, 2002).

2.1.4.4. Geri Kazanılmış Plastiklerin Kullanımı

Geri kazanılmış plastikler; kaliteli, güvenilir ve devamlı bir hammadde kaynağı olarak kendini tam olarak ispatlayamamasının yanında bazı türlerinde toplanma, temizlenme ve sınıflandırma işlemlerinden dolayı ilk plastiğinkine göre daha yüksek maliyete sebep olmaktadır. Ayrıca bu şekilde geri kazanılan plastiklerin önemli bir bölümünü tüketebilecek uygulama alanları daha belirlenmiş değildir. Ancak bunlara rağmen geri kazanım, belli başlı plastiklerin kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir (Kıraplı ve diğ, 2006; Savaşçı ve diğ, 2002).

Tablo 2.3’de belli başlı plastiklerin kaynakları ve bunlardan geri kazanılan plastiklerin potansiyel kullanım alanları gösterilmektedir.

Geri kazanılmış yüksek yoğunluklu polietilenden yapılmış ürünler; geri kazanma bidonları, deterjan, motor yağları kapları, çöp kovaları, geri kazanma kutuları, alışveriş sepetleri, köpek evleri, stadyum bankları, posta kutuları, drenaj malzemeleri, hayvan pensleri, süt şişesi taşıyıcıları, plastik kesicileri, trafik işaretleri, golf torbaları, paletler, banyo koltuğu, bitki kabı ve saç tıraşıdır.

Geri kazanılmış alçak yoğunluklu polietilenden nakliye örtüsü (branda), çöp kutusu örtüsü, çöp kutusu, yer tuğlası, mobilya gibi malzemeler üretilmektedir.

Geri kazanılmış PVC’den kanalizasyon borusu, çit, geri kazanma kutuları, yol plakaları, merdiven parmaklığı, marley, kiremit, trafik işaretleri, piknik masaları ve banklar üretilmektedir.

Geri kazanılmış polipropilenden sinyal lambaları, kablolar, süpürge fırçaları, yağ hunileri, bisiklet dişli kutuları üretilmektedir.

Geri kazanılmış polistiren den termometreler, ışık değiştirme levhaları, yalıtım malzemesi, yumurta kartonları, menfezler, masa tepsileri, cetvel, plaka çerçeve malzemeleri üretilmektedir (Ertas, 2004).

Tablo 2.3: Katı atıklardaki plastiğin kaynağı ve geri kazanılan plastiğin potansiyel kullanım alanları (Savaşçı ve diğ, 2002)

Plastik	Plastiğin Kısa Tanımı	Plastiğin İlk Kullanım Alanları	Geri Kazanılan Plastiğin Bazı Potansiyel Kullanım Alanları
PET	Saydam Tok	Gazlı içecekler, maden suyu şişeleri Uyku tulumları & yastıklar için dolgu Tekstil elyafı	Çok katmanlı şişeler Deterjan şişeleri Halı elyafı Fleecy ceketler
HDPE	Çok kullanım Beyaz & Siyah	Alışveriş poşetleri Derin dondurucu poşetleri Süt & Krema şişeleri Şampuan & Temizlik malzemeleri şişeleri	Kompost kapları, Deterjan şişeleri Taşıma kasaları Mobil çöp bidonları Tarım için boru Atık toplama bidonları
Plastikleştirici içermeyen PVC	Sert & Rijit Saydam	Su, meyve suyu, zeytinyağı şişeleri Boru & Boru parçaları	Deterjan şişeleri Yer karoları Boru & boru parçaları
Plastikleştirici içeren PVC	Esnek Elastik Saydam	Sulama hortumları Ayakkabı & tabanları Kan & Serum torba, bağlantıları	Çok katmanlı hortumların orta katmanı Endüstriyel yer kaplamaları
LDPE	Yumuşak Esnek	Çeşitli şişe ve kapların kapakları Alışveriş torbaları Sanayi Torbaları Film & Örtüler Sera örtüleri	Çöp torbaları İnşaat örtüleri Fidan & Fidanlık kap ve torbaları
PP	Sert Esnek	Dondurma kapları Çeşitli ambalaj amaçlı kutular Örgülü sebze & meyve torbaları	Çöp & kompost bidonlar Kara yolları işaret araç & gereçleri
PS	Rijit Kırılğan Saydam Camsı	Yoğurt kapları Plastik kaplar Saydam & olmayan bardaklar	Elbise askı & kancaları Ofis araç & gereçleri Video-CD kutuları

HDPE: Yüksek yoğunluk polietilen; LDPE: Düşük yoğunluk polietilen

Ambalaj sektöründe hızlı atık oluşum hızına sahip olduğundan günümüzde geri kazanımı en önemli plastiklerden biri olan PET'in malzeme olarak geri kazanılmasıyla; halı tabanları, uyku tulumları, giysilerdeki yalıtım maddesi, oto parçaları, boya fırçaları, can kurtarma yastıkları, torbalar, posta kutuları, piknik masaları, çitler, yürüyüş botları, çift bölmeli kovalar, lazer toner kartuşu, kayışlar ve geotekstiller gibi malzemeler üretilmektedir (Kıralp ve diğ, 2006).

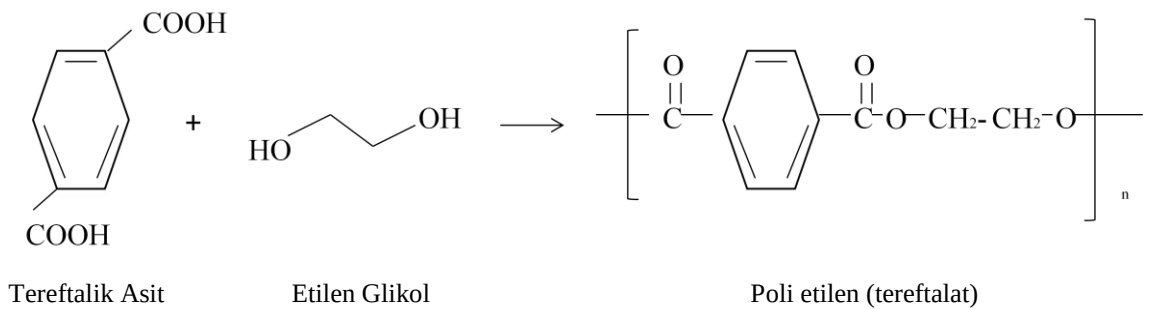
Daha öncede belirtildiği gibi atık plastiklerin çoğunun malzeme olarak geri kazanımını sağlamak mümkün olmamasına rağmen plastiklere kimyasal geri kazanım uygulanarak daha fazla atığın geri kazanılması mümkün olmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada da atık PET'in kimyasal geri dönüşümü sağlanarak oluşan ürünlerin, belirli oranlarda alkid reçinesi üretiminde kullanılması ve son ürünün özelliklerine ne gibi katkısı oldukları araştırılmıştır.

2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)

2.2.1. Polietilen Tereftalat (PET) ve Özellikleri

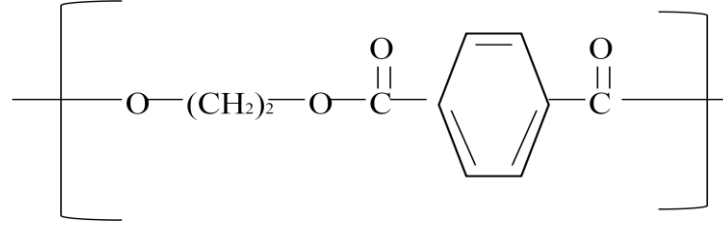
Son yıllarda ambalaj ve paketleme sanayisinde özellikle de şişe yapımında en çok kullanılan plastik türlerinden biri olan PET, gerek özellikleri iyileştirilerek yeni kullanım alanları bulunması konusunda, gerekse de kullanım miktarının fazlalığı nedeniyle, oluşan atıkların yeniden değerlendirilmesi konusunda gündemdedir.

Önemli ticari termoplastiklerden biri olan PET, poliester yapısında olup tereftalik asit veya dimetiltereftalat ile etilen glikolün kondenzasyon polimerizasyonundan elde edilir.



Şekil 2.4: Tereftalik asit ile etilen glikolün kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu genel olarak şu şekilde tanımlanabilir; -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel grup taşıyan iki molekülün aralarından H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküllerin ayrılarak birleşmesidir. Bu tür polimerizasyon da polimer zincirleri, fonksiyonel gruplar üzerinden ilerleyen tepkimelerle adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler (Saçak, 2005).



Şekil 2.5: PET'in tekrarlanan birimi

Termoplastik poliestерlerin en önemli üyelerinden olan PET, kristal yapılı, erime sıcaklığı 265 °C, camsı geçiş sıcaklığı 80 °C olan 175 °C'ye kadar kullanışlı, asitlerden etkilenmeyen, alkalilere karşı biraz duyarlı bir polimerdir (Torlakoğlu, 2008).

PET'in çekme, gerilme ve kopma direnci çok yüksektir. Kolay kolay aşınmaz. Son derece şeffaftır. Su buharı, oksijen, koku ve yağ geçirmezlik özellikleri iyidir. PET zincirinin düşük bükülebilirliği, yapısında kısa etilen grubunun ve p-fenilen grubunun bulunmasının bir sonucudur. Bu zincir bükülmezliği PET'in camsı geçiş sıcaklığı gibi yapısına bağımlı özelliklerini belirgin olarak etkiler (Anabal, 2007).

Yüksek erime noktası, düşük su absorpsiyonu, yüzey parlaklığı, şeffaflığı, boyutsal kararlılığı, yüksek kimyasal dayanımı, iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra hafif olması, yüksek mukavemete sahip olması, PET ürünlerinin kolay kırılmaması, enerji ve taşınım masraflarının azaltılmasını sağlaması gibi özellikler bu plastiğin diğer plastiklerle karşılaştırıldığında avantajlı olmasını sağlarlar.

PET, filmlerin gaz, aroma ve yağlara karşı bariyer ve su buharı geçirmeme özelliklerini iyileştirir. PET dayanıklı bir malzeme olup -60 °C ile kısa süreli işlemlerde 200 °C arasında işlenebilme özelliği vardır. Polietilen tereftalat kısmen kristal yapıda olup dayanıklılığı ve sıcaklık dayanımı kristal miktarı arttıkça artar.

Poliesterlerde dezavantaj sayılabilecek düşük camsı geçiş sıcaklığı, malzemenin sıcak dolum yapılan işlemlerde kullanılması engeller. Sıcak dolum yapmaya uygun hale getirebilmek için belli bir sıcaklıkta kalıp içerisinde kristalleştirme veya daha yüksek sıcaklık dayanımı olan başka bir polimer ile karıştırma veya ko-ekstrüzyon uygulanabilir.

PET'in standart fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anabal, 2007)

Özellik	Test Yöntemi	Değer
Moleküler Ağırlık	-	192 (gmol ⁻¹)
Mark-Houwink Parametreleri	-	k=3,7x10 ⁻² α=0.73
Ortalama Molekül Ağırlığı	-	30000-80000(gmol ⁻¹)
Yoğunluk	-	1,41 (gcm ⁻³)
Camsı Geçiş Sıcaklığı	DSC	69-115 °C
Erime Sıcaklığı	DSC	265 °C
Kırılma Kuvveti	Tensile	50 MPa
Çekme Dayanımı	-	1700 MPa
Deformasyona uğrayabildiği en düşük gerilme değeri	Tensile	4(%)
Darbe Dayanımı	ASTM D256-86	90 (Jm ⁻¹)
Su Absorbsiyonu	-	0,5 (%)

Oryantasyon ise PET filmlerinin saydamlılığını, dayanımını ve geçirgen olmama özelliklerini artırır Kısa süreli sıcak işlemlere uygun olması, oryente PET filmlerin geniş sıcaklık aralığında kullanılmaya uygun, geçirgen olmayan esnek kompozitler için temel malzeme olmasını sağlamıştır (Savaşçı ve diğ, 2002).

2.2.2. PET'in Üretimi

Termoplastik poliesterler genel olarak dikarboksilli asitlerin ve dialkollerin reaksiyonu ile kademeli yöntemle üretilmektedir.

Birinci kademedeki dikarboksilli asit diester veya dikarboksilli asit, dialkollerin fazlasıyla reaksiyona sokularak sayısal ortalama molekül ağırlığı 100-2000 arasında ve genellikle 1-10 arasında polimerizasyon derecesine sahip ön kondenzasyon ürünleri hazırlanmaktadır. İkinci kademedeki ise, poliesterefikasyon ilerlemekte ve sayısal ortalama molekül ağırlığı 10000'in üzerine, polimerizasyon derecesi de 100'ün üstüne çıkmaktadır. Kullanılan hammaddeye göre daha uçucu olan alkollerin veya suyun uzaklaşması dengeyi poliesterefikasyon lehine kaydırmaktadır. PET üretiminde kullanılan iki proses vardır; birincisinde uygun dioller kullanılarak dimetiltereftalatla ester değişim reaksiyonlarından ikincisinde ise tereftalik asidin doğrudan esterleştirilmesinden faydalanılır (Ertaç, 2004).



Şekil 2.6: Granül halde PET (<http://www.ozakbaşlar.com>)

2.2.2.1. Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi

Tereftalik asidin yeterli derecede saf olarak üretilmediği dönemlerde kullanılan bu yöntem üç aşamalıdır. Birinci aşamada 150-160⁰C' de ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde azot atmosferi altında eritilen dimetil tereftalat; ikinci aşamada mol başına 0.5-1 mol arasında etilen glikol fazlası ile hafif bazik katalizörler (çinko, kalsiyum, magnezyum, mangan asetatlar) varlığında azot atmosferi altında ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde 150-200 ⁰C'de ester değişim reaksiyonuna sokulmaktadır. Reaksiyon dönüşümünü arttırmak için reaksiyona giren hammaddeler eriyik halde tutulmasının yanı sıra reaksiyon başlangıcında dimetil tereftalatın süblimasyonunu önlemek amacıyla sıcaklık düşük tutulmaktadır (Acar, 1996; Mecit, 1992) ve reaksiyon sonunda bis-(2-hidroksietil tereftalat) ara ürünü oluşan metanolün destilasyonla uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir.

Üçüncü aşamada ise elde edilen bu ara ürün 300°C 'nin üzerine ısıtılabilen polikondenzasyon reaktörüne gönderilerek çok iyi bir karışma ile reaksiyona devam edilmektedir. Azot atmosferi altında çalışılan bu yöntemde 250°C 'nin üzerine çıkılarak etilen glikolün fazlası destillenerek uzaklaştırıldıktan sonra basınç düşürülüp sıcaklık $270\text{-}280^{\circ}\text{C}$ ' de polikondenzasyon gerçekleştirilmektedir (Acar, 1996).

Polimerleşme için antimontrioksitlerin katalizör olarak kullanılmasının yanında bu aşamada stabilizörler ve triarilfosfit, triarilfosfat gibi katalitik elementlerin çözünmeyen tereftalat tuzlarının çökmesini engellemek için renk geliştiriciler kullanılmalıdır (Mecit, 1992).

2.2.2.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi

PET, etilen glikol ile tereftalik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile de hazırlanabilir. Tereftalik asitin saflığının istenilen düzeye getirilememesi nedeniyle uzun yıllar bu yöntem kullanılamamış ve daha sonraları tereftalik asidin yeterli oranda saflaştırılması sağlanabildiğinde ilk kez Amerika'da tereftalik asit ve etilen glikolden PET üretimi gerçekleştirilmiştir (Saçak, 2002).

Sıcaklık bu yöntemde tereftalik asidin düşük çözünürlüğünden dolayı $220\text{-}260^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmaktadır. Oluşan yan ürün su sürekli uzaklaştırılarak denge poliestерifikasyon lehine kaydırılmaktadır. Reaksiyonu katalizörsüz olarak yürütmek mümkün olmakla beraber aminler gibi bazik katalizörler veya diğer esterifikasyon katalizörler de kullanılabilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikol fazlası destilasyonla uzaklaştırılmaktadır (Acar, 1996).

2.2.3. PET'in Kullanım Alanları

Yüksek kaliteli termoplastik poliester grubunun en önemli üyelerinden biri olan PET ambalajlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. PET'den yapılan şişeler, geniş ağızlı kaplar ve kutular giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır.

1970’li yılların başlarından itibaren 1.5-2 litrelik PET meşrubat şişeleri geliştirilmiş olup ağırlık açısından taşımada dezavantajı ve kırılma tehlikesi olan cam şişelerin yerini hızla almıştır. Bunun yanı sıra değişik boyutlardaki PET şişeler su, sıvı yağ ve alkollü içeceklerin ambalajlanmasında da kullanılmaktadırlar. Bira ve şarabın şişelenmesinde ise dış yüzeyinin poliviniliden klorit (PVCD) ile kaplanması veya amorf poliamid bariyer tabakasıyla ko-ekstrüzyon yapılmasıyla gaz bariyer özellikleri iyileştirilmiş PET şişeler kullanılmaktadır (Savaşçı ve diğ, 2002). Ayrıca PET, yüksek mukavemetinden dolayı endüstriyel sıvı ürünlerinin de depolanmasında kullanılmaktadır (Torlakoğlu, 2008).



Şekil 2.7: Çeşitli amaçla kullanılan PET şişeler(“<http://www.aypet.net/urunler.asp>”)

Kristalize edilmiş PET ile kaplanmış özel kartondan 200-220⁰C’de sıcak hava ile çalışan fırınlarda kullanılan fırın tepsisi üretilmektedir (Savaşçı ve diğ, 2002).

PET; cam elyafı, karbon elyafı, asbest, bor elyafı ile desteklendiğinde üstün özelliklere sahip mühendislik malzemeleri elde edilmektedir. Örneğin cam elyafı ile desteklenmiş PET bot gövdesi, otomobil kumanda paneli, basınç aletleri ve spor eşyaları üretiminde kullanılmaktadır (Acar, 1996).

PET doğrudan doğruya film veya iplik haline getirilebilmekte, bu iplikler gömlek gibi giyeceklerin üretiminde olduğu kadar yastık ve uyku tulumu yapılan kumaşların üretiminde de kullanılabilir. Çok dayanıklı ürün oluşturmak üzere oryente edilmiş PET filmi fotoğraf filminin esasını teşkil etmektedir. Ses kayıt bantlarının, manyetik ve bilgisayar teyplerinin, izolasyon bantlarının, ağır yükleri paketlenme bantlarının üretiminde ve daha birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır (Ertaş, 2004).

2.2.4. PET Atıklarının Değerlendirilmesi

Tüketimi hızla artan orana sahip bir plastik türü olan PET; 2007 de dünyada 15 milyon ton kullanılmış olup 2015'e kadar kullanımının %7.5 oranında artması beklenmektedir. PET çoğunlukla ambalaj sanayisinde özellikle içecek şişeleri ve folyolar gibi atık üretimi hızlı olan gıda uygulamalarında kullanılmakta olup gün geçtikçe yükselen talep, sınırlı kaynaklar ve katı mevzuat nedeniyle PET'in geri dönüşüm yöntemleri son zamanlarda önem kazanmıştır (Grause ve diğ, 2011).

PET, ticari olarak şişe üretiminde ilk defa İngiltere, Kanada ve Batı Avrupa'da 1970'li yılların başında alkolsüz içecek şişelerinin üretilmesinde kullanılmaya başlanmıştır ve PET'in ambalaj alanındaki uygulama alanlarının en büyük paya sahibi halen bu alandır. 1997 yılında dünyada PET'in toplam tüketimi 13 milyon ton iken 9 yılda bu değer 26 milyon tona yaklaşmıştır (Torlakoğlu, 2008).

PET çevre içinde doğrudan bir tehlike yaratmayan ve toksik olarak bir etkisi olmamasına rağmen atıklarının kapladıkları hacim, biyolojik ve atmosferik ajanlara karşı göstermiş oldukları dirençten dolayı zararlı bir materyal olarak değerlendirilmektedir. Hem ekolojik hem ekonomik nedenler geleneksel materyaller (cam, kağıt, metal vb.) gibi PET' in de geniş çaplı geri dönüşümünün olması gerektiğini desteklemektedir (Acar, 2003).

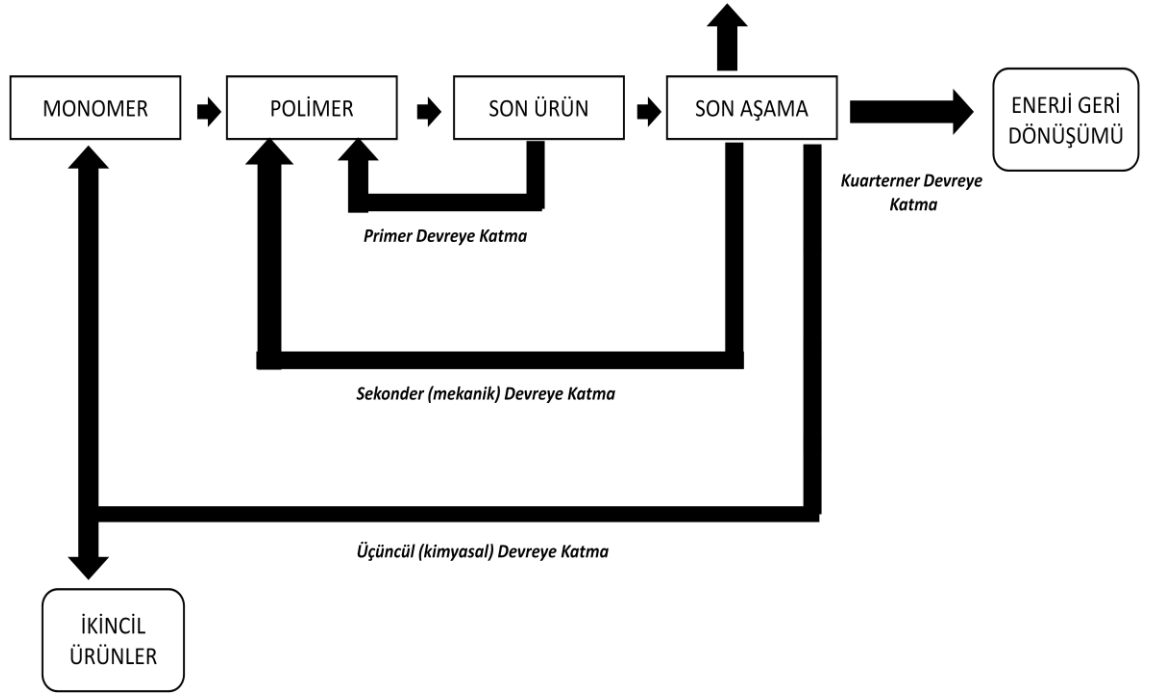
PET içeren atık polimerlerin geri dönüşümü birçok aşamadan oluşmaktadır. Polimer malzemelerin başlıca geri dönüşüm döngüsü; temizleme, toplama, parçalama, granül hale getirme ve tekrar üretim aşamasına dahil etme aşamalarını içeren malzeme geri dönüşümünden oluşmaktadır. Bu geri kazanılmış PET'ler yüksek kalite standartlarına sahip olması beklenmeyen ürünlerin üretim aşamasına katılabilirler. Bunun gibi birçok nedenden dolayı bu geri dönüşüm formu sadece polimerlerin bir kısmı için etkin olarak uygulanabilir.

Geri kazanılabilen tüm solvotik zincir kırılmalarına karşı dayanıksız olan kondenzasyon polimerleri için geçerli olan geri dönüşüm metodu ise kimyasal geri dönüşümdür.

Geri dönüşümden elde edilen ürünlerin tekrardan polimer elde etmek, reçine sentezlemek, diğer polimerlerin üretimi için katkı malzemesi olarak kullanılmak gibi geniş yelpazeye yayılmış kullanım alanlarının olması PET'in kimyasal geri dönüşümünün avantajlı olduğunu göstermektedir (Paszun ve Spychaj, 1997).

2.2.5. PET'in Geri Dönüşüm Yöntemleri

Polietilen tereftalat atıklarının geri dönüşümü için şekilde de görüldüğü gibi dört temel yaklaşım benimsenmiştir.



Şekil 2.8: PET'in geri kazanılmasında kullanılan yöntemler (Karayannidis ve Achilias, 2007)

2.2.5.1. Primer Devreye Katma

PET atıklarının üretimi esnasında taze hammaddeye belirli oranda ilavesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, PET erime sıcaklığının altında bile hidroperoksitler ve asetaldehit oluştuğundan, sınavi atıklardan bu şekilde elde edilen elyaf ve şişelerin oksidasyon nedeniyle renkli olduğu ve mekanik özelliklerinin istenilen seviyede olmadığı belirtilmektedir. Diğer bir alternatif de atığın polimerizasyon esnasında bis(2-hidroksietil)tereftalat kademesinde katılmasıdır. Ancak yine istenilen özelliklerde ürün elde edilememektedir.

Her durumda atığın son derece temiz olması gerekmektedir. Tüketici atıklarının ana kaynağı olan şişeler ise hem çeşitli gıda maddeleriyle kirletilmiş durumdadır hem de kapaksız olsa bile, kapaktan arta kalan alüminyum çember, kağıt etiket, büyük ambalajlar içinde PVC destek taban içermektedir.

Çöplerden elde edilen şişelerin içerisine PVC şişelerin veya tabandan parçaların karışması, PET işleme sıcaklıklarında bunların bozunması nedeni ile, ürünü kullanılamayacak hale getirmektedir. Sınıflandırma ile ayırmada da PVC ile PET'in yoğunluklarının yakın olması problemler yaratmaktadır (Torlakoğlu, 2008).

2.2.5.2. Sekonder Devreye Katma

Primer işlemeye uygun olmayan fakat daha düşük kalitede ürünler haline dönüştürülebilen atıklar için söz konusu yöntemdir. Sekonder devreye katmada plastiklerin diğer plastiklerle karışımları halinde şekillendirilmedi söz konusu olduğundan ürünün mekanik özellikleri bunların birbirleri içinde çok iyi dağılmasına bağlıdır (Ertaç, 2004). PET'in erime sıcaklığında ise diğer polimerlerin büyük bir kısmı bozunmaya başlamaktadır ve homojenlik gerçekleşmemektedir (Acar, 1998). Ancak PET atıkların ağırlığının yarısı kadar Naylon 6 içinde 2 saat ısıtılması ile homojen karışımların elde edilebildiği, ve cam elyafı ile kuvvetlendirilmiş olarak Naylon 6-PET atık karışımlarından elde edilen ürünlerin inşaat malzemesi olarak değerlendirilebileceği bildirilmektedir (Torlakoğlu, 2008).

Atık PET'in ayrıca belli oranlarda fenol formaldehit reçineleri ile karıştırılması veya fenolik reçine ile çinko asetat katalizörlüğünde reaksiyona sokulması suretiyle %35'e kadar PET içeren fenolik reçinelerin hazırlanabileceği de gösterilmiştir (Ertaç, 2004; İyim ve diğ, 2002; İyim ve diğ, 2003). Yapılan kaynak araştırmasında, son yıllarda, atık PET'in polietilen (PE), polikarbonat (PC) gibi diğer polimerlerle homojen karışımlarının hazırlanmasına yönelik çalışmaların da mevcut olduğu görülmüştür.

2.2.5.3. Tersiyer Devreye Katma

Tersiyer devreye katma (kimyasal geri kazanım), atıklardan hammadde üretimi amacıyla yapılan değerlendirme yöntemi olup, piroliz, fiziksel ve kimyasal bozundurma olmak üzere üç prosesi içermektedir (Acar, 1996).

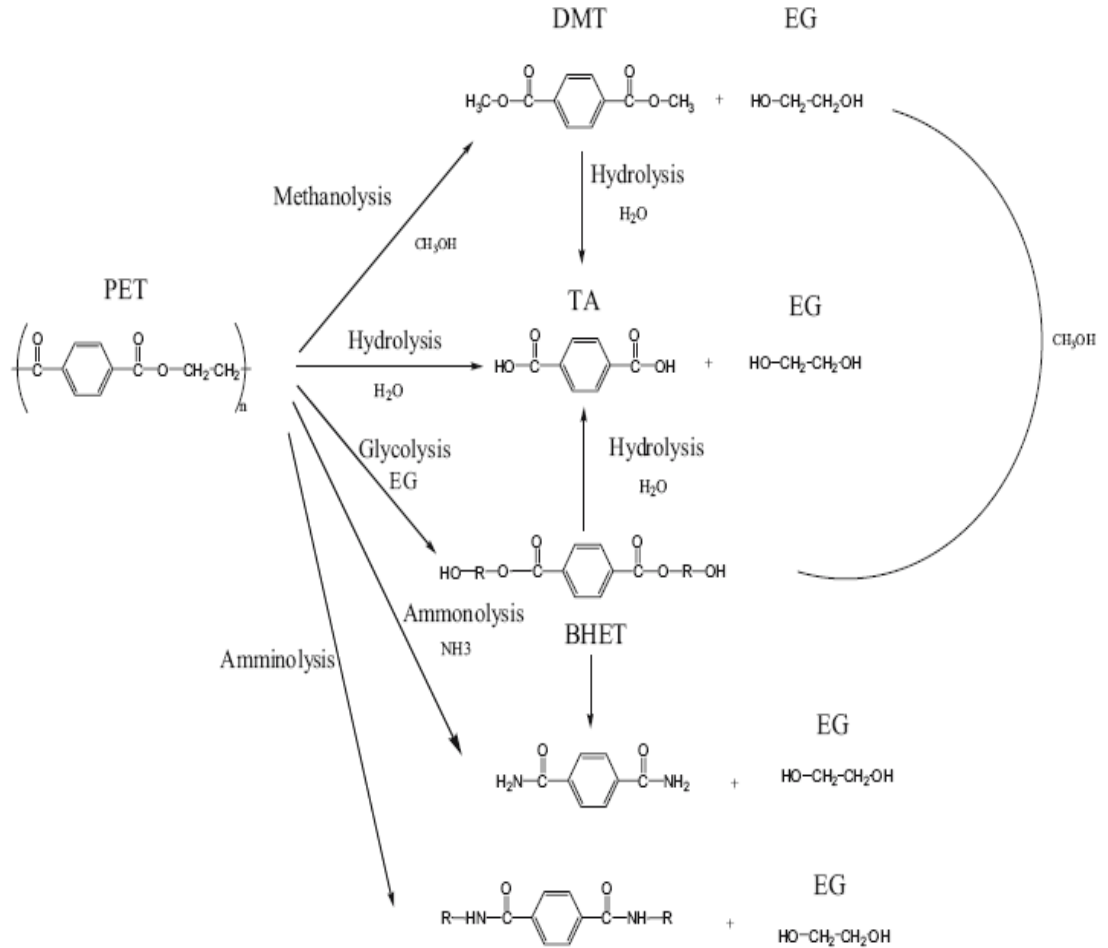
Geri kazanım teknikleri arasında sürdürülebilir bir gelişmenin prensiplerine bağlı olarak sadece tek bir teknik kabul edilmektedir ki bu da kimyasal geri kazanımdır. Bunun nedeni de polimerin meydana getirildiği ham maddelerin oluşumunu sağlayan bir proses olmasındandır. Bu sayede çevre aşırı yüklenmemekte ve PET üretimi için ekstra bir kaynağa (yani monomere) ihtiyaç duyulmamaktadır (Torlakoğlu, 2008).

PİROLİZ: Plastikleri, tersiyer devreye katmada kullanılan proseslerin biri piroliz, yani oksijensiz veya oksijeni az ortamda ısıtma ile fiziksel ve kimyasal bozundurma ile monomerlerin veya yakıt gazlarının üretimi, diğeri de kimyasal bozundurma ile monomerlerin, ara ürünlerin veya diğeri polimerlerin üretiminde kullanılabilecek ham maddelerin üretimidir.

Genel mekanizması polimer zincirindeki ester bağlarının rasgele bölünmesiyle öncelikle vinil esterler ve karboksilli asitlerin oluşumuna dayanmaktadır. İkinci kademe de ise, dekarboksilasyon ve diğeri yan reaksiyonlarla 700°C 'da karbondioksit, karbonmonoksit, etilen, benzen, asetaldehit, benzoik asit gibi ürünler oluşmaktadır. Sıcaklığın 900°C 'a yükseltilmesiyle 40 civarındaki ürünlerin sayısı azalmakta, karbondioksit ve karbonmonoksit ana ürünü oluşturmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda ise ($400-500^{\circ}\text{C}$) karbonmonoksit ve karbondioksit yanında p-sübstütiye aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler öne çıkmaktadır. Yarı yarıya karbon bakiyesi oluşması, organik maddelerin miktarları ve karışımın rafinasyon problemleri göz önüne alınacak olursa prosesin ekonomikliği şüphelidir. Ayrıca polimerlerin pirolizindeki düşük ısı iletkenliği ve dolayısıyla uzun ısıtma süresi gereksinimi, karbon bakiyelerin proses ekipmanına yapışması ve nakil işlemlerini zorlaştıran yüksek viskozite problemleri de göz önünde tutulmalıdır (Torlakoğlu, 2008).

KİMYASAL BOZUNMA: PET in ticari ölçekte üretilmesine paralel olarak kimyasal geri dönüşümü de önem kazanmış olup 1950’lilerden itibaren bu konuyla ilgili çok sayıda patent alınmıştır. Başlangıçta, kimyasal geri dönüşüm PET üretim döngüsünde ortaya çıkan atıkların tekrar kullanılmasında uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde ise PET tüketim yapısının değişmesi yanı sıra halkında bilinçlendirilmesi sonucu tüketim sonrası oluşan atıkların geri dönüşümü önem kazanmıştır (Paszun ve Spychaj, 1997).

Atık PET’in kimyasal geri kazanım prosesleri şöyle sıralanabilir; metanoliz, glikoliz, hidroliz, amonoliz, aminoliz ve diğer prosesler.



Şekil 2.9: PET’in kimyasal bozunma reaksiyonları (Lorenzetti ve diğ, 2006)

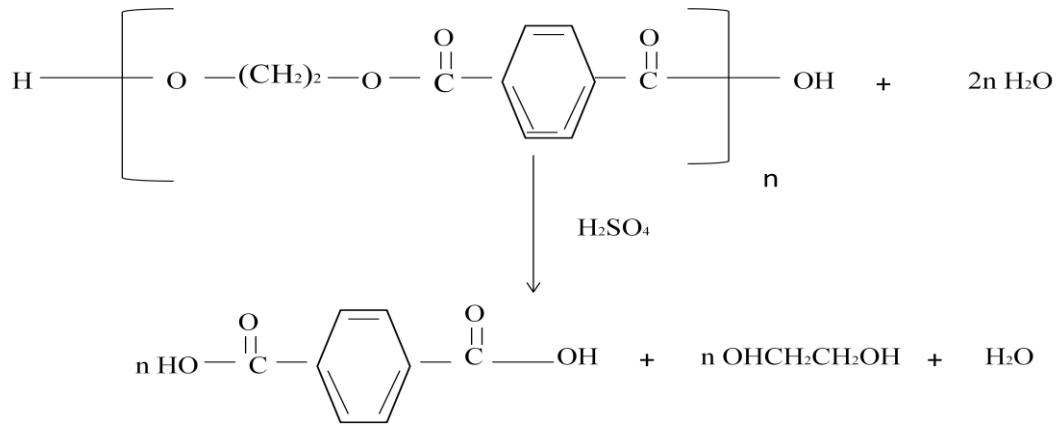
Metanoliz ve glikoliz ticari ölçekte uygulanabilmektedir. Günümüzde; kimya endüstrisinde PET atıklarından elde edilen oligomerlerin özel amaçlı polimerler üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılmasına olan ilgi artmıştır.

Kimyasal geri dönüşümde kullanılan bazı yeni teknolojiler sınıflandırma gruplarından herhangi birine dahil edilemediklerinden diğer prosesler olarak sınıflandırılmışlardır (Paszun ve Spsychaj, 1997).

PET'in Hidrolizi: Kondenzasyon polimerlerine uygulanan yöntem olan hidroliz ile PET atıklardan kimyasal reaksiyon sonucu tereftalik asit (TFA) ve etilen (EG) elde edilir. Bu proses gerçekleştiği ortama bağlı olarak asidik, nötral ve alkali olarak gruplandırılabilir (Paszun ve Spsychaj, 1997).

Yüksek sıcaklık (200-250⁰C), yüksek basınç (1.4-2 MPa) ile reaksiyonun tamamlanması için uzun süreye ihtiyaç duyulması bu prosesin dezavantajlarıdır. Hidroliz ile geri kazanılan TFA saflaştırma maliyeti nedeniyle ticari olarak gıda sektöründe kullanılan PET'in üretimde yer almaz (Karayannidis ve Achilias, 2007).

●**Asidik Hidroliz:** Fosforik asit, nitrik asit gibi mineral asitlerde kullanılabilmesine rağmen bu metotta genellikle derişik sülfat asidi kullanılmaktadır. (Brown ve O'Brien, 1976; Pusztaszeri, 1982; Sharma ve diğ,1985). Kimyasal geri dönüşüm metodu olarak asidik hidrolizin kullanıldığı uygulamalarda, kullanılan sülfat asidi konsantrasyonunun minimum ağırlıkça %87 olması gerektiği belirtilmiştir. Bu da prosesin atmosferik basınçta gerçekleşmesine olanak sağlamıştır. Pusztaszeri' ye göre; diğer metodlar da reaksiyon karışımlarının ısıtılması gerekmesine rağmen bu metoda dışarıdan ısı verilmesine gerek yoktur. Bu reaksiyon atmosferik basınç altında 5 dakikada ger çekleşmektedir (Pusztaszeri, 1982).



Şekil 2.10: PET'in H₂SO₄'lü ortamda hidrolizi

İlk aşamada, öğütülmüş PET, konsantrasyonu ağırlıkça %87' den düşük olmayan sülfat asidiyle 85-90 °C (Sharma ve diğ., 1985), veya 60-93 °C (Brown ve O'Brien, 1976) ya da oda sıcaklığında (Pusztaszeri, 1982) karıştırılır. Çözünme ve PET' in ayrışması sonucunda TFA ve EG içeren yağlı viskoz bir sıvı oluşur. TFA' yı nötralize etmek ve sistemin pH' ını 7.5-8' e yükseltmek için sulu NaOH çözeltisi eklenir.

1982 yılında Pusztaszeri tarafından gerçekleştirilen çalışmada, reaksiyondan sonra ilk önce soğuk su ile seyreltme yapılmaktadır. Sonra ise pH 11 oluncaya kadar alkali ilave edilmektedir. İçerisinde suda çözünmüş sodyum tuzu formunda TFA, sodyum sülfat, EG ve süzme ile uzaklaştırılabilen küçük miktarda çözünmeyen fraksiyonu da içeren koyu renk bir çözelti elde edilmektedir. Eğer gerek duyulursa filtrasyon işleminde iyon değiştrici kolonlar kullanılarak renklenme giderilebilmektedir. TFA' yı asidifikasyon ile tekrar çöktürmek için çözeltiye, pH 0-3 (Pusztaszeri, 1982), 2,5-3 (Brown ve O'Brien, 1976) veya 6-6,5 (Sharma ve diğ., 1985) olana kadar asit (sülfürik asit veya hidroklorik asit) eklenir. Sonra sırasıyla süzme, suyla yıkama ve kurutma gerçekleştirilir. Elde edilen ürün saflığı %99' dan fazla olan TFA' dir. EG ise, filtrasyon süzüntüsünden organik çözücü (trikloretilen) kullanılarak ekstraksiyonla ayrılabilir (Brown ve O'Brien, 1976). EG' ü elde etmenin diğer bir yolu ise; süzüntüye doymuş bir çözelti elde edene kadar sodyum sülfat eklemek ve daha sonra organik faz oluşturarak EG'ü çözeltiden almaktır. Sulu faz kısmına aynı anda sodyum sülfat tuzu ile aynı oranda kalsiyum oksit ve sülfat asidi eklenir. Çöktürülen kalsiyum sülfat filtrasyon ve santrifüjle uzaklaştırılır. Geriye kalan sodyum hidroksitin sulu çözeltisinin prosese tekrar katılması sağlanabilir.

PET'in sülfürik asitle yapılan hidrolizinin dezavantajları; reaksiyon sisteminin yüksek koroziif özellikte olması ve oldukça fazla miktarda atık olarak inorganik tuz ve sulu çözeltilerin oluşmasıdır. Yoshioka ve arkadaşları bu iki sakıncayı minimize etmek için bir çalışma gerçekleştirmiştir (Yoshioka ve diğ., 1994). Bu çalışmada, ağırlıkça %67,7'a seyreltilen sülfat asidi kullanılmıştır. 1-6 saatte ve 150°C' den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bu reaksiyonda asit fazlasına ihtiyaç duyulduğundan, reaksiyon büyük hacimli ve yüksek basınca dayanıklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondan sonra arta kalan PET ile TFA sistemde çökmüş halde bulunduğundan 5 M NH₄OH ilave edilerek TFA'nın çözünmesi sağlanmıştır.

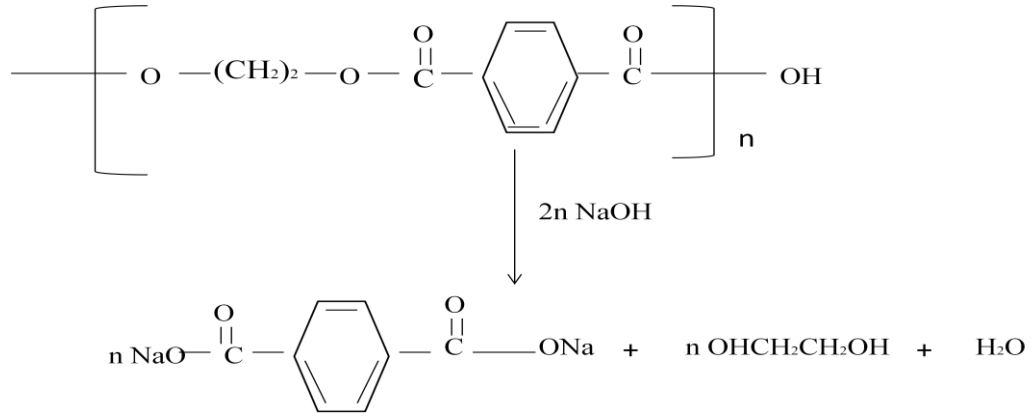
PET, süzme işlemi ile uzaklaştırıldıktan sonra TFA tekrar sülfat asidi ile çöktürülerek elde edilmiştir (Paszun ve Spsychaj, 1997).

Yoshioka ve arkadaşları 1998 yılında yapmış oldukları başka bir çalışmada ise, 7-13 M nitrik asit kullanarak atık şişelerden elde edilen PET'in 70-100 °C' de 72 saat süren bir prosesle hidrolizini gerçekleştirilmiştir. Bu prosesde TFA ve EG' ün yanında, EG' ün okside edilmesiyle okzalik asit elde etmişlerdir. Bu prosesin avantajı, okzalik asit gibi, TFA ve EG'dan daha pahalı bir ürünün elde edilmesine olanak sağlaması olmuştur (Yoshioka ve diğ, 1998).

Kullanılan asidin konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık ve PET'in partikül boyutu gibi parametreler asidik hidrolizde depolimerizasyonu ve reaksiyon dönüşümünü etkilerler.

Achilias ve Karayannidis farklı sıcaklıklar ve asit konsantrasyonlarında sülfürik asit kullanarak PET'in hidrolizini incelemişlerdir. 90°C'de, ağırlıkça %70-83 aralığında değişen sülfat asidi konsantrasyonlarında çalışılarak gerçekleştirilen 3 saatlik depolimerizasyon reaksiyonlarında, en iyi sonuç %83'lük asit çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Sülfat asidinin konsantrasyonu %76'nın altına düşürüldüğünde ise reaksiyon oldukça yavaş ilerlemiştir. Bu çalışmada ayrıca, ağırlıkça %80'lik sülfat asidi kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidroliz gerçekleştirilerek, sıcaklığın depolimerizasyon üzerine olan etkisi de incelenmiş olup beklendiği gibi reaksiyon sıcaklığının artması ile dönüşümün de arttığı sonucuna ulaşılmıştır (Karayannidis ve Achilias, 2007).

- Alkali Hidroliz: Alkali hidroliz genellikle konsantrasyonu ağırlıkça %4-20 olan sulu NaOH çözeltisinde gerçekleşir. Bu reaksiyon yavaş ilerlediğinden hızlandırmak için disosiasyon sabiti $K > 10^{-5}$ olan aminler kullanılabilir. Bu proses 1,4-2 MPa basınç altında 210-250 °C de 3-5 saat sürdürülür (Alter, 1986).



Şekil 2.11: PET'in NaOH'li ortamda hidrolizi

Pitat ve arkadaşları, PET'in ağırlıkça % 18 lik NaOH çözeltisi içerisinde alkali hidrolizini gerçekleştirmişlerdir. En olumlu sonuçlar PET/NaOH oranı 1/20 iken 100 °C' de 2 saat yapılan reaksiyondan elde edilmiştir. TFA'in sodyum tuzu alkali hidroksitlerin sulu çözeltilerinde iyi çözünmektedir. Ayrıca çökmenin tam olması için kullanılan NaOH çözeltisinin konsantrasyonu ağırlıkça %18' de tutulmuştur. Asidifikasyonla tekrar çöktürülen TFA süzülüp, yıkanıp kurutulmuştur. Reaksiyon sırasında oluşan EG ise, sulu fazda kalmaktadır. NaOH ise, konsantrasyonu arttırılarak tekrar prosese geri kazandırılabilir. Reaksiyon esnasında, EG miktarı çözelti içerisinde artmakta ve oluşan EG vakum destilasyonu ile uzaklaştırılabilir. Bu proses atmosferik basınçta ya da yüksek basınç altında gerçekleştirilebilir (Pitat ve diğ, 1959).

Lazarus ve arkadaşları PET/polyamid karışımlarından TFA ve diğer monomer komponentlerinin geri dönüşümünün sağlandığı bir proses üzerinde çalışmışlardır (Lazarus ve diğ, 1967) . Bu çalışmada, PET, NaOH veya KOH çözeltisi içerisinde ısıtılmıştır ve en iyi sonuç 210-250°C' de elde edilmiştir. En uygun polimer karışımı/su oranı ise, ağırlıkça 1/2-1/3 aralığında bulunmuştur. Kullanılan NaOH çözeltisinin konsantrasyonu ağırlıkça %3-5 ise reaksiyon 3-5 saat sürmektedir. Kullanılan alkali miktarı polimer karışımının içerdiği poliester miktarına bağlı olarak değişmektedir.

Reaksiyon bittikten sonra, önce çözünmeyen atık maddeleri uzaklaştırmak için karışım süzülmemekte ve takiben karışıma dikarboksilik asidin serbest kalması için kuvvetli mineral asit eklenmektedir. Oluşan kaprolaktam ve EG destilasyonla veya NaOH'la tuz oluşumuyla ayrılmaktadır.

200⁰C de sulu amonyum hidroksit çözeltisi kullanılarak yapılan PET' in alkali hidrolizi ile ilgili diğer bir çalışmada da olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen TFA' in diamonyum tuzu çözeltiden tuz süzme ile ayrılmakta ve sülfat asidi ile asidifikasyonla yüksek saflıkta TFA (ağırlıkça %99) elde edilmektedir (Datye ve diğ., 1984).

Diğer bir çalışmada ise, metil benzoat ve PET'in reaksiyon ürününün alkali hidrolizi denenmiştir. İlk aşamada, PET ve metil benzoat 190-200⁰ C' de reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürün, 95-100⁰ C' de 30 dakika boyunca, konsantrasyonu %2-7 olan sulu alkali metal hidroksit çözeltisi ile hidroliz edilmiştir. Bu proses ile TFA ve benzoik asitin sırasıyla % 87-95 ve %84-89 geri kazanımı sağlanmıştır (Kozlov ve diğ., 1984).

PET in alkali hidrolizi ile ilgili prosesler, yaygın olarak poliester elyaf endüstrisinde kullanılır. Bu proseslerin, elyafların mekanik özellikler(Namboori ve Haith, 1968; Ellison ve diğ, 1982; Filipowska ve Kubacki, 1985), oligomer içeriği ve molekül ağırlığı dağılımının değişimi (Filipowska ve Kubacki, 1985; Collins ve Zeronian, 1992) veya elyafın kütle kaybı (Ellison ve diğ, 1982; Collins ve Zeronian, 1992) üzerine etkisi araştırılmıştır.

PET kimyasal geri dönüşümü ile ilgili olarak gerçekleştirilen bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, PET kütle kaybı, reaksiyon zamanı ve kullanılan NaOH konsantrasyonu arasında bir ilişki olduğu (Namboori ve Haith, 1968) ve bunun yanı sıra oligomer içeriği ile parçalanmış PET' in molekül ağırlığı dağılımı arasında da bir ilişki olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Collins ve Zeronian, 1992). Collins and Zeronian, yapmış oldukları çalışmada, PET'in metanollü NaOH çözeltisi kullanıldığında sulu NaOH çözeltisine göre daha hızlı reaksiyona girdiğini göstermişlerdir (Collins ve Zeronian, 1992).

Namboori and Haith, PET üzerine sulu NaOH çözeltisinin etkisini, izopropil alkol içerisinde izopropiloksit çözeltisinin, metanol içerisinde sodyum metoksit çözeltisinin ve etanol içerisinde sodyum etoksit çözeltisinin etkileriyle karşılaştırmışlardır. Adı geçen çözeltilerden etanol içerisinde sodyum etoksit çözeltisi en fazla reaktif özelliğe sahipken sulu NaOH çözeltisinin reaktifliğinin en düşük olduğu görülmüştür (Nambori ve Haith, 1968).

Benzaria ve arkadaşları tarafından tanımlanan proseste PET' den alkali veya toprak alkali metallerinin tereftalatlarının geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, depolimerizasyon, 100-200⁰C de katı sodyumhidroksit kullanılarak ekstruderde yapılmıştır. Reaksiyon sonrası, basınç düşürülerek EG destilasyonla ayrılmış ve TFA toz şeklinde elde edilmiştir. Bu çalışmada poliesterin sabunlaşma derecesi %97' ye ulaşmıştır (Benzeria ve diğ, 1994).

Karayannidis ve arkadaşları, 2002 yılında PET parçacıklarının 120-200 ⁰C' de NaOH ve 110-120 ⁰C'de KOH ile hidrolizini gerçekleştirdikleri araştırmanın sonucunda, PET ve alkali çözeltilerinin reaksiyonu sonunda oluşan disodyum veya dipotasyum tereftalat tuzların sülfat asidi ile muamelesinden elde edilen TFA'nın saflığının %98 (%2'si izoftalik asit) civarında olduğunu bulmuşlardır (Karayannidis ve diğ, 2002).

Yoshioka ise yapmış olduğu NaOH içerisinde eş zamanlı hidroliz ve oksidasyonla ile, PET parçacıklarından TFA ile okzalik asit elde edilmesini sağlamıştır (Karayannidis ve Achilias, 2007; Yoshioka, ve diğ, 2003).

Karayannidis ve arkadaşları tarafından reaksiyon kinetiği açısından yapılan incelemeler sonucunda görülmüştür ki, reaksiyon sıcaklığının, kullanılan alkali çözeltisinin konsantrasyonunun, katalizör miktarının artması ve kullanılan PET partiküllerinin boyutunun küçük olması, PET'in TFA'e olan dönüşümünü arttırmaktadır (Karayannidis ve diğ, 2002). Aynı zamanda bu konu ile ilgili olarak Wan ve arkadaşları tarafından KOH ile PET parçacıklarının farklı basınç değerlerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarının sonuçları incelenmiş ve reaksiyonun PET ve KOH konsantrasyonuna birinci dereceden bağlı olduğu gösterilmiştir (Wan ve diğ, 2001).

Alkali hidrolizinin avantajı, manyetik kayıt bantları-ve fotoğraf filmleri gibi tüketim sonrası oldukça yüksek kirlilik oluşturma oranlarına sahip atıkların da geri kazanılmasına olanak sağlaması ayrıca, metanolizle karşılaştırıldığında daha kolay ve az maliyetli-olmasıdır (Karayannidis ve Achilias, 2007).

●Nötral Hidroliz: Nötral Hidroliz, su veya buharla gerçekleştirilir. Buna rağmen reaksiyon sonrasındaki karışımın pH aralığı 3,5-4 arasındadır. Michalski'ye göre ise, buna neden olan reaksiyon boyunca TFA monoglikol ester oluşumudur (Michalski, 1993). Bu proses, genellikle 200-300⁰C' de 1-4 MPa basınç altında gerçekleşir Mandoki, 1986; Rosen, 1991; Royall ve Harvie, 1993; Campanelli ve diğ, 1994b).

Launay ve arkadaşları, ağırlıkça PET/su oranının 1/2-1/1.12 ve sıcaklığın da 100⁰C olduğu prosesin kinetiğini incelemişlerdir (Launay, 1994). Campanelli ve arkadaşları ise, bu prosesin PET'in geri dönüşümü için uygulamasını yapmışlardır (Campanelli ve diğ, 1992). PET'in erimiş haldeki hidrolizi katı haldekenden önemli ölçüde daha hızlıdır. Bu yüzden 245⁰C' den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan hidroliz kimyasal geri dönüşüm açısından daha avantajlı sonuçlar vermektedir (Karayannidis ve Achilias, 2007).

Nötral hidrolizde kullanılabilecek katalizörler ile ilgili yapılan çalışmalar, alkali metal asetatların katalizör olarak kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır (Kozlov ve diğ., 1984). Campanelli ve arkadaşları 1994 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, 250-265⁰C'de çinko katalizörlerin katalitik etkisini araştırmışlardır (Campanelli ve diğ, 1994). Böylece onlar katalizörsüz sisteme göre, reaksiyon hız sabitinin kullanılan katalizörlerle %20 oranında arttığını bulmuşlardır.

PET hidrolizi sırasında glikol ve tereftalik asitten yan ürün olan monoester oluşur. Bu ürün 95-100⁰C' de su içerisinde çözünürken TFA çözünmez. Bu nedenle de TFA' i reaksiyon sonrası karışımdan ayırmak herhangi bir sorun yaratmaz(Michalski,1987a). İstatistiksel yöntemlerle reaksiyon şartlarında uygun kontroller yapılarak monoester limitinin % 2' den daha fazla olmadığı kanıtlanmıştır (Doerr, 1986; Michalski, 1987a).

Nötral hidroliz de alkali veya asit hidrolizinin birincil karakteristik sakıncaları yani derişik asit veya alkali kullanımıyla aparatlarda meydana gelen korozyondan kaynaklanan problemler ve önemli ölçüde oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması işlemi yoktur ve bu da nötral hidrolizinin en önemli avantajıdır. Bu avantajından dolayı, nötral hidrolize olan ilginin artması beklenmektedir. Bu yöntemin dezavantajı ise, polimerdeki bütün mekanik kirliliklerinin TFA' e geçmesidir ve bu nedenle de asit veya alkali hidrolizden daha az saflıkta ürün elde edilir. Dolayısıyla bu proseste de daha ileri bir saflaştırma prosesine gerek duyulur. Olası ürün kirlilikleri sulu sodyum hidroksit çözeltisi veya kaprolaktam içerisinde çözünmüş TFA' den filtrasyon ile ayrılır (Karayannidis ve Achilias, 2007). Elde edilen TFA' in kristallendirilmesiyle en az %99 saflıkta ürün elde edilir (Michalski, 1987b).

PET hidrolizi sırasında önemli miktarda seyreltilmiş EG oluşur ve bunu destilasyon veya ekstraksiyonla geri kazanmak mümkündür (Karayannidis ve Achilias, 2007).

Tustin ve arkadaşları yeni polimer sentezi için yeterli saflıkta TFA ve EG elde edilebilen ve beş aşamada gerçekleştirilen PET' in nötral hidrolizi prosesinin patentini almışlardır. Hidroliz 200-280⁰C' de gerçekleştirildikten sonra, reaksiyon karışımı 70-100⁰C' ye soğutularak takiben katı ürün süzölmüştür. Bu ürün 25-199⁰C' de kurutulmuştur. İki aşamalı destilasyon sonucu süzöntüden EG-alınabilmiştir. Katı hidroliz ürünü su ile 310-370⁰C ye kadar ısıtılıp soğutularak TFA elde edilmiştir. Elde edilen TFA ve EG' ün saflıkları bunlardan yüksek kalitede homo veya kopolimer elde etmeye imkan kılar ve bunların şişe ve elyaf üretiminde kullanımı da mümkündür (Tustin ve diğ, 1995).

1994 yılında Kamal ve arkadaşları tarafından PET'in hidrolizi ile ilgili olarak gerçekleştirilen bir çalışmada, reaktör olarak çift vidalı ekstruder kullanılmasıyla sürekli hidroliz uygulanmış ve verim arttırılmıştır. Bu metodla, tekrarlanan birim sayısı 2-3 olan PET oligomerlerini elde etmek mümkün olmuştur. İşlem görmemiş PET ile karşılaştırıldıklarında, karboksil grubu sonlu oligomerlerin daha yüksek erime sıcaklığına, bir karboksil grubu ve bir veya iki hidroksil grubu içerenlerin ise, daha düşük erime sıcaklığına sahip olduğu görölmüştür (Kamal ve diğ, 1994).

250⁰C'den yüksek sıcaklıkta yapılan PET'in hidrolizi sonucunda, TFA'in en yüksek dönüşümünün (%90) 420⁰C' de ve EG' ün ise 300⁰C' de (%60) gerçekleştiği araştırmacılar tarafından gözlenmiştir (Sato ve diğ, 2006).

Ksilen varlığında incelenen nötral hidrolizde ise, az miktarda su kullanılarak ksilen içerisinde PET'in hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun ksilen içerisinde gerçekleştirilmesi, daha az miktarda su kullanılarak, daha düşük sıcaklık ve basınçta dönüşümün daha yüksek olmasını sağlamıştır. (Güçlü ve diğ, 2003).

Nötral hidroliz asit ve alkali hidrolizle karşılaştırıldığında en büyük avantajı güç çözünen, kirlilik yaratan inorganik tuzların oluşmamasıdır. Bu yüzden çevre dostu olarak nitelendirilebilir. Ancak bu yöntemle elde edilen TFA'in saflığı daha düşük ve EG ise daha seyreltik olduğundan destilasyon veya ekstraksiyonla karışımdan ayrılması gerekir. Bu işlemler de yöntemle ek maliyet getirmektedir (Karayannidis ve Achilias, 2007).

PET'in Glikolizi: PET'in etilen glikol ile ısıtılmasıyla gerçekleştirilen glikoliz, bis(2-hidroksietil)tereftalat, EG ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlere geri dönüşümü sağlar. EG dışında, atık PET'in glikolizinde en çok kullanılan glikoller; propilen glikol ve dietilen glikoldür. Ayrıca glikollerin beraber kullanıldığı durumların yanında Mansour ve arkadaşları glikoliz reaktifi olarak 1,4-bütandiol ve trietilen glikol (TEG) kullanılarak bis(hidroksibutil)tereftalat monomeri ve dimeri ve de TEG-(TFA-TEG)_n (n=1-3) oligomerlerini elde ederek son ürünleri çeşitlendirmişlerdir (Mansour ve Ikladios, 2002).

Glikollerin beraber kullanıldıkları durumlarda, genellikle atık PET'in glikolizi sonucu elde edilen ürünler farklı alanlarda değerlendirilmişlerdir. Propilen glikol ve dietilen glikol ile gerçekleştirilen glikolizden elde edilen ürünlerden poliester reçineleri hazırlanması üzerine çalışmalar yapılmıştır (Vaidya ve diğ, 1987; Aslan ve diğ, 1997; Farahat, 2000; Dayang ve diğ, 2006).

Öztürk ve Güçlü 2004 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, propilen glikol ve dietilen glikolün yanında etilen glikol ve trietilen glikolleri ve bunların belirli oranlarda karışımlarını kullanarak, glikoliz reaksiyonlarını gerçekleştirip bu reaksiyon sonucunda elde edilen ürünleri doymamış poliester reçinelerinin üretiminde kullanmışlardır (Öztürk ve Güçlü, 2004). Aynı zamanda atık PET'in dietilen glikol ile glikoliz uğratılarak elde edilen oligomerlerin belirli oranlarda maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve propilen glikolle benzoil peroksit/amin katalizörlüğünde reaksiyonundan alkid reçinesi üretimi de gerçekleştirilmiştir. (Karayannidis ve diğ, 2004).

2008 yılında ise Torlakoğlu ve Güçlü tarafından, atık PET'in çinko asetat varlığında yapılan glikolizi sonucu oluşan ürünlerden elde edilen alkid reçinelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen kısa yağlı alkid reçineleri, üre-formaldehit, melamin-formaldehit ve bunların 1/1 oranında karışımları ile modifiye edilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar atık PET'in glikoliz ürünlerinin fırın boya üretiminde bağlayıcı komponenti olarak kullanılan alkid-amino reçinelerinin üretimine uygun bir hammadde olduğunu göstermiştir (Torlakoğlu ve Güçlü, 2009).

Patel ve arkadaşları ise yaptıkları bir çalışmada, atık PET'in glikolizi sonucu oluşan oligomerlerden elde edilen poliester polioller, iki komponentli ve kaplama için kullanılabilecek poliüretan sentezinde kullanılmışlardır (Patel ve diğ, 2005).

2008 yılında Shukla ve arkadaşı tarafından, atık PET' in sodyum sülfat katalizörlüğünde yapılan glikolizi sonucu elde edilen bis (2-hidroksietil) tereftalattan tekstil son ürünü (koton) elde edilmiştir (Shukla ve Harad, 2008).

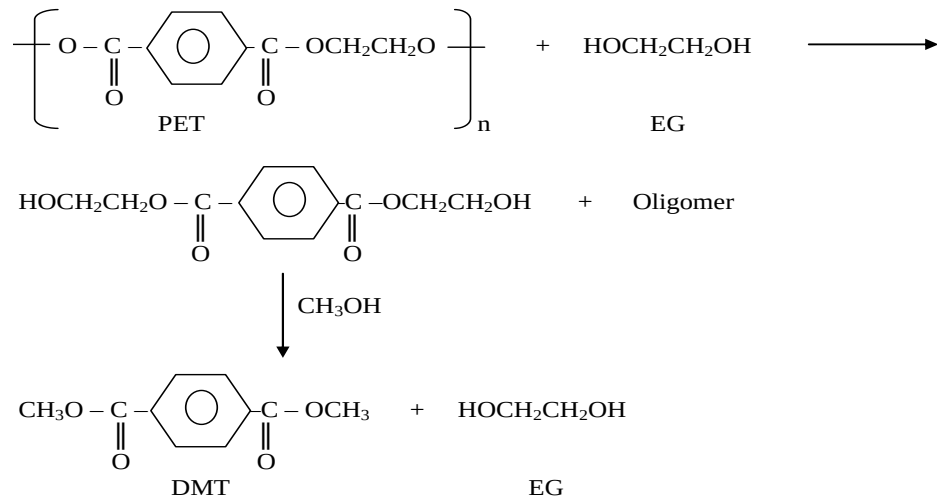
Atık PET'in glikolizinden elde edilen oligomerlerin farklı ürünlerde değerlendirilmesini inceleyen çalışmaların yanında glikoliz prosesine uygun katalizörlerin araştırılması ile ilgili de birçok çalışma yapılmıştır.

Baliga ve Wong PET'in etilen glikolle 190 °C'de Zn, Pb, Mn ve Co asetatların varlığında gerçekleştirdikleri glikoliz reaksiyonlarını incelemeleri sonucu katalitik etki olarak çinko asetatın en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir (Baliga ve Wong, 1989).

Aynı reaksiyonu DSC’de gerçekleştirerek Na, Cu, Co, Mn ve Zn asetatların etkinliklerinin incelenmesi sonucunda da en iyi sonucun çinko asetatın verdiği görülmüştür (Kao ve diğ, 1997). Aynı amaçla 2010 yılında Lopez-Fonseca ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çinko asetat, sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat ve potasyum sülfat karşılaştırılmıştır; denenen katalizörlerden hiçbirinin çinko asetattan daha aktif olmadığı görülmüştür. Çinko asetat katalizörlüğünde dönüşüm %64 iken, en yakın sonuç elde edilen katalizör olan sodyum karbonat ile %50’lik dönüşüm gerçekleşmiştir (Lopez-Fonseca ve diğ, 2010).

Glikoliz endüstriyel atık geri dönüşümü için uygundur. Ancak geri dönüşümü sağlanacak PET’in, eğer kazanılan ürünler tekrar üretime katılacaklarsa, kalitesinin yüksek olması gerekmektedir. Bunların dışında kirlilik oluşturma riski yüksektir ve elde edilen ürün, metanoliz ile elde edilen ürün ile kıyaslandığında daha zor saflaştırılır (Scheirs, 2001).

PET’in Metanolizi (Alkolizi): Metanol ile reaksiyona sokulan atık PET’i etilen glikol ile dimetil tereftalata yüksek basınç ve yüksek sıcaklık şartları altında dönüştürmek mümkündür. Bu proseste genellikle sıcaklık değerleri 180-280⁰C arasında değişirken basınç değerleri 2-4 MPa arasında değişir. Elde edilen dimetil tereftalat destilasyonla saflaştırıldıktan sonra tekrar PET’in üretiminde kullanılabilir. Metanoliz atık PET şişelere, liflere ve filmlere başarıyla uygulanmaktadır (Karayannidis ve Achilias, 2007).



Şekil 2.12: PET’in metanolizi

Bu prosesin en büyük avantajı elde edilen dimetil tereftalat PET'in üretim hattında kullanılan dimetil tereftalatla aynı kalite olması ve etilen glikol ve metanolün ise çok daha kolay geri kazanılabilmesidir (Karayannidis ve Achilias, 2007). Bunların yanında metanolizde glikolize göre daha düşük kalitede ki PET'ler kullanılabildiği gibi renkli şişelerin bile geri dönüşümü sağlanabilir. Ayrıca glikolize göre maliyeti yüksek olmasına rağmen geniş aralıktaki kirlilikler bu yöntemde tolere edilebilmesinden ve besleme ürünün maliyetinin düşük olmasından dolayı maliyetide dengelemektedir (Scheirs, 2001).

PET'in Aminolizi: Primer ve sekonder aminlerin aminlendirme ajanı olarak kullanıldığı bu proses PET' in diğer kimyasal bozunma proseslerine göre daha az gündemde olan bir prosestir. Bu prosesin ticari uygulaması olmamakla birlikte özellikle elyaf ve toz PET'in kimyasal bozunması şeklinde uygulamaları vardır. Aminlendirme işlemi genellikle metilamin, etilamin ve etanolaminin varlığında ve 20-100⁰C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir (Karayannidis ve Achilias, 2007).

PET'in aminolizi ile ilgili birçok araştırmalar vardır. Bu çalışmalarda aminlendirme vasıtası olarak allil amin, hidrazin, morfolin ve poliamin gibi farklı aminler kullanılmıştır.

170⁰C sıcaklık ve 2 MPa basınç altında alilaminin fazlası kullanılan reaksiyonun sonucunda, doymamış poliester karışımları için yüksek sıcaklıkta çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilen N,N'-bisalil tereftalamid elde edilmiştir (Shukla ve Harad, 2006).

Spychaj ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, dietilentriamin, trietilentetramin ve bunların karışımlarına ilave olarak trietilentetramin ve p-fenilendiamin veya trietanolamin karışımları aminoliz vasıtası olarak kullanılmış ve elde edilen ara ürünler epoksi reçinelerinde kullanılarak reçinenin özelliklerine etkileri karşılaştırılmıştır (Spychaj ve diğ, 2001).

Goje ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise, PET tozu ile etilen glikolün tetrahidrofuran ortamında katalizör olarak çinko asetat kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon incelenmiş ve bozunma kinetiğine ait modelleme yapılmıştır (Goje ve diğ, 2005).

Shukla ve Harad ise buzlu asetik asit, sodyum asetat ve potasyum sülfat katalizörlüğünde PET'in etilenamin fazlasında aminolizi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen bis(2 hidoksi etilen) tereftalamid in yüksek saflıkta olması sağlanmıştır (Shukla ve Harad, 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada ise PET'in aminolizi dibütil kalayoksit (DBKO)'in varlığında etanolamin ile gerçekleştirilmiştir ve poliüretanların üretiminde kullanılabilen bis(2 hidoksi etilen) tereftalamid elde edilmiştir (Tawfik ve Eskander, 2010).

Atık PET ile ilgili yapılmış olan diğer bir çalışmada, atık PET parçacıkları, sulu metilamin ve sulu amonyak ile, oda sıcaklığında farklı zaman aralıkları için, katalizör olarak kuaterner amonyum tuzunun bulunduğu ve bulunmadığı ortamda parçalanmışlardır. Ortamda katalizör bulunması atık PET'in bozunması için yarar sağlamıştır ve bozunma oranını arttırmıştır (Mittal, 2010).

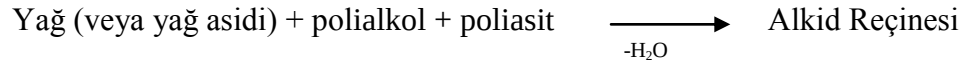
2.2.5.4. Kuaterner Devreye Katma

PET atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan ısının çeşitli enerji türlerine çevrilerek kullanılmasıdır. PET'in yakılarak enerji haline dönüştürülmesi, yüksek kalori değerine rağmen çevre açısından sakıncalıdır. Yakma esnasında kırkın üzerinde kimyasal madde oluşabildiğinden yanma gazlarının arıtıldıktan sonra atmosfere verilmesi veya karmaşık ve kapsamlı arıtma işlemlerinin detaylı incelenmesi gerekmektedir (Ertaş, 2004).

2.3. ALKİD REÇİNELERİ

2.3.1. Alkid Reçinesi Tanımı ve Tarihsel Gelişimi

Boya (yüzey örtü maddesi) ve kaplama endüstrisinin ana komponentlerinden biri olan bağlayıcıların en önemli sınıfını teşkil eden alkid reçineleri, yağ veya yağ asitleri ile poliasit ve polialkollerin kondenzasyonundan elde edilen ürünler olarak adlandırılırlar. Ayrıca yağ ile modifiye edilmiş poliesterler olarak da tanımlanabilirler.



Polialkollerle polifonksiyonel asitlerin reaksiyonu sonucunda meydana gelen sentetik reçine grubu için alkid terimi ilk defa 1927 yılında Kienle tarafından kullanılmasına (Poyne, 1954) rağmen bu karaktere sahip maddenin varlığı çok daha eskilere dayandığı bilinmektedir.

Erimeyen, çözünmeyen, açık renkli, kırılğan ve reçinemsi ilk poliester ürünü 1847 yılında Barzelius tarafından tartarik asitle gliserinin reaksiyonundan elde edilmiştir. 1856'da Van Bemmelen ise gliserin ile süksinik asit, sitrik asit ve süksinik-benzoik asit karışımından kondenzasyon ürünü elde etmiştir. Bu yapıda poliesterler üzerinde 1856'da Debus, 1863'de Lourenco ve 1880'de Furaro ile Danesi tarafından çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Etilen glikolün D-tartarik asitle reaksiyonundan 1859'da Desplat tarafından polikondenzasyon ürünü elde edilmiştir. Vorlander tarafından ise 1894' de etilen glikolün maleat, fumarat ve süksinat poliesterleri elde edilmiştir. 1901'de ise Watson Smitt tarafından kırılğan ve camsı gliserol-ftalik anhidrit polimeri ilk defa elde edilmiştir (Çakır, 2009).

Çeşitli çalışmalar sonucunda, yağ komponentinin alkid üretiminde kullanılmasıyla bu maddenin özelliklerinin iyileştirildiğinin keşfedilmesinin yanı sıra yağ asitlerinin de alkid üretiminde kullanılması; alkid reçinelerinin yağ veya yağ asidi ile modifiye edilmiş poliesterler olarak tanımlanmasını sağlamıştır. Bu yüzden, yağ komponenti içermeyen poliesterler yağsız alkid veya doymuş poliester olarak tanımlanmaktadır (Oğuz, 2001).

Yağ veya yağ asidi kullanımıyla özellikleri iyileştirilmesiyle kullanım alanları artan alkid reçinelerinin günümüzde yüzey örtü endüstrisinde gün geçtikçe gelişen önemli bir yeri vardır.

2.3.2. Alkid Reçinelerinin Genel Özellikleri

Boya ve kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılan alkid reçineleri sentetik olup, poliester özelliği gösteren gruplar ile yağ özelliği gösteren grupların birleşmesi ile elde edilen ürünlerdir. Genellikle kısa dallı poliester zincirlerinden meydana gelmiştir. Yağ ve yağ asitlerinin bulunduğu ortamlarda dibazik asit ile polihidrik alkollerin polikondenzasyonu ile elde edilirler. Alkid reçinesinin poliester kısmı reçinenin sertliğini geliştirirken, yağ ve yağ asitleri, esneklik, yapışma ve ucuz çözücülerde çözünme özelliklerini iyileştirir. Aynı zamanda yağ ve yağ asitleri reçinenin pigment ıslatma özelliğini de arttırır. Doymamış grupların (çifte bağların) bulunuşu, oksidasyonla kurumada, oluşan filmin performansını yükseltirler. Burada kullanılan yağın kimyasal yapısı çok önemlidir. Yani doymamış grupların sayısı ve kullanılan yağ ve yağ asitlerinin miktarı oluşan filmin özellik ve karakteristiklerini belirler. Kullanım amaçlarına göre, hammaddelerin oranları değiştirilmek suretiyle istenilen özelliklere sahip alkid reçinelerinin üretimi mümkün olmaktadır. Alkid reçinesindeki poliester zincirleri, kullanılan hammaddenin özelliklerine paralel olarak ürüne sağlamlık, sertlik ve kuruma arttırıcı özellikler kazandırır (Yürekli,1995).

Yüzey kaplama endüstrisinde, alkid reçineleri diğer çözücü bazlı organik yüzeyörtü maddeleri ile karşılaştırıldığında, en fazla oranda kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedenleri; depolama stabilitesinin yüksek olması, maliyet/performans dengesi açısından ucuz olması ve istenilen performans özelliklerine ulaşmak için gerekli olan modifikasyonun kolay olmasıdır. Alkid reçinesi sert, hızlı kuruyan, esnekliği düşük film özelliklerinden, yavaş kuruyan, yumuşak, esnekliği yüksek film özelliklerine kadar değişen özelliklerde ürünler elde etmek üzere modifiye edilebilir. Ayrıca alkid reçinelerini modifiye ederek kuruma özelliklerinde iyileştirme, performansını arttırma, dış şartlara mükemmel bir dayanıklılık elde etmek de mümkündür (Oğuz, 2001).

Alkid reçinelerinin özellikle oksidasyonla kuruyan filmlerinin poliester yapıda olması, reçinelerin normal ester hidrolizine maruz kalmalarına neden olup reçineyi suya, alkalilere ve asitlere karşı hassaslaştırmıştır. Diğer yandan, ester yapıları sayesinde alkid reçineleri, aynı yağ uzunluğundaki epoksi esterlere kıyasla, ultraviyole ışınlarına ve ısıya karşı dayanıklı olup, parlaklık ve renklerini uzun bir süre koruyabilirler (Çakır, 2009).

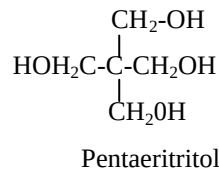
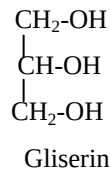
2.3.3. Alkid Reçinelerinin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.3.3.1. Polioller (Polihidrik Alkolller)

Alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan en önemli alkolleri şu şekilde sırayalayabiliriz; gliserin, pentaeritritol, trimetilol propan, etilen glikol, propilen glikol, dietilen glikol.

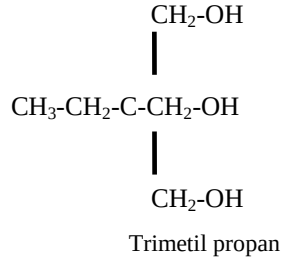
Gliserin; iki adet primer, bir adet sekonder hidroksil grubu vardır. Alkid reçinesinin yapısında esneklik sağlamak için tercih edilir. Pentaeritritol ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur ve daha esnek ve düşük viskoziteli ürünler verir (Paksoy, 2000; Yürekli, 1995).

Pentaeritritol; 4 adet aktif primer hidroksil grubuna sahip olması nedeniyle çapraz bağ oluşturan bu polioller yüksek viskoziteli, hızlı kuruyan ve suya dayanımı mükemmel olan ürünler oluşturur. Reçineye sertlik, parlaklık, ve dış ortamlara karşı dayanıklılık verir. Kısa yağlı alkid reçinesi formülasyonunda kullanıldığında jelleşme eğilimini arttıracığından genellikle uzun yağlı alkid formülasyonunda kullanılır (Çifçi, 1996).

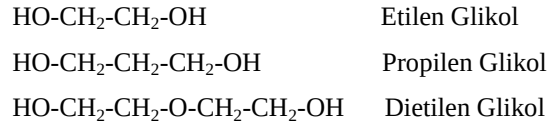


Trimetilol propan (TMP); 3 adet primer hidroksil grubuna sahip olan bu polioller özellikle üretilen alkid formülasyonlarında tercih edilir. Alkide parlaklık ve dayanıklılık kazandırır. Çözücüsüz proseslerde penta eritritol ve trimetilol propan, gliserine göre çok daha başarılı sonuçlar verir.

TMP içeren alkidler, hava şartlarına, UV ışınlarına ve ısıya maruz bırakıldığı zaman renk kalıcılığını ve parlaklık özelliğini korurlar. Yüksek alkali dayanımına sahiptirler. Kısa ve orta yağlı alkid reçinelerinin üretimlerinde kullanılır (Yürekli, 1995).



Glikoller; Alkid reçinelerinin üretiminde en çok kullanılanlar, etilen glikol, propilen glikol, dietilen glikoldür. Kullanılan glikolün hidroksil grupları arasındaki zincirin uzunluğu oranında daha yumuşak ve esnek ürünler verir (Paksoy, 2000; Yürekli, 1995).



2.3.3.2..Dibazik Asitler

Genellikle kullanılan polifonksiyonel asitler; ftalik asit izomerleri (ftalik anhidrit, isoftalik asit, tereftalik asit, trimellitik anhidrit) özellikle ftalik anhidrit, maleik asit, maleik anhidrit, fumarik asit, benzoik asit, sebazik asit, sitrik asit, azeleik asit, süksinik asit, akorotik asit, trikarbalik asit ve karbikanhidrittir (Mecit,2001).

Ftalik Anhidrit; En çok kullanılan polifonksiyonel asit türü olan ftalik anhidrit reaksiyon sırasında daha az su çıkışına neden olması nedeniyle proses kolaylığı sağlar ve ucuz olması nedeniyle de maliyeti düşürür (Speight, 2002).

İsoftalik Asit; Yüksek viskozite ve daha çabuk kuruma sağlamak için kullanılan dibazik asit olup film sertliğini, ısı ve alkali dayanımını artırır. Erime noktasının yüksek ve çözünürlüğünün düşük olması en önemli dezavantajlarını oluşturur.

Tereftalik Asit; Çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle çözünürlüğü daha yüksek olan dimetil tereftalatdan daha az tercih edilir.

Trimellitik Anhidrit; Kullanıldıklarında alkidlere daha hızlı kuruma ve daha sert film oluşturma özelliği kazandıran bir anhidrittir. Hem kısa hem de uzun yağlı alkidlerin hazırlanmasında kullanılabilirler.

Maleik Asit; Doymamış grup içeren bu asit ise reçinenin erime noktasını oldukça yükseltir.

Maleik Anhidrit ve Fumarik Asit; Doymamış yağın çifte bağları ile Diels-Alder reaksiyonu vererek yüksek viskoziteli ve çabuk kuruyan alkid üretilmesini sağlarlar.

Benzoik Asit; Alkid zincirlerinde zincir durdurucu olarak etki gösterdiğinden molekül ağırlığı kontrolü için kullanılır. Benzoik asitin kullanılarak elde edilen filmlerin ilk kuruması hızlı olur ve film dış şartlarda parlaklığını uzun süre korur (Yürekli, 1995).

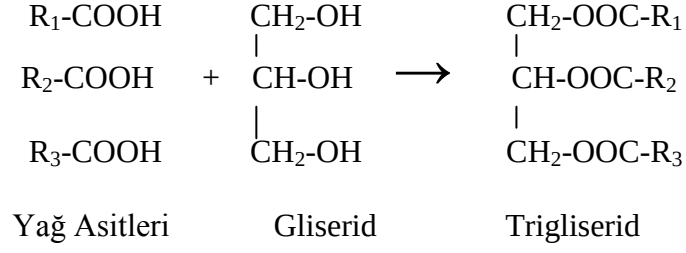
Adipik Asit veya Sebazik Asit; Lineer polimerlerin elde edilmesinde kullanılan alifatik asitlerin filmleri esnek ve daha az rijittir. Alkid reçinelerine plastifiyan özellik kazandırmak için kullanılırlar (Çakır, 2009).

Alifatik asitlerin karboksil grupları arasındaki karbon zincirinin uzunluğu arttıkça, gliserinle daha yumuşak ürünler verirler (Yürekli, 1995).

2.3.3.3. *Trigliseridler (Yağlar) ve Yağ Asitleri*

Alkid reçine üretiminde en çok kullanılan yağlar ve yağ asitleri; keten yağı, ayçiçeği yağı, soya yağı, hint yağı, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, stearik asit, oleik asit, risinoleik asit, linoleik asit, linolenik asit vb olarak sıralanabilir (Paksoy, 2000).

Yağlar uzun zincirli yağ asitlerinin trigliseritleridir. 1 mol gliserine 3 mol yağ asidinin bağlanmasıyla elde edilirler.



Şekil 2.13: Trigliserit oluşum reaksiyonu

Alkid üretiminde kullanılan yağ asitlerin zincir uzunlukları C 12'den C 18'e kadar değişir, ancak en çok C 18 yapısına rastlanır. Şekilde trigliseridlerin genel yapısı gösterilmiştir. R₁, R₂ ve R₃ yağ asidi zincirlerini simgelemektedir.

Yağların boya sanayinde önemli bir yeri vardır. Bağlayıcı olarak kullanılan alkid reçinelerine önemli özellikler kazandıran bir hammaddedir.

Alkidin özellikleri, film oluşturma şartları, oluşan filmin özellikleri yağın tipine ve alkidin yağ uzunluğuna (% yağ miktarı) bağlıdır;

Yağ uzunluğu fazla ise alkid reçinesi daha çok yağın özelliklerini gösterir. Yağ uzunluğu kısa ise poliestere zincir özelliklerine sahip olurlar.

Yağ uzunluğu alkid reçinesinin, ucuz çözücülerde çözünürlüğünü, kolay pigmentasyonunu, sağlamlığını, renk kalıcılığını, esnekliğini, parlaklığını, kurumasını etkiler (Torlakoğlu, 2008).

Yağları birbirinden ayıran karakteristik özellikleri, yapılarındaki yağ asitleri belirler. Yani, bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, yapısındaki hem en büyük kısmını hem de en reaktif kısmını oluşturan yağ asitlerinin türü ile ilişkilidir (Kalıpcı, 1984; Mecit, 2001). Tablo 2.5'de farklı yağlarda bulunan yağ asitleri ve yüzdeleri verilmiştir.

Tablo 2.5: Çeşitli yağlar ve bileşimleri (Keskin, 1987)

Miristik Asit	%	Palmitik Asit	%	Stearik Asit	%	Oleik Asit	%	Linoleik Asit	%	Linolenik Asit	%
Koko Yağı	17	Pulvara Tereyağı	56	Kokum Tereyağı	56	Fındık Yağı	91	Böğürtlen Tohum Yağı	80	Bezir Yağı	49
Palmist Yağı	15	Hurma Yağı	42	Kanya Tereyağı	46	Zeytin Yağı	83	Aspur Tohum Yağı	78	Perilla Tohum Yağı	45
Hamçin Yağı	7	Bamya Tohumu Yağı	26	Gurgi Çekirdek Yağı	45	Çay Tohumu Yağı	83	Üzüm Çekirdek Yağı	71	Kendir Yağı	25
Babassu Yağı	17	Koko Yağı	9	Borneo Yağı	40	Akgürge Yağı	81	Ceviz Yağı	67	Kauçuk Yağı	20
Zeytin Yağı	1	Palmist Yağı	21	Kakao Yağı	35	Amerikan Ceviz Yağı	79	Ay Çiçeği Yağı	50	Ceviz Yağı	9
Pamuk Yağı	1	Pamuk Yağı	23	Mısır Yağı	2	Erik Çekirdek Yağı	69	Pamuk Yağı	48	Soya Yağı	8
		Mısır Yağı	6	Pamuk Yağı	2	Araşit Yağı	56	Mısır Yağı	54	Keten Yağı	47
		Araşit Yağı	8	Araşit Yağı	3	Pamuk Yağı	23	Araşit Yağı	26		
		Soya Yağı	10	Soya Yağı	2	Mısır Yağı	37	Soya Yağı	51		
		Zeytin Yağı	16	Zeytin Yağı	2	Koko Yağı	7	Zeytin Yağı	15		
		Hamçin Yağı	6	Hurma Yağı	5	Soya Yağı	24	Hurma Yağı	10		
		Keten Yağı	5	Koko Yağı	2						

Yağlar bileşimlerindeki yağ asitlerinin yapılarına göre iki farklı şekilde sınıflandırılabilirler;

İçermiş oldukları doymamış grup (çifte bağ) miktarına göre 3 gruba ayrılırlar;

- Kuruyan Yağlar: İyot İndisi 170'den büyük olan yağlardır. Örnek olarak, bezir yağı verilebilir.

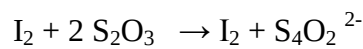
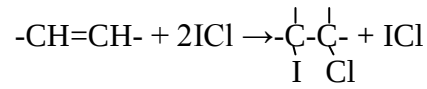
- Yarı Kuruyan Yağlar: İyot indisi 100-170 arasında yağlardır. Örnek olarak, ayçiçeği yağı verilebilir.

- Kurumayan Yağlar: İyot indisi 100'ün altında olan yağlardır. Örnek olarak, koko yağı verilebilir (Paksoy,1999). Tablo 2.6'da, kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlara örnekler verilmiştir.

Tablo 2.6: Yağların sınıflandırılması

Kuruyan Yağlar	Yarı Kuruyan Yağlar	Kurumayan Yağlar
Bezir Yağı	Soya Fasulyesi Yağı	Araşit Yağı
Kendir Yağı	Mısır Yağı	Hint Yağı
Ceviz Yağı	Pamuk Yağı	Zeytin Yağı
Haşhaş Yağı	Kolza Yağı	Koko Yağı
Ay çiçeği Yağı	Hardal Yağı	

Alkid reçinelerinin kuruma özelliğini belirleyen yapılarındaki yağ asitlerindeki doymamışlık özelliğidir. Doymamışlığın ölçütü iyot indisidir. İyot indisi, 100 gram yağa katılabilen halojenin iyot cinsinden gram miktarıdır. İyot indisi tayini için kullanılan Wijs metodunun esası, doymamış grup içeren maddenin belli bir miktarının kloroform gibi reaksiyonda etkin olmayan bir çözücü içinde çözündürülmesi ve ICl'ün fazlası ile reaksiyona sokulup reaksiyona girmeden kalan ICl'ün KI ile reaksiyonundan açığa çıkan iyodun tiyosülfat çözeltisi ile geri titrasyonuna dayanmaktadır (Mehlenbacher, 1963).

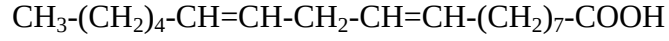


Şekil 2.14: Wijs metodu reaksiyonları

Trigliserid yağların sanayide değerlendirilmesi yönünden doymamışlık derecelerine ve buna bağlı olarak kuruma ve polimerizasyon özelliklerine göre sınıflandırılması yapılırken iyot indisleri temel alınır (Kalıpçı, 1984).

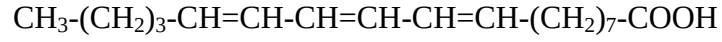
İçermiş oldukları çifte bağların pozisyonuna göre 2 gruba ayrılabilir;

-İzole Çifte Bağ İçeren Yağ Asitleri: Bu tür yağ asitlerinde karbon zincirindeki çifte bağlar arasında bir veya birden fazla metil grubu vardır. Örnek olarak, linoleik asit verilebilir.



Linoleik Asit

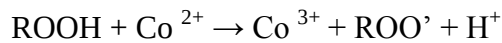
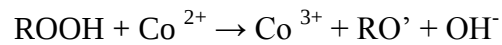
-Konjuge Çifte Bağ İçeren Yağ Asitleri: Yağ asidinin yapısındaki çifte bağlar arasında metil grubu yoksa konjuge çifte bağ söz konusudur. Örnek olarak, elostearik asit verilebilir (Mattil ve diğ., 1964).



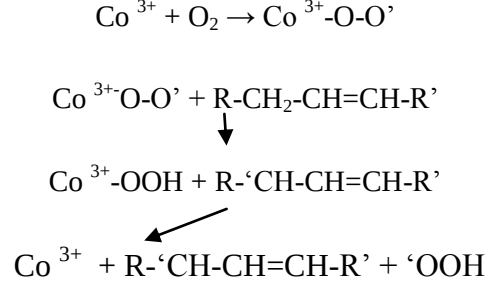
Elostearik Asit

2.3.3.4. Kurutucular

Çapraz bağ oluşumuna etki eden önemli faktörlerinden biri olan transisyon metalleri; hidroperoksit oluşumu ile redoks sisteminin oluşumunda peroksit parçalanmasını artırır veya serbest radikal oluşumunu başlatmak için oksijen taşıyıcı olarak etki eder.

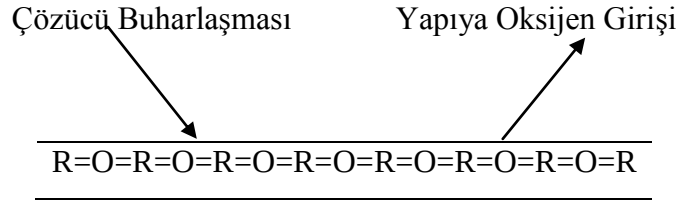


Şekil 2.15: Transisyon metallerinin hidroperoksit oluşturma



Şekil 2.16: Transisyon metallerinin oksijen taşıyıcı olarak etkisi

Bu metaller kurutucu olarak adlandırılırlar ve yüzey kaplamada oldukça önemli rol oynarlar. Bunlar olmadan özellikle konjuge olmayan yağların film oluşumu çok yavaş gerçekleşir (Çifçi, 1996).



Kurutucuları 3 grupta incelemek mümkündür;

Primer Kurutucular; Transisyon metallerinin okteat, naftenat ve tallat vs. gibi organik tuzları olup en çok kullanılanları kobalt ve mangandır. Gerçek katalizörler olup hem filmin oksijen almasını hem de meydana gelen hidroperoksitlerin serbest radikallere bozunmasını katalize etmektedirler. Normal yağın % 0,005-0,1 arası değişen oranlarda kullanılmaktadırlar. Esas görevleri, hızlı bir yüzey kuruması sağlamaktır (Çifçi 1996; Yürekli, 1995).

Sekonder Kurutucular; Kalsiyum, çinko, kurşun veya baryumun organik tuzları olup tek başlarına kullanıldıklarında etkin değildirler. Primer kurutucular ile kullanıldıkları zaman filmin oksijen almasını katalizler; yani oksijen alma hızını arttırırlar (Çifçi 1996; Yürekli, 1995).

Primer kurutucular tek başlarına kullanıldıklarında, filmin üst tabakası alt tabakaya göre daha hızlı kurur ve büzülme görülür. Bunu önlemek için primer ve sekonder kurutucularının birlikte kullanılması tercih edilir.

Koordinasyon Kurutucular; En çok kullanılanları zirkonyum veya alüminyum tuzlarıdır. Polimerizasyon prosesinde koordinasyon bileşiklerinin oluşumuna yardımcı olurlar. Ayrıca zirkonyum, derinlemesine kuruma etkisi gösterir ve toksik olan kurşun yerine kullanılır (Yürekli, 1995).

Normal yağın %0.05-0.5 arasında değişen oranlarında kullanılan kurutucular kurutucu/yağ kombinasyonunun stabilitesini iyileştirir, yüzey bozukluklarını azaltır ve derinlemesine kurumayı hızlandırır (Çifçi, 1996).

2.3.4. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması

Alkid reçineleri, taşıdığı özelliklerinin büyük kısmının belirleyen komponent olan yağların miktarına ve yapısına göre sınıflandırılırlar.

2.3.4.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma

Yağ uzunluğu, elde edilen bir alkid reçinesinin toplam katı madde üzerinden ağırlıkça içermiş olduğu yağ yüzdesidir.

Uzun Yağlı Alkidler: Alkid reçine formülasyonlarında yağ yüzdesi 55'in üstünde olanlardır. Çok iyi yayılma, elastikiyet ve kolay sürülebilirlik özellikleri gösterirler. Filmin sertleşmesi uzun zaman alır. Daha çok dekoratif boyalarda kullanılırlar.

Orta Yağlı Alkidler: Alkid reçinesindeki yağ yüzdesi 45-55 arası olanlardır. En önemli özellikleri diğer bağlayıcılar ile kombine edilebilmeleridir. Genel olarak sanayi boyalarında, hava ve fırın kurumalı boyalarda, radyatör ve oto boyalarında kullanılır.

Kısa Yağlı Alkidler: Alkid reçinesindeki yağ yüzdesi 45'in altında olanlardır (Yürekli 1995, Paksoy, 1999).

2.3.4.2. Yağın Çeşidine Göre Sınıflandırılması

Okside Olan Alkid Reçineleri: Oksidasyonla kuruyan alkidler, yarı kuruyan, kuruyan yağ ve yağ asitlerini içerirler. Genellikle bu sınıfa giren alkid reçineleri %45 ve üzeri yağ uzunluğuna sahip olacak şekilde hazırlanırlar. Doymamış gruplar, havanın oksijeni ile reaksiyona girerek film oluştururlar. Doymamış gruplar, konjuge ise (C-C) şeklinde bağlanırlar. Konjuge değil ise (C-O-C) şeklinde bağ oluştururlar.

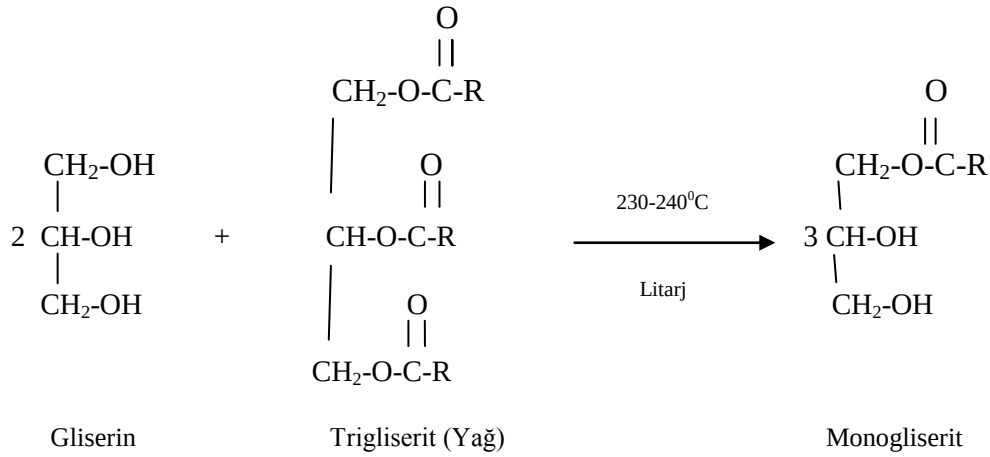
Okside Olmayan Alkidler: Doymamış çifte bağ içermeyen, yani kurumayan yağ ve yağ asitleri kullanılır. Oksidasyon ile film oluşturma özellikleri yoktur. Bu tür alkid reçineleri uzun yağlı olarak üretilirlerse, genellikle plastifiyan olarak görev yaparlar. Yağ uzunluğu %45'in altında olan okside olmayan alkidler ise, fenol formaldehid, amino reçineler, epoksi reçineler, isosiyanat, nitroselüloz, tabii reçineler ile modifiye edilerek elde edilen ürünler, ya çözücü buharlaşması ile ya da aktif gruplarla reaksiyona girerek üstün özelliklere sahip filmler oluştururlar (Yürekli 1995).

2.3.5. Alkid Reçinelerinin Üretim Metodları

Trigliseridler, polialkoller ve poliasitlerle direkt olarak reaksiyon vermezler. Bu yüzden trigliserid olan yağ önce polihidrik alkollerle monogliseride dönüştürülmesi gerekir. Yağ asitleri ise direkt olarak polikondenzasyon reaksiyonuna katılır (Mecit, 2001).

2.3.5.1. Monogliserid (Alkoliz) Metodu

Yağlar, polikondenzasyon (esterleşme) reaksiyonuna katılabilmesi için önce polialkollerle reaksiyona girerek ester değişimi sonucu reaktif monogliserid oluştururlar. Sonra bu metanolde çözünen ara ürün dibazik veya monobazik asitlerle reaksiyona girerek kondenzasyon ürünleri oluştururlar (Yürekli, 1995).



Şekil 2.17: Monogliserit oluşum reaksiyonu

Alkoliz reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için 240-260°C sıcaklığa ve ester değişimini hızlandırmak için bazik katalizörlere ihtiyaç duyulur. En çok kullanılan bazik katalizörler; kurşun-4-oksit, kurşun-2-asetat, sodyum hidroksit, lityum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum asetat olup yağ üzerinden % 0,1-0,01 oranında kullanılır. Kalsiyum naftenat da katalizör olarak kullanılabilir. Reçinenin oluşumu asit indisi ve viskozite değerleriyle kontrol edilir (Mecit, 2001; Yürekli, 1995).

2.3.5.2. Yağ Asidi Metodu

Yağ asidi, polihidrik alkol, dibazik asit, reaksiyonun başında reaktöre yüklenerek, katalizör ve çözücülü sistemle çalışılacaksa, çözücü ilavesi de yapılarak sıcaklık 200-250°C'ye yükseltilir. İstenilen asit indisi ve viskozite değerine ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilir. Reaksiyonun ilerleyişi reaksiyona girmemiş asit gruplarının tayin edilmesi ile izlenebilir. Reaksiyon esnasında kullanılan katalizörler ise, süreyi kısaltıp, renk koyulaşması ve uçucu madde kaybını önlemek amacıyla ortama ilave edilirler. Alkali metal hidroksitler yaygın olarak alkid reçinelerinin üretiminde katalizör olarak kullanılırlar. Bunun dışında, lityum bileşikleri, lantan, kalsiyum, seryum, mangan ve kobalt naftenatlar da katalizör olarak kullanılmaktadır (Güçlü, 1995).

Yağ asidi ve monogliserid yöntemlerini karşılaştıracak olursak, yağ yerine yağ asidi kullanıldığında, kullanılacak yağ asitleri ürüne istenilen özelliği verecek şekilde seçilebilmesinin yanında açık renkli ürünlerin elde edilmesi, proses süresinin kısa olması, poliol seçimliliğini mümkün kılması ve performansı yüksek ürünler elde edilmesinde avantaj sağlanır. Buna karşılık yağ asitleri yağlardan daha pahalıdır, depolanmaları esnasında renkleri bozulabilir ve korozyona sebep olabilirler (Yürekli, 1995) Ayrıca monogliserid metodu ile hazırlanan alkidler, biraz daha yumuşak, yapışkan ve alifatik çözücülerde daha iyi çözünür olmasına rağmen bu yöntem kullanıldığında yağ asidi yöntemine oranla, daha yüksek asitlik değerinde esterifikasyon hızının düştüğü, kıvamlaşma ve jelleşmenin biraz daha yüksek asit indisi değerlerinde gerçekleştiği görülmektedir.

Ticari alkid üretimde, bir çözücünün kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak iki proses kullanılabilir. Çözücüsüz üretim prosesinde (eritme yöntemi) akışkanlık sadece sıcaklığın yüksekliği ile sağlanmaktadır ve viskozite oldukça yüksektir. Çözücülü üretim prosesinde (azeotropik proses) ise, toplam şarjın ağırlıkça % 3-10'u oranında ilave edilen genellikle aromatik çözücü, hem akışkanlığı sağlamakta hem de su ile azeotrop oluşturarak reaksiyon ortamından suyu uzaklaştırıp tekrar reaktöre dönmektedir. Çözücü monogliserid yönteminde ortama monogliserid oluşum kademesinden sonra, yağ asidi yönteminde ise başlangıçta ilave edilmektedir. Çözücü kullanımı homojen açık renkli ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır ve uçucu madde kayıplarını azaltmaktadır. Buna karşılık çözücüsüz yöntemin tesisat ve işletme maliyeti daha düşüktür (Güçlü, 1995; Center, 1989).

2.3.6. Alkid Reçinesi Üretimini Etkileyen Faktörler

Alkid reçinesi üretimini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir; kullanılan hammadde türü, ana reaksiyonlar, ilave sırası, karıştırma hızı ve araçları, reaksiyon sıcaklığı ve ortamı ile katalizörler.

Hammadde Türü; başlıca hammaddeler polibazik asitler, polihidrik alkoller ve yağ veya yağ asitleridir.

Polibazik asitler arasında en çok kullanılanları aromatik ftalik asit izomerleri ve başlıca ftalik anhidrittir. Doymamış grup taşıyan maleik anhidrit ve fumarik asitte alkid sentezinde önemlidir. Reçine sentezinde kullanılan ftalik anhidritin %10'u kadar kısmı maleik anhidrit ile değiştirilirse, ürünün kuruma hızı, film sertliği, renginin kalitesi, alkali ve suya karşı dayanıklılığı yükselir.

Adipik ve sebasik gibi doymuş alifatik asitler, hidroksil grubu ikiden fazla olan alkollerle reaksiyona sokulunca, karışıt bağlanma oranına ve asidin cinsine bağlı olarak çeşitli viskozitelerde ürünler elde edilmektedir. Alifatik asitlerin karboksil grupları arasındaki karbon zincirinin uzunluğu oranında, gliserinle yumuşak ürünler vermesine karşılık böyle zincire sahip olmayan maleik asit ve karboksil gruplarının benzen halkasına sıkı bağlı ve pozisyon değiştirme imkanından yoksun olduğu ftalik asit izomerleri sert kırılğan reçineler vermektedir. Ftalik anhidrit reaksiyon ortamında kolaylıkla çözünmesi nedeniyle, alkid reçinesi üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ftalik anhidritin en önemli dezavantajı, yarı ester oluşumundan sonra sterik engelleme nedeniyle reaktivitenin azalmasıdır. Tereftalik izomerleri, çözünürlük problemlerine rağmen, alkid reçinelerine daha üstün özellikler kazandırmaktadırlar (Güçlü, 1995).

Çözünürlük problemini ortadan kaldırmak amacıyla, tereftalik asit yerine onun diesteri olan dimetiltereftalatın ve dimetiltereftalat bakiyesinin kullanımı da denenmiştir (Center, 1989; Güçlü, 1992; Güçlü, 1996).

İyot indisi yüksek, kuruyan ya da yarı kuruyan bir yağ, hava ile temasta ince bir film halinde yayıldığı zaman, kısa bir sürede oksidasyon ve çifte bağ polimerizasyonu ile jel haline geçmekte ve sürenin uzamasıyla sertleşerek mekanik ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklılık kazanmaktadır. Kullanılan yağlardaki doymamışlık kadar türde önemlidir. Örneğin; trienler dienlere oranla, konjugeler konjuge olmayanlara oranla daha iyi kuruma özellikleri verir. Bunun sonucunda, %90 oranında kuruma gösteren elostearik asit bilinen en hızlı kuruyan yağdır. Diğer yandan kurumayan hindistan cevizi yağıyla hazırlanan alkidler, oksijen etkisiyle kuruma ve polimerleşme göstermezler, fakat ısıtma veya katkılarla reaksiyona girerler (Silver, 1964).

Alkid filminin özellikleri kullanılan yağın tipine ve reçinenin yağ uzunluğuna bağlıdır. Yağ uzunluğu fazla ise alkid reçinesi daha çok yağın özelliklerini gösterir. Eğer üretilen alkid kısa yağlı ise, poliester zincir özellikleri, reçinenin özellikleri üzerinde daha etkilidir. Reçinenin yağ uzunluğu yükseldikçe, kuruma süresi artar (Paksoy, 1999; Yürekli, 1995).

Oluşan reaksiyonlar; alkid reçinesi hazırlanmasında ve uygulanmasında şartlara bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonların hepsi veya bir kısmı meydana gelebilir.

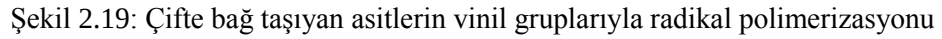
Esterifikasyon, denge reaksiyonudur ve denge kondenzasyon suyunun ortamdan uzaklaştırıldığı oranda ester lehine kayar. Bir triester olan yağ ile poliolden kısmi esterlerin hazırlanması olan alkoliz reaksiyonu birçok alkidlerin hazırlanmasında esas reaksiyonlarından biridir.

Esterifikasyon ise poliollerin yüksek sıcaklıklarda verdikleri önemli yan reaksiyonlardandır ve örneğin 240⁰C'de %8, 280⁰C'de %27 oranına kadar yükselebilir. Doymamış yağ asitleri ile katılma reaksiyonları, alkid reçinesinin olduğu sıcaklıklarda başlıca iki izole bağ taşıyan yağ asitlerinin izomerizasyonla konjuge hale geçerek diğer bir tek çift bağla Diels-Alder termal polimerizasyonuna girmeleri şeklinde yürümektedir.



Şekil 2.18: Diels-Alder termal polimerizasyonu

Ayrıca maleik anhidrit gibi çift bağ taşıyan asitler, doymamış yağ asitleriyle Diels-Alder reaksiyonuna katılmakta veya alkide ilave edilen vinil grubu taşıyan modifiye edicilerle radikal polimerizasyonuna girmektedirler.



Hammaddeleri ortama ilave edilme sırası: Alkid reçinelerinin sentezinde hammaddelerin ortama ilave edilme sırasının önemi gliserin-yağ asidi-ftalik anhidrit komponentlerinden hazırlanan alkiddeki reaksiyon hızları sıralamasıyla açıklanmaya çalışılmaktadır. Hız açısından önce ftalik anhidritin 1. Karboksil grubuyla gliserinin primer ve sekonder hidroksil grupları, daha sonra da 2. Karboksil grubuyla gliserinin primer hidroksil grupları arasında reaksiyonlar, bunlardan sonra yağ asidinin karboksil grubuyla gliserin primer ve sekonder hidroksil grubu arasındaki reaksiyon gerçekleşmektedir. O halde yağ asidi metodu ile çalışılınca, bir ön gliseroftalat oluşumundan sonra yağ asidinin hızla reaksiyona girmesiyle asit indisi hızla düşecektir. Monogliserid metodunda ise kısmi esterle ftalik anhidrit önce hızla reaksiyona girip geriye kalan sekonder gruplar arasındaki reaksiyon daha yavaş yürüyecektir (Patton, 1962).

Tablo 2.7: Reaktanların reaksiyon verme sırası

	FA 1	FA 2	YA
GP	1	3	4
GS	2	6	5

YA : Yağ asidinin karboksil grubu

Karıştırma hızı ve araçları: Alkid reaktörlerinde, reaksiyonun başlangıcında, birbirinde çözünmeyen fazların temas yüzeylerini arttırarak homojen ortamda daha yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılmasını sağlamak için mekanik yolla karıştırma uygulanır. Reaktörün 1/3 çapında dibi de tarayan ve saniyede 3-3,5 metre hızla dönen paletli karıştırıcılar kullanılır. Ortama gönderilen inert gazın da karıştırmaya katkısı vardır. Gaz aynı zamanda inert atmosferi sağlamakta ve esterifikasyon suyunu da uzaklaştırmaktadır (Center, 1989).

Reaksiyon sıcaklığı: Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon hızının, yeterli fakat bozunma, renk koyulaşması ve uçucu madde kaybının minimum olduğu bir aralıkta ve genellikle 210-280°C arasında seçilmelidir (Güçlü, 1995).

Reaksiyon ortamı: Üretimde çözücülü veya çözücüsüz olmak üzere 2 farklı şekilde reaksiyon ortamı söz konusudur. Daha öncede belirtildiği gibi ortama eklenen çözücü ile akışkanlık sağlanmakta, reaksiyon suyu ortamdan uzaklaştırmakta ve iyi bir sıcaklık kontrolü sağlanmaktadır. Ancak çözücüsüz metodun ekipman ve işletme masrafı daha düşük olup, tehlikesi daha azdır (Güçlü, 1995).

2.3.7. Alkid Reçinelerinin Modifikasyonu

Alkid reçinelerine, farklı amaçlara uygun boyaların üretiminde bağlayıcı olarak kullanılabilmesi için, çeşitli modifikasyonlar uygulanabilir. Örneğin, alkid reçinesinin vinil grubu içeren bir monomerle modifikasyonu ile elde edilen bağlayıcı reçine, hızlı kuruyan, sert film oluşturan, uygulandığı yüzeye iyi yapışan, renk kalıcılığı ve parlaklığı mükemmel olan boyaların üretiminde kullanılabilir. Alkid reçinelerinin modifikasyonunda, istenilen son ürün özelliklerine bağlı olarak, vinil bileşikleri dışında farklı birçok bileşikle modifikasyon yapabilmek mümkündür. Modifiye alkid reçinelerinin başlıcaları ve ürün özellikleri Tablo 2.8' de özetlenmiştir.

Tablo 2.8: Modifiye alkid reçineleri ve özellikleri (Paksoy, 1999; Yürekli, 1995)

Modifiye Alkid Reçinesi	Avantajları	Dezavantajları
Fenolik modifiye alkidler	•Yüksek film sertliği •Yüksek kimyasal dayanım •Üstün yapışma özelliği •Parlaklık	•Sararmaya yatkınlık •Daha düşük korozyon dayanımı •Kırılabilirlik
Amino modifiye alkidler	•Yüksek Film Sertliği •Üstün parlaklıkve parlaklık kalıcılığı •Renk kalıcılığı •Yüksek kimyasal dayanım •Dış atmosfer şartlarına dayanıklılık	•Kırılabilirlik
Vinil modifiye alkidler (Stiren, vinil tolüen vb.)	•Çabuk kuruma •Üstün yapışma özelliği •Renk kalıcılığı, •Parlaklık •Yüksek film sertliği	•Düşük çözücü dayanımı •Düşük çizilme direnci
Üretan modifiye alkidler	•Çabuk kuruma •Üstün yapışma özelliği •Üstün elastikiyet •Üstün aşınma dayanımı •Yüksek kimyasal dayanım •Düşük molekül ağırlıklı alkoller hariç bilinen çözücülerde üstün çözünürlük	•Sararma yatkınlığı •Zayıf renk kalıcılığı •Düşük akışkanlık
Silikon modifiye alkidler	•Yüksek sıcaklık direnci •Sararmama •Atmosferik korozyona karşı yüksek dayanım •Yüksek film sertliği •Yüksek aşınma dayanımı	•Yüksek fırınlama sıcaklığı •Pahalı fiyat
Epoksi modifiye alkidler	•Yüksek elastikiyet •Parlaklık •Alkali ve asitlere karşı üstün direnç •Yüksek aşınma dayanımı •Üstün yapışma özelliği	•Çözücülerde sınırlı çözünme •Tebeşirlenme yatkınlığı

2.3.8. Alkid Reçinesinin Kullanım Alanları

Teknolojinin gelişmesine paralel olarak çeşitli boya ve vernik türlerine olan ihtiyacın artması nedeniyle çeşitli kullanım alanlarına hitap edebilen ve dolayısıyla değişik özelliklere sahip boya ve verniklerin üretilmesine imkan veren alkid reçinesinin tüketimi gün geçtikçe artmaktadır.

Alkid reçinesinin, matbaa mürekkepleri ve vernikleri, ahşap malzeme için dekoratif boya ve vernikleri, hava kurumalı ve fırın kurumalı endüstriyel boya ve vernikleri, metal dekoratif boyalar, mobilya boya ve vernikleri gibi çeşitli boya ve verniklerin üretiminde kullanılması sağlayan özellikleri; fabrikasyon şartları ve hammadde fiyatlarının uygun oluşu, pahalı olmayan organik çözücülerde çözünmesi, modifikasyonlara uygun oluşu ve hammaddelerin kolay temin edilmesidir (Yürekli, 1995).

Alkid reçineleri, uzun ömürlü, esnek, parlak, ısıya dirençli, değişik renklerde boyanabilme ve iyi elektriksel özelliklere sahip olması nedeniyle otomobil, elektrik ve elektronik alanında kullanılan farklı parçaların imalatında da kullanım alanı bulurlar (Saçak, 2005).

Modifikasyon ürünleri olan, amino reçineleri, fenolik reçineler, nitroselüloz, poliüretan, epoksi reçineleri, vinil monomerleri ile uygunluk sağlayarak üstün özellikte ürünler oluştururlar.

Kurumayan alkid-amino reçineleri ile hazırlanmış ürünler sert ve dayanıklı olduklarından dolayı otomobil, buzdolabı, çamaşır makinesi, derin dondurucu ve diğer metal son ürünlerde kullanılırlar (Torlakoğlu, 2008).

Stiren veya vinil tolüen bazlı vinillendirilmiş alkidler, çok hızlı hava kurumalı olması arzu edilen endüstriyel boyaların yapımında kullanılır. Oluşan filmler, çok iyi renk kalıcılığı, mükemmel sağlamlık ve yapışma, tatbik edilen yüzeye tekrar uygulanabilme

özelliği, hava ile çok hızlı kuruma özelliği verirler. Makine, madenî eşya ve dekoratif metal boyaların formüllendirilmesinde kullanılır.

Üretan ile modifiye edilmiş alkid reçineleri; kuruma sırasında rutubetten oldukça az etkilenmesi, düşük sıcaklık derecelerinde bile yüksek kuruma performansı göstermesi, suya karşı dayanımının mükemmel olması ve ahşap yüzeylerde çok parlak film oluşturması nedeniyle deniz verniklerinin imalatında, tek komponentli parke vernik imalatında, astar boyalarda, antikorrozif boya imalatında, deniz boyalarında kullanım alanı bulmaktadırlar (Paksoy, 2000; Yürekli, 1995).

2.3.9. Alkid Reçineleri Formülasyonu Hesaplama Yöntemi

Alkid reçinelerinin bileşimlerini hesaplamak için değişik sistemler mevcuttur. Bunlar, başlangıçtaki ortalama fonksiyonalite sistemi (F_{av}), alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye; ihtimaliyet sistemi (P), jellenmede reaksiyona giren moleküller arasında dalların birbirine bağlanma ihtimaliyetine; asit indisi sistemi (AN), jel noktasında alkidin asit indisine; ortalama molekül ağırlığı sistemi (M_{av}), jel noktasında ortalama molekül ağırlığına; alkid sabiti (K) sistemi, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanmaktadır (Torlakoğlu, 2008).

Alkid sabiti (K) sistemi kullanılarak 4 komponentli alkid reçinesinin formülasyon hesabı şu şekilde yapılmaktadır;

Tablo 2.9 :Alkid reçinesi formülasyon hesabı 1

	e_A	e_B	F	M_0
Yağ Asidi (Soya)	A_1	-	1	A_1
Diasit (Ftalik Anhidrit)	A_2	-	2	$A_2/2$
Poliol (Pentaeritritol)	-	B_4	4	$B_4/4$
Poliol (Etilen Glikol)	-	B_2	2	$B_2/2$

F: Fonksiyonel grup sayısı

M_0 : Komponentlerin mol miktarı toplamı

e_A : Asit ekivaleni toplamı

e_B : Baz ekivaleni toplamı

Baz ekivalenin asit ekivalenine oranı: $R = e_B/e_A$

$$R = B_T/A_1 + A_2 \quad (B_T = B_4 + B_2)$$

$$A_1 + A_2 + B_T = 1$$

$$A_1 + A_2 = 1/R + 1$$

$$B_T = R/R + 1$$

$$M_0 = A_1 + A_2/2 + B_4/4 + B_2/2$$

$A_1 = u$ (Monoasit ekivaleni)
 $B_4 = t$ (Tetrol ekivaleni)

Tablo 2.10 : Alkid reçinesi formülasyon hesabı 2

	e_A	e_B	F	M_0
Yağ Asidi (Soya)	u	-	1	u
Diasit (Ftalik Anhidrit)	$(1/R+1)-u$	-	2	$[(1/R+1)-u]/2$
Poliol (Pentaeritritol)	-	t	4	t/4
Poliol (Etilen Glikol)	-	$(R/R+1)-t$	2	$[(R/R+1)-t]/2$

$$e_A = 1/R + 1$$

$$e_B = R/R + 1$$

$$M_0 = (2u + t + 2)/4$$

Alkid sabiti: $K = M_0/e_A$

$$K = [(2u + t + 2)/4] / (1/R + 1)$$

$$t = 4[(u/2) + (1/2) - (K/1 + R)]$$

2.4. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYON ÜRÜNLERİNİN ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Atık PET'in depolimerizasyon ürünlerinin değerlendirilmesi ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında, atık PET'in depolimerizasyonundan elde edilen ara ürünlerin, doymamış poliestere reçinelerinin eldesinde (Vaidya ve Nadkarni, 1987; Rebeiz, 1996; Aslan ve diğerleri, 1997; Lu ve Kim, 2001; Pimpan ve diğerleri, 2003; Öztürk ve Güçlü; 2004) ve poliüretan üretimine uygun poliestere poliollerin eldesinde kullanımı (Billiau-Loreau ve diğ, 2002; Patel ve diğ, 2005;) ile ilgili çalışmaların yoğunlukta olduğu görülmüştür.

Atık PET'in geri kazanım ürünlerinin alkid reçinelerinin üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlı sayıdadır. Bu konu ile ilgili olarak literatürde mevcut olan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Dullius ve arkadaşları, alkid reçinesi üretiminde, küçük parçacıklar halinde öğütülmüş atık PET'i, direkt olarak reaksiyon ortamına ilave etmişlerdir. Bu çalışmada, birinci adımda, yağ ve pentaeritritol kullanılarak 240°C'de 1 saatte monoglisericid hazırlanmıştır. Takiben ikinci adımda ise, monoglisericid, atık PET, etilen glikol ve ftalik anhidrit ile 240 °C'de reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonun ilerleyişi asit indisi tayini ile takip edilmiş ve elde edilen alkid reçinesinin son asit indisi değeri 18 mgKOH/g olarak bulunmuştur (Dullius ve diğ, 2006).

Ertaş ve Güçlü, atık PET'in etilen glikol ile glikolizini atmosferik basınçta cam reaktör sisteminde ve 190°C'de 6 saatte gerçekleştirmişlerdir. PET/EG mol oranı 1/2, 1/4 ve 1/6 olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünler sıcak su ile ekstrakte edilerek EG fazlası uzaklaştırılmış aynı zamanda da glikoliz ürünleri suda çözünen ve çözünmeyen ürünler olmak üzere fraksiyonlarına ayrılmıştır. Sıcak suda çözünen ürün soğuk sudan tekrar kristallendirilerek ayrılmıştır. Elde edilen ürünlerin ayrı ayrı asit indisi ve hidroksil indisi değerleri tayin edilmiştir. Beklenildiği gibi PET atıkların glikolizi sonucu yüksek hidroksil indisli ürünler elde edilmiştir. Suda çözünmeyen ürün

PET'in hidroksil sonlu dimeri, suda çözünen ürün ise PET'in hidroksil sonlu monomeri olan bis(2-hidroksi etil) tereftalattır.

PET'in glikolizi sonucu elde edilen saflaştırma işlemi uygulanmamış glikoliz ürünleri ve saflandırma sonrası elde edilen monomer ve dimer, uzun yağlı alkid reçinelerinin üretiminde glikol komponenti yerine kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, atık PET'in glikoliz ürünlerinin, uzun yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanıma uygun bir hammadde olduğunu göstermiştir (Ertaş ve Güçlü, 2005).

Güçlü ve Orbay, atık PET'in eşzamanlı hidroliz-glikolizini su ve EG kullanılarak, otoklavda yüksek basınçta ksilen içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 180°C ve süre 3 saattir. Reaksiyon sonunda, elde edilen ürün süzülerek ksilen fazından ayrıldıktan sonra sıcak su ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen ara ürünlerin asit indisi ve hidroksili değerleri tayin edildikten sonra, uzun yağlı alkid reçinelerinin üretiminde glikol ve dibazik asit komponenti yerine kullanılmışlardır. Reçinelerin özellikleri karşılaştırma amaçlı hazırlanan referans alkid reçinesinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, atık PET'in eşzamanlı hidroliz-glikolizinden elde edilen oligomer karışımlarının alkid reçinesi üretiminde kullanıma uygun olduğunu göstermiştir (Güçlü ve Orbay, 2009).

Torlakoğlu ve Güçlü, 2009 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, atık PET'in glikolizini cam reaktör sisteminde atmosfer basıncında 190°C'de 6 saatte gerçekleştirmişlerdir. Glikol olarak propilen glikol (PG) kullanılmıştır. PET/PG molar oranı 1/2 olarak alınmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen ara ürünler kısa yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmıştır. Atık PET kullanılarak hazırlanan kısa yağlı alkid reçineleri de üre-formaldehit ve melamin-formaldehit reçineleri ile modifiye edilerek fırın boya üretimine uygun alkid-amino reçineleri sentezlenmiştir (Torlakoğlu ve Güçlü, 2009).

2010 yılında Güçlü tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, atık PET'in 170°C'de 1,5 saatte otoklavda yüksek basınçta ksilen içerisinde gerçekleştirilen eşzamanlı hidroliz-glikolizinden elde edilen oligomer karışımları, su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin üretiminde kullanılarak değerlendirilmiştir (Güçlü, 2010).

Bu tez kapsamında gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada ise, atık PET'in hidrolizi, otoklavda, yüksek basınçta, 200-230°C'de çinko asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. PET/H₂O mol oranları, 1/5, 1/10, 1/20 olacak şekilde seçilmiştir. Elde edilen ara ürünler, alkid reçinesi üretiminde dibazik asit komponenti yerine belli oranlarda ortama ilave edilmiş ve atık PET'in hidroliz ara ürünlerinin alkid bileşimi içerisinde yer almasının ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan kaynak araştırmasında, atık PET'in hidroliz ara ürünlerinin alkid reçinelerinin özellikleri üzerine etkisinin incelendiği bir çalışma mevcut olmayıp, tez kapsamında gerçekleştirmiş olduğumuz çalışma zgn bir çalışmadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Tüm hidroliz denemelerinde, kullanılmış su şişelerinden öğütülerek elde edilen, elek aralığı 4-8 Mesh ve viskozite ortalama molekül ağırlığı (Torlakoğlu, 2008) 37.000 olan PET kırpıntılar kullanılmıştır. Hidroliz aracı olarak destile su, katalizör olarak ise çinko asetat (Merck) kullanılmıştır. Alkid reçinelerinin sentezinde kullanılan-soya yağı asidi, Olekim Kimyevi Maddeler San. ve Tic. Ltd. Şti.’den temin edilmiş olup teknik saflıktadır. PET’in hidrolizi, alkid sentezi ve ürünlere uygulanan analizlerde kullanılan; ksilen, piridin, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, toluen, etanol, metanol, ftalik anhidrit, pentaeritritol, etilen glikol ve diğer tüm kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiş olup “pure” ve “extra pure” saflığındadır.

3.2 DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. PET’in Hidrolizi

Atık PET’in çinko asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilen nötral hidroliz denemelerinde, PET/H₂O mol oranları 1/5, 1/10 ve 1/20 olarak seçilmiş ve bu oranlarda çalışılarak üç tanesi 200⁰C’de ve bir tanesi de 230⁰C’de olmak üzere dört tane depolimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Depolimerizasyon reaksiyonlarında, paslanmaz çelikten yapılmış, yüksek basınç (maksimum 200 bar) ve yüksek sıcaklığa (maksimum 300⁰C) dayanıklı 1700 mL kapasiteli Berghof marka BR-1000 model yüksek basınç reaktörü yani otoklav kullanılmıştır. Otoklavın başlık bölümünde bulunan bir karıştırıcı ile sürekli ve sabit hızda (350 devir/dakika) bir karıştırma sağlanmıştır. Otoklavın başlık bölümü ayrıca, sıcaklık kontrolü için termokupl, basınç kontrolü için manometre ve emniyet supabı

içermektedir. Reaktörün ısıtılması dikey elektrikli bir fırında gerçekleştirilmektedir. Reaktörün sıcaklığı $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulabilmektedir.



Şekil 3.1: Berghof marka BR-1000 model yüksek basınç reaktörü (<http://www.analitix.hu/>)

PET, su ve katalizör olarak kullanılan çinko asetat aynı anda otoklava yüklenerek, otoklav reaksiyon sıcaklığına ($200-230^{\circ}\text{C}$) ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta reaksiyona 3 saat süre ile devam edilmiştir. 3 saatin sonunda ısıtma durdurularak, sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ürün boşaltılmıştır.

3.2.2. Atık PET'in Hidroliz Ara Ürünlerinin Fraksiyonlarına Ayrılması

Hidroliz sonucu elde edilen ara ürünler kaynama sıcaklığında ki 1 litrelik su ile 3 kez ekstrakte edildikten sonra süzölmüştür ve böylece ayrılmış olan çözünmeyen fraksiyon [SÇ(-)] 50°C 'de etüvde kurutulmuştur. Sıcak su da çözünen fraksiyon [SÇ(+)] ise $+4^{\circ}\text{C}$ 'de kristallendirildikten sonra 50°C 'de ki etüvde kurutulmuştur.

3.2.3. Atık PET'in Hidroliz Ara Ürünlerinin Karakterizasyonu

Sıcak su ile ekstraksiyon sonrası elde edilen SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünleri kurutulduktan sonra, ürünlerin yapısal ve ısıl karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen

ürünlerin asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (OHI) tayinleri ASTM standartlarına göre volumetrik olarak yapılmıştır.

Takiben, ürünlerin yapısal ve ısı karakterizasyonu için, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılmıştır.

Ara ürünlerin AI, OHI değerleri, FTIR ve DSC analiz sonuçları Bulgular Bölümünde verilmiş, elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç Bölümünde yorumlanmıştır.

3.2.3.1. Asit İndisi (AI) Tayini

Hidroliz ara ürünleri, ortalama 0,25 g alınarak 20 mL piridinde çözülmüştür. Bu çözelti fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 N metanollü KOH ile titre edilmiştir. KOH sarfiyatına bağlı olarak ara ürünlerinin asit indisi değerleri şu formülle hesaplanmıştır (Lucchesi ve diğ, 1975);

$$\text{Asit İndisi (mg KOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times S}{T}$$

N= Çözelti normalitesi

F = Çözelti faktörü

S = Çözelti sarfiyatı (mL)

T = Örnek miktarı (g)

3.2.3.2. Hidroksil İndisi (OHI) Tayini

Yaklaşık 0,25 g küçük kapsüllerde tartılmış olan ara ürünler kapaklı şişeler içerisine alınarak üzerlerine, 36 mL asetik anhidrit ve 284 mL piridinin karıştırılması ile taze olarak hazırlanmış olan asetillenme reaktifinden 25'er mL eklenilmiştir. Şişeler, kapakları kapatılarak kaynama sıcaklığında bulunan su banyosunda 3 saat bekletilmişlerdir. 3 saatin sonunda su banyosundan alınan çözeltiler yaklaşık olarak oda sıcaklığına soğutulduktan sonra şilifli kapaklı erlenlere alınmışlardır. Erlenlere alınan örneklerin üzerine, destile su ile hazırlanmış olan buzlar eklendikten sonra fenolftalein indikatörlüğünde 1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmişlerdir. Ara ürün içermeyen şahit

deneme içinde aynı işlemler yapılmış olup bu işlemler şahit dahil bütün ürünlere sonuçların tutarlılığını görmek adına ikişer kere uygulanmıştır.

Sarfiyata bağlı olarak örneklerin hidroksil indisi değerleri şu şekilde hesaplanmıştır (Lucchesi ve diğ, 1975);

$$\text{Hidroksil İndisi} \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{56.1 \times N \times F \times (S_s - S_o)}{T}$$

N = Çözelti normalitesi

F = Çözelti faktörü

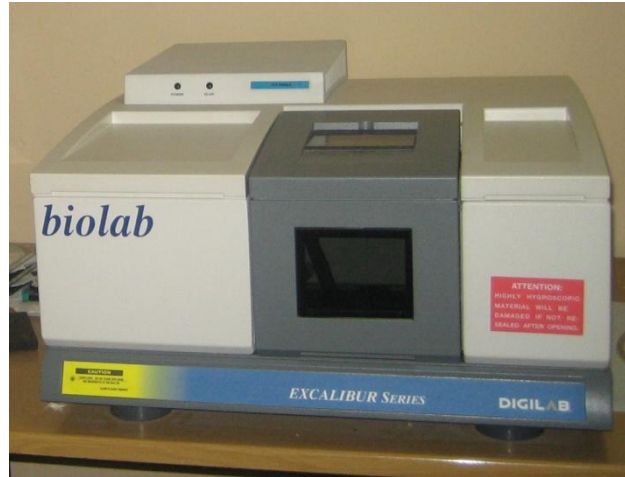
S_s = Şahit için çözelti sarfiyatı (mL)

S_o = Örnek için çözelti sarfiyatı (mL)

T = Örnek miktarı (g)

3.2.3.3. Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR)

KBr ile seyreltilen örnekler, tablet haline getirilerek FTIR spektroskopisi analizine uygun hale getirilmişlerdir. Bu analiz için Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model ATR üniteli FTIR cihaz kullanılmıştır. Çalışmamızda kullanılan FTIR cihazı Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2: Digilab FTIR cihazı

3.2.3.4. Diferansiyel Scanning Kalorimetre (DSC) Analizleri

DSC analizlerinde, “Linseis marka DSC PT10 model” DSC cihazı kullanılarak ölçümler alınmıştır. Yaklaşık 20 mg örnek alüminyum kroze içerisine tartılarak cihaza yerleştirilmiş ve azot atmosferinde çalışılmıştır. Ölçümlerde, örnekler oda sıcaklığından 400°C’ye kadar ısıtılmıştır ve 5°C/dak hızla çalışılmıştır. Analizlerde kullanılan DSC cihazı Şekil 3.3’ de görülmektedir.



Şekil 3.3: Linsesis DSC cihazı

3.2.4. Alkid Reçinelerinin Hazırlanması

Çalışmamızda, %60 yağlı 4 komponentli, biri özellikleri karşılaştırmak adına referans, diğerleri ise hidroliz sonucu elde edilen ara ürünlerin farklı oranlarda kullanıldığı 5 alkid reçinesi hazırlanmıştır.

Alkid reçinelerinin formülasyon hesaplamalarında için “K alkid sabiti” yöntemi kullanılmıştır. Hazırlamış olduğumuz alkid reçinelerinde K sabiti değeri 1,05 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olarak ifade edilen R değeri ise 1,15 olarak belirlenmiştir.

Alkid reçinelerinin hazırlanması için beş boyunlu, 250 mL cam reaktör sistemi kullanılmış olup reaktörün boyunlarına mekanik karıştırıcı, gaz geçirme borusu, termometre, Dean-Stark parçası ve buna bağlı olarak geri soğutucu bağlanmıştır.

Diğer boyun ise örnek almak için kullanılmıştır. Karıştırma ortalama 200 devir/dakika hızla mekanik bir karıştırıcı ile ısıtma ise 300 watt'lık ısıtıcı manto ile $\pm 2^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı $210\text{-}240^{\circ}\text{C}$ 'ler de sabit tutulmuştur.

Referans alkid reçinesi için reaktöre dibazik asit (ftalik anhidrit), poliol (pentaeritritol), diol (etilen glikol), yağ asidi (soya yağı asidi) ve katalizör olarak potasyum hidroksit aynı anda yüklenerek karışım reaksiyon sıcaklığına ısıtılmış ve AI'i istenen değere düşene kadar reaksiyona devam edilmiştir. Atık PET'in hidrolizinden elde edilen ara ürünler kullanılarak hazırlanan alkid reçinelerinin iki tanesinin formülasyonunda, referans alkid için belirlenen ftalik anhidritin asit ekivalenin %20 ve %40'ına denk gelen miktar kadar Deneme 3, SÇ(-) ara ürünü (AI=566 mgKOH/g) kullanılmıştır. Ara ürünler kullanılarak hazırlanan üçüncü alkid reçinesinde ise, Deneme 3, SÇ(+) ara ürünü (AI= 262 mg KOH/g; OHI= 270 mg KOH/g) etilen glikol komponenti yerine kullanılmış ve üründen gelen asit ekivaleni ftalik anhidrit için hesaplanan asit ekivaleninden düşülmüştür. Reaksiyonlar, sıcaklık belirli değere ulaştıktan sonra 10'ar dakikalık sürelerde alınan örneklerle asit indisi tayini yapılarak takip edilmiştir. Ürünün asit indisi istenilen değere ulaştıktan sonra ısıtma durdurularak reaksiyonlar sonlandırılmıştır. Hazırlanan alkid reçineleri, ksilen ile % 60 katı maddeye seyreltilmişlerdir.

3.2.4.1. Alkid Reçinelerinin Asit İndisi Tayini

Alkid reçinelerinin üretiminde reaksiyonun ilerleyişi, reaksiyon esnasında belli aralıklarla alınan örneklerin AI tayini ile takip edilmiştir. Bu amaçla reaksiyon ortamından alınan birkaç damla (0,1-0,2 gram) reçine 20 mL etanol-toluen karışımında çözülerek 0,1 N KOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilmiştir. Sonuçlar, Bölüm 3.2.3.1'de verilen formüle göre mg KOH/g olarak hesaplanmıştır.

3.2.4.2. Alkid Reçinelerinin Viskozite Tayinleri

Alkid reçinelerinin viskoziteleri “Brookfield RVT Döner Viskozimetresi” kullanılarak tayin edilmiştir.

Ölçümlerde viskozimetrenin RV 7 çubuğu kullanılmış ve 1-50 devir/dakika hızlarda, 20°C sıcaklıkta ölçümler alınmıştır. Şekil 3.4’ de Brookfield RVT Döner Viskozimetresi görülmektedir.



Şekil 3.4: Brookfield Viskozimetresi ve RV7 çubukları

3.2.5. Alkid Reçinesi Filmlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri

%60 katı madde olacak şekilde seyreltilmiş alkid reçinelerine kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için uygulanacak testlerden önce katı madde üzerinden %1 kurşun, %0.1 kobalt olacak şekilde % 24'lük kurşun naftenat ve % 8'lik kobalt naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Kurutucu ilavesi yapılmış reçine çözeltilerinden, standart test yöntemlerine uygun olacak şekilde, cam veya metal plakalar üzerine film çekilmiş yada hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur.

Yüzey örtü testleri için alkid reçinelerinden iki ayrı seri film hazırlanmıştır. Birinci seri havada kurutularak, film özellikleri test edilmiş, ikinci seri ise, 110°C'de etüvde 1 saat fırınlandıktan sonra benzer şekilde film özellikleri test edilmiştir.

Alkid reçinelerinden hazırlana filmlere, fiziksel özelliklerini test etmek amacıyla, kuruma zamanı, sertlik, aşınma dayanımı, adhezyon, darbe dayanımı ve parlaklık testleri uygulanmıştır.

Reçine filmlerinin kimyasal dayanımlarını belirlemek için ise, su dayanımı, alkali dayanımı, asit dayanımı, tuzlu suya dayanım, çözücü dayanımı ve çevre şartlarına dayanım testleri uygulanmıştır.

Tez kapsamında hazırlanan alkid reçinesi filmlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için uygulanan testler ile ilgili ayrıntılı bilgiler aşağıda sunulmuştur. Bu testler sonucunda elde edilen sonuçlar Bulgular Bölümünde verilmiş olup sonuçlar Tartışma ve Sonuç Bölümünde yorumlanmıştır.

3.2.5.1. Alkid Reçinesi Filmlerinin Fiziksel Özelliklerini Belirlemek için Uygulanan Testler

- **ADHEZYON (YAPIŞMA) TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile cam plaka üzerine, kurutucu ilavesi yapılmış alkid reçinelerinden çekilen hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlere ASTM D 3359-76'ya uygun Ericsen marka GS 10 model şebeke kesicisi ile adhezyon testi uygulanmıştır. Bu kesici ile film üzerine enine ve boyuna çizgiler çizilerek oluşturulan kareler bir fırça yardımıyla süpürüldükten sonra bozulmadan kalan karelerin miktarına bağlı olarak adhezyon sonucu % olarak belirlenmiştir. Alkid reçinesi filmlerinin adhezyon testinde kullandığımız Ericsen marka GS 10 model şebeke kesicisi Şekil 3.5' de görülmektedir.



Şekil 3.5: Şebeke kesici

- **AŞINMA DAYANIM TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile cam plaka üzerine çekilen seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin hava kurutmalı ve fırın kurumalı filmlerine uygulanmıştır. Bu test için bir huni, 91,5 cm boyunda 29 mm iç çapında bir boru ve filmin yerleştirildiği bir bölmeden oluşan ASTM 96 metoduna uygun Ericsen marka tip 2511-11 test aleti kullanılmıştır. Sert kum (25 nolu elekten geçip 30 nolu eleğin üzerinde kalan), film ile huni arasında uzanan boru ile film üzerine 45°'lik açı ile akıtılmaktadır. Film üzerinde yaklaşık 4 mm çapında bir boşluk yaratması için gerekli olan kumun hacmi mL cinsinden ölçülerek filmlerin aşınma dayanımları tayin edilmiştir. Alkid reçinesi filmlerinin aşınma dayanımı testinde kullandığımız Ericsen marka tip 2511-11 test aleti Şekil 3.6' da görülmektedir.



Şekil 3.6 :Kum aşındırma test cihazı

- **DARBE DAYANIMI TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile metal plaka üzerine çekilen seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlerine uygulanmış olup bu test için ASTM D 2794-69'a uygun olarak Erichsen marka FTMS 6226 model Impact Flexibility cihazı kullanılmıştır.

% 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 60'lık dayanım değerlerine karşılık yarı küresel çıkıntıları olan standart çelik ağırlığın, metal üzerine uygulanmış film yüzeyine serbest düşmeye bırakılması şeklinde gerçekleştirilen bu test % 0,5'den % 60' a kadar film uzaması cinsinden darbe dayanımını vermektedir.

Alkid reçinesi filmlerinin darbe dayanımı testinde kullandığımız Erichsen marka FTMS 6226 model Impact Flexibilty cihazı Şekil 3.7' de görülmektedir.



Şekil 3.7: Darbe dayanımı test cihazı

- **KURUMA DERECEŚİ TESTİ:** Cam plaka üzerine 50 mikronluk aplikatör ile çekilen %60 katı madde içeren ve kurutucu eklenmiş hem havada hem de etüv içerisinde 110 °C'de 1 saat bekletilerek kurutulan alkid reçinesi filmlerine uygulanmıştır. Bu test için DIN 53 150'ye uygun sonuçlar veren Erichsen marka 415/E model kuruma derecesi ölçüm sisteminden yararlanılmıştır. 7 kuruma derecesine sahip bu sistemde reçinelerin kuruma kontrolleri, 15. dakikaya kadar 5 dakikada bir, sonra 4. saate kadar 15 dakikada bir, 8. saate kadar ise 30 dakikada bir ve de 24. ve 48. saatlerde yapılmaktadır.

Ele yapışma aşamasını geçtikten sonra filmlere kuruma derecesini belirleme amaçlı uygulanan işlemlerin sırası şu şekildedir;

1. *Kuruma Derecesi:* Yaklaşık 0,2 mm çapında olan polistiren kürecikler 5 cm yukarıdan film üzerine serpilerek 10 saniye bekletildikten sonra yumuşak bir fırça ile film yüzeyinden süpürülürler. Eğer kürecikler yapışmadan yüzeyden kolaylıkla ayrılmışlarsa filmin 1. dereceye ulaştığı kabul edilir.

2. *Kuruma Derecesi:* Kraft kağıdı yerleştirilen filmin yüzeyine 2 gramlık metal yardımıyla 60 saniye boyunca 5 g/cm^2 'lik bir basınç uygulanır. Eğer kağıt filmin üzerinden yapışmadan ayrılıyorsa 2. Dereceye ulaştığı kabul edilir.

3. *Kuruma Derecesi:* Kraft kağıdı yerleştirilen filmin yüzeyine 20 g'lık metal ağırlık ile 60 saniye boyunca uygulanan 50 g/cm^2 'lik basınç sonucunda kağıt yapışmadan film yüzeyinden ayrılıyorsa filmin 3. Dereceye ulaştığı kabul edilir.

4. ve 5. *Kuruma Derecesi:* Kraft kağıdı yerleştirilen filmin yüzeyine test sisteminin manivela kolu 2'ye ayarlanarak 60 saniye boyunca 500 g/cm^2 'lik basınç uygulanır. Eğer kağıt filmin yüzeyine yapışmaz ancak iz bırakırsa filmin 4. dereceye ulaştığı iz de bırakmaz ise 5. dereceye ulaştığı kabul edilir.

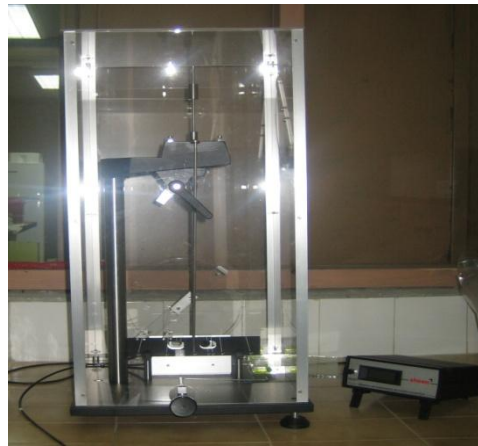
6. ve 7. *Kuruma Derecesi:* Test sisteminin 20'ye ayarlanmış manivela kolu yardımıyla üzerinde kraft kağıdı olan film yüzeyine 5000 g/cm^2 'lik basınç uygulanır. Eğer kağıt yüzeye yapışmaz fakat iz bırakırsa filmin kuruma derecesinin 6. derecede, iz bırakmaz ise 7. Derecede de olduğu kabul edilir.

Alkid reçinesi filmlerinin kuruma derecesi tayini testinde kullandığımız Erichsen marka 415/E model kuruma derecesi ölçüm sistemi Şekil 3.8' de görülmektedir.



Şekil 3.8: Erichsen marka kuruma derecesi ölçüm sistemi

- **SERTLİK TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile cam plaka üzerine çekilen seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlerine uygulanmış olup bu test için DIN 53 157'ye uygun sonuçlar veren Erichsen marka 299/300 model König sarkacı kullanılmıştır. İki parlatılmış tungsten karbür bilya ve filmin sabit bir şekilde durmasını sağlayan tabladan oluşan bu cihaz ile film üzerinde iki bilyanın 6^0 'lık açı ile bırakıldığı andan 3^0 'lık açıyı aşamayacağı ana kadar geçen süre ölçülür. König saniyesi cinsinden ifade edilen bu süreler, filmlerin sertliklerini karakterize eden değerlerdir. Ayrıca bu test, sonuçların tekrarlanabildiğinin anlaşılabilmesi için her film için 3 kez tekrarlanmıştır. Alkid reçinesi filmlerinin sertlik tayininde kullandığımız Erichsen marka 299/300 model König sarkacı Şekil 3.9' da görülmektedir.



Şekil 3.9: Erichsen marka König sarkacı

•**PARLAKLIK TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile cam plaka üzerine çekilen seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlerine uygulanmış olup bu test için ASTM D 523'e uygun sonuçlar veren Gardner Multi-Angle Glossmetre kullanılmıştır. Ölçüm öncesi cihaz, ölçüm yapılacak açı olan 45⁰'lik açıda standart plakalar ile kalibre edilmiştir. Takiben alkid reçinesi filmleri cihazın ölçüm haznesine yerleştirilerek, 45⁰'lik açı ile film yüzeyine ışık gönderilmiş ve yansıyan ışığın şiddeti parlaklık olarak ölçülmüştür. Alkid reçinesi filmlerinin parlaklık tayininde kullandığımız Gardner Multi-Angle Glossmetre Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10: Gardner Multi-Angle Glossmetre

3.2.5.2. Alkid Reçinesi Filmlerinin Kimyasal Özelliklerini Belirlemek için Uygulanan Testler

- **ALKALİ DAYANIMI TESTİ:** Alkali dayanımı testi ASTM 1647-59 ve ASTM 1308-57'ye uygun olarak yapılmıştır. Hagedon tüpleri, üzerine uygulanmış % 60 katı madde içeriğine seyreltilmiş kurutuculu hava ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin ağırlıkça % 3'lük ve 0,1M NaOH çözeltilerine dayanımları 24 saate kadar incelenmiştir. Gözlemler 7.saate kadar yarım saatte bir yapılmış ve film yüzeyinin görünümü kaydedilmiştir. 7. saatten sonraki kontrol 24. saatte yapılmıştır

- **ASİT DAYANIMI TESTİ:** Asit dayanımı testi ASTM 1647-59 ve ASTM 1308-57'ye uygun olarak yapılmıştır. Hagedon tüpleri, üzerine uygulanmış % 60 katı madde içeriğine seyreltilmiş kurutuculu hava ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin ağırlıkça % 3'lük H_2SO_4 çözeltisine dayanımları 24 saate kadar incelenmiştir. Gözlemler 7.saate kadar yarım saatte bir yapılmış ve film yüzeyinin görünümü kaydedilmiştir. 7. saatten sonraki kontrol 24. saatte yapılmıştır
- **TUZLU SUYA DAYANIM TESTİ:** Tuzlu suya dayanım testi ASTM 1647-59 ve ASTM 1308-57'ye uygun olarak yapılmıştır. Hagedon tüpleri, üzerine uygulanmış % 60 katı madde içeriğine seyreltilmiş kurutuculu hava ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin ağırlıkça % 5'lik NaCl çözeltisine dayanımları 24 saate kadar incelenmiştir. Gözlemler 7.saate kadar yarım saatte bir yapılmış ve film yüzeyinin görünümü kaydedilmiştir. 7. saatten sonraki kontrol 24. saatte yapılmıştır. Alkali, asit ve tuzlu suya dayanım testlerinin uygulanışı Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: Alkali,asit ve tuzlu suya dayanım testlerinin uygulanışı

- **ÇEVRE ŞARTLARINA DAYANIM TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile cam plaka üzerine çekilen seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlerine uygulanmıştır. 3 adımda gerçekleştirilen bu testin uygulanması için ilk önce plakalar oda sıcaklığında 18 saat destile su içerisinde bekletilip sonra $20 \pm 2^\circ C$ 'de 3 saat derin dondurucuda bekletilmişlerdir.

Takiben plakalar $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ ' deki etüve yerleştirilerek burada da 3 saat bekletilmişlerdir. Bu işlemler 10 kez tekrarlanmıştır. Bu süre sonunda filmin yüzeyindeki değişiklikler gözlenerek kaydedilmiştir (Mizutani ve diğ, 2006).

- **ÇÖZÜCÜ DAYANIM TESTİ:** 50 mikronluk aplikatör ile cam plaka üzerine çekilen seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlerine uygulanmıştır. Metanol, toluen, etil asetat ve aseton içerisine daldırılan, 1x1 cm boyutlarına sahip iki kat sargı bezi parçaları çözücülerin fazlası alındıktan sonra filmlerin üzerilerine yerleştirilmişlerdir. Üzeri petri kabı ile kapatılan filmler oda sıcaklığında 30 dakika bekletildikten sonra çözücülerin film üzerine etkileri gözlenmiş ve kaydedilmiştir (Mizutani ve diğ, 2006).
- **SU DAYANIMI TESTİ:** Teneke plaka üzerine seyreltilmiş kurutuculu alkid reçinelerinin belirli bir açı ile akıtılarak oluşturulan hem hava kurumalı hem de fırın kurumalı filmlerine uygulanmış olup bu test ASTM 1647-59'a göre yapılmıştır. Kurumaları gerçekleştikten sonra 24 saat daha oda şartlarında duran filmler, oda sıcaklığında destile su içerisinde 18 saat bekletilmişlerdir. Bu test için filmlerin sudan çıkarıldıktan sonra 20. ve 60. dakika sonunda yüzeylerinde olan değişiklikler gözle kontrol edilmiştir.

3.2.6. Alkid Reçinelerinin TGA Analizleri

Alkid reçinelerinin termal oksidatif bozunmalarını incelemek amacıyla TGA analizi yapılmıştır. Bu analizde Linseis marka STA PT 1750 model TGA/DTA kombine cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 20 mg örnek tartımı ile alümina kroze içerisinde çalışılmıştır. Ölçümler $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ hızla hava atmosferinde alınmıştır. TGA analiz sonuçları Bulgular Bölümünde verilmiş, elde edilen sonuçlar Tartışma ve Sonuç Bölümünde yorumlanmıştır.

Çalışmamızda kullanılan STA PT 1750 model TGA/DTA kombine cihazı Şekil 3.12' de görülmektedir.



Şekil 3.12: Linseis marka TGA/DTA kombine cihazı

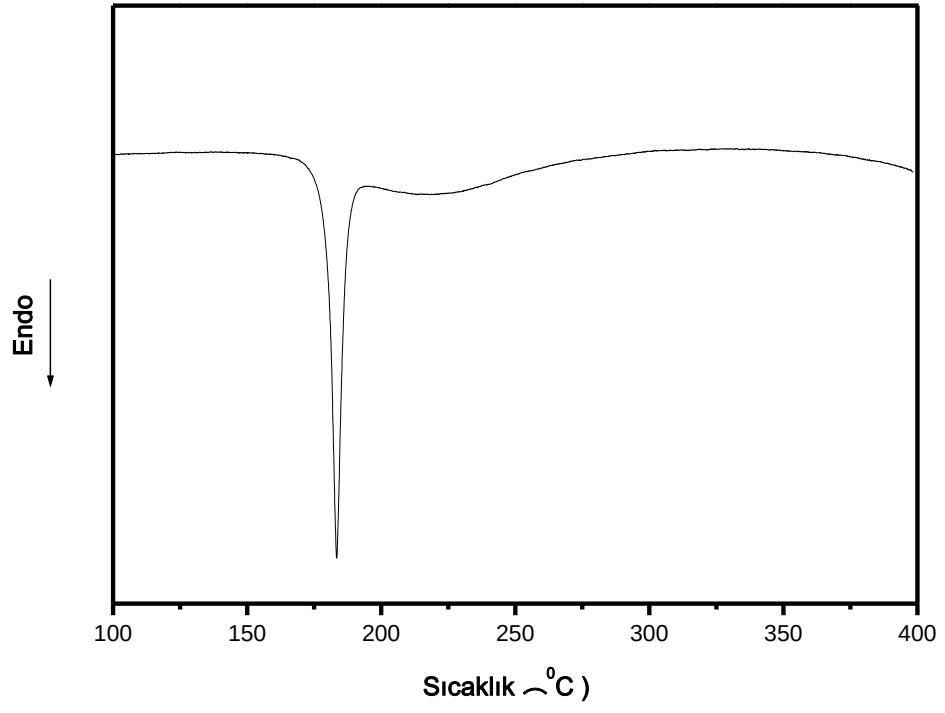
4. BULGULAR

4.1. ATIK PET'İN HİDROLİZİ DENEMELERİ

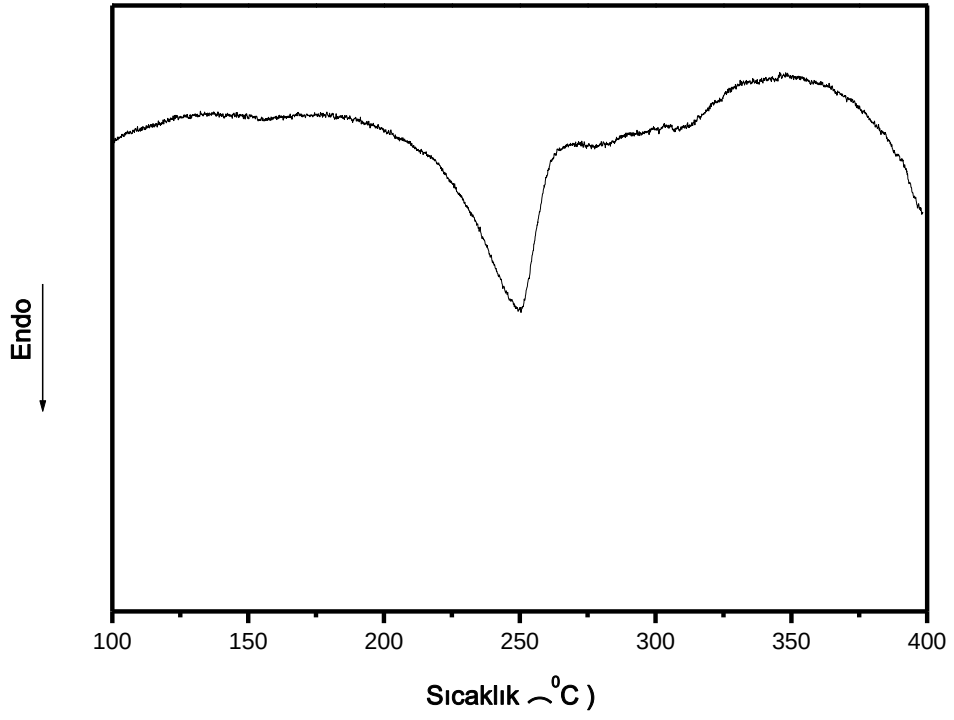
Bölüm 3.2.1. 'de de anlatıldığı gibi PET/H₂O mol oranları 1/5, 1/10 ve 1/20 olarak seçilerek üç tanesi 200° C'de ve bir tanesi de 230°C'de olmak üzere dört tane depolimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerin ayrıntılı bir şekilde anlatımı aşağıda verilmiştir.

DENEME 1: Bu denemede, PET/H₂O mol oranı 1/5 (PET'in tekrarlanan birimi esas alınmıştır) olarak alınmıştır. 96 g atık PET, 45 mL destile su ve PET'in miktarının ağırlıkça % 1'i kadar çinko asetat (0,96 g) yüksek basınç reaktörüne yüklenmiştir. Reaksiyon, 200 °C'de 3 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon süresinin sonunda, ısıtma durdurularak, sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ürün boşaltılmıştır. Hidroliz sonucu elde edilen ara ürünler kaynama sıcaklığındaki 1 litre su ile 3 kez ekstrakte edilerek SÇ(+) ve SÇ(-) ürünleri ayrı ayrı elde edilmiştir. SÇ(-) ürünü elde edilen toplam ürünün %95'ini içermekte olup SÇ(+) ürünü ise %5'ini oluşturmaktadır. Elde edilen ürünlerin AI ve OHI değerleri tayin edilmiştir. SÇ(-) ürününün AI'i 174 mg KOH/g, OHI ise 100 mg KOH/g'dır. SÇ(+) ürününün AI'i 285 mg KOH/g, OHI ise 270 mg KOH/g'dır.

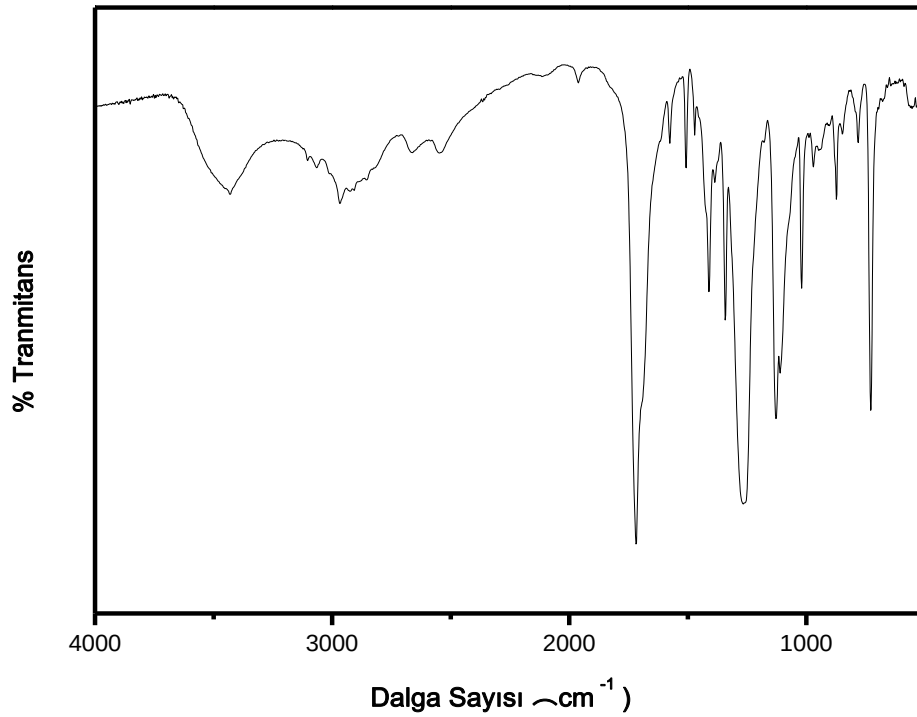
Hidroliz ara ürünlerinin DSC eğrileri Şekil 4.1 (suda çözünen fraksiyon) ve Şekil 4.2 (suda çözünmeyen fraksiyon)'de görülmektedir. Şekil 4.3' de ise hidroliz ara ürünlerinin suda çözünmeyen fraksiyonunun FTIR eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.1 :Deneme 1'in SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



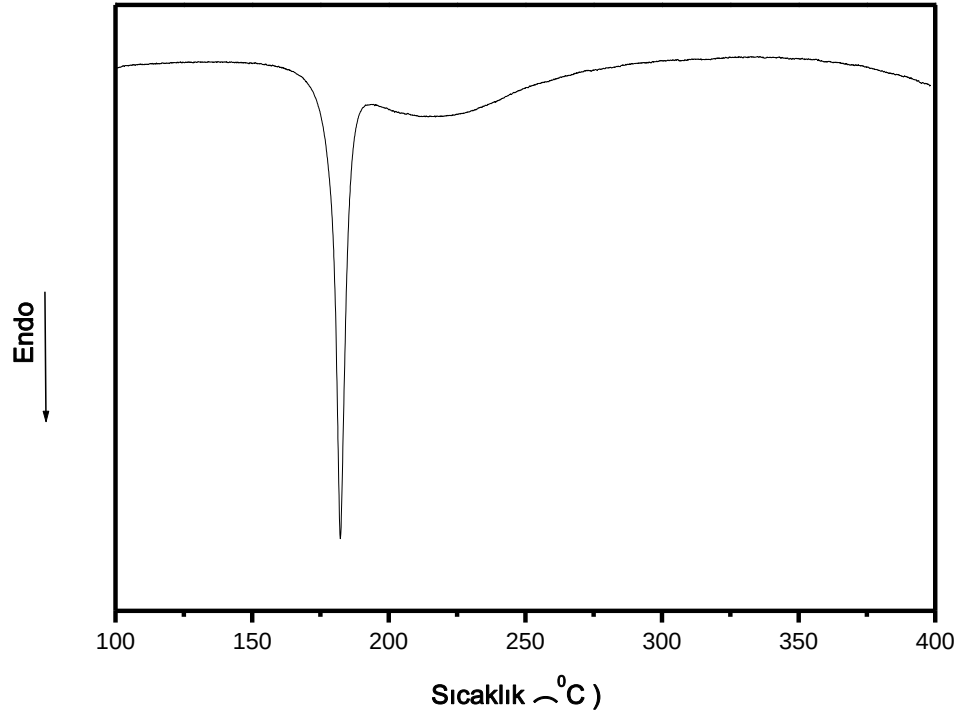
Şekil 4.2: Deneme 1'in SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



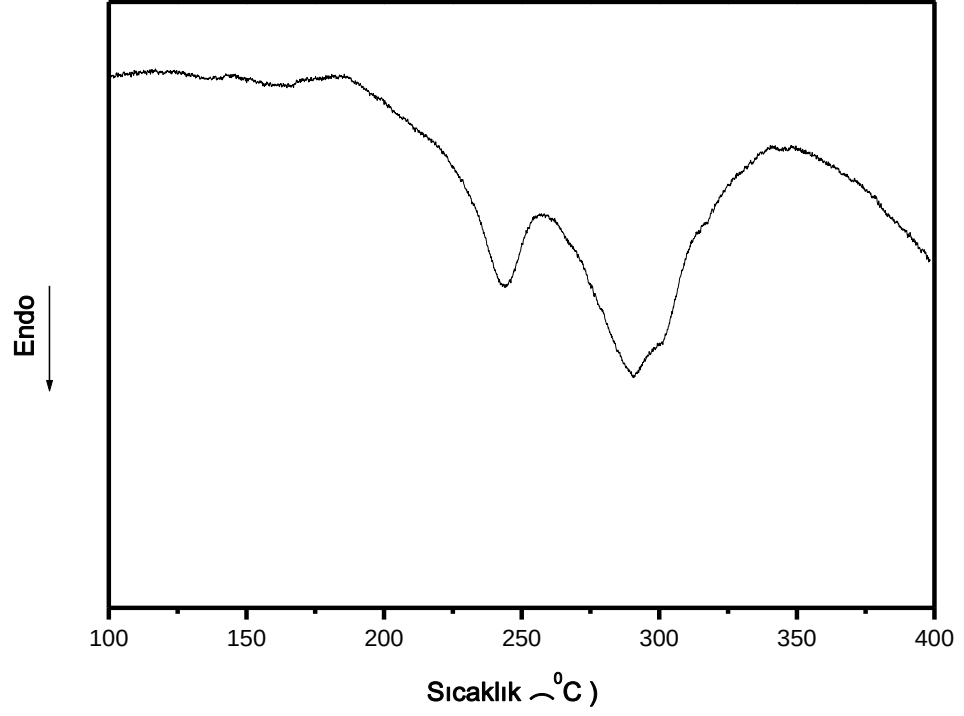
Şekil 4.3: Deneme 1'in SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi

DENEME 2: Bu denemede, PET/H₂O mol oranı 1/10 (PET'in tekrarlanan birimi esas alınmıştır) olarak alınmıştır. 96 g atık PET, 90 mL destile su ve PET'in miktarının ağırlıkça % 1'i kadar çinko asetat (0,96 g) yüksek basınç reaktörüne yüklenmiştir. Reaksiyon, 200⁰C'de 3 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon süresinin sonunda, ısıtma durdurularak, sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ürün boşaltılmıştır. Hidroliz sonucu elde edilen ara ürünler kaynama sıcaklığındaki 1 litre su ile 3 kez ekstrakte edilerek SÇ(+) ve SÇ(-) ürünleri ayrı ayrı elde edilmiştir. SÇ(-) ürünü elde edilen toplam ürünün %90'ını içermekte olup SÇ(+) ürünü ise %10'unu oluşturmaktadır. Elde edilen ürünlerin AI ve OHI değerleri tayin edilmiştir. SÇ(-) ürününün AI'i 260 mg KOH/g, OHI ise 50 mg KOH/g'dır. SÇ(+) ürününün AI'i 284 mg KOH/g, OHI ise 272 mg KOH/g'dır.

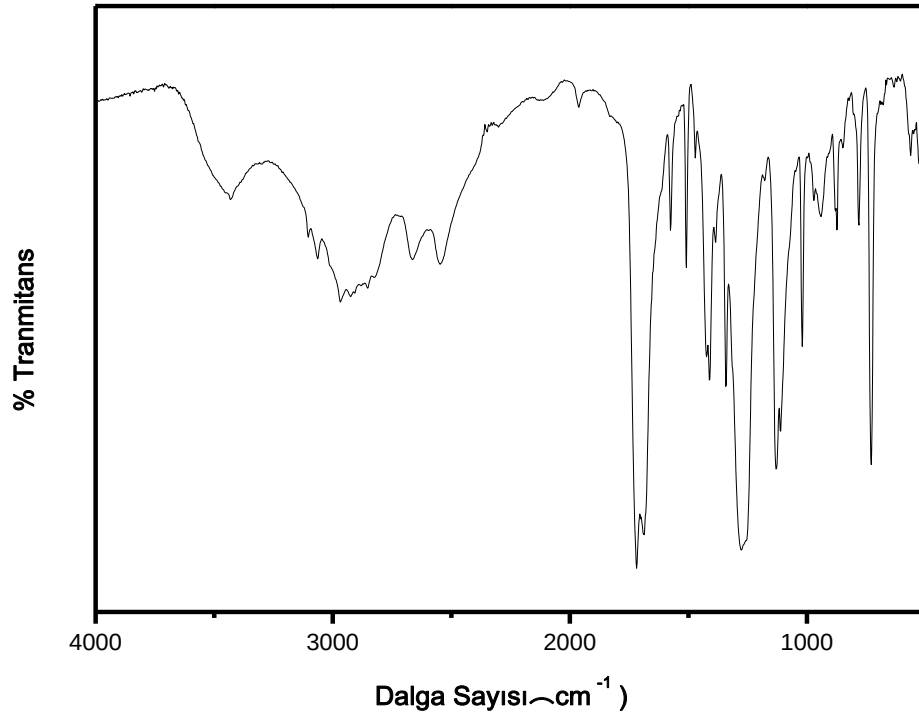
Hidroliz ara ürünlerinin DSC eğrileri Şekil 4.3 (suda çözünen fraksiyon) ve Şekil 4.4 (suda çözünmeyen fraksiyon)' de görülmektedir. Şekil 4.5'de ise hidroliz ara ürünlerinin suda çözünmeyen fraksiyonunun FTIR eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.4: Deneme 2'in SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



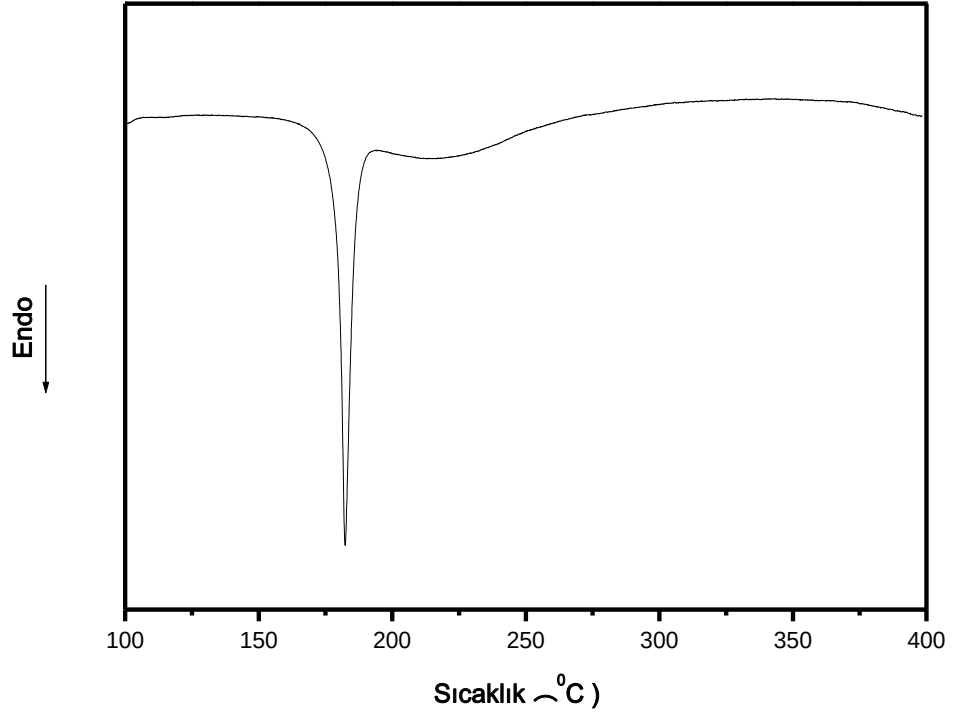
Şekil 4.5: Deneme 2'in SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



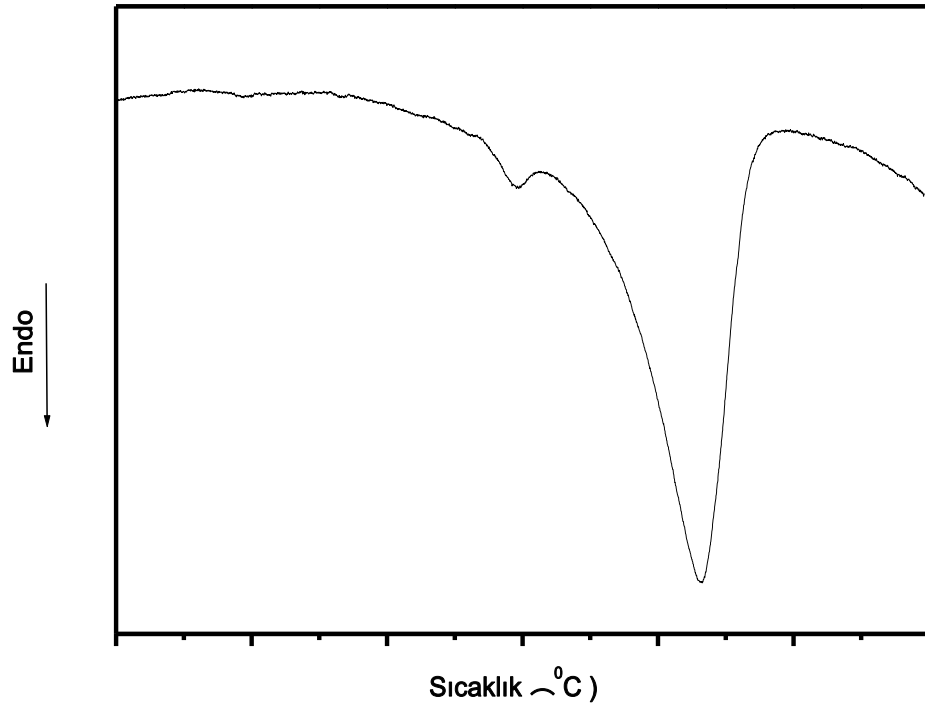
Şekil 4.6: Deneme 2'in SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi

DENEME 3: Bu denemede, PET/H₂O mol oranı 1/20 (PET'in tekrarlanan birimi esas alınmıştır) olarak alınmıştır. 96 g atık PET, 180 mL destile su ve PET'in miktarının ağırlıkça % 1'i kadar çinko asetat (0,96 g) yüksek basınç reaktörüne yüklenmiştir. Reaksiyon, 200 °C'de 3 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon süresinin sonunda, ısıtma durdurularak, sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ürün boşaltılmıştır. Hidroliz sonucu elde edilen ara ürünler kaynama sıcaklığındaki 1 litre su ile 3 kez ekstrakte edilerek SÇ(+) ve SÇ(-) ürünleri ayrı ayrı elde edilmiştir. SÇ(-) ürünü elde edilen toplam ürünün %85'ini içermekte olup SÇ(+) ürünü ise %15'ini oluşturmaktadır. Elde edilen ürünlerin AI ve OHI değerleri tayin edilmiştir. SÇ(-) ürününün AI'i 566 mg KOH/g, OHI ise hesaplanamamıştır. SÇ(+) ürününün AI'i 262 mg KOH/g, OHI ise 270 mg KOH/g'dır.

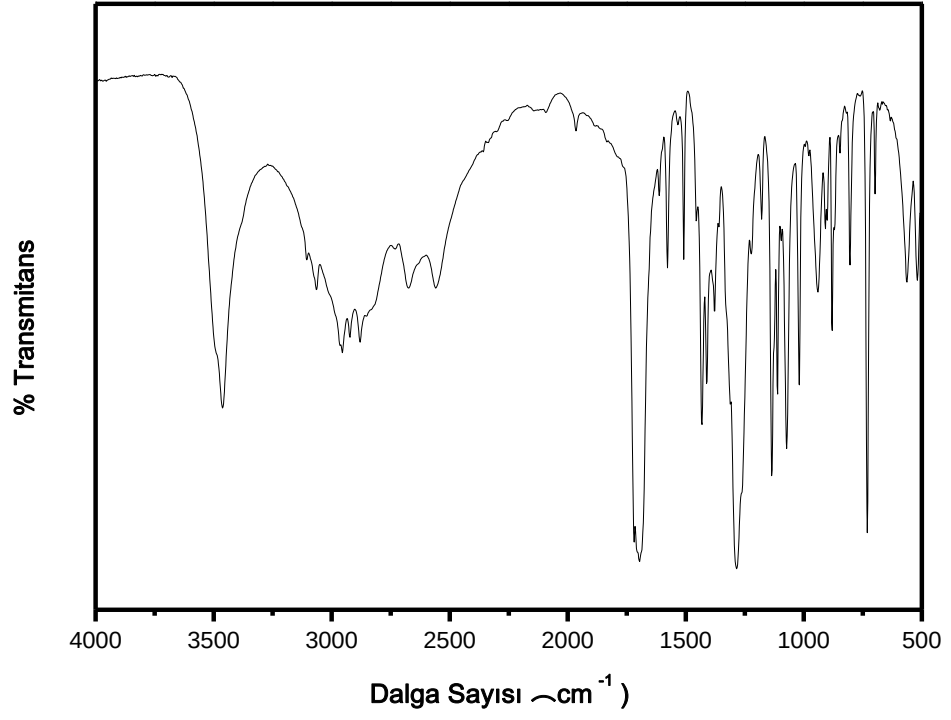
Hidroliz ara ürünlerinin DSC epripleri Şekil 4.7 (suda çözünen fraksiyon) ve Şekil 4.8 (suda çözünmeyen fraksiyon)' de görülmektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da ise hidroliz ara ürünlerinin FTIR eğrileri görülmektedir.



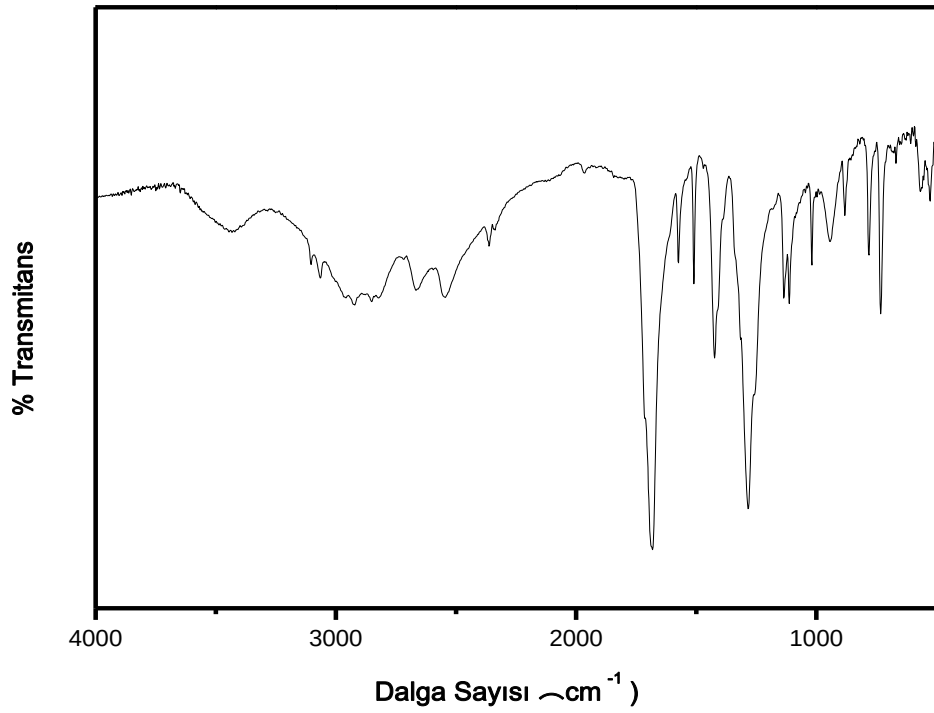
Şekil 4.7: Deneme 3'ün SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



Şekil 4.8: Deneme 3'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



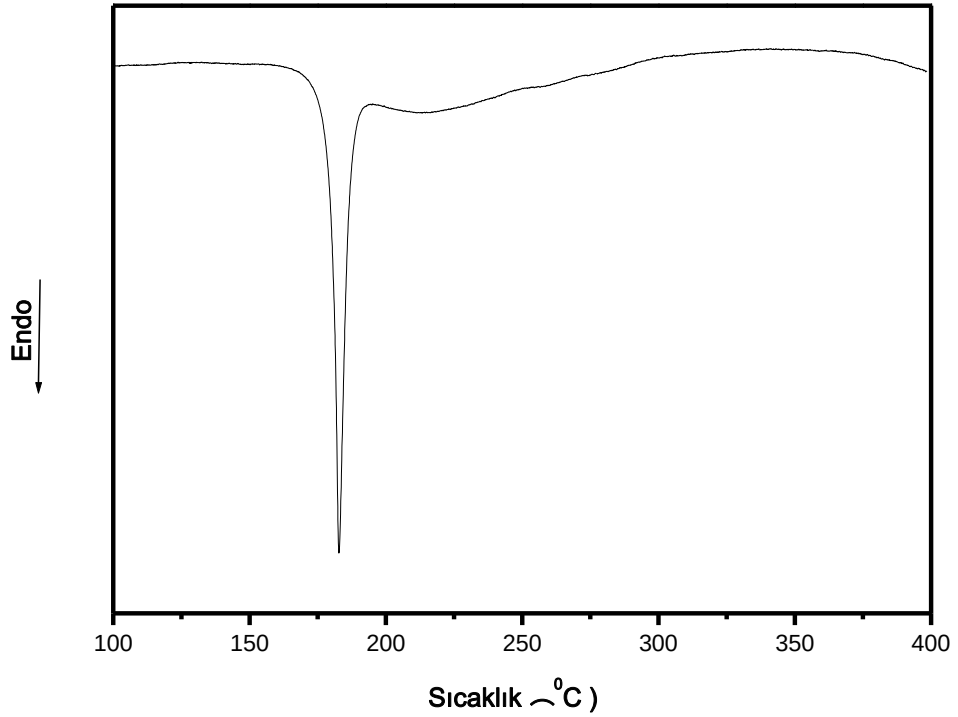
Şekil 4.9: Deneme 3'ün SÇ(+) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi



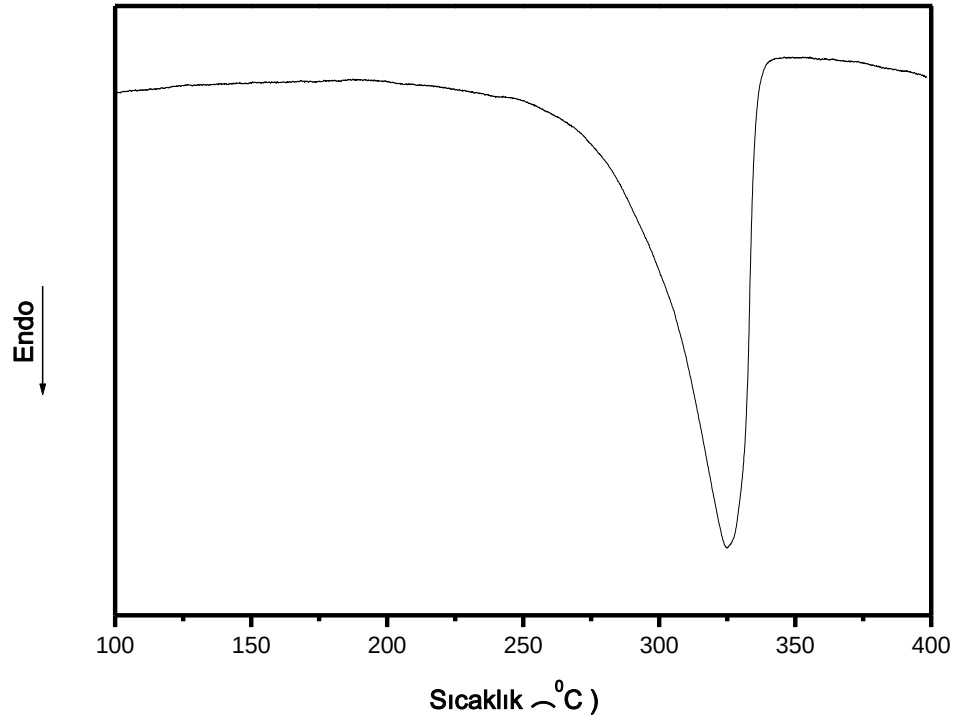
Şekil 4.10: Deneme 3'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi

DENEME 4: Bu denemede, PET/H₂O mol oranı 1/20 (PET'in tekrarlanan birimi esas alınmıştır) olarak alınmıştır. 96 g atık PET, 180 mL destile su ve PET'in miktarının ağırlıkça % 1'i kadar çinko asetat (0,96 g) yüksek basınç reaktörüne yüklenmiştir. Reaksiyon, 230 °C'de 3 saat sürdürülmüştür. Reaksiyon süresinin sonunda, ısıtma durdurularak, sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ürün boşaltılmıştır. Hidroliz sonucu elde edilen ara ürünler kaynama sıcaklığındaki 1 litre su ile 3 kez ekstrakte edilerek SÇ(+) ve SÇ(-) ürünleri ayrı ayrı elde edilmiştir. SÇ(-) ürünü elde edilen toplam ürünün %97'ini içermekte olup SÇ(+) ürünü ise %3'ünü oluşturmaktadır. Elde edilen ürünlerin AI ve OHI değerleri tayin edilmiştir. SÇ(-) ürününün AI'i 683 mg KOH/g, OHI ise hesaplanamamıştır. SÇ(+) ürününün AI'i 298 mg KOH/g, OHI ise 273 mg KOH/g'dır.

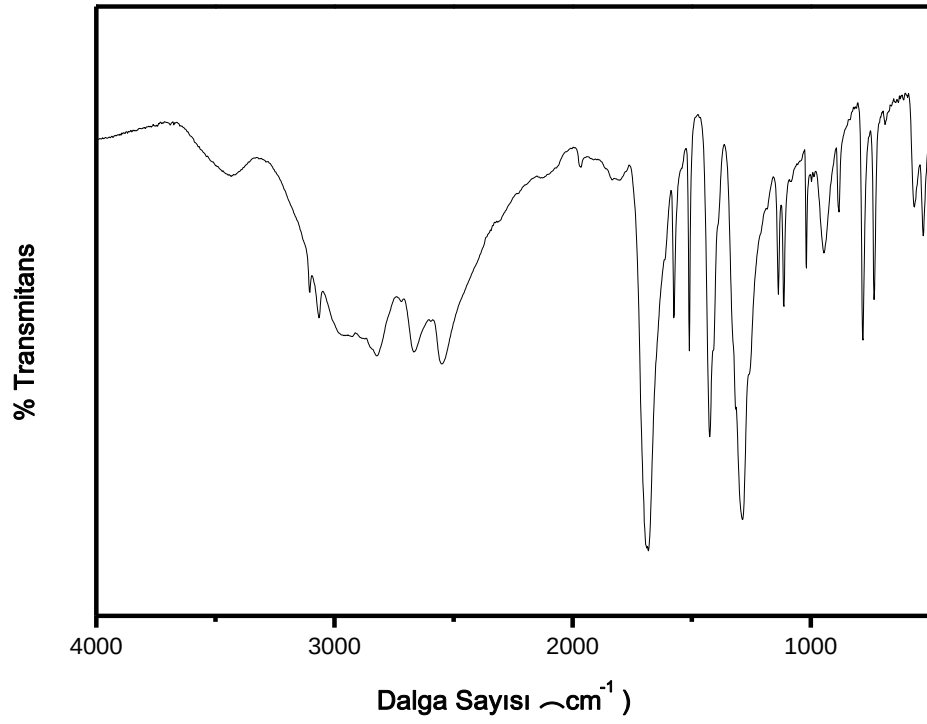
Hidroliz ara ürünlerinin DSC eğrileri Şekil 4.11 (suda çözünen fraksiyon) ve Şekil 4.12 (suda çözünmeyen fraksiyon)' de görülmektedir. Şekil 4.13' de ise hidroliz ara ürünlerinin suda çözünmeyen fraksiyonunun FTIR eğrisi görülmektedir



Şekil 4.11: Deneme 4'ün SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



Şekil 4.12: Deneme 4'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait DSC eğrisi



Şekil 4.13: Deneme 4'ün SÇ(-) fraksiyonuna ait FTIR eğrisi

4.2. ATIK PET'İN HİDROLİZİNDEN ELDE EDİLEN ARA ÜRÜNLERDEN ALKİD REÇİNELERİNİN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER

Bölüm 3.2.4’de belirtildiği gibi, çalışmamızda, %60 yağlı 4 komponentli, biri özellikleri karşılaştırmak adına referans, diğerleri ise hidroliz sonucu elde edilen ara ürünlerin farklı oranlarda kullanıldığı 5 adet alkid reçinesi, K sabiti değeri 1,05, R değeri ise 1,15 olarak alınarak hazırlanmıştır. Alkid reçinelerini üretimi ile ilgili denemelerin ayrıntılı bir şekilde anlatımı aşağıda verilmiştir.

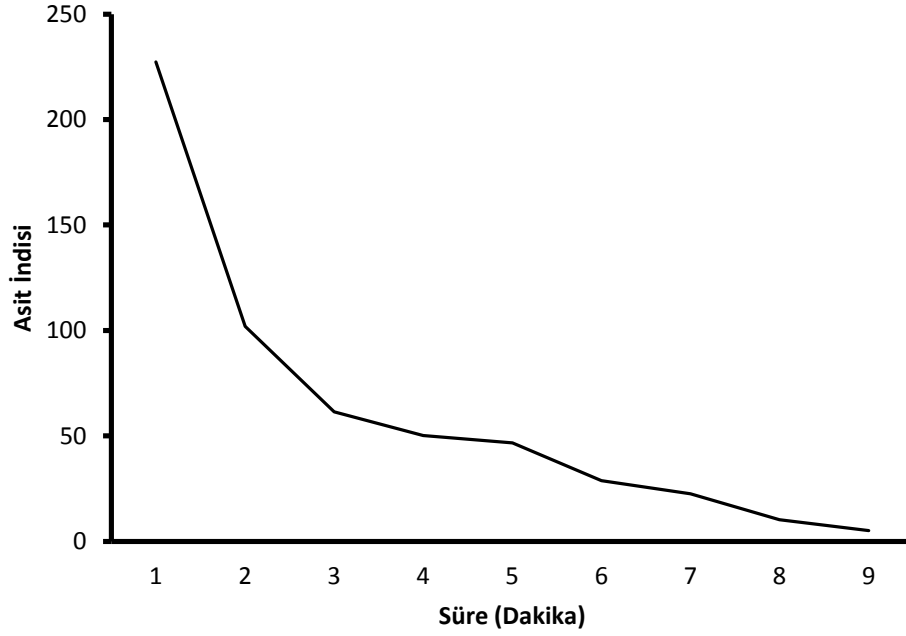
DENEME 1 (Referans Alkid Reçinesi-REF A): Referans alkid reçinesi, ara ürünlerin yapıya katılma oranlarının reçinenin özelliklerine etkisini görebilmek için hazırlanmıştır. Alkid reçinesinin formülasyon hesaplamalarının detayları Tablo 4.1’ de verilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen verilere bağlı olarak alkid reçinesi üretiminde soya yağ asidi (SYA) 50,4 g, ftalik anhidrit (FA) 21,1g, pentaeritritol (PE) 13,8 g, etilen glikol (EG) 4 g ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %1’i oranında potasyum hidroksit kullanılmıştır.

Tablo 4.1: REF A’ın formülasyonu

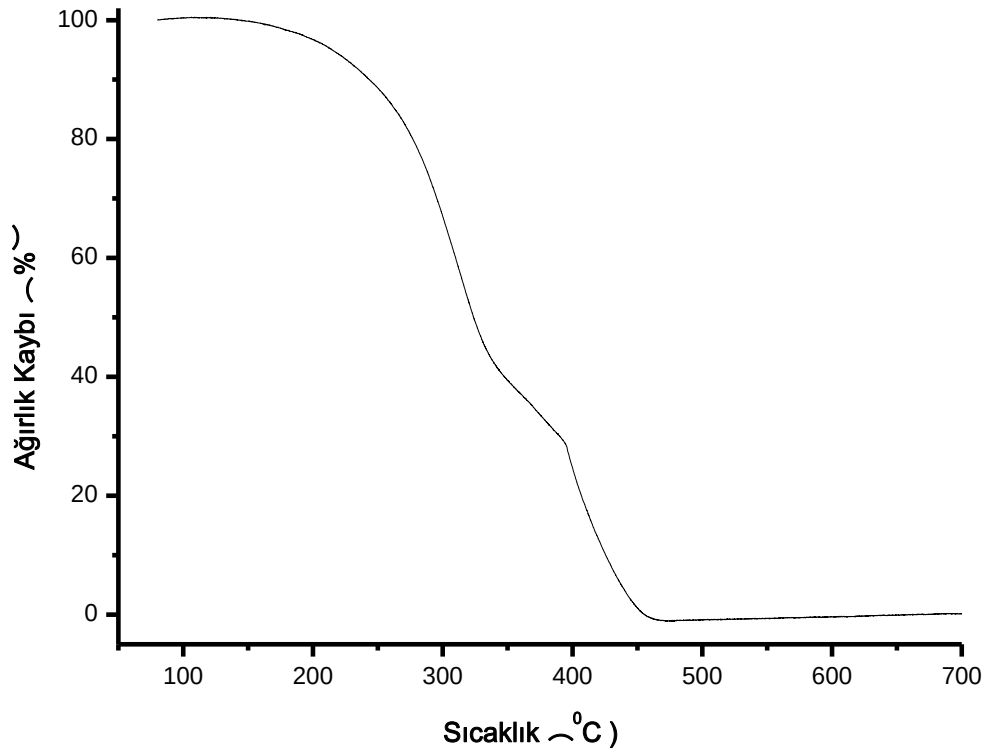
	%	W	E	e_0	e_A	e_B	F	M_0
Soya Yağ Asidi	56,43	50,4	280	0,18	0,18	-	1	0,18
Ftalik Anhidrit	23,63	21,1	74	0,29	0,29	-	2	0,14
Penta eritritol	15,48	13,8	34	0,41	-	0,41	4	0,1
Etilen Glikol	4,46	4	31	0,13	-	0,13	2	0,06

Üretimde kullanılan bütün reaktanlar 5 boyunlu cam reaktör sistemine yüklenerek azot akımı altında sürekli karıştırılarak reaksiyon sıcaklığına yaklaşık 30 dakikada ısıtılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 230-240 °C arasında sabit tutularak istenilen asit indisi değerine ulaşınca kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi değerleri ilk su çıkışından itibaren 15’şer dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Son ürünün asit indisi değeri (AI) 5 mg KOH/g ve viskozite değeri 48 480 cP olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon esnasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.14' de alkid reçinesinin TGA eğrisi ise Şekil 4.15' de verilmiştir.



Şekil 4.14: REF A'nın asit indisi değişim grafiği



Şekil 4.15: REF A'ye ait TGA eğrisi

REF A filmlerinin fiziksel özellikleri ise, Tablo 4.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: REF A 'in fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	4	7
Sertlik (köing sn)	10	49
Adezyon (%)	100	100
Aşınma (mL kum)	1400	1000
Darbe Dayanımı (%)	60	>60
Parlaklık	85	90

REF A filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.3- Tablo 4.6'de gösterilmiştir. Alkali dayanımı için hagedonların dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin hava kurumalı olanlarının % 3'lük ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları, fırın kurumalı filmlerin ise sadece %3 'lük sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları gözlenmiştir.

Tablo 4.3: %3'lük NaOH çözeltisinin REF A filmleri üzerindeki etkisi

%3 'lük NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı		
Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15 dakika	Bulanıklık	Kısmi Şişme
30 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
45 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
60 dakika	Tam Çözünme	Tam Çözünme

Tablo 4.4: 0,1 M NaOH çözeltisinin REF A filmleri üzerindeki etkisi

% 0,1M NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı	
Zaman	Hava Kurumalı
15 dakika	Bulanıklık
30 dakika	Şişme
45 dakika	Şişme
60 dakika	Şişme
75 dakika	Şişme
90 dakika	Şişme
2 saat	Kısmi Çözünme
4 saat	Kısmi Çözünme
5 saat	Kısmi Çözünme
7 saat	Tam Çözünme

%3 'lük sülfat asidi çözeltisi ve %5'lik tuz çözeltisi içerisinde referans alkid filmlerinde 24 saat boyunca bir etkilenme görülmemiştir.

Çözücü dayanımını belirlemek adına alkid filmlerinin; aseton, toluen, metanol ve etil asetat olmak üzere 4 farklı çözücüye karşı davranışları bölüm 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi incelenmiştir. Çözücü dayanımı testleri ile ilgili bulgular Tablo 4.5 'de görülmektedir.

Tablo 4.5: Çeşitli çözücülerin REF A filmleri üzerindeki etkileri

Çözücü Dayanımı Çözücüler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Aseton	Şişme	Şişme
Etil Asetat	Şişme	Şişme
Metanol	Etilenme yok	Etilenme yok
Toluen	Çözünme	Çözünme

Bölüm 3.3.3.2' de anlatıldığı gibi uygulanan su dayanımı testinin sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki Tablo 4.6' de gösterilmiştir.

Tablo 4.6: Suyun REF A filmleri üzerindeki etkisi

Su Dayanımı	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
İlk sudan çıktığı an	Bulanık ve Beyaz	Bulanık ve Beyaz
20 dakika	Şeffaf	Şeffaf

REF A'nın kimyasal özelliklerini belirlemede uygulanan testlerden biri de çevre şartlarına dayanım olup bu test sonucunda, film yüzeylerinde herhangi bir etkilenme gözlenmemiştir.

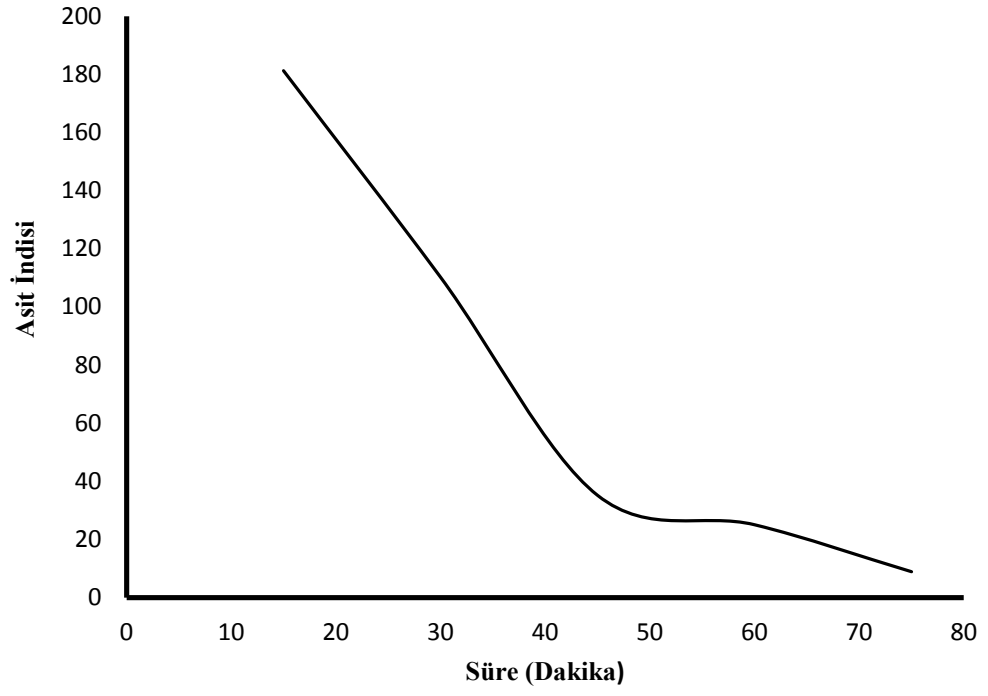
DENEME 2 (%20'lik ara ürün içeren Alkid Reçinesi- %20-SÇ(-)A): Hidroliz ara ürünlerini asit komponenti yerine kullanıldığından, bu ürünlerin kullanılacak miktarları hesaplanırken referans alkid formülasyonunda yer alan ftalik anhidrite ait asit ekivalen değerinin yüzde değerleri dikkate alınmıştır. Bu denemede ise, asit ekivalen değerinin %20'si Deneme 3 SÇ(-) ara ürününden gelecek şekilde deneme 1'de kullanılan formülasyon uygulanmıştır. Bu formülasyon hesabının ayrıntıları Tablo 4.7 'de gösterilmiştir.

Yapılan düzenlemeye göre 5,7 g ara ürün, 16,9 g ftalik anhidrit, 50,4 g soya yağ asidi, 13,8 penta eritritol ve 4 g etilen glikol kullanılmıştır. Bu ürünler katalizör olarak metanollü potasyum hidroksit çözeltisi kullanılarak azot gazı varlığında 5 boyunlu cam reaktör içerisinde karıştırma ve ısıtma vasıtasıyla reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyon sıcaklığı 1 saatin sonunda 225⁰C'ye ulaşmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 215-225 ⁰C arasında sabit tutulmaya çalışarak istenilen asit indisi değerine ulaşmaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi değerleri ilk su çıkışından itibaren 15'şer dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Son ürünün asit indisi değeri (AI) 1,5 mg KOH/g ve viskozite değeri 650 640 cP olarak belirlenmiştir.

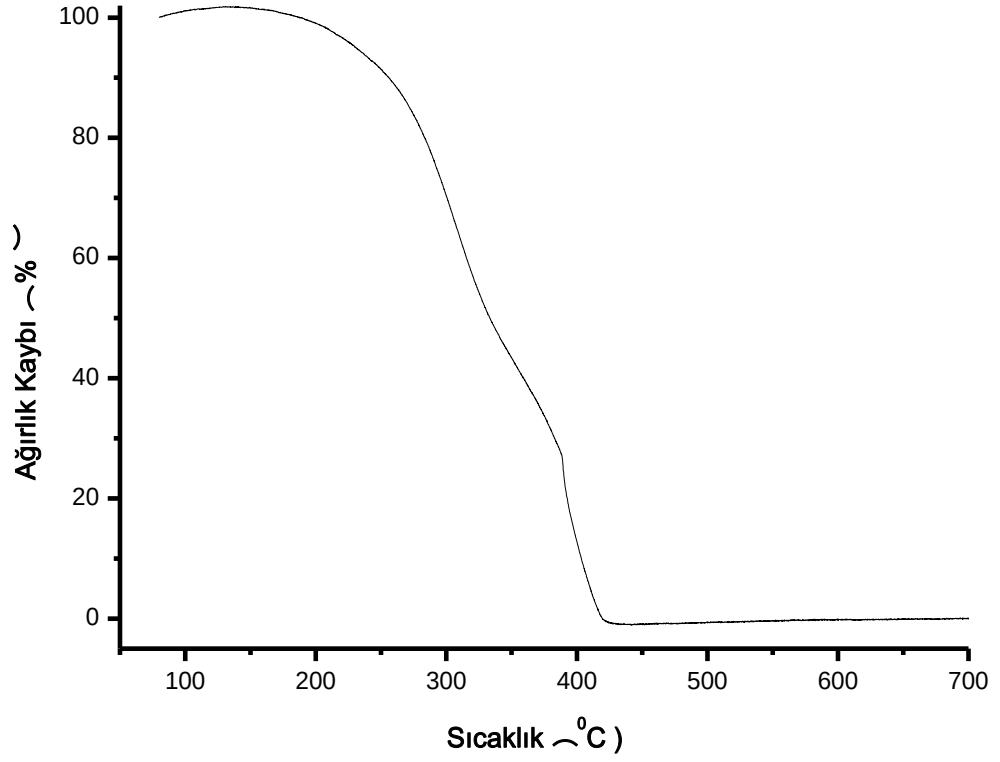
Tablo 4.7: %20-SÇ(-)A'in formülasyonu

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	M ₀
Soya Yağ Asidi	55,51	50,4	280	0,18	0,18	-	1	0,18
Ftalik Anhidrit	18,61	16,9	74	0,228	0,228	-	2	0,114
Penta eritritol	15,22	13,8	34	0,41	-	0,41	4	0,1
Etilen Glikol	4,38	4	31	0,13	-	0,13	2	0,06
Ara Ürün	6,28	5,7	100	0,057	0,057	-	2	0,0285

Reaksiyon esnasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.16 'de alkid reçinesinin TGA eğrisi ise Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.16: %20-SÇ(-)A'ın asit indisi değişim grafiği



Şekil 4.17: %20-SÇ(-)A' e ait TGA eğrisi

%20-SÇ(-)A filmlerinin fiziksel özellikleri ise, Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: %20-SÇ(-)A’in fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	6	7
Sertlik (köing sn)	14	59
Adezyon (%)	100	100
Aşınma (mL kum)	1000	600
Darbe Dayanımı (%)	> 60	> 60
Parlaklık	83	85

%20-SÇ(-)A filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.9- Tablo 4. 12‘ de gösterilmiştir. Alkali dayanımı için hagedonların dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin hava kurumalı olanlarının % 3’lük ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları, fırın kurumalı filmlerin ise sadece %3 ‘lük sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları gözlenmiştir.

Tablo 4.9: %3’lük NaOH çözeltisinin %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi

%3 'lük NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı		
Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15 dakika	Bulanıklık	Kısmi Şişme
30 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
45 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
60 dakika	Tam Çözünme	Kısmi Çözünme
75 dakika		Tam Çözünme

Tablo 4.10: 0,1 M NaOH çözeltisinin %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi

% 0,1M NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı	
Zaman	Hava Kurumalı
15 dakika	Etkilenme Yok
30 dakika	Etkilenme Yok
45 dakika	Etkilenme Yok
60 dakika	Etkilenme Yok
75 dakika	Etkilenme Yok
90 dakika	Bulanıklık
2 saat	Bulanıklık
4 saat	Bulanıklık
5 saat	Bulanıklık
7 saat	Kısmi Çözünme
24 saat	Tam Çözünme

%3 'lük sülfat asidi çözeltisi ve %5'lik tuz çözeltisi içerisinde %20-SÇ(-)A alkid filmlerinde 24 saat boyunca bir etkilenme görülmemiştir.

Çözücü dayanımını belirlemek adına alkid filmlerinin; aseton, toluen, metanol ve etil asetat olmak üzere 4 farklı çözücüye karşı davranışları bölüm 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi incelenmiştir. Çözücü dayanımı testleri ile ilgili bulgular Tablo 4.11 'de görülmektedir.

Tablo 4.11: Çeşitli çözücülerin %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkileri

Çözücü Dayanımı Çözücüler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Aseton	Şişme	Şişme
Etil Asetat	Şişme	Şişme
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Çözünme	Çözünme

Bölüm 3.3.3.2' de anlatıldığı gibi uygulanan su dayanımı testinin sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki Tablo 4.12' de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Suyun %20-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi

Su Dayanımı	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
İlk sudan çıktığı an	Bulanık ve Beyaz	Bulanık ve Beyaz
20 dakika	Şeffaf	Şeffaf

%20-SÇ(-)A'nın kimyasal özelliklerini belirlemede uygulanan testlerden biri de çevre şartlarına dayanım olup bu test sonucunda yüzeylerinde herhangi bir etkilenme gözlenmemiştir.

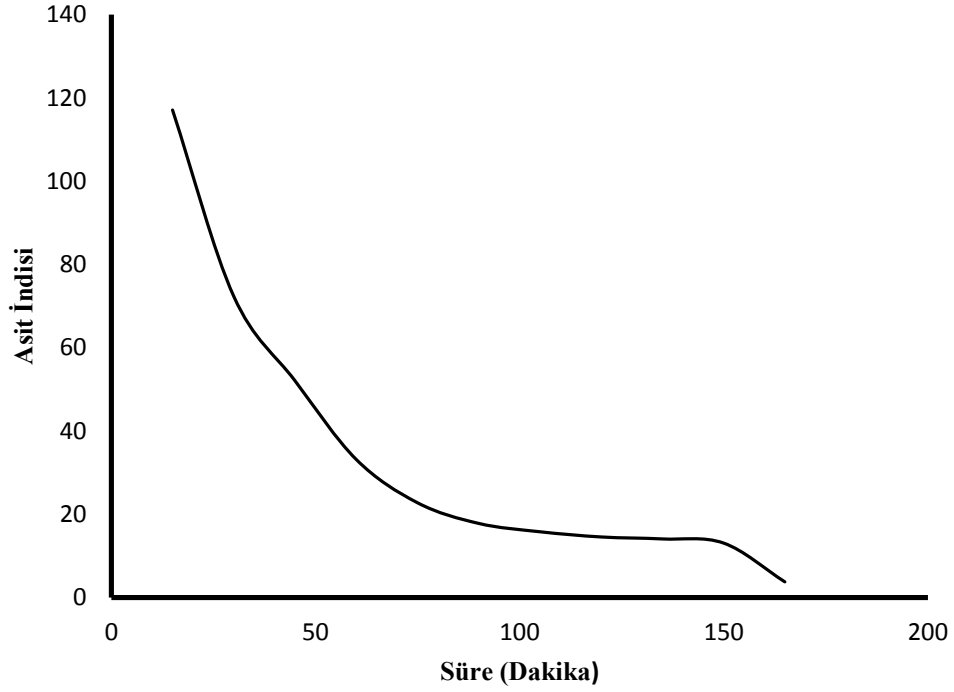
DENEME 3 (%40'lik ara ürün içeren Alkid Reçinesi- %40-SÇ(-)A): Bu denemede ise, asit ekivalen değerinin %40'ı Deneme 3 SÇ(-) ara ürününden gelecek deneme 1'de kullanılan formülasyon uygulanmıştır. Bu formülasyon hesabının ayrıntıları Tablo 4.7 'de gösterilmiştir. Bu düzenlemeye göre 11,4 g ara ürün, 12,7 g ftalik anhidrit, 50,4 g soya yağ asidi, 13,8 penta eritritol ve 4 g etilen glikol kullanılmıştır. Bu ürünler katalizör olarak metanollü potasyum hidroksit çözeltisi kullanılarak azot gazı varlığında 5 boyunlu cam reaktör içerisinde karıştırma ve ısıtma vasıtasıyla reaksiyona sokulmuşlardır.

Tablo 4.13 : %40-SÇ(-)A'in formülasyonu

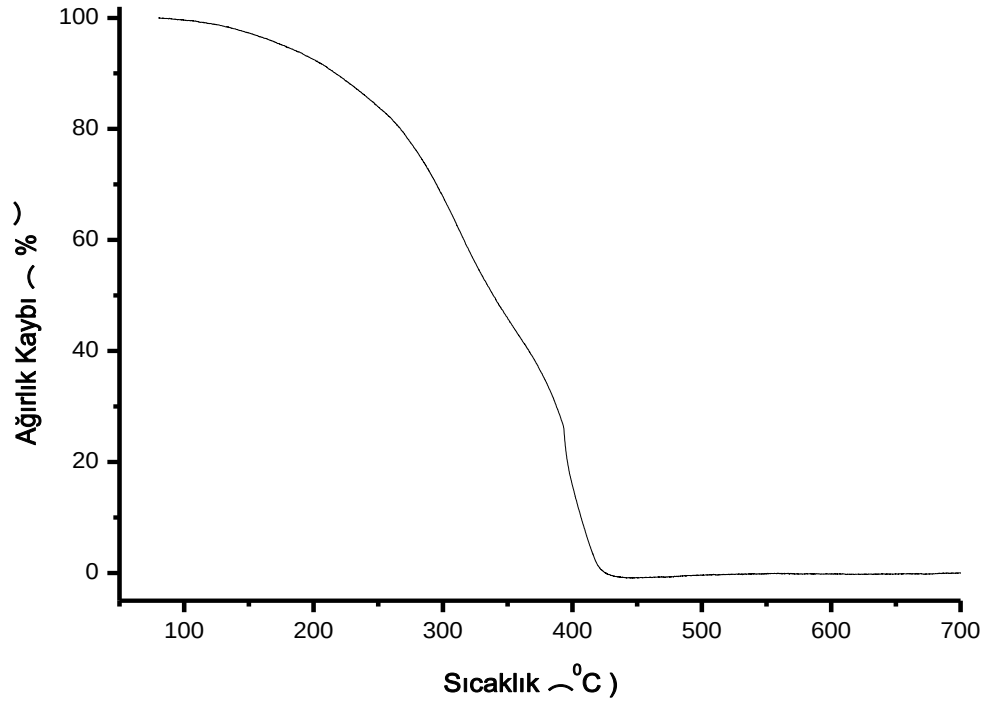
	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	M ₀
Soya Yağ Asidi	54,60	50,4	280	0,18	0,18	-	1	0,18
Ftalik Anhidrit	13,76	12,7	74	0,171	0,171	-	2	0,0855
Penta eritritol	14,97	13,8	34	0,41	-	0,41	4	0,1
Etilen Glikol	4,31	4	31	0,13	-	0,13	2	0,06
Ara Ürün	12,36	11,4	100	0,114	0,114	-	2	0,057

Reaksiyon sıcaklığı 1 saatin sonunda 152⁰C'ye ulaşmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 180-200⁰C arasında sabit tutulmaya çalışılmıştır. İstenilen asit indisi değerine ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi değerleri ilk su çıkışıandan itibaren 15'şer dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Son ürünün asit indisi değeri (AI) 3,5 mg KOH/g ve viskozite değeri 2 366 800 cP olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon esnasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.18 ‘ de alkid reçinesinin TGA eğrisi ise Şekil 4.19’de verilmiştir.



Şekil 4.18: %40-SÇ(-)A'in asit indisi değişim grafiği



Şekil 4.19: %40-SÇ(-)A'e ait TGA eğrisi

%40-SÇ(-)A filmlerinin fiziksel özellikleri ise, Tablo 4.14 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.14: %40-SÇ(-)A'nın fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	6	7
Sertlik (köing sn)	19	81
Adezyon (%)	100	100
Aşınma (mL kum)	900	400
Darbe Dayanımı (%)	60	> 60
Parlaklık	85	90

%40-SÇ(-)A filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.15- Tablo 4. 18' de gösterilmiştir. Alkali dayanımı için hagedonların dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin hava kurumalı olanlarının % 3'lük ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları, fırın kurumalı filmlerin ise sadece %3 'lük sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları gözlenmiştir.

Tablo 4.15: %3'lük NaOH çözeltisinin %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi

%3 'lük NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı		
Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15 dakika	Bulanıklık	Etkilenme yok
30 dakika	Şişme	Hafif Çatlama
45 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
60 dakika	Tam Çözünme	Kısmi Çözünme
75 dakika		Kısmi Çözünme
420 dakika		Tam Çözünme

Tablo 4.16: 0,1 M NaOH çözeltisinin %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi

% 0,1M NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı	
Zaman	Hava Kurumalı
15 dakika	Etkilenme Yok
30 dakika	Etkilenme Yok
45 dakika	Etkilenme Yok
60 dakika	Etkilenme Yok
75 dakika	Etkilenme Yok
90 dakika	Bulanıklık
2 saat	Bulanıklık
4 saat	Bulanıklık
5 saat	Bulanıklık
7 saat	Bulanıklık
24 saat	Tam Çözünme

%3 'lük sülfat asidi çözeltisi ve %5'lik tuz çözeltisi içerisinde %40-SÇ(-)A filmlerinde 24 saat boyunca bir etkilenme görülmemiştir.

Çözücü dayanımını belirlemek adına %40-SÇ(-)A filmlerinin; aseton, toluen, metanol ve etil asetat olmak üzere 4 farklı çözücüye karşı davranışları bölüm 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi incelenmiştir. Çözücü dayanımı testleri ile ilgili bulgular Tablo 4.17 'de görülmektedir.

Tablo 4.17: Çeşitli çözücülerin %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkileri

Çözücü Dayanımı Çözücüler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Aseton	Şişme	Etkilenme yok
Etil Asetat	Şişme	Şişme
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Çözünme	Çözünme

Bölüm 3.3.3.2' de anlatıldığı gibi uygulanan su dayanımı testinin sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki Tablo 4.18' de gösterilmiştir.

Tablo 4.18: Suyun %40-SÇ(-)A filmleri üzerindeki etkisi

Su Dayanımı	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
İlk sudan çıktığı an	Bulanık ve Beyaz	Bulanık ve Beyaz
20 dakika	Şeffaf	Şeffaf

%40-SÇ(-)A'nın kimyasal özelliklerini belirlemede uygulanan testlerden biri de çevre şartlarına dayanım olup bu test sonucunda film yüzeylerinde herhangi bir etkilenme gözlenmemiştir.

DENEME 4 (%60'lık ara ürün içeren Alkid Reçinesi-%60-SÇ(-)A): Bu denemede ise, asit ekivalen değerinin %60'ı Deneme 3 SÇ(-) ara ürününden gelecek şekilde deneme 1'de kullanılan formülasyon uygulanmıştır. Bu formülasyon hesabının ayrıntıları Tablo 4.19 'da gösterilmiştir. Bu düzenlemeye göre 17,1 g ara ürün, 8,44 g ftalik anhidrit, 50,4 g soya yağ asidi, 13,8 penta eritritol ve 4 g etilen glikol kullanılmıştır. Bu ürünler katalizör olarak metanollü potasyum hidroksit çözeltisi kullanılarak azot gazı varlığında 5 boyunlu cam reaktör içerisinde karıştırma ve ısıtma vasıtasıyla reaksiyona sokulmuşlardır. Bu deneme istenilen ürün elde edilemediği için 2 kere tekrarlanmıştır.

İlk denemede homojenlik sağlanamamıştır, ara ürünlerin bir kısmı reaksiyona girmeden reaktörün dibinde çökerek bir tabaka oluşturmuşlardır. İkinci deneme de ise sıcaklığın etkisiyle reçinenin jellenmesi engellenilemediği gibi ara ürünlerin reaksiyona tamamen sokulması sağlanamamıştır, ara ürünler jelin içerisinde rahatlıkla gözlenebilmektedir.

Tablo 4.19 :%60-SÇ(-)A'nın formülasyonu

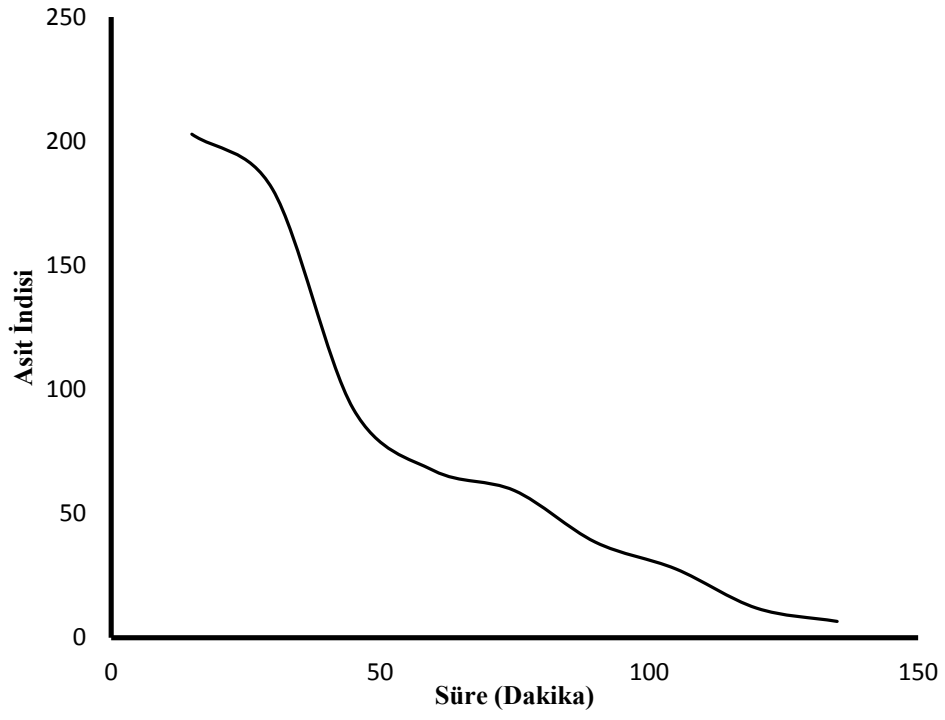
	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	M ₀
Soya Yağ Asidi	53,79	50,4	280	0,18	0,18	-	1	0,18
Ftalik Anhidrit	9,01	8,44	74	0,114	0,114	-	2	0,057
Penta eritritol	14,73	13,8	34	0,41	-	0,41	4	0,1
Etilen Glikol	4,24	4	31	0,13	-	0,13	2	0,06
Ara Ürün	18,24	17,1	100	0,171	0,171	-	2	0,0855

DENEME 5 (Suda çözünen ara ürün içeren Alkid Reçinesi- SÇ(+)A): Bu denemede ise reçine sentezinde bir ucu karboksil bir ucu hidroksil sonlu monomerden oluşan deneme 3 hidroliz ara ürünlerinden yüksek oranda suda çözünen fraksiyon kullanılmıştır. Formülasyon hesabı yapılırken etilen glikol yerine senteze dahil edilen ara ürünün baz ekivalen değerine etki ettiği gibi asit ekivalen değerine de etki edeceği dikkate alınmıştır. Bu bağlamda ara ürünün asit ekivalen değeri kullanılan ftalik anhidritin asit ekivalen değerinden düşürülerek yapıdaki asit ekivalen değeri sabitlenmiştir. Bu şekilde %60 yağlı bileşimi yakalamak adına tekrar düzenlenen formülasyon hesabı (soya yağ asidinin yapıya kattığı asit ekivalen değeri diğer reçinelerden farklı olarak 0.2 olarak belirlenmiştir) sonucunda bu denemede 18 g ara ürün, 14 g ftalik anhidrit, 56 g soya yağ asidi, 15,2 penta eritritol kullanılmıştır. Bu formülasyon hesabının ayrıntıları Tablo 4.20 'de gösterilmiştir. Bu ürünler katalizör olarak metanollü potasyum hidroksit çözeltisi kullanılarak azot gazı varlığında 5 boyunlu cam reaktör içerisinde karıştırma ve ısıtma vasıtasıyla reaksiyona sokulmuşlardır. Reaksiyon sıcaklığı 1 saatin sonunda 181⁰C'ye ulaşmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı 220-230⁰C arasında sabit tutulmaya çalışarak istenilen asit indisi değerine ulaşmaya kadar reaksiyona devam edilmiştir.

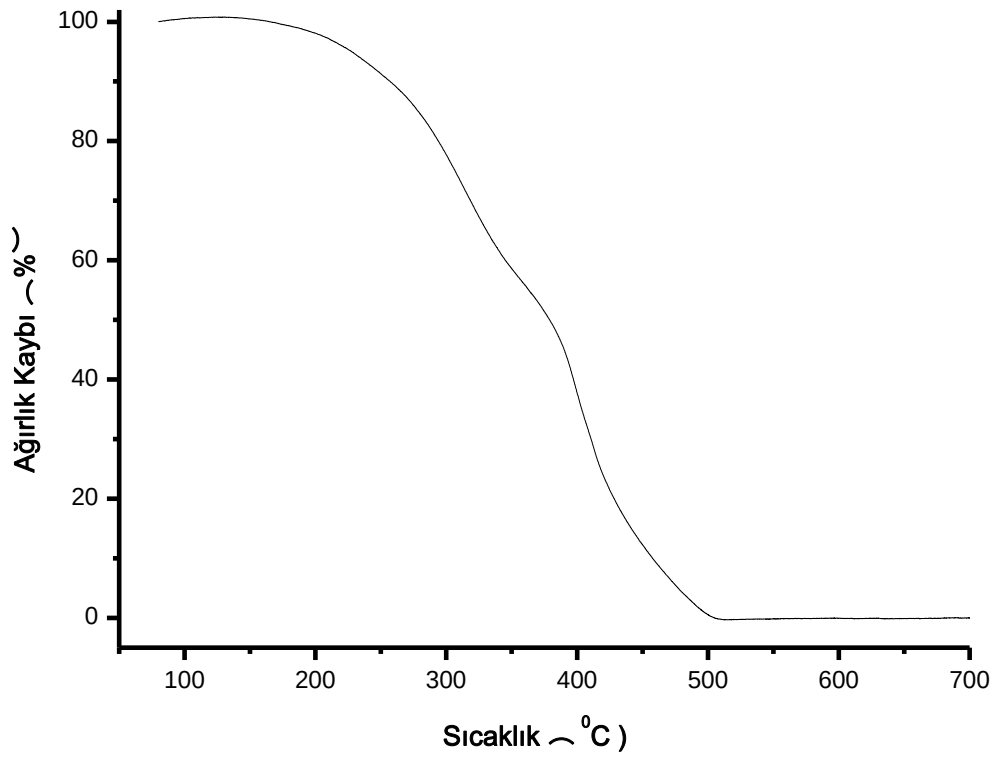
Tablo 4.20 :SÇ(+)A'in formülasyonu

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	M ₀
Soya Yağ Asidi	54	56	280	0,2	0,2	-	1	0,2
Ftalik Anhidrit	13,5	14	74	0,188	0,188	-	2	0,094
Penta eritritol	15	15,2	34	0,446	-	0,446	4	0,112
Ara Ürün	17,5	18	207	0,165	0,077	0,088	2	0,083

Asit indisi değerleri ilk su çıkışından itibaren 15'şer dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Son ürünün asit indisi değeri (AI) 6,64 mg KOH/g ve viskozite değeri 130 340 cP olarak belirlenmiştir. Reaksiyon esnasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.20 'de alkid reçinesinin TGA eğrisi ise Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20: SÇ(+)A'nın asit indisi değişim grafiği



Şekil 4.21: SÇ(+)A'ye ait TGA eğrisi

SÇ(+)A filmlerinin fiziksel özellikleri ise, Tablo 4.21 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.21: SÇ(+)A'in fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	4	7
Sertlik (köing sn)	14	79
Adezyon (%)	100	100
Aşınma (mL kum)	1000	500
Darbe Dayanımı (%)	60	> 60
Parlaklık	92	90

SÇ(+)A filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.22- Tablo 4.25' de gösterilmiştir. Alkali dayanımı için hagedonların dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin hava kurumalı olanlarının % 3'lük ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları, fırın kurumalı filmlerin ise sadece %3 'lük sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki davranışları gözlenmiştir.

Tablo 4.22 :%3'lük NaOH çözeltisinin SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkisi

%3 'lük NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı		
Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15 dakika	Bulanıklık	Şişme
30 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
45 dakika	Şişme	Kısmi Çözünme
60 dakika	Tam Çözünme	Tam Çözünme

Tablo 4.23: 0,1 M NaOH çözeltisinin SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkisi

% 0,1M NaOH Çözeltisindeki Alkali Dayanımı	
Zaman	Hava Kurumalı
15 dakika	Etkilenme Yok
30 dakika	Etkilenme Yok
45 dakika	Etkilenme Yok
60 dakika	Etkilenme Yok
75 dakika	Etkilenme Yok
90 dakika	Kismi Şişme
2 saat	Kismi Şişme
4 saat	Kismi Şişme
5 saat	Kismi Şişme
7 saat	Tam Çözünme

%3 'lük sülfat asidi çözeltisi ve %5'lik tuz çözeltisi içerisinde SÇ(+)A filmlerinde 24 saat boyunca bir etkilenme görülmemiştir.

Çözücü dayanımını belirlemek adına alkid filmlerinin; aseton, toluen, metanol ve etil asetat olmak üzere 4 farklı çözücüye karşı davranışları bölüm 3.3.3.2'de anlatıldığı gibi incelenmiştir. Çözücü dayanımı testleri ile ilgili bulgular Tablo 4.24'de görülmektedir.

Tablo 4.24: Çeşitli çözücülerin SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkileri

Çözücü Dayanımı	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Çözücüler		
Aseton	Çözünme	Şişme
Etil Asetat	Çözünme	Etkilenme yok
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Çözünme	Çözünme

Bölüm 3.3.3.2' de anlatıldığı gibi uygulanan su dayanımı testinin sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki Tablo 4.25' de gösterilmiştir.

Tablo 4.25 :Suyun SÇ(+)A filmleri üzerindeki etkisi

Su Dayanımı	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
İlk sudan çıktığı an	Bulanık ve Beyaz	Bulanık ve Beyaz
20 dakika	Şeffaf	Şeffaf

SÇ(+)A'nın kimyasal özelliklerini belirlemede uygulanan testlerden biri de çevre şartlarına dayanım olup bu test sonucunda film yüzeylerinde herhangi bir etkilenme gözlenmemiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasının amacını ve dolayısıyla tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaları, iki ana grup halinde inceleyebiliriz;

- 1) Kullanılmış su şişelerinden elde edilen PET kırıntıların farklı şartlarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarından elde edilen ara ürünlerin karakterizasyonu,
- 2) Bu ara ürünlerin alkid reçinesi üretiminde belli oranlarda kullanılmaları durumunda, ürün özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi.

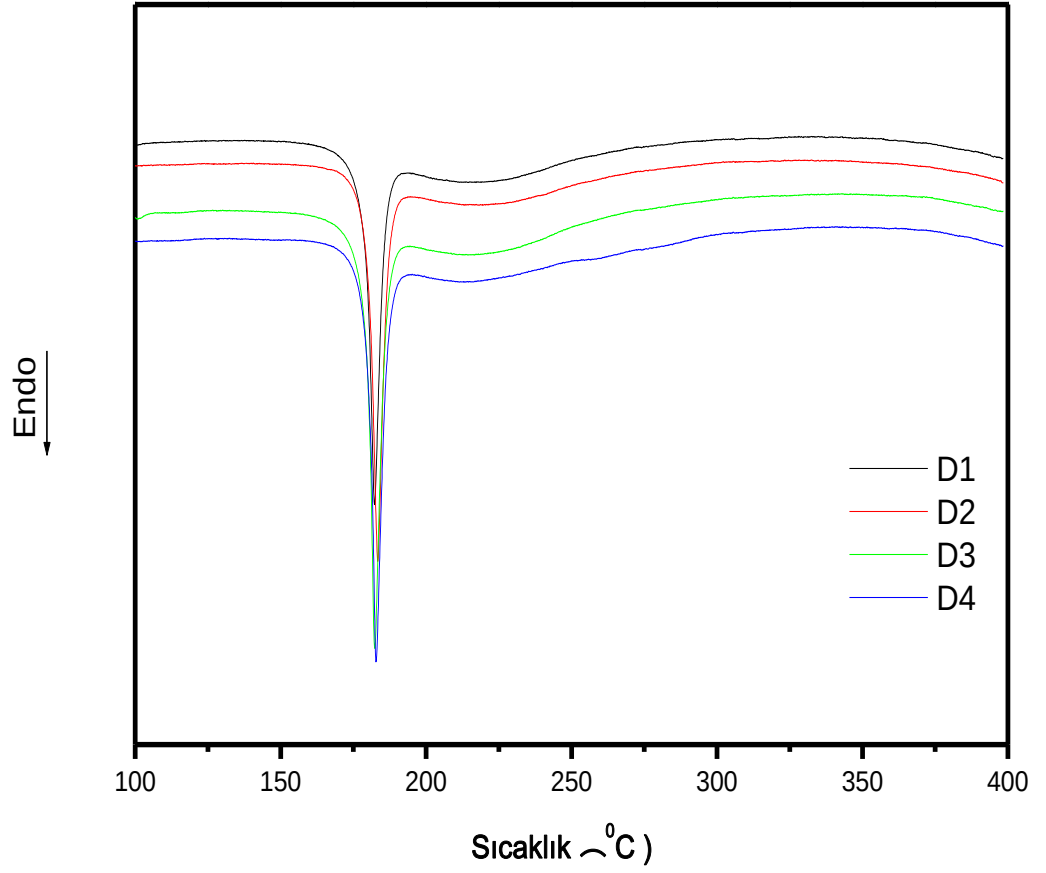
5.1. ATIK PET'İN HİDROLİZİ

Atık PET'in hidrolizi ile ilgili dört adet deneme gerçekleştirilmiştir, deneme şartları Bulgular bölümünde detaylı bir şekilde sunulmuştur. Tablo 5.1'de atık PET hidroliz ara ürünlerinin, ürün dağılımları, AI, OHI sonuçları ve uç grup analiz sonuçlarından yararlanılarak hesaplanan teorik molekül ağırlığı değerleri verilmiştir. Bu Tablo'da ayrıca, elde edilen sonuçların birbiri ile karşılaştırılmasını kolaylaştırmak amacıyla, reaksiyon sıcaklığı ve PET/H₂O mol oranları da gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Atık PET'in hidroliz reaksiyonlarından elde edilen ara ürünlerin AI, OHI sonuçları ve teorik molekül ağırlığı değerleri

Deneme	Sıcaklık (°C)	PET/H ₂ O (Mol.)	Fraksiyon	Ürün Dağılımı (%) (Ağ.)	AI (mgKOH/g)	OHI (mgKOH/g)	Ort. Mol.Ağ.
D1	200	1/5	SÇ (-)	95	174	100	410
			SÇ (+)	5	285	270	202
D2	200	1/10	SÇ (-)	90	260	50	362
			SÇ (+)	10	284	272	202
D3	200	1/20	SÇ (-)	85	566	-	198
			SÇ (+)	15	262	270	210
D4	230	1/20	SÇ (-)	97	683	-	165
			SÇ (+)	3	298	273	197

Tablodan görüldüğü gibi, tüm denemelerin SÇ(+) fraksiyonlarının AI ve OHI değerleri birbirine yakındır dolayısıyla bu değerlerden yararlanılarak hesaplanan teorik molekül ağırlığı değerleri de birbirine yakın ve 197-210 aralığında bulunmuştur. PET'in bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu monomeri olan monohidroksietil tereftalatın (MHT) molekül ağırlığı 210'dur. MHT'nin AI ve OHI değeri ise 267'dir (Güçlü ve diğ., 2003).



Şekil 5.1. PET atıkların hidroliz ara ürünlerinin SÇ(+) fraksiyonlarına ait DSC eğrileri

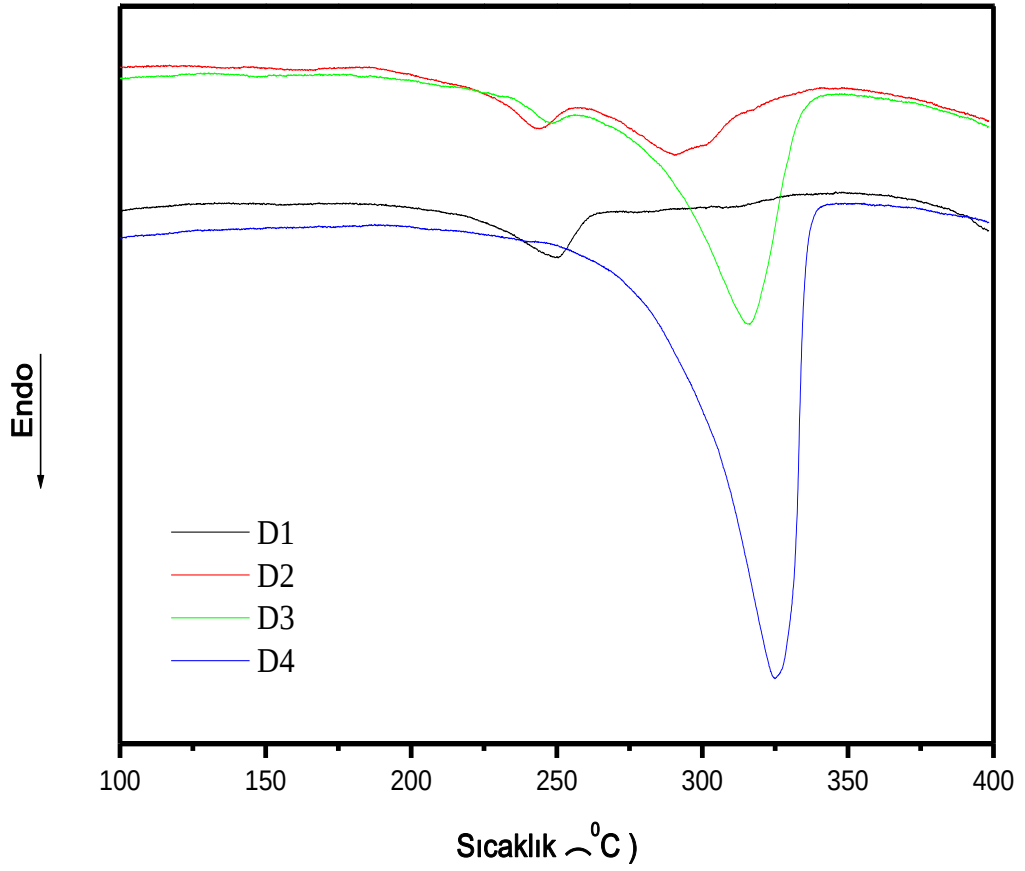
Şekil 5.1’ de ise, SÇ(+) fraksiyonlarının DSC eğrileri görülmektedir. Bu grafikte verilen tüm DSC eğrilerinde, yaklaşık 180°C’de keskin erime pikleri gözlenmektedir. MHT’nin erime noktası ise literatürde 178 °C olarak verilmektedir (Güçlü ve diğ., 2003a). SÇ(+) fraksiyonuna ait DSC ve uç grup analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, tüm denemeler için bu fraksiyonun ağırlıklı olarak MHT’den oluştuğu söylenebilir.

Tabloda verilen ürün dağılımları incelendiğinde ise, elde edilen ürün içerisindeki SÇ(+) fraksiyonunun miktarının, PET/H₂O mol oranının artışına bağlı olarak arttığı ancak reaksiyon sıcaklığının yükselmesi ile azaldığı gözlenmiştir.

Su ile gerçekleştirilen PET'in depolimerizasyonu reaksiyonlarında ana reaksiyon hidroliz olmakla birlikte, bunun yanında bir miktar glikolizde şartlara bağlı olarak meydana gelebilmekte sonuç olarak da kısmen hidroksil sonlu ürünlerin oluşumu da mümkün olabilmektedir (Güçlü ve diğ., 2003b). Reaksiyon sıcaklığının artması ile hidroliz reaksiyonu daha baskın hale geldiğinden, ürün ağırlıklı olarak, %97 oranında, tereftalik asitten oluşmaktadır. Dolayısıyla, reaksiyon sıcaklığının 230°C'ye çıkarıldığı denemede, aynı şartlarda 200°C'de gerçekleştirilen Deneme 3 ile karşılaştırıldığında, SÇ(+) fraksiyonunun toplam ürün içerisindeki oranı azalmakta ve %15'den %3'e düşmektedir.

Tablo 5.1'den SÇ(-) fraksiyonuna ait AI ve OHI sonuçları incelendiğinde, PET/H₂O mol oranının ve sıcaklığın artışı ile AI değerinin arttığı, OHI değerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Bu da beklenen bir sonuçtur, hidroliz reaksiyonunun baskın hale gelmesiyle karboksil uç gruplu oligomerlerin ürün içerisindeki miktarı artmakta ve PET/H₂O mol oranının 1/20'ye reaksiyon sıcaklığının ise, 230°C'ye ulaşmasıyla atık PET'in hidrolizi sonucunda tereftalik asit elde edilmektedir. Bu fraksiyona ait DSC eğrileri Şekil 5.2'de sunulmuştur. Deneme 1'e ait DSC eğrisinde, yaklaşık 250 °C civarında tek bir erime piki ve 310°C civarında ise bir omuz gözlenmektedir. Deneme 2'ye ait DSC eğrisinde ise, ilk eğriye benzer bölgelerde yayvan 2 adet erime piki gözlenmektedir. Deneme 3'ün DSC eğrisinde ise, 250 °C civarında gözlenen pik oldukça küçülmüş, 310°C civarındaki pik ise şiddetini arttırmış ve daha keskinleşmiştir. Deneme 4'e ait DSC'de ise, ilk pik tamamen kaybolmuş, ikinci pikin ise, şiddeti belirgin ölçüde artarak daha keskin hale gelmiştir. Literatürde, iki ucu karboksil sonlu n=4 olan PET oligomerinin erime noktası 252°C olarak verilmiştir (Güçlü ve diğ., 2003b) ayrıca bilindiği gibi tereftalik için de erime noktası da >300 olarak verilmektedir. Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde, ilk üç denemede SÇ(-) fraksiyonlarının, ağırlıklı olarak tereftalik asit ve n=4 karboksil sonlu PET oligomerinin bir karışımı olduğu, artan PET/H₂O mol oranına bağlı olarak karışım içindeki tereftalik asit miktarının arttığı, özellikle Deneme 3 ürünü asit indisi sonucunu da göz önünde bulundurduğumuzda bu ürünün ağırlıklı olarak tereftalik asitten oluştuğunu söyleyebiliriz.

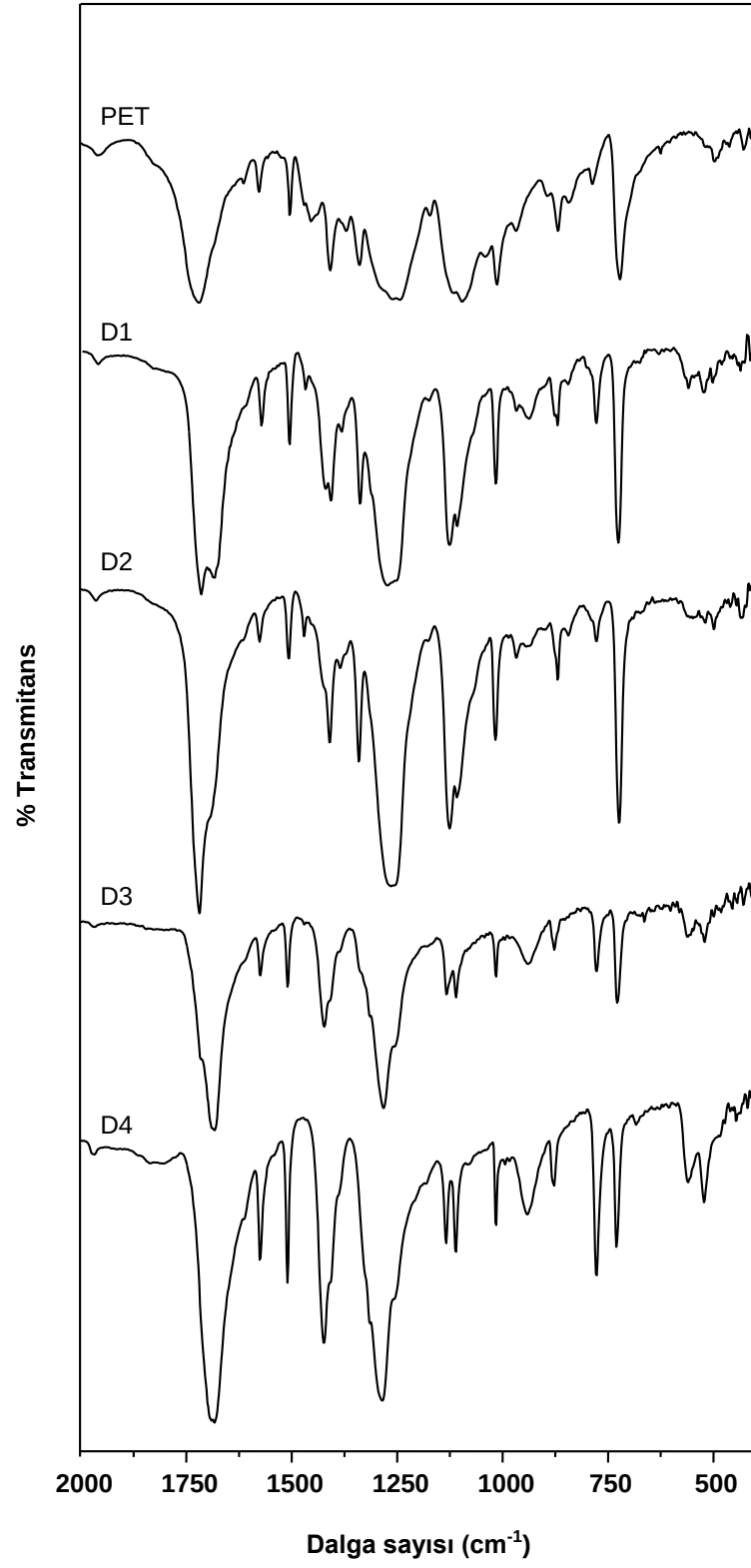
Tereftalik asidin molekül ağırlığı 166, $n=4$ karboksil sonlu PET oligomerinin 934 ve Deneme 3 ürününün molekül ağırlığının da 198 olduğunu dikkate alırsak, bu değerlerden yararlanılarak yapılan teorik hesaplama sonucu ürünün yaklaşık %96'sının tereftalik asit olduğunu söyleyebiliriz. Deneme (4) SÇ(-) ürünü ise, saf tereftalik asitten oluşmaktadır. Gerek AI değeri ve hesaplanan molekül ağırlığı gerekse DSC analizi bu sonucu destekler niteliktedir.



Şekil 5.2 :PET atıkların hidroliz ara ürünlerinin SÇ(-) fraksiyonlarına ait DSC eğrileri

Şekil 5.3 'de, PET hidroliz ara ürünlerinin ve PET'in FTIR spektrumları görülmektedir. hidroliz ara ürünlerinin spektrumlarını birbirleri ile ve PET'in FTIR spektrumunu ile karşılaştırdığımızda ulaşılan sonuçlar, aşağıda kısaca özetlenmiştir. 1456 cm^{-1} 'de ve 1468 cm^{-1} 'de, gözlenen ve C-H düzlem içi gerilmesinden (CH_2 için) kaynaklanan pikler (Erdik, 1993; Silverstein ve Bassler, 1966) , PET, Deneme 1 ve Deneme 2'ye ait spektrumlarda gözlenmektedir.

Ancak 1456 cm^{-1} 'de gözlenen pik Deneme 1 ve Deneme 22'ye ait spektrumlarda omuz haline dönüşmüştür. Deneme 3'e ait spektrumda ise, 1456 cm^{-1} piki tamamen kaybolurken, 1468 cm^{-1} 'de gözlenen pik omuz haline dönüşmüştür. Deneme 4'e ait spektrumlarda ise, ürünün tümünün tereftalik asitten oluşması nedeniyle CH_2 'nin, C-H düzlem içi gerilmesinden kaynaklanan her iki pik de yok olmuştur. Ayrıca PET'e ait spektrumda 1043 cm^{-1} 'de gözlenen ve $-\text{O}-(\text{CH}_2)-\text{O}-$ grubundan kaynaklanan pik (Güçlü ve diğ., 2003b) AI değerinin artışına bağlı olarak öncelikle omuz haline dönüşmekte ve Deneme 3 ve 4'e ait spektrumlarda ise yok olmaktadır. Yine, 970 cm^{-1} 'de gözlenen ve C-O bağından kaynaklanan pik (Güçlü ve diğ., 2003b) PET, Deneme 1 ve Deneme 2'ye ait spektrumlarda gözlenirken yine asit indisi artışına dolayısıyla ürünün tereftalik aside doğru gidişine bağlı olarak Deneme 3 ve 4'de gözlenmemektedir.



Şekil 5.3: PET atıkların hidroliz ara ürünlerinin SÇ(-) fraksiyonlarına ve PET'e ait FTIR spektrumları

5.2. ATIK PET'İN HİDROLİZ ÜRÜNLERİNİN ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

Tez kapsamındaki alkid reçinelerinin hazırlanmasında, Deneme 3 SÇ(-) ve SÇ (+) fraksiyonları kullanılmıştır. SÇ(-) fraksiyonu alkid formülasyonunda ftalik anhidrit için hesaplanan asit ekivaleninin %20, %40 ve %60'ı yerine kullanılmış, SÇ(+) fraksiyonu ise etilen glikol yerine glikol komponenti olarak kullanılmış ve ara üründen gelen asit ekivaleni ftalik anhidrit ekivaleninden düşülmüştür. Böylece atık PET'in hidroliz ara ürünleri kullanılarak dört adet alkid reçinesi hazırlanmıştır. Ayrıca ürün özelliklerini karşılaştırmak amacıyla, bir adet ara ürünlerin kullanılmadığı aynı formülasyona sahip klasik alkid reçinesi soya yağı asidi (SYA), ftalik anhidrit (FA), pentaeritritol (PE) ve etilen glikol (EG) kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm alkid reçinelerinin K değerleri, 1,05, R değerleri 1,15 ve yağ yüzdeleri %60 olacak şekilde formülasyon hesaplamaları yapılmıştır. Alkid reçineleri ve sembolleri Tablo 5.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2: Alkid reçineleri

Alkid Reçinelerinin Sembolleri	Hammaddeler	Sonuç	Vizkozite (cP)
REF A	SYA, FA, PE, EG	Homojen ürün	48480
%20-SÇ(-)A	SYA, FA ve FA ekivaleninin %20'si yerine Deneme 3 SÇ(-) ara ürünü, PE, EG	Homojen ürün	650640
%40-SÇ(-)A	SYA, FA ve FA ekivaleninin %40'ı yerine Deneme 3 SÇ(-) ara ürünü, PE, EG	Homojen ürün	2366800
%60-SÇ(-)A	SYA, FA ve FA ekivaleninin %60'ı yerine Deneme 3 SÇ(-) ara ürünü, PE, EG	Çökelme ve jelleşme	-
SÇ(+)A	SYA, FA (ara üründen gelen asit ekivaleni FA ekivaleninden düşülmüştür), PE, Deneme 3 SÇ(+) ara ürünü	Homojen ürün	130340

Tablo 5.2'den görüldüğü gibi %60 oranında SÇ(-) ara ürününün kullanıldığı (%60- SÇ (-)A reçinesi) homojen bir ürün eldesi sağlanamamıştır.

Üründe jelleşme gözlenmiş ve son ürün içerisinde çözünmeden kalan SÇ(-) ürünü olduğu görülmüştür. Bu sebeple homojen kabul edilebilir özelliklere sahip bir alkid reçinesi elde edebilmek için kullanılabileceğimiz maksimum ara ürün miktarı bu formülasyon için %40 olarak belirlenmiştir.

Homojen olarak elde edebildiğimiz dört adet alkid reçinesinin viskozite değerlerini karşılaştıracak olursak, en düşük viskozite değeri REF A' ya aittir, en yüksek viskozite değeri ise, %40-SÇ(-)A' ya aittir. Viskozite değerlerinde, ara ürün kullanımı ile meydana gelen bu artış muhtemelen orto pozisyonundaki ftalik anhidrit yerine belli oranlarda para pozisyonunda ve dolayısıyla daha reaktif olan (Yürekli, 1995) ara ürünün kullanılmasıdır. Alkid eldesinde kullanılan SÇ(-) ara ürününün oranı arttıkça alkid reçinesinin viskozitesinin yükseliyor olması da bu düşüncüyü desteklemektedir. SÇ(+) ürünü kullanılması durumunda da yine REF A'ya göre viskozitede bir artış vardır ancak diğer alkidlere göre bu artış daha düşük düzeydedir.

Homojen olarak elde edilen dört adet alkid reçinesinden hazırlanan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygulanan yüzey örtü testleri ile tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar toplu olarak değerlendirilerek yorumlanmış ve aşağıda iki ana başlık altında sunulmuştur.

5.2.1. Alkid Reçinesi Filmlerinin Fiziksel Özellikleri

Tablo 5.3' de alkid reçinesi filmlerine uygulanan kuruma derecesi tayin testinin sonuçları, zamana bağlı olarak verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, %20-SÇ(-)A ve %40-SÇ(-)A alkidleri, REF A ve SÇ(+)A alkidlerinden daha hızlı kurumaktadırlar. 24 saat sonunda havada kurutma işlemi sonrası SÇ(-) ürünü kullanılarak hazırlanan alkidler, 6. kuruma derecesine ulaşırken, SÇ(+) ürününün kullanıldığı alkid ve referans alkid 4. kuruma derecesine ulaşabilmiştir. 110 °C'de 1 saat fırınlama işlemi uygulandıktan sonra alkidlerin tümü 7. kuruma derecesine ulaşmıştır. Sonuç olarak FA ekivaleninin bir kısmının yerine SÇ(-) ara ürününün kullanılması alkid reçinelerinin kuruma özelliğini önemli ölçüde geliştirmiştir.

Tablo 5.3: Alkid reçinesi filmlerinin kuruma dereceleri

Zaman (dak)	REF A	%20-SÇ(-)A	%40-SÇ(-)A	SÇ(+)A
5	1	1	1	1
10	1	1	1	1
15	1	1	1	1
30	1	1	1	1
45	1	1	1	1
60	1	1	1	1
75	1	1	1	1
90	1	2	2	1
105	1	4	4	1
120	1	4	4	1
135	1	4	4	1
150	1	4	4	1
165	1	4	4	1
180	2	4	4	2
195	4	4	4	4
210	4	4	4	4
225	4	4	4	4
240	4	4	4	4
270	4	4	4	4
300	4	4	4	4
330	4	4	4	4
360	4	5	5	4
390	4	6	6	4
420	4	6	6	4
450	4	6	6	4
480	4	6	6	4
1440	4	6	6	4
Fırın				
Kurumalı	7	7	7	7
(110 °C)				

24 saat sonunda ulaşılan kuruma derecesi değerleridir.

Tablo 5.4’ de ise, hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 5.4: Alkid reçinesi filmlerinin fiziksel özellikleri

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	REF A		%20-SÇ(-)A		%40-SÇ(-)A		SÇ(+)A	
	HK	FK	HK	FK	HK	FK	HK	FK
Kuruma Derecesi	4*	7	6*	7	6*	7	4*	7
Sertlik (könig s)	10	49	14	59	19	81	14	79
Adezyon (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
Aşınma (mL kum)	1400	1000	1000	600	900	400	1000	500
Darbe Dayanımı (%)	60	>60	> 60	> 60	60	> 60	60	> 60
Parlaklık	85	90	83	85	85	90	92	90

Tablodan da görüldüğü gibi, alkid reçinesi filmlerinin tümünün adhezyonu %100 olup mükemmeldir. PET’in hidroliz ara ürünlerinin kullanıldığı alkid reçinelerinin tümünün sertliği, referans alkid reçinesinden yüksektir. En yüksek sertlik değeri ise %40 oranında SÇ(-) ara ürününün kullanıldığı %40-SÇ(-)A’ya aittir. Fırınlama ile alkid reçinesi filmlerinin sertlikleri yaklaşık 4-5 kat oranında artmıştır. Hava kurumalı, filmlerin aşınma dayanımları ise 900-1400 mL kum değerleri arasındadır. Aşınma dayanımı açısından alkidler arasında çok büyük bir farklanma olamamakla birlikte, beklenildiği şekilde, sertliğin artmasına bağlı olarak esnekliğin azalması sonucu aşınma dayanımı değerleri bir miktar düşmüştür. Aynı sebepten dolayı, fırınlama sonucunda da filmlerin aşınma dayanımı değerlerinde düşme gözlenmiştir. Tüm alkid reçinelerinin darbe dayanımı değerleri, %60 ve üzerinde olup, oldukça yüksektir.

Sonuç olarak, atık PET’in hidroliz ürünlerinin kullanımı alkid reçinesi filmlerinin sertliğini arttırmıştır.

Özellikle de SÇ(-) ürününün %40 oranında kullanılması durumunda sertlik değeri, referans alkid reçinesi ile karşılaştırıldığında, hava kurumalı filmlerde %90, fırın kurumalı filmlerde ise, %65 oranında artmıştır. Ayrıca ara ürünlerin alkid formülasyonu içerisinde yer almasının, filmlerin adhezyon ve darbe dayanımı özellikleri üzerinde de olumsuz bir etkisi olmamıştır. Hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin parlaklık değerleri arasında belirgin bir farklanma olmayıp, tüm alkidler için 83-92 arasında bulunmuştur. Parlaklık değeri, > 80 olduğunda, filmler parlak kabul edilir (Bulak, 2011). Dolayısıyla hava ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin tümü parlak olup, atık PET'in hidroliz ürünlerinin kullanımının ve fırınlama işleminin filmlerin parlaklığı üzerine olumsuz bir etkisi olmamıştır.

5.2.2. Alkid Reçinesi Filmlerinin Kimyasal Özellikleri

Kurutulmuş ve fırınlanmış alkid reçinesi filmlerinin %3'lük NaOH çözeltisine dayanımları Tablo 5.5'de sunulmuştur.

Tablo.5.5. Hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin %3'lük NaOH çözeltisine dayanımları

Zaman	REF A		%20-SÇ(-)A		%40-SÇ(-)A		SÇ(+)A	
	HK	FK	HK	FK	HK	FK	HK	FK
15 dakika	B	KŞ	B	KŞ	B	EY	B	Ş
30 dakika	Ş	KÇ	Ş	KÇ	Ş	HÇt	Ş	KÇ
45 dakika	Ş	KÇ	Ş	KÇ	Ş	KÇ	Ş	KÇ
60 dakika	TÇ	TÇ	TÇ	KÇ	TÇ	KÇ	TÇ	TÇ
75 dakika				TÇ		KÇ		
420 dakika						TÇ		

B: Bulanıklık; Ş: Şişme; KŞ: Kısmi şişme; KÇ: Kısmi çözünme; TÇ: Tam çözünme; EY: Etki yok; HÇt: Hafif çatlama

Tablodan da görüldüğü gibi, hava kurumalı filmlerin tümü 1 saat içinde %3'lük NaOH çözeltisi içerisinde çözünmektedir.

Fırınlama sonrası, hidroliz ara ürünlerinin SÇ(-) fraksiyonunun kullanıldığı alkidlerin alkali dayanımlarının yükseldiği ve tam çözünmenin %20-SÇ(-)A için 75 dakikada, %40-SÇ(-)A için ise 7 saatte meydana geldiği gözlenmiştir. SÇ(-) ara ürününün alkid formülasyonu içerisinde yer almasının alkidlerin alkali dayanımları üzerinde olumlu etkisi olduğu açıktır.

Ancak bilindiği gibi alkid reçinelerinin en zayıf özelliği alkali dayanımlarıdır. Bu sebeple, hava kurumalı filmlerde hızlı çözünme meydana gelmesi sebebiyle alkid reçineleri arasındaki fark net bir şekilde görülemediğinden, hava kurumalı filmlerin alkali dayanım testleri bir kez de 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde tekrarlanmış ve sonuçlar Tablo 5.6.'da sunulmuştur.

Tablo.5.6: Hava kurumalı filmlerinin 0,1M NaOH çözeltisine dayanımları

Zaman	REF A	%20-SÇ(-)A	%40-SÇ(-)A	SÇ(+)A
15 dakika	B	EY	EY	EY
30 dakika	Ş	EY	EY	EY
45 dakika	Ş	EY	EY	EY
60 dakika	Ş	EY	EY	EY
75 dakika	Ş	EY	EY	EY
90 dakika	Ş	B	B	KŞ
2 saat	KÇ	B	B	KŞ
4 saat	KÇ	B	B	KŞ
5 saat	KÇ	B	B	KŞ
7 saat	TÇ	KÇ	B	TÇ
24 saat	-	TÇ	TÇ	-

B: Bulanıklık; Ş: Şişme; KŞ: Kısmi şişme; KÇ: Kısmi çözünme; TÇ: Tam çözünme; EY: Etki yok;

Tablodan görüldüğü gibi SÇ(-) ara ürününün kullanıldığı alkid reçinesi filmleri, 0,1 M NaOH çözeltisine 24 saate kadar dayanmıştır. Diğer alkidlerde ise, 7. saatte tam çözünme gerçekleşmiştir. Referans alkidde ilk 15 dakikada bulanma ve 30 dakikada şişme gözlenirken, gerek SÇ(-) gerekse SÇ(+) ürünlerinin kullanıldığı alkidlerde 90 dakika süre ile 0,1M alkali çözeltisinden etkilenme gözlenmemiştir.

Dolayısıyla, SÇ(-) ara ürünlerinin kullanımı durumunda daha belirgin olmakla birlikte, PET atıkların hidrolizinden elde edilen ara ürünlerinin gerek SÇ(-) gerekse SÇ(+) fraksiyonlarının alkid reçinesi formülasyonu içerisinde yer almasının, reçine filmlerin alkali dayanımları üzerinde olumlu etkisi olduğu açıkça görülmüştür.

Alkid reçinesi filmlerinin tümünün asit ve tuz çözeltilisine olan dayanımları mükemmel olup, %3'lük H_2SO_4 ve %5'lik NaCl çözeltileri içerisinde bekletilmekten etkilenmemişlerdir. Benzer şekilde yine tüm reçinelerin su dayanımları da mükemmel olup filmlerde 18 saat süre ile suya daldırma işlemi sonrasında kalıcı bir etkilenme gözlenmemiştir. Filmler sudan çıkarıldığında gözlenen beyazlama ve bulanıklık, 20 dakika içerisinde yok olmuş ve filmler şeffaf görünüm kazanmıştır.

Alkid reçinelerinin çözücü dayanımı sonuçları ise, Tablo 5.7'de sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, reçine filmleri en az metanolden etkilenmiştir. En zayıf oldukları çözücü ise, beklenildiği gibi toluendir. Fırınlama sonrası %40-SÇ(-)A ve SÇ(+)A reçinelerinin çözücü dayanımlarında bir miktar iyileşme gözlenmiştir.

Tablo.5.7: Hava kurumalı ve fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin çözücü dayanımları

ÇÖZÜCÜ	REF A		%20-SÇ(-)A		%40-SÇ(-)A		SÇ(+)A	
	HK	FK	HK	FK	HK	FK	HK	FK
Aseton	Ş	Ş	Ş	Ş	Ş	EY	Ç	Ş
Etil Asetat	Ş	Ş	Ş	Ş	Ş	Ş	Ç	Ş
Metanol	EY	EY	EY	EY	EY	EY	EY	EY
Toluen	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç	Ç

Ş: Şişme; Ç: Çözünme; EY: Etki yok

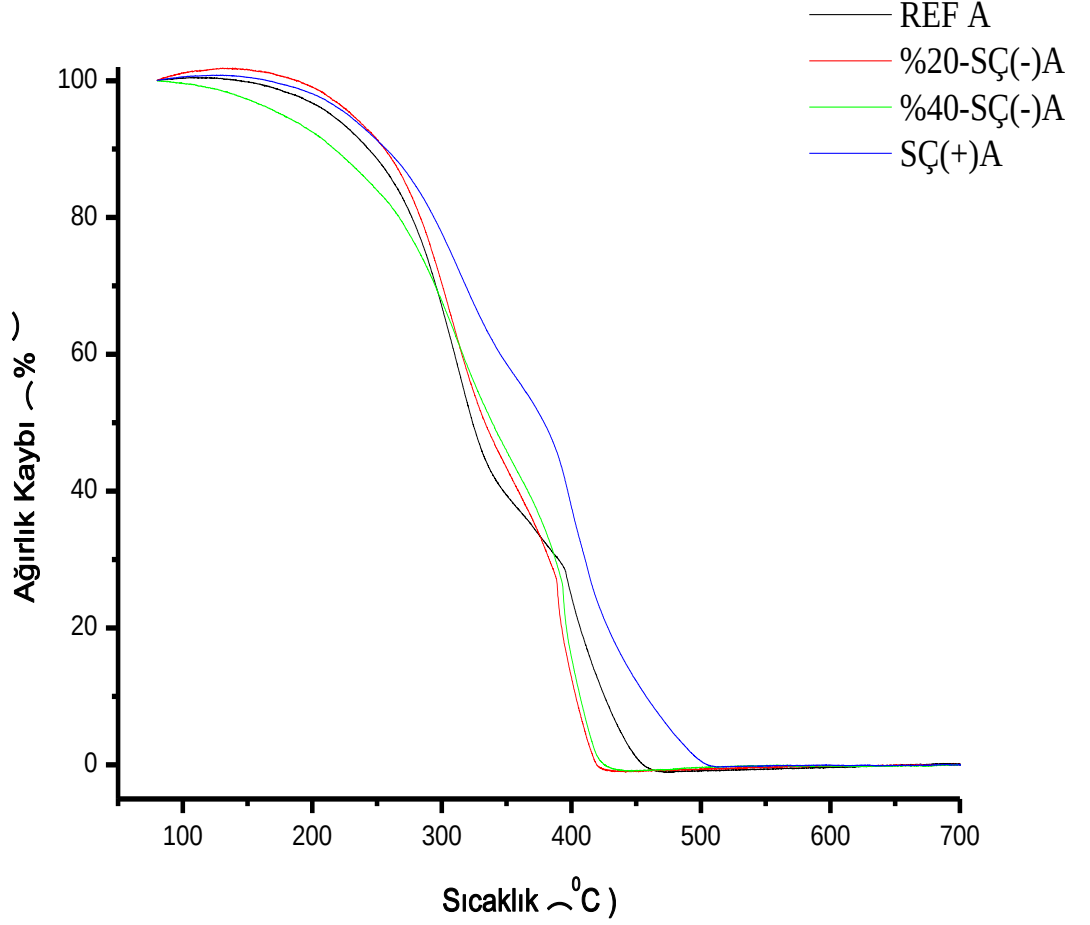
Alkid reçinesi filmlerine uygulanan çevre koşullarına dayanım testi sonucunda, tüm reçinelere ait filmlerin yüksek dayanım gösterdiği ve 10 kez tekrarlanan suya daldırma, ısıtma ve soğutma işlemleri sonucunda filmlerde hiçbir etkilenme olmadığı görülmüştür.

5.2.3. Alkid Reçinelerinin Termal Oksidatif Bozunma Dayanımları

Alkid reçinelerinin termal oksidatif bozunma dayanımları, TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.4’de alkid reçinelerinin TG eğrileri görülmektedir. Tablo 5.8’de ise, her bir alkid reçinesi için, belli ağırlık kaybı değerlerinin meydana geldiği sıcaklıklar gösterilmiştir. Tablo ve grafikten görüldüğü gibi, PET atıkların hidroliz ürünlerinin alkid reçinesi formülasyonunda yer alması, reçinelerin termal oksidatif bozunma dayanımları üzerinde olumsuz bir etkisi olmamıştır. Aksine, SÇ(+)A reçinesi için daha belirgin olmakla birlikte, atık PET esaslı reçinelerin dayanımları referans reçineye göre artmıştır. SÇ(+)A reçinesinin, %40, %50, %60 ağırlık kayıplarına ulaştığı sıcaklık değerleri, referans reçineye göre yaklaşık 35-55°C daha yüksektir. %20-SÇ(-)A ve %40-SÇ(-)A reçinelerinin ise aynı ağırlık kaybı değerlerine ulaştıkları sıcaklıklar, referans reçineden yaklaşık 5-20°C daha yüksektir.

Tablo.5.8: TG eğrilerinden elde edilen belli ağırlık kaybı değerlerine karşı gelen sıcaklıklar

	Sıcaklık (°C)						
	%20	%30	%40	%50	%60	%70	%80
Alkid	Ağ.Kaybı	Ağ.Kaybı	Ağ.Kaybı	Ağ.Kaybı	Ağ.Kaybı	Ağ.Kaybı	Ağ.Kaybı
REF A	277	296	310	323	346	390	407
%20-SÇ(-)A	284	301	315	334	358	383	393
%40-SÇ(-)A	267	294	317	339	366	388	396
SÇ(+)A	294	319	345	379	398	411	429



Şekil 5.4: Alkid reçinelerinin TG eğrileri

5.3. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında hazırlana alkid reçineleri ile ilgili sonuçları toplu olarak değerlendirecek olursak, atık PET şişelerin hidrolizi sonucu elde edilen ara ürünlerin, alkid reçinelerinin üretiminde kullanılması, reçinelerden elde edilen filmlerin fiziksel ve kimyasal hiçbir özelliği üzerinde olumsuz etkiye neden olmamıştır. Aksine, ara ürünlerin alkid formülasyonlarında yer alması, bu reçinelerden hazırlanan filmlerin pek çok yüzey örtü özelliğini de geliştirmiştir. Örneğin, daha yüksek sertlikte, daha iyi kuruyan alkid reçineleri üretilmiştir. Bilindiği gibi alkid reçinelerinin kimyasal özellikleri içinde en zayıf olanı, alkali dayanımlarıdır. Atık PET'in hidroliz ürünlerinin kullanıldığı alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin alkali dayanımlarında da artış gözlenmiştir.

Sonuç olarak, atık PET şişelerinin hidrolizinden elde edilen ara ürünlerin gerek SÇ(-) gerek SÇ (+) fraksiyonlarının alkid reçinelerinin üretiminde kullanıma uygun bir hammadde olduğunu söyleyebiliriz. Ancak, tez kapsamında hazırlanan alkid reçineleri içerisinde, en üstün özelliklere sahip olan alkid reçinesi, %40-SÇ(-)A reçinesidir. Dolayısıyla, optimum sonuçlar, SÇ(-) fraksiyonunun %40 oranında ftalik anhidrit ekivaleni yerine kullanılması ile elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] ACAR, I., 1996, *Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] ACAR, I., 2003, *Polietilen Tereftalat (PET) 'in Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünlerle Modifikasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] “ALTER, H. (1986) *Disposal and Reuse of Plastic*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Eds. J. Wiley & Sons, New York, p. 103.
- [4] ANABAL, F., Y., 2007, *PET Atıklarının Endüstride Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Endüstrisi, Ankara.
- [5] ASLAN, S., IMMIRZI, B., LAURIENZO, P., MALINCONICO, M., MARTUSCELLI, E., VOLPE, M.G., 1997, Unsaturated Polyester Resins from Glycolysed Waste Polyethylene Terephthalate ; Synthesis and Comparison of Properties and Performance with Virgin Resin, *J. Mater. Sci.*, 32, 2329-2336.
- [6] AVILA, A.F., DUARTE, M.V., 2003, A Mechanical Analysis on Recycled PET/HDPE Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 373–382.
- [7] BAKAR, D.R.A., AHMAD, I., RAMLI, A., 2006, Chemical Recycling of PET Waste from Soft Drink Bottles to Produce a Thermosetting Polyester Resin, *Malaysian Journal of Chemistry*, 8, 1, 22-26.
- [8] BAYSAL, B., 1981, *Polimer Kimyasi* Cilt 1, O.D.T.Ü., Ankara, 33.
- [9] BALIGA S., WONG WT., 1989, Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drinks Bottles, *J Polym Sci.*, 27(6):2071e82.
- [10] Berghof marka BR-1000 model yüksek basınç reaktörü, <http://www.analitix.hu>. Son erişim tarihi: Eylül 2011.
- [11] BENZARIA, J.; DURIF-VARAMBON, B.; DAWAN, F.; GAILLAR, J. B., 1994, Recovery of Alkali Metal or Alkaline Earth Terephthalate and Glycols from Poly(alkylene terephthalates), *Eur. Patent* 597 751, CA 121: 281489v.
- [12] BILLIAU-LOREA M., DURAND G., TERSAC G., 2002, Structural Effects of Diacidic and Glycolic Moieties on Physicochemical Properties of Aromatic Polyesterdiols from Glycolysis/Esterification of Poly(ethylene terephthalate) Wastes, *Polymer*, 43, 21-28.

- [13] BROWN, G.E., O'BRIEN, R.C., 1976, Method For Recovering Terephthalic Acid and Ethylene Glycol From Polyester Materials, *U.S., Patent*, 3.952.053.
- [14] BULAK, E., 2011, *ATIK Poli(etilen Tereftlat)'ın Aminoloji ve Aminoliz Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] CAMPANELLI, J. R.; COOPER, D. G.; KAMAL, M. R., 1992, The Kinetics of High-Temperature Hydrolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate), *ANTEC*, 50, 270.
- [16] CAMPANELLI, J. R.; COOPER, D. G.; KAMAL, M. R., 1994, Catalyzed Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 985.
- [17] CENTER, G., 1989, *Poliester Üretimi Atıklarının Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi.
- [18] COLLINS, M. J.; ZERONIAN, S. H., 1992, The Molecular Weight Distribution and Oligomers of Sodium Hydroxide Hydrolyzed Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 797.
- [19] ÇAKIR, D., 2009, *Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Profili ve Arttırılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] ÇİFÇİ, A. VAHAP, 1996, *Suyla inceltilebilen alkid reçineleri*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] DATYE, K., V., RAJE, H., M., SHARMA, N., D., 1984, Poly(ethylene terephthalate) Waste and Its Utilisation: A Review, *Resour. Conserv.*, 11; 2, 117-141.
- [22] DOERR, M. L., 1986, Process for Minimizing Formation of Low-molecularweight Oligomers in Hydrolytic Depolymerization of Condensation Polymers, *U.S. Patent*, 4 578 510.
- [23] DULLIUS J., RUECKER C., OLIVERIA V., LIGABUE R., EINLOF S., 2006, Chemical Recycling of Post-Consumer PET: Alkyd Resins Synthesis, *Progress in Organic Coatings*, 57, 123-127.
- [24] ELLISON, M. S.; FISHER, L. D.; ALGER, K. W.; ZERONIAN, S. H., 1982, Physical Properties of Polyester Fibers Degraded by Aminolysis and by Alkaline Hydrolysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 247.
- [25] ERDİK, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Yayınevi, Ankara, ISBN: 9757373041.
- [26] ERÖZTÜRK, A., 1997, *Türkiye'de Ambalaj Atıkları Geri Kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [27] ERTAŞ, K., 2004, *Atık PET'in Glikolizi İle Elde Edilen Oligomerlerin Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] ERTAŞ, K.; GÜÇLÜ, G., 2005, Alkyd Resins Synthesized from Glycolysis Products of Waste PET, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 783-794.
- [29] FARAHAT, M.S., ABDEL-AZİM, A.A., ABDEL-RAOWF, M.E., 2000, Modified Unsaturated Polyester Resins Synthesized from Poly(ethylene terephthalate) Waste 1, *Macromol. Mater. Eng.* 283, 1-6.
- [30] FILIPOWSKA, B.; KUBACK, Z., 1985, Changes of the Polyester Fibre Surface and Oligomer Content Caused by Action of Sodium Hydroxide Solution, *Przegl. Wlok.*, 39, 118 (in Polish).
- [31] FRAISSE, F., VERNEY, V., COMMEREUC, S., OBADAL, M., 2005, Recycling of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 250-255.
- [32] GOJE, A. S., THAKUR, S. A., CHAUHAN, Y. P., PATIL, M.T., PATIL, S. A., DIWARE, V. R., MISHRA, S., 2005, Glycolytic Aminolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Waste at Atmospheric Pressure for Recovery of a Value Added Insecticide, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, 44; 1, 163-185.
- [33] GRAUSE, G.; HANDA, T.; KAMEDA, T.; MIZOGUCHI, T.; YOSHIOKA, T., 2011, Effect of Temperature Management on the Hydrolytic Degradation of PET in a Calcium Oxide Filled Tube Reactor, *Chemical Engineering Journal*, 166, 523–528.
- [34] GÜÇLÜ, G.; ORBAY, M., 1992, Alkyd Resins from Dimethyl Terephthalate Residue Part I- Preparation of the Resins and Their Properties" *Chimica Acta Turcica*, 20, 135-145.
- [35] GÜÇLÜ, G., 1995, *PET Atıklarından glikoliz ve hidrolizle ara ürünler elde edilmesi ve değerlendirilmesi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] GÜÇLÜ, G.; GÜRDAĞ, G.; ORBAY M., 1996, Alkyd Resins from Dimethyl Terephthalate Residue Part II-Thermal Oxidative Degradation Resistance, *Chimica Acta Turcica*, 24, 219-224.
- [37] GÜÇLÜ, G.; YALÇINYUVA, T.; ÖZGÜMÜŞ, S.; ORBAY, M., 2003a, Simultaneous Glycolysis and Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry, *Polymer*, 7609-7616.
- [38] GÜÇLÜ, G.; YALÇINYUVA, T.; ÖZGÜMÜŞ, S.; ORBAY, M., 2003b, Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 404, 193-205.

- [39] GÜÇLÜ, G.; ORBAY, M., 2009, Alkyd Resins Synthesized from Postconsumer PET Bottles, *Prog. Org.Coat.*, 65, 362-365.
- [40] GÜÇLÜ, G., 2010, Alkyd Resins Based on Waste PET for Water-Reducible Coating Application, *Polymer Bulletin*, 64, 739-748.
- [41] GÜLER, Ç., ÇOBANOĞLU, Z., 1997, *Plastikler Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, Sağlık Bakanlığı TSH Genel Müdürlüğü, Ankara, 975-8088-51-3.
- [42] HARD DJ, 2001, *Best Practices and Industry Standards in PET Plastic Recycling*, Vol. 2001, İstanbul.
- [43] İ.TÜLİN, BANU., ÖZGÜMÜS, SAADET., ORBAY, MURAT., 2002, Blends and Reaction Products Prepared from Phenolic Resins and Waste PET. I. Mechanical Properties, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 41, 5, 917-931.
- [44] İ.TÜLİN, BANU., ÖZGÜMÜS, SAADET., ORBAY, MURAT., 2003, Blends and Reaction Products Prepared from Phenolic Resin and Waste PET. II. Thermal Oxidative Degradation, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 42, 1, 17-32.
- [45] KALIPÇI, A., 1984, *Bazı doymamış yağ asidi ile modifiye edilmiş hint yağından alkid reçinesi eldesi*, Yüksek lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] KAMAL, M. R.; LAÍ-FOOK, R. A.; YALÇINYUVA, T., 1994, Reactive Extrusion for the Hydrolytic Depolymerization of Polyethylene Terephthalate, *ANTEC*, 2896.
- [47] KAO, C.Y., CHENG, W.H., WAN, B.Z., 1997, Investigation of Catalytic Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 292, 95-104.
- [48] KARAYANNIDIS, G. P.; CHATZIAVGoustis, A. P.; ACHILIAS, D. S., 2002, Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis, *Polym. Technol.*, 21, 250-259.
- [49] KARAYANNIDIS, G.P.; ACHILIAS, D.; SIDERIDOU, I. D.; BIKIARIS, D.N, 2005, Alkyd Resins Derived from Glycolized Waste Poly(ethylene terephthalate), *Euro. Poly. Jour.*, 41, 201-210.
- [50] KARAYANNIDIS, G.P.; ACHILIAS, D, 2007, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) A review, *Macro. Mater. Eng.*, 292, 128-146.
- [51] KESKİN, H. (1987), *Besin Kimyası, Cilt 1*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul, Sıra:3450, No: 72.
- [52] KIRALP, S., ÖZKOÇ, G., ERDOĞAN, S., ÇAMURLU, P., BAYDEMİR, T., DOĞAN, M., 2006, *Plastikler*, ODTU Yayıncılık, Ankara, 978-9944-344-10-9.

- [53] KOZLOV, N. S.; KOROTYSKO, G. P.; KASHINSKII, A. V.; GAVRILENKO, N. D., 1984, Preparation of Terephthalic and Benzoic Acid by Simultaneous Alkaline Hydrolysis of Wastes from PET and Methyl Benzoate, *Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk*, 5, 91; CA 102: 113984s.
- [54] LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J., 1994, Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate): a Kinetic Study, *Polym. Degrad. Stab.*, 46, 319.
- [55] LAZARUS, S. D.; TWILLEY, J. C.; SNIDER, O. E., 1967, Simultaneous Depolymerization of Polycaproamide and Polyester with Recovery of Caprolactam, *U.S. Patent*, 3 317 519.
- [56] LOPEZ-FONSECA, R.; DUQUE-INGUNZA I.; RIVAS, B.; ARNALIZ, S.; GUTIERREZ-ORTIZ, J.I., 2010, Chemical Recycling of Post –consumer PET Wastes by Glycolysis in the presence of metal salts, *Polymer Degradation and Stability*, 95 1022-1028.
- [57] LORENZETTI, C.; MANARESI, P.; BERTI, C.; BARBIROLI, G., 2006, Chemical Recovery of Useful Chemicals from Polyester (PET) Wastes for Resource Conservation: A Survey of State of the Art, *Journal of Polymers and the Environment*, 10.1007/s10924-005-8711-1.
- [58] LU, M.; KIM, S., 2001, Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET: Preparation and Curing Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 1052-1057.
- [59] LUCCHESI, C.A. SECREST, P.J., HIRN, C.F., 1975, in *Standard Methods of Chemical Analysis*, WELCHER, F.J., (Ed.), Robert E. Krieger Publishing Company, New York, Chapter 37.
- [60] MANSOUR, S.H., IKLADIOUS, N.E., 2002, Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Wastes Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol, *Polymer Testing*, 21(5), 497-505.
- [61] “MATTIL, K.F.; NORRIS, A.A.; STIRTON A.J.; SWERN,D (1964) *Bailey’s Industrial Oil and Fat Products*. In: Swern D. (ed.), Interscience Publishers, USA, 0 470 04125 0.”
- [62] MECİT,O., 1992, *Atık PET’in Yeniden Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [63] MECİT, O., 2001, *Atık Polietilentereftalat’tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] “Mehlenbacher V.C. (1963), *Standart methods of chemical analysis*, Chapter 33, Natural Fats. In: Welcher F.J. (ed.), D.Van Nostrand Company, Inc., USA, 1439-1441.”
- [65] MICHALSKI, A., 1987a, Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste to Obtain Terephthalic Acid. *Wl. Chem.*, 49, 144 (in Polish).

- [66] MICHALSKI, A., 1987b, Purification of Terephthalic Acid Obtained by Hydrolysis of Waste PET, *Polish Patent*, 140015.
- [67] MICHALSK, A., 1993, Poly(ethylene terephthalate) Waste Utilization by Hydrolysis in Neutral Environment. *Ekoplast*, 2, 52 (in Polish).
- [68] MITTAL, A., SONI, R. K., DUTT, K., SINGH, S., 2010, Scanning Electron Microscopic Study of Hazardous Waste Flakes of Polyethylene terephthalate (PET) by Aminolysis and Ammonolysis, *J. Hazard. Mater.*, 178; 1, 390-396.
- [69] 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, *Progress in Coating*, 55, 276-283.
- [70] NAMBOOR, C. G. G.; HAITH, M. S., 1968, Steric Effects in the Basic Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 12, 1999.
- [71] NAVARRO, R., FERRANDIZ, S., LOPEZ, J., SEGUI, V.J., 2008, The Influence of Polyethylene in the Mechanical Recycling of Polyethylene Terephthalate, *Journal of Materials Processing Technology*, 195, 110–116.
- [72] OCCAA, 1983, *Surface coatings 1, Raw Material and Their Usage*, Chapman and Hall, 1, Second Edition.
- [73] ÖZTÜRK M., 2001, *Plastikler ve Geri Kazanılması*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği, İstanbul.
- [74] ÖZTÜRK, Y.; Güçlü, G., 2004, Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43, 1539-1552.
- [75] ÖZEROĞLU, C., 1987, *Balık yağından alkid reçinesi ve vernik üretimi*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [76] PAKSOY, A. S., 1999, *Boya El Kitabı*, İstanbul, 975-395-314-3.
- [77] PATEL, M.R.; PATEL, V.K.; SINHA, V.K., 2005, Polymeric Precursors from PET Waste and Their Application in Polyurethane Coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 111-115.
- [78] PATTON, T.C., 1962, *Alkyd Resin Technology*, John Wiley and Sons, New York, 62-11973.
- [79] PASZUN, D.; SPYCHAJ, T., 1997, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1373-1381.
- [80] PET granül, <http://www.ozakbaslar.com>. Son erişim tarihi: Temmuz 2011.

- [81] PET şişeler, <http://www.aypet.net/urunler.asp>. Son erişim tarihi: Temmuz 2011.
- [82] Petcore News, <http://www.petcore.org/>, Belgium, Son erişim tarihi: Kasım 2011.
- [83] 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. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 788-792.
- [84] PITAT, J.; HOLCIK, V.; BACAK, M. A, 1959, Method of Processing Waste of Polyethylene Terephthalate by Hydrolysis, *GB Patent* 822 834.
- [85] PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitapevi, İstanbul, 87-34-Y-0051-0041.
- [86] POYNE, H.F., 1954, *Organic Coating Technology*, 1, 269, John Wiley and Sons.
- [87] REBEIZ, K.S., 1996, Precast Use of Polymer Concrete Using Unsaturated Polyester Resin Based on Recycled PET Waste, *Constructiın and Building Materials*, 10, 215-220.
- [88] PUSZTASERI, S.F., 1982, Method For Recovery of Terephthalic Acid From Polyester Scrap, *U. S. Patent*, 4.355.175.
- [89] ROSEN, B. J., 1991, Preparation of Purified Terephthalic Acid from WastePET, *U.S. Patent*, 5 095 145.
- [90] ROYALL, D. J.; HARVIE, J. L, 1993, Process for the Production of Terephthalic Acid, *Eur. Patent* ,550 979.
- [91] SAÇAK, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8640-27-5.
- [92] SAÇAK, M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8895-82-6.
- [93] SATO, O., ARAI, K., SHIRAI, M., 2006, Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) Using Water at High Temperature: Effect of Proton on Low Ethylene Glycol Yield, *Catal. Today*, 111 (3-4), 297-301.
- [94] SAVAŞCI, Ö.T., UYANIK, N., AKOVALI G., 2002, *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, Pagay Yayıncılık, İstanbul, 975-6816-02-8.
- [95] SCHEIRS, J., 2001, *Polymer Recycling Science, Technology and Applications*, Wiley Series in Polymer Science, 0-471-970549.
- [96] SHUKLA, S.R., HARAD, A. M., 2006, Aminolysis of Polyethylene terephthalate Waste, *Polym. Degrad. Stab.*, 91; 8, 1850- 1854.
- [97] SHUKLA, S.R., HARAD, A. M., 2008, Recycling of Waste PET into :Useul Textile Auxiliaries, *Waste Managment*, 28, 51-56.

- [98] SILVER, R.P., 1964, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed. H.F. Merk, N.G. Norman, N.M. Bikales, Vol 1, John Wiley and Sons, NewYork.
- [99] SHARMA, N.D.; VAIDYA, A.A.; SHARMA, P., 1985, Recovery of Pure Terephthalic Acid from Polyester Material, *Ind. Patent* 163 385, CA 112: 76613d.
- [100] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., 1966, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc, New York.
- [101] SINHA, V., PATEL, M. R., PATEL, J. V., 2008, PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review, *J. Polym. Environ.*, 10.1007/s 10924-008-0106-7.
- [102] SPEIGHT, J., 2002, *Chemical and Process Design Handbook*, Mc Graw Hill, New York.
- [103] SPYCHAJ, T., FABRYCY, E., SPYCHAJ, S., KACPERSKI, M., 2001, Aminolysis and Aminoglycolysis of Waste Poly(ethylene terephthalate), *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 3; 1, 24–31.
- [104] TAWFIK, M.E., ESKANDER, S.B., 2010, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Waste Using Ethanolamine. Sorting of the End Products, *Polym. Degrad. Stab.*, 95; 2, 187-194.
- [105] TORLAÇOĞLU, A., 2008, *Atık PET'ten Üretilen Kısa Yağlı Alkid Reçinelerinin Amino Reçineleri İle Modifikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [106] TORLAÇOĞLU, A.; GÜÇLÜ. G., 2009, Alkyd-Amino Resins Based on Waste PET for Coating Application, *Waste Management*, 29, 350-354.
- [107] TUSTIN, G. C.; PELL, T. M., Jr., JENKINS, D. A.; JERNIGAN, M. T., 1995, Recovery and Purification of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol from Poly(ethylene terephthalate), *US Patent*, 5 413 681.
- [108] Türkiye’de Ambalaj Atıkları ve Geri Kazanım, Dünya Gazetesi; Plastik&Kauçuk eki, 2002.
- [109] VAIDYA, U.R.; NADKARNI V.M., 1987a, Unsaturated polyester resins from poly(ethylene terephthalate) waste. 1. synthesis and characterization, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 26, 194-198.
- [110] VAIDYA, U.R., NADKARNI, V., M., 1987b, Unsaturated polyesters from PET waste: Kinetics of polycondensation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 235-245.
- [111] WAN, B-Z., KAO, C-Y., CHENG, W-H., 2001, Kinetics of Depolymerization of Poly (ethylene terephthalate) in a Potassium Hydroxide Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 509-514.

- [112] WEİSMENTAL, G. E., *Paint Handbook*, 3-6, McGraw- Hill Book Company, 1981, New York.
- [113] YOSHIOKA, T., KAMIYA, Y., SATO, T., OKUWAKI, A., 1994, Chemical Recycling of Used PET Bottles by Oxygen-Oxidation in NaOH Solutions at Elevated Temperatures, *Proc. First Int. Conf. On Solvo-Thermal Reactions*, Takamatsu, Kagawa, Japan, s.1.
- [114] YOSHIOKA, T., OKAYAMA, N., OKUWAKI, A., 1998, Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking-Core Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 336-340.
- [115] YOSHIOKA, T., OTA, A., OKUWAKI, A., 2003, Conversion of a Used Poly(ethylene terephthalate) Bottle into Oxalic Acid and Terephthalic Acid by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at Elevated Temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 675-679.
- [116] YÜREKLİ, Ş., 1995, *Reçine ve Boya Teknolojisi*, 1. Cilt, İstanbul, 975-95077-0-6.

ÖZGEÇMİŞ

14 Ekim 1986 yılında İstanbul’da başladığım yaşamıma halen aynı şehirde devam etmekteyim. Lise eğitimimi Pertevniyal Anadolu Lisesi’nde tamamladıktan sonra 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği lisans eğitimime başladım. 2009 yılında bitirdiğim lisans eğitimim sonunda yine İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimime başladım.