



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EPOKSİ BAZLI ÇAR KOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİNE POLİ(ETİLEN
TEREFTALAT) ATIĞININ FARKLI PİROLİZ
SICAKLIĞININ ETKİSİ

Alize YÜCEL

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı

Şubat-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Alize YÜCEL tarafından hazırlanan “Epoksi Bazlı Çar Kompozitlerinin Özelliklerine Poli(etilen tereftalat) Atığının Farklı Piroliz Sıcaklığının Etkisi” adlı tez çalışması 18/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Yrd.Doç.Dr. Mustafa Esen MARTI

Danışman

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Üye

Yrd.Doç.Dr. Alaaddin CERİT

İmza

.....
.....
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 15201091 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Alize YÜCEL

21.12.2017



ÖZET

YÜKSEK LİSANS

EPOKSİ BAZLI ÇAR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNE POLİ(ETİLEN TEREFALAT) ATIĞININ FARKLI PİROLİZ SICAKLIĞININ ETKİSİ

Alize YÜCEL

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2018, 76 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Yrd. Doç. Dr. Alaaddin CERİT

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Bu çalışmada önemli bir katı atık problemi olan termoplastik atıklardan yıkanmamış ve yıkanmış poli(etilen tereftalat) türü plastik, atıklar epoksi kompozit malzemelerin hazırlanması için 300-700 °C aralığında piroliz edilerek ham madde olarak geri dönüştürülmüştür. Yapılan piroliz deneyleri sonucunda, piroliz katı ürünü olan çar verimi yıkanmamış ve yıkanmış grup için sırasıyla %18.32-20.15 ve %17.13-37.89 değerlerini alarak piroliz sıcaklığına bağlı olarak azalmıştır. Çarların karakterizasyonu için FTIR, TGA ve SEM analizleri kullanılmıştır. Piroliz sıcaklığı arttıkça çarın aromatik yapısı ve buna bağlı olarak termal dayanımı artmıştır.

Çarlarla elde edilen kompozitlerin mekanik, termal, su sorpsiyonu ve elektriksel iletkenlik özelliklerine atık plastik yıkama işleminin ve çar oranının etkisi incelenmiştir. Kompozitlerin morfolojik yapıları SEM ile incelenmiştir. Çekme dayanımı, tüm piroliz sıcaklıklarında elde edilen çar oranına bağlı olarak artmış ve tüm piroliz sıcaklıklarında PET_{yıkanmamış} çarı kompozitleri için en uygun oran %30 iken PET_{yıkanmış} çarı kompozitleri için %50'lik oran en uygun oran olarak belirlenmiştir. Bu oranlardaki çekme dayanımı değerleri yıkanmamış ve yıkanmış PET çarları için sırasıyla 97-136 MPa ve 94-124 MPa aralığında değişmiştir. Kompozitlerin TGA analizi, PET çarlarının termal dayanıklılığının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Tüm kompozitler yarıiletken bulunup iletkenlikleri 10^{-8} - 10^{-3} S cm⁻¹ aralığında değişmiş ve piroliz sıcaklığının artması ile elektriksel iletkenliğin de arttığı tespit edilmiştir. Plastiğin piroliz sıcaklığı kompozitlerin su sorpsiyonunda genelde etkili olmamış ve %0,2-1 aralığında değişmiştir. Kompozitlerin çekme dayanımı ile su sorpsiyonunun bir yıl oda şartlarında bekleme süresince fazla değişmediği görülmüş, fakat donma-çözme işlemine tabi tutulmuş her iki tür kompozitin çekme uzaması ve çekme dayanımı değerlerinde çok az bir azalma olmuştur.

Anahtar Kelimeler: epoksi reçine, PET, çar, kompozit

ABSTRACT

MS THESIS

EFFECT OF DIFFERENT PYROLYSIS TEMPERATURE OF THE POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) WASTE ON THE PROPERTIES OF EPOXY BASED CHAR COMPOSITES

Alize YUCEL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Prof.Dr. Gulnare AHMETLI

2018, 76 Pages

Jury

**Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
Asst. Prof. Dr. Alaaddin CERIT
Asst. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI**

In this study, plastic wastes such as untreated and washed poly (ethylene terephthalate) were pyrolyzed at 300-700 °C for the preparation of epoxy composite materials from thermoplastic wastes, which is an important solid waste problem, and recycled as raw material. As a result of the pyrolysis experiments, pyrolysis solid product char yield decreased by pyrolysis temperature by taking values of 18.32-20.15% and 17.13-37.89% for the unwashed and washed group, respectively. FTIR, TGA and SEM analyzes were used for the characterization of the chars. As the pyrolysis temperature increases, the aromatic structure of the char and thus its thermal resistance increases.

The effect of waste plastics washing process and char ratio on mechanical, thermal, water sorption and electrical conductivity properties of char based composites were investigated. Morphological structures of the composites were examined by SEM. The tensile strength increased with the char ratio obtained at all pyrolysis temperatures and the optimal ratio for PET_{unwashed} char composites was determined as 30% while for all PET_{washed} pyrolysis char composites 50% was the optimal ratio. The tensile strength values at these ratios varied between 97-136 MPa and 94-124 MPa for unwashed and washed PET chars, respectively. TGA analysis of composites has shown that PET chars is significantly increased that the thermal stability. All composites were found to be semiconductors, their conductivities varied between 10^{-8} - 10^{-3} S cm⁻¹, and the electrical conductivity increased with increasing pyrolysis temperature. The pyrolysis temperature of plastics was not generally effective in the water sorption of composites and ranged from 0.2 to 1%. The tensile strength of the composites showed that the water sorption did not change much during the one-year waiting period in the room conditions, but the tensile strength and tensile strength values of the two types of composites subjected to freeze-thawing were slightly reduced.

Keywords: epoxy resin, PET, char, composite

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca danışmalığımı yapan, tez çalışmalarım kapsamında iyi bir çalışma ortamı sunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye akademik kariyerime yaptığı paha biçilemez katkılardan dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca bu tez çalışmasının planlanmasında ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen sayın hocama sonsuz minnetlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca deneylerinin yapılmasında bana destek olan Sayın hocalarım Doç.Dr. Esra YEL'e; Arş. Gör. Dr. Merve SOĞANCIOĞLU'na; Arş.Gör. Dr. Süheyla KOCAMAN'a;

Finansal destekleriyle tez çalışmamı sorunsuz yürütmemi sağlayan TÜBİTAK'a ve Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne;

Her zaman yanımda olan anne ve babama teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca aldığım her kararda maddi ve manevi arkamda duran, özellikle yüksek lisansa başlama ve devam sürecinde bana güvenini her zaman hissettiğim biricik ağabeyim Harun YÜCEL'e bu tez çalışmamı ithaf ediyorum.

Alize YÜCEL

KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Plastikler.....	2
1.1.1. Poli(etilen tereftalat)	4
1.1.1.1.PET üretim yöntemleri	5
1.1.1.2. PET kullanım alanları.....	7
1.1.2. Polipropilen (PP)	8
1.1.3. Polistiren(PS).....	8
1.1.4. Polietilen (PE)	9
1.2. Atık Plastikler	10
1.2.1. Plastik kullanımının Türkiye ve dünyadaki durumu	12
1.2.1.1. Dünya plastik malzeme üretimi	12
1.2.2. Plastik atıkların geri dönüşümü	13
1.2.2.1. Mekanik geri dönüşüm	13
1.2.2.2. Enerji geri dönüşümü(Yakma).....	14
1.2.2.3. Kimyasal geri dönüşüm	14
1.2.3. Geri kazanılmış PET'in kullanımı	16
1.3. Kompozit Malzemeler.....	17
1.3.1. Lif katkılı kompozitlerde kullanılan matris malzemeler	19
1.3.1.1. Metal matris malzemeleri	19
1.3.1.2. Polimer matris malzemeleri	20
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	22
2.1. Pirolizle İlgili Çalışmalar	22
2.1.1. PET pirolizi ve oluşan çar içerikli yapılan çalışmalar	24
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	26
3.1.1. Ticari epoksi reçine (ER)	26
3.1.2. Sertleştirici (Kürleştirici)	26
3.1.3. Hızlandırıcı.....	27
3.1.4. Çar.....	27
3.2. Atık PET'in Parçalanması.....	27

3.3. Atık PET'in Yıkınması.....	28
3.4. Atık PET'in Pirolizi	29
3.5. Kompozit Hazırlama Yöntemi	29
3.6. Kompozitlerin Donma-Çözme İşlemi.....	30
3.7. Çar ve Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	30
3.7.1. SEM analizi	30
3.7.2. FTIR analizi.....	31
3.7.3. Mekanik karakterizasyon	31
3.7.3.1. Çekme testi	32
3.7.3.2. Sertlik	32
3.7.4. Termogravimetrik analiz	33
3.7.5. Elektriksel iletkenlik ölçümü.....	33
3.7.6. Su sorpsiyonu testi	34
3.8. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	34
4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	36
4.1. PET Atığının EDX Analizi	36
4.2. PET Atığının TGA Analizi	37
4.3. Piroliz Sıcaklığının ve Yıkama Ön İşleminin Çar Ürün Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkisi.....	38
4.3.1. Çar verimi.....	38
4.3.2. Çar numunelerinin karakterizasyonu	39
4.3.2.1. FTIR analizi	39
4.3.2.2. SEM analizi.....	45
4.3.2.3.TGA analizi.....	46
4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	49
4.3.1. SEM analizi	49
4.3.2. Piroliz sıcaklığının ve çar oranının kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi.....	50
4.3.3. Piroliz sıcaklığının ve çar oranının kompozitlerin elektriksel iletkenliği üzerine etkisi	53
4.3.4. 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen çar oranının kompozitlerin termal özelliklerine etkisi	55
4.3.4. Piroliz sıcaklığının ve çar dozunun kompozitlerin su sorpsiyonu özellikleri üzerine etkisi	60
4.3.5. Bir yıl bekleme süresinin ve donma-çözme işleminin kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkisi	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	69
5.1. Sonuçlar	69
5.2. Öneriler	70
ÖZGEÇMİŞ.....	75

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Etilen ve stiren monomeri	3
Şekil 1.2. Poli(etilen tereftalat)'ın kimyasal yapısı	4
Şekil 1.3. PET üretiminin kimyasal denklemi (Acar, 2003).....	6
Şekil 1.4. Dimetilentereftalat ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi.....	7
Şekil 1.5. Tereftalik asit ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi	7
Şekil 1.6. Polipropilenin oluşumu	8
Şekil 1.7. Polistiren oluşumu	9
Şekil 1.8. 2010-2015 yılları arası dünya plastik malzeme üretimi-milyon ton.....	12
Şekil 1.9. Dünya plastik üretiminin bölgesel dağılımı	12
Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçine.....	26
Şekil 3.2. Sikloalifatik poliamin	26
Şekil 3.3. 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol'ün kimyasal yapısı	27
Şekil 3.4. Piroliz katı ürünü çar.....	27
Şekil 3.5. Plastik kırma makinesi	28
Şekil 3.6. Parçalanmış atık PET	28
Şekil 3.7. Kalıplanmış kompozitlerin boyutu	30
Şekil 3.8. Kalıba dökülmüş epoksi kompozit numuneleri	30
Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu	31
Şekil 3.10. FTIR spektrofotometresi	31
Şekil 3.11. Çekme testi cihazı	32
Şekil 3.12. Sertlik ölçüm cihazı	33
Şekil 3.13. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı	34
Şekil 4.1. PET atığının TGA eğrisi	37
Şekil 4.2. Yıkanmamış PET'in 300 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	39
Şekil 4.3. Yıkanmamış PET'in 400 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	40
Şekil 4.4. Yıkanmamış PET'in 500 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	40
Şekil 4.5. Yıkanmamış PET'in 600 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	41
Şekil 4.6. Yıkanmamış PET'in 700 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	41
Şekil 4.7. Yıkanmış PET'in 300 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	42
Şekil 4.8. Yıkanmış PET'in 400 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	43
Şekil 4.9. Yıkanmış PET'in 500 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu	43
Şekil 4.10. Yıkanmış PET'in 600 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu ...	44
Şekil 4.11. Yıkanmış PET'in 700 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu ...	44
Şekil 4.12. PET _{yıkanmamış} ve PET _{yıkanmış} atığının pirolizinden elde edilen çar ürünün SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.13. 300 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET _{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi	46
Şekil 4.14. 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET _{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi	46
Şekil 4.15. 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET _{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi	47
Şekil 4.16. 300 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET _{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi	47
Şekil 4.17. 700 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET _{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi	48
Şekil 4.18. Farklı PET piroliz sıcaklıklarında ER/PET _{yıkanmamış} çarı (%30) kompozitlerinin SEM görüntüleri	50
Şekil 4.19. Farklı PET piroliz sıcaklıklarında ER/PET _{yıkanmamış} çarı (%10) kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.20. Saf ER'nin TGA eğrisi.....	55
Şekil 4.21. ER/PET _{yıkanmamış} %10 çarı kompozitinin TGA eğrisi	56
Şekil 4.22. ER/PET _{yıkanmamış} 30 çarı kompozitinin TGA eğrisi.....	56
Şekil 4.23. ER/PET _{yıkanmamış} %50 çarı kompozitinin TGA eğrisi	57

Şekil 4.24. ER/PET _{yıkanmış} %10 çarı kompozitinin TGA eğrisi	57
Şekil 4.25. ER/PET _{yıkanmış} %30 çarı kompozitinin TGA eğrisi	58
Şekil 4.26. ER/PET _{yıkanmış} %50 çarı kompozitinin TGA eğrisi	58
Şekil 4.27. a) PET _{yıkanmamış} ; b) PET _{yıkanmış} plastik çarı kompozitlerinin mg/g olarak su tutma grafikleri.....	61
Şekil 4.28. Bir yıl bekletilen: a) yıkanmamış; b) yıkanmış PET plastik çarı kompozitlerinin mg/g olarak su tutma grafikleri	66
Şekil 4.29. Bir yıl bekletilmiş ve donma–çözme işlemine tabi tutulmuş: a) yıkanmamış; b) yıkanmış PET plastik çarı kompozitlerinin mg/g olarak su tutma grafikleri	67



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Plastiklerin geri dönüşüm.....	4
Çizelge 1.2. PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 1.3. Türkiye'de kişi başına üretilen katı atık miktarı.....	11
Çizelge 1.4. Piroliz için başlıca çalışma şartları	16
Çizelge 1.5. Geri dönüşümde kullanılan polimerler	17
Çizelge 3.1. Kompozitlerde kullanılan malzemelerin oranları	29
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	35
Çizelge 4.1. Yıkanmamış PET'in elementel bileşimi	36
Çizelge 4.2. Yıkanmamış PET plastiğinin bozunma sıcaklıkları	37
Çizelge 4.3. Yıkanmamış PET plastiğinin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı değişimleri	37
Çizelge 4.4. PET atığının farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün (çar) verimleri.....	38
Çizelge 4.5. FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi için kullanılan dalga sayısı aralıkları (Erdik, 2008)	42
Çizelge 4.6. PET _{yıkanmamış} plastik atığı piroliz çarının bozunma sıcaklıkları	47
Çizelge 4.7. PET _{yıkanmamış} plastik atığı piroliz çarının sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı değişimleri	48
Çizelge 4.8. PET _{yıkanmamış} çarı oranının ve piroliz sıcaklığının kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi	52
Çizelge 4.9. PET _{yıkanmamış} çarı oranının ve piroliz sıcaklığının kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi	52
Çizelge 4.10. ER/ PET _{yıkanmamış} çarı kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri	54
Çizelge 4.11. ER/ PET _{yıkanmamış} çarı kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değerleri	54
Çizelge 4.12. Saf epoksi reçine ve kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları	59
Çizelge 4.13. Saf epoksi reçine ve kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri ..	60
Çizelge 4.14. Kompozitlerin su tutma hızları ve su doygunluğuna ulaşma süreleri.....	62
Çizelge 4.15. Yıkanmamış ve yıkanmış PET çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin mekanik özellikleri.....	63
Çizelge 4.16. Yıkanmamış ve yıkanmış PET çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin mekanik özelliklerine donma-çözme işleminin etkisi	64
Çizelge 4.17. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları.....	64
Çizelge 4.18. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri.....	64
Çizelge 4.19. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları	65
Çizelge 4.20. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri.....	66
Çizelge 4.21. Bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerin su tutma hızları	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g	: Gram
°C	: Celcius
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre
T _g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı

Kısaltmalar

ER	:Epoksi reçine
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
LOI	: Sınırlayıcı Oksijen İndeksi
BBS	: Birinci Bozunma Sıcaklığı
İBS	: İkinci Bozunma Sıcaklığı
T ₅ , T ₁₀ , T ₅₀	: %5, %10 ve %50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan nüfus ve meydana gelen teknolojik gelişmelerle birlikte plastik malzemelerin kullanım alanlarıyla iletişim, tıp, tarım ve gıda başta olmak üzere çok çeşitli sektörlerde karşılaşmaktayız.

Hammadde kaynağı çoğunlukla petrol olan plastikler, özellikle hafif olmalarının yanı sıra yumuşak ve esnek olmaları, kolay hasara uğramamaları, elektrik ve yüksek ısı izolasyonu sağlamaları, korozyona uğramaz ve paslanmaz olmaları, kolay şekil alabilmeleri gibi özellikleri bakımından, günlük hayatımızda oldukça geniş bir uygulama alanına sahiplerdir (Pehlivan ve ark., 2004). Plastik üretimi ve tüketimi, ilk sentetik polimerlerin endüstriyel ölçekli üretiminden bu yana devamlı artmaktadır. Bu durum son yıllarda plastik atık sorununu gündeme getirmiş ve araştırmaların odak noktası haline gelmiştir (Al-Salem ve ark., 2009). Endüstriyel ve günlük olarak kullanılmakta olan malzemeler özellikle de tek seferlik kullanılıp çöpe atılan ambalajlama amaçlı kullanılan plastikler bütün katı atıkların içerisinde %18'lik bir paya sahiptir (Chung ve ark., 2010).

Plastik dışında metal, kağıt, tekstil atıkları ve cam gibi atıklar değerlendirilebilir olup bir takım kimyasal ve fiziksel işlemlerden geçirilerek yeni bir ürüne ya da bir hammaddeye dönüştürülmeleri sağlanır (Kan, 2007). Doğada parçalanma süreleri plastikler için genellikle nikel, demir, cam, alüminyum gibi inorganik maddelere göre düşükken, kağıt ve ağaca göre yüksektir. Plastiklerin doğadaki ömürleri 100 yılın üzerindedir ve fiziksel olarak parçalanabilmektedirler. Bu yüzden araştırma konularında plastik atıkların geri dönüşümü ve atıkların enerji olarak değerlendirilme çalışmaları hızla devam etmektedir (Akhtar ve ark., 2000).

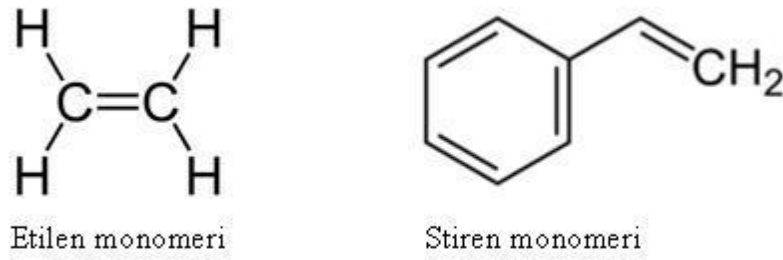
Plastik tüketimindeki bu artış, oluşan atıkların bertarafı konusunda da sosyal ve çevresel sorunlar oluşmasına yol açmıştır. Günümüzde yaygın olarak plastik atıkların bertarafı için arazi doldurma işlemi uygulanmaktadır. Ancak, plastikler petrol türevli malzemelerdir ve başlıca hidrokarbon içermesinin yanında, stabilizatörler, renklendiriciler ve antioksidanlar gibi istenmeyen katkı maddeleri de içermektedir. Depolama alanlarının giderek azalması, patlayıcı gaz üretim gibi çevresel sebeplerden dolayı arazi doldurma yöntemi ile plastik atıkların bertaraf edilmesi istenmemektedir. 2000'li yılların başında plastik atıkların büyük bir miktarı %65-70 arazi doldurma ile bertaraf edilmiş ve geri kazanım oranı sadece %30-35 olmuştur. İlerleyen yıllarda bu

oran artarak arazi doldurma ile bertaraf ve geri kazanım birbirine yakın hale gelmiştir (Anonim, 2008a). 2005 yılında Batı Avrupa'da 47.5 milyon ton plastik tüketimi olmuştur ve oluşan plastik atık miktarı ise 22 milyon tona ulaşmıştır. Bu atıklardan AYPE, YYPE, PS, PP, PVC ve PET türü plastik atıklar %74'ünü oluşturmaktadır. Oluşan atık plastiklerin ise %53'ü arazi depolamada, %16'sı mekanik geri kazanımla, %2'si hammadde kaynağı olarak ve %29'u enerji kazanım yöntemi ile değerlendirilmiştir (Subramanian, 2000).

Plastik atıkların çevresel ve ekonomik olarak uygulanabilir olabilmesi açısından çeşitli geri dönüşüm ve geri kazanım yöntemleri ortaya çıkmıştır. Plastik atık işleme ve geri dönüşüm prosesleri; mekanik geri kazanım, enerji geri kazanımı ve kimyasal geri dönüşüm olarak 3 ana gruba ayrılır. Mekanik geri dönüşümde kirleticiler atıklardan uzaklaştırılarak yeniden işleme alınırlar. Kimyasal geri dönüşüm ise polimerlerin kimyasallara ve ikincil değerli maddelere dönüştürülmesidir. Enerji geri dönüşümü, atık plastik malzemelerin yakılarak geri kazanım sağlandığı bir yöntemdir (Li ve ark., 2001).

1.1. Plastikler

Polimerler, karbon atomunun oksijen, hidrojen, azot, diğer inorganik ve organik elementlerle oluşturduğu, basit ve en küçük molekül olan monomerlerin (Şekil 1.1), yani yapı taşlarının kovalent bağlarla bağlanmaları sonucu ortaya çıkan yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincirli bileşiklerdir. Polimerleşme yöntemiyle elde edilen plastikler, direkt olarak ana yapıdaki polimerden saf halde üretilebileceği gibi, istenilen plastiğin özelliklerine göre bir takım katkı maddeleri eklenerek de üretim prosesi gerçekleştirilir. Bu katkı maddeleri ise güneş ışığına karşı koruyucular, plastikleştiriciler, antioksidanlar, antistatik ajanlar, kaydırıcılar, renklendiriciler, birleştirici ajanlar, dolgu maddeleri, ısı stabilizörler, viskozite düşürücülerdir (Saçak, 2005).



Şekil 1.1. Etilen ve stiren monomeri (Saçak, 2010)

Plastik, ilk kez 1851 yılında, doğal maddelerin yerine kullanılabilen bir kimyasal madde olarak ortaya çıkmıştır. 1862 yılında kauçuğun keşfi ile beraber, insan yapımı ilk plastiği Alexander Parkes, Londra’da uluslararası bir sergiye kauçuğun yapabildiği tüm özelliklere sahip fakat daha ucuz bir madde olarak çıkartmıştır. Alexander Parkes’in bu yeni buluşu Avrupa ve ABD’de birçok çalışma yapılarak geliştirilmiş ve elde edilen birikimler 1920’de naylon, 1927 yılında ise modern anlamda kullandığımız plastiğin icat edilmesini sağlamıştır (Eraslan ve ark., 2007). Plastikler, hafif oluşları, kolay şekil alabilmeleri, elektrik ve ısı iletkenliklerinin düşük olması, kimyasal etkilere ve korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermeleri, maliyetlerinin az olması, esnek ve bazı türlerinin saydam olmaları, yeniden kullanılabilir olmaları gibi kullanım avantajları nedeniyle günlük hayatımızda oldukça geniş bir yere sahiplerdir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

Plastikler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre genel olarak iki grupta incelenirler; termoplastikler ve termosetler.

Termoplastik, ısı ile yumuşayan anlamına gelir. Düz ve dallanmış zincir yapısındaki polimerler ısıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra akışkan ve kıvamlı bir hale gelirler, viskoziteleri düşer. Termoplastikler bu yumuşama noktasının üzerindeki sıcaklığa çıkarılarak uygun bir sistemle kalıplara doldurulur ve soğutulur. Böylece elde edilmek istenen şeklindeki plastik malzemeye dönüştürülür. Eritilip tekrar soğutulur ve defalarca yeniden şekillendirilebilirler. Termoplastiklerin en önemli özelliği budur ve termosetlere göre daha ekonomiktir. Bazı termoplastik çeşitleri; Polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC), poli(etilen tereftalat) (Ay, 2013; Lindstad ve ark.).

Termoset plastikler, ısıtıldıkları zaman sertleşip tekrar yumuşamayan polimerlerdir. Çapraz bağlı olmaları sebebiyle aldıkları şekli korurlar ve sağlamlardır. Termoplastiklerin aksine ısıtıldıkça daha da sertleşirler. Polimerleşme süreçlerinin geri

dönüşümü yoktur. En yaygın kullanılan termosetler epoksi, polyester, poliüretan ve fenolformaldehittir (Basan, 2001).

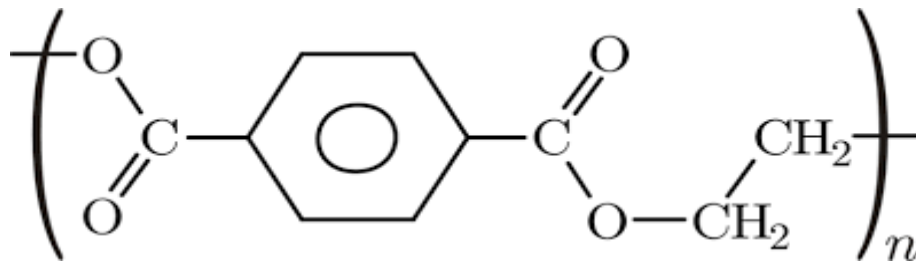
En sık kullanılan termoplastik çeşitleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Plastiklerin geri dönüşüm (Anonim, 2012)

Plastik Adı	Kısaltması	Kodu	Ambalaj üzerinde görünen hali
Poli(etilen tereftalat)	PET	1	
Yüksek yoğunluklu polietilen	HDPE	2	
Poli(vinil klorür)	PVC	3	
Düşük yoğunluklu polietilen	LDPE	4	
Polipropilen	PP	5	
Polistiren	PS	6	
Diğerleri	OTHER	7	

1.1.1. Poli(etilen tereftalat)

Poli(etilen tereftalat) birçok uluslararası firma tarafından PET, PETE, PETP gibi kısaltmalarla adlandırılıp üretilmektedir. Meşrubat şişelerinden paketlemeye, lastiklerin güçlendirilmesinden dokumacılığa kadar geniş uygulama alanına sahip olan bu polimer, yüksek performanslı ve düşük maliyetli bir termoplastiktir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Poli(etilen tereftalat)’ın kimyasal yapısı (Nikles ve Farahat, 2005)

Isıl işlenmesine bağlı olarak, yarı kristal ya da amorf halde bulunur. Daha çok kristal yapıya sahip PET malzemenin erime sıcaklığı 265 °C olup, ticari PET için ise

255-265 °C arasındadır. Erime sıcaklığında bulunan PET, camsı geçiş sıcaklığının daha altında bir sıcaklığa kadar soğutulduğu zaman daha saydam ve amorf bir yapı oluşur. Bu katı amorf PET, camsı geçiş sıcaklığının daha üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman ise %30 kristal yapıya sahip yarı kristal PET eldesi sağlanır.

PET, diğer termoplastiklerle karşılaştırıldığında, bazlara, zayıf asitlere ve bir çok çözücüye karşı yüksek dayanım göstermekle beraber, sertlik, parlaklık, sağlamlık ve yüksek darbe dayanımı gibi özellikleri ile (Çizelge 1.2) de fark yaratan iyi bir mühendislik polimeridir. İşlenebilirlik, renklendirilebilirlik, kimyasal maddelere karşı olan kararlılığı ve termal özelliklerinden ötürü birçok sektörde tercih edilen bir ambalaj malzemesidir. Özellikle sıvı gıda ve alkolsüz içeceklerin ambalajlanmasında önemli bir materyaldir (Ahrabi, 2009).

Çizelge 1.2. PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anabal, 2007)

Özellik	Test Metodu	Değer
Moleküler ağırlık	-	192 (g/mol)
Mark-Houwink Parametreleri	-	$K=3,72 \times 10^{-2}$ (mL/g)=0,73
Ortalama Molekül Ağırlığı	-	30000-80000 (g/mol)
Yoğunluk	-	1,41 (g/cm ³)
Camsı Geçiş Sıcaklığı	DSC	69-115°C
Erime Sıcaklığı	DSC	265°C
Kırılma Kuvveti	Tensile	50 (Mpa)
Çekme Dayanımı	-	1700 (Mpa)
Deformasyona Uğradığı En Düşük Gerilme Değeri	Tensile	4 (%)
Darbe Dayanımı	ASTM D256-86	9/0 (J/m)
Su Absorpsiyonu (24 saat sonra)	-	0,5 (%)

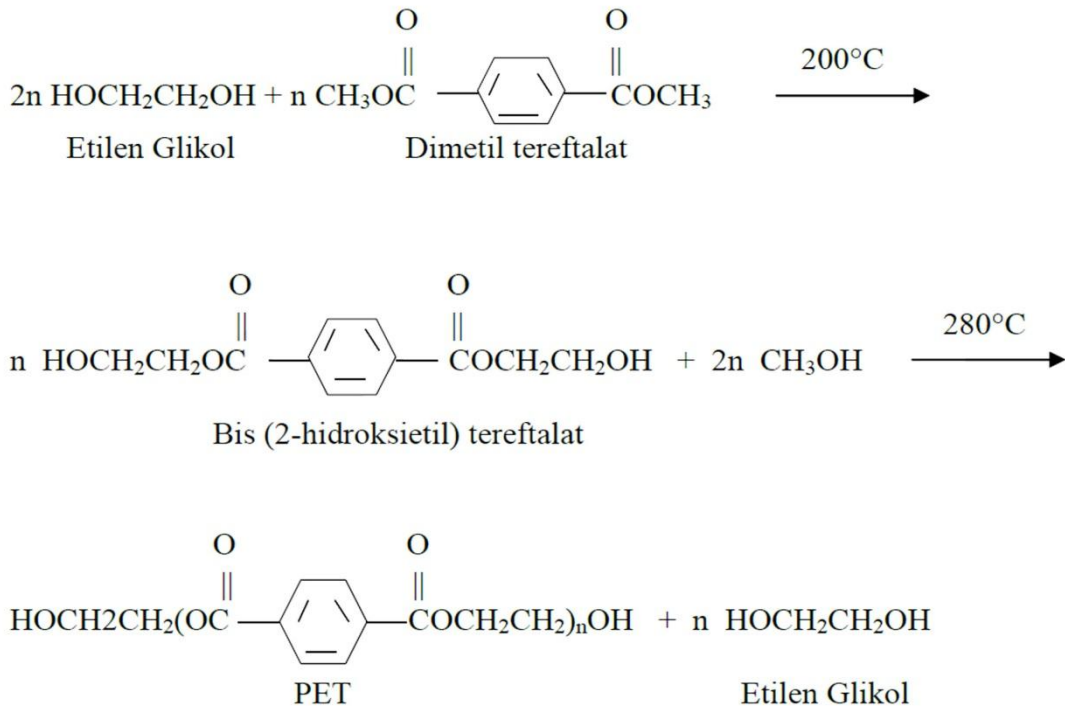
1.1.1.1. PET üretim yöntemleri

İki ayrı yöntem ile PET üretimi yapılabilmektedir. Klasik yöntem olan PET'in kesikli olarak üretildiği durumda üç aşamalı bir üretim süreci vardır. Birinci aşamada dimetil tereftalat 160°C'da eritilir ve etilen glikol ile 150-200 °C sıcaklıkta hafif bazik katalizörler ile tepkimeye sokularak ikinci aşama gerçekleştirilir. Dimetil tereftalatın süblimleşmesini engellemek amacıyla, tepkimenin başlangıcında sıcaklık düşük seviyede tutulmaktadır. Tepkime sonunda açığa çıkan metanol uzaklaştırılarak, bis (2-hidroksietilen) tereftalat ara ürünü elde edilir. Son aşama olan üçüncü aşamada ise 250 °C'ın biraz üzerindeki bir sıcaklıkta ve atmosfer basıncında bis (2-hidroksietilen) tereftalat, polikondenzasyona uğratılmaktadır. Tepkime süresince ortaya çıkan etilen

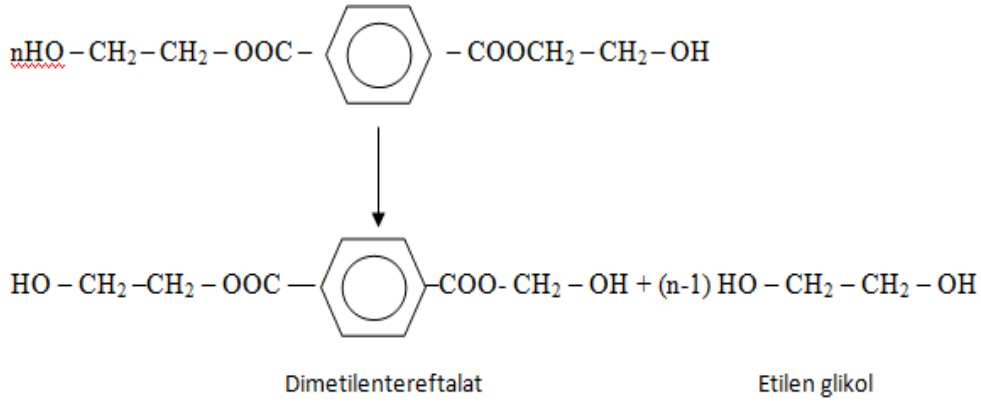
glikolün fazlası uzaklaştırılmaktadır. Bununla beraber, basıncın düşürülmesi ile sıcaklık artırılarak, 270 ile 280 °C’da polikondenzasyon tepkimesi tamamlanmaktadır (Reimschuessel, 1980; Acar, 2003).

Diğer üretim yöntemi ise, etilen glikol ve tereftalik asit başlangıç reaktifleri kullanılarak gerçekleştirilir. Tereftalik asitin düşük çözünürlüğe sahip olması sebebiyle sıcaklık, 220-260 °C aralığında tutulmaktadır. Yan ürün olarak oluşan su sürekli uzaklaştırılarak poliestерifikasyon tarafına doğru denge kaydırılmaktadır. Katalizörsüz olarak da yürütülmesi mümkün olan bu tepkimede, tepkimeyi hızlandırmak adına katalizör kullanmak istenirse, aminler gibi bazik katalizörler ya da diğer esterifikasyon katalizörleri kullanılmaktadır. Tepkime sonlandıktan sonra basınç düşürülerek sıcaklık yükseltilmekte ve damıtmayla etilen glikolün fazlası uzaklaştırılmaktadır (Acar, 2003).

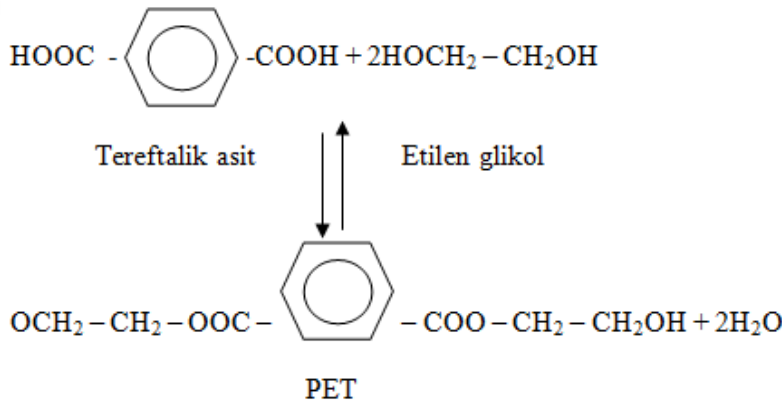
PET üretiminin kimyasal denklemi Şekil 1.3’te, etilen glikol ve dimetilentereftalat yöntemi ile üretimi Şekil 1.4’te, tereftalik asit ve etilen glikol yöntemi ile üretim prosesi de Şekil 1.5’te verilmiştir.



Şekil 1.3. PET üretiminin kimyasal denklemi (Acar, 2003)



Şekil 1.4. Dimetilentereftalat ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi (Tayyar ve Üstün, 2010)



Şekil 1.5. Tereftalik asit ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi (Tayyar ve Üstün, 2010)

1.1.1.2. PET kullanım alanları

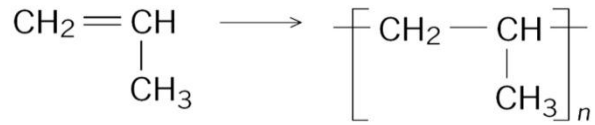
PET, plastik sektöründe çoğunluklu olarak alkol oranı düşük içki ve gazlı içeceklerin şişelerinde kullanılmaktadır. Ayrıca şimdiki durumda oriyente edilmiş ve edilmemiş pek çok gazsız içki şişesi uygulamaları için de değerlendirilmektedir. Mukavva çeşitleri üzerine PET'le ekstrüzyon kaplama yapıp fırınlanarak, geleneksel yemek kapları olarak kullanılmaktadır. PET elyafları aşınmaya ve kırılganlığa karşı çok hassastır. Selüloz veya pamuk bazlı elyafla karıştırılarak kullanılan tekstil ürününde neme karşı iyi bir direnç oluşturur ve doğallık hissi yaratır. Elyaf olarak üretilen PET, döşeme kumaşlarında, giyim eşyalarında, lastik şeritlerinde ve endüstriyel filtreleme işlemlerinde kullanılır.

Film uygulamalarında da kullanılan PET polimeri, genellikle X-ışını bantlarında, fotoğraf filmlerinde ve elektrik yalıtımı uygulamalarında kullanılır. PET filmlerinin oriyente edilmiş ya da edilmemiş ambalaj uygulamalarına, et ve peynir ambalajı, kaynatma torbaları ve damıtma keseleri büzme filmler dahildir. Ayrıca bazı mühendislik uygulamalarında alüminyum ve çelik gibi metallerin yerini alarak otomotiv parçalarında, elektronik cihazlarda, ofis malzemelerinde PET kullanımı yaygındır (Başar ve Savaşçı, 1989).

1.1.2. Polipropilen (PP)

Polipropilenin (Şekil 1.6) yumuşama sıcaklığı ve mukavemeti oldukça yüksektir ve sudan hafiftir. Suyu emme etkisi çok azdır ve kimyasal yönden inerttir. Bu sayede laboratuvar ve mutfak malzemesi, büyük ölçekli şişe üretiminde tercih edilir. Çuval, ambalajlama ve paketleme üretiminde de kullanılır (Anonim, 2012). Polipropilen, çeşitli koşullara karşı dayanıklı, metal ağaç gibi malzemeler yerine kullanılabilen, lif haline de getirilebilen bir mühendislik plastigidir.

PP, UV ışınlarına ve ısı işlem sırasındaki yüksek sıcaklıklara karşı oldukça hassas bir polimerdir. Yüksek sıcaklıklarda oksitlendiğinde veya UV ışımına maruz kaldığında, PP polimer zinciri bozunmaya başlar. Bu nedenle UV ışını emen karbon siyahı gibi polimerlerin ömrünü uzatacak katkı maddeleri kullanılabilir. Kalıplama işlemleri sırasındaki yüksek sıcaklıktan dolayı PP'nin bozunmaması için antioksidan katkı maddeleri kullanılmaktadır (Yaşar, 2001).



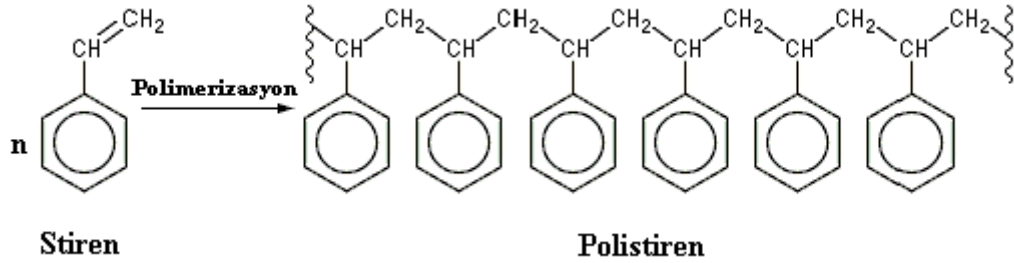
Şekil 1.6. Polipropilenin oluşumu (Anonim, 2012)

1.1.3. Polistiren(PS)

Polistiren, şeffaf, sert ve işlenmesi kolay bir polimerdir. Tuz çözeltilerine, seyreltik asitlere ve bazlara karşı dayanıklı bir polimerdir. Ketonlar, eterler, klorlu ve aromatik hidrokarbonlar, esterler ise polimeri çözer ya da etkilerler. UV-ışınları PS'nin bozunmasına neden olduğu için dış ortamda kullanılmaya uzun süreli olarak uygun

değildir. UV-ışınları ve nem etkisiyle dış ortamda belli bir süre sonra rengi sararır, parlaklığını kaybeder ve mekanik özellikleri zayıflar (Saçak, 2010).

Polistiren üretimi, monomer haldeki stirenden, zincir katılma serbest radikal polimerizasyonu ile yapılan bir polimerdir (Şekil 1.7). Polistiren oda sıcaklığında katı halde bulunur. Ekstrüzyon yolu ya da enjeksiyon ile yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilerek işlenmektedir. Stirenin polimerleşmesinde başlatıcı olarak Bz_2O_2 (benzoyl peroksit), AIBN (azobisisobütironitril) gibi başlatıcılar kullanılır. Saf halde saydamdır, kokusuzdur ve kimyasal etkilere karşı direnci düşüktür. Gevrek bir yapıda olduğu için kolay işlenir ve ucuzdur. Polistiren, mantar ve bakterilerin üremesini sağlayacak bir ortam oluşturmadığından yiyecek ve içeceklerin ambalajlama işlemlerinde sıklıkla kullanılır. Bunların dışında film, levha kağıt ve kumaş kaplamaları, köpüklü izolasyon levhaları yapımı, buzdolabı, çamaşır makinesi parçaları, aydınlatma malzemeleri, oyuncak, kozmetik kutuları, radyo bobinleri, mutfak aletleri, hoparlör parçalarının üretiminde kullanılmaktadır. Polistirenin bir başka uygulaması olan PS köpükler de yaygın olarak, ambalajlama, ses ve ısı yalıtımı malzemelerinde kullanılır (Karaduman ve ark., 2002; Saçak, 2005; Çelikköğüş, 2010).



Şekil 1.7. Polistiren oluşumu (Buekens ve Huang, 1998)

1.1.4. Polietilen (PE)

Polietilen, etilen monomerinin düşük ya da yüksek basınçta ve organo-metalik yapıda katalizörler eşliğinde katılma polimerizasyonu ile üretilirler. Yüksek basınç altında üretilen polimerleri kristal, polimer molekülleri ise biraz dallanmış ve sağlam yapıdadır. Düşük basınç polimerlerinin molekülleri ise, daha az geçirgen, daha sağlam ve dallanmamış yapıdadır. Asit ve alkalilere karşı dayanıklıdır. PE'nin bazı etkilere karşı dayanımını ve direncini artırmak için, kaydırıcı, oksitlenmeyi önleyici ve bloklamayı önleyici bazı kimyasal maddeler üretim aşamasında polimerin yapısına katılır.

Zincir şeklindeki PE moleküllerinin değişik dallanma yapıları çeşitliliği artırır. Düz zincirli polietilen, YYPE (yüksek yoğunluklu polietilen) olarak bilinir ve elde edilmesi zordur. Titanyum tetraklorür katalizörü ve organometalik katalizörler varlığında 70-80 °C ve 10-20 atm basınç altında etilenin polimerizasyonu sonucu YYPE elde edilir (Akkurt, 1991; Kurbanova ve ark., 1997; Yaşar, 2001).

Gaz dağıtım boruları, şişe bidon, basınçlı borular, elektrik ve elektronik eşya yapımında YYPE kullanılır. Suya dayanıklı olmasından dolayı depo ve tekne yapımında da YYPE'den faydalanılır. Alışveriş ve çöp poşetleri, motor yağı kutuları, şampuan kutuları, yoğurt ve margarin kutularında kullanılır. Geri dönüşümünden sonra deterjan kutuları, döşeme, piknik masaları, drenaj borusu olarak değerlendirilebilir. (Yaşar, 2001).

Etilen monomerlerinin, 130-350 °C sıcaklık ve 1200-3000 atm basınç altında, yüksek basınç reaktörlerinde veya boru tipi reaktörde, organik peroksitlerin katalizörlüğündeki polimerizasyon tepkimesiyle AYPE (alçak yoğunluklu polietilen) elde edilir. AYPE, genellikle esnek olması gereken ürünlerde kullanım alanı geniştir. Sıkılabilir şişelerle, besin saklama kapları, ambalaj torbaları yapımında, film halinde sera örtüleri, parça dökümü olarak da beyaz eşya, şişirme plastiği olarak şişe, bidon ve benzerleri için, parça dökümü olarak da beyaz eşya, oyuncak ve çeşitli makine parçaları yapımında kullanılır (Marcilla ve ark., 2007).

1.2. Atık Plastikler

Plastikler çevresel etkileri bakımından, UV ışınlarına dayanıklı olmaları, bozunma sıcaklıklarının yüksek olması ve doğada döngüyü sağlayan biyolojik olaylara karşı dirençli olduklarından, bozunmadan uzun süre kalabilmektedirler. Bu sebeplerden dolayı doğayı kirletmekte ve geri dönüşümü yaşamsal bir mecburiyet haline gelmektedir. Plastikler özellikle petrole dayalı ürünlerdir ve petrolün sınırlı kaynaklara sahip olması sebebiyle bu değerli malzemelerin atık hale geldiklerinde geri kazanım sağlanması, çevre ve ülke ekonomisi için oldukça büyük bir öneme sahiptir (Karaduman ve ark., 2002).

Plastik atıklar türlerine göre kentsel ve endüstriyel atıklar olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Kentsel atıkların büyük bir bölümünü evsel atıklar oluşturmaktadır. Genellikle plastikler, kentsel katı atıkların hacimce %20-30, kütlece %7-9 unu oluşturmaktadır (Panda ve ark., 2010). Kentsel atıkların büyük bir bölümünü, tek

kullanım tabaklar, bardaklar, gıda kapları, ambalaj köpükleri, alışveriş poşetleri gibi kullanım sonrası oluşan evsel atıklar oluşturmaktadır. Endüstriyel atıklar ise, plastiklerin üretim ve işlenmesinden kaynaklanmaktadır. Başlıca kaynakları, inşaat sektöründe boru ve bağlantı parçaları gibi malzemeleri elektrik elektronik sektöründe TV ekranları, kablo kılıfları, otomotivde ise, koltuk kaplamaları, araba yedek parçaları gibi malzemelerden kaynaklanır (Buekens ve Huang, 1998).

1994’de günlük kişi başına düşen katı atık miktarı 1,10 kg/kişi, 1996’da 1.37 kg/kişi iken, 1997’de 1.48 kg/kişi ve 1998’de 1.51 kg/kişi olarak kaydedilmiştir. Bu verilere göre, kişi başına düşen günlük katı atık miktarı 1960-1990 yılları arasında 0,5 kg/kişi (Çizelge 1.3), günlük katı atık üretim ise 65000 ton olarak belirlenmiştir (Öner, 2005). 2000’li yıllarda ise kişi başına düşen katı atık miktarı kayda değer bir değişim göstermezken, nüfus artışıyla beraber günlük katı atık üretimi 70000 ton civarlarına ulaşmıştır. Bu katı atıklardan plastik, cam, kağıt ve metal malzemeler geri dönüşüme uğramaktadır. Türkiye’de 2007 yılı itibarıyla 56 adet lisanslı geri dönüşüm tesisi bulunmaktadır (Anonim, 2008b). Plastik atıkların, gerek çevre gerekse enerji ve hammadde açısından sıvı ve gaz atıklar ile petrokimyasal hammaddelere dönüştürülmesi iyi bir alternatif olarak görülmekte ve batı ülkeleri tarafından da bu konuyla ilgili yoğun çalışmalar başlatılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında uygulanan süreçlerin başında gazlaştırma, hidroliz, hidrojenleme ve piroliz yöntemleri gelmektedir. Özellikle piroliz, bu yöntemler arasında en çok üzerinde durulan süreçtir (Hanoğlu ve ark., 1995).

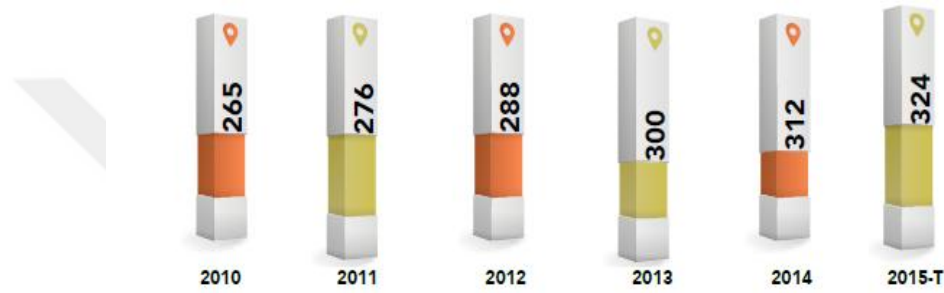
Çizelge 1.3. Türkiye’de kişi başına üretilen katı atık miktarı (Tuncel, 2006)

Nüfus	Katı atık miktarı (kg/kişi/gün)
> 1.000.000	0,5 – 2,0
100.000 – 1.000.000	0,5 – 1,5
< 1.000.000	0,5 – 1,0
Turist Beldeler	1,0 – 2,0

1.2.1. Plastik kullanımının Türkiye ve dünyadaki durumu

1.2.1.1. Dünya plastik malzeme üretimi

Üretim ve geri kazanım maliyetinin düşük olması, yüksek kaynak verimine sahip oluşu, uygulama ve tasarım çeşitliliğinin fazla olması gibi nedenlerden dolayı, tüm dünyada 50 yıldır plastik üretimi gelişimini hızla sürdürmektedir. 1950 yılında 1.5 milyon ton olarak belirtilen plastik üretimi, 2010-2014 yılları arasında %4.1 büyüme hızı ile artarak 2015 yılında, 324 milyon tona ulaşmıştır (Şekil 1.8)(PAGEV, 2016).



Şekil 1.8. 2010-2015 yılları arası dünya plastik malzeme üretimi-milyon ton (PAGEV, 2016)

Dünya plastik üretiminin Şekil 1.9’da gösterilen 2015 verilerindeki 324 milyon tonun, 81 milyon tonu %25 pay ile Çin’e ait. %21’lik 68 milyon tonu tüm Avrupa ülkeleri, %20’si 65 milyon ton ile NAFTA ülkeleri, %7’si ise Çin dışındaki diğer Asya ülkelerinin üretim miktarıdır. Orta doğu ve Afrika ülkeleri 26 milyon ton, Latin Amerika ise toplam üretim üzerinden %7 ile 23 milyon tondur (PAGEV, 2016).



Şekil 1.9. Dünya plastik üretiminin bölgesel dağılımı (PAGEV, 2016)

1.2.2. Plastik atıkların geri dönüşümü

Plastiklerin parçalanma süreleri oldukça yüksek olması sebebiyle atıldıkları çevre için uzun süreli kirliliklere sebep olmaktadır. Çevresel sorunlar üzerine son yıllarda odaklanan araştırmacıların, plastik tüketimi ve katı atık üretiminin artmasıyla, plastik katı atıkların geri dönüşümüne olan yönelimleri de artmıştır (Panda ve ark., 2010). Günümüzde kullanılan plastik malzemelerin %90'ının sentezinde, yenilenemez fosil kaynaklar kullanıldığı için, plastik geri dönüşümünün, plastik üretimi esnasında göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Ayrıca plastiklerin geri kazanımı, artan tüketimin doğal dengeyi bozmasının önlenmesi, hammadde ihtiyacının azalması, çevreyi kirleten atıkların önlenmesi ve enerji tasarrufu açısından yeni plastik üretimi yerine, atıkların kullanımı önemlidir (Al-Salem ve ark., 2009). Sağladığı bu avantajlar sebebiyle plastik geri dönüşümü dünya çapında her yıl giderek artmaktadır. 38800 ton polietilen, 2002 yılında 37800 tonu atık polietilenden sağlanarak üretilmiş ve pek çok tekstil ürününün üretiminde kullanılmıştır. 2007 yılında ise dünyada %95 oranında plastik atıkların geri dönüşümü sağlanmıştır. Atık plastik reçinelerin ticari kalitede olanları; sera örtüleri, otomobil parçaları, tekstil ürünleri gibi birçok son ürüne başarıyla dönüştürülmüştür (Siddique ve ark., 2008; Lopez-Uriónabarrenechea ve ark., 2011; Lopez-Uriónabarrenechea ve ark., 2012).

Plastik atıkların işleme ve geri dönüşüm süreçleri 3 gruba ayrılmıştır ((Panda ve ark., 2010):

- Mekanik geri dönüşüm
- Enerji geri dönüşümü (Yakma)
- Kimyasal geri dönüşüm (Piroliz)

1.2.2.1. Mekanik geri dönüşüm

Sadece termoplastik polimerlerde mümkün olan bu yöntem plastik atıkların, performansı biraz düşük veya orijinal ürüne çok yakın kalitede ürünlere dönüştürüldüğü birincil ve ikincil dönüşüm olarak yapılmaktadır.

Birincil geri dönüşümdeki amaç, orijinal plastiklerin içerisine, atık plastikleri de ilave ederek orijinaline yakın yeni bir plastik malzeme elde etmek amacıyla yapılan geri dönüşümdür. İkincil geri dönüşümde ise, orijinal polimerden ikincil kalite mamul elde etmek amacıyla atık plastiklerin kullanıldığı bir yöntemdir. Çöp haldeki plastik atıklar,

ayrılır, temizlenir ve eritilerek hammadde haline getirilir. Birincil ve ikincil geri kazanım yöntemlerinde, plastiğin eritilerek işleme alınması sebebiyle, devamlı aynı ürün elde edilememektedir. Mekanik dayanımı ve esneklik açısından ise plastiğin verimini düşürmektedir. Ayrıca temizleme, ayırma ve yüksek enerji gibi işlemlerden dolayı ekonomik açıdan da dezavantajlı bir yöntemdir (Scott, 2000).

1.2.2.2. Enerji geri dönüşümü(Yakma)

Enerji kazanımı sağlamak için, plastik atıkların yakıldığı bir yöntemdir. Bu yakılma işlemi sonucu oluşan toksik gazların doğaya salınımı ekosistemi tehdit etmektedir. Birçok süreç için potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilebilecek bu atıkların, ısı kaynağı olması amacıyla yakılması, baca gazı ile sürüklenen diğer zararlı gazların etkisinin giderilmesi ve kontrolünün sağlanması için kurulacak bir sistemin oldukça maliyetli olması açısından doğru değildir (Altın, 2005).

1.2.2.3. Kimyasal geri dönüşüm

Üçüncül geri kazanım olarak da görülen kimyasal geri kazanımda, kimyasal işlemlere tabi tutulan atık plastiklerin bozundurulması sağlanır. Monomerlerine ayrılan plastikler, değerli kimyasallara ve çeşitli hammaddelere dönüştürülürler. Bu hammaddeler sanayi süreçlerinde yine plastik üretiminde veya yakıt olarak kullanılırlar (Karaduman ve ark., 2002). Son yıllarda plastik atıkların geri dönüşümünde ve değerlendirilmesinde kullanılan en önemli ve en yaygın kimyasal geri dönüşüm yöntemi ise pirolizdir. Yapılan çalışmalarda piroliz yöntemiyle geri dönüşümü sağlanan plastik atıkların, endüstriye ve çevreye yararlı hidrokarbonların, ürünlere dönüştürülmesi için etkili bir yöntem olduğu ortaya çıkmıştır (Siddique ve ark., 2008).

Kimyasal geri dönüşümde kullanılan başlıca yöntemler şöyledir; hidroliz, metanoliz, ısı parçalanma ve glikolizdir. Çözücülü ya da çözücüsüz olarak ısı parçalanma iki gruba ayrılabilir. Parçalanma işlemleri çözücülü ya da çözücüsüz olarak basınç altında, vakum altında, yükseltgen veya indirgen, katalitik ve katalitik olmayan ortamlarda farklı şekillerde yapılabilir (Garforth ve ark., 2004).

Piroliz

Piroliz, kömür, plastik, biyokütle, hidrokarbon içerikli kaynakların vakum, yükseltgen ya da indirgen, inert ortamlarda, sıcaklık etkisiyle katalizörlü veya katalizörsüz olarak bozundurulması işlemidir. Bu parçalanma sırasında polimeri meydana getiren bağlar arasında kopmalar ve zincir kırılmaları meydana gelir. Buna bağlı olarak oldukça reaktif radikaller çok sayıda meydana gelmektedir. Kararlı hale geçmek isteyen bu radikal gruplar, bir seri tepkimeye girerek katı, sıvı ve gaz ürünler oluşturmaktadır (Jung ve ark., 2008). Bu yöntem ısıtma hızına ve piroliz ortamlarına göre sınıflandırılabilir. Ortamına bağlı olarak basınç altında ya da vakum altında, farklı ortamlarda(indirgen veya yükseltgen, inert) olarak ayrılır. Isıtma hızına göre yavaş, hızlı ve flaş piroliz olarak üçe ayrılır (Çizelge 1.4).

Yavaş piroliz, sıcaklık ve süreye bağlı olarak gerçekleşen bir süreçtir. Piroliz edilecek maddenin ortamda kalma süresi saatlerce hatta günlerce sürebilecek kadar uzundur. Hızlı pirolizde ise maddenin piroliz ortamında bulunma süresi milisaniye seviyesindedir (Arisawa ve Brill, 1997).

Hızlı piroliz ile yavaş pirolizin en belirgin farkı (Çizelge 1.4), ısıtma hızının yüksek oluşu ve parçalanana maddelerden oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalma süreleridir. Yavaş pirolizdeki ısıtma hızı 100 °C/s seviyesinin altında kalırken, hızlı pirolizde bu değer 600-1000 °C/s civarındadır. Hızlı pirolizde uçucu ürünlerdeki oluşum verimi büyük miktarda artmaktadır. Yavaş pirolizde ise ısıtma hızının düşük olması ve malzemenin piroliz ortamında uzun süre kalmasından dolayı oluşan birincil uçucu ürünler buhar fazına geçtikten sonra ortamı terk edemediği için, ikincil hatta üçüncül parçalanma ürünleri oluşmaktadır. Karbonize olmuş katı (çar) kalana kadar bu tepkimeler sürdürülebilir (Karaduman ve ark., 2002).

Piroliz yönteminde oluşan ürünlerin sıvı ve gaz dönüşümleri genellikle belli sıcaklıklara kadar artış gösterirken, bu sıcaklıklardan sonra ise sıvı ürün veriminde düşüş olurken gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Dolayısıyla sıvı ve buhar fazındaki gaz ürünlerin oranları değişiklik göstermektedir. Sıcaklık seviyesi daha da yükseldiğinde ise sıvı ve gaz ürünlerin yanında karbonize olmuş halde katı ürün miktarında artış görülür (Williams ve Bagri, 2004).

Piroliz işlemi ürünlerinden gaz fazda olanlar, genellikle karbondioksit, karbonmonoksit ve metan gazları içermektedir. Bunun yanı sıra propilen, propan, bütan, etan vb. ihtiva edebilir. Ayrıca metan gazı çıkışı ile birlikte yüksek miktarda oluşan

karbonmonoksit gazı, yakıt olarak endüstriyel amaçlı da kullanılabilir. Hızlı pirolizin 500 °C civarında meydana geldiği tepkimede, geri dönüşümle sisteme dönen beslemenin %80 kadarı, elde edilen piroliz yağı miktarıdır. Piroliz yağlarının endüstriyel kullanım alanları, rafine tesislerinde kimyasal hammadde olarak ve motor gibi türbinlerde kullanılmaktadır. Emisyon, performans ve motor parametreleri açısından dizel motorlara benzerlik gösteren piroliz yağı, dizel test motorlarında başarılı bir şekilde yakılmaktadır (Lindstad ve ark., 2015).

Çizelge 1.4. Piroliz için başlıca çalışma şartları (Bahng ve ark., 2009)

	Yavaş piroliz	Hızlı piroliz	Flaş piroliz
Piroliz sıcaklığı	300-700	600-1000	800-1000
Isıtma hızı (°C/min)	0,1-1	10-200	>1000
Parçanın büyüklüğü (mm)	5-50	<1	<0,2
Katının kalma süresi (min)	300-550	0,5-10	<0,5

Piroliz yönteminin avantajları;

- Süreç sırasında kimyasal katkı maddeleri kullanılmadığı için hava kirliliği oluşturmaz ve çevre dostudur.
- Neredeyse bütün organik maddelere uygulanabilir.
- Yakmaya göre arıtma tesisleri ve kirlilik kontrol üniteleri daha ekonomiktir.
- Emisyon gazlarının hacmi, yakma ile kıyaslandığında daha azdır.
- Katı atığın hacminin azalması depo alanlarının ömrünü uzatır.
- Enerji ihtiyacı bakımından, sistem kendi kendini destekler (Williams ve Bagri, 2004).

1.2.3. Geri kazanılmış PET'in kullanımı

Avrupa'da yapılan araştırmalara göre, plastik tüketiminin yıllık artış hızı %40 civarındadır. Plastik ikincil ürün üretiminde hammadde olarak; pis su boruları, elyaf dolgu malzemesi, plastik torba ve sera örtüsü imalatında özellikle kompozit malzeme olarak kullanılmaktadır (Tayyar ve Üstün, 2010).

Geri kazanılmış PET'in dünya çapındaki kullanımının %80-85'i, polyester elyaf imalatında değerlendirilmektedir. Türkiye'de ise Bursa, Gaziantep, Adana gibi tekstil

sektörünün yoğun olarak bulunduğu illerde geri dönüştürülmüş PET çapakta elyaf üretimin yapılabildiği pek çok tesis faaliyet göstermektedir. Polyester üretim merkezi dünya çapında Çin ve geri dönüşüm tesislerinin çoğu burada bulunduğu için, ülkemizden PET çapak ihracatı yapılmaktadır (Anabal, 2007).

Çizelge 1.5. Geri dönüşümde kullanılan polimerler (Sevencan ve Vaizoglu, 2007)

Dönüş No	Polimer	Kullanım alanı
1	PET	Polyester fiberler, film, elyaf, şişe
2	YYPE	Şişe, çanta, taşınabilir kaplar
3	PVC	Yiyecek dışı şişeler, çit ve parmaklık malzemeleri
4	AYPE	Sera örtüsü, film, ambalaj, elektrik sanayi
5	PP	Şişe, mutfak eşyası
6	PS	Yalıtım malzemesi, videokaset

1.3. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler; farklı ya da aynı gruptaki malzemeleri, tek ve yeni bir malzemede toplamak amacıyla, en iyi özelliklerinin, makro boyutta birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir (Şahin, 2000).

Temel olarak kompozit malzeme, birbirinden farklı ve birbiri içerisinde çözünmeyen şekil ve/veya malzeme içeriğine sahip iki ya da daha fazla bileşenin birleşmesinden ya da karışımından oluşan bir malzeme sistemidir. Örneğin, inşaat sektörünün en önemli yapı malzemesi olan beton, kumdan ve çimentodan hazırlanan bir kompozit malzemedir. Çoğu zaman takviye amacı ile beton dökümü esnasında demir çubuklardan faydalanılır ve bu şekilde başka bir kompozit malzeme oluşumu sağlanmış olur. Ticaret amacı ile üretilip, liflerle takviye edilmiş ilk polimerik kompozitler, melamin ve fenolik reçinelerden elde edilmiştir. Cam lifler ve doymamış polyesterden hazırlanan, fiberglas ticari ismi ile üretimi yapılan kompozit, günümüzde iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan kompozit malzemelerdendir (Saçak, 2005).

1940'ların başında plastik malzemeler diğer malzeme çeşitleriyle kıyaslanabilecek boyutta gelişme göstermeye başlamıştır. Metallerle kıyasla düşük yoğunluklu olması, kolay şekil verilebilmesi ve korozyona karşı dayanım göstermesi plastiğin tercih edilebilir olmasındaki temel sebeplerdendir. Dayanıklılık ve sertlik özelliklerinin düşük düzeyde olması güçlendirilerek revize edilmesi açısından

alışmalar yapılmasını sağlamıştır. Bu amaç doğrultusunda, bu tip eksikliklerin giderilmesi için, polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Özellikle polimerik kompozitler boyut, yüksek mukavemet, sertlik, termal kararlılık ve aşınmaya karşı dayanıklılık göstermesi gibi pek çok özelliğiyle avantajlar sağlamaktadır.

Kompozit malzemeler, sertlik ve dayanıklılık açısından metallerle eş seviyede düşünölebilecek olmasının yanında oldukça hafiftir (Şahin, 2000). Kompozitlerin metallerden üstün olduğu özellikleri dayanıklılığı dışında, yerini aldıkları metallerden daha ucuzdur, oranlarının ayarlanması durumunda kompozitler metallerden daha çok özellikte ve farklı yerlerde kullanılabilen ürünlerdir. Ayrıca işlenebilirlik açısından metaller için fazla ısı enerjisi kullanılması gerekirken, kompozit malzemeler daha rahat işlenip şekillendirilebilir. Bu sebeplerden dolayı polimerik kompozitler, uzay araçlarındaki metal parçaları değiştirmek amacı ile geliştirilmişlerdir. Kompozit malzemenin en basit hali, matris ve takviye edici iki bileşenden oluşur. Matris türüne göre ise kompozitler, polimerler, metaller ve seramikler olarak üç grupta toplanırlar.

Takviye edici malzemeler açısından ise tanecik takviyeli ve lif takviyeli kompozitler olarak iki gruba ayrılırlar. Takviye tanecikli kompozitlerde, takviye amacıyla kullanılan malzemeler, granöl, pul, disk, küre gibi geometrilerde ya da küçük şekilsiz kırıntılar halinde maddenin içinde yer alır.

Maliyeti düşürmek amacıyla polimere kil, kireç, karbon siyahı, odun unu gibi tanecikli malzemeler karıştırılmaktadır. Bunlara dolgu maddeleri adı verilir. Lif ise boyu kesitinin en az 100 katı ve makroskobik açıdan homojen olan esnek malzemelere denir.

Farklı şekillerdeki lifler takviye amacı ile kompozitlerde kullanılır. Dışarıdan yapılan yüklemeleri karşılayan ana bileşenler, lif takviyeli kompozitler için liftir ve bu lifleri istenilen geometrik şekilde bir arada tutan çevreyi oluşturan ise polimer matristir. Takviye amacıyla kullanılan lifin mekanik dayanımı, matristen oldukça yüksek olmalıdır.

Dokuma yapısındaki lifler, yönlenmiş haldedir ve takviye özellikleri yüksektir. Liflerin, kompozit yapı içerisindeki yönlenmelerinin kontrol edilebiliyor olması en önemli özellikleridir. Günümüzdeki kompozitlerin %90'ı liflerle takviye edilmiş kompozitlerdir (Saçak, 2005).

1.3.1. Lif katkılı kompozitlerde kullanılan matris malzemeler

Kompozit yapıdaki matrisin işlevi; takviye elemanlarının çoğu kırılğan ve gevrek olduğu için, takviye elemanıyla bir arada tutarak onların yüzeylerini çevresel etkilere karşı korumaktır. Ayrıca kompozit içerisindeki gerilmelerin bir miktarını yüklenerek taşımaya yardımcı olur ve liflerde oluşan çatlama ve kopmaları tolere ederek kompozitin tokluğunu artırır (Pişkin, 1987).

1.3.1.1. Metal matris malzemeleri

Kompoziti sürekli faz içerisinde tutan ve bu bütünlük dahilinde lifle beraber malzemenin özelliklerini de belirleyen matris malzemesi olarak metaller, özellikle polimer matris malzemesine göre taşıma açısından oldukça yüksek dayanıma sahiptir. Lif katkılı metal matrisli kompozitlerin üretimi daha zor ve maliyeti yüksek olmasına karşın, kompozitin tokluğunu büyük ölçüde artırır ve yüksek sıcaklıklardaki çalışma koşullarına olanak sağlamaktadır. Kompozit üretiminde kullanılan en yaygın metal matris malzemeleri, alüminyum, bakır, nikel, titan, gümüş gibi metallerdir. Matris malzemesi moleküler yapıda, ergimiş halde, levha ya da ince tabaka (folyo) şeklinde olabilmektedir. Üretimde kullanılan teknolojiye göre, karıştırma, dökme, elektroliz yoluyla kaplama ve presleme yöntemleriyle lifler birleştirilmektedir. Kompoziti oluşturmadaki en önemli nokta, katkıda kullanılacak olan yüksek dayanımlı lif ve tellerin, tahrip olup özelliklerini kaybetmeden işlemi sürdürebilmeleridir (Kocataşkın ve ark., 1981).

Metal matrisi içerisinde en kolay kullanılabilen elyaf, pahalı ve nadir elyaf türü olan bor ve borsic (yüzeyi silisyum karbür kaplı bor) elyafıdır. Metal matrislerin yaygın olarak kullanılan örnekleri, alüminyum alaşımları ile saf alüminyumdur. Elyaf katkılı ve metal matrisli kompozitlerde, fazlar arasında elektro-kimyasal etkileşim olması ve buna bağlı olarak fazlardan birinin korozyona uğraması gibi problemlerle karşılaşilmektedir (Aran, 1990).

1.3.1.2. Polimer matris malzemeleri

Lif takviyeli kompozitlerde matris malzemesi olarak en sık kullanılan polimerdir. Matris malzemesi olarak hem termoset hem de termoplastik grubuna giren polimerler bu kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Termoplastik malzemeler matris malzemesi olarak kullanıldıklarında, oda sıcaklığında yüksek viskozite özelliğine sahip oldukları için, uygulama esnasında matris ile lif fazı arasında bağların kurulması termosetlere göre daha zor olmaktadır. Yüksek sıcaklık ile termoplastikler yumuşama gösterdiği için bu malzeme ile düşük sıcaklıklarda çalışılabilmektedir. Matris malzemesi olarak yetersizdir. Termoset plastikler ise boyutsal kararlılık açısından üstünlerdir. Poliamidler, akrilikler ve PVC gibi vinil bazlı plastikler bu grupta yer almaktadır (Pişkin, 1987).

Termosetler, monomer moleküllerinin kimyasal tepkimeleri sonucunda, oluşturdukları kimyasal bağların türü ve bağlanma şekilleri sebebiyle oldukça rijit bir yapıya sahiptir. Gerçekleşen polimerizasyon tepkimeleri geri dönüşlü olmadığından ısıtılarak yumuşatılamaz ya da şekillendirilemezler. Fenolik reçineler, epoksi reçineler, polyester bu gruba dahildir.

Kara ve hava taşıtlarında kullanılan kompozitler mazot, benzin, jet yakıtı gibi sıvılarla karşılaşılır. Aynı şekilde benzer kompozitlerden yapılmış otomobil parçaları da sıvı temasında bulunabilecek diğer ürünlerdir. Kompozitin sürekli fazı olan matrisin, kompozitin temas ettiği sıvılar tarafından çözünmemesi, şişmemesi ya da herhangi bir özelliğinin etkisinde zayıflama olamaması gerekir. Sıvılara direnç açısından termoset grubu polimerler, çözünebilir karakterdeki termoplastiklerden çok daha üstündür. Lif takviyeli kompozitlerin hazırlanmasında termoset polimerlerden daha çok faydalanılır.

Termoset polimerler genellikle düşük molekül kütleli ve düşük viskoziteli sıvı halindedirler. Kompozit malzeme yapımında ilk aşama olarak reçine ile takviye amaçlı kullanılacak olan lifler (dokumalar) ıslatılır. Bu ıslatılma işi reçinenin direkt olarak liflerin üzerine sürülmesi şeklinde de olabilir. İkinci aşama olarak ise çapraz bağlanma tekniklerinin gerçekleşmesiyle, reçine, sert ağ yapılı bir termoset polimere dönüşür. Takviye edici liflerin, termoset polimer matris içerisine gömülü olduğu bir kompozit ürün elde edilir.

Termoset reçinelerin sürtünmeleri ve gerilim gevşemeleri düşük, kimyasal dirençleri yüksektir. Bu sebeplerle termoplastiklerden daha iyidirler fakat oda sıcaklığında sıvı halde depo edilememeleri ve polimerizasyon tepkimeleri sebebiyle

kalıplanma sürelerinin uzun olması termosetlerin istenmeyen özellikleridir (Kocataşkın ve ark., 1981). En önemli ticari matris termosetler epoksi reçineler, doymamış polyesterler ve fenoliklerdir.

Epoksi reçineler

Liflerle katkılı kompozitlerdeki matris malzemesi olarak kullanılan termoset grubu bir maddedir. Epoksi reçineler nitelikli kompozitlerin üretiminde kullanılan, sertleşme sırasında hiçbir yan ürün meydana getirmeyen malzemelerdir. Sertleşme sonucunda meydana gelen malzeme, çok üstün kimyasal, mekanik ve elektriksel özellikleri olan ve her türlü elyafla kullanılabilen bir polimerdir.

Kompozit hazırlanırken, epoksi reçine içerisine çapraz bağlayıcı, plastikleştirici, boya gibi katkı maddeleri karıştırılır ve sonra takviye amaçlı kullanılacak olan lifler bir araya getirilerek kürleşme gerçekleştirilir. Epoksitler, çapraz bağlanma esnasında uçucu madde oluşturmaması, sonrasında çekme ve büzülme oranının düşüklüğü, ucuzlukları, kolay işlenmeleri ve lifleri iyi ıslatabilmeleri sebebiyle matris amaçlı olarak kompozitlerde kullanıma yatkınlardır.

Aramit liflerle donatılı epoksitler geniş bir sıcaklık aralığında dayanıklılıklarını koruyabilirler. Bu sebeple genellikle uçak ve hava araçlarında kullanılırlar. Uçak kanat ve gövdelerinin ön kısımlarının yapımında, kaplanmasında ayrıca tank, boru, depolama kapları, basınç kaplarının üretiminde bu polimerlerden yapılmış kompozit malzemelerden faydalanılır (Saçak, 2010).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pirolizle İlgili Çalışmalar

Jung ve ark. (2008) çar ayırma sistemli akışkan yataklı reaktörde, bambu talaşı ve pirinç samanı pirolizi yapmışlar, tepkime şartlarının çar ve biyoyağ verimine etkisini incelemişlerdir. 415-540 °C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Biyoyağın maksimum verimi %70 olarak bulunmuştur. Piroliz ürünlerine hammadde tane boyutunun etkisinin araştırılması, daha küçük tane boyutunun biyoyağ verimini artırdığı, fakat çar verimini düşürdüğünü göstermiştir. Çar numunelerindeki kül oranı %49,9 (pirinç samanı) ve %34,6 (bambu talaşı) miktarlarındadır. Çar numunelerinin elementel analiz sonuçları ise, C/H oranı her ikisinde de 1,5 değerindedir. Biyoyağ oranı en yüksek olan ise %72 miktarında bambu talaşından elde edilmiştir.

Prinanın pirolizini termogravimetrik analizle Özveren ve Özdoğan (2013) incelemiş, başlıca piroliz ürünlerinin H₂, CO₂, CH₄, CO olduğunu belirtmişlerdir. Diğer biyokütlelerde olduğu gibi, FTIR ile incelenen prinanın kimyasal yapısında, genelde selüloz, hemiselüloz ve ligninin olduğunu açıklamışlardır. 150-300 °C aralığında selülozun parçalanması gerçekleşmiştir. Depolimerizasyon tepkimeleri yüksek sıcaklıklarda daha baskındır ve inorganik bileşiklerden asit, baz, tuzlar ve katyonlar büyük etkiye sahip olabilir. Lignin parçalanması, 335-480 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir (Ozveren ve Ozdogan, 2013).

Kennedy ve ark. (2005) pirinç kabuğundan pirolizle aktif karbon ve biyoçar elde edilmesini araştırmışlardır. Farklı sıcaklıkların (700, 800 ve 900 °C) aktif karbonun çardan elde edilmesine olan etkisini incelemişlerdir. Elde edilen aktif karbonların FTIR ve XRD analizleri yapıp, elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Verilen sıcaklıklardaki aktif karbonun iletkenlik değerleri, oda sıcaklığında ölçülen değerlere göre farklılıklar göstermiştir. Elektriksel iletkenlik sonuçları 10⁻⁵-10⁻⁴ aralığında çıkmıştır ve bu sonuç aktif karbonun yarıiletken bir malzeme olduğunu göstermektedir. FTIR spektrumlarında bütün numunelerin 1700 cm⁻¹'de görülen bant, keton, aldehit veya karboksil grubunun C=O bağına, 2920 cm⁻¹'de görülen bant alifatik C-H bağına işaret etmektedir. 1700 cm⁻¹'de zayıf yoğunluğu olduğu görülen bandın, karboksil grubunun az miktarda olduğunu göstermektedir. Ayrıca FTIR spektrumunda 1115 cm⁻¹, 805 cm⁻¹ ve 475 cm⁻¹'deki bantlar, karbon yapısındaki silikanın varlığını göstermektedir (Kennedy ve ark., 2005b).

Badem kabukları ve patates ile yapılan bir çalışmada atık HDPE de kullanılarak, sabit yataklı reaktörde birlikte pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Uygun piroliz şartlarının seçilmesi ile patates, badem kabuğu ve atık HDPE'den, plastik karışımlarından ve biyokütlelerden petrole eşdeğer sıvı ürünlerin elde edilebileceğini göstermiştir (Önal, 2007). Kömür plastik karışımı gibi malzemelerin pirolizine ait yapılan kinetik çalışmalarında elde edilen sıvı ürünün aktivasyon enerjisi 357-572.8 kJ/mol gibi yüksek değerlerde tespit edilmiştir (Zhou ve ark., 2009). Çam odunu tozu ile evsel plastik atıklardan HDPE karışımının birlikte pirolizinin araştırıldığı bir çalışmada piroliz sıcaklıklarında ve çeşitli ısıtma hızlarında sıvı ürün verimlerindeki değişimler gözlenmiştir (Erşen ve Pehlivan, 2011). PE, PS, PP ve PET türü gibi kentsel atıklardan toplanan plastik atık karışımları 440 °C'da piroliz edilip, ürün fraksiyonları araştırılmıştır. Piroliz işlemi sonundaki sıvı ürün verimi %80, gaz ürün verimi %17 ve katı ürün verimi ise %3 olarak tespit edilmiştir (Lopez-Uribebarrenechea ve ark., 2012).

Kaminsky ve ark. (1999), 685 ve 738 °C sıcaklık aralığında, polistiren ve polietilenin farklı bileşimlerindeki karışımının akışkan yataklı reaktörde birlikte pirolizini çalışmışlardır. Reaktörde farklı sıcaklıklarda %4 polivinilklorid, %7 polyester, %14 polistiren ve %65 poliolefin içeren karışım ve %1 PVC, %25 polistiren ve %65 poliolefin içeren bir başka karışım olmak üzere iki tip karışım kullanılmıştır. Piroliz sonunda, C1-C4(etan, metan, eten, propen) gibi gaz ürünler ve C5-C9 benzen, toluen, parafinler, ksilenler, stiren, metil stiren gibi de sıvı ürünler oluşmuştur (Kaminsky ve Kim, 1999).

Maiti ve ark. (2008) pirinç kabuğundan pirolizle biyoçar elde etmiş, daha sonra yarıiletken karbon hazırlanmasında kullanmışlardır. Elementel analiz sonuçları çarın yüksek oranda karbon (% 65,96) ve kül (% 53) içerdiğini göstermiştir. XRD analizinden çarın amorf yapıda olduğu ve silika (külün % 95'i) içerdiği belirlenmiştir. Çarın elektrik iletkenliğine sıcaklık etkisi incelenmiş, 325 K'e kadar iletkenlikte artış görülmüş, daha sonraki artışta iletkenlik sabit kalmıştır. Sonuçlar çarın yarıiletken özellikte olduğunu göstermiştir (Maiti ve ark., 2008).

Insura ve ark. (2010), AYPE'nin 425 °C'deki pirolizine Pt/Al₂O₃ ve Rh/Al₂O₃ katalizörlerin etkilerini araştırmışlardır. Katalizörlerin AYPE'nin bozunma sıcaklığını düşürdüğünü gözlemişlerdir. Katalizör yüklemesi çar oluşumunu artırmış olup, sıvı ürün miktarını az da olsa azalttığını ileri sürmektedirler. Ayrıca, Rh/Al₂O₃ katalizörünün oluşan ürünlerdeki alkan oranını artırması alken oranını düşürmesi Pt/Al₂O₃ katalizörü ile

aynı olduğunu gözlemlemişlerdir. Her iki katalizörde oluşan ürünün petrol özelliğini iyileştirse de oluşan çar sıvı ürün oluşumunu azaltmıştır (Insura ve ark., 2010).

2.1.1. PET pirolizi ve oluşan çar içerikli yapılan çalışmalar

Gil ve ark. (2010) tarafından pirolizle 750 °C'da atık plastik kullanarak çar elde edilmesi araştırılmıştır. Piroliz ürünlerinin %58 gaz bileşikler (CO, CO₂ ve hidrokarbonlar), %20 tereftalik asit ve %22 çar olduğu belirlenmiştir. Çar 925 °C'da aktive edilmiş, daha sonra CO₂'le farklı şartlarda tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonrası çar numunelerinin yüzey ve elementel analizleri yapılmış, karbon miktarının en az %98 olduğu belirlenmiştir (Gil ve ark., 2010).

Adrados ve ark. gerçekleştirdiği çalışmada, PE, PET, PP ve PS atıklardan oluşan karışım 500 °C'da pirolize tabi tutulmuş ve sıvı ürün verimi %40.9 gaz ürün verimi %25.6 ve katı ürün verimi %33.5 olarak tespit edilmiştir (Adrados ve ark., 2012). Bu atıkların çeşitli kombinasyonlarda pirolizinin gerçekleştirilmesi durumunda, elde edilen ürünlerin sinerjik etkiden dolayı farklı karakterizasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. NMR spektrumlarına göre, HDPE-PP-PS kombinasyonundan elde edilen sıvı üründe, ağırlıkça %55.36 oranında alifatik hidrojen grupları bulunurken, LDPE-PP-PS kombinasyonu ağırlıkça %33.76 oranında alifatik hidrojen grubuna sahiptir. Bu kombinasyonlar için aromatik hidrojen grupları oranı ise sırasıyla ağırlıkça %44.64 ve %30.24 değerlerini almıştır.

Poli(etilen tereftalat) atığının piroliz koşullarının ve kinetiğinin incelenmesi Gullon ve ark. (2001) tarafından gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu birçoğu fazla toksik etkili olan çok sayıda bileşik saptanmıştır. Gaz bileşiklerin çoğu aromatik ve poliaromatik bileşikler olmaktadır. PET'in fazla oksijen içeriğine rağmen, oksijenli hidrokarbon bileşikleri düşük miktarda tespit edilmiştir. PET'in ester oksijeni, piroliz sonucu CO ve CO₂ şeklinde uzaklaşmıştır. Piroliz ana ürünleri arasında bu oksitlerin yanı sıra benzen, toluen ve metan da bulunmaktadır. Piroliz süreci 650-700 K'de hızlı başlamış, PET atığının %80'nin parçalanmasından sonra hızını kaybederek yavaşlamıştır (Martín-Gullón ve ark., 2001).

Williams ve ark. (2007) gerçekleştirdiği çalışmada PE, PET, PP ve PS atıklar pirolize tabi tutulmuş ve katı ürün verimi PET için, %53 iken, PS için %27 ve diğer türler için, ihmal edilecek miktarlarda bulunmuştur. Bunların karışımından ise sinerjik etkiden dolayı katı ürün verimi %50.2 olarak tespit edilmiştir. Gaz ürün bileşenleri

olarak, alkan, metan, etan, propan ve bütan grupları belirlenmiştir (Williams ve Slaney, 2007). LDPE, PET ve PP türü plastik atıkların inert atmosferde pirolizinin araştırıldığı bir çalışmada yapılan FTIR analizlerine göre, LDPE ve PET sıvı ürünlerinin parafinik yapıda, PET sıvı ürününün aromatik yapıda olduğu belirlenmiştir. PP pirolizinde, C₃ grubu hidrokarbonlar baskınken, PET’de C1-C2, C4 ve C6-C7 grubu hidrokarbonlar temel bileşenler olmuştur (Cit ve ark., 2010).



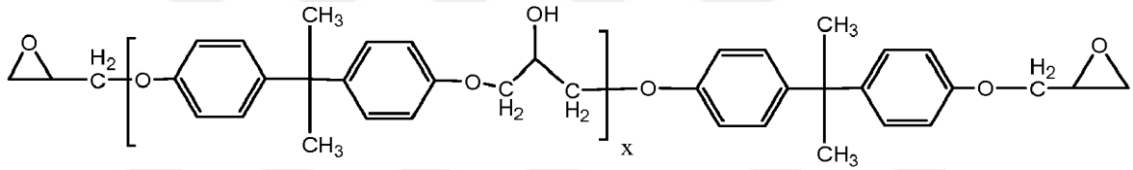
3.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde; ticari epoksi reçine ile atık plastik poli(etilen tereftalat) çarından kompozit elde edilmesinde kullanılan kimyasal malzemeler, kompozit hazırlama basamakları, çar ve kompozitlerin karakterizasyon testleri için kullanılan cihazlar anlatılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

3.1.1. Ticari epoksi reçine (ER)

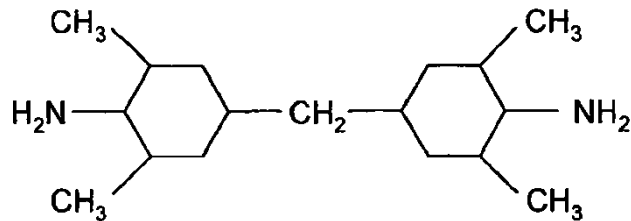
Bu çalışmada polimer matris malzemesi olarak termoset grubundan, bisfenol-A tipi epoksi reçine NPEK 114 (Konuray San. ve Tic. Ltd Şti.) kullanılmıştır (Şekil 3.1):



Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçine

3.1.2. Sertleştirici (Kürleştirici)

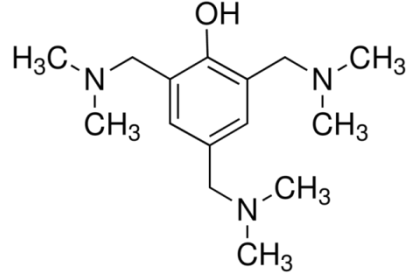
Epamine PC17-sikloalifatik poliamin (Şekil 3.2) sertleştirici olarak kullanılmıştır (Konuray San. ve Tic. Ltd Şti.). Epoksi kaplamalarda kullanılan poliamin, malzemeye yüksek mekanik ve kimyasal özellikler sağlamakta ayrıca su ve UV ışınlarına karşı da yüksek direnç sağlamaktadır.



Şekil 3.2. Sikloalifatik poliamin

3.1.3. Hızlandırıcı

Hızlandırıcı malzeme olarak 2,4,6-tris (dimetilaminometil)fenol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol'ün kimyasal yapısı

3.1.4. Çar

Poli(etilen tereftalat)'ın 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklardaki pirolizi sonucu elde edilen katı atık ürünü (Şekil 3.4) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Piroliz katı ürünü çar

3.2. Atık PET'in Parçalanması

Pirolizi gerçekleştirecek olan atık PET toplandıktan sonra maksimum 8 mm boyutunda, laboratuvar ölçekli bir plastik kırma makinasında (Şekil 3.5 ve 3.6) parçalanmıştır.



Şekil 3.5. Plastik kırma makinesi



Şekil 3.6. Parçalanmış atık PET

3.3. Atık PET'in Yıkaması

Plastikler, kullanımları sonrasında iç kısımlarında veya üzerlerinde farklı maddelere dair kalıntılar ve diğer atık türlerinden kaynaklanan kirletici materyaller bulundurulur. Piroliz edilecek olan PET sonucu, oluşacak ürün verimliliğine bu materyallerin etkisi olacaktır. Bu sebeple hem çar hem de çar ile elde edilecek epoksi kompozit malzemenin kalitesine olan bu etkinin araştırılması için, atık PET'ler yıkanmış ve yıkanmamış olarak gruplandırıldı. Yıkama işleminde ise, geri dönüşüm sektöründe sıkça tercih edilen kostik ile yıkama yöntemi uygulanmıştır. 80 mm boyutuna getirilen PET'ler %42'lik NaOH çözeltisi içerisinde atılarak 90 °C'da 10 dk kaynatılarak süzölmüştür. Ardından şebeke suyuyla 90 °C'da 10 dk kaynatılarak süzölüp tekrar NaOH çözeltisiyle aynı işlem tekrar edilmiştir.

3.4. Atık PET'in Piroliz

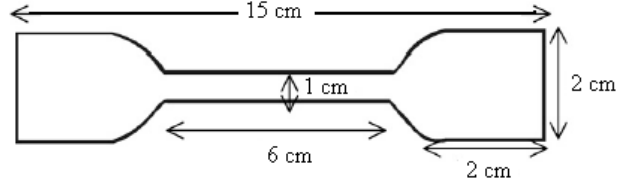
Yıkanmış/yıkanmamış olarak gruplandırılan parçalanmış atık PET'ler, tartımları yapılarak 300-700 °C sıcaklık aralıklarında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Tartımları yapılan atıklar, piroliz ünitesinin reaktör kısmına yerleştirilip, reaktörün kapağı herhangi bir sızıntı olmaması için vidalanarak kapatılmıştır. Kontrol panosundan istenen sıcaklık değeri ayarlanıp, sıcaklık hızı 5 °C/dk olacak şekilde ısıtma işlemi başlatılır. İnert bir ortam oluşturulmak için bu esnada 1dk boyunca sisteme azot gazı verilir. Bu işlem her beş sıcaklık için de yıkanmış/yıkanmamış atık olarak 10 defa tekrarlanır. Tepkime tamamlandıktan sonra piroliz ünitesinden çıkartılan reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulup katı ürün olan çar elde edilmiştir.

3.5. Kompozit Hazırlama Yöntemi

Çar numuneleri öğütüldükten sonra (parçacık boyutu<60 mesh) gözenek boyutundaki çelik elekten geçirilerek istenen katkı maddesi boyutuna getirilmiştir. Matris olarak kullanılan epoksinin kütlece %10, %30 ve %50 oranında çar tartımı yapılarak 30 dk boyunca reçineyle çarların homojen karışımının sağlanması için, Heidolph RZR1 tipi mekanik karıştırıcıda 1200 rpm devirde karıştırıldı. Kütlece %30 sertleştirici ve %1 hızlandırıcı ilavesi yapıp cam bagetle karıştırılarak işlem tamamlandı. Hazırlanan epoksi kompozitler ASTM D 638 (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) standardına göre hazırlanmış uygun paslanmaz-çelik kalıplara (Şekil 3.7 ve 3.8) döküldü. Kalıbın ilk bölümüne bir referans numunesi eklemek için içerisinde çar numunesinin olmadığı saf ER kompozit hazırlandı. Kalıp, hava kabarcıklarının yok olması için 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Ertesi gün etüve konulan kalıp, 24 saatlik periyotlar ile 40, 60, 80 ve 120 °C sıcaklıklarda bekletilerek kürleşme işlemi tamamlanır.

Çizelge 3.1. Kompozitlerde kullanılan malzemelerin oranları

Çar oranı (%)	Kürleştirici (epoksiye göre kütlece %)	Hızlandırıcı (epoksiye göre kütlece %)
10	30	1
30	30	1
50	30	1



Şekil 3.7. Kalıplanmış kompozitlerin boyutu



Şekil 3.8. Kalıba dökülmüş epoksi kompozit numuneleri

3.6. Kompozitlerin Donma-Çözme İşlemi

Bir yıl sürede oda şartlarında bekletilen kompozitler, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da bir saat bekletildikten sonra bir saat oda sıcaklığında tutulmuş ve bu işlem 5 kez tekrar edilmiştir.

3.7. Çar ve Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

3.7.1. SEM analizi

Bazı yapı elementleri çok ince ya da küçük olmaları sebebiyle optik mikroskobu kullanarak bunları incelemek çok zordur. Taramalı elektron mikroskobu, üzerinde işlem yapılan görüntüleri çok yüksek büyütmeyle elde edebilir. Katı maddelerin yüzeyleri hakkında yüksek çözünürlükteki görüntülemesiyle bilgi verir. Özellikle kompozitlerdeki matris sistemi ile takviye sistemi ara yüzeyi, matrisin takviye içerisindeki tanecik dağılımı ve matrisin ıslatabilirliği gibi ayrıntılar hakkında bilgi verir. Bu çalışmada Şekil 3.9'da verilen Zeiss marka EVO-LS10 markalı taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu

3.7.2. FTIR analizi

FTIR spektrum cihazı organik maddelerin tanımlanmasında kullanılır. IR bölgesi mikro dalga ile elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi arasında yer alır yani $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında yer alır. PET çarlarının kimyasal yapısının belirlenmesinde Bruker marka FTIR Spektrofotometresi (Şekil 3.10) kullanılmıştır.



Şekil 3.10. FTIR spektrofotometresi

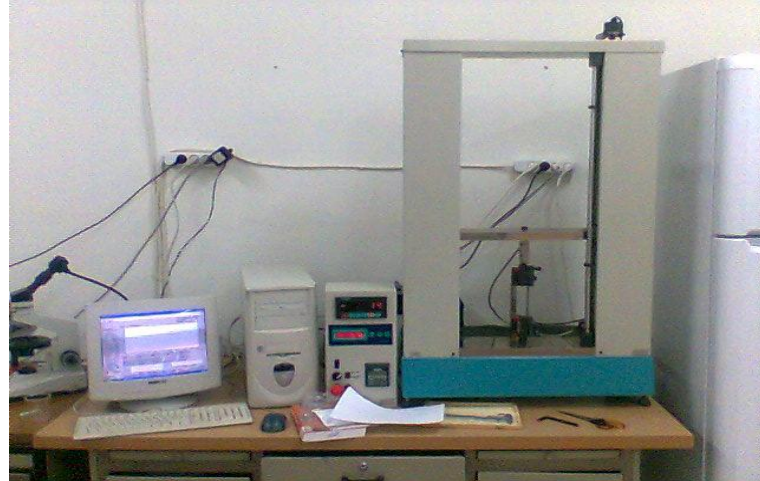
3.7.3. Mekanik karakterizasyon

Malzemeye uygulanan mekanik testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve her deney seti için bütün numuneler test edilmiştir. Mekanik testler, örneğin; sabit oranda gerilme, çarpma, sıkışma veya kopmaya maruz kaldığında kuvvetin tepkisini ölçmek için kullanılır. Mekanik testler polimerlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonunun tespitinde çok önemlidir (Austin, 2004).

3.7.3.1. Çekme testi

Polimerlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde çekme testi, en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. ASTM D-638 standardına göre çekme testinde kullanılacak kompozit malzemelerin boyutları Şekil 3.8’de gösterildiği gibi kaşık şeklindedir. Şekil 3.11’de gösterilen çekme testi cihazına analiz edilmek istenen kompozit numunesi gerekli ekipmanlar ve şartlar sağlanarak yerleştirilir. Bilgisayar programına numune ve çekme standardı bilgileri girilerek, numuneye 5 mm/dk hız ile, devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulanacak şekilde analiz başlatılır. Çekme testi sonrası ve öncesi ölçülen numunenin boyları arasındaki fark, “Uzama” olarak ifade edilir. Kırılma anına kadar malzemede oluşan maksimum kuvvete “Çekme Dayanımı” denir. “Çekme Gerilimi ise herhangi bir anda birim alana düşen yük miktarıdır. Gerilime karşı uzama grafiklerinden, çekme dayanımına ait sonuçlar bulunur.

Elastisite modülü (e-modül ya da Young modülü): Elastik bölgede ölçülen bir sabit değerdir. Malzeme üzerine gerilim uygulandığında, kuvvet ve uzama davranışının doğrusal olarak süreklilik gösterdiği bölgede, uygulanan gerilim değerinin o anki uzama değerine olan oranına denir. Bu bölgede malzeme üzerine uygulanan yük kaldırıldığında, malzeme tekrar eski durumuna döner.

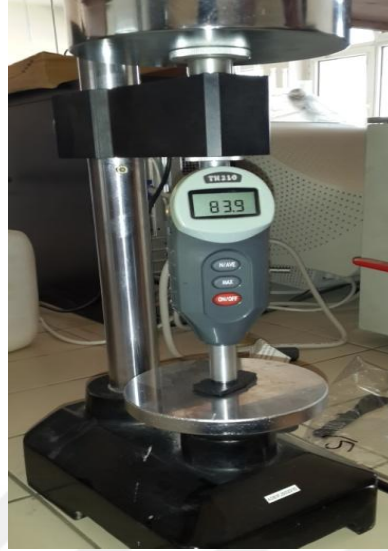


Şekil 3.11. Çekme testi cihazı

3.7.3.2. Sertlik

Malzemenin dış etkilere karşı gösterdiği direnç ve sertliğinin analizi yapılmıştır. Bu analiz için Şekil 3.12’de gösterilen Shore Durometer TH 210 tipi sertlik analiz

cihazı kullanıldı. Her bir numuneye en az 3 tekrarla kuvvet uygulanarak ve sonuçların ortalaması alınarak, malzemeye ait sertlik sonucu verilmiştir.



Şekil 3.12. Sertlik ölçüm cihazı

3.7.4. Termogravimetrik analiz

Çalışmada Hitachi marka Exstar SII TG/DTA 7300 model termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır.

TGA sonuçlarına göre belirlenen çar verimi, Van Krevelen denklemine (Van Krevelen, 1997) uygun olarak teorik sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerinin hesaplamasında kullanılmıştır (Denklem 3.1):

$$\text{Teorik LOI} = 17.5 + 0.4 \text{ KL} \quad (3.1)$$

KL: kalıntı yüzdesi

3.7.5. Elektriksel iletkenlik ölçümü

Elektriksel iletkenlik tayini, kullanım alanına bağlı olarak kompozit malzemelerinin yarı iletken ya da iletken özellikte olduğunu göstermektedir. Kesit alanı belirlenmiş numune analiz öncesi yıkama işlemine tabi tutulur. Önce metanolla yıkanan numuneler, daha sonra sırasıyla hekzan ve saf sudan geçirilerek kurumaya bırakılmıştır.

Şekil 3.13’de gösterilen 4 nokta prob tekniği kullanılan cihazda, numunenin farklı bölgelerinden ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.13. Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı

3.7.6. Su sorpsiyonu testi

Su sorpsiyonu gravimetrik yöntemi ile analiz etmek için, kompozit numuneleri distile su içerisinde 1-5 gün arasında bekletildi. Numuneler her gün sudan çıkarıldı ve yüzeyleri kurutulduktan sonra tartımları yapıldı. Kaplamanın su sorpsiyonu ise aşağıdaki denklemle (Denklem 3.2) hesaplanmıştır:

$$\text{Su sorpsiyon \% 'si} = (W_t - W_0) \times 100 / W \quad (\text{Denklem 3.2})$$

W_t – uygun zamanda numunenin kütlesi, W_0 -kuru numune kütlesi

3.8. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Bu çalışma kapsamında kullanılan cihaz ve malzemeler Çizelge 3.2.’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Adı/modeli	Kullanım amacı
Çekme-Basma Test Cihazı/TST-Mares/TS-mxe	Hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı, elastisite modülü ve çekme uzaması tayininde
Sertlik Tayin Cihazı/Shore Durometer TH 210	Kompozitlerin sertlik değerlerinin tayininde
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDX)/ Zeiss Evo LS 10	Çar yüzeylerinin morfolojisinin İncelenmesinde
İnfrared Spektroskopi/Bruker-Platinum ATR-verteks 450-4000 cm ⁻¹ arasında dalga boyu,	Kimyasal yapıların aydınlatılmasında kullanılmıştır
Analitik terazi/Presica XP 220 A	Tartımlar 0.0001 g duyarlıktaki analitik terazide Yapılmıştır
Etüv/Nüve FN 500-Memmert UN 110	Kompozitlerin belirli sıcaklıklarda kürlenmesi için kullanılmıştır
Mekanik karıştırıcı olarak/ Heidolph Type RZR1 overhead stirrer	Kompozitlerin hazırlanması sırasında kullanılmıştır
Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA)/ Hitachi markaExstar SII TG/DTA 7300	TGA analizi ile kompozitlerin termal özellikleri incelenmiştir
Öğütücü/IKA A11 basic Elektrik iletkenliği ölçüm cihazı (FPP-470) 4 nokta tekniği Plastik kırma makinası	Çar malzemelerinin öğütülerek boyutlarının küçültülmesi için kullanılmıştır Kompozitlerin elektriksel iletkenliğinin ölçümünde kullanılmıştır Plastiklerin parçalanma işleminde kullanılmıştır

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amacı, PET plastik atığının piroliz işleminden katı atık olarak oluşan çeşitli çar takviye malzemeleri kullanarak elde edilen epoksi kompozitlerin mekanik, termal, elektriksel iletkenlik ve su sorpsiyonu gibi özelliklerini geliştirmektir. Çalışma iki bölümden oluşmaktadır;

Birinci kısımda, PET türü plastik atık; hem yıkanmış hem de yıkanmamış olarak 700 °C’da piroliz edilerek katı ürün çar elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında; piroliz ürün çarlar bisfenol-A tipi epoksi reçinede dolgu olarak kullanılarak kompozit malzemeler elde edilmiş, bu malzemelerin mekanik, termal, elektriksel iletkenlik ve su sorpsiyonu özellikleri incelenmiştir.

4.1. PET Atığının EDX Analizi

Çalışmada kullanılan yıkanmamış PET plastik atığının elementel bileşimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yıkanmamış PET’in elementel bileşimi

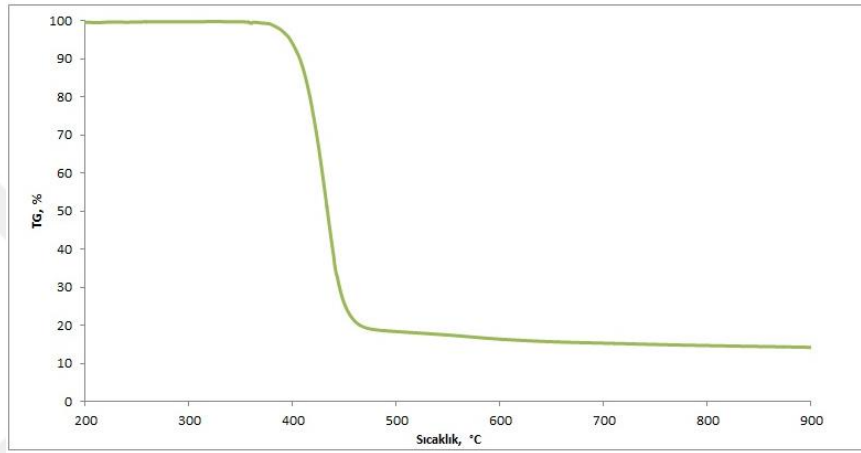
Element	Ağırlıkça oranı (%)
Karbon	28.99
Oksijen	26.88
Sodyum	16.42
Alüminyum	15.87
Kükürt	3.59
Silisyum	4.90
Fosfor	3.45
Klor	0
Demir	0
Kalsiyum	0

Çizelge 4.1’e göre atık plastik için ağırlıkça en yüksek orana sahip elementler sırasıyla, karbon, oksijen ve sodyumdur. Polimerler genellikle karbon ve oksijen bakımından zengin olup, EDX analizi de bu durumu doğrulamıştır. Diğer elementler ise atığın üzerindeki kirletici kalıntıları, üretim sırasında kullanılan boyalar gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır. Plastik ambalajlar, temizlik ürünleri alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle HDPE, LDPE ve PET türü plastikler tercih edilmektedir.

Temizlik ürünlerinin kimyasal yapılarına bakıldığında, kükürt ve sodyum içeren hidrofil grupları içerdiği görülür. Bu nedenle karbon ve oksijenden sonra kükürt ve fosfor da bu PET plastik türü için en fazla karşılaşılan elementlerden olmuştur.

4.2. PET Atığının TGA Analizi

Yıkanmamış PET plastiğinin TGA eğrisi Şekil 4.1’de, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1. PET atığının TGA eğrisi

Çizelge 4.2. Yıkanmamış PET plastiğinin bozunma sıcaklıkları

BBS(°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
380	-	410	420	430

BBS: Birincil bozunma sıcaklığı; İBS: İkincil bozunma sıcaklığı;
T_{5, 10, 50}: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

Çizelge 4.3. Yıkanmamış PET plastiğinin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı değişimleri

Kütle kaybı (%)							Kalıntı (%) 900 °C
200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	BAB	İAB	
1.1	1.2	6.0	77	75.5	0.4	85.5	14.2

BAB: Birinci aşama bozunma; İAB: İkinci aşama bozunma)

4.3. Piroliz Sıcaklığının ve Yıkama Ön İşleminin Çar Ürün Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkisi

4.3.1. Çar verimi

Yıkama işlemi yapılmayan ve yıkanmış PET türü atığın pirolizi 300-700 °C’da gerçekleştirilmiş, piroliz ürün verimi Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. PET atığının farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün (çar) verimleri

Piroliz sıcaklığı (°C)	Verim	
	PET _{yıkanmamış} çarı (%)	PET _{yıkanmış} çarı (%)
300	20.15	37.89
400	19.90	35.40
500	19.46	32.94
600	18.59	25.13
700	18.32	17.13

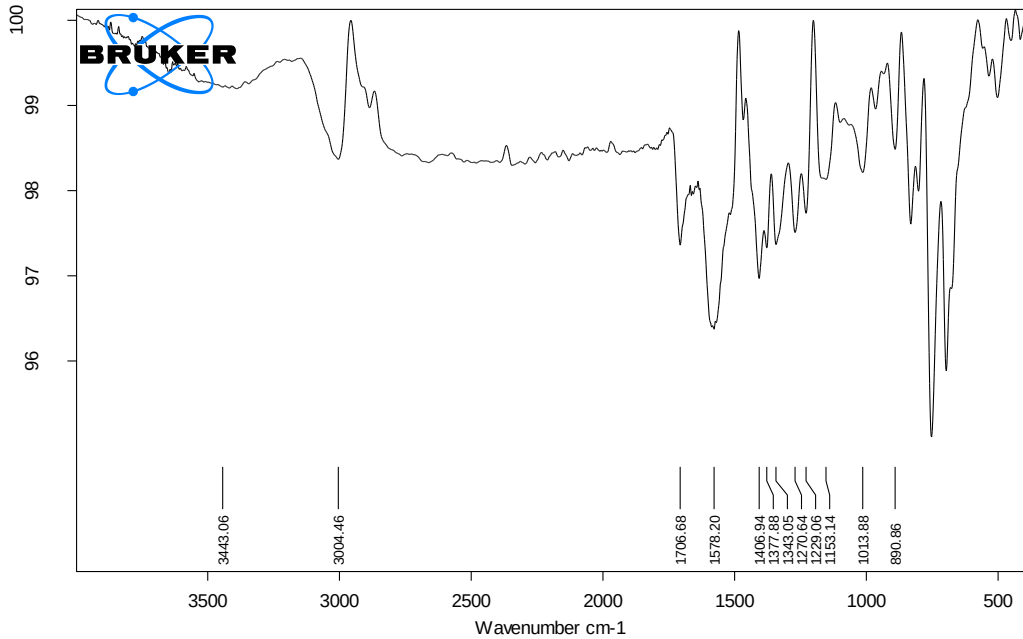
Çizelge 4.4’den görüldüğü gibi, PET plastik atığı basınçsız, inert atmosferde pirolize tabi tutulduğunda, amorf yapıda olan PET’in fiziksel ve kimyasal yapısından dolayı katı formdaki PET direkt olarak katı ve gaz ürüne dönüşmektedir. PET pirolizinin genel mekanizması, polimer zincirindeki ester bağlarının rastgele bölünmesiyle öncelikle vinil esterler ve karboksilli asitlerin oluşumuna dayanmaktadır. Erime sıcaklığı 250 °C olan PET, 300 °C sıcaklıktan itibaren çoğunlukla parçalanmaya başlamaktadır. Sistemde oluşan katı ürün için, 300 °C sıcaklıkta %20’lik bir verim söz konusuysa, sıcaklık arttıkça ürün verimi de azalarak, 700 °C sıcaklıkta %18.5 değerine kadar düşmüştür. Yıkanmış grupta ise katı ürün verimleri tüm sıcaklıklar için yıkanmamış gruba göre daha fazladır. Yıkanmamış grubun içerdiği safsızlıklar, piroliz işlemini hızlandırarak, PET polimerlerinin daha hızlı parçalanmasına neden olmuş ve nihai sıcaklıklarda katı ürün verimlerinin de daha düşük değerler almasına neden olmuştur.

4.3.2. Çar numunelerinin karakterizasyonu

4.3.2.1. FTIR analizi

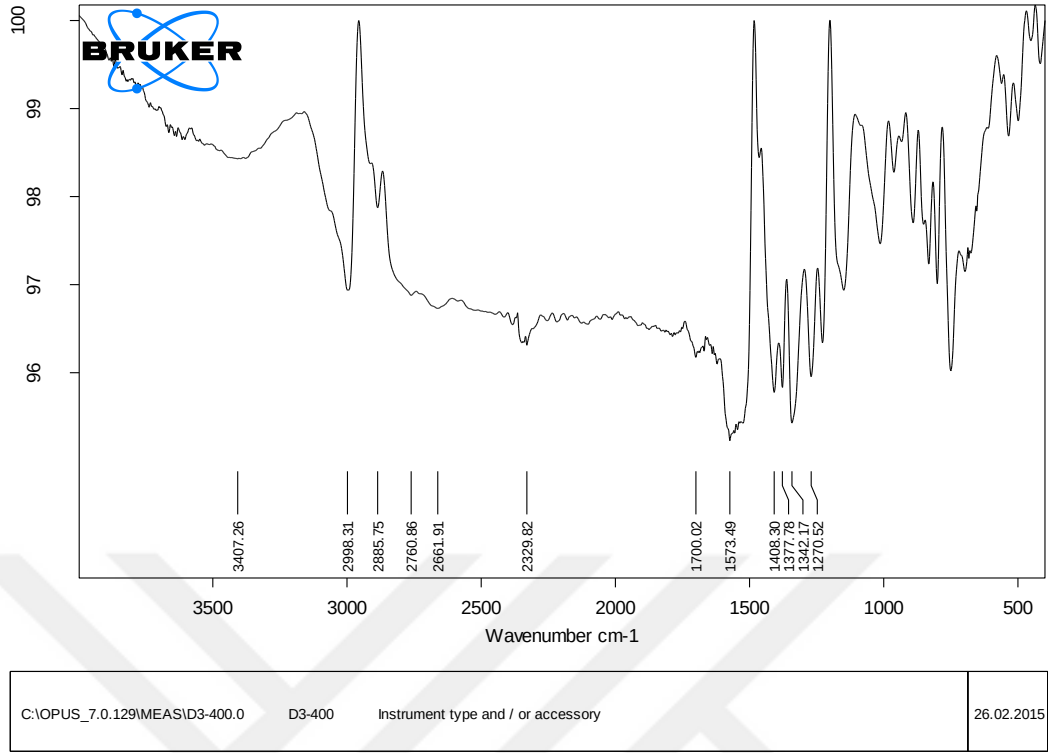
PET türü plastik atıkların pirolizinden elde edilen katı ürün numunesinin FTIR spektrumları, 300, 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarda yıkanmamış ve yıkanmış PET için sırası ile Şekil 4.2-4.6'da ve Şekil 4.7-4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.5'de ise belli gruplara karşılık gelen dalga sayısı aralıkları verilmiştir (Soğancıoğlu, 2016).

Şekil 4.2'de verilen yıkanmamış PET'in piroliz çarısı FTIR spektrumuna göre, 300°C'da, 3443 cm^{-1} 'de asit O-H, 3004 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1706 cm^{-1} 'de asit C=O grubu, 1578 cm^{-1} 'de aromatik C=C, 1406-1377 cm^{-1} 'de alifatik C(CH₃)₃, 1343-1230 cm^{-1} 'de asit C-O, 1153 cm^{-1} 'de alifatik CH₂, 1013 cm^{-1} 'de o-disubstitue benzen, 890 cm^{-1} 'de aromatik C-H bantları görülmüştür. 400 °C'dan itibaren yaklaşık 1700 cm^{-1} 'de görülen asit C=O grubu bandının şiddeti azalmaya başlamış, 1600-1450 cm^{-1} 'de aromatik grubu gösteren bant şiddeti ise artmıştır. Bu sonuç piroliz sıcaklığı arttıkça çarının aromatik yapısının arttığını göstermektedir. Çarın yapısında asit grubunun varlığı ise 700 °C'da da devam etmiştir (Şekil 4.3-4.6).

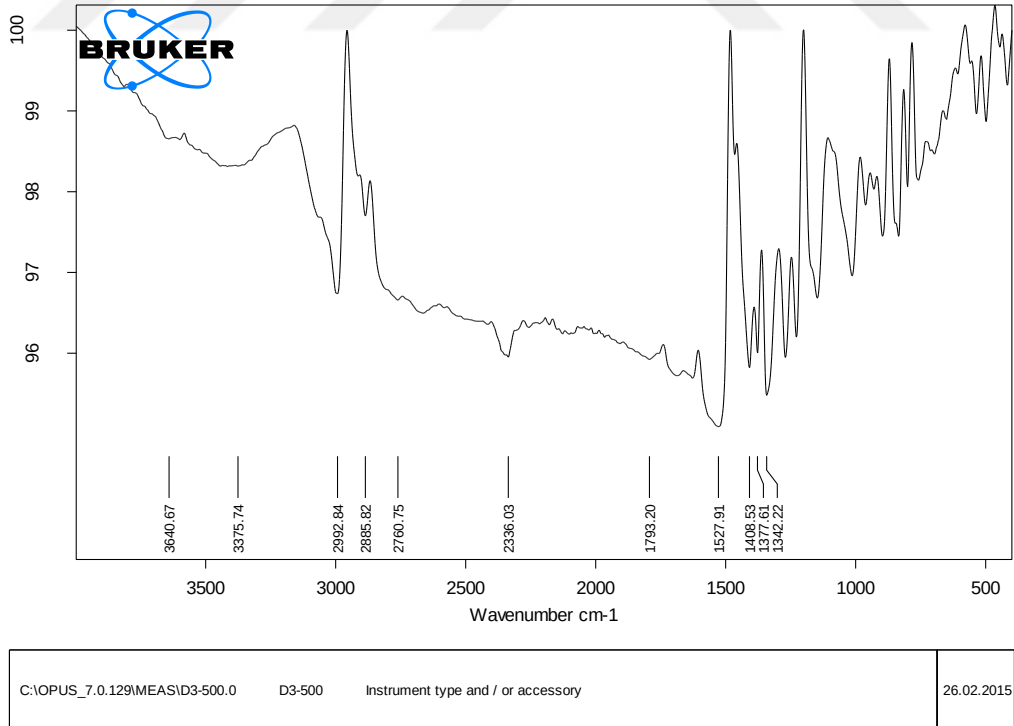


C:\OPUS_7.0.129\MEAS\D3-300.0	D3-300	Instrument type and / or accessory	26.02.2015
-------------------------------	--------	------------------------------------	------------

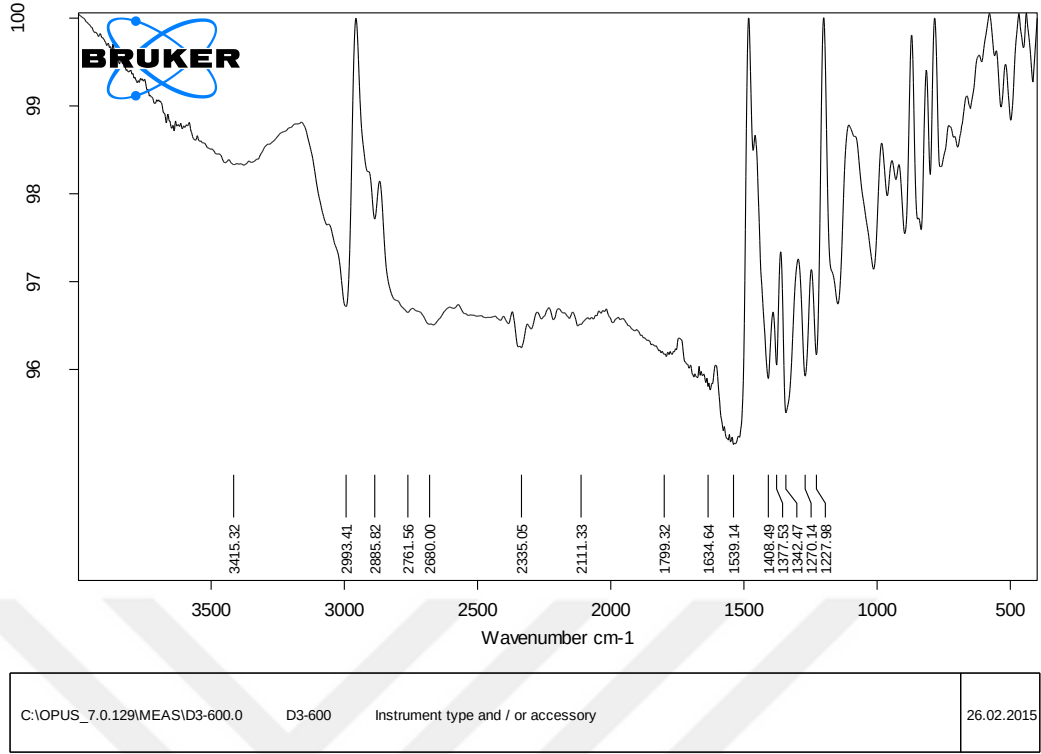
Şekil 4.2. Yıkanmamış PET'in 300 °C pirolizinden elde edilen çarının FTIR spektrumu



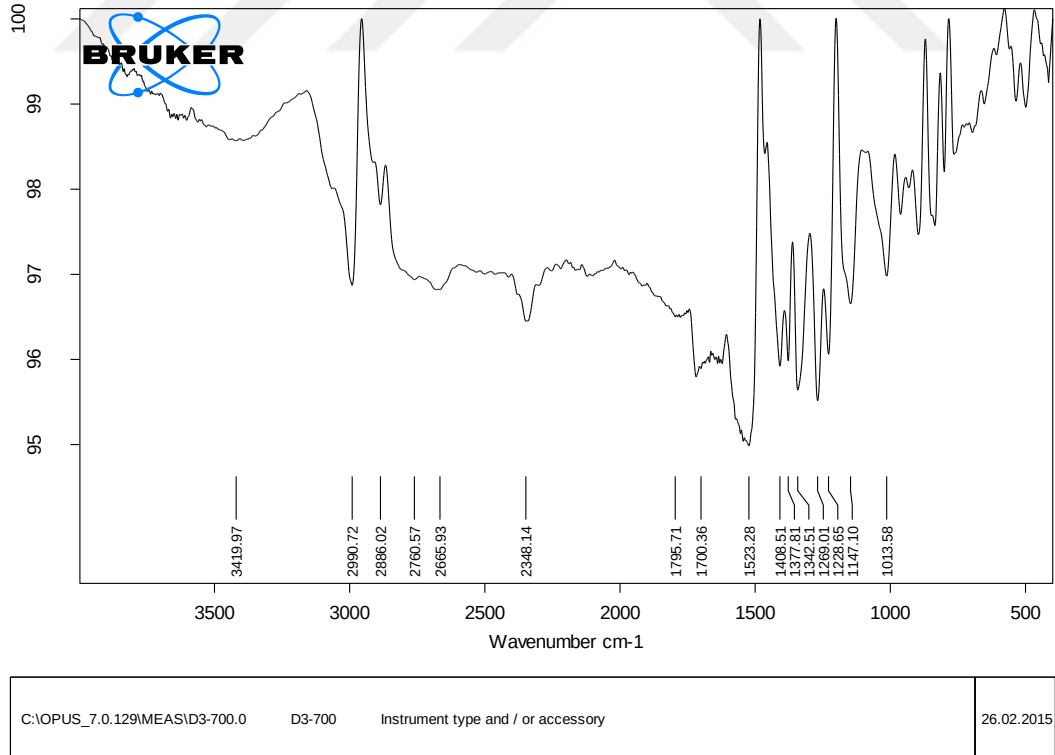
Şekil 4.3. Yıkanmamış PET'in 400 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu



Şekil 4.4. Yıkanmamış PET'in 500 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu



Şekil 4.5. Yıkılmamış PET'in 600 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu

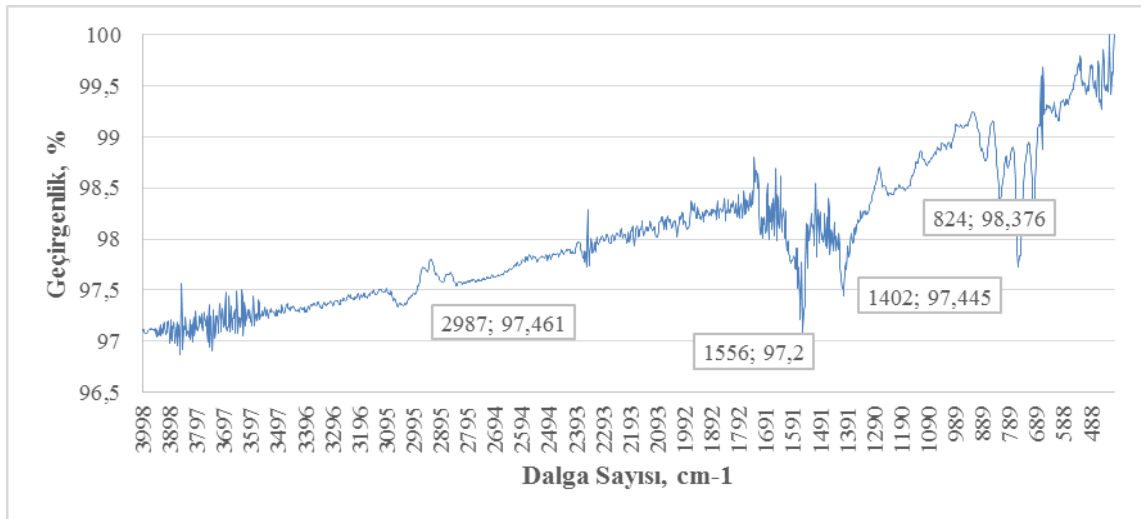


Şekil 4.6. Yıkılmamış PET'in 700 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu

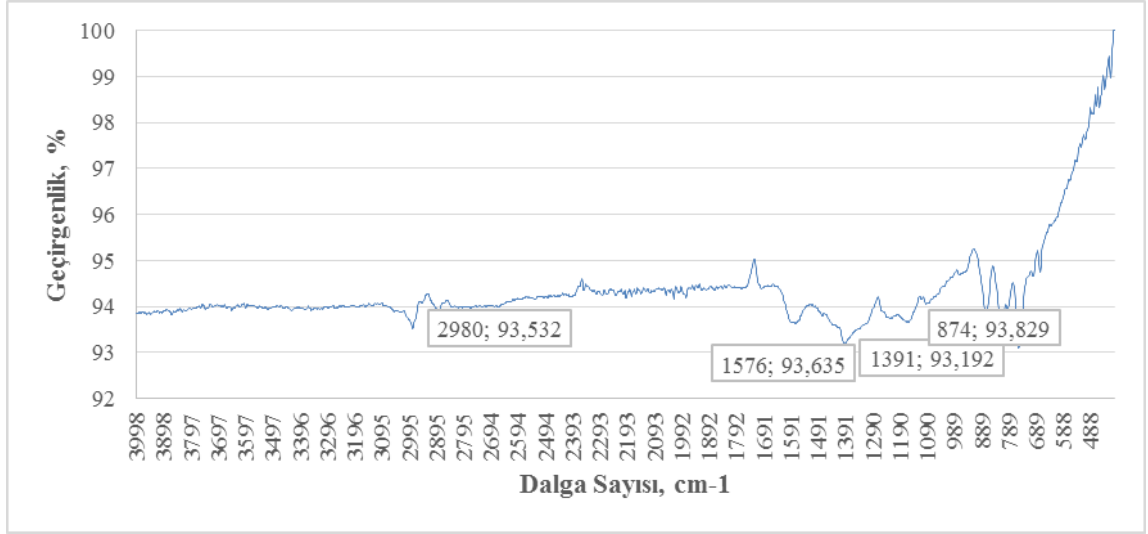
Çizelge 4.5. FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi için kullanılan dalga sayısı aralıkları (Erdik, 2008)

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı, cm^{-1}
Karboksilli Asitler	1770-1750 –COOH 1710-1700 asit için C=O
Fenol	3610 keskin pik 1230 geniş bant 1410-1310 geniş bant
Aromatik C-H	3040-3030 2000-1600 1225-950 900-690
CH=CH	3040-3010
Asimetrik Metil	3000-2850
Alifatik C-H	2960-2870
Karbonil C=O	1750-1550
Aromatik C=C	1600-1450
Alken C=C	1660-1615
Heteroaromatikler C=C	1525-1450
Alifatik $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1400-1370
Alifatik CH_2	1465-1450
Alifatik CH_3	1380-1370
Alifatik C=C	1300, 800
CH_2 , aromatik C-H	900-700
m-disubstitue benzen	1090-1070, 960
o-disubstitue benzen	1140, 1055-1045
p- disubstitue benzen	860-800
monosubstitue benzen	1070-1030, 760-690
Alifatik C-H $(\text{CH}_2)_6$ için	740-720

Şekil 4.7-4.11’de ise yıkama ön işleminden geçirilmiş olan PET atıkların piroliz ürünü çarın FTIR spektrumları verilmiştir.

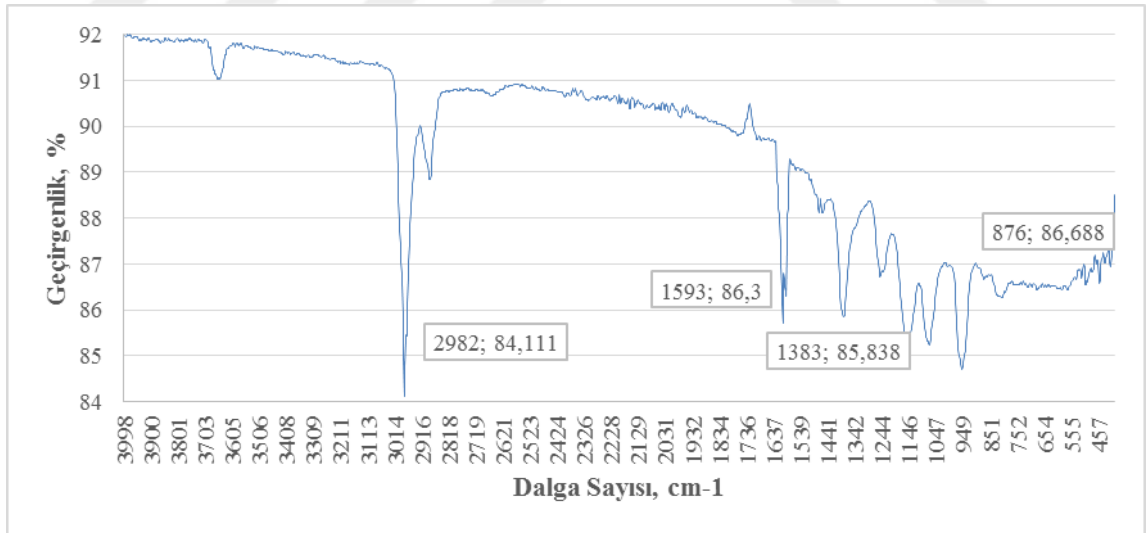


Şekil 4.7. Yıkamış PET’in 300 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu

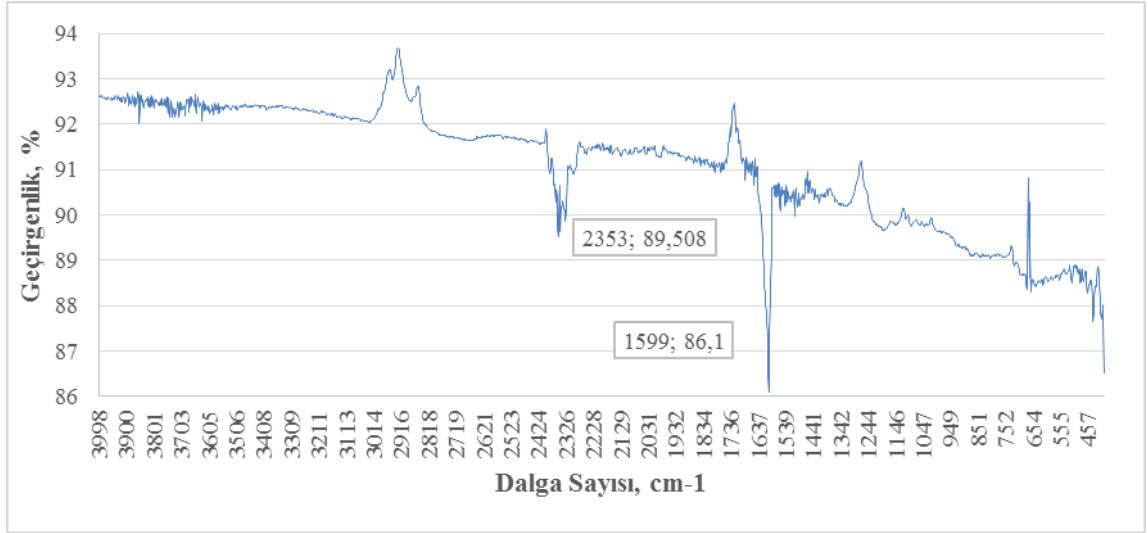


Şekil 4.8. Yıkanmış PET'in 400 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu

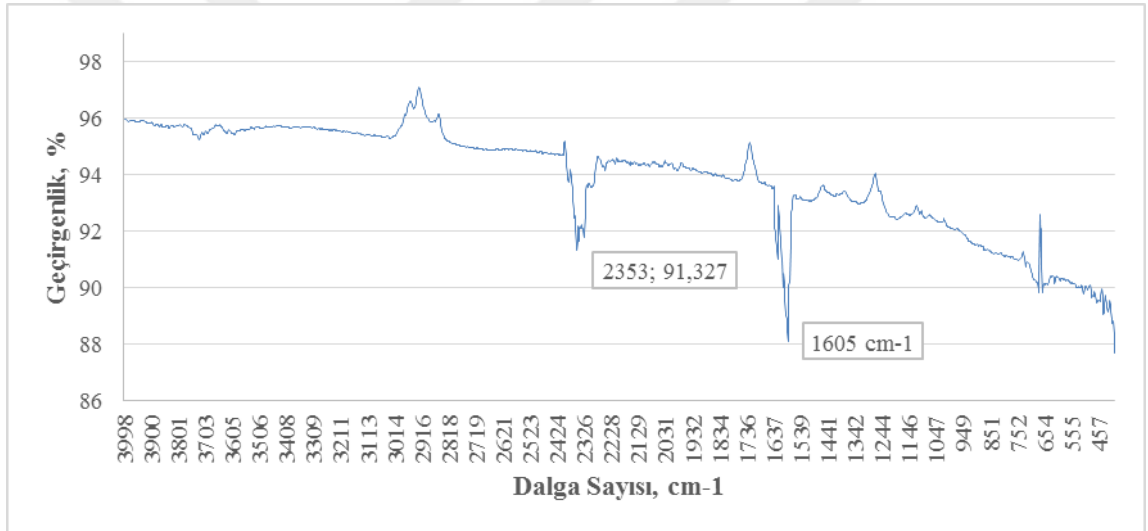
Şekil 4.6'ya göre 300 °C'da elde edilen piroliz çarında, 3000-2000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında pik veren alifatik C-H, 1000-800 cm⁻¹ aralığında aromatik C-H ve 1700-1450 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında görülen aromatik C-C grupları tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça alifatik C-H gruplarını temsil eden fonksiyonel gruplar parçalanmış ve 600 ve 700 °C sıcaklıklar için spektrumlarda pik göstermemiştir fakat bu sıcaklıklarda alifatik C-H ve aromatik C-C grupları varlığını sürdürmüştür (Şekil 4.7-4.10).



Şekil 4.9. Yıkanmış PET'in 500 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu



Şekil 4.10. Yıkanmış PET'in 600 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu

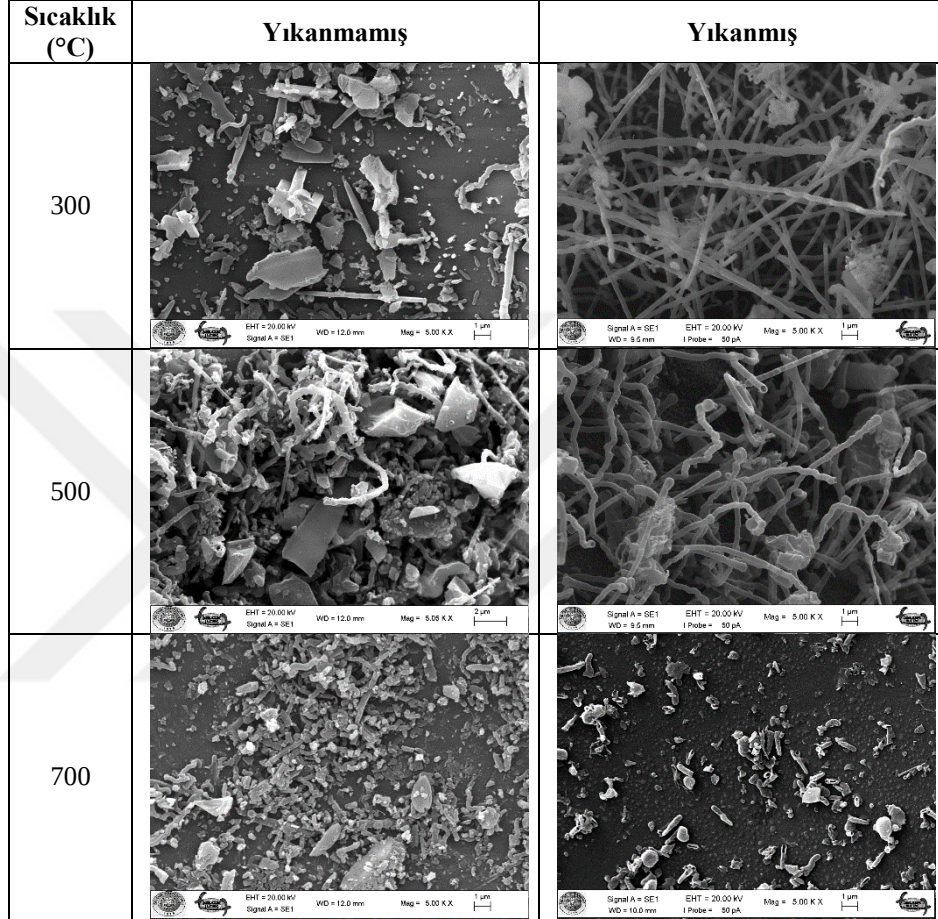


Şekil 4.11. Yıkanmış PET'in 700 °C pirolizinden elde edilen çarın FTIR spektrumu

Şekil 4.2-4.11'e bakıldığı zaman, yıkanmamış ve yıkanmış PET türü plastiklerin pirolizinden elde edilen çar, kararlı bir kimyasal yapı göstermiştir. Yani her iki grup için de çar genel olarak piroliz sıcaklığı arttıkça, aromatik yapının arttığı bir kimyasal karakter sergilemiştir. Her iki grubunda sahip olduğu fonksiyonel gruplar aynı olup, spektrumlarda yıkanmamış grubun içerdiği safsızlıkların neden olabileceği piklere rastlanılmamıştır.

4.3.2.2. SEM analizi

Yıkanmamış ve yıkanmış PET türü plastik atığın pirolizinden elde edilen çarın SEM görüntüleri 300 °C, 500 °C ve 700 °C sıcaklıklar için Şekil 4.12’de verilmiştir.

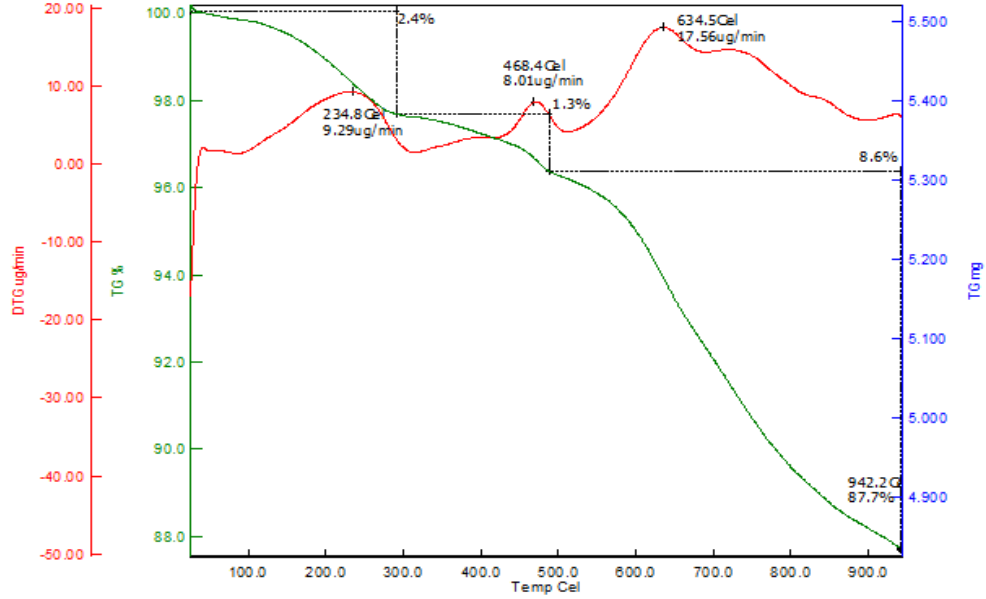


Şekil 4.12. PET_{yıkanmamış} ve PET_{yıkanmış} atığının pirolizinden elde edilen çar ürününün SEM görüntüleri

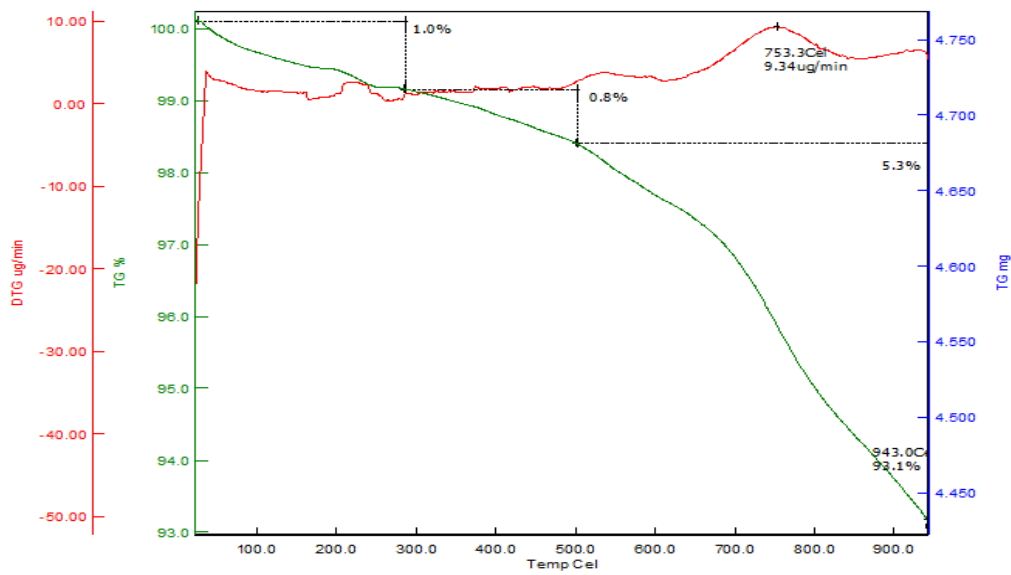
300 °C sıcaklıkta, her iki grup için de ortamda parçalanmayan PET liflerinin olduğu, 700 °C sıcaklıkta ise ortamda PET liflerinin daha iyi parçalanarak çar oluşumunu daha iyi desteklediği söylenebilir. Sıcaklık arttıkça PET liflerinin boylarının daha da kısalarak parçalanmanın daha verimli gerçekleştiği gözlenmektedir. Yıkanmamış grupta, tüm sıcaklıklar için, ortamda PET lifi haricinde, parçalanmamış safsızlıkların olduğu gözlenmektedir. Yıkanmış grupta ise bu tür safsızlıklara rastlanılmamıştır.

4.3.2.3. TGA analizi

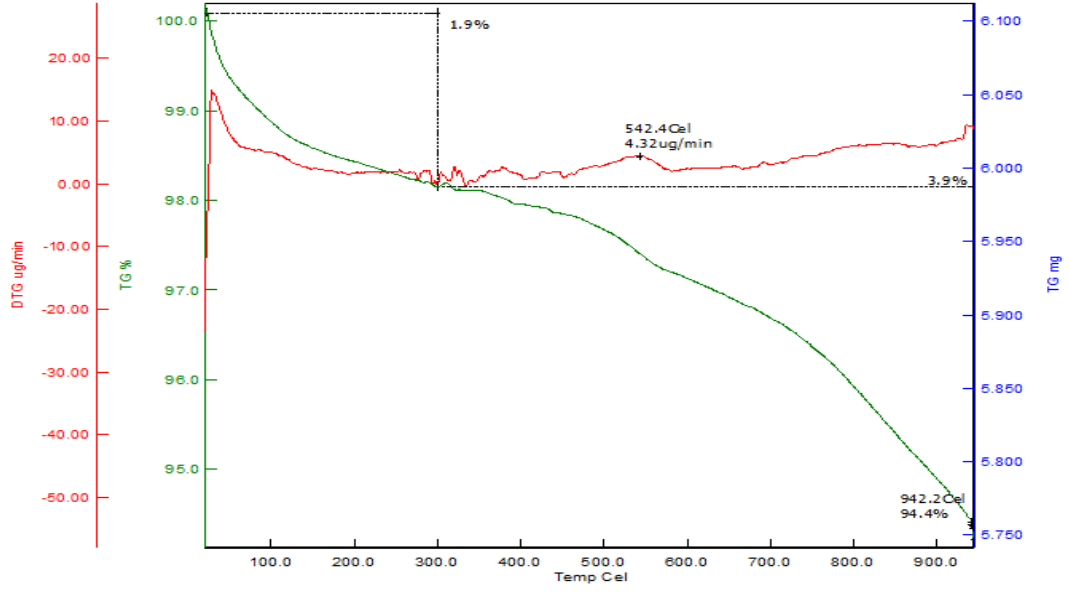
Çarların TGA eğrileri Şekil 4.13-17’de gösterilmiştir. Yıkanmamış PET piroliz çarının termal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan TGA analizi neticesinde bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.6’da, sıcaklığa bağlı olarak çarın bünyesinde meydana gelen kütle kayıpları Çizelge 4.7’de verilmiştir.



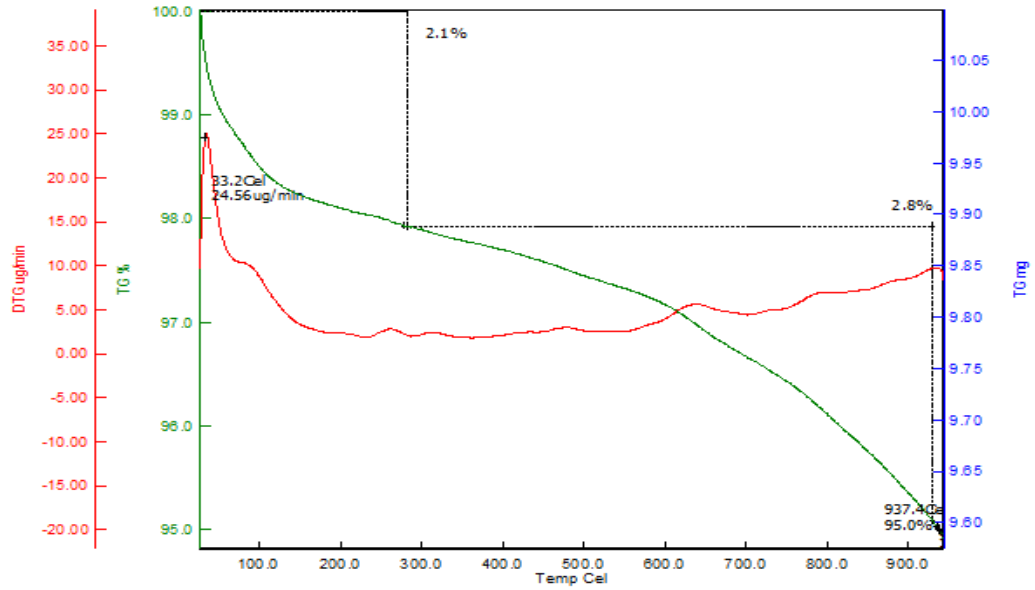
Şekil 4.13. 300 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET_{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi



Şekil 4.14. 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET_{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi



Şekil 4.15. 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET_{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi



Şekil 4.16. 300 °C piroliz sıcaklığında elde edilen PET_{yıkanmamış} çarının TGA eğrisi

Çizelge 4.6. PET_{yıkanmamış} plastik atığı piroliz çarının bozunma sıcaklıkları

Piroliz sıcaklığı (°C)	BBS (°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
300	250	475	610	760	-
400	290	500	790	-	-
500	295	550	885	-	-
600	295	680	-	-	-
700	295	785	-	-	-

BBS: Birincil bozunma sıcaklığı; İBS: İkincil bozunma sıcaklığı; T_{5, 10, 50}: %5, %10 ve %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar

bozunarak, TGA analizi sırasında sıcaklığın artması ile birlikte, düşük sıcaklıklarda elde edilen çara göre daha düşük kütle kaybına uğramaktadır. 300 °C’da elde edilen piroliz çarı, diğer sıcaklıklarda elde edilen çarlara göre daha az aromatik yapıda olduğu için kütle kaybı da daha fazla olmaktadır. Yani çarın yapısında alifatik ve aromatik C-H ve aldehit gibi parçalanmış gruplar mevcuttur. 600 °C ve 700 °C sıcaklıkta elde edilen çarlar, kütle kayıpları bakımından oldukça yakın değerler göstermiştir. Bunu nedeni olarak PET türü plastik atıkların bu sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen çarın daha kararlı bir yapıya sahip olduğu ve bozunacak moleküler yapıların artık ortamda olmadığı söylenebilir. Elde edilen katı ürün verimlerinin de 600 °C’den itibaren yıkanmamış PET türü plastik için sabit bir değer alması ve FTIR spektrumlarında piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen çarın yapısındaki fonksiyonel grupların da azalması bu durumu destekler niteliktedir.

4.3. Kompozitlerin Karakterizasyonu

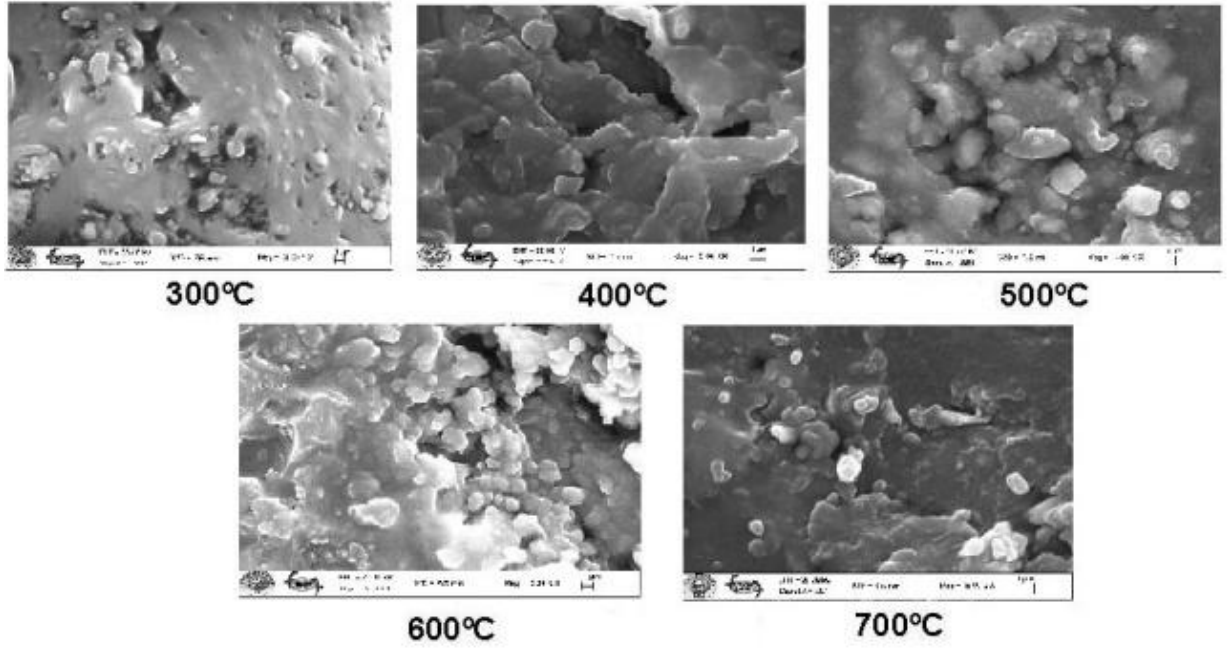
4.3.1. SEM analizi

Yıkanmamış PET türü plastik atığının pirolizi sonucu oluşan çar ürününden elde edilen kompozit malzemelerin yüzeysel yapısı SEM ile incelenmiş, bu kompozitler için %30 oran baz alınarak SEM görüntüleri Şekil 4.18’de verilmiştir. %10’luk yıkanmış PET çarı kompozitlerinin SEM görüntüleri ise Şekil 4.19’da verilmiştir.

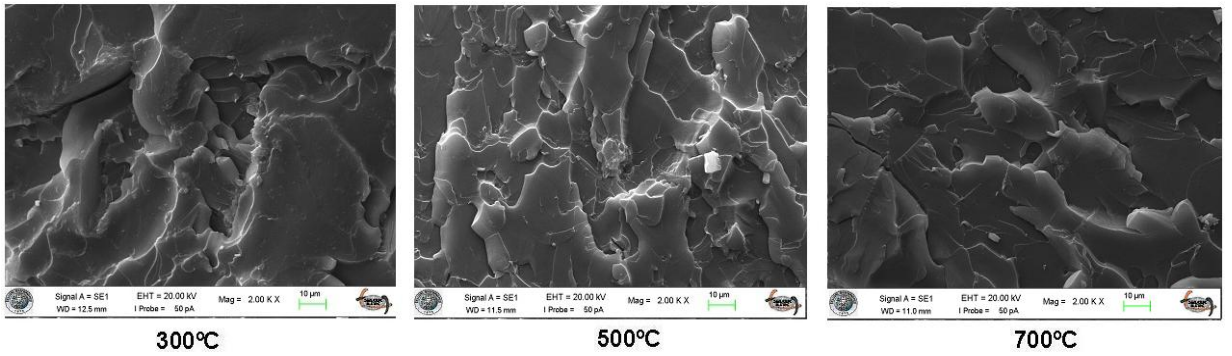
PET plastiğinin piroliz sıcaklığının artmasıyla kütlece %30 kullanılan çarın epoksi reçine içerisindeki dağılımı farklılık göstermektedir (Şekil 4.18). 500 °C piroliz çarı ile oluşturulan kompozitte dağılımın diğerlerine göre daha iyi olduğu görülmektedir ki, bu da kendini sonuç olarak mekanik özelliklerde göstermektedir. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında kompozitteki pürüzlülük ve topaklanmanın da artması % uzamanın ve çekme dayanımının azalmasına neden olabilmektedir.

Yıkanmış PET plastiğinin piroliz sıcaklığının artmasıyla kütlece %10 kullanılan çarın epoksi reçine içerisindeki dağılımı homojenlik göstermektedir (Şekil 4.19). Yıkanmamış PET çarı ile yapılan kompozitlerden farklı olarak yıkanmış plastiğin piroliz sıcaklığının onlardan elde edilen çar kompozitlerinin homojenliğini etkilememesi, plastiklerdeki kirletici maddelerin yıkama işlemi ile uzaklaştırılmasına bağlı olarak açıklanabilir. Temiz plastiklerden elde edilen ve kirletici maddeler içermeyen çarın matris ile daha kuvvetli ara yüzey etkileşiminde bulunması

düşünülmektedir. Özellikle 700 °C piroliz çarı ile oluşturulan kompozitte dağılımın diğerlerine göre daha iyi ve matris-takviye malzemesinin ara yüzey adezyonunun daha kuvvetli olduğu görülmektedir ki, bu da kendini sonuç olarak mekanik özelliklerde göstermektedir. Yine piroliz sıcaklığı arttıkça kompozitteki pürüzlülüğün bir o kadar artması, çar yapısına bağlı olarak açıklanabilir. Yani, piroliz sıcaklığı arttıkça çarın daha aromatik bir yapı kazandığı bilinmektedir.



Şekil 4.18. Farklı PET piroliz sıcaklıklarında ER/PET_{yıkanmamış} çarı (%30) kompozitlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.19. Farklı PET piroliz sıcaklıklarında ER/PET_{yıkanmış} çarı (%10) kompozitlerinin SEM görüntüleri

4.3.2. Piroliz sıcaklığının ve çar oranının kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Epoksi reçinelerinin mekanik özelliklerini birçok faktör etkilemektedir. Tg dışında, çapraz bağ yoğunluğu, mikroyapı, takviye ile matris arasındaki ara yüzey

performansı, reçine kısımlarının esnekliği vb. reçine ve takviye arasındaki birleşme kuvveti sadece reçine sisteminin adezyon özelliklerine bağlı değildir, aynı zamanda takviye veya dolgu malzemesi üzerindeki yüzey kaplamadan etkilenir. Esneklik ve yapışma mukavemeti için, bisfenol-A/F tipi epoksi reçineler en uygundur ve sertleşmiş reçineler, yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu nedeniyle düşük kopma uzamasına ve yüksek tokluğa sahiptir. Mekanik performans için mukavemet, modül (sertlik veya sertlik ile ilgili), sertlik ve tokluk kritik öneme sahiptir. Genel olarak, polimer kompozitler çoğu metalle karşılaştırıldığında mükemmel yorulma direnci gösterirler. Epoksi esaslı kompozitler hem polyester hem de vinilester kompozitlerine kıyasla çok iyi yorulma direnci gösterme eğilimi gösterir (Pham ve Marks, 2005).

Sertleştirici maddelerin kimyasal yapısına ve sertleştirme koşullarına bağlı olarak, sertleştirilmiş epoksi reçinelerinin özellikleri değişir. Epoksi kompozit sistemlerinde, epoksi sistemlerine farklı özellikler ve morfoloji kazandıran amin ve anhidrit esaslı kür ajanları kullanılmıştır (Azeez ve ark., 2013). Genel olarak, yüksek sıcaklıkta sertleşen reçine sistemleri, oda sıcaklığında iyileştirilmiş olanlara kıyasla, daha yüksek cam geçiş sıcaklığı, mukavemet ve sertlik gibi gelişmiş özelliklere sahiptir (May, 1973; Ellis, 1993).

Dolgular kompozit malzemelerin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Polimer endüstrisi, pahalı bir reçinenin ucuz malzemelerle değiştirilmesi ile plastiklerin maliyetini düşürmek için uzun süredir dolgu maddeleri kullanmaktadır. Dolgular bir polimerik malzemenin kimyasal direncini, termal, optik ve elektriksel özelliklerini geliştirebilir. Çar; yapıştırıcılar, kaplamalar ve çimentolarda bir genişletici olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, polimer kompozitlerinde çar kullanımı hakkında birkaç çalışma vardır ve epoksi sistemlerde dolgu maddeleri olarak kullanımı üzerine de ilk çalışma tarafımızdan yapılmıştır (Ahmetli, 2013).

PET çarı ile oluşturulan kompozitlerin mekanik özelliklerinden çekmede uzama (%), çekme dayanımı ve sertliği tayin edilmiş, sonuçlar yıkanmamış ve yıkanmış PET çarı için sırasıyla Çizelge 4.8 ve 4.9’da verilmiştir.

PET_{yıkanmış} çar kompozitlerinin mekanik özellikleri incelendiğinde (Çizelge 4.9) dolgu maddesi olan çar oranı arttıkça saf epoksiye göre % uzama değerlerinde bir azalma görülmüştür. Bu sonuç, “aromatik yapının malzemeye daha sert bir özellik kazandırdığından, piroliz sıcaklığı arttıkça çarın aromatik yapısının da artması nedeniyle çekme uzamalarında piroliz sıcaklığına bağlı olarak bir azalma vardır” şeklinde açıklanabilir. Fakat çekme dayanımı tüm piroliz sıcaklıklarında elde edilen çar

oranına bağılı olarak artmış ve PET_{yıkanmamış} çarlı kompozitleri için en uygun oran %30 iken tüm PET_{yıkanmış} çarlı kompozitleri için %50'lik oran en uygun oran olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. PET_{yıkanmamış} çarlı oranının ve piroliz sıcaklığının kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi

Piroliz sıcaklığı ve çar oranı (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E- modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
Saf ER				
-	0.721	86	6.2	80
ER/PET_{yıkanmamış} çarlı kompozitleri				
300 °C (%10)	0.703	93	7.4	82
300 °C (%30)	0.698	97	9.4	85
300 °C (%50)	0.482	78	10.8	86
400 °C (%10)	0.730	80	5.5	84
400 °C (%30)	0.725	116	4.5	85
400 °C (%50)	0.725	105	6.0	87
500 °C (%10)	0.752	110	8.4	83
500 °C (%30)	0.730	136	8.1	85
500 °C (%50)	0.613	129	12.3	87
600 °C (%10)	0.509	87	8.3	85
600 °C (%30)	0.509	113	13.9	86
600 °C (%50)	0.500	91	12.9	88
700 °C (%10)	0.477	80	8.1	85
700 °C (%30)	0.463	97	8.4	87
700 °C (%50)	0.365	84	13.4	88

Çizelge 4.9. PET_{yıkanmış} çarlı oranının ve piroliz sıcaklığının kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi

Piroliz sıcaklığı ve çar oranı (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E- modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
Saf ER				
-	0.721	86	6.2	80
ER/PET_{yıkanmış} çarlı kompozitleri				
300 °C (%10)	0.853	90	9.6	83
300 °C (%30)	0.741	94	9.8	85
300 °C (%50)	0.709	96	9.7	86
500 °C (%10)	0.867	102	9.7	84
500 °C (%30)	0.852	117	9.9	86
500 °C (%50)	0.737	138	10.3	86
700 °C (%10)	0.731	118	9.0	85
700 °C (%30)	0.704	124	10.2	87
700 °C (%50)	0.602	146	10.0	89

Piroliz sıcaklığı ve çar oranı arttıkça kompozitlerin e-modül (Young modülü) değerleri ile sertlik değerleri de genelde yükselmektedir. Aynı orandaki PET_{yıkanmış} çarı kompozitlerinin SEM görüntülerinden de çarın elde edildiği piroliz sıcaklığının, çarın epoksi matris içinde homojen dağılımını etkilemediği tespit edilmiştir. Sertlik değerleri ise saf ER'den yüksek olmakla birlikte, PET_{yıkanmamış} çarı kompozitleri ile benzer sonuçlar göstermiştir. PET_{yıkanmış} çarı kompozitleri için elde edilen bu sonuçlar, plastiklerin yıkama prosesinin kompozit üretiminde etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, çar gibi atık malzeme oranının artması kompozit maliyetini daha fazla düşüreceğinden, PET türü atık plastik çarı ile kompozit yapımı uygun olabilir. Ayrıca, %30 veya %50 dozlardaki kompozitlerin çekme dayanımlarının da yeterince yüksek olması da önemli bir etkidir.

4.3.3. Piroliz sıcaklığının ve çar oranının kompozitlerin elektriksel iletkenliği üzerine etkisi

Çar, oldukça kararlı bir formda olup karbondan daha zengin gözenekli bir materyaldir (Maiti ve ark., 2008). Karbon, fulleren, grafen, karbon karası gibi yarı kristal faz ve çeşitli amorf fazlar gibi birçok form sergiler. sp^2 karbon yapılarının varlığı, bu karbon malzemelerinin elektriksel iletkenliğini kapsayan daha geniş uygulamalar için kullanılma olasılığını artırır (Robertson, 1991; Fusco ve ark., 1997).

Pirinç kabuğu esaslı gözenekli karbonun elektriksel özellikleri Kennedy ve ark.(2005a) tarafından incelenmiştir. Karbon numunelerinin oda sıcaklığında 75.9 kPa'lık bir sıkışma basıncında ohmik iletimi 8.02×10^{-5} - 3.28×10^{-4} S.cm⁻¹ aralığında değiştiği rapor edilmiştir. Pantea ve ark. (2003), 490 °C'da kamyon lastiklerinin piroliziyle elde edilen çarın daha düşük bir elektrik iletkenliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir, dahası 860 °C'a kadar ısıtarak çarın iletkenliği ticari lastik karbon karasından daha yüksek değerlere çıkarılmıştır. Literatürden de görüldüğü gibi, 400-500 °C'a kadar olan sıcaklıklarda piroliz ile elde edilen çar yarıiletken malzemedir, ancak pirolizden sonra 800 °C veya daha yüksek bir sıcaklıkta iletken bir malzeme olabiliyor (Diakoumakos ve ark., 1995). Bunun yanında çar amorf bir yapıya sahiptir (Ahmetli ve ark., 2013). Buna dayalı olarak, çardan üretilen epoksi kompozit malzeme de yarı iletken yapıdadır. İletken polimer kompozitlerin metalik iletkenlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar düşük bir maliyet ile kolayca şekillendirilebilirler, hafiftirler, korozyon dirençleri yüksektir ve geniş bir yelpazede elektriksel iletkenlik sunarlar (Tsotra ve

Friedrich, 2003). Bazı çalışmalarda, epoksi kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinde nanokarbon takviyesi ile iyileşme olduğu belirlenmiştir (Athanasopoulos ve ark., 2012)

Kompozitlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri 4 nokta prob tekniği ile yapılmış, sonuçlar Çizelge 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. ER/ PET_{yıkanmamış} çarü kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değeri

Piroliz sıcaklığı (°C)	Elektriksel iletkenlik (S.cm ⁻¹)		
	%10 çar	%30 çar	%50 çar
300	2.12x10 ⁻⁷	2.27x10 ⁻⁴	5.06x10 ⁻⁴
400	3.13x10 ⁻⁷	1.39x10 ⁻⁴	1.61x10 ⁻⁴
500	1.32x10 ⁻⁶	1.34x10 ⁻⁴	4.41x10 ⁻⁴
600	4.16x10 ⁻⁶	1.96x10 ⁻⁵	6.69x10 ⁻⁴
700	7.75x10 ⁻⁵	9.40x10 ⁻⁴	1.03x10 ⁻⁴

Çizelge 4.10 incelendiğinde, piroliz sıcaklığının artması ile kompozitlerde elektriksel iletkenliğin de arttığı tespit edilmiştir ki, bu da çarın aromatik yapısının artması ile açıklanabilir. PET_{yıkanmamış} çar kompozitlerinde %30 oranından sonra iletkenlik sabitlenmiştir.

Çizelge 4.11. ER/ PET_{yıkanmış} çarü kompozitlerinin elektriksel iletkenlik değeri

Piroliz sıcaklığı (°C)	Elektriksel iletkenlik (S.cm ⁻¹)		
	% 10 çar	% 30 çar	% 50 çar
300	6.02x10 ⁻⁶	7.98x10 ⁻⁵	5.06x10 ⁻⁴
500	8.07x10 ⁻⁶	4.88x10 ⁻⁴	2.36x10 ⁻³
700	8.91x10 ⁻⁵	4.09x10 ⁻⁴	8.77x10 ⁻³

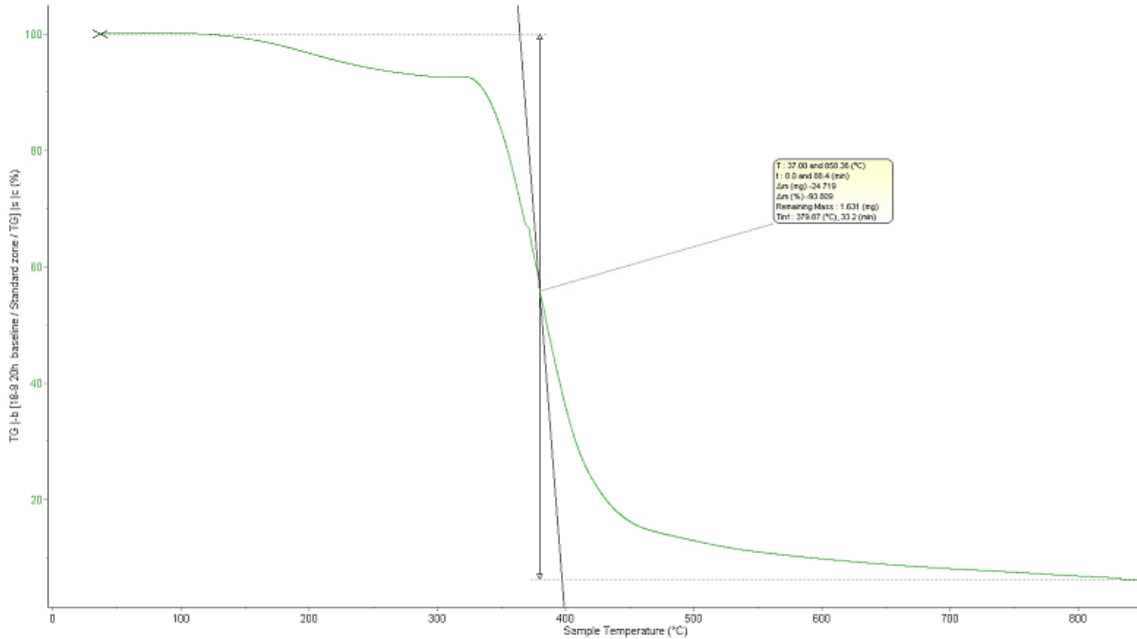
Çizelge 4.11 incelendiğinde, piroliz sıcaklığının artması ile yıkanmamış plastik çarü kompozitlerinde olduğu gibi, PET_{yıkanmış} çarların kompozitlerinde de elektriksel iletkenliğin arttığı tespit edilmiştir ki, bu da çarın aromatik yapısının artması ile açıklanabilir. PET_{yıkanmış} çarü kompozitleri için %50 çar oranına kadar iletkenlik artışı devam etmiştir. Yıkanmış plastik çarü kompozitleri ile yıkanmamış plastik çarü kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerini karşılaştırdığımızda, plastiğin ön yıkama işleminin çarın iletkenliğini olumlu etkilediği görülmüştür.

Elektrik iletkenliği aralığına göre malzemeler iletkenler (10^4 – 10^6 S cm⁻¹), yarı iletkenler (10^2 – 10^9 S cm⁻¹) ve yalıtkanlara (10^{-22} – 10^{-14} S cm⁻¹) ayrılmışlardır (Bent, 2008). Tablo 5.4’den elektrik iletkenliğinin kompozitlerdeki çar konsantrasyonunun artmasıyla birlikte arttığı açıkça görülmektedir. İyi bir yalıtkan olan epoksinin elektrik iletkenliği 10^{-14} S cm⁻¹’dir, fakat % 10-50 çar dolgusu içeren kompozitler yarı iletken seviyededir. Farklı içeriklerdeki kompozitlerin iletkenliği 10^{-8} – 10^{-3} S cm⁻¹ aralığında değer almaktadır. Elde edilen çar kompozitlerinin elektrik iletkenliği epoksiye göre çok daha yüksek olduğu için, kompozitin elektrik iletkenliğinin tam olarak çar dolgu maddesine bağlı olduğu varsayılır.

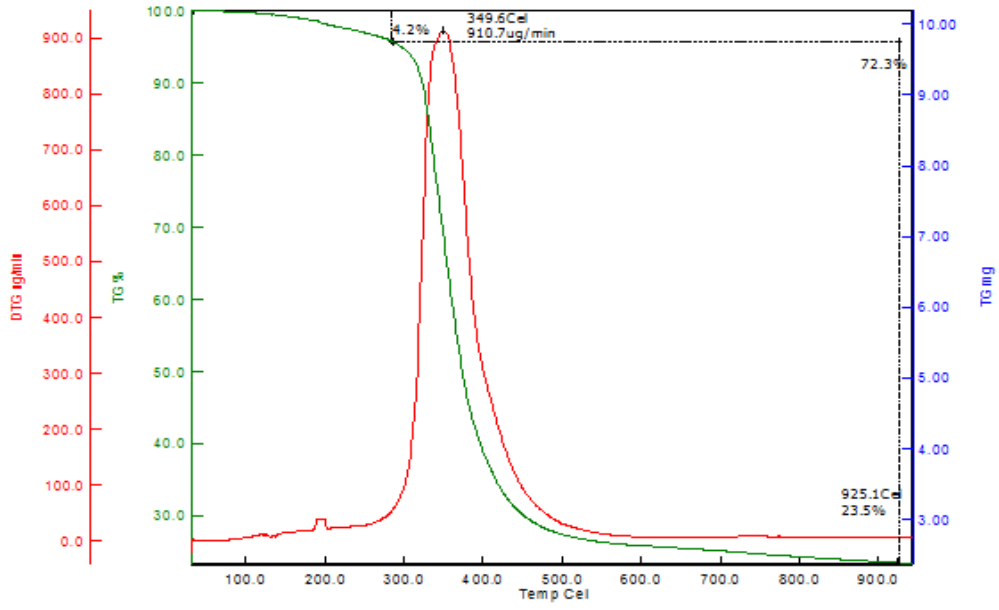
Çizelge 4.10 ve 4.11’den görüldüğü gibi, ağırlıkça %10-50 oranında çar dolgu maddesi içeren NPEK 114 epoksi reçine kompozitleride yarı iletken olarak kabul edilebilir.

4.3.4. 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen çar oranının kompozitlerin termal özelliklerine etkisi

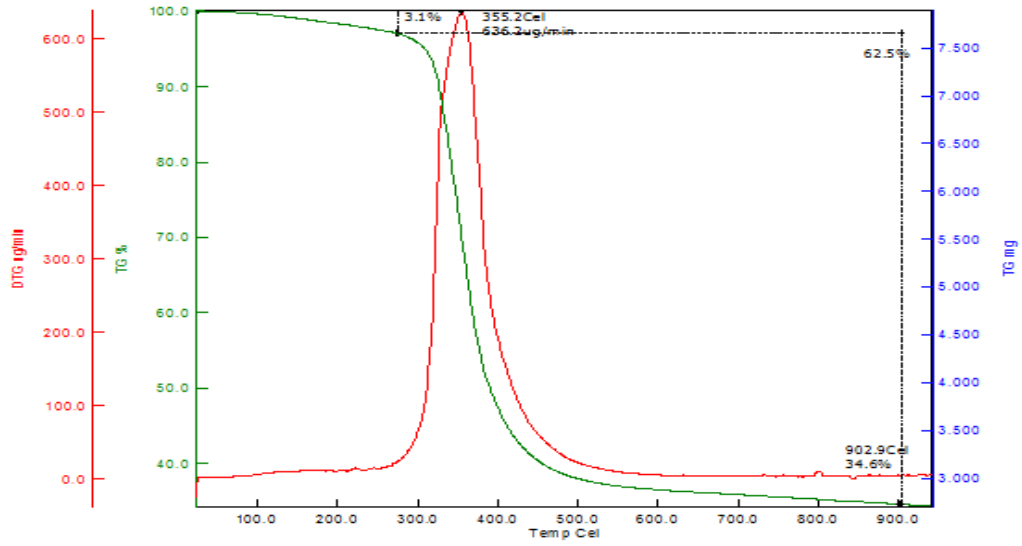
Şekil 4.20’de saf epoksi reçinenin, Şekil 4.21-4.26’da %10-30-50’lik kompozitlerin TGA eğrileri; Çizelge 4.12’de termal bozunma sıcaklıkları; Çizelge 4.13’de ise sıcaklıkla kütle kaybı değerleri verilmiştir.



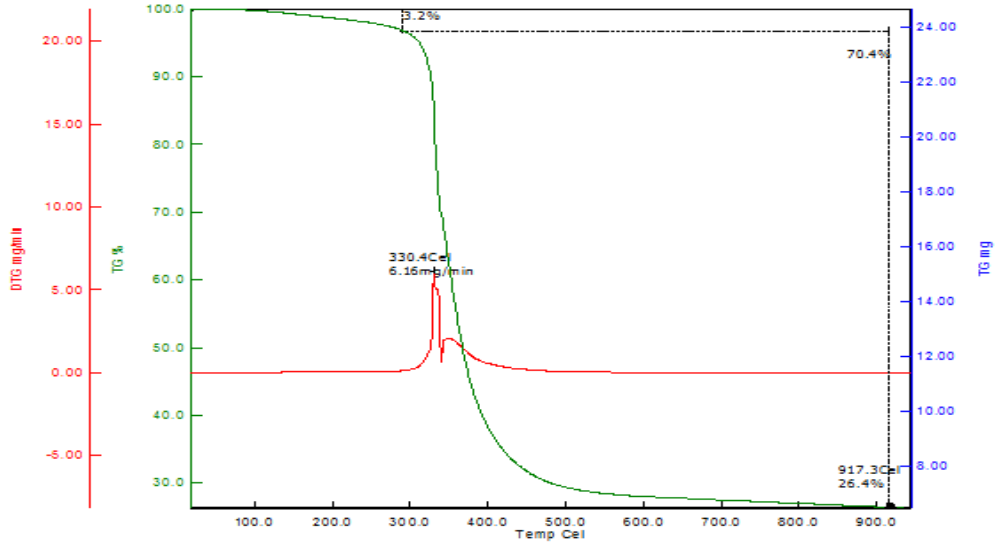
Şekil 4.20. Saf ER’nin TGA eğrisi



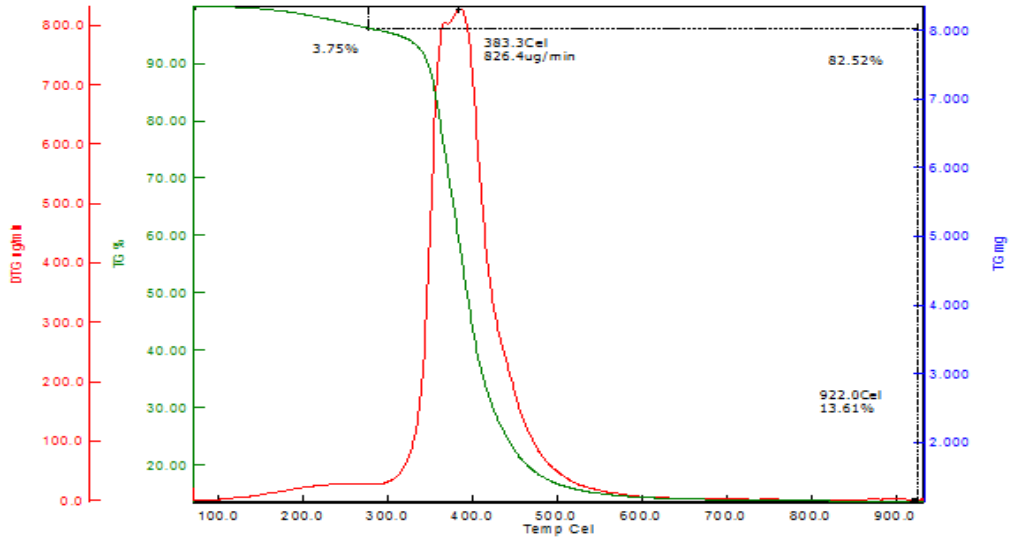
Şekil 4.21. ER/PET_{yıkanmamış} %10 çarı kompozitinin TGA eğrisi



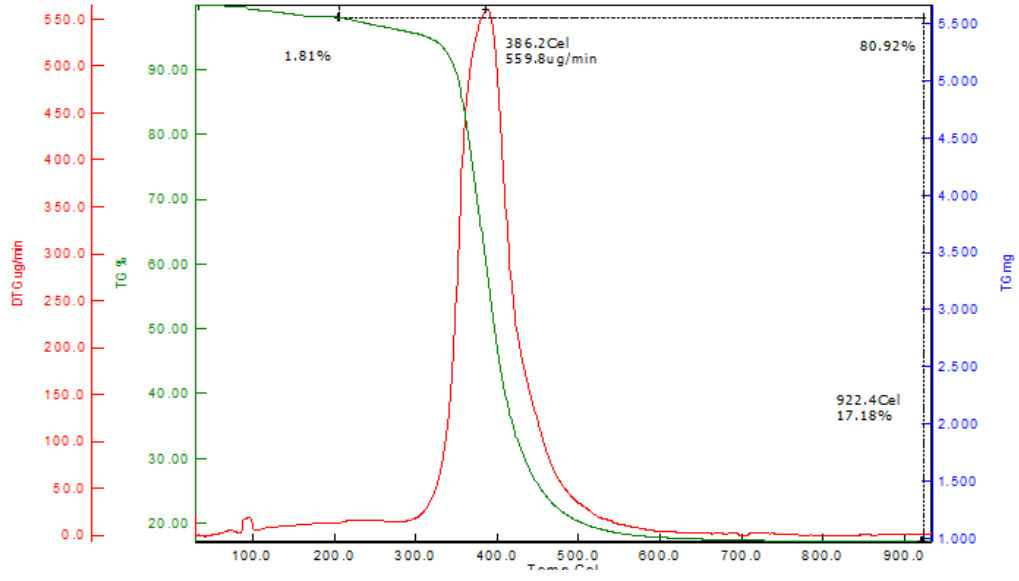
Şekil 4.22. ER/PET_{yıkanmamış} 30 çarı kompozitinin TGA eğrisi



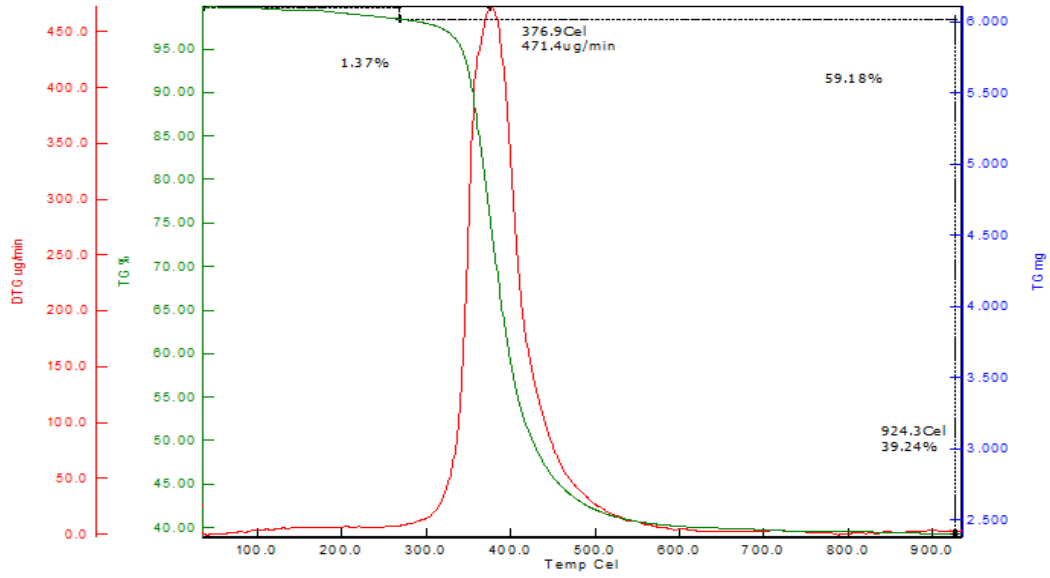
Şekil 4.23. ER/PET_{yıkanmamış} %50 çarı kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.24. ER/PET_{yıkanmış} %10 çarı kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.25. ER/PET yıkanmış %30 çarü kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.26. ER/PET yıkanmış %50 çarü kompozitinin TGA eğrisi

Çizelge 4.12. Saf epoksi reçine ve kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Çar (kütlece %)	BBS (°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
saf NPEK 114 (ER)					
-	125	275	220	310	375
ER/PET_{yıkanmamış} çarı kompozitleri					
10	152	294	295	322	376
30	150	300	303	341	380
50	150	305	323	345	395
ER/PET_{yıkanmış} çarı kompozitleri					
10	118	282	323	345	400
30	100	200	322	364	405
50	100	276	326	365	421

Epoksi kompozitlerinin termal kararlılığı sadece polimer zincir dinamiklerindeki köklü değişikliklerle ilgili anlayışları sağlamamakla kalmaz, aynı zamanda pratik uygulamalar için de gerek duyulduğu için önemlidir. Genellikle, termal stabilite, analog reçinelerin çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla birlikte artar. T₅, T₁₀ ve T₅₀ (sırasıyla %5, %10 ve %50 ağırlık kaybı bozunma sıcaklıkları) bir kompozitin termal kararlılığını gösteren ana ölçütlerdir. Değerler ne kadar yüksekse, termal kararlılık o kadar yüksek olur.

Saf epoksi reçinenin ilk termal bozunma aşamasındaki bozunma, kürlenmiş epoksi reçinenin son hidroksil grubunun bozunması ve olefin oluşumuna bağlı olabilir. 340-344 °C’da görülen ikinci bozunma aşamasında ise bisfenol-A grubunun bozunma gösterdiği tahmin edilebilir (Bozkurt, 2014). Çizelge 4.12’e göre epoksi kompozite çar ilavesi ile kompozitlerin genelde BBS, İBS ve T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklık değerlerinin saf epoksiye göre yükseldiği gözlenmiş ve ER/PET_{yıkanmış} çarı kompozitlerinde daha yüksek olmuştur. Çizelge 4.12 ve 4.13’de verilen değerlerden genelde PET_{yıkanmış} çarı için, dozun artması kompozitlerin BBS ve İBS ile T₅, T₁₀ ve T₅₀ sıcaklıkları üzerinde fazla etkili olmamış, tüm kompozitlerin %50 bozunma sıcaklığı 400 °C civarında bulunmuştur. Sonuçlar PET_{yıkanmamış} çarı kompozitleri ile karşılaştırıldığında benzer eğilim göstermekle birlikte T₅, T₁₀ ve T₅₀ için daha yüksek değerler belirlenmiştir ki, bu da plastiklerin ön yıkama işleminden geçirilmesi ile kirletici maddelerin uzaklaştırılmasının çar kalitesini olumlu yönde etkilemesi anlamına gelmektedir. %50 bozunma için gereken ortam sıcaklığı, ER için 375 °C iken, ER/PET_{yıkanmamış} çarı

kompozitleri için 376-395 °C ve ER/PET_{yıkanmış} çarı kompozitleri için ise 400-421 °C aralığında tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. Saf epoksi reçine ve kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri

Çar (küt. %)	Kütle kaybı, %									Kalıntı (%) 900 °C
	200 °C	250 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C	BAB	İAB	
saf NPEK 114 (ER)										
-	3	8	31	63	83	87	90	8.3	84.3	7.4
ER/PET _{yıkanmamış} çarı kompozitleri										
10	1	3	30	62	68	77	78	4.2	72.3	23.5
30	2	3	31	61	66	70	72	3.2	70.4	26.4
50	2	3	20	53	58	72	75	3.1	62.5	34.6
ER/PET _{yıkanmış} çarı kompozitleri										
10	2	3.4	6.4	50	76	80	83	3.7	82.5	13.61
30	1.4	2	3	35	73	78	80	1.8	80.9	17.18
50	0	1	2	25	52	57	60	1.4	59.2	39.24

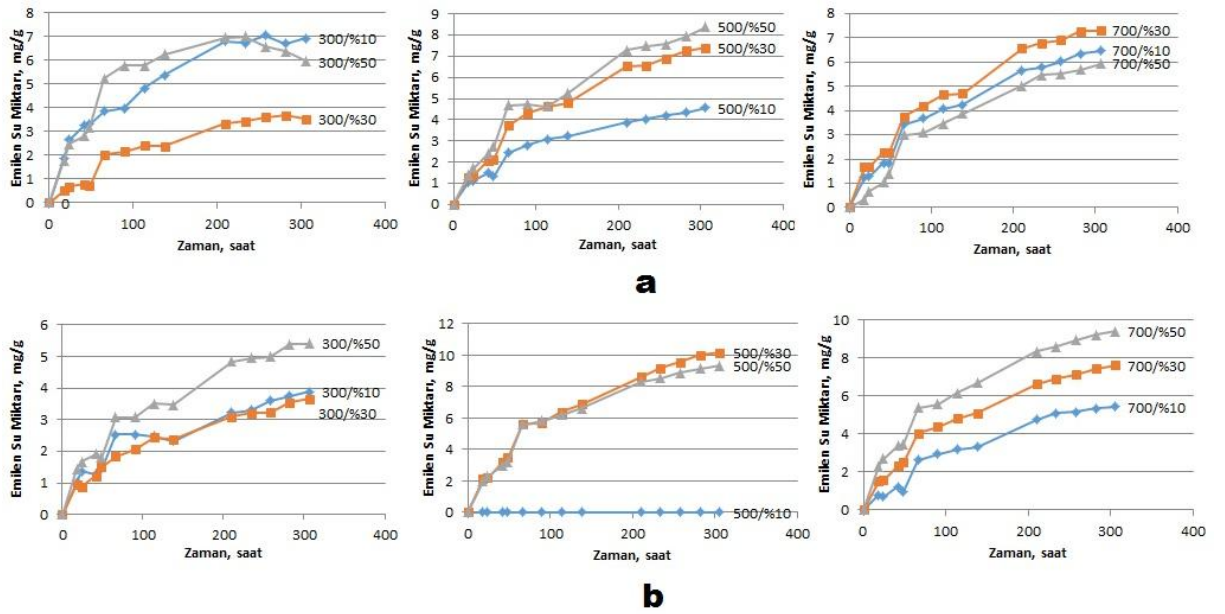
PET_{yıkanmamış} çarı kompozitlerin 900 °C'daki kalık yüzdeleri ise sırasıyla % 23.5; % 26.4 ve % 34.6 olmuştur. Buna göre PET_{yıkanmamış} çarı kompozitleri için hesaplanmış LOI değerleri % 26.9; % 28 ve % 31.34 olmuştur. PET_{yıkanmamış} çarı %50 oranındaki kompozitin LOI değerleri 28'in üzerinde olduğu için bu malzeme yanma olayında kendi-kendini söndüren malzeme olarak değerlendirilebilir.

PET_{yıkanmış} çarı kompozitlerin ise 900 °C'daki kalık yüzdeleri ise sırasıyla %13.61; %17.18 ve %39.24 olmuştur. Buna göre PET_{yıkanmış} çarı kompozitleri için hesaplanmış LOI değerleri %22.94; %24.37 ve %33.19 olmuştur. PET_{yıkanmış} çarı %50 oranındaki kompozitin LOI değerleri 28'in üzerinde olduğu için bu malzemede yanma olayında kendi-kendini söndüren malzeme olarak değerlendirilebilir.

4.3.4. Piroliz sıcaklığının ve çar dozunun kompozitlerin su sorpsiyonu özellikleri üzerine etkisi

Saf epoksi reçinenin 24 saat süredeki su sorpsiyonu, reçine yapısına bağlı olarak %0,5-1 aralığında değişebilir. Sıvı sorpsiyonu kürlenmiş epoksida kimyasal değişimler gibi mekaniksel değişimlere de yol açabilir. Epoksi reçineler için genellikle sıvı sorpsiyonu, şişme, e-modülde azalma, direnç kaybı, stres çatlama, kütle artımı, parlaklık kaybı ve sertlik kaybı gibi hatalara yol açar. Fakat formülasyonda (dolgu maddesi türü,

dolgu miktarı, çapraz bağlanma derecesi ve molekülün polaritesi) meydana gelen hafif değişiklikler su absorpsiyonunda önemli farklar yaratabilir. Şekil 4.27’de yıkanmamış-yıkanmış PET türü plastik atığın 300, 500 ve 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz çarısıyla elde edilen epoksi reçine (ER) bazlı kompozitlerin %10, %30 ve %50 çar katkısı için su sorpsiyon eğrileri verilmiştir. Su sorpsiyonu test verilerinden kompozitlerin su tutma hızları ve su doygunluğuna ulaşma süreleri hesaplanarak sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.27. a) PET_{yıkanmamış}, b) PET_{yıkanmış} plastik çarı kompozitlerinin mg/g olarak su tutma grafikleri

Şekil 4.27 incelendiğinde; tüm kompozitlerin su sorpsiyonunun zamanla arttığı ve doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Genelde çar oranı arttıkça su sorpsiyonu da artmış, bazı durumlarda %30 ve %50 çar oranlı kompozitlerde yakın değerler almıştır. Genelde plastiği ön yıkama işlemi kompozitlerin su sorpsiyonunu olumlu etkilemiştir. Plastiğin piroliz sıcaklığı kompozitlerin su sorpsiyonunda genelde etkili olmamıştır. Kompozitlerin su sorpsiyonu genelde %0,2-1 aralığında değişmiştir ki bu da iyi bir sonuç hesap edilebilir.

Çizelge 4.14. Kompozitlerin su tutma hızları ve su doygunluğuna ulaşma süreleri

Piroliz sıcaklığı (°C)	Su tutma hızı, mg su/g komp.sa			Su doygunluğuna ulaşma süresi, sa		
	%10	%30	%50	%10	%30	%50
ER/PET_{yıkanmamış} çarlı kompozitleri						
300	0.0226	0.0115	0.0330	306	306	210
500	0.0150	0.0311	0.0319	306	210	234
700	0.0211	0.0313	0.0233	306	210	234
ER/PET_{yıkanmış} çarlı kompozitleri						
300	0.0154	0.0147	0.0211	210	210	234
500	0	0.0354	0.0304	0	282	306
700	0.0217	0.0262	0.0306	234	282	306

Çizelge 4.14 incelendiğinde;

- kompozitlerin su tutma hızlarının çok düşük olduğu;
- plastiği ön yıkama işleminin ve piroliz sıcaklığının su sorpsiyonu hızında fazla etkili olmadığı;
- genelde çar oranı arttıkça su sorpsiyonunun çok az hızlandığı görülmüştür.

Ayrıca, su doygunluğuna 200 saatin üzerinde ulaşılmış, 210 ile 306 saat aralığında değişmiş ve genelde çar oranı arttıkça bu süre artmıştır.

4.3.5. Bir yıl bekleme süresinin ve donma-çözme işleminin kompozitlerin mekanik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine etkisi

Yıkanmamış ve yıkanmış PET plastiğinin 500 °C'daki piroliz çarlı ile oluşturulan kompozitlerin bir yıl sürede oda sıcaklığında bekletilen numunelerinin mekanik özelliklerinden çekmede uzama (%), çekme dayanımı ve sertliği tayin edilmiş, sonuçlar Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Yıkınmamış ve yıkınmış PET çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin mekanik özellikleri

Piroliz sıcaklığı ve çar oranı (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E- modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
Saf ER				
-	1.022	105	6.7	79.8
ER/PET_{yıkınmamış} çarı kompozitleri				
500 °C (%30)	0.745	101	6.7	88.4
ER/PET_{yıkınmış} çarı kompozitleri				
500 °C (%50)	0.928	143	10.6	90.3

Çizelge 4.15’de verilen sonuçlar incelendiğinde:

- kompozitlerin çekme dayanımlarının bir yıl oda şartlarında bekleme süresince fazla değişmediği görülmüştür ki bu da yapılan kompozit malzemelerin ortam şartlarına dayanıklı olduklarını kanıtlamaktadır;
- yıkama ön işlemine tabi tutulmuş kompozitlerin çekme dayanımı ile elastisite modül değerleri, diğer gruba göre daha yüksek tespit edilmiştir. Bir yıl bekleme süresi kompozitlerin sertliğini de etkilememiş, aksine sertlik değerlerinde çok az artış gözlemlenmiştir. Çekme dayanımı ve sertlikteki bu artış, bir yıl sürede oda sıcaklığında bekletilen kompozitlerde kürlenme süreçlerinin devam ederek tamamlanması ile açıklanabilir.

Bunun dışında, yıkınmamış ve yıkınmış PET plastiğinin 500 °C’deki pirolizi çarı ile oluşturulan ve bir yıl sürede oda sıcaklığında bekletilen numunelerinin mekanik özelliklerine donma-çözme işleminin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16’da verilen sonuçlar incelendiğinde:

- donma-çözme işlemine tabi tutulmuş her 2 kompozitin çekme uzaması ve çekme dayanımı değerlerinde çok az bir azalma olmuştur;
- elastisite modülü değerlerinde fazla bir değişiklik olmamıştır;
- donma-çözme işleminin kompozitlerin sertliğine etkisi incelendiğinde, sertlik değerlerinde de çok az bir düşüş olmuştur; buna rağmen tüm kompozitlerin sertlik değerleri saf ER ile aynı veya daha yüksek değerde tespit edilmiştir.

Çizelge 4.16. Yıkanmamış ve yıkanmış PET çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin mekanik özelliklerine donma-çözme işleminin etkisi

Piroliz sıcaklığı ve çar oranı (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E- modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
Saf ER				
-	1.003	95	6.0	78.6
ER/PET_{yıkanmamış} çarı kompozitleri				
500 °C (%30)	0.602	75	9.3	83
ER/PET_{yıkanmış} çarı kompozitleri				
500 °C (%50)	1.002	130	10.3	85

Çizelge 4.17 ve 4.18’de yıkama ön işleminden geçirilmeyen ve yıkanmış PET plastik türü atığının 500 °C’deki piroliz çarı kompozitlerinin bir yıl bekletilen numunelerinin TGA analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.17. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Çar (kütlece %)	BBS (°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
ER/PET_{yıkanmamış} çarı kompoziti					
30	103	240	300	340	380
ER/PET_{yıkanmış} çarı kompoziti					
50	-	274	290	324	376

Çizelge 4.18. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri

Çar (küt. %)	Kütle kaybı (%)									Kalıntı miktarı (%)
	200 °C	250 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C	BAB	İAB	
ER/PET _{yıkanmamış} çarı kompoziti										
30	2	3	35	65	74	77	78	3.44	78.2	18.33
ER/PET _{yıkanmış} çarı kompoziti										
50	5	6	22	72	75	76	78	7.32	74.8	37.91

BAB: Birinci aşama bozunma; İAB: İkinci aşama bozunma

Çizelge 4.17 ve 4.18’de verilen sonuçlar incelendiğinde:

- bir yıl bekletilmiş yıkanmamış plastik çarü kompozitlerinin termal dayanımlarında bekletilmemiş numunelerle kıyasla termal dayanımda azalma olmamış hatta az da olsa bir artış gözlemlenmiştir. Aynı artış mekanik özelliklerde de görülmüş ve bekleme süresinde kürlenmenin tam olarak gerçekleşebileceği ile açıklanmıştır;
- hem yıkanmamış, hem de yıkanmış PET çarü yüksek termal dayanım göstermiştir. Bu sonuç, PET plastiğinin aromatik yapısı nedeniyle piroliz çarüların da daha yüksek aromatik içeriğe sahip olmaları ile açıklanabilir;
- plastiği ön yıkama işleminin etkisine bakıldığında, yıkanmış plastik çarü kompozitinin termal dayanımı diğer gruba göre bir miktar düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.19 ve 4.20’de yıkama ön işleminden geçirilmeyen ve yıkanmış PET plastik türü atığının 500 °C’daki piroliz çarü kompozitlerinin bir yıl bekletilmiş ve donma-çözme işlemine tabi tutulmuş numunelerinin TGA analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.19. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarü bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerinin termal bozunma sıcaklıkları

Çarü (kütlece %)	BBS (°C)	İBS (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
Saf ER					
-	100	255	230	304	363
ER/PET_{yıkanmamış} çarü kompoziti					
30	100	279	255	318	380
ER/PET_{yıkanmış} çarü kompoziti					
50	100	264	300	316	440

BAB: Birinci aşama bozunma; İAB: İkinci aşama bozunma

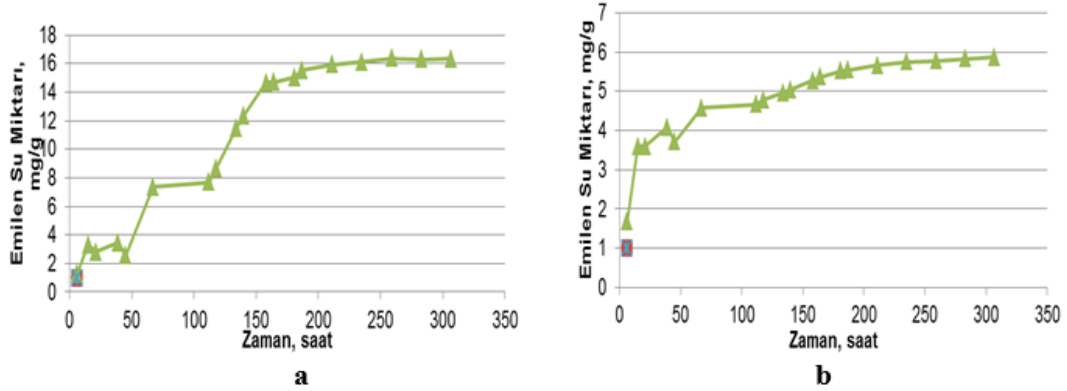
Çizelge 4.19 ve 4.20 incelendiğinde,

- bir yıl bekletilmiş ve donma-çözme işlemine tabi tutulmuş yıkanmamış plastik çarü kompozitinin termal dayanımında bir yıl bekletilmiş numune ile kıyasla termal dayanımda azalma olmamış ve önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir.
- plastiği ön yıkama işleminin etkisine bakıldığında, yıkanmış plastik çarü kompozitlerinin termal dayanımı diğer gruba göre hemen-hemen yakın bulunmuştur.

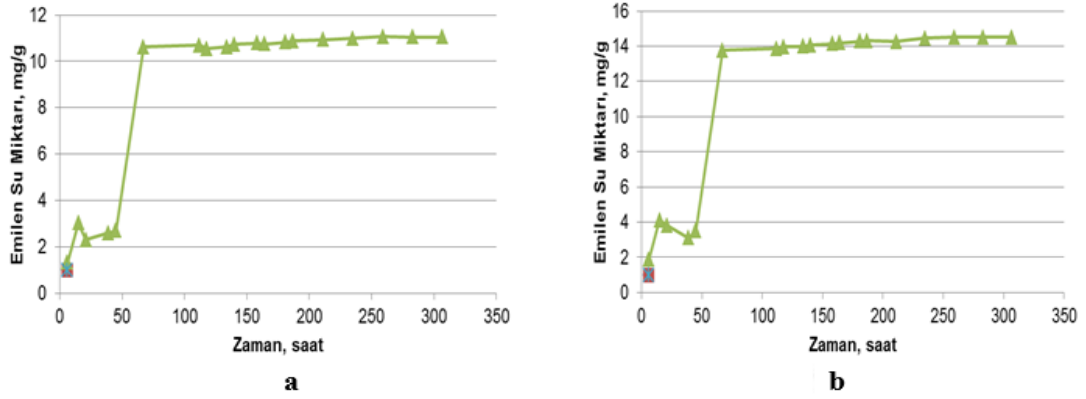
Çizelge 4.20. 500 °C piroliz sıcaklığı PET plastik çarı bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri

Çar (küt. %)	Kütle kaybı, %									Kalıntı miktarı (%)
	200 °C	250 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	600 °C	BAB	İAB	
Saf ER										
-	3.5	6	30	74	84	88	94	5.36	87.5	6.65
ER/PET _{yıkanmamış} çarı kompoziti										
30	3	3.5	24	64	72	76	77	4.90	75.2	19.87
ER/PET _{yıkanmış} çarı kompoziti										
50	2	2.5	18	45	50	57	63	2.46	55	42.12

Şekil 4.28’de yıkanmamış-yıkanmış PET plastik atığının 500 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz çarıyla elde edilen ve bir yıl bekletilen epoksi reçine (ER) bazlı kompozit malzemelerin; Şekil 4.29’da ise bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulmuş kompozitlerin su sorpsiyonu test sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.28. Bir yıl bekletilen: a) yıkanmamış; b) yıkanmış PET plastik çarı kompozitlerinin mg/g olarak su tutma grafikleri



Şekil 4.29. Bir yıl bekletilmiş ve donma-çözme işlemine tabi tutulmuş: a) yıkınmamış; b) yıkınmış PET plastik çarlı kompozitlerinin mg/g olarak su tutma grafikleri

Şekil 4.28 ve 4.29 incelendiğinde;

- tüm kompozitlerin su sorpsiyonunun zamanla arttığı ve doygunluğa ulaştığı görülmektedir;
- genelde plastiği ön yıkama işlemi kompozitlerin su sorpsiyonunu olumlu etkilemiştir.
- kompozitlerin su sorpsiyonu genelde % 0,2-1,8 aralığında değişmiştir ki bu da iyi bir sonuç hesap edilebilir.
- bir yıl bekleme süresi sonucu hem yıkınmamış, hem de yıkınmış plastik koku kompozitlerinde su sorpsiyonu fazla değişiklik göstermemiştir.
- donma-çözme işleminin ise su sorpsiyonunu genelde ihmal edilebilecek derecede arttırdığı tespit edilmiştir.

Bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerin su tutma hız değerleri ise Çizelge 4.21’de açıklanmıştır.

Çizelge 4.21. Bir yıl bekletilen ve donma-çözme işlemine tabi tutulan kompozitlerin su tutma hızları

Çar (kütlece %)	Su tutma hızı, mg su/g komp.sa	
	Bir yıl sürede beklemiş	Bir yıl sürede beklemiş ve donma-çözme işlemi yapılmış
ER/PET_{yıkınmamış} çarlı kompoziti		
30	0.0949	0.0857
ER/PET_{yıkınmış} çarlı kompoziti		
	0.0704	0.1156

Çizelge 4.21 incelendiğinde;

- kompozitlerin su tutma hızlarının çok düşük olduğu;
- plastiği ön yıkama işleminin su sorpsiyonu hızında az da olsa etkili olduğu ve yıkanmışplastik çarı kompozitlerinin su sorpsiyon hızının daha düşük olduğu;
- donma-çözme işleminin su sorpsiyon hızını fazla etkilemediği görülmüştür.

Sonuç olarak kompozitlerin hem oda sıcaklığında ve ortam şartlarında bir yıl süreyle bekletilmesi, hem de bu numunelere donma-çözme işleminin uygulanması:

- mekanik özelliklerde
- termal özelliklerde
- su sorpsiyonu özelliklerinde

önemli değişikliklere neden olmadığı ve kompozitlerin çeşitli ortam şartlarına dayanıklı oldukları tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Çalışmanın birinci kısmında; hem yıkanmamış hem de yıkanmış PET türü plastik atıkların 300-700 °C'da pirolizi yapılmış ve piroliz katı ürünü olan çarlar elde edilmiştir. Çarların yapıları FTIR analizi ile aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında; piroliz katı ürünü-çar atıklarının bisfenol-A tipi ticari epoksi reçinede dolgu olarak değerlendirilmesi yapılmış ve çarların farklı kütle oranlarında kompozitleri oluşturulmuştur. Kompozitlerin mekanik, elektriksel iletkenlik, termal ve su sorpsiyonu özelliklerine çar türü ve oranının etkisi incelenmiştir.

Genelde:

- Çar dozu arttıkça çekme uzaması azalmıştır;
- Tüm kompozitlerin elastisite modül değeri saf epoksiye göre yüksek olmuştur;
- Epoksi reçinede farklı çarların katkı olarak kullanımının, saf epoksinin sertliğini yükselttiği tespit edilmiştir;
- Tüm kompozitlerin iletkenliği 10^{-8} - 10^{-3} S.cm⁻¹ aralığında değişmekte olup, yarı iletken özelliktedirler;
- Doz oranı arttıkça iletkenlik de artmış, yıkanmamış PET çarı kompozitlerde %30 oranından sonra sabitlenmiştir;
- En yüksek elektriksel iletkenlik, 8.77×10^{-3} olarak 700 °C piroliz sıcaklığında elde edilen yıkanmış PET çarının %50 dozundaki kompozitinde görülmüştür;
- Tüm kompozitlerin T_5 , T_{10} ve T_{50} değerleri saf ER'ye göre yüksek bulunduğundan, epoksi reçinede katkı olarak çar kullanımı reçinenin termal dayanıklılığını arttırmıştır;
- Tüm %50 çar oranındaki kompozitlerin hesaplanmış LOI değerleri 28'in üzerinde olduğu için bu malzemeler yanma olayında kendi-kendini söndüren bir malzeme olarak değerlendirilebilirler.
- Genelde çar oranı arttıkça su sorpsiyonu da artmış, bazı durumlarda %30 ve %50 çar oranlı kompozitlerde yakın değerler almıştır. Kompozitlerin su sorpsiyonu genelde %0,2-1 aralığında değişmiştir.
- Kompozitlerin çekme dayanımlarının bir yıl oda şartlarında bekleme süresince fazla değişmediği görülmüştür ki bu da yapılan kompozit malzemelerin ortam şartlarına dayanıklı olduklarını göstermiştir.

- Bir yıl bekletilmiş yıkanmamış plastik çarı kompozitlerinin termal dayanımlarında bekletilmemiş numunelerle kıyasla termal dayanımda azalma olmamış hatta az da olsa bir artış gözlemlenmiştir.
- Bir yıl sürede oda sıcaklığında bekletilen numunelerinin mekanik özelliklerine donma-çözme işleminin etkisi incelenmiş ve çekme uzaması ve çekme dayanımı değerlerinde çok az bir azalma tespit edilmiştir.
- Bir yıl bekleme süresi sonucu hem yıkanmamış, hem de yıkanmış plastik koku kompozitlerinde su sorpsiyonu fazla değişiklik göstermemiştir. Donma-çözme işleminin ise su sorpsiyonunu genelde ihmal edilebilecek derecede arttırdığı tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Kentsel katı atıklar içerisinde oransal olarak en büyük miktarı oluşturan plastikler ve bunlar içinde önemli bir yer tutan petrol kökenli plastik atıklar, doğada uzun süre kalıcı olması sebebiyle ekosisteme zararlı niteliğe sahiptir. Bazı plastik atıkların bertarafında kullanılan geri dönüşüm yöntemleri sayesinde hem doğaya atılması önlenmekte, hem de ekonomik kazanç sağlanmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı pirolizdir, fakat bu işlem sonunda da katı ürün olan çar atığı oluşmaktadır. Bu atık, dolgu olarak sadece epoksi reçinede değil, diğer termoset ve termoplastik polimerlerde de kullanılabilir.

Bir kompozit malzemede kullanılan takviye veya dolgu malzemesinin en önemli görevi, matris içinde homojen olarak dağılıp, matrisin maruz kaldığı gerilmeleri destekleyerek kompozit malzemenin mukavemetini arttırmaktır. Aramid, karbon, grafit, boron, silisyum karbür (SiC), cam vb. malzemelerin matrisi yaklaşık %60 hacim oranında pekiştirici işlevi olmaktadır. Kompozit malzemelerin dezavantajlı yanlarını ortadan kaldırmaya yönelik çalışmalar yaygın yapılmakta olup, yaptığımız bu tez çalışması sonucunda da çar kullanarak yapılan kompozit malzemelerin metalik malzemelerin yerini alabileceğini düşünüyoruz.

Çar gibi piroliz ürünü atık malzeme oranının artması kompozit maliyetini daha fazla düşüreceğinden, PET türü atık plastiklerin piroliz katı ürünü kompozit yapımı daha uygun olabilir. Ayrıca, ortalama %30-50 çar dozlarındaki kompozitlerin çekme dayanımlarının da yeterince yüksek olması önemli bir etkidir.

KAYNAKLAR

- Acar, I., 2003, Polietilen tereftalatın (PET) biyolojik bozunabilen ara ürünlerle modifikasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 130840.
- Adrados, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Lopez-Uriónabarrenechea, A., Laresgoiti, M. F. ve Torres, A., 2012, Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste, *Waste Management*, 32 (5), 826-832.
- Ahmetli, G., Kocaman, S., Ozaytekin, I. ve Bozkurt, P., 2013, Epoxy composites based on inexpensive char filler obtained from plastic waste and natural resources, *Polymer Composites*, 34 (4), 500-509.
- Ahmetli, G., Kocaman, S., Ozaytekin, I. ve Bozkurt, P., 2013, Epoxy composites based on inexpensive char filler obtained from plastic waste and natural resources, *Polymer Composites*, 34 (4), 500-509.
- Ahrabi, A. Z., 2009, Pet atıkları kullanılarak kompozit malzeme üretiminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 259049.
- Akhtar, M., Scott, G. M., Swaney, R. E. ve Shipley, D. F., 2000, Biomechanical pulping: a mill-scale evaluation, *Resources Conservation and Recycling*, 28 (3-4), 241-252.
- Akkurt, S., 1991, Plastik Malzeme Bilgisi. İstanbul: Birsen Yayınevi.
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P. ve Baeyens, J., 2009, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, 29 (10), 2625-2643.
- Altın, S., 2005, Polietilen Atıklardan Pirolizle Elde Edilen Sıvı Ürünün Hidrojenasyonu. (Master of Science), Ankara Üniversitesi.
- Anabal, F. Y., 2007, PET atıkların endüstride değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 212700.
- Anonim, 2008a, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Araç Lastiği – Plastik Ürünler Çalışma Grubu Raporu, DPT yayını, Ankara.
- Anonim, 2008b, Atık Yönetimi Eylem Planı, Çevre ve Orman Bakanlığı yayını, Ankara, 287.
- Anonim, 2012, Plastik ambalaj, MEB Yayınları, Ankara, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Plastik%20Ambalaj.pdf
- Aran, A., 1990, "Elyaf Katkılı Karma Malzemeler", TC İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, İTÜ Rektörlük Ofset Atölyesi, 1420, 95.
- Arisawa, H. ve Brill, T. B., 1997, Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Combustion and Flame*, 109 (3), 415-426.
- Athanasopoulos, N., Baltopoulos, A., Matzakou, M., Vavouliotis, A. ve Kostopoulos, V., 2012, Electrical conductivity of polyurethane/MWCNT nanocomposite foams, *Polymer Composites*, 33 (8), 1302-1312.
- Austin, R. J., 2004, Synthesis and characterization of polyolefin elastomer and polypropylene based nanocomposites and their blends, Doctoral Dissertation, *Institute of Science to Queen's University, Canada*, 7-22.
- Ay, İ., 2013, Plastik Çeşitleri, <http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastikte.mek2.pdf>:

- Azeez, A. A., Rhee, K. Y., Park, S. J. ve Hui, D., 2013, Epoxy clay nanocomposites–processing, properties and applications: A review, *Composites Part B: Engineering*, 45 (1), 308-320.
- Bahng, M. K., Mukarakate, C., Robichaud, D. J. ve Nimlos, M. R., 2009, Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review, *Analytica Chimica Acta*, 651 (2), 117-138.
- Basan, S., 2001, Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, (24).
- Başar, Y. ve Savaşçı, Ö. T., 1989, Katı atıklar ve bu atıklardan plastiklerin geri kazanılması, *Plastik ve Kauçuk*, 10, 18-24.
- Bent, S. F., 2008, Chapter 5 - Semiconductor Surface Chemistry A2 - Nilsson, Anders, In: Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces, Eds: Pettersson, L. G. M. ve Nørskov, J. K., *Amsterdam: Elsevier*, p. 323-395.
- Bozkurt, P., 2014, Epoksi Reçine/Çar Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Selçuk Üniversitesi*, Konya, 85.
- Buekens, A. G. ve Huang, H., 1998, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources Conservation and Recycling*, 23 (3), 163-181.
- Chung, T. L., Liao, C. J. ve Chang-Chien, G. P., 2010, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in ash from different units in a municipal solid waste incinerator, *Waste Management & Research*, 28 (9), 789-799.
- Cit, I., Sinag, A., Yumak, T., Ucar, S., Misirlioglu, Z. ve Canel, M., 2010, Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET, *Polymer Bulletin*, 64 (8), 817-834.
- Çelikköğüş, Ç., 2010, “Polistiren atıkların ısı-katalitik pirolizi”. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15.
- Diakoumakos, C. D., Mikroyannidis, J. A., Krontiras, C. A., Pisanias, M. N. ve Georga, S. N., 1995, Thermosetting Resins Prepared from the Reactions of Diaminomaleonitrile with 4,4'-Bismaleimidediphenylmethane and Electrical-Conductivity Measurements of the Resulting Materials Following Pyrolysis, *European Polymer Journal*, 31 (11), 1057-1066.
- Ellis, B., 1993, Chemistry and technology of epoxy resins, *Blackie Academic and Professional*, UK.
- Eraslan, İ. H., Karataş, A. ve Kaya, H., 2007, Türk Plastik Sektörünün Rekabetçilik Analizi, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, (11), 203-219.
- Erdik, E., 2008, Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Gazi kitapevi*, Ankara, p.
- Erşen, T. ve Pehlivan, D., 2011, Yüksek Yoğunluklu Polietilen-Odun Karışımlarının Birlikte Pirolizi. , 26, 607-612.
- Fusco, G., Tagliaferro, A., Milne, W. I. ve Robertson, J., 1997, Paramagnetic centres in tetrahedral amorphous carbon, *Diamond and Related Materials*, 6 (5), 783-786.
- Garforth, A. A., Ali, S., Hernandez-Martinez, J. ve Akah, A., 2004, Feedstock recycling of polymer wastes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8 (6), 419-425.
- Gil, M. V., Feroso, J., Pevida, C., Pis, J. J. ve Rubiera, F., 2010, Intrinsic char reactivity of plastic waste (PET) during CO₂ gasification, *Fuel Processing Technology*, 91 (11), 1776-1781.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 1997, “Plastikler” Çevre sağlığı Temel Kaynak Dizisi, Ankara, 1.
- Hanoğlu, C., Sağlam, M., Yüksel, M. ve Ballice, L., 1995, Plastik atıkların geri kazanılması, *Ekoloji-Çevre Dergisi*, 15, 20.

- Insura, N., Onwudili, J. A. ve Williams, P. T., 2010, "Catalytic Pyrolysis of Low-Density Polyethylene over Alimuna-Supported Noble Metal Catalysts" *Energy Fuels*, 24, 127-134.
- Jung, S. H., Kang, B. S. ve Kim, J. S., 2008, Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82 (2), 240-247.
- Kaminsky, W. ve Kim, J. S., 1999, Pyrolysis of mixed plastics into aromatics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1-2), 127-134.
- Kan, A., 2007, Isıl işlem yöntemiyle modifiye edilmiş atık EPS köpüklerin beton agregası olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 1-2.
- Karaduman, A., Simsek, E. H., Kocak, M. C. ve Bilgesu, A. Y., 2002, Use of cyclohexane as solvent in thermal degradation of low density polyethylene wastes, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41 (4), 767-776.
- Kennedy, L. J., Vijaya, J. J. ve Sekaran, G., 2005a, Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk, *Materials chemistry and physics*, 91 (2), 471-476.
- Kennedy, L. J., Vijaya, J. J. ve Sekaran, G., 2005b, Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk, *Materials Chemistry and Physics*, 91 (2-3), 471-476.
- Kocataşkın, F., Boduroğlu, H. ve Gököz, Ü., 1981, "Kompozit Malzeme", İstanbul Teknik Üniversitesi, MMF İnşaat Bölümü.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karataş, İ. ve Uçan, H. İ., 1997, Polimer ve Plastikler Teknolojisi: Selçuk Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Yayınları.
- Li, C. T., Zhuang, H. K., Hsieh, L. T., Lee, W. J. ve Tsao, M. C., 2001, PAH emission from the incineration of three plastic wastes, *Environment International*, 27 (1), 61-67.
- Lindstad, B. H., Pistorius, T., Ferranti, F., Dominguez, G., Gorriz-Mifsud, E., Kurttila, M., Leban, V., Navarro, P., Peters, D. M., Pezdevsek Malovrh, S., Prokofieva, I., Schuck, A., Solberg, B., Viiri, H., Zadnik Stirn, L. ve Krc, J., 2015, Forest-based bioenergy policies in five European countries: An explorative study of interactions with national and EU policies, *Biomass and Bioenergy*, 80 (Supplement C), 102-113.
- Lopez-Uribebarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A. ve Aranzabal, A., 2011, Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud, *Applied Catalysis B-Environmental*, 104 (3-4), 211-219.
- Lopez-Uribebarrenechea, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F. ve Adrados, A., 2012, Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 54-62.
- Maiti, S., Banerjee, P., Purakayastha, S. ve Ghosh, B., 2008, Silicon-doped carbon semiconductor from rice husk char, *Materials Chemistry and Physics*, 109 (1), 169-173.
- Marcilla, A., Gomez-Siurana, A. ve Valdes, F., 2007, Catalytic pyrolysis of LDPE over H-beta and HZSM-5 zeolites in dynamic conditions - Study of the evolution of the process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1-2), 433-442.
- Martín-Gullón, I., Esperanza, M. ve Font, R., 2001, Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59 (Supplement C), 635-650.

- May, C. A., 1973, Epoxy resins: chemistry and technology, *Marcel Dekker*, New York, p.
- Nikles, D. E. ve Farahat, M. S., 2005, New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (1), 13-30.
- Ozveren, U. ve Ozdogan, Z. S., 2013, Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermo-gravimetric analysis coupled with mass spectrometry, *Biomass & Bioenergy*, 58, 168-179.
- Önal, E., 2007, Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi. (Doctorate of Philosophy), Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Öner, M. A., 2005, Ankara İlindeki Evsel ve İşyeri Atıklarının Enerjiye Dönüştürülmesi ve Bertaraf Edilmesi Yönündeki Stratejilerin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 133.
- PAGEV, 2016, Dünya ve Türkiye Sektör İzleme Raporu, In, Eds, p.
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K. ve Singh, R. K., 2010, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 363 (1-3), 98-104.
- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S. ve Roy, C., 2003, Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67 (1), 55-76.
- Pham, H. Q. ve Marks, M. J., 2005, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, *Wiley-VCH, Weinheim*.
- Pişkin, E., 1987, "Polimer Teknolojisine Giriş", İnkılap Kitabevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul.
- Reimschuessel, H. K., 1980, Poly(Ethylene-Terephthalate) Formation - Mechanistic and Kinetic Aspects of the Direct Esterification Process, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19 (1), 117-125.
- Robertson, J., 1991, Hard amorphous (diamond-like) carbons, *Progress in Solid State Chemistry*, 21 (4), 199-333.
- Saçak, M., 2005, Polimer Teknolojisi. Gazi Kitapevi, Ankara, 431.
- Saçak, M., 2010, "Polimer Kimyası", Gazi Kitapevi, Ankara, (5), 2-63.
- Scott, G., 2000, 'Green' polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 68 (1), 1-7.
- Sevencan, F. ve Vaizoğlu, S., 2007, PET ve geri dönüşümü, TSK Koruyucu Hekim Bülteni, 6 (4), 307-312.
- Siddique, R., Khatib, J. ve Kaur, I., 2008, Use of recycled plastic in concrete: A review, *Waste Management*, 28 (10), 1835-1852.
- Soğancıoğlu, M., 2016, Evsel termoplastik katı atıkların piroliz ürünleri ve yeni değerlendirme yaklaşımları, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Subramanian, P. M., 2000, Plastics recycling and waste management in the US, *Resources Conservation and Recycling*, 28 (3-4), 253-263.
- Şahin, Y., 2000, Kompozit malzemelere giriş, Gazi Kitabevi, Ankara, 32-40.
- Tayyar, A. E. ve Üstün, S., 2010, Geri kazanılmış Pet'in kullanımı, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16 (1), 53-62.
- Tsotra, P. ve Friedrich, K., 2003, Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 34 (1), 75-82.

- Van Krevelen, D. W., 1997, Typology of polymers in properties of polymers (Third, completely revised edition), *Amsterdam: Elsevier*, p, 7-47.
- Williams, P. T. ve Bagri, R., 2004, Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis, *International Journal of Energy Research*, 28 (1), 31-44.
- Williams, P. T. ve Slaney, E., 2007, Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures, *Resources Conservation and Recycling*, 51 (4), 754-769.
- Yaşar, H., 2001, Plastikler Dünyası. Ankara: TMMOB Makine Mühendisleri Odası.
- Zhou, L. M., Luo, T. A. ve Huang, Q. W., 2009, Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends, *Energy Conversion and Management*, 50 (3), 705-710.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Alize YÜCEL
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Isparta 1989
Telefon : 0554 769 04 23

e-mail : alize.yucel@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Behice Yazgan Kız Lisesi, Kocasinan, Kayseri	2007
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Kimya Müh.Bölümü	2014
Yüksek Lisans:	Selçuk Üniversitesi FBE, Selçuklu, Konya	2017

YAYINLAR

1. Sogancioglu, M., Yucel, A., Yel, E., Ahmetli, G., “Production of epoxy composite from the pyrolysis char of washed PET wastes”, *Energy Procedia*, 118, 216–220 (2017). (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
2. Kocaman, S., Ahmetli, G., Cerit, A., Yucel, A., Gozukucuk, M., “Characterization of biocomposites based on mussel shell wastes”, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 10, 4, 391-394 (2016).
3. Sogancioglu, M., Yucel, A., Yel, E., Ahmetli, G., “Production of epoxy composite from the pyrolysis char of washed PET wastes”, *2nd International Conference on Advances on Clean Energy Research*, Oral presentation, 6-9 April, Berlin/Germany, 2017. **Yayına dönüştü** (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).
4. Kocaman, S., Yucel, A., Ahmetli, G., “The effects of natural shells and their biochars on properties of epoxy based composites”, *Biopol 2015-5th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers*, Poster presentation, 6-9 October, Donostia-San-Sabastian/Spain, 2015.
5. Yucel, A., Sogancioglu, M., Yel, E., Ahmetli, G., “Evaluation of poly(ethylene terephthalate) waste char in epoxy based composites”, *2nd International Conference on Sustainable Agriculture and Environment*, Oral presentation, 30 September-3 October, Konya/Turkey, 2015. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).