

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PET ATIK POLİMERLERİNİN GERİ KAZANIMI,
POLYESTER ELYAF ÜRETİM SAFHALARI,
KİMYASALLARI VE ZİNCİR UZATICILAR**

KİMYA
YÜKSEK LİSANS TEZİ

AMİNE ÇİÇEK
AĞUSTOS 2018

AĞUSTOS 2018

Yüksek Lisans – Kimya

AMİNE ÇİÇEK

**PET Atık Polimerlerinin Geri Kazanımı, Polyester Elyaf
Üretim Safhaları, Kimyasalları ve Zincir Uzatıcılar**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Amine ÇİÇEK

Ağustos 2018



© 2018 [Amine ÇİÇEK]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Tezin Adı: PET Atık Polimerlerinin Geri Kazanımı, Polyester Elyaf Üretim
Safhaları, Kimyasalları ve Zincir Uzatıcılar

Öğrencinin, Adı Soyadı: Amine ÇİÇEK

Tez Savunma Tarihi: 16.08.2018

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI

FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi
olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi
olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

İmzası

Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU

.....

Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

.....

Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

.....

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Amine ÇİÇEK

ABSTRACT

RECYCLING OF PET WASTE POLYMERS, POLYESTER FIBER PRODUCTION STAGES, CHEMICALS AND CHAIN EXTENSIONS

ÇİÇEK, Amine

M.Sc. in Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

August 2018

95 pages

Recycling of unused plastic waste materials is of great importance nowadays. The development and ecological advantages of plastics in recycling technologies have led to a new source of raw materials for the textile industry. In this study, reusage of PET polymer waste materials, polyester fiber production and chemicals were investigated. One of the methods of producing polyester fibers from PET wastes is the fiber drawing method from melt. However, the molecular weights and mechanical properties of the polymers during the fiber drawing method from the melt decreases as a result of the thermal, hydrolytic and oxidative degradation that occurs. One of the methods used to increase the molecular weight is the addition of chain extension chemicals which reduce these degradation effects. In this study, chain extenders were added to low molecular weight polyester textile wastes at different ratios and suitable viscous granules which could be used for polyester fiber. Granules were produced using extrusion method and some characteristic properties were investigated. After that, polyester fibers were produced by mixing the granules obtained by adding chain extenders from low molecular weight textile wastes and the PET flakes obtained from waste PET bottle recycling at certain ratios. It was found that the chain extender added to the granules produced from textile waste at 0.1%, 0.25% and 0.5% and the viscosity of the granules produced was measured and the best result obtained was 0.5%. Characterization of the obtained granules, PET flakes, chain extender and fibers were investigated by UV-Vis and FT-IR spectroscopic methods. The mass loss amounts and thermal stability of the same products were determined by the TGA method. The morphologies of the fibers were examined with a SEM device. At the end of this study, the potential uses of the chain extender used in the textile sector were examined.

Keywords: Recycled PET, PET bottle, recycling, textile, chain extenders, r-PET fiber, chain extension reactions, SEM, TGA

ÖZET

PET ATIK POLİMERLERİNİN GERİ KAZANIMI, POLYESTER ELYAF ÜRETİM SAFHALARI, KİMYASALLARI VE ZİNCİR UZATICILAR

ÇİÇEK, Amine

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Ağustos 2018

95 sayfa

Kullanım dışı kalan plastik atık malzemelerin tekrar kullanıma geri kazandırılması işlemi günümüzde büyük önem taşımaktadır. Plastiklerin geri dönüşüm teknolojilerinde yaşanan gelişmeler ve ekolojik avantajlar tekstil endüstrisi için yeni bir hammadde kaynağının oluşmasını sağlamıştır. Bu çalışmada kullanım dışı kalan PET polimer atık malzemelerin tekrar kullanıma geri kazandırılması ile polyester elyaf üretimi ve kimyasalları incelenmiştir. PET atığından polyester elyaf üretme yöntemlerinden biri de eriyikten lif çekme metodudur. Ancak eriyikten lif çekme metodu sırasında polimerlerin molekül ağırlıkları ve mekanik özellikleri, oluşan ısı, hidrolitik ve oksidatif bozunmalar sonucunda düşmektedir. Bu etkileri azaltmak için karışıma zincir uzatıcı kimyasalların eklenmesi, molekül ağırlığını arttırmada kullanılan yöntemlerden biridir. Çalışmada düşük molekül ağırlıklı polyester tekstil atıklarına farklı oranlarda zincir uzatıcı eklenip, ekstruzyon yöntemiyle polyester elyafta kullanılabilecek uygun viskozitede granüller üretilmiş ve bazı karakteristik özellikleri araştırılmıştır. Sonrasında düşük molekül ağırlıklı tekstil atıklarından zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granüller ile atık PET şişe geri dönüşümünden elde edilen PET çapakları belli oranlarda karıştırılarak polyester elyaf üretimi gerçekleştirilmiştir. Tekstil atıklarından üretilen granüllere %0,1, %0,25 ve %0,5 oranlarında zincir uzatıcı eklenerek üretilen granüllerin viskozite ölçümleri yapıp en iyi sonucu %0,5 oranının verdiği tespit edilmiştir. Elde edilen granüllerin, PET çapağının, zincir uzatıcının ve elyafın karakterizasyonu UV-Vis ve FT-IR spektroskopik metodlarıyla incelenmiştir. Aynı ürünlerin kütle kaybı miktarları ve termal kararlılıkları TGA yöntemiyle tayin edilmiştir. Elyafın morfolojileri SEM cihazı ile incelenmiştir. Bu çalışmanın sonunda, kullanılan zincir uzatıcının tekstil sektörüne yönelik potansiyel kullanım alanları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geri kazanılmış PET, PET şişe, geri dönüşüm, tekstil, zincir uzatıcılar, r-PET lifi, zincir uzatma tepkimeleri, SEM, TGA



Çok kıymetli ailem'e...

TEŞEKKÜR

Tezimin çalışma konusunun belirlenmesinde, çalışmaların yürütülmesinde, sonuçların yorumlanması, değerlendirilmesi ve yazım esnasında bana yol gösteren ve yardımlarını eksik etmeyen saygıdeğer danışman hocam sayın Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde ve çalışmalarımda sunmuş olduğu katkı, yardımlar ve öneriler için kıymetli hocam Doç. Dr. Gülay ZENGİN'e teşekkür ederim. Tezimin incelenerek değerlendirilmesi konusunda sunmuş oldukları katkı ve öneriler için jüri üyelerim Prof.Dr. Mehmet ASLANOĞLU ve Prof.Dr. Mehmet SÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında yardım ve desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Ahmet ÖZER, Naime ÖZDEMİR ve Perihan YILMAZ'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

SEM ölçümlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümünde Uzman Gültekin ŞAHİNOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmamda TÜBİTAK (Proje No: 104M367) ve Gaziantep Üniversitesi (Proje No: FEF.11.07) tarafından sağlanan maddi desteklerden dolayı her iki kurumumuza da teşekkürlerimi iletirim.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında yardım ve desteklerini gördüğüm firmam Gama Recycle Elyaf ve İplik San. A.Ş. ve eğitimim için vermiş olduğu katkı ve destek için saygıdeğer firma sahibim Zafer KAPLAN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan çok kıymetli annem Dilşah ÇİÇEK ve her zaman maneviyatını hissetmeye devam ettiğim merhum babam Mustafa ÇİÇEK'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ABSTRACT	v
ÖZET.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER TABLOSU	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1: GİRİŞ.....	1
1.1 Polimerler ve Plastikler	1
1.2 Plastik Atık Tanımı ve Geri dönüşümleri.....	4
1.3 Plastikleri Tanımlamak İçin Kullanılan Kısa Kodlar	6
1.4 Polietilen Teraftalat (PET) Atıkları ve Kimyasal Yapısı	7
1.5 Çalışmanın Kapsamı, Konusu, Amacı ve İçeriği	9
BÖLÜM 2: GENEL VE TEORİK BİLGİLER.....	12
2.1 Polyester	12
2.2 Türkiyede Tekstil ve Polyester Elyaf Pazarı	13
2.3 Polyester Elyaf Üretim Safhaları.....	14
2.4 PET Geri Dönüşüm Sistemi	14
2.4.1 Ayrıştırma İşlemi	14
2.4.2 PET Şişelerin Kırma-Yıkama İşlemi	15
2.4.3 Metal ayırma	16
2.4.4 PET Çapaklarının Durulama ve Kurutma İşlemi	17
2.4.5 Kesim işlemi	17
2.5 Atık PET'in Geri Dönüşüm Uygunluğunu Etkileyen Faktörler.....	18
2.5.1 Asit Üreten Kirleticiler	18
2.5.2 Su	18

2.5.3 Renklendirici Maddeler	18
2.5.4 Asetaldehit	18
2.5.5 Diğer Kirleticiler	19
2.6 Kesikli Elyaf Üretim Safhaları ve Kimyasalları	19
2.6.1 Hammadde Eritme Grubu	19
2.6.2 Hammadde Kurutma Bölümü	20
2.6.3 Kristalizasyon	20
2.6.4 Ekstruder Bölümü	21
2.6.5 Filtre	21
2.6.6 Düze Grubu	22
2.6.7 Soğutma Kabini	22
2.6.8 Ön Çekim	23
2.6.9 Yağlama Sistemi	23
2.6.10 Toplama Godetleri	23
2.6.11 Aktarıcı (Sunflower)	23
2.6.12 Kova Doldurma	24
2.7 Polyester Elyaf Çekim Hattı	24
2.7.1 Çağlık-Yolluk (Tow Oluşumu)	24
2.7.2 Ön Germe	24
2.7.3 Soğuk Kimyasal Havuzu	25
2.7.4 Spinnfinish (Kaydırıcı İşlem Kolaylaştırıcı) ve Antistatikler	25
2.7.5 Çekim Godetleri	25
2.7.6 Sıcak Kimyasal Havuzu	25
2.7.7 Buhar-1 (Ütüleme) Sistemi	26
2.7.8 Tavlama Sistemi	26
2.7.9 Spreyleme Ünitesi	27
2.7.10 Krimper	27
2.7.11 Kurutma Fırını (Ramöz)	27
2.7.12 Kesme ve Balyalama	27
2.8 Eriyikten Lif Çekme Esnasında Polimeri Etkileyen Faktörler	27
2.9 Tekstil Atıklarının Geri Dönüşümü	28
2.10 İntrinsik Viskoziteyi Arttırmaya Yönelik Çalışmalar	28
2.11 Zincir Uzatma Tepkimeleri ve Zincir Uzaticılar	30

BÖLÜM 3: DENEYSEL PROSEDÜRLER	36
3.1 Malzeme ve Kimyasallar.....	36
3.2 Çalışmada Kullanılan Alet ve Cihazlar	36
3.3 Ekstrüzyon Yöntemi ile Tekstil Atıklarından Granül Üretilmesi	37
3.4 Ekstrüzyon Yöntemi ile Tekstil Atıklarından Elde Edilen Granüllere Zincir Uzatici Eklenerak Tekrar Granül Üretilmesi	39
3.5 PET Çapağı ve Zincir Uzatici Takviyeli Granüllerin Kurutma İşlemi	40
3.6 PET Çapağı ve Zincir Uzatici Takviyeli Granüllerden Polyester Elyaf Üretimi	41
3.7 Hazırlanan Numunelerin Viskozite Değerlerinin Tayini	43
3.8 UV-VIS Spektroskopi Ölçümleri	45
3.9 FT-IR Spektroskopi Ölçümleri.....	45
3.10 Termo Gravimetrik Analiz	45
3.11 SEM Ölçümleri.....	46
3.12 Elyafın Denye Hesaplaması	46
3.13 Elyafın Mukavemet ve % Uzama Analizi	47
3.14 Elyafta % Sıcakta Çekme Tayini.....	47
3.15 Elyafın Krimp Sayısı ve Fiber Kusur Analizi	48
3.16 Kesikli Elyaf Uzunluğu Ölçüm Tayini.....	49
3.17 Elyafta % Oil Pick Up (%OPU) Tayini.....	49
3.18 PET Çapağı, Granül ve Elyafın Nem Tayini.....	50
3.19 PET Çapağı, Granüllerin ve Elyafın Erime Noktası Tayini.....	51
BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA	52
4.1 Zincir Uzaticının İyileştirici Özellikleri	52
4.2 Zincir Uzatici Polyestere Bağlanma Mekanizması	52
4.3 Kullanılan Zincir Uzaticının Özellikleri.....	55
4.4 Üretilen ve Analizleri Yapılan Numunelerin Kodlandırılması	55
4.5 Üretilen Zincir Uzatici Granüllerin Viskozite Ölçümlerinin Değerlendirilmesi	56
4.6 Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri	60
4.7 Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) Analizleri.....	63
4.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)	72
4.9 PET Elyaflarının (Liflerinin) Morfolojik ve Kalınlık İncelenmesi	75

4.10 PET apağı ve Elde Edilen Granülün Fiziksel zelliklerinin	
İncelenmesi.....	83
4.11 PET Elyaflarının (Liflerinin) Fiziksel zelliklerinin İncelenmesi.....	83
BÖLÜM 5: SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	95



ŞEKİLLER TABLOSU

	Sayfa
Şekil 1.1 Polietilen Tereftalat (PET) polimeri	8
Şekil 1.2 Polietilen Tereftalat (PET)'in sentezi	8
Şekil 2.1 Dünya polyester elyaf üretimi	13
Şekil 2.2 PET ayıklama, kırma-yıkama ve kurutma işlemi, elyaf üretim prosesi	14
Şekil 2.3 Titech ayırma mekanizması	15
Şekil 2.4 Yüzdürme-batırma havuzu şematik gösterimi	16
Şekil 2.5 Hammadde eritme sistemi	19
Şekil 2.6 Hammadde kurutma sistemi	20
Şekil 2.7 Filtre sistemi	22
Şekil 2.8 Aktarıcı (Sunflower)	23
Şekil 2.9 Polyester çekim hattı	24
Şekil 2.10 Sıcak kimyasal havuzu	26
Şekil 2.11 PET'in (a) hidrolitik bozunma (b) Isıl bozunma tepkimeleri	29
Şekil 2.12 Zincir uzatıcının çalışma mekanizması	31
Şekil 2.13 Sentezledikleri Sitiren-Akrilik bazlı zincir uzatıcının genel molekül yapısı	32
Şekil 2.14 Bisoksazolinler ile PET arasındaki tepkime	33
Şekil 2.15 Diizosiyanatlar ile PET arasındaki olası tepkimeler	34
Şekil 2.16 Zincir uzatıcı TPP'nin PET sistemlerinde kullanılması durumunda gerçekleşen tepkimeler	35

Şekil 3.1 (a)Üretim esnasında çıkan polyester tekstil atığı (b) Üretim esnasında çıkan Polyester takoz	37
Şekil 3.2 (a) Polyester tekstil teleflerinden elde edilen granüller (b) Polyester tekstil teleflerinden elde edilen granüllerin boyut görüntüsü	38
Şekil 3.3 Zincir uzatıcı (T me S606-HP) granüllerinin görüntüsü.....	39
Şekil 3.4 Tekstil teleflerinden elde edilen granüllere %0,5'lik zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granüllerin görüntüleri.....	40
Şekil 3.5 PET çapağı görüntüsü.....	41
Şekil 3.6 Masterbatch (Masterset black 2 ET-30/1) görüntüsü	41
Şekil 3.7 Polyester elyaf görüntüsü	43
Şekil 3.8 Ubbelohde Viskozimetre cihazının görüntüsü.....	45
Şekil 4.1 T me S606-HP ile polyester molekülleri bağlanma mekanizması	53
Şekil 4.2 T me S606-HP ile polyester molekülleri lineer bağlanma mekanizması ...	54
Şekil 4.3 Diepoksiler ile PET arasındaki olası tepkimeler	54
Şekil 4.4 (a) Viskozite analizi yapılacak olan ürün ve çözücüsünün %0,5 konsantrasyon ile karışımı, (b) Viskozite analizi yapılacak olan ürün ve çözücü 70 °C de 30 dk karışımı, (c) Ürünün çözücü içerisinde çözünmüş hali, (d) Viskozite ölçüm cihazı.....	57
Şekil 4.5 Değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin vizkozite değişimi m:eklenen farklı oranlardaki zincir uzatıcı miktarları	59
Şekil 4.6 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis spektrumları.....	62
Şekil 4.7 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) FT-IR spektrumları	67
Şekil 4.8 Termogravimetrik eğriler.....	75
Şekil 4.9 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları.....	77
Şekil 4.10 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları.....	78
Şekil 4.11 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları.....	79
Şekil 4.12 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları.....	80
Şekil 4.13 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 4.14 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları.....	82

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Geri dönüşümde kullanılan kodlar ve kullanım alanları	6
Tablo 2.1 Pet çapağının işlem görebilmesi için gerekli özellikler	17
Tablo 2.2 Günümüzde yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardan bazıları.....	33
Tablo 3.1 Ham madde, Ekstruder, spinning, çekim bölge parametreleri	42
Tablo 4.1 T me S606-HP zincir uzatıcının özellikleri.....	55
Tablo 4.2 Üretilen ve analizleri yapılan ürünlerin kodlandırılması	56
Tablo 4.3 Hazırlanan numunelerin viskozite değerleri	58
Tablo 4.4 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis verileri.....	63
Tablo 4.5 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) FT-IR verileri	68
Tablo 4.6 Zincir uzatıcısının (7) FT-IR spektral verileri.....	71
Tablo 4.7 Granül ve PET çapağının fiziksel özellikleri	83
Tablo 4.8 PET elyaflarının (liflerinin) fiziksel özellikleri.....	84

SİMGELER DİZİNİ

PET	: Polietilenteraftalat
PP	: Polipropilen
PE	: Polietilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinilklorür
SSP	: Solid State Polymerization
ASTM	: American Society for Testing and Materials
LCA	: Plastiklerin Doğada Parçalanmaları İçin Geçen Ömür
ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
PC	: Polikarbon
PMMA	: Polimetilmetakrilat
POM	: Polioksimetilen
DMT	: Dimetil Tereftalat
TA-TPA	: Teraftalik Asit
EG	: Etilen Glikol
NaOH	: Sodyum Hidroksit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi
TGA	: Termogravimetrik Analiz

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Polimerler ve Plastikler

Polimerler özellikleri diğer bileşiklerden farklı olan çok sayıda küçük moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük moleküllerdir. Polimerleri oluşturmak için kovalent bağlarla bir araya gelen ve tekrar eden küçük moleküller monomer olarak adlandırılırlar. Monomerlerin ise birbirleri ile reaksiyona girerek makromoleküllerin olduğu reaksiyonlara polimerizasyon tepkimeleri denir [1].

Monomerler genellikle karbon ve hidrojenden meydana gelirken; oksijen, hidrojen, azot, klor ve flor gibi elementleri de içerebilir. Polimerler, organik yapıda ve inorganik yapıda da bulunabilirler. Polimerizasyon reaksiyonunu etkileyen en önemli şartlar basınç, polimer akış hızı, sıcaklık ve katalist besleme oranı olduğundan şartlar değiştirilerek veya farklı oranlar kullanılarak, istenilen özellikte polimerler sentezlenebilirler. Polimerde kontrol altında tutulmak istenen özellikler genellikle polimer zincir uzunluğu, zincirdeki dallanma miktarı, molekül ağırlığı, yoğunluk gibi özelliklerdir [2].

Petrol türevlerinden kimyasal yöntemlerle elde edilen monomerler polimerizasyon adı verilen kimyasal yöntemlerle uzun zincir moleküllerine dönüştürülür. Bunun için genellikle ekleme veya yoğunlaşma polimerizasyonu yöntemleri kullanılır.

Ekleme polimerizasyonu bir veya daha fazla çift bağa sahip moleküllerin, zayıf bağları açılarak makromoleküller halinde birleşmeleri ile oluşmaktadır. Reaksiyon hızlı, egzotermik ve yan ürün oluşturmamaktadır.

Yoğunlaşma polimerizasyonu ise reaksiyon yeteneği olan moleküller, makromoleküller halinde birleşir. Bu sırada sistemden uzaklaştırılması gereken düşük moleküllü bir yan ürün ayrılır. Monomerler reaksiyona girme isteğine sahip iki noktaya sahipse zincir molekülleri, üç noktaya sahipse üç boyutlu ağ molekülleri meydana gelir. Reaksiyon kademeli olarak gerçekleşir ve yavaştır [3].

Polimerler aynı zamanda bitkisel ve hayvansal yapılarda selüloz veya protein olarakta bulunur. Ahşap, pamuk, kenevir, mantar, yün ve ipek bu yapılardandır. Doğal polimerlerin yalnızca birkaçı teknik polimer olarak kullanılır [4].

Polimerden üretilen malzemelerin mükemmel özellikleri nedeniyle kullanım alanları oldukça geniş ve yaygındır. Diğer malzemelerden çok polimerlerin farklı endüstrilerde sıklıkla tercih edilme sebepleri hafif olmaları, kimyasal ve mekanik darbelere karşı dirençli olmaları ve kolay işlenebilir olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı polimer bir malzeme olan plastikler en az metaller kadar tercih edilmektedir. Bu malzemeler dolgu malzemeleri ile güçlendirilerek kendi özelliklerini artırabilirler böylelikle daha yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olurlar. Özellikleri arttırılan polimerlerin en önemli kullanım alanları otomotiv ve uçak sektöründe kullanılan içten yanmalı motorların üretilmesinde kullanılmalarıdır. Büyük miktarlarda üretimleri gerçekleşen ve yaşamımızda tonlarca tüketilen polietilen, polietilenteraftalat, polipropilen, polistiren gibi polimerler çok önemli ve çok farklı kullanım alanlarına sahiptirler.

Anlatılan bu özellik ve avantajlarından dolayı polimerler günümüzde yaşamın ve endüstrinin ayrılmaz bir parçası olmuştur. Doğal polimerler olan ipek, pamuk, yün gibi doğal polimerler yüzyıllardır kullanılmaktayken, bunlara alternatif olarak 1839 yılından itibaren plastik üretimi her geçen yıl daha fazla artarak 1950 yılında 1,7 milyon tona, 2010 yılında ise 265 milyon tona çıkmıştır [5].

Plastikler için çeşitli tanımlamalar yapılmaktadır. ASTM ise plastikler için şu tanımlı kullanmıştır: “Plastikler esas olarak bir veya daha çok, molekül ağırlığı yüksek organik polimerik malzemeden oluşurlar. Çeşitli uygulamalar için özelliklerini iyileştirmeye yarayan katkı maddeleri içerirler. Sentetiktirler veya doğal polimerlerin yüksek kimyasal modifikasyonu ile elde edilirler. Üretimlerinin bir aşamasında mutlaka ısı ile ergitilerek şekillendirilirken, bitmiş halde mutlaka katıdır” [6].

Plastikler, termoplastikler, elastomerler ve termosetler olmak üzere üçe gruplandırılırlar. Bu gruplandırma ısı karşısında gösterdikleri davranışa göre yapılmıştır.

Termoplastik malzemeler birbirine kovalent bağıyla bağlı çok uzun karbon atomu zincirlerinden oluşmaktadır. Bu ana zincir atomlarına yine kovalent bağlarla asılı atomlar ve atom grupları bağlanır. Bazen ana molekül zincirlerine oksijen, azot ya da kükürt atomları da kovalent bağıyla bağlanır. Polimer zincirleri ise birbirlerine ikincil bağlarla bağlıdır. Termoplastik malzemeler ısıtıldığında polimer zincirleri arasındaki zayıf bağlar kırılır, zincirler birbiri üzerinden rahatlıkla kayabilir. Bu nedenle ısıtılarak şekillendirilebilirler. Soğuduktan sonra ise tekrar sertleşerek şekillerini korurlar. Bozunacak derecede yüksek sıcaklıklara ulaşılmadığı sürece tekrar ısıtıp şekillendirilebilirler. Oda sıcaklığında katı halde bulunan termoplastikler hammadde olarak çoğunlukla granül haldedir. Genellikle camsı geçiş sıcaklığında şekillendirilirler. Termoplastiklerin ısıl kararlılıkları ve kimyasallara karşı dirençleri termosetlere göre daha sınırlıdır. Daha esnektirler. Geri dönüşüm özellikleri vardır.

Elastomerler (kauçuklar), içerdikleri yoğun düşük çapraz-bağ özelliklerinden dolayı uygulanan bir çekim kuvveti sonrasında çekim kaldırıldığında ilk uzunluğunu geri kazanırlar. Elastikiyetleri oldukça yüksektir.

Termosetler ise çoğunlukla kovalent bağına sahip karbon atomları ağına sahiptir. Bazen azot, oksijen, kükürt ve diğer atomlar bu sert ağa kovalent bağıyla bağlanır. Oda sıcaklığında katı veya sıvı halde bulunan termosetler ısıtıldığında, önce vizkoziteleri düşer. Isıtılmaya devam edildiğinde ise uzun zincirler arasında çapraz bağ adı verilen, üç boyutlu bağlar oluşur ve katılaşır. Oluşan çapraz bağlar, zincirlerin ısıtıldıklarında birbiri üzerinden kaymalarını, yani polimerin ergimesini önler. Isıtmaya yüksek sıcaklıklara kadar devam edilirse termosetler bozunur. Bu nedenle termosetler ergitilerek tekrar şekillendirilemezler. Termosetlerin mekanik dayanımı, ısıl kararlılığı ve kimyasallara karşı direnci daha yüksek, esneklikleri ise daha düşüktür. Geri dönüşüm özellikleri yoktur [7].

Plastik; petrol temelli ürünler ile doğal gazın hammadde olarak kullanılmasıyla kimyasal dönüşümleri ile elde edilirler. Kimyasal ve mekanik darbeye karşı dirençli olmaları, hafif olmaları, esnek ve yumuşak olmaları, yüksek ısı ile elektrik

izolasyonu olarak kullanılabilmeleri plastikleri hayatımızın vazgeçilmez ürünü kılmaktadır. Dünya çapında elde edilen petrolün %4'ü plastik üretme sektöründe kullanılmakta ve elde edilen plastiklerin %20-25'i ambalaj sektöründe aktif olarak kullanılmaktadır [8,9].

Şuan hayatımızın vazgeçilmez tüketimi arasında yer alan plastikler, ahşap, metal, yün, ipek, kağıt gibi doğal ürünlerin alternatifi olarak kullanılmaktadır. Plastiklerin doğal ürünlerin yerine tercih edilme sebeplerinden biri de maliyet avantajlarının olmasıdır [11]. Bu şekilde teknolojik gelişmelerin çoğunda hayati öneme sahip olmalarını sağlamıştır. Kolay işleme güçlerinden dolayı daha iyi tasarımlara olanak sağlamaları, yalıtım özelliklerinin mükemmel olmasından dolayı, küçük boyutlarda üretime imkan vermeleri ve hafif olmaları nedeniyle montaj ve depolama konusunda da avantaj sağlamaktadırlar [10-12].

1.2 Plastik Atık Tanımı ve Geri Dönüşümleri

Atık: Üretimi esnasında meydana gelen proses kalıntıları, kullanım süresini tamamlamış bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini yitirmiş maddeler, yararlı performans göstermeyen malzemeler atık olarak tanımlanmaktadır [13,14].

Plastiğin en yaygın kullanım alanı ambalaj olup, çöp yığınlarının 1/3'ü ambalaj atıklarından oluşur. Plastikler doğada parçalanmaya maruz kalmadıklarından doğaya karışmaz bozunmaya uğrarlar yok olmaları uzun yıllar alır. Ayrıca bozunma sonrası meydana gelebilecek olumsuz birçok etkileri bilinmemektedir. Bu sebeple, plastiklerin geri dönüşümü ve enerji olarak atıkların değerlendirilmesi ile doğaya karışmayan bu malzemeler geri dönüştürülerek kullanılacak alanlar tespit edilebilir. Bugün bile geri dönüştürülmüş plastiklerden çiçek saksıları, çöp poşetleri, bahçe çitleri yapılmakta böylelikle uzun ömürlü tüketim malzemeleri elde edilmektedir [13,14].

Plastik atıklar, gerek kendi üretimleri esnasında gerçekleşen hatalar sonucu gerekse tüketiciler tarafından kullanımının tamamlanması sonucu oluşur. Ekonomik değeri yüksek ve kullanım alanı çok geniş olan yaklaşık 50 farklı plastik vardır. Plastik kullanımının yaklaşık %60'ını PE, PP, PVC, PET ve PS gibi polimerler kapsar. Enerji kazanımı gerçekleştirmek ve mevcut hammadde kaynağını koruma adına

plastik malzeme geri dönüşümünü sağlamak gerekli ve önemlidir. Plastiklerin geri kazanımı her geçen yıl daha fazla artmaya devam etmektedir. Bazı plastiklerin geri kazanımı nerdeyse %60 gerçekleştirilebilmektedir [13].

Plastikler, Türkiye'deki katı atıkların, %15-20 oranında çöplerde mevcut [15]. Türkiye'de plastiklerin geri dönüşüm oranları, PE'de %40, PVC'de %10, PP'de %10 ve PS'de ise %20 dolaylarında gerçekleştiği düşünülmektedir [16].

Plastik atıkların farklı alanlarında kullanılmalarının değerlendirilmesi için gereken birkaç basamak vardır. Sınıflandırma işleminin gerçekleşmesi için toplanan plastik atıklar farklı ayırma işlemleri uygulanarak ayrıştırılır. Birbirinden serbest halde bulunan plastikler titec (lazerle ayırma) yardımı ile ayrıştırılırlar. Farklı ayırma yöntemleri de mevcuttur. Bunlar elle ayıklama, hava ile ayırma, seçimli çözündürme gibi birçok ayıklama yöntemleri mevcuttur.

Prosesi takip eden son ayrıştırma yöntemi ise farklı tür plastiklerin farklı yoğunluklara sahip olması ve bununla birlikte flotasyon yönteminin uygulanmasıdır. Diğer yöntemlerle ayrıştırılmayan plastikler kendi bünyelerinde hidrofobik olan plastiklerin bazılarının yüzeyine adsorbe olan kimyasal ile yüzey özelliği değiştirilmekte ve aksi olarak hidrofil yapıya dönüştürülerek suya batmaları ile hidrofob olan diğer plastiklerin hava kabarcıklarına tutunarak yüzmesi ve seçimli olarak ayrıştırılması gerçekleştirilir.

Plastiklerin yüzey özellikleri incelendiğinde plastiklerin hidrofobiklik seviyeleri PS>ABS>PC>PET>PMMA>PVC>POM şeklinde büyükten küçüğe sıralanmaktadır. Bu sıralamaya göre, PET ve PVC'nin yoğunlukları ve hidrofobiklikleri yakın olduğundan, flotasyon sistemleriyle plastikleştirici reaktifler uygulanarak yüzey özellikleri değiştirilip ayrıştırılmaları sağlanmalıdır. Aksi takdirde PET geri dönüşü esnasında PVC uzaklaştırılmadığı için eritildiğinde PET erime sıcaklığında bozunmasıyla hidroklorik asidin zincir bölünmesi nedeniyle PET molekülünde zincir kırılmalarına neden olmaktadır. Bu da PET geri dönüşü esnasında geri dönüşümü zorlaştırmakta ekstra atıkların oluşmasını gerçekleştirmektedir [17,18].

1.3 Plastikleri Tanımlamak İçin Kullanılan Kısa Kodlar

1988 yılında plastikleri tanımlamak için birden yediye kadar numaralandırılması kararı alınmıştır. Bu numaralar şişelerin, kapların, etiketlerin tabanında veya üzerinde üçgen şeklindeki geri dönüşüm ambleminin içine yazılmaktadır [19]. Örnek olarak PET veya PETE kısaltması şişenin üretiminde polietilentereftalat kullanıldığı ve bu maddeden üretilen şişeler 1 sayısı ile numaralandırılırlar. Plastiklerin geri dönüşüm kodlamaları Tablo 1.1’de sıralanmıştır [20].

Tablo 1.1 Geri dönüşümde kullanılan kodlar ve kullanım alanları [20]

Dönüş No	Kısaltma	Polimer	Kullanım
1	PETE-PET	Polietilen Tereftalat	Polyester fiberler, film, elyaf, şişe
2	YYPE-HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen	Taşınmaya elverişli kapların yapımı, şişe, çanta
3	PVC-V	Polivinil Klorür	Çit ve parmaklık malzemeleri, yiyecek dışı şişeler
4	LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen	Sera örtüsü, film, ambalaj, elektrik sanayi
5	PP	Polipropilen	Plastik şişe, mutfak eşyası
6	PS	Polistiren	Oyuncak, videokaset, tepsi, yalıtım malzemesi
7	Diğer	Akrilik, Polikarbonat, Naylon ve diğer	

Plastiklerin geri dönüştürülmesi diğerlerine göre daha yeni bir endüstridir. Günümüzde Türkiye’de plastiklerin %14-21, Avrupa’da ise %7,4’ü dönüştürülebilmektedir [21,22]. En sık geri dönüştürülebilen plastikler;

PET (Polietilen teraftalat): Plastik şişelerin çoğunluğu bu maddeden yapılmaktadır. Geri dönüşümü en yaygın plastik PET polimeridir.

HDPE (high-density polietilen) : Süt, ayran kapları ve plastik çantalardan yapılan deterjan kutuları atık içerisinde HDPE kolaylıkla tanınanlarıdır.

Karışık Plastikler: Sınıflandırılmamış, ayıklanmamış ve kağıt, tahta, metaller ve cam gibi kirleticiler ile karışıktır.

Atık tekstil: Tekstil fabrikası ve hazır giyim tesislerinden elde edilen temiz atık tekstiller, geri dönüşüme uygun makineler yardımıyla yaygın şekilde geri kazanmaya tabi tutulmakta, kullanılmamış elyaf ile karıştırılarak yeniden iplik üretimine sokulmaktadır. Diğer yandan gıda maddeleri ve diğer kirletici maddelerle kirlenen tekstil atıklarının tekrar kullanılması zorlaşmakta, yıkanıp kurutulması ilave masraflara yol açmaktadır.

1.4 Polietilen Teraftalat (PET) Atıkları ve Kimyasal Yapısı

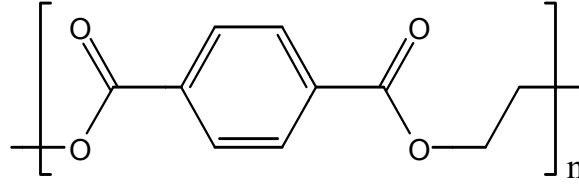
Daha önce de tanımladığımız üzerine katı atık kullanım sonucunda özelliklerini yitirmesi ile işe yaramaz hale gelen ve her tür madde ve malzemeler şeklinde tanımlanmaktadır. Geri dönüşüm ile ürünlerin tekrar kullanılmasının yanı sıra atıkların özelliklerinden yararlanılarak farklı dönüştürme yöntemleri kullanılarak başka ürün ve enerjiye çevrilmesine “Geri kazanım” denir [23].

Polietilenteraftalatın (PET) yoğunluğu $1,33-1,37 \text{ g/cm}^3$ ’dür. İşlenme yani camsı geçiş sıcaklığı $60-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. En çok kullanılan orta sertlikte plastiklerdendir. PET, amorf ve kristalin yapıya sahip olup erime sıcaklığı $250-280^{\circ}\text{C}$ aralığındadır. Belli bir sıcaklıktan bahsedilememektedir. Bunun sebebi ise her bir PET polimerinin farklı zincir boylarından oluşmasıdır [15]. Öte yandan hızlı yanar, alevleri renksiz ve siyah duman isisi yoktur. Yanarken mum kokusu ve sönerken çekim işlemi uygulandığında sünme gerçekleşmektedir. PET çoğu su ve meyve suyu içeceklerinin şişesi olarak kullanılmakta aynı zamanda bitkisel yağ şişesi, salça şişesi, mikro dalga PET plastiğinden üretilmektedir. Yüksek ısıya dirençli ve çoğu asit olmak üzere kimyasallara karşı kararlı, herhangi bir darbeye karşı kararlıdır. Şekil vermek zordur ve yüksek dayanaklı plastik kap olarak kullanımı mevcuttur [24].

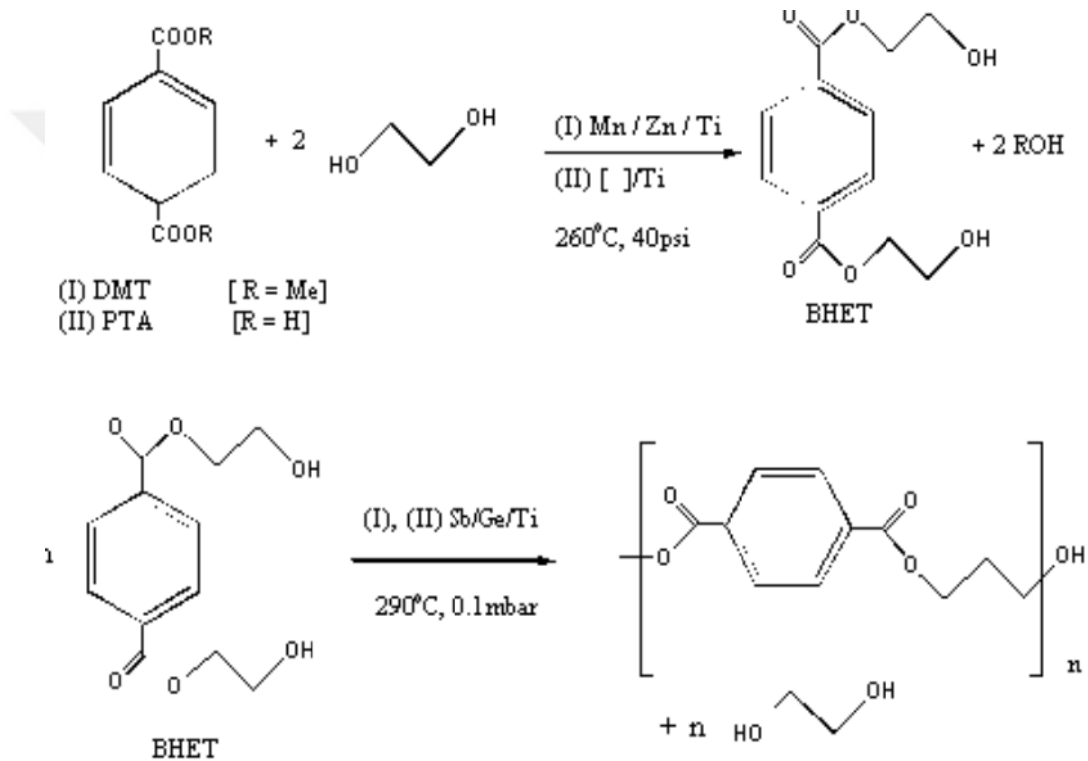
Kondensasyon tepkimesi sonucu oluşan PET polimeri tereftalik asit (TA) ve etilen glikolun (EG) uygun ortam, koşul ve kullanılan katalizörlerle üretilmekte olup (Şekil 1.1) [25] sıklıkla kullanılan ambalaj ürünlerindendir [26]. PET oluşumu dimetil tereftalat ve EG’ un esterleşmesi ve trans-esterleşmesi olarak iki basamaktan oluşmaktadır [27]:

- **Esterleşme tepkimesi:** Yüksek karboksil derişimlerinde su oluşumu ($240-260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $300-500 \text{ kPa}$)

- **Transesterleşme tepkimesi:** Düşük karboksil derişimlerinde etilen glikol oluşumu (140-220 °C ve 100 kPa) [27]. Tepkime basamakları Şekil 1.2 de verilmiştir [28].



Şekil 1.1 Polietilen Tereftalat (PET) polimeri [25]



Şekil 1.2 Polietilen Tereftalat (PET)'in sentezi [28].

PET'in kullanım alanlarının belirlenmesindeki en önemli özellik amorf-kristal oranını, PET işleme esnasında eriyik viskozitesini de belirleyen moleküler ağırlığıdır [29,30]. Şişe olarak kullanılan PET'in IV değeri intrinsik (doğasından kaynaklanan) viskozitesi 600-700 cp civarındadır. PET'in zincir uzunluk dağılımının bir ölçüsü olan polidisperslik indisi (PDI değeri) 2 civarındadır [27]. Şişe üretimi için PET'in moleküler ağırlığı 24,000-36,000 g/mol aralığında olması gerekmektedir [30].

PET'in bozunması pahalı ve karmaşık yöntemlerden oluşmaktadır. PET'in bozunma hızı geri dönüşümü için önemli bir parametredir [27]. Bugün bazı bölgelerde PET şişelerin %50'ye yakın kısmı geri dönüşüm sürecinden geçmiştir [25].

PET atıkları geri dönüştürülerek ekonomiye kazandırılması hem hammadde kaynakların tüketimini engellemekte hem de PET'in doğada kaybolma süresi 800-1000 yıl olduğundan geri dönüştürülerek çevre kirliliğini azaltmaktadır [31]. Türkiye'de 28'e yakın PET geri dönüşüm tesisisi bulunmakta ve geri dönüştürülen PET'ler polyester elyaf, çember, levha gibi farklı ürünlerde değerlendirilmektedir [32].

PET atıklarının çoğunluğu PET meşrubat ve su şişelerinden kaynaklanmaktadır. T.C. Çevre Bakanlığı açıklamasına göre 2014 yılında üretimi yapılan 205.744 ton PET ambalajın yılın ilk yarısında 43.207 tonunun geri dönüşüm için toplanıp geri dönüştürülmesiyle 58,359 milyon TL ile ülke ekonomisine katkı sağladığını açıklamıştır [33].

Sadece PET geri dönüşümü yapılarak üretilecek ürünler; polyester elyaf, polyester kumaş, plastik araç gereçler, kayışlar, masalar. Plastikler geri dönüştürülerek;

- 1050 tane plastiğin geri dönüştürülmesiyle 6 kişilik bir oturma grubu yapılabilir.
- 2,5 litrelik bir PET şişe geri dönüştürülerek üretimde kullanıldığı takdirde elektrik enerjisi olarak 6 saatlik 60 watt'lık tasarruf sağlanabilir.
- 25 adet 2 litrelik PET şişesi geri dönüştürülürse bu maddeden bir plastik süveter üretilebilir veya yağmurluk.
- 25 kullanılmış PET şişe işlenerek bir ceket üretilebilir.
- 35 adet 2,5 litrelik PET şişe atıklarından uyku tulumu yapılabilir [34].

1.5 Çalışmanın Kapsamı, Konusu, Amacı ve İçeriği

Çalışmanın kapsamını maddeler halinde şöyle sıralayabiliriz. Bunlardan birincisi atık PET şişelerin geri dönüşüm teknolojisi incelenerek tekstil sektöründe kullanımını araştırmaktır. İkincisi, PET atıkların geri dönüşüm kalitesini etkileyen temel faktörleri ortaya çıkarabilmektir. Üçüncüsü PET geri dönüşümün en önemli kullanım

alanı olan polyester elyaf üretim aşamalarını inceleyerek, geri dönüştürülmüş düşük molekül ağırlıklı polyesterlerin zincir uzatıcılar kullanılarak molekül ağırlıkları arttırılıp ekstruzyon yöntemi ile polyester elyaf sentezlemektir. Dördüncüsü zincir uzatıcı eklenerek elde edilen polyester elyaf özelliklerini incelemektir.

Bu çalışmanın konusu olarak, bu araştırmanın ilk aşamasında öncelikle polyester tekstil atıkları ile granül sentezlenmiş ve ekstruzyon işlemi esnasında gerçekleşen viskozite düşüşü incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda molekül ağırlığındaki düşüşü minimize etmek amaçlı polyester tekstil atıklarına belli oranlarda zincir uzatıcı eklenerek granül boyutu, viskozitesi gibi bazı fiziksel özellikleri hakkında bilgiler elde edilmesi düşünülmüştür. Bu çalışmanın devamı olarak daha sonraki aşamalarında polyester tekstil atıklarına zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granül, PET geri dönüşümü ile elde edilen PET çapakları ve renk verme amaçlı kullanılan siyah masterbatch belli oranlarda harmanlanarak ekstruzyon yöntemiyle üretilmesi, hazırlanan elyafın mukavemet değerlerinin ölçülmesi bu çalışmanın konuları arasında bulunmaktadır. Kullanılan ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR gibi teknikler kullanılarak spektroskopik yöntem ile incelenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen ve kullanılan ham maddelerin ve elde edilen ürünlerin termal kararlılıkları TGA yöntemi ile belirlenmesi, zincir uzatıcı ve PET atıkları ile üretilen polyester elyafların morfolojileri SEM kullanılarak incelenmesi yer almaktadır.

Bu çalışmanın ana amacı; PET atıkların geri dönüşümü konusunu tüm aşamalarıyla araştırmak ve elyaf üretim safhaları ile üretimi esnasında kullanılan kimyasalları incelemektir. Geri kazanılmış polyesterlerin molekül ağırlıklarının viskozite ölçümleri ile inceleyip zincir uzatıcının kullanımı ile kısalmış polyester zincirlerinin zincir uzatıcı ile molekül ağırlıklarının istenilen uzunluklara çıkarılabileceğini göstermektir. Ekstruzyon yöntemi ile zincir uzatıcı kullanılarak polyester tekstil atıklarından granül sentezlenmesi ve sentezlenen molekül ağırlığı arttırılmış tekstil atıklarından elde edilen granül ve PET atıklarının geri dönüşümü ile elde edilen PET çapakları ekstruzyon yöntemiyle polyester elyaf üretilmesi ve karakterize işlemleri gerçekleştirmektir. Üretilen polyester elyafın fiziksel özelliklerini incelemektir. Meydana gelen elyafın kalınlığını ve lif yoğunluğunu SEM analizlerindeki yan-kesit ve lif çapı fotoğraflarını ölçerek belirlemektir.

Bu tez beş ana kısımdan oluşmaktadır: Birinci bölüm olarak tez ve konusu ile ilgili giriş bilgileri, yapılan çalışmanın içeriği ve amacı bunlarla ilgili daha önceki çalışmaları içeren literatür bilgileri verilmiştir. Tezle ilgili teorik ve genel bilgiler ikinci bölümde verilmiştir. Üçüncü bölüm tez çalışmalarında kullanılan madde, malzeme, kimyasallar ve yapılan deneysel yöntem açıklamaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucundaki bulgular, bunların analiz yorumlamaları, hesaplamalar ve değerlendirmeler dördüncü bölümde yer almaktadır. Beşinci bölüm olarak da yapılan çalışmaların önemli sonuçları ve yapılacak yeni çalışmalar için öneriler yer almaktadır.



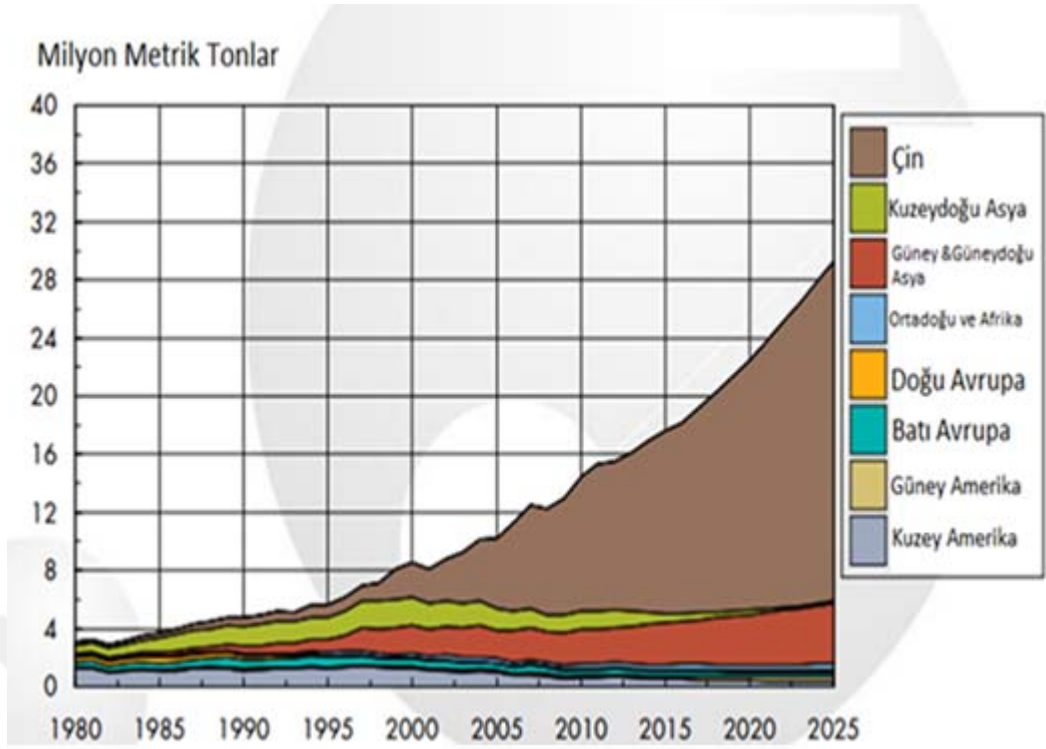
BÖLÜM 2

GENEL VE TEORİK BİLGİLER

2.1 Polyester

Sentetik elyaf olarak dünyada ve ülkemizde polyester elyaf çok fazla kullanılmaktadır. Bu sebeple polyester elyafın gelişimi ve PET geri dönüşümden elde edilmesi üzerine birçok çalışmaya rastlanabilmektedir. PET polyester elyafının kısaltılması olarak kullanılmaktadır [35,36]. Dünyada PET'in geri dönüşümü sonucu olarak üretilen ürünlerin %80-85'ni polyester elyaf üretilmektedir. Pamuğun alternatififi olarak kullanılabilen polyester elyaf pamuğun az hasat edildiği yıllarda çok talep gören ve fiyatı yükselen bir sentetik elyafıdır. Ülkemiz bir tekstil ülkesi olduğu için başta Gaziantep olmak üzere Adana, Bursa, Uşak gibi şehirlerinde PET çapaklarının geri dönüştürülmesiyle elyaf üretebilecek ciddi tesisler faaliyetini sürdürmektedir [32].

Dünyada ve ülkemizde nüfus artışı ile birlikte tekstil tüketimi ve tekstil üretimi artmıştır [33]. Şekil 2.1'de dünyadaki toplam elyaf üretiminin yıllar içerisindeki değişim dağılımı ile birlikte gelecek yıllarda üretim tahmini görülmektedir. 2025 yılına kadar yapılmış olan istatistiklerde, toplam elyaf üretiminin her yıl %3,7 artış göstereceği öngörülmektedir [34]. Geçtiğimiz beş yılda ise dünya polyester elyaf üretimi %6.4 büyüdüğü görülmektedir. Tespit edilen bulgulara göre 2014 yılında büyük kısmını sentetik liflerin oluşturduğu dünyadaki elyaf tüketimi 89,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere Dünya polyester elyaf üretim dağılımı en yaygın olan ve polyester üretim teknolojileri konusunda önde olan Çin ülkesi yer almakta ve her geçen yıl artacağı öngörülmektedir [35].



Şekil 2.1 Dünya polyester elyaf üretimi [34]

2.2 Türkiyede Tekstil ve Polyester Elyaf Pazarı

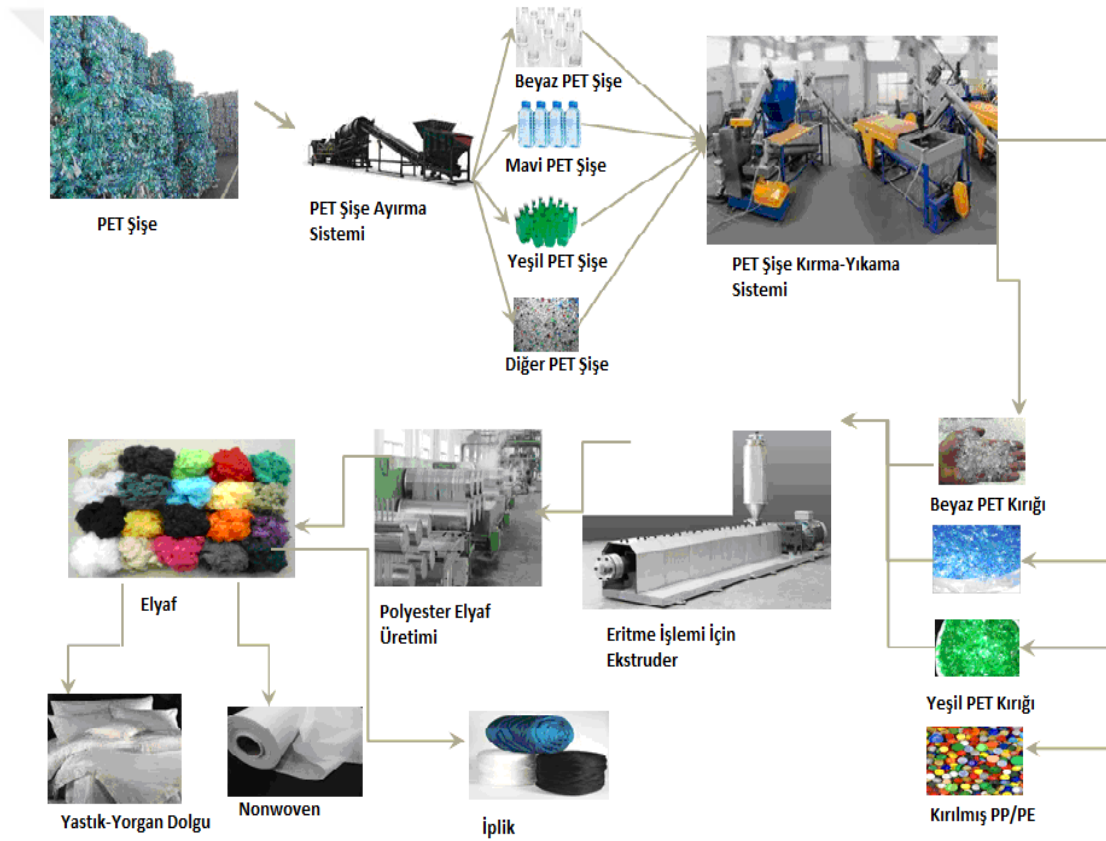
2017 yılının Ocak ayında tekstil ihracatımız yıla %2,3 artış ile başlamıştır. Şubat ayında tekstil ihracatımız %3,4 artarak yaklaşık 786 milyon dolar değerinde gerçekleşmiştir. Mart ayında ise tekstil ihracatımız %8 artarak yaklaşık 930 milyon dolar değerinde gerçekleşmiştir. Nisan ayında tekstil ihracatımız %4,9 gerileyerek 813 milyon dolar değerinde gerçekleşmiştir. Mayıs ayında ihracatımız %0,1 artarak 835 milyon dolar değerinde gerçekleşmiş, Haziran ayında %7,5 gerileyerek 820 milyon dolar, Temmuz ayında %17,9 oranında artarak yaklaşık 774 milyon dolar, Ağustos ayında ise %5,7 oranında artarak 892 milyon dolar değerinde gerçekleşmiştir [37]. 2017 yılı Ocak – Ağustos döneminde, Türkiye tekstil ve hammaddeleri ihracatında değerlendirildiğinde en önemli ülke olarak İtalya görülmektedir. İtalya'ya yapılan tekstil ve hammaddeleri ihracatımız 2017 Ağustos ayında %14,0 oranında artışla yaklaşık 65 milyon dolar değerinde gerçekleşirken 2017 yılı Ocak - Ağustos döneminde ise ihracatımız %2,5 oranında artarak yaklaşık 582 milyon dolar değerinde kaydedilmiştir.

2.3 Polyester Elyaf Üretim Safhaları

Kırılmış PET'ten, ekstruzyon yöntemi ile eriyikten lif çekme metodu kullanılarak üretilen elyaftır. Eritilen elyaf hammaddesi PET hava ile temas etmesi engellenerek düzelere pompalanır ve lif haline getirilen PET eriyiği sertleştirilip gerdirilerek çekim işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında elyaf kalınlığına göre uygun tekstüre edilerek kurutulup istenen boylarda kesikli hale getirilir.

2.4 PET Geri Dönüşüm Sistemi

PET ayıklama, kırma-yıkama ve kurutma işlemi sonucu elyaf üretim prosesi Şekil 2.2 de gösterildiği gibidir.

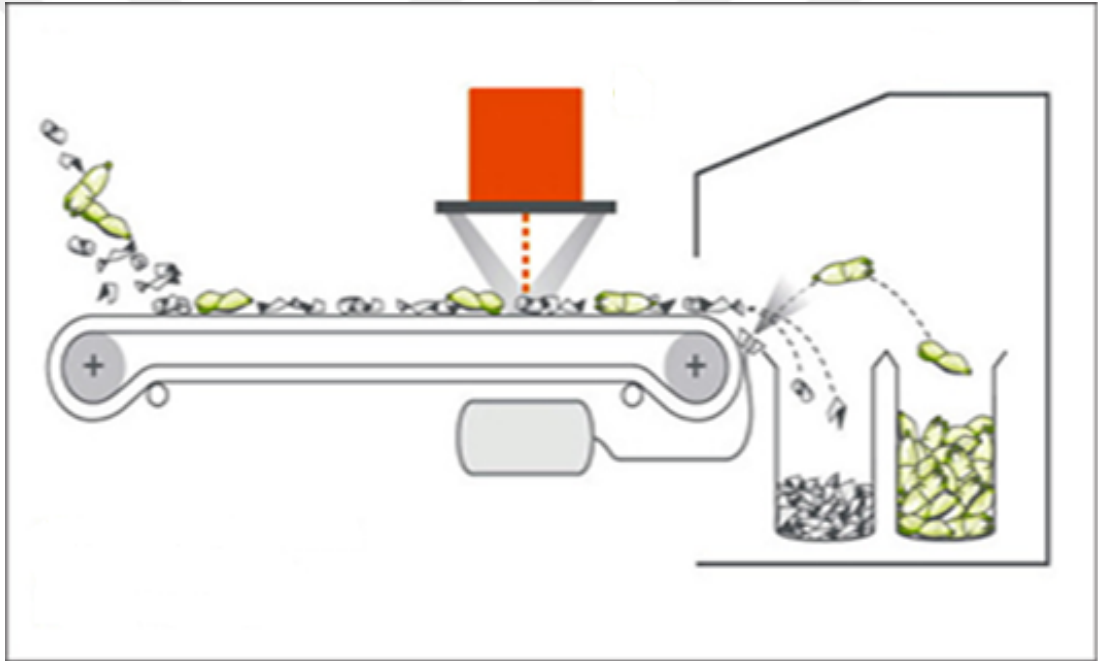


Şekil 2.2 PET ayıklama, kırma-yıkama ve kurutma işlemi, elyaf üretim prosesi

2.4.1 Ayrıştırma İşlemi

Elyaf üretimi için uygun kalitede PET çapağı üretimi için, PET atıkların ayrıştırılması önemli aşamaların başında gelir. Ayrıştırma işleminin gerçekleştirilmesinin amacı toplanan karışık halde bulunan plastik atıkların geri

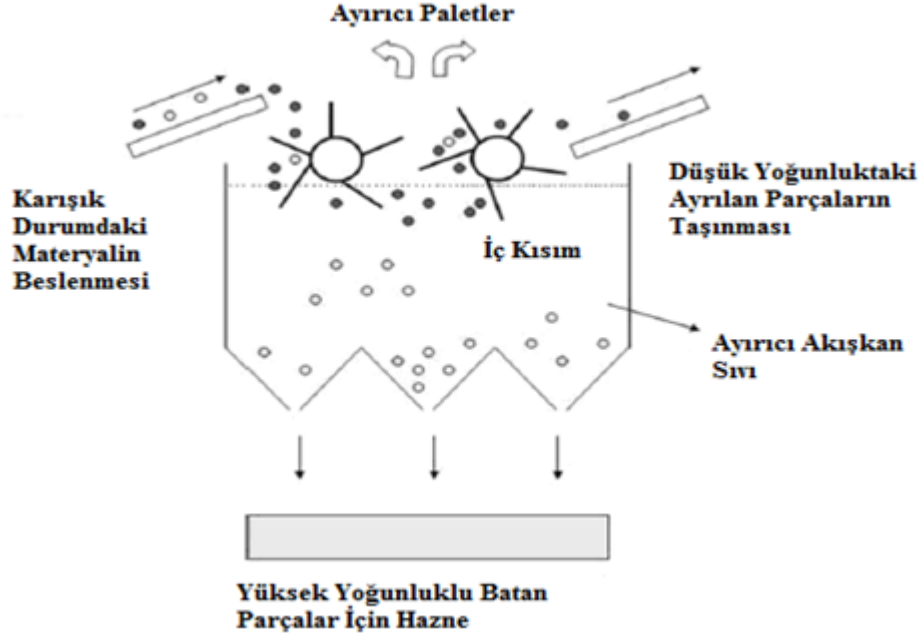
kazanılması hedeflenen plastiğin sadece kendi polimerinden oluşan ürünlerden oluşmasını sağlayarak geri dönüşüm esnasında farklı problemin oluşmasını engellemektir. Uygulanan işlemler diğer farklı plastiğe uygulanmayabilir ve her bir plastiğin farklı erime noktaları ve farklı termal parçalanma sıcaklığına sahip olmaları ayrıştırılmalarındaki en önemli sebeptir [38]. Ayrıştırma işleminin diğer bir önemli unsuru ise PET şişe renklerinin üretilecek mamule göre farklı olmaması için renk ayrıştırılmasının da yapılması gerekmektedir [32]. Ayrıştırma işlemi ilkin X-ışımlı sistemler (titech) ile PET ve diğer plastikleri ayırmakta ikinci işlem olarak da ikinci bandın üzerine düşen PET ler yine X-ışımlı sistem yardımıyla renklerine göre ayrılmaktadır (Şekil 2.3). Daha sonra bant üzerine gelen PET ler elle ayırma yöntemi uygulanarak diğer PET harici malzemelerden ayrıştırılmaktadır.



Şekil 2.3 Titech ayırma mekanizması [32]

2.4.2 PET Şişelerin Kırma-Yıkama İşlemi

Kirli PET şişeler, sulu kırma makinesi ile parçalanarak yüzdürme havuzuna alınmaktadır. Yüzdürme havuzu yardımıyla farklı yoğunluğa sahip plastikler ve PET çapakları birbirinden ayrılmaktadır. PET ve Polivinilklorür (PVC) gibi birbirine yakın yoğunluktaki polimerler suyun altına batarken, suyun yoğunluğundan düşük kapak ve etiket gibi Polipropilen (PP) ve Polietilen (PE) polimerleri su yüzeyinde kalarak PET ten ayrıştırılmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Yüzdürme-batırma havuzu şematik gösterimi [39]

Yüzdürme-batırma havuzundan sonra yıkama tanklarına alınarak yıkama hattının ilk havuzunda atıklar üzerindeki toz, çamur v.b. malzemeler yıkanarak temizlenme işlemi gerçekleştirilmektedir. PET sert yapıya sahip olduğu için kırma makina bıçaklarını çabuk yıpratır. Bu nedenle PET şişelerin ön yıkamadan geçmesi ve ıslak kırılması malzemenin üzerindeki toz oranını azalttığı gibi kırma bıçaklarının ömrünü de uzatır. Kırma işleminden sonra çapaklar asıl yıkamaya girer. Burada belli iletkenliğe sahip NaOH ile PET çapakları üzerindeki etiket ve yapışkan da dahil tüm kirlilikten ve safsızlıklardan arındırılır.

Etiketleri şişeye yapıştırmakta kullanılan tutkallar genel olarak 85 °C'nin üzerinde çözüldükleri için, yıkamanın bir sonraki aşaması PET kırıklarının min 85 °C sıcaklıkta ve kostik, yüzey yıpratıcı (surfaktan) kimyasallarla zenginleştirilmiş sıcak suda min sıcaklıkta yarım saat geçirerek zor çıkan malzemelerin (tutkal, yağ, şeker gibi) çözünmesini sağlamaktır. Burada suyla yapılan soğuk yıkamayı takip eden; 80 °C %2'lik NaOH çözeltisi ve deterjan PET çapaklarının yıkanması için uygundur [40].

2.4.3 Metal ayırma

Geri dönüşümde metal malzemeleri ayırmak için metal detektörler kullanılır. Bu detektörler değişik aşamalarda devreye girebilmektedir. En sağlıklı; kırma

işleminde önce malzemelerin köprü şeklinde detektörlerden geçirilmesi, ikincisi yıkamanın en sonuna yerleştirilen mıknaşlar yardımıyla alüminyum dışında diğer metallerin tutulmasıdır. Yine tercihen kurutmanın sonuna konulacak alüminyum ayırıcı sayesinde küçük alüminyum parçacıkları yakalanabilmektedir.

2.4.4 PET Çapaklarının Durulama ve Kurutma İşlemi

Kostik ve benzeri kimyasal ürünlerle yapılan işlemlerden sonra PET çapaklarının durulama işlemi gerçekleştirilerek daha hijyenik hale getirilmektedir. Burada durulama suyunun pH değeri çok önemlidir. NaOH ile yıkama yapıldığından son durulama pH'nın 7 olması gerekir. Bunun nedeni ise ileriki elyaf proses aşamasında PET üzerinde bulunan NaOH, PET molekül zincirlerini kırmaktadır. PET çapağı üreticileri santrifüj ve 120-160 °C sıcaklıklarında kurutma işlemleri uygulamaktadır. İşletme şartlarında PET çapaklarında %0,02'den fazla neme müsaade edilmez. Öyleki polyester elyaf üretiminde max 50 ppm neme ulaşmak için PET çapakları 150 °C sıcaklıklarında 6-8 saat kurutulup öyle kullanılmaktadır [32].

2.4.5 Kesim işlemi

Elyaf üretim prosesine göre kesim işlemi yapılmaktadır. Sonuçta PET çapağı olarak isimlendirilen geri dönüştürülmüş malzeme elde edilir. İşletmeler yığma yoğunluğunu dolayısıyla elyaf üretim hammadde hazırlamada kapasiteyi arttırmak için hem de homojen bir eriyik elde etmek için PET çapağı kesim boyunu 10 mm e kadar düşürmektedir.

Tablo 2.1 PET çapağının işlem görebilmesi için gerekli özellikler [27]

Özellik	Değer
Su içeriği	< 0,02 wt.%
PET talaş boyutu	0,4 mm < D < 8 mm
Boya içeriği	< 10 ppm
Metal içeriği	< 3 ppm
Polivinilklorür içeriği	< 50 ppm
Poliolefin içeriği	< 10 ppm

2.5 Atık PET'in Geri Dönüşüm Uygunluğunu Etkileyen Faktörler

PET'in geri dönüşüm uygunluğunu etkileyen en temel faktör kirlenme ve kirlenmenin kaynağıdır. Atık PET'in kirli olması, yeniden işleme esnasında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bozulmasının temel sebebidir. Bu kirlilik oranının minimuma indirilmesi PET kalitesini artırır. Atık PET birçok maddeyle kontamine olur. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir.

2.5.1 Asit Üreten Kirleticiler

Atık PET geri dönüşüm işlemi için en zararlı asitler; yapıştırıcılardan oluşan rosin asit ile PVC'den meydana gelen hidroklorik asittir. Bu asitler atık PET eritme işlemleri sırasında zincir parçalanma reaksiyonlarında katalizör gibi davranırlar. Ortamda PVC'nin bulunması, PVC'nin yapısının bozunması esnasında hidrojen klorürün katalitik etkisinin artmasıyla atık PET'in zincir kırılmasını artırmaktadır. PVC'nin bulunması ayrıca işlem sırasında atık PET'in renginin bozulmasına da neden olmaktadır.

2.5.2 Su

Su, hidroliz reaksiyonu vasıtasıyla atık PET geri dönüşümü esnasında zincir parçalanmasına neden olarak ortalama molekül ağırlığını azaltır. Molekül ağırlığının düşmesini önlemek için nem oranının %0.02'nin altında olması gerekir. Su içeriğinin büyük kısmı, kırılarak çapak haline getirilen PET atıkların yıkama işleminden gelmektedir. Fakat uygun bir kurutmayla önemli ölçüde azalır.

2.5.3 Renklendirici Maddeler

Renkli şişe parçacıkları ve mürekkep baskılı etiketler işlem esnasında istenmeyen renklere sebep olabilir. Yıkama işlemlerinin artması, renklendirici kirlenmeyi azaltabilir.

2.5.4 Asetaldehit

Asetaldehit orijinal PET'de ve atık PET'de bulunmaktadır. PET'in parçalanma reaksiyonlarından oluşan bir üründür. PET ambalajlarından gıdaların içine asetaldehit karışması, atık PET geri dönüşüm işlemi gelişiminin başlangıcında büyük bir endişe yaratmıştır. Asetaldehitin yüksek uçuculuğu, vakumlama ve kurutma

işlemleriyle minimize edilebileceği anlamına gelmektedir. 4-aminobenzoik asit, difenil amin ve 4,5 dihidroksibenzoik asit gibi dengeleyiciler, üretilen asetaldehit miktarını azaltmak için PET'e eklenir.

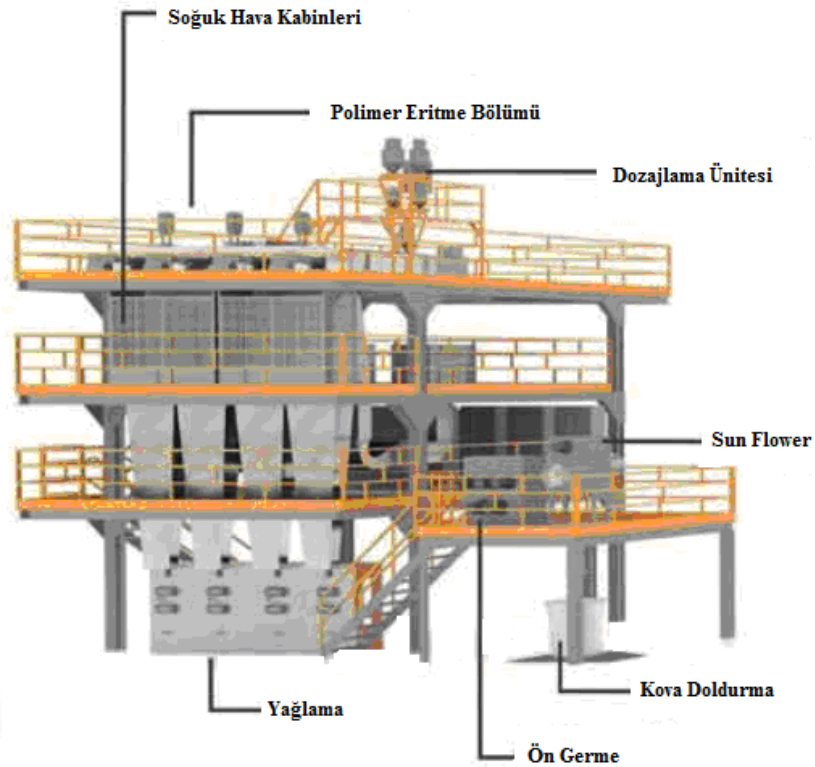
2.5.5 Diğer Kirleticiler

Günlük hayatta PET şişeler; deterjan, benzin, pestisid gibi maddelerin saklanması için kullanılmaktadır. Bu maddelerin kalıntıları sağlık için zararlı olabilir.

2.6 Kesikli Elyaf Üretim Safhaları ve Kimyasalları

2.6.1 Hammadde Eritme Grubu

Hammadde eritme bölümü aşağıdaki gibidir. Bu bölümde PET hammaddesi eritilerek belirlenen frekansta düzelerden akıtılır. Flamenet formunu alan eriyik soğutularak bu bölümde çekim ile zincirleri amorf ve kristalin oranı oryante edilir.



Şekil 2.5 Hammadde eritme sistemi [41]

2.6.2 Hammadde Kurutma Bölümü

İki tip kurutucu vardır;

i-Birinci sıcak kuru hava beslemesine sahip vakumlu kurutucular,

ii-İkincisi döner helezona sahip dıştan rezistans ısıtmalı kurutucular ayrıca burada renkli masterbatch veya optik ilavesi yapılabilir.

Kurutmada alınamayan nem, extruder içinde buharlaşarak eriyen malzemenin moleküller arası bağ oluşumuna engel olur, vizkozite düşer, mukavemet başta olmak üzere nihai ürünün özelliklerini bozar. Bu nedenle bu aşamada kurutma iyi yapılmalıdır.



Şekil 2.6 Hammadde kurutma sistemi [41]

2.6.3 Kristalizasyon

Amorf PET'in erime ısısı aralığı, kristalize PET'ten daha düşüktür. Amorf PET granülleri baska bir üretim prosesinde yüksek ısıdaki kurutucuya girmeleri sonucunda eriyerek, birbirlerine ve kurutucunun duvarlarına yapışabilmektedir. Bunu önlemek için geri kazanım sürecinin son aşaması olarak amorf PET kristalize edilir. Kristalizasyon, bir sıcak hava kurutucusu kullanılarak, PET granüllerin 110 °C ile 170 °C arasında bir sıcaklıkta ısıtılmasıdır. Normal kurutucudan en büyük farkı bu aşamada kurutma haznesinin içindeki hareketli kollar sayesinde PET granüllerin ısıtılırken hareket etmesidir. Böylece PET'e hem ısı enerjisi hem de kinetik enerji yüklenmiş olur.

Kristalizasyon sonucunda PET'in rengi süt beyaz hale gelir. Zaten piyasada satılan orijinal PET hammaddesi olan rezinin de rengi aynıdır. Kristalizasyon sonucunda PET süt beyaz renge dönmüştür. Ancak PET'in esas rengi yine amorf haldeyken olduğu gibi Őeffaftır. Bu beyaz renk sadece bir maskedir. Kristalize edilmiş PET'in erime sıcaklığı yükseldiği için, ısıya dayanıklılık sağlanmış ve yapışma nlenmiŐ olur.

Kristallik, polimer zincirlerinin belirli bir düzenle dizilerek meydana getirdikleri düzenli yapıdır. Bu yapıya polimer zincirinin tümü değil de belirli bölgeleri katılmakta ve polimer zincirlerinin üst üste ve yan yana daha yoğun dizildikleri bölgeler oluşmaktadır. Böylece belirli bir geometrik Őekli olan katı kristaller meydana gelmektedir. Kristal bölgelerde polimer zincirleri, amorf bölgelere göre birbirine çok daha yakın dizildiklerinden, kristal yapı gösteren polimerlerin yoğunlukları genellikle daha fazla olmaktadır [42]. PET'in dayanıklılığı buradan ileri gelmektedir.

2.6.4 Ekstruder Bölümü

Yüksek basınç altında bünyesine sevk edilen hammaddeyi 285 °C eritir. Tam akışkan halde metraj pompaları vasıtasıyla özel ısı transfer yağıyla doldurulmuŐ tank içindeki özel üretilen borulara sevk eder.

Basınç sensörü vasıtasıyla kontrol edilerek bünyesindeki basıncı sabit tutar. Her retim dzesine bir ekstruder veya topluca tüm düzelere bir ekstruderden eriyik basılabilir.

2.6.5 Filtre

Ekstruder çıkışlarında bulunan filtreler hammaddeden kaynaklanan yabancı maddeleri ayırarak sisteme temiz malzeme akışı sağlayan birimdir.

Çok dolan filtrelerde basınçlar artar bu artış ile sorun anlaşılr ve akan elyafın eriyik beslemesine engel olmadan değiştirilir.



Şekil 2.7 Filtre sistemi [41]

Bu filtrelerde NSF olarak bilinen ikili non stop filtre kullanılır. Üretim durmaz, ama ekstruder basıncı değişeceği için pompa devri değiştirilir veya bazı düzeler kapatılarak üretimdeki malzemenin kalitesi değişmeden üretim devam ettirilir. İnverterli pompaların devri debiyi sabit tutacak seviyede ayarlanır.

2.6.6 Düz e Grubu

Burada filament oluşturan düze grubu yer alır. Düzeler elektro, tel erezyon ve cnc makinalarda hazırlanır. Aşınmaya karşı dayanıklı, ısıl işlem görmüş olmalıdırlar.

Düzelerdeki deliklerin kesiti yuvarlak veya at nalı şeklinde kesitli olabilir. Bu şekildeki elyafların içlerindeki boşluk sayesinde kıvrım, hacimlilik, izolasyon özellikleri artması ile tercih sebebi olur. 360-2780 delikli düzelerden akan filamentler aşağıya doğru inerken soğutma işlemi başlar.

2.6.7 Soğutma Kabini

Düzelerden gelen liflerin soğutularak ortam sıcaklığına getirilmesini sağlar. Soğutma işleminde filamentlerin alt çekim noktasına inene kadar katılaşması ve bu arada rahat çekilerek flaman üzerindeki çekim bölgesinin tüm elyafa eşit dağılması sağlanır. Ortam şartları bu işlemi etkilediği için hassas üretimli durumlarda hava esintisi bile istenmez. Bu çekim bölgesinin kaymasına sebebiyet verir.

2.6.8 Ön Çekim

Düzelerden gelen filamentlerin içindeki molekül zincirleri burada düzenli bir hale getirilerek kısmi çekim yapılır.

2.6.9 Yağlama Sistemi

Polyester elyaf, yüksek statik elektriklenme özelliğine sahip bir lif çeşididir. Bu özelliğinin iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için, katılaştırılan lifler, antistatik özellikli özel bir kimyasal emülsiyonundan geçirilmektedir.

Bu sayede liflerin, çalışma performansı artırılmakta, yüksek çekim hızlarında ve sonraki üretim basamaklarında statik elektriklenme oluşturmalarının önüne geçilmektedir.

2.6.10 Toplama Godetleri

Toplama godetleri yağlamadan gelen filamentleri birleştirerek tek parça halinde aktarıcıya (sunflower) gönderir.

2.6.11 Aktarıcı (Sunflower)

Yağlama ünitesi ve toplama godetlerinden gelen filamentleri düzenli olarak aşağıdaki hareket eden kovalara gönderen mekanizmadır.



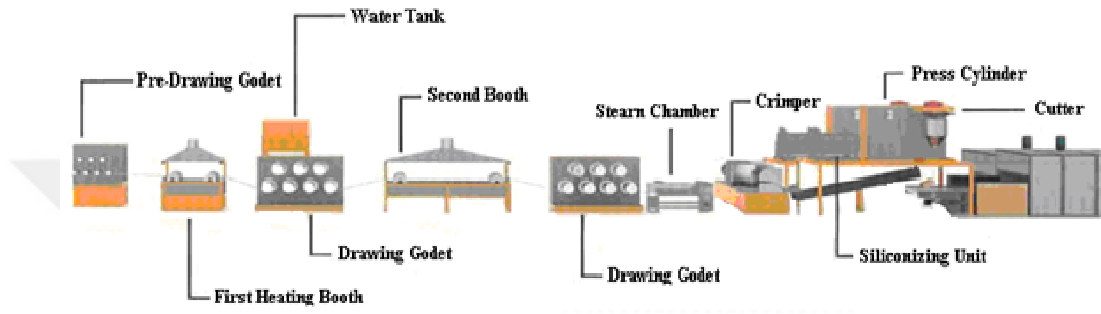
Şekil 2.8 Aktarıcı (Sunflower) [41]

2.6.12 Kova Doldurma

Bu ünite sonsuz filament şeklinde gelen tow halindeki ürünü birbirine dolaşmadan düzgün bir şekilde kovalara doldurma işlemi için kullanılır.

2.7 Polyester Elyaf Çekim Hattı

Lif haline getirilmiş olan polimer, bu haliyle, sonraki basamaklarda kullanımı için gerekli tekstil özelliklerine sahip değildir.



Şekil 2.9 Polyester çekim hattı [41]

İlgili özellikleri kazanması amacıyla, son işlem hattına sevk edilen lifler, sırasıyla, gerdirme, kırıştırma, kurutma ve kesme işlemlerinden geçirilerek, gerekli hacimsel dolgunluk, mukavemet, uzama oranı ve kesim boyuna getirilmesi sağlanmaktadır.

2.7.1 Cağlık-Yolluk (Tow Oluşumu)

Bu ünite kovalara doldurulan filamentleri düzenli ve devamlı olarak çekim bölümüne gönderen düzenektir. Genellikle kova kapasitesi 20–40–60 adettir. Yan yana sıralanan kovalarda fitiller bir cağlık sistemi ile birleştirilerek tow halinde esas çekim için hazır hale getirilirler.

2.7.2 Ön Germe

Çekime hazırlama bölümüdür. Gelen toplu haldeki tow havuza girmeden godet üzerine yayılarak, havuza girerken karşı bir direnç oluşturarak çekime hazırlanmış olur.

2.7.3 Soğuk Kimyasal Havuzu

Oda sıcaklığında bulunan kimyasal, kuru halde ön germe bölmünden gelen towun, silindir üzerinden kolayca akışını sağlar. Bu sisteme yaptırılan ilave tank veya büyük havuzdan bir bağlantı ile üzerine aplike edilecek spinfinish, antistatik vb. malzemede bu banyoya eklenebilir.

2.7.4 Spinfinish (Kaydırıcı İşlem Kolaylaştırıcı) ve Antistatikler

Elyaf üzerinde %0,15-0,20 oranında kalacak konsantrasyonda kullanılan bu kimyasallar mineral yağlar, yağ asidi esterleri, yüksek karbonlu fosfat esterleridir. Kullanılacak antistatik kimyasal yapısı plastikle uyumlu olmalıdır. Etoksilatlanmış tersiyer aminler, gliserin esterleri bu amaçla kullanılabilirler.

2.7.5 Çekim Godetleri

Birinci çekim godetleri ikinci çekim ile arasında direnç oluşturarak, iki çekim ünitesinden istenilen oran ve devirde elyafın mukavemetini sağlar. Banyonun giriş ve çıkış kısmına bakan çekim millerinin üzerindeki kauçuk mil ile baskı yaparak halatın kayması kaçması ve çekimin bozulmasına engel olunur.

2.7.6 Sıcak Kimyasal Havuzu

Ön germe ile birinci çekim godedi arasında 60-80 °C olan polietilen teraftalatın camsı geçiş sıcaklığı arasında bir sıcaklık üreterek içine giren elyafın yumuşayarak uzamasına başlangıç yapar.

Polimerler camsı geçiş sıcaklığının altında amorf ve kristalin bölgelerdeki atomlar titreşim, öteleme hareketlerini devam ettirirler fakat zincirler eğilip-bükülme hareketlerini gerçekleştiremezler. Bu yüzden dışarıdan uygulanacak herhangi bir çekme veya mekaniksel etkiler polimerlerinin şekillerini değiştiremezler aşırı zorlamada da kovalent bağlarda kopmalar meydana getirir.

Polimerde camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığı anda amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip-bükülme hareketleri için gerekli enerji karşılanmış olur ve yumuşama meydana gelir. Bu nedenle zincir hareketlerinin başladığı sıcaklığa camsı geçiş

sıcaklığı denir. Net bir sıcaklıktan bahsedilemez öyle ki farklı uzunluklarda zincir uzunlukları olduğundan camsı geçiş sıcaklık aralığından bahsedilir.



Şekil 2.10 Sıcak kimyasal havuzu [41]

Bu banyo havuzu çekilen halatın tamamen içine dalarak geçtiği ve elyafların üzerine istenildiği takdirde antistatik verildiği yerdir. Anyonik ve katyonik yapılarda tuz oluşumu ile topaklanma oluşacağı için banyoya konulan ürünler dikkatli seçilmelidir.

Bu sisteme yaptırılan ilave tank veya büyük havuzdan bir bağlantı ile üzerine applike edilecek spinfinish, antistatik vb. malzemede bu banyoya eklenebilir.

2.7.7 Buhar-1 (Ütüleme) Sistemi

Buhar, çekim ünitesinden çıkan elyaf kitlesini tavlama bölümüne girmeden buhar vasıtasıyla tekrar inceltip uzatıp hacimlenmesini sağlar.

2.7.8 Tavlama Sistemi

Bu bölüm, buhar ünitesinden çıkan elyafın, tavlama silindirlerinin 180-190 °C olması ile mukavemetinin yükselmesine ve kopma anındaki uzamanın düşmesi için elyafı oryante eder.

2.7.9 Spreyleme Ünitesi

Burada 4-6-8 nozzlea sahip spreyleme ünitesinden isteğe bağlı olarak spinfofinish, yumuşatıcılar veya antistatik, elyafın altına ve üstüne spreylenerek tavlama sıcak gelen elyafı soğutur.

2.7.10 Krimper

Krimper, çekimi ve mukavemeti verilmiş olan elyafı zikzak (primer krimp) ve s (seconder krimp) şeklinde şişkinlik vererek yay şeklinde olmasını sağlayan tekstüre makinasıdır.

2.7.11 Kurutma Fırını (Ramöz)

Elyafı kurutarak fıkse eder. Kurutma işleminde sıkılmış halde gelen tow 140-150 °C de kurutulur.

2.7.12 Kesme ve Balyalama

Kurutma fırınından çıkan elyafın düzenli olarak ve duraklamadan kesilip prese dökülerek, balyalayıp paket yapmaya yarar. Ortalama balya ağırlıkları 200-250 kg arasında yaparak çıkan elyafın daha az yer kaplamasını ve nakliye kolaylığı sağlar.

Bazı işletmelerde elyaf krimperden geçtikten sonra tow halinde kurutulur. Bu tow, kurutma fırınından geçtikten sonra kurutma fırını çıkışına yerleştirilmiş olan kesiciden kesilerek balyalama ünitesine gönderilir.

2.8 Eriyikten Lif Çekme Esnasında Polimeri Etkileyen Faktörler

Eriyikten lif çekme metoduyla geri dönüştürülen polimerlerini etkileyen başlıca önemli sebepler vardır. Bunlar özellikle gıda ambalajlarında kullanılan PET şişelerin üzerinde kalan yiyecek dışı kontaminasyonlar geri dönüşüm esnasında oluşturacakları gazlar nedeniyle üretilecek ürünlerde kalite problemi yaratacaktır [43,44]. Kirliliği bertaraf edilmiş PET atıklarında yine kurutma işlemi esnasında düzgün kurutulmadığı takdirde üzerinde kalan nemden dolayı veya yıkama esnasında kullanılan NaOH'in PET üzerinde kalması da polimerde erime esnasında viskozite düşüşüne, üretme esnasında kopmalara, rengin bozulmasına ve proses atık miktarının artmasına neden olacaktır. Bunların yanı sıra eriyikten lif çekme

esnasında kullanılan makinalardan kaynaklı polimerde bozunmalar meydana gelebilir. Genellikle ekstruder duvarlarında oluşacak fazla ısı polimerin bozunmasına sebep olacaktır. Polimerde gerçekleşen bozunmalar sonucu polimerin viskozitesinde düşüşe neden olacak bu da üretilen ürünün mekanik özelliklerini olumsuz etkileyecektir.

Geri dönüşümü esnasında üretilen liflerde kopmalar ve sararmalar meydana gelir. [45]. Bozunmalar sonucunda hammadde, kalite ve çıkan proses atıklarından dolayı artıran önemli bir unsurdur.

2.9 Tekstil Atıklarının Geri Dönüşümü

Dünya üzerinde geri dönüşümün iki etkisi söz konusu olup bunlardan birincisi tüketim sonrası atık miktarının artması ve buna bağlı olarak kirliliğin artması, ikincisi ise hammadde sarfiyatının artmasıyla doğal kaynakların tükenmesidir. Geri dönüşüm ile bu iki etkide pozitif gelişmeler meydana gelmektedir [46].

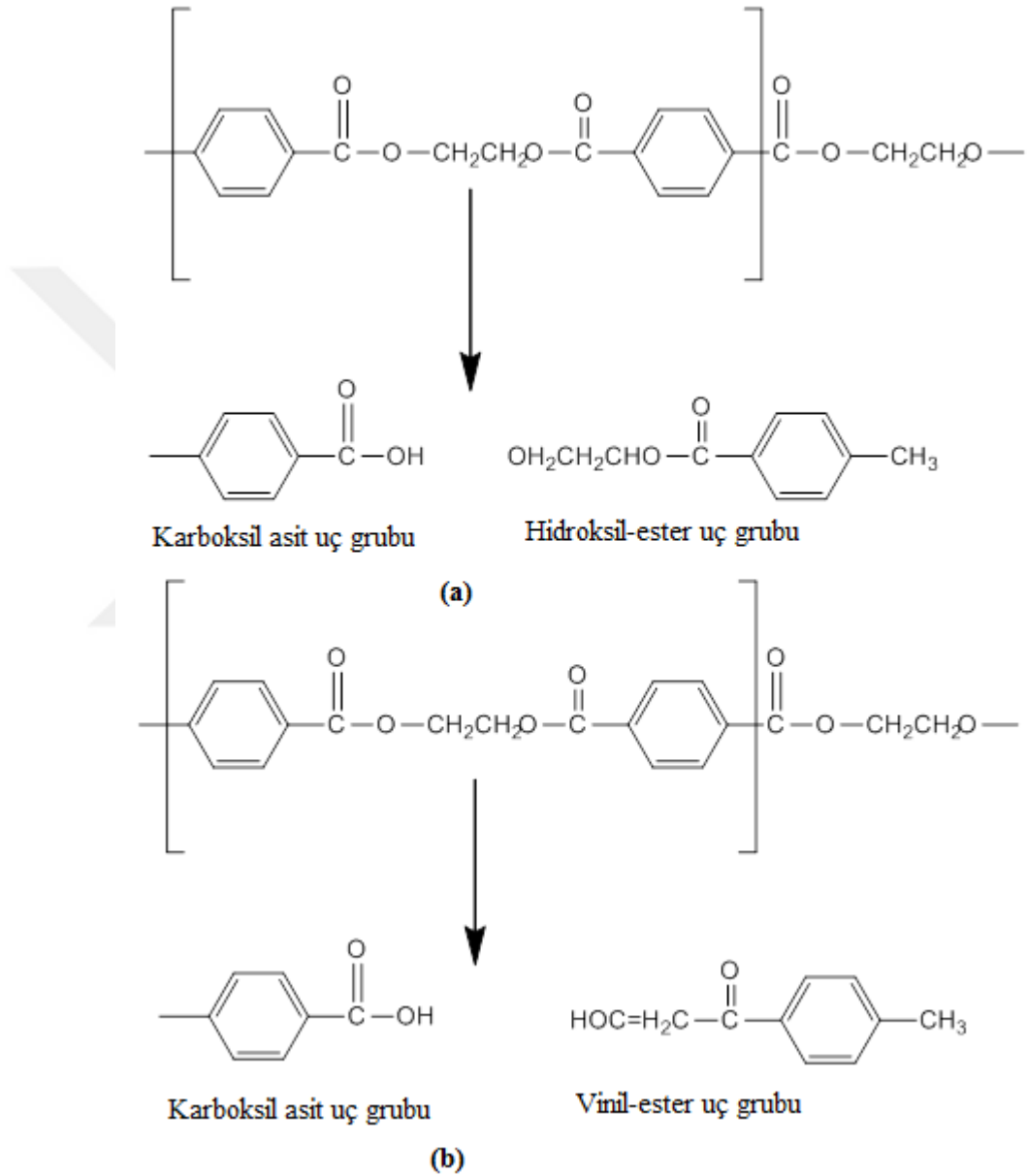
İplik fabrikaları başta olmak üzere birçok tekstil fabrikalarından işletim esnasında çıkan atık iplik ve kumaşlar cinslerine göre ayrıştırılıp tekrar iplik yapmak için ya açma işlemi uygulattırılıyor ya da polyester esaslı tekstil atıkları ise eritilerek ekstruder yardımıyla tekrar kullanılmak üzere granül üretimi gerçekleştiriliyor [47]. Polyester tekstil atıkların geri dönüşüm prosesi; atıklar önce küçük parçalara kesilir. Sonrasında 130 °C’de kurutulup aglom yapılır. Ekstrudere verilen aglom ürünleri eritilerek cips haline getirilir. Daha sonraki kullanım için örneğin polyester elyaf üretimi için eritilerek yeni filamentler yeni polyester elyaflar üretilir [48].

2.10 İntrinsik Viskoziteyi Arttırmaya Yönelik Çalışmalar

Atık PET’in eriyik işlemesi sırasında gerçekleşen ısı ve hidrolitik bozunmalardan dolayı PET’in MA’sı ve dolayısı ile $[\eta]$ ’i düşer. Hidroliz tepkimeleri sonucu daha kısa PET zincirleri, asit ve hidroksil-ester uç grupları oluşur. PET ester bağlarının ısı bozunması ise, kısa PET zincirleri, asit ve vinil-ester uç grupları ile sonuçlanır. Su ve PVC’nin varlığı zincir bölünmelerine yol açar [40]. Gerçekleşen ısı ve hidrolitik bozunma tepkimeleri Şekil 2.11’de verilmiştir.

Scheirs tarafından yapılan bir çalışmada, ısı bozunmalar sonucu siklik ve doğrusal yapıdaki oligomerik bileşikler oluştuğu bildirilmektedir. Bu değer saf PET’te %0,9

iken, atık PET’te %1,8-3,0 arasında olmaktadır. Oluşan bu ürünler, bozunma tepkimeleri için katalizör gibi davranırlar [49]. Bazı bozunma ürünleri karboksil uçlu ürünlerin oluşumuna yol açar, ortamdaki toplam karboksil içeriği artar ve bu da ısıl kararlılıkta bir düşüşe neden olur.



Şekil 2.11 PET’in (a) hidrolitik bozunma (b) Isıl bozunma tepkimeleri [40]

Atık PET’teki bu bozunmaların üstesinden gelmek birçok araştırmanın konusu olmuştur. MA’nın korunması veya iyileştirilmesi amacıyla farklı yöntemler

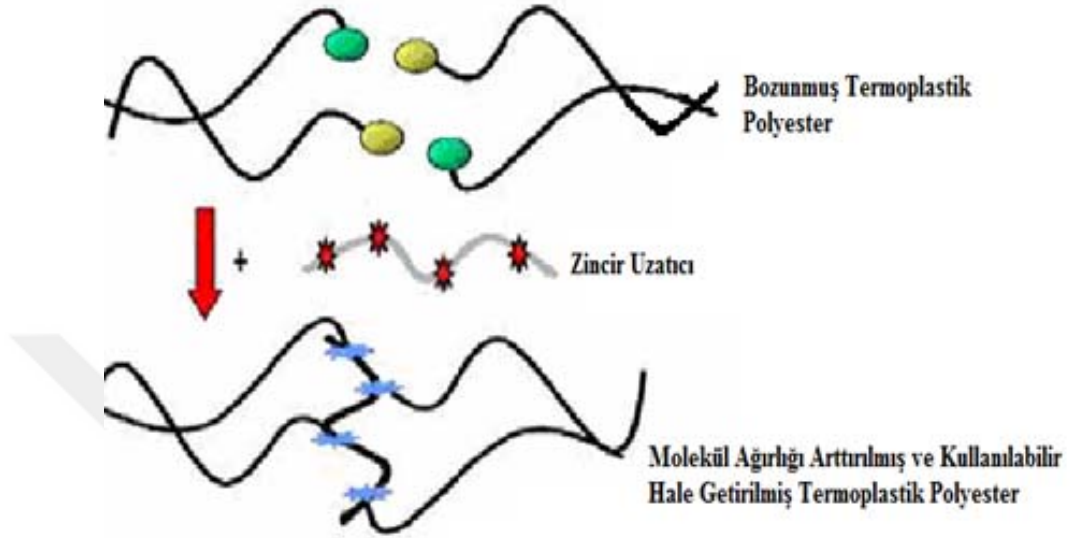
kullanılmaktadır. Son yıllarda yoğun kurutmalı ve vakumlu gaz arındırma işlemi yapan vakum sistemleri ile donatılan PET geri dönüşüm ünitelerinde, işleme sırasında var olan ve sonradan oluşan su buharı da dahil olmak üzere, tüm uçucu maddeler sürekli olarak uzaklaştırılarak daha yüksek intrinsik viskoziteli atık PET elde edilmektedir. Stabilizörlerin kullanımı ise, PVC safsızlığının etkisini düşürür ve ısı kararlılığı da beraberinde getirir. PET işleme stabilizörlerinin çoğu, bütül kalay merkaptit, antimon merkaptit, kurşun ftalat gibi metal temellidir. Organik fosfatların eklenmesi, hidroperoksit gruplarını radikalik olmayan ürünlere ayrıştırarak PET'in kararlılığını sağlar. Stabilizörlerin eksikliği ise, fazladan maliyetlidir. Katı hal polimerizasyonu (Solid State Polymerization: SSP) da intrinsik viskoziteyi arttırmak amacıyla kullanılabilir. Bu yöntem, atık PET'in Tg'si ve Tm'i arasındaki bir sıcaklığa ısıtıldığı işlemidir. 200-240 °C arasında kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşir. Düşük sıcaklıkta çalışılması, bozunma etkilerini azaltarak MA'da artışa yol açar. Katı hal polimerizasyonu yan ürünleri, vakum veya inert gaz ortamında çalışılarak uzaklaştırılır. Ancak endüstriyel ölçekte uygulamak için bu yöntem çok yavaş ve pahalıdır [51].

Intrinsik viskoziteyi arttırmak için kullanılan bir diğer alternatif yöntem ise zincir uzatıcıların kullanılmasıdır. Bu çalışma için tercih edilmiş olan zincir uzatma yöntemi ve zincir uzatıcılar ayrı bir başlık altında incelenmiştir [40].

2.11 Zincir Uzatma Tepkimeleri ve Zincir Uzatıcılar

PET'in moleküler ağırlığının artırılması için alternatif bir yöntem olan zincir uzatma metodu, katı hal polimerizasyonu (SSP) gibi tekniklere göre oldukça basit ve daha ucuzdur; ayrıca bu yöntem ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi işleme ekipmanlarında kolayca uygulanabilir. Zincir uzatma tekniği, basit ve büyük ölçekli üretimler için uygundur ve polimerler bu yolla yüksek verimle yeniden kazanılabilir. Bu amaçla kullanılan ve çok düşük miktarlarda yüksek hızlı tepkimeler veren, ısı kararlılığına sahip, çift veya çok fonksiyonlu yapıdaki düşük moleküler ağırlıklı kimyasallar, zincir uzatıcılar olarak adlandırılır. Zincir uzatıcılar, polyesterlerin uç gruplarıyla reaksiyona girerek, polimer zincirlerini birbirlerine bağlar. Bu şekilde polimerin moleküler ağırlığının artmasına neden olur [52, 53].

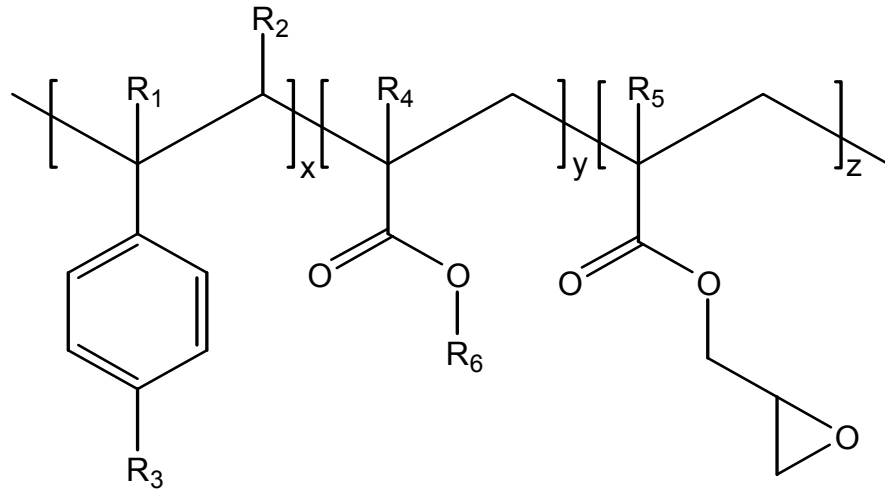
Geri kazanılmış düşük molekül ağırlıklı polyesterlerin molekül ağırlıklarının zincir uzatıcılar kullanılarak ekstruzyon yöntemi kullanılarak uzatılabileceği daha önce yapılan çalışmalarla gösterilmiştir. Zincir uzatıcının çalışma mekanizması aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 2.12 Zincir uzatıcının çalışma mekanizması [52,53].

Polyester atıkların geri kazanılmasında meydana gelen en önemli problemlerden bir tanesi geri kazanılmış polyester atıklarının molekül ağırlığının üretilcek ürün için yetersiz olmasıdır. Bu sebeple zincir uzatıcı takviye edilerek zincir boyları kısalmış polyester atıklarının molekül ağırlıklarının zincir uzatıcı miktarları ayarlanarak polimer zincirleri onarılacak istenilen uzunluklara çıkarılabileceği gösterilmiştir.

Villalobos (2006), stiren-akrilik temelli epoksi fonksiyonel grubu bulunduran molekül ağırlığı düşük dörtten büyük fonksiyonel grubu içeren oligomerler sentezlemişlerdir. Oligomerlerin düşük molekül ağırlığına sahip polyester atıklarının onarımını sağlamak için zincir uzatıcı olarak kullanımını gerçekleştirmiştir. Önerdikleri zincir uzatıcının molekül yapısı Şekil 2.13’de gösterilmiştir [54].



Şekil 2.13 Sentezledikleri Sitiren-Akrilik bazlı zincir uzatıcının genel molekül yapısı: R1,R2-R3-R4-R5: H,CH₃ veya daha yüksek bir alkil grup; R6:alkil grup; X,Y,Z: 1'den 20'ye kadar olan bir sayı [54]

Çeşitli zincir uzatıcıların kullanımı ile PET zincirlerinin uzatılmasını konu alan ve zincir uzatıcıların verdikleri tepkimelerin etkili olduğunu bildiren birçok yayın bulunmaktadır. Ayrıca, PET zincirlerinin bu yöntemle uzatıldığı bazı endüstriyel uygulamalar da bulunmaktadır. Diepoksitler, diizosiyanatlar, karboimidler, bis-oksazolinler, dianhidritler ve bis-dihidrooksazinler bu amaçla kullanılan zincir uzatıcılardan bazılarıdır [53].

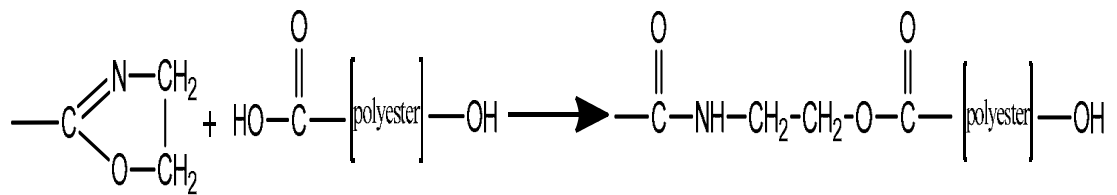
Ancak zincir uzatıcıların uygulamadaki basitliği, düşük maliyeti, hızlı reaksiyon süresi gibi avantajları günümüzde katı hal polimerizasyon yönteminden vazgeçilmesine neden olmuştur Tablo 2.2' de günümüzde sıklıkla kullanılan zincir uzatıcılar verilmiştir [40,53].

Tablo 2.2 Günümüzde yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardan bazıları [55]

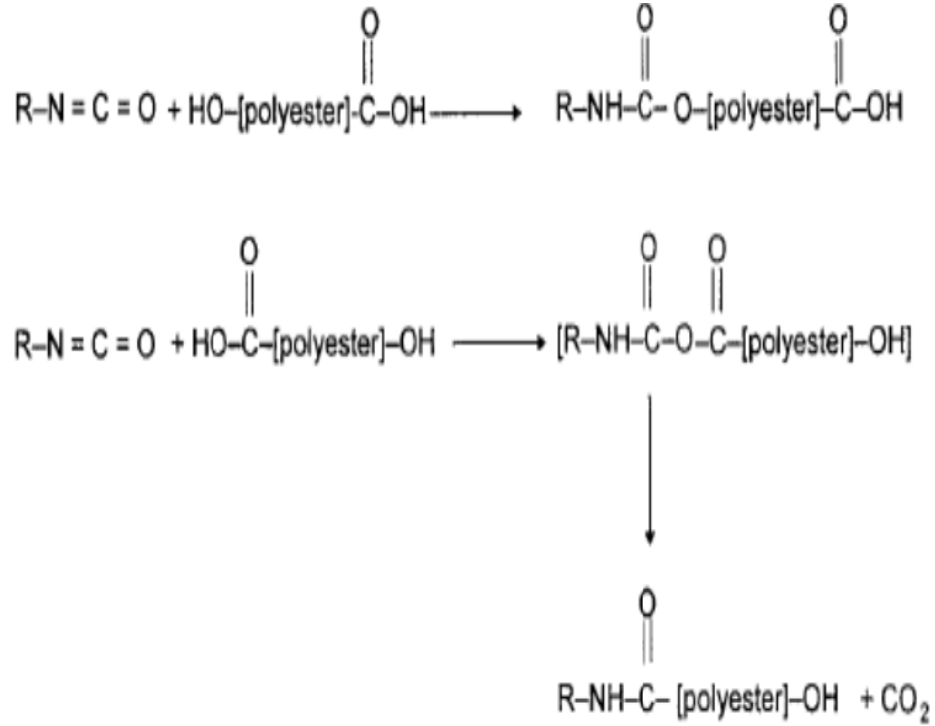
Bileşik	Ticari Adı	Üretici	Eklenme Miktarı (ağ%)
Piromellitik Dianhidrit	PMDA	Nippon Shokubai Allco Chemical	0,05-2,0
Fenilen bisokzazolin	1,3-PBO	Mikuni	0,4-0,6
Karbonil bis (1-kaprolaktam)	Allinco CBC	DSM	0,5
Diepoksit bisfenol A- diglisidil eter	Epon 1009	Shell	0,6
Diepoksit bisfenol A- glisidil eter	Epon 828	Shell	0,6
Tetraepoksit tetraglisidil diaminodifenilmetan (TGDDM)	MY721	Ciba SC	0,4-0,6
Trifenilfosfit	TPP	Çok çeşitli üreticiler	0,2-0,8

-OH veya -COOH gruplarıyla ayrı ayrı veya her ikisiyle birlikte reaksiyona girebilen dianhidritler, bisokzazolinler, diepoksiler yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardır. Difonksiyonel zincir uzatıcılar lineer zincir uzamasını arttırırken tri-veya tetra-fonksiyonel olanlar ise zincirlerin dallanmasını da sağlarlar. Poliesterlerin zincir uzatıcılarla prosesi sırasında reaktif harmanlama ve reaktif zincir bağlanması gibi terimler sıklıkla kullanılır [53,55].

Karboksil gruplarına karşı yüksek bir reaktiviteye sahip olan bisoksazolinler, kararlı esteramid bağlarının oluşmasını sağlarlar [56]. Bisoksazolinler ile PET arasında gerçekleşen tepkime Şekil 2.14’de verilmiştir.

**Şekil 2.14** Bisoksazolinler ile PET arasındaki tepkime [56]

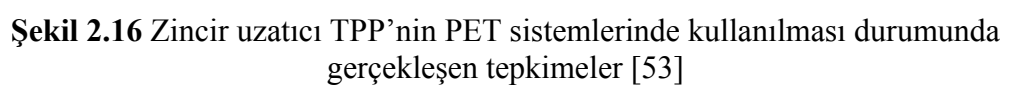
Diizosiyanatlar, PET'in hem hidroksil (tercih edilen), hem de karboksil uç grupları ile tepkime verirler (Şekil 2.15). Hidroksil uç grupları ile girilen tepkime sonunda, üretan grupları oluşur. 250-280 °C sıcaklık aralığında, oluşan üretan gruplarının ısıl kararlılığı ile ilgili sorunlar yaşanabilir. Karboksil uç grupları ile girilen tepkime sonunda ise, amid grupları oluşur. Diizosiyanatlar, aromatik veya alifatik yapıda bulunabilir. Aromatik diizosiyanatlar, alifatik olanlara kıyasla daha ucuz ve daha düşük ısıl kararlılığa sahiptirler [56].



Şekil 2.15 Diizosiyanatlar ile PET arasındaki olası tepkimeler [56]

Trifenil fosfat (TPP), daha önceki çalışmalarda PET, geri kazanılmış PET ve PET/PEN karışımlarının zincirlerinin uzatılmasında etkisi araştırılan bir diğer zincir uzatıcıdır [53,57].

TPP'nin zincir uzatılmasında etkili olduğu ancak bir süre sonra ısıl bozunmaların gerçekleştiği ve yan ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir [53,57]. Şekil 2.16'da PET ve TPP arasında gerçekleştiği düşünülen zincir uzatılması ve yan ürün oluşum tepkimeleri verilmiştir.



BÖLÜM 3

DENEYSEL PROSEDÜRLER

3.1 Malzeme ve Kimyasallar

Çalışmada kullanılan hammaddeler, kimyasallar ve bu hammaddeleri çözen çözücüler analiz için uygun özelliktedirler ve bu kimyasallar aşağıda verilmiştir.

Ana hammadde kaynağımız olan polyester tekstil kumaşları, PET flake Gama Recycle Elyaf ve İplik Sanayi. A.Ş. firmasından tedarik edilmiş olup, polyester elyafa renk vermek için Setaş Kimya Sanayi A.Ş. firmasından masterset black 2 ET-30/1 masterbatch temin edilmiştir. Sukano firmasından PET polimeri için zincir uzatıcı olarak epoksi temelli T me S606-HP kodlu ürün 20 kg olarak temin edilmiştir. 50/50 fenol/1,1,2,2-tetrakloroetan solüsyonu, metanol ve etanol çözücüler, Ubbelohde viskozimetre, süzme hunisi, süzgeç kağıtları ve gerekli cam malzemeler, Merck firmalarından temin edilmiştir.

3.2 Çalışmada Kullanılan Alet ve Cihazlar

Viskozimetri cihazı, Ubbelohde 1B tip viskozimetre ve tutacağı, elektikli zaman sayacı (kronometre) 0,1 s aralıklarla okunabilen sabit sıcaklıktaki banyo (su banyosu) 30 °C de kontrol etiketli, ± 1 hassasiyet, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı, erlen ve şilifleri 50 mL kapasitede NIST standartlarına uygun, hassas terazi hassasiyeti 0,0001 g, bora silikat huniler, asparatör, Wiley Mill öğütücü; 20 mesh paslanmaz çelik elekli, ekipmanlar için kurutma fırını, Ekstruder, kurutucu ve kristalizatör, mukavemet ölçüm test cihazı, erime noktası tayin cihazı, nem tayin cihazı, OPU test cihazı (ekstraksiyon) gibi alet ve cihazlar kullanılmıştır.

3.3 Ekstrüzyon Yöntemi ile Tekstil Atıklarından Granül Üretilmesi

Polyester temelli tekstil atıklarından 2000 kg alınarak ekstruder makinasına verilmek üzere belli boyutlarda parçalama işlemi gerçekleştirildi. Şekil 3.1’de polyester tekstil teleflerine ait görüntü yer almaktadır.

(a)



(b)



Şekil 3.1 (a) Üretim esnasında çıkan polyester tekstil atığı, (b) Üretim esnasında çıkan polyester takoz

Elde edilen polyester tekstil atık parçaları ekstrudere beslenerek, bölge ısıları polyesterin erime sıcaklığı aralıklarına set edildi. Ekstruder bölge ısıları sırasıyla 280

$^{\circ}\text{C} - 270$ $^{\circ}\text{C} - 285$ $^{\circ}\text{C} - 275$ $^{\circ}\text{C} - 280$ $^{\circ}\text{C} - 295$ $^{\circ}\text{C} - 300$ $^{\circ}\text{C} - 310$ $^{\circ}\text{C} - 310$ $^{\circ}\text{C} - 280$ $^{\circ}\text{C} - 270$ $^{\circ}\text{C} - 265$ $^{\circ}\text{C} - 275$ $^{\circ}\text{C} - 290$ $^{\circ}\text{C} - 280$ sıcaklıklarda ısıtıldı. Ekstruder vakumu 0,60 bar olarak ayarlandı. Parçalanmış polyester tekstil atıkları aglomer bölümünde 120 $^{\circ}\text{C}$ de 15 dk karıştırıldıktan sonra ekstrudere beslenmeye başlandı. 70 $^{\circ}\text{C}$ de kesim işlemi gerçekleşen polyester granüller elde edildi. Şekil 3.2’de polyester tekstil teleflerinden elde edilen granüllere ait görüntü yer almaktadır.

(a)



(b)



Şekil 3.2 (a) Polyester tekstil teleflerinden elde edilen granüller, (b) Polyester tekstil teleflerinden elde edilen granüllerin boyut görüntüsü

3.4 Ekstrüzyon Yöntemi ile Tekstil Atıklarından Elde Edilen Granüllere Zincir Uzatici Eklerek Tekrar Granül Üretilmesi

Polyester esaslı tekstil atıklarından elde edilen granüller üçe bölündü. Üçe bölünen her bir granüle zincir uzatici olarak T me S606-HP %0,1'lik, %0,25'lik ve %0,5'lik olacak şekilde karışım yapılarak numuneler hazırlandı. Şekil 3.3'de zincir uzatici granüllerine ait görüntü yer almaktadır.



Şekil 3.3 Zincir uzatici (T me S606-HP) granüllerinin görüntüsü

Birinci deneme; 499,5 kg tekstil teleflerinden elde edilen granüller 1000 kg lık karıştırıcı tanka alındı. Üzerine %0,1 olacak şekilde 0,5 kg T me S606-HP zincir uzaticısından eklenerek 24 saat karıştırılması sağlandı. Ekstruder bölge ısıları sırasıyla 280 °C – 270 °C- 285 °C – 275 °C- 280 °C – 295 °C – 300 °C – 310 °C – 310 °C – 280 °C – 270 °C – 265 °C – 275 °C – 290 °C – 280 °C sıcaklıklara ayarlandı. Ekstruder vakumu 0,60 bar olarak ayarlandı. Hazırlanan numuneler aglomer bölümünde 120 °C de 15 dk karıştırıldıktan sonra ekstrudere beslenmeye başlandı. 70 °C de kesim işlemi gerçekleşen %0,1'lik, zincir uzatici takviyeli granüller elde edildi.

İkinci deneme; 498,75 kg tekstil teleflerinden elde edilen granüller 1000 kg lık karıştırıcı tanka alındı üzerine %0,25 olacak şekilde 1,25 kg T me S606-HP zincir uzaticısından eklenerek 24 saat karıştırılması sağlandı. Ekstruder bölge ısıları sırasıyla 280 °C – 270 °C- 285 °C – 275 °C- 280 °C – 295 °C – 300 °C – 310 °C – 310 °C – 280 °C – 270 °C – 265 °C – 275 °C – 290 °C – 280 °C sıcaklıklara

ayarlandı. Ekstruder vakumu 0,60 bar olarak ayarlandı. Hazırlanan numuneler aglomer bölümünde 120 °C de 15 dk karıştırıldıktan sonra ekstrudere beslenmeye başlandı. 70 °C de kesim işlemi gerçekleşen %0,25'lik zincir uzatıcı takviyeli granüller elde edildi.

Üçüncü deneme; 497,5 kg tekstil teleflerinden elde edilen granüller 1000 kg lık karıştırıcı tanka alındı üzerine %0,5 olacak şekilde 2,5 kg T me S606-HP zincir uzatıcısından eklenerek 24 saat karıştırılması sağlandı. Ekstruder bölge ısıları sırasıyla 280 °C – 270 °C- 285 °C – 275 °C- 280 °C – 295 °C – 300 °C – 310 °C – 310 °C – 280 °C – 270 °C – 265 °C – 275 °C – 290 °C – 280 °C sıcaklıklara ayarlandı. Ekstruder vakumu 0,60 bar olarak ayarlandı. Hazırlanan numuneler aglomer bölümünde 120 °C de 15 dk karıştırıldıktan sonra ekstrudere beslenmeye başlandı. 70 °C de kesim işlemi gerçekleşen %0,5'lik, zincir uzatıcı takviyeli granüller elde edildi. Şekil 3.4'de zincir uzatıcı takviyeli granüllere ait görüntü yer almaktadır.



Şekil 3.4 Tekstil teleflerinden elde edilen granüllere %0,5'lik zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granüllerin görüntüleri

3.5 PET Çapağı ve Zincir Uzatıcı Takviyeli Granüllerin Kurutma İşlemi

Kurutma işlemi için, tedarik edilen tüketim sonrası toplanmış ve kırma makinesinden geçirilerek çapak haline getirilmiş PET çapağı, özel bir kurutma yöntemi ile 150 °C de 8 saat kurutularak homojenize hale getirilmiştir. Şekil 3.5'de PET çapağına ait görüntü yer almaktadır.



Şekil 3.5 PET apağı görüntüsü

Zincir uzatıcı takviyeli granüller ise yine özel bir kurutma yöntemi ve kristalizasyon yöntemi ile 190 °C de 6-8 saat arasında hem kurutma hem de kristalizasyon işlemi gerçekleşmiştir.

3.6 PET apağı ve Zincir Uzatıcı Takviyeli Granüllerden Polyester Elyaf Üretimi

Kurutma işlemi gerçekleşen PET apağı %65, kristalizasyon işlemi gerçekleşen zincir uzatıcı takviyeli granüllerden %30 ve polyester elyafa renk vermek için elyaf rengine göre kullanılan siyah masterbatch %5 oranlarında ekstrudere üstten, besleme hunisi aracılığı ile beslenmiştir. Siyah masterbatch karbon oranı yüksek, mat efekte sahip, yüksek örtücülük ve dispersiyon özelliklerinde içerisinde taşıyıcı olarak PET cipsi kullanılarak PET polimerlerine uyumlu ürünlerdir. Şekil 3.6’da masterbatch görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.6 Masterbatch (Masterset black 2 ET-30/1) görüntüsü

Ekstruder olarak tek vidalı ekstruder kullanılmış olup polyester elyaf denyesine göre 1960 delikli düzeler hazırlandı. Hammadde, Ekstruder, spining, çekim bölge parametreleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Hammadde, Ekstruder, spinning, çekim bölge parametreleri

HAMMADDE			
Dozajlama Kanalları	Açıklama	Oran (%)	Miktar (kg)
Kurutma	%100 PET çapağı	%65	650
Kristalizasyon	%100 zincir uzatıcı granül	%30	300
Boya	%100 Masterset Black 2 ET-30/1	%5	50

SPİNİNG BÖLGE PARAMETRELERİ		
Parametreler	Ayarlanan Miktarlar	Birim
Düze delik sayısı	1960	Adet
Ekstruder bölge ısıları	265-270-270-275-275-275-280-280-282-282-285-280	°C
Lif Çekme Denye	7,5-8,5	denye
Hava Hızı	0,5	m/s
İklimlendirme Fan	250-300	pa
Hava Sıcaklığı	20-22	°C

ÇEKİM BÖLGE PARAMETRELERİ		
Parametreler	Ayarlanan Miktarlar	Birim
Banyo Sıcaklığı	75-80	°C
Fırın Palet Frekansı	14	Hz

Ekstruderden dozaj pompalarına aktarılan hammaddeler düzeler yardımıyla filament haline getirildi ve hava verilerek soğuması sağlandı. Soğutulan filamentler yukarıda belirtilen spinning bölge parametre ayarları ön germe uygulanarak belirli bir çekim verilip amorf ve kristalin yapıda bulunan zincirlerin oryantasyonu sağlandı. Silindirlerden filamentlerin kolay işlem görmesi için spin finish elyaf kimyasalları

olan antistatik ve yağlayıcı kimyasalları kullanılarak sunflower yardımı ile kovalara alındı.

Kovalara alınan towlar çekim bölgesinde birleştirilerek yukarıda belirtilen çekim bölge parametreleri uygulanarak sıcak havuzda antistatik ve yağlayıcılardan oluşan kimyasal yardımıyla PET polimerinin camsı geçiş sıcaklığında 75-80 °C polimerin yumuşatılması sağlanıp çekim verildi. Sıcak silindirlerden geçirilerek polyester elyafın fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi sağlandı. Tekstüre edilerek krimper makinasında krimp verilerek elyaf tutuculuğu artırıldı. 140 °C de 12 dk da polyester elyafların kurutulması sağlandı. 38 mm kesme sistemiyle 38 mm boyunda polyester elyafın kesim işlemi gerçekleşti. Şekil 3.7’de kesilen polyester elyaf görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.7 Polyester elyaf görüntüsü

3.7 Hazırlanan Numunelerin Viskozite Değerlerinin Tayini

Viskozite ölçümü, PET’in ve PET granüllerin cam kapiler viskozimetrede %0,5 lik konsantrasyonunun 50/50 fenol/1,1,2,2-tetrakloroetan solüsyonunda inherent (doğal) viskozitesini ölçmek içindir. Çözücü ASTM D 4603-03, test yönteminde belirtilen çözücü seçeneklerinden biridir. Bu test yöntemi ve ISO 1628-5 benzeridir ama teknik olarak eşdeğer değildir. ISO ayrıca tip 1C, 1B dense Ubbelohde viskometre kullanır. Inherent viskozite yerine viskozite sayısını raporluyor.

İnherent viskozite, bilinen bir polimer konsantrasyon solüsyonunun ve saf solventin belirli sıcaklıkta kapilerdeki akış zamanını ölçerek inceler. İnherent viskozite, akış zamanları değerlerinden hesaplanır. Numune su banyosu yardımıyla 25 °C ye getirilir. Viskozimetrede sabit bir değer okununcaya kadar bekletilir ve değer kaydedilir.

Yeterince seyreltik polimer çözeltilerinde, çözelti ve çözücü yoğunluklarının bir birine yakın olduğu varsayılıp $\Delta\rho \cong \Delta\rho_0$ alınarak aşağıdaki

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (3.1)$$

şeklinde polimer çözeltisi ve çözücü viskozitesi arasındaki ilişkiyi gösteren *bağıl viskozite* (η_r) değerine geçilir. Bu eşitlikte η ve t , çözeltinin viskozitesi ve akış süresini; η_0 ve t_0 , çözücünün viskozitesi ve akış süresini göstermektedir.

Bağıl viskozite yerine *spesifik viskozite* (η_{sp}), çözünen moleküllerinin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmı artışı vurguladığı için kullanımı daha uygundur.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (3.2)$$

$$\eta = \frac{0,25(1 - \eta_r + 3 \ln \eta_r)}{c} \quad (3.3)$$

Hesaplama yukarıdaki formüle göre yapılmıştır. Eşitlikte; c , polimer çözeltisinin derişimini ve η çözünenin viskozitesini vermektedir.

Viskozite değerleri WSN-S Ubbelohde viskozimetre test cihazı ile tayin edilmiştir. Ölçümde kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.8 Ubbelohde Viskozimetre cihazının görüntüsü

3.8 UV-VIS Spektroskopik Ölçümleri

Çalışmada elde edilen ve kullanılan ürünlerin elektronik yapıları spektroskopik özellikteki 50/50 fenol/1,1,2,2-tetrakloroetan solüsyonu kullanılarak ölçülmüştür. PG Instruments Ltd T80+ UV/VIS taramalı spektrometre kullanılarak, UV-Vis spektrumları dalga boyu 190-1100 nm aralığında ölçülmüştür. Çözücü içerisinde numuneler $5,0 \times 10^{-3}$ g/mL konsantrasyonda hazırlanarak ölçüm 1 cm büyüklüğündeki kuartz küvette yapılmıştır.

3.9 FT-IR Spektroskopik Ölçümleri

Çalışılan tekstil teleflerinden üretilen granül, farklı oranlarda zincir uzatıcı takviyeli granüllerin ve PET çapakları, zincir uzatıcı, masterbatch ve üretilen polyester elyafların FT-IR spektrumları oda koşullarında analizleri yapılmıştır. Örnekler KBr içinde dispers edilmeden direk ATR sistemi ile hazırlanan numuneler küçük parçalara getirilerek analizler gerçekleştirilmiştir. İnfrared spektrumları bir Gladia ATR Sampling Accessory ile donatılmış bir PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile alınmış ve 1 cm^{-1} hassaslığında, tarama yapılmıştır.

3.10 Termo Gravimetrik Analiz

Tekstil teleflerinden üretilen granül, farklı oranlarda zincir uzatıcı takviyeli granül ve PET çapakları ve üretilen polyester elyafların gerçekleşecek kütle kayıpları ve termal

kararlılıkları bir azot atmosferi ortamında, 10 °C/dk bir ısıtma hızıyla STA7300 HITACHI cihazı ve seramik numune kablari ile yapılmıştır.

3.11 SEM Ölçümleri

Bu araştırmada geri dönüştürülmüş PET çapaklarından ve zincir uzatıcı takviyeli tekstil atık granüllerinden elde edilen polyester elyafların yüzey morfolojileri, SEM ile analizleri yapılmıştır. Üretilen elyafların yan-kesit ve kalınlık görüntüleri SEM cihazıyla tespit edilmiştir. Ölçümlerde, elyaf numuneleri karbon teyp üzerinde sabitlenerek yüzey morfolojileri incelenmiştir. Polyester elyaf numuneleri metal alaşım stub üzerinde ve Au/Pd ile kaplama yapılarak analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri 15 kV lık bir hızlandırıcı voltaj altında bir JEOL/EO Marka JSM-6390 Model Taramalı Elektron Mikroskopu ile belirlenmiştir. SEM fotoğrafları Gaziantep Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntü Analiz Laboratuvarında analiz edilmiştir.

3.12 Elyafın Denye Hesaplanması

Denye, 9000 metre uzunluğundaki elyafın gram cinsinden ağırlığıdır. Bu deney için kullanılan araç gereçler; TOW kesme masası (kesici bıçaklar, hava kontrollü çeneler, basınçlı hava silindiri), hassas terazi, makas, elyafı sabitlemek için klips gibi düzenek ve parçalardan ibarettir.

Yukarıda sayılan malzemeler kullanılarak elyafın denyesi hesaplanmıştır. Spining bölümünden yeni dolmuş olan kovadan yaklaşık 1 metre uzunluğunda numune alınır. Numunenin kaç tane başlıktan aktığı ve her başlığın kaç delikten oluştuğu belirlenir. Numune 1 metre uzunluğunda kesilir. Kesilen numuneyi tartarak ilk ağırlığı bulunur ve etüv içerisine konulur. Numuneyi 220 °C de etüvde 15 dakika bekletildikten sonra çıkartılır. Etüvden çıkan numuneyi tekrar tartarak son ağırlığı bulunur.

- Toplam lif adedinin bulunması: $N = H * SH$

N: Lif Sayısı, H: Üretimde kullanılan düzelerin delik sayısı, SH: Ön germede çalışan başlık sayısı

- Lifin Denye hesabı: $D = (G * 9000) / N$

D: Lif denyesi, G: Numunenin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığıdır.

3.13 Elyafın Mukavemet ve % Uzama Analizi

Elyaf çekim işlemine uğradığı zaman ne kadar zor koparsa o kadar dirençli ve mukavemete sahip demektir. Çekim esnasında elyaf uzamaya başlar, mukavemet direnci oranında elyaf uzamaya en son kopmaya maruz kalır. Koptuğu anda uzadığı miktar kopma uzaması olarak kaydedilir ve % uzama olarak sonuç alınır. Mukavemet, 1 denye birimine bağlantılı olarak ifade edilir ve bu değer elyafın kopma ağırlığının, elyafın denyesine bölünerek tespit edilen bu değer mukavemet olarak adlandırılır.

Elde edilen elyaf Mukavemet ve % Uzama değerleri model YG001B elektronik tek elyaf mukavemet test cihazı ile tayin edilmiştir.

3.14 Elyafta % Sıcakta Çekme Tayini

Polyester liflerin oluşturduğu tow' un zincir boylarındaki kalıcı çekimi, ısı işlemi uygulanarak ölçülür. Isıl işlem, ilk uzunluğu kaydedilen elyafın, test sıcaklığında (196 °C, 30 dakika) etüvde tutularak, ısıl işlem sonrası hesaplanan son uzunluk oranlaması ile % olarak hesaplanır. İşlem için gerekli malzemeler; elyafı sabitlemek için klips, cetvel, etüv, 28 gram ağırlık, hassas terazidir.

Deney uygulaması şu şekilde gerçekleştirilmiştir; minimum 60 cm uzunluğunda "tow" numunesi alınır ve numune masa üzerinde açılır. Tow içerisinden yaklaşık 20-21 cm uzunluğunda, her biri ortalama 100 adet liften oluşan 4 adet numune alınır. Numunenin bir ucuna düğüm atılır ve klipsler yardımıyla, dikey olarak tahtaya yerleştirilir. Numunenin uzunluğu, serbest halde 15 ± 1 cm olacak şekilde ayarlanır. Bu şekilde diğer ucuna da düğüm atılır ve klips kullanılarak 28 gr'lık ağırlık asılır. Numunenin ilk uzunluğu, 0,05 cm hassasiyetle okunur. Bu değer "A" değeri olarak not edilir.

Numune tel askıya yerleştirilir. Diğer numunelerin de ilk ölçümü alındıktan sonra, askıdaki 4 numune etüve yerleştirilir. 30 dakikanın tamamlanmasıyla etüvden çıkarılarak, oda koşullarında 5 dakika bekletilerek numuneler sırasıyla tahtaya asılır. 28 gr'lık ağırlık kullanılarak nihai uzunlukları ölçülür ve sonuçlar "B" değeri olarak not edilir.

Sonuçlar kayıt altına alınmış ve %SÇ değeri hesaplanmıştır.

$$\%SÇ = (U_1 - U_2) * 100 / U_1$$

U_1 = Isıl işlem uygulanmadan önceki uzunluk (cm)

U_2 = Isıl işlem uygulandıktan sonraki uzunluk (cm)

3.15 Elyafın Krimp Sayısı ve Fiber Kusur Analizi

Belirtilen bu yöntem ile polyester elyaf liflerinde oluşturulan kıvrım sayılarının ve kesikli elyaf uzunluğunun nasıl ölçülmesi gerektiği açıklanır. Gerekli malzemeler;

- Cetvel
- Tarak
- Cımbız
- Kadife kumaş

Deney şu şekilde yapılmıştır. Kesme bölümünden en az 4 tane kesikli elyaf numunesi alındı. Numuneler analiz edilirken alınan kesikli elyaf numunelerinin her biri için ayrı işlem yapıldı.

Kesikli elyaf numunesinin 1 cm başına düşen kıvrım sayısına cetvel yardımıyla bakılır.

$$\text{Kıvrıcık} / \text{cm} = \text{Kıvrıcık sayısı} / \text{elyaf uzunluğu}$$

Fiber kusur olarak adlandırılan elyaf çekim esnasında meydana gelen gerek düze deformasyonu gerekse hammadde kalitesinden kaynaklı kalite problemlerinden dolayı oluşan damlamalar elyafda sertliklere neden olur. Elyafın bir sonraki işlemi esnasında özellikle iplik üretiminde kullanılan taraklara oldukça fazla hasar veren bu fiber kusurlar elyaf üretimi esnasında istenmeyen kalite problemidir.

Belirtilen bu yöntem ile bitmiş ürün olan elyaf içerisindeki uygunsuz sertlikler ayrılarak fiber kusur oranı hesaplanır. Elyaf üretiminin en son aşaması olan kesme bölümünden 1 kg bitmiş ürün elyaf numunesi alınır. Numune içindeki sertlikleri ve

damla şeklindeki uygunsuz sertlikler ayrılır. Ayrılan uygunsuz sertlikler tartılır. Bulunan ağırlık G değeri olarak not edilir.

$$\text{Fiber Kusur Miktarı (ppm)} = \frac{\text{Tartılan Ağırlık (G)}}{1000} \times 1000000$$

3.16 Kesikli Elyaf Uzunluğu Ölçüm Tayini

Kıvrım sayısı belirlenen elyaf numunesini kadife kumaş üzerine koyularak tarak yardımı ile taranır. Kıvrımları düzleşen elyaf numunesindeki tek lif boyunu cetvel yardımı ile ölçülür. Cetvelle ölçüm yaparken kadife kumaş parçası cetvelin altına koyulur. Ölçümü yapılan numune cımbız yardımı ile cetvel üzerinde 0 (sıfır) noktasında sabitlenir ve 1 adet kesikli elyaf lifine ait uzunluğu ölçülür.

3.17 Elyafta % Oil Pick Up (%OPU) Tayini

Elyaf imalatında ve daha sonraki işlemlerde antistatik-yağlayıcı kimyasallarının elyaf üzerinde kalma miktarı önemli bir parametredir. Belirtilen bu yöntem ile metanol kullanarak elyaf yüzeyinde kalan yağ miktarı hesaplanır.

Elyafın % Oil Pick Up tayini TYPE YG981 elyaf yağ test cihazı ile tayin edilmiştir.

Deney şu şekilde yapılmıştır; Cihaz sıcaklığını 150 °C olarak setlendi. Sıcaklık doğruluğunu dijital termometre ile tabla sıcaklığını ölçerek kontrol edildi. Alüminyum tablasını üzerindeki nemi uzaklaştırmak için cihazın üzerine yerleştirildi. Hassas terazi sıfırlanıp, 2 gram elyaf numunesi tartıldı. Elyaf ağırlığı olarak kayıt edildi. Tartımının aldığı numuneyi sarı ekstraksiyon kabına cımbız yardımıyla iyice yerleştirildi. Alüminyum tablası cihaz üzerinden alınarak yaklaşık bir dakika soğumasını bekleyip hassas terazide tartıldı ve bulunan değer G_1 olarak kaydedildi. 20 mL lik mezura 20 mL metanol koyuldu, eldiven kullanarak sarı ekstraksiyon kabının alt açık kısmını sol işaret parmakla kapatılıp üst taraftan 10 mL sini yavaş ve dikkatlice boşaltıldı.

Metanol damlamaya başladığı an sarı ekstraksiyon cihazının üstü kapak aparatıyla kapatıldı. Yaklaşık 2 dakika bekledikten sonra avuç boşluğuyla basınç uygulayarak metanolun tamamının süzülmesi sağlandı. Sıkma aparatıyla birkaç defa bastırıldı ve

sıkma aparatını yerleştirerek üst bölmeden iyice sıkıldı. İlk işlem bittikten sonra geri kalan 10 mL metanol eklendi. İyice süzildükten sonra elyaf çıkarıldı.

Alüminyum tabla üzerindeki alkol iyice uçtukten sonra (yağ tek kalana kadar) tablayı ısıtıcı üzerinden alarak yaklaşık bir dakika soğuması için bekletildi ve tartımını alıp bulunan değeri G_2 olarak kaydedildi. Aşağıdaki formül ile elyaf üzerinde kalan yağ miktarı hesaplandı.

$$\% \text{ OPU} = \frac{(G_2 - G_1)}{\text{elyaf miktarı}} \times 100$$

3.18 PET Çapağı, Granül ve Elyafın Nem Tayini

Elyafın nem miktarı SF-1 basınç farkı ile nem tayin etme cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Bu cihaz polyester elyaf ve hammaddelerinin nem miktarını hesaplamaya uygun olarak tasarlanmıştır. Bu cihaz hammaddeye entegre olmuş denyedeki nem miktarını test etmek için uygundur. PET çapağı ve granüllerin hammadde olarak kullanılacağı polyester elyaf üretiminde nem oranı, eritme esnasında su moleküllerinin zincir kırılmalarına neden olması ve viskoziteyi düşürmesinden dolayı hammadde olarak kullanılmadan önce nem tayininin yapılması gerekir. Aynı zamanda final ürün olan elyafın nem miktarının standart üzerinde olması elyafın balyalama esnasında baskı basıncı etkisiyle kağıtlaşmaya neden olması ve elyafın sonraki işlem aşamaları esnasında problem olması nedeniyle elyaf için önemli parametrelerden biridir. Genel olarak elyaftaki olması gereken nem miktarı %0,02'in altında olmalıdır.

Hesaplama aşağıdaki formülle yapılmıştır. Formülde;

K; nem miktarı seviye farkının sabiti (g/mm) ve ayarlama ile elde edilir.

Δh ; U tüpteki nem verdikten önce ve sonraki seviye farkı

M; numune ağırlığı

$$\% \text{ Nem içeriği} = \frac{K \cdot \Delta h}{M} \times 100 \%$$

3.19 PET apağı, Granüllerin ve Elyafın Erime Noktası Tayini

PET apağı, granüllerin ve elyafın erime noktaları WRR erime noktası tayin etme cihazı ile tayin edilmiştir. Belirli alışma sıcaklığı arasında erimesi gerçekleşen tüm katıların erime noktasını tayin etmede kullanılmak üzere tasarlanmış cihazdır. Cihaz özellikleri;

- Ölçüm aralığı 40-280 °C
- Erime noktası hata payı 200□ ±1 °C, 200□ ±8 °C
- Metil silikon yağı
- Kapilerin iç çapı 0,9-0,10 mm
- Et kalınlık 0,10-0,15 mm
- Uzunluk 120 mm

Deney şu şekilde gerçekleştirildi; numune ince toz haline getirilerek kapiler tüp içerisine alındı. Yeterli miktarda numune kapiler tüpün içerisine alınması sağlandı. Kapiler tüpün kapalı kısmı aşağıya gelecek şekilde dibi yere vurularak numune miktarı 1-2 mm olacak şekilde dibe çökmesi sağlandı. Bu ince kapiler tüp uygun ve dikkatli şekilde erime noktası tayin cihazının içine konuldu ve ısıtıldı.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Zincir Uzaticının İyileştirici Özellikleri

Bu çalışmanın amaçlarından birisi, polyester tekstil atıkların geri dönüşümü esnasında zincir uzatıcı kullanarak zincir onarımı gerçekleştirep, PET atık şişelerinden elde edilen PET çapağıyla polyester elyaf üretmektir. Bu çalışmada, emniyet açısından önemli, düşük maliyetlerde geri dönüşüm olanağını arttırıcı bir polyester üretilmiştir.

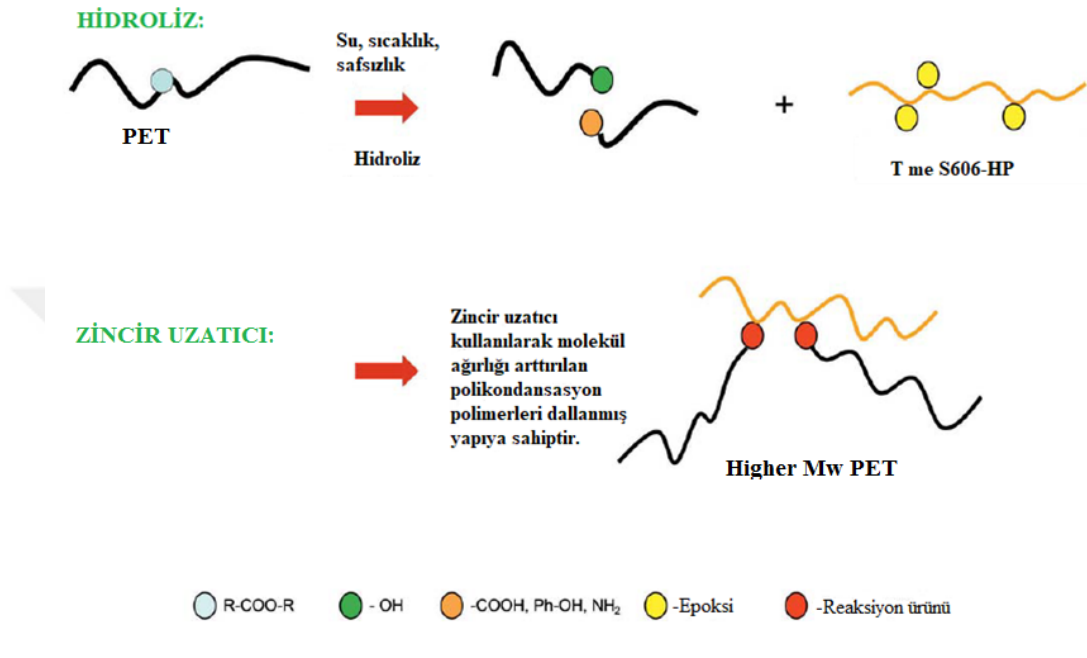
Zincir uzatıcı olarak kullanılan epoksi temelli T me S606-HP serisi polikondansasyon polimerlerinin reaktif işleme ve yüksek eriyik mukavemetini arttırarak molekül ağırlığının artmasını sağlar. Epoksi temelli T me S606-HP zincir uzatıcısı;

- Daha fazla geri dönüşüm malzemeleri kullanarak maliyeti düşürür.
- Daha düşük molekül ağırlıklı polyester polimerlerinin molekül ağırlıklarının arttırılmasını sağlar.
- Polikondansasyon alaşımlarının uyumluluğunu sağlar.
- Hidrostatik stabiliteyi artırır.
- Polilaktikasit ve diğer biyobozunmaya uğrayan polimerlerin fleksibilitesini arttırmasını sağlayarak bu polimerlerin proses edilebilirliğini arttırıyor.

4.2 Zincir Uzatıcı Polyestere Bağlanma Mekanizması

Tekstil teleflerinin geri dönüşümü ile sürekli kullanımı, hidroliz ve safsızlıkların varlığıyla polyester moleküllerinde zincir kopmaları gerçekleşmektedir.

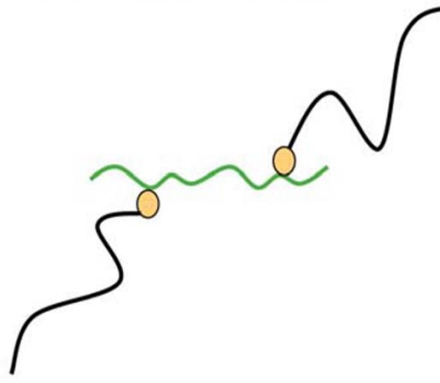
Bu çalışmada polyester tekstil atıklarının geri dönüşümü esnasında yaşanan molekül ağırlıklarının düşüşü ve zincir kopmalarını epoksi temelli T me S606-HP zincir uzatıcı ile engelleyerek viskozite artışı gerçekleştirilmiştir. Epoksi temelli T me S606-HP zincir uzatıcı ve polyester molekkülleri arasındaki mekanizma Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 T me S606-HP ile polyester molekülleri bağlanma mekanizması

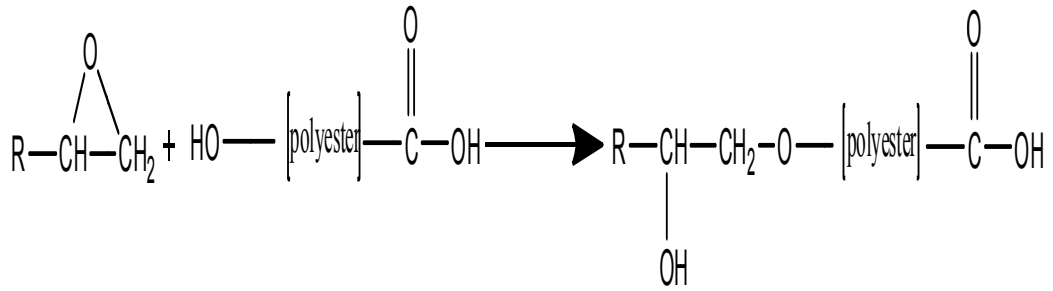
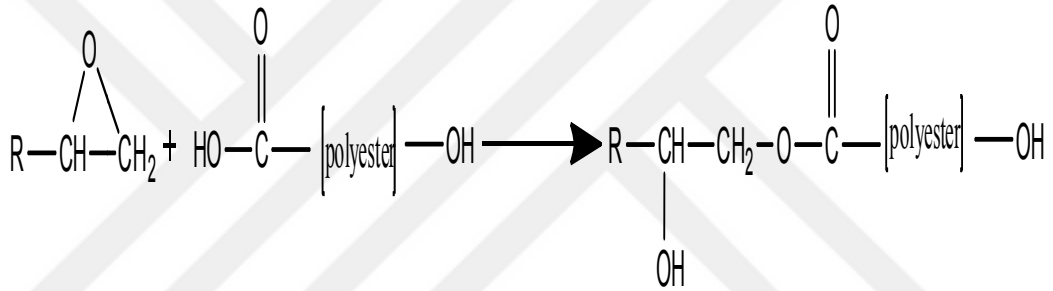
-OH veya -COOH gruplarıyla ayrı ayrı veya her ikisiyle birlikte reaksiyona girebilen diepoksiler yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardır. Difonksiyonel zincir uzatıcılar lineer zincir uzamasını arttırırken tri- veya tetra-fonksiyonel olanlar ise zincirlerin dallanmasını da sağlarlar.

Epoksi temelli T me S606-HP difonksiyonel zincir uzatıcı bu özelliğinden dolayı polyestere lineer olarak zincir uzamasını sağlar. Zinciri uzatılmış polimer çoğunlukla daha yüksek moleküler ağırlıklı doğrusal bir polimer olarak kalır. Şekil 4.2’de T me S606-HP zincir uzatıcının polyestere lineer bağlanma mekanizması verilmiştir.



Şekil 4.2 T me S606-HP ile polyester molekülleri lineer bağlanma mekanizması

Diepoksiler, PET'in hem hidroksil (tercih edilen), hem de karboksil uç grupları ile tepkime vererek esterlerin oluşmasını sağlarlar. Diepoksiler ile PET arasındaki olası tepkimeler Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3 Diepoksiler ile PET arasındaki olası tepkimeler [70]

4.3 Kullanılan Zincir Uzaticının Özellikleri

Zincir uzatıcı olarak kullandığımız T me S606-HP nin özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Polyester ile uyumlu bir moleküler yapıya sahip olan T me S606-HP polyester tekstil atıklarının geri dönüşümünde ve PET geri dönüşümünde molekül ağırlığını arttırmada iyi bir alternatif üründür.

Tablo 4.1 T me S606-HP zincir uzaticının özellikleri

Özellikler	Değer	Birim
Ürün formu	Granül	
Moleküler ağırlık (Mw)	5,500	
Camsı geçiş sıcaklığı (Tg)	56	°C
Epoksi eşdeğeri, wt	445	g/mol
Uçucu olmayan (% by GC)	>98	
Viskozite (25 [poise])	n/a	poise
Dozajlama miktarı	0,1-1,0	%
Sıcaklık aralığı	170-330	°C

4.4 Üretilen ve Analizleri Yapılan Numunelerin Kodlandırılması

Bu tez çalışmasında üretilen ve analizleri yapılan ürünlerin kodlandırılması aşağıdaki Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Üretilen ve analizleri yapılan ürünlerin kodlandırılması

NUMUNE İÇERİK	NUMUNE NO
rPET* kırığı	1
Ham işlenmemiş teleften yapılan granül	2
Teleften yapılan granülden chain extender eklenmeden tekrar üretilen granül**	3
Teleften yapılan granüle %0,1 lik chain extender eklenmesiyle üretilen granül	4
Teleften yapılan granüle %0,25 lik chain extender eklenmesiyle üretilen granül	5
Teleften yapılan granüle %0,5 lik chain extender eklenmesiyle üretilen granül	6
Chain extender	7
Masterbatch	8
%70 rPET +%25 teleften yapılan granüle %0,5 lik chain extender ile yapılan granül+ %5 masterbatch karışımından üretilen elyaf	9

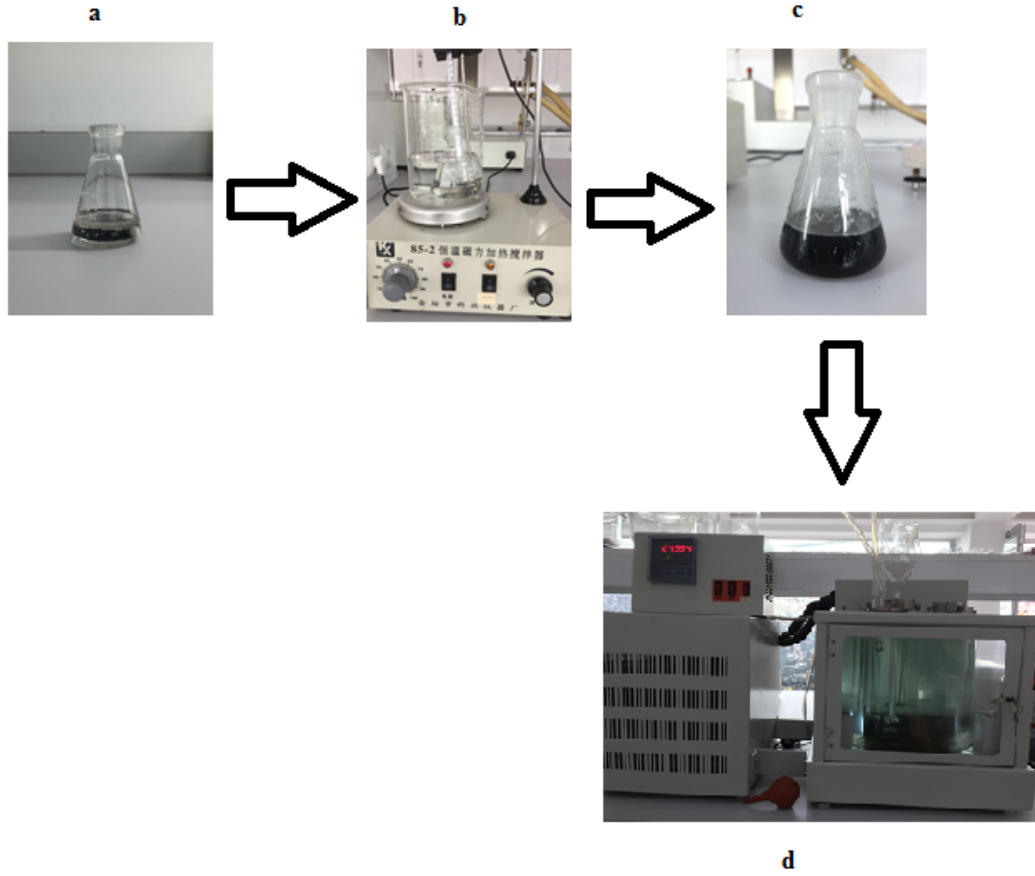
*rPET kırığı; geri dönüştürülebilir PET şişelerin seçilip, kırılıp, yıkandıktan sonra elde edilen nihai ürün

**Granülden tekrar granül elde edildiğinden extruder içerisinde meydana gelen zincir kırılmaları ve viskozitedeki düşüşünü gözlemlemek için teleften üretilen granülden tekrar granül elde edilmiştir.

4.5 Üretilen Zincir Uzatıcı Granüllerin Viskozite Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Ekstrüzyon yöntemi kullanılarak polyester tekstil teleflerinden üretilen granüller ve o granüllere %0,1, %0,25 ve %0,5 oranlarında zincir uzatıcı eklenerek üretilen granüllerin ve PET geri dönüşümü ile elde edilen PET çapaklarının viskozitelerine bakılmıştır. Viskozite ölçümleri, 50/50 fenol/1,1,2,2-tetrakloroetan çözeltisi (70 °C’de çözücü içinde çözülmüş PET) viskozitesinde %0,5’lik bir konsantrasyonda

Ubbelohde viskometre ile yapılmıştır. Şekil 4.4’de deneysel çalışmalara ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.4 (a) Viskozite analizi yapılacak olan ürün ve çözücüsünün %0,5 konsantrasyon ile karışımı, (b) Viskozite analizi yapılacak olan ürün ve çözücü 70 °C de 30 dk karışımı, (c) Ürünün çözücü içerisinde çözünmüş hali, (d) Viskozite ölçüm cihazı

Polyester esaslı tekstil atıklarından elde edilen granüllere zincir uzatıcı eklenerek tekrar granül elde edilmesi esnasında da sıcaklıktan ve tekrar geri dönüşümden kaynaklı ekstuder içerisinde gerçekleşecek viskozite düşüşlerini incelemek için de polyester esaslı tekstil teleflerinden elde edilen granülden tekrar granül elde edilerek viskozite düşüşü incelenmiştir. Viskozite hesaplama örneği aşağıda PET flake (1) numunesi için yapılmıştır. Diğer numunelerin viskoziteleri de aynı formülle hesaplanmış olup tüm değerler aşağıdaki tabloda gösterildiği gibidir.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{135,3}{100,6} = 1,345$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 1,345 - 1 = 0,345$$

$$\eta = \frac{0,25(1 - \eta_r + 3 \ln \eta_r)}{c} = \frac{0,25(1 - 1,345 + 3 \ln 1,345)}{0,5} = 0,617 \text{ cp}$$

Tablo 4.3 Hazırlanan numunelerin viskozite değerleri

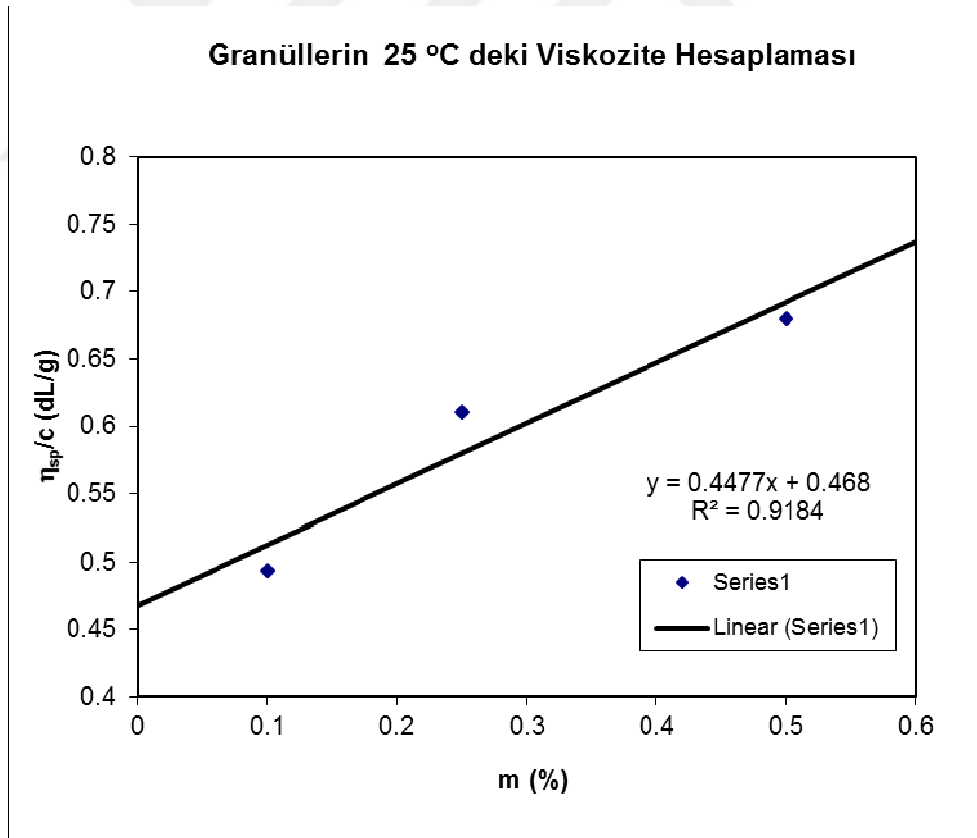
Numune No	t ₀ (s)	t (s)	η_r	η_{sp}	C (g/dL)	η_{sp} / c (dL/g)	η (cp)
1	100,6	135,3	1,345	0,345	0,5	0,690	0,617
2	100,6	129,0	1,282	0,282	0,5	0,564	0,513
3	100,6	125,5	1,246	0,246	0,5	0,492	0,452
4	100,6	128,7	1,279	0,279	0,5	0,558	0,509
5	100,6	131,4	1,301	0,301	0,5	0,602	0,545
6	100,6	134,9	1,340	0,340	0,5	0,680	0,609

Granülden tekrar granül elde edildiğinden ekstruder içerisinde meydana gelen zincir kırılmaları ve viskozitedeki düşüşünü gözlemlemek için teleften üretilen granülden tekrar granül (3) elde edilmiştir. Tablo 4.3’de de görüldüğü üzere tekstil telefinden direkt elde edilen granülün (2) viskozite değeri 0,513 cp iken tekrar ısıtma işlemi uygulanması sonucu tekrar üretilen granülden 0,061 cp lik bir viskozite düşüşüne neden olmuştur. Zincir uzatıcıların ekleneceği bu granüllerin (3) viskozitesi 0,452 cp olarak ölçülmüştür.

İlk olarak tekrar işlem görmüş granüllere (3) aynı zincir uzatıcıdan farklı oranlarda eklenerek elde edilen granüllerinde viskoziteleri ve akış süreleri ölçülerek karşılaştırılmıştır. İşlem görmüş granüle (3) %0,1 oranında zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granülün (4) akış süresinde ve viskozitesinde artış gözlemlenmiştir. Lineer bağlanma gerçekleştiren zincir uzatıcı %0,1 kullanım oranıyla granül viskozitesi 0,509 cp viskoziteye ulaşarak 0,057 lik bir viskozite artışına neden olmuştur.

İkinci olarak tekrar işlem görmüş granüllere (3) aynı zincir uzatıcıdan farklı oranlarda eklenerek elde edilen granüllerinde viskoziteleri ve akış süreleri ölçülerek karşılaştırılmıştır. İşlem görmüş granüle (3) %0,25 oranında zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granülün (5) akış süresinde ve viskozitesinde artış gözlemlenmiştir. Lineer bağlanma gerçekleştiren zincir uzatıcı %0,25 kullanım oranıyla granül viskozitesi 0,545 cp viskoziteye ulaşarak 0,093 lük bir viskozite artışına neden olmuştur.

Son olarak tekrar işlem görmüş granüllere (3) aynı zincir uzatıcıdan farklı oranlarda eklenerek elde edilen granüllerinde viskoziteleri ve akış süreleri ölçülerek karşılaştırılmıştır. İşlem görmüş granüle (3) %0,5 oranında zincir uzatıcı eklenerek elde edilen granülün (6) akış süresinde ve viskozitesinde artış gözlemlenmiştir. Lineer bağlanma gerçekleştiren zincir uzatıcı %0,5 kullanım oranıyla granül viskozitesi 0,609 cp viskoziteye ulaşarak 0,157 lik bir viskozite artışına neden olmuştur. Şekil 4.5’de üretilen granüllerin viskozite değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.5 Değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin vizkozite değişimi m:eklenen farklı oranlardaki zincir uzatıcı miktarları

4.6 Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri

Bu çalışmada kullanılan ve başlangıç maddesi olan r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) elektronik yapılarını aydınlatmak ve proses işlemleri sonucu meydana gelen farklılıkları çözelti ortamında incelemek maksadıyla UV-Vis spektroskopisi çalışması yapılmıştır. Başlangıç maddesi olan r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis spektrumları spektrofotometrik saflık dereceli 1,1,2,2-tetrakloroetan/fenol ($C_2H_2Cl_4/C_6H_5OH$: 50/50) çözücü karışımı içinde incelenmiştir. Numunelerin bu çözelti karışımı içerisindeki konsantrasyonları $5,0 \times 10^{-3}$ g/mL dir. Başlangıç maddesi olan r-PET kırığı ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin UV-Vis spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6'da gösterilmiştir. 1,1,2,2-tetrakloroetan çözücüsü ile 3.0 polarite indeksine sahip olan fenol çözücüsünün %50:50 oranında hazırlanmış karışımı içerisinde, r-PET kırığı maddesi (1) için 298 nm'de bir güçlü maksimum absorbans piki gözlemlenmiştir. Spektrumlarda 298 nm de gözlemlenen absorbans PET yapısında yer alan benzenoid halkalarındaki $\pi-\pi^*$ geçişine ait olduğu söylenebilir. r-PET kırığı maddesi (1) için bu çözelti karışımı içerisinde bir tane pikin var olması, r-PET kırığı maddesinin (1) kimyasal yapı itibarıyla sadece bir çeşit halkalı yapıya sahip olduğunun önemli bir delilidir. Ayrıca, r-PET kırığı maddesi yaklaşık olarak 302 ve 306 nm'de iki omuz piki göstermiştir. Aynı absorbans piki ve omuz pikleri değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis spektrumlarında da Şekil 4.6'da verildiği üzere açıkça görülmektedir. Bu numuneler (2-6) için de yaklaşık 298 nm de gözlemlenen absorbans pikinin PET yapısında bulunan benzenoid halkalarındaki $\pi-\pi^*$ geçişini ifade etmektedir. Şekil 4.6, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) yaklaşık 298 nm'de λ_{max} ile gözlenen bir maksimum absorbans bandına sahip olması çalışılan numunelerin tamamen aynı formda kimyasal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

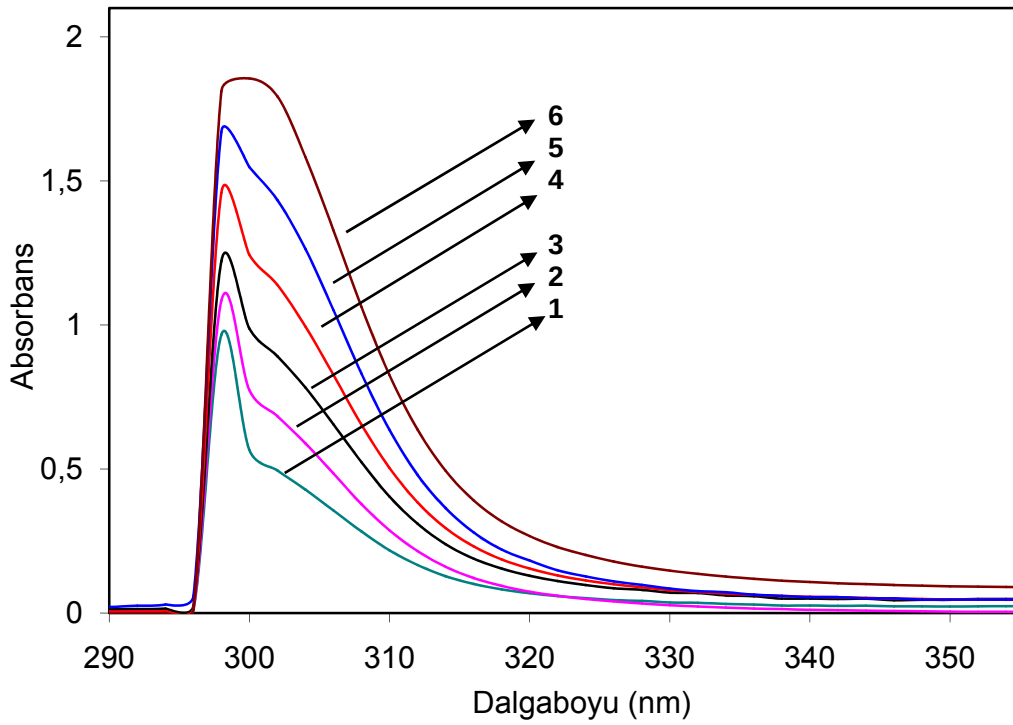
Değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis spektrumları dikkatlice incelendiğinde iki önemli fark dikkati çekmektedir. Bunlardan birincisi, bütün değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) spektrumlarından, $\pi-\pi^*$ geçiş pik şiddetinin, daha büyük yani daha uzun zincir yapısına sahip polimer moleküllerin oluşmasının bir sonucu olarak, başlangıç maddesi olan r-PET kırığı maddesinin (1) pik şiddeti ile karşılaştırıldığında önemli derecede arttığı görülebilir.

Bu artışın nedeni, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) oluşumu ile daha fazla π elektronlarına sahip olan halkalı yapılar içeren daha uzun polimer molekülü zincirlerin elde edilmesidir ve dolayısıyla bu polimerik moleküllerin zengin elektronik yapıları, tüm değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin maksimum absorpsiyon şiddetlerinde belirgin bir artışa neden olmuştur. Bununla birlikte, bu maksimum absorpsiyon şiddeti artışı, (1-3) numuneleri arasında biraz daha az iken (3-6) numuneleri arasında daha fazla olmuştur.

Başka bir deyişle, maksimum absorpsiyon şiddeti artış yönü numune (1) den numune (6) ya doğru olmuştur. İkincisi, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin maksimum absorpsiyon dalgaboyları (örneğin numune (6) için 300 nm) r-PET kırığı (1) maksimum absorpsiyon dalgaboyuna (298 nm) kıyasla biraz daha büyük maksimum absorpsiyon dalgaboyuna kaymıştır. Üçüncüsü, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) spektrumlarında gözlemlenen omuz pikleri r-PET kırığı numunesinin (1) spektrumunda gözlemlenen omuz piklerine göre çok daha belirgin ve şiddetli hale gelmiştir. Bu durumlar Şekil 4.6'da açıkça görülebilmektedir. Bu sonuçlar, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin hazırlanmasıyla daha fazla π bağı elektronlarına sahip olan halkalı yapı içeren daha uzun zincirli polimer moleküllerin meydana geldiğini göstermektedir. Bu polimer moleküllerin π bağlarının sayısındaki artış, polimer moleküllerin zincir yapısında bulunan halkalardaki π - π^* geçiş piki arasındaki band aralığını azaltmış ve böylece elektronların bu geçişi daha düşük bir enerjide meydana getirebildiğini göstermiştir. Başka bir deyişle, polimer zincirlerinde konjugasyonun artması-UV-Vis spektrumlarındaki π - π^* geçiş piki arasındaki enerji band aralığının azalması özelliği olarak iyi bilinen olayın meydana geldiğini açık bir şekilde teyit etmektedir. Bu sonuçlar ise bizi bu çalışmada kullanılan zincir uzatıcısının fonksiyonel olarak iyi çalıştığını ve kırılan veya yıpranan PET polimer zincirlerinin onarılmasını sağlayarak PET polimer zincirlerinin uzatılmasını ve dolayısıyla PET polimer molekül ağırlığının artmasını sağladığını göstermektedir.

r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüller (2-6) için UV-Vis verileri Tablo 4.3'de özetlenmiştir. Bütün değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) molar absorptivite katsayısı değerleri, r-PET kırığı molar absorptivite katsayısı değerine kıyasla artmıştır.

Bu artışın nedeni, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) oluşması ile daha fazla π elektronlarına sahip olan halkalı yapı içeren daha uzun polimer zincirlerinin elde edilmesidir ve bu nedenle bu polimer moleküllerin zengin elektronik yapıları, tüm değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) molar absorpsiyon kapasitesinde önemli bir artışa neden olmuştur. Ayrıca, molar absorptivite katsayısı değerlerindeki bu artış değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) kendi aralarında da önemli derecede meydana gelmiştir. Bu molar absorptivite katsayısındaki artış yönü numune (1) den numune (6) ya doğru olmuştur.



Şekil 4.6 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis spektrumları

Tablo 4.4 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) UV-Vis verileri

No	ϵ (mL g ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ Abs (nm)	In Abs
1	1,93x10 ²	298 (302, 306)	0,966
2	2,17x10 ²	298 (302, 306)	1,085
3	2,44x10 ²	298 (302, 306)	1,222
4	2,92x10 ²	299 (303, 307)	1,459
5	3,34x10 ²	299 (304, 308)	1,671
6	3,71x10 ²	300 (305, 310)	1,855

$\lambda_{\max}$ Abs: maksimum absorpsiyon dalgaboyu, In Abs: maksimum absorpsiyon şiddeti, ϵ : molar absorptivite katsayısı, numune konsantrasyonları: 5,0x10⁻³ g/mL. Parantez içindeki veriler omuz pikleri değerlerini göstermektedir.

4.7 FT-IR Ölçümleri ve Spektral Analizler

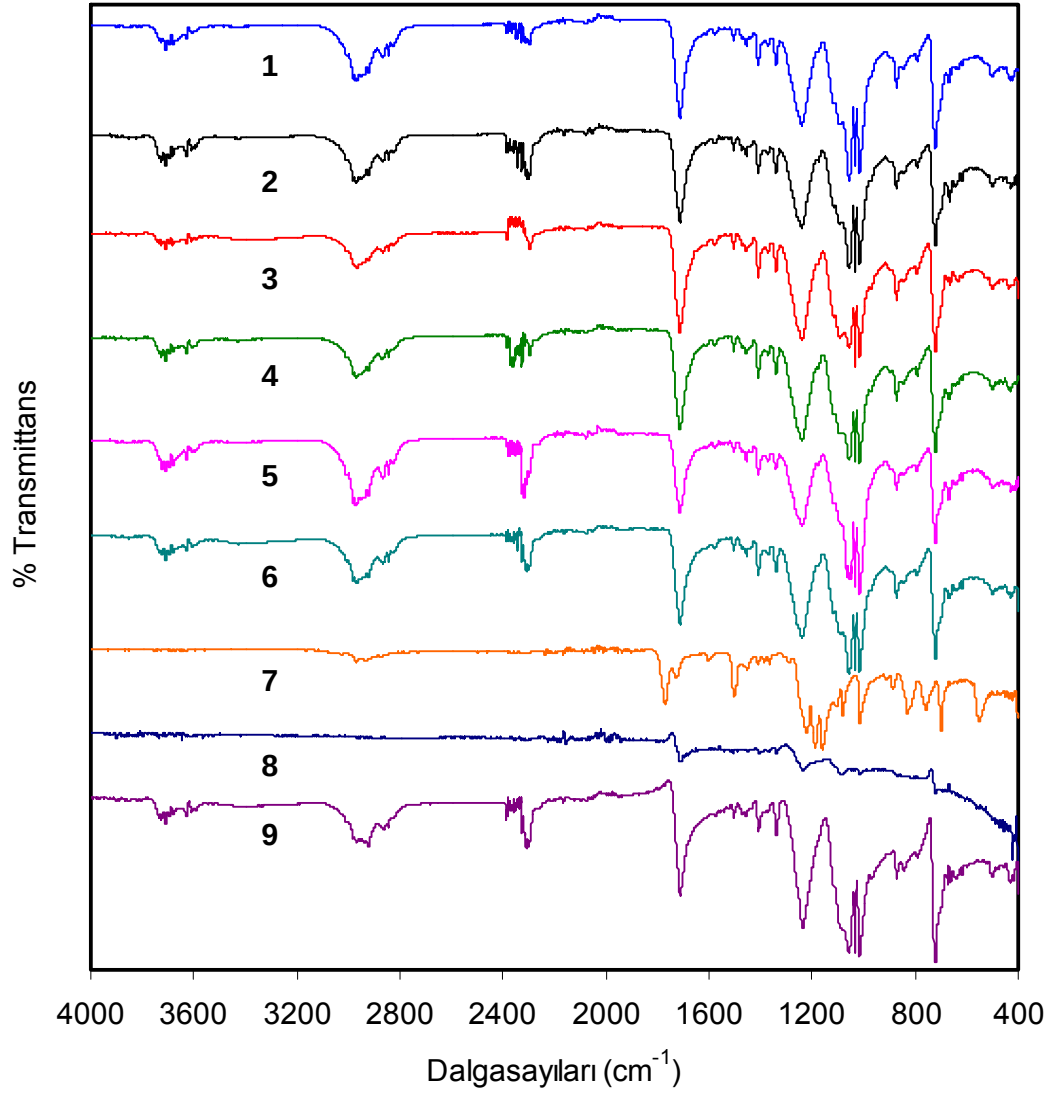
Bu çalışmada kullanılan r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) kimyasal yapıları IR spektral analizleri ile doğrulanmıştır. İncelenen polimer sistemi değişik işlemlere maruz kalmasına rağmen birbirine çok yakın IR spektrumlarına sahiptir. Yapısında C, H ve O kimyasal bir bileşime sahip olan polietilen tereftalat (PET)'ın yüksek infraret (kızılötesi) bölgesinde aktif olması beklenebilir. Bu nedenle, moleküler bağları anlamak için bir FT-IR spektrometresi kullanılarak dikkatli bir infraret spektroskopi çalışması yapmaya karar verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ve başlangıç maddesi olan r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) kimyasal yapılarını aydınlatmak ve proses işlemleri sonucu meydana gelen farklılıkları incelemek maksadıyla FT-IR spektrumları çalışılmıştır. Polietilen tereftalatta (PET), yüksek kızılötesi aktif olan ve karakteristik absorpsiyon pikleri olan moleküler gruplar (karbon, hidrojen ve oksijeni

içerir) vardır. Çoğunlukla bir kızıl ötesi absorpsiyon spektrumunda görülen FT-IR pikleri daha sonra detayları açıklanacağı üzere bağ kuvvetini yansıtır. Başlangıç maddesi olan r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7’de gösterilmiştir. r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarının karşılaştırılması, tüm piklerin şiddetlerinin çok az miktarda değiştiğini göstermekle birlikte beklenen ana piklerin hepsinin bütün numunelerin spektrumlarında net bir şekilde var olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bazı piklerin dalga sayıları sağa veya sola doğru az da olsa kayma göstermiştir. Bu pikler aşağıdaki gibi PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) kimyasal yapısını tanımlamak için analiz edilebilir.

Genel olarak, alkanol (OH) ve alkil gruplarındaki (CH_3 , CH_2 ve CH) O–H gerilme modu $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde kızılötesi absorpsiyon spektrumlarında bulunur. Bu çalışmada, O–H gerilme bandı $3509\text{--}3756\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir absorpsiyon bandı olarak yer almıştır. Bu bölgedeki spesifik O–H gerilme pikleri ise 3709, 3665 ve 3596 cm^{-1} değerlerinde ortaya çıkmıştır. Yapıda bulunan karbon ve hidrojen atomları ile ilgili C–H titreşiminin gerilme modları en güçlüdür ve farklı fonksiyonel gruplarda daha yüksek dalga boylarında görünür. Bunlar, $2700\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görünen absorpsiyon pikleri alkil, alkanal, alkin, alken ve aren gibi fonksiyonel gruplara işaret ederler. C–H eğilme titreşim modu, gerilme titreşim modlarına göre daha zayıf bir bağ kuvvetine sahiptir. Bu tür titreşim modları alkil ve alken gruplarında bulunur. Bunlar sırasıyla $1370\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ ve $890\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ bölgelerindeki absorpsiyon spektrumlarında görülürler. Aren de, hem düzlem içi hem de düzlem dışı C–H eğilme titreşim modları sırasıyla $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ve $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde bulunur. Aromatik halkalardaki C–H bağı gerilme titreşimi $2700\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ bölgesindedir. Bu bölgedeki PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) absorpsiyon gücü ve geniş şekilde olup, ana pikler 2972, 2918 ve 2842 cm^{-1} ’de net olarak gözlenmiştir. Spektrumdaki 2972 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik C–H bağı asimetrik gerilme titreşimine aittir. Alifatik bileşiklerde bulunan C–H bağı gerilme titreşimleri ise $2100\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ bölgesindedir. Bu bölgedeki PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) absorpsiyon zayıf olmasına rağmen, etkin pikleri 2382, 2369, 2348 ve 2325 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. Alifatik keton veya alkanal, aromatik keton, alkanonik asit alkanonil

klorür ve alkanoat estere ait C=O titreşimsel gerilme modu 1680-1815 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkmaktadır. 1712-1720 cm^{-1} aralığında yer alan karakteristik kızılötesi spektrumları karbonil grubunda bulunan C=O çift bağına karşılık gelir. Bu çalışmada elde edilen spektrumlarda görülen 1713 cm^{-1} deki güçlü pik, PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) yapısındaki aromatik halka ile konjugasyonda olan ve ester kısmında bulunan C=O karbonil grubunun varlığını doğrulayan titreşimsel gerilmeleri göstermektedir. Yaklaşık olarak 1574 ve 1505 cm^{-1} deki zayıf pikler, aromatik halka gerilmeleri ile ilişkili olan piklerdir. Yaklaşık 1574 cm^{-1} deki zayıf şiddetdeki pik, aromatik halkalarda bulunan C=C gerilme titreşimleri için tayin edilmektedir. Yaklaşık 1505 cm^{-1} deki zayıf pik ise, aromatik halkalardaki C-C gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Alifatik, alkil veya alkan bileşiklerinde yer alan C-H bağı eğilme titreşimleri 1370-1460 cm^{-1} bölgesinde bulunmaktadır. Bu bölgedeki PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarındaki C-H bağı bükülme titreşimlerini gösteren zayıf şiddetdeki pikler 1452 cm^{-1} civarında ortaya çıkmıştır. Alifatik, alkil veya alkan bileşiklerinde yer alan C-H bağı gerilme titreşimlerine ait kesin pikler ise 1300-1450 cm^{-1} bölgesinde bulunmaktadır. Bu bölgede PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarındaki C-H bağı gerilme titreşimlerini gösteren orta şiddetdeki pikler 1408 ve 1339 cm^{-1} de belirgin bir şekilde görünmektedir. Aromatik halka ile alifatik zincir arasında yer alan C-C-O bağı ve O-C-C bağı asimetrik gerilme titreşimlerine ait pikler 1050-1300 cm^{-1} bölgesinde bulunmaktadır. Bu bölgedeki PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarındaki C-C-O bağı asimetrik gerilme titreşimlerini gösteren güçlü pik 1239 cm^{-1} de belirgin bir şekilde görünmektedir. Spektrumlarındaki O-C-C bağı asimetrik gerilme titreşimlerini gösteren güçlü pik ise 1091, 1055 ve 1033 cm^{-1} de bölünmüş bir şekilde görünmektedir. Spektrumlardaki 650 ile 1300 cm^{-1} arasındaki bölge, aromatik halkalar üzerindeki C-H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı bükülmeleriyle ilgili olan bölgedir. Yaklaşık 1000-1300 cm^{-1} bölgesi aromatik halkalar üzerindeki C-H bağlarının düzlem içi eğilmeleriyle ilgili olan bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarında 1015 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pik, aromatik halkada bulunan C-H düzlem içi eğilme moduna karşılık gelmektedir. Yaklaşık 650-900 cm^{-1} bölgesi

aromatik halkalar üzerindeki C–H bağlarının düzlem dışı eğilmeleriyle ilgili olan bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarında 871 cm^{-1} de ortaya çıkan orta şiddetdeki pik, aromatik halkada bulunan C–H düzlem dışı eğilme modundan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 721 cm^{-1} 'deki güçlü pik, aromatik halkada bulunan C–H salınım hareketi sonucu görülmektedir. Yaklaşık $663, 500$ ve 430 cm^{-1} 'deki pikler ise, aromatik halkadaki veya Ar-H halkalı yapılardaki aromatik halka deformasyon pikleridir. Yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan tüm pikler, PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) hepsinin spektrumlarında net bir şekilde görülmüştür. Ayrıca, uygulanan değişik işlemler sonucu, değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) spektrumlarındaki piklerin şiddetlerinde biraz artma veya azalmalar meydana gelmiş ve bazı piklerde düşük veya yüksek dalgaboylarına doğru kaymalar gözlenmiştir. İlaveten, hedef ürün olarak elde edilen %70 r-PET +%25 teleften yapılan granüle %0,5 lik zincir uzatıcı ile yapılan granül + % 5 boyar madde karışımından üretilen elyafın (9) spektrumlarındaki pikler üzerinde zincir uzatıcı ve boyar maddeden kaynaklanan piklerin etkileri görülmektedir. PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) tüm FT-IR piklerinin verileri Tablo 4.5'de özetlenmiştir.



Şekil 4.7 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) FT-IR spektrumları; (1) r-PET kırığı, (2) Ham işlenmemiş teleften yapılan granül, (3) Teleften yapılan granülden zincir uzatıcı eklenmeden tekrar üretilen granül, (4) Teleften yapılan granüle %0,1 lik zincir uzatıcı eklenmesiyle üretilen granül, (5) Teleften yapılan granüle %0,25 lik zincir uzatıcı eklenmesiyle üretilen granül, (6) Teleften yapılan granüle %0,5 lik zincir uzatıcı eklenmesiyle üretilen granül, (7) Zincir uzatıcı, (8) Boyar madde, (9) %70 r-PET +%25 teleften yapılan granüle %0,5 lik zincir uzatıcı ile yapılan granül + %5 boyar madde karışımından üretilen elyaf

Tablo 4.5 r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) FT-IR verileri

Bağ türü	Referans Dalgasayısı (cm ⁻¹) [58]	Gözlemlenen Dalgasayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
O-H bandı	3000-3750 (Gerilme)	3509-3756 3709, 3665, 3596	b
C-H bağı (Aromatik halka)	2700-3050 (Gerilme)	2972, 2918, 2842	g
C-H bağı (Alifatik, alkan)	2100-2500 (Gerilme)	2382, 2369, 2348, 2325	z
C=O bağı (Karbonil grubu)	1680-1815 (Gerilme)	1713	g
C=C bağı (Aromatik halka)	1450-1600 (Gerilme)	1574	z
C-C bağı (Aromatik halka)	1450-1600 (Gerilme)	1505	z
C-H bağı (Alifatik, alkil veya alkan)	1370-1460 (Eğilme)	1452	z
C-H bağı (Alifatik, alkil veya alkan), alkanda kesin	1300-1450 (Gerilme)	1408, 1339	o
C-C-O bağı	1050-1300 (Asimetrik gerilme)	1239	g
O-C-C bağı	1050-1300 (Asimetrik gerilme)	1091, 1055, 1033	g
Ar C-H (Aromatik halka)	1000-1300 (Düzlem içi eğilme) ~1016	1015	g
Ar C-H (Aromatik halka)	650-900 (Düzlem dışı eğilme) ~871	871	o
Ar C-H (Aromatik halka)	722 (Salınım hareketi)	721	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf, b: geniş band

Bu çalışmada kullanılan epoksi reçinesi olarak bilinen zincir uzatıcısı (7) (ticari adı: T me S606-HP chain extender) epoksi reçinesinin kimyasal yapıları IR spektral analizleri ile doğrulanmıştır. Zincir uzatıcısının IR spektrumu Ar-C=C-H gerilme ve eğilmeleri için karakteristik absorpsiyon bantlarının varlığını, -CH₂ ve -CH₃ asimetrik ve simetrik gerilmeleri, -C-Ar-O-C gerilme titreşimleri ve epoksi CH₂-(O-CH-) halka gerilme titreşimlerini ortaya koymuştur. Zincir uzatıcısının spektrumunda yer alan piklerin ayrıntılarını aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

Spektrumundaki epoksi gruplarının varlığı, epoksi grubunda bulunan sırasıyla -CH- ve -CH₂- yapılarındaki C-H gerilmelerini gösteren 3047 ve 3021 cm⁻¹ deki zayıf piklerden rahatlıkla anlaşılmaktadır. Yine epoksi grubunda bulunan C-O gerilmelerini gösteren 906 ve 886 cm⁻¹ deki güçlü piklerin ortaya çıkması zincir uzatıcısının yapısında epoksi gruplarının varlığını ispat eden diğer önemli bir kanıttır. Aromatik halkalardaki C-H bağı gerilme titreşimi 2700–3050 cm⁻¹ bölgesindedir. Zincir uzatıcısı için bu bölgedeki absorbansı orta şiddette ve geniş şekilde olup, ana pikler 2965, 2924, 2867 ve 2845 cm⁻¹'de net olarak gözlenmiştir. Spektrumdaki 2965 cm⁻¹'de gözlemlenen pik C-H bağı asimetrik gerilme titreşimine aittir. Alifatik bileşiklerde bulunan C-H bağı gerilme titreşimleri 2100–2500 cm⁻¹ bölgesindedir. Zincir uzatıcısı için bu bölgedeki absorbansı oldukça zayıf olmasına rağmen, pikleri 2342, 2296, 2236, 2167, 2084, 2043, 2008, 1936 ve 1889 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Alifatik keton veya alkanal, aromatik keton, alkanolik asit alkanol klorür ve alkanolat estere ait C=O titreşimsel gerilme modu 1680-1815 cm⁻¹ bölgesinde ortaya çıkmaktadır. Spektrumda görülen 1769 ve 1724 cm⁻¹ deki güçlü pikler, zincir uzatıcısının yapısında bulunan iki farklı kimyasal çevreye sahip olan C=O karbonil grubunun varlığını doğrulayan titreşimsel gerilmeleri göstermektedir. Yaklaşık olarak 1599 ve 1502 cm⁻¹ deki orta şiddetteki ve güçlü pikler, aromatik halka gerilmeleri ile ilişkili olan piklerdir. Yaklaşık 1599 cm⁻¹ deki orta şiddetteki pik, aromatik halkalarda bulunan C=C gerilme titreşimleri için tayin edilmektedir. Yaklaşık 1502 cm⁻¹ deki güçlü pik ise, aromatik halkalardaki C-C gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Alifatik, alkil veya alkan bileşiklerinde yer alan C-H bağı eğilme titreşimleri 1370–1460 cm⁻¹ bölgesinde bulunmaktadır. Zincir uzatıcısının bu bölgedeki spektrumunda C-H bağı bükülme titreşimlerini gösteren orta şiddetteki pikler 1451 ve 1407 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Alifatik, alkil veya alkan bileşiklerinde yer alan C-H bağı gerilme titreşimlerine ait kesin pikler ise

1300–1450 cm^{-1} bölgesinde bulunmaktadır. Zincir uzatıcısının bu bölgedeki spektrumlarında C–H bağı gerilme titreşimlerini gösteren orta şiddetdeki pikler 1384, 1363 ve 1287 cm^{-1} de görünmektedir. Zincir uzatıcısının yapısında bulunan C–O–C bağı gerilme titreşimlerine ait pikler 1050–1300 cm^{-1} bölgesinde bulunmaktadır. Zincir uzatıcısının bu bölgedeki spektrumlarında C–O–C bağı asimetrik gerilme titreşimlerini gösteren güçlü pikler 1219 ve 1187 cm^{-1} 'de belirgin bir şekilde görünmektedir. Spektrumdaki C–O–C bağı simetrik gerilme titreşimlerini gösteren güçlü pikler ise 1158, 1102 ve 1079 cm^{-1} 'de görünmektedir. Spektrumlardaki 650 ile 1300 cm^{-1} arasındaki bölge, aromatik halkalar üzerindeki C–H bağlarının düzlem içi ve düzlem dışı bükülmeleriyle ilgili olan bölgedir. Yaklaşık 1000–1300 cm^{-1} bölgesi aromatik halkalar üzerindeki C–H bağlarının düzlem içi eğilmeleriyle ilgili olan bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede zincir uzatıcısının spektrumunda 1013 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pik, aromatik halkada bulunan C–H düzlem içi eğilme moduna karşılık gelmektedir. Yaklaşık 650–900 cm^{-1} bölgesi aromatik halkalar üzerindeki C–H bağlarının düzlem dışı eğilmeleriyle ilgili olan bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede zincir uzatıcısının spektrumunda 757 cm^{-1} de ortaya çıkan güçlü pik, aromatik halkada bulunan C–H düzlem dışı eğilme modundan kaynaklanmaktadır. Aromatik halkanın 1,4-süstitüsüyonu zincir uzatıcısı olan epoksi reçinesi için aromatik halka ile alifatik zincir arasındaki Ar–C–C–Alifatik gerilme titreşimi 828 cm^{-1} 'de görülmüştür. Yaklaşık 698 cm^{-1} 'deki güçlü pik, aromatik halkada bulunan C–H eğilme titreşimi veya salınım hareketi sonucu görülmektedir. Yaklaşık 552 cm^{-1} 'deki pik ise, aromatik halka veya Ar–H halkalı yapılardaki aromatik halka deformasyon piki olabilir. Saf zincir uzatıcısının (7) ayrıntılı FT-IR spektral verileri Tablo 4.6'da görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan boyar maddenin içeriği karbonize olmuş karbon siyahından oluşmaktadır. Boyar maddenin (8) FT-IR spektrumu Şekil 4.7'de ayrıca gösterilmiştir. Spektruma dikkatlice bakıldığında boyar maddeye ait herhangi bir karakteristik pik gözlenmemektedir, fakat yaklaşık 1689, 1214, 1060 ve 705 cm^{-1} deki geniş ve zayıf pikler karbonize olmuş karbon siyahının yapısında bulunan C–C bağlarının değişik modlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.6 Zincir uzatıcısının (7) FT-IR spektral verileri

Bağ türü	Referans Dalgasayısı (cm ⁻¹) [58]	Gözlemlenen Dalgasayısı (cm ⁻¹)	Şiddet
C-H (epoksi grubu)	3056	3047, 3021	z
C-H bağı (Aromatik halka)	2700-3050 (Gerilme)	2965, 2924, 2867, 2845	o
C-H bağı (Alifatik, alkan)	2100-2500 (Gerilme)	2342, 2296, 2236, 2167, 2084, 2043, 2008, 1936, 1889	z
C=O bağı (Karbonil grubu)	1680-1815 (Gerilme)	1769, 1724	g
C=C bağı (Aromatik halka)	1450-1600 (Gerilme)	1599	o
C-C bağı (Aromatik halka)	1450-1600 (Gerilme)	1502	g
C-H bağı (Alifatik, alkil veya alkan)	1370-1460 (Eğilme)	1451, 1407	o
C-H bağı (Alifatik, alkil veya alkan), alkanda kesin	1300-1450 (Gerilme)	1384, 1363, 1287	o
C-O-C bağı	1050-1300 (Asimetrik gerilme)	1219, 1187	g
C-O-C bağı	1050-1300 (Simetrik gerilme)	1158, 1102, 1079	g
C-O (epoksi grubu)	915	906, 886	g
Ar C-H (Aromatik halka)	1000-1300 (Düzlem içi eğilme) ~1016	1013	g
Ar-C-C-Alifatik	830	828	g
Ar C-H (Aromatik halka)	650-900 (Düzlem dışı eğilme) ~871	757	g
C-H (Aromatik halka)	690-900 (Eğilme)	698	g
Aromatik halka deformasyonu	400-800	552	g

g: güçlü, o: orta, z: zayıf

4.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu çalışmada kullanılan ve başlangıç maddesi olan r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) kütle kayıpları ve termal kararlılıklarını incelemek ve proses işlemleri sonucu meydana gelen termal farklılıkları katı numuneler üzerinde araştırmak gayesiyle TGA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin kütle kayıpları ve termal kararlılıkları azot gazı atmosferi ortamında, 10 °C/dk lık bir ısıtma hızıyla TGA cihazı kullanımı yoluyla belirlenmiştir. TGA (%) kütle kaybı değerleri 30-1000 °C arasında ölçümler yapılarak toplanmıştır. r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-9) TGA ölçüm grafikleri toplu olarak Şekil 4.8’de gösterilmiştir. r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numunelerin (2-6 ve 9) termogramları için onset bozunma sıcaklığı 355 °C civarındadır ve bu numunelerin kütle kayıplarının büyük çoğunluğu 390-490 °C aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kayıplarının büyük çoğunluğunun polimer zincirlerinin dekompoze olması sonucu oluşan monomerik ve oligomerik geride kalanlar ile birlikte CO, CO₂, COOH, -C₆H₅, -CH₂CH₂-, H₂ gibi küçük molekül ve frakmanların yanarak uzaklaşması sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

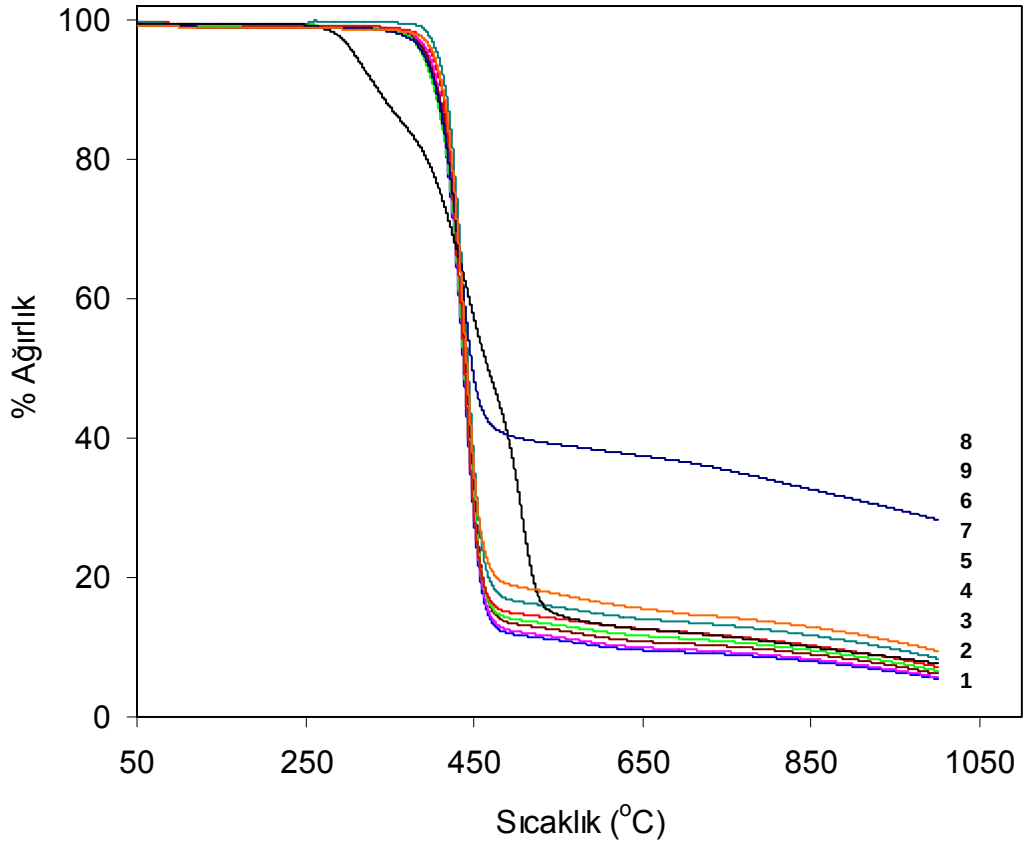
r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numunelerin (2-6 ve 9) karşılaştırılması sonucu değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numunelerinin (2-6 ve 9) r-PET kırığı (1) numunesinden biraz daha fazla kararlı olduklarını göstermiştir. Bunun nedeni uygulanan değişik işlemler sonucunda zincir uzatıcısı (7) ve boyar madde (8) kullanımının polimer zincirleri üzerine ve polimerin kimyasal yapısına olumlu katkılar sağlamasından kaynaklanmaktadır. Kullanılan zincir uzatıcısının (7) polimer zincirlerindeki kırık ve bozuklukları onararak polimer zincirlerinin uzatılmasını ve dolayısıyla polimer molekül ağırlığının artmasını sağladığı düşünülmektedir. Polimer zincirlerinin uzatılması ve dolayısıyla polimer molekül ağırlığının artması sonucu ise biraz termal kararlılığın artmasına vesile olmuştur. Diğer yandan, uygulanan işlemler arasında, boyar madde (8) kullanımının ise, polimer matriksleri arasında dolgu maddesi olarak yer aldığı ve polimer molekülleriyle adsorpsiyon yoluyla fiziksel etkileşimleri sonucu termal kararlılığın önemli oranda artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ölçülen numunelerin ilgili termogramlarında gösterildiği üzere, termal bozunmalar sonucunda r-PET kırığı (1)

numunesi için 5,5% geriye kalan kütle miktarı gözlenmiş ve 5,7; 6,2; 6,6; 7,1; 8,4 ve 9,4% geriye kalan kütle miktarları sırasıyla değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numuneler (2-6 ve 9) için gözlenmiştir. Ayrıca, değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numuneleri (2-6 ve 9) kendi aralarında karşılaştırılması sonucu termal kararlılığın 0,1% zincir uzatıcı kullanılan numuneden (4) 0,5% zincir uzatıcı kullanılan numuneye (6) doğru, yani az zincir uzatıcı kullanılan numuneden çok zincir uzatıcı kullanılan numuneye doğru arttığını göstermiştir. İlâveten, uygulanan işlemler arasında, boyar madde kullanımının ise, termal kararlılığı önemli oranda artırdığı numune (9) un termogramında rahatlıkla görülmektedir. Ayrıca, r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numuneler (2-6 ve 9) için kütle kaybı daha dar bir sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde meydana gelmiş ve sonuçta keskin düşüş gösteren bir termogram oluşturmuştur. Termogramlarda gözlenen 75–230 °C aralıklarında meydana gelen kütle kayıpları ise çalışılan polimer numuneleri içerisinde yer alan uzaklaştırılmamış su moleküllerinin var olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numunelerin (2-6 ve 9) ilgili termogramlarının türev grafikleri incelendiğinde, r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numuneleri (2-6 ve 9) için 436 °C de olmak üzere tek bölgede kütle kaybı meydana gelmiş ve dolayısıyla en fazla kütle kaybı bu sıcaklık civarında olmuştur.

Bu çalışmada kullanılan zincir uzatıcısı (7) ve boyar maddesinin (8) kütle kayıpları ve termal kararlılıkları da ayrıca incelenmiştir. Zincir uzatıcısı (7) termogramı için önsset bozunma sıcaklığı 270 °C civarındadır ve bu numunenin kütle kaybının büyük çoğunluğu 290-550 °C aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kayıplarının büyük çoğunluğunun zincir uzatıcısının (7) dekompoze olması sonucu oluşan CO, CO₂, COOH, -C₆H₅, -CH₂CH₂-, H₂ gibi küçük molekül ve frakmanların yanarak uzaklaşması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Zincir uzatıcısının (7) r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numuneler (2-6 ve 9) ile karşılaştırılması sonucu zincir uzatıcısının (7) düşük sıcaklıklarda diğer numunelerden daha az kararlı olduğu, fakat yüksek sıcaklıklarda ise yaklaşık olarak benzer kararlılıklar gösterdiği gözlenmiştir. Bu sonuç zincir uzatıcısının (7) kimyasal yapısının PET polimerinin kimyasal yapısından farklı olduğunu göstermektedir. Zincir uzatıcısının (7) termogramında görülebileceği üzere,

termal bozunmalar sonucunda zincir uzatıcısı (7) numunesi için 7,6% geriye kalan kütle miktarı gözlenmiştir. Ayrıca, zincir uzatıcısı (7) için kütle kaybı daha geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde meydana gelmiş ve sonuçta geniş düşüş aralığı gösteren bir termogram vermiştir. Zincir uzatıcısının (7) (termogram 7) nin türev grafiği incelendiğinde, zincir uzatıcısı (7) için 317, 438 ve 505 °C olmak üzere üç farklı bölgede kütle kayıpları meydana gelmiş ve en fazla kütle kaybı 505 °C civarında olmuştur.

Boyar maddesi (8) termogramı için ise onset bozunma sıcaklığı 350 °C civarındadır ve bu numunenin kütle kaybının büyük çoğunluğu 385-485 °C aralığında meydana gelmiştir. Bu sıcaklık aralığında meydana gelen kütle kayıplarının büyük çoğunluğunun Boyar maddesinin (8) dekompoze olması sonucu oluşan CO, CO₂, COOH, -C₆H₅, H₂ gibi küçük molekül ve frakmanların yanarak uzaklaşması sonucu olduğu düşünülmektedir. Boyar maddesinin (8) r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numuneler (2-6 ve 9) ile karşılaştırılması sonucu Boyar maddesinin (8) düşük sıcaklıklarda diğer numunelerle hemen hemen aynı kararlılıkta olduğu, fakat yüksek sıcaklıklarda ise diğer numunelerden çok daha yüksek kararlılıklar gösterdiği gözlenmiştir. Bunun nedeni Boyar maddesinin (8) kimyasal yapısının PET polimerinin kimyasal yapısından farklı olmasından ve içerisinde organik karbonize olmuş pikmentler bulundurmasından kaynaklanmaktadır. Boyar maddesinin (8) termogramında görülebileceği üzere, termal bozunmalar sonucunda boyar maddesi (8) numunesi için 28,3% geriye kalan kütle miktarı gözlenmiştir. Ayrıca, boyar maddesi (8) için kütle kaybı daha dar bir sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde meydana gelmiş ve sonuçta keskin düşüş gösteren bir termogram oluşturmuştur. Boyar maddesinin (8) (termogram 8) in türev grafiği incelendiğinde, boyar maddesi (8) için 432 °C olmak üzere tek bölgede kütle kaybı meydana gelmiş ve dolayısıyla en fazla kütle kaybı bu sıcaklık civarında olmuştur.



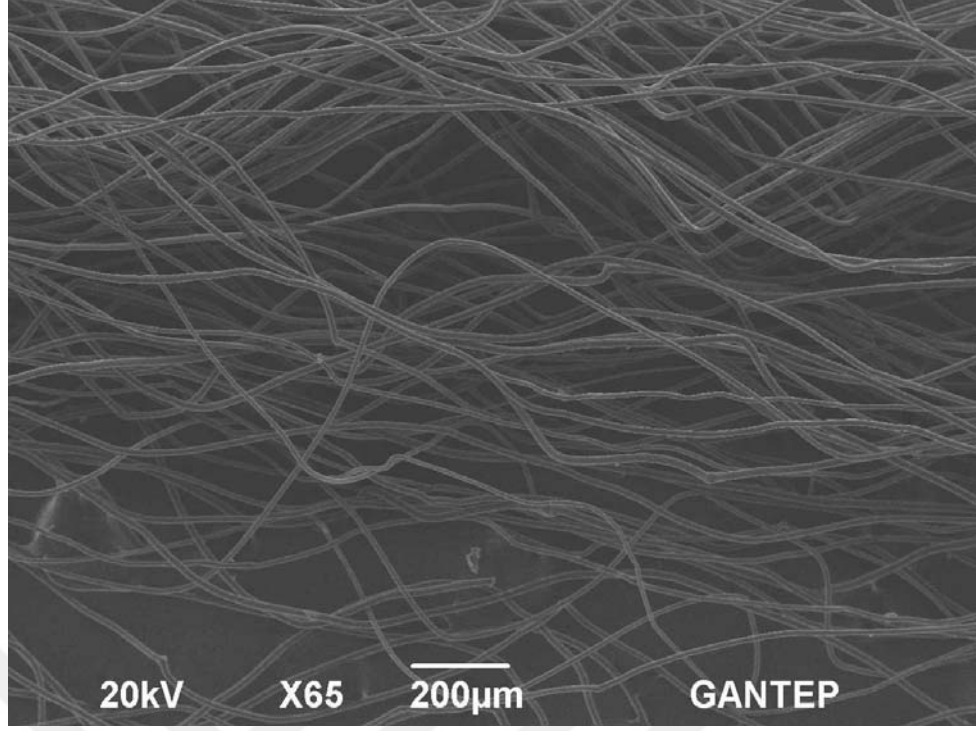
Şekil 4.8 Termogravimetrik eğriler; (1) r-PET kırığı, (2) Ham işlenmemiş teleften yapılan granül, (3) Teleften yapılan granülden zincir uzatıcı eklenmeden tekrar üretilen granül, (4) Teleften yapılan granüle %0,1 lik zincir uzatıcı eklenmesiyle üretilen granül, (5) Teleften yapılan granüle %0,25 lik zincir uzatıcı eklenmesiyle üretilen granül, (6) Teleften yapılan granüle %0,5 lik zincir uzatıcı eklenmesiyle üretilen granül, (7) Zincir uzatıcı, (8) Boyar madde, (9) %70 r-PET +%25 teleften yapılan granüle %0,5 lik zincir uzatıcı ile yapılan granül+ %5 masterbatch (boyar madde) karışımından üretilen elyaf

4.9 PET Elyaflarının (Liflerinin) Morfolojik ve Kalınlık İncelenmesi

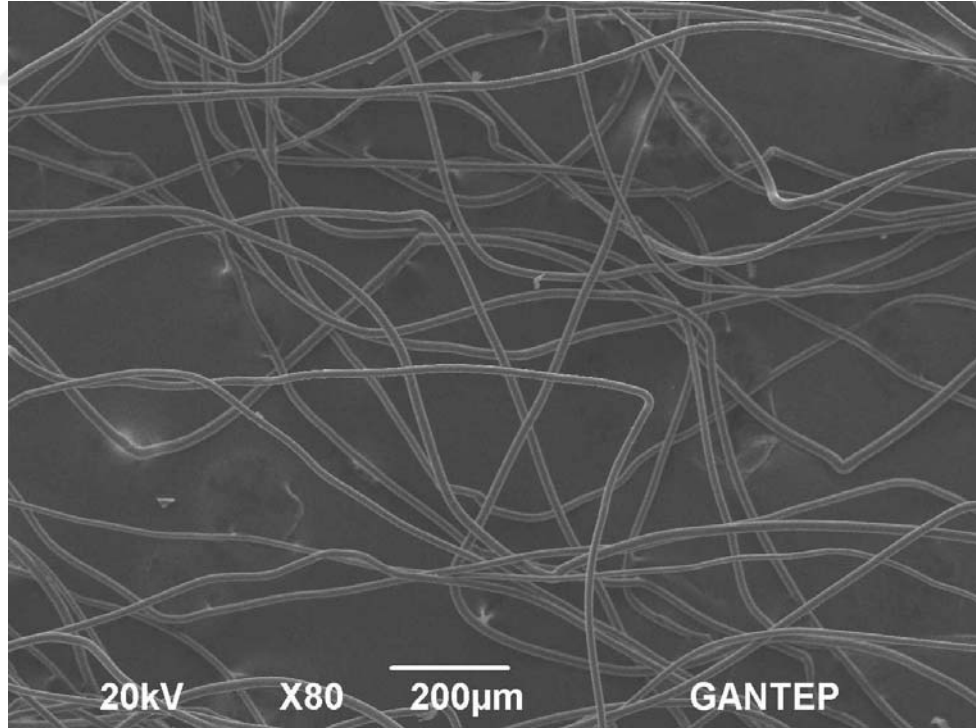
Bu çalışmada elyaf üretim işleminin PET elyafları (lifleri) üzerine herhangi bir etkisinin olup olmadığını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle çalışmada üretilen PET elyafları (lifleri) nin morfolojileri ve elyaf (lif) kalınlıkları bir SEM kullanılarak incelenmesi hedeflenmiştir. Üretilen PET elyafları (lifleri) nin morfolojileriyle ilgili SEM fotoğrafları Şekil 4.9-4.14'de gösterilmiştir. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre SEM fotoğraflarında PET elyafları (lifleri) nin tam belirgin olarak silindirik bir şekle ve

görünümüne sahip olduğu ve oldukça düzenli bir yapıya ve dağılıma sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca, SEM fotoğraflarından görüleceği üzere PET elyaf (lif) lerinin sağlam, düzgün ve homojen bir lif meydana getirdiği rahatça görülmektedir. PET elyafları (lifleri) nin büyüklüklerini ve yüzeysel morfolojilerini iyice incelemek için SEM fotoğrafları değişik magnetikasyonlarda çekilmiştir. PET elyafları (lifleri) nin yüzeylerini yakından incelemek için SEM fotoğrafları yüksek magnetikasyonda çekilerek incelenmiştir. PET elyafları (lifleri)n yüksek magnetikasyonda çekilmiş fotoğrafları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Yüksek magnetikasyonda çekilmiş fotoğraflarda elyaf (lif) lerin yüzey görünümünün muntazam ve homojen bir yapı ve görünümüne sahip oldukları net bir şekilde görülmektedir. PET elyafları (lifleri) nin bütün SEM fotoğraflarının incelenmesi sonucu elyaf (lif) lerin yaklaşık kalınlıkları, yüzeylerinin morfolojileri ve poroziteleri, nasıl bir yapıya ve dağılıma sahip oldukları gibi önemli bilgilere net ve hassas olarak ulaşılmıştır. Bu çalışmada kullanılan SEM cihazı ölçümlerine göre, PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları PET elyafları (lifleri) nin birbirleriyle güzel bir uyum içinde oldukları ve sonuçta birbirlerinden kolayca ayrılarak karmaşık bir yumaklaşma meydana getirmediklerini göstermiştir.

Bu çalışmada hazırlanan PET elyaf (lif) kalınlıkları bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bütün hazırlanan elyaf (lif) lerin kalınlıkları elyaf (lif) lerin kalınlıkları fotoğraflarının ölçülmesinden faydalanarak tayin edilmiştir. Ayrıca, SEM resimleri bütün elyaf (lif) lerin kalınlıklarının yoğun, homojen ve saydam olduklarını göstermişlerdir. PET elyaf (lif) kalınlıklarının ölçülmesine örnek olarak, kalınlıkları işaretlenmiş PET elyaf (lif) numunelerinin düşük ve yüksek magnetikasyonda (büyütülmüş) çekilmiş fotoğrafları Şekil 4.15’de verilmiştir. SEM fotoğrafları elyaf (lif) lerin yapılarının silindirik bir şekle sahip olup, yaklaşık olarak 14-16 µm kalınlıklarında ve düzenli bir dağılıma sahip olduklarını göstermiştir. Bütün fotoğrafların alt köşelerinde kullanılan ölçü çizgileri (bar) elyaf (lif) lerin kalınlıkları hakkında fikir edinilmesi ve hesaplanmasında kullanılmıştır.

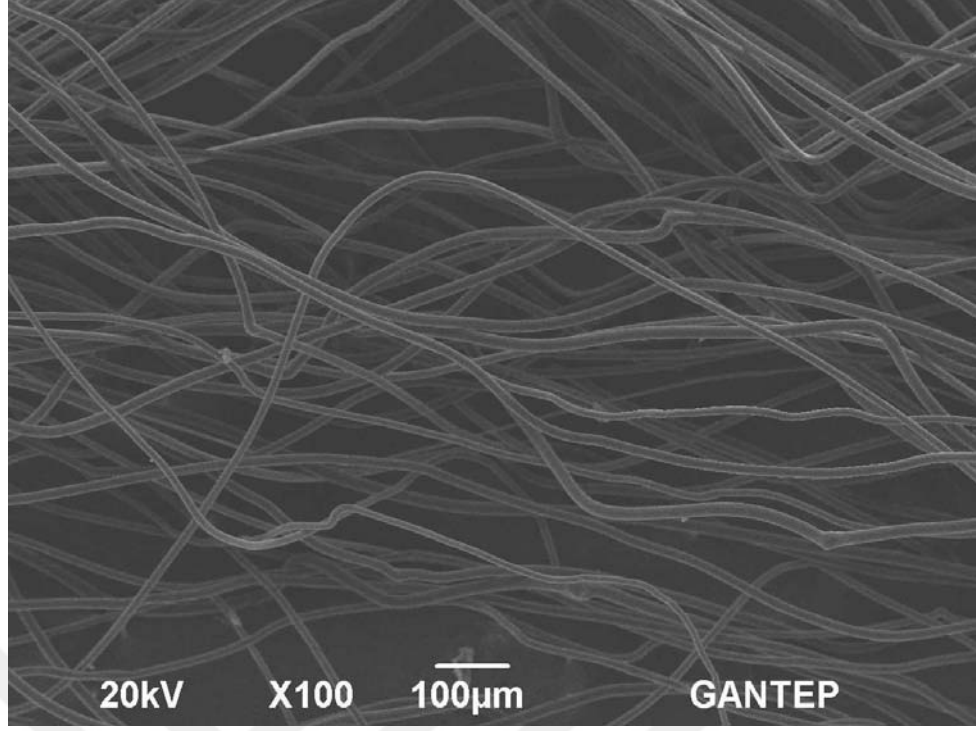


(a)

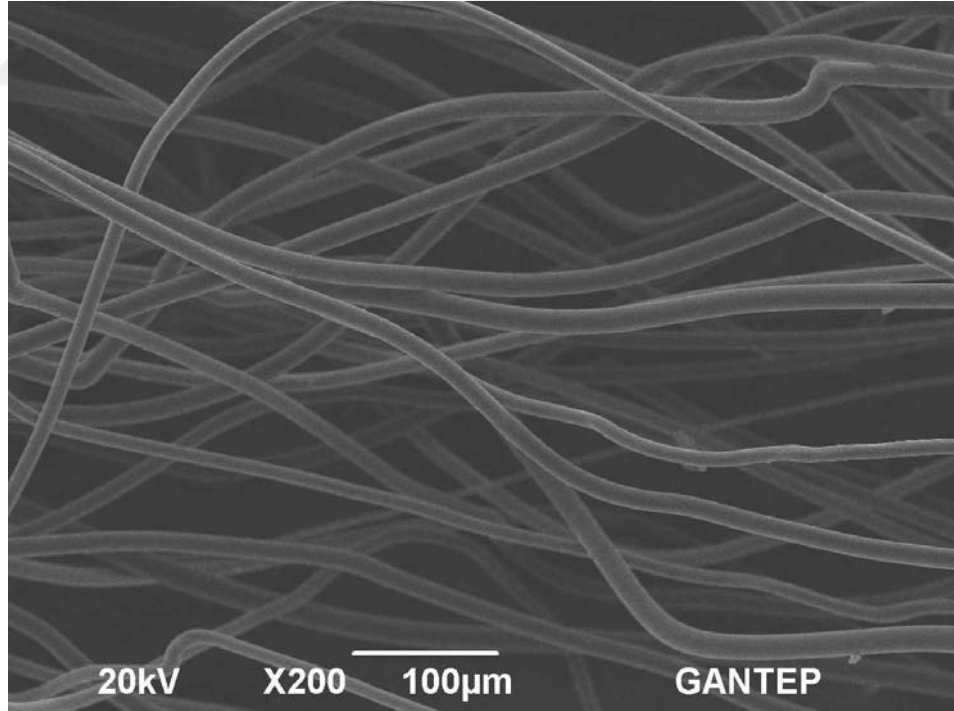


(b)

Şekil 4.9 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları

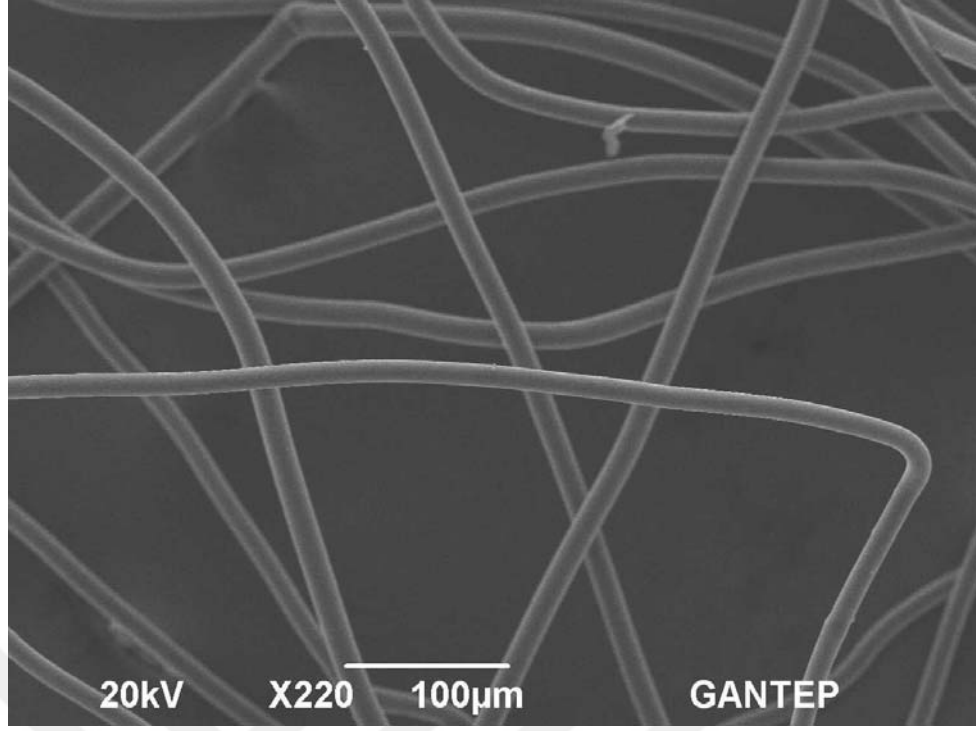


(a)

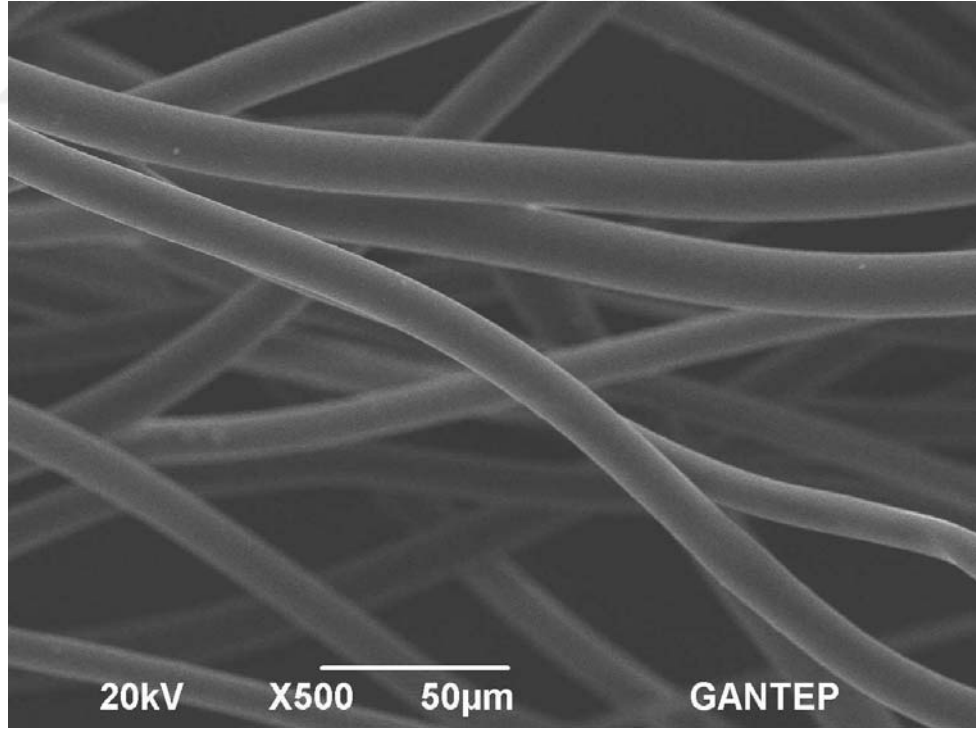


(b)

Şekil 4.10 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları

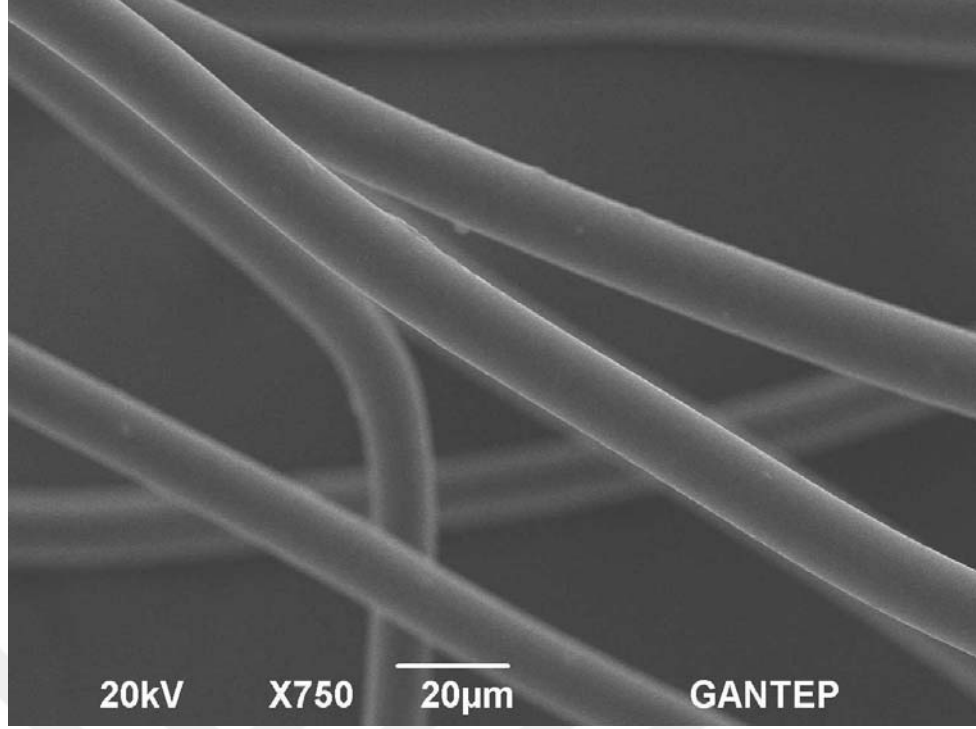


(a)

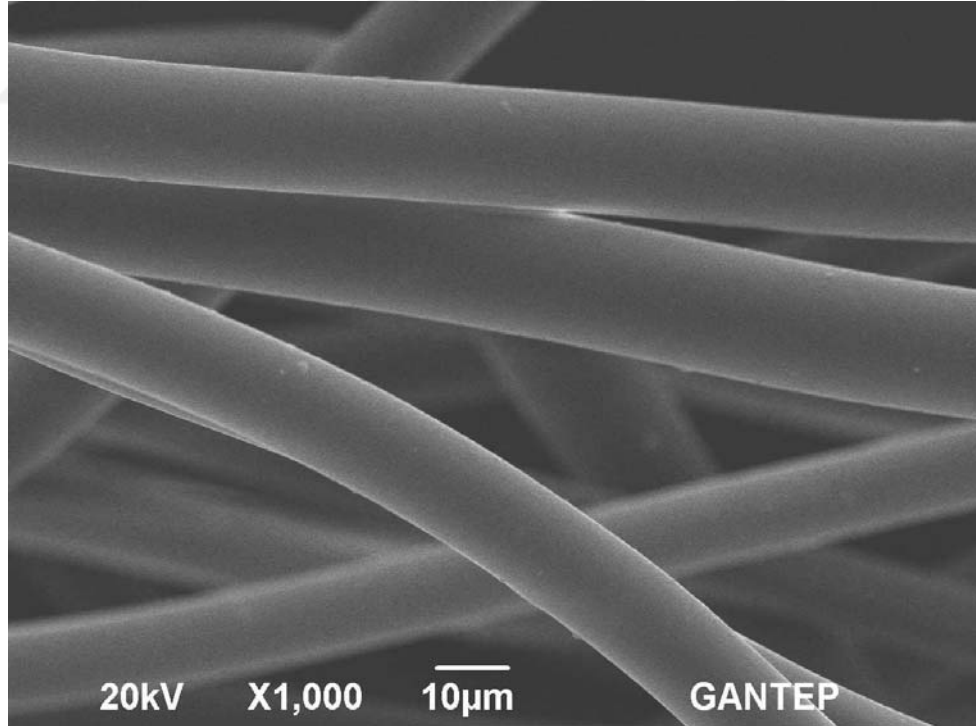


(b)

Şekil 4.11 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları

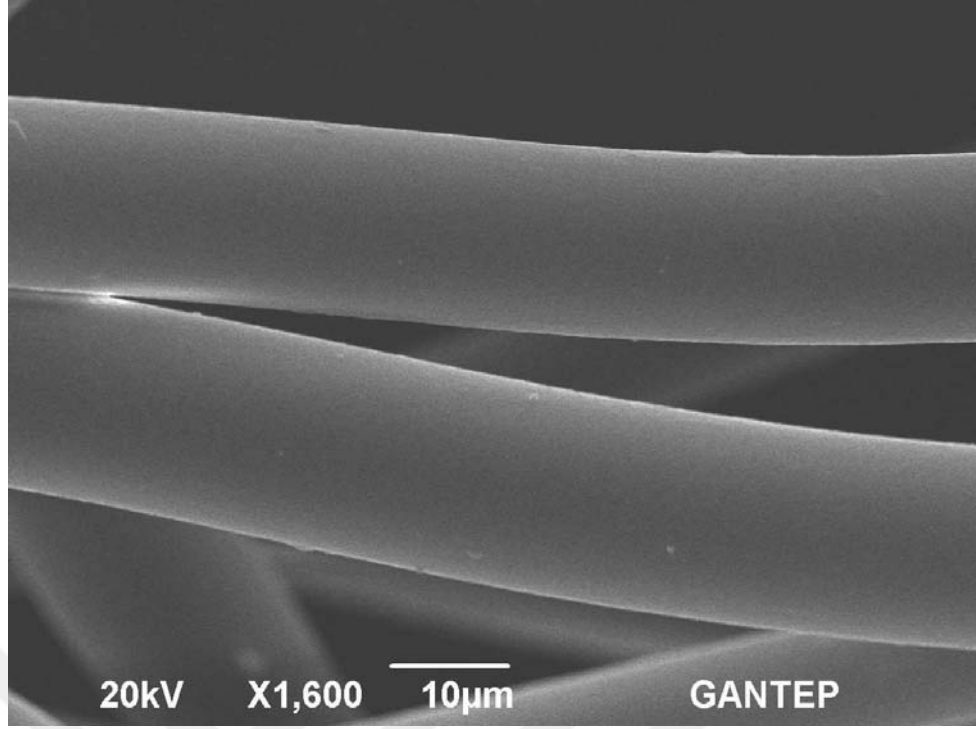


(a)

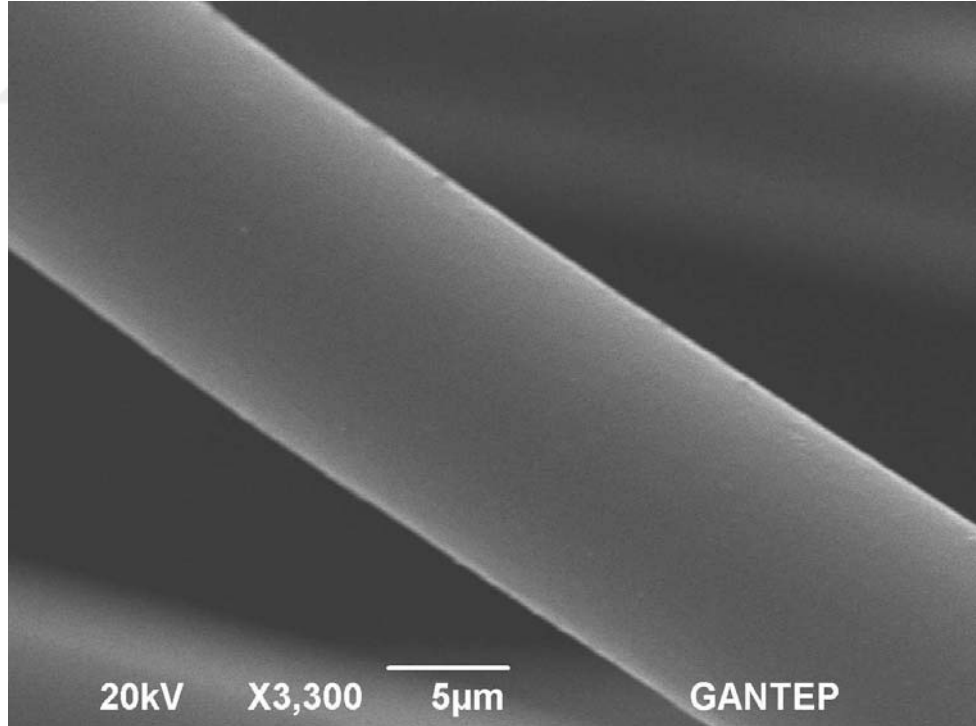


(b)

Şekil 4.12 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları

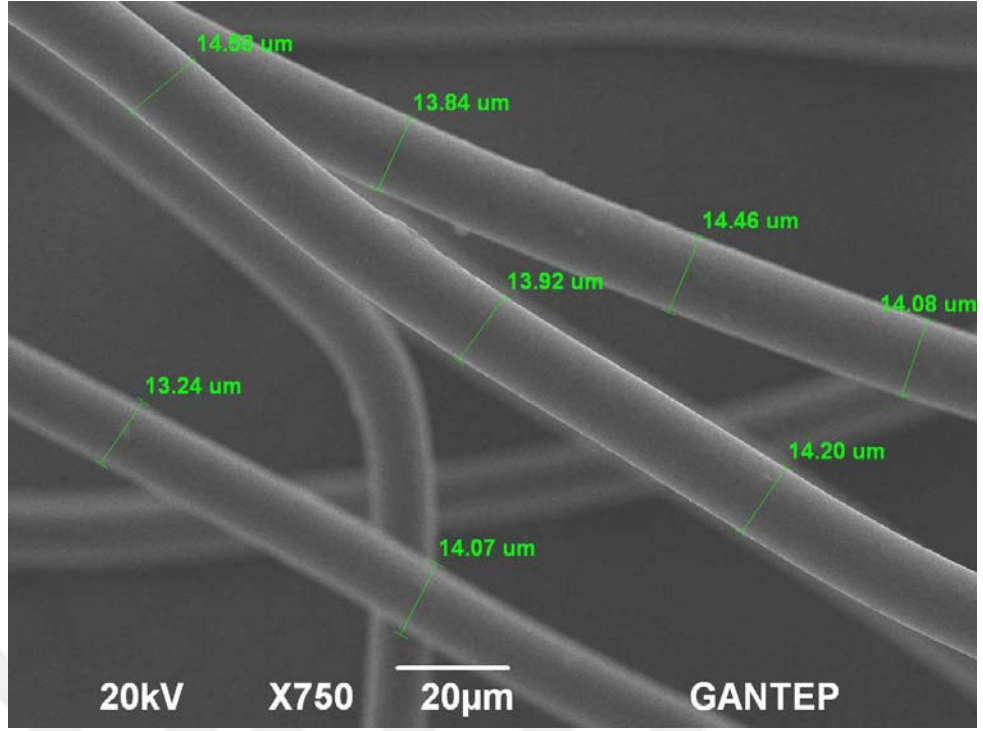


(a)

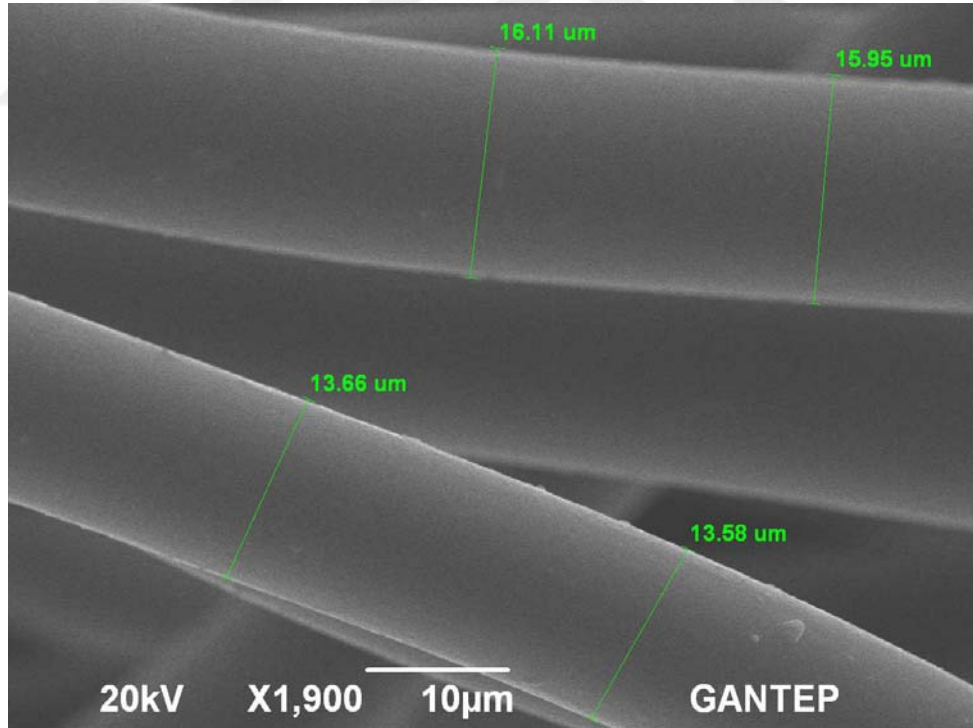


(b)

Şekil 4.13 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları



(a)



(b)

Şekil 4.14 PET elyafları (lifleri) nin SEM fotoğrafları

4.10 PET Çapağı ve Elde Edilen Granülün Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Eriyikten lif çekme metodu ile polyester elyaf üretimi için kullanılacak hammaddenin kalitesi oldukça önemlidir. Hammaddenin kalitesini etkileyecek en önemli parametre nem ve harman yapılan hammadde bileşenlerinin erime noktasının farklılıklarıdır. Tablo 4.7’de elyaf üretiminde kullanılan %0,5 zincir uzatıcı eklenmiş tekstil teleflerinden elde edilen granülün (6) ve PET çapağının (1) fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.7 Granül ve PET çapağının fiziksel özellikleri

Numune no	IV (cp)	Nem ppm	Erime noktası °C
1	0,650	150	274
6	0,609	60	269

Özel kurutucu sistemleri ile kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. %0,5 zincir uzatıcı eklenmiş tekstil teleflerinden elde edilen granül SSP ile 6-8 saat kristalize edilmiş, PET çapağı ise 130 °C de 6-8 saat kurutma işlemi gerçekleşmiştir. Nem, ekstruder içerisinde polimerin bozunmasına ve viskozitenin düşmesine neden olmaktadır. Üretim esnasında nem oranı max 50 ppm istense de işletme koşullarınca eriyikten lif çekme için hem PET çapağının hem de granülerin optimum nem oranları elde edilmiştir.

Erime noktaları ölçülen hammaddelerin birbirine yakın erime noktalarına sahip olmaları üretim esnasında gerçekleşecek fiber kusurları bertaraf etmektedir. Aksi halde erime noktaları arasında büyük farklılık gözlemlenen iki hammadde karıştırılıp eritildiğinde erken eriyen malzemeler, elyaf üretiminde damlamalara neden olacaktır. PET çapağının erime noktası 274 °C ve granülün erime noktası 269 °C olarak ölçülmüştür. Bu da elyaf üretimi için kullanılabilecek uygun hammaddelerdir.

4.11 PET Elyaflarının (Liflerinin) Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, Şekil 3.1’de görülen proses değerleri kullanılmış ve istenilen polyester elyaf (9) elde edilmiştir. Endüstriyel tesiste yapılan denemede %0,5 zincir uzatıcı

eklenerek üretilen granüller, PET kırıkları ve masterbatch (boyar madde) karışımı ile üretilen PET elyaflarının analiz sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8 PET elyaflarının (liflerinin) fiziksel özellikleri

Tip	Solid-Yuvarlak kesit	% Sapma
Renk	Siyah	
Denye (Ortalama)	1,5	± 15%
Ham Fitol IV (cp)	0,610	± 15%
Kesim Uzunluğu	38 mm	± 15%
Erime Noktası	270 °C	± 5%
Mukavemet (Ortalama)	6,0 cN/dtex	
Kırılma Noktasındaki %Uzama (Ortalama)	48%	
%Oil Pick Up (O.P.U)	%0,17	
Krimp Sayısı	4 kıvrım/cm	± 1%
Nem%	0,02	
%Sıcakta Çekme	max 5%	
Fiber Kusur	max 100 ppm	

Üretimde kullanılan %0,5 zincir uzatıcı eklenerek üretilen polyester granüllerin intrinsik viskozite değerinin 0,609 cp civarında olması iyi bir elyaf üretimi açısından da önem taşımaktadır. Polyester granül kurutulduktan sonra kristalize edilerek kurutulmuş granülün İntinsik viskozite değerlerinin 0,600-0,640 cp arasında olduğu belirlenmiş ve bu civarda değerlerin olması granülün elyafa dönüştürülebilmesi açısından ayrı bir başarı olarak değerlendirilebilir. Aksi halde tekstil teleflerinden direkt elde edilen granüller üretimde kullanıldığında üretme esnasında filament oluşumundan tekstüre işlemine kadar polyester elyafta kalite problemleri yaratmaktadır. Fakat zincir uzatıcı eklenerek viskozitesi arttırılan granüller ile yapılan elyaf üretiminde filament kopmalarının hemen hemen hiç olmaması, bu intrinsik viskozite değerinin yardımını ve önemini doğrular niteliktedir.

Elyaf üretme sisteminden çıkan ham fitilin intrinsik viskozite sonucuna bakıldığında 0.610 cp olduğu bulunmuş ve kalite problemleri çıkmaksızın prosesinde rahatlıkla elyaf üretimi gerçekleşmiştir.

Üretilen elyafa fiziksel özellikler kazandırmak amacıyla üretme kısmında 5,5-6 denyeye sahip filamentler üretilmiş, ham elyafın istenilen denyeye getirilmesi için çekme bölümünde ayarlanan parametrelerle uygun denye elde edilmiştir.

Elyaf üretiminde üretme bölümünde elde edilen denyeyi istenilen final denyeye getirebilmek için uygulanacak çekim ham fitilin viskozitesine bağlıdır. Viskozitesi düşük olan hammadde ile üretilen elyafıta sıklıkla kopmalar meydana gelecek ve çekim vermekte zorluk yaşanacaktır.

Üretilen elyafın mukavemet değeri incelendiğinde tekstil teleflerinden üretilen elyaflara göre, %0,5 zincir uzatıcı eklenerek üretilen granüllerle elde edilen elyafın mukavemet değerinin elyaf için standart değer kazandırdığı sonucu ortaya çıkmıştır. Viskozitesi düşük olan polimerler işlenme esnasında mekanik olarak mukavemet değerleri sıcaklıkla arttırılmaya çalışılsa da mukavemet değeri viskozite ile doğru orantılıdır. Mukavemetin düşük olması elyafa düşük tüylenme (low pilling) özelliği vermekte ve elyafın sonraki işlemleri esnasında kopmalardan dolayı işlenme zorluğu çıkarmasına neden olacaktır.

Elyaf üretim aşamalarından biri de kurutmadır. Kurutma esnasında hem polyester elyafın nem oranı ayarlanır hem de %sıcakta çekme değeri istenen değere göre ayarlanabilir. Önemli bir parametre olan kurutma işlemi kızgın yağın içinden dolaştığı serpantinli fırınlar ile gerçekleştirilir. Ayarlanan parametreler sonucunda üretilen polyester elyafın nem oranı %0,02 olarak ölçülmüştür.

Elyafın bir sonraki işlemi için çekme boyu oldukça önemlidir. %Sıcakta çekme (%SÇ) normal bir elyaf için %4-8 aralığında olması gerekir. Tablo 4.8'de görüldüğü gibi elde edilen elyafın sıcakta çekme değeri max %5 olduğu analiz edilmiştir.

Elyafın tekstil işletmelerinde işlenmesi sırasında rahat çalışılması için, elyafın birbirine tutunması amacıyla elyafa mekanik olarak kıvrıcık özelliği verilerek tekstüre edilir. Krimp miktarı krimper makinasında baskı silindir basıncı ve çene basıncı ile ayarlanabilir. Üretilen elyaf için istenen krimp sayısı 3,50-4,00 adet/cm arasındadır. Üretilen elyafın ölçüm sonrası bir santimetredeki krimp sayısı ortalama 4 olarak belirlenmiştir. İstenilen değer elde edilmiştir.

%Uzama değerleri polimerin amorf-kristalin oranına bağlı olup zincir uzatıcı eklenen granüllerin zincirlerinin onarılarak kristalize edilmesiyle kristalin oranı arttırılan granüller amorf miktarı az olduğunda kopma anındaki uzamaları da düşük elyaf üretimi geręekleşmiştir. Ortalama %48 olarak ölçülen %uzama değeri iyi bir elyafın olması gereken değerleri arasında yer almaktadır.

Elyafın kesim boyu ise 38 mm olarak belirlenmiştir. İstenen değere uygun olarak farklı kesim aralıklarına sahip bıçaklar kullanılarak farklı boylarda elyaf elde edilebilir.

Elyafın üretim ve çekim esnasında lifler arası kohesyonu sağlayıp silindirler üzerinde rahat akışını sağlamak, polyester elyafın statik olması nedeniyl statiklenmesini engellemek, sürtünmesini azaltmak için antistatik özellikli yağlayıcı spinfiniş kimyasalı elyafa verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda elyaf üzerinde kalan finişin %0,17 civarında olduğu tespit edilmiş ve elyafın sonraki aşamalarda kolay işlenebilmesi için uygun oran olduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında aşağıda sıralanan önemli sonuçlar elde edilmiştir:

- Bu çalışmada geri kazanılmış düşük molekül ağırlıklı polyester tekstil atıklarının molekül ağırlıklarının zincir uzatıcılar kullanılarak ekstruzyon yöntemi ile uzatılabileceği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir.
- Ekstruzyon esnasında gerçekleşecek viskoziteyi göz önünde bulundurmak için tekstil teleflerinden elde edilen granüllerden tekrardan ekstruzyon yöntemiyle granüller elde edilmiş ve 0,061 cp lik bir viskozite düşüşü gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Eriyikten lif çekme metodu için en önemli parametre olan viskozite değerindeki bu düşüş istenmeyen bir durum olup, zincir uzatıcı eklendikten sonraki viskozite artışında ne kadar yükselme olduğunu göstermek için önemli bir çalışma olmuştur.
- Tekrar işlem görmüş granüllere farklı oranlarda zincir uzatıcı eklenerek akış sürelerinin ve viskozitenin artışı gözlemlenmiştir. En iyi sonuç %0,5 oranında zincir uzatıcı eklenerek gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Denemelerin gerçekleştiği ekstruderin yapısından kaynaklı zincir uzatıcı temin edilen firmanın önerisiyle zincir uzatıcı miktarı daha fazla arttırılmamıştır. Arttırıldığı taktirde ekstruderin tek vidalı olmasından dolayı ekstruderde tıkanıklığa neden olacağı belirtilmiştir. Bu nedenle elyaf üretim esnasında da %0,5 zincir uzatıcı karıştırılarak üretilen granüller kullanılmıştır.
- Zincir uzatıcı kullanılarak üretilen granül ve PET şişe atıklarından elde edilen kırılıp yıkanmış PET çapağı eriyikten lif çekme metoduyla polyester elyaf üretmede hammadde olarak kullanılmıştır.
- Elyaf üretme prosesinin en önemli basamağı hammaddelerin kurutulma işlemidir. Kurutma sırasında yaşanan zorlukların üstesinden, kurutma süresinin

arttırılması ve sıcaklığının düşürülmesi ile gelinmiştir. Bu durum eriyikten lif çekme metoduyla iyi bir elyaf üretmek için oldukça gereklidir. Çünkü kurutulması sağlanmayan hammadde eritildiği takdirde oluşacak gazların viskoziteyi düşürmesiyle istenilen kalitede elyaf üretimi gerçekleşmeyecektir. Fakat etkili bir çözüm bulunarak, istenilen kalitede üretim yapılmıştır. PET çapağı viskozitesine uygun viskozitede zincir uzatıcı eklenerek üretilen granüller harmanlanarak üretilen polyester elyafta filament kopuşları çok düşük seviyelerde gerçekleşmiştir. Ayrıca, PET çapağının kurutma işleminde daha başarılı olmasının nedeni normal poliestere göre düşük sıcaklıkta ve daha uzun sürede kurutma yapılmasıdır. Kurutma işlemi 140 °C’de 6-8 saat yapılarak, daha başarılı bir kurutma gerçekleştirilmiştir. SSP sistemi ile vakum uygulanarak kristalize edilen zincir uzatıcı eklenerek üretilen granüllerin birbirine yapışması engellenmiştir.

- PET çapağından polyester elyaf dönüşümü esnasında üretme ve çekme bölümlerinde herhangi bir olumsuz etki ile karşılaşılmamış, elyafın olması gereken değerlerinde mukavemet, %uzama, sıcakta çekme, krimp sayısı, nem gibi önemli parametrelere güzel sonuçlar elde edilmiştir.
- PET çapağı, tekstil telefinden elde edilen granül, tekrar ısıl işlem görmüş granüllerin, bu granüllere farklı oranlarda eklenen zincir uzatıcılarla elde edilen granüllerin ve üretilen polyester elyafın karakterize işlemleri UV-Vis, FT-IR tekniklerle gerçekleştirilmiştir. UV-Vis ve FT-IR çalışmaları değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı granüllerin (2-6) spektrumlarından, pik şiddetinin, daha büyük yani daha uzun zincir yapısına sahip polimer moleküllerin oluşmasının bir sonucu olarak, başlangıç maddesi olan r-PET kırığı maddesinin (1) pik şiddeti ile karşılaştırıldığında önemli derecede arttığı görülmüştür. Başka bir deyişle, maksimum absorpsiyon şiddeti artış yönü numune (1) den numune (6) ya doğru olmuştur. İkincisi, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin maksimum absorpsiyon dalgaboyları, r-PET kırığı (1) maksimum absorpsiyon dalgaboyuna kıyasla biraz daha büyük maksimum absorpsiyon dalgaboyuna kaymıştır. Üçüncüsü, değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin (2-6) spektrumlarında gözlemlenen omuz pikleri r-PET kırığı numunesinin (1) spektrumunda

gözlemlenen omuz piklerine göre çok daha belirgin ve şiddetli hale gelmiştir. Ve zincir uzatıcı ve granül arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermiştir.

- r-PET kırığı ve değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerinin kütle kaybı miktarları ve termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle tayin edilmiştir. TGA çalışmaları termal kararlılığın r-PET kırığı (1) ve değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numunelerin (2-6 ve 9) karşılaştırılması sonucu değişik işlemlere tabi olmuş PET tabanlı numunelerinin (2-6 ve 9) r-PET kırığı (1) numunesinden biraz daha fazla kararlı olduklarını göstermiştir. Kullanılan zincir uzatıcısının (7) polimer zincirlerindeki kırık ve bozuklukları onararak polimer zincirlerinin uzatılmasını ve dolayısıyla polimer molekül ağırlığının artmasını sağladığı düşünülmektedir. Polimer zincirlerinin uzatılması ve dolayısıyla polimer molekül ağırlığının artması sonucu ise biraz termal kararlılığın artmasına neden olmuştur.
- r-PET kırığı ve değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerinden üretilen polyester elyafın morfolojik yapıları SEM cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan SEM analizleri, PET elyafları (lifleri) nin tam belirgin olarak silindirik bir şekle ve görünüme sahip olduğu ve oldukça düzenli bir yapıya ve dağılıma sahip olduklarını açıklamaktadır. Yüksek magnifikasyonda çekilmiş fotoğraflarda elyaf (lif) lerin yüzey görünümünün muntazam ve homojen bir yapı ve görünüme sahip oldukları net bir şekilde incelenmiştir.

Gelecek çalışmalarda aşağıdaki sıralanan konuların çalışılması önerilebilir:

- r-PET kırığı ve değişik işlemlere tabi olmuş PET granüllerin X-ray spektrumları ile kristal yapıları incelenebilir.
- Zincir uzatma reaksiyonunu daha etkin ve verimli kılmak amacıyla zincir uzatıcılarla birlikte uygun katalizörler kullanılarak gerçekleştirilebilir.
- Bu çalışmanın devamı niteliğinde, bu çalışmada kullanılmayan ve geri kazanılmış PET'in zincir uzatımında etkili olduğu bildirilen farklı zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı kimyasalların polyester atıklarının üzerindeki etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası.
- [2] MEGEP (Meslekî Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi). (2006). Polimerlerin Fiziksel Özellikleri.
- [3] Akkurt, S. (1991). Plastik Malzeme Bilgisi. Birsan Yayınevi, İstanbul.
- [4] Van Der Vegt, A. K. (2002). From Polymers To Plastics. Delft University Press, Delft.
- [5] Saçak, M. (2004). Polimer Kimyası. Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.
- [6] Woebcken, W. (1995). International Plastics Handbook. Hanser, Munich.
- [7] Smith, W. F. (2001). Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. Literatür, İstanbul.
- [8] Pehlivan, E., Ünal, S., Tunçsiper, B. (2004). Plastik Ambalaj Malzemelerinin Hayatımızdaki Yeri ve Bunların geri kazanılması ve Azaltımında Çağdaş Yöntemler. Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Sempozyumu, 114-128, Mersin.
- [9] Gavela, S., Sarakosta C., Nydriotis, C., Kaselouri-Rigopoulou, V., Kolias, S., Tarantılı, P. A., Magoulas, C., Tassios, D., Andreopoulos, A. (2004). A Study of Concretes Containing Thermoplastic Wastes as Aggregates. Conference on the Use of Recycled Materials in Building and Structures, Barcelona.
- [10] Paci, M., La Mantia, F. P. (1999). Influence of Small Amounts of Polyvinylchloride on the Recycling of Polyethyleneterephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 11-14.
- [11] Singh, B. P. (1998). Wetting Mechanism in the Flotation Separation of Plastics, *Filtration & Separation*, 525-527.
- [12] Alp, S. (2003). İstanbul Ticaret Odası Plastik Sektör Raporu, İstanbul.
- [13] Url-4 <<http://www.kimyamuhendisi.com>>, alındığı tarih 09.01.2010.
- [14] Pehlivan, E., Ünal, S., Tunçsiper, B. (2004). Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Sempozyumu Bildiri Kitabı, 114-127, Mersin.
- [15] Öztürk M. (2001). Plastikler ve Geri Kazanılması. YTÜ İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

- [16] Güler Ç., Çobanoğlu Z. (1997). Plastikler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. Sağlık Bakanlığı TSH Genel Müdürlüğü, No: 46. ISBN: 975-8088-51-3, Ankara.
- [17] Shen, H., Pugh, R. J., Forssberg, E. (2002). Floatability, Selectivity and Flotation Separation of Plastics by Using a Surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **196**, 63–70.
- [18] Marques, G. A., Tenório, J. A. S. (2000). Use of Froth Flotation to Separate PVC/PET Mixtures, *Waste Management*, **20**, 265-269.
- [19] Mu, L. and Feng, S. (2003). A novel controlled release formulation for the anticancer drug paclitaxel (Taxol®): PLGA nanoparticles containing vitamin E TPGS. *Journal of controlled release*, **86(1)**, 33-48.
- [20] Hard D.J. (2001). Best Practices and Industry Standards in PET Plastic Recycling.
- [21] Sevensan, F. (2007). Pet ve geri dönüşüm makalesi. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni.
- [22] Lüy. E., Varınca, K., Kemirtlerk, A.(2007). AB sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sempozyumu TÜRKAY, Katı Atık Geri Kazanım Örneği İstanbul, Yıldız Tek. Ün. İstanbul.
- [23] Anonymous, 2012. http://www.adametal.com.tr/elite_html_content_page.swf Erişim Tarihi: 22.03.2017.
- [24] Anonim, 2009b. http://www.cevreorman.gov.tr/atik_01.htm.
- [25] Sevensan, F., Vaizoğlu, S. A. (2007). Pet ve Geri Dönüşümü, TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, **6(4)**, 307–312.
- [26] Welle, F. (2011). Twenty Years of PET Bottle to Bottle Recycling-An Overview. *Resources, Conservation and Recycling*, **55**, 865-875.
- [27] Margolis, J. M. (1985). Engineering Thermoplastics: Properties and Applications, Marcel Dekker, New York, USA.
- [28] Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, **41(9)**, 1453-1477.
- [29] Otton, J. (1989). Investigation of the formation of poly(ethylene terephthalate) with model molecules. III. Metal-catalyzed esterification and alcoholysis reactions: influence of the structure of the reactants and of the nature of the reaction medium. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry.*, **27(11)**, 3535-3550.

- [30] Culbert, B., & Christel, A. (2004). Continuous Solid-State Polycondensation of Polyesters in Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Polyesters, Eds: Scheirs J. & Long T. E. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- [31] Rajakutti, A. (2012). Master Thesis. Static and Dynamic Mechanical Properties of Amorphous Recycled Poly-(Ethylene Terephthalate), Anna University, India.
- [32] PET Dönüştürücüler Derneği, (2014). PET Atıkların Sadece %15'i Toplandı, Retrieved Nov 17, 2014 from http://www.polietder.org.tr/?page_id=60.
- [33] Anabal, F. Y. (2007). Yüksek Lisans Tezi. PET Atıkların Endüstride Değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Turkey.
- [34] Wang, Y. (2006). Chapter 1. Introduction, in "Recycling in Textiles", Ed. Wang Y., Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK.
- [35] Qin, Y. (2014). Global Fibres Overview, Synthetic Fibres Raw Materials Committee Meeting at APIC, Pattaya, Thailand.
- [36] The Global Fiber Market, (2014), <http://www.lenzing.com/en/investors/equitystory/global-fiber-market.html>, erişim tarihi: 10.06.2017.
- [37] Plastik & Ambalaj. (2016). Teknolojisi Plastik, Ambalaj, Makina ve Kalıp Sektörünün Aylık Teknik Dergisi. Katı Hal Polikondensasyonu ile Şişeden Şişeye PET Geri Dönüşümü, Retrieved Nov 7, 2017 from <http://www.plastik-ambalaj.com/tr/plastik-ambalaj-makale/1559-kat-hal-polikondensasyonu-ile-siseden-siseye-pet-geri-doenuyesuemue>.
- [38] İhracatçı birlikleri Kayıt rakamları/Eylül 2017.
- [39] Goodship V. (2007). Introduction to Plastic Recycling, Smithers Rapra Technology Limited, 174p.
- [40] Awaja, F., Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, **41**, 1453-1477.
- [41] Mennan Makine, Established 2010. Mennan Makina Sanayi ve Ticaret Ltd.Şti., Gaziantep, Turkey, Retrieved Nov 7, 2016 from http://www.mennanmakina.com/mennan/kesikelyafuretim_teknik.html.
- [42] Savasçı, Ö., Uyanık, N., Akovalı, G. (1998). Plastikler ve Plastik Teknolojisi, Çantay Kitabevi, 326-351, 448, İstanbul.
- [43] Konkol L. (2004). Contaminant Levels in Recycled Pet Plastic. A thesis of Doctor of Philosophy. Environment and Biotechnology Centre Swinburne University of Technology Victoria 3122. Australia.

- [44] Begley TH., McNeal TP., Biles JE., Paquette KE. (2002). Evaluating the Potential for Recycling all PET Bottles into new Food Packaging. *Food Addit Contamination*, 19 Suppl:135-43.
- [45] Anonymous, 1994. The Fiber Spinning Research Group School of Textiles, Fiber and Polymer Science. 1994. Drying of Poly (ethylene Tereaphtalate) For Fiber Spinning: Rationale, Methods and Technical Aspects. IFJ, April, 24-32.
- [46] Kim, Y., Connell, H., Kozar, J.M. (2014). Environmentally Sustainable Clothing Consumption: Knowledge, Attitudes, and Behavior, in “Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing - Environmental and Social Aspects of Textiles and Clothing Supply Chain”, Ed: Muthu S.S., Springer Science-Business Media, Singapore.
- [47] Cuc, S., Vidovic, M. (2011). Environmental Sustainability through Clothing Recycling, *Operations and Supply Chain Management*, **4**, 2/3, 108-115.
- [48] “Geri Dönüşüm Çevreci Girişim” (2006). Bursa Ticaret ve Sanayi Odası Aylık Yayın Organı, Bursa Ekonomi, Sayı 224, Bursa.
- [49] Eryuruk, S.H. (2012). Greening of the Textile and Clothing Industry, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **20**, 6A(95), 22-27.
- [50] Scheirs J. (1998). Polymer recycling, science, technology and application, John Wiley and Sons Ltd.
- [51] Karayannidis G. P., Psalida E. A. (2000). Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2*-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science* **77**, 2206–2211.
- [52] Srithep Y. (2011). Processing and Characterization of Recycled Poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, Thermoplastic Elastomer, and/or Poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 1023–1032.
- [53] Cavalcanti F. N., Teofilo E. T., Rabello M. S., Silva S. M. L. (2007). Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. *Polymer Engineering and Science*, **47(12)**, 2155–2163.
- [54] Villalobos, M., Awojulu, A., Greeley, T., Turco, G., & Deeter, G. (2006). Oligomeric Chain Extenders for Economic Reprocessing and Recycling of Condensation Plastics. *Energy*, **31**, 3227–3234.
- [55] Scheirs J., Long T. E. (2003). Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, 1st ed., John Wiley & Sons, Sussex.

- [56] Torres N., Robin J. J., Bountvin B. (2001). Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. *J. Appl Polym Sci.*, **79**, 1816–24.
- [57] Dias M. (2004). Transesterification reactions in triphenyl phosphite additivated poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends. *Polymer Engineering & Science*, **40(8)**, 1777–1782.
- [58] Gary M.L., Donald L., Pavia, George S.K., James R.V. (2008). *Spectroscopy* 4th Edition.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı ve Soyadı: Amine ÇİÇEK
Uyruğu: T.C.
Doğum yeri ve Tarihi: Mersin, 26.08.1989
Email: aminecicekk@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Mezun olduğu okul	Mezuniyet yılı
Lise	Mine Günaştı Lisesi	2007
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Bölümü	2013
Yüksek Lisans	Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümü	2018

BİLDİRİLER

1. **A.Cicek**, H.Zengin, G.Zengin, “Recovery of Polyethylene Terephthalate (PET) Based Waste Polymers, Polyester Fiber Production Phases, And Chemical And Chain Extenders,” International Engineering, Science and Education Conference,” Dicle University, Diyarbakır, Turkey, December 1-3, 2016, (INESEC 2016) (2016).
2. **A.Cicek**, H.Zengin, G.Zengin, “Polyethylene Tereftalate (PET) Polymer Waste Recovery, Polyester Fiber Production and Energy Conservation,” “2nd International Energy and Engineering Conference” Gaziantep University, Gaziantep, Turkey, 12-13 October 2017, (UEMK 2017) (2017), P100817-4.