



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GERİ KAZANILMIŞ PET ESASLI KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

BEYZA ELİF AYDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2024



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



GERİ KAZANILMIŞ PET ESASLI KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

BEYZA ELİF AYDOĞDU
(526621002)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Beyza Elif AYDOĞDU'nun “Geri Kazanılmış PET Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması ” başlıklı tez çalışması, tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Seyfullah Madakbaş (Danışman)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Doç.Dr. Burcu Oktay (Üye)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Doç.Dr.Ferhat Şen (Üye)

Bülent Ecevit Üniversitesi.....(İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile Beyza Elif AYDOĞDU'nun Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof.Dr.Bülent Ekici

TEŞEKKÜR

Danışman hocam Prof. Dr. Seyfullah Madakbaşı'ya ilgisi, nezaketi ve çalışmalarına olan katkıları için teşekkür ederim.

Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAPKO)'ya FYL-2023-10945 nolu Geri kazanılmış PET Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması isimli projeye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen anne babama ve sevgili hayat arkadaşşıma teşekkür ederim.

Ekim, 2024

Beyza Elif AYDOĞDU



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
PREPARATION OF RECYCLED PET BASEDCOMPOSİTES	vi
SEMBOLLER.....	vii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	x
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	1
2.1 Pet'in genel yapısı ve özellikleri.....	1
2.2 PET'in uygulamaları	2
3.PET SENTEZ REAKSİYONLARI	3
4.GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PLASTİĞE GENEL BAKIŞ	5
5.PET GERİ DÖNÜŞÜMÜ VE REAKSİYONLARI	8
5.1.Geri dönüşüm yöntemleri	8
5.1.1.Birincil geri dönüşüm.....	8
5.1.2.İkincil (Mekanik) geri dönüşüm	8
5.1.3.Kuaterner geri dönüşüm	9
5.1.4 Tersiyer ve ya kimyasal geri dönüşüm.....	9
5.2.Kimyasal geri dönüşüm	10
5.2.1.Hidroliz	10
5.2.2.Metanoliz.....	11
5.2.3.Aminoliz.....	12
5.2.4.Ammonoliz	15
5.2.5 Glikoliz	16
5.2.6. GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PET ESASLI KOMPOZİTLERİN KULLANIM ALANLARI	21
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24

6.1	Malzemeler	24
6.2	Deney Sistemi	25
6.2.1.	Glikoliz reaksiyonu	25
6.2.2.	Esterifikasyon reaksiyonu	25
6.3	Deney Yöntemi	26
6.4	PET Poliester Poliol Karakterizasyonu	27
6.4.1.	Hidroksil sayısı	27
6.4.2.	FTIR	28
7	BULGULAR ve TARTIŞMA	29
7.1	PET Poliester Poliol	29
8	SONUÇ	32
	KAYNAKLAR	33
	ÖZGEÇMİŞ	36

ÖZET

GERİ KAZANILMIŞ PET ESASLI KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Artan çevresel problemler ve ekonomik gereksinimler, atıkların geri kazanımını ve bu süreçlere yönelik teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Değerlendirilebilir atıkların depolama alanlarında bertaraf edilmesi yerine, bu atıklardan ikincil hammadde elde edilmesi, hem sanayinin hammadde talebini azaltmakta hem de ekonomiye önemli katkılar sağlamaktadır. Bu tür atıkların geri kazanılması, depolama alanlarının kullanım ömrünü uzatırken, katı atık taşıma ve depolama maliyetlerinin düşmesine ve yenilenemez hammadde kaynaklarının korunmasına olanak tanımaktadır. Özellikle termoplastik esaslı polimerler, tekrar kullanım potansiyeline sahip olmaları sebebiyle sınırlı doğal kaynaklara bağımlılığı azaltma kapasitesine sahip malzemeler arasında yer almaktadır. Bu çalışma, giderek artan tüketim miktarları nedeniyle plastik atıklar arasında ön sıralarda bulunan polietilen tereftalat (PET) atıklarının geri dönüşümünü tüm aşamalarıyla değerlendirmektedir. Polietilen tereftalat (PET), yarı kristal yapıya sahip, yüksek mukavemetli ve şeffaflık özellikleri barındıran güvenli bir termoplastik poliesterdir. Küresel ölçekte PET kullanımı her geçen gün artmakta ve bu durum, PET malzemelerinin pazardaki payını giderek büyütmektedir. Çalışmada, polietilen tereftalat atıklarının toplama sistemleri, toplama ve ayrıştırma sonrası gerçekleşen geri dönüşüm süreçleri ile PET geri dönüşümünü etkileyen temel faktörler ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. Bunun yanı sıra, PET atıklarının geri dönüşüm süreçlerini olumsuz etkileyen etmenler tespit edilmiş ve laboratuvar ortamında farklı katkı maddeleri ile PET arasında kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Elde edilen bu kompozitler, çeşitli endüstriyel uygulama alanlarında kullanılabilmekte ve ekonomik katma değer oluşturmaktadır.

October 2024

BEYZA ELİF AYDOĞDU

ABSTRACT

PREPARATION OF RECYCLED PET BASED COMPOSITES

Increasing environmental problems and economic requirements make the recovery of waste materials and the development of related technologies essential. Instead of disposing of valuable waste materials in landfills, obtaining secondary raw materials from these wastes reduces the raw material demand of industries and contributes significantly to the economy. The recovery of such waste not only extends the lifespan of landfills but also lowers the operating costs of solid waste transportation and storage facilities, while preserving non-renewable raw material resources. In this context, thermoplastic-based polymers, due to their suitability for reuse, are considered among the materials that can reduce dependence on limited natural resources. Polyethylene terephthalate (PET) is a semi-crystalline, high-strength, and transparent thermoplastic polyester. Its usage is increasing globally, capturing a significant market share in the PET materials sector. This study comprehensively examines the collection systems of PET waste, the subsequent recycling processes after collection and separation, and the primary factors affecting PET recycling. Additionally, factors negatively impacting the PET recycling process are identified, and composite materials were developed using different additives under laboratory conditions. These composites not only have potential applications in various fields but also provide economic benefits.

October 2024

BEYZA ELİF AYDOĞDU

SEMBOLLER

% : Yüzde

°C : Santigrat

g⁻¹ : 1/gram

MPa :Megapascal



KISALTMALAR

BHET	: bis(2-hidroksietil tereftalat)
BHETA	: bis(2-hidroksietilen)tereftalamid
DMT	: dimetil terftalat
EG	: etilen glikol
PC	: polikarbonat
PE	: polietilen
PP	: polikarbonat
PET	: polietilen tereftalat
RPET	: geri dönüştürülmüş PET
RPET UPR	: doymamış poliester reçine
TDH	: tereftalik dihidrazid
TFA	: tereftalik asit
Tg	: camsı geçiş sıcaklığı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: PET'e ait kimyasal yapı	.1
Şekil 2.2: PET'in uygulamaları	.3
Şekil 3.1: Dimetil tereftalat ve etilen glikol transesterifikasyonu	.4
Şekil 3.2: Polikondenzasyon reaksiyonu	.4
Şekil 4.1:Avrupa'da geri dönüştürülmek için toplanan PET şişe sayısındaki artış	.5
Şekil 4.2: Avrupa ve Amerika'da pet ambalaj geri dönüşüm hızındaki artış	.6
Şekil 4.3:PET özellikleri kullanım alanları ve geri dönüşümü	.7
Şekil 4.4:Bertaraf ile geri dönüşüm yöntemlerinin karşılaştırılması.	.7
Şekil 5.1: PET atıklarının kimyasal geri dönüşümü	.10
Şekil 5.2:PET polimerin asidik ve bazik hidrolizi	.11
Şekil 5.3:Transesterifikasyon kullanılarak PET'in alkolizasyon	.11
Şekil 5.4: Alifatik aminler kullanılarak PET'in aminolizi	.12
Şekil 5.5: PET atıklarının aminolizi yoluyla TDH sentezi	.13
Şekil 5.6: Oksodiazol ve hidrazon türevlerinin sentezi	.14
Şekil 5.7: PET'in ammonolizi	.15
Şekil 5.8: PET'in glikolizi	.16
Şekil 5.9: Çeşitli katalitik sistemler kullanılarak PET'in glikolizi	.17
Şekil 5.10 : Etilen glikol kullanılarak PET'in glikolizi	.18
Şekil 5.11: Katalizör kullanarak PET'in glikolizi	.19
Şekil 5.12: Glikolizin metal bazlı katalizör kullanılarak reaksiyon mekanizması	.20
Şekil 6.2 Esterifikasyon reaksiyonu sistemi	.25
Şekil 6.3.2 r-PET-Bentonit FTIR spektrumu	.28
Şekil 7.1 PET poliester poliol FTIR analizi	.29
Şekil 7.2 Geri kazanılmış PET poliester poliolün FTIR analizi	.30

TABLO LİSTESİ

Tablo 6.1 Glikoliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri	.23
Tablo 6.2 Esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri	.23
Tablo 6.3.1 PET-Bentonit formülasyonları	.27
Tablo 7.1 PET poliester poliollerin hidroksil sayıları	.28
Tablo 7.2 PET poliester poliollerin asit sayıları	.29



1.GİRİŞ

Polietilen tereftalat (PET), yarı kristal yapıya sahip, yüksek mukavemet, şeffaflık ve güvenlik özellikleri içeren bir termoplastik polyester türüdür. PET kullanımı, dünya genelinde giderek artmakta olup, pazar payında önemli bir konuma ulaşmıştır. PET malzemelerin geniş bir kullanım alanına sahip olmasının temel nedenleri arasında; işleme kolaylığı, kırılğan olmaması, dayanıklılığı, içeriğindeki sıvıya koku veya tat vermemesi ve hafif yapısı yer almaktadır.

PET, polyester ailesine ait bir termoplastik malzeme olup, ısı işlem süreçlerine bağlı olarak amorf ya da yarı kristal yapıda bulunabilir. En önemli avantajlarından biri ise tamamen geri dönüştürülebilir nitelikte olmasıdır. Diğer plastik türlerinden farklı olarak, polimer zincirleri, geri dönüşüm sonrasında orijinal formuna geri dönebilir. PET, özellikle son yıllarda hızlı bir kullanım artışı göstermiş ve önemli bir mühendislik polimeri olarak değerlendirilmiştir. Çok sayıda uygulama alanı için uygun bir malzeme olan PET, özellikle şişe üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca, cam elyafı, karbon elyafı, asbest ve bor elyafı gibi malzemelerle desteklendiğinde, yüksek performanslı mühendislik malzemeleri elde edilebilmektedir. PET, genellikle 2'ye yakın bir polidispersite indeksi ile $0.45-1.2 \text{ dl g}^{-1}$ arasında değişen bir intrinsik viskozite değerine sahiptir.

PET, üstün özelliklerinin yanı sıra maliyet açısından diğer birçok plastik malzemeyle benzer seviyededir. Örneğin, polikarbonat (PC) plastikler arasında en yüksek maliyete sahip olanlardan biridir. Ancak, PET'in geri dönüşümü, polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi polimerlerden daha karmaşıktır. Özel bir yapıya sahip olan PET, organik polimerler arasında hem en çok üretilen hem de en geniş kullanım alanına sahip olanlardan biridir. Plastik ambalajların geri dönüşümünü kolaylaştırmak ve tanınabilirliğini artırmak amacıyla her malzemeye özgü kod numaraları kullanılmaktadır. PET, bu kodlama sisteminde "1" numara ile ifade edilmektedir. PET ambalaj atıklarının üretimden tüketim aşamasına ve geri dönüşüm sürecine kadar tüm aşamalar sistematik olarak tanımlanmıştır.

PET geri dönüşüm süreçleri, PE ve PP gibi malzemelerden daha karmaşık olmakla birlikte, özel bir malzeme niteliği taşımaktadır. Dünya genelinde yaygın olarak kullanılan ve ambalajlama endüstrisinde önemli bir yere sahip olan PET, su, alkollü ve alkolsüz içecekler, yağ, şampuan, deterjan, sıvı sabun, süt ve süt ürünleri gibi çok çeşitli sıvıların ambalajlanmasında tercih edilmektedir. Türkiye dışında birçok ülkede ilaç ve kozmetik ambalajlarında da PE veya PET kullanılmaktadır. PET, aynı zamanda sıcak dolum teknolojilerine uygun olması nedeniyle meyve suyu ambalajları için de tercih edilmektedir.

Genel olarak, PET ve diğ er plastiklerin geri kazanımı aşağıdaki temel aşamalardan oluşmaktadır:

1. Plastiklerin katı atıklardan ayrı bir şekilde toplanması,
2. Gerekli durumlarda atıkların sıkıştırılarak yoğunlaştırılması,
3. Yoğunlaştırılan atık plastiklerin sınıflandırılarak işlenmesi.

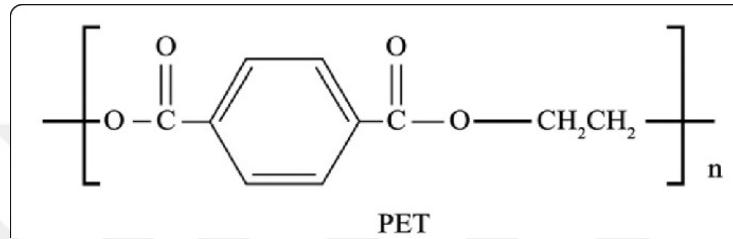
Ülkemizde mevcut toplama sistemi içerisinde, PET ambalaj atıkları da dahil olmak üzere, tüm ambalaj atıkları farklı kaynaklardan toplanmakta ve türlerine göre ayrıştırılarak toplama-ayırma tesislerine gönderilmektedir. Ancak, bu çalışma kapsamında, atık PET'lerin glikoliz gibi çeşitli kimyasal yöntemler ile geri kazanılması hedeflenmektedir.

Bu çalışmada, atık PET'lerin farklı proseslerle geri kazanımı gerçekleştirilecek ve bu geri kazanılan PET'ler ile kompozit malzemeler üretilmesi amaçlanmaktadır. Elde edilen bu kompozit malzemelerin çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılarak ekonomik katma değ er yaratılması hedeflenmektedir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1 Pet'in genel yapısı ve özellikleri

Polietilen tereftalat hem amorf hem kristalin, sentetik elyaf ve poliester ailesi reçinelerinden termoplastik polimer reçinedir. Erime sıcaklığı, 250-267°C, camsı geçiş sıcaklığı 69°C, bozunma sıcaklığı da 283-306°C'dir [1].



Şekil 2.1: PET'in kimyasal yapısı

PET'in kimyasallara karşı direnci ve çevreden gelen etkilere karşı bozunmaya direnci nedeniyle ürünlerin paketlenmesinde, sentetik elyaf olarak tekstilde kullanımı oldukça fazladır [4]. PET'in temel nitelikleri arasında yüksek kimyasal ve mekanik dayanım, üstün boyutsal kararlılık ve hafiflik bulunurken, bu özelliklerin yanı sıra şeffaflık, yüzey parlaklığı, yüksek ışık geçirgenliği ve düzgün yüzey yapısı gibi estetik açıdan önem taşıyan özellikler de öne çıkmaktadır. Bu özellikleri de PET 'in gıda endüstrisinde, ambalaj üretiminde büyük bir Pazar payına sahip olmasını sağlamaktadır. Ambalaj üretiminde kullanılan polietilen tereftalatlarda insan sağlığını etkileyen herhangi bir unsur bulunmamaktadır [1]. Kozmetik ve gıda ambalajı olarak kullanılan petlerde sağlaması gereken bazı hijyen şartları bulunmaktadır [2].

PET termoplastik bir polimer olduğundan camsı geçiş sıcaklığının (Tg) üzerinde bir sıcaklıkta ısıtıldığı zaman kolayca erir ve şekillendirilmeye hazır hale gelebilir. Sertleşmesi istenildiğinde soğutulup istenilen şekil verilebilir , ısıtıldığında tekrar yumuşar ve tekrar şekillendirilebilir. Böylece PET gibi termoplastiklerin kullanımı sonrasında oluşan atıkları toplanılıp tekrar kullanımına hazır hale getirilebilir [3] .

PET biyolojik olarak bozunamayan bir plastiktir. Bu özelliği atıklarının denize ve okyanusa karışması durumunda büyük bir problemi ortaya çıkarıyor. Bazı araştırmacılara göre PET

atığına herhangi bir müdahale edilmezse 2050 yılına kadar okyanuslarda balıklardan çok plastik olacağı öngörülmüştür [4].

2.2 PET'in uygulamaları

PET çok yönlü bir malzeme olduğundan çeşitli alanlarda uygulamalara sahiptir. Ambalajlar, tekstil, elektronik bileşenler, inşaat malzemelerini, otomotiv bileşenleri, tıbbi cihazlar ve ekipmanlar, tıbbi tüpler, paketleme malzemeleri ve teşhis araçları bu kullanım alanlarından bazılarıdır [5].

PET, düşük ve yüksek viskoziteye sahip olacak şekilde sınıflandırılabilir. Düşük viskoziteli PET genellikle iplik, şişe ve fotoğraf filmi gibi ürünlerin imalatında tercih edilirken, yüksek viskoziteye sahip PET, lastik kablolar, emniyet kemerleri ve benzeri ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [6].

PET yüksek çekme mukavemeti ve boyutsal kararlılığı özelliklerinden dolayı bazı zorluklara karşı dirençli olduğundan paketleme için ideal bir plastiktir. Kimyasal direnci ise PET'i aşındırıcı maddeler için kullanılan ambalajlarda ideal bir malzeme kılar [5].

PET, tek başına elyaf olarak kullanılabilir. Tekstil malzemesine direnç katmak, daha iyi yıkama ve uzun süre giysinin bozunmasını engellemek için pamuk ve yünle karıştırılabilir [8]. PET elyaflar biyolojik olarak zor bozunduğundan çok büyük miktarda atığa sebep olmaktadır. Dünya çapında her yıl yaklaşık 39 milyon ton tekstil atığı olduğu tahmin edilmektedir. Bundan dolayı PET elyaf atıkları çevre için büyük bir problem olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu problemi ortadan kaldırmak adına PET elyaf atıklarını geri dönüştürmek önem arz etmektedir [7].

Sıcaklık direnci ve dayanıklılığı PET'i otomotiv sektöründe ideal bir bileşen haline getirmiştir. Otomotiv sektöründe kullanılan PET'ler iç ve dış mekanda kullanılmak üzere sınıflandırılabilir. İç mekanda kullanılan PET'ler koltuk kaplamaları ve tavan kaplamalarında kullanılırken dış mekanda ızgaralar ve tamponlarda kullanılır [5].

Görünürlük gerektiren tıbbi uygulamalarda ideal bir malzeme olmasının nedeni kimyasal direnci ve şeffaflığıdır [5].

İnşaat sektöründe yalıtım malzemeleri, çatı kaplamaları ve ses bariyerlerinde PET malzemesi kullanılır [5].

Bariyer özelliğinin oldukça iyi olmasından dolayı PET'ler özellikle meşrubat şişelerinde kullanımını yaygın haline getirmiştir. Düşük ağırlığı sayesinde içeceklerin taşınması için

oldukça uygun bir seçenek olan PET, aynı zamanda dayanıklı, kırılmaya karşı dirençli ve güvenli bir yapıya sahip olduğundan ambalaj malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Cam şişelerle kıyaslandığında, aynı miktardaki içecekler için daha az ambalaj malzemesi gerektiren PET, bu sayede yakıt tüketimini azaltarak daha ekonomik bir taşıma ve lojistik süreci sunmaktadır [2].

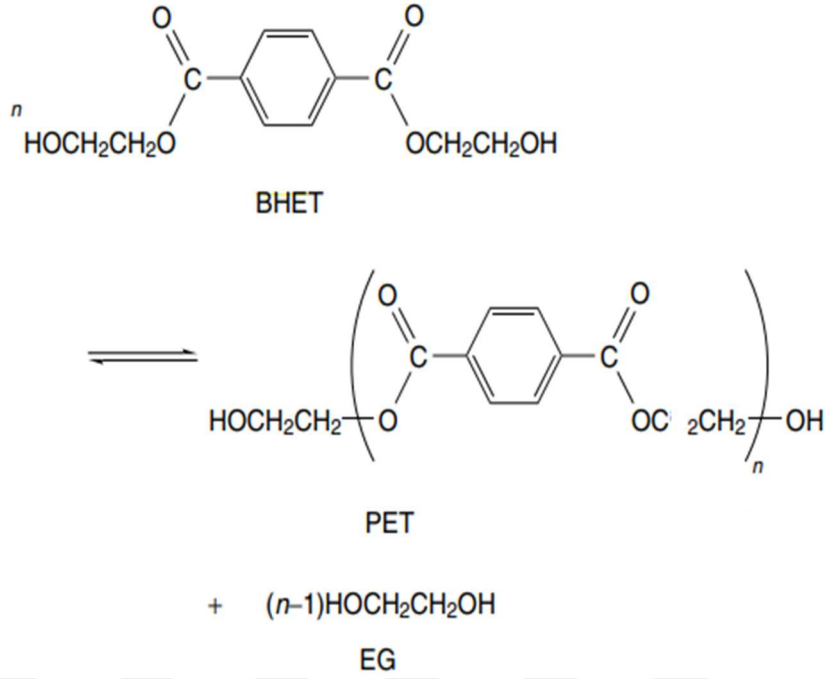


Şekil 2.2:PET'in uygulamaları.

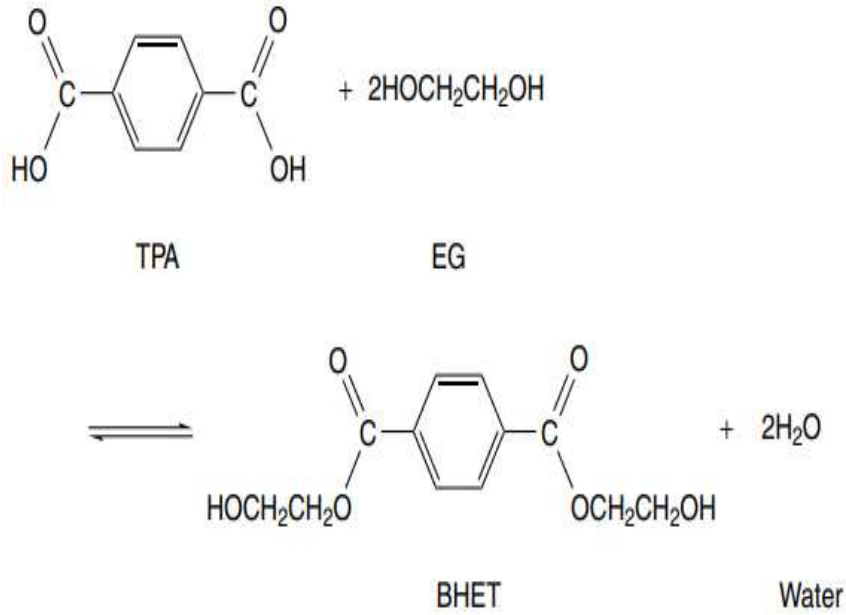
3.PET SENTEZ REAKSİYONLARI

PET üretimi iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. İlk yöntem, dimetiltereftalat (DMT) ve etilen glikol (EG) arasında meydana gelen ester değişim reaksiyonları ile gerçekleştirilirken; ikinci yöntem, tereftalik asidin (TFA) doğrudan esterleşme reaksiyonuna dayanır [8].

Klasik yöntem olarak bilinen dimetil tereftalattan (DMT) PET'i üretmek 3 basamakta gerçekleşir.Birinci basamakta DMT azot atmosferi altında 150-160°C te karıştırılarak eritilir.Ester değişimi ise 2.basamakta gerçekleşir.DMT 150-210 °C'ye katalizör varlığında EG fazlasıyla kontrollü bir şekilde ısıtılır.Bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan metanol ortamdan uzaklaştırılır,ara ürün olarak ise BHET (bis(2-hidroksietil tereftalat)) oluşur.3.aşamada ise oluşan BHET atmosfer basıncında 250 °C'nin üzerinde polikondenzasyonu gerçekleştirilir [9].



Şekil 3.1: Dimetil tereftalat ve etilen glikol transesterifikasyonu [11].



Şekil 3.2: Polikondenzasyon reaksiyonu [11].

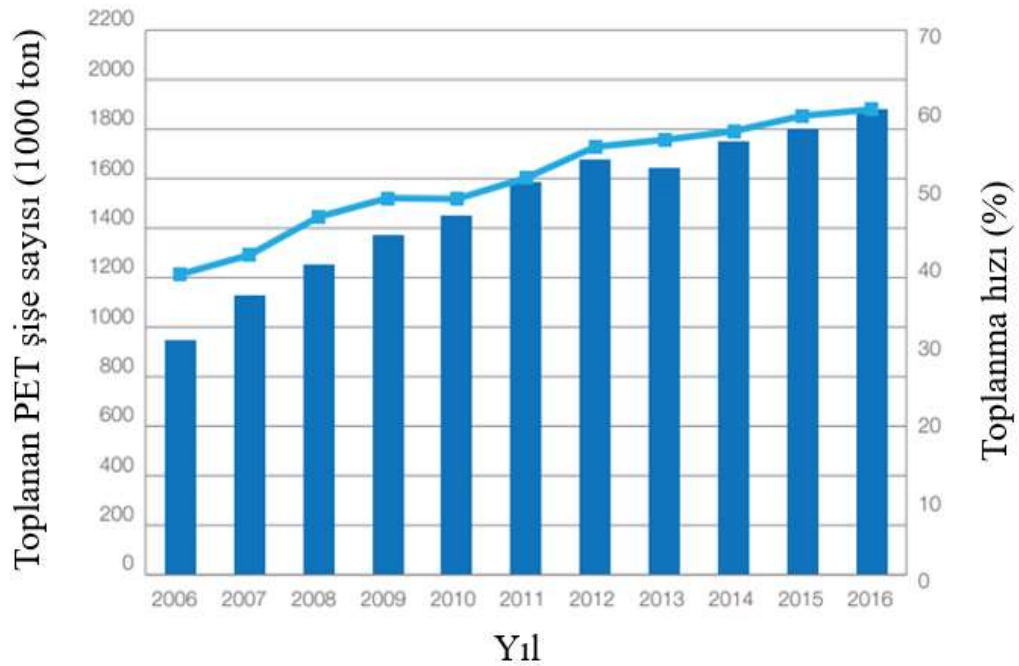
Doğrudan tereftalik asitten üretiminde sıcaklık 220-260 °C ye kadar çıkmaktadır. Bunun nedeni TFA'nın çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Yan ürün olarak oluşan su ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Reaksiyon katalizör varlığında gerçekleşebildiği gibi katalizörsüz olarakta

yapılabilmektedir. Tamamlanan reaksiyonda basınç azaltılması sonucu sıcaklık yükselmekte ve EG fazlası damıtma yapılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalıdır [10].

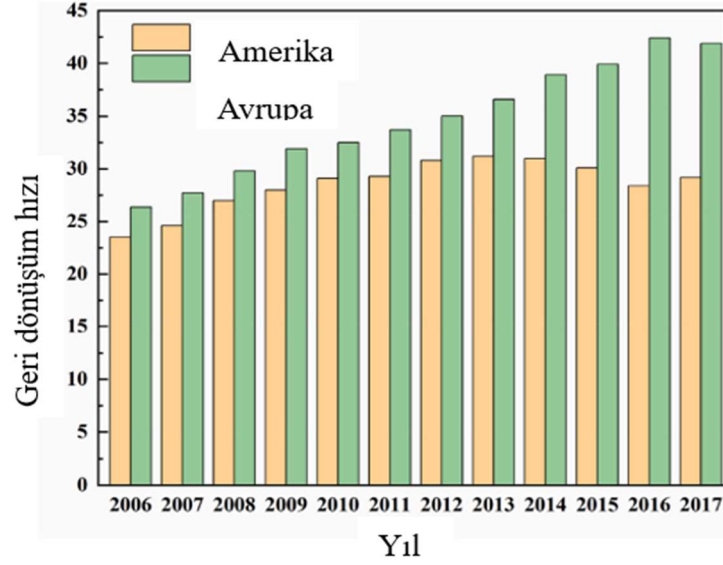
4.GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PLASTİĞE GENEL BAKIŞ

Geri kazanım dönüşümü sağlanabilir atıkların kendi özelliklerine göre ayrılması ve tekrar kullanılabilir olması için ikincil ham madde haline getirilmesidir [12].

Plastikler üretim ve kullanım kolaylığı, maliyetinin düşük olması, fiziksel ve kimyasal özellikler açısından alternatiflerinden üstün olduğu için günlük hayatımızın vazgeçilmez ürünleri haline gelmiştir [18]. Kullanımının fazla olması atıklarının da aynı oranda fazla olmasına neden olmaktadır. Atık fazlalığı ise geri dönüşümü zorunlu hale getirmiştir. Hem çevreyi korumak hem de plastiğin bize sağladığı avantajları devam ettirebilmek için geri dönüşüm önemlidir [12].



Şekil 4.1:Avrupa’da geri dönüştürülmek için toplanan PET şişe sayısındaki artış [13].

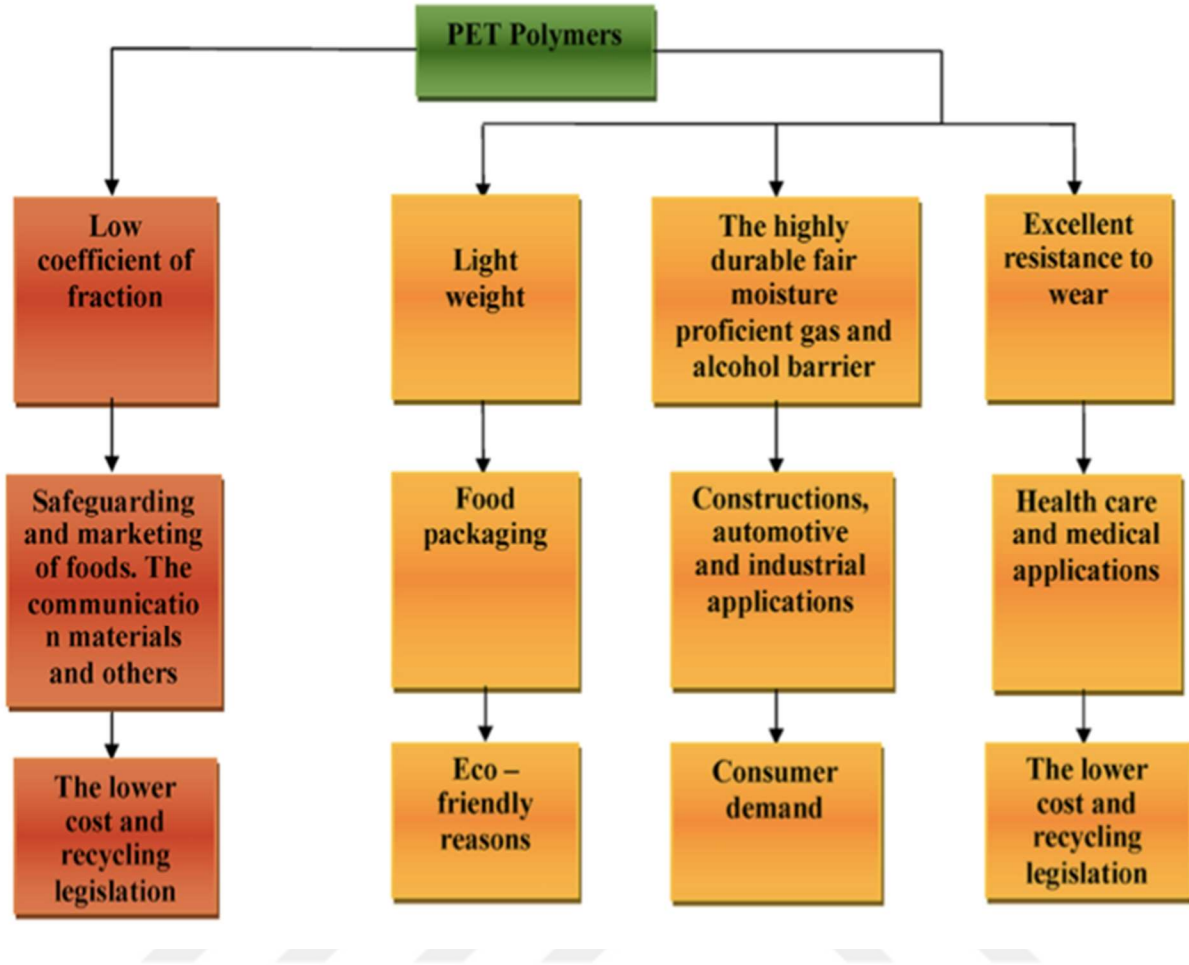


Şekil 4.2: Avrupa ve Amerika’da pet ambalaj geri dönüşüm hızındaki artış [14].

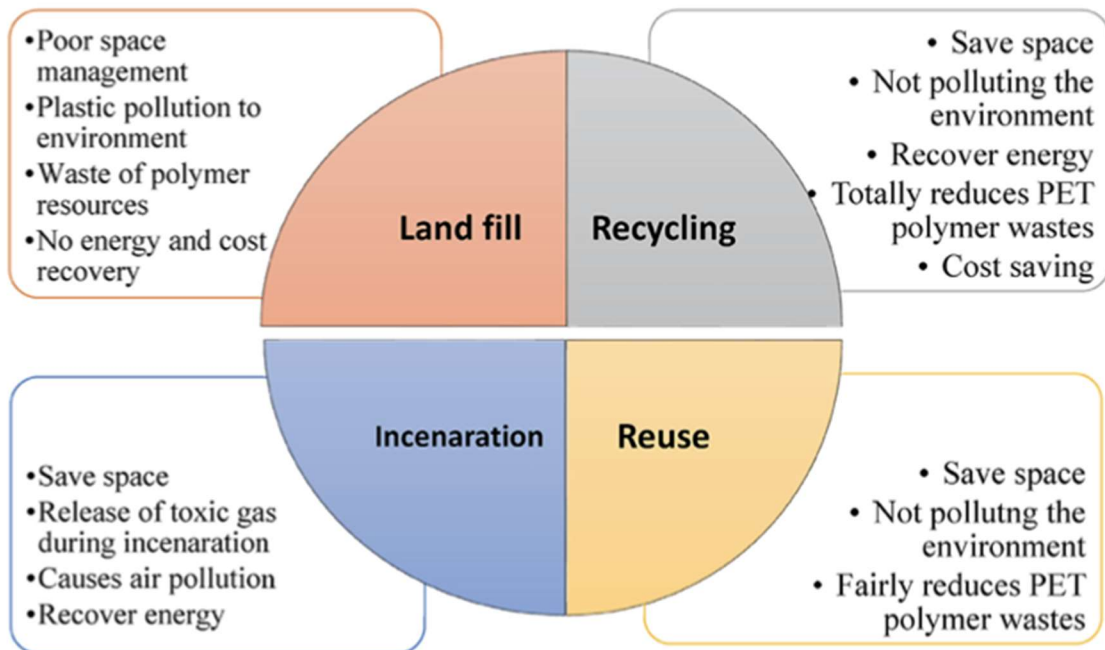
PET ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. PET şişe kullanımının yaygın olması sonucunda sadece çevresel sorunlar değil atık yönetimi sorunları da ortaya çıkmaktadır [15].

Plastiklerin doğal kaynak olarak değerli olan petrolden üretildiğini biliyoruz [12]. PET şişelerin geri dönüşümünü sağlarsak hem petrol kullanımını azaltmayı sağlamakla beraber karbondioksit emisyonunu da azaltmış oluruz [15].

Plastik geri dönüşümü için ilk basamak atıkları toplama işlemidir. Toplama işlemi sonlandıktan sonra plastiklerin özelliklerine göre ayırma işlemine sıra gelmiştir. Yüzdürme işlemi ile farklı yoğunluktaki plastikleri ayırabildiğimiz gibi elle ayıklama, hidrosiklon ile ayırma, hava ile sınıflandırma ve lazer taraması gibi farklı ayırma yöntemler de kullanılabilir. Bir başka ayırma yöntemi ise flotasyon ile ayırma yöntemidir. Çoğunlukla hidrofobik olan plastikler bu yöntem ile ayrılır. Yüzey özellikleri hidrofilik özellik kazandırılarak batırılır. Böylelikle hidrofob olan diğer plastik türü yüzeye çıkarılmış olur [12].



Şekil 4.3:PET özellikleri kullanım alanları ve geri dönüşümü [16].



Şekil 4.4:Bertaraf ile geri dönüşüm yöntemlerinin karşılaştırılması [16] .

5.PET GERİ DÖNÜŞÜMÜ VE REAKSİYONLARI

Plastiklerin geri dönüşümü için atık yönetimi oldukça önemlidir. Atık yönetimi geri dönüşüm, yakma ve depolamayı içerir. Su ve toprak kirliliğini engellemek amacıyla plastik atıkları düzenli depolama alanlarına atılmamalıdır. Ayrıca plastiklerin yanması sırasında uçucu kimyasallar ve zehirli gazlar açığa çıkabilir ve hava kirliliğine neden olabilir. Sonuç olarak plastik atıkları yönetmenin en iyi yolu orijinal ürüne benzer ve ya farklı özellikler kazandırılmış ürünler elde etmek için fiziksel ve kimyasal geri dönüşüm yapmaktır. Plastik atık geri dönüşümü yapıldığında hem çevre kirliliğini ve enerji tüketimini azaltmış, hem de ekonomiye katkı sağlamış oluruz [19].

Plastik atıkların çoğunluğunu ambalaj sektörünün vazgeçilmez parçası olan PET şişeler oluşturmaktadır .PET için birçok geri dönüşüm yönteminin var olduğunu söylemek mümkündür [18] .

PET atıkları monomeri olan TFA'nın biyokatalizör varlığında ester bağlarının koparılması sonucunda yeniden üretildiği kimyasal geri dönüşüm süreci ile sağlanabilir. Bu yöntemi TFA kullanımını en aza indirdiği için çevre dostu olarak tanımlayabiliriz [16] .

PET geri dönüşüm yöntemleri 4 sınıfa ayrılmıştır:

1. Birincil geri kazanım
2. İkincil geri kazanım
3. Kuaterner geri kazanım
4. Tersiyer ve ya kimyasal geri kazanım

5.1.Geri dönüşüm yöntemleri

5.1.1.Birincil geri dönüşüm

PET'in termoplastik bir polimer olduğu bilinmektedir.Bu yöntem PET polimeri gibi termoplastik polimerlerin geri dönüşümü için kullanılan geleneksel bir yöntemdir.Maliyeti düşük bir yöntemdir.Polimer atıklarına yeniden ekstrüzyon işlemi yapılır.Böylece geri dönüştürülmüş atık malzeme temiz ürün olarak elde edilir [16] .

5.1.2.İkincil (Mekanik) geri dönüşüm

Bu yöntem genellikle **mekanik geri dönüşüm** olarak adlandırılmaktadır. Mekanik geri dönüşüm sürecinde, geri kazanılan malzemeler önce safsızlıklarından arındırılır ve daha sonra

fiziksel yöntemlerle küçük parçalara ayrıştırılır. Ancak, karmaşık yapıya sahip ve temizlenmemiş atıkların bu yöntemle geri dönüştürülmesi oldukça zordur. Yöntemin en büyük dezavantajı ise, her işlem aşamasında malzemenin özelliklerinde bozulmalar meydana gelmesidir [16] .

5.1.3.Kuaterner geri dönüşüm

Bu yöntemde polimerik yakıldığı ve enerjinin ısı şeklinde geri kazanıldığını söyleyebiliriz [16]. Bu nedenle, bu yöntem enerji geri kazanımı olarak da adlandırılmaktadır.

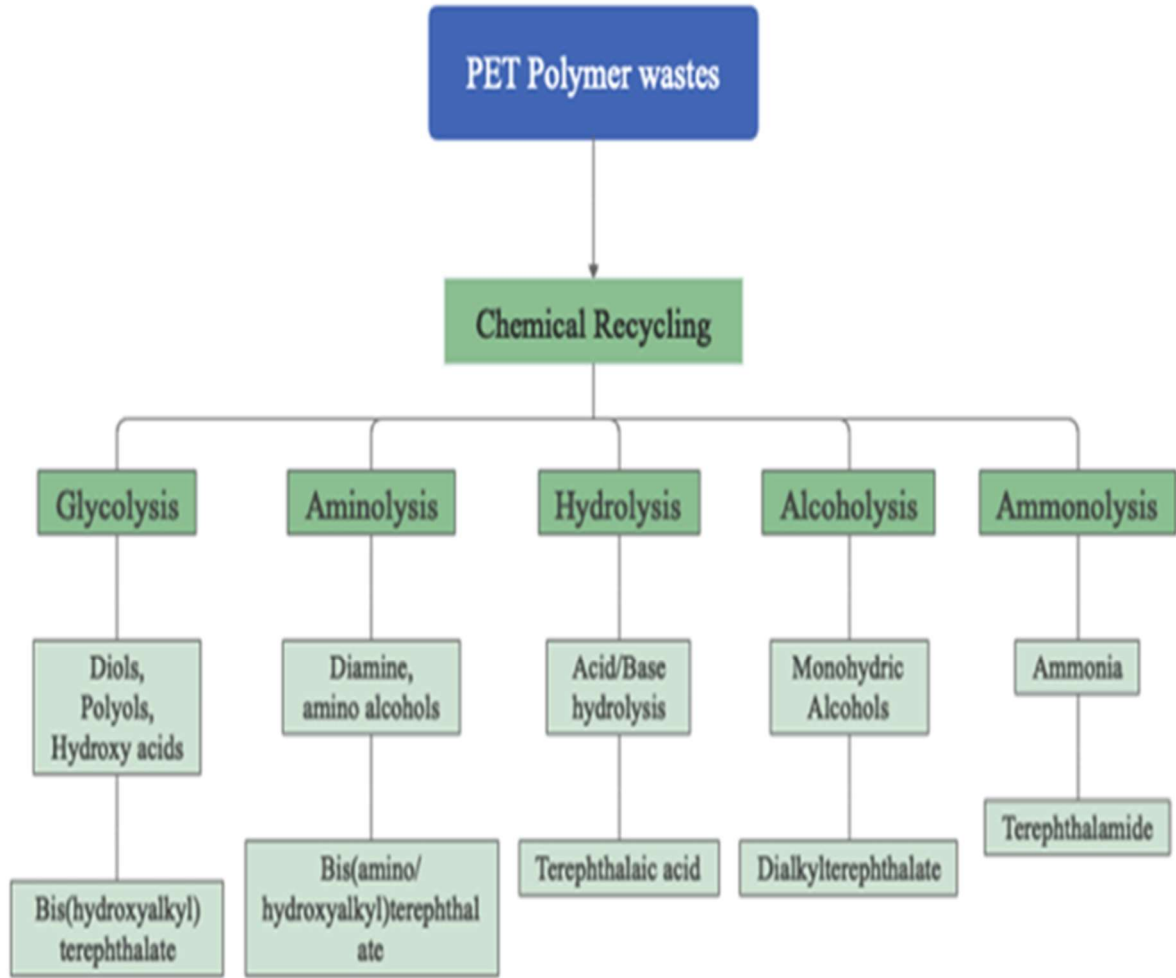
Plastik atıkların toplanması ve ayrıştırılması gibi işlemlerin zor olduğu durumlarda ya da atıkların zehirli özellikler taşıması halinde, bu yöntem geri dönüşüm için en uygun seçenek olarak öne çıkmaktadır. Bu sayede, geri dönüşüm süreci sonunda atığın içerdiği enerji de yeniden kazanılmaktadır [8].

PET atıkları yakıldığında oldukça fazla kimyasal madde atmosfere verilmektedir.Bu durum çevresel ve ekonomik açıdan istenmez.Bu yüzden PET atıklarının yakılması çevre kirliliği ve ekonomik açıdan istenmeyen durumlara yol açabilir [10].

5.1.4 Tersiyer ve ya kimyasal geri dönüşüm

Temel olarak PET polimer zincirinin kısmi depolimerizasyonunu ve ya katalizör kullanılarak PET'i tereftalik asit türevlerine tamamen depolimerizasyonunu içerir [16].Son zamanlarda PET'in kimyasal geri dönüşümü tüketim sonrası PET'in işlenip yeni bir maddeye dönüştürülmesi için araştırılmaktadır.Kısaca kimyasal geri dönüşüm atık plastiğin monomerlerine kadar depolimerizasyonunu içerir [17].

Kimyasal geri dönüşüm hidroliz, metanoliz, aminoliz, ammonoliz ve glikoliz olarak sınıflandırılır.



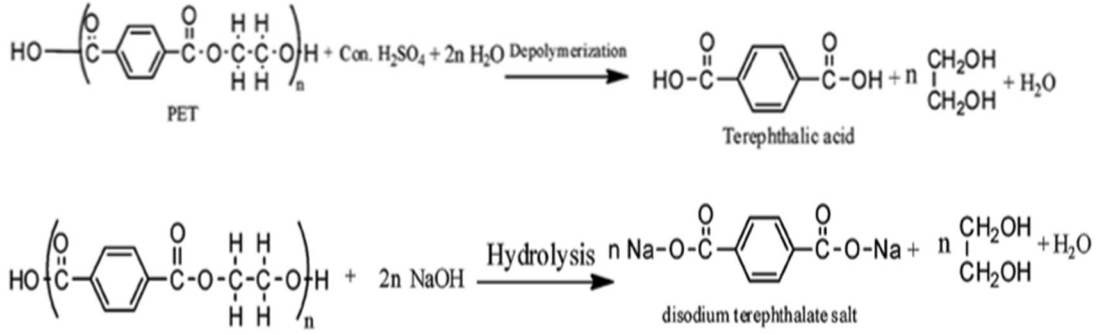
Şekil 5.1: PET atıklarının kimyasal geri dönüşümü [16] .

5.2.Kimyasal geri dönüşüm

5.2.1.Hidroliz

PET atıklarının depolimerizasyonu sonucu TFA ve etilen glikol üretimini sağlayan kimyasal geri dönüşüm yöntemidir.Hidroliz işlemi bazik, asidik, nötr ortamda gerçekleştirilebilir.Hidroliz reaksiyonları su ortamında yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşir [16].

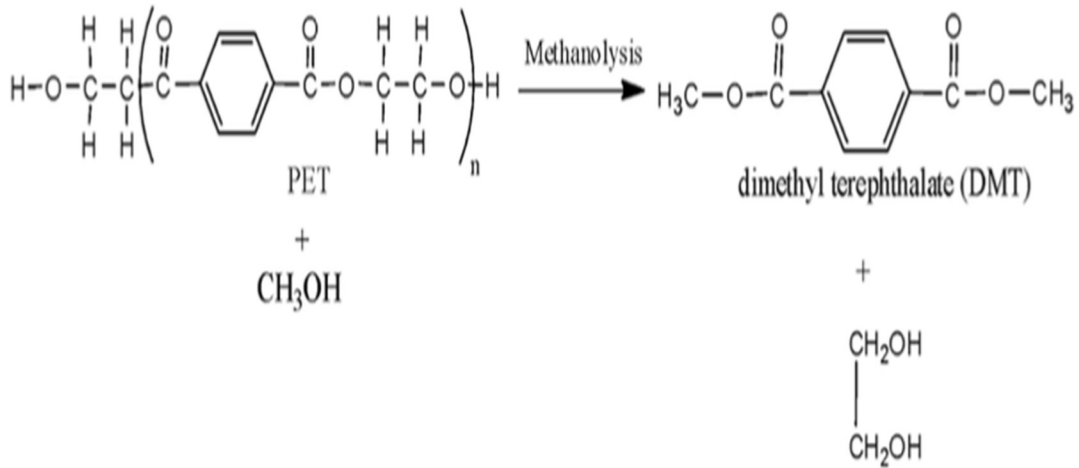
Bu yöntemin dezavantajları arasında, reaksiyonun yüksek sıcaklık (200-250 °C) ve basınç (1,4-2 MPa) altında gerçekleşmesi ile birlikte, reaksiyon süresinin uzun olması yer almaktadır [20].



Şekil 5.2:PET polimerin asidik ve bazik hidrolizi [16] .

5.2.2.Metanoliz

Metanoliz işleminde PET metanol ile yüksek sıcaklık ve basınç altında reaksiyona girerek dimetil tereftalat (DMT) ve etilen glikole (EG) parçalanır.Bu işlem bir alkolizasyon işlemidir.PET bu işlem sonucu %60-80 verimle DMT'ye parçalanır.Metanolizde kullanılan metanolün yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi için özel kaplar gerekmektedir ki bu da ayrı bir maliyet gerektirir.Maliyetin fazla olması yöntem için dezavantajdır [16].



Şekil 5.3:Transesterifikasyon kullanılarak PET'in alkolizasyonu [16].

Metanoliz, özetle PET'in alkolizasyon sürecidir ve kısmi alkoliz ise genellikle glikoliz olarak adlandırılmaktadır. PET'in metanoliz işlemi, dimetiltereftalat (DMT) ve etilen glikol (EG) arasında stokiometrik bir oranda ürün oluşumuyla sonuçlanmaktadır [21] .

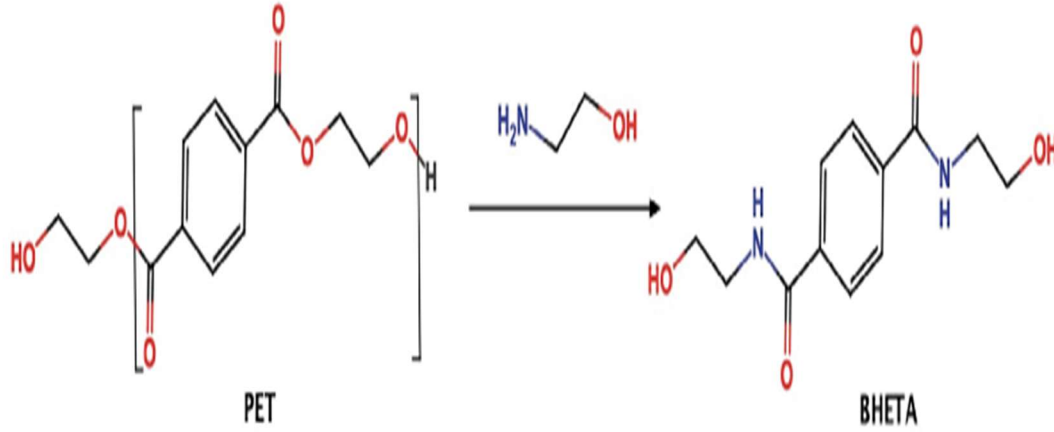
Bu yöntemde genellikle çinko asetat, magnezyum asetat ve kobalt asetat katalizörleri kullanılmaktadır [22].

5.2.3.Aminoliz

Aminoliz genellikle primer ve sekonder aminler gibi çeşitli aminler kullanılarak yapılan bir aminlendirme işlemidir [9].

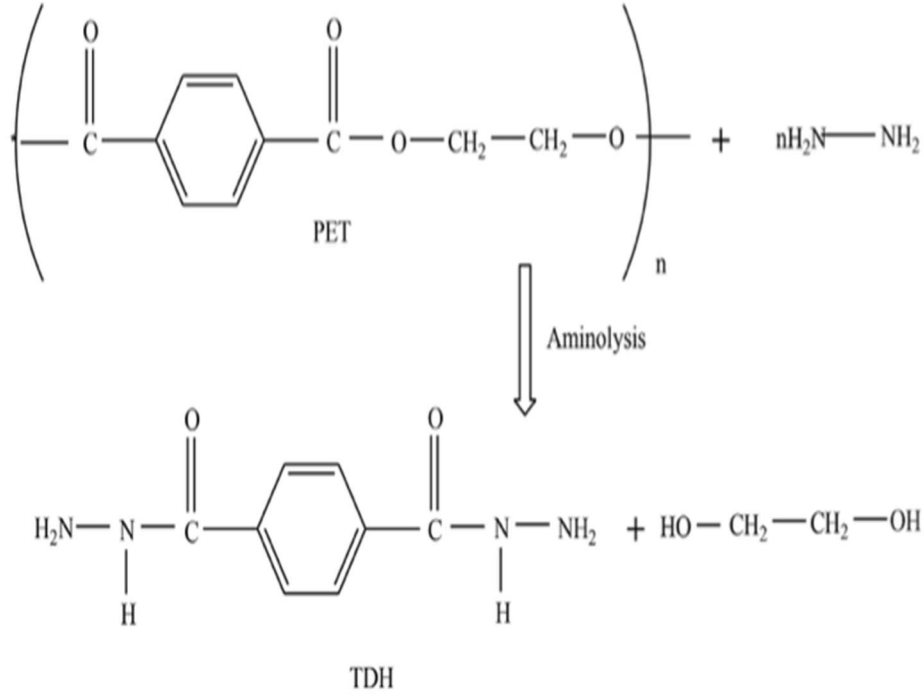
Atık PET'in organik aminler ile depolimerizasyonu gerçekleştirildiğinde tereftalamid türevleri (BHETA) üretilir.

Elyaf üretiminde kullanılacak PET'in fiziksel özelliklerini iyileştirmek için aminoliz işlemi kullanılabilir [16].



Şekil 5.4: Alifatik aminler kullanılarak PET'in aminolizi [16] .

Tarannum ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PET şişe atıkları aminoliz yoluyla depolimerizasyonu yapılmıştır.Reaksiyon sonucu TDH üretilmiştir.Üretilen TDH aromatik aminlere dönüştürölmek üzere kullanılmıştır.Sentezlenen bileşikler antibakteriyel aktivite göstermiştir [23].



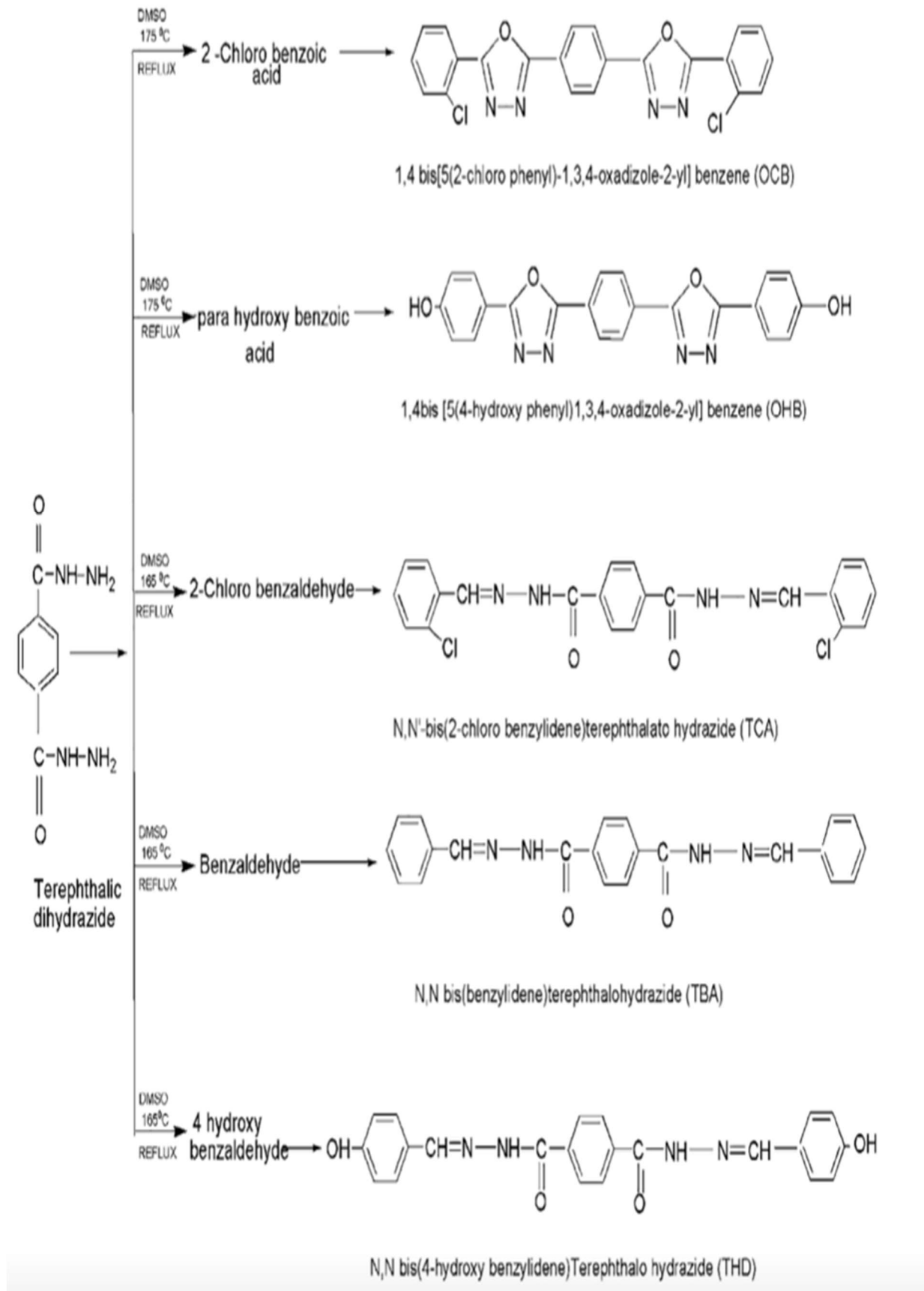
Şekil 5.5: PET atıklarının aminolizi yoluyla TDH sentezi [23].

PET katalizör yoksunluğunda basınç ve ortam sıcaklığı altında hidrazin monohidrat ile aminoliz reaksiyonu sonucunda parçalanmıştır. PET pulların parçalanma işlemi nükleofilik bir reaksiyon olarak ilerlemiştir [23].

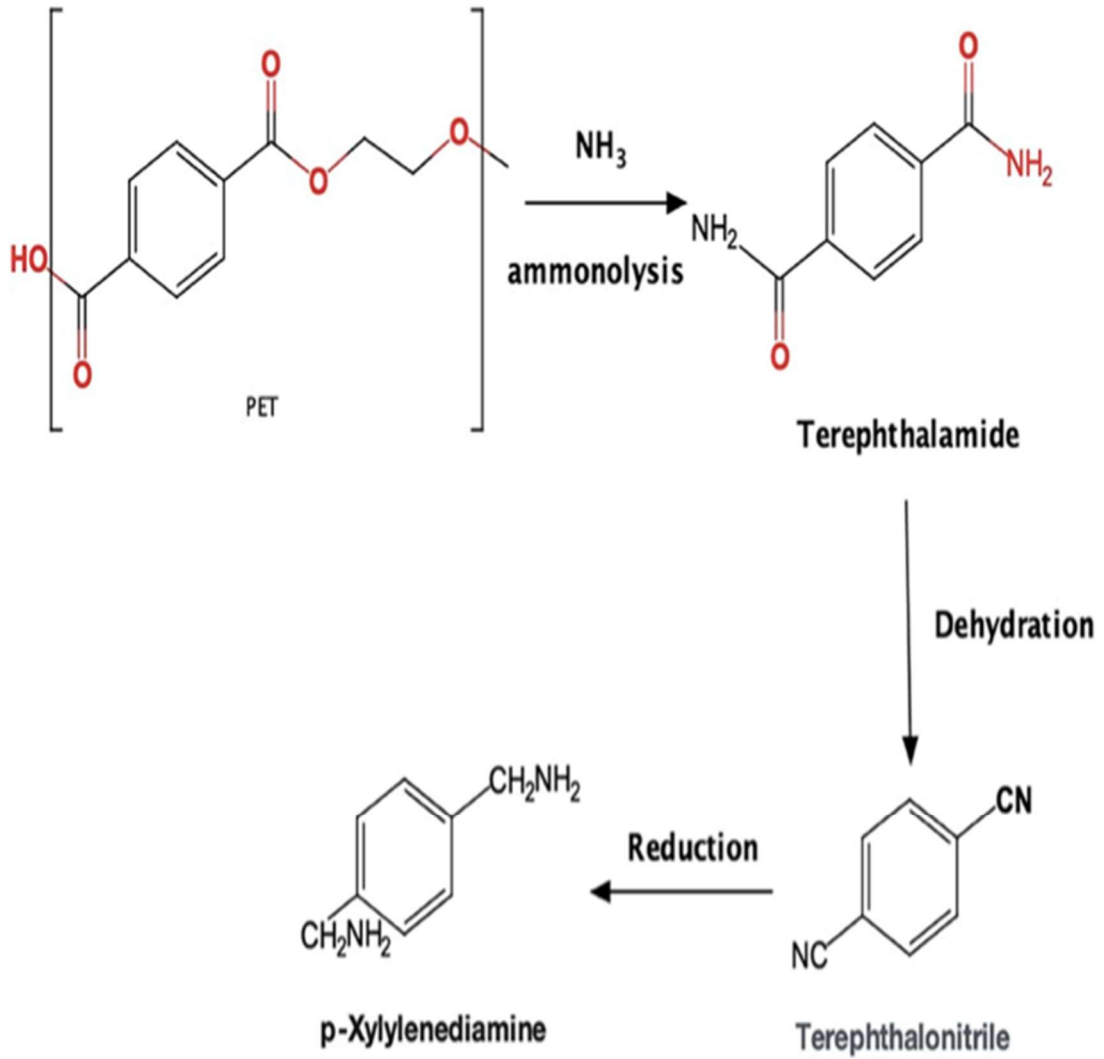
Hidrazinin aminleri nükleofil görevi görerek PET'in karbonil grubuyla reaksiyona girmiştir. Böylece ester bağının kırılması sağlanıp yan ürün olarakta glikol üretimi gerçekleştirilmiştir [23].

TDH ve bir benzoik asit oksadiazol sentezlemek için reaksiyona girer ve heterosiklik halkalı bir ürün oluşturur [23].

TDH ve süstitüe benzaldehit reaksiyona girerek hidrazon oluşturur. Üretilen oksadiazol ve hidrazon bileşikleri farmakolojik olarak gerekli bileşiklerdir. Sentezlenen hidrazon bileşikleri farmakolojik etkilerinin yanı sıra metal kompleks oluşturma ve korozyon önleyici kapasitelerinin olmasından dolayı daha farklı alanlarda kullanılabilir. Oksadiazol ve hidrazon bileşiklerinin genel yapıları şekil 5.6'da gösterilmiştir [23].



Şekil 5.6: Oksodiazol ve hidrazon türevlerinin sentezi [23].



Şekil 5.7: PET'in ammonolizi [16] .

5.2.4.Ammonoliz

Amonyak kullanılarak gerçekleştirilen aminlendirme işlemine **ammonoliz** denir. PET'in, etilen glikol (EG) ortamında susuz amonyak ile reaksiyona girmesi, tereftalamidin elde edildiği prosesi oluşturur ve bu işlem **PET'in ammonolizi** olarak adlandırılmaktadır. Elde edilen tereftalamid, tereftalik asidin nitrile dönüşüm süreciyle ve ardından p-ksilendiamin veya 1,4-bis(aminoetil)sikloheksan'a dönüştürülebilir. Kullanılmış şişelerden elde edilen PET atıklarının ammonolizi sonucunda oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir [24].

Ammonoliz reaksiyonunda kullanılan amonyak etilen glikol içinde PET'in bozunmasını sağlayacak bir ajan olarak kullanılır. Ammonoliz işlemi şekil 4.5 te gösterildiği gibi atık PET şişelerine başarıyla uygulanmıştır [16] .

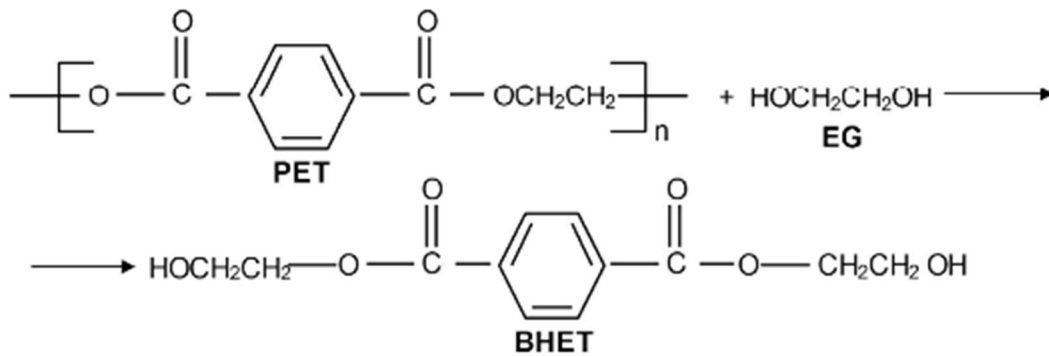
5.2.5 Glikoliz

PET atıkları çevre için ciddi sorunlar içermektedir.Çevremizi korumak için PET atıklarının geri dönüşümünü sağlamak zorunluluk haline gelmiştir [7].

Yapılan çalışmalarda PET atıklarının geri dönüşümü için glikoliz umut verici bir yöntem olarak belirtilmiştir.Glikolizin maliyetinin düşük olması ve enerji tüketiminin az olması nedeniyle tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir [7].

Kısaca PET atıklarının parçalanması için kullanılan transesterifikasyon işlemine glikoliz denir [16] .

Moleküler bozunmada PET'in glikoller tarafından katalizör varlığında ester bağları kırılır ve hidroksil uçları ile değiştirilir [20] .



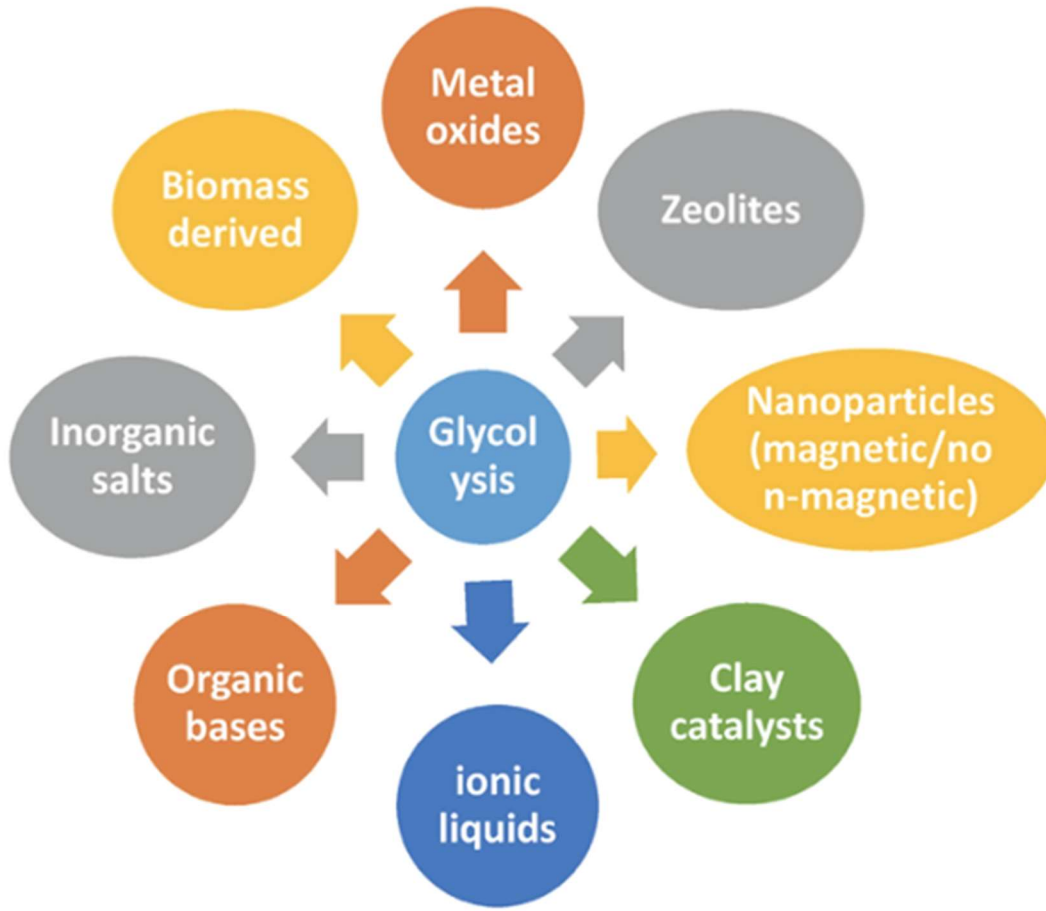
Şekil 5.8: PET'in glikolizi [20].

PET atığının glikolizi sonucu üretilen BHET monomeri endüstriyel PET üretim hatlarına doğrudan entegrasi sağlanabilir [7].

Glikoliz işlemi katalizörlü olabildiği gibi katalizörsüz olarak da gerçekleşebilir.Fakat katalizörsüz glikoliz işlemi oldukça yavaş ilerler [7].Ayrıca katalizörsüz glikolizde PET'in BHET'e tam depolimerizasyonunun gerçekleşmediği görülmüştür [20].Reaksiyonu hızlandırmak adına katalizör ilavesi yapılır [7].

Genellikle katalizör olarak metal asetatlar kullanılır.Metal asetat kullanılmasının en önemli nedeni EG içerisinde çözünmesidir.Etilen glikol içerisinde çözünen metal asetat reaksiyon içerisinde homojen bir şekilde dağılır bu da homojen PET glikolizine yol açar [7].

Şekil 5.9 da PET'in glikolizi için kullanabileceğimiz bazı katalizörler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.9: Çeşitli katalitik sistemler kullanılarak PET'in glikolizi [16] .

Katalizörlerin kullanılmasıyla birlikte geri kazanılması ayrı bir enerji gerektirir ve buna bağlı olarak EG'nin aşırısının damıtma yoluyla çıkarılması sonucuna varılır [7].

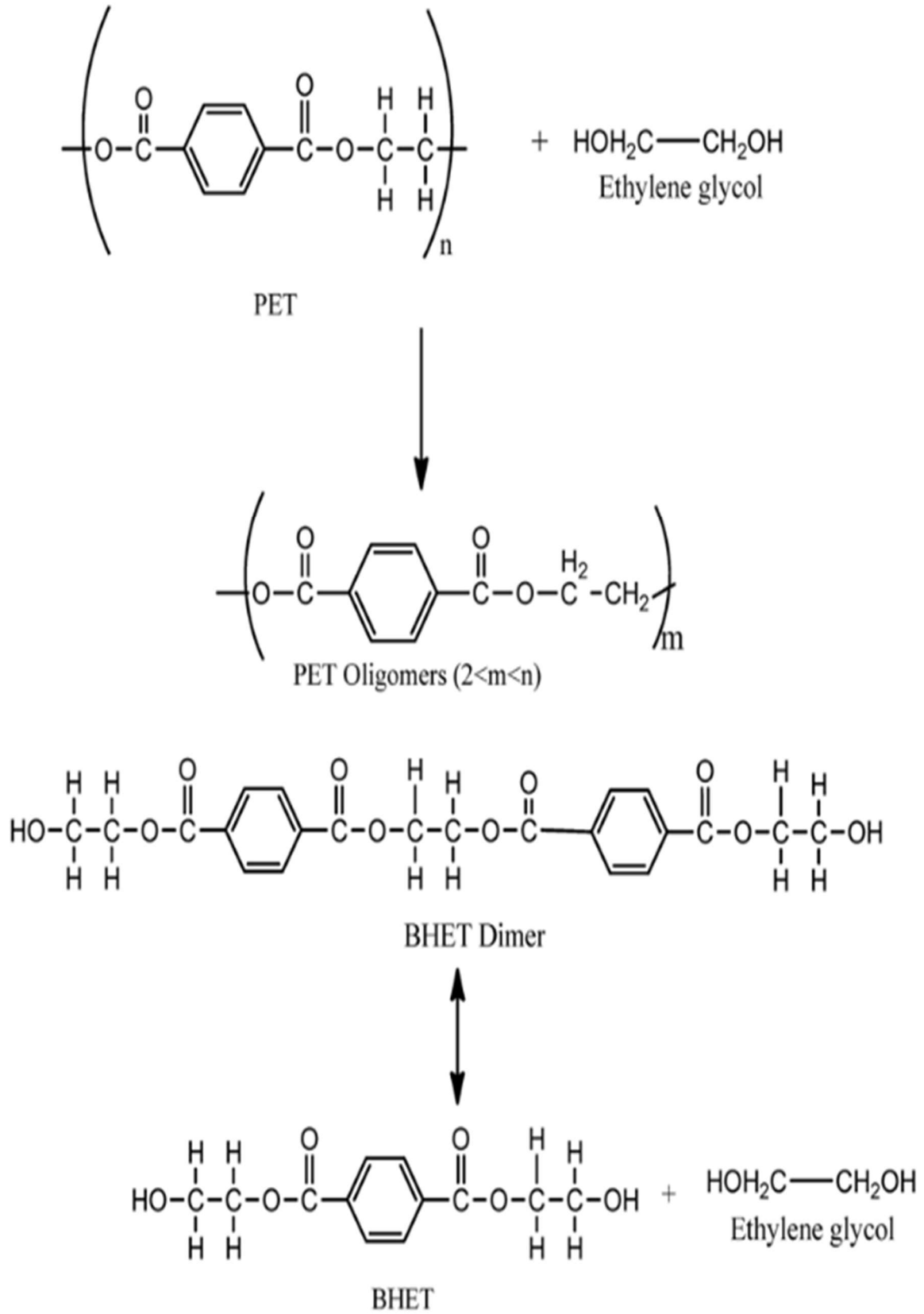
Tüm bunların yanında katalizör olarak kullanılan bazı metal asetatlar çevreyi daha fazla kirletebilecek ağır metaller içerebilir [7].

PET glikolizi için kullanılan metal asetat katalizörleri bildirilen en eski katalizörlerdir.Çinko asetat katalizörü ilk defa PET atıklarından poliester poliol üretebilmek için kullanılmıştır [20].

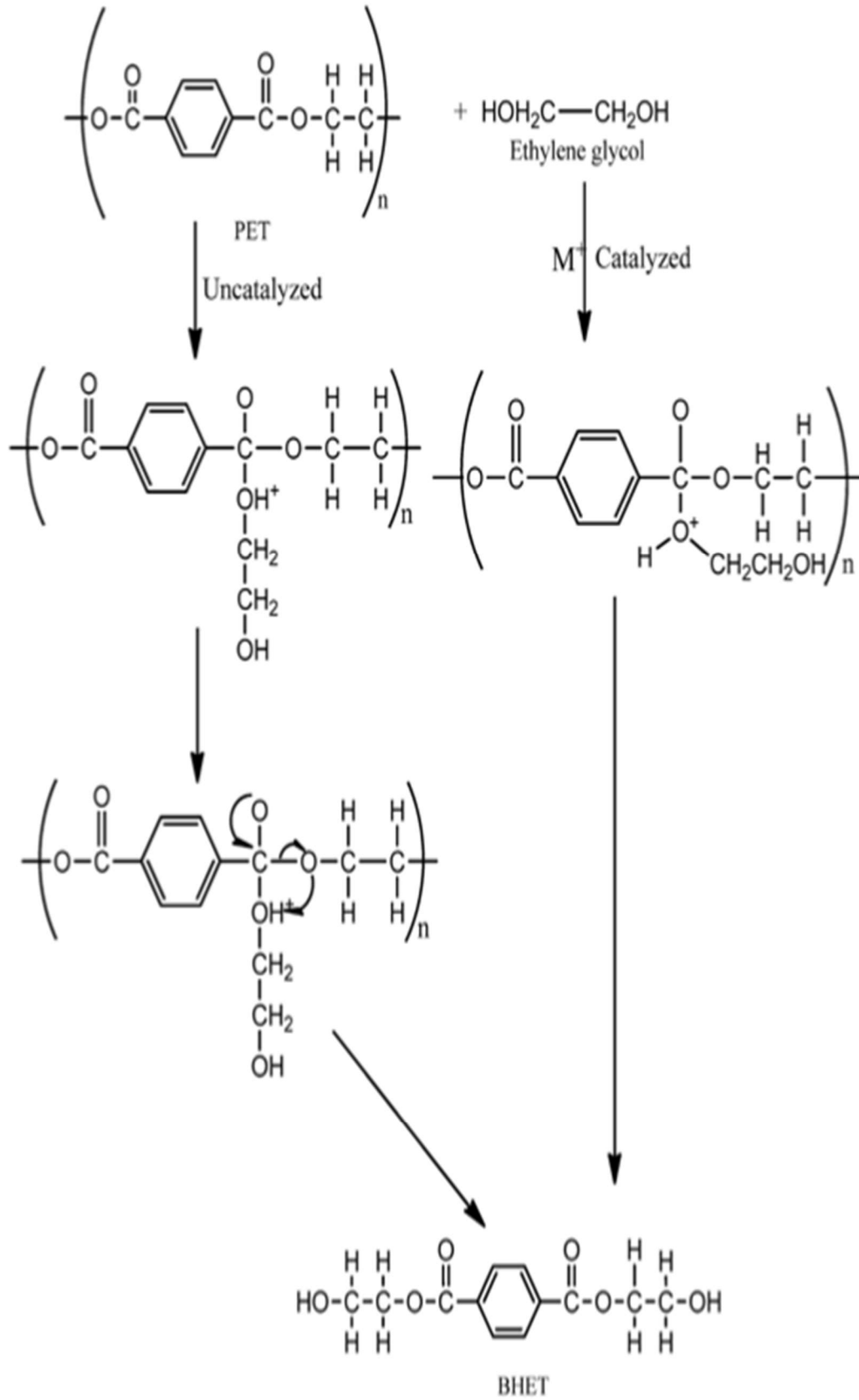
Şekil 5.10'da etilen glikol kullanarak PET'in glikolizi gösterilmiştir.

Şekil 5.11'de PET'in glikolizi için katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonları gösterilmiştir.

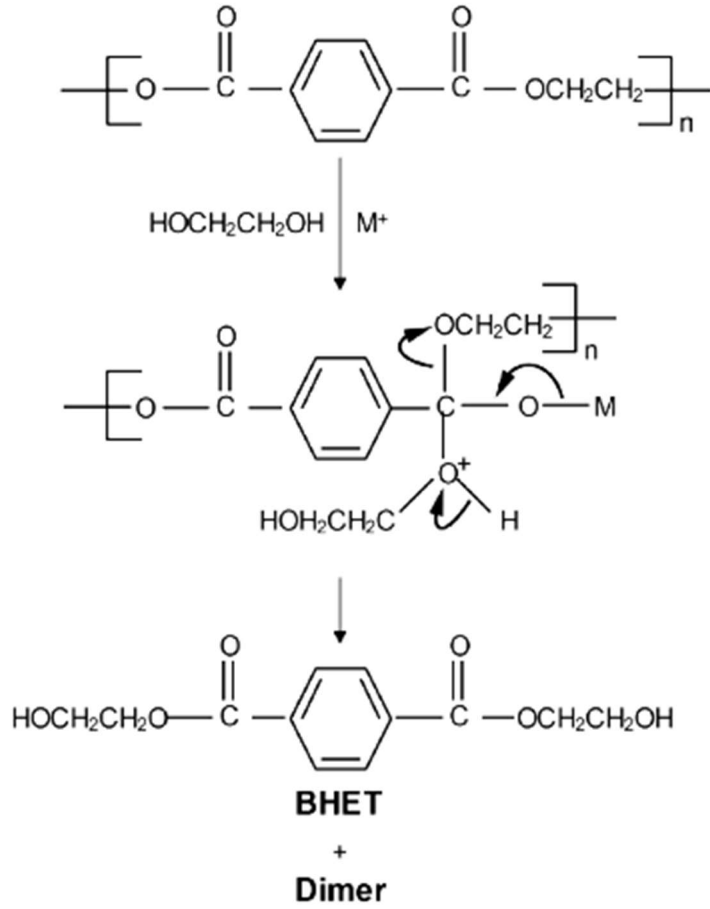
Şekil 5.12'de ise metal bazlı katalizör kullanılarak glikoliz reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 5.10 : Etilen glikol kullanılarak PET'in glikolizi [16] .



Şekil 5.11: Katalizör kullanarak PET'in glikolizi [16] .



Şekil 5.12: Glikolizin metal bazlı katalizör kullanılarak reaksiyon mekanizması [20].

Katalizör olarak kullanabileceğimiz başka bir tür ise nano boyutlu heterojen katalizörlerdir. Yapılan bazı çalışmalarda metal asetatlardan daha yüksek verim BHET üretimi olduğu gözlenmiştir [7].

Nano boyutlu heterojen katalizörler PET glikolizinde iyi performans sergilese de yine aynı sorunlarla karşı karşıya kalınır. Nano boyutlu heterojen katalizörleri de geri kazanmak zor ve uzun bir süreçtir. Bu süreç sonunda önemli miktarda enerji sarfıyatı meydana gelmiş olacaktır. Ayrıca ağır metal kirlilikleri de gözlenerek çevreye zarar verilebilir [7].

PET glikolizinde çevre dostu katalizör olarak iyonik sıvılar kullanılabilir. Nano boyutlu heterojen katalizörlere göre geri kazanımı daha kolaydır ve birkaç kez kullanılabilir durumdadır. Fakat iyonik sıvıların yüksek konsantrasyonu ve uzun reaksiyon süresi glikoliz için uygulanmasında güçlük çıkartır. Ayrıca iyonik sıvıların üretimi karmaşık ve pahalıdır [7].

Çevreci ve maliyeti uygulanabilir bir katalizör seçimi PET'in glikoliz için çok önemlidir. Yapılan bir çalışmada Guo ve arkadaşları Mg-Al çift oksitlere dayalı yapay bir nano

kilin PET depolimerizasyonunda iyi bir katalizör verimi sağladığını belirtmişlerdir. Kullanılan nano katalizörleri Mg-Al çift oksitlere dayalı olduğu için ucuz ve çevre dostudur. Fakat son olarak elde edilen monomerde katalizör kalıntıları bulunmuş ve geri dönüştürülmüş PET elyafın kalitesini düşürdüğü gözlenmiştir [7].

Mikrometre boyutundaki Fe_3O_4 parçacıklarının yüzeyleri Mg-Al çift oksitle kaplandığında ortaya çıkan katalizörün geri kazanımının daha kolay, çevre dostu ve yüksek aktiviteli olduğu belirtilmiştir [7].

5.2.6. GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PET ESASLI KOMPOZİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Polietilen tereftalat hem amorf hem kristalin, sentetik elyaf ve polyester ailesi reçinelerinden bir termoplastik polimer reçinedir.

Plastik üretimi son yıllarda fazlaca artmıştır. Bunun nedeni plastiğin günlük hayatımızda vazgeçemediğimiz bir ürün haline gelmesidir [18]. PET'in kimyasallara karşı direnci ve çevreden gelen etkilere karşı bozunmaya direnci nedeniyle ürünlerin paketlenmesinde, sentetik elyaf olarak tekstilde kullanımı oldukça fazladır. PET kullanımının oldukça fazla olması atıklarında aynı oranda fazla olmasına neden olur. Ek olarak PET biyolojik olarak bozunmadığından atıklarının çoğu denizlere ve okyanuslara karışmaktadır. Bazı araştırmacılara göre PET atığına müdahale edilmezse 2050 yılına kadar okyanuslarda balıktan fazla plastik olacaktır [4]. Bu sorunları aydınlatabilmek için plastik atık yönetimi yapmak zorundayız . Plastik atık yönetimi geri dönüşüm, yakma ve depolamayı içerir [19]. Atık yönetimi için yaptığımız yakma işlemi sırasında havayı da kirletebilir. Bu yüzden atık yönetiminin en iyi yolu plastiği farklı amaçlar için kullanmak üzere mekanik veya kimyasal olarak geri dönüştürmektir [19].

PET'in mekanik geri dönüşümünün maliyeti oldukça düşüktür ama yapılan işlemler sırasında mekanik ve termal özelliklerde gözlenen düşüş sebebiyle istenilen kalitede ürün yapılamaz. Kimyasal geri dönüşüm ise solvoliz (metanoliz, hidroliz, glikoliz, aminoliz) veya termoliz (piroliz ve gazlaştırma) yoluyla polimer zincirinin kırılmasını içerir [23]. Piroliz polimer zincirini daha küçük moleküllere dönüştürmek için oksijen yokluğunda yapılan bir indirgeme işlemidir. PET için piroliz önerilmez. Gazlaştırma ise karbon esaslı olan malzemeleri gaz halindeki ürünlere dönüşmek için yapılan bir kimyasal geri dönüşüm işlemidir.

Shouzhuang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada görüyoruz ki gazlaştırma PET atıklarından enerji elde edilmesi veya PET atıklarının geri dönüştürülmesi için iyi bir yol olabilir [23].

PET'in kimyasal geri dönüşümü için önerilen bir başka yol Tarunnum ve arkadaşlarına göre aminoliz işlemidir. Yapılan çalışmada PET atığı hidrazin bileşiği ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonda hidrazin bileşiği ester bağlantısını kırmak ve etilen glikol üretebilmek için PET'in karbonil grubuna nükleofil görevi görerek saldırmıştır. Reaksiyon sonucunda atık PET'in aminolizi sonucunda tereftalik dihidrazid(TDH) ve etilen glikol üretilmiştir. Atık PET'ten TDH'ı ürettikten sonra belirli işlemler yaparak başka aromatik yapılara da dönüştürebiliriz [25].

Chiaie ve arkadaşlarının yaptığı çalışma PET'in kimyasal geri dönüşümü için çift katalitik bir yaklaşım öne sürmektedir. Yapılan çalışmaların sonucunda PET'in depolimerizasyonunda katalizör olarak Lewis asiti ve bazının bir kombinasyonu kullanıldığında depolimerizasyon reaktivitesinde belirgin bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu işlemde dikkat edilmesi gereken nokta katalizör bileşenlerinin bağlanma şeklidir. Eğer katalizör bileşenleri çok sıkı bağlanırsa reaktivite engellenir, çok gevşek bağlanırsa da katalizör stabilitesinde bir artış gözlenmez [17].

PET atıklarının geri dönüşümünün çevreye zararsız olması ve maliyetinin de düşük olması istenilir. Guo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PET atığının geri dönüştürülmesi için hem düşük maliyetli hem de düşük enerji tüketimi olan glikoliz yöntemi öne sürülmüştür. Bu çalışmada atık PET'ten bis(hidroksietil) tereftalat (BHET) üretilmiştir. Bu reaksiyon katalizör yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir. En yaygın kullanılan katalizörler etilen glikolde çözünebilen metal asetatlardır. Katalizör olarak metal asetat kullanıldığında ağır metal varlığı çevreye ikinci bir kirlilik sebebi olacaktır. Yeşil bir katalizör olarak iyonik sıvıları kullanabiliriz. Fakat iyonik sıvılar pahalıdır ve sentezi de karmaşıktır. Guo ve arkadaşları ucuz, verimli ve çevreye zararsız bir katalizör olarak Mg-Al çift oksitlere dayalı sentetik bir nanokil kullanmışlardır. Böylece atık PET'in depolimerizasyonu bu katalizör varlığında gerçekleşmiştir [7].

Mekanik geri dönüşüm işleminin atık PET'e uygulanması sonucunda geri dönüştürülmüş PET(RPET) elde edilir. Kimyasal geri dönüşüm işlemi atık PET'e uyguladığında ise doymamış polyester reçine (RPET UPR) elde edilir. Bu iki bileşen atık PET'ten yeni bir kompozit malzeme yapılırken matris malzemesi olarak seçilebilir. Elektrik santrallerinde yakıt malzemesi olarak kömür kullanıldığında hafif ince dokulu uçucu kül adını verdiğimiz bir atık yan ürün oluşur. Nasir ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada betona PET atığı ve uçucu kül eklendiğinde betonun basınç dayanımı ve çekme dayanımının arttığı söylenmiştir [19]. Bamigboye ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada çevre dostu betonda ince agrega olarak atık PET'in kullanımı

araştırılmıştır. Bu çalışmada istenilen basınç dayanımına 7.gün ulaşılmıştır [27].Akinyele ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise atık PET'in yanmış tuğlalarda ikame malzemesi olarak kullanılması araştırılmış ve %5 ve daha az PET içeren tuğlaların daha iyi performans sergilediğini ifade etmişlerdir [4].

Tian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada plaj kumunda, iç mekanda ve kanalizasyon çamurunda atık PET varlığı araştırılmıştır. Çevresel numunelerde ölçülen BHET'in tek kaynağının PET olduğu düşünülmüştür [26].PET kullanımının oldukça fazla olması atık yönetiminin değerini arttırmaktadır. İncelenen tüm çalışmalarda atık PET'in geri dönüşümünün önemini ortaya koymaktadır. Geri dönüştürülmüş PET ikame malzemesi olarak kullanımı oldukça uygundur. Gelecek nesillere daha temiz ve kullanılabilir bir dünya bırakabilmek için geri dönüşüm bir seçenek değil zorunluluktur.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Malzemeler

PET parçacıklarının glikoliz ile en küçük birimlerine (bihidroksietiltereftalat) parçalanması ve esterifikasyon ile pet poliester poliole dönüşümü iki aşamalı deney sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminin ilk aşaması olan glikoliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri Tablo 6.1’de gösterilmektedir.

Tablo 6.1 Glikoliz reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri

Malzeme Adı	Molekül Ağırlığı	Fiziksel Hal	Kimyasal Yapı
Dietilen glikol	106	Sıvı	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
PET	192	Katı	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Gliserol	92	Sıvı	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$

Deney sisteminin ikinci aşaması olan esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri Tablo 6.2’de gösterilmektedir.

Tablo 6.2 Esterifikasyon reaksiyonunda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri

Malzeme Adı	Molekül Ağırlığı	Fiziksel Hal	Kimyasal Yapı
Adipik Asit	146	Katı	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

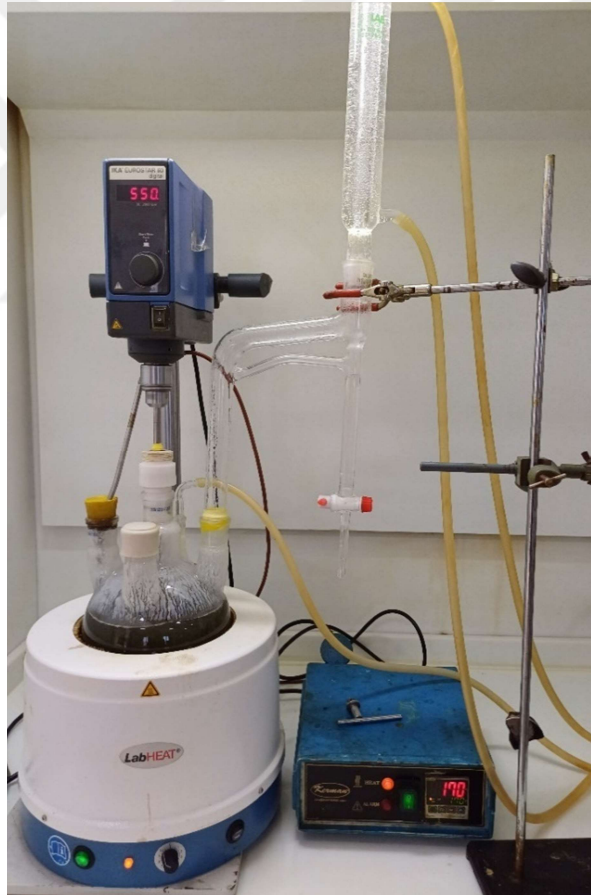
6.2 Deney Sistemi

6.2.1. Glikoliz reaksiyonu

Glikoliz reaksiyonunda 2 L hacimli cam reaktör, karıştırıcı, geri akış kondensatörü, ısıtıcı ve ısı probu kullanılmıştır.

6.2.2. Esterifikasyon reaksiyonu

Esterifikasyon reaksiyonu sistemi Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Sistemde 2 L hacimli cam reaktör, karıştırıcı, geri akış kondensatörü, dean-stark aparatı, ısıtıcı, ısı probu ve azot besleyici aparat kullanılmıştır.



Şekil 6.2 Esterifikasyon reaksiyonu sistemi

6.3 Deney Yöntemi

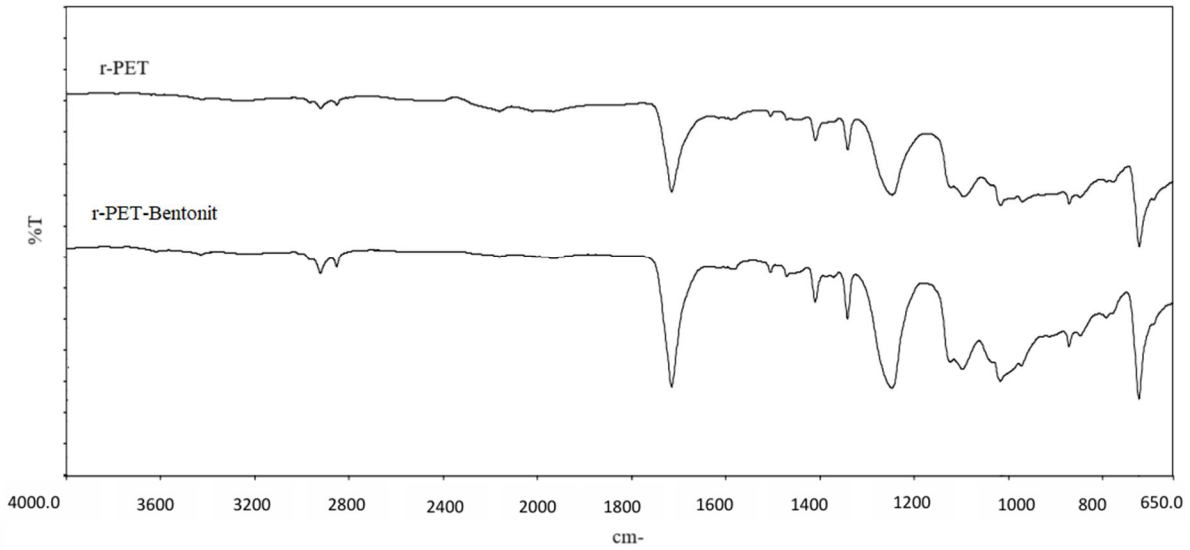
Geri akış kondensatörü varlığında 2 L hacimli reaktöre 6 mol dietilen glikol ilave edilmiş ve reaktör sıcaklığı 150 °C oluncaya dek 10 °C/dk hızında arttırılmıştır. Kütlece % 0.5 kalay katalizörü ve 1 mol PET parçacıkları ilavesinin ardından sıcaklık düşüşü görülmüş ve tekrar 150 °C'ye gelinceye kadar sistem 500 rpm hızında karışmaya devam etmiştir. Reaktör sıcaklığı 190 °C oluncaya dek 10 °C/dk hızında arttırılmıştır. 190 °C sıcaklığında 1 saat kaldıktan sonra sıcaklık 10 °C/saat hızında arttırılmıştır. Yaklaşık 4-5 saat sonra 230 °C'de 0.45 mol gliserol ilave edilmiş ve reaksiyon 2 saat daha sürdürüldükten sonra soğutmaya alınmış ve sistem kapatılmıştır. Ertesi gün reaktör 150 °C oluncaya dek 10 °C/dk hızında ısıtılmış ve geri akış kondensatörü çıkartılarak dean-stark aparatı takılmıştır. Kütlece % 0.1 kalay ve 2.5 mol adipik asit ilavesinin ardından sıcaklık düşüşü görülmüş ve 150 °C'ye gelinceye kadar sistem 500 rpm hızında karışmaya devam etmiştir. Reaktör sıcaklığı 170 °C oluncaya dek 10 °C/dk hızında arttırılmış, azot beslemesi verilmiş ve reaksiyon 170 °C'de 3 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan su sistemden uzaklaştırılmış ve belirli aralıklarla toluen ilavesi yapılmıştır. Reaktör sıcaklığı 230 °C oluncaya dek 10 °C/saat hızında arttırılmış ve istenilen asit değeri ölçüldüğünde sistem soğutmaya alınarak kapatılmıştır. Ertesi gün vakum düzeneği kurulmuş, yaklaşık 4 saat 230 °C 0.6 bar basınçta azot altında vakum uygulanmış ve sistem soğutmaya alındıktan sonra kapatılmıştır. [28].

6.3.1. Kompozitin Hazırlanması

Kompozitler hazırlamak için başlangıçta 5 adet beher içerisine 1'er g PET tartılarak konuldu. Daha sonrasında herbirisi içerisine behere PET'in çözünmesini sağlamak için 20 mL m-krezol ilave edilerek her bir numune magnetik karıştırıcıda 3 saat süre ile karıştırıldı ve çözünmesi gerçekleştirildi. Daha sonra herbirine farklı yüzde miktarlarında beherlere bentonit ilave edilerek, elde edilen karışım 1 gün boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırılarak, bentonitin çözünmüş PET içerisinde iyice dispers olması sağlandı.

Formülasyon	PET (g)	Bentonit (g)	Kütlece %
F1	1	0.05	5
F2	1	0.10	10
F3	1	0.15	15
F4	1	0.20	20

Tablo:6.3.1 Formülasyonlar



Şekil 6.3.2 r-PET-Bentonit FTIR spektrumu

6.4 PET Poliester Poliol Karakterizasyonu

6.4.1. Hidroksil sayısı

PET poliester poliollerin hidroksil sayıları ASTM E 1899-02 standardına göre hesaplanmıştır. Balon jojeye 10 ml tetrabütil amonyum hidroksit (TBAOH) tartılmış, 100 ml'ye izopropil alkol ile tamamlanarak 0,1 mol/L TBAOH titrantı hazırlanmıştır. Balon jojeye 10 ml p-toluensülfonil (TSI) tartılmış, 250 ml'ye akrilonitril (ACN) ile tamamlanarak TSI çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda numune tartılmış, 10 ml ACN eklenmiş, 20 ml TSI çözeltisi eklenmiş ve 5 dk karıştırılmış, 0.5 ml saf su eklenmiş ve 1 dk karıştırılmış ardından 40 ml ACN eklenmiş ve titrasyon başlatılmıştır. Hidroksil sayısı Denklem 3.1'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroksil Sayısı} = \frac{(V_2 - V_1) \times 56.1 \times 0.1}{W} \quad (3.1)$$

V_2 : İkinci dönüm noktasına kadar olan titrant tüketimi, ml

V_1 : Birinci dönüm noktasına kadar olan titrant tüketimi, ml

56.1: Potasyum hidroksitin (KOH) molekül ağırlığı, g/mol

0.1: TBAOH titrantı konsantrasyonu, mol/L

W: Numune miktarı, g

6.4.2. FTIR

PET poliester numunelerinin glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası bağ yapıları Bruker FTIR Spektrometresinde incelenmiştir.



7 BULGULAR ve TARTIŞMA

7.1 PET Poliester Poliol

Aynı formülasyona sahip tekrarlı 7 adet deney kurulmuştur. Deneylerden iki tanesinde, (2 ve 7 numaralı deneylerde) vakum sırasında geri kazanılan DEG kullanılmıştır. Tablo 7.1’de PET poliester poliollerin vakum öncesi ve vakum sonrası hidroksil sayıları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 7.1 PET poliester poliollerin hidroksil sayıları

PET Poliester Poliol Numuneleri	Hidroksil Sayısı (mg KOH/g)
PET pol-1	143
PET pol-2	166
PET pol-3	165
PET pol-4	185
PET pol-5	171

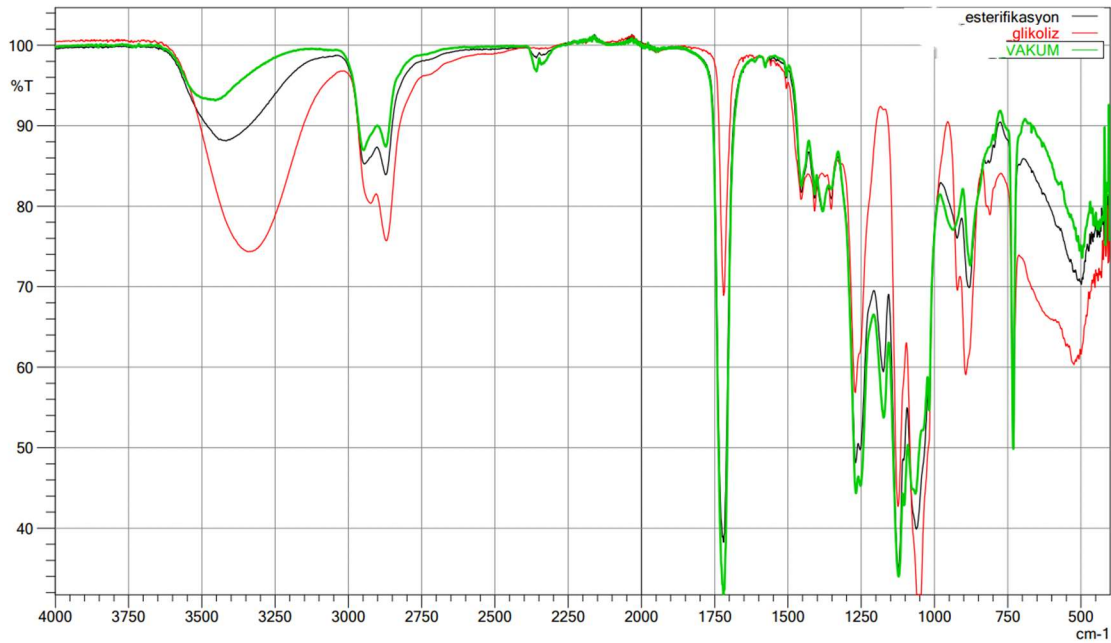
Tablo 7.1’de elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum öncesi ortalama OH değeri 318 mg KOH/g iken vakum sonrası ortalama OH değeri 165 mg KOH/g olarak hesaplanmıştır. Tablo 7.1’de görülen 7 tekrarlı deneyin. PET poliester poliollerin asit sayıları Denklem 3.2’ye göre hesaplanmıştır. Tablo 7.2’de PET poliester poliollerin asit sayıları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 7.2 PET poliester poliollerin asit sayıları

PET Poliester Poliol Numuneleri	Asit (mg KOH/g)
PET pol-1	2.88

PET pol-2	1.66
PET pol-3	3.41
PET pol-4	2.77
PET pol-5	2.52

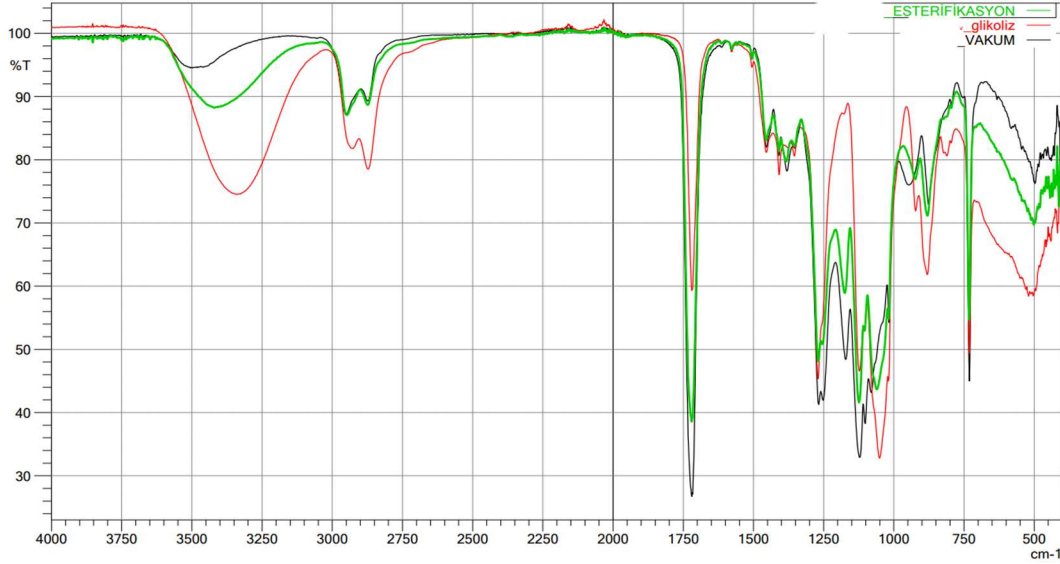
Tablo 4.2’de elde edilen verilere göre PET poliester poliollerin vakum öncesi ortalama asit sayısı 1.21 mg KOH/g iken vakum sonrası ortalama asit sayısı 2.58 mg KOH/g olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.2’de görülen 7 tekrarlı deneyin vakum öncesi asit sayıları arasındaki farklılıkların esterifikasyon deneyi sırasında BHET monomerleri ile adipik asitlerin reaksiyon verimine bağlı olarak oluşan serbest asit sayılarıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Vakum sonrası asit sayıları arasındaki farklılıkların ise vakum öncesindeki reaksiyon verimleriyle bağlantılı olarak geri kazanılan DEG miktarı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Vakum sırasında geri kazanılan DEG miktarı arttıkça, vakum öncesine göre asit sayısının arttığı düşünülmektedir.



Şekil 7.1 PET poliester poliöl FTIR analizi

Şekil 4.3’te 3493 cm⁻¹ dalga boyunda dietilen glikol ve gliserolden kaynaklı -OH piki [30], 2948-2872 cm⁻¹ dalga boyları arasında poliöl zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan -CH₂ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [30], 1719 cm⁻¹’de PET yapısında bulunan ester bağından kaynaklı C=O piki [31], 1267 cm⁻¹’de PET poliester poliölün yapısında bulunan aromatik esterden kaynaklı C-O piki [30], 730 cm⁻¹’de PET yapısında bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [31] görülmüştür. Glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası PET

poliester poliölün 3493 cm^{-1} dalga boyunda görülen -OH pikinin azaldığı, 1719 cm^{-1} 'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür. Şekil 4.4'te glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası geri kazanılmış dietilen glikoller ile sentezlenen PET poliester poliölün FTIR analizi gösterilmektedir.



Şekil 7.2 Geri kazanılmış PET poliester poliölün FTIR analizi

Şekil 4.4'te 3505 cm^{-1} dalga boyunda dietilen glikol ve gliserolden kaynaklı -OH piki [30], 2951-2873 cm^{-1} dalga boyları arasında poliöl zincirlerinin yapısında bulunan tekrarlayan -CH₂ yapılarından kaynaklı -CH pikleri [30], 1720 cm^{-1} 'de PET yapısında bulunan ester bağından kaynaklı C=O piki [31], 1267 cm^{-1} 'de PET poliester poliölün yapısında bulunan aromatik esterden kaynaklı C-O piki [30], 730 cm^{-1} 'de PET yapısında bulunan aromatik benzen halkasından kaynaklı -CH piki [31] görülmüştür.

Glikoliz, esterifikasyon ve vakum sonrası PET poliester poliölün 3505 cm^{-1} dalga boyunda görülen -OH pikinin azaldığı, 1720 cm^{-1} 'de görülen ester pikinin arttığı görülmüştür.

8 SONUÇ

PET poliester poliollerin vakum sonrası hidroksil sayıları 142.00- 183.00 mg KOH/g arasında, fonksiyonaliteleri 2.07- 2.10 hidroksil grup sayısı/mol arasında, molekül ağırlıkları 637- 827 g/mol arasında değişmektedir. PET poliester polioller piyasadaki muadil ürünlerle karşılaştırıldığında bazı karakteristik özelliklerin birbirine çok yakın ya da benzer olduğu görülmüştür. Bu sebeple PET poliester polioller, hem esnek poliüretan köpük sentezinde kullanım için gerekli şartları sağlamış hem de poliester poliollerde olması gereken karakteristik özellikleri sağlamıştır. PET poliester polioller sentezinde sırasıyla glikoliz ve esterifikasyon reaksiyonları uygulanmış, her iki reaksiyon için de kalay katalizörü kullanılmıştır. Reaksiyonların başarıyla tamamlanması sebebiyle katalizör seçiminin uygun olduğu düşünülmektedir. Vakum öncesinde altın renginden kehribar rengine değişen tonlarda PET poliester polioller elde edilmekte ve bu renk farklılıklarının deney süreleri, azot miktarı, azot verilme süreleri ve PET parçacıklarının değişen şeffaf-mavi oranlarından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ortamdan uzaklaştırılan DEG sebebiyle vakum sonrasında ise oldukça koyu renkte PET poliester polioller edilmektedir. Vakum öncesi ve sonrasında PET poliester poliollerden numune alınmış ve sentez üstünden 9 ay geçmesine rağmen herhangi bir faz ayrımı ya da çökme görülmemiş olup stabil ürün eldesi sağlanmıştır. Elde edilen PET poliollerle kompozit çalışmaları kapsamında PET-Bentonit kompozitleri yapılmıştır. Farklı formülasyonlarda PET-Bentonitler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerde, kompozit içerisindeki bentonit miktarının artmasıyla birlikte polimerin kararlılığının arttığı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] ACAR, I., 2003, Polietilen Tereftalat (PET)'in Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünlerle Modifikasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] TÜRK, Z., 2015, Organo Modifiye Nanokil/Polietilen Tereftalat (PET) Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Y.Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] AKAR, A., 1989, Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul.
- [4] of Inorganic TÜRK, Z., MADAKBAŞ, S., ŞEN, F., KAHRAMAN M.V.(2017), Thermal and Morphological Properties of Organo Modified Nanoclay Polyethylene Terephthalate Composites, *Journal and Organometallic Polymers and Materials*, 27, pp. 31–36
- [5] Joseph, T. M., Azat, S., Ahmadi, Z., Jazani, O. M., Esmacili, A., Kianfar, E., ... & Thomas, S. (2024). Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 100673.
- [6] KÜÇÜKGÜL, E.Y. KIRŞEN D., S., 24-27 Ekim 2007, PET Şişenin Yaşam Döngü Analizi, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, İzmir, 490-501.
- [7] Guo, Z., Adolfsson, E., & Tam, P. L. (2021). Nanostructured micro particles as a low-cost and sustainable catalyst in the recycling of PET fiber waste by the glycolysis method. *Waste Management*, 126, 559-566.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Rieckmann, T., Volker, S., (2003). In *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*; Scheirs, J., Long, T.E., John Wiley and Sons, 52, West Sussex, UK.
- [11] Cornell, D.D. (2003) Recycling Polyesters by Chemical Depolymerization. In J. Scheirs, Ed., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. John Wiley & Sons, Ltd, pp.565–590.

- [12] Yüce, E., & Kılıç, M. (2016). PVC ve PET Atıkların Seçimli Flotasyonu Bölüm 1: Plastikler; Çevresel Etkileri; Geri Dönüşümü. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29(2), 79-94. <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.242821>
- [13] Welle, Dr.F. (2018) The Facts about PET. PETCORE EUROPE Conference 2018, 07-08 February, Belgium.
- [14] Xin, J., Zhang, Q., Huang, J., Huang, R., Jaffery, Q.Z., Yan, D., Zhou, Q., Xu, J. and Lu, X. (2021) Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. *Journal of Environmental Management*, 296, p.113267.
- [15] Choudhary, K., Sangwan, K.S. and Goyal, D. (2019) Environment and economic impacts assessment of PET waste recycling with conventional and renewable sources of energy. *Procedia CIRP*. 26th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference. 7- 9 May, USA.
- [16] Jeya, G., Dhanalakshmi, R., Anbarasu, M., Vinitha, V., & Sivamurugan, V. (2022). A short review on latest developments in catalytic depolymerization of Poly (ethylene terephthalate) wastes. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(1), 100291.
- [17] Delle Chiaie, K. R., McMahon, F. R., Williams, E. J., Price, M. J., & Dove, A. P. (2020). Dual-catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate (PET). *Polymer Chemistry*, 11(8), 1450-1453.
- [18] Ongpeng, J. M. C., Barra, J., Carampatana, K., Sebastian, C., Yu, J. J., Aviso, K. B., & Tan, R. R. (2021). Strengthening rectangular columns using recycled PET bottle strips. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 24(2), 405-413.
- [19] Nasir, N. H. M., Usman, F., & Saggar, A. (2022). Development of composite material from Recycled Polyethylene Terephthalate and fly ash: Four decades progress review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 100280.
- [20] Al-Sabagh, A. M., Yehia, F. Z., Eshaq, G., Rabie, A. M., & ElMetwally, A. E. (2016). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 53-64.
- [21] SCHEIRS, J., 2001, *Polymer Recycling Science, Technology and Applications*, Wiley Series in Polymer Science, 0-471-970549.
- [22] Mardanov, A. (2020) Waste PET Recycling and Production of Polyols, State Oil Company of Azerbaijan Republic Baku Higher Oil School.

- [23] Li, S., Vela, I. C., Järvinen, M., & Seemann, M. (2021). Polyethylene terephthalate (PET) recycling via steam gasification–The effect of operating conditions on gas and tar composition. *Waste Management*, 130, 117-126.
- [24] BLACKMON, K. P., FOX, D. W., SHAFER, S. J., 1990, Process for Converting PET Scrap to Diamine Monomers, U.S. Patent, 4.973.746.
- [25] Tarannum, N., Khan, R., Ansari, S., Agrawal, R., Mishra, S., Ubaidullah, M., & Al-Kahtani, A. A. (2022). Chemical depolymerization of recycled PET to oxadiazole and hydrazone derivatives: Synthesis, characterization, molecular docking and DFT study. *Journal of King Saud University-Science*, 34(1), 101739.
- [26] Tian, L., Skoczynska, E., Siddhanti, D., van Putten, R. J., Leslie, H. A., & Gruter, G. J. M. (2022). Quantification of polyethylene terephthalate microplastics and nanoplastics in sands, indoor dust and sludge using a simplified in-matrix depolymerization method. *Marine Pollution Bulletin*, 175, 113403.
- [27] Bamigboye, G. O., Tarverdi, K., Umoren, A., Bassey, D. E., Okorie, U., & Adediran, J. (2021). Evaluation of eco-friendly concrete having waste PET as fine aggregates. *Cleaner Materials*, 2, 100026.
- [28] KÖROĞLU, Z., 2003, Farklı Yoğunluk ve Türdeki Esnek Poliüretan Köpükler için Glikolize Atık Polietilen Tereftalat Parçacıklarından PET Poliester Poliol Sentezi, Y.Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

2020 yılında Marmara Üniversitesi Kimya bölümünden mezun oldum. Çalışma hayatıma 2022 yılında Kimya öğretmenliği yaparak başladım.2021 yılında Marmara Üniversitesi Polimer Bilimi Ve Teknolojisi anabilim dalında yüksek lisans eğitimime başladım.2.BİLSEL Uluslararası Sur Bilimsel Araştırmalar Kongresi’nde “Geri Kazanılmış PET Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması” başlıklı tezimi sundum.

