



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PET HARMANLARININ HAZIRLANMASI VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dilek GÜL SABUNCUOĞLU

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıkladın. tarihinde aşığıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca anlayışı, bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, çalışmalarına değer katan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ali DURMUŞ'a, ve değerli bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Mine Begüm ALANALP ve Doç. Dr. Alper KAŞGÖZ'e ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli iş yerim LARPLAST ailesine teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca manevi olarak yanımda olan bütün arkadaşlarıma ve sevgili eşim Cem SABUNCUOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da her zaman yanımda olup, sevgi ve destekleriyle beni asla yalnız bırakmayan, sevgili aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2022

Dilek GÜL SABUNCUOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)	2
2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT KULLANIM ALANLARI	7
2.3. POLİETİLEN TEREFTALAT AMBALAJLAMA	8
2.4. POLİMER HARMANLARI VE YÖNTEMLERİ	10
2.5. UYUMLU VE UYUMSUZ POLİMER HARMANLARI.....	11
2.5.1. Polimerlerin karışılabilirliği	12
2.6. PET HARMANLARI KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	14
2.7. TEST YÖNTEMLERİ.....	16
2.7.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	16
2.7.2. Dinamik Mekanik Analizör (DMA).....	17
2.7.3. X-Işını Kırınımı (XRD).....	18
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	20
3.1. KULLANILAN MALZEMELER	20
3.2. NUMUNE HAZIRLAMA	20
3.3. ISIL ANALİZ.....	21
3.4. VİSKOELASTİK ÖZELLİKLER	23
4. BULGULAR.....	24
4.1. ISIL ANALİZ.....	24
4.2. VİSKOELASTİK ÖZELLİKLER	30
4.3. MİKROYAPI ÖZELLİKLERİ	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	40

KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	47



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Polietilen tereftalat'ın tekrarlanan birimi.....	2
Şekil 2.2: Polietilen tereftalat sentezi.....	3
Şekil 2.3: Polietilen tereftalat'ın moleküler yapısı.....	4
Şekil 2.4: PET'in geri dönüşüm sembolü.....	5
Şekil 2.5: 2019 yılında dünya genelinde PET'in ambalaj tüketiminin son kullanım sektörüne göre dağılımı.....	9
Şekil 2.6: Polimer harmanlarının şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7: XRD cihazının çalışma prensibi.....	19
Şekil 3.1: Lab. ölçekli tek vidalı ekstruder hattı.....	20
Şekil 3.2: Test parçalarının şekillendirildiği sıcak ve soğuk preslerin fotoğrafı.....	21
Şekil 3.3: Sıcak ve soğuk preslerde hazırlanan film numuneleri.....	21
Şekil 3.4: DSC cihazının fotoğrafı.....	21
Şekil 3.5: DMA cihazının fotoğrafı	23
Şekil 4.1: PET ve 3 farklı PET-G'ye ait ilk ısıtma eğrileri.....	24
Şekil 4.2: PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren harmanlara ait ilk ısıtma eğrileri...25	25
Şekil 4.3: %100 PET, %10, %20, %30 ve %100 GP 9480 içeren numunelere ait ilk ısıtma eğrileri.....	26
Şekil 4.4: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren harmanlara ait soğutma eğrileri.....	27

Şekil 4.5: %100 PET ve %10, %20, %30 GP 9480 içeren numunelere ait soğutma eğrileri.....	27
Şekil 4.6: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren harmanlara ait ikinci ısıtma eğrileri.....	28
Şekil 4.7: %100 PET ve %10, %20, %30 GP 9480 içeren numunelere ait ikinci ısıtma eğrileri.....	29
Şekil 4.8: %100 PET numunesine ait E', E'' ve tanδ - sıcaklık eğrileri.....	31
Şekil 4.9: %100 1501HF numunesine ait E', E'' ve tanδ - sıcaklık eğrileri.....	31
Şekil 4.10: %100 TX 1001 numunesine ait E', E'' ve tanδ - sıcaklık eğrileri.. ..	32
Şekil 4.11: %100 GP 9480 numunesine ait E', E'' ve tanδ - sıcaklık eğrileri.	32
Şekil 4.12: %100 PET, %100 1501 HF ve %30 1501 HF numunelerine ait E'- sıcaklık eğrileri.....	33
Şekil 4.13: %100 PET, %100 TX 1001 ve %30 TX 1001 numunelerine ait E'- sıcaklık eğrileri.....	34
Şekil 4.14: %100 PET, %100 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait E'- sıcaklık eğrileri.	34
Şekil 4.15: %100 PET, %100 GP 9480, %10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait E'- sıcaklık eğrileri.....	35
Şekil 4.16: %100 PET, %100 1501 HF ve %30 1501 HF numunelerine ait tanδ - sıcaklık eğrileri.	36
Şekil 4.17: %100 PET, %100 TX 1001 ve %30 TX 1001 numunelerine ait tanδ - sıcaklık eğrileri.....	36
Şekil 4.18: %100 PET, %100 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait tanδ - sıcaklık eğrileri.	37

Şekil 4.19: %100 PET, %100 GP 9480, %10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.....37

Şekil 4.20: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere XRD desenleri...38

Şekil 4.21: %100 PET, %10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine XRD desenleri.....39



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: PET'in genel özellikleri.....	5
Tablo 4.1: Hazırlanan tüm örneklerin non-izotermal koşullardaki ilk ısıtmaya ve soğutmaya ait erime ve kristallenme verileri.....	29
Tablo 4.2: Hazırlanan tüm örneklerin non-izotermal koşullardaki ikinci ısıtmaya ait erime ve kristallenme verileri.....	30
Tablo 4.3: Hazırlanan örneklerin E' - sıcaklık ve tan δ - sıcaklık eğrilerine göre T _g değerleri...	38

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_p	: Isı kapasitesi
E'	: Depolanan modül (çekme)
E''	: Kayıp modül (çekme)
S_m	: Karışımın entropisi
$Tan\delta$: Faz farkı
ΔH_{m1}	: Birinci ısıtmadaki erime entalpisi (J/g)
ΔH_{m2}	: İkinci ısıtmadaki erime entalpisi (J/g)
ΔH_{cc}	: Soğuk kristallenme entalpisi (J/g)
ΔH_{mc}	: Eriyik kristallenme entalpisi (J/g)
ΔH_m^0	: %100 kristalin polietilen tereftalatın erime entalpisi (140 J/g)
T_{onset}^{cc}	: Soğuk kristallenme pik başlangıç sıcaklığı
T_{peak}^{cc}	: Soğuk kristallenme pik tepe sıcaklığı
T_{onset}^{mc}	: Eriyik kristallenme pik başlangıç sıcaklığı
T_{peak}^{mc}	: Eriyik kristallenme pik tepe sıcaklığı
T_m^1	: Birinci erime pik tepe sıcaklığı
T_m^2	: İkinci erime pik tepe sıcaklığı
X_c	: Kristalizasyon oranı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
ΔG_m	: Gibbs serbest enerjisi

Kısaltmalar	Açıklama
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DMT	: Dimetil tereftalat
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
E-EA-MAH	: Etilen-etil-akrilat maleik anhidrit terpolimeri
EG	: Etilen glikol
E-MA-GMA	: Etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat terpolimeri
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

PEICT	: Poli(etilen glikol-1,4-sikloheksan)
PET	: Poli(etilen tereftalat)
PET-G	: Poli(etilen tereftalat) glikol
PEN	: Poli(etilen naftalat)
PLA	: Polilaktik asit
PPE	: Polifenil eter
PS	: Polistiren
SAN	: Poli(stiren-ko-akrilonitril)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMA	: Poli(stiren-ko-meleik anhidrit)
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TFA	: Tereftalik asit
TGA	: Termogravimetrik analiz
TPE	: Termoplastik elastomer
XRD	: X-ışını kırınımı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PET HARMANLARININ HAZIRLANMASI VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Dilek GÜL SABUNCUOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ

Bu tez çalışmasında, polietilen tereftalat (PET), ve üç farklı tip polietilen tereftalat glikol (PET-G) kullanılarak PET harmanları hazırlanmış ve kullanılan PET-G'lerin PET'in camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime ve kristalizasyon gibi özelliklerine etkileri incelenmiştir. PET-PETG harmanları laboratuvar ölçekli tek vidalı ekstruderde, eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Harmanların erime ve kristallenme davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), viskoelastik davranışları dinamik mekanik analiz (DMA), mikro-yapısal özellikleri ise X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ile gerçekleştirilen testler ile incelenmiştir.

Elde edilen bulgulara göre, her üç tip PET-G ilavesinin PET'in erime sıcaklığını düşürdüğü, bu etkinin GP 9480 ile hazırlanan numunede belirgin olduğu görülmüştür..

Diğer yandan, her üç tip PET-G ilavesinin; PET'in hem soğuk kristallenmesini hem de eriyikten kristallenmesini zorlaştırdığı, 1501 HF'nin PET'in soğuk kristallenmesini engellediği, yüksek oranda GP 9480 ilavesinin ise kristallenme oranını arttırdığı bulunmuştur.

Harmanların katı-hal viskoelastik davranışlarının incelenmesinde; GP 9480 ilavesi ile, harmanda tek bir T_g belirlenmiş olup, bu T_g değeri PET ve GP 9480'in T_g 'leri arasında bir değere sahiptir. 1501 HF ve TX 1001 kullanılması durumunda ise, uyumsuzluğa da işaret eden hem PET hem de PET-G'lerin camsı geçiş sıcaklığı değerlerine yakın iki ayrı T_g belirlenmiştir.

Farklı oranlarda (%10, %20, %30) GP 9480 içeren PET/PET-G harmanları için; bileşimdeki PET-G oranı arttıkça, PET'in erime sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara kaydığı, camsı geçiş sıcaklığının ise PET-G oranı ile önemli ölçüde değişmediği gözlemlenmiştir.

Eylül 2022, 63 sayfa.

Anahtar Kelimeler: Polietilen tereftalat, Eriyik harmanlama, PET-G, Kristallenme.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

Dilek GUL SABUNCUOGLU

PREPARATION OF PET BLENDS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ahmet KASGOZ

In this thesis, polyethylene terephthalate (PET) and three different types of polyethylene terephthalate glycol (PET-G) blends were prepared and the effects of PET-G types on thermal properties such as glass transition temperature (T_g), melting and crystallization behaviors were investigated. PET-PETG blends were prepared by melt blending method in a laboratory scale single-screw extruder. Melting and crystallization behaviors of the blends were studied by differential scanning calorimetry (DSC), viscoelastic behaviors were examined by dynamic mechanical analysis (DMA) and micro-structural properties of samples were examined by X-ray diffraction (XRD) methods.

According to the results, it was observed that all three types of PET-G additions decreased the melting temperature of PET, and this effect was evident in the sample prepared with GP 9480.

On the other hand, it was found that all three types of PET-G addition made both cold and melt crystallization of PET difficult, and the 1501 HF type hindered cold crystallization of PET, the relatively high amount of GP 9480 increased the degree of crystallization.

According to the solid-state viscoelastic measurement results of the samples, it was found that the glass transition temperature of PET increased with the addition of PET-G, and this increase was the most pronounced for the blends prepared with GP 9480.

For PET/PET-G blends containing GP9480 in different ratios (10%, 20%, 30%), it was observed that increase in the amount of PET-G shifted the melting temperature of PET to lower temperatures, while the glass transition temperature did not change significantly.

September 2022, 63 pages.

Keywords: Polyethylene terephthalate, Melt blending, PET-G, Crystallization.



1. GİRİŞ

Polietilen tereftalat (PET), etilen glikol'ün tereftalik asit veya dimetil tereftalat ile olan reaksiyonları ile sentezlenmektedir. PET, düşük maliyet, geri dönüştürülebilirlik, termal ve mekanik özellikleri, şeffaflığı, su direnci, yüksek mukavemet/ağırlık oranı gibi özellikleri sayesinde en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir (Masmoudi vd., 2018).

Bu yarı kristalin polimerin ana uygulamaları, tekstil endüstrisi, içecek şişeleri ve gıda kaplarıdır (Geyer vd. 2017).

PET, paketlenme endüstrisinde de yaygın olarak kullanılan polimerdir. Bu bağlamda Westerhoff vd. (2008) araştırmasında PET'in kullanım alanlarını; salata sosları, fıstık ezmesi, yemeklik yağlar, gargara, şampuan, sıvı el sabunu, cam temizleyicisi, hatta tenis toplarının paketlenmesinde de kullanıldığı yönünde ifade etmiştir.

Polimer harmanlama, farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak için birlikte harmanlanmış iki veya daha fazla polimerin (homopolimerler veya kopolimerler) makroskopik olarak karışımı olarak nitelendirilmektedir (Bedia vd., 2001). Günümüzde teorik ve pratik önemlerinden dolayı bu karışımlar üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır (Karadağ, 2014). Polimer harmanları hazırlarken, polimerlerin karıştırılma işlemi oldukça önemlidir ve birçok özellik karıştırma işlemine bağlıdır. Reaktif fonksiyonel gruplar içeren iki polimer, diğer katkı maddeleri katılmadan önce çok iyi karıştırılmalıdır.

PET harmanlamada farklı teknikler uygulanmaktadır. Bu teknikler (1) eriyik karıştırma, (2) çözelti karıştırma, (3) lateks karıştırma, (4) kısmi blok veya aşırı kopolimerizasyonu ve (5) iç içe geçmiş polimer ağlarının (IPN) hazırlanmasıdır. Ayrıca polimerlere ilişkin farklı test yöntemlerinin de olduğu ilgili literatür çalışmalarında yer almaktadır.

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda, polietilen tereftalat ve üç farklı PET-G'nin farklı oranlardaki harmanları, eriyik şekillendirme yöntemi ile tek vidalı ekstruder cihazında hazırlanmıştır.

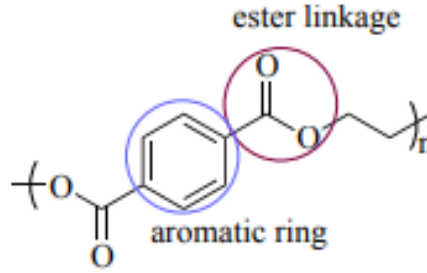
Hazırlanan örneklerin bazı özellikleri; diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), dinamik mekanik analizör (DMA) ve x-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilen testler ile belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.POLİETİLEN TEREFTALAT

Polietilen tereftalat, polimer ailesine ait yarı kristalin bir poliesterdir. PET, mekanik, termal, kimyasal direnç ve boyutsal kararlılık gibi özellikleri ile bilinmektedir (Potocnik, 2020). Üstün özellikleri kristallenebilen yapılarından kaynaklanmaktadır (R. de P. Daubeny and C. W. Bunn., 1954).

PET'in yinelenen birimi aromatik bir halkadan ve bir ester bağıyla bağlı kısa bir alifatik zincirden oluşur. Aromatik halkalardaki elektron hareketleri, π - π yığılı olarak adlandırılan birbirleri ile yaklaşmasına yol açar ve iki karbon arasındaki aromatik halkalar polimer zincirinin esnekliğine izin vermez. Bu nedenle, π - π yığılı ve sınırlı hareketlilik kristallliği artırır (Ünal, 2016). Şekil 2.1'de PET'in tekrarlanan birimi gösterilmiştir.



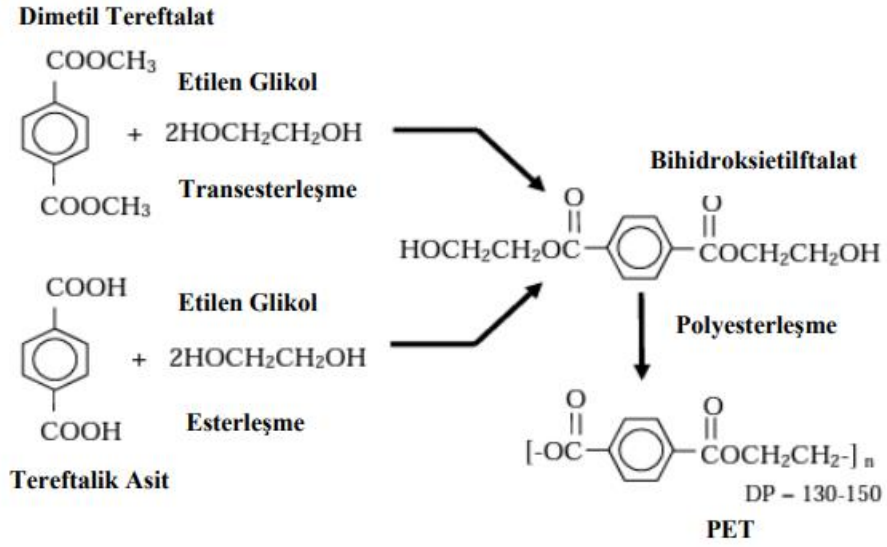
Şekil 2.1: Polietilen tereftalat'ın tekrarlanan birimi.

Carothers, lif üretmek için ilk kez adipik asit ve etilen glikol kullanarak doğrusal alifatik poliesterler sentezlemiştir. Bu çalışmalar, lif üretmek için uygun olmayan düşük mol kütleli, düşük oranda kristalitellenen ürünler ile sonuçlanmıştır.

Çalışmalarını ester-değişim tepkimelerine yönlendiren Carothers, etilen glikol ve dimetil tereftalat arasında iki aşamalı ester değişim tepkimesi PET sentezinde kullanılan yöntemi geliştirmiştir (Saçak, 2008).

PET, etilen glikol (EG) ve tereftalik asit (TFA) veya dimetil tereftalat (DMT) arasındaki polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenir.

Dimetil tereftalat ve etilen glikol ile PET sentezi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, etilen glikol fazla alınır ve kalsiyum asetat ve antimon trioksit gibi katalizörler ile 200 °C civarında ester-değişim (transesterifikasyon) tepkimesiyle dimerler, bihidroksietilftalat elde edilir. Ortamda bulunan -OH son grupları taşıyan düşük mol kütleli poliesterler de meydana gelir. Tepkime yan ürünü metanol sistemden sürekli uzaklaştırılır. İkinci aşamada, sıcaklık 238 °C civarına artırılarak ester-değişim tepkimesi sürdürülür ve kondensasyon tamamlanır. Bu aşamada tepkime yan ürünü etilen glikoldür. Tepkime denge üzerinden ilerlediğinden yan ürün etilen glikol kontrollü şekilde uzaklaştırılır (Saçak, 2008). Şekil 2.2’de PET sentezi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.2: Polietilen tereftalat sentezi.

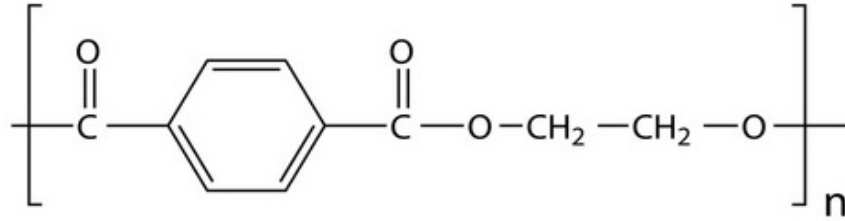
PET, tereftalik asit ve etilen glikol ile esterleşme tepkimesiyle de sentezlenebilmektedir.

Esterifikasyon reaksiyonu ile transesterifikasyon reaksiyonu arasında PET'in genel sentezini etkileyen bazı farklılıklar vardır.

Transesterifikasyon reaksiyonları Zn, Mn, Cd, Pb, Ca, Mg gibi metal asetat katalizörlerine ihtiyaç duyarken, esterifikasyon reaksiyonlarında tereftalik asit'in asit işlevselliği reaksiyonu katalize edebilir. Esterleşme reaksiyonunda etilen glikol'ün yanında su açığa çıkarken, transesterifikasyon reaksiyonunda metanol ortamda oluşmaktadır. Metanol'un daha uçucu olması ve reaksiyonu hızlandırmasına rağmen, su ile işlem daha kolaydır (Toufaili F. A. E., 2006).

Tereftalik asit saflığı yeterince sağlanamadığı için, uzun seneler bu yöntem kullanılmamıştır. Kuvvetli hidrojen bağları sebebiyle, kaynama noktası fraksiyonlu destilasyon için yüksektir, dimetil tereftalat ise destilasyon ile saflaştırılabilmektedir.

Tereftalik asitin yeterli oranda saflaştırılabilmesiyle, ilk kez Amerika'da bu yöntem ile sentezleme başlamıştır (Dacron). Günümüzde ise her iki yöntem ile de PET sentezi yapılmaktadır. PET'in moleküler yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3: Polietilen tereftalat'ın moleküler yapısı.

Kimyasal Formülü: (C 10 H 8 O 4) n

PET'in genel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Yüksek erime noktası gibi belirli özellikler, PET'i farklı endüstriyel uygulamalar için kullanışlı hale getirir (R. de P. Daubeny & C. W. Bunn., 1954).

Tablo 2.1: PET'in genel özellikleri.

ÖZELLİK	POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)
Yoğunluk (gr/mL)	1,33-1,38 gr/mL
Kullanılabilir Max. Sıcaklık (°C)	60 °C
Sertlik Derecesi	Orta
Erime Sıcaklığı (°C)	255-265 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg)	69-115°C
Tane Boyutu (max.)	0,3 mm

PET, doğal haliyle oldukça esnek ve renksiz bir yapıya sahiptir, nasıl işlendiğine bağlı olarak, yarı sert ila sert olabilmektedir (Orhan, 2012).

PET, geri dönüşümü sayesinde eritilerek birçok kez yeniden kullanılabilir (Tayyar & Üstün, 2010). Geri dönüşüm sembolü Şekil 2.4'de verilmiştir.

**Şekil 2.4:** PET'in geri dönüşüm sembolü.

Açıklamalar doğrultusunda polietilen tereftalat'ın çeşitli avantajlarının bulunduğu bilinmektedir. Bu avantajlar Nistico (2020) araştırmasında şu şekilde açıklanmıştır:

1. Kolaylıkla temin edilebilir ve nispeten ucuz olması,
2. Yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahip olması,
3. Neme karşı fazlasıyla dayanıklı olması,
4. Organik madde ve suya karşı mükemmel kimyasal dirence sahip olması,

5. Kırılğan olmaması, fazlasıyla dayanıklı bir yapıya sahip olması,
6. Kolayca geri dönüştürülebilir olması, bir dizi yıkama işlemi gerçekleştirilerek yeniden kullanılabilir olması,
7. Ambalaj üretimi konusunda oldukça şeffaf olması.

Ancak PET'in özellikleri arasında önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Bu durum Sako vd., (1997) araştırmasında; PET oksidasyona karşı fazlasıyla hassas bir yapıya sahiptir, şeklinde ifade etmiştir. Örneğin alkol üretimine kullanılan şişeler PET kullanılarak yapılmamaktadır. Bunun sebebi ise oksidasyona karşı hassas olması ve bu sebeple raf ömrünü kısaltmasıdır. Bir diğer dezavantaj ise Bektemirova & Shapovalova (2018) araştırmasında; parçalanması zor olması nedeniyle biyolojik bozulmaya karşı dirençli bir yapıya sahip olması olarak ifade edilmiştir. Bu kapsamda doğaya atılan PET'in uzun seneler sonra bile çözünmediği ve kirliliğe sebep olduğu yönü karşımıza çıkmaktadır.

Bununla birlikte, PET'in yüksek erime sıcaklığı nedeniyle zayıf işlenebilirliği gibi bir diğer dezavantajı da vardır. Genel olarak, kopolimerizasyon kristallığı, morfolojiyi, erime sıcaklığını (T_m), camsı geçiş sıcaklığını (T_g) vb. modifiye etmenin basit bir yolunu sağlar. Ancak, belirli bir özelliği değiştirmek için kopolimerizasyonun kullanılması, her zaman istenilmeyen bir şekilde diğer özellikleri de değiştirebilir.

PET, termoplastik bir polimerdir; bu nedenle uygulama alanına ve nihai ürünün gereksinimlerine göre modifiye edilebilir. Molekül ağırlığı ve kristallik derecesi değiştirilecek iki ana parametredir.

Polimer zincirlerinin oryantasyonu, mekanik germe veya termal kristalizasyon ile düzenlenebilir. Polimer zincirleri bir yönde (lifler için) veya iki yönde (film ve levhalar için) gerilebilmektedir. Polimer gerilirken hızlı bir şekilde soğutulursa; zincirler, oryantasyonları bozulmadan dolayı donmaya başlamaktadır. Herhangi bir sorun yaşamadan elde edilen PET, gerilmiş biçimde ayarlandığında, malzeme son derece sağlam bir hal almaktadır (Gökkurt vd., 2017; Ji, 2013).

2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT KULLANIM ALANLARI

Polietilen tereftalat (PET), dünyada kullanılan en önemli plastiklerden birisidir. PET'in kullanım alanları paralelinde çalışmalar incelendiğinde; PET'in oldukça yaygın bir kullanım alanına sahip olduğu ve farklı birçok sektörde kullanıldığı bilinmektedir (Kamali vd., 2019; Gürü vd., 2014; Ji, 2013; Wegelin vd., 2001).

Üstün netlik niteliğine sahip olan PET, dayanıklılığı ön planda olan şeffaf görünümlü ambalajlar için sıklıkla kullanılmaktadır. Üstün bariyer özelliği, gıda paketlenme uygulamaları için uygun bir yapıya sahip olduğu açıklanmıştır (Orhan, 2012).

PET'in kararlı olduğunda yarı kristal bir forma sahip olduğu da bilinmektedir. PET, kullanımında en yaygın uygulamanın ise, hafif olması sebebiyle sert ve esnek ambalajlama olduğu gözlemlenmektedir (Kamali vd., 2019).

PET, mükemmel termal ve mekanik özellikler, yüksek kimyasal direnç ve düşük gaz geçirgenliği sayesinde, sentetik elyaflar, gıda ambalajı, içecek şişeleri ve mühendislik plastikleri bileşeni olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Wellen & Canedo, 2015). Ayrıca kumaşlarda, film sektöründe, otomotiv endüstrisinde, elektronik alanında da kullanılmaktadır (Potocnik, 2020).

PET'in tekstil endüstrisinde kullanıma ilişkin çalışmalar incelendiğinde; PET'in kullanım alanları tekstil endüstrisinde farklı şekillerde yer aldığı gözlemlenmiştir. Polyester kumaşlar; sağlam, esnek ve pamuğa göre çekmeyi önlediği ilgili araştırmalarda belirlenmiştir. Ayrıca, kaliteli ürünler üretilmesini sağlamak için malzemeler hafif, sürtünmeye ve yırtılmaya karşı dayanıklı olduğu ve bu yönüyle de PET/Poliester masterbatch kullanımının, ürünlerin verimini ve dayanıklılığını artırmaya yardımcı olduğu da bir diğer araştırma sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Açıklanan bu bağlamda PET'in plastik işleyicilerin imalatta daha fazla kar elde etmesi için popüler bir katkı maddesi haline geldiği gözlemlenmektedir (Kumurtaşlı & Avinç 2020).

Ek olarak, PET iyi elektriksel özelliklere sahiptir, bu nedenle yüksek dielektrik mukavemeti, neme karşı direnç göstermesi ve termal olarak kararlı olması nedeniyle yalıtım malzemeleri olarak kullanılabilir (L. H. Buxbaum, 1968).

2.3. POLİETİLEN TEREFTALAT AMBALAJLAMA

Toplumların gelişimi ile birlikte güvenilir ve uygun gıda saklama, raf ömrü ve ürün kalitesini sağlama, bozulmayı önleme adına ciddi bir talep ortaya çıkmıştır. Çünkü oksidasyon, oksijen ve nem girdisi kaynaklı tat bileşenleri ürün kalitesinin düşmesindeki temel faktörlerdir (Miller KS, vd. 1997).

Plastikler, tokluk, hafiflik ve yüksek düzeyde dayanıklılık sergileyen ve ambalaj tasarım çeşitliliği sayesinde geleneksel cam ve metal'e rekabetçi bir alternatif olarak seçilmiştir (Leelaphiwat, vd. 2018).

PET, küresel kapsamda kullanılan en yaygın geri dönüştürülebilir plastik olarak karşımıza çıkmaktadır. PET ile üretilen ambalajlar, farklı ürün veya marka estetiğine uyacak şekilde baskılı tasarımlar veya efektlerle de kolay bir şekilde dekora edilebilmektedir (Nistico, 2020).

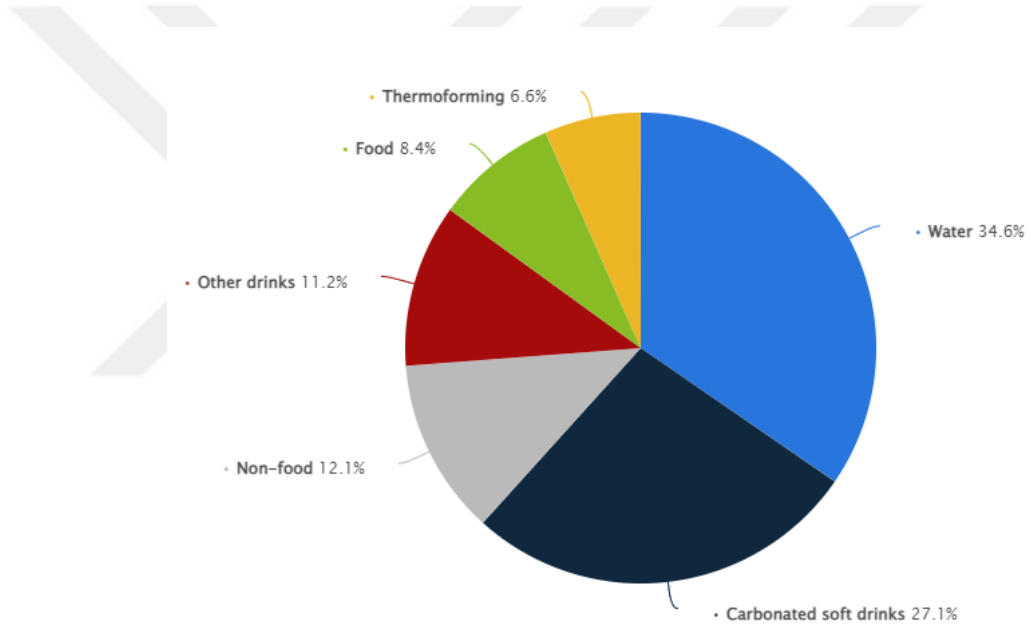
PET'lere ilişkin olarak bazı araştırmacıların, PET'in bir kimyasal bir ürün olması ve gıdalara temas etmesi gibi sebeplerden dolayı zehirli olma ihtimali üzerinde tartışmış oldukları ve çok sayıda araştırmalar yaptıkları gözlemlenmektedir (Geçkil vd., 2020; Orhan, 2012; Tayyar & Üstün, 2010). Belirtilen araştırma ve tartışmalar sonucunda PET, gıda ve içecek ambalajlarında yaygın bir şekilde kullanılmış ve sağlık otoriteleri tarafından güvenli plastik olarak kabul edilen bir malzeme olmuştur. PET'in cama benzer bir yapıda olduğu ve tıpkı cam gibi oldukça hijyenik olduğu konuları üzerinde duran Sako vd. (1997), PET'in oluşabilecek bakteri ve diğer mikroorganizmaların saldırılarına karşı oldukça dirençli bir yapıya sahip olduğunu ifade etmiştir. PET'in bir diğer özelliğinin ise, yiyecek ve içecekler ile reaksiyona girmemesi ve bu yönüyle de yiyecek ve içeceklerle doğrudan temas ettiğinde bile biyolojik olarak herhangi bir bozulma yaşamaması olarak açıklanmıştır (Acar, 2003).

PET koruyucu özellik (bariyer benzeri) göstermektedir. PET'in diğer ambalaj malzemelerinin (örneğin karton) aksine, kutuların neme maruz kaldıklarında formlarını ve bütünlüklerini korumalarına izin vermesi özelliğinden dolayı ürünlerin ambalajlamasında kullanılması tercih edilmektedir (Wei vd., 2019).

Yukarıda açıklanan PET'in ürün ambalajı olarak kullanılmasının faydalarının ardından PET ambalaj uygulamalarının hangi ürünlerde veya sektörlerde kullanıldığını Nistico (2020) araştırmasında şu şekilde ifade etmiştir:

- Gıda kapları,
- İçecek şişeleri,
- Pişmiş ürünler,
- Kozmetik ve diğer kişisel bakım ürünleri,
- Elektronik,
- Evde bulunan malzemeler,
- Oyuncaklar ve diğer koleksiyonlar vb.

2019 yılında dünya genelinde PET'in ambalaj tüketiminin son kullanım sektörüne göre dağılımı Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: 2019 yılında dünya genelinde PET'in ambalaj tüketiminin son kullanım sektörüne göre dağılımı ("Global PET consumption share by end-use 2019 | Statista", 2022).

PET'in içecek kutularında kullanılmasının sebeplerini Wei vd. (2019) araştırmasında şu şekilde ifade etmektedir:

- PET şeffaf yapısından dolayı kutunun içindeki içeceğin görülmesini sağlamaktadır.
- PET'in sağlam oluşu cam şişelere göre kullanım alanını artırmıştır.
- PET'in hafif olması sebebiyle küresel kapsamda birçok alanda kullanılabilirliktedir.

Günümüzde tek kullanımlık PET şişelerin sadece 20 g ila 30 g ağırlığında olduğu bilinmektedir. Karşılaştırılabilir içeriğe sahip bir cam şişe ise yaklaşık 25 kat daha ağır olarak karşımıza çıkmaktadır. Düşük ağırlığın nakliye maliyetleri üzerinde olumlu bir etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca tek kullanımlık PET şişeler dolum tesislerine ön kalıp olarak taşınmakta ve burada sadece şişirme yöntemi ile bitmiş şişelere dönüştürülmektedir. Açıklanan bu durum ise, nakliye araçlarının yük kapasitesini büyük ölçüde iyileştirmeyi mümkün kılar (Bach vd., 2012).

PET şişelerin üretimine ilişkin Wegelin vd., (2001) çalışması incelendiğinde şişelerin iki aşamalı bir süreçte üretildiği gözlemlenmiştir. Bu bağlamda PET granülleri yaklaşık 280 °C'de eritilir ve bir ön form oluşturmak için işlenir. Doldurma işleminden kısa bir süre önce ön kalıp tekrar yaklaşık 120 °C'ye ısıtılır ve üfleme kalıpla nihai şişe şekline getirilir. Tek kullanımlık PET şişelerde bu adım doğrudan dolum tesisinde gerçekleştirilir. İade edilebilir PET şişeler dolum tesisine bitmiş şişe olarak teslim edilir. PET malzeme, "gerdirmeli üfleme kalıplama işlemi" ile kısmen kristalize edilir. Kısmen kristal sektörlere sahip bir üretim süreci şeffaflığı biraz azaltsa da PET şişelerin stabilitesini, oksijen ve karbonik aside karşı bariyeri iyileştirir. Yüksek kristallenme oranına sahip olan PET kısmen opak bir görünüme sahiptir (Wegelin vd., 2001).

2.4. POLİMER HARMANLAMA VE YÖNTEMLERİ

Polimer harmanı, farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak için birlikte harmanlanmış iki veya daha fazla polimerin (homopolimerler veya kopolimerler) makroskopik olarak karışımıdır (Bedia vd., 2001). Günümüzde teorik ve pratik önemlerinden dolayı bu harmanlar üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Karadağ, 2014).

Üreticilerin, piyasa baskısı sebebiyle geleneksel metal ve polimerlerin yerine üstün özellik kombinasyonlarına sahip daha iyi ve daha ekonomik malzemeler sağlaması gerekmektedir (Scobbo, J.J, Jr and Goettler, L.A., 2003).

Polimer harmanlarının hazırlanma amaçları değerlendirildiğinde; amaca uygun özelliklerde polimerik malzemeler hazırlamak, polimerin ürün özelliklerini geliştirmek ve düşük maliyetli polimer maddelerin elde edilmesi amacıyla yapıldığı bilinmektedir (Karadağ, 2014). Karışımların özellikleri, bileşen polimerlerin doğru seçimi ile son kullanımlarına göre ayarlanabilir (Paul, D.R.,1989).

Polimer harmanlama yöntemi ile; yüksek dayanım, parlaklık, yanmazlık, yüksek şeffaflık, darbe mukavemeti ve sağlamlık, kimyasal direnç, işlenebilirlik, yüksek ve düşük sıcaklık gibi ısı değişim vb. gibi çeşitli özellikler de polimere kazandırılabilir.

Karışım için; karışımı oluşturacak polimerin seçimi, karışımın amacı, kullanım yeri, eğer katılacak ise uyumlaştırıcının seçimi, karıştırma yöntemi oldukça önemlidir (Taşdemir, 2016).

Polimer karışımların hazırlanması için yaygın olarak beş farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler: (1) eriyik karıştırma, (2) çözelti karıştırma, (3) lateks karıştırma, (4) kısmi blok veya aşırı kopolimerizasyonu ve (5) iç içe geçmiş polimer ağlarının (IPN) hazırlanması olarak ifade edilebilir.

Bu tez çalışmasında da kullanılan; harmanlama yöntemlerinden biri olan eriyik karıştırma, pratikte polimer harmanı hazırlamanın en yaygın yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde harman bileşenleri, ekstruderlerde veya karıştırıcılarda erimiş halde karıştırılmaktadır. (Yenice, 2019).

Eriyik halde karıştırmanın hızı ve kolaylığı, ekonomik bir yöntem olmasını desteklemektedir. Bu sebeple ticari olarak da oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Eriyik halde karıştırılmada bileşenler camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üstüne ısıtılarak karıştırma işlemi yapılmaktadır.

Son zamanlarda eriyikten karıştırma yönteminde en çok kullanılan ekstrüzyon makineleridir. Termoplastiklerin sağlamlaştırılması sırasında, kauçuksu fazın dağılımı ile plastik matrisin yapısında fazla değişiklik yapılmadan gerçekleşmesi bunun başlıca sebebidir.

Yöntem; tek ve çift vidalı ekstruderlerde gerçekleştirilmektedir. Çift vidalı ekstruderde yapılan karışımın daha homojen olması, kolay temizlenebilir olması, işlemin kolay olması ve zaman avantajına karşı, tek vidalı ekstruderler, daha ekonomik, daha sağlam ve vida alternatifliği avantajlarına sahiptir. Dezavantajı ise; kontrolünün zor olması, vida içinde kalma süresinin uzun olmasıdır.

2.5. UYUMLU VE UYUMSUZ POLİMER HARMANLARI

Polimer harmanlarında sıklıkla karşılaşılan uyumluluk kavramı bazı çalışmalarda karışabilirlik ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır.

Birçok araştırmacı için uyumluluk polimerin moleküler ölçekte karışabilirliğini ifade ederken, bazıları ise uyumlu polimerlerin karıştırıldıklarında, istenilen fiziksel özelliklere sahip olduklarını ya da harman hazırlanırken büyük faz ayrımı göstermediklerini kabul etmektedir (Xanthos vd., 1990).

Bazı durumlarda polimerlerin birbirleri içinde karışmadığı gözlemlenmektedir. Birbiri ile karışabilen uyumlu polimerler karşılıklı adhezyon gösterirler. Uyumlu polimer harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) sabit tek bir değer olarak karşımıza çıkmaktadır. Homojen amorf harmanlar belirli bir T_g değerine sahiptir. T_g değeri, harmanın bileşimine bağlıdır (Jankauskaite vd., 2008).

Bazı polimerlerde, düşük ara yüzey enerjilerinden dolayı herhangi bir adhezyon görülmez ve bu uyumsuzluk olarak nitelendirilir. İki polimerin karışmaması polimerik molekülün yapısı, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, sıcaklık, basınç, katkı malzemeleri gibi birçok nedenden dolayı olabilir. Polimer harmanları hazırlanırken ortaya çıkan iki önemli problem; molekül ağırlıkları arasındaki büyük farklar ve farklı polaritelere sahip olmalarıdır. Bir polimerin çok yüksek molekül ağırlığa, birbirine geçmiş bir ađ yapıya ve çok yüksek viskoziteye sahip olması, yüksek sıcaklıkta çalışıldığında fiziksel çapraz bağlanmanın oluşmasına neden olur. Komponentlerden birinin polar olması, diğerinin polar olmaması ise faz ayrılması ve ara yüzeyler arası çok düşük adhezyona neden olur (İşgüder, 2010).

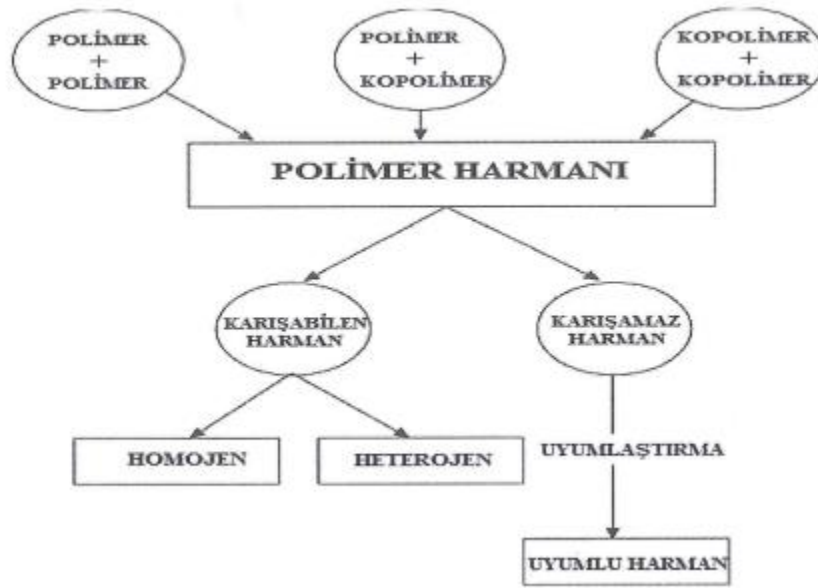
Polimer harmanları hazırlarken polimerlerin karıştırılma işlemi çok önemlidir. Reaktif fonksiyonel gruplar içeren iki polimer, diğer katkı maddeleri katılmadan önce çok iyi karıştırılmalıdır, bu şekilde polar fonksiyonel grupların zincirler arası çapraz bağlanma reaksiyonlarından ötürü, harmanın performans özellikleri daha iyi olmaktadır. Örneğin etkili bir karıştırma ile graft veya blok kopolimer oluşumu sağlanarak karışabilirlik arttırılabilir. (İşgüder, 2010).

2.5.1 Polimerlerin Karışabilirliği

Polimer harmanlarının özellikleri, karışımı oluşturan polimerlerin birbirleriyle karıştırılabilir olmasıyla bağlantılı olduğundan, polimerlerin karışabilirliği polimer harmanı hazırlamanın kilit noktasıdır.

Karışabilirlik; bir homojen karışım oluşturmak için, moleküler düzeyde karışabilme yeteneği olarak bilinir. Polimerlerin karışabilirliği, polimerler arasındaki hidrojen bağı, dipol-dipol ve dipol-iyon kuvvetlerinden ileri gelen etkileşimlere bağlıdır (Taşdemir, 2016).

Genel olarak, polimer harmanları, homojen (moleküler düzeyde karışabilir) veya heterojen (karışmaz) harmanlar olarak sınıflandırılır. Karışabilir (tek fazlı) karışımlar genel olarak şeffaftır ve polimer segmental seviyede homojendir. Polimer harmanlarının şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6: Polimer harmanlarının şematik gösterimi.

Polimer harmanları, Gibbs serbest enerjisi (ΔG_m) değerine bağlı olarak tamamen karışabilir, kısmen karışabilir veya karışmayabilir (Flory, P.J., 1953).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Denklemden yer alan; ΔG_m Gibbs serbest enerjisi, ΔH_m eriyik haldeki polimer karışımının entalpi değişimi, S_m karışımın entropi değişimini, T ise karışımın sıcaklığını (°K) ifade eder. Karışılabilirlik 1. koşul $\Delta G_m < 0$ olmalıdır. (Taşdemir, 2016). İkinci koşul ise;

$$\left(\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0$$

olmalıdır.

ϕ_i karışımında yer alan bileşenlerin hacimsel oranını (volume fraction) ifade etmektedir. ΔG_m Gibbs serbest enerjinin, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak negatif değer alması, fazlar arasındaki etkileşimin kararlılığını ve tek fazlı (homojen) bir görünüm alacağını ifade eder (Flory, P.J., 1953).

Entropi (S_m) düzensizliğin bir ölçütüdür ve daima pozitiftir (+). Bu nedenle, özellikle düşük moleküler ağırlıklı çözeltiler için karıştırma veya karışabilirlik için oldukça uygundur. Polimer çözeltileri ise yüksek molekül ağırlıklı monomere sahip oldukları için, karışımın entalpisi ΔH_m , karışılabilirlik için belirleyici bir faktördür.

2.6. PET HARMANLARI KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sangyoon Park ve arkadaşları çalışmasında, PET şişesinin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) ve ısı direncini iyileştirmek için, benzersiz bir döngüsel yapıya sahip poli(etilen glikol-1,4-sikloheksan dimetilen izosorbid tereftalat) (PEICT) ile PET'i harmanlamıştır (Park et al., 2020). PET/PEICT karışımlarının karışılabilirliğini ve ısıya dayanıklı şişe olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. PEICT'nin PET'e eklenmesi, T_g 'yi arttırmış; PET/PEICT karışımı için, PEICT ve PET arasında iyi karışılabilirliği gösteren tek bir T_g gözlemlenmiştir. Ayrıca, PET/PEICT harmanının T_g 'si ve kristallliği, eklenen PEICT miktarı kontrol edilerek ayarlama sağlanmıştır. Karışımın şeffaf olduğu gözlemlenmiştir. PEICT'nin PET'e eklenmesi PEICT'nin izosorbid grubundaki iki tetrahidrofuran halkasının sert moleküler yapısı ve kiralitesi nedeniyle gelişmiş ısı direnci ve şekil stabilitesi sağlamıştır. PET/PEICT harmanı kontrol edilebilir yüksek ısı direncine sahip bir ürün, sıcak doldurma koşulu için uygun ve düşük maliyetli bir alternatif malzeme olarak bulunmuştur.

In Gu Kim ve arkadaşları çalışmasında, çeşitli bileşimlere sahip polifenilen eter (PPE)/glikol ile modifiye edilmiş polietilen tereftalat (PET-G), laboratuvar ölçeğinde çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak bir eriyik yöntem ile harmanlamıştır (Kim, Hong, Park, Choi & Lee, 2011). PPE/PET-G karışımlarının kırılma yüzeyi morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş. Çıkan sonuçlara göre, PPE ve PET-G'nin karışmaz olduğu gözlemlenmiştir.

Karışımların termal stabilitesi ve mekanik özellikleri; termal gravimetrik analiz ve evrensel bir test makinesi (UTM) ile incelenmiştir. PPE/PET-G karışımlarının reolojik özellikleri ise, bir rotasyonel reometre kullanılarak hem sabit kayma hem de dinamik testlerle incelenmiştir. Poli(stiren-ko-maleik anhidrit)'in (SMA) etkisi PPE/PET-G harmanları üzerindeki uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. PPE/PET-G karışımında, PPE miktarındaki artışın ve SMA ilavesinin termal ve mekanik özellikleri iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

2012 yılında Nevin Gamze Karşlı ve arkadaşlarının yapmış olduğu PET/PEN harmanı çalışmasında, PEN'in (polietilen naftalat) uyumluluğunun artırılması için termoplastik elastomer (TPE) ile harmanlar hazırlanmıştır (Taşdemir, 2016). Uyumlaştırıcı olarak etilen-etil akrilat-maleik anhidrit (E-EA-MAH) ve etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat (E-MA-GMA) kullanılmıştır. Harmanların termomekanik, mekanik ve ısıl davranışları araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre; ağırlıkça %5 oranında E-EA-MAH içeren harmanda uzama değerlerinin, TPE eklenmemiş PET/PEN ve aynı oranda E-MA-GMA içeren harmanlara göre %30 daha fazla olduğu bulunmuştur. TPE eklenmemiş PET/PEN harmanında, PET ve PEN' ait iki farklı T_g olduğu gözlenmiş, harmana TPE eklenmesiyle T_g 'lerin birbirine yaklaştığı ve TPE oranı arttıkça harmanda tek T_g olduğu gözlenmiştir.

Ramos Wellen ve arkadaşları çalışmasında, ağırlıkça %0-60 arasında değişen PS içeriğine sahip polietilen tereftalat (PET) ve polistiren (PS) harmanlarını, bir laboratuvar ölçekli karıştırıcısında hazırlamıştır (Wellen, 2014). Karışım morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. PET ve PET/PS karışımlarının soğuk kristallenme ve erime davranışlarını incelemek için diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılmıştır. SEM mikrografları, bir PET matrisinde dağılmış küresel PS partiküllerinden oluşan iki fazlı bir yapıyı göstermiştir. DSC taramaları, PET'in kristalleşmesinin ısıtma hızından ve hatta küçük miktarlarda PS eklenmesinden etkilendiğini göstermiştir. PS'nin %1'inin dahil edilmesiyle PET'in soğuk kristalleşme hızı önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir.

Wellen ve Rabello yapmış oldukları çalışmasında, az miktarda polistiren-ko-akrilonitril (SAN)'in izotermal olmayan soğuk kristalleşme davranışını ve PET'in morfolojisini dinamik-mekanik termal analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), optik mikroskopi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile araştırmışlardır (Wellen & Rabello, 2009). Sonuçlar, büyük bir ölçekte faz ayrılması meydana gelmesine rağmen, SAN'ın PET'in amorf fazında sınırlı bir çözünürlüğe sahip olduğunu göstermiştir.

SAN'ın ağırlıkça %1 oranında eklenmesi, bir antinükleasyon maddesi olarak hareket ederek PET'in kristalleşme oranında önemli bir azalma sağlamıştır. Kinetik parametreler, Ozawa ve Mo yaklaşımı uygulanarak açıklanmıştır. Benzer kristallik dereceleri aralığında kinetik parametreleri analiz etmek mümkün olduğundan, Mo modeli kristalleşmeyi Ozawa modelinden daha iyi tanımlamıştır. Çalışmanın sonucuna göre; PET ve SAN'ın camsı geçişleri, saf polimer ile karşılaştırıldığında karışımda etkilenmez, bu da iki bileşenin karışmaz olduğunu göstermiştir.

Torres-Huerta ve arkadaşları, çalışmasında, PET/PLA ve PET/kitosan karışımlarının sentezini ve karışabilirliğinin yanı sıra, gerçek toprak ortamında (6 ay) ve hızlandırılmış hava koşullarında (1200 saat) bozunmalarını incelemiştir (Torres-Huerta, Palma-Ramírez, Dominguez-Crespo, Del Angel-Lopez & de la Fuente, 2014). Bu amaçla ticari polietilen tereftalat (PET) ve geri dönüştürülmüş PET (R-PET) polimer matrisler olarak kullanılmış ve farklı miktarlarda polilaktik asit (PLA) (ağırlıkça %5, 10 ve 15) veya kitosan (ağırlıkça %1, 2.5 ve %15) ekstrüde edilmiştir. Bozunma işleminden önce ve sonra; X-ışını kırınımı (XRD), fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetri/termogravimetrik analiz (DSC/TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Karışabilirlik ve bozunma sürecinde en iyi performans, aynı koşullar altında ticari BioPET şişeleri ile karşılaştırılabilir olan PET/kitosan (95/5) için bulunmuştur.

2.7.TEST YÖNTEMLERİ

2.7.1.Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), temelde fiziksel veya kimyasal bir değişim geçiren bir numuneyi veya numuneden aktarılan enerjiyi ölçmek için kullanılmaktadır (Önem vd., 2018). DSC, polimerik malzemelerin çeşitli fiziksel özelliklerinin ve termal geçişlerinin tanımlanması için güçlü bir analitik araç olarak nitelendirilmektedir. (Batır & Akyıldız, 2021). Özetle, DSC polimeri ısıttığımız zaman nasıl ne tür fiziksel değişiklikler olacağını gösteren bir yöntemdir. DSC yöntemi ile; polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, spesifik ısı kapasitesi, kristallenme yüzdesi, oksidatif kararlılık gibi değerler incelenebilir (Taşdemir, 2018). Ayrıca DSC, entropi ve entalpileriyle birlikte erime ve mezomorfik geçişleri tahmin etmek için de kullanılmaktadır.

DSC'nin bir diğerk kullanım alanı ise camsı geçiş sıcaklığının (T_g) karakterizasyonu veya ısı kapasitesindeki (C_p) ya da polimerik malzemelerin gizli ısısındaki değişiklikleri gösteren diğerk etkilerin belirlenmesinde araç olarak kullanılmasıdır (Kratofil Krehula vd., 2009).

DSC, termal olayların, oksidatif stabilitenin, termal bozunmanın ve su kaybının belirlenmesi için biyopolimer analizi için yararlı bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. DSC ayrıca, amorf malzemelerde kırılğan halden viskoz bir duruma tersinir geçişi gösteren bir sıcaklık olan camsı geçiş sıcaklığının (T_g) belirlenmesine de izin vermektedir (Kratofil Krehula vd., 2009).

1960'lardaki buluşundan bu yana, DSC, farklı ısıtma hızlarında ve izotermal koşullarda ısıtma ve soğutma ile ilgili geniş bir ısıtma kinetik aralığında kullanılan günümüze uygun bir termal analitik araç haline gelmiştir (nem vd., 2018). Yarı kristal polimerik malzemeler alanında DSC uygulaması önemlidir. (Gill vd., 1993).

DSC, numune ısıtılırken, soğuturken ya da sabit tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerjinin hesaplanmasından meydana gelmektedir (Taşdemir,2018). Numune ve referans malzemesinin sıcaklıkları, analiz sırasında ısı akışı ile telafi edilerek hemen hemen aynı tutulmaktadır (Güçlü vd., 2003). DSC eğrileri eklenen ısıнын sıcaklığa karşı grafiğidir. Pikiñ alt alanı tepkimede absorplanan ya da verilen ısıyla doğru orantılıyken, pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır. Entalpi pozitif ise, numune ısıtıcısına ısı eklenir, entalpi negatif ise, karıştırma maddesinin ısıtıcısına ısı eklenir (Taşdemir, 2018).

2.7.2.Dinamik Mekanik Analizör (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), polimerlerin karakterizasyonu için temel bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. DMA ile bir malzemeye salınım kuvveti uygulayarak tepkisi ölçülür, sıcaklık, zaman veya frekansla ilgili viskozite ve sertlik hesaplanabilir. Ayrıca DMA, polimer bazlı sistemlerin termal geçişleri hakkında bilgi verir (Ulus, 2015).

Dinamik mekanik analiz (DMA), periyodik stres altında deforme olan malzemelerin özelliklerini ölçen bir termal analiz tekniğidir. Spesifik olarak, DMA'da değişken bir sinüzoidal stres uygulanır ve elde edilen sinüzoidal gerilme ölçülür. Değerlendirilen malzeme tamamen elastik ise, gerilim ve gerinim sinüs dalgaları arasındaki faz farkı 0°'dir (yani, bunlar aynı fazdadır).

Malzeme tamamen viskoz ise, faz farkı 90° 'dir. Bununla birlikte, polimerler de dahil olmak üzere malzemelerin çoğu viskoelastiktir ve bu uçlar arasında bir faz farkı sergiler. Bu faz farkı, gerilim ve gerinim dalgalarının genlikleri ile birlikte, depolama ve kayıp modülü, $\tan\delta$, karmaşık ve dinamik viskozite, depolama ve kayıp uyumluluğu, geçiş sıcaklıkları, sürünme gibi ve stres gevşemesinin yanı sıra sertleşme hızı ve derecesi, ses emilimi ve darbe direnci ve morfoloji gibi ilgili performans özelliklerini açıklamaktadır (Kao vd., 1998).

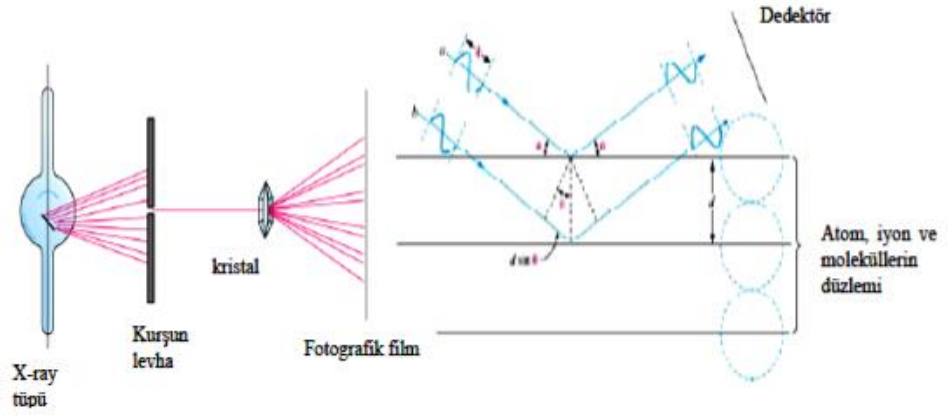
Dinamik mekanik analiz (DMA), plastik malzemelerin dinamik veya döngüsel kuvvetlere maruz kaldıklarında verdiği tepkiyi ifade etmektedir.

2.7.3.X-Işını Kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınımı'nın, plastik ürünler için uygunluğunu analiz ederken, polimer malzemelerin türünü ve kristalliğini belirlemek için başvurulan bir araç haline geldiği bilinmektedir. Polimer numunelerin üzerinde X-ışını kırınım (XRD) analizi yapmak, kristallik derecesi gibi önemli katı hal yapısal bilgileri sağlamaktadır. (Geçkil vd., 2020).

Polimerler, yüksek kristalli, yarı kristalli, mikro kristalli veya amorf dahil olmak üzere birçok formda bulunmakta ve tek bir polimer numunesinde üçünün de gözlemlenmesi mümkün olabilmektedir. Bu formların varlığı ve nispi miktarı, polimerin nasıl formüle edildiğine ve işlendiğine bağlı olarak değişiklik göstermekte ve bunun da sıkıştırma, gerilme mukavemeti, burkulma ve sürünme gibi mekanik özellikleri etkilediği bilinmektedir (Geçkil vd., 2020).

Polimer-XRD, kristal fazların (kristalin/mikrokristalin/amorf) doğasına dayalı olarak polimerik sistemleri ayırt etmek için kullanışlı bir araç olarak nitelendirilmekte ve ayrıca, kristallik derecesinin nitel bir ölçüsünü sunmanın yanı sıra polimer tanımlaması için bir parmak izi işlevi görmektedir. Polimerik sistemler genellikle çeşitli kristal hallerde katılaşmaktadır ancak bunların çoğu genellikle kristalin/amorf hallerin karışımları olarak karşımıza çıkmaktadır (Gökkurt vd., 2019). XRD cihazının çalışma prensibi Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7: XRD cihazının çalışma prensibi.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Tez çalışmalarında, polietilen tereftalat-polietilen tereftalat glikol harmanların hazırlanmasında ana bileşen olarak polietilen tereftalat (PET, Petkim ürünü), ikincil bileşen olarak da üç farklı polietilen tereftalat glikol (PET-G) kullanılmıştır. Kullanılan polietilen tereftalat glikol; Eastman ürünü Tritan™ TX 1001, Eastman ürünü Tritan™ 1501 HF ve Eastman™ ürünü GP 9480 ürünleridir.

3.2. NUMUNE HAZIRLAMA

PET-PETG harmanları, laboratuvar ölçekli tek vidalı ekstruder [FX-20 Plus Extruder, vida çapı (D): 20 mm, boy/çap oranı (L/D): 20] hattında eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Harmanlama işleminden önce, PET ve üç farklı tip PET-G, 80 °C'de 12 saat süre ile etüvde bekletilmiştir. Ekstruderde, 1. Isıtıcı 250 °C, 2. Isıtıcı 245 °C ve vida dönüş hızı; 30 devir/dak. olarak uygulanmıştır. Ekstruder çıkışından çubuk şeklinde harmanlanan ürünler, soğutularak kırıcıda granüller halinde doğranmıştır. Şekil 3.1'de Lab. ölçekli tek vidalı ekstruder hattı gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Lab. ölçekli tek vidalı ekstruder hattı.

Doğranan granüller daha sonra sıcak ve soğuk preslerde, metal levhalar ve teflon kalıp kullanılarak yaklaşık 400 mikron kalınlığında filmler olarak şekillendirilmişlerdir. Presleme işlemi 240 °C' de, 63 kg/cm² basınçta 5 dakika eritme ve soğuk su devretmeli preste aynı basınçta 2 dakika soğutma şeklinde uygulanmıştır.



Şekil 3.2: Test parçalarının şekillendirildiği sıcak ve soğuk preslerin fotoğrafı.



(I)

(II)

(III)

Şekil 3.3: Sıcak ve soğuk preslerde hazırlanan film numunesi.

(I) %30 GP 9489 (II) %30 TX 1011 (III) %30 1501 HF

3.3 ISIL ANALİZ

Hazırlanan harmanların erime ve kristallenme davranışları, SII Nanotechnology marka, DSC 6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) cihazında gerçekleştirilen ısı analizlerle belirlenmiştir. DSC cihazının fotoğrafı Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4: DSC cihazının fotoğrafı.

8-10 mg arası tartılan numuneler, 20 °C'den 290 °C'ye 10 °C/dak. hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin ısıl geçmişlerini ortadan kaldırmak amacıyla 3 dakika bekletilerek, 20 °C/dak. hızla 20 °C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 3 dakika bekletilmiştir. Kontrollü soğutma işlemi cihaza bağlı ThermoHaake marka elektrikli soğutma cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Sonrasında örnekler 20 °C'den 290 °C'ye, 10 °C/dak. hızla tekrar ısıtılarak örneklerin erime ve kristallenme eğrileri kaydedilmiştir. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri, 50 ml/dak. akış hızıyla ortamdan geçen azot (N₂) gazı akımı altında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin erime ve kristallenme piklerinden, erime sıcaklıkları ve entalpileri ile kristallenme sıcaklıkları ve entalpileri hesaplanarak kristallenme yüzdeleri (%X_c) aşağıdaki verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 (1 - \alpha)} \times 100$$

Denklemden ΔH_m numunenin ikinci ısıtma süresince kaydedilen erime entalpisini, ΔH_m^0 %100 kristal polietilen tereftalat erime entalpisini (140 J/g) ve α harman bileşimindeki PET-G oranını göstermektedir.

3.4. VİSKOELASTİK ÖZELLİKLER

Hazırlanan harmanların katı-hal viskoelastik özellikleri, SII Nanotechnology marka ExStar 6200 DMS model dinamik mekanik analiz (DMA) test cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir.

Sıcak sıkıştırma-kalıplama yöntemi ile elde edilen filmlere, DMA cihazının tek eksenli çekme (*uniaxial tension*) ölçüm modunda, sıcaklık taraması testi uygulanmıştır. Şekil 3.5’de DMA cihazının analiz sırasında fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.5: DMA cihazının analiz sırasındaki fotoğrafı.

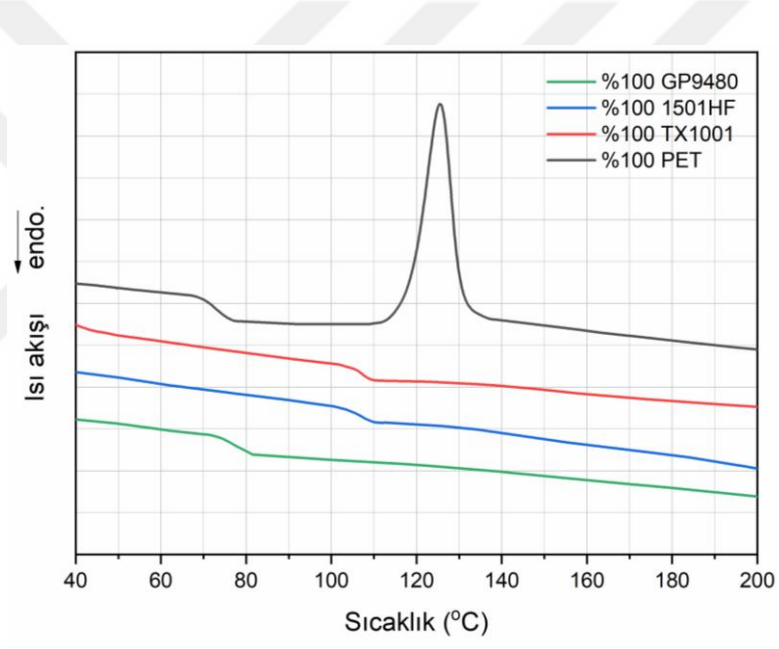
Test; 20 - 200 °C’ler arasında, 2 °C/dak. ısıtma hızı ve 1 Hz frekansta gerçekleştirilmiş ve örneklerin depolanan modül (E'), kayıp modül (E'') ve faz farkı ($\tan\delta$) değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür.

4. BULGULAR

4.1. ISIL ANALİZ

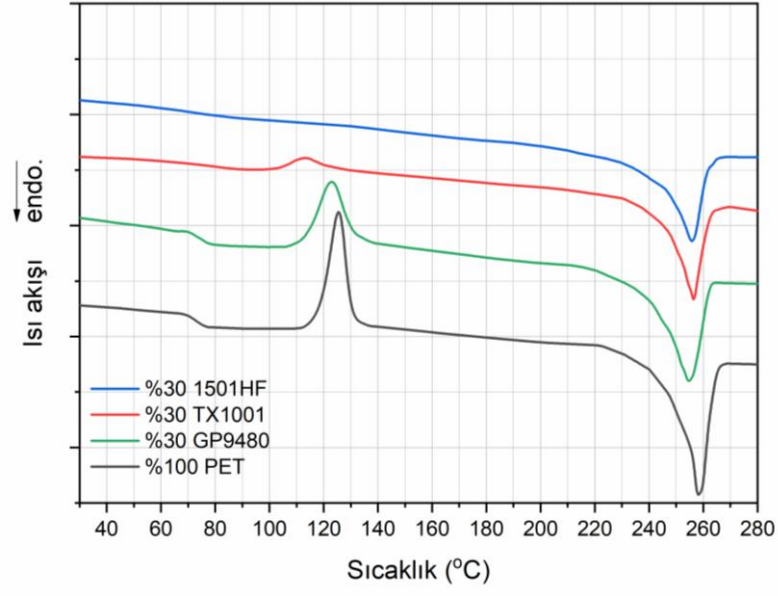
Numunelerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile bileşime bağlı, erime ve kristallenme davranışları incelenmiştir.

DSC ile yapılan testlerin sonuçları, Şekil 4.1-Şekil 4.7 arasındaki grafiklerde verilmiştir. Hazırlanan tüm örneklerin non-izotermal koşullardaki ilk ısıtmaya ve soğutmaya ait erime ve kristallenme verileri Tablo 4.1’de, ikinci ısıtmaya ait erime ve kristallenme verileri ise Tablo 4.2’de listelenmiştir.



Şekil 4.1: %100 PET ve 3 farklı PET-G’ye ait ilk ısıtma eğrileri.

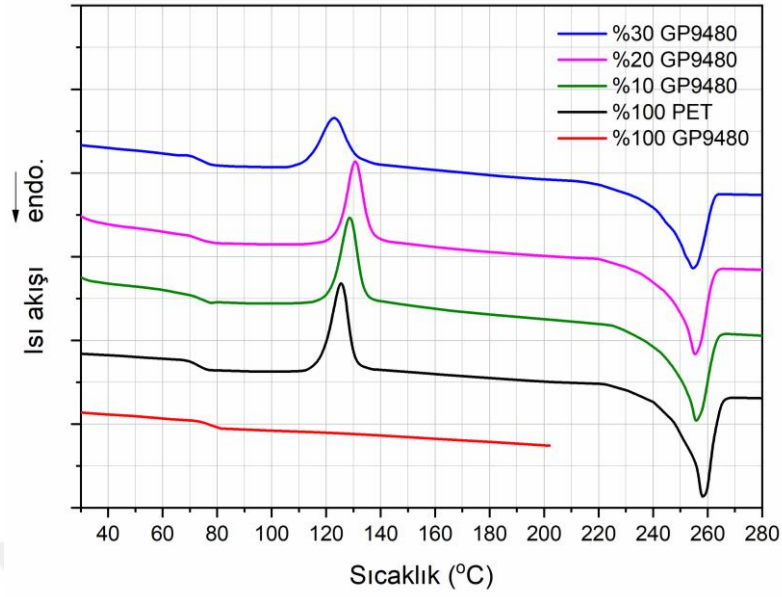
Şekil 4.1’de %100 PET ve 3 farklı PET-G’ye ait ilk ısıtma eğrileri verilmiştir. Grafik incelendiğinde %100 PET, %100 1501 HF, %100 TX 1001 ve %100 GP 9480 için camı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla, 72.6 °C, 107.3 °C, 107.4 °C ve 77.5 °C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.2: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere ait ilk ısıtma eğrileri.

Şekil 4.2’de %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere ait ilk ısıtma eğrileri verilmiştir. %30 PET-G içeren harmanların tümü için PET’in soğuk kristallenme davranışını azalttığı, 1501 HF içeren numunede ise PET’in soğuk kristallenme davranışının görülmediği tespit edilmiştir.

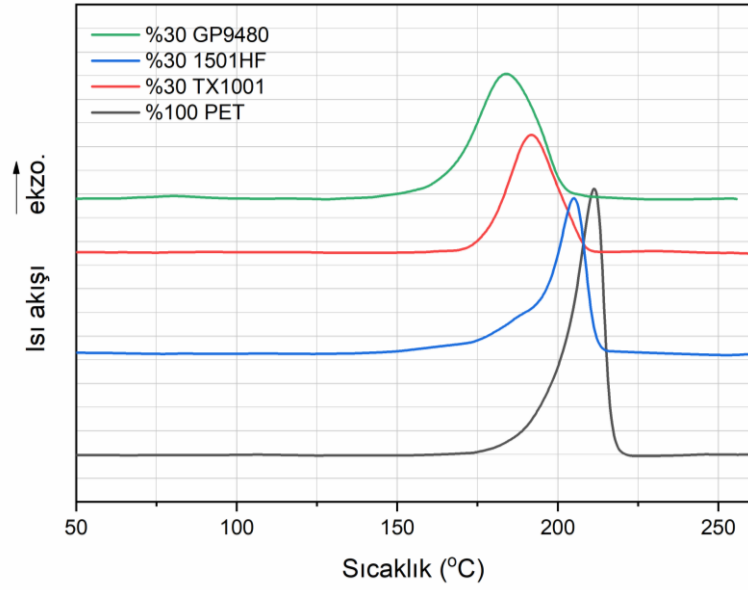
%100 PET’e %30 oranında 1501 HF, TX 1001, GP 9480 ilavesinin; PET’in ilk erime pik tepe sıcaklığını 258.2 °C’den sırasıyla, 255.8, 256.3 ve 254.6 °C’ye geriletmediği gözlenmiştir.



Şekil 4.3: %100 PET, %10, %20, %30 ve %100 GP 9480 içeren numunelere ait ilk ısıtma eğrileri.

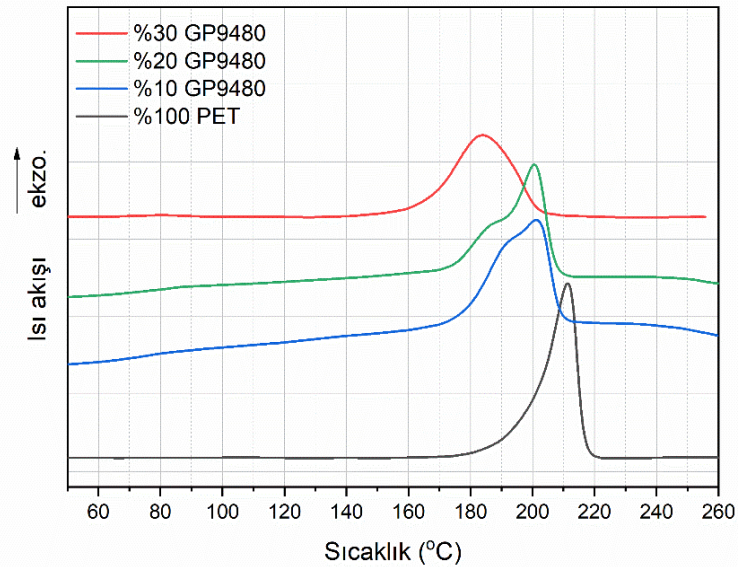
Şekil 4.3’de %100 PET, %10, %20, %30 ve %100 GP 9480 PET-G’ye ait ilk ısıtma eğrileri verilmiştir. Grafik incelendiğinde %100 PET, %10 GP 9480, %20 GP 9480, %30 GP 9480 ve %100 GP 9480 için camı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla, 72.6, 74.1, 74.3, 74.5 ve 77.5 °C olarak tespit edilmiştir.

PET’e GP 9480 PET-G ilavesinin; PET’in camı geçiş sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmiş, ancak farklı oranlardaki (%10, %20, %30) harmanlar için camı geçiş sıcaklığının değişmediği görülmüştür.



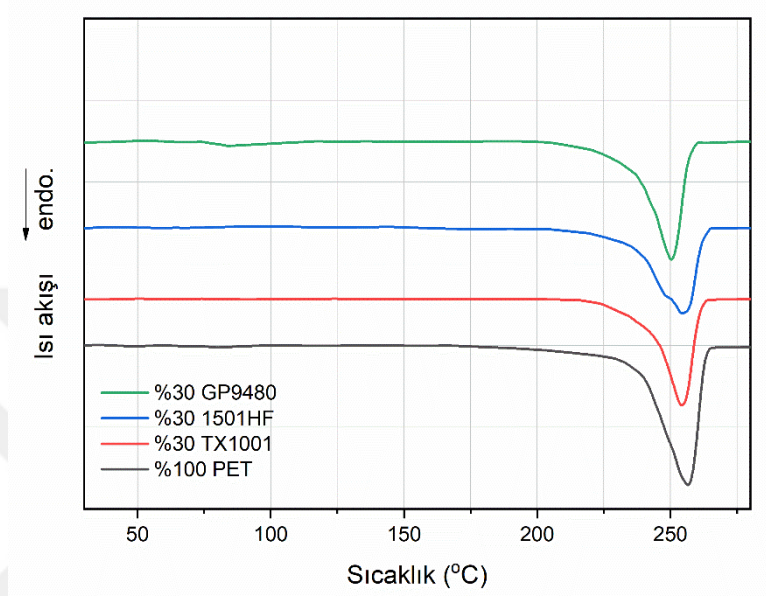
Şekil 4.4: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere ait soğutma eğrileri.

Şekil 4.4'de %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere ait soğutma eğrileri verilmiştir. Grafik incelendiğinde; %100 PET, %30 1501 HF, %30 TX 1001 ve %30 GP 9480 için eriyikten kristallenme pik tepe sıcaklıklarının sırasıyla; 211.3, 205, 192 ve 184 °C olduğu görülmektedir.



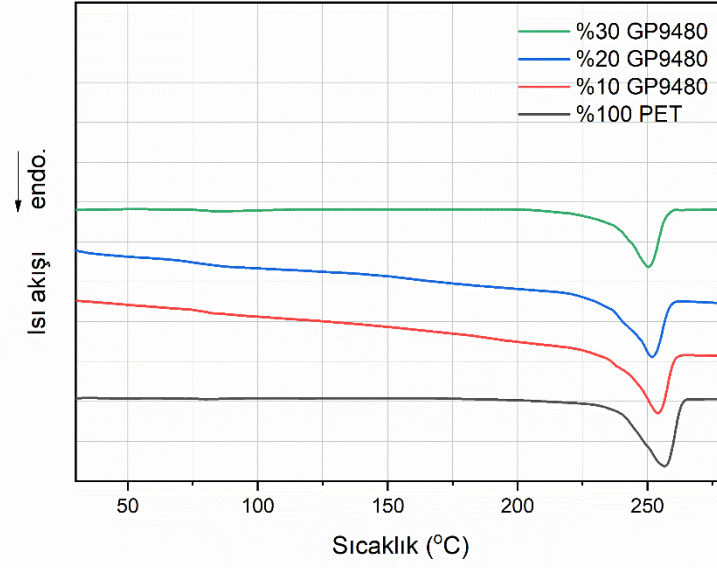
Şekil 4.5: %100 PET ve %10, %20, %30 GP 9480 içeren numunelere ait soğutma eğrileri.

Şekil 4.5’de %100 PET ve %10, %20, %30 GP 9480 içeren numunelere ait soğutma eğrileri verilmiştir. Grafik incelendiğinde; %100 PET, %10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 için eriyikten kristallenme pik tepe sıcaklıklarının sırasıyla; 211.3, 201.6, 200.5 ve 184 °C olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere ait ikinci ısıtma eğrileri.

Şekil 4.6’de %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere ait ikinci ısıtma eğrileri verilmiştir. %100 PET’e %30 oranında 1501 HF ve TX 1001 ilavesinin; PET’in ikinci erime pik tepe sıcaklığını 256.7 °C’den, 254.7 ve 254.5 °C’e geriletği gözlenmiş, GP 9480 ise 250.5 °C’ye çektiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.7: %100 PET ve %10, %20, %30 GP 9480 içeren numunelere ait ikinci ısıtma eğrileri.

Şekil 4.7’de %100 PET ve %10, %20, %30 GP 9480 içeren numunelere ait ikinci ısıtma eğrileri verilmiştir. %100 PET’e %10, %20, %30 oranında GP 9480 ilavesinin; PET’in ikinci erime pik tepe sıcaklığını 256.7 °C’den, 254.1, 252.2 ve 250.5 °C’e geriletliği gözlenmiştir.

Tablo 4.1: Hazırlanan tüm örneklerin non-izotermal koşullardaki ilk ısıtmaya ve soğutmaya ait erime ve kristallenme verileri.

Örnek	T_g	T_{onset}^{cc}	T_{peak}^{cc}	ΔH_{cc}	$*X_c$	T_m^1	ΔH_{m1}	$*X_c$	T_{onset}^{mc}	T_{peak}^{mc}	ΔH_{mc}	$*X_c$
	°C	°C	°C	J/g		°C	J/g		°C	°C	J/g	
PET	72.6	115.0	125.5	26.8	19.1	258.2	47.3	33.8	217.2	211.3	46.5	33.2
%301501HF	-	-	-	-	-	255.8	33.0	33.7	212.1	205.0	28.1	28.7
%30TX1001	-	102.1	113.4	6.0	6.1	256.3	30.4	31.0	209.1	192.0	29.8	30.4
%30GP9480	74.5	110.7	123.1	23.2	23.7	254.6	42.1	43.0	202.0	184.0	40.2	41.0
%20GP9480	74.3	122.4	130.7	24.0	21.4	255.6	42.7	38.1	207.5	200.5	39.2	35.0
%10GP9480	74.1	121.1	128.8	26.2	20.8	256	45.4	36.0	209.2	201.6	40.7	32.3
1501 HF	107.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TX 1001	107.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GP 9480	77.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* X_c hesaplamalarında numune bileşimindeki PET oranı dikkate alınmıştır.

Tablo 4.2: Hazırlanan tüm örneklerin non-izotermal koşullardaki ikinci ısıtmaya ait erime ve kristallenme verileri.

Örnek	T_g	T_m^2	ΔH_{m2}	* X_c
	°C	°C	J/g	
PET	78.1	256.7	39.0	27.9
%301501HF	-	254.7	25.6	26.1
%30TX1001	-	254.5	27.7	28.3
%30GP9480	80.0	250.5	31.4	32.0
%20GP9480	78.9	252.2	31.4	28.0
%10GP9480	78.3	254.1	31.3	24.8
1501 HF	-	-	-	-
TX 1001	-	-	-	-
GP 9480	-	-	-	-

* X_c hesaplamalarında numune bileşimindeki PET oranı dikkate alınmıştır.

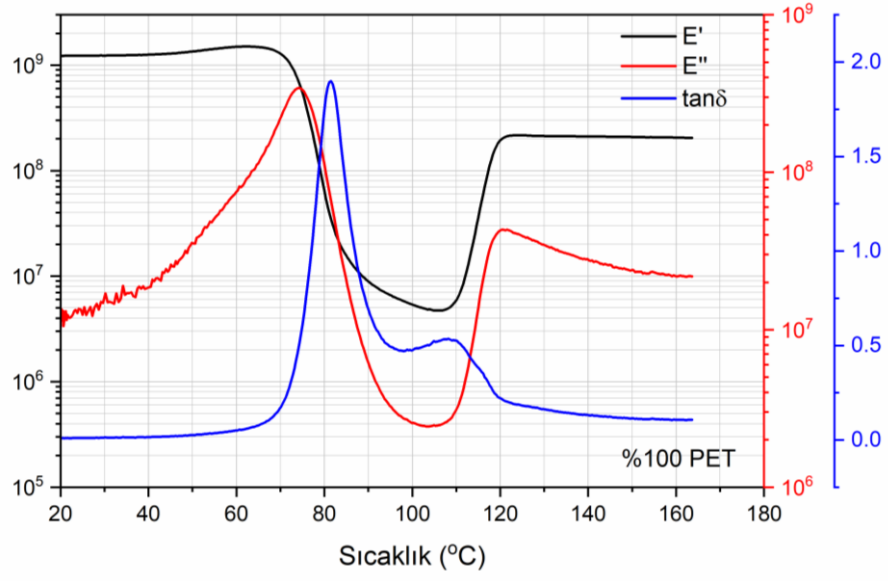
4.2.VİSKOELASTİK ÖZELLİKLER

PET, PET-G ve hazırlanan PET/PET-G harmanlarının katı-hal viskoelastik özellikleri; dinamik mekanik analiz (DMA) cihazında gerçekleştirilen sıcaklık taraması testi ile incelenmiştir.

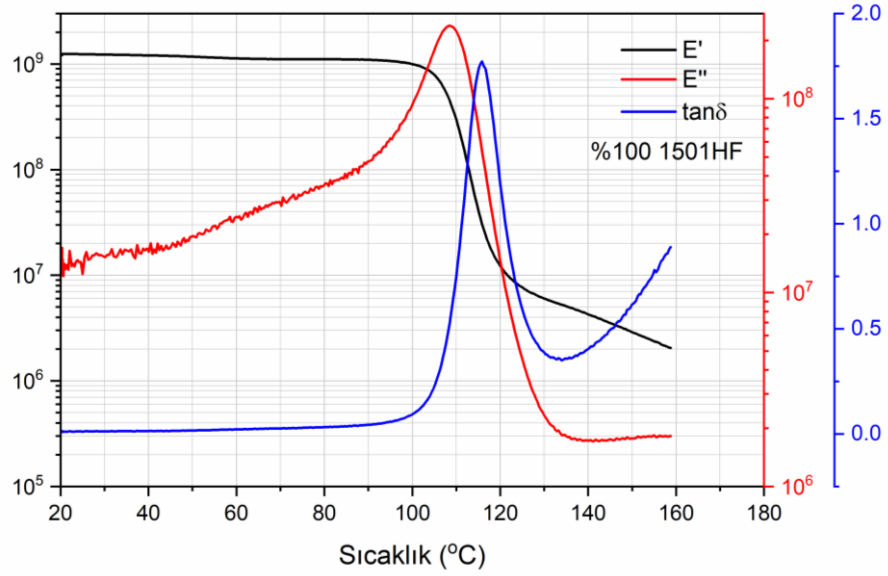
Sıcaklık taraması testi ile; numunelerin depolanan modül (E'), kayıp modül (E'') ve $\tan\delta$ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir.

DMA ile yapılan testlerin sonuçlarına dair grafikler aşağıda verilmiştir.

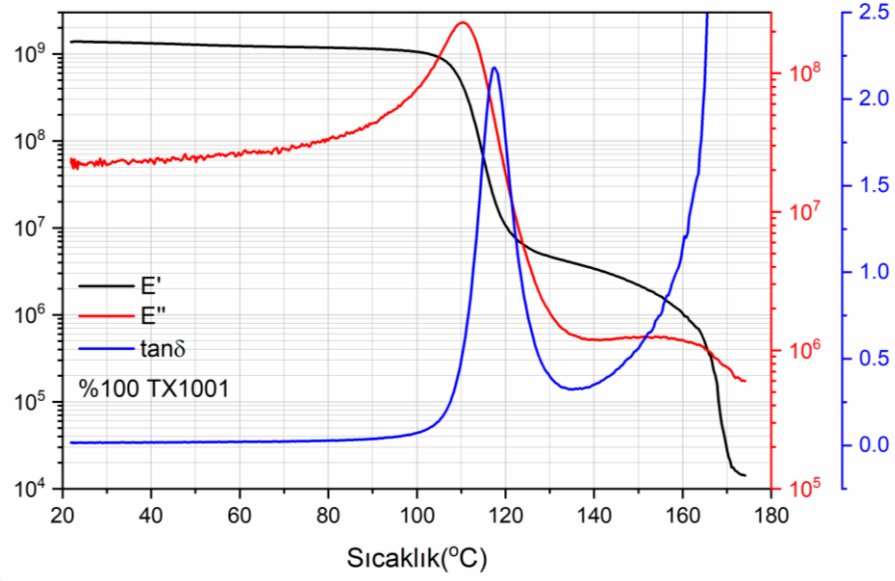
Şekil 4.8-Şekil 4.11'de arasında sırasıyla %100 PET, %100 1501 HF, %100TX 1001 ve %100 GP 9480'in sıcaklık taraması testlerine ait grafikler verilmiştir. Sıcaklık taraması testi ile numunelerin E' , E'' ve $\tan\delta$ değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir.



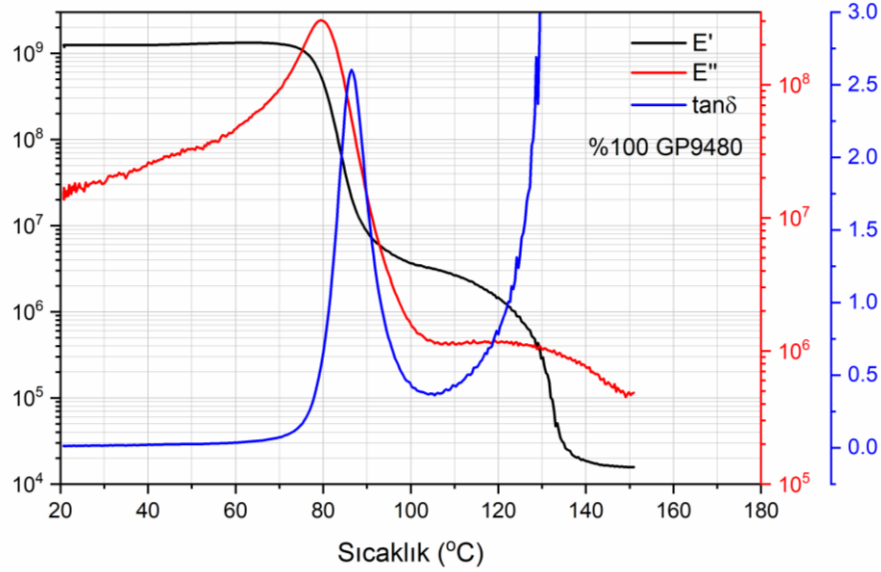
Şekil 4.8: %100 PET numunesine ait E' , E'' ve $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.9: %100 1501 HF numunesine ait E' , E'' ve $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.10: %100 TX 1001 numunesine ait E', E'' ve tan δ - sıcaklık eğrileri.

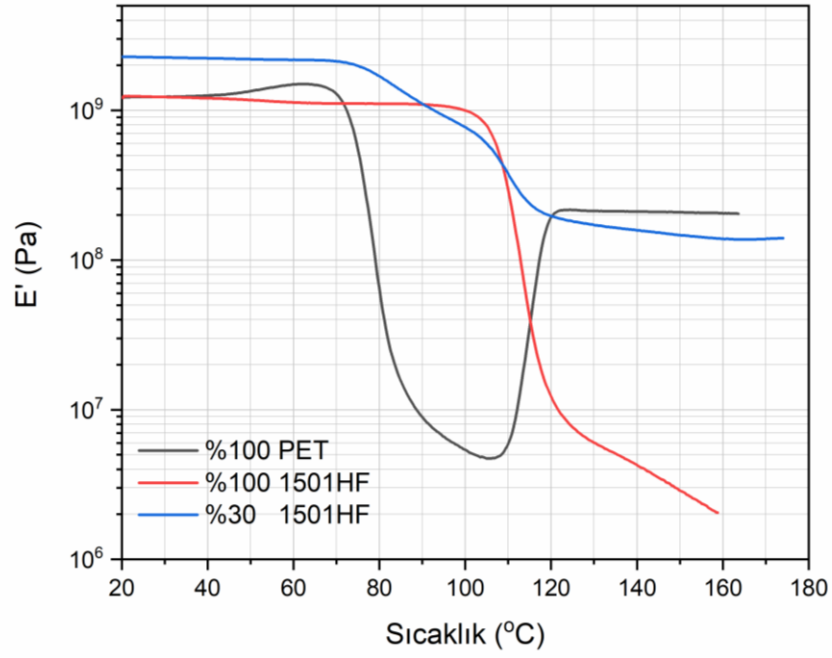


Şekil 4.11: %100 GP 9480 numunesine ait E', E'' ve tan δ - sıcaklık eğrileri.

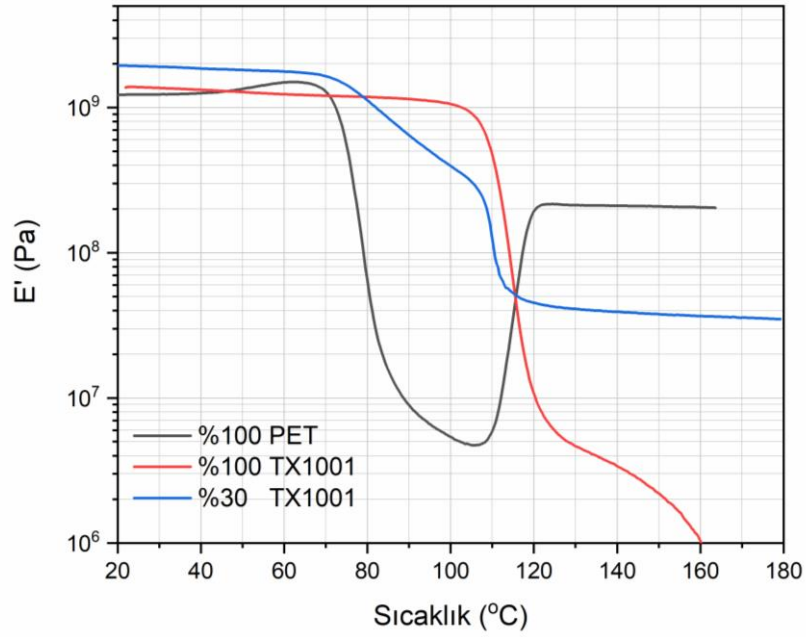
Grafiklere göre; %100 PET, %100 1501 HF, %100 TX 1001 ve %100 GP 9480'in camsı geçiş sıcaklıkları E'-sıcaklık eğrisine göre, sırasıyla 70.8, 107.7, 109.1 ve 78.4 °C olarak tespit edilmiştir.

Grafiklere göre; %100 PET, %100 1501 HF, %100 TX 1001 ve %100 GP 9480'in camsı geçiş sıcaklıkları $\tan\delta$ - sıcaklık eğrisine göre, sırasıyla 81.1, 115.9, 117.5 ve 86.5 °C olarak tespit edilmiştir.

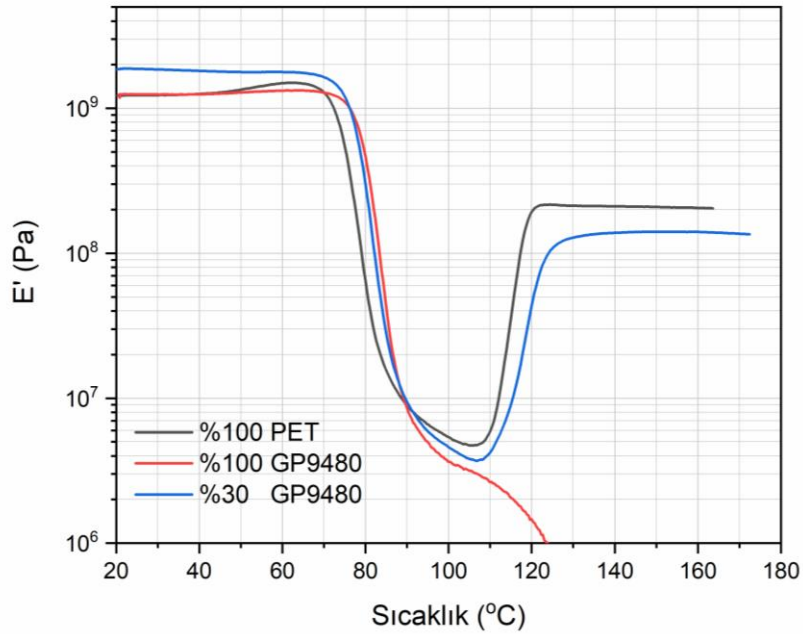
Şekil 4.12- Şekil 4.15 arasındaki grafiklerde hazırlanan numunelerin E' - sıcaklık eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.12: %100 PET, %100 1501 HF ve %30 1501 HF numunelerine ait E' - sıcaklık eğrileri.

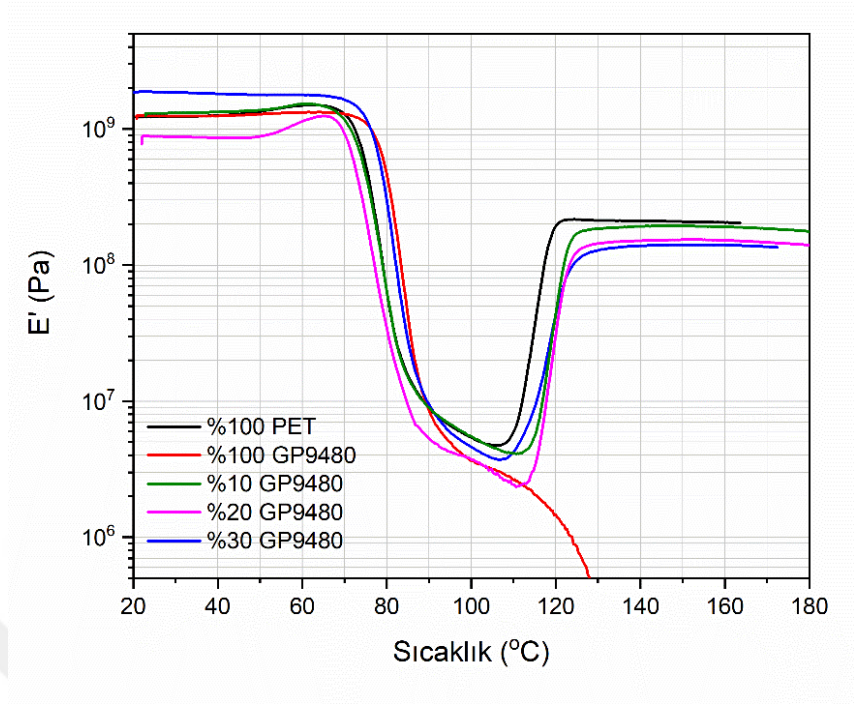


Şekil 4.13: %100 PET, %100 TX 1001 ve %30 TX 1001 numunelerine ait E' - sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.14 %100 PET, %100 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait E' - sıcaklık eğrileri.

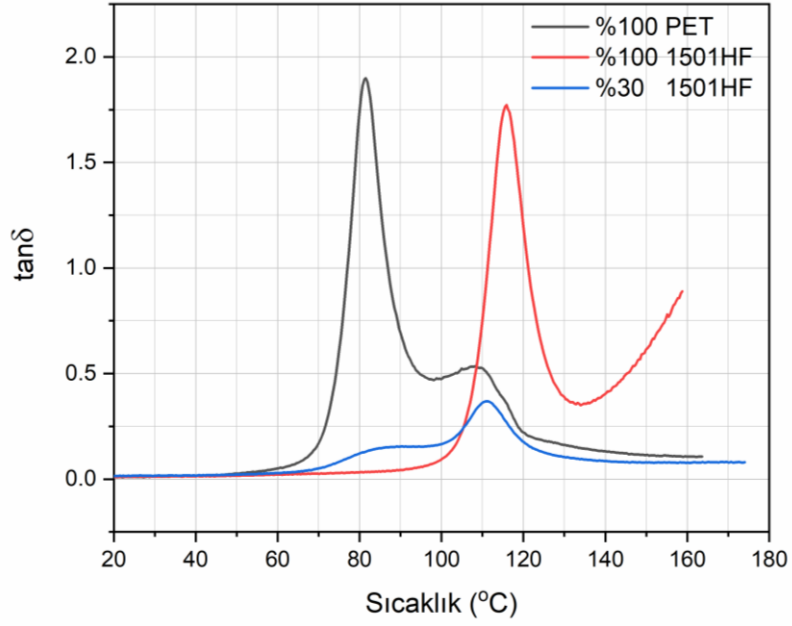
%100 PET, %30 1501 HF, %30 TX 1001 ve %30 GP 9480'in camsı geçiş sıcaklıkları E' -sıcaklık eğrisine göre, sırasıyla 70.8, 74.7, 74.8 ve 75.7 °C olarak tespit edilmiştir.



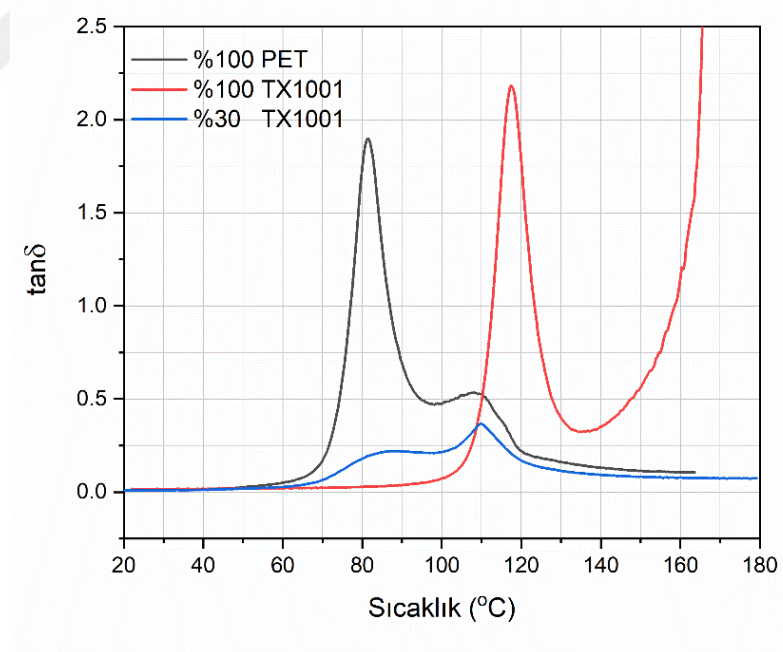
Şekil 4.15 % 100 PET, % 100 GP 9480, % 10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait E' - sıcaklık eğrileri.

%100 PET, %10 GP 9480, %20 GP 9480, %30 GP 9480 ve %100 GP 9480'in camsı geçiş sıcaklıkları E'-sıcaklık eğrisine göre, sırasıyla 70.8, 70.9, 71.0, 75.7 ve 78.4 °C olarak tespit edilmiştir.

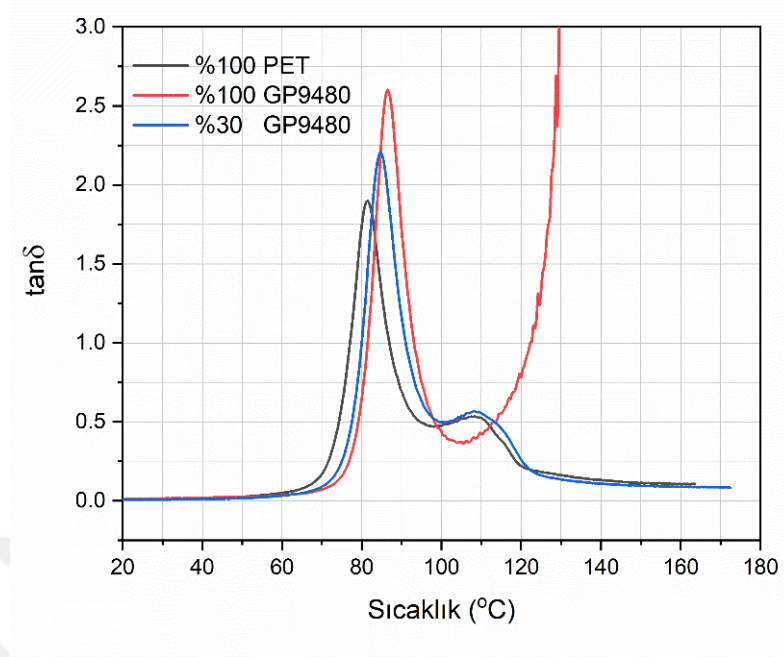
Şekil 4.16- Şekil 4.19 arasındaki grafiklerde hazırlanan numunelerin $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.16: %100 PET, %100 1501 HF ve %30 1501 HF numunelerine ait $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.

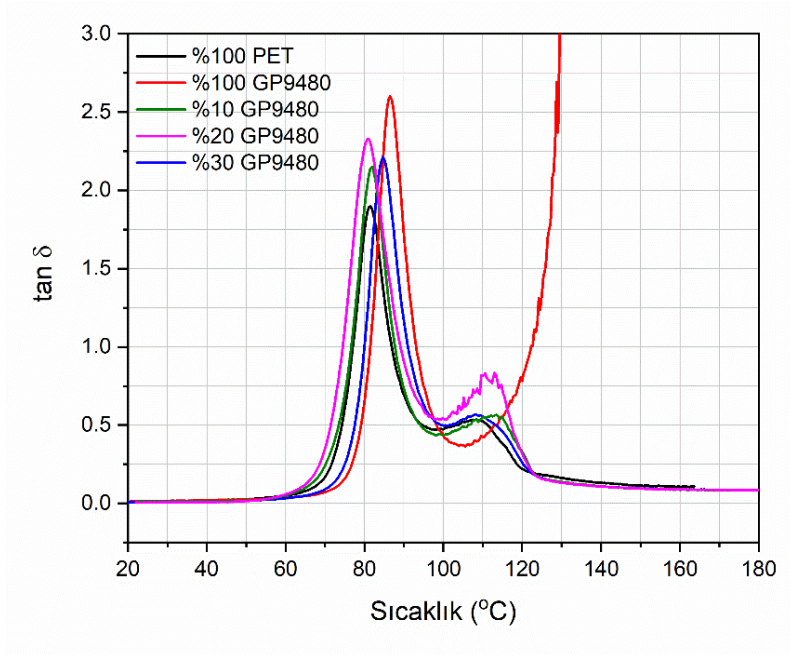


Şekil 4.17: %100 PET, %100 TX 1001 ve %30 TX 1001 numunelerine ait $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.18 %100 PET, %100 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.

Grafiklere göre; %100 PET, %30 1501 HF, %30 TX 1001 ve %30 GP 9480'in camsı geçiş sıcaklıkları $\tan\delta$ -sıcaklık eğrisine göre, sırasıyla 81.1, 84.5 86.9 ve 85.0 °C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.19 %100 PET, %100 GP 9480 %10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine ait $\tan\delta$ - sıcaklık eğrileri.

%100 PET, %10 GP 9480, %20 GP 9480, %30 GP 9480 ve %100 GP 9480'in camsı geçiş sıcaklıkları $\tan\delta$ - sıcaklık eğrisine göre, sırasıyla 81.1, 81.5, 82.1, 85.0 ve 86.5 °C olarak tespit edilmiştir.

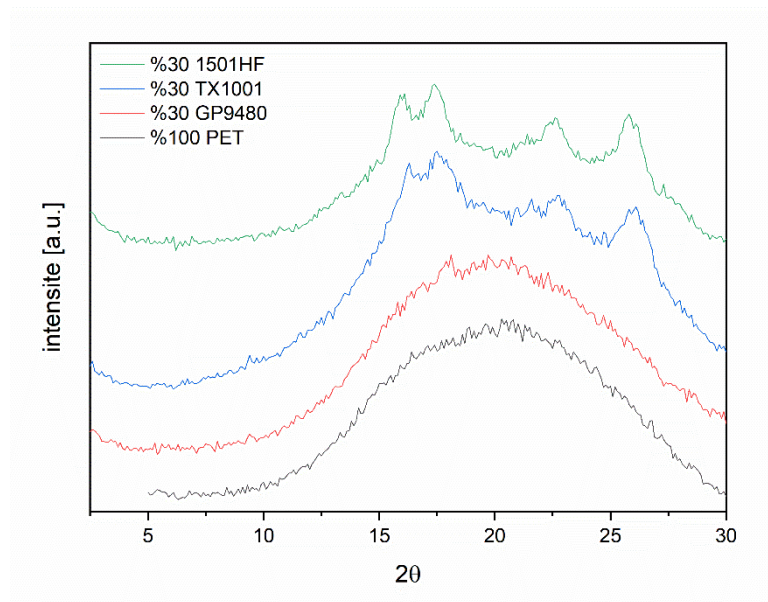
Tablo 4.3'de göre numunelerin E' - sıcaklık ve $\tan\delta$ - sıcaklık eğrilerine göre T_g değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3: Hazırlanan örneklerin E' - sıcaklık ve $\tan\delta$ - sıcaklık eğrilerine göre T_g değerleri

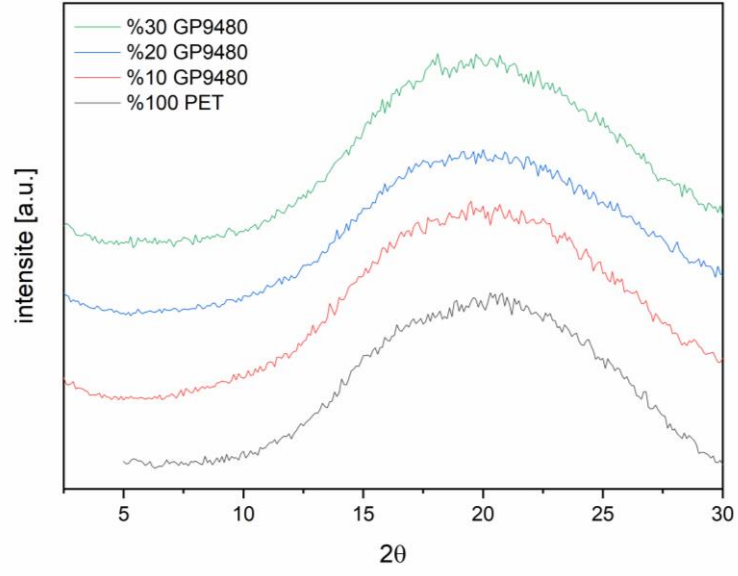
Örnek	E' - sıcaklık eğrisine göre T_g değerleri	$\tan\delta$ - sıcaklık eğrisine göre T_g değerleri
PET	70.8	81.1
1501HF	107.7	115.9
TX1001	109.1	117.5
GP9480	78.4	86.5
%30 1501 HF	74.7/105.5	84.5/111.3
%30 TX 1001	74.8/107.8	86.9/110.2
%30 GP 9480	75.7	85.0
%20 GP 9480	71.0	82.1
%10 GP 9480	70.9	81.5

4.3. MİKRO-YAPI ÖZELLİKLERİ

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de hazırlanan film numunelerinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 4.20: %100 PET ve %30 oranında farklı tip PET-G içeren numunelere XRD kırınım desenleri.



Şekil 4.21 % 100 PET, % 10 GP 9480, %20 GP 9480 ve %30 GP 9480 numunelerine XRD kırınım desenleri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmalarında, PET/PET-G harmanları tek vidalı ekstrüderde eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve kırıcı ile granül haline getirilmiştir. Granül halindeki harmanlar, daha sonra sıcak ve soğuk preslerde, metal levhalar ve teflon kalıp kullanılarak yaklaşık 400 mikron kalınlığında filmler olarak şekillendirilmiştir. Hazırlanan harmanların PET-G tipine ve PET-G oranına bağlı olarak erime ve kristallenme davranışları, katı-hal viskoelastik davranışları ve mikro-yapı özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada üç ayrı PET-G kullanılmış olup, Şekil 4.1’de görüldüğü gibi PET-G’lerde soğuk kristallenmenin olmadığı, PET’de ise 125.5 °C’de soğuk kristallenme olduğu görülmüştür. PET-G’ler tamamen amorf olup, PET ise yarı kristal yapıdadır. Camsı geçiş sıcaklıkları, DSC analizi verilerinden PET için 72.6 °C; PET-G’ler için ise 1501 HF 107.3 °C, TX 1001 107.4 °C ve GP 9480 77.5 °C olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi tüm PET-G tipleri PET’den daha yüksek T_g değerlerine sahiptir.

%30 oranında PET-G ilave edilmiş harmanlarda yapılan DSC analizinde, Şekil 4.2 ve Tablo 4.1’de verilen $\%X_c$ değerleri dikkate alındığında 1501 HF’nin PET’in soğuk kristallenmesini tamamen engellediği, TX 1001 kullanılması durumunda kristalizasyonun önemli oranda azaldığı, GP 9480 kullanılması durumunda ise engelleyici bir etkinin olmadığı görülmüştür. GP 9480 oranının artması ile soğuk kristallenmenin bir miktar arttığı belirlenmiştir.

Erime piklerinden hesaplanan toplam kristallenme oranları dikkate alındığında 1501 HF ve TX 1001’in önemli bir etkisi görülmez iken, GP 9480’in kristal oranını bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. Bu etkilerin DMA sonuçlarında da görüldüğü gibi, 1501 HF ve TX 1001 kullanılarak hazırlanan harmanların uyumsuz olduğu, GP 9480 ile hazırlanan harmanların ise uyumlu olmalarından ve 1501 HF ve TX 1001’in T_g değerlerinin GP 9480’e oranla daha yüksek, GP 9480’in T_g değerinin PET’in T_g değerine yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PET ile uyumsuz olan ve aynı zamanda yüksek T_g ’ye sahip olan 1501 HF ve TX 1001 harmanlarında ayrı bir faz oluşturduğu için, PET’in ayrı bir faz olarak kristallenmesine neden olurken, yüksek T_g ’nin soğuk kristalizasyonda engelleyici bir etki gösterdiği düşünülmektedir.

GP 9480 ise, amorf ve PET ile uyumlu, PET'in T_g değerine yakın olması nedeni ile, harmanın daha yüksek serbest hacim değerine sahip olmasına, bu nedenle hem soğuk kristalizasyonun hem de toplam kristalizasyonun artışına sebep olduğu düşünülmektedir.

Harmanların DSC analizinde ikinci ısıtma eğrileri incelendiğinde, yukarıda açıklanan sebeplerden kaynaklı, 1501 HF ve TX 1001 'in PET'in eriyikten kristallenmesine önemli bir etkisi olmazken, GP 9480'in bileşimdeki oranına bağlı olarak PET'in kristallenme oranını artırıcı bir etki yarattığı görülmektedir.

Polimerlerin ve harmanların DMA analizleri neticesinde, 1501 HF ve TX 1001 ile PET'in harmanlarının uyumsuz olduğu, GP 9480 ile hazırlanan numunelerin uyumlu harmanlar olduğu belirlenmiştir.

Analizlerde GP 9480 ile hazırlanan harmanlarda tek bir T_g gözlenirken, 1501 HF ve TX 1001 ile hazırlanan harmanların analizinde iki farklı ve bileşenlerin T_g değerlerine yakın T_g değerleri belirlenmiştir.

Analizlerde depolanan modül (E') - sıcaklık ve $\tan\delta$ - sıcaklık grafiklerinden T_g değerleri belirlenmiştir. DSC analizlerinden elde edilen T_g değerleri ile karşılaştırıldığında E' - sıcaklık değişiminden belirlenen değerlerin birbirine daha yakın olduğu, $\tan\delta$ - sıcaklık grafiklerinden belirlenen T_g değerlerinin ise daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Harmanlanan filmlerin XRD analizlerinden hem PET hem de GP 9480-PET harmanlarının amorf olduğu ancak 1501 HF ve TX 1001 kullanılarak hazırlanan harmanların, bir miktar kristallendiği gözlemlenmiştir. Bu farklılığın yakın T_g değerine sahip olan GP 9480 ile hazırlanan harmanlarda PET'in hızlı soğutma ile amorf olarak katılma özelliğini pek etkilemediğini ancak hem uyumsuz hem de PET'e oranla yaklaşık 35 °C daha yüksek T_g 'ye sahip 1501 HF ve TX 1001 kullanılması durumunda bunların PET'in kristalizasyonu için kristallenme merkezleri oluşturmasına bağlı olarak belirli oranda kristallenmenin gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu aynı zamanda 1501 HF ve TX 1001 kullanılması durumunda soğuk kristallenmenin gözlenmemesini açıklayan nedenlere ilave bir sebep olarak da düşünülmektedir.

Birçok farklı amaçlarla kullanılabilen PET'in özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli harmanlar hazırlanmaktadır.

Bu çalışmada özellikle sıcak paketlenen gıda maddelerinin ambalajlanması esnasında önemli bir problem olan büzülmenin ambalajlama sıcaklıklarında minimum düzeye indirilmesi için bir çalışma hedeflenmiştir. Bu amaçla, PET'in soğuk kristalizasyonunun önlenmesi veya düşük düzeyde tutulmasının bu amaca ulaşmakta katkı sağlayacağı düşünülerek bu çalışma başlatılmıştır. Çalışmanın bulguları, bu konuda ümit verici sonuçların elde edildiğini göstermektedir. Kullanılan PET-G'lerin bazıları soğuk kristallenmeyi azaltmış veya engellemiştir. Ancak bunlar şeffaf film oluşturmamaktadır. Şeffaf olan film bileşimlerinde soğuk kristallenme engellenmemiştir.

Bu çalışmanın devamı olarak, nedenleri yukarıda açıklanan bu veriler dikkate alınarak çalışmada kullanılan ağırlık oranlarını genişletmek ve kullanılan farklı PET-G'lerin ikili sistem olarak kullanılması ile daha olumlu sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, I., 2003, *Polietilen tereftalat (Pet) 'in biyolojik bozunabilen ara ürünlerle modifikasyonu*.
- Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M. C., & Etienne, S., 2012, Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (Pet) bottles: A Source of Controversy Reviewed, *Water Research*, 46(3), 571-583.
- Batur, Z., & Akyıldız, H. İ., 2021, Polietilen tereftalat (Pet) liflerde katılan Tio₂ konsantrasyonunun fotokatalitik kendini temizleme özelliklerine etkisi, *Politeknik Dergisi*, 24(1), 121-129.
- Bedia, E. L., Murakami, S., Kitade, T., & Kohjiya, S., 2001, Structural development and mechanical properties of polyethylene naphthalate/polyethylene terephthalate blends during uniaxial drawing, *Polymer*, 42(17), 7299-7305.
- Bektemirova, R. V., & Shapovalova, A. V., 2018, Methods of utilization of polyethylene terephthalate, their advantages and disadvantages, *Science Innovations In The New Millennium* (Pp. 155-160).
- Flory, P.J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York.
- Geçkil, T., Yunus, Ö., & İnce, C. B., 2020, Atık polietilen tereftalat (Pet) ile modifiye edilmiş saf bitümün fiziksel, morfolojik ve ısıl özellikleri, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 32(1), 157-166.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017, *Production, use, and fate of all plastics ever made*. *Sci. Adv.* 3, e1700782.
- Global PET consumption share by end-use 2019 | Statista. (2022). Retrieved 29 August 2022, from <https://www.statista.com/statistics/858624/global-polyethylene-terephthalate-consumption-distribution-by-end-use>.
- Gökkurt, T., Durmuş, A., & Ercan, N., 2017, Amorf polietilen tereftalat (Pet), *Organo-Kil nanokompozit filmlerin soğuk kristallenme davranışlarının viskoelastik ölçümlerle incelenmesi*.
- Güçlü, G., Yalçinyuva, T., Özgümüş, S., & Orbay, M., 2003, Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 404(1-2), 193-205.
- Gürü, M., Çubuk, M. K., Arslan, D., Farzanian, S. A., & Bilici, I., 2014, An approach to the usage of polyethylene terephthalate (Pet) waste as Roadway Pavement Material. *Journal Of Hazardous Materials*, 279, 302-310.

- İsgüder G., 2010, *Uyumsuz poliolefin-poliester harmanlarına kil ilavesinin harman özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Jankauskaite, V., Macijauskas, G., & Lygaitis, R., 2008, Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: A Review. *Mater Sci (Medžiagotyra)*, 14(2), 119-127.
- Ji, L. N., 2013, Study On preparation process and properties of polyethylene terephthalate (Pet), *Applied Mechanics And Materials* (Vol. 312, Pp. 406-410), Trans Tech Publications Ltd.
- Kamali, A. R., Yang, J., & Sun, Q., 2019, Molten salt conversion of polyethylene terephthalate waste into Graphene Nanostructures with high surface area and ultra-high electrical conductivity, *Applied Surface Science*, 476, 539-551.
- Kao, C. Y., Cheng, W. H., & Wan, B. Z., 1998, Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis, *Journal Of Applied Polymer Science*, 70(10), 1939-1945.
- Karadağ, S., 2014, *Cam elyaf/Kalsit dolgulu polietilen ve geri dönüşüm Pet polimer hibrit kompozit geliştirilmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, I., Hong, S., Park, B., Choi, H., & Lee, J., 2011, Polyphenylene ether/Glycol modified polyethylene terephthalate blends and their physical characteristics, *Journal Of Macromolecular Science, Part B*, 51(4), 798-806. doi: 10.1080/00222348.2011.610207.
- Kratofil Krehula, L., Hrnjak-Murgic, Z., Jelencic, J., & Andricic, B., 2009, Evaluation of poly(ethylene-terephthalate) products of chemical recycling by Differential Scanning Calorimetry, *Journal Of Polymers And The Environment*, 17 (1), 20-27.
- Kumartasli, S., & Avinc, O., 2020, Important step in sustainability: Polyethylene terephthalate recycling and the recent developments, *Sustainability In The Textile And Apparel Industries*, 1-19.
- L. H. Buxbaum, "The Degradation of Poly (ethylene terephthalate)," *Angew. Chem. internat. Ed.*, vol. 7, no. 3, pp. 182-190, 1968.
- Leelaphiwat P, Auras RA, Burgess GJ, Harte JB, Chonhenchob V., 2018, Preliminary quantification of the permeability, solubility and diffusion coefficients of major arom compounds present in herbs through various plastic packaging materials, *J Sci Food Agric*, 98(4):1545e53.
- Masmoudi, F., Fenouillot, F., Mehri, A., Jaziri, M., Ammar, E., 2018, Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly (ethylene terephthalate) (PET).
- Miller KS, Krochta JM., 1997, Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review, *Trends Food Sci Technol*, 8(7):228e37.

- Nisticò, R., 2020, Polyethylene terephthalate (Pet) in the packaging industry, *Polymer Testing*, 90, 106707.
- Orhan, M., 2012, Polietilen tereftalat liflerindeki triklosanın belirlenmesi ve karakterizasyonu, *Tekstil Ve Mühendis*, 19(85).
- Önem, E., Yorgancıoğlu, A., Yılmaz, O., Karavana, H. A., Zengin, G., & Bitlisli, B. O., 2018, Farklı proses aşamasındaki derilerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile termal davranışlarının belirlenmesi ve analiz koşullarının değerlendirilmesi, *Journal Of Textiles & Engineers/Tekstil Ve Mühendis*, 25(110).
- Paul, D.R., 1989, Control of phase structure in polymer blends, in *Functional Polymers*(eds D.E. Bergbreiter and C.R. Martin), Plenum Press, New York, p. 1–18.
- Park, S., Thanakkasaranee, S., Shin, H., Ahn, K., Sadeghi, K., & Lee, Y. et al., 2020, Preparation and characterization of heat-resistant PET/bio-based polyester blends for hot-filled bottles, *Polymer Testing*, 91, 106823. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106823.
- Potočnik, J., 2020, *Primerjava pirolize in kemijskega recikliranja plastenik iz polietilen tereftalata: Magistrsko Delo*, Doctoral Dissertation.
- R. de P. Daubeny and C. W. Bunn, "The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 226, no. 1167, pp. 531– 542, 1954.
- Saçak, M., 2008, *Polimer kimyası*, Ankara: Gazi Kitabevi.
- Sako, T., Sugeta, T., Otake, K., Nakazawa, N., Sato, M., Namiki, K., & Tsugumi, M., 1997, Depolymerization of polyethylene terephthalate to monomers with supercritical methanol, *Journal Of Chemical Engineering Of Japan*, 30(2), 342-346.
- Scobbo, J.J, Jr and Goettler, L.A., 2003, *Applications of polymer alloys and blends*, in *Polymer Blends Handbook* (ed. L.A.Utracki), Kluwer Academic Publishers, pp. 951–976.
- Taşdemir, M., 2016, *Polimer Karışımları ve Uygulamaları*, Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- Taşdemir, M., 2018, *Polimer Malzemelerin Test Teknikleri*, Ankara: Seçkin Yayıncılık.
- Tayyar, A. E., & Üstün, S., 2010, Geri kazanılmış Pet'in kullanımı, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1), 53-62.
- Torres-Huerta, A., Palma-Ramírez, D., Domínguez-Crespo, M., Del Angel-López, D., & de la Fuente, D., 2014, Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends, *European Polymer Journal*, 61, 285-299. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016.

- Toufaily F. A. E., 2006, *Catalytic and mechanistic studies of polyethylene terephthalate synthesis*, Ph. D. Thesis, Technical University of Berlin.
- Ulus, O., 2015, *Polipropilen/Modifiye diatomit ile hazırlanan kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Unal K., 2016, *Towards understanding polyethylene terephthalate hydrolysis and aminolysis in tire cords*, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.
- Wegelin, M., Canonica, S., Alder, C., Marazuela, D., Suter, M. F., Bucheli, T. D., ... & Larroque, M., 2001, Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (Pet) bottles, *Journal Of Water Supply: Research And Technology—Aqua*, 50(3), 125-135.
- Wei, R., Breite, D., Song, C., Gräsing, D., Ploss, T., Hille, P., ... & Zimmermann, W., 2019, Biocatalytic degradation efficiency of postconsumer polyethylene terephthalate packaging determined by their polymer microstructures, *Advanced Science*, 6(14), 1900491.
- Wellen, R., 2014, Effect of polystyrene on poly(ethylene terephthalate) crystallization, *Materials Research*, 17(6), 1620-1627. doi: 10.1590/1516-1439.302614.
- Wellen, R., & Canedo, E., 2015, Complex cold crystallisation peaks in PET/PS blends, *Polymer Testing*, 41, 26-32. doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.09.020.
- Wellen, R., & Rabello, M., 2009, Non-isothermal cold crystallization kinetics and morphology of PET + SAN blends, *Journal Of Applied Polymer Science*, n/a-n/a. doi: 10.1002/app.31620.
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., & Hillaireau, A., 2008, Antimony leaching from polyethylene terephthalate (Pet) plastic used for bottled drinking water, *Water Research*, 42(3), 551-556.
- Xanthos, M., Young, M. W., & Biesenberger, J. A., 1990, Polypropylene/Polyethylene terephthalate blends compatibilized through functionalization, *Polymer Engineering & Science*, 30(6), 355-365.
- Yenice, G., 2019, *Metakrilat esash polimer kompozitlerin hazırlanması ve bazı özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü.