

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ATIK PLASTİKLERDEN KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ
ve
KARAKTERİZASYONU**

İbrahim BİLİCİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ATIK PLASTİKLERDEN KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

İbrahim BİLİCİ
Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESÜ
Eş Danışman: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Polietilen teraftalat (PET), teraftalik asit ile etilen glikolün doymuş polimer esteridir. Son yirmi yılda kullanımının yaygınlaşması göz önüne alındığında PET’ler önemli mühendislik polimerlerinden birisi olarak düşünülebilir. PET şişeler yüksek dayanımlı, hafif olmaları ve düşük gaz geçirgenliklerinin yanı sıra estetik görünümlü, iyi ışık geçirgenliği ve düzgün yüzeyleri olabilen bir malzeme olarak tanımlanabilir. PET’lerin başta gıda ambalajlanması olmak üzere geniş bir alanda kullanılmasının bir sebebi de insan sağlığına doğrudan bir yan etki göstermemesidir. PET, birincil derecede çevreye zehirli bir etki göstermemekle beraber hızlı bir şekilde atığa dönüşüm oranı ve atmosferik şartlar ile biyolojik maddelere dayanıklı olması, doğada kendiliğinden yok olmaması, PET’in cam, kağıt veya metal gibi geleneksel malzemelerde olduğu gibi ekonomik ve ekolojik olarak değerlendirme zorunluluğunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada atık PET şişelerden kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. PET şişelerden öncelikle farklı glikoller ile polioller elde edilmiştir. Bu poliollerin ftalik anhidrit ile reaksiyonu sonucunda elde edilen polyester bağlayıcı olarak kullanılmış çeltik kabuğu da yanmazlık özelliğinden dolayı dolgu malzemesi olarak seçilmiştir. Kullanılan glikol cinsi, PET-glikol oranı, polioller-ftalik anhidrit oranı, polyester-dolgu maddesi oranı parametre olarak incelenmiştir. Dolgu maddesi olarak da çeltik kabuğu tercih edilerek elde edilen malzemeler ve ara ürünlerde gerekli görülen mekanik testler, LOI (Limit oksijen indeksi), FTIR, termal analiz ve SEM incelemesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen poliollerin önemli özelliklerinden biri olan renginin ayarlanabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca farklı oranlarda kullanılan glikol oranları ile çok çeşitli özelliklere sahip malzemeler üretilebileceği de ortaya konmuştur.

Eylül 2012, 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: PET, glikoliz, atık geri kazanımı, kompozit malzeme

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE MATERIAL FROM WASTE PLASTICS

İbrahim BİLİCİ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Ali Yavuz BİLGESÜ

Co-Supervisor: Prof.Dr. Metin GÜRÜ

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a saturated polyester of terephthalic acid and ethylene glycol. PET is considered as one of the most important engineering polymers in the past two decades due to rapid growth in its use. PET bottles are characterized by high strength, low weight, and low permeability of gases as well as by their an aesthetic appearance, well light transmittance, smooth surface. A very important feature of PET, decisive in the choice of its wide application in the manufacture of packaging for the food industry, is that it does not have any side effects on the human organism. PET does not create a direct hazard to the environment, but due to its substantial fraction by volume in the waste stream and its high resistance to the atmospheric and biological agents, it is seen as an oxious material. Ecological as well as economic considerations advocate the introduction of wide-scale PET recycling, similar to the recycling of traditional materials such as glass, paper, or metals.

The recycling of waste polymers including PET can be carried out in many ways. In this study it is occurred that production and characterization of composite material from waste PET. Firstly, polyols are obtained from different glycols. Polyester resin, as a result of reaction with phtalic anhydrite and glycols, used as a binder for composite material. Rice straws were chosen as a filler material because of nonflammable material. Type of glycol, ratio of PET/gylcol, polyol/phtalic anhydrite and polyester binder/filling material investigated as a parameter. Three point bending strength, hardness of Shore, LOI (limit oxygen index), FTIR, DSC and SEM analyzed the resulting composite materials. It is showed that the colour of polyols obtained from PET can be adjustment. Also it is note that when use of different polyol ratios, it can be produced widely mechanical properties composite materials.

September 2012, 110 pages

Key Words: PET, glycolysis, waste recycling, composite materials.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Ali Yavuz BİLGESÜ (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü) ve Sayın Prof. Dr. Metin GÜRÜ (Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği) başta olmak üzere, doktora öğrenimim boyunca kendilerinden çok şey öğrendiğim TİK üyelerim Sayın Prof. Dr. Taner TOĞRUL (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü) ve Sayın Prof. Dr. Erdoğan ALPER'e (Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü), Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim elemanları ile idari personeline çok teşekkür ederim.

Ayrıca yaşamım boyunca hep yanımda olan, beni daima destekleyen aileme ve eşime en derin duygularıyla teşekkür ederim.

İbrahim BİLİCİ

Ankara, Eylül 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Geri Kazanım Sistemleri	4
1.2 Toplama	4
1.2.1 Tüketiciye getirme.....	4
1.2.2 Tüketiciden alma.....	4
1.3 Ayırma.....	5
1.3.1 Kaynakta ayırma.....	5
1.3.2 Toplama sırasında ayırma.....	5
1.3.3 Merkezde ayırma	5
1.4 Geri Kazanılabilen Atıklar.....	6
1.4.1 Cam	6
1.4.2 Demir ihtiva eden metaller (Demir ve Çelik)	6
1.4.3 Plastikler	7
1.4.4 Atık tekstil.....	7
1.4.5 Bataryalar	7
1.4.6 Alüminyum	8
1.4.7 Kağıt	8
2. PET (POLİ ETİLEN TERAFTALAT)	9
2.1 PET'in Geri Dönüşümü.....	10
2.2 Mekanik Geri Kazanım	11
2.3 Kimyasal Geri Kazanım	17
2.3.1 Safsızlıkların uzaklaştırılması.....	18
2.3.2 Kurutma.....	19

2.3.3 Yumuşatma prosesi.....	20
2.4 Zincir Büyüme Prosesi.....	24
2.5 Reaktif Ekstrüzyon Prosesi.....	26
3. POLYESTER	29
3.1 Başlatıcılar	31
3.2 Hızlandırıcılar	31
4. KURAMSAL TEMELLER.....	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	63
5.1 Hidroksil Sayıları Analizi.....	63
5.2 Asit Sayıları Analizi	64
5.3 Mekanik Analizler.....	67
5.3.1 Sertlik ölçümleri.....	69
5.3.2 Üç nokta eğme mukavemeti	70
5.4 Termal Analizler	70
5.5 LOI (Limit Oksijen İndeksi).....	71
5.6 SEM İncelemesi	72
6. BULGULAR.....	73
6.1 Kurutma Süresinin PET Parçacıklarına Etkisi	73
6.2 Glikolizlenmiş Ürünlerde Asit ve Hidroksil Sayıları Sonuçları.....	73
6.2.1 OH (Hidroksil) sayıları.....	73
6.2.2 Asit sayıları	75
6.3 Polyester Bağlayıcı Sonuçları.....	76
6.3.1 Genel görünüm	77
6.3.2 Shore sertlikleri.....	79
6.3.3 Üç nokta eğme dayanımı sonuçları.....	82
6.3.4 Polyester bağlayıcının FT-IR analizi.....	82
6.4 DSC Analizleri.....	84
6.5 Kompozit Malzeme Karakterizasyonu	86
6.5.1 Kompozit malzemenin üç nokta eğme dayanımı	86
6.5.2 Kompozit malzemenin LOI değerleri	87
6.5.3 Kompozit malzemenin SEM incelemesi.....	88
7. YORUM ve ÖNERİLER.....	92

KAYNAKLAR	98
EKLER.....	102
EK 1 10-26 örneğinin üç nokta eğme dayanımı	103
EK 2 10-36 örneğinin üç nokta eğme dayanımı	104
EK 3 15-40 örneğinin üç nokta eğme dayanımı	105
EK 4 20-54 örneğinin üç nokta eğme dayanımı	106
EK 5 10-36-2 örneğinin üç nokta eğme dayanımı	107
EK 6 10-36-3 örneğinin üç nokta eğme dayanımı	108
EK 7 10-36-4 örneğinin üç nokta eğme dayanımı.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	110

KISALTMALAR DİZİNİ

BG	Bütil glikol
BHET	Bis hidroksi etil teraftalat
DPG	Di propilen glikol
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetresi
EG	Etilen Glikol
FA	Ftalik Anhidrit
FTIR	Fourier transform infrared spektrumu
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
LCA	Life Cycle Assesment
MA	Maleik anhidrit
MEKP	Metil etil keton peroksidi
PA	Poli amit
PE	Poli etilen
PET	Poli etilen teraftalat
PG	Propilen glikol
PP	Poli propilen
PVC	Poli vinil klorür
R-PET	Geri dönüştürülmüş PET
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SPET	Silika/Polistiren kompozitleri
TBT	Titan IV bütoksit
TGA	Termogravimetrik analiz
WAXD	Geniş açı X ışını defraktometresi
YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 PET'in tekrarlanan monomeri	9
Şekil 2.2 Atıklara göre düzenlenmiş çöp kovaları	12
Şekil 2.3 PET şişelerini toplayan insanlar	13
Şekil 2.4 Balyalanmış atık PET'ler.....	14
Şekil 2.5 Plastik malzemelerin dedektöre gönderilmeden önce işçiler tarafından ayrılması	14
Şekil 2.6 Geri dönüşüm bandı üzerinde X-ray ve magnetik seperatör ile otomatik ayrıştırma	15
Şekil 2.7 Parçalayıcı (Shredder)	15
Şekil 2.8 Satışa hazır hale getirilmiş PET parçacıkları (flake)	16
Şekil 2.9 PET geri kazanım akım şeması.....	17
Şekil 2.10 PET'in depolomerizasyonu sonucu oluşan maddeler	18
Şekil 2.11 Kurutulmuş PET parçaları	19
Şekil 2.12 PET'in bozunma reaksiyonları, a) Hidroliz reaksiyonu, b) Termal bozunma reaksiyonu	21
Şekil 2.13 PET'in yumuşatma prosesi boyunca oluşan halka ve oligomerik bileşikler.....	22
Şekil 2.14 Karboksil ve glikol sonlu gruplarda esterifikasyon reaksiyonu.....	24
Şekil 2.15 Viskozitenin artmasına neden olan hidroksil gruplarından biri.....	26
Şekil 2.16 Ekstruder ve parçaları	27
Şekil 2.17 Ekstruderle film-levha üretimi.....	27
Şekil 3.1 Polyester eldesi	29
Şekil 4.1 Farklı boyutlardaki SiO ₂ katkılı PET'in absorpsiyon hızı	36
Şekil 4.2 40 nm boyutundaki farklı SiO ₂ katkılı PET'in absorpsiyon hızı	38
Şekil 4.3 Farklı oranlarda SiO ₂ içeren SNPET kesitinin SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.4 TGA analiz sonuçları	40
Şekil 4.5 Çekme dayanımı için hazırlanan briket numunesi.....	47
Şekil 4.6 Basınç ve gerilme dayanımları	47
Şekil 4.7 Polimer harç kompozitin TGA-DTA grafiği	48
Şekil 4.8 Polimer agrega karışımının SEM görüntüsü.....	49

Şekil 4.9 Çimento betonun SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.10 Kullanılan ekstruder parametreleri	51
Şekil 4.11 Karışımın mikro yapısının SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.12 60/40 oranındaki PET/HDPE için çatlama görünüşü	52
Şekil 4.13 Yonga şekli	53
Şekil 4.14 İkinci set durumundan sonraki yonga şekli	53
Şekil 4.15 Geri dönüştürülmüş PET/HDPE ‘den yapılmış küçük dişli	54
Şekil 4.16 Yumuşak polimer etrafına diğer katı polimer taneciklerin uygulaması	59
Şekil 4.17 PET/L 95/5 in optik polarize mikroskop görüntüsü	61
Şekil 4.18 PET/L 95/5 için L parçacıklarının miktarına karşılık yarıçapları.....	61
Şekil 4.19 Ekstrüzyondan sonra saf PET ve PET/L 80/20 kompozitinin WAXD profilleri	62
Şekil 5.1 Deney düzeneği.....	65
Şekil 5.2 Shore sertlik ölçme deney düzeneği	69
Şekil 5.3 Üç nokta eğme testi çalışma prensibi	70
Şekil 5.4 LOI (Limit Oksijen İndeksi) deney düzeneği	71
Şekil 6.1 OH sayılarının mol oranlarına göre değişimi.	74
Şekil 6.2 Asit sayılarının mol oranlarına göre değişimi.....	75
Şekil 6.3 Farklı oranlardaki DPG ün asit sayısının zamanla değişimi.....	76
Şekil 6.4 Elde edilen bağlayıcı polyesterler	78
Şekil 6.5 Polyester bağlayıcının farklı oranlarda MEKP ile sertlik sonuçları	79
Şekil 6.6 Farklı ftalatlama ürünlerinin üç nokta eğme dayanımları.....	80
Şekil 6.7 10-36 numaralı numunede sertleştirici miktarının dayanıma etkisi.....	81
Şekil 6.8 Yumuşak olduğu için yapılamayan malzemelerdeki üç nokta eğme.....	80
Şekil 6.9 10-36 numaralı örneğe ait üç nokta eğme dayanımının grafiği	81
Şekil 6.10 Ftalik anhidrit FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 6.11 Dipropilen Glikol FT-IR spektrumu	82
Şekil 6.12 a.20-24, b.20-31 ve c. 20-54 numaralı ürünlere ait FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 6.13 20-ASR FT-IR spektrumu	84
Şekil 6.14 a.10-36, b.10-36-20 ve c.10-36-40 ürünlerine ait FTIR spektrumları.	85
Şekil 6.15 Polyester bağlayıcıların DSC termogramları.....	85
Şekil 6.16 Polyester bağlayıcıların MEKP ilavesinin DSC termogramları	86

Şekil 6.17 Elde edilen kompozit malzemede dolgu maddesinin dayanıma etkisi	87
Şekil 6.18 Elde edilen kompozit malzemelerin LOI değerleri.....	88
Şekil 6.19 Dolgu maddesi/bağlayıcı madde oranı 0,25 olan örneğe ait SEM görüntüsü	89
Şekil 6.20 Dolgu maddesi/bağlayıcı madde oranı 0,50 olan örneğe ait SEM görüntüsü ve oluşan hava boşlukları	90
Şekil 6.21 Dolgu maddesi/bağlayıcı madde oranı 0,75 olan örneğe ait SEM görüntüsü	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 PET içerisindeki SiO ₂ boyutlarının su absorpsiyonu üzerine etkisi	37
Çizelge 4.2 γ -Metakrilik propil trimetiloksilan ile yüzeyi işlenmiş malzemenin absorpsiyon hızları ve difüzyon katsayıları	38
Çizelge 4.3 Farklı ısıtma hızlarına göre PET ve SNPET in karşılaştırılması	40
Çizelge 4.4 Kataliz oranının dönüşüme etkisi (Süre 2 saat, sıcaklık 190 °C).....	43
Çizelge 4.5 190 °C ve 0.25 çinko asetat ile farklı sürelerde gerçekleşen dönüşüm.....	44
Çizelge 4.6 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (katalizör % 0,25 süre 2 saat)	45
Çizelge 5.1 Kullanılan glikollerin bazı fiziksel özellikleri	63
Çizelge 5.2 Ön denemelerin deney koşulları	66
Çizelge 5.3 Ftalatlanan poliollerin adlandırılması ve kütlece oranları	67
Çizelge 5.4 Başlatıcı oranları ve adlandırmaları	68
Çizelge 6.1 GP10 numaralı ürünlere başlatıcı etkisi.....	77
Çizelge 6.2 GP15 numaralı ürünlere başlatıcı etkisi.....	77
Çizelge 6.3 GP20 numaralı ürünlere başlatıcı etkisi.....	78

1. GİRİŞ

Sanayileşmenin ve sosyal yaşamın sürekli ileriye gittiği günümüzde, bu gelişmelerin beraberinde getirdiği çevre kirliliği, malzemelerin ekonomik kullanımı, maliyeti ve hammadde sınırlılığı ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almaya başlamıştır.

Son yıllarda meydana gelen teknolojik gelişmeler ve nüfus artışıyla beraber plastikler tarım, gıda, tıp, iletişim, ulaşım sektörleri başta olmak üzere günlük hayatta çok çeşitli şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Plastik, petrokimya sanayinde, petrol esaslı ürün veya yan ürünler ile doğal gazın ham madde olarak kullanılıp bunların kimyasal dönüşümleri ile elde edilen önemli madde gruplarından birisidir (Pehlivan 2004). Hafif olmalarının yanında; paslanmaz, korozyona uğramaz olmaları, yüksek ısı ve elektrik izolasyonu sağlamaları, kolay hasara uğramamaları, esnek ve yumuşak olmaları, kolay şekil verilebilme gibi özelliklerinden dolayı günümüzde çok büyük bir uygulama alanı göstermektedir. Bu yaygın kullanım alanı aynı zamanda atık sorununu gündeme getirmektedir (Pehlivan 2004). Günlük ve endüstri amaçlı birçok malzemenin özellikle de bir defa kullanılıp atılan ambalaj malzemelerinin yapımında kullanılan plastikler katı atıkların yaklaşık %18'ünü oluşturmaktadır (Lüy 2007).

Doğal kaynaklarımız, dünya nüfusunun ve tüketimin artması sebebi ile her geçen gün azalmaktadır. Bu nedenle doğal kaynaklarımızın daha verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Kullanılmış plastik ve benzeri değerlendirilebilir atıkların bir hammadde kaynağı olarak kullanılması, yerine kullanıldığı malzeme için tüketilmesi gereken hammaddenin veya doğal kaynağın korunması gibi önemli bir tasarrufu doğurur (Pehlivan 1997). Plastiklerin doğada parçalanmaları için geçen ömürleri [LCA], genellikle ağaç ve kâğıda göre yüksek, cam, demir, alüminyum, nikel gibi inorganik yapıda malzemelere göre de çok düşüktür. Plastikler tabiatta ancak fiziksel olarak parçalanabilmekte ve ömürleri 100 yılın üzerinde olmaktadır. Ayrıca bozunma sonrası meydana gelebilecek olumsuz etkiler tümüyle bilinmemektedir. Bu sebeple, plastiklerin geri dönüşümü ve enerji olarak atıkların değerlendirilmesi konularındaki araştırma ve geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır (Pehlivan 2004).

Ayrıca hem plastik tüketimindeki artış ve hem de bunların kullanılma sürelerinin kısa olması dolayısı ile atılan atık miktarında da artışlar olmaktadır (Pehlivan 2004).

Diğer yandan petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı ve dünya petrol rezervinin de sınırlı olmasının yanında her geçen gün dünyada enerji talebinin artması atık plastiklerin geri kazandırılmasını hammadde kaynaklarının etkin kullanımı yönünden zorunlu kılmaktadır. Geri dönüşüm sayesinde hammaddelerin azalması ve doğal kaynakların tükenmesi önlenecek, böylelikle ülke ekonomisine katkı sağlanacaktır (Pehlivan 1997).

Geri dönüşüm sırasında uygulanan fiziksel ve kimyasal işlem sayısı, normal üretim işlemlerine göre daha az olduğu için, geri dönüşüm ile malzeme üretilmesinde önemli bir enerji tasarrufu sağlanır. Geri dönüşüm ile tasarruf edilen enerji miktarı atık cins ve bileşimine bağlı olarak değişmektedir.

Araştırmalara göre (Anonim 2012) metallerin geri kazanılması için harcanan enerji, metallerin madenlerden çıkartılması için gereken enerjiden çok daha azdır. Şöyle ki; geri kazanılmış metalden 1 ton alüminyum yapmak için gereken enerji cevherden yapılacak alüminyum için harcanan enerjinin %4'üdür. Aynı şekilde bakır bileşimlerin, geri kazanılması için gereken enerji, bu metalin madenlerden çıkartılması için gereken enerjinin sadece % 13'ü ve demir-çelik için % 19'u kadardır. Plastiklerde ise bu oran %6,5 'dir. Aynı şekilde 1 ton kullanılmış kâğıdın geri kazanılması ile 17 ağaç kurtarılmakta, 4100 kWh enerji tasarruf edilmektedir ki bu miktar bir ailenin ortalama olarak 1 yılda kullandıkları elektrik enerjisidir.

Polietilenteraftalat (PET) genellikle su, meşrubat ve yağ şişelerinin ambalajlanmasında kullanılır. Hafif ve dayanıklı olması nedeniyle kullanım alanı giderek genişlemektedir. Dünyada üretilen petrolün %4 kadarı plastik üretiminde kullanılmaktadır ve bunun yaklaşık 5,75 milyon tonunu PET oluşturmaktadır. Ülkemizde ise bu değer yıllık 100 bin ton civarındadır.

Plastiği geri dönüştürme çalışmaları plastiğin kullanımına paralel olarak son yıllarda birkaç kat artmış ve hızla yaygınlaşmıştır. Nitekim 1990 ile 1996 yılları arasında çöpe atılan plastik malzeme miktarı bu geri dönüşüm çalışmaları sayesinde ağırlıkça %20 civarında azalma göstermiştir (Pehlivan 2004).

Kalkınma çabasında olan ve ekonomik zorluklarla karşı karşıya bulunan, gelişmekte olan   lkelerin tabii kaynaklarından uzun vadede ve maksimum bir şekilde faydalanabilmeleri için atık israfına son vermeleri, ekonomik değeri olan maddeleri geri kazanma ve tekrar kullanma yöntemlerini araştırmaları gerekmektedir.

Demir,  elik, bakır, kurşun, kağıt, plastik, kauçuk, cam gibi maddelerin geri kazanılması ve tekrar kullanılması, tabii kaynaklarımızın tükenmesini önleyeceği gibi   lke ihtiyaçlarını karşılayabilmek için ithal edilen hurda malzemeye ödenen döviz miktarını da azaltacak, kullanılan enerjiden büyük ölçüde tasarruf edilecektir. En az yukarıda sayılanlar kadar önemli olan diğer bir husus da uzaklaştırılacak katı atık miktarlarındaki büyük azalma ve dolayısıyla  evre kirliliğinin önemli ölçüde önlenmesidir. Özellikle katı atıkları düzenli bir şekilde bertaraf edebilmek için yeterli alan bulunmayan   lkeler için katı atık miktarının ve hacminin azalması büyük bir avantajdır.

Atıkların önemli bir miktarı geri dönüştürülerek yeniden kullanılabilir malzemeler yapılmaktadır. Örneğin; atıklar içindeki cam, metal, plastik ve kağıt-karton gibi atıklar çeşitli işlemlerden geçirilerek yeni bir hammadde olarak değerlendirilebilmektedir. Bu atıkların hammadde gibi kullanılarak şişe, kutu, plastik, kağıt, gübre gibi yeni bir maddeye d n şt r lmelerine geri dönüşüm olarak tanımlaması yapılmaktadır. Sağlıklı bir geri dönüşüm sisteminin ilk basamağı ise bu malzemelerin kaynağında ayırmak sureti ile toplanmasıdır. Geri dönüştürülebilir nitelikteki bu atıklar normal   ple karıştığında bu malzemelerden üretilen ikincil malzemeler çok daha düşük nitelikte olmakta ve temizlik işlemlerinde sorunlar olabilmektedir. Bu yüzden geri dönüşüm işleminin en önemli basamağını kaynakta ayırma ve ayrı toplama oluşturur (Pehlivan 1997).

1.1 Geri Kazanım Sistemleri

Ürünlerin tüketimine başlandığı andan itibaren atıkların geri kazanım süreci de başlar. Katı atıkların geri kazanımında düzenli ve ekonomik bir toplamanın yanısıra uygun ayırma işleminin seçimi gerekir. Geri kazanım sisteminin doğru işlemesi iyi ve detaylı planlama gerektirir.

1.2 Toplama

Geri kazanılabilir atıkların toplanmasında iki temel yöntem kullanılır. Bu yöntemler;

1.2.1 Tüketicie getirme

Bu yöntem toplayıcının pasif, tüketicinin etkin olduğu yöntemdir. Tüketicinin yeterli katılımına ve etkinlik derecesine bağlı olarak başarıya ulaşır. Vatandaşlar atıklarını belirli bir mesafe kat ederek toplama kumbaralarına, geri alım (buy-back) noktalarına ya da ayırma işleme merkezlerine getirirler. Tüketicilerin bu eylemi gönüllü olabileceği gibi para karşılığı da olabilir (Pehlivan 1997).

1.2.2 Tüketiciden alma

Bu yöntemde ise toplayıcı kurum etkin, tüketici daha pasif konumdadır. Tüketiciden alma yönteminin belirleyici özelliği, bu iş için tahsis edilmiş özel araçlar ve personel gerektirmesidir. Özel kaplarda tüketici tarafından ayrı olarak biriktirilmiş olan geri kazanılacak atıklar evlerden ya da kaldırımlardan toplanır ve toplama merkezlerine taşınır. Toplama işlemi, genel çöpün toplanması sırasında, araçlarda geri kazanılacak maddeye ayrılmış özel bölmelerde de gerçekleştirilebilir. Genel çöp içerisinde karışık olarak bulunan geri kazanılabilme potansiyeline sahip atıkların nihai bertarafından önce içinden geri kazanılabilir bileşenlerin geri kazanılması yeterince gelişmemiş aktif bir yöntemdir.

1.3 Ayırma

Geri kazanım amacıyla toplanan malzemelerin bu amaca hizmet edebilmeleri için, seçilen değerlendirme yönteminin gerektirdiği şekilde ve titizlikte ayrılmaları gerekir. Toplanan madde içindeki istenmeyen maddeler ayrılmalıdır. Katı atıklardan atık maddeler üç yoldan kazanılabilir:

- Kaynakta ayırma
- Toplama sırasında ayırma
- Merkezi yerde ayırma

1.3.1 Kaynakta ayırma

Geri kazanılabilir atıkların tüketici tarafından daha kaynakta iken, ayırarak biriktirilmesidir. Bu yöntemin geri kazanımda başarıya ulaşması eğitim düzeyinin yüksek olmasına ve tüketicinin motivasyonuna bağlıdır. Bu ayırma yönteminde kirlenme diğer yöntemdekilere göre en düşük seviyededir.

1.3.2 Toplama sırasında ayırma

Evlerde özel kaplarda bir arada toplanan çeşitli malzemeler toplama araçlarının özel bölmelerine boşaltılırken işçiler tarafından ayrılabilir. Toplama hızını düşüren bu yöntem, araçların özel olarak bu işe uygun projelendirilmesini gerektirir. Sınıflandırılmış malzemeler araçlarda sıkıştırılırlar, böylece taşıma giderleri azaltılır.

1.3.3 Merkezde ayırma

Bu sistemde atıklar geri kazanılabilecek maddeler ayrılmaksızın toplanır ve getirildikleri merkezde bileşenlerine ayrılır. Bu işlem ile birçok madde geri kazanılabildiği gibi katı atık düzenli depolama tesisinin hacmi azaltılmış olur. Kazanılan malzemelerin kalitesinin düşük olması, yeterince temiz olmaması, tesiste çalışanlar için sağlık açısından riskler taşıması bu sistemin sakıncalı yanlarıdır. Merkezde ayırma

işlemi iki şekilde yapılabilir. Bunlar da elle ayırma ve mekanik ayırmadır (Pehlivan 1997).

1.4 Geri Kazanılabilen Atıklar

1.4.1 Cam

Cam kırığı iyi temizlendiği ve uygun olarak kullanıldığı takdirde oldukça yeterli bir hammadde kaynağını oluşturmaktadır. Bazı cam fabrikaları sürekli olarak piyasadan sağladığı cam kırığı ile üretimini sürdürmektedir. Bazı fabrikalar sadece iyi bir üretimle ancak üretimin %10-15'ine indirebildikleri kırık camlarını kullanmaktadırlar. Geri dönen şişeler en az 10 defa kullanılabilmekte, daha sonra atılmaktadırlar.

Piyasadan sağlanmış cam kırığının yüksek oranlarda kullanılmasının sakıncası renksiz camın renginin bozulmasıdır. Atık cam içinde renkli camların bulunması, cam kırığının kalitesini ve dolayısıyla fiyatını düşürmektedir. Çözüm yolu camı kaynağında ayırarak renkli cam ve renksiz cam diye iki ayrı grup halinde toplamaktır.

1.4.2 Demir ihtiva eden metaller (Demir ve Çelik)

Steel Can Recycling Institue'ye göre çelik, dünyada geri dönüştürülebilen maddelerin en başında gelir. Geri dönüştürülmüş çeliğin en büyük miktarı artık gelenekselleşmiş olan araba ve parçalarından oluşur.

Ülkelerin çoğu transfer istasyonlarında ya da düzenli depolama alanlarında büyük hurda metal yığınlarına sahiptir. Birçok durumda bu yığınlar, ya organizasyon eksikliğinden ya da farklı metaller bir arada karışık halde bulunduğundan hurda metal, alıcıları için cazipliğini kaybetmektedir. Bu nedenle geri dönüşüm programları hurda metal yığınlarını, metal türüne göre sınıflandırmalı ve kirleticiler ile buluşmasını önlemelidir.

1.4.3 Plastikler

Plastiklerin geri dönüştürölmesi diğlerlerine nispeten daha genç bir endüstridir. Günümüzde Türkiye’de plastiklerin %14-21, Avrupa’da ise % 7,4’ü dönüştürölebilmektedir (Lüy 2007, Anonymous 2012).

En sık geri dönüştürölebilen plastikler;

PET (Polietilen teraftalat): Plastik şişelerin çoğı bu maddeden yapılmaktadır. PET geri dönüşümü en yaygın plastiktir.

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

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

1.4.4 Atık tekstil

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

1.4.5 Bataryalar

Batarya geri dönüşümünde sadece pazar şartları düşünölmez. Çünkü bataryaların çoğunda toksik bileşikler bulunur. Kurşun, kadmiyum ve civa içeren bu toksik bileşikleri düzenli depolama alanlarından ve birleştirme faaliyetleri sonucu oluşan sızıntı sularının yeraltı sularına sızarak kirlenmesine neden olur. Bu nedenle bataryaların atıklardan uzaklaştırılma baskısı daha kuvvetlidir. Bataryaların toplanması

geri dönüşümü oluşturmaz, sadece ilk adımı teşkil eder. Pazarı olmasa bile bataryalar çevre açısından ayrılmalı, toplanmalı ve işlenmelidir.

1.4.6 Alüminyum

2005 yılında üretilen 92,9 milyar alüminyum kutunun 48,5 milyarı geri dönüştürülmüştür (EPA 2006). Alüminyumun geri dönüştürülmesine talep yüksektir. Maden cevherinden sonra alüminyum kutuların üretilmesi için %95 daha az enerji kullanıldığı görülmüştür. Netice olarak, alüminyum, geri dönüşüm programlarının çoğunda en büyük geliri oluşturan, yüksek değerli bir üründür (Anonim 2012).

1.4.7 Kağıt

Atık kâğıdın geri dönüştürülmesinin avantajları şöyledir;

- Atık kâğıt, değerli lif kaynaklarının yok olmasını engeller,
- Geri dönüşümle ilgili iş alanlarının oluşmasını sağlar,
- Belediye atık giderim fiyatlarında azalma olur.

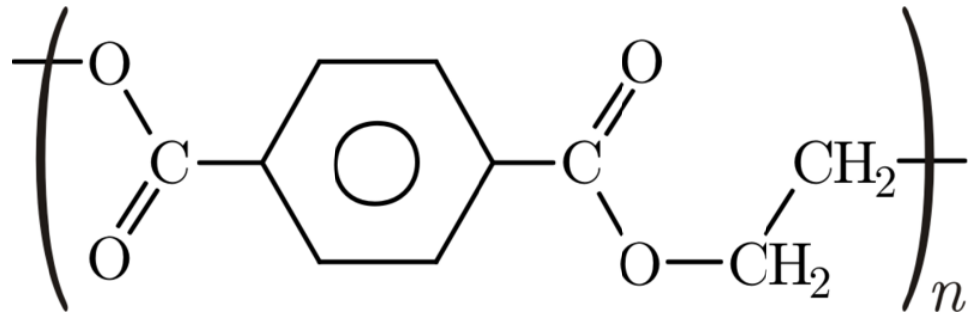
Atık kâğıdın ev çöpleri ile karışması sonucunda, kirlenip nemlenmesinden dolayı geri kazanılması ve kendisinden faydalanılması imkânsız hale gelmektedir. Atık kâğıdın kaynaktan ayrılması, ev çöpleriyle karıştırılmadan ayrı bir paket halinde verilmesi geri kazanma değerlendirmeyi daha kolay kılacaktır. Bunu sağlamak üzere çöp toplama kamyonlarında özel sandıkların yapılması, belirli günlerde atık kağıtların toplanması, gönüllü kuruluşlarla işbirliği yapılması, atık kağıdın ev çöplerinden ayrı olarak verilmesi konusunda halkın eğitilmesi gerekmektedir (Pehlivan 1997).

Geri kazanmanın yanında atık kağıdın cinsine göre tasnif edilmesi, fabrikalara 7 ayrı sınıftan biri halinde gönderilmesi gerekmektedir. ABD'deki 50'yi aşan sınıfa karşılık ülkemizde atık kâğıt 7 sınıfta ele alınmaktadır. Bu amaçla atık kâğıdı ayırıp sınıflandıran tesislerin sayısının artmasına da ihtiyaç vardır (Anonim İBB Bülten 2005).

2. PET (POLİ ETİLEN TERAFTALAT)

1987 yılında Plastik Endüstri Birliği (Society of Plastics Industry) tarafından plastikleri tanımlayıcı kodlar geliştirilmiştir . PET’leri tanımlama kodu 1’dir. Yoğunluğu 1,33-1,38 g/cm³’dür. Orta sertlikte en çok kullanılan plastiklerden biridir. PET, açık veya hafif renkli, yarı saydam ve 250 °C gibi yüksek erime sıcaklığı olan bir plastiktir. Çeşitli boyutlarda içme suyu, meyve suyu, soda ve bitkisel yağ şişeleri, fıstıkyağı kavanozu, mikro dalga gıda tepsisi örtüsü ve salata kapları PET plastiğinden yapılmaktadır. PET hızlı yanar, alevleri renksizdir. Yanarken mum kokusu ve sönerken beyaz duman vermektedir (Pehlivan vd. 2004, Ünal 2004).

Şişeler, günümüzde çoğunlukla PET’ in reçine halinin kalıba dökülmesi ile yapılmaktadır. PET şişeleri etilen ve paroksilen adı verilen iki maddeden yapılmaya başlanmıştır. PET, teraftalik asit ve etilen glikol polyesteridir ve dimetil teraftalat ile etilen glikolün çoklu tekrarıyla oluşmaktadır. Yüksek ısıya dirençli ve kimyasal olarak kararlı, sağlam, dağılmaya, parçalanmaya ve gaz geçişine dayanıklıdır. Absorpsiyonu düşük olan bir polyesterdir. PET aside, çeşitli solventlere, petrol ve yağa dirençlidir. Biçimlendirmek güçtür ve yüksek dirençli bir kap olarak kullanılmaktadır. Soda, gargara, yağ gibi gıda maddelerinin ambalajında, meyve suları, alkollü içecekler, su, temizlik ürünleri ve diğer yiyeceklerin saklanması için kullanılmaktadır (Saçak 2003, Pehlivan 2004). Değiştirilmiş PET, mikrodalga fırınlarda 180°C’de 30 dakika ısınabilir. Özellikle mikrodalga fırın kullanımında kullanılan kaptan yiyeceğe orta miktarda katkı maddesi geçişi olmaktadır. PET gıda ambalaj filmleri, farklı şişeler, fiberler için de kullanılmaktadır. Tıpta plastik damar ve implantasyon amacıyla da kullanılabilir.



Şekil 2.1 PET in tekrarlanan monomeri (Tersac vd. 2001, Farahat vd. 2005)

2.1 PET'in Geri Dönüşümü

Zaman içinde, dünya çapında insanın neden olduğu çevresel etkiyi azaltmak gerekliliği ortaya çıkmıştır. Plastik atıkların çevresel etkileri giderek daha büyük oranda dikkati çekmektedir. Geri dönüşümlü ambalaj malzemeleri ilgiyi üzerlerinde toplamayı başarmışlardır. Plastikler, çevreye atık olarak atıldıkları zaman çok büyük çevre sorunları kaynağı olmaktadır. Plastiklerin ucuz maliyeti bunların atık olarak atılmalarını özendirilmekte, yeniden kullanımlarına yönelik çabalar açısından da engelleyici olmaktadır (Güler vd. 2007). Plastikler çöpe atıldığı zaman çürümeden, paslanmadan, çözünmeden ve biyolojik olarak bozulmadan doğada uzun yıllar kalmaktadır. Bazı plastiklerin, doğada 700 yıl bozulmadan kalabildiği söylenmektedir.

PET, suyun ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Sulardaki canlılara zarar vermekte ve fiziki ölümlerine neden olmaktadır. İlk PET geri dönüşüm projesi 1976 yılında St. Jude Polymers adında bir şirket tarafından başlatılmıştır. Plastiklerin niteliğinin önceden belirlenmeden ve bu niteliklere göre ayırımları yapılmaksızın yeniden kullanıma sokulması önemli ikincil ürün sorunları yaratabilecektir. Üstelik plastik yeniden üretiminin enerji ve çevre maliyeti çok yüksek olabilmektedir. Yeniden kullanım sırasındaki bozunma işlemleri toksik ve kanserojen birçok maddenin çevreye yayılmasına neden olabilmektedir. Amerikan Plastik Konseyi'nin 2002 yılındaki toplantısında PET geri dönüşümünün tekrar hızlandırılması başlığı tartışılmıştır.

Geri dönüşümde en önemli faktör parçacıklardaki kirliliktir. Atıklardaki kirlilik POSTC-PET'in fiziksel ve kimyasal özelliklerini geri kazanım boyunca etkileyen en önemli faktördür (Torres vd. 2000). Bu kirlilik ne kadar az olursa R-PET'in kalitesi de o oranda artmış olur. Bu kirlilikler:

Asit kirliliği: PET'in geri kazanım prosesi boyunca oluşan en önemli asitler polivinil asetatdan kaynaklanan asetik asit ile, yapıştırıcılardan kaynaklanan abiyetik asit, reçine asiti ve PVC kaynaklı olan hidroklorik asittir. Asitler PET'in eritilme prosesi boyunca katalizör gibi davranarak parçalanmasına sebep olurlar. La Manita ve Paci yaptıkları bir çalışmada PET'in eritilme prosesi boyunca küçük miktarlardaki PVC ile etkileşimini

incelemişler ve çok az miktarlardaki (100 ppm den az) PVC'nin bu reaksiyonları hızlandırdığını bildirmişlerdir (Paci 1998).

Su kirliliği: Su, PET'in geri kazanımı sırasında moleköl ağırlığını düşürücü etki yapmaktadır (Scheirs 1998). Moleköl ağırlığının düşmemesi için nem oranının % 0,02 den az olması gerekmektedir. Bu su içeriği genelde PET parçalandıktan sonra yıkanması ile gelen uzaklaşmamış sulardır.

Renkli Maddeler: Geri dönüşüm prosesi boyunca renklendirilmiş şişelerden ve etiket mürekkeplerinden istenmeyen renkler gelmektedir. Bu renkler daha iyi bir yıkama ve ayırma işlemlerinden sonra giderilebilirler. Böylece elde edilen ürün daha şeffaf elde edilebilir.

Asetaldehit: PET içinde asetaldehit de bulunabilir. Geri dönüşüm sırasında yiyecek atıklarından meydana gelir. Yüksek uçuculuğa sahip olan asetaldehit vakum ya da iyi bir kurutma sağlanarak minimize edilebilir. Ayrıca 4-aminobenzoik asit, difenilamin ve 4,5-di hidroksibenzoik asit de eklenerek bu işlem gerçekleştirilebilir (Villain vd.1995).

Diğer safsızlıklar: Birçok kullanım alanına sahip atık durumundaki PET içerisine konulan ya da saklanan maddelerin çeşitliliğine göre değişik türde safsızlıklar içermektedir. Bunlar deterjan, sabun, sıvı yakıt hatta turşu gibi çok değişik ürünler olabilir. Bu maddeler de daha sonra geri kazanılan maddeler için hijyenik olmadığından dolayı farkında olmadan da bir takım riskler getirebilir (Eastman 1995).

2.2 Mekanik Geri Kazanım

Geri kazanım için en önemli iş büyük miktarlarda kullanılmış plastiğe ulaşmaktır. Geri kazanılabilir maddelerden en fazla biriktirileni kâğıtlardır. Diğer plastik maddeler, cam, metal ve pil gibi ürünlerin ise geri kazanılması amacıyla biriktirilmesi çok düşük düzeydedir. Aynı biriktirilen geri kazanılabilir maddeler arasında plastiklerin %11,7'lik bir payı vardır. Plastik atıkların tekrar kullanımı için öncelikle toplanması gerekmektedir. Plastik atıkların yeniden kullanım için toplanması amacıyla başvuru

başlıca yöntemler şunlardır (Pehlivan 1997).

1. Özel plastik şişe ve ambalaj malzemesinin atılacağı toplama kapları konulması,
2. Plastik ambalajlardan elverişli olanların ikincil bir amaç için kullanılması,
3. Depozito uygulanarak kapların veya şişelerin geri toplanması ve geri getirme parası ödenmesi,
4. Motor yağı, petrol gibi ürünlerin konulduğu kapların, bu ürünü satan firmalarca kendi çöp kutularında ayrı olarak toplaması,
5. Yerel yönetimler, hükümet ve sivil toplum kuruluşlarıyla toplumun bilinçlendirilmesi ve bu sayede ailelerin hedeflenen bazı tür plastikleri özel torbalar koyarak atmalarının sağlanması,
6. Ailelerin çöplerini "yeniden değerlendirilebilir katı maddeler" ve "doğada çözünebilir katı maddeler" şeklinde ikiye ayırarak iki ayrı çöp kutusunda veya iki bölmeli tek bir kutuda toplamaları,
7. Vergilendirme sistemi, örneğin insanların tükettiği her türlü sıvı ambalajına, ambalajdaki plastik oranına bağlı olarak % 10'luk bir vergi getirilmesi, toplanan bu vergi gelirinin yeniden işleme projelerini destekleyecek bir fon olarak kullanılması,
8. Tekrar aynı amaçla kullanılabilecek plastik materyallerin tercih edilmesi, değişik ülkelerde denenilen yöntemler arasındadır. Tüketiciler, plastikleri özel plastik şişe ve ambalaj malzemesinin atılacağı geri dönüşüm kutusuna, torbasına veya konteynere koymadan önce kap içindeki sıvıyı boşaltmalı,



Şekil 2.2 Atıklara göre düzenlenmiş çöp kovaları

9. Kapakları veya başlıkları çıkartmalı, kapların üzerindeki etiketleri mümkünse çıkartmalı, kapları su ile iyice çalkalamalıdır. Ayrıca, yeşil şişeler ayrı olarak toplanmalıdır. Çünkü yeşil şişeler ancak dış tabakası koyu renkli olan giyeceklerin yapımında kullanılabilir. Daha sonra bu malzemeler büyük merkezlerde toplanmalıdır.



Şekil 2.3 PET şişelerini toplayan insanlar

Şekil 2.3’den de görüleceği gibi bu işlem ülkemizde evsiz insanlar ya da sokak çocukları vasıtasıyla atılan ev çöpleri arasından toplanarak yapılmaktadır. Bu işlem yapılırken mevcut evsel atıklar düzensiz olarak karıştırıldığından dolayı lokal olarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bugün birçok ülkede bu atıklar yukarıda bahsedilen şekilde kaynağında ayrılarak yerel yönetimlerce atık toplama merkezlerine gönderilmektedirler. Plastikler büyük yer işgal ettiğinden taşıma maliyetini en aza indirmek için sıkıştırılarak balyalanmakta ve sonra tekrar işlenmek için geri kazanma tesislerine gönderilmektedirler.



Şekil 2.4 Balyalanmış atık PET'ler

Bundan sonra gerçekleştirilen işlem toplanan plastiği sınıflandırmak ve ayırmaktır. Balya halinde toplanan plastikler geri dönüşüm tesisine taşınmaktadır. Geri dönüşüm tesisinde malzemeler balyalandığı için balya ayırma makinesine girer. Buradan da önce sarsak elekten geçirilerek gevşek toprak, çamur gibi istenmeyen maddelerden temizlenmekte ve konveyör bant sonunda malzemeler elektromanyetik alandan geçirilerek çelik ve teneke malzemeler diğerlerinden ayrıştırılmaktadır. Konveyör bant sonuna yerleştirilen manyetik çubuk ile alüminyum malzemeler plastiklerden ayrılmaktadır.

Geriye kalan plastikler ayrıştırma bandı üzerinde kimlik kodlarına göre ayrılmaktadır. Geri dönüşüm bandı üzerinde giden plastik malzemeler işçiler vasıtasıyla elle, PET ve YYPE, x-ray ile PVC olarak ayrıştırılmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Plastik malzemelerin dedektöre gönderilmeden önce işçiler tarafından ayrılması



Şekil 2.6 Geri dönüşüm bandı üzerinde X-ray ve magnetik seperatör ile otomatik ayrıştırma

Shredder adı verilen makinelerde PET mısır tanesi büyüklüğüne yakın büyüklükte parçalanır. Daha sonra bu aşamaya kadar gelmiş PET ve farklı yoğunluktaki diğer plastik malzemeler yüzdürme ile ayrılır. Kalan yabancı maddeler ise siklonlar vasıtasıyla tutulur.

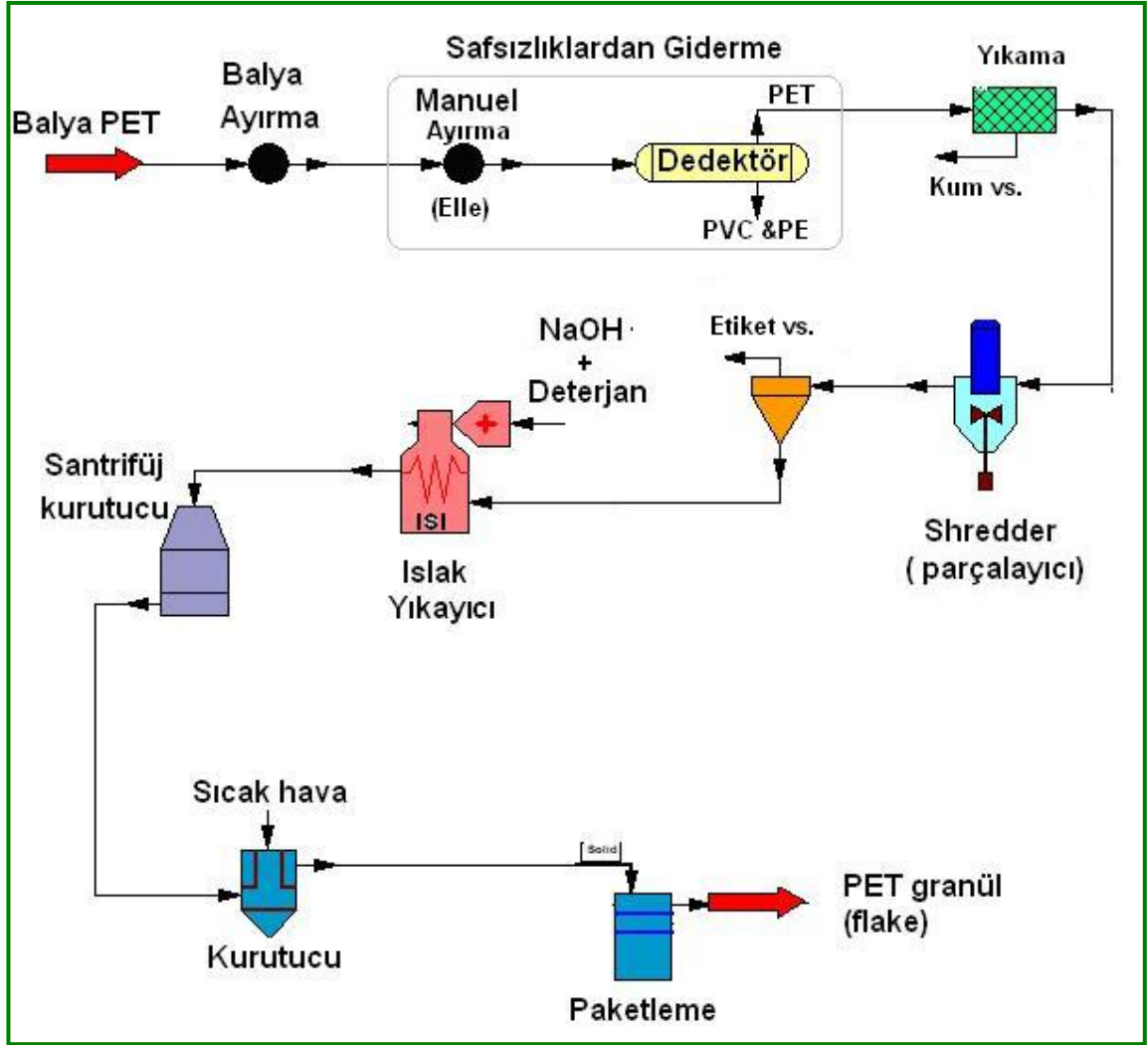


Şekil 2.7 Parçalayıcı (Shredder)

Artık yabancı plastiklerden arındırılmış PET, üzerindeki kirleticileri uzaklaştırmak için yıkanır. Bunlar saklama kabı olarak kullanılan PET lerden ileri gelen turşu, pekmez, reçel, yağ olduğu gibi, etiket yapıştırıcıda kullanılan yapıştırıcı kalıntıları ile mürekkep vs. gibi çok çeşitli maddeler olabilir. Bu yüzden yıkama işlemi buhar ve deterjanla daha sonra da %2'lik NaOH ile yapılır. Yıkamanın ardından soğuk suyla durulanan PET parçacıkları santrifüj yardımıyla kurutularak paketleme işlemine geçilir. Nem oranı % 0,02 den az oluncaya kadar plastikler kurutulur..



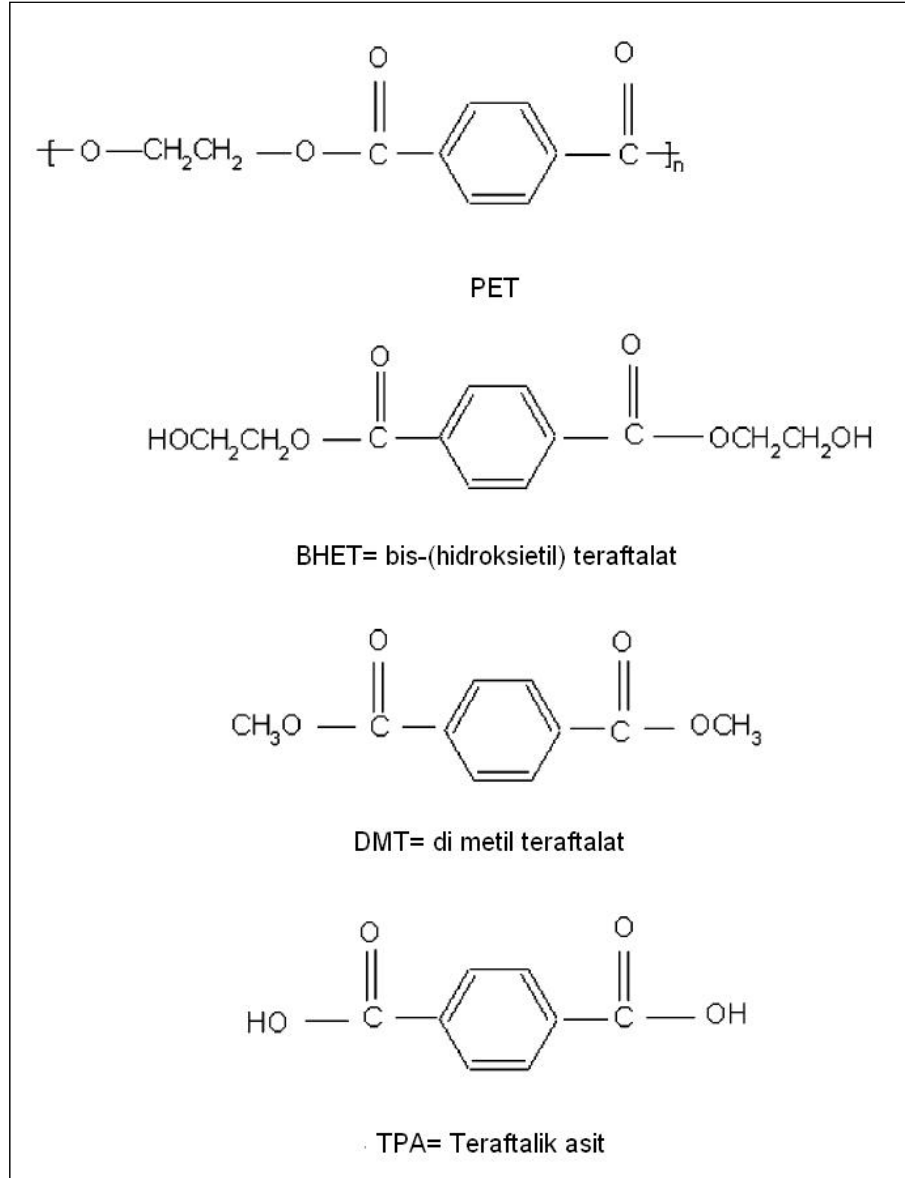
Şekil 2.8 Satışa hazır hale getirilmiş PET parçacıkları (flake)



Şekil 2.9 PET geri kazanım akım şeması (URCC Prosesi, Anonymous 2012)

2.3 Kimyasal Geri Kazanım

Bu proste (chemolysis), polimeri oluşturan monomerlere kadar toplu depolimerizasyon veya oligomerler olacak şekilde parçalı depolimerizasyon gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Kimyasal depolimerizasyon sırasında su (hidroliz), metanol (metanoliz), etilen glikol (glikoliz) kullanılır. Şekil 2.10'da PET'in depolimerizasyonu sonucu oluşan maddelerin yapılarını ve etkileşimlerini göstermektedir (Scheirs 1998). Kimyasal geri kazanımın en büyük dezavantajı pahalı olması, dolayısıyla elde edilen ürünün maliyetli olmasıdır.



Şekil 2.10 PET'in depolimerizasyonu sonucu oluşan maddeler (Awaja 2005)

2.3.1 Safsızlıkların uzaklaştırılması

Safsızlıkların uzaklaştırılması PET'in geri kazanımında uygulanan en önemli basamaktır. Burada safsızlıklarından ne kadar iyi arındırılırsa, elde edilen ürün o derece kaliteli olur. Bu süreç yıkama ve sınıflandırma gibi farklı prosesler içerir. Sınıflandırma sırasında PET; PVC, PE ve diğer plastiklerden ayrılır.

PVC %90 oranında manuel olarak ayrılır. % 100 verimle çalışan bir PVC ayırımı söz konusu değildir. Bu yüzden PVC-PET şişeler ayrılırken birbirlerinin fiziksel ve

kimyasal özelliklerine göre farklı ayırma yöntemleri uygulanır. Gottesman bir çalışmada PVC'lerin klorür atomlarını anlayan bir dedektör kullanarak otomatik ayırım yapılabileceğini belirtmiştir. Aynı şekilde Famechon ise mikronil prosesi kullanarak %97,5 lik bir ayırım yapılabileceğini belirtmiştir. Fakat bu uygulamaların maliyet açısından endüstriyel uygulamalar için uygun olmadığı belirtilmiştir.

Sınıflandırma işleminin ardından PET'ler parçalanarak yıkama işlemine tabi tutulur. Yıkama işlemindeki amaç PET üzerine yapıştırılan etiket yapıştırıcısı, saklama kabı olarak kullanıldığında bulaşan gıda ve boya atıkları gibi maddeleri uzaklaştırmaktır. PET parçacıklarının yıkama işlemi için iki yol vardır. Birincisi %2'lik NaOH çözeltisi ve deterjanla yıkama işlemidir. Bu işlem 80°C de gerçekleştirilir. Ardından da NaOH ve deterjanlarından temizlemek için soğuk su ile yıkanır. İkinci yol ise daha kararlı parçalar elde edilebilen tetraklor etilen (TCE) ile yıkamadır.



Şekil 2.11 Kurutulmuş PET parçaları

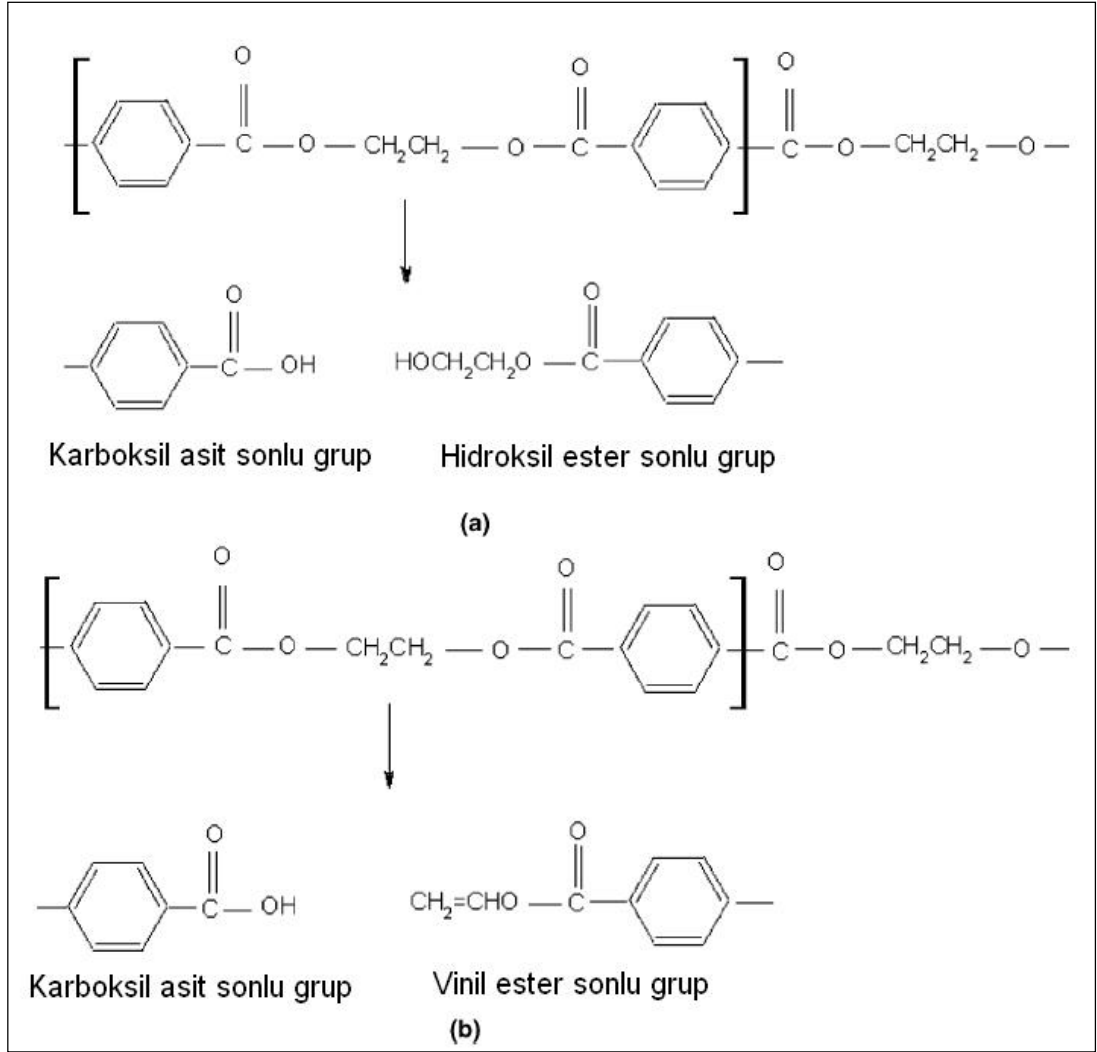
2.3.2 Kurutma

Kurutma işlemi daha sonra elde edilecek olan PET'in mekanik dayanımını oldukça etkilemesi sebebiyle dikkatli yapılması gereken bir işlemdir. Birçok PET üreticisi bu süreci 140-170 °C arasında 7 saat süre ile gerçekleştirmektedir (Ravidnaranath vd. 1986). İdeal işletme şartı ekstrudere gönderilecek olan PET'lerin su içeriğinin 50 ppm'den az olmasıdır. Bunun için de 170° C'de 6 saat kurutulması gerekir.

2.3.3 Yumuşatma prosesi

PET'ler ekstrüzyona rahatlıkla uygulanabilir olmakla beraber yukarıda belirttiğimiz safsızlıklardan kesinlikle ayrılmış olmalıdır. Burada en önemli parametre molekül ağırlığıdır. Bu yüzden de PET'ler 280°C'de ekstrudere gönderilir. PET geri kazanımında mekanik geri kazanımın avantajları nisbeten daha ucuz olması, çevre dostu olması ve düşük yatırım maliyetidir. Bu proseste en büyük sorun viskozitenin düşmesi ile beraber molekül ağırlığının azalmasıdır. Birçok araştırma hala bu iki olumsuzluğu berteraf etme yöntemlerine yönelik olarak devam etmektedir (Awaja vd. 2005).

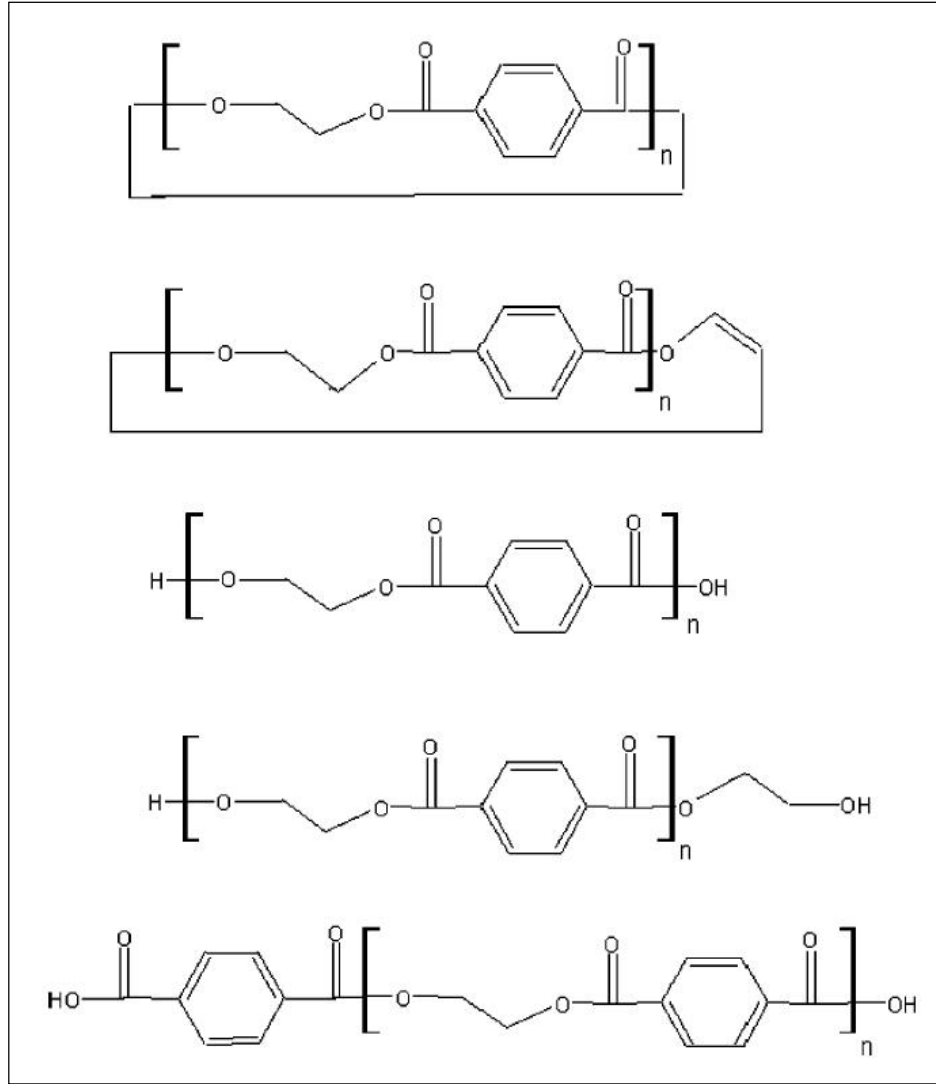
PET lerde Viskozitenin Artması: Ekstrüzyon esnasında PET lerin molekül ağırlığında bir azalma görülür. PET'lerde yumuşatma işlemi boyunca meydana gelen termal ve hidroliz reaksiyonlar molekül ağırlığı ve viskozite düşüşlerine yol açarlar. PET içinde bulunan PVC den gelen su ekstrüzyon boyunca zincir bozunmasına yol açar. 280°C lik proses sıcaklığı boyunca su ile PET arasında hidroliz reaksiyonları olur. Hidroksil-ester ve bunun sonlanmış gruplarıyla zincirler daha kısa hale gelir. PET'lerde termal bölünme ayrıca ester bağları oluşturur ve bunun sonucu olarak da PET zincirleri asit ve vinil ester gruplarıyla sonlandırılmış zincirlere dönüşür. Şekil 2.12'de PET'in termal hidrolizi ve bozunma reaksiyonları görülmektedir.



Şekil 2.12 PET'in bozunma reaksiyonları (Awaja 2005)

a) Hidroliz reaksiyonu, b) Termal bozunma reaksiyonu

Oligomerler ve uçucu maddeler PET'in erime sıcaklığının üstünde molekül ağırlığında azalmaya yol açarlar (Freire vd. 1999). Scheirs yaptığı bir çalışmada halkalı ve lineer oligomerik bileşiklerin bu eritme işlemi boyunca termal bozunma reaksiyonlarını incelemiştir. Çalışmasında ayrıca oligomer içeriğinin saf PET'de %0,9 iken geri dönüşümlü PET'de % 1,8-3,0 arasında değiştiğini göstermiştir. Önemli halka ve lineer oligomerik bileşiklerin bazıları şekil 2.13'de gösterilmiştir (Scheirs 1999).



Şekil 2.13 PET'in yumuşatma prosesi boyunca oluşan halka ve oligomerik bileşikler (Awaja 2005)

PET bozunması sırasında oluşan düşük viskozite oluşumuna ve düşük molekül ağırlığına yol açan bu ürünler aynı zamanda bozunma reaksiyonlarının hızının artmasında katalitik etki de göstermektedirler. Fakat karboksilik son gruplu ürünler, PET'in termal kararlılığını azaltıcı yönde etki gösterirler.

Araştırmacılar bu iki özelliğin (viskozite ve molekül ağırlığın) kontrol edilebilmesi için birçok yöntem araştırmışlardır. Bunlardan bazıları;

Vakum ortamında işlem)

Bugün birçok PET geri dönüşüm prosesi vakum sistemi ile çalışabilen ekipmanlarla donatılmıştır. Tüm uçucu maddeler ve işlem sırasında ortaya çıkan buhar bu sayede sistemde uzaklaştırılabilmektedir (Breyer vd. 1996).

Stabilizatörler:

Geri dönüşüm işlemi boyunca bu stabilizatörlerin katılmasındaki temel fonksiyon PVC'den ileri gelen safsızlıkların etkisinin azaltılması ayrıca termal kararlılığın sağlanmasıdır. Bu stabilizatörler genellikle metal bazlı bütül çinko merkaptit, antimon merkaptit ve kurşun ftalat gibi maddelerdir. PET' e organik fosfat eklendiğinde PET içerisindeki hidroksiperoksit gruplarının radikal olmayan gruplara dönüşmesiyle stabilizasyon sağlanmaktadır. Scheirs bir çalışmada bis(2,4,di-tert-bütülfenil) pentaeritritol difosfitin molekül ağırlığı kaybını önleyebildiğini ve asetaldehit üretimini indirgeyerek PET' in sararmasını azalttığını belirtmiştir. Tüm bunlara rağmen bu maddelerin pahalı olması stabilizatör kullanımının tercih edilmemesine yol açmaktadır.

Zincir Katılımı:

PET'in zincir büyümesi, erime prosesi boyunca meydana gelen zincir kırılmaları sonucu oluşan düşük molekül ağırlıklı di- veya poli fonksiyonel gruplarıyla, PET in karboksil veya hidroksil sonlu gruplarının reaksiyonu ile molekül ağırlığının artmasıdır.

Inata ve arkadaşları çalışmalarında 2,2-bis (2-okzazoline) kullanıldığında bu reaksiyon mekanizmalarının 3 çeşit olduğunu göstermişlerdir. Birinci reaksiyon bloklama reaksiyonudur. Bu, zincirin bir molekülünün PET zincirinin bir molekülü ile reaksiyona girmesidir. İkinci reaksiyonda asıl istenen, moleküllerin uçlarının PET zincirinin her iki ucuna da bağlanmasıdır. Üçüncüsü ise tepkimenin sonlandırılmasıdır.

Bloklama reaksiyonu aynı zamanda reaksiyonu başlatma basamağıdır ve reaksiyon şartları ile zincir konsantrasyonuna bağlıdır (Inata 1987).

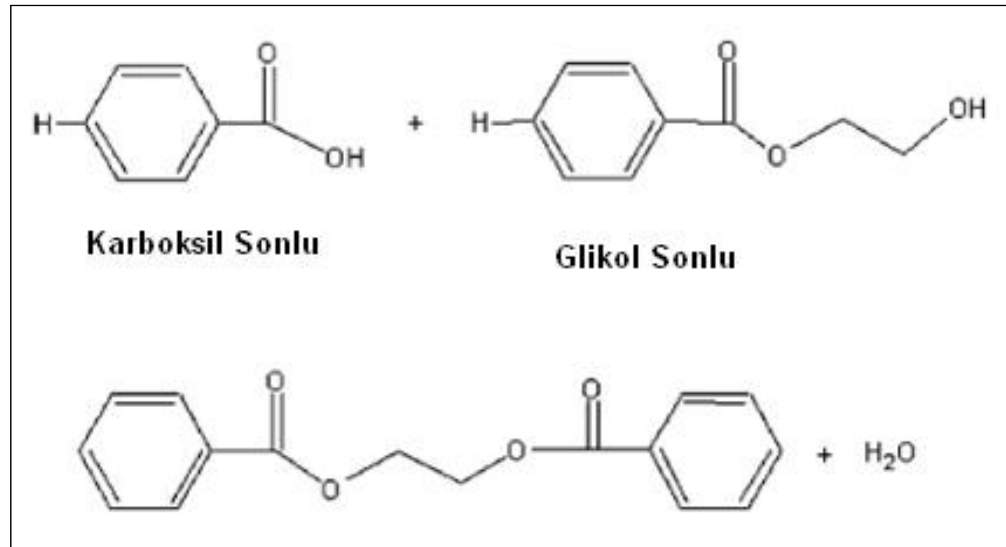
2.4 Zincir Büyüme Prosesi

Ekstrudere beslenen ürün içersine çeşitli kimyasallar katılarak viskozitenin düşmesi sağlanmış ve gerek geri kazanılan PET lerde gerekse saf PET lerde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Bu proste sonlanmış gruplar, zincir büyümesi ve oluşan çapraz bağlar molekül ağırlığı ve viskoziteyi etkileyen en önemli etkenlerdir ve bunların da başında sonlanmış grupların etkisi gelmektedir.

Sonlanmış Grupların Etkisi:

R-PET içerisindeki hidroksil ve karboksil gruplarının etkisi, molekül ağırlığını düşürmede ya da yükseltmede büyük paya sahiptir. Karboksil grupları kadar önemli bir diğer grup da hidroksil guruplarıdır. Yapılan çalışmalarda karboksil içeriği arttığında molekül ağırlığının düştüğü belirtilmektedir. Bu gruplar, PET'in termal bozunma reaksiyonu sonucu meydana gelmektedirler.

Bikiaris ve arkadaşı yaptıkları çalışmada zincir büyümesi sırasında PET içerisindeki sonlanmış karboksil gruplarının artmasıyla PET'in ısı oksidasyon kararlılığının arttığını belirtmişlerdir. Karboksil gruplar ayrıca glikol sonlanmış gruplarla esterifikasyon reaksiyonu verirler (Bikaris vd. 1999).



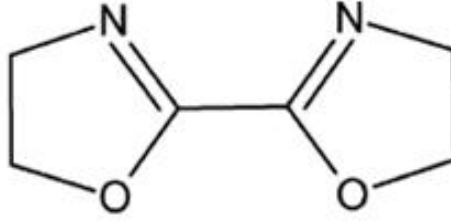
Şekil 2.14 Karboksil ve glikol sonlu gruplarda esterifikasyon reaksiyonu (Awaja 2005)

Bu proseste asıl amaç zincir büyümesi sırasında çapraz bağların oluşumunu engellemektir.

Çapraz Bağlanma Reaksiyonları: Akışkanlaştırma prosesi boyunca peroksi radikallerinin oluşumu, çapraz bağ oluşumuna sebep olur. Kararsız hidroperoksitler ve serbest radikaller polimer zincirinden hidrojen ayrışmasına sebep olurlar. Molekül ağırlığının artmasıyla bu iki radikaller prosesi sonlandırır. Inata ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada çapraz bağlanmanın PET içerisindeki termal kararlılığı arttırdığını belirtmişlerdir. Fakat PET’de bu zincir büyümesinin çok artması aynı zamanda jel oluşumuna sebebiyet vermekte bu da nihai ürünün termal kararlılığına ve mekanik özelliklerine olumsuz yönde tesir etmektedir.

Zincir Büyümesi: PET in zincir katılma reaksiyonu boyunca birçok kimyasal katılır. Genelde katıldıktan sonra yan ürün oluşması istenmeyen kimyasallar kullanılır. Inata ve Matsumura PET de zincir katılma reaksiyonu boyunca kullanılan katkı maddelerini çok geniş bir biçimde incelemişler, katkı maddelerinin viskoziteyi arttırdığını göstermişler ve di veya poli fonksiyonel zincirlerin bu reaksiyonlar boyunca tercih edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu kimyasallar di epoksitler, bis-2-oksazolin’ler ve bis-5,6-dihidro-4h-1,3-oksazin olarak verilmiştir (Paci vd. 1999).

Sonlanmış grupların PET ile reaksiyonuna göre zincir büyümesi sınıflandırılabilir. Bunlardan sonlanmış karboksil grupları zincir büyümesi esnasında PET’ler ile etkili bir şekilde reaksiyona girer. Bu gruplar zincir büyümesine katkıda bulunarak hidrolitik ve termal kararlılığa katkıda bulunurlar bu sayede de akışkanlaştırma prosesi boyunca molekül ağırlığının artmasına yardımcı olurlar. Bunlardan bazıları 2,2’-bis(2-oksazoline), 2,2’-bis(5,6-dihidro-4h-1,3-oksazine), N,N’-hegzametilen- bis(2-karbonil 1,2-oksazoline) dir. Diğer bir grup olan hidroksil grupları da düşük molekül ağırlığına daha çok etki ederler. Hidroksil gruplar viskozitenin hızlı bir şekilde artmasına sebep almaktadır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Viskozitenin artmasına neden olan hidroksil gruplarından biri (BO=2,2'-bis 2-oksalin)

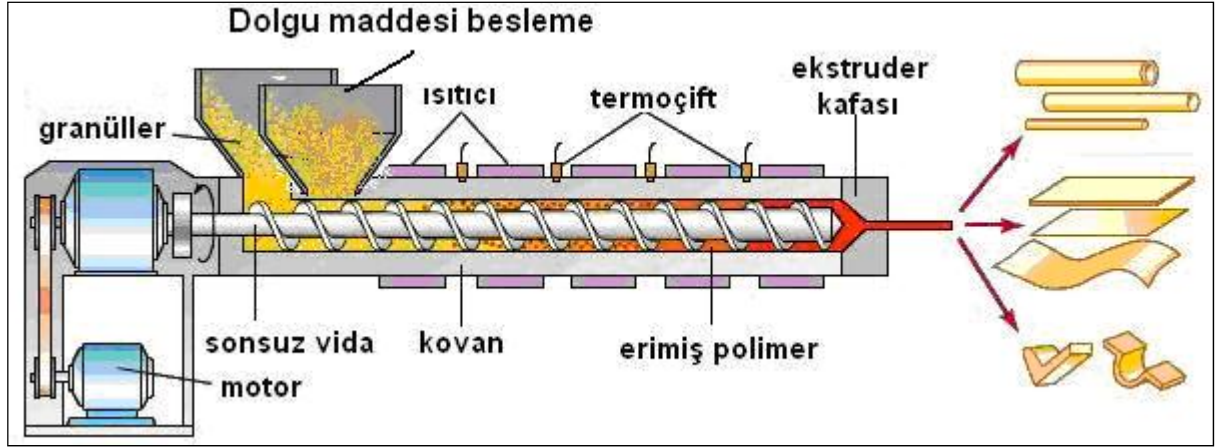
2.5 Reaktif Ekstrüzyon Prosesi

Bu proses temelde bir ekstruderin reaktör gibi kullanılması esasına dayanır. Reaktör ve ekstruderin birleşmiş olması bu prosesi PET lerin modifikasyonu için oldukça cazibeli hale getirmiştir. Birçok araştırmacı daha iyi kimyasal veya reolojik özellik elde etmek amacıyla kullanmıştır. Reaktif ekstrüzyon için birçok farklı model belirtilmiştir. Bu modeller koşullara göre farklılık göstermekle birlikte Vergenes ve arkadaşları eş yönlü ve çift vidalı sistemler için bir model ve yazılım geliştirmişlerdir (Vergenes 1998)

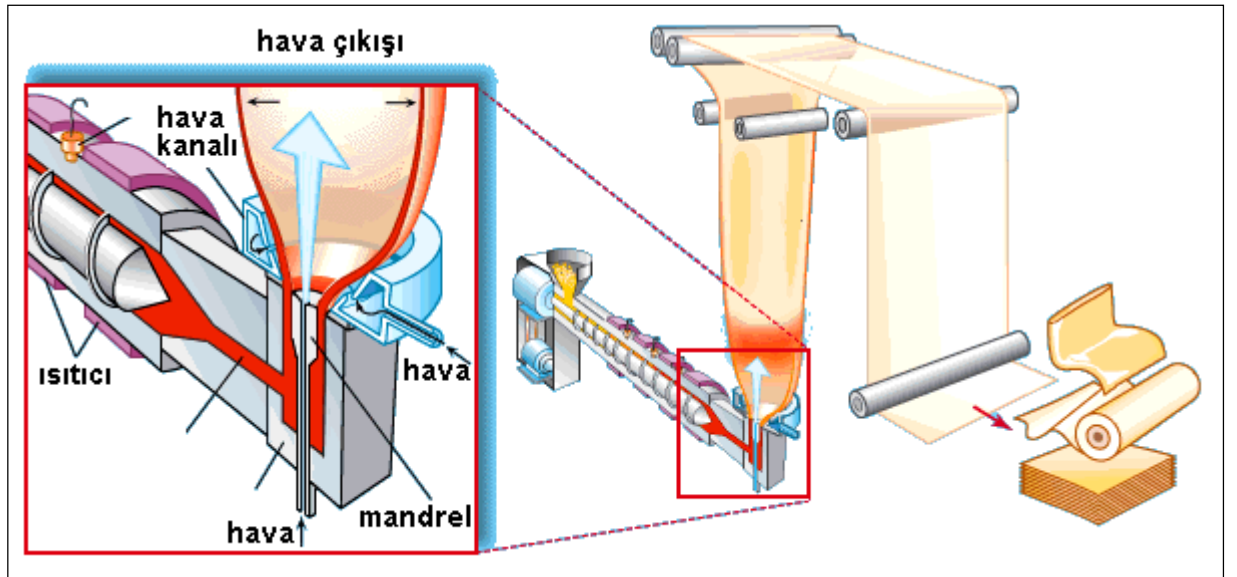
Ekstrüzyon işlemi genel anlamda, akışkan hale getirilen bir maddenin, amaca uygun şekillendirilmiş bir kafadan (başlık, kalıp), basınç altında sürekli geçirilerek biçimlendirilmesidir. Ekstrüzyon uzun yıllardır özellikle metal boruların yapımında kullanılmış, daha sonraları polimerlere uyarlanmış ve polimerlerden belli geometrilerde sürekli ürünlerin hazırlanmasında yararlanılan önemli ve yaygın bir yöntem oluşturulmuştur.

Ekstrüzyon işlemi, ayrıntıları aşağıda verilecek olan ekstruder denilen makinelerde yapılır ve başlıca,

- film (kalınlığı yaklaşık 0,04-0,4 mm arasında değişen düz plastik tabaka)
- levha (kalınlığı 0,4 mm'den büyük düz plastik tabaka)
- boru
- çubuk
- profil (farklı kesit geometrilerinde ürünler) hazırlanır.



Şekil 2.16 Ekstruder ve parçaları



Şekil 2.17 Ekstruderle film-levha üretimi

Ekstruder makineleri ayrıca; tel ve kablo kılıflama, şişirme ile kalıplama, lif çekme vb polimer şekillendirme yöntemlerinde kullanılır ve erimiş polimeri kalıplama sistemine besleyen elemandır.

Bir ekstruder makinesi,

- besleme hunisi
- vida (sonsuz vida, Archimet vidası)
- kovan (içinde vida bulunur)
- kafa

olmak üzere 4 ana kısımdan oluşur. Polimer besleme hunisine genelde granül veya toz halinde konur. Granüller besleme hunisine elle doldurulabileceği gibi otomatik doldurma yapan sistemler de bulunmaktadır. Besleme hunisinde kovan girişine geçen polimer, sonsuz vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kafaya doğru hareket ettirilir. Bu sırada kovan etrafındaki elektrikli ısıtıcılar, polimerin erimesini sağlarlar ve şekillendirilebilir hale getirirler.

Ayrıca polimerin viskoz akış sırasında aldığı enerji de polimerin ısınmasına katkıda bulunur. Erimiş polimer ekstruder kafasına vidanın itmesi nedeniyle belli bir basınç altında gelir ve kafa geometrisinde dışarı çıkar (Saçak 2005).

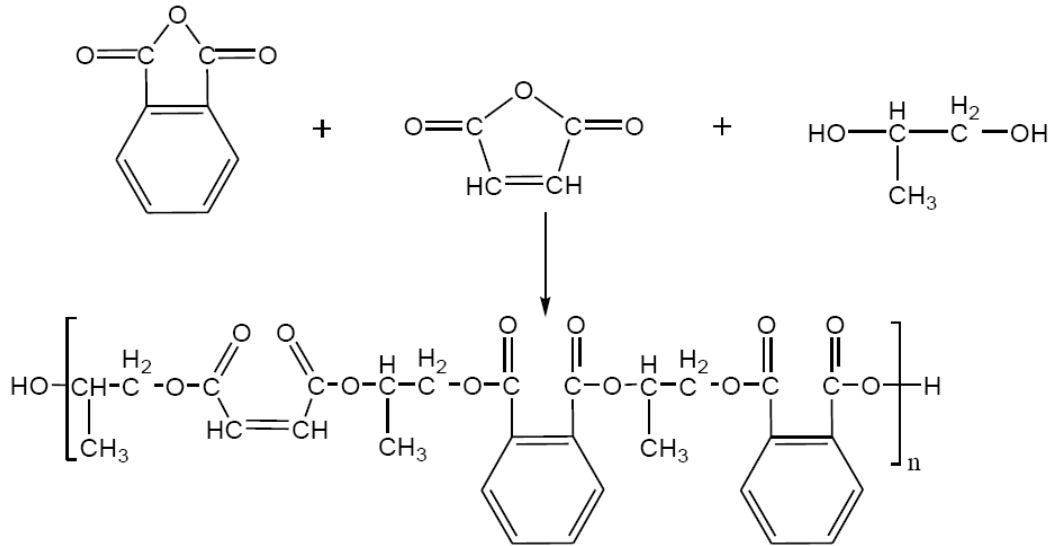
Ekstruder kovanları yüksek basınçlara dayanacak şekilde yapılırlar ve iç kısımları ile dış kısımları genelde silindriktir. Kovanların iç çapları laboratuvar uygulamalarında 2 cm kadar küçük olabileceği gibi, ticari üretimde 6,5-15 cm dolayında, polimer üretimi reaktif ekstrüzyon prosesi için tek ya da çift vidalı sistemler kullanılabilir. Tek vidalı sistemlerin çift vidalı sistemlere göre en büyük avantajı yatırım maliyetinin düşük olmasıdır ve endüstride oldukça fazla tercih edilirler. Fakat karıştırma işlemi yetersiz kaldığında yüksek karıştırma kabiliyeti ve bazı özel durumlarda çift vidalı ekstruderler kullanılmalıdır.

Ekstruder vidası çift olduğunda ikisi de aynı yöne döndüğünde eş yönlü (co-rotating), birbirleri ile ters yöne döndüğünde ise karşı yönlü (counter-rotating) olarak adlandırılır. Bu durumda farklı yönlerde dönen vidalar daha iyi bir karışma sağlar. Çift vidalı ekstruderler şimdiye kadar laboratuvar ölçekli kullanılmakla beraber artık endüstriyel olarak da büyük bir kullanım ağına sahiptir (Saçak 2005).

3. POLYESTER

Polyester kelimesi, genel olarak bir dialkol ile bir dikarboksilik asidin kondenzasyon ürünü olan uzun zincirli polimerlere verilen addır. Bu zincirde ester (-COO-) grubu çok sayıda tekrarlanır (Akşahin 1987). Esas olarak bir dialkol (etilen glikol) ile teraftalik asit ya da dimetil tereftalat gibi bir dikarboksilik asitin esterleşmesi sonucu oluşan uzun zincirli polimere denir (Flory 1953).

Polyester oluşumunda ftalik anhidrit, maleik anhidrit, izoftalik asit, adipik asit, fumarik asit gibi organik asitlerle, propilen glikol, etilen glikol, dietilen glikol, dipropilen glikol ve neopentil glikol gibi glikoller kullanılır. Maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve propilen glikol arasındaki ester oluşum reaksiyonu şekil 3.1’de görülmektedir. Polyesterler ester bağları içeren bir hidrokarbon iskeleti içerirler. Polyester zincirindeki ester grupları, negatif yüke sahip olan oksijen atomu ve pozitif yüke sahip olan karbonil karbon atomu içerir ve polardır. Farklı ester gruplarının sahip oldukları pozitif ve negatif yükler birbiriyle etkileşirler. Bu, yakın zincirlerdeki ester gruplarının birbiriyle kristal yapı oluşturmak üzere dizilmesini sağlar. Bu yüzden polyesterler güçlü elyaflar oluştururlar.



Şekil 3.1 Polyester eldesi

Polyesterler başlangıç maddelerinin özelliğine bağlı olarak değişik şekillerde elde edilirler. En çok kullanılan yöntem, polikarboksilik asitlerle polialkollerin, hidroksiasitler ve bunların serbest karboksil ve hidroksil grupları içeren farklı türevlerinin kondenzasyon tepkimesiyle doğrudan esterleşmesi yolu ile elde edilen polyesterlerdir. Hem lineer hem de üç boyutlu polyesterler bu yolla elde edilirler.

Polyesterler farklı dibazik asitlerden (izoftalik, ortoftalik asit, teratalik asit, fumarik ve maleik asit) ve diollerden (etilenglikol, propilen glikol, neopentil glikol, bisfenol A) hazırlanırlar. Polyester reçineleri genel olarak orto reçine, izo reçine, ve vinil ester reçineleri olmak üzere sınıflandırılırlar. Belirli bir uygulama için polyester reçine seçiminde mekanik özellikleri kritik faktörlerdendir. Mekanik özellikler monomerik diollerin veya dibazik asitlerin seçiminden etkilenirler. Miktarları ve işlem sıcaklığı önemlidir.

Gerilme ve bükülme dayanımı sadece farklı bileşimlerden etkilenir. Yüksek molekül ağırlıklı izoftalik reçineler düşük molekül ağırlıklı ftalik reçinelerden daha büyük gerilme ve bükülme dayanımı gösterir. Bunun nedeni izoftaliğin genellikle daha yüksek molekül ağırlığına sahip lineer polimerler oluşturmasıdır. Molekül ağırlığı izoftaliğe yakın olan tereftalat reçineleri gerilme performansında değişiklik göstermezler. Bu polyester reçineler farklı ajanlar kullanılarak çapraz bağlı hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıklardaki deformasyona karşı oldukça dirençli olurlar.

Polyester reçineler genellikle kompozit madde olarak kullanılırlar. Bu polimerler en azından iki ayrı maddeden yapılırlar. Diğer katılan bileşenler reçinenin özelliklerini ve katrakteristiklerini geliştirmek için kullanılır. Üretim reçine çapraz bağlanmamışken yani sıvı haldeyken yapılır. Bu reçinelerin dayanımları ve sertliği çok iyidir. Kompozit polimer endüstrisinde kullanılan polyester reçinelerinin iki ana çeşidi vardır. Ortoftalik polyester reçine birçok insan tarafından kullanılan ekonomik bir reçinedir. İzofthalik polyester reçine ise deniz endüstrisinde sıkça kullanılan bir maddedir. Tercih edilme nedeni suya karşı göstermiş olduğu yüksek dayanımdır.

Doymamış polyester reçineler genellikle düşük molekül ağırlığına sahiptirler ve kullanım alanı çok geniştir. Mekanik ve elektrikl özellikleri çok iyidir, korozyona karşı dayanıklıdırlar ve üstün ısı kararlılığına sahiptirler. Alevlenmeye ve kimyasallara karşı direnç gösterirler. Sert değildirler ve kolayca kırılabilirler. Daha çok döküm maddesi olarak kullanılırlar. Birçoğu motor parçalarında, elektrik bağlantı kutularında, botlarda, tanklarda, havuzlarda kullanılır. Dolgu maddelerinin yapımında (kalsit), cam lifleri sıklıkla kullanılır. Elyaf yapımında sıklıkla kullanılan polimerlerdir. Elyaftan elbise ve halı dokunma gibi tekstil uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar.

3.1 Başlatıcılar

Başlatıcılar, genellikle oksijen-oksijen bağı içeren peroksit bileşikleridir. Oksijen-oksijen bağı kararlı olmadığı için ısı ile veya soğukta kimyasalların etkisiyle parçalanırlar. Bu parçalanma sonucu radikaller oluşur. Bu radikaller polyester reçine içinde yeterli miktarda oluşursa polyesterin ve stirenin çift bağları bazı yerlerde açılır. Bunun sonucunda tekrar radikaller oluşur ve bir zincir reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyon çift bağlar bitene kadar veya reçine sertleşip mevcut çifte bağlara radikaller ulaşamayana kadar devam eder. Bu yüzden peroksit miktarının doymamış polyesterin cinsine ve reaksiyonun hızına göre ayarlanması çok önemlidir.

3.2 Hızlandırıcılar

Peroksitlerin parçalanarak radikal oluşturmaları ya sıcaklık etkisiyle ya da hızlandırıcıların etkisiyle olur. Hızlandırıcı olarak isimlendirilen kimyasal maddeler peroksitlerin radikallere parçalanması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürürler. Yani reçineye hızlandırıcı ilavesi ile peroksit daha düşük sıcaklıklarda radikallere ayrılır. Doymamış polyester reçinelerin sertleştirilmesinde kullanılan hızlandırıcılar kobalt ve vanadyum metallerinin bileşikleriyle azotlu bileşiklerdir (Blackley 1975).

4. KURAMSAL TEMELLER

Plastik geri dönüşümünde toplanan plastikler; polimerlerin fiziksel ve kimyasal işlemlerle birbirinden ayrılması, birikimlerin işleme sokulmadan yeni ürün eldesinde kullanılması, yakılarak ya da bir yakıt üretme işleminden geçirilerek enerji kaynağı olarak kullanılması şeklinde değerlendirilmektedir.

Geri kazanılmış PET'lerden halı tabanları, uyku tulumları, yastık, yorgan, giysilerdeki yalıtım maddesi, oto parçaları, boya fırçaları, cankurtaran yastıkları, torbalar, posta kutuları, piknik masaları, çitler, yürüyüş botları, çift bölmeli kovalar, lazer toner kartuşu ve kayışlar gibi malzemeler üretilmektedir. Bu gibi malzemelerin yanı sıra atık PET'ler uygun dolgu maddesi ile kompozit malzeme üretiminde de kullanılabilir. İçerisine kalsit, kiremit tozu, mermer tozu, kil, kaolin gibi dolgu maddeleri ilave edilerek üretim maliyetleri düşürülebilir. Maliyeti düşürmenin yanı sıra geri kazanımlı PET'lerden farklı dolgu maddeleri kullanılarak rogar, kalıplama malzemesi, alev geciktiricisi şeklinde ya da elyaf içerisine katılarak elyaftaki çekme mukavemetinin arttırıldığı kompozit malzemeler elde edilebilir.

Kompozit malzeme iki ya da daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla makro düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılırlar. Klasik malzemelere göre en belirgin özellikleri hafiflik ve sağlamlıktır. Yapılan araştırma ve geliştirme neticesinde, bu malzemelerin çekme, darbe, yorulma dayanımlarının artırılması, kimyasal direnç ve elektrik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmuştur. Kompozit malzemeler yaygın bir şekilde havacılık, deniz taşıtları, otomotiv, makine, inşaat, askeri ve uzay teknolojisi alanlarında kullanılmaya başlanmıştır.

PET'den oluşan tekrar doldurulabilir kapların kullanım alanı gittikçe genişlemiştir. PET CO₂ geçişine dirençli olması nedeniyle, tekrar kullanma amacı için uygun olmaktadır. En önemli nokta plastik materyalin kimyasallarla etkileşip etkileşmediğidir. Tekrar doldurulabilir kapların zararlı içeriklerle kirlenmiş olabilmesi tekrar kullanımlarını kısıtlaması açısından önemli olmaktadır. Gıda ile temas eden plastiklerde geri

dönüştürülmüş maddelerin kullanılması yasaktır.

Ke ve Wu (2006) yaptıkları bir çalışmada Poli(etilen teraftalat) (PET)'in termal kararlılık ve su geçirmezlik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, PET filmleriyle birlikte mikron boyutundaki Silika/Polistiren (SiO_2/PS) kompozitleri (SPET) ve nano- SiO_2 kompozitleri (SNPET) hazırlamış daha sonra bunların su absorpsiyonu ve termal kararlılık davranışlarını incelemişlerdir.

Numunelerin SEM incelemeleri sonunda, PET içinde iyi dağılım göstermesinin yanı sıra iyi de şekillenebilen silika miktarı optimum ağırlıkça %2 olarak bulunmuştur. Numuneler için yapılan su absorpsiyonu deneyleri sonucunda, boyutları 440 nm ile 40 nm arasında değişen SiO_2 parçacıkları sayesinde ağırlıkça maksimum su absorpsiyonu yüzdesi (C_∞) ve pseudo-difüzyon katsayısının (D) azaldığı ayrıca SNPET'in su geçirmezlik özelliğinin saf PET ve SPET 'e göre daha üstün olduğu gözlenmiştir. Silika 40 nm olan minimum boyutundayken, C_∞ ve D de sırasıyla minimum değerleri olan %0,946 ve $7,075 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ e yaklaşmışlardır.

Nano- SiO_2 miktarının artışıyla SNPET filmlerinin C_∞ ve D değerleri azalmıştır. Bu sonuç da nano- SiO_2 parçacıklarının su absorpsiyonunu engellediklerini kanıtlamıştır. Amorf SNPET filmleri 130°C 'de, C_∞ ve D değerleri hızlı bir şekilde azalmışlardır.

Oksijence aşırı doyurulmuş atmosfer altında amorf PET, SPET ve kristalize SNPET'in C_∞ ve D değerlerinin oksijensiz ortamdaki örneklerle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu bilgi de oksijenin, filmlerin su absorplama davranışını arttırdığını göstermiştir.

TGA sonuçları, SNPET'in, hem oksijen ve suyun varlığında ve kuru hava koşullarında benzer termal bozunma davranışına sahip olduğunu göstermiştir. Fakat benzer olmasına karşın SNPET'in termal kararlılığının PET'e göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Liocam Petrochemical Company'den temin edilen PET pelletleri kırıcı tarafından öğütülerek 80 meshlik elekten geçirilmiştir. PET'in kendine özgü akışkanlığı fenol-o-

diklorbenzen karışımı içinde ve 25 °C’de 0,650 dL/g olarak ölçülmüştür. Silis parçacıkları değişik boyutlarda olup; silis dokusu MPS; (γ -metakrilik propil trimetiloksilan) ve SiO₂/PS nanokompozit parçacıklarıyla elde edilmiştir. SiO₂ çekirdek, PS’de kabuk olarak hazırlanmıştır

Deneysel yöntemde ezilmiş PET tozları çekirdek/kabuğu, SiO₂/PS nanokompozit parçacıkları olan etanol çözeltisinin içinde dağıtılmış ve bir karışım çözeltisi elde edilmiştir. Daha sonra bu çözelti kuruması için yavaşça ısıtılarak karıştırılmıştır. Sonra bu süspansiyon karışımı 130 °C’de 4 saat boyunca vakumlanarak kurutulmuştur. Kurutulan karışımın tozları 0,5 mm kalınlığa sahip olacak şekilde bir kalıp üzerine yerleştirilmiş ve sonra da tablet makinesine konulmuştur. Daha sonra 4 MPa basınç altında ve 275°C’da 5 dakika boyunca basınç altında tutulmuş 0,5 mm ya da daha ince bir SNPET elde edebilmek için buzlu su içerisine bastırılmıştır. En sonunda da SNPET filmleri 24 saat boyunca oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur. Bu yöntemle SPET ve saf PET filmleri de hazırlanmıştır. Film örnekleri farklı sıcaklıklarda ve farklı zaman aralıklarında sertleştirilmiştir.

Filmler fırına konulup 24 saat boyunca 50 °C ve indirgenmiş basınç altında çabuk bir şekilde kurutucuya konulmuş ve oda sıcaklığına soğutulmuşlardır. Hassas terazi ile, başlangıç ağırlıkları için tartılmışlardır (m_0). Daha sonra filmler 25 °C ve deney boyunca sıcaklık kontrolü yapılan su banyosu içerisindeki termostatlanmış bir kap içerisinde tutulmuştur. Önceden planlanmış zaman aralıklarında ve oksijenin ortamda bulunduğu ve bulunmadığı durumlarda filmler sudan çıkarılmış su hızlı bir şekilde yüzeylerinden silinmiş ve çabuk bir şekilde analitik denge makinesinde o anki ağırlıkları ölçülmüştür (m_t).

Filmlerin o anki su emilim ağırlıkları

$$\Delta m_t = (m_t - m_0)$$

Filmlerin o anki su emilim ağırlık oranları

$$m_p = [(m_t - m_0)/m_0] \times 100 \%$$

$m_t \rightarrow$ filmlerin t zamanındaki ağırlıkları

$m_0 \rightarrow$ filmlerin başlangıçtaki ağırlıkları

Formullerinden hesaplanmıştır.

TGA işlemine geçmeden önce termal karakterizasyon için amorf PET ve SNPET film örnekleri 1 saat boyunca 130 °C'lik fırında sertleştirilmiştir. TGA, Perkin-Elmer 7 cihazı kullanılarak yapılmış ve 5 mg örnek, N₂ atmosferinde değişik ısıtma hızlarıyla 50°C den 700°C'ye ısıtılmıştır. Ayrıca amorf SNPET'lerin su ve oksijen absorblamamış örnekleriyle su ve oksijen absorpsiyonu yapmış örnekleri TGA ile 10 °C/dakika hızında analiz edilmiş ve bu sayede termal dengeleri karşılaştırılmıştır.

Amorf SNPET'lerin kesitleri gözlem için ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. SEM deneyi 20 kV ile çalışan S-4200 üzerinde yapılmıştır.

DSC ölçümü de DSC 204 F1 diferansiyel ölçekleme kalorimetresi ile yapılmıştır. Örnekler 10 °C/dakika ile 25°C'den 300°C'ye ısıtılmış ve 2 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Bundan sonra da yine 10 °C/dakika ile 50°C'ye soğutulmuşlardır.

Genel olarak PET filmlerinin absorpsiyon davranışı Fick yasası ile açıklanır. Difüzyon süreci boyunca difüzyon akış yoğunluğu J, birim zamanda birim alandan geçen kütle yoğunluğu olarak tanımlanır. Sistem tek boyutta olduğunda ve difüzyon katsayısını gösterdiğinde, difüzyon akış yoğunluğu, J;

$$J = D \frac{\partial c}{\partial x} \text{ olarak verilir.}$$

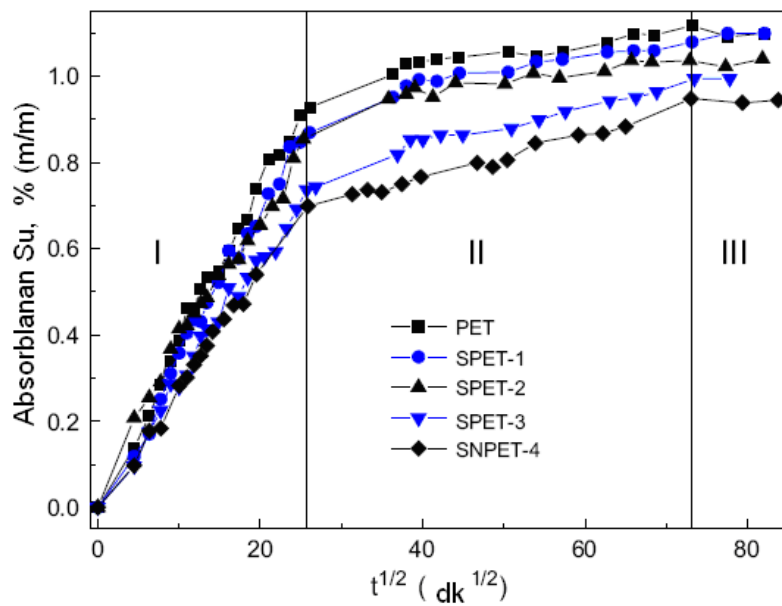
$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$ eşitliği film kalınlığı çok ince olduğu göz önünde bulundurulursa ve integre edilirse:

$$\frac{W}{C_{\infty}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \text{ eşitliği elde edilir.}$$

Burada W, t anındaki absorplanan suyun kütlece yüzdesi, C_∞ maksimum absorplayabileceği su miktarı yüzdesi “l” ise film kalınlığıdır. Yukarıdaki eşitliğe

göre $t^{1/2}$ -W grafiğe geçirilirse $\sqrt{D}$ (Pseudo difüzyon katsayısı) lineer bir doğru çıkmalı. Aynı şekilde D;

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{Sl}{C_{\infty}} \right)^2$$
 eşitliğinden de bulunabilir. Bu sebeple Pseudo difüzyon katsayısı yani eğimin fazla olduğu yerlerde absorpsiyon hızı daha yüksektir.



Şekil 4.1 Farklı boyutlardaki SiO₂ katkılı PET'in absorpsiyon hızı
 SPET-1: 440nm, SPET-2: 270 nm, SPET-3:140 nm, SNPET-4:40 nm,
 I. Bölge: Hızlı absorpsiyon, II. Bölge: Yavaş absorpsiyon, III: Bölge: Denge durumu

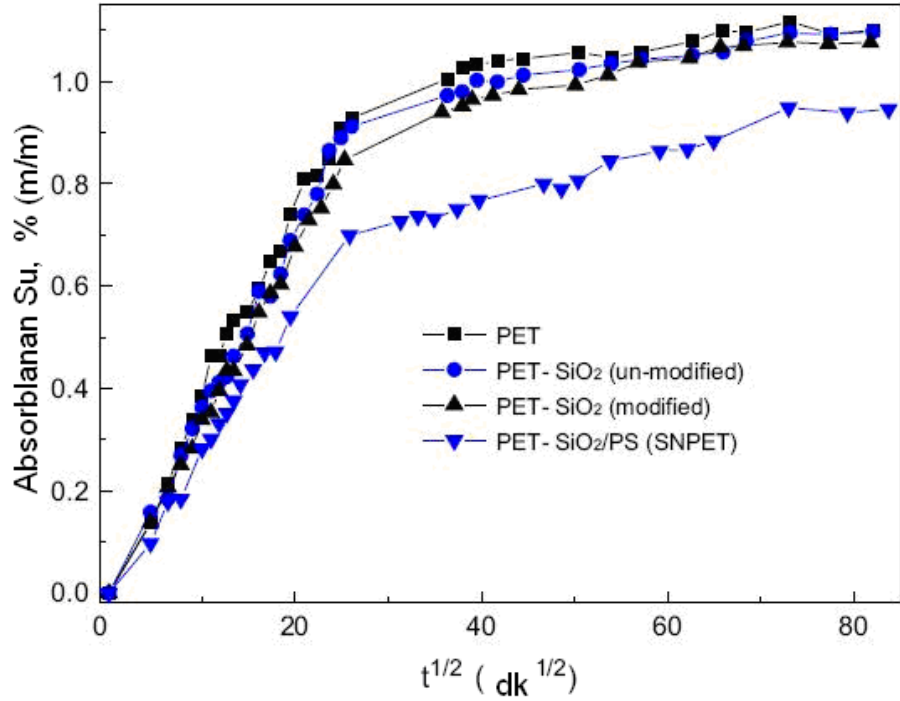
Şekil 4.1'de görüleceği gibi absorpsiyon hızı üç temel bölge oluşturmaktadır. Bunlardan birincisi absorpsiyonun hızlı olduğu birinci bölge, ikincisi absorpsiyon hızının yavaşlama bölgesi ve üçüncüsü ise denge bölgesidir. PET filmlerinin absorpsiyon hızı Wolf ve arkadaşları tarafından daha önce açıklanan üç aşamalı bu bölüme uymaktadır. PET filmler için kütlece maksimum su absorpsiyonu (C_{∞}) şekil 4.1'de elde edilmiştir. Fickian yasasına göre bu eğrilerden eğim S, ve pseudo-difüzyon katsayıları D de hesaplanabilir. Bu değerler çizelge 4.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1 PET içerisindeki SiO₂ boyutlarının su absorpsiyonu üzerine etkisi

Örnek	SiO ₂ (wt%)	SiO ₂ (nm)	$S (\times 10^{-4} \text{ min}^{-1/2})$	C_{∞} (%)	$D (\times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
PET	0	—	3.632	1.101	8.903
SPET-1	2.0	440	3.463	1.093	8.213
SPET-2	2.0	270	3.054	1.034	7.137
SPET-3	2.0	140	2.935	0.996	7.104
SNPET-4	2.0	40	2.782	0.946	7.075

I.Bölgede görüldüğü gibi absorpsiyonu en hızlı gerçekleştiren saf PET olmuştur. Bu sonuç PET molekül zincirleri içerisinde bulunan hidrofilik ester gruplarının ve yüklü grupların zincir polarizasyonuna (kutuplaşmasına) öncülük etmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte Şekil 4.1’den elde edilen diğer bir veri de PS ile kaplanmış SiO₂ miktarının artmasıyla kompozit filmlerin su absorpsiyonu hızında bir azalma gösterdiğiidir. SiO₂ taneciklerinin 40 nm ye düşürülmesiyle S, C_∞ ve D’nin minimum değerleri elde edilmiştir. Bunun başlıca sebebi PS’in hidrofobikliğidir. Bunun sonucu olarak da daha düşük parçacık boyutundaki SiO₂ parçacıklarının ise su absorpsiyonu bakımından daha dayanıklı olması beklenir.

40 nm boyutundaki nano-SiO₂ parçacıkları farklı metodlarla işlendiğinde elde edilen sonuçlar çizelge 4.2 ve şekil 4.2’ de verilmiştir.



Şekil 4.2 40 nm boyutundaki farklı SiO₂ katkı PET in absorpsiyon hızı

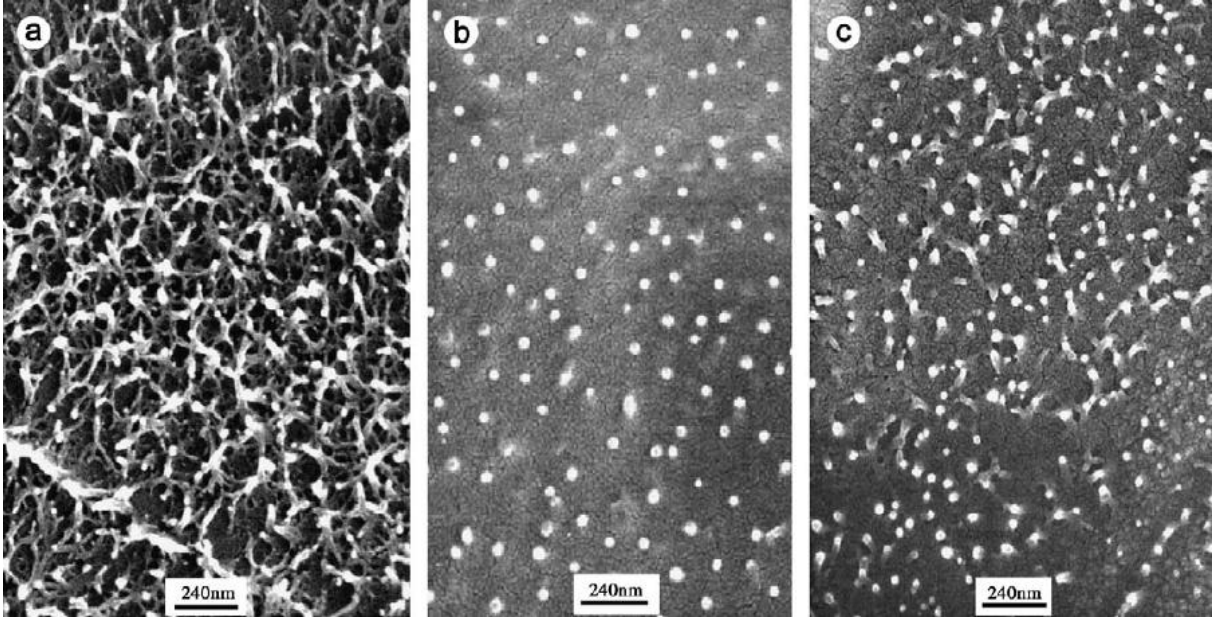
Farklı yüzey işlemlerinden sonra elde edilmiş nano-SiO₂ kompozit malzemenin su absorpsiyonu saf PET ile karşılaştırıldığında birbirlerine çok yakın benzerlik göstermektedir. SiO₂ kompozitleri γ -metakrilik propil trimetiloksilan ile yüzeyi işlendiğinde absorpsiyon hızında büyük bir azalma olduğu görülmektedir. Çizelge 4.2’de bu değerler verilmiştir.

Çizelge 4.2 γ metakrilik propil trimetiloksilan ile yüzeyi işlenmiş malzemenin absorpsiyon hızları ve difüzyon katsayıları

Örnek	SiO ₂ (wt%)	SiO ₂ (nm)	$S (\times 10^{-4})$ $\text{min}^{-1/2}$	C_{∞} (%)	$D (\times 10^{-13})$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
PET	0	—	3.632	1.101	8.903
PET-SiO ₂ (un-modified) ^a	2.0	40	3.567	1.095	8.682
PET-SiO ₂ (modified) ^b	2.0	40	3.375	1.073	8.094
PET-SiO ₂ /PS (SNPET) ^c	2.0	40	2.782	0.946	7.075

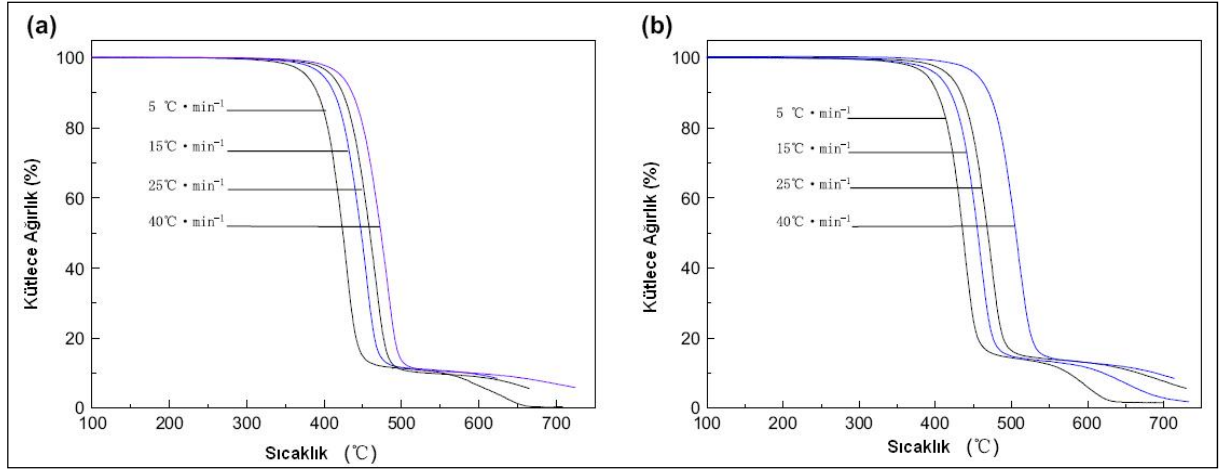
a)SiO₂ parçacıkları modifiye edilmeden, b) modifiye edildiğinde c) PS kapsül ile kaplanan SiO₂

Nano SiO₂ içeren malzemelerin su absorpsiyonu etkisini incelemek için numunelerin kesit alanlarının yüzeyi SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.3' de görüldüğü gibi %2 silika içeren malzemedeki matriks içerisindeki silikanın homojen bir dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. % 6 silika içeren malzemedeki absorpsiyon hızı en düşük olarak belirlenmiştir fakat aynı zamanda silika miktarının artmasıyla birlikte silika tanecikleri PET içerisinde düzgün olarak dağılamamaktadır. % 2 den daha fazla silika konulduğunda Şekil 4.3.b,c' de görüldüğü gibi silika tanecikleri bir araya gelerek aglomerizasyona yol açmışlardır. Aglomer olan silika parçacıkları ayrı bir faz oluşturmuş ve PET film görüntüsü de bu yüzden şeffaflığını yitirmiştir. Bu sebeple optimum nano- SiO₂ oranının % 2 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.3 Farklı oranlarda SiO₂ içeren SNPET kesitini SEM görüntüsü,
a.%2 nano-SiO₂ b.% 4 nano-SiO₂, c. %6 nano SiO₂ .

Kristalize saf PET ve %2 nano-SiO₂ içeren SNPET için termal kararlılık testleri 5, 15, 25 ve 40 °C/dakika ısıtma hızlarıyla yapılmıştır. PET ve SNPET için bozunmaya başladıkları sıcaklık T_{onset}, maksimum bozunma sıcaklığı T_{end}, ve diferansiyel bozunma sıcaklığı T_d değerleri çizelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.4 TGA analiz sonuçları

a. PET, b.SNPET

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi ısıtma hızlarını artmasıyla beraber her iki numunedeki T_{onset} , T_{end} ve T_d değerleri de artmıştır. Bununla beraber SNPET’in saf PET’e göre termal kararlılığının da daha iyi olduğu ortaya çıkmıştır. SEM görüntüsünden de görüleceği gibi bu termal kararlılık nano silika parçacıklarının PET içerisinde farklı kutuplu kılcallar ortaya çıkartmakta bu da SNPET in termal kararlılığına yansımaktadır.

Çizelge 4.3 Farklı ısıtma hızlarına göre PET ve SNPET’in karşılaştırılması

Örnek	5 °C /dak			15 °C /dak			25 °C /dak		
	T_{onset}	T_d	T_{end}	T_{onset}	T_d	T_{end}	T_{onset}	T_d	T_{end}
PET	393.2	428.3	445.7	417.4	455.7	470.7	427.4	468.1	483.6
SNPET	409.2	436.7	452.4	426.8	458.6	475.3	434.7	470.4	488.5

Sonuç olarak, amorf PET ve SNPET’lerin farklı koşullar altındaki su absorban davranışlarını gösteren filmlerin incelenmesine dayanılarak PET kompozitlerinin su için pseudo difüzyon katsayısı değerlerinin SPET’lerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. PET ağırlığının %2’si kadar SiO_2 , PS ile kaplandığında ve SiO_2 büyüklüğü indirgindikçe % bileşimi ve kompozit-su için pseudo difüzyon katsayısı düşmüştür. SiO_2 büyüklüğü 40 nm’ye azaltıldığında, %2 oranında nano- SiO_2 ile kaplanmış PS kullanılan SNPET filmleri için % bileşimi ve kompozit-su için pseudo difüzyon katsayısı en düşük değerlerini almıştır. Bu da gösteriyor ki, nano- SiO_2 parçacıkları PET’lerin su emilimine karşı mikrometre ölçeğindeki silisten daha fazla direnç göstermektedir. Değiştirilmemiş ve değiştirilmiş SiO_2 ’ler karşılaştırıldığında çekirdek

kabuğu SiO₂/PS'den oluşan nanokompozit parçacıklar PET'in su emilimini önlemede daha verimli olmuşlardır. Bunun da PS ile kaplanmış SiO₂'lerin su emilimine karşı gösterdiği dirence bağlı olduğu ortaya çıkmaktadır (Ke vd. 2006).

Ayrıca, 40 nm'deki SiO₂ parçacıklarında, SNPET'ler için % bileşimi ve kompozit-su için pseudo difüzyon katsayısı nano-SiO₂ ilavesi yapıldıkça indirgenmektedir. Benzer şekilde, %2 oranında nano-SiO₂ kaplanmış PS'lerin değişik zamanlarda ve 130 °C ısıtılmalarından sonra % bileşimi ve kompozit-su için pseudo difüzyon katsayısı sertleştirme işlemi uzatıldığı takdirde indirgenmektedir. Bu da kristalize edilmiş SNPET filmlerinin su emilimini engellediğini göstermektedir. Çok yoğun oksijen içeren atmosferde amorf PET, amorf SNPET ve kristalize edilmiş SNPET örneklerinin % bileşimi ve kompozit-su için pseudo difüzyon katsayısı farklı derecelerde artmış bu da oksijenin filmlerin su emilimini artırdığını göstermiştir. TGA termal kararlılık davranışları, SNPET'in ısıtılırken PET'lerden daha kararlı olduğunu göstermiştir. Yani PET içerisindeki nano-SiO₂ parçacıkları hem suya hem de oksijene direnç göstermiş ve belki de ısıtma işlemi sırasında PET'in bozulmasını geciktirmiştir.

Mahdi vd. (2007), PET şişelerinden üretilen polimer reçineleri kullanarak elde edilen polimer kompozitlerin fizikokimyasal özellikleri adlı araştırmalarında dietilen glikolle PET'in reaksiyonu sonucu gerçekleştirilen depolimerizasyonla doymamış polyester reçineleri üretmek üzere atık PET şişelerini kullanmışlardır. Reaksiyonu değişen sıcaklık, katalizör miktarı ve süreyle optimize etmişlerdir. DEG'den, doymamış polyester reçineler üretmek için doymamış polyesterlere dönüştürülen bis-2-hidroksi etilen teraftalat monomerlerini üretmişlerdir. Bu reçineler, polimer harc üretiminde kullanılır. Ayrıca destekleyici olarak N, N-dietil anilin ve başlatıcı olarak da benzoil peroksit kullanılarak iyileştirilirler. Bu polimer kompozitlerinin fizikokimyasal özelliklerini, karbon, hidrojen ve azotun elementel analizlerini kullanarak belirlemişlerdir. Karakterizasyonu için ise FTIR ve TGA-DTA kullanmışlardır. Polimer harcını da yaklaşık 10MPa sıkıştırma gerilimine sahip olarak üretilmiştir (Fareed vd. 2007).

Tüm reaksiyonlar 1 L'lik üç boyunlu cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör içindeki su içeriğinin mümkün olduğu kadar az olmasını sağlamak için reaktörü 110°C'ye kadar ısıtmışlar ve bu sıcaklıkta en az 2 dakika tutmuşlardır. Reaktör geri döngülü yoğunlaştırıcı ve termometreyle donatılmıştır. Homojen karışmayı sağlamak için reaktöre manyetik karıştırıcı konulmuştur. Glikoliz deneyinde kullanılan dietilenglikol/PET oranı ağırlıkça 4:1 olarak alınmıştır. Dietilen glikol ve PET lerin ağırlıkları sırasıyla 84 ve 21 g'dır. Glikoliz sıcaklığının, süresinin ve PET lerin depolimerizasyonunda kullanılan katalizör miktarının etkisini belirleyebilmek için glikoliz deneyini üç grupta incelemişlerdir:

1.Tepkime sıcaklığı 190°C ve süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır. Çinko asetat (katalizör) miktarı ise PET'in ağırlığının %0,25'inden %1,75'ine kadar değişen değerlerde seçilmiştir.

2.Tepkime sıcaklığı 190°C ve katalizör miktarı PET'in ağırlığın %0.25'i olarak ayarlanmıştır. Glikoliz süresi ise birer saat aralıklarla 2-10 saate kadar değiştirilmiştir.

3.Tepkime süresi 8 saat ve %0,25 çinko asetat kullanılmıştır. Tepkime sıcaklığı ise 140'dan 210°C'ye kadar değişen değerlerde tutulmuştur.

Tüm glikoliz deneyleri bittikten sonra, reaktör ısıtma hücresinden alınmış ve 200 ml kaynayan su, reaktöre yavaşça eklenerek tüm ürün karışımı, 0,5×0,5 mm gözenek çapına sahip bakır bir elektren hızlı bir şekilde filtrelenmiştir. Geri dönüştürülmüş PET parçalarının tepkimesi için dönüşüm aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$\text{Tepkime dönüşüm yüzdesi} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

A=PET lerin glikolizden önceki ağırlığı

B= PET lerin glikolizden sonraki ağırlığı

Doymamış polyester reçinesinin sentezinde tepkimeden sonra, katalizörsüz eriyik polyesterifikasyon reaksiyonu için reaktöre maleik ve ftalik anhidrit eklenmiştir. Reaksiyon 190°C'de ve 8 saat süreyle gerçekleştirilir. Kullanmadan önce kürleşmesini

sağlamak için PET'in ağırlığının %0,5 kadar hidrokinon sıcak reçine içine eklenmiştir. Daha sonra reçine oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

Yukarıda anlatılan şekilde hazırlanan doymamış polyesterler 33 ml çözünmüş stiren monomeri ile viskozitesini düşürmek için seyreltilir daha sonra inorganik agregalarla birlikte reçine içerisine eklenmeden önce karıştırılır ve serbest radikallerle kürleşmeye bırakılır. İşlemi garantiye almak için de 5 dakika süre ile karıştırılır (Fareed vd. 2007).

Bu kompozitlerin basınç dayanım testleri için 70,7 mm' lik küp kalıplar kullanılır. Hazırlanan bu kalıplar içersine 1,1 g/cc olan reçine ile 1,78 g/cc olan polimer alaşımı kütlece %10-15-20 oranında (reçine/agrega) karışımı ilave edilir. Her bir numuneden 3'er adet yapılarak döküm sonrası oda sıcaklığında kürleşmeye bırakılmıştır.

Deney sonuçlarına bakıldığında yapılan çalışmada, atık PET şişelerinden depolimerizasyon işlemi üç temel grupta gerçekleştirilmiştir. Birinci grup deneyde sıcaklık 190°C, süre 2 saat ve katalizör oranı %0,25xPET ile %1,75 arasında değişen değerlerde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.4 Kataliz oranının dönüşüme etkisi (Süre 2 saat, sıcaklık 190 °C)

Örnek No	Kataliz (%)	Dönüşüm, (%)
1	0,00	0
2	0,25	98,7
3	0,50	97,3
4	0,75	97,0
5	1,00	96,9
6	1,25	96,6
7	1,50	96,0
8	1,75	94,0

Çizelge 4.4'de de görüleceği gibi ilk başlarda dönüşüm artmakla beraber kritik bir oran olan 0,25 kataliz oranından itibaren dönüşüm azalmaktadır.

Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için yapılan ikinci grup deneylerde sıcaklık 190 °C olarak ve katalizör miktarı da %0,25 çinko asetat olarak belirlenmiştir. 2 ile 10 saatlik aralıklarla yapılan çalışmalarda her saat başı alınan numuneler incelenerek dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Yaklaşık 8 saate kadar dönüşüm artmış bu süreden sonra ise çok büyük miktarlarda bir değişim gözlemlenmemiştir. Çizelge 5.5’de çizelgede bu sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.5 190 °C ve 0.25 çinko asetat ile farklı sürelerde gerçekleşen dönüşüm

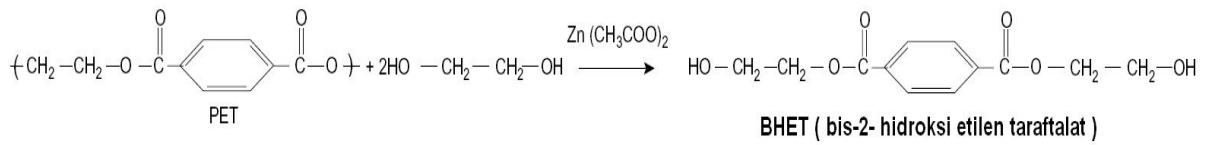
Örnek No	Süre, (saat)	Dönüşüm, (%)
1	2	25,31
2	3	52,92
3	4	61,32
4	5	89,43
5	6	91,89
6	7	99,28
7	8	99,3
8	9	99,3
9	10	99,35

Üçüncü grup deneylerde ise, reaksiyonun sıcaklığının dönüşüm üzerine etkisini incelemek için maksimum dönüşümün olduğu kataliz oranı olan %0,25 ile dönüşümün büyük oranda tamamlandığı 8 saat reaksiyon şartları olarak belirlenmiş ve 140 ile 210 °C’ler arasında sıcaklıklar denenmiştir. 140°C’nin altında dönüşüm gerçekleşmezken, 170°C’de %50 dönüşüm sağlanmış, 190 °C’de bu oran % 98,8 civarında sabitlenmiş ve 210°C’ye kadar da etkin bir artış gösterememiştir.

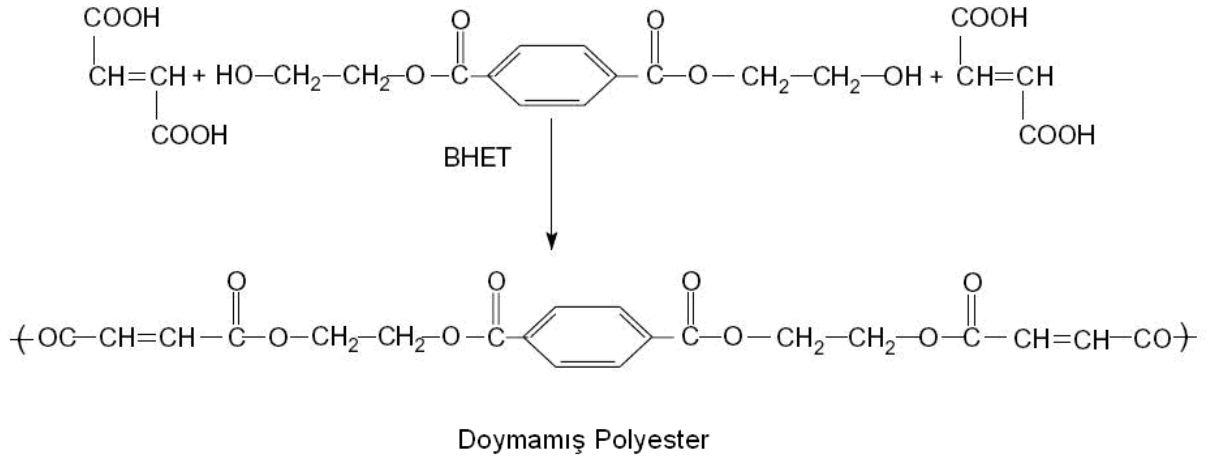
Çizelge 4.6 Sıcaklığın dönüşüme etkisi (katalizör % 0,25, süre 2 saat)

Örnek No	Sıcaklık, (°C)	Dönüşüm, (%)
1	140	5,14
2	150	14,73
3	160	30,65
4	170	50,47
5	180	80,64
6	190	98,78
7	200	98,81
8	210	98,82

PET ile DEG arasındaki reaksiyonda farklı kombinasyonlarda maddeler elde edilmekle beraber bu çalışmada iyi bir esterifikasyon katalizörü olan çinko asetat kullanıldığından oluşacak olan diğer ürünler ihmal edilmiş ve oluşan ürünlerin hepsinin bis-2 hidroksi etilen teraftalat (BHET) olduğu varsayılmıştır. Reaksiyon şöyledir;



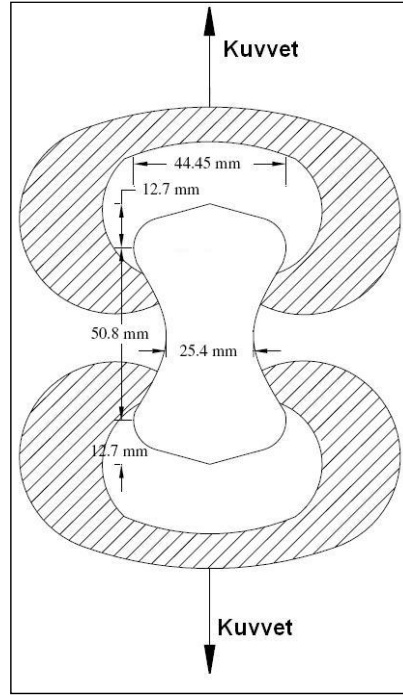
Yukarıda belirtilen optimum koşullar olan 190 °C, 8 saat ve % 0,25 çinko asetat ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda maleik/ftalik anhidrit eklenerek doymamış polyester reçinesi hazırlanmıştır. Doymamış anhidritlerin polyesterifikasyonu boyunca fark edilir bir şekilde cis-trans izomerizasyonu gerçekleşmiştir, reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir. Bu cis-trans sonucunda da stiren ile çapraz bağlanabilmektedirler.



Yukarıdaki reaksiyona göre hazırlanan çapraz bağlı stiren ve doymamış polyestere benzoil peroksit gibi serbest radikal peroksitler eklenerek kürleşmenin başlaması sağlanmıştır. Bu sayede üç boyutlu bir bağlanma gerçekleştirilmiştir.

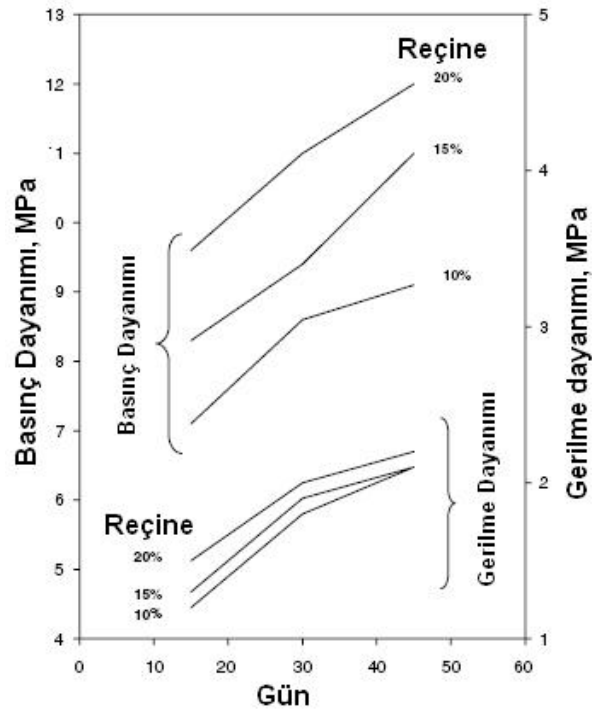
Bu reçine içerisine farklı boyutlarda agregalar katılarak polimer harçlı kompozit elde edilmiştir. Reçine oranı %10- 15 ve 20 olarak farklı oranlarda karıştırılmış ardından 15, 30 ve 45 günlük süreler sonunda testlerden geçirilmiştir.

Elde edilen kompozitin basınç testleri ve gerilme dayanımları ölçülmüştür. Gerilme dayanımı için şekil 4.5’de görülen briket hazırlanmıştır. Hazırlanan bu briket üzerine dikey kuvvet uygulanarak çekilmiş, basınç testlerinde ise 70,7 mm lik standart küpler hazırlanmıştır.



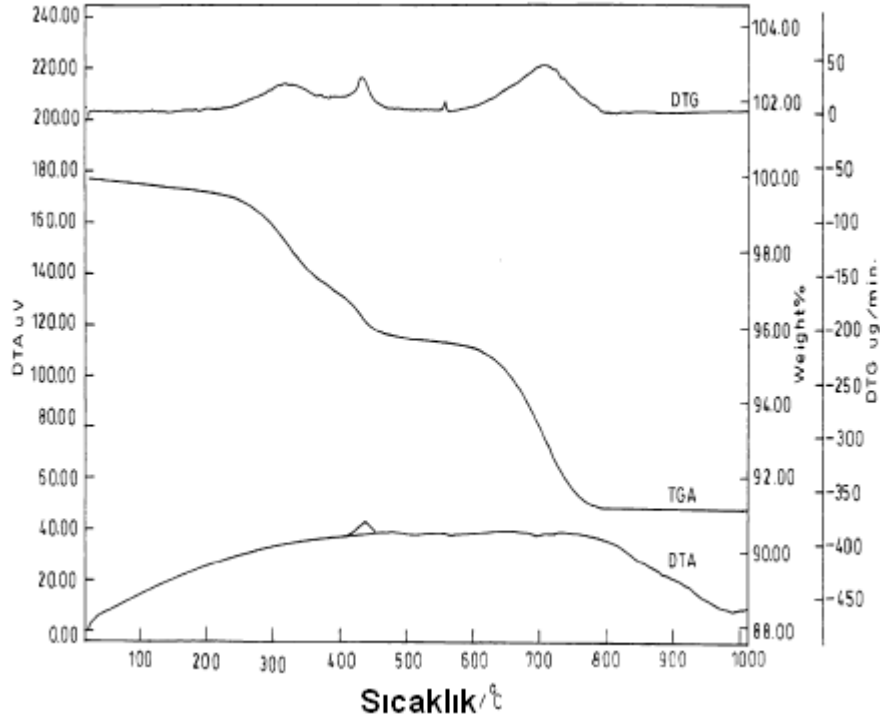
Şekil 4.5 Çekme dayanımı için hazırlanan briket numunesi

Çekme dayanımları sonuçları şekil 4.6'dan da görüleceği üzere 45 gün sonundaki çekme dayanımı 15 güne nazaran % 29 artma göstermiş, basınç dayanımı da % 49 ile %77 arasında artmıştır.



Şekil 4.6 Basmaç ve gerilme dayanımları

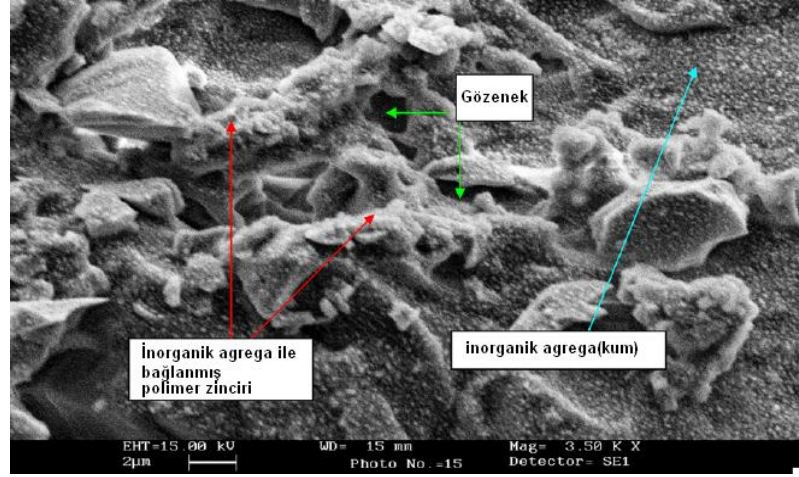
TGA analizi sonucu şekilde 4.7’de görüldüğü gibi 293 °C ye kadar % 1,18 olan kütle kaybı bu sıcaklıktan sonra artmaktadır. Bu sıcaklığa kadar olan kütle kaybı muhtemelen nem den ileri gelmektedir. 787°C ye kadar yavaş bir kütle kaybı (%8,85) ve bu sıcaklıktan sonra da hızlı bir kütle kaybı başlamaktadır ki bu da artık malzeme içerisindeki çeşitli organik grupların bozunmasından ileri gelmektedir.



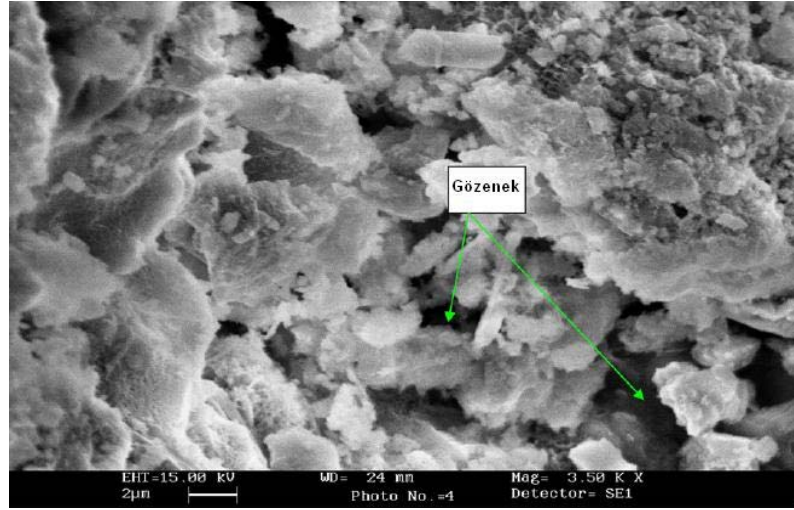
Şekil 4.7 Polimer harç kompozitin TGA-DTA grafiği

Bu sıcaklıklara kadar dayanabilmesinden dolayı atık PET lerin bağlayıcı olarak kullanılabileceği birçok alan bulunabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı inşaat sektöründe bağlayıcı olarak kullanılabilir.

SEM görüntülerine bakıldığında stiren moleküllerinin agregalar tarafından desteklendiği görülmektedir. Ayrıca diğer SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında atık PET lerden elde edilen polimerik reçine kullanıldığında diğer çimonta betonlarına nazaran gözeneklilik büyük oranda azalmıştır (Şekil 4.8-4.9).



Şekil 4.8 Polimer agrega karışımının SEM görüntüsü



Şekil 4.9 Çimento betonunun SEM görüntüsü

Sonuç olarak atık plastik geri dönüşümden sonra PET'in uygun depolimerizasyonu ile polimer harç üretiminde kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. PET'in glikolizi için optimum şartlar 190°C, 8 saat glikoliz zamanı, ve PET'in ağırlığının %25 i kadar katalizör kullanımında gözlemlenmiştir. Polimer harç kompozitin termogravimetrik analizi, malzemenin yüksek sıcaklıklarda (800°C'ye kadar) kararlı olduğunu ve X-ray çalışması ise doğada kristal halde bulunduğunu göstermektedir. Çapraz bağlı stirenin kimyasal bileşiminin polyester reçineyi desteklediği FTIR spektrumunda görülmektedir. Polimer harç matriksin SEM fotoğraflarında ise gözenekliliğin betona oranla oldukça düşük olduğu ortaya çıkmıştır. Polimer kompozit yaklaşık 10 MPa derecesinde

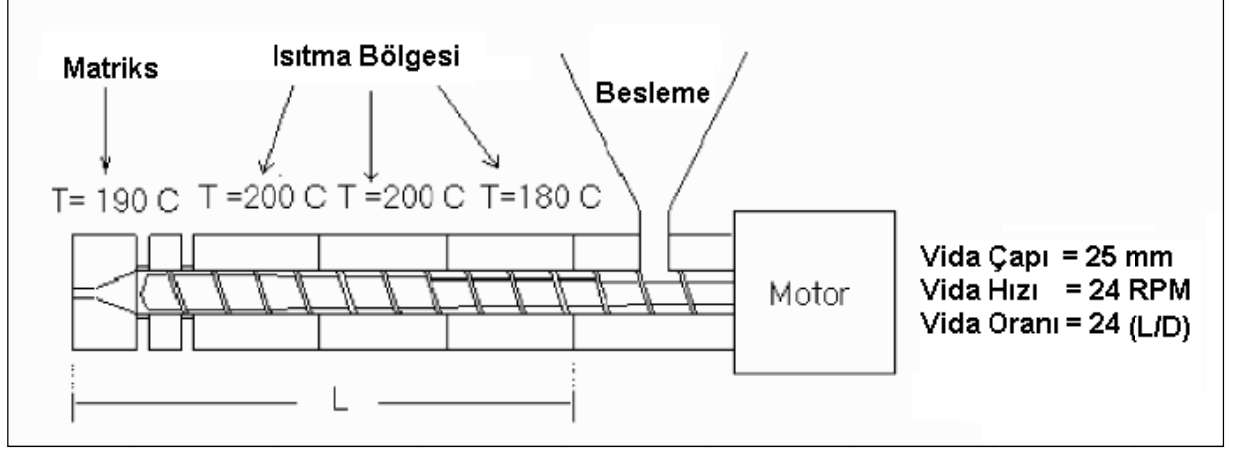
sıkıştırma gerilimine sahiptir ve kaldırım taşı ve kanalizasyon borularının yapımında kullanılabileceği belirtilmektedir (Fareed vd. 2007).

Kimyasal proseslerin genelde pahalı olması ve bazen çevreye zarar vermelerinden dolayı plastiklerin geri dönüşümü için en uygun çözümün termo-mekanik yöntemler olduğu düşünülmektedir. Duarte ve Antonio (2003) geri dönüştürülmüş PET/HDPE kompozitleri üzerine yaptıkları bu çalışmada PET'den yapılmış plastik şişelerin geri dönüşümünün termo-mekanik yöntemle yapılması ve bu işlem sonunda mühendislik uygulamaları için kompozit malzeme olarak kullanılması üzerinde çalışmıştır. Yeni kompozitlerin sertlik ve işlenebilirlik gibi mekanik özelliklerinin değerlendirilebilmesi için iki tane test uygulamışlardır. İlk test basınç dayanımı uygulamasını içermektedir. İşlenebilirliğin değerlendirilebilmesi için farklı hızlarda frezeleme işlemi yapıldıktan sonra son pürüzlülük ölçümü yapmışlardır. Deneysel veriler bu kompozitlerin sıkıştırma ve işlenebilirlik için çok iyi bir performansla sahip olduklarını göstermektedir. PET/HDPE karışımından yapılmış silindirik örneklerden küçük dişliler yapmışlardır

Duarte (2004) atık plastiklerin mekanik özelliklerinin istenilen değerlerde elde edilebilmesi için malzemenin homojenleştirilmesi gerektiğini, tüketimden sonraki şişelerden hazırlanan materyallerin kullanılabilmesi için homojenleştirme yapılmadan önce bir ön işlem gerektiğini belirtmektedir.

Ön işlem üç farklı adım içermektedir. Bunlar: yıkama, granül hale getirme ve kurutma'dır. Granül haline getirilmiş malzemenin ortalama uzunluğu ve kalınlığı sırasıyla 8 ve 2 mm'dir. Kurutma programını, parçaların boyutlarını ve termal-mekanik özelliklerini göz önünde bulundurarak geliştirmişlerdir. Ayrıca HDPE'nin PET matriksi üzerine küresel veya elipsoidal olarak katıldığını varsaymışlardır. Bu geometrik varsayım sayesinde kompozitin ısı iletkenlik ve ısı genleşme katsayısı gibi termal özelliklerinin hesaplanması mümkün olmaktadır. Malzeme özellikleri belirlendikten sonra kurutma işleminin yöntemi açıklanabilir. Bu işlem 5°C/dakika'lık artışlarla sıcaklığın oda sıcaklığından 100°C'ya kadar yükselmesini kapsamaktadır. Kararlı hale ulaşıldığında sıcaklık 24 saat boyunca sabit tutulur. Bu işlem nem miktarının hacim başına %1'e düşeceğini garanti etmektedir (Antonio vd. 2003).

Homojenleştirme işlemi genellikle ekstrüzyonla yapılır. Ekstrüzyon sıcaklık ve parametreleri şekil 4.10’da görülmektedir.



Şekil 4.10 Kullanılan ekstruder parametreleri

Daha sonraki adım sıcak preslemedir. Bu teknik karmaşık parçaların üretimini, enjeksiyonla kalıplama veya daha karmaşık bir işlem olan reçine transfer kalıplamayla karşılaştırıldığında daha düşük maliyetle sağlamaktadır. Sıcak sıkıştırma süresince 2,5 saatlik periyotlar için $200 \pm \text{C}^\circ$ ’de 42 MPa basınç uygulanmaktadır. Değerler ısı transferi eşitlikleri kullanılarak elde edilir.

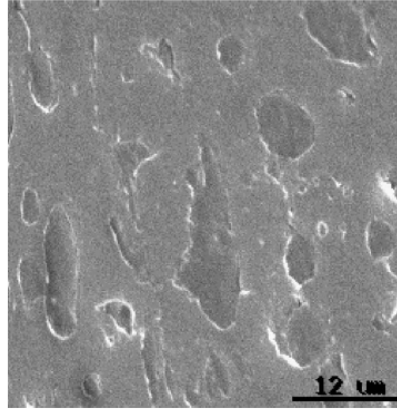
Duarte ve arkadaşları çalışma sonunda geri dönüştürülmüş polimer kompozitlerinin sadece mühendislik uygulamalarında değil, günlük hayatta da kullanılma potansiyellerinin olduğunu görmüş, bu malzemelerin en yüksek gerilim aralığının 22-28 MPa olmasının onların gücünün açık bir kanıtı olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda pürüzlülüğün düşük değerlerde olmasının imalat açısından umut verici olduğunu söylemişlerdir.

HDPE fazı, bütün işlem şartları sabit tutulduğu sürece, PET ile HDPE arasında yüksek kohezif duruma izin verip yüzey pürüzlülüğünü azaltarak frezeleme işlemine büyük katkı sağlamaktadır.

Yapılan uzun süreli bozunma testlerini içeren daha kapsamlı bir çalışma gelişme aşamasındadır. Ayrıca bu yeni kompozit malzemenin mümkün olan kullanım yerleri şu şekilde sıralanabilir: küçük mekanizmalar için dişliler, ev veya okul zeminleri için

laminatlar ki bunların maliyet/kar ilişkisi ahşapla karşılaştırıldığına daha iyi olduğu görülmektedir.

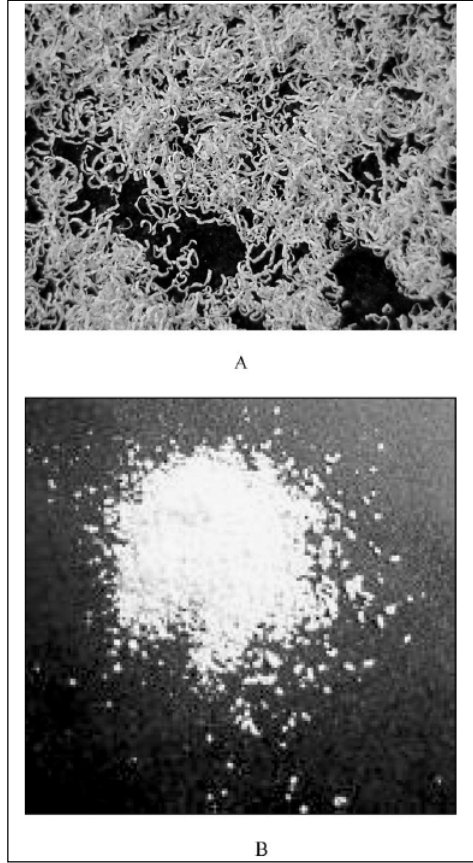
Son olarak, bu kompozit malzemenin kullanılması, ağaçların kesim oranının azalması gibi çevresel kazançlara çok önemli bir katkı sağlayacaktır. Aşağıdaki Şekiller Duarte ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri sonuçlardan bazılarını göstermektedir.



Şekil 4.11 Karışımın mikro yapısının SEM görüntüsü



Şekil 4.12 60/40 oranındaki PET/HDPE için çatlama görünüşü



Şekil 4.13 Yonga şekli
a. 60/40 oranı için yonga şekli, b. 70/30 oranı için yonga şekli



Şekil 4.14 İkinci set durumundan sonraki yonga şekli



Şekil 4.15 Geri dönüştürülmüş PET/HDPE ‘den yapılmış küçük dişli

Radhakrishnan ve Saujanya (2001) bu çalışmada fiber PET içerisindeki PP’in kristalizasyonunun davranışını incelemişlerdir. Ticari PP’i ksilen çözeltisi içerisinde çöktürülmekte ve aseton yardımıyla 10^{-2} Torr vakum altında 24 saat süre ile filtreleyerek safsızlıklarından arındırmışlardır. Saf hale gelen PP tozları daha sonra kütlece %2-16,6 oranlarında PET fiberleri ile karıştırılarak 4-5 mm uzunluğa getirilene kadar kıyılmışlardır. Bütün kompozisyonlardan alınan numuneler 200°C ’de 1-2 dakika muamele edilerek fiberlerin ıslatılmasına izin verilmiştir (PET in KN 200°C nin çok üzerindedir). İzotermal kristalizasyon davranışları $100, 105, 110, 115^{\circ}\text{C}$ de incelenmiştir. Sabit kristalizasyon sıcaklıklarında zamana karşı küreselleşme gelişimi (spherulitic) polarize optik mikroskopla videoya kaydedilerek incelenmiştir. Ayrıca 30 s süre ile 29 MPa basınç ile tek yönlü sıkıştırılarak 12 mm çapında 2 mm kalınlığında diskler elde edilmiş ve bu diskler sıcak bölgede kristalize edilmiştir. Daha sonra oluşan bu kürecikler image analizör ile analiz edilmiştir. Yapı ve morfolojik analiz XRD ve optik mikroskop ile incelenmiştir.

Diğer bir kısım PP maleik anhidrit gibi bir başka madde ile %5-10-15 oranında karıştırılarak PP-MA aşılması yapılmıştır. Bu proses boyunca yine belirtilen miktarlarda PET ilavesi yapılmıştır. Bu numunelerinde kristalizasyonu yukarda belirtildiği gibi yapılmıştır. Bu iki farklı şekilde hazırlanan numuneler 190°C de 2

g/dakika hızla ekstrudure gönderilmiştir. Bunlardan çok ince parçalar alınarak SEM incelenmesi yapılmış DSC ile de Tc ve Tm sıcaklıkları ölçülmüştür.

Ticari PP ve toz haline getirilmiş PET ile karıştırılmış olan parçalar 3 cm boyuna getirilmiş ve tek vidalı ekstruderde kalıplanmıştır. Diğer taraftan MA-g-PP ile %10 PET karışımı da aynı şekilde ekstrüzyonla kalıplanmıştır. Vida hızı 14-16 rpm PP-PET için 20 rpm de MA-g-PP/PET için belirlenerek hazırlanan numuneler pellet haline getirilmiştir ve kurutulmuştur. Darbe ve gerilme dayanımı ASTM-638 ve ASTM 256 standartlarına göre yapılmıştır. Ortam sıcaklığı 30°C ve nem olarak oda koşulları alınmıştır. Her bir numune için 8-10 deney tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır.

Çalışma sonucunda PP kristaller arasındaki etkileşime PET fiberlerinin etkisi ortaya konulmuştur. PET fiberlerinin PP küreselleşmesine transkristalizasyon boyunca arttıracak şekilde etki ettiği görülmüştür. Diğer taraftan MA in PP-PET kompozitlerinde etkisinin büyük olduğu gözlemlenmiştir.

Bhattacharyya ve arkadaşları bu çalışmada nanokılcallarla güçlendirilmiş kompozit malzemeler elde etmişlerdir. Kurutulmuş PET parçacıkları PP/PET ağırlık oranı 80/20 olana kadar PP le karıştırılıp tekrar kurutulur ve çift vidalı ekstruderde eritilerek karıştırılır. Besleme bölgesinden başlayan ve kurutmaya doğru giden sıcaklık profili 260, 270, 260 ve 245°C'dir. Ayrıca vida dönme hızı 30 rpm'e ayarlanmıştır. Burada elde edilen pelletler oda sıcaklığında bekletilir bu esnada %20 olan PP oranı %16,7'ye düşmektedir. Yeni karışım ticari elyaf üretiminde kullanılan bir aletle 130 °C'de gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen örnekler kesilerek 180°C ve 650 kPa'da basınçlı kalıplama suretiyle şekillendirilmişlerdir (Bahattaacharyya 2012).

Mikrokılcallı kompozitlerin gelişimi boyunca kazanılan deneyim kullanılarak polimer-polimer kompozitlerinin farklı bir çeşidi olan nanokılcal kompozitleri oluşturmuşlardır NFC (Nano fibrilled composites). Bu amaçla PP ve PET gibi iki tane birbiri içinde karışmaz polimer tercih edilir ve çift vidalı ekstruderde 30µm çapına kadar tekstil elyafı olarak çekilir. NFC saf PP'le karşılaştırıldığında çekme dayanımında %35 artış olduğu ve Young modülünün daha gelişmiş olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Cryo kırılımı

üzerinde yapılan SEM gözlemleri, diğer nano kompozitlerin tersine nanokılcalların matriks içinde çok iyi dağılım gösterdiğini ve kılcal agregaları içindeki boşlukları doldurduğunu ortaya çıkarmaktadır. Belirtilen çalışmada NFC ler gibi hiç mineral dolgu içermeyen polimer-polimer kompozitlerin, özellikle Avrupa'daki çevresel düzenlemeler ve "European Union end-of-life Vehicles" düzenlemesi gibi yasaların başlamasıyla otomobil imalatı sanayisinde iyi bir uyum potansiyeli gösterdiğini belirtmektedirler. 2015'den sonra eski arabaların sadece %5'inin geri dönüştürülemeyen malzemelerden yapılmasına izin verileceği bu yasa için şimdiden çalışmalara başlanmıştır. Sonuç olarak araştırmacılar, MFC ve NFC yapılarına sahip polimer-polimer kompozitlerinin avantajlarını, polimerin polimerle güçlendirilmesi, mineral katkısının olmaması, işletim kolaylığı, ağırlıkta azalma, mekanik özelliklerde sinerjik etki, prosesin yenilenmesinin tamamlanması, geri dönüşüm amacına uygunluk, NFC içinde nanokılcalların agrega olmadan mükemmel dağılım göstermesi olduğunu göstermişlerdir.

Bayram ve arkadaşları PET, bazlı kompozitlerin yanma davranışı karakterizasyon testlerinde saf geri kazanılmış PET'in yatay yanma hızı belirlendiğinde, numunelerin alev uygulamasından bir süre sonra kendi kendilerine söndükleri gözlenmiştir. Bu şartlar için geri kazanılmış PET'in ortalama yanma zamanı $32,5 \pm 3,2$ saniye, ortalama yanma uzunluğu $51,7 \pm 9$ mm olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde yapılan testler sonucu kristal PET'in ortalama yanma zamanı $38,4 \pm 2,3$ saniye, ortalama yanma uzunluğu $61,4 \pm 7$ mm olarak belirlenmiştir. İki PET malzemesi arasındaki farkın geri kazanılmış PET içinde bulunan stabilizatör, plastikleştirici vb. gibi katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bayram 2007).

Organik olarak modifiye edilmiş kil haricindeki numuneler bir süre yandıktan sonra kendi kendilerine sönmüşlerdir. Genel olarak kompozitlere eklenen tüm alev geciktiriciler ile malzemede meydana gelen tahribatın azaldığı gözlenmekle birlikte, bor, fosfat, susuz boraks, metal oksit tozları kompleksli sinerjist, fosforlu alev geciktirici boraks kullanıldığında malzemelerdeki tahribat çinko borat kullanımına göre daha da azalmaktadır. Susuz boraks ve bor fosfat kullanıldığında malzemelerin yanma sürelerinde saf PET'e göre artış meydana gelmiş, diğer katkı malzemelerinde ise yanma sürelerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Bayram 2007).

Ön denemelerde üretilen kompozitlerde, yatay yanma testi yanında karakterizasyonu amacıyla sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi de uygulanmıştır. Saf geri kazanılmış PET'in LOI değeri 20,5 olarak belirlenmiştir. Genel olarak alev geciktirici katkı maddesi ilavesi ile LOI değerleri artarken organik olarak modifiye edilmiş kil ilavesi ile LOI değeri saf PET'in de altına düşmüştür. Kil ilavesi ile üretilen kompozitler yatay yanma testinde de diğer kompozitlerden farklı olarak tamamen yanmışlardır. Kompozitlerde en yüksek LOI artışları sırasıyla susuz boraks, fosfor bazlı alev geciktirici, metal oksit tozları kompleksli sinerjist, bor fosfat ve çinko borat ilavesi ile elde edilmiştir (Bayram 2007).

Saf PET'in duman yoğunluğu polipropilene göre daha fazla olup ışık geçirgenliği %83'dür. Bunun temel sebebi PET'in yapısında bulunan ve duman yoğunluğunu arttıran aromatik halka yapısıdır. Sonuçlar incelendiğinde PET'e bor fosfat ilavesi ile duman yoğunluğunun önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Ayrıca organik olarak modifiye edilmiş kil yanma özelliklerinin olumsuz yönde etkilemesine karşın daha iyi bir duman bastırıcı etki göstermiştir. PET metal tozları kompleksli sinerjist ilave edildiğinde bu katkı maddesinin duman yoğunluğunu arttırdığı da gözlenmektedir. Trifenil fosfin oksit ve kalsiyum sülfat dihidratta PET matriks için etkili duman bastırıcılar olarak önerilebilir.

Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PET ve PP kompozitlere göre mikrokılcallarla güçlendirilmiş PET in aynı özellikleri karşılaştırıldığında çok daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. %15 ile değişen oranlarda PET kılcal takviyesiyle yaptıkları deneylerde düşük ve yüksek sıcaklıklarda denemişlerdir. Küresel parçacıkların olduğu PET in kılcallara göre çok daha yüksek esneme payları olduğunu belirtmişlerdir ayrıca matriks ve dolgu maddesi arasındaki fazlarda yüksek esneklik olduğunu vurgulamışlardır. PE matriksin fiberlerle çok iyi etkileşime girdiği bu sebepten de testler boyunca iyi bir etkileşim gösterdiğini belirtmişlerdir (Yang 2002).

Üçlü kompozitler, izotaktik polipropilen (İPP), termoplastik elastomer olarak etilen-okten kopolimeri (EOC) ve tekstil fiberi olan poli (etilen-terafталat) (PET)'den oluşmaktadırlar. Arroyo (2001) kompozit bileşenlerini işleme tabi tutmuş ve

özelliklerini analizlemişlerdir. Kompozitin en son elde edilen özellikleri üzerinde fiber içeriği ve matriks bileşiminin etkisini Doehkert Uniform Net'in hazırladığı deneysel tasarımı kullanarak incelemişlerdir. Sonuçlar PET fiberlerinin, matriks içindeki yüksek kopolimer yüzdesine paralel olarak kompozitin gerilme ve bükülme davranışlarının iyileşmesinde artış sağlamasından ötürü etkili bir güçlendirici eleman olduğunu göstermiştir. Analizlenen mekanik özelliklerin fiber yüzdesinden çok matriks bileşimine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Böylece, PP bileşenindeki artışla beraber karışım daha sert ve kararlı olmaya, uzama gerilimi azalırken, gerilme ve bükülme modülü de artmaya başlamıştır. Kompozitteki fiber bileşen oranı yükseldikçe, bu artış daha da fark edilir olmuştur.

Kompozitler 180°C sıcaklıkta sıcak silindirle 20 dakika boyunca işleme tabi tutulmuştur. Önce polimerler eritilmiştir, ardından uygun miktarda fiber, polimer karışımına eklenmiştir. Karıştırmadan hemen sonra malzemeler pelletler halinde kesilmiştir, enjeksiyon kalıplama makinesinin üç bölgesindeki sıcaklıklar sırasıyla 210, 220 ve 230°C'dir. Kalıp sıcaklığı 60°C ve spesifik enjeksiyon basıncı 750 kg/cm²'dir. Sıkıştırma ve soğutma aşamaları için gerekli olan süreler sırasıyla 30 ve 20s'dir.

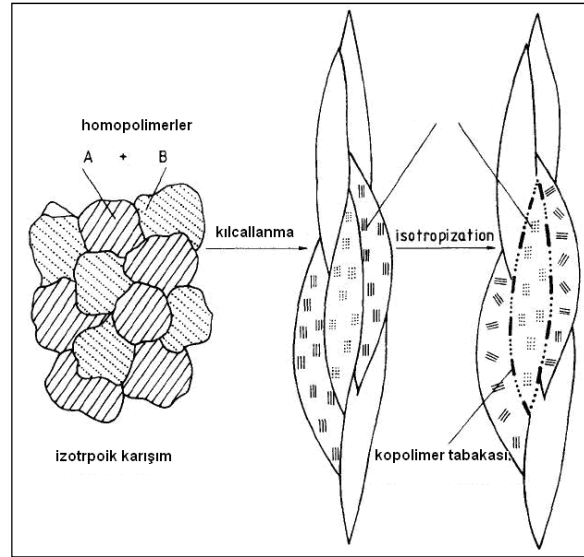
Gerilme ve bükülme testleri oda sıcaklığında, bükülme testleri 64 mm aralıkla ve 2mm/dakika'lık çapraz kafa hızında gerçekleştirilmiştir. Bütün sonuçlar en az beş ölçümün ortalamasıdır.

Mekanik özellikler matriks bileşimine güçlü bir şekilde bağlılık göstermektedir. Böylece termoplastik içindeki kauçuk miktarının artışıyla, materyalin dayanımındaki göze çarpan azalışla birlikte malzeme daha elastomerik olmaya başlamıştır. Diğer taraftan PET liflerinin birleştirilmesiyle daha iyi mekanik özelliklere sahip, kararlı ve daha sert materyal üretilir. Bu sonuçlar PET fiberleri tarafından kuvvetlendirilen PP okten karışımı için yapılan varsayımların doğru olduğunu ortaya koymaktadır.

Buna ek olarak mekanik özellikler kompozit içindeki lif yüzdesi arttıkça yavaş yavaş artmaktadır. Bundan başka mikroskopla yapılan çalışma, gözlemlenen lif-matriks arayüzünde iyi yapışma gösteren kompozit davranışının sonuçlarını doğrulamaktadır.

Böylece kompozitlerin özelliklerini geliştirmeye lif-matriks ara yüzeyindeki iyi yapışma özelliği arasında bir ilişki kurulabilir.

Fakirov ve arkadaşları çalışmalarında PA 6 (poli amid) ve PET'den mikrokılcallarla güçlendirilmiş kompozit malzemenin morfolojisini incelemişlerdir. PET ve PA'ler sıvı azot ile soğutularak 0,4 mm'den küçük tane boyutuna düşürülmüşlerdir. Kütlece 1:1 oranında karıştırılarak 280°C de ekstrudere gönderilmiş ve çapları 1mm olan filmler elde edilmiştir. Bu çalışmada birbirinden farklı iki polimerin ekstrüzyonla çekme işlemi gerçekleştirilmiştir (Fakirov vd. 1996).



Şekil 4.16 Yumuşak polimer etrafına diğer katı polimer taneciklerin uygulaması

Şekilde 4.16'de görüldüğü gibi erime sıcakları farklı olan iki polimer, yumuşak polimer etrafına diğer katı polimer taneciklerin uygulamasını gözlemlemişlerdir. Aradaki bağların mekanik özelliklere etkide büyük rol oynadığının belirtmişlerdir (Fakirov vd. 1996)

PET /lignin kompozitlerinin termal özelliklerini ve yapılarını incelemişlerdir. Sıvı azot içine bastırılmış ince film örneklerinin morfolojisi, Nikon Eclipse TE 2000-4 polarizasyon optik mikroskop (POM) kullanılarak araştırılmıştır. Görüntü analiz yazılım (Image J) vasıtasıyla her kompozitin çeşitli bağımsız POM görüntüleri elde edilmiş ve partiküllerin boyut dağılımı hesaplanmıştır.

Geniş açılı X ışını kırınımı (WAXD) verileri Siemens FK 60-10 2000W tüple donatılmış Siemens D-500 kırılım ölçer kullanılarak 20°C’de elde edilmiştir. İşletme voltajı ve akım sırasıyla 450kV ve 40mA’dır. Veriler 0,02 2θ’lik aralıklarla 5’ten 40 2θ’ya kadar toplanmıştır.

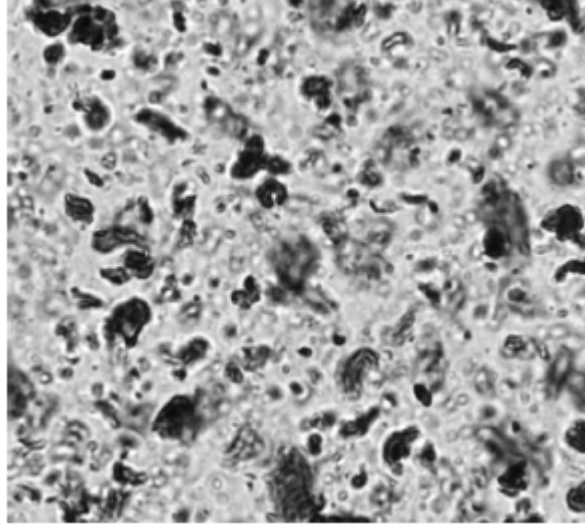
Deney saçılma verileri, ön iki fazlı model göz önünde bulundurularak analizlenmiştir. Model, kristal ve amorf çekirdekler arasındaki elektron yoğunluğunu lineer bir değişim şeklinde temsil eden geçiş katmanıyla temsil edilir.

Termal analiz, sıvı kuru hava ile donatılmış Perkin-Elmer Pyris 1 sistemi kullanılarak diferansiyel taramalı kalorimetreyle yapılmıştır. Cihaz indiyum standardı ile kalibre edilir. Örnek ağırlığı 2-3 mg dır ve her seferde yeni örnek kullanılmıştır. Tipik bir izotermal kristalizasyon işletiminde polimer 270°C ye kadar ısıtılır ve 3 dk bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra örneği seçilmiş kristalizasyon sıcaklığına (T_c) 500°C/dakika’lık nominal hızla soğutmuşlardır. İzotermal kristalizasyon sırasında ısı akışını zamanın bir fonksiyonu olarak kaydetmişlerdir. Kristalizasyon kinetiği verilerini üç ölçümün ortalaması olarak almışlardır. Erime karakterlerinin ölçümü sırasında örnekleri 20°C/dakika’da ısıtmışlardır.

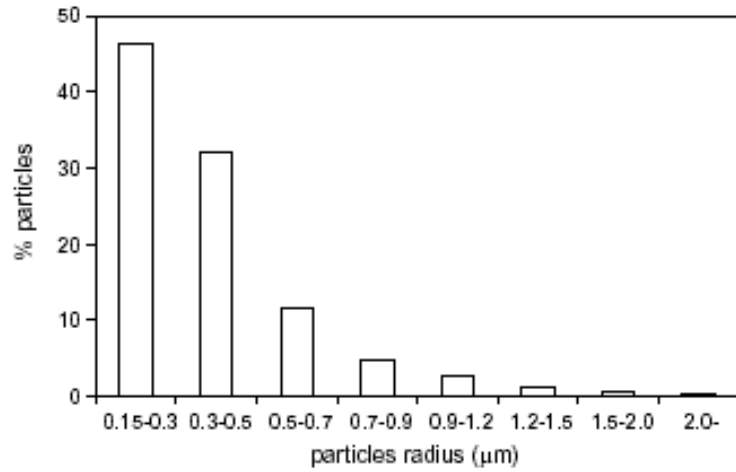
Kompozit içindeki L’nin dağılım derecesi, eritildikten sonra bastırılmış örneklere POM morfolojik analiz uygulanarak görüntülenmiştir. Mikrograf, L’nin tüm kompozitler içindeki parçacık dağılımının 0,3 µm ile 0,8 µm arasında değişen boyutlara sahip olduğunu göstermiştir.

POM görüntülerinin nicel analizleri L parçacıklarının boyutunun ve dağılımının hesaplamasında kullanılabilir. Örnek olarak, Şekil 4.17’de görülen PET/L 95/5 örneği için parçacık miktarı, farklı yarıçap aralıklarının fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Çalışmada, parçacık boyutu ve dağılımının %70 oranında 0,15 ile 0,5 µm aralığında değişen yarıçaplarda olduğu görülmüştür. Morfolojik araştırmaların temeli parçacık kümelerinin içerdiği büyük lignin alanlarının belirlenmesidir. Şekil 4.18’deki parçacık dağılımı 0,15µm ‘dan küçük olduğu için Gaussian tipi dağılım olarak önerilebilir.

Bunu doğrulamak için düşük açılarda SAXS ölçümleri yapılmıştır. Saf PET ve PET/L 80/20 kompozit örnekleri amorf yapı elde edilmek için sıvı azota bastırılmıştır. Saf PET örneğinin dağılım profili PET/L 80/20'nin birinden çıkarılmıştır.

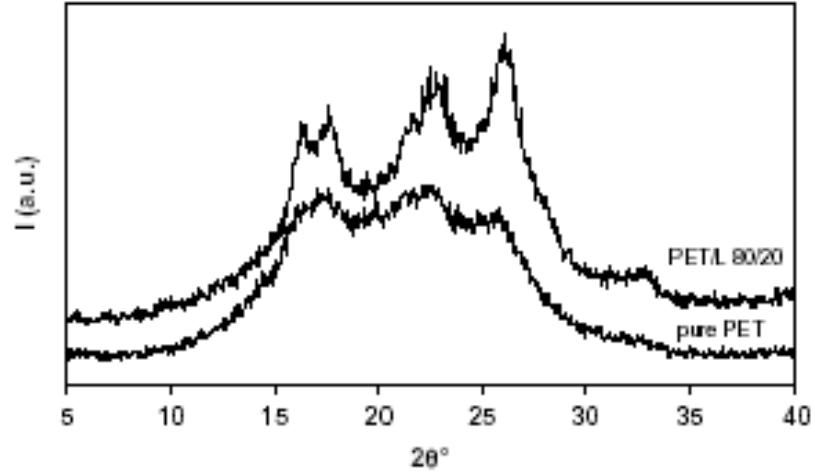


Şekil 4.17 PET/L 95/5'in optik polarize mikroskop görüntüsü



Şekil 4.18 PET/L 95/5 için L parçacıklarının miktarına karşılık yarıçapları

PET/L kompozitlerindeki ilk ölçümlerde kristalinite ve kristal boyutları birbirlerine yakın değerlerde çıktığından yapısal inceleme için saf PET ve PET/L kompozitlerinde WAXD ve SAKS araştırmaları üzerinde yoğunlaşmıştır. PET/L 80/20 örnekleri ve saf PET, WAXD analizlerinde kullanılmak üzere ekstrüzyonla elde edilmişlerdir ve profiller şekil 4.18'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19 Ekstrüzyondan sonra saf PET ve PET/L 80/20 kompozitinin WAXD profilleri

Saf PET ve PET/L 80/20 kompozit örnekleri izotermal olmayan koşulda kristallendirilmişlerdir. Soğutma, eriyik halden oda sıcaklığına 5 ve 30°C/dk 'lık iki farklı soğutma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Termal davranışın yapısal parametreler üzerindeki güçlü etkisi iki örnek için de gözlenmiştir.

Morfolojik analiz, tüm incelenen kompozitler için lignin parçacıklarının PET matriksi içinde iyi dağılım gösterdiğini kanıtlamıştır. Parçacık çapları nm ve µm arasında değişmektedir.

PET'in tüm izotermal kristalizasyon hızı lignin ilavesiyle yükselir. Avrami analizinde kristalizasyon prosesinde birincil ve ikincil bölümlerin birleştirilmiş olduğunu göstermektedir. Birincil kristalizasyon, kompozit içindeki lignin bileşeni artışıyla birlikte kristallenebilen PET oranının yüksek değerlere ulaşması şeklinde belirli oranlarda ilerlemiştir.

Lignin bulunması, PET'in kristalinite ve kristal çapında dikkate değer bir artış sağlamıştır. Bu veriler, PET'in kristalleşme ve süpermolekül yapısının kinetiği üzerinde ligninin karışma davranışının etkili olduğunu göstermektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada atık PET şişelerden kompozit malzeme elde etmek için önce farklı glikollerle glikoliz işlemi uygulanmıştır. Atık PET şişeler küçük parçalara (flake) ayrılarak PVC, PE gibi yabancı malzemelerden arındırılarak flakeler sabunlu su ile yıkanıp kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan flakeler etilen glikol (EG), di etilen glikol (DEG), propilen glikol (PG) di propilen glikol (DPG) ve bütıl glikol (BG) ile glikoliz işlemine tabi tutulmuştur. Bu esnada Titan IV Bütoksit (TBT-Aldrich %97) katalizör olarak kullanılmıştır. Bu glikoliz ürünlerinin asit sayıları (AS) ve hidroksil sayıları (OH sayısı) ölçülmüştür. Kullanılan glikoller Aklar Kimya'dan temin edilmiş olup %99 saflıktadır.

Cizelge 5.1 Kullanılan glikollerin bazı fiziksel özellikleri.

	EG	DEG	PG	DPG	BG
Molekül Formülü	$C_2H_6O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_3H_8O_2$	$C_6H_{14}O_3$	$C_6H_{14}O_2$
Molar Kütle (g/mol)	62.07 g	106.12	76.09	134.173	118.17
Yoğunluk (20 °C, g/cm ³)	1.1132	1.118	1.036	1.0206	0.90
Erime Noktası (°C)	-12.9	-10.45	-59	-40	-77
Kaynama Noktası (°C)	197.3	245	188.2	230.5	171
Suda çözünürlük	Her oranda	Her oranda	Her oranda	Her oranda	Her oranda

5.1 Hidroksil Sayıları Analizi

Yaklaşık 2 g örnek alınarak örneğe 25 ml ftalatlama reaktifi eklenir. Ftalatlama reaktifi 42 g ftalik anhidritin 300 ml pridinde çözülmesiyle elde edilir. Örnek daha sonra karıştırılmalı ısıtıcıda 110 – 120 °C sıcaklığında 1 saat ısıtılır. Titrant olarak kullanılacak olan 2 N NaOH çözeltisi hazırlanır. İçerisinde örnek olmayan şahit numune denilen numuneye de 25 ml ftalatlama reaktifi eklenir. İndikatör olarak % 10'luk pridinde hazırlanan pridin – fenolftalein çözeltisinden yaklaşık 0,5 ml eklenir. 2 N NaOH

çözeltisiyle açık pembe renk 15 s kalıcı olarak gözleninceye dek titre edilir. Aynı titrasyon işlemi örnek çözeltiliye de uygulanır.

OH⁻ sayısı 1 g örnek için gerekli olan KOH'ın miligram cinsinden miktarıdır.

Hesaplama: *Hidroksil Sayısı* = $\frac{(B-A) \times N \times 56,1}{W}$ şeklinde bulunur.

B: Şahit numuneye titrasyonda harcanan KOH, ml

A: Örneğe titrasyonda harcanan KOH, ml

N: KOH çözeltisinin normalitesi

W: Örnek ağırlığı, g

5.2 Asit Sayıları Analizi

1g numenyi nötralleştirmek için gerekli olan KOH'un mg cinsinden değeri olarak tanımlanan asit sayısı hesaplanırken 6 – 8 g arasında alınan örneğe yaklaşık 25 ml 1:1 hacimde hazırlanan toluen – etilalkol çözeltisi eklenir. Örneğin çözünmesi için çalkalama yapılır. İndikatör olarak kullanılan fenolftaleinden yaklaşık 0.5 ml eklenir. Daha sonra 0.1 N KOH çözeltisiyle yaklaşık 15 s kalıcı renk değişimi gözlenene dek titre edilir. Aynı titrasyon işlemi örneksiz olarak hazırlanan şahit numuneye de yapılır.

Asit sayısı 1 g örnek için gerekli olan KOH'ın mg cinsinden miktarıdır.

Hesaplama: *Asit Sayısı* = $\frac{(A-B) \times N \times 56,1}{W}$ şeklinde bulunur.

A: Örneğe titrasyonda harcanan KOH, ml

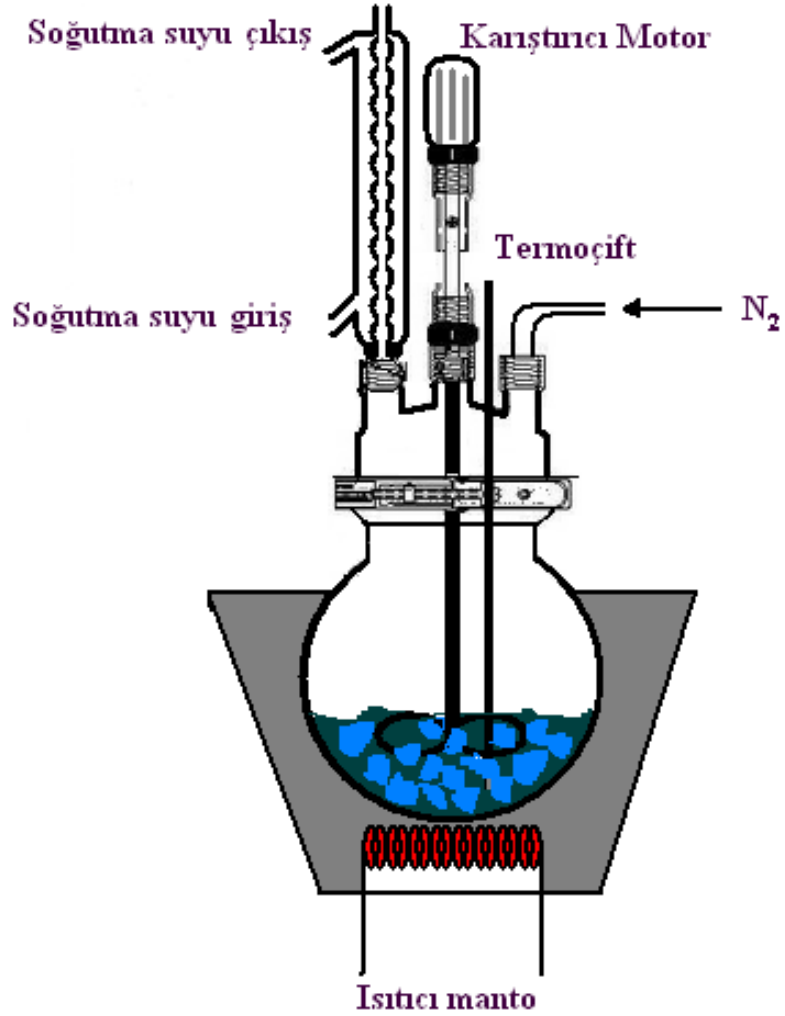
B: Şahit numuneye titrasyonda harcanan KOH, ml

N: KOH çözeltisinin normalitesi

W: Örnek ağırlığı, g

Elde edilen glikoliz ürünü (poliol) dikarboksilli bir asit anhidriti olan ftalik anhidrit ile tepkimeye sokularak polyester malzeme elde edilmiştir. Elde edilen polyesterde çapraz bağlanabilme durumuna bakmak için de başlatıcı olarak metil etil keton peroksiti (MEKP) ve hızlandırıcı olarak da kobalt oktoat kullanılmıştır.

Poliol üretimi ve polyester bağlayıcı madde hazırlamak için beş boyunlu 2000 mL'lik bir reaktörde hazırlanmıştır. Reaksiyon esnasında sisteme azot gazı beslenerek oksidasyonun önüne geçilmesi amaçlanmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Deney düzeneği

Yapılan literatür çalışması da göz önünde bulundurularak deney şartlarının literatür bilgisiyle uyumluluğu ve deney tecrübesi için farklı oranlarda glikoller ile atık PET'lerin glikolizi yapılmıştır. Bunlara ait deney koşulları çizelge 5.2'de verilmiştir.

Elde edilen polioller ftalik anhidrit ile ftalatlanarak polyester reçine elde edilmiştir. Ftalatlama işlemi 180°C’de gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresi 4-10 saat olarak tutulmuştur. Bu denemelere ait isimlendirme ve kütlece oranlar çizelge 5.3’de verilmiştir

Çizelge 5.2 Ön denemelerin deney koşulları

Glikol	PET/Glikol oranı (mol/mol)	Süre (saat)	Sıcaklık(°C)
PG	1:1	6	180
	1:1.5	6,5	180
	1:2	6	180
	1:3	6	180
EG	1:1	7	180
	1:1.5	8	180
	1:2	8	180
DEG	1:1.5	6	210
	1:2	6	210
	1:2,5	6	210
DPG	1:1	4	220
	1:15	4	220
	1:2	4	220
BG	1.5	9	170
	1:2	9	170

Çizelge 5.3 Ftalatlanan poliollerin adlandırılması ve kütlece oranları

PET/DPG (mol:mol)	ADLANDIRMA	Kütlece (%) Ftalik Anhidrit
1:2	20_11	0,110
	20_17	0,168
	20_24	0,241
	20_31	0,310
	20_42	0,416
	20_54	0,542
	20_68	0,682
1:1.5	15_19	0,190
	15_27	0,276
	15_41	0,408
	15_58	0,584
1:1	10_13	0,129
	10_18	0,182
	10_26	0,261
	10_39	0,390

Ftalatlanan örnekler için de MEKP ve kobalt oktoat kullanılarak çapraz bağlanma durumu incelendi. Çizelge 5.4’de bu oranlar ve adlandırılmaları görülmektedir.

5.3 Mekanik Analizler

Elde edilen farklı oranlardaki çapraz bağlı ürünlerde malzeme karakterizasyonu için sertlik ve üç nokta eğme dayanımı testleri uygulandı.

Çizelge 5.4 Başlatıcı oranları ve adlandırmaları

Ftalatlanan madde	Kütlece MEKP (%)	Adlandırma
GP10-18	0,5	10-18-10
	1	10-18-20
	1,5	10-18-30
	2	10-18-40
GP10-26	0,5	10-26-10
	1	10-26-20
	1,5	10-26-30
	2	10-26-40
GP10-36	0,5	10-36-10
	1	10-36-20
	1,5	10-36-30
	2	10-36-40
GP15-19	0,5	15-19-10
	1	15-19-20
	1,5	15-19-30
	2	15-19-40
GP15-27	0,5	15-27-10
	1	15-27-20
	1,5	15-27-30
	2	15-27-40
GP15-40	0,5	15-40-10
	1	15-40-20
	1,5	15-40-30
	2	15-40-40
GP20-24	0,5	20-24-10
	1	20-24-20
	1,5	20-24-30
	2	20-24-40
GP20-31	0,5	20-31-10
	1	20-31-20
	1,5	20-31-30
	2	20-31-40
GP20-54	0,5	20-54-10
	1	20-54-20
	1,5	20-54-30
	2	20-54-40

5.3.1 Sertlik ölçümleri

Malzemelerin birbirinden çok farklı sertliklere sahip olmasından dolayı malzemelerin sertliklerini ölçmek için birçok yöntem geliştirilmiştir.

Bunlardan bazıları ;

- ✓ Brinnel Sertlik Ölçme Yöntemi
- ✓ Rockwell Sertlik Ölçme Yöntemi
- ✓ Vickers Sertlik Ölçme Yöntemi
- ✓ Knoop Sertlik Ölçme Yöntemi
- ✓ Shore Sertlik Ölçme Yöntemi' dir

Yapılan çalışmada malzeme için uygun yöntem Shore Sertliği'dir. Bir boru içinde 20 g ağırlığındaki sertleştirilmiş çelik bilya belli bir yükseklikten sertliği ölçülecek numunenin yüzeyine serbest düşürülerek yapılan sertlik ölçme yöntemine Shore Sertliği denir (Şekil 5.2). Bu yükseklik referans yüksekliktir ve referans zemin olarak % 0,8 karbonlu perlitik çelik kullanılır. Zıplayan bilyanın çıktığı yükseklik Shore70 veya Shore80 şeklinde adlandırılır.

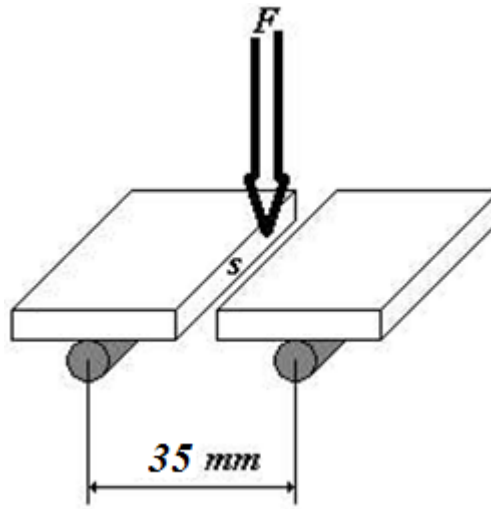


Şekil 5.2 Shore sertlik ölçme deney düzeneği

Durometer adıyla da bilinen bu cihaz 1915 yılında Albert Shore tarafından icat edilmiştir. Son yıllarda elektronik teknolojinin gelişmesiyle daha modern ve pratik kullanımlar için uygun hale getirilmiştir. Yapılan deney ASTM D2240, ISO7619, DIN 51505 standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

5.3.2 Üç nokta eğme mukavemeti

Deney esası, sabit köprü şeklinde duran malzemenin üzerine uygulanan kuvvetin birim alan başına maksimum miktarının tesbit edilmesidir. Malzeme iki adet silindir üzerine yatay şekilde yerleştirilir ve üçüncü silindir tarafından kuvvet uygulanarak birim alan üzerine etkiyen kuvvet bulunur (Şekil 5.3). Yapılan deneyler Shimadzu 5kN AUTOGRAPH ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3 Üç nokta eğme testi çalışma prensibi

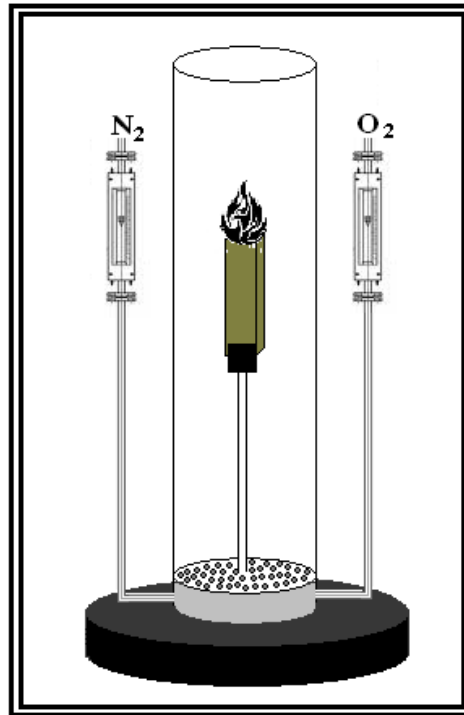
5.4 Termal Analizler

Diferansiyel Taramalı Kalorimeter veya *DSC (Differential Scanning Calorimetry)* tekniği malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Kısaca, malzemeleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. DSC, biri referans diğeri ise numunenin konduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme

bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. Yapılan DSC analizlerinde PERKIN ELMER 6Q DSC kullanıldı.

5.5 LOI (Limit Oksijen İndeksi)

Limit Oksijen İndeksi (LOI), tutuştuktan sonra yanmaya devam eden malzemenin yanıcılığının ölçülmesinde kullanılmaktadır. Polimerlerin LOI değerleri, kimyasal yapıları ile ilgilidir ve bu değerler, yapıdaki oksitlenebilir atom ya da molekül gruplarının sayısı ile saptanır. Molekülde H-C oranı ne kadar yüksekse, yapı o kadar yanıcı olmaktadır. Uzun zincir yapısındaki doymuş hidrokarbonlar, aromatik yapılardan daha yanıcıdır. Şekil 5.4'deki gibi örnek kolon içine dikey olarak yerleştirilir ve kolonun alt tarafından hava akımı başlatılır. Örnek üst kısımdan yakılır. Oksijen miktarı sadece örneğin yanmasını sağlayacak biçimde ayarlanır. Hava akımı içindeki oksijen miktarı kaydedilir. Yapılan LOI testleri TS 111562-2 standartlarına uygun olarak “Ynisco Polimer Test” marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.4 LOI (Limit Oksijen İndeksi) deney düzeneği

5.6 SEM İncelemesi

Elde edilen kompozit malzemelerin mekanik analizlerinden sonra bu kompozitlerin kırılmış yüzeylerinde morfolojik yapı incelemesi için SEM analizleri yapılmıştır. SEM incelemesi için TESCAN VGA3 TC marka SEM kullanılmıştır. Malzeme yüzeyleri herhangi bir kaplama yapılmadan incelenmiştir.

6. BULGULAR

6.1 Kurutma Süresinin PET Parçacıklarına Etkisi

PET'lerin glikolizinden önce yapılan kurutma işlemleri 105 °C'da 8 saat, 160 °C'da 4 saat ve 160 °C'da 12 saat olarak gerçekleştirilmiştir. 105°C'da 8 saat etüvde kurutulan numune ile 160 °C'da 4 saat etüvde kurutulan numuneler renk olarak birbirleri ile yakinken 160°C ve 12 saat süre ile kurutulan numuneler beyaz renge dönüşmekte ve bu renk elde edilen poliolün rengine de etki etmektedir. Atık PET şişeler değerlendirilmek istenirken nihai ürünün ne olacağı önemlidir. Elde edilmek istenen ürün poliol olduğunda poliolün kullanılacağı yere göre önemli olan noktalardan birisi de rengidir. Bu sebeple istenen ürünlerdeki renk tercihinin göre kurutma süresi ayarlanabilir.

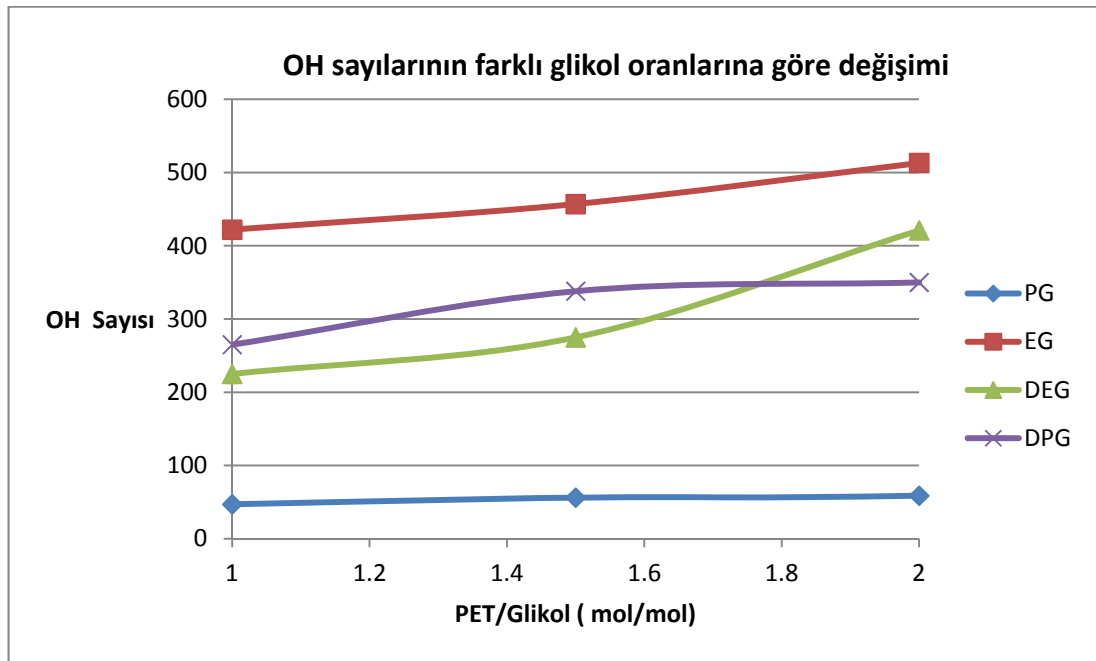
6.2 Glikolizlenmiş Ürünlerde Asit ve Hidroksil Sayıları Sonuçları

Yapılan ön denemelerde farklı glikollerle glikoliz işlemi sonucunda reaktif olarak beslenen PET atıkların tamamen glikol içerisinde çözündüğü an reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak da kullanılan glikollerin kaynama noktalarına yakın sıcaklıklarda çalışılmıştır. Nadkarni ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PG ile bu sürenin 8 saat ve 200°C olduğunu belirtmişlerdir. Literatür yardımıyla elde edilen bilgilerden sonra yapılan ön denemelerde en kısa sürede gerçekleşen glikoliz reaksiyonunun DPG ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca DPG ile 160°C ve 180°C'de yapılan denemelerde 4 saat boyunca çok az reaksiyon gerçekleşmiştir. BG ile yapılan reaksiyonda 9 saat geçmesine karşın reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

6.2.1 OH (Hidroksil) sayıları

Elde edilen poliollerin ASTM D4662-03'e göre hidroksil sayıları tesbit edilmiştir. Farklı glikoller ve farklı mol oranları ile yapılan glikollerden elde edilen poliollerin hidroksil sayıları şekil 6.1'de verilmiştir.

Hidroksil sayılarına bakıldığında farklı glikollerle farklı OH değerleri elde edildiği görülmektedir. Ticari polioller kullanılacakları yere göre farklı OH sayılarında olması istenmektedir. Hidroksil sayıları poliüretan üretilmek istendiğinde sertlik, şişme oranı vb özellik ayarlamasında yoğunluk ve asit sayısı gibi değerlerle birlikte ciddi bir rol oynamaktadır. Bu sebeple OH sayıları tek başına bir şey ifade etmemekle birlikte poliöl karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Ticari olarak 250 ile 500 arasında değerlere sahip olması istenmektedir.



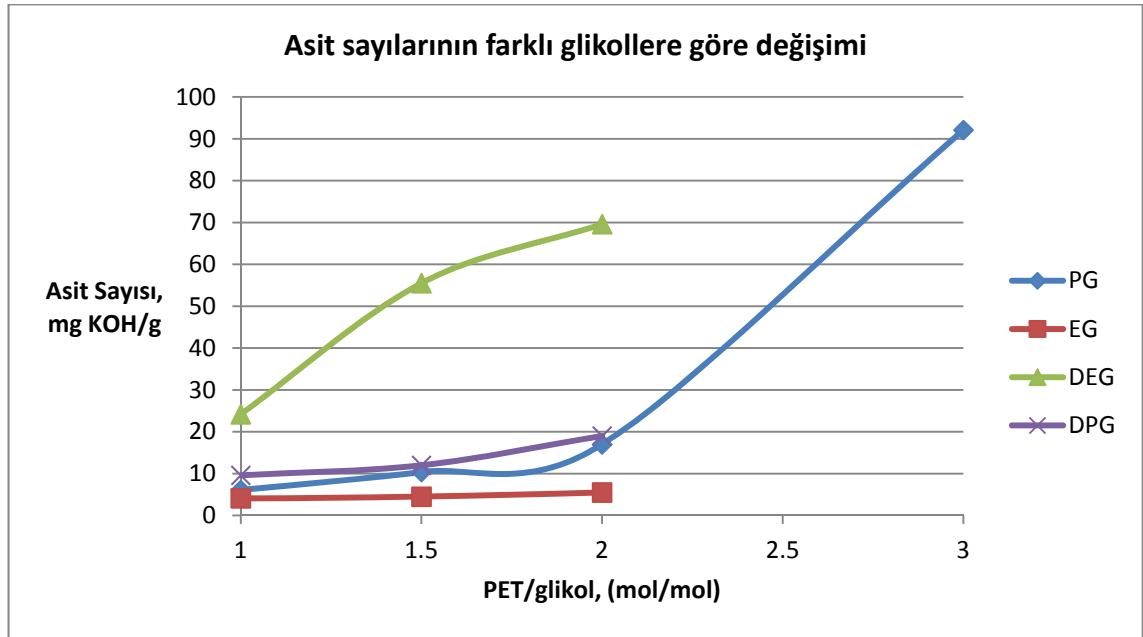
Şekil 6.1 OH sayılarının mol oranlarına göre değişimi

Buraya kadar yapılan bu çalışmalar hem deneme maksatlı hem de bundan sonraki yapılacak çalışmalar için bir yol oluşturmaktadır. Bundan sonraki kompozit malzeme elde etme aşamasına kadar kullanılacak olan glikol DPG olarak tercih edilmiştir. Bunun sebebi şimdiye kadar yapılan çalışmalarda tek başına glikolizde kullanılmamış

olmasının yanında asit sayıları ve hidroksil sayıları incelendiğinde umut vaat edici bir glikol olarak görünmesidir.

Ayrıca daha önce yapılan ön denemede EG'den polyester malzeme elde edilmiş ve elde edilen malzeme çok sert olduğu için yumuşatıcı bazı kimyasallar kullanmak yerine DPG kullanılması düşünülmüştür. Bundan sonraki yapılan çalışmalarda ise DPG kullanılmıştır. Asit sayısı glikoliz reaksiyonunda önemli bir parametre olup reaksiyonun sonlandırılması sırasında da bir fikir vermektedir. Bu sebeple PET ile DPG'un reaksiyonunda süreye bağlı olarak asit sayısının değişimi incelendi (Şekil 6.3).

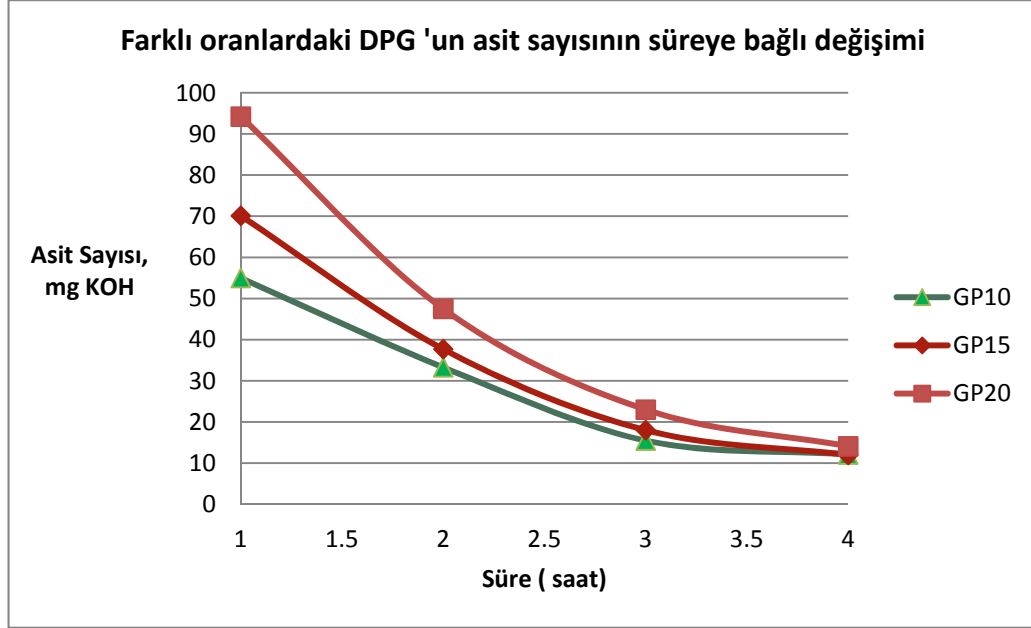
Literatürde verilen bilgiler ışığında asit sayısının bir süre sonra mol oranına bağlı olarak ciddi oranda artışını göstermek üzere PG için bir uç deneme yapıldı. Asit sayısı ise 90 mg KOH'un üzerine çıkmıştır. DEG kullanıldığında asit sayısı mol oranı ile ciddi oranda artmaktadır. Bu sebeple literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde tek olarak kullanılmamış yanında bir ya da birden fazla farklı glikollerle kullanılmıştır.



Şekil 6.2 Asit sayılarının mol oranlarına göre değişimi.

6.2.2 Asit sayıları

Elde edilen poliollerin ASTM D4662-03'e göre asit sayıları tesbit edildi. Farklı glikoller ve farklı mol oranları ile yapılan glikollerden elde edilen poliollerin asit sayıları şekil 6.2'de verilmektedir.



Şekil 6.3 Farklı oranlardaki DPG ün asit sayısının zamanla değişimi

Asit sayısı, TDI ya da MDI ile poliüretan yapımında kullanılacağı zaman maksimum 5 olması istenmektedir. Fakat bu çalışmada amaç poliolden polyester malzeme elde etmek olduğu için ortamda reaksiyona girmemiş poliölün elde edilecek nihai ürün üzerine etkilerini incelemek kesin sonuç açısından daha faydalı olacaktır.

6.3 Polyester Bağlayıcı Sonuçları

Elde edilen glikolizlenmiş ürünler çizelge 5.3'de verilen oranlarda ftalik anhidrit ve 5.4'de verilen oranlarda MEKP ile reaksiyona sokularak üretilecek olan kompozit malzeme için değişik polyester bağlayıcılar hazırlandı. Elde edilen fiziki bulguları bir çizelge halinde vermek daha uygun olacağı için GP10, GP15 ve GP20 numaralı ürünler kendi aralarında sınıflandırılarak çizelge 6.1-6.3'de verilmektedir. Ürünlerin fiziksel durumu ve görünüşü için 15 dakika aralıklarla gözlem yapıldı ve kaydedildi.

6.3.1 Genel görünüm

Çizelge 6.1 GP10 numaralı ürünlere başlatıcı etkisi

Örnek Adı	Durum	Jelleşme süresi (dakika)	Sertleşme süresi (dakika)
10-18-10	Yumuşak	yok	Yok
10-18-20	Yumuşak	yok	Yok
10-18-30	Yumuşak	yok	Yok
10-18-40	Yumuşak	yok	Yok
10-26-10	Rijit orta sertlikte	45	60
10-26-20	Rijit orta sertlikte	45	60
10-26-30	Rijit orta sertlikte	45-30	60
10-26-40	Rijit orta sertlikte	45-30	60
10-36-10	Sert ve kırılğan	30	45
10-36-20	Sert ve kırılğan	30	45
10-36-30	Sert ve kırılğan	30-15	45
10-36-40	Sert ve kırılğan	30-15	45

Çizelge 6.2 GP15 numaralı ürünlere başlatıcı etkisi

Örnek Adı	Durum	Jelleşme süresi (dakika)	Sertleşme süresi (dakika)
15-19-10	Yapışkan	Yok	Yok
15-19-20	Yapışkan	Yok	Yok
15-19-30	Yapışkan	Yok	Yok
15-19-40	Yapışkan	Yok	Yok
15-27-10	Yumuşak ve parmak izi	30	45
15-27-20	Yumuşak ve parmak izi	30	45
15-27-30	Yumuşak ve parmak izi	30	45
15-27-40	Yumuşak ve parmak izi	30	45-30
15-40-10	Rijit	45	45-30
15-40-20	Rijit	45	45-30
15-40-30	Rijit	45 -30	45-30
15-40-40	Rijit	45-30	45-30

Çizelge 6.3 GP20 numaralı ürünlere başlatıcı etkisi

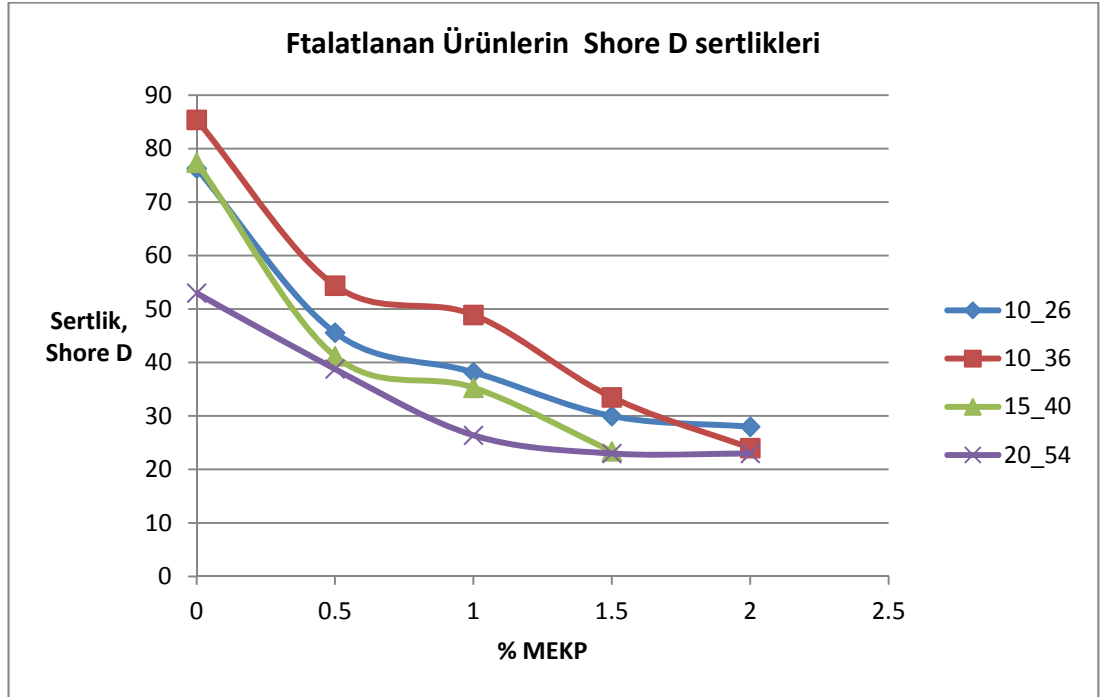
Örnek Adı	Durum	Jelleşme süresi (dakika)	Sertleşme süresi (dakika)
20-24-10	Yapışkan	Yok	Yok
20-24-20	Yapışkan	Yok	Yok
20-24-30	Yapışkan	Yok	Yok
20-24-40	Yapışkan	Yok	Yok
20-31-10	Yumuşak, parmak izi yok	30	120
20-31-20	Yumuşak, parmak izi yok	30	120
20-31-30	Yumuşak, parmak izi yok	30	120
20-31-40	Yumuşak, parmak izi yok	30	120
20-54-10	Sert kırılğan	30 -15	60
20-54-20	Sert kırılğan	30-15	60
20-54-30	Sert kırılğan	30 -15	60
20-54-40	Sert kırılğan	30-15	60



Şekil 6.4 Elde edilen bağlayıcı polyesterler

6.3.2 Shore sertlikleri

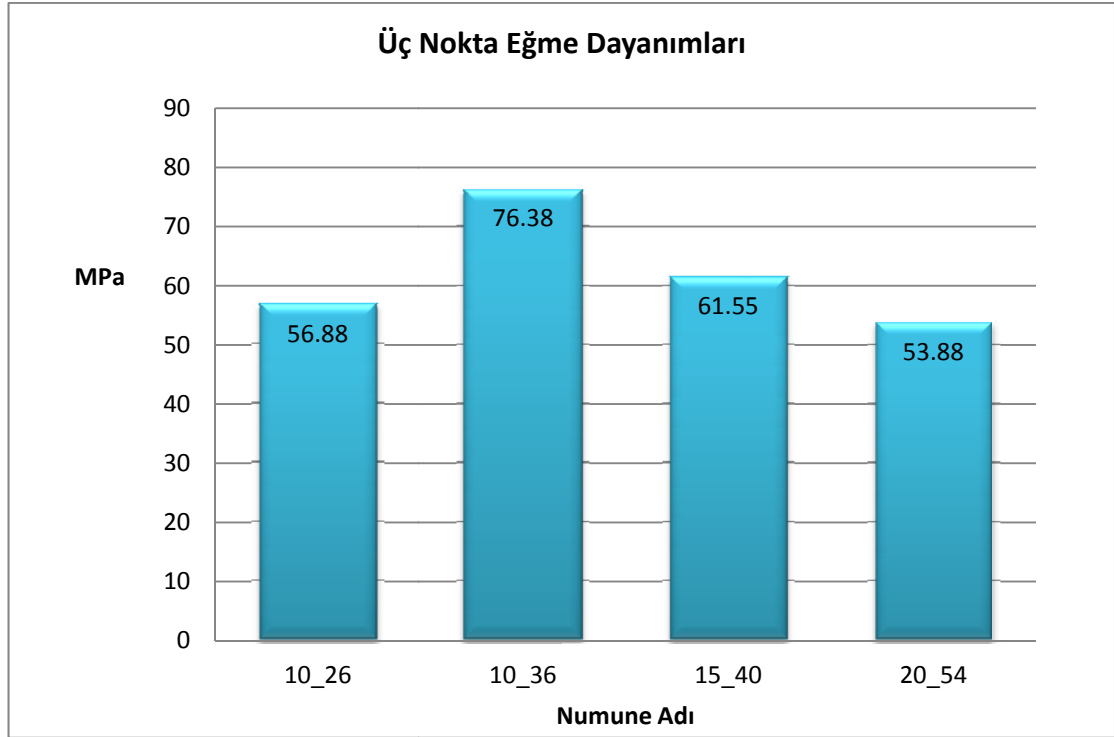
Fiziki analizlerden sonra elde edilen polyester bağlayıcıların Shore sertlikleri ölçülmüştür. Malzeme yapısı gereği Shore-D skalası kullanılmıştır. Her malzemenin sertlikleri ölçülememiştir. Bunun sebebi bu malzemelerin yapışkan olması ve parmak izi bırakmasıdır. Bu tür malzemelerin Shore sertlikleri ölçülemediğinden burada yer verilmemiştir. Diğer Shore –D sertlikleri ise şekil 6.5’de verilmektedir.



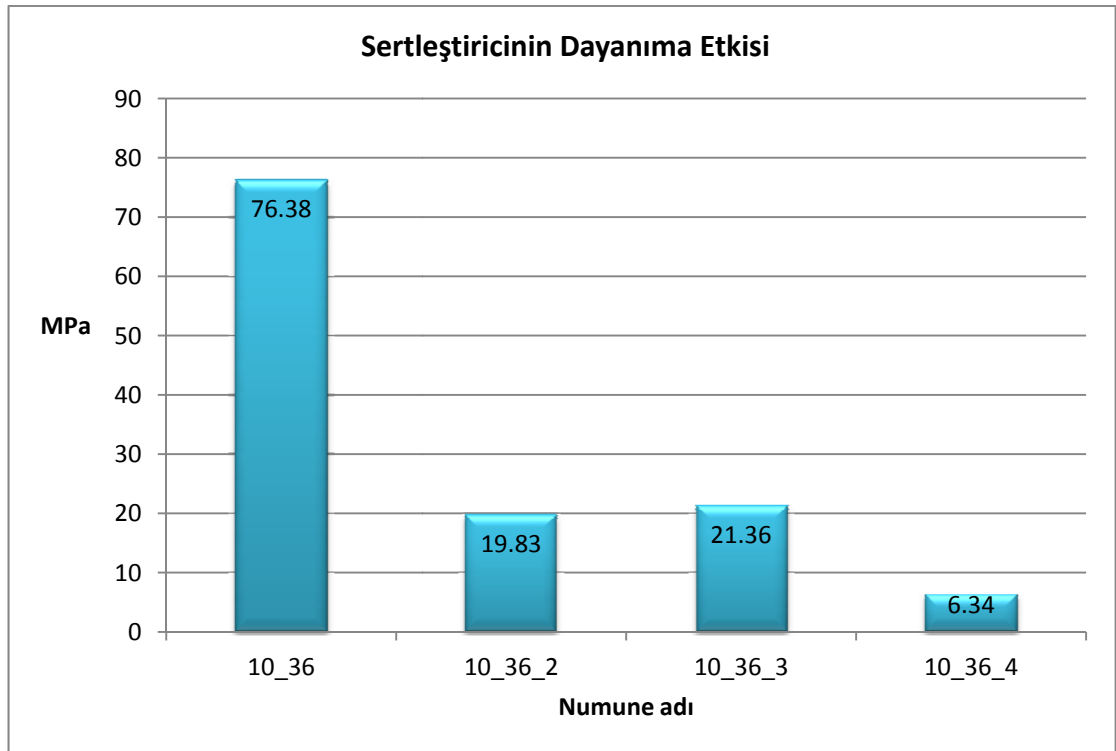
Şekil 6. 5 Polyester bağlayıcının farklı oranlarda MEKP ile sertlik sonuçları

6.3.3 Üç nokta eğme dayanımı sonuçları

Elde edilen malzemelerin mekanik özelliklerinin daha iyi değerlendirilebilmesi için malzeme üzerinde üç noktadan eğme deneyleri gerçekleştirildi. Bu sonuçlar Şekil 6.6 ve 6.7’de görülmektedir.

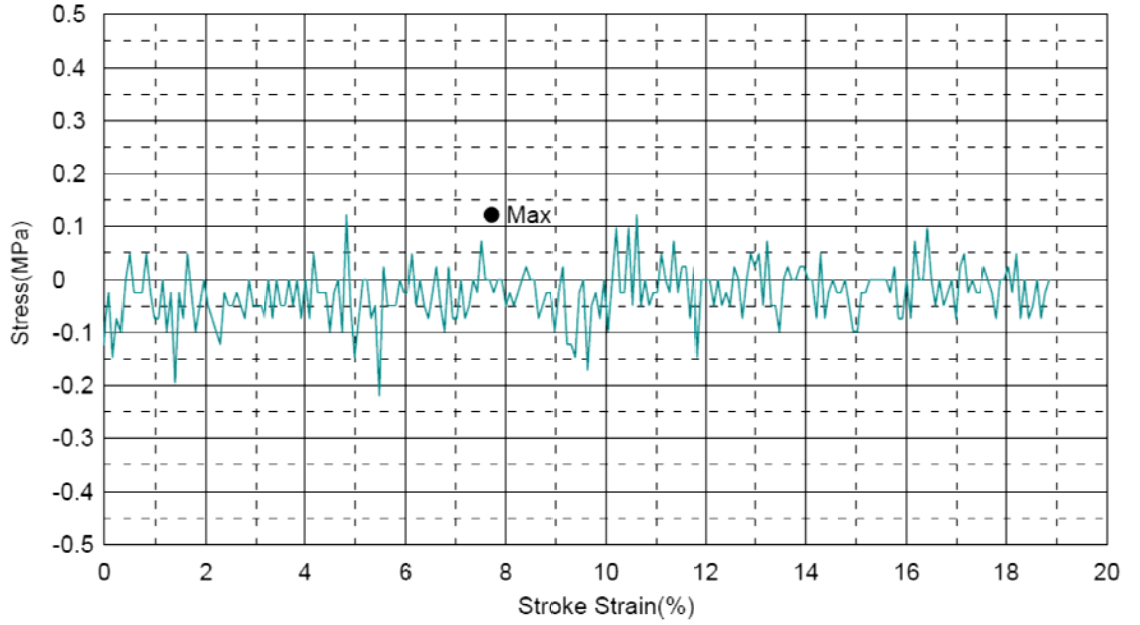


Şekil 6.6 Farklı ftalatlama ürünlerinin üç nokta eğme dayanımları



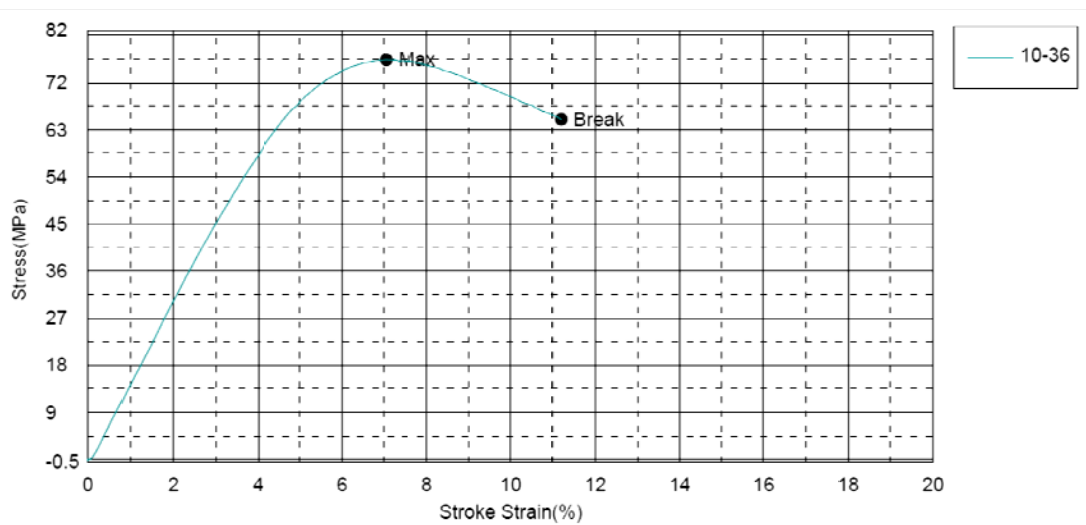
Şekil 6.7 10_36 numaralı numunede sertleştirici miktarının dayanıma etkisi

Elde edilen bu numuneler çok yumuşak olduğunda kendi cazibesi ile eğilen örnekler ölçülememiş ve şekil 6.8 deki gibi grafikler elde edilmiştir.



Şekil 6.8 Yumuşak olduğu için yapılamayan malzemelerdeki üç nokta eğme dayanımının grafiği.

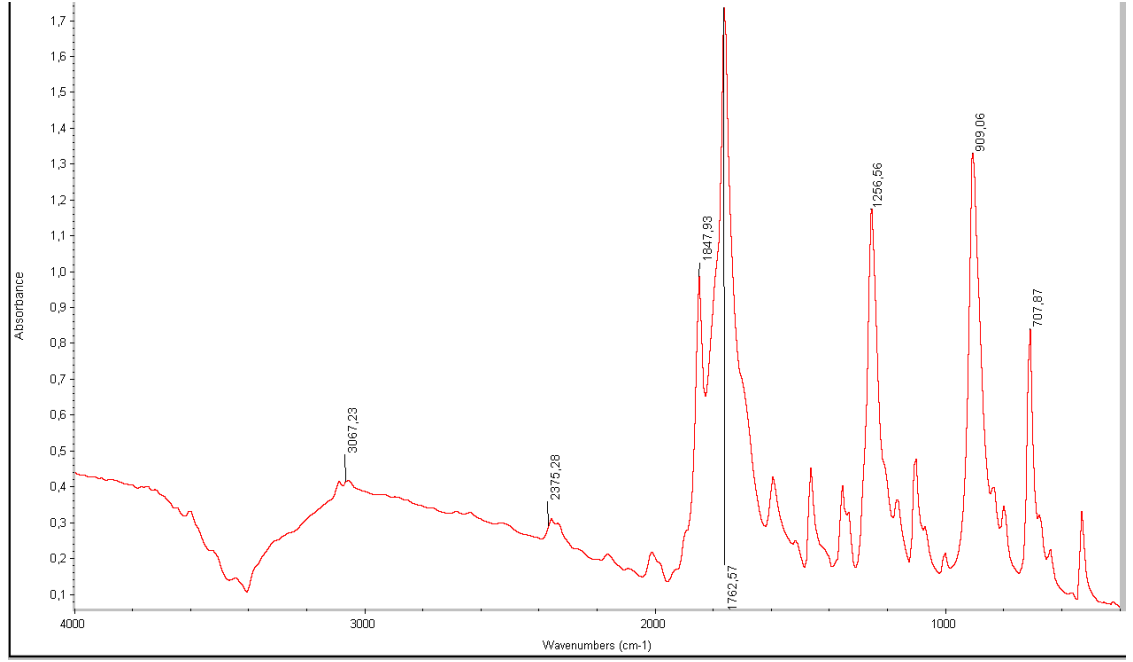
En yüksek dayanımı gösteren 10_36 numaralı örneğe ait dayanım grafiği ise şekil 6.19 de verilmektedir. Mekanik özellikler toplu olarak birbirleri ile tutarlılık göstermektedir.



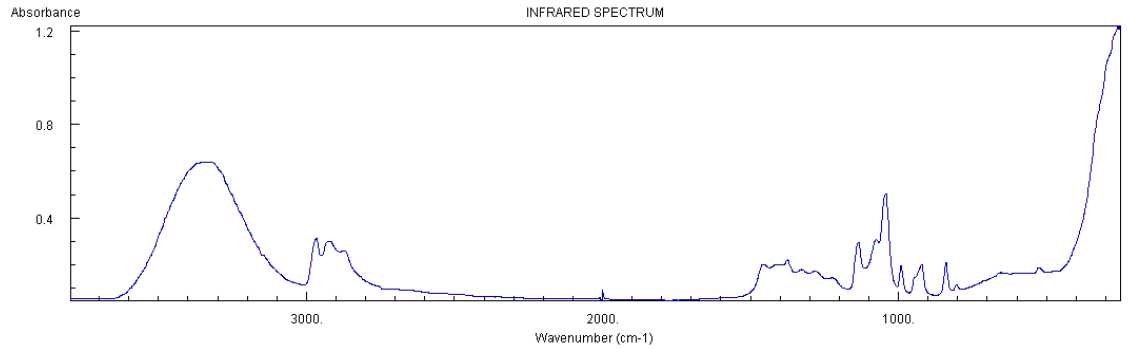
Şekil 6.9 10_36 numaralı örneğe ait üç nokta eğme dayanımın grafiği

6.3.4 Polyester Bağlayıcının FT-IR Analizi

IR analizlerinde şekil 6.10 ve 6.11’de STENKİM’den temin edilen ftalik anhidrit ile AKLAR KİMYA’dan temin edilen DPG ün FT-IR spektrumunu vermektedir.



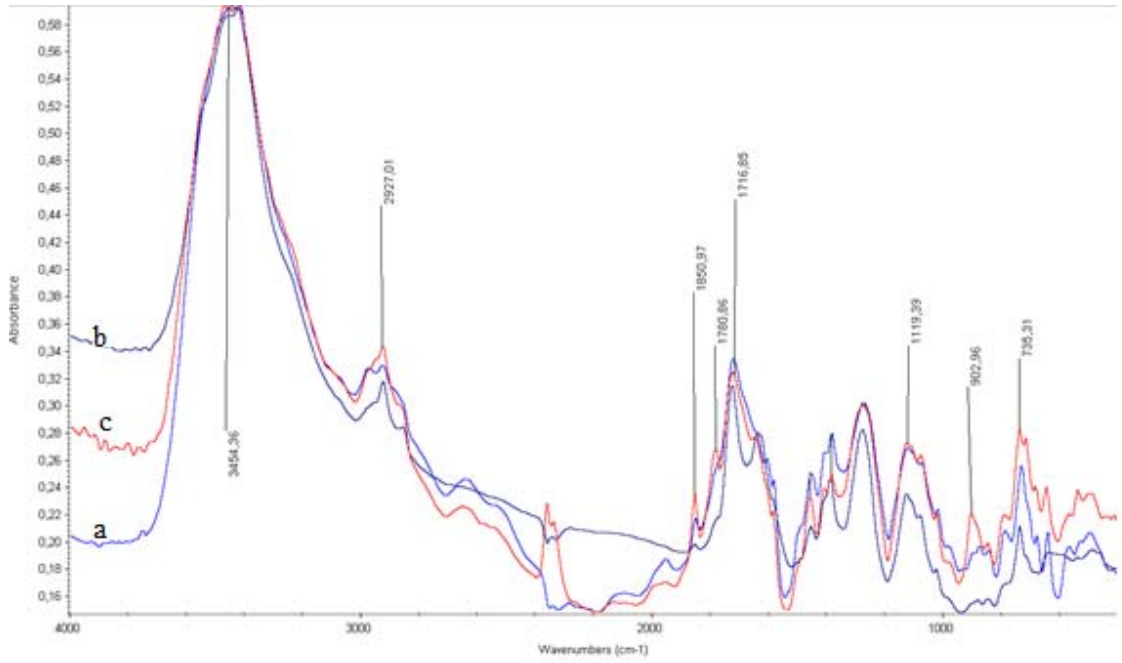
Şekil 6. 10. Ftalik anhidrit FT-IR spektrumu



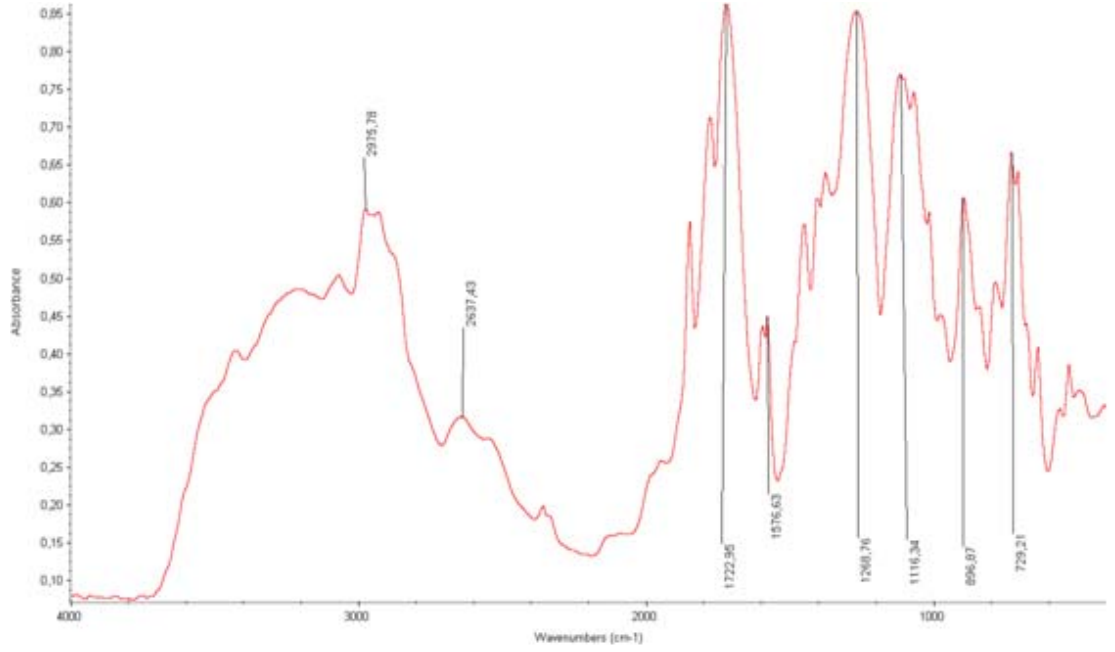
Şekil 6. 11 Dipropilen Glikol FT-IR spektrumu

20-24, 20-31 ve 20-54 numaralı numunelerin IR spektrumları incelendiğinde Ftalik anhidritlerin belirli bir orana kadar reaksiyona girdiği daha sonra ortamda reaksiyona girmeden bulunduğu görülmektedir. Bu görüntü fiziksel olarak da kendini

göstermektedir. %54 ve daha fazla FA içeren üründe kristallenme başlamış ve daha fazla olduğunda reaksiyona girmeden de kristallenme kendini göstermiştir. Elde edilen GP 20 üründe bu orandan fazlası ile yapılan denemede 20-ASR olan ürün polimerleşmeden tamamen kristal hale gelmiştir. (Şekil 6.13) 735 ve 1850 cm^{-1} dalga sayısında reaksiyona girmemiş FA ve 1120 cm^{-1} dalga sayısındaki pik de reaksiyona girmiş FA'yi göstermektedir.



Şekil 6.12 a.20-24 b.20-31 ve c.20-54 numaralı ürünlere ait FT-IR spektrumu

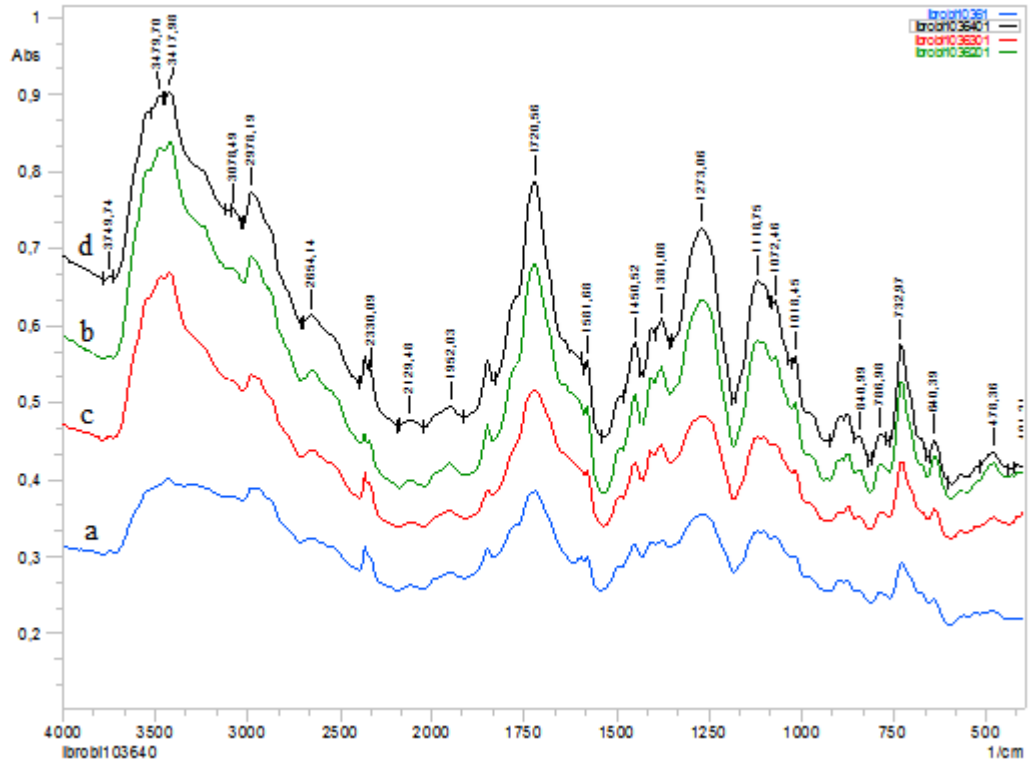


Şekil 6.13 20-ASR FT-IR spektrumu

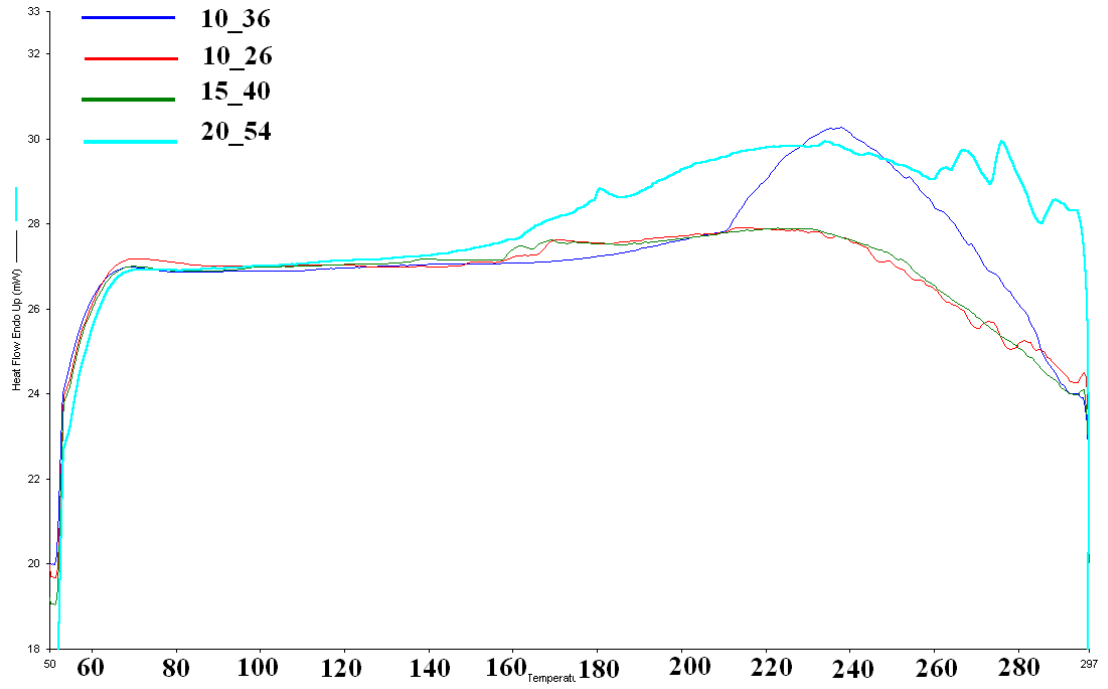
FTIR analizlerine toplu olarak bakıldığında elde edilen ürünlerin polyester olduğu açıkça görülmektedir. Spektrumlar sonucunda ortamda reaksiyona girmemiş DPG’de bulunmamaktadır. Knuutinen ve arkadaşlarının, Ziari ve arkadaşlarının Auras ve arkadaşlarının yaptıkları farklı çalışmalarda polyester reçinelerin FTIR spektrumları da benzer şekilde görülmektedir (Knuutinen 2006, Auras 2008 ve Ziari 2008).

6.4 DSC Analizleri

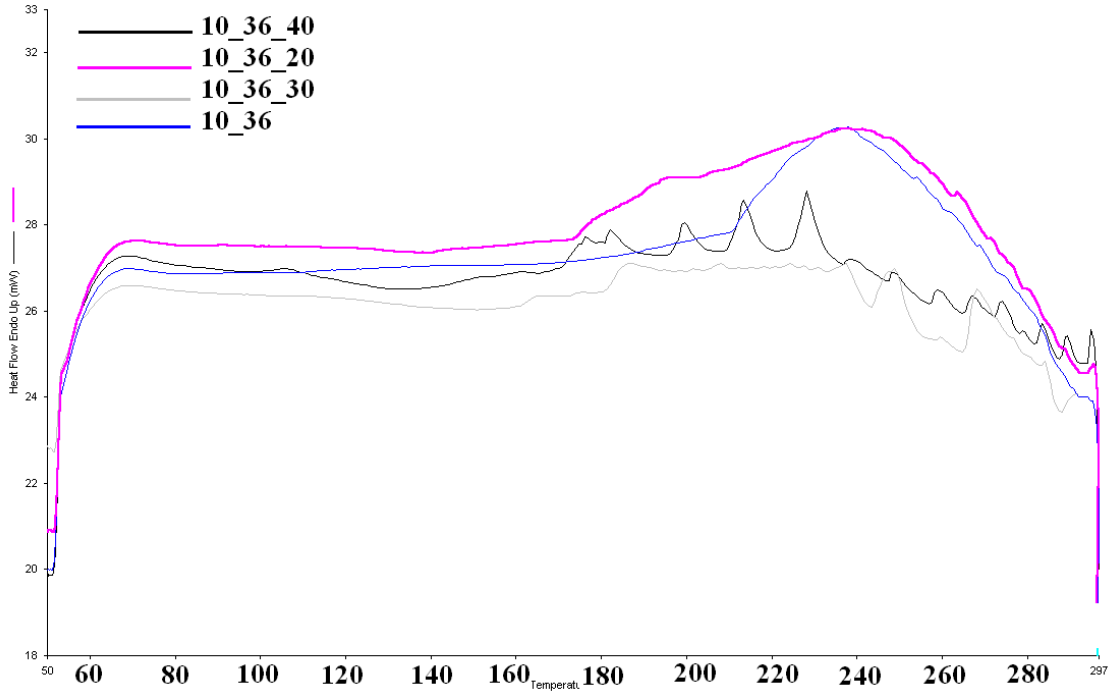
Mekanik özelliklerine bakılarak diğer bağlayıcıların kompozit yapımına uygun olmadığına karar verilerek en iyi mekanik özelliklere sahip dört ürünün DSC analizleri yapılmıştır. Bu analizler şekil 6.19-6.20’de verilmiştir. Elde edilen DSC termogramlarında FTIR spektrumlarını doğrulayacak şekilde DPG’un tamamının reaksiyonu girdiği görülmektedir. Ortamda şayet reaksiyona girmeden kalan DPG olsaydı 110 °C’de kendine has pikinin olması gerekirdi. Ayrıca termogramlar tipik polyester örneği göstererek 250°C civarında erime göstermiştir. Başlatıcı konulduğunda ise yapının bozulduğu görülmektedir. Bu yapı bozukluğu, mekanik özellikleri de etkilemiş ve mekanik analiz sonuçlarında da kendisini göstermiştir. MEKP ilavesi ile bu yapı bozulmuş ve akma göstermiştir.



Şekil 6.14 a.10_36, b.10_36_20, c.10_36_30, d.10_36_40'a ait FTIR spektrumları.



Şekil 6.15 Polyester bağlayıcıların DSC termogramları



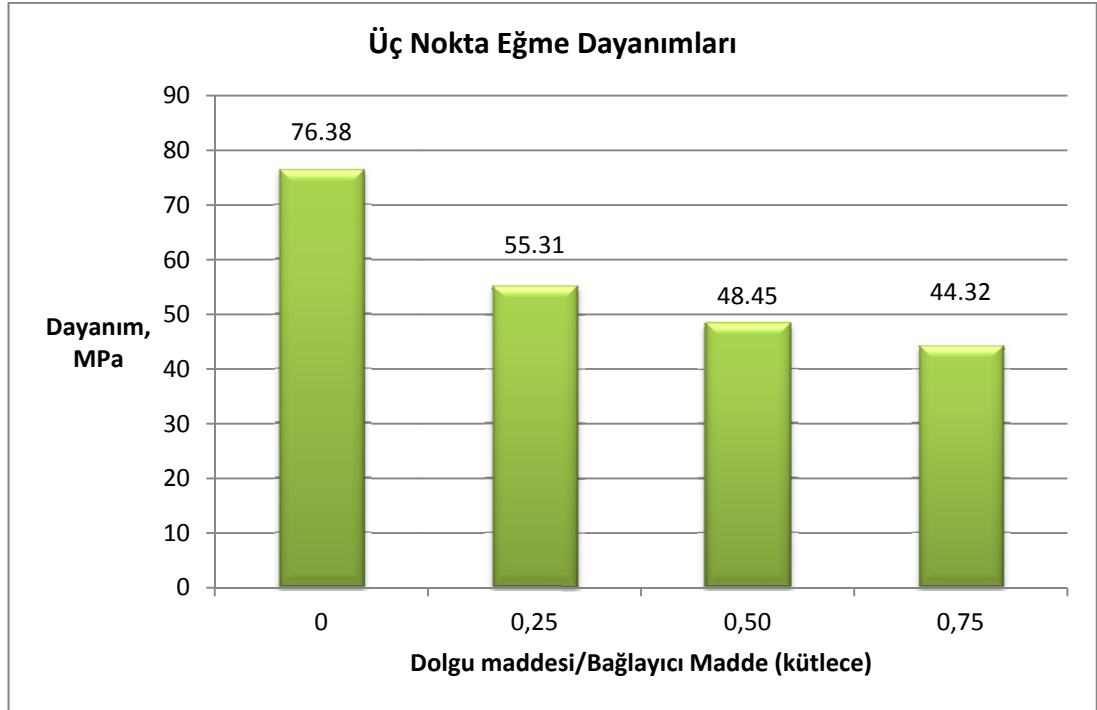
Şekil 6.16 Polyester bağlayıcıların MEKP ilavesinin DSC termogramları

6.5 Kompozit Malzeme Karakterizasyonu

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 10_36 polyester bağlayıcı seçilerek, farklı oranlarda, öğütülmüş çeltik kabukları ile kompozit malzemeler elde edilmiştir. Bu malzemeler üzerinde üç nokta eğme dayanımları, LOI değerleri ve SEM incelemesi yapılmıştır

6.5.1 Kompozit malzemenin üç nokta eğme dayanımı

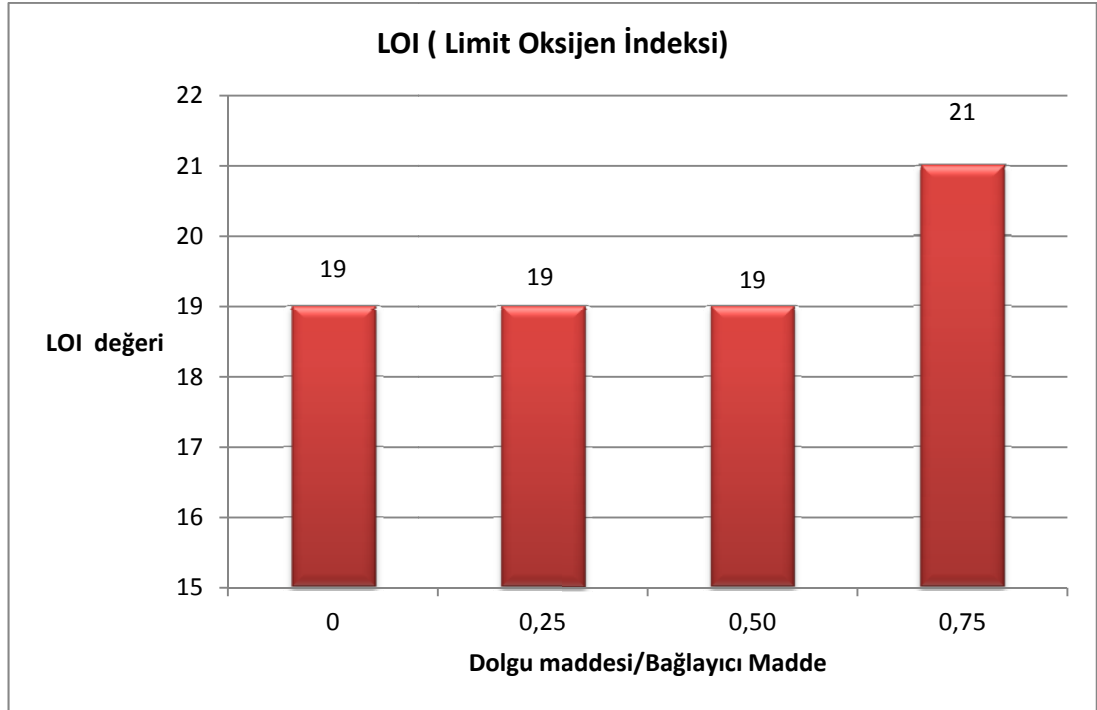
Shimadzu Autograph'la elde edilen üç noktadan eğme dayanımları şekil 6.17'de de görüldüğü gibi dolgu maddesi oranının artmasıyla birlikte bir düşüş gösterilmektedir.



Şekil 6.17 Elde edilen kompozit malzemede dolgu maddesinin dayanıma etkisi

6.5.2 Kompozit malzemenin LOI değerleri

TS 111562-2 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. LOI testleri sonuçlarına göre elde edilen kompozit malzemede yanmazlık yönünden çok fazla bir değişim olmamakla beraber dolgu maddesi oranı arttıkça LOI değeri 0,50'ye kadar sabit kalmakta ve daha sonra da az bir miktar yükselmektedir. Bu yükselme dolgu maddesinin kendi özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bol miktarda silis içeren çeltik kabuğu yanmazlık özelliğinden dolayı bu şekilde bir sonuç elde edilmiştir.

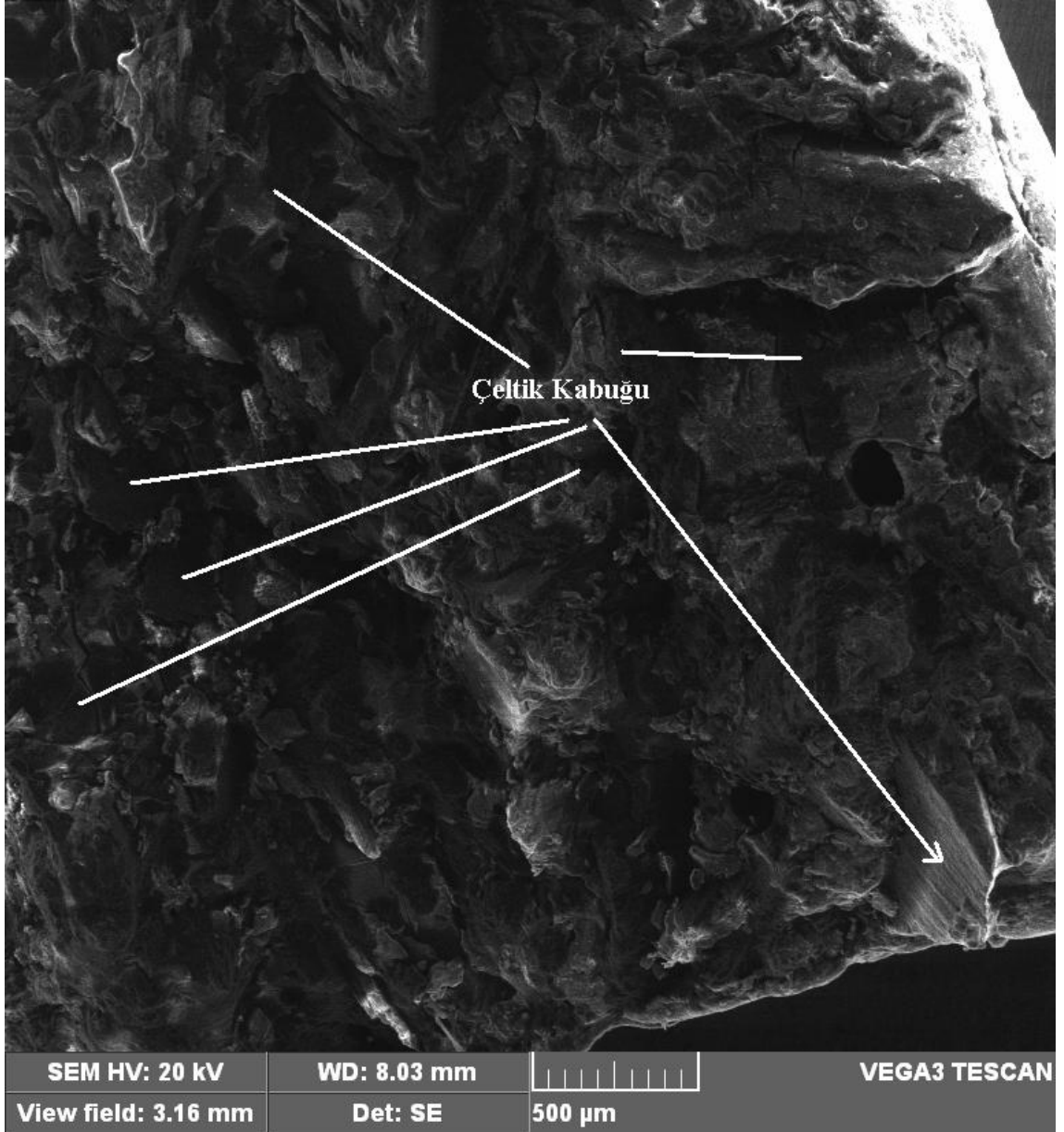


Şekil 6.18 Elde edilen kompozit malzemelerin LOI değerleri

6.5.3 Kompozit malzemenin SEM incelemesi

SEM incelemesine geçmeden önce yapılan görsel analizde dolgu maddesinin artmasıyla beraber malzemede bir takım ufalanmalar olduğu tesbit edilmiştir. Bu gözlem üç nokta eğme dayanımlarına bakıldığında da tutarlılık arz etmektedir.

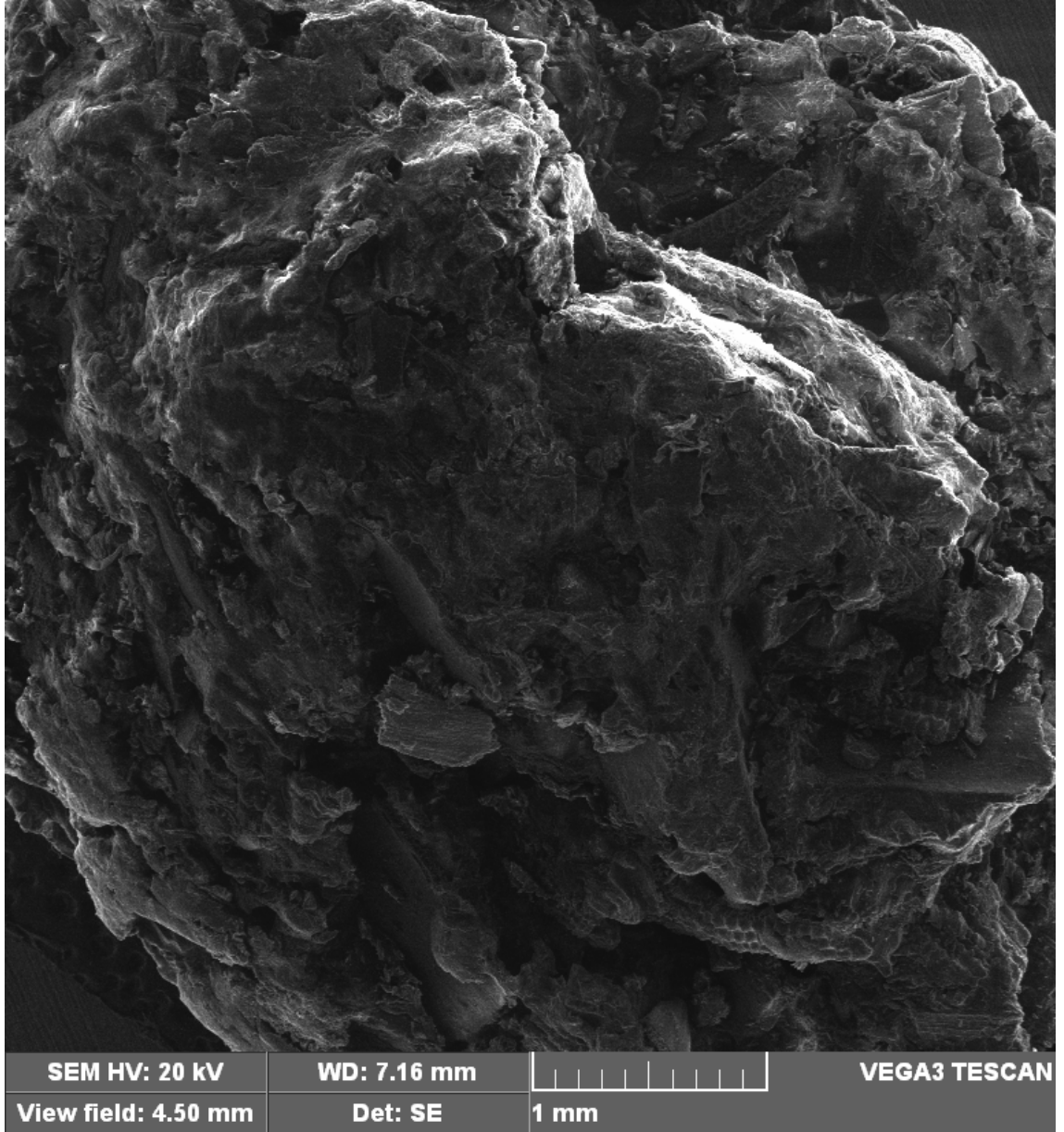
Elde edilen kompozitlerden yaklaşık 20 adet çekilmiş fakat burada bir kısmına yer verilmiştir. Şekil 6.19- 6.21 SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 6.19 Dolgu maddesi/bağlayıcı madde oranı 0,25 olan örneğe ait SEM görüntüsü



Şekil 6.20 Dolgu maddesi/bağlayıcı madde oranı 0,50 olan örneğe ait SEM görüntüsü ve oluşan hava boşlukları



Şekil 6.21 Dolgu maddesi/bağlayıcı madde oranı 0,75 olan örneğe ait SEM görüntüsü

7. YORUM ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelen ve sayısız kullanım alanlarıyla dikkatleri üzerine çeken plastiklerden biri olan PET'in geri dönüşümü konusu ele alınmıştır. Atık PET şişeler küçük parçalara (flake) ayrılarak PVC, PE gibi yabancı malzemelerden arındırılarak flakeler sabunlu su ile yıkanıp kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan flakeler farklı glikollerle glikoliz işlemine tabi tutulmuştur. TBT katalizör olarak kullanılmıştır. Bu glikoliz ürünlerinden polioller eldedilmiş ve elde edilen poliollerin asit sayıları ve hidroksil sayıları ölçülmüştür. Elde edilen glikoliz ürünü (poliol) dikarboksilli bir asit ya da bu asitin anhidriti ile tepkimeye sokularak polyester malzeme elde edilmiştir. Elde edilen polyester için başlatıcı olarak metil etil keton peroksiti (MEKP) ve hızlandırıcı olarak da kobalt oktoat kullanılmıştır. Elde edilen polyester bağlayıcı da çeltik kabukları ile kompozit malzeme yapmak üzere farklı oranlarda karıştırılmış ve DSC, SEM ile mekanik testlere tabi tutulmuştur.

Atık PET'lerin geri dönüşüm yapılırken nihai hedeflerden birisi poliol elde etmektir. Poliollerin belirli özelliklerine göre kullanım alanları vardır. En yaygın kullanım alanlarından birisi de TDI ve MDI ile poliüretan yapımıdır. Bu poliollerin poliüretan yapımı sırasında istenen belirgin özelliklerden birisi de rengidir. PET şişeler, özellikle meşrubat şişelerinde ticari sebeplerden dolayı renklendirilmektedir. Bu renklendirme işlemi geri dönüşümü yapılan PET'de sorun teşkil etmektedir. Yapılan çalışmada bu sorunu ortadan kaldırmak ya da istenen seviyeye ulaştırmak için kurutma süresinin ve sıcaklığın etkiliği olduğu ve kontrol edilebilir olduğu tesbit edilmiştir.

160°C ve 12 saat süre ile kurutulan numuneler bu özellikleri sağlamaktadır. Fakat gerek kurutma süresi gerekse sıcaklığın yüksek olması poliol maliyetine olumsuz etki yapmaktadır. Bu sebeple kurutma işleminin ekonomik olması için mikrodalga kurutma da göz önünde bulundurulmalı ve araştırılmalıdır.

Yapılan çalışmada glikoliz için farklı glikollerle ön denemeler gerçekleştirilmiş fakat polyester reçine yapmak için tek bir glikol kullanılmıştır. Literatürde propilen glikolu - dietilen glikolle (DEG) karıştırarak kullanmışlardır. Karışım içinde DEG miktarının

artmasıyla beraber daha yüksek moleköl ağırlığı olan polioller elde etmişlerdir. Ayrıca artan DEG ile daha yüksek toklukta ürünler elde edilmiştir (Suh, 2000). Nadkarni ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PG ile bu sürenin 8 saate ve 200°C olduğunu belirtmişlerdir. Umare ve arkadaşları benzer bir çalışma için 1,3 propandiol kullanıldığında bu koşulları 170 °C ile 240 °C ve 7 saat olarak belirtmişlerdir (Umare, 2007, Nadkarni). Bu çalışmada ise DPG tek başına kullanılmıştır. Çalışmayı ilerleyen zamanlarda bu yönüyle genişleterek ele almak mümkündür. Zira literatürde belirli glikoller kullanılmış teorik olarak transesterifikasyonun gerçekleşebileceği belli olmasına rağmen karışım oranlarında nihai ürün olan polioller ne gibi etkileri olacağı tam olarak açıklanamamıştır. Nihai ürün polioller olduğunda önemli olan bir nokta da atık kontaminasyonudur. Atık olarak kullanılan PET'in de üretilirken kullanıldığı renklendirici içeriği, alev geciktirici, kalıp sökücüler, antioksidanlar ve yumuşatıcılar gibi katkı maddelerinin glikoliz işlemine etkileri de tam olarak bilinmemektedir. Bu da glikoliz reaksiyonlarının transesterifikasyonunda araştırılması gereken bir başka yönüdür. Kosmidis ve arkadaşlarının da belirttiği gibi glikoliz süresi, sıcaklığı, glikol konsatrasyonu, glikol cinsi ve katalizör tipi hala araştırılması gereken bir konudur (Kosmidis 2001).

Elde edilen poliollerin istenen özelliği elde edilmesi yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı oldukça güçtür. Bu sebeple poliolleri karakterize ederken kullanılan en yaygın özelliklerin başında asit sayısı ve hidroksil sayısı gelmektedir. Bu çalışmada farklı glikollerden elde edilen poliollerin asit sayıları ve hidroksil tespit edilmiştir. Farklı glikollerle farklı OH değerleri ve asit sayılarının elde edildiği görülmektedir. Bu değerler tek başına bir şey ifade etmemekle birlikte ticari olarak kullanılması düşünülen yere farklılık göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde verilen değerlerle uyum sağlamakla beraber (Ahmad vd. 2006, Farahat vd. 2004) bazı çalışmalarda ise farklılık göstermektedir (Güçlü vd. 2004). Bu sebeple araştırılması gereken bir başka konu da farklı glikol oranlarında elde edilen poliollerin karakterizasyonudur. Hidroksil ve asit sayılarının bu derece farklı olmasının sebebi de kullanılan PET atıklarındaki kirliliktir. (Awaja vd. 2005).

Elde edilen glikolizlenmiş ürünler çizelge 5.2 de verilen oranlarda ftalik asit ve çizelge 5.3'de verilen oranlarda MEKP ile reaksiyona sokularak üretilen malzeme için değişik polyester bağlayıcılar hazırlanmıştır. MEKP çapraz bağlamayı sağlayan bir peroksit olduğundan deney sırasında farklı oranlarda hazırlanan ftalik anhidritle polyester elde edilmiş, elde edilen polyesterin çapraz bağlanmaya müsait olup olmadığının tesbiti için MEKP kullanılmıştır. Ürünlerin fiziksel durumu ve görünüşü için 15 dakika aralıklarla gözlem yapılmış ve kaydedilmiştir.

Polyesterleri ftalik anhidritin farklı DPG ile hazırlanmış poliol oranlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ftalik anhidrit miktarı artmasıyla beraber bütün polyester reçine yapışkan özelliklerden yavaş yavaş parmak izi kıvamına oradan da sertleşmeye başlamıştır. Sertleşme süreleri her bir glikoliz ürününe göre değişmekte ve ftalik anhidrit miktarı arttıkça bu süre kısalmaktadır. Elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları Knuutinen ve arkadaşlarının, Ziari ve arkadaşlarının Auras ve arkadaşlarının yaptıkları farklı çalışmalarda polyester reçinelerin FTIR spektrumları ile benzer şekildedir (Knuutinen 2006, Auras, 2008 ve Ziari 2008). Ftalik anhidritin belli bir seviyenin üzerine çıkmasıyla artık polyester reçinenin karboksilik asit tarafından doyurulduğu, aşırı miktarın polyester içerisinde çözünmeden kaldığı tesbit edilmiştir. %54 ve daha fazla FA içeren üründe kristallenme başlamış ve daha fazla olduğunda reaksiyona girmeden kristalleşme kendini göstermiştir. Elde edilen GP 20 üründe bu orandan fazlası ile yapılan denemede 20-ASR olan ürün polimerleşmeden tamamen kristal hale gelmiştir (Şekil 6.17). Şekil 6.16'da 735 cm^{-1} ve 1850 cm^{-1} dalga sayısında reaksiyona girmemiş FA ve 1120 cm^{-1} dalga sayısındaki pik de reaksiyona girmiş FA'ı göstermektedir.

MEKP kullanıldığında eğer çapraz bağlanmaya müsait olan bağ kalmış olsaydı Şekil 6.18'de 1641 cm^{-1} de karakteristik piki ortaya çıkmış olurdu (Ratnasari ve ark., 2006). Ayrıca çapraz bağlanmanın artması malzeme mukavemetine olumlu bir etki yapacağından elde edilen polyesterin üç nokta eğme dayanımlarının daha fazla olması ve sertleşme süresinin kısılması gerekirdi. FTIR analizlerinden çıkartılabilecek önemli bir sonuç da reaksiyona girmemiş glikolün burada görülebilmesidir. FTIR analizlerinde bu pikler görülmediğinden ortamda reaksiyona girmeden kalan glikol bulunmadığı

tesbit edilmiştir. Elde edilen DSC termogramlarında FTIR spektrumlarını doğrulayacak şekilde DPG'un tamamının reaksiyonu girdiği görülmektedir. Ortamda şayet reaksiyona girmeden kalan DPG olsaydı 110 °C'de kendine has pikinin olması gerekirdi. Ayrıca termogramlar tipik polyester örneği göstererek 250°C civarında erime göstermiştir. MEKP ilavesinde ise MEKP oranı arttıkça yapının bozulduğu görülmektedir. Bu yapı bozukluğu, mekanik özellikleri de etkilemiş ve mekanik analiz sonuçlarında da kendisini göstermiştir. Bu sebeple MEKP olmayan numunelerde dayanım yüksek çıkarken, MEKP ilavesi ile dayanımlarının düştüğü tespit edilmiştir.

Mekanik analizlere bakıldığında elde edilen sertlik değerleri ile mukavemet değerleri birbirleri ile uyumlu ve DSC ile FTIR analizlerini destekler niteliktedir. Poliöl oranının artması ile en yüksek mukavemetin 10_36 örneğine ait olduğu görülmektedir. Benzer şekilde en yüksek sertlik değerine sahip olan ürün de yine aynı polyester bağlayıcıdır.

SEM analizlerine geçmeden önce elde edilen kompozit malzemelerin ön incelemesinde dolgu maddesi oranı artmasıyla malzeme içerisinde bağlayıcıyı az geldiği ve tam olarak yapışamadığı tesbit edilmiştir. Bu, üç nokta eğme dayanımlarında da kendisini göstermiştir. Kırılan yüzeylerden alınan SEM görüntülerinde, reçine içerisinde oluşan hava boşlukları ile dolgu malzemesi açık bir şekilde görülmektedir. Tesbit edilen hava boşlukları 50-500 mikron boyutlarında olup heterojen bir dağılım göstermiştir. Bu hava boşlukları malzeme dayanımını da olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca bu tip bir polyester malzeme üretiminde eğer yığın halde kullanılacaksa bu hava boşluklarının giderilmesi için vakum uygulanması ya da serme tekniğinin gerektiğini ortaya koymaktadır.

Yapılan çalışmada sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde;

- ❖ Kurutma süresi ayarlanarak PET'den elde edilen Poliöl renginin ayarlanabildiği ortaya konulmuştur. Bu sonuç henüz literatürde yer almamış olup, böyle bir tespit ilk defa bu çalışma ile ortaya konulmuştur.
- ❖ Poliöl üretiminde, reaksiyon sıcaklığının glikol cinsine göre değiştiği tesbit edilmiştir.

- ❖ Kullanılan glikol cinsinin, elde edilen glikoliz ürünün karakterizasyonda (OH ve Asit sayısı gibi) belirleyici rol oynadığı belirlenmiştir.
- ❖ Kullanılan glikol oranının da elde edilen glikoliz ürününün karakterizasyonda belirleyici rol oynadığı belirlenmiştir.
- ❖ Kullanılan di asit oranının elde edilen polyester reçinenin mekanik özelliklerine etki ettiği belirlenmiştir.
- ❖ Atık PET'den elde edilen polyesterin bağlayıcı olarak kullanılabileceği ve kullanım esnasında vakum uygulanması gerektiği ya da serme tekniğinin seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Bununla beraber polyester sentezi sırasında elde edilen poliöl çok çeşitli şekillerde değerlendirilebilir. Bunlardan bazıları;

- ❖ Elde edilen poliöl poliöl TDI ya da MDI gibi izosiyanatlarla reaksiyona sokularak elde edilen poliüretan üretiminde kullanılabilir.
- ❖ Bu polioller aynı zamanda polieloktrolit üretiminde kullanılabilir.

Elde edilen değerlendirmelere ek olarak;

- ❖ PET kırpıntılarının tanecik boyutunun reaksiyon süresine etkisi literatürde yer almamış bir konudur. Bu konunun irdelenmesi ve tanecik boyutuyla ilgili çalışmaların yapılması,
- ❖ PET'lerin parçalama teknikleri ile ilgili çalışmaların yapılması,
- ❖ Atık PET'lerdeki safsızlıkların incelenmesiyle ilgili dah ageniş çalışmaların yapılması,
- ❖ PET'lerin kurutma teknikleri ile ilgili çalışmaların yapılması,
- ❖ PET'lerin glikolizi için farklı glikoller ve bu glikollerle ilgili çalışmaların yapılması,
- ❖ PET'lerden polyester eldesi sırasında farklı asitler ve karışımlarla ilgili çalışmaların yapılmasının

Bilime, çevreye ve endüstriye büyük katkı sağlayacağı görülmüştür.

Son olarak, atık PET kullanılarak polyester elde edilmek istendiğinde ve polyesterden bağlayıcı olarak faydalanılacağı durumda, üretilmek istenen nihai ürünün mekanik özelliklerine göre oranlar ayarlanıp bir pilot tesis kurulabilir. Kurulabilecek bu pilot tesisin en büyük avantajı da literatürde önerilen proseslerin aksine reaksiyona girmemiş olan poliol için bir ayırma ünitesi gerekliliğinin olmamasıdır. Bu öneri yapılan bu çalışma ile ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmad, I., Ratnasari, D. A. B. and Ramli, A. 2006. Chemical recycling of PET waste from soft drink bottles to produce a thermosetting polyester resin, Malaysian Journal of Chemistr, Volume 8, Nu.1, pp. 022-026
- Akşahin, B. 1987. Doymamış Polyester Reçineler, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul.
- Anonim. 2001. Kimya Sanayi (Yeni Malzemeler), VII Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu 602 , DPT, Yayın No 2590, 6-22, Ankara
- Anonymous. 2012. Web Sitesi: http://www.adametal.com.tr/elite_html_content_page.swf
Erişim Tarihi: 01.09.2012
- Anonymous. 2012. Web Sitesi: <http://edition.cnn.com/2008/WORLD/asiapcf/04/06/eco.Plastics/index.html> Erişim Tarihi: 01.09.2012
- Anonymous. 2012 Web Sitesi: <http://www.cleanaway-pet.com/en/urrc/urrc-verfahren.php>
Erişim Tarihi: 01.08.2012
- Antonio, F. A., Marcos, V.D. 2003. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. Polymer Degradation and Stability, Vol.80, pp.373–382
- Arroyo, D. 2001. Effect of incorporation of PET fibres on properties of PP/elastomer blends Additives for Polymers. Nu: 9, pp. 8-9(2)
- Awaja, F. and Pavel, D. 2005. Recycling of PET. European Polymer Journal Volume:41, pp. 1453–1477
- Bahattaacharyya, D. (Baskıda) Nanofibril reinforced composites from polymer blends, Colloid and Surfaces.
- Basan, S. 2001. Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas
- Bayram, G. 2007. Çinkoborat üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve alev geciktirici olarak kullanım alanlarının araştırılması. Boren, Proje No: 2005-07-G10-10 , Ankara
- Bikiaris, D.N. and Karayannidis, G.P. 1999. Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT. Polymer Degradation Stability ,63:213–8
- Blackley, D. C. 1975. Emulsion Polymerisation, Applied Science Publishers, London.

- Breyer, K., Regel, K., Michaeli, W. 1996. Reprocessing of postconsumer PET by reactive extrusion. *Polymer Recycling*, Vol.2(4): pp.251–5
- Charrier, J.M. 1991. *Polymeric materials and processing*. Hanser Publishers, New York, USA
- Demertzis, P.G., Johansson, F., Lievens, C., Franz, R. 1997. Studies on the development of a quick inertness test procedure for multi-use PET containers-sorption behaviour of bottle wall strips. *Pack Technol Sci*.Vol.10: pp.45–58.
- Eastman, C. 1995. Drying eastapack “PET polyester for use in preforms for bottles and containers”. Publication TRC-91, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, USA
- Erişim:<http://www.ibb.gov.tr/ibbtr/140/14002/arsiv/bulten98>, [29 Mart 2009]
- Fakirov, S., Evstatiev, M. ve Nicolov, N. 1996. Morphology of microfibrillar reinforced composites PET/PA 6 blend. *Polymer* Vol. 37 No. 20, pp. 4455-4463
- Farahat, M.S., Nikles, D.E. 2005. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET), *Macromol. Material Engineering*, Nu:290: pp.13–30
- Fareed, M., Asif, A.K., Abbas, H. 2007. Physiochemical properties of polymer mortar composites using resins derived from post-consumer PET bottles. *Cement & Concrete Composites*, Vol.29: pp.241–248
- Flory, P. J. 1953. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Pres, Ithaca
- Freire, M.T.A., Damant, A.P., Castle, L., Reyes, G.P. 1999. Thermal stability of polyethylene terephthalate (PET), oligomer distribution and formation of volatiles. *Pack Technol Sci*, Vol. 12: pp.29–36
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1997. *Plastikler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*. Sağlık Bakanlığı TSH Genel Müdürlüğü. No: 46. ISBN: 975-8088-51-3, Ankara
- Inata, H., Matsumura, S. 1987. Chain extenders for polyesters IV. Properties of the polyesters chain extended by 2,20-bis(2- oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33: pp.3069–3079
- John, S., Timothy, E. 2003. *Long Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd., England

- Ke, Y. and Wu, T., 2006. The absorption and thermal behaviors of PETeSiO₂ nanocomposite films. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2205-2212
- Knuutinen, U. and Kyllonen, P. 2006. Two case studies of unsaturated polyester composite art objects, e-PS, Vol. 3: pp.11-19, Morona RTD
- Kosmidis, V.A., Achilias, D. A., Karayannidis, G. P. 2001. Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid. Kinetics of a Phase Transfer Catalyzed Alkaline Hydrolysis. *Macromolecular Material Engineering*. pp.286, 640.
- Maurizio, C. and Fabio, B. 2007. Supramolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. *Composites Science and Technology* 67, 3151–3157
- Myriam, B-L. and Gerard, D. 2001. Structural effects of diacidic and glycolic moities on physicochemical properties of aromatic polyesterdiols from glycolysis/esterification of poly(ethylene terephthalate) wastes. *Polymer* 43, pp.21-28
- Öztürk, Y. ve Güçlü, G. 2004. Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste Petpolymer. *Plastics Technology And Engineering* Vol. 43, Nu.5: pp. 1539–1552
- Paci, M. and La Mantia F.P. 1999. Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate. *Polymer Degradation Stability* Vol.63: pp.11–14
- Paci, M. and La Mantia, F.P. 1998. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation Stability*, Vol.61: pp.417–20
- Pehlivan, E. 1997. Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi- Çevre Mühendisliği, s.50-63, Mersin
- Pehlivan, E., Ünal, S., Tunçsiper, B. 2004. Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Sempozyumu Bildiri Kitabı, s.114-127 s., Mersin
- Radhakrishnan, S.C., Saujanya, C. 2001. Structure development and properties of PET Fibre Filled PP composites. *Polymer* 42 , 4537±4548
- Ravindranath, K. and Mashelkar, R.A. 1986. Polyethylene terephthalate-chemistry, thermodynamics and transport properties. *Chemical Engineering Science*, Vol. 41: pp.2197–214
- Saçak, M. 2003. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi Tic. Ltd., Ankara

- Saçak, M. 2005. Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, 180-195, Ankara
- Saujanya, C. and Radhakrishnan, S. 2001. Structure development and properties of PET fibre filled PP composites. Polymer Vol.42: pp.4537-4548
- Scheirs, J. 1998. Polymer recycling, science, technology and application. John Wiley and Sons Ltd. USA
- Suh, D.J, Parka, O.O, Yoonb K.H. 2000. The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions. Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology Polymer Vol.41: pp. 461–466
- Thitisilip, K., Auras, R., Rubino, M. 2008. Measuring Gel content of aromatic polyester using FTIR spectrophotometry and DSC. Polymer Testing Vol.27: pp. 55-60
- Torres, N., Robin, J.J., Bountvin, B. 2000. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. Eur Polym J. Vol.36: pp.2075–2080
- Lüy. E., Varınca, K., Kemirtlerk, A. 2007. AB sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sempozyumu TÜRKAY, Katı Atık Geri Kazanım Örneği :İstanbul, Tıldız Tek. Ün. İstanbul
- Vergnes, B., Della, valle G., Delamare, C., 1998. A global computer software for polymer flows in corotating twin-screw extruder. Polym Eng Sci Vol.38(11): pp.1781–1792.
- Villain, F., Coudane, J., Vert, M. 1995. Thermal degradation of polyethylene terephthalate, study of polymer stabilization. Polym Degradation Stability Vol.49: pp.393–7
- Yalçın, H. ve Gürü, M. 2002. Malzeme Bilgisi. 1-42, Palme Yayıncılık, Ankara
- Yang, M. B., Lu. A., 2002. Tensile properties of polyethylene terephthalate and polyethylene in-situ microfiber reinforced composite formed via slit die extrusion and hot-stretching. Materials Letters, Vol.56: pp.756-762
- Ziari, M., Asselen, O.V., Jansen, M., Goossens, H., Schoenmakers, P. 2009. A FTIR study on the solid state copolymerization of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate and Poly(buthylene terephthalate) and using the resulting copolymers. Technische Universiteit Eindhoven. Holland

EKLER

- EK 1 10-26 örneğinin üç nokta eğme dayanımı
- EK 2 10-36 örneğinin üç nokta eğme dayanımı
- EK 3 15-40 örneğinin üç nokta eğme dayanımı
- EK 4 20-54 örneğinin üç nokta eğme dayanımı
- EK 5 10-36-2 örneğinin üç nokta eğme dayanımı
- EK 6 10-36-3 örneğinin üç nokta eğme dayanımı
- EK 7 10-36-4 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

EK 1: 10-26 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

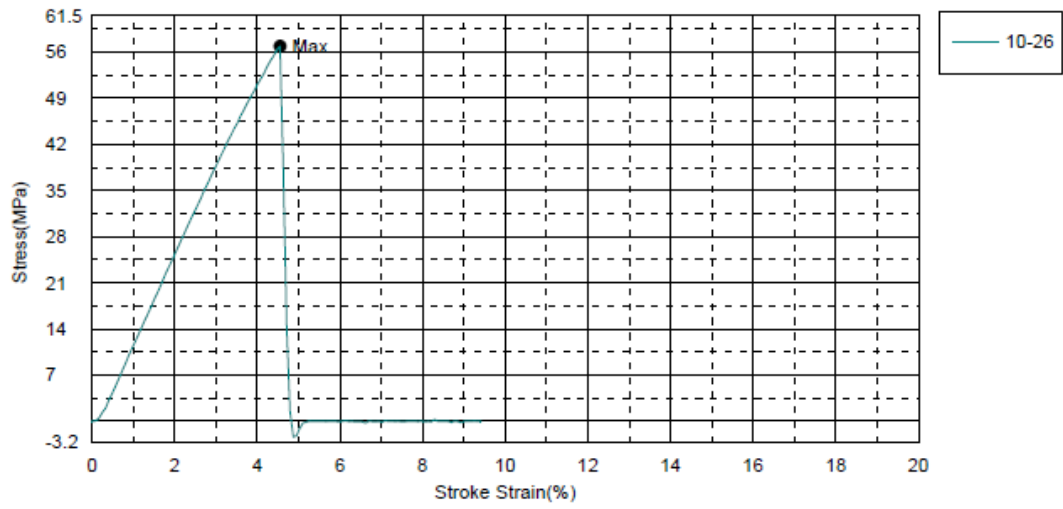
Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
10-26	3.9000	21.0000	35.0000

Name	YP_Force	YP_Displacement	YP_Stress	YP_Strain	Max_Force
Parameter	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	
Units	kN	mm	MPa	%	kN
10-26	--	--	--	--	0.34609

Name	Max_Displacement	Max_Stress	Max_Strain	Break_Force	Break_Displacement
Units	mm	MPa	%	kN	mm
10-26	2.38300	56.8859	4.55202	--	--

Name	Break_Stress	Break_Strain
Units	MPa	%
10-26	--	--



EK 2: 10-36 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

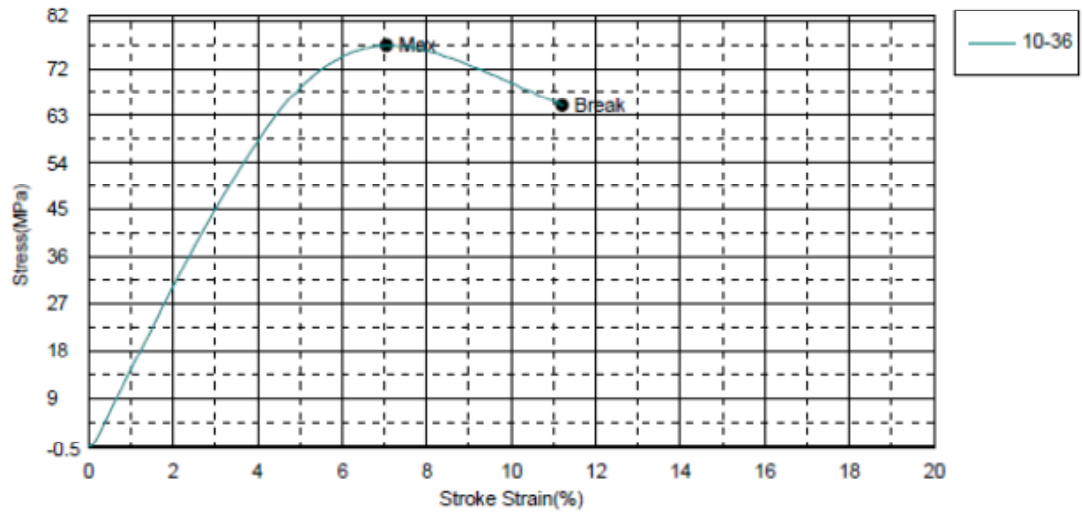
Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
10-36	3.7000	21.0000	35.0000

Name	YP_Force	YP_Displacement	YP_Stress	YP_Strain	Max_Force
Parameter	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	
Units	kN	mm	MPa	%	kN
10-36	--	--	--	--	0.41828

Name	Max_Displacement	Max_Stress	Max_Strain	Break_Force	Break_Displacement
Units	mm	MPa	%	kN	mm
10-36	3.88900	76.3844	7.04782	0.35594	6.18100

Name	Break_Stress	Break_Strain
Units	MPa	%
10-36	64.9995	11.2015



EK 3: 15-40 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

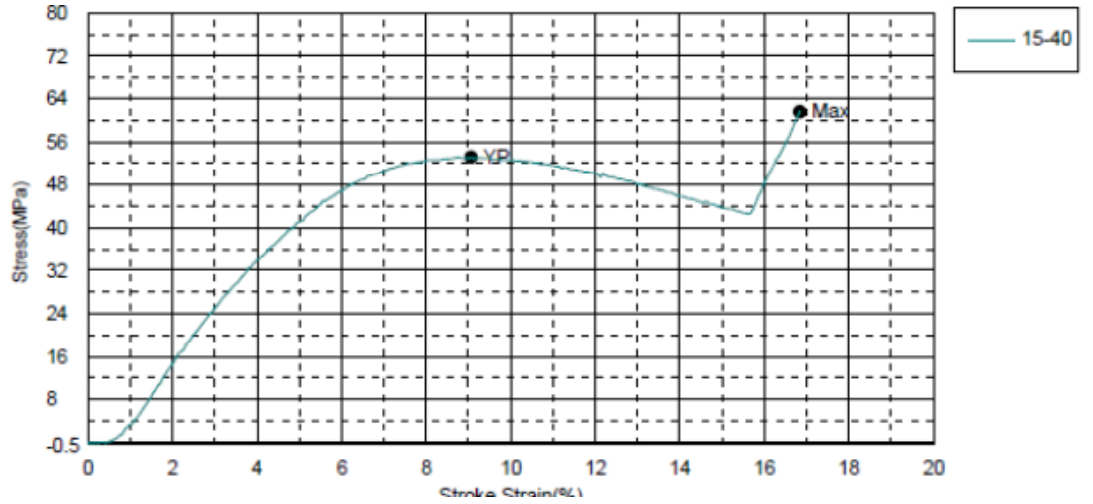
Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
15-40	3.0000	21.0000	35.0000

Name	YP_Force	YP_Displacement	YP_Stress	YP_Strain	Max_Force
Parameter	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	
Units	kN	mm	MPa	%	kN
15-40	0.19156	6.16700	53.2118	9.06171	0.22156

Name	Max_Displacement	Max_Stress	Max_Strain	Break_Force	Break_Displacement
Units	mm	MPa	%	kN	mm
15-40	11.4590	61.5451	16.8377	--	--

Name	Break_Stress	Break_Strain
Units	MPa	%
15-40	--	--



EK 4: 20-54 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

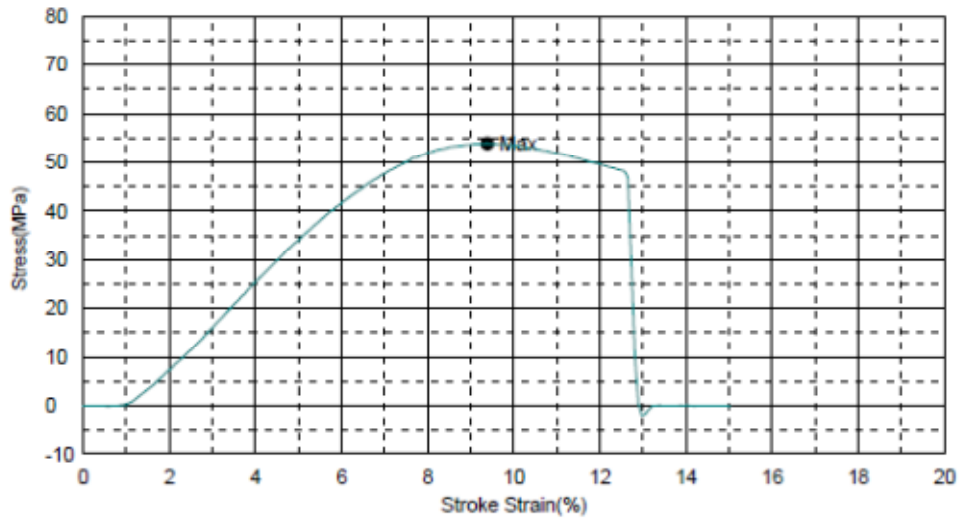
Shape: Plate

	Thickness	Width	Lower Support
Units	mm	mm	mm
20-54	4.0000	21.0000	35.0000

Name	YP_Force	YP_Displacement	YP_Stress	YP_Strain	Max_Force
Parameter	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	0.1 %/FS	
Units	kN	mm	MPa	%	kN
20-54	--	--	--	--	0.34484

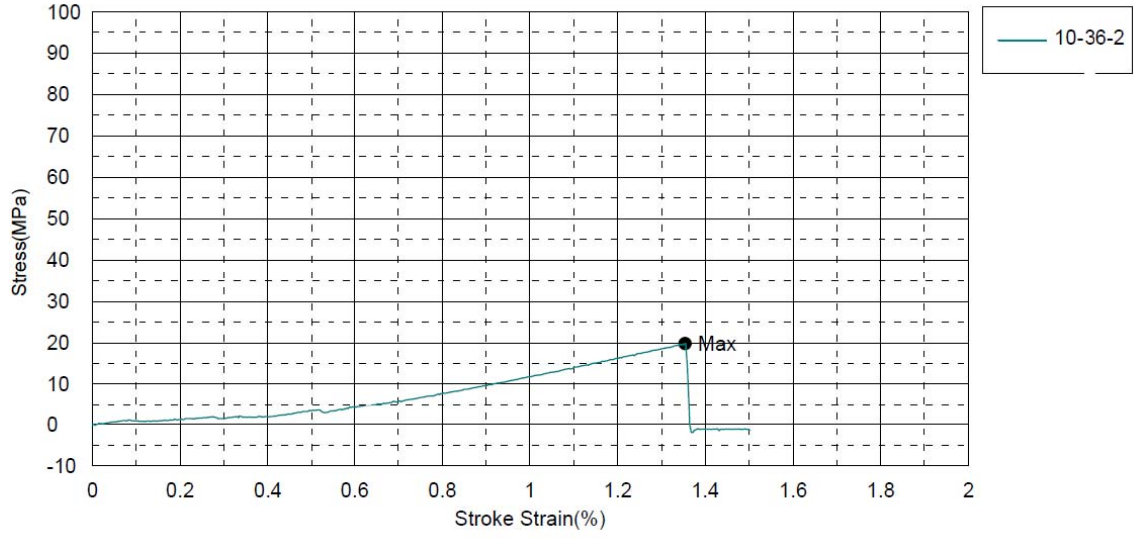
Name	Max_Displacement	Max_Stress	Max_Strain	Break_Force	Break_Displacement
Units	mm	MPa	%	kN	mm
20-54	4.79000	53.8818	9.38449	--	--

Name	Break Stress	Break Strain
Units	MPa	%
20-54	--	--



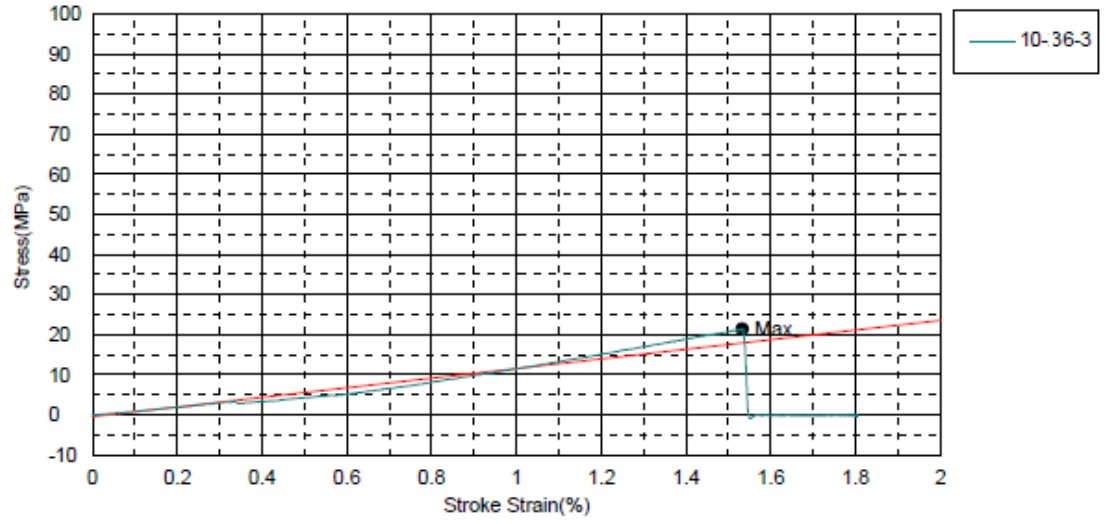
EK 5: 10-36-2 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

Name	YS1 Strain	Max_Force	Max_Disp	Max_Stress	Max_Strain
Parameter	0.2 %				
Units	%	N	mm	MPa	%
10-36-2	--	108.594	0.74700	19.8309	1.35375
Mean	--	108.594	0.74700	19.8309	1.35375
Maximum	--	108.594	0.74700	19.8309	1.35375



EK 6: 10-36-3 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

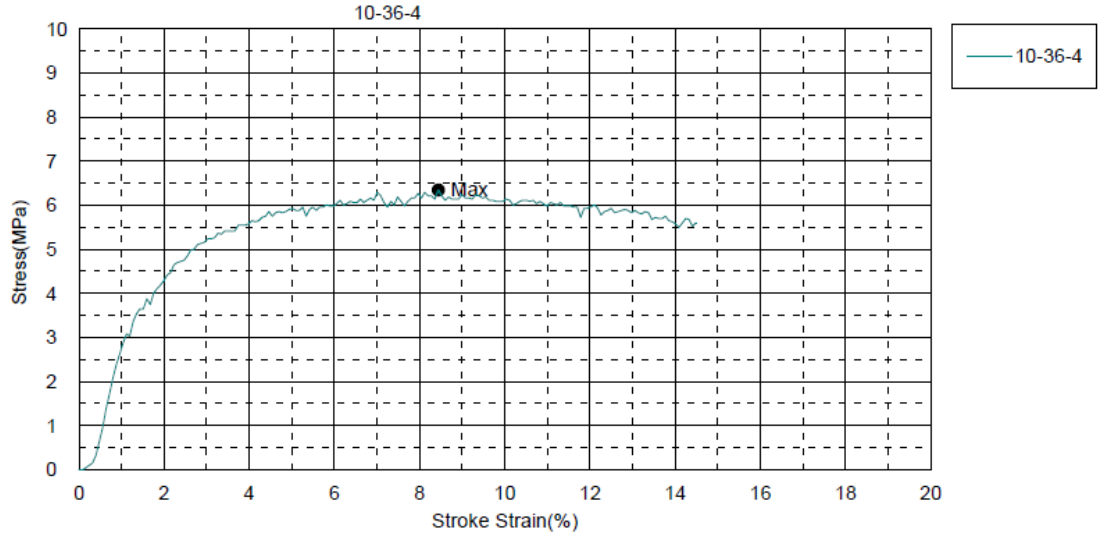
Name	Max_Stress	Max_Force	Break_Force	Break_Stress	Tangent
Parameter					10 N
Units	MPa	N	N	MPa	GPa
10-36-3	21.3692	150.781	--	--	1.20071
Mean	21.3692	150.781	--	--	1.20071
Standard Deviation	0.00000	0.00000	--	--	0.00000
Maximum	21.3692	150.781	--	--	1.20071
Minimum	21.3692	150.781	--	--	1.20071



EK 7: 10-36-4 örneğinin üç nokta eğme dayanımı

Name	Max_Disp	Max_Stress	Max_Strain	Break_Force	Break_Disp
Units	mm	MPa	%	kN	mm
10-36-4	4.41800	6.34348	8.43928	--	--

Name	Break_Stress	Break_Strain
Units	MPa	%
10-36-4	--	--



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İbrahim BİLİCİ
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 10 Mart 1979
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Aydınlikevler Lisesi, Ankara (1982-1995)

Lisans : Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü (1997-2002)

Y. Lisans : Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (2002-2006)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Hitit Üniversitesi Müh. Fak. (2002-2007)

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2007-)