



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK PET'İN FARKLI GLİKOLİZ ÜRÜNLERİNDEN SU  
BAZLI AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN  
ÜRETİMİ

Özge Naz BÜYÜKYONGA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

Mayıs, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 22/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**



İmza

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Fakülte



İmza

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM  
Üniversite  
Fakülte



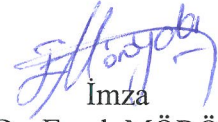
İmza

Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ  
Üniversite  
Fakülte



İmza

Doç. Dr. Işıl ACAR  
Üniversite  
Fakülte



İmza

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDÖR  
DERUN  
Üniversite  
Fakülte



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen “Atık PET Şişelerin Glikoliz Ara Ürünlerinden Su İle Seyreltilebilir Akrilik Modifiye Alkid Reçinesi Üretimi” başlıklı ve 214M660 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca her türlü bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen, desteğiyle yanımda olan ve yol gösteren çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gamze Güçlü'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince her konuda yardım ve ilgisini esirgemeyen, görüş ve düşünceleriyle yol gösteren Sayın Doç. Dr. Işıl Acar'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı beraber yürüttüğüm sevgili çalışma arkadaşım Nagihan Akgün'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Ali Durmuş başta olmak üzere tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, termogravimetrik analiz testlerinin uygulanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Vedat Sarıboğa'ya da çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiğim başta dedem olmak üzere tüm aileme, sevgili arkadaşlarım Sıla Düzgün, Kerem Tunç ve Melek Pınar Mete'ye sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2016

Özge Naz BÜYÜKYONGA

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ .....	ix
ÖZET.....	xiv
SUMMARY .....	xvi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>3</b>
2.1. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET).....	3
2.1.1. Genel Bilgi .....	3
2.1.2. PET'in Üretimi.....	4
2.1.2.1. Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi.....	5
2.1.2.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi.....	6
2.1.3. PET Kullanım Alanları .....	7
2.1.4. PET Atıkların Değerlendirilmesi .....	7
2.1.5. PET Atıkların Geri Kazanımında Kullanılan Yöntemler.....	8
2.1.5.1. Primer Devreye Katma.....	8
2.1.5.2. Sekonder Devreye Katma .....	9
2.1.5.3. Tersiyer Devreye Katma.....	9
2.1.5.4. Kuarterner Devreye Katma .....	16
2.2. ALKİD REÇİNELERİ.....	16
2.2.1. Genel Bilgi .....	16
2.2.2. Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....	17
2.2.2.1. Triglisericid (Yağ).....	17
2.2.2.2. Poliöl (Polihidrik Alkol).....	18
2.2.2.3. Dibazik Asit .....	20
2.2.3. Alkid Reçine Üretim Yöntemleri .....	21
2.2.3.1. Monoglisericid Ve Alkoliz Metodu.....	22

2.2.3.2. Yağ Asidi Metodu .....	23
2.2.4. Alkid Reçine Üretimini Etkileyen Faktörler .....	24
2.2.5. Alkid Reçinelerin Modifikasyonları .....	25
2.2.5.1. Alkid Reçinelerinin Vinil Bileşikleriyle Modifikasyonu İle İlgili Çalışmalar .....	27
2.2.6. Alkid Reçinelerin Kuruma Mekanizmaları .....	28
2.2.6.1. Peroksit Teorisi .....	28
2.2.6.2. Hidroperoksit Teorisi .....	29
2.2.7. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması .....	30
2.2.7.1. Yağ Uzunluğuna Göre .....	30
2.2.7.2. Yağın Yapısına Göre.....	31
2.2.8. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları .....	33
2.2.9. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları.....	33
2.2.10. Atık PET'in Depolimerizasyon Ürünlerinin Alkid Reçinelerin Üretiminde Kullanılması İle İlgili Çalışmalar.....	35
2.3. BOYALAR .....	38
2.3.1. Genel Bilgi .....	38
2.3.2. Boya Kompozisyonu .....	38
2.3.2.1. Bağlayıcılar .....	39
2.3.2.2. Çözücüler.....	39
2.3.2.3. Pigmentler .....	39
2.3.2.4. Katkılar.....	40
2.3.3. Boyaların Sınıflandırılması .....	42
2.3.4. Boya Üretimi .....	43
2.3.4.1. Solvent Bazlı Boya Üretimi .....	43
2.3.4.2. Su Bazlı Boya Üretimi .....	43
2.3.5. Boya Formülasyonu .....	44
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>45</b>
3.1. KİMYASAL MADDELER .....	45
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER .....	45
3.2.1. PET'in Glikolizi .....	45
3.2.2. Atık PET'in Glikoliz Ara Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	46
3.2.3. Alkid Reçinelerinin Hazırlanması .....	46
3.2.4. Maleik Asit-Metakrilik Asit (MA-MAA) Kopolimeri Sentezi.....	47
3.2.5. Alkid Reçinelerin MA-MAA Kopolimeri İle Modifikasyonu.....	47

3.2.6. Akrilik Modifiye Alkid Reçinelerin Su İle Seyreltilmesi .....	48
3.2.7. Akrilik Modifiye Alkid Reçine Filmlerinin Hazırlanması .....	49
3.2.8. Su Bazlı Boya Üretimi .....	49
3.2.9. Su Bazlı Boya Filmlerinin Hazırlanması .....	51
3.3. ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEM VE CİHAZLAR.....	51
3.3.1. Yöntemler .....	51
3.3.1.1. Asit İndisi Tayini.....	51
3.3.1.2. Hidroksil İndisi Tayini.....	52
3.3.1.3. Viskozite Tayini .....	52
3.3.2. Cihazlar .....	53
3.3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	53
3.3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	53
3.3.3. Su İle Seyreltilebilir Akrilik Modifiye Alkid Reçinelerine Ve Su Bazlı Boyalara Uygulanan Yüzey Örtü Ve Yaş Boya Testleri.....	53
3.3.3.1. Alkid Reçinelerine Ve Boyalara Uygulanan Fiziksel Testler.....	53
3.3.3.2. Alkid Reçinelerine Ve Boyalara Uygulanan Kimyasal Testler .....	58
3.3.3.3. Su Bazlı Boyalara Uygulanan Yaş Boya Testleri.....	62
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>66</b>
4.1. ATIK PET'İN GLİKOLİZ REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ DENEMELER .....	66
4.2. ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER.....	67
4.3. MA-MAA KOPOLİMERİNİN SENTEZİ .....	76
4.4. AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER .....	77
4.5. SU İLE SEYRELTİLEBİLİR AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER.....	83
4.6. SU BAZLI BOYA ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER .....	119
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>140</b>
5.1. ATIK PET'İN GLİKOLİZİ .....	140
5.2. MA-MAA KOPOLİMERİNİN SENTEZİ .....	141
5.3. ATIK PET'İN GLİKOLİZ ÜRÜNLERİNİN SU İLE SEYRELTİLEBİLİR AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİ ÜRETİMİNDE KULLANIMI ...	142
5.3.1. Alkid Reçinesi Filmlerinin Fiziksel Özellikleri .....	143
5.3.2. Alkid Reçinesi Filmlerinin Kimyasal Özellikleri .....	147
5.3.3. Alkid Reçinesi Termal Oksidatif Bozunma Dayanımları .....	150
5.4. ALKİD REÇİNELERİNİN SU BAZLI BOYA ÜRETİMİNDE KULLANIMI.	151
5.4.1. Yaş Boya Testleri.....	152

5.4.2. Kuru Boya Testleri.....	152
5.4.2.1. Boya Filmlerinin Fiziksel Özellikleri .....	153
5.4.2.2. Boya Filmlerinin Kimyasal Özellikleri.....	153
5.5. SONUÇLAR.....	156
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>158</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>164</b>





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: PET'in tekrarlanan birimi.....	3
Şekil 2.2: Dimetil tereftalattan bis-(2-hidroksietil) tereftalat ara ürünü oluşum aşaması.....	5
Şekil 2.3: Bis-(2-hidroksietil) tereftalattan PET oluşum aşaması.....	6
Şekil 2.4: Tereftalik asitten PET oluşumu.....	6
Şekil 2.5: PET'in geri kazanılmasında kullanılan yöntemler.....	8
Şekil 2.6: PET'in kimyasal geri kazanım yöntemleri.....	10
Şekil 2.7: PET'in hidrolizi.....	12
Şekil 2.8: PET'in NaOH'li ortamda hidrolizi.....	12
Şekil 2.9: PET'in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'lü ortamda hidrolizi.....	13
Şekil 2.10: PET'in glikolizi.....	14
Şekil 2.11: PET'in alkolizi (metanolizi).....	15
Şekil 2.12: Trigliserid oluşum reaksiyonu.....	17
Şekil 2.13: Diels Alder reaksiyonu.....	21
Şekil 2.14: Monogliserid oluşum reaksiyonu.....	23
Şekil 2.15: Peroksit oluşumu ve yağ asidi zincirine bağlanması.....	28
Şekil 2.16: Hidroperoksit oluşumu.....	29
Şekil 2.17: Boya bileşenleri.....	38
Şekil 3.1: Su bazlı referans ve glikoliz boya.....	51
Şekil 3.2: Brookfield DV2T Döner Viskozimetresi ve spindle seti.....	53
Şekil 3.3: Erichsen marka 415/E kuruma derecesi test sistemi.....	54
Şekil 3.4: König sarkacı.....	55
Şekil 3.5: Sheen Mini Glossmeter test cihazı.....	56
Şekil 3.6: Erichsen marka GS 10 şebeke kesici.....	56

Şekil 3.7: Erichsen marka 2511-11 tipi aşınma test sistemi. ....	57
Şekil 3.8: BYK Gardner Impact Tester darbe dayanımı test sistemi.....	58
Şekil 3.9: Çözücü dayanımı testi.....	60
Şekil 3.10: İçecek dayanımı spot test yöntemi. ....	61
Şekil 3.11: Akış süresi tayini.....	63
Şekil 3.12: Tanecik büyüklüğü tayini.....	64
Şekil 3.13: Yoğunluk tayini.....	64
Şekil 4.1: DEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi asit indisi grafiği. ....	69
Şekil 4.2: DEG referans alkid reçinesi asit indisi grafiği. ....	70
Şekil 4.3: TEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi asit indisi grafiği. ....	72
Şekil 4.4: TEG referans alkid reçinesi asit indisi grafiği.....	73
Şekil 4.5: DPG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi asit indisi grafiği. ....	75
Şekil 4.6: DPG referans alkid reçinesi asit indisi grafiği.....	76
Şekil 4.7: MA-MAA kopolimerinin FTIR analizi.....	77
Şekil 4.8: DEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.....	78
Şekil 4.9: DEG referans alkid reçinesinin modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.....	79
Şekil 4.10: TEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.....	80
Şekil 4.11: TEG referans alkid reçinesinin modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği. ....	81
Şekil 4.12: DPG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.....	82
Şekil 4.13: DPG referans alkid reçinesinin modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği. ....	83
Şekil 4.14: DEG-PET-AR'nin TGA eğrisi.....	89
Şekil 4.15: DEG-REF-AR'nin TGA eğrisi.....	95
Şekil 4.16: TEG-PET-AR'nin TGA eğrisi. ....	101
Şekil 4.17: TEG-REF-AR'nin TGA eğrisi.....	107
Şekil 4.18: DPG-PET-AR'nin TGA eğrisi.....	113
Şekil 4.19: DPG-REF-AR'nin TGA eğrisi.....	119

**Şekil 5.1:** MA ve MAA monomerlerinin ve MA-MAA kopolimerinin FTIR spektrumları. ....142

**Şekil 5.2:** Fırın kurumalı alkid reçinelerinin TGA analizleri. ....151



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
<b>Tablo 2.2:</b> PET'in depolimerizasyon yöntemleri ve elde edilen ürünler .....	11
<b>Tablo 2.3:</b> Bitkisel yağların içerdiği % yağ asitleri.....	17
<b>Tablo 2.4:</b> Modifiye alkid reçinelerin başlıcalarının avantajları ve dezavantajları.....	25
<b>Tablo 2.5:</b> Yağ uzunluğu ve yağ yapısına göre alkidin özellikleri.....	32
<b>Tablo 2.6:</b> Alkid formülasyon hesabı 1.....	34
<b>Tablo 2.7:</b> Alkid formülasyon hesabı 2.....	35
<b>Tablo 3.1:</b> Su bazlı boyaların üretimi için hesaplanan boya formülasyonu. ....	49
<b>Tablo 4.1:</b> Dietilen glikol (DEG) glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi formülasyonu.....	68
<b>Tablo 4.2:</b> Dietilen glikol (DEG) referans alkid reçinesi formülasyonu.....	69
<b>Tablo 4.3:</b> Trietilen glikol (TEG) glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi formülasyonu. ....	71
<b>Tablo 4.4:</b> Trietilen glikol (TEG) referans alkid reçinesi formülasyonu. ....	72
<b>Tablo 4.5:</b> Dipropilen glikol (DPG) glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi formülasyonu. ....	74
<b>Tablo 4.6:</b> Dipropilen glikol (DPG) referans alkid reçinesi formülasyonu.....	75
<b>Tablo 4.7:</b> DEG-PET-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi. ....	84
<b>Tablo 4.8:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin fiziksel özellikleri. ....	85
<b>Tablo 4.9:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin çözücü dayanımı. ....	85
<b>Tablo 4.10:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin su dayanımı. ....	85
<b>Tablo 4.11:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	86
<b>Tablo 4.12:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	87
<b>Tablo 4.13:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı. ....	88
<b>Tablo 4.14:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin çevre dayanımı. ....	88
<b>Tablo 4.15:</b> Hava kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi. ....	90

<b>Tablo 4.16:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin fiziksel özellikleri. ....	90
<b>Tablo 4.17:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin çözücü dayanımı. ....	91
<b>Tablo 4.18:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin su dayanımı. ....	91
<b>Tablo 4.19:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	92
<b>Tablo 4.20:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	93
<b>Tablo 4.21:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı. ....	94
<b>Tablo 4.22:</b> Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin çevre dayanımı. ....	94
<b>Tablo 4.23:</b> Hava kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi. ....	96
<b>Tablo 4.24:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin fiziksel özellikleri. ....	97
<b>Tablo 4.25:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin çözücü dayanımı. ....	97
<b>Tablo 4.26:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin su dayanımı. ....	97
<b>Tablo 4.27:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	98
<b>Tablo 4.28:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	99
<b>Tablo 4.29:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı. ....	100
<b>Tablo 4.30:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin çevre dayanımı. ....	100
<b>Tablo 4.31:</b> Hava kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi. ....	102
<b>Tablo 4.32:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin fiziksel özellikleri. ....	103
<b>Tablo 4.33:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin çözücü dayanımı. ....	103
<b>Tablo 4.34:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin su dayanımı. ....	103
<b>Tablo 4.35:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	104
<b>Tablo 4.36:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	105
<b>Tablo 4.37:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı. ....	106
<b>Tablo 4.38:</b> Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin çevre dayanımı. ....	106
<b>Tablo 4.39:</b> Hava kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi. ....	108
<b>Tablo 4.40:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin fiziksel özellikleri. ....	108
<b>Tablo 4.41:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin çözücü dayanımı. ....	109
<b>Tablo 4.42:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin su dayanımı. ....	109
<b>Tablo 4.43:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	110

<b>Tablo 4.44:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	111
<b>Tablo 4.45:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı. ....	112
<b>Tablo 4.46:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin çevre dayanımı. ....	112
<b>Tablo 4.47:</b> Hava kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.....	114
<b>Tablo 4.48:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin fiziksel özellikleri. ....	114
<b>Tablo 4.49:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin çözücü dayanımı. ....	115
<b>Tablo 4.50:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin su dayanımı. ....	115
<b>Tablo 4.51:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	116
<b>Tablo 4.52:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	117
<b>Tablo 4.53:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı. ....	118
<b>Tablo 4.54:</b> Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin çevre dayanımı. ....	118
<b>Tablo 4.55:</b> Su bazlı boyanın üretimi için hesaplanan boya formülasyonu. ....	120
<b>Tablo 4.56:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin yaş boya özellikleri.....	121
<b>Tablo 4.57:</b> DEG-PET-AR-BOYA kuruma derecesi takibi.....	121
<b>Tablo 4.58:</b> DEG-PET-AR-BOYA fiziksel özellikleri. ....	122
<b>Tablo 4.59:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin deterjan çözeltisine dayanımı. ....	122
<b>Tablo 4.60:</b> DEG-PET-AR-BOYA sabun çözeltisine dayanımı. ....	123
<b>Tablo 4.61:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı. ....	124
<b>Tablo 4.62:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin 0,1 M NaOH dayanımı. ....	125
<b>Tablo 4.63:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı. ....	126
<b>Tablo 4.64:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin soğuk destile su dayanımı. ....	127
<b>Tablo 4.65:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin sıcak destile su dayanımı. ....	128
<b>Tablo 4.66:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin çözücü dayanımı. ....	128
<b>Tablo 4.67:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin sirke ve etil alkol dayanımları. ....	129
<b>Tablo 4.68:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin içecek dayanımı. ....	129
<b>Tablo 4.69:</b> DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin çevre dayanımı.....	129
<b>Tablo 4.70:</b> Su bazlı boyanın üretimi için hesaplanan boya formülasyonu. ....	130
<b>Tablo 4.71:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin yaş boya özellikleri.....	131

<b>Tablo 4.72:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin kuruma derecesi takibi.....	131
<b>Tablo 4.73:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin fiziksel özellikleri.....	132
<b>Tablo 4.74:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin deterjan çözeltisine dayanımı.....	132
<b>Tablo 4.75:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin sabun çözeltisine dayanımı.....	133
<b>Tablo 4.76:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin %3'lük H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dayanımı.....	134
<b>Tablo 4.77:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin 0,1 M NaOH dayanımı.....	135
<b>Tablo 4.78:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.....	136
<b>Tablo 4.79:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin soğuk destile su dayanımı.....	137
<b>Tablo 4.80:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin sıcak destile su dayanımı.....	138
<b>Tablo 4.81:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin çözücü dayanımı.....	138
<b>Tablo 4.82:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin sirke ve etil alkol dayanımları.....	139
<b>Tablo 4.83:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin içecek dayanımı.....	139
<b>Tablo 4.84:</b> DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin çevre dayanımı.....	139
<b>Tablo 5.1:</b> Atık PET'in glikoliz ara ürünlerinin AI, OHI sonuçları ve teorik molekül ağırlıkları.....	141
<b>Tablo 5.2:</b> Alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan hammaddeler.....	143
<b>Tablo 5.3:</b> Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin kuruma derecesi takibi.....	144
<b>Tablo 5.4:</b> Hava kurumalı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel özellikleri.....	145
<b>Tablo 5.5:</b> Fırın kurumalı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel özellikleri.....	146
<b>Tablo 5.6:</b> Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin çözücü dayanımları.....	147
<b>Tablo 5.7:</b> Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin çevre şartlarına dayanımları.....	149
<b>Tablo 5.8:</b> DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA yağ boya testleri.....	152
<b>Tablo 5.9:</b> DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin fiziksel özellikleri.....	153
<b>Tablo 5.10:</b> DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin ev kimyasallarına dayanım testi (daldırma yöntemine göre uygulanan testler) sonuçları.....	154
<b>Tablo 5.11:</b> DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA'nın çevre dayanımı.....	156

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>AI</b>	: Asit İndisi
<b>e<sub>A</sub></b>	: Asit Ekvivaleni Toplamı
<b>e<sub>B</sub></b>	: Baz Ekvivaleni Toplamı
<b>F</b>	: Çözelti Faktörü
<b>F<sub>av</sub></b>	: Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite Sistemi
<b>K</b>	: Alkid Sabiti
<b>Mo</b>	: Komponentlerin Mol Miktarı Toplamı
<b>N</b>	: Çözelti Normalitesi
<b>OHI</b>	: Hidroksil İndisi
<b>P</b>	: İhtimaliyet Sistemi
<b>R</b>	: Baz Ekvivalenin Asit Ekvivalenine Oranı
<b>S</b>	: Çözelti Sarfıyatı
<b>S<sub>örnek</sub></b>	: Örnek İçin Çözelti Sarfıyatı
<b>S<sub>şahit</sub></b>	: Şahit İçin Çözelti Sarfıyatı
<b>T</b>	: Örnek Miktarı
<b>t</b>	: Tetrol Ekvivaleni
<b>u</b>	: Monoasit Ekvivaleni



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### ATIK PET'İN FARKLI GLİKOLİZ ÜRÜNLERİNDEN SU BAZLI AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN ÜRETİMİ

Özge Naz BÜYÜKYONGA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

Bu tez çalışmasında, atık PET şişelerin parçalanarak öğütülmesinden elde edilen 4-8 mesh elek aralığındaki PET kırpıntılarının glikoliz reaksiyonları farklı glikoller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atık PET'in glikoliz reaksiyonları dietilen glikol, trietilen glikol veya dipropilen glikol kullanılarak PET/glikol mol oranları 1/3 olacak şekilde çinko asetat katalizörlüğünde 220-250°C'de yapılmıştır. Depolimerizasyon reaksiyonlarından elde edilen glikoliz ara ürünlerinin karakterizasyonu, asit indisi ve hidroksil indisi tayinleri ile gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında elde edilen glikoliz ara ürünleri, 4 komponentli %50 yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmışlardır. Monoasit olarak ağaç yağı asidi (TOFA), dibazik asit olarak ftalik anhidrit, poliöl olarak trimetilol propan (TMP) kullanılmıştır. Glikol komponenti olarak da PET'in dietilen glikol, trietilen glikol veya dipropilen glikol ile glikoliz reaksiyonları sonucu elde edilen glikoliz ara ürünlerden biri kullanılmıştır. Glikol komponenti olarak glikoliz ara ürünleri yerine dietilen glikol, trietilen glikol veya dipropilen glikol kullanılarak da referans alkidler hazırlanmıştır. Bu alkid reçineleri maleik asit-metakrilik asit kopolimeri ile modifiye edilmiş ve ardından su ile seyreltilmişlerdir. Hazırlanan su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinden elde edilen filmlere; yüzey örtü testleri uygulanarak filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Test sonuçları, atık PET'in su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmasının, elde edilen ürünlerin fiziksel ve kimyasal film özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Bunun yanı sıra, dietilen glikol ve dietilen glikol glikoliz ürünü kullanılarak hazırlanan alkid reçineleri, boya

formülasyonunda bağlayıcı komponenti olarak kullanılmıştır. Takiben, referans ve atık PET esaslı boyalara yaş boya testleri, fiziksel ve kimyasal yüzeyörtü testleri uygulanarak boyaların özellikleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, atık PET esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin, iç ve dış cephe uygulamalarında kullanıma uygun su bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı komponenti olarak yer almasının mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Mayıs 2016, 185 Sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Atık PET, dietilen glikol, trietilen glikol, dipropilen glikol, glikoliz, akrilik kopolimer, alkid reçinesi, su bazlı boya



## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **PRODUCTION OF WATER BORNE ACRYLIC MODIFIED ALKYD RESINS FROM DIFFERENT GLYCOLYSIS PRODUCTS OF WASTE PET**

**Özge Naz BÜYÜKYONGA**

**Istanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ**

In this study, glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) wastes obtained from grinding of post-consumer water bottles sieved to obtain a 4-8 mesh fraction were carried out using different glycols. Glycolysis of waste PET with diethylene glycol, triethylene glycol or dipropylene glycol (PET/glycol molar ratio 1/3) was carried out in the presence of zinc acetate as catalyst at 200 and 250 °C. Glycolysis intermediate products were characterized by acid value and hydroxyl value. Glycolysis intermediate products obtained in this thesis were used in the synthesis of four component alkyd resins formulated to have an oil content of 50% was prepared with TOFA, trimethylol propane, phthalic anhydride. As the glycol component, one of the glycolysis intermediate products is used as obtained from glycolysis reactions of PET with diethylene glycol, triethylene glycol or dipropylene glycol. Also, reference alkyd resins were prepared using diethylene glycol, triethylene glycol or dipropylene glycol instead of glycolysis intermediate products. These alkyd resins modified with maleic acid-methacrylic acid copolymer and then diluted with water. The physical and chemical properties of these alkyd resins were investigated. The test results showed no negative effects on the physical and chemical properties using water borne acrylic modified alkyd resins from different glycolysis products of waste PET. Besides, water borne acrylic modified alkyd resin was obtained from diethylene glycol and glycolysis products of diethylene glycol were used in paint formulation as paint binder. The physical and chemical properties of reference and waste PET based paint were investigated. As a result, water-based acrylic modified alkyd resin obtained from waste

PET was found to be suitable for using internal and external surface applications as the binder component in paint formulations.

May 2016, 185 Pages.

**Keywords:** waste PET, diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, glycolysis, acrylic copolymer, alkyd resin, water based paint



## 1. GİRİŞ

Plastikler; ucuz olma, korozyona dayanım, kolay şekillendirme, hafiflik ve en önemlisi geri dönüşebilir olması gibi avantajları nedeniyle oldukça yaygın kullanılan malzemelerdir. Plastik malzemelerin kullanımı her geçen gün daha da yaygınlaşmakta ve buna bağlı olarak dünyada plastik tüketimi önemli ölçüde artış göstermektedir. Ambalaj sektörü, plastiklerin en önemli kullanım alanlarından biridir. Bu sektörde en yaygın kullanılan plastik ise polietilen tereftalat (PET)'tir. Bu nedenle ambalaj atıklarının önemli kısmını oluşturan PET atıkların geri dönüşümü, hem çevresel hem de ekonomik etkenlerden dolayı giderek önem kazanmaktadır.

Atık PET'in geri dönüşümünde primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner devreye katma yöntemleri kullanılmasına rağmen en çok tercih edilen yöntem, tersiyer devreye katma yöntemi içinde yer alan kimyasal geri kazanımdır. Atık PET'in geri dönüşümünden tekrar şişe veya elyaf üretimi yapılmak istendiğinde düşük kalitede ürünler elde edilmektedir. Bu nedenle, atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonlarıyla elde edilen ara ürünlerden alkid, poliüretan, epoksi ya da doymamış poliester reçineleri gibi farklı polimerik malzemelerin eldesi en iyi yöntem olarak görülmektedir.

Bu tez kapsamında da, atık PET'in dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve dipropilen glikol (DPG) ile glikoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen glikoliz ara ürünleri su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmışlardır. Bu tez çalışmasında amacımız, öncelikle, hazırlanan alkid reçinelerinin özellikleri üzerine atık PET'ten elde edilen ara ürünlerin olumlu ve olumsuz etkilerini incelenmektir. Takiben, sentezlenen alkid reçineleri içerisinde seçilen, biri atık PET esaslı diğeri referans reçine olmak üzere iki reçinenin su bazlı boya formülasyonunda bağlayıcı komponenti yerine kullanılmasıyla, atık PET'in su bazlı boyanın özellikleri üzerine etkisini gözlemlemektir.

Bu tezin Genel Kısımlar bölümünde; PET, PET atıkların geri kazanım yöntemleri, alkid reçineleri ve boyalar hakkında bilgiler verilmiş ve glikoliz ile ilgili daha önce yapılan

alışmalar zetlenmiřtir. Malzeme ve Yöntem bölümünde; PET atıkların glikolizi, elde edilen glikoliz ara ürünlerinin karakterizasyonu, analizlerde kullanılan yöntemler ve cihazlar, alkid reçinelerinin hazırlanması, alkid reçinelerin modifikasyonu ve seyreltilmesi, alkid reçinelerinden hazırlanan filmlere uygulanan yüzey örtü testleri, su bazlı boyaların hazırlanması ve boya filmlerine uygulanan testler hakkında bilgiler verilmiştir. Bulgular bölümünde; gerçekleştirilen her bir denemenin sonuçları ayrı ayrı sunulmuştur. Tartışma ve Sonuç bölümünde ise, elde edilen tüm bulgular birbirleriyle karşılaştırılarak sonuçlar yorumlanmış ve tartışılmıştır.

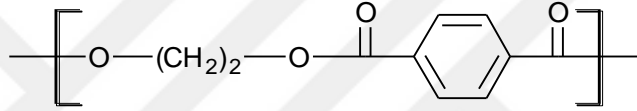


## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1.POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)

#### 2.1.1. Genel Bilgi

Polietilen tereftalat (PET), tereftalik asit yada dimetiltereftalat ile etilen glikolün kondenzasyon polimerizasyonu sonucu elde edilen en önemli ticari termoplastik poliesterlerden biridir [1].



Şekil 2.1: PET'in tekrarlanan birimi.

PET; alkalilere karşı duyarlı, asitlerden etkilenmeyen, erime sıcaklığı 265°C, camsı geçiş sıcaklığı 80°C olan bir polimerdir [2].

Tablo 2.1: PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [3].

Özellikler	Değerler
Tekrarlanan Birimin Molekül Ağırlığı	192 g/mol
Ortalama Molekül Ağırlığı	30000-80000 g/mol
Yoğunluk	1.41 g/cm <sup>3</sup>
Camsı Geçiş Sıcaklığı	80 °C
Erime Sıcaklığı	265 °C
Kopma Dayanımı	50 MPa
Çekme Direnci	1700 MPa
Uzama	% 4
Darbe Dayanımı	90 J/m
Su Absorpsiyonu (24 Saat Sonunda)	% 0.5

PET;

- Yüksek erime noktası,
- Yüksek kimyasal dayanımı,
- Düşük su absorpsiyonu,
- Mekanik özelliklerinin iyi olması,
- Şeffaflığı
- Hafifliği
- Yüksek mukavemeti,
- Kırılmaması,
- Enerji ve taşıma masraflarının azlığı gibi özellikleri nedeniyle diğer plastiklere göre daha avantajlıdır [4,5].

PET'in en önemli dezavantajı düşük camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu dezavantajı nedeniyle PET, sıcak dolum yapılan işlemlerde kullanılamaz [5].

PET, amorf veya kristalin formlarında bulunabilir. Erimiş reçinenin 260°C olan yumuşama sıcaklığından 80°C olan camsı geçiş sıcaklığının altına hızlı bir şekilde soğutulmasıyla amorf PET, yavaş soğutulmasıyla ise kristalin PET elde edilir. PET'in maksimum kristalinite seviyesi %55'tir. Kristalinite elde edilen ürünün berraklığını ve işlenebilirliğini etkiler [6].

### **2.1.2. PET'in Üretimi**

Termoplastik poliesterler, genellikle dikarboksilli asitlerin ve dialkollerin reaksiyonu ile kademeli olarak meydana gelmektedirler.

İlk kademede dikarboksilli asit, diester veya dikarboksilli asit, dialkollerin fazlasıyla reaksiyona sokularak sayısal ortalama molekül ağırlığı 100-2000, polimerizasyon derecesi ise 1-10 aralığında olan ön kondenzasyon ürünleri hazırlanır. İkinci kademede, poliesterifikasyon ilerler ve sayısal ortalama molekül ağırlığı 10000'in, polimerizasyon derecesi ise 100'ün üzerine çıkar. Kullanılan uçucu alkollerin yada suyun uzaklaştırılması dengeyi poliesterifikasyon lehine kaydırır.

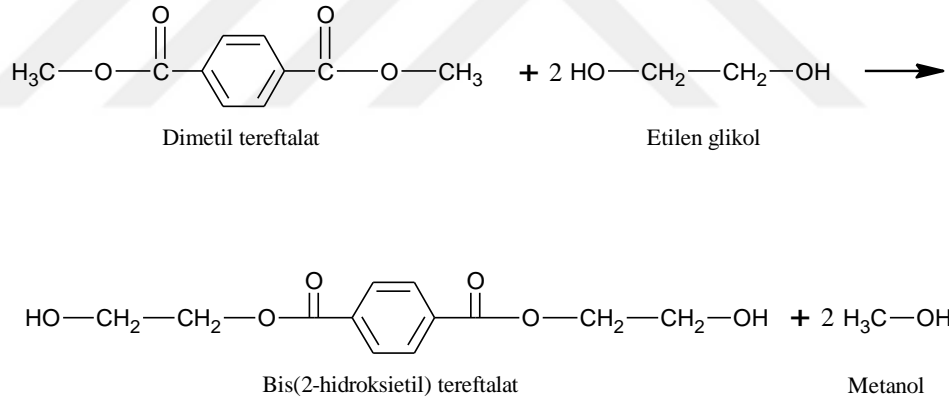


PET üretiminde kullanılan iki proses vardır. İlk süreçte uygun dioller kullanılarak dimetil tereftalatla ester değişim reaksiyonlarından, ikinci süreçte ise tereftalik asidin doğrudan esterleştirilmesinden yararlanır [7].

### 2.1.2.1. Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi

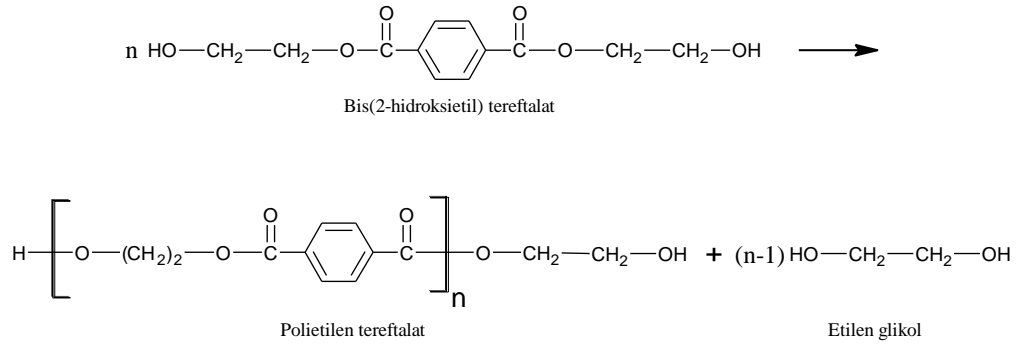
Tereftalik asidin yeterince saf olarak üretilmediği zamanlarda kullanılan bu yöntem üç aşamada gerçekleşir.

İlk aşamada, dimetil tereftalat 150-160°C’de ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde azot atmosferi altında eritilir. İkinci aşamada, eriyen dimetil tereftalat 150-200°C’de etilen glikol fazlası ile bazik katalizörler varlığında azot atmosferinde ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde ester değişimi reaksiyonuna sokulur. Reaksiyon sonunda bis-(2-hidroksietil) tereftalat ara ürünü ve metanol meydana gelir. Oluşan metanol, destillenerek ayrılır. Reaksiyonun başında dimetil tereftalatın süblimleşmesini engellemek için sıcaklık düşük tutulur [8,9].



**Şekil 2.2:** Dimetil tereftalattan bis-(2-hidroksietil) tereftalat ara ürünü oluşum aşaması.

Son aşamada ise, bis-(2-hidroksietil) tereftalat ara ürünü polikondenzasyon reaktörüne gönderilir ve iyi bir karışma sağlanarak azot atmosferinde reaksiyona devam edilir. 250°C’nin üzerine çıkarılır ve etilen glikol fazlası destillenerek uzaklaştırılır. Daha sonra basınç düşürülerek sıcaklık 270-280°C’ye çıkarılır ve polikondenzasyon reaksiyonu vakum altında gerçekleştirilir [8]. Reaksiyona istenilen viskozite değerine ulaşılan kadar devam edilir. Reaksiyon tamamlandığında ürün soğutulup katı hale getirilir. Ardından da ürün, granül haline getirilerek reaktörden azot atmosferi altında boşaltılır [10].

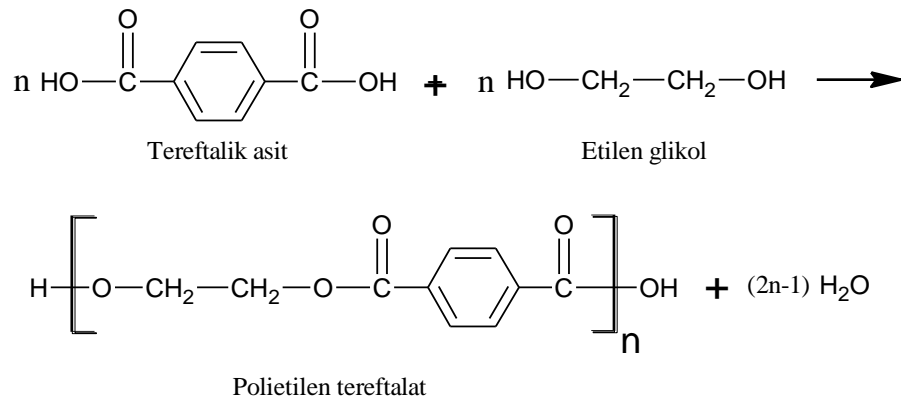


**Şekil 2.3:** Bis-(2-hidroksietil) tereftalattan PET oluşum aşaması.

### 2.1.2.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi

PET, bu yöntemle ilk defa tereftalik asit yeteri kadar saflaştırıldığında, etilen glikol ile tereftalik asitin reaksiyonundan elde edilmiştir [11].

Tereftalik asitin düşük çözünürlüğü nedeniyle reaksiyon 220-260°C’de gerçekleşir. Reaksiyon sırasında oluşan suyun ortamdaki uzaklaştırılması dengeyi poliesterefikasyon lehine kaydırır. Reaksiyonun katalizörsüz olarak yürütmesi mümkündür. Bunun yanı sıra katalizör olarak bazik katalizörler veya diğer esterifikasyon katalizörleri de kullanılabilir. Reaksiyon sonunda, basınç azaltılıp sıcaklık yükseltilir ve etilen glikolün fazlası destilasyonla ortamdaki uzaklaştırılır [8].



**Şekil 2.4:** Tereftalik asitten PET oluşumu.

### 2.1.3. PET Kullanım Alanları

PET; kırılma tehlikesinin olmaması, şeffaf ve hafif olması, diğer malzemelere göre ağırlık bakımından taşınım masrafının daha az olması nedeniyle çok fazla kullanım avantajına sahiptir [9]. Yüksek kimyasal dayanımı, düşük CO<sub>2</sub> difüzyonu ve mekanik özelliklerinin iyi olması nedeniyle gazlı içeceklerin şişelenmesinde camın en önemli rakibi olmuştur [12]. Aynı zamanda PET, yüksek mukavemeti sayesinde endüstriyel sıvı ürünlerin depolanmasında da kullanılmaktadır [10].

PET ilk defa 1950'lerde ambalaj olarak kullanılmış ve bu tarihten itibaren de ambalajlamada yaygın olarak kullanılmaya devam etmiştir [5,12].

Geri dönüştürülebilir olması PET'in en önemli özelliğidir [13]. PET, doğrudan iplik haline getirilebilmekte ve bu iplikler de kumaşların üretiminde kullanılmaktadır [12].

Fotoğraf filmleri, elektrik izolasyon bandı, yüzey kaplayıcı levha, fiberler, paketleme bantları, dekorasyon ürünleri, gazlı-gazsız içecek şişeleri ve gıda, kozmetik, ev kimyasalları gibi malzemelerin ambalajlanması gibi bir çok alanda kullanım olanağı bulmaktadır [2,12,14,15]. Bu alanların dışında PET; cam elyafı, karbon elyafı, asbest, bor elyafı gibi malzemeler ile desteklendiği zaman da üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Örnek olarak cam elyafı ile desteklenen PET; bot gövdesi, otomobil kumanda paneli ve basınç aletleri gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır [8].

### 2.1.4. PET Atıkların Değerlendirilmesi

PET atıklar, çevre için doğrudan tehlike yaratmamasına ve toksik etkisi olmamasına karşın kapladıkları hacim, biyolojik ve atmosferik ajanlara karşı gösterdikleri direnç nedeniyle zararlı bir malzeme olarak değerlendirilmektedir [16].

PET atıkların geri dönüşümü; temizleme, toplama, parçalama, granül hale getirme ve tekrar üretime dahil etme gibi pek çok aşamadan oluşmaktadır.

PET'in kimyasal geri dönüşümü; geri dönüşümden elde edilen ürünlerin başka polimerlerin üretiminde katkı malzemesi olarak yada yeniden polimer ve reçine sentezlenmesinde kullanılması nedeniyle avantajlıdır [17].



oluştugu için elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri istenilen seviyede olmamaktadır. Başka bir alternatif ise, atık PET'in polimerizasyon sırasında bis(2-hidroksietil)tereftalat aşamasında ilave edilmesidir. Fakat yine de ürün, istenilen özelliklerde elde edilememektedir [19].

Her iki yöntemde de atık son derece temiz olmalıdır. Kentsel atıkların esas kaynağı olan PET şişeler hem çeşitli gıda maddeleriyle kirlenmiş haldedir hem de kağıt etiket veya PVC destek taban içermektedir. İşleme sıcaklıklarında, bu maddelerin bozunmasından dolayı da ürün kullanılamayacak hale gelmektedir [12]. Bu nedenle, bu yöntemde genellikle proses atıkları değerlendirilmektedir [18].

#### **2.1.5.2. Sekonder Devreye Katma**

Primer işleme yöntemi uygulanamayan ve orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalitede ürünlerin üretimine yönelik geri kazanım yöntemidir [21].

Sekonder devreye katma yönteminde PET'in diğer plastiklerle karışım halinde şekillendirilmesi nedeniyle ürünün mekanik özelliklerinin iyi olması için komponentlerin birbiri içinde iyi bir şekilde dağılması gerekir [7]. PET'in erime sıcaklığında karışımında bulunan plastiklerin büyük bir kısmı bozunmaya başlamakta ve homojenlik sağlanamamaktadır. Fakat PET atıklarının ağırlığının yarısı kadar Naylon 6 içerisinde 2 saat boyunca ısıtılması ile homojen bir karışım elde edilebilmektedir [22]. Bu yöntemle üretilen plastikler, alınan kararlar gereği gıda ambalajlamasında kullanılamazlar [21].

#### **2.1.5.3. Tersiyer Devreye Katma**

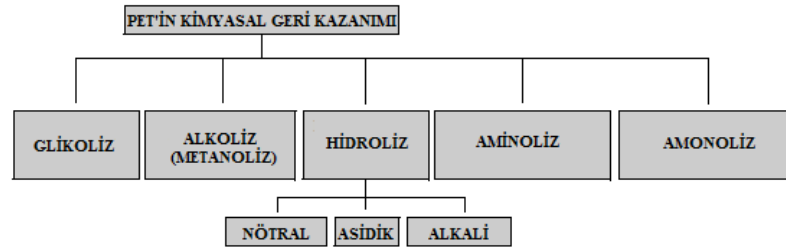
Tersiyer devreye katma, kimyasal geri kazanım olarak da tanımlanabilir [21]. Bu yöntemde esas amaç, atık PET'in depolimerizasyonu ile monomerlerinin ya da kısmi depolimerizasyonu ile oligomerlerinin elde edilmesidir [20]. Bu kimyasal maddeler belli bir ekonomik değere sahip olduğundan farklı endüstri alanlarında değerlendirilmek üzere tekrar polimerize edilebilmektedirler. Kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile elde edilen monomerlerin tekrar PET üretiminde kullanılması tercih edilmemektedir. Bunun nedeni, atık PET'te bulunan kalıntıların sağlığı ne şekilde etkilediğinin bilinmemesi ve elde edilen ürünlerin fiziksel özelliklerinde düşme olmasından dolayı düşük kalitede olmalarıdır. Bu nedenle bu monomerler tekrar PET üretimi yerine elyaf, levha üretimi için tercih edilmektedirler [21].

Tersiyer devreye katma, polimerlerin elde edildiği hammaddelerin oluşmasını sağlayan bir proses olmasından dolayı PET üretimi için ekstra bir monomere ihtiyaç duyulmaması ve çevreye aşırı yüklenmemesi nedeniyle tüm geri kazanım yöntemleri arasındaki en önemli yöntemdir [20].

Tersiyer devreye katmada, PET atıklarından hammadde üretimi piroliz, fiziksel ve kimyasal bozunma ile gerçekleşmektedir [8].

**Piroliz:** Pirolizde ilk aşamada polimer zincirinde bulunan ester bağları rastgele bölünerek vinil esterleri ve karboksilli asitleri oluşturmaktadır. İkinci aşamada ise, 700°C sıcaklıkta dekarboksilasyon reaksiyonu ve yan reaksiyonlar ile karbondioksit, karbonmonoksit, etilen, benzen, asetaldehit, benzoik asit gibi ürünler meydana gelmektedir. Sıcaklığın 900°C'ye yükseltilmesiyle de 40 civarındaki ürün sayısı azalarak karbonmonoksit ve karbondioksit ana ürünleri oluşmaktadır [23]. 400-500°C gibi daha düşük sıcaklıklar değerlerinde ise karbonmonoksit ve karbondioksitin yanısıra para süstitüye aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler ortaya çıkmaktadır. Ancak, bu yöntemde polimerlerin ısı iletkenliğinin düşük olması nedeniyle ısıtma sürelerinin uzun olması, yarı yarıya karbon bakiyesi oluşması ve bakiyelerin proses ekipmanlarına yapışması, yüksek viskoziteden dolayı nakil işlemlerinin zorluğu ve karışımın rafinasyon problemlerinin olması gibi sorunlar bu prosesin dezavantajlarıdır [24].

**Kimyasal Bozunma:** PET atıkların kimyasal geri kazanım ile değerlendirilmesindeki esas yöntemler; alkoliz (metanoliz), glükoliz, hidroliz, aminoliz ve amonolizdir [25].



**Şekil 2.6:** PET'in kimyasal geri kazanım yöntemleri [26].

Hidroliz, glikoliz, alkoliz, aminoliz ve amonoliz reaksiyonlarıyla depolimerizasyon sonucu, çalışma koşullarına bağlı olarak atık PET'in monomer, dimer ve oligomer karışımları elde edilmektedir. Kimyasal reaksiyonlar ile elde edilen ara ürünler tekrar polimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir [27].

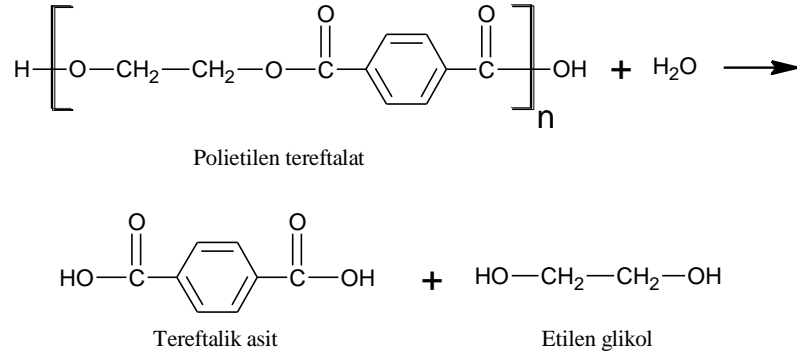
**Tablo 2.2:** PET'in depolimerizasyon yöntemleri ve elde edilen ürünler [28].

Yöntem	Reaktant	Ürün
Hidroliz	Su	Tereftalik Asit
Alkoliz (Metanoliz)	Metanol	Dimetil Tereftalat
Glikoliz	Glikoller	Bis(Hidroksietil) Tereftalat
Aminoliz	Aminler	Tereftalamid
Amonoliz	Amonyak	Tereftalamid

**Hidroliz:** Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere uygulanan bir yöntemdir. Atık PET'ten kimyasal reaksiyon sonucunda tereftalik asit ve etilen elde edilmektedir [17].

PET atıklar, normal şartlar altında hidrolize karşı dirençlidirler ve reaksiyonlar çoğunlukla aşırı şartlar altında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyonun 200-250°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 1.4-2 MPa gibi yüksek basınçlarda gerçekleştirilmesinin yanı sıra uzun sürelerde tamamlanması bu yöntemin dezavantajlarıdır.

Hidroliz, kondenzasyon reaksiyonunun tersi olduğundan, kondenzasyon ile elde edilen bütün polimerler hidroliz edilebilmektedirler. PET atıkların hidroliz reaksiyonu aşağıda yer alan reaksiyona göre gerçekleşmektedir [20].

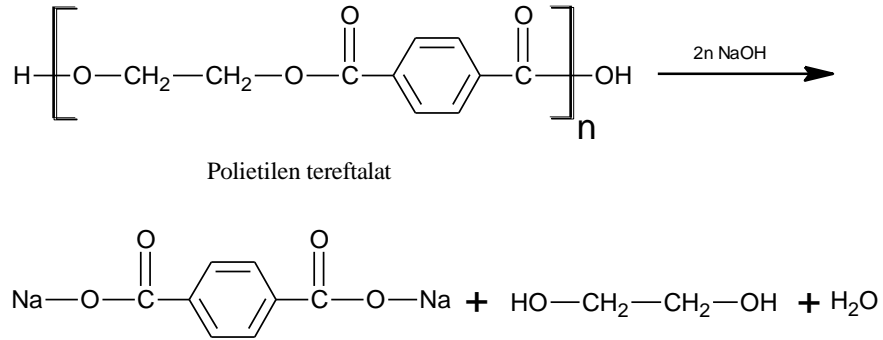


**Şekil 2.7:** PET'in hidrolizi.

Bu yöntem nötral, asidik ve alkali ortamlarda gerçekleştirilebilir [17].

Kuvvetli asidik veya bazik şartlar altındaki PET atıkların hidroliz reaksiyonları, 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [29].

PET atıkların hidrolizinde nötral veya asidik ortamdan çok alkali ortam tercih edilmektedir. Alkali ortamlarda gerçekleşen hidrolizde, konsantrasyonları ağırlıkça % 4-20 olan potasyum hidroksit ya da sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmaktadır. PET'in alkali ortamda hidroliz reaksiyonunda 200°C sıcaklıkta amonyak çözeltisi kullanılarak da çok iyi sonuçlar elde edilmiştir [20].

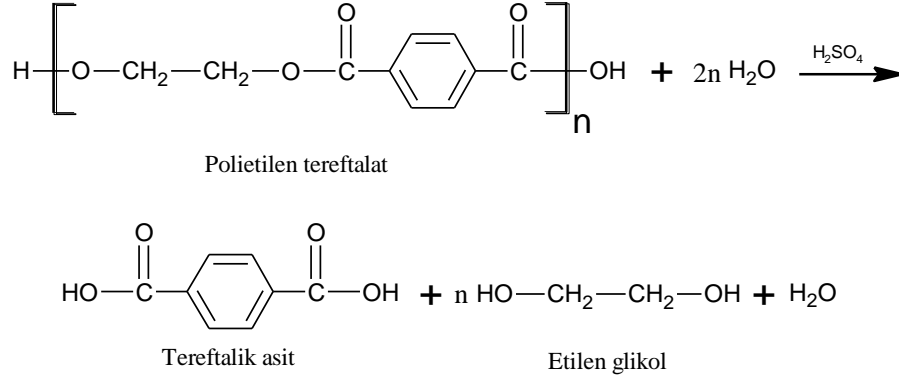


**Şekil 2.8:** PET'in NaOH'li ortamda hidrolizi.

Asidik ortamda yapılan hidroliz reaksiyonlarında; fosforik asit, nitrik asit gibi asitler dışında genel olarak derişik sülfat asidi kullanılmaktadır [30,31,32]. Ancak sülfat asidinin korozif olması, etilen glikolün asitten ayrılma güçlüğüne olması ve fazla miktarlarda inorganik tuz çözeltilerinin oluşması bu yöntemin dezavantajlarıdır [33,34]. Asidik ortamda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarında depolimerizasyon ve



dönüşümü; PET atıklarının partikül boyutları, kullanılan asidin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler etkiler [20,35].

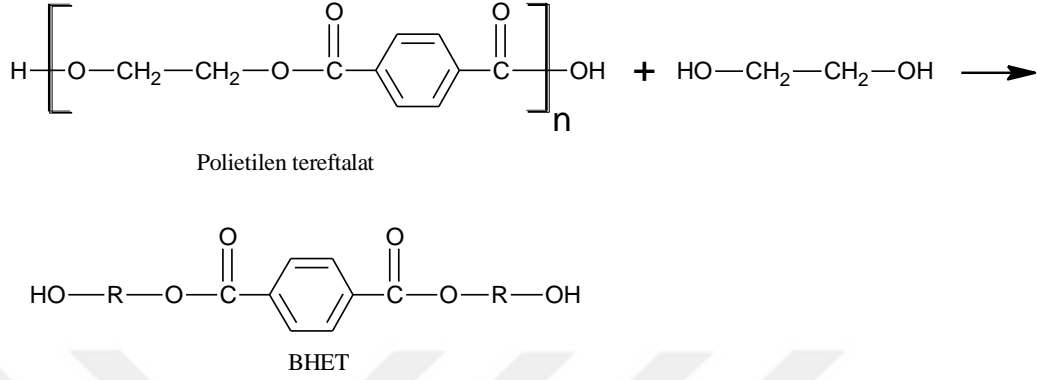


**Şekil 2.9:** PET'in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lü ortamda hidrolizi.

Atık PET'in nötral ortamdaki hidroliz reaksiyonu, yüksek sıcaklık ve basınçta suyun fazlası kullanılarak gerçekleştirilmektedir [29,36]. Buna alternatif olarak nötral ortamda gerçekleştirilen reaksiyon, yüksek sıcaklık ve basınç altında az miktarda su kullanılarak ksilol içinde gerçekleştirilebilmektedir [37].

Nötral hidrolizde, alkali ve asit ortamda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarında görülen derişik asit veya alkali kullanımı nedeniyle korozyon meydana gelmesi ve kirliliğe sebep olan inorganik tuzları uzaklaştırma işlemi yoktur. Bunlar da nötral hidroliz yönteminin en önemli avantajlarıdır. Bu yöntemin dezavantajı ise, polimerdeki kirliliklerin tereftalik aside geçmesi nedeniyle asit veya alkali ortamda gerçekleştirilen hidrolizlerden saflığı daha düşük olan ürünler elde edilmesidir. Bundan dolayı da bu yöntemde daha ileri bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaktadır. Bunun yanı sıra, elde edilen etilen glikolün de daha seyreltik olması yine bu yöntemin bir dezavantajıdır. Etilen glikolün karışım içerisinde bir destilasyon veya ekstraksiyon işlemi ile ayrılması sağlanmalıdır. Bu işlemler de ekstra maliyete neden olurlar. Ürün kirlilikleri sulu sodyum hidroksit çözeltisi ya da kaprolaktam içinde çözünmüş tereftalik asitten filtrasyonla ayrılıp tereftalik asit kristallendirilerek %99 saflıkta ürünler elde edilmektedir [20,35].

**Glikoliz:** PET atıkların etilen glikol ile glikoliz reaksiyonu sonucu bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET), etilen glikol ve düşük molekül ağırlıklı oligomerler elde edilmektedir. PET'in glikoliz reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir [7].



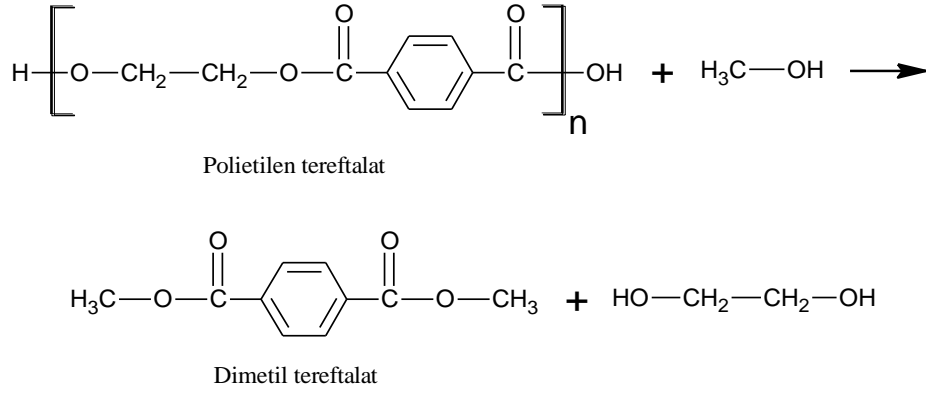
**Şekil 2.10:** PET'in glikolizi.

PET atıkların glikoliz reaksiyonlarında etilen glikol dışında en fazla propilen glikol ve dietilen glikol kullanılmaktadır [38].

Glikoliz reaksiyonu 180-250°C gibi geniş sıcaklık aralıklarında, 0.5-8 saat arasındaki değişen sürelerde ve PET'in ağırlıkça %0.5'i oranında katalizör varlığında gerçekleşmektedir [17]. PET atıkların glikolizinde katalizör olarak Na, Cu, Co, Mn ve Zn asetatlar gibi metal asetatlar tercih edilmektedir. Bu katalizörler arasında en iyi sonucu çinko asetat vermektedir [39].

Glikoliz yöntemi endüstriyel atıkların geri dönüşümü için uygundur. Ancak, PET'in geri dönüşümünden elde edilen ürünlerin tekrar üretimde kullanılabilmesi için yüksek kalitede olması gerekmektedir. Glikoliz sonucu elde edilen ürünün metanoliz ile elde edilen ürüne göre daha zor saflaştırılması bu yöntemin dezavantajıdır [14].

**Alkoliz (Metanoliz):** PET atıkların metanol ile alkoliz reaksiyonuna sokulmasıyla aşağıdaki gibi dimetil tereftalat ve etilen glikol geri kazanılmaktadır.



**Şekil 2.11:** PET'in alkolizi (metanolizi).

Alkoliz reaksiyonu, 2-4 MPa arasında değişen basınç altında 185°C sıcaklıkta çinko asetat katalizörlüğünde 3 saatte gerçekleşmektedir. Ancak, geri kazanım sonucu elde edilen dimetil tereftalatın yüksek miktarda karboksil grubu içermesi nedeniyle ürünün kalitesi bozulmaktadır [17]. Dimetil tereftalat, destilasyon ile saflaştırılmasının ardından yeniden PET üretiminde kullanılabilir [20,35].

Aminoliz: PET atıkların, aminlendirme ajanı olarak primer ve sekonder aminlerin kullanıldığı geri kazanım reaksiyonudur. Bu yöntem, diğer yöntemlere oranla daha az kullanılmaktadır. Aminoliz reaksiyonu genellikle metilamin, etilamin ve etanolaminin varlığında, 20-100°C arasındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmektedir [20,35]. Ayrıca, aminlendirme vasıtası olarak allil amin, hidrazin, morfolin ve poliamin gibi farklı aminler de kullanılmaktadır [40].

Amonoliz: Atık PET'in amonoliz reaksiyonu, amonyak kullanılarak tereftalamid ve etilen glikol veren bir reaksiyondur [41]. 2 MPa basınç altında, 120-180°C sıcaklık aralığında ve 1-7 saatlik sürelerde gerçekleştirilir. Reaksiyonun verimi %90'dan, elde edilen ürünün saflığı ise %99'dan fazladır [17].

Tereftalamid, etilen glikol içerisinde çözünmediğinden bir filtrasyon işlemi ile etilen glikolden ayrılarak toz halinde tereftalamid elde edilir. Daha sonra tereftalamid destile su ile yıkanıp filtrelenebilir ve kurutularak saf tereftalamid elde edilebilir [41].

### 2.1.5.4. Kuarternler Devreye Katma

Kuarternler devreye katma yöntemi, PET atıklardan ısı geri kazanımı için yapılan bir yakma işlemidir. Böylece PET atıklar yakılarak enerjilerinden yararlanılmaktadır [21]. Bu yöntemle PET atıklar yakılarak ortaya çıkan ısı çeşitli enerji türlerine çevrilmektedir. PET atıkların yakılarak enerjiye dönüştürülmesinin, yüksek kalori değerlerine rağmen çevre açısından sakıncaları bulunmaktadır. Yakma işlemi sırasında çok fazla kimyasal madde açığa çıktığından yanma gazları arıtıldıktan sonra atmosfere verilmelidir [23].

## 2.2. ALKİD REÇİNELERİ

### 2.2.1. Genel Bilgi

Alkid reçineleri, yüzey örtü ve kaplama endüstrisinin ana komponentlerinden biri olan bağlayıcıların en önemli sınıfını oluştururlar [1,42]. Yağ veya yağ asitleri ile poliasit ve poliollerin kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen ürünler olarak tanımlanırlar. Ayrıca, yağ ile modifiye edilmiş poliesterler olarak da adlandırılırlar [43].



Erimeyen, çözünmeyen, açık renkli, kırılmalı ve reçinemsiz ilk alkid 1847 yılında Berzelius tarafından tartarik asitle gliserinin reaksiyonundan hazırlanmıştır [44,45,46]. Alkid terimi ise ilk defa 1927 yılında Kienle tarafından kullanılmıştır [47].

Alkid reçinesindeki poliester zincirleri, ürüne sağlamlık ve sertlik özellikleri kazandırırken; yağ ve yağ asitleri ise reçinenin esneklik, yapışma, ucuz çözücülerde çözünme ve pigment ıslatma özelliklerini iyileştirir. Kullanılan yağ ve yağ asitlerinin miktarı ile kullanılan yağın yapısında bulunan doymamış grupların sayısı, oluşan filmin özelliklerini ve karakteristiklerini belirler. Kullanım amaçlarına göre, hammaddelerin oranları değiştirilerek istenilen özelliklere sahip alkid reçinelerinin üretimi mümkündür [48].

Yüzey kaplama endüstrisinde, alkid reçineleri diğer yüzey örtü maddeleri ile karşılaştırıldığında, daha fazla oranda kullanılmaktadırlar. Bunun en önemli sebepleri; alkid reçinelerin depolama stabiliteilerinin yüksek olması, maliyet/performans dengesi



Yağ asidinin doymamışlık derecesi yağın kuruma özelliğini belirler. Yağ asitlerindeki doymamış gruplar iyot indisi ile tayin edilir [51]. İyot indisi, 100 gram yağa katılabilen halojenin iyot cinsinden gram miktarıdır [52]. İyot indisi yükseldikçe yağın kuruma özelliği artar [48].

Yağ asitlerini yapılarına göre iki şekilde sınıflandırılabilir;

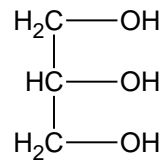
1. İçermiş oldukları doymamış grup (çifte bağ) miktarına göre;
  - Kuruyan yağlar (iyot indisi>170)
  - Yarı kuruyan yağlar (100>iyot indisi>170)
  - Kurumayan yağlar (iyot indisi<100)
2. İçermiş oldukları çifte bağların pozisyonuna göre;
  - İzole çifte bağ içeren yağ asitleri
  - Konjuge çifte bağ içeren yağ asitleri

Yağ asidinin karbon zincirinde yer alan çifte bağlar arasında bir ya da birden fazla metil grubu bulunuyorsa izole çifte bağ pozisyonu söz konusudur. Eğer çifte bağlar arasında metil grubu yoksa konjuge bağ pozisyonu söz konusudur. Çifte bağların büyük bir bölümü konjuge yapılı ise kuruma hızı artar [1].

#### **2.2.2.2.Poliol (Polihidrik Alkol)**

Polihidrik alkoller arasında etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol ve neopentil glikol kullanılan en önemli diollerdir; gliserin ve trimetilolpropan (TMP) kullanılan yaygın triollerdir; pentaeritritol ise en çok tercih edilen tetroldür [51].

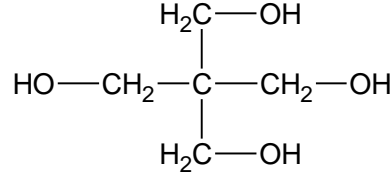
Gliserin; iki adet primer, bir adet sekonder hidroksil grubu içerir. Alkid reçinesine esneklik sağlamak için tercih edilen bir polioldür [48,53].



Gliserin

Gliserinden sonra en yaygın olarak kullanılan polioldür, pentaeritritoldür [54]. Pentaeritritol; 4 adet primer hidroksil grubuna sahiptir. Bu dört grubun aktivesi de aynı

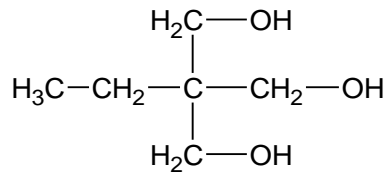
seviyededir [10]. Bu nedenle çapraz bağ oluşturarak yüksek viskoziteli, hızlı kuruyan ve su dayanımı yüksek ürünler verir. Reçineye sertlik ve parlaklık kazandırır. Kısa yağlı alkid reçine formülasyonlarında kullanıldığı zaman jelleşme eğilimini arttırdığından genellikle uzun yağlı alkid formülasyonlarında tercih edilir [55].



#### Pentaeritritol

Pentaeritritol kullanıldığında daha yüksek viskoziteli, çabuk kuruyan, sert, parlak ve dayanıklı filmler elde edilirken, gliserin kullanıldığında ise daha esnek ve daha düşük viskoziteli ürünler elde edilir. Ancak gliserin pentaeritritole göre daha ucuzdur [42].

Poliol olarak trimetilolpropan (TMP) de kullanılabilir [54]. TMP; 3 adet primer hidroksil grubuna sahiptir [48]. Hidroksil gruplarının reaktivitesi çok yüksektir. TMP, alkid proseslerinde çok hızlı reaksiyon verir [10]. Alkid reçinesine parlaklık ve dayanıklılık kazandırır. TMP kullanılarak üretilen alkidler, hava şartlarına, UV ışınlarına ve ısıya maruz kaldıklarında renk kalıcılığı ve parlaklık özelliklerini korurlar. Alkali dayanımları yüksektir. Kısa ve orta yağlı alkid formülasyonlarında kullanılırlar [48].



#### Trimetilol Propan

TMP'nin esterleşme hızı gliserine göre daha yavaştır. Ayrıca, gliserin bazlı alkid reçinelerine göre daha düşük viskoziteli alkid reçineleri elde edilir. Çözücüsüz proseslerde de pentaeritritol ve TMP, gliserine göre daha başarılı sonuçlar verir [48].

Alkid reçinelerinin üretiminde en çok kullanılan glikoller; etilen glikol, propilen glikol ve dietilen glikoldür [48,53].

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Etilen Glikol
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Propilen Glikol
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Dietilen Glikol

Reçinenin esnekliği, hidroksil grupları arasındaki mesafeden etkilenir. Örneğin, etilen glikol yerine dietilen glikol kullanıldığında, daha esnek ve daha yumuşak ürünler elde edilir [51].

### 2.2.2.3. Dibazik Asit

Dibazik asitler arasında genellikle ftalik asit izomerleri, ftalik anhidrit, maleik asit, maleik anhidrit, fumarik asit, adipik asit, sebazik asit ve süksinik asit kullanılır [9].

Ftalik anhidrit; alkid üretiminde çok kullanılan bir hammaddedir [10]. Reaksiyon sırasında daha az su çıkışı nedeniyle proses kolaylığı sağlarken ucuz olması nedeniyle de maliyeti düşürür [56]. İlk esterleşme reaksiyonu ile anhidrit halkasının açılması sayesinde reaksiyon, hızlı bir şekilde ilerleme avantajına sahiptir. Reaksiyon süresini daha kısadır [54].

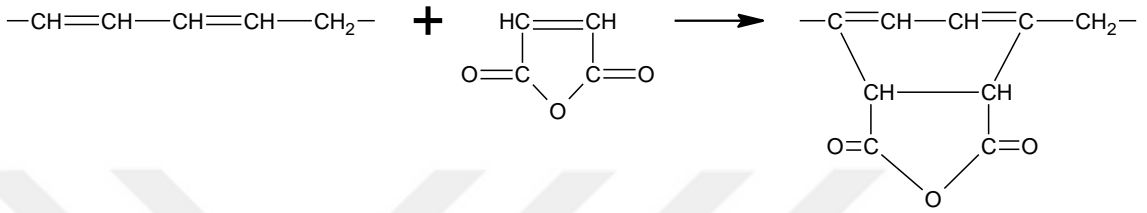
İsoftalik asit, yüksek viskozite ve çabuk kuruma sağlamak amacıyla kullanılan dibazik asittir [10]. Ayrıca, reçinenin hava şartlarına ve korozyona olan direncini arttırmak için de kullanılır [57]. Sertlik, ısı ve alkali dayanımı özelliklerini artırır. İsoftalik asitin en önemli dezavantajları, erime noktasının yüksek, çözünürlüğünün ise düşük olmasıdır [10].

Doymamış dibazik asit olarak alkid reçinesi üretiminde maleik anhidrit, maleik asit ve fumarik asit kullanılır. En yaygın olarak kullanılan maleik anhidrittir [10]. Anhidrit formunda bulunan asitler diğer asitlere göre daha kolay polimerize olur, daha stabildir ve daha az maliyetlidirler [57].

Alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan dibazik asitler, yağların yapısında bulunan çifte bağlar ile Diels Alder reaksiyonu vererek yüksek viskoziteli ve çabuk kuruyan ürünlerin elde edilmesini sağlar [48]. Alkid reçinesinin üretim sıcaklığında, başlıca iki izole bağ taşıyan yağ asitleri, izomerizasyonla konjuge hale geçerler. Konjuge çifte



bağlı yağ asitleri de maleik anhidrit gibi doymamış grup içeren dibazik asitlerle Diels Alder reaksiyonuna girerler [10].



**Şekil 2.13:** Diels Alder reaksiyonu.

Maleik asit, alkid reçinelerinin erime noktalarını oldukça yükseltir [48].

Maleik anhidrit içeren alkid formülasyonlarında, genellikle renk ve su direnci artar [51].

Alkid reçinesi formülasyonunda ftalik anhidritin %10'u yerine maleik anhidrit ile kullanıldığında, reçinenin kuruma hızı, film sertliği, renk kalitesi, alkali ve su dayanımı artar [48].

Süksinik asit, sebazik asit ve adipik asit alkid reçinesi üretiminde en çok kullanılan alifatik asitlerdir. Alifatik asitlerin karboksil grupları arasındaki zincir uzunluğu arttıkça, gliserinle daha yumuşak ürünler verirler [48]. Adipik asit gibi alifatik asitler, kısmen ftalik asit yerine kullanıldığında daha esnek filmler verir [54]. Adipik asit veya sebazik asit, lineer polimerlerin elde edilmesinde kullanılırlar. Filmlere esneklik özelliği kazandırılırlar. Alkid reçinelerine plastifiyan özellik kazandırmak amacıyla da kullanılabilirler [58].

### 2.2.3. Alkid Reçine Üretim Yöntemleri

Alkid reçinesi, asit ve alkol bileşenlerinin istenilen asit ve viskozite değerine ulaşıncaya kadar devam eden polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanır. Reaksiyonun başlangıç aşamalarında, asit değerinin düşmesi hızlı, viskozite artışı yavaştır. Reaksiyonun ilerleyen aşamalarına doğru, asit değerindeki düşüş yavaşlar.

Alkid reçinesinin hazırlanmasında, yağ ya da yağdan elde edilen yağ asidi başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Başlangıç malzemesinin yağ olduğu üretim “monoglisericid ya da alkoliz”, yağ asidi olduğu üretim ise “yağ asidi” metodu olarak ifade edilir.

Üretimde bir çözücünün kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak her iki proses de çözücülü veya çözücüsüz yöntemle gerçekleştirilebilir [51].

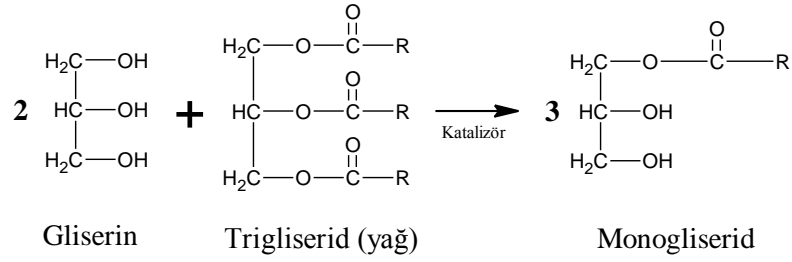
### **2.2.3.1. Monoglisericid Ve Alkoliz Metodu**

Monoglisericid yöntemi iki aşamada gerçekleşen bir prosestir [54].

Yağlar, polioller ve polibazik asitler ile birlikte ısıtıldığında, polioller sadece asitlerle tepkime verirler. Yani yağlar, esterifikasyon işlemini gerçekleştirmek için gerekli aktif gruplara sahip olmadığından dibazik asitler ya da polibazik asitler ile reaksiyon veremezler. Bu durumda, reaksiyon ortamında yağlar ve modifiye edilmemiş poliesterin olduğu heterojen bir karışım elde edilir [51,59]. Bu sorunun üstesinden gelmek için, ilk aşamada yağ yeterli miktarda polihidrik alkol ile bir katalizör varlığında 230-250°C’de gerçekleştirilen reaksiyon ile aktif hale getirilir. Yani yağın özeliği değiştirilerek, metanolde çözünen monoglisericidler oluşturulur. İlk aşamanın tamamlandığı yağın metanolde çözünmemesine karşın monoglisericidin hacminin iki katı kadar metanol içinde çözünmesinden anlaşılır [48,54].

İkinci aşamada sıcaklık 200°C’ye düşürülerek dibazik asit ilave edilir. Sıcaklık tekrar 230-250°C’ye getirildiğinde oluşan monoglisericid, dibazik asit ile esterifikasyon reaksiyonu verir. Reaksiyona istenen asit indisi ve viskozite değerine ulaşılmıncaya kadar devam edilir [54,59].

Reaksiyonda; tetraizopropil titanat, lityum hidroksit, lityum risinoleat, kalsiyum naftenat, Ca(OH)<sub>2</sub>, PbO ve NaOH gibi birçok katalizör kullanılabilir. Reaksiyon, kuruyan yağların dimerizasyonunu en aza indirmek için CO<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub> gibi inert bir gaz bulunan atmosferde gerçekleştirilir [54].



Şekil 2.14: Monogliserid oluşum reaksiyonu.

### 2.2.3.2. Yağ Asidi Metodu

Yağ asidi metodunda yağ yerine, monofonksiyonel aktif karboksil grubu içeren yağ asitleri kullanılır [59]. Yağların yerine yağ asitlerinin kullanıldığı bu yağ asidi metodunda, tepkime tek aşamada gerçekleşir.

Poliol, yağ asidi ve dibazik asit reaksiyon ortamına başlangıçta ilave edilir. Böylece, alifatik ve aromatik asitlerin esterleşme reaksiyonu 220-255°C aralığında eşzamanlı olarak gerçekleşir [54]. Reaksiyona istenilen asit indisi ve viskozite değerine ulaşıncaya kadar devam edilir [59].

Yağ asidi metodunun avantajları;

- Yağ asidi metodunda, kullanılan yağ asidi ürüne istenilen özelliği verecek şekilde seçilebilir [59].
- Poliöl bileşenlerinin seçimliliği daha fazla olduğundan, molekül ağırlığı ve reçinenin molekül ağırlığı dağılımı üzerinde daha iyi bir kontrol sağlar.
- Daha düşük asit indisi değerlerine ulaşılır ve kuruma özellikleri açısından daha avantajlı ürünler elde edilir [51].

Yağ asidi metodunun dezavantajları;

- Yağ asitleri yağlara göre daha pahalıdır.
- Saklanmaları sırasında renkleri bozulabilir ve korozyona sebep olabilirler.
- Monogliserid metoduna kıyasla; daha sert, yapışma özelliği daha kötü ve alifatik çözücülerde daha az çözünen alkid reçineleri elde edilir [59].

Üretimde bir çözücünün kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak da iki yöntem kullanılabilir. Çözücüsüz üretim yönteminde, akışkanlık sadece sıcaklığın

yükselmesiyle sağlanmaktadır. Çözücülü üretim yönteminde (azeotropik yöntem) ise, toplam şarjın ağırlıkça % 3-10'u oranında ilave edilen aromatik çözücü, hem akışkanlığı sağlamakta hem de su ile azeotrop oluşturarak suyun ortamdan uzaklaştırılıp tekrar reaktöre dönmesini sağlamaktadır. Çözücü, monoglisericid yönteminde reaksiyon ortamına monoglisericid oluşum kademesinden sonra, yağ asidi yönteminde ise başlangıçta ilave edilmektedir. Çözücü kullanımı ile homojen açık renkli ürünler elde edilmekte ve uçucu madde kayıpları azalmaktadır. Buna karşılık çözücüsüz yöntemde tesisat ve işletme maliyetleri çözücülü yöntemle kıyasla daha düşüktür [59].

#### **2.2.4. Alkid Reçine Üretimini Etkileyen Faktörler**

Esterleşme reaksiyonu tersinir bir reaksiyondur. Bu nedenle, reaksiyonda çıkan suyun uzaklaştırılma oranı, esterleşmeyi etkileyen önemli bir faktördür. Genellikle alkid reçinesinin üretiminde, reaksiyon esnasında açığa çıkan suyun uzaklaştırılması için çözücü olarak ilave edilen ksilen ile azeotrop bir karışım oluşturulur. Reaksiyon, ksilenin kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştiği için, kullanılan ksilen miktarı % 5'ten daha az olmalıdır. Bir miktar su ksilen ile birlikte soğutucuya geçer; soğutucuda yoğunlaşan su ksilenden ayrılır ve ksilen reaktöre geri döndürülür.

Reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterir. Yüksek sıcaklıklar tepkimeyi hızlandırarak tepkime süresini kısaltır. Kısa tepkime sürelerinin bazı ekonomik avantajları vardır. İşletim maliyetlerinin azalmasını ve daha fazla reaktöre yatırım yapmadan mevcut reaktörlerin üretim kapasitesinin artmasını sağlar. Böylece aynı sürelerde daha fazla alkid üretiminin gerçekleştirilmesi sağlanmış olur. Reaksiyon uzun sürelerde ve yüksek sıcaklıklarda devam ettirilirse jelleşme riski ortaya çıkar. Bu nedenle, jelleşme riski olmadan mümkün olduğu kadar yüksek bir sıcaklıkta çalışmak tercih edilir.

Alkid sentezinin kritik tarafı, reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığına karar vermektir. Reaksiyon, istenilen asit indisi ve viskozite değerine ulaşıncaya kadar tamamlanmış olur. Karboksilik asidin yok olması, asit indisini belirlemek için titrasyon ile takip edilirken molekül ağırlığı artışı ise viskozite ile takip edilir. Asit indisi ve viskozite değerine karar verilmesi biraz zaman alabilir. Bu sırada reaktör içerisindeki reaksiyon devam ettiği için asit indisi ve viskozite değişimi devam eder. Bu nedenle reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığına karar vermek önemli bir etkidir [54].

### 2.2.5. Alkid Reçinelerin Modifikasyonları

Alkid reçinelerine istenilen bazı özelliklerin kazandırılması için çeşitli modifikasyonlar uygulanabilir. Alkid reçineleri; stiren, viniltoluen, metilmetakrilat, fenolikler, epoksi, izosiyanatlar ve silikonlarla modifiye edilebilir [60].

**Tablo 2.4:** Modifiye alkid reçinelerin başlıcalarının avantajları ve dezavantajları [48,51,53,61].

MODİFİYE ALKİD REÇİNELER	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Fenolik Modifiye Alkid Reçineler (Fenol Formaldehit)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek film sertliği</li> <li>• Yüksek su ve kimyasal dayanım</li> <li>• Yüksek çözücü dayanımı</li> <li>• Üstün yapışma özelliği</li> <li>• Parlaklık</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sararmaya yatkınlık</li> <li>• Daha düşük korozyon dayanımı</li> <li>• Kırılganlık</li> </ul>
Amino Modifiye Alkid Reçineler (Melamin Formaldehit Ve Üre Formaldehit)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek Film Sertliği</li> <li>• Üstün parlaklık ve parlaklık kalıcılığı</li> <li>• Renk kalıcılığı</li> <li>• Yüksek kimyasal dayanım</li> <li>• Dış atmosfer şartlarına dayanıklılık</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kırılganlık</li> </ul>
Vinil Modifiye Alkid Reçineler (Stiren, Vinil Toluen Vb.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hızlı kuruma</li> <li>• Üstün yapışma özelliği</li> <li>• Renk kalıcılığı</li> <li>• Parlaklık</li> <li>• Yüksek film sertliği</li> <li>• Yüksek su dayanımı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük çözücü dayanımı</li> <li>• Düşük çizilme direnci</li> </ul>

**Tablo 2.4 (devam):** Modifiye alkid reçinelerin başlıcalarının avantajları ve dezavantajları [48,51,53,61].

MODİFİYE ALKİD REÇİNELER	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Üretan Modifiye Alkid Reçineler (Toluen Diizosiyanat)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Çabuk kuruma</li> <li>• Üstün yapışma özelliği</li> <li>• Üstün elastikiyet</li> <li>• Üstün aşınma dayanımı</li> <li>• Yüksek su ve kimyasal dayanımı</li> <li>• Parlaklık</li> <li>• Düşük molekül ağırlıklı alkoller dışındaki çözücülerde üstün çözünürlük</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sararma yatknılığı</li> <li>• Zayıf renk kalıcılığı</li> <li>• Düşük akışkanlık</li> <li>• Fırça ile uygulanabilirl iğinin zayıf olması</li> </ul>
Silikon Modifiye Alkid Reçineler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek ısı direnci</li> <li>• Hızlı kuruma</li> <li>• Sararmama</li> <li>• Atmosferik korozyona karşı yüksek dayanım</li> <li>• Yüksek film sertliği</li> <li>• Yüksek aşınma dayanımı</li> <li>• Parlaklık kalıcılığı</li> <li>• UV ışınlarına dayanım</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek fırınlama sıcaklığı</li> <li>• Sınırlı çözücü dayanımı</li> <li>• Pahalı fiyat</li> </ul>
Epoksi Modifiye Alkid Reçineler	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Yüksek elastikiyet</li> <li>• Parlaklık</li> <li>• Alkali ve asitlere karşı üstün direnç</li> <li>• Yüksek su dayanımı</li> <li>• Yüksek aşınma dayanımı</li> <li>• Üstün yapışma özelliği</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Çözücülerde sınırlı çözünme</li> <li>• Tebeşirlenme yatknılığı</li> </ul>

### **2.2.5.1. Alkid Reçinelerinin Vinil Bileşikleriyle Modifikasyonu İle İlgili Çalışmalar**

Alkid reçineleri parlaklık, adhezyon, asit dayanımı gibi özellikler açısından üstün reçinelerdir. Ancak uzun sürelerde kuruması ve alkali dayanımının düşük olması alkid reçinelerinin dezavantajlarından. Yapılan çalışmalar sonucunda alkid reçinelerinin sahip olduğu bu dezavantajların, reçinelerin vinil bileşikleriyle modifiye edilmesiyle iyileştiği gözlemlenmiştir. Alkid reçinelerinin vinil bileşikleriyle modifikasyonu ile ilgili olarak literatürde mevcut olan çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir.

Bu konuda 2005 yılında Saravari, Phapant ve Pimpan tarafından gerçekleştirilen çalışmada, alkid reçinelerinin maleik anhidrit-bütül metakrilat kopolimeri ile modifikasyon reaksiyonları 180°C'de 20 dakika boyunca sürekli karıştırma ile azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinelerine nötralizasyon ve seyreltme işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen reçinelere uygulanan testler sonucunda akrilik kopolimer miktarı arttıkça reçinelerin alkali dayanımlarının da arttığı gözlemlenmiştir [63].

2010 yılında Heiskanen, Jamsa, Paaajanen ve Koskimies tarafından yapılan çalışmada, kopolimerizasyon reaksiyonu 80°C'de sürekli karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Alkid reçinesi ve su içeren reaksiyon ortamına metakrilik asit, metil metakrilat ve bütül akrilat monomerleri ilave edilerek alkid-akrilik reçinesi hazırlanmıştır. Elde edilen reçinelere uygulanan testler sonucunda, alkid-akrilik reçinesinin referans reçinesine göre daha kısa kuruma zamanı ve daha iyi parlaklık değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir [64].

2014 yılında Elrebi, Mabrouk ve Boufi tarafından gerçekleştirilen çalışmada, alkid reçinesinin modifikasyonu, maleik asit-metakrilik asit kopolimeri ile alkid reçinesinin 3 boyunlu reaktöre yüklenerek sürekli karıştırılarak ısıtılması ile 180°C'de 10<sup>4</sup> Pa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona asit indisi değeri 35-45 mg KOH/g aralığına düşene kadar devam edilmiştir. Ardından sıcaklık 120°C'ye düşürülerek seyreltme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen akrilik modifiye alkid reçinesine uygulanan testler sonucunda reçinenin kuruma zamanı, parlaklık ve sertlik değerlerinde gelişme gözlemlenmiştir [65].

Bu tez kapsamında gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada ise, hazırlanan alkid reçinesi reaktöre yüklenerek azot atmosferinde sürekli karıştırma ve ısıtma sağlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 120°C'ye geldiğinde maleik asit-metakrilik asit kopolimeri ilavesine başlanmıştır. Kopolimer, 2 saat boyunca belirli zaman aralıklarında parça parça reaktöre eklenmiştir. Kopolimer ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 200°C'ye çıkarılıp su çıkışının başladığı andan itibaren örnek alınarak asit indisi tayini ile reaksiyonun ilerlemesi takip edilmiştir. Asit indisi istenilen değere düştüğünde ısıtıcı kapatılarak reaksiyon durdurulmuş ve akrilik modifiye alkid reçineleri elde edilmiştir.

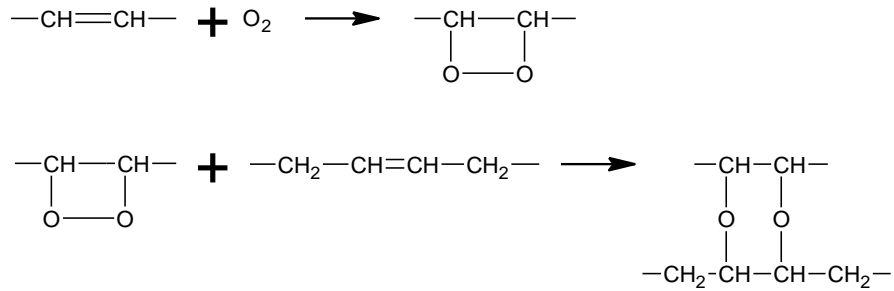
### 2.2.6. Alkid Reçinelerin Kuruma Mekanizmaları

Genellikle konjuge ve konjuge olmayan sistemlerin kurumaları ya da film oluşturmaları, çapraz bağlanmayla gerçekleşir [50].

Alkid reçinesinin kuruması peroksit veya hidroperoksitler üzerinden karışık bağlanmalarla havadaki oksijenin moleküle katılmasıyla gerçekleşir [62].

#### 2.2.6.1. Peroksit Teorisi

Oluşan peroksit bileşiği, yakınında bulunan bir yağ asidi zincirine bağlanması şu şekilde gerçekleşir [42].

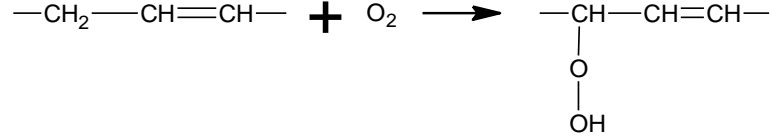


**Şekil 2.15:** Peroksit oluşumu ve yağ asidi zincirine bağlanması.



### 2.2.6.2.Hidroperoksit Teorisi

Oksijen atomu çifte bağ yerine çifte bağ yanında bulunan aktif metilen grubuna katılır [42].

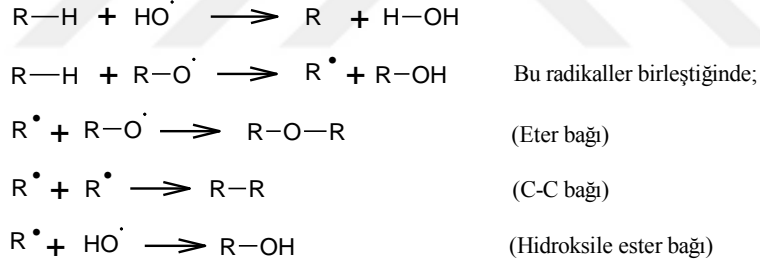


Şekil 2.16: Hidroperoksit oluşumu.

Oluşan hidroperoksit, radikallere ayrılır.

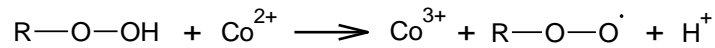
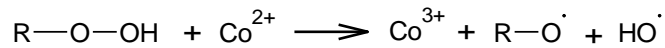


Bu radikaller, diğer bir zincire hücum ederek aşağıdaki reaksiyonları meydana getirirler [66].



Bu bağlarla polimer molekülleri üç boyutlu bir sistem ve nihayetinde bir jel meydana getirmektedir [42].

Çapraz bağlanmaya etki eden birçok faktör vardır [10]. Serbest radikallerin oluşumu, sıcaklık artışı veya kurutucu kullanımı ile hızlandırılabilir [62]. Bazı geçiş metalleri (Co, Mn, Zn) hidroperoksit oluşumu ile peroksit parçalanmasını arttırmaktadır [10].



Bu metaller kurutucu olarak adlandırılırlar. Üç tip kurutucu vardır. Bunlar;

**Primer Kurutucular:** Geçiş metallerinin oktoat, naftanat gibi organik tuzları olup en çok kullanılanları kobalt ve mangandır. Yağın % 0,005 -% 0,1 arası değişen oranlarında kullanılırlar. Direkt olarak yağın oksidasyonunu sağlarlar. Esas görevi hızlı bir yüzey kuruması sağlamaktır.

**Sekonder Kurutucular:** Kalsiyum, çinko, kurşun ve baryumun organik tuzlarıdır. Tek başlarına kullanıldıklarında oksidasyona herhangi bir katalitik etki yapamazlar. Ancak primer kurutucularla birlikte kullanıldıkları zaman oksidasyon hızının artmasını sağlarlar.

**Kondenzasyon Kurutucuları:** Genellikle zirkonyum ve alüminyum tuzları en çok kullanılanlarıdır. Polimerizasyon prosesinde koordinasyon komponentlerinin oluşumuna yardımcı olurlar. Zirkonyum derinlemesine kuruma etkisi gösterirler ve toksik olan kurşunun yerine kullanılırlar [50].

### **2.2.7. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması**

Alkid reçineleri genellikle kullanılan yağın uzunluğuna ve çeşidine göre iki şekilde sınıflandırılır.

#### **2.2.7.1. Yağ Uzunluğuna Göre**

Bir alkidin yağ yüzdesi, alkidin içindeki % yağ miktarıdır [10]. Buna göre, reçine içerisindeki yağ asidinin ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak, alkid reçineleri kısa yağlı, orta yağlı ve uzun yağlı olarak sınıflandırılır. Yağ yüzdesi %45'ten az olanlar kısa yağlı, %45-%55 arasında olanlar orta yağlı, %55-%60 arasında olanlar uzun yağlı, % 70'in üzerinde olanlar ise çok uzun yağlı alkid reçineleri olarak adlandırılırlar [51,66].

Yağ uzunluğu fazla ise alkid reçinesi daha çok yağın özelliklerini gösterir, kısa ise poliester özelliklerini gösterir [10]. Yağ uzunlukları; alkid reçinesinin ucuz çözücülerde çözünürlük, kolay pigmentasyon, renk kalıcılığı, esneklik, parlaklık, kolay sürülebilirlik, kuruma hızı ve kimyasal direnç gibi özelliklerini etkiler [10,67].

Kısa yağlı alkid reçineleri genellikle renk ve parlaklık açısından yüksek kalitede filmler verir ama düşük esneklik ve zayıf yapışma özellikleri gösterir. Mobilya boyalarında kullanılırlar.

Orta yağlı alkid reçineleri, diğer bağlayıcılar ile kombine edilebilirler. Genellikle sanayi boyalarında, hava ve fırın kurumalı boyalarda ve oto boyalarında kullanılırlar. Uzun yağ alkid reçineleri ise; esneklik, pigment dispersiyonu, reolojik özellikler ve depolama stabilitesi açısından genellikle diğer reçinelere göre daha üstündür. Çoğunlukla dekoratif boyalarda kullanılırlar [48,51].

#### ***2.2.7.2.Yağın Yapısına Göre***

Alkid reçineleri kullanılan yağın yapısına göre, okside olan ve okside olmayan alkid reçineleri olarak ikiye ayrılır [57]. Yağın yapısında bulunan yağ asidinin çeşidi alkid reçinesinin özelliklerini belirler. Kullanılan yağ asidinin yapısında bulunan doymamış grupların sayısına göre yağlar; kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlar olarak üçe ayrılırlar [51].

Okside olan alkid reçineleri, yarı kuruyan ve kuruyan yağları içerir. Bu yağların yapısında bulunan doymamış gruplar havadaki oksijen ile reaksiyona girerek film oluştururlar.

Okside olmayan alkid reçineleri ise kurumayan yağları içerir. Yani kullanılan yağ, yapısında doymamış grup içermez. Oksidasyon ile film oluşturma özellikleri yoktur [48].

**Tablo 2.5:** Yağ uzunluğu ve yağ yapısına göre alkidin özellikleri [51].

Yağ Çeşidi	Yağ Uzunluğu (%)	Örnek Yağlar	Özellikleri
Okside olan	$\geq 60$	Keten tohumu, soya, ağaç yağı asitleri; kurutulmuş hint yağı	Alifatik çözücülerde çözünürlük İyi derecede kuruma Esneklik Parlaklık
Okside olan	45 – 55	Keten tohumu, soya, ağaç yağı asitleri	Alifatik çözücülerde ve alifatik-aromatik çözücü karışımlarında çözünürlük İyi derecede kuruma Parlaklık
Okside olan	$\leq 45$	Keten tohumu, soya, ağaç yağı asitleri; kurutulmuş hint yağı	Aromatik çözücülerde çözünürlük Yüksek sıcaklıklarda kürlenme
Okside olmayan	40 – 60	Hindistan cevizi yağı, hint yağı, kurutulmuş hint yağı	Alifatik-aromatik çözücü karışımlarında çözünürlük termoplastik polimerler için plastifiyan olarak kullanılma
Okside olmayan	$\leq 40$	Hindistan cevizi yağı, hint yağı, kurutulmuş hint yağı	Aromatik çözücülerde çözünürlük

### 2.2.8. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları

Alkid reçineleri; düşük maliyet, hammadde fiyatlarının uygunluğu, pahalı olmayan organik çözücülerde çözünme, modifikasyonlara uygun olma, hammaddelerin kolay temin edilmesi, düşük toksisite ve düşük yüzey gerilimi gibi özellikleri sayesinde geniş kullanım alanlarına sahiptir [48,51].

Alkid reçineleri genellikle; matbaa mürekkepleri ve verniklerde, ahşap malzeme için dekoratif boya ve verniklerde, hava kurumalı ve fırın kurumalı endüstriyel boya ve verniklerde, metal dekoratif boyalarda, mobilya boya ve verniklerde kullanılırlar [48].

Uzun yağ alkidler, alifatik çözücüler içinde çözünebilir. Normal olarak fırça ile tatbik edildiklerinde, kaplama boyları, duvar boyları, deniz ve metal boyalarda kullanılır. Ayrıca, lateks boya sistemlerine katkı olarak ilave edilebilirler.

Orta yağ alkidler, alifatik-aromatik çözücü karışımlarında çözünürler. Mükemmel parlaklık, sağlamlık, esneklik gibi özelliklere sahiptir. Genellikle makine boylarında, oyuncak boylarında, araba ve mobilya cilasında kullanılırlar.

Kısa yağ alkidler ise, alifatik çözücüler içinde çözünebilir. Hava kurumalı olanlar, tek başına ya da üre ve melamin reçineleri gibi diğer reçineler ile birlikte karıştırılarak kullanılırlar. Uzun yağlı alkidlere göre daha dayanıklı, daha sert, daha parlak ve renk dayanıklılığı daha yüksek ürünler verirler. Genellikle metal ve oyuncak boylarında kullanılırlar. Havanın oksijeni ile kurumayan alkid reçineleri ise, plastifiyan olarak kullanılırlar ve adhezyon, esneklik, renk dayanımı gibi özelliklerinin iyileşmesini sağlarlar [51,66].

### 2.2.9. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları

Alkid reçinelerinin bileşimlerini hesaplamak için farklı sistemler mevcuttur. Bunlar;

- *Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite Sistemi (Fav)*, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye;
- *İhtimaliyet Sistemi (P)*, jellenmede reaksiyona giren moleküller arasında dalların birbirine bağlanma ihtimaliyetine;
- *Asit İndisi Sistemi (AN)*, jel noktasında alkidin asit indisine;
- *Ortalama Molekül Ağırlığı Sistemi (Mav)*, jel noktasında ortalama molekül ağırlığına;

- *Alkid Sabiti Sistemi (K)*, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonallığa dayanmaktadır.

Çalışmalarımızda da yararlanılan, Alkid Sabiti Sistemi (K), en geniş kullanımı olan sistemdir. Alkidler, monoasit (yağ asidi), dibazik asit, poliöl ve glikolden hazırlanmışlardır. Bu başlangıç maddelerine göre alkidlerin formülasyonu aşağıda gösterildiği gibidir [68].

**Tablo 2.6:** Alkid formülasyon hesabı 1.

Hammaddeler	$e_A$	$e_B$	F	$M_0$
Monoasit (TOFA)	$A_1$	-	1	$A_1$
Dibazik asit (Ftalik anhidrit)	$A_2$	-	2	$A_2/2$
Poliöl (Trimetilöl propan)	-	$B_3$	3	$B_3/3$
Glikol (DEG, TEG, DPG)	-	$B_2$	2	$B_2/2$

F: Fonksiyonel grup sayısı

$e_A$ : Asit ekivaleni toplamı

$M_0$ : Komponentlerin mol miktarı toplamı

$e_B$ : Baz ekivaleni toplamı

R: Baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı =  $e_B/e_A$

$$R = B_T/A_1 + A_2 \quad (B_T = B_3 + B_2)$$

$$A_1 + A_2 + B_T = 1$$

$$A_1 + A_2 = 1/R + 1$$

$$B_T = R/R + 1$$

$$M_0 = A_1 + A_2/2 + B_3/3 + B_2/2$$

$$e_A = 1/R + 1$$

$$e_B = R/R + 1$$

$$M_0 = u/2 - t/6 + 1/2$$

**Tablo 2.7:** Alkid formülasyon hesabı 2.

Hammaddeler	e <sub>A</sub>	e <sub>B</sub>	F	M <sub>O</sub>
Monoasit (TOFA)	u	-	1	u
Dibazik asit (Ftalik anhidrit)	1/1+R - u	-	2	1/2(1+R) - u/2
Poliol (Trimetilol propan)	-	t	3	t/3
Glikol (DEG, TEG, DPG)	-	R/1+R - t	2	R/2(1+R) - t/2

$$\text{Alkid sabiti: } K = M_O/e_A$$

$$K = [(u/2 - t/6 + 1/2) / [1/(R + 1)]]$$

$$t = 3u - [6K/(1 + R)] + 3$$

### 2.2.10. Atık PET'in Depolimerizasyon Ürünlerinin Alkid Reçinelerin Üretiminde Kullanılması İle İlgili Çalışmalar

Atık PET'in depolimerizasyon ürünlerinin değerlendirilmesi ile ilgili olarak yapılan literatür araştırmasında, atık PET'in kimyasal yolla geri kazanımı ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda, atık PET'in farklı glikoller kullanılarak glikolizi [69,70,71,72], hidrolizi [20] ve eşzamanlı hidroliz-glikolizi [73] ile ilgili araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Atık PET'in depolimerizasyon ürünlerinin alkid reçinelerinin üretiminde kullanılması ile ilgili olarak literatürde mevcut olan çalışmalar ise aşağıda özetlenmiştir.

Bu konuda 2005 yılında Ertaş ve Güçlü tarafından gerçekleştirilen çalışmada, atık PET'in etilen glikol (EG) ile glikolizini atmosferik basınçta 180-190°C'de 6 saatte gerçekleştirilmiştir. PET/EG mol oranı 1/2, 1/4 ve 1/6 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünler sıcak su ile ekstrakte edilerek EG fazlası uzaklaştırılmıştır. Glikoliz ürünleri suda çözünen ve çözünmeyen ürünler olmak üzere fraksiyonlarına ayrılmıştır. Sıcak suda çözünen ürün soğuk suda tekrar kristallendirilerek ayrılmıştır. Elde edilen glikoliz ürünlerinin ayrı ayrı asit ve hidroksil indisi değerleri tayin

edilmiştir. PET'in glikoliz reaksiyonu sonucu elde edile ürünler, uzun yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmışlardır [74].

2009 yılında Güçlü ve Orbay tarafından atık PET'in eşzamanlı hidroliz-glikolizi, su ve etilen glikol kullanılarak otoklavda yüksek basınçta ksilen içerisinde 180°C'de 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün süzülerek ksilenden ayrıldıktan sonra sıcak su ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen ara ürünlerin asit ve hidroksil indisi değerleri tayin edilmiştir. Bu ara ürünler daha sonra uzun yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmışlardır [75].

Torlakoğlu ve Güçlü, 2009 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, atık PET'in glikolizini atmosfer basıncında propilen glikol (PG) kullanarak 190°C'de 6 saatte gerçekleştirmişlerdir. PET/PG molar oranı 1/2 olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen glikoliz ara ürünleri kısa yağlı alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmışlardır [76].

2010 yılında Güçlü tarafından yapılan diğer bir çalışmada, atık PET'in eşzamanlı hidroliz-glikolizi 170°C'de 1,5 saatte otoklavda yüksek basınçta ksilen içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen oligomer karışımları, su ile seyreltilebilen alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmıştır [77].

2013 yılında Acar, Bal ve Güçlü tarafından yapılan çalışmada, atık PET'in eşzamanlı aminoliz-glikolizi, etilen glikol (EG) ve dietilamin (DEtA) kullanılarak 220°C'de 3 saatte gerçekleştirilmiştir. PET/EG/DEtA molar oranı 1/2/1 ve 1/1/2 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda katı ve sıvı faz, birbirinden ayrılması için süzümüştür. Katı faz sıcak su ile ekstrakte edilerek suda çözünen ve çözünmeyen ürünler olmak üzere fraksiyonlarına ayrılmıştır. Sıcak suda çözünen ürün soğuk suda tekrar kristallendirilerek ayrılmıştır. Suda çözünen ve çözünmeyen fazlar vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen ürünlerin ayrı ayrı asit indisi, hidroksil indisi ve amin indisi değerleri tayin edilmiştir. Elde edilen aminoliz-glikoliz ürünleri kullanılarak %50 yağ içeren su ile seyreltilebilen alkid reçineleri hazırlanmıştır [78].

2013 yılında Tuna, Bal ve Güçlü tarafından yapılan çalışmada, atık PET'in hidrolizi su kullanılarak çinko asetat katalizörlüğünde 200-230°C'de 3 saatte gerçekleştirilmiştir.



PET/H<sub>2</sub>O molar oranı 1/5, 1/10 ve 1/20 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda ürün, 1 litre sıcak su ile 4 defa ekstrakte edilerek suda çözünen ve çözünmeyen fazlar olarak fraksiyonlarına ayrılmıştır. Çözünen faz soğuk suda tekrar kristallendirilerek ayrılmıştır. Daha sonra her iki faz da 30-40°C'de vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen hidroliz ürünlerin asit ve hidroksil indisi değerleri tayin edildikten sonra, bu ürünler, %60 yağ içeren alkid reçinelerin hazırlanmasında kullanılmışlardır [79].

2014 yılında Bulak ve Acar tarafından yapılan çalışmada, atık PET'in depolimerizasyonu aminoliz, aminoglikoliz ve eşzamanlı aminoliz-hidroliz reaksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Tüm reaksiyonlara çinko asetat katalizörlüğünde 220°C'de 3 saat boyunca devam edilmiştir. Reaksiyonlar sonunda reaktör oda sıcaklığına soğutulmuş ve ksilenden ayrılmıştır. Katı faz 4 kez 1 litre sıcak su ile ekstrakte edilerek suda çözünen ve çözünmeyen fazlar olarak fraksiyonlandırılmıştır. Sıcak suda çözünen ürün soğuk suda tekrar kristallendirilerek ayrılmıştır. Daha sonra her iki ürün de 30-40°C'de vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen ürünler, asit ve hidroksil indisi değerleri tayin edilerek %40-50 yağ içeren 4 komponentli alkid reçinesi hazırlanmasında kullanılmışlardır [80].

Bu tez kapsamında gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada ise, atık PET'in glikolizi, atmosferik basınçta 220-250°C'de çinko asetat katalizörlüğünde dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve dipropilen glikol (DPG) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PET/glikol mol oranları 1/3 olacak şekilde seçilmiştir. Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin asit ve hidroksil indisi değerleri tayin edilmiştir. Daha sonra bu ara ürünler, 4 komponentli %50 yağ içeren su ile seyreltilebilen akrilik modifiye alkid reçineleri üretiminde kullanılmışlardır. Elde edilen alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin özellikleri, aynı şartlarda gerçekleştirilen ve atık PET içermeyen standart reçinelerden hazırlanan filmlerin özellikleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

## 2.3.BOYALAR

### 2.3.1. Genel Bilgi

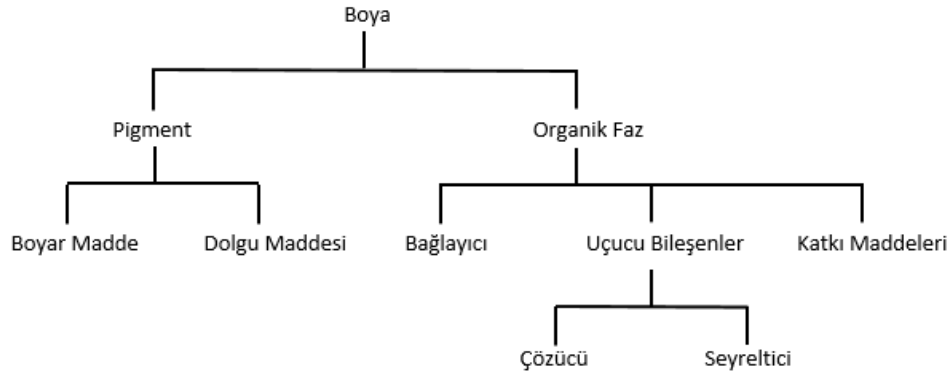
Boya, bir bağlayıcı madde ile asılı halde bulunan pigmentlerden oluşan, örtücü bir katman oluşturacak biçimde genellikle katı yüzeye uygulanan, yüzeyi fiziksel ve kimyasal etkilere karşı koruyan dekoratif bir kaplama malzemesidir [42,81]. Boyalar kısaca bağlayıcı, pigment, katkı maddesi ve çözücünden oluşan dispersiyon sistemleridir [82].

Boya endüstrisi; boyalar, vernikler, cilalar, macunlar, yalıtım kimyasalları, boya ve cila sökücüler, boya fırçası temizleyicileri gibi ürünlerin üretildiği bir endüstri dalıdır [81].

Boyalar hemen hemen bütün yüzeylere uygulanabildiğinden sanat, otomotiv, mobilya, inşaat, endüstriyel kaplamalar, tasarım, ulaşım (trafik işaretleri, şeritler), tekstil gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar [42,83].

### 2.3.2. Boya Kompozisyonu

Genel olarak boya dört ana bileşenden meydana gelmektedir. Bunlar; bağlayıcılar, pigmentler, dolgu maddeleri, çözücüler (solvent) ve diğer katkı maddeleridir. Bu bileşenler içerisinde en yüksek oranda kullanılan ve ekonomik açıdan en önemli olan bileşen bağlayıcılardır [84].



Şekil 2.17: Boya bileşenleri.

### **2.3.2.1.Bağlayıcılar**

Bağlayıcılar; içerisinde pigment ve dolgu maddelerinin homojen olarak dağıldığı, boyanın %10-%95'lik kısmını oluşturan, boyanın yüzeye yapışmasını sağlayan ve boyaya film oluşturma özelliği veren kısımdır [85]. Boyanın kuruma süresi, yapışma, esneklik, darbe dayanımı, sertlik, renk kalıcılığı ve kimyasal maddelere karşı direnç gibi özelliklerini büyük oranda kullanılan bağlayıcının cinsi ve miktarı belirler [86,87].

Bağlayıcılar kurduğunda boya filmini meydana getiren ve polimer yapısında olan reçinelerdir. Bağlayıcılara örnek olarak alkid, polyester, poliüretan, akrilik, vinil, fenolik, amino, epoksi, poliamin ve poliamid reçineler verilebilir. Bu reçineler, tek başlarına veya bir arada kullanılabilirler [85]. Bu bağlayıcı reçineler arasında, solvent bazlı boyalar için en çok kullanılanlar alkid reçineleri iken su bazlı boyalar için en çok kullanılanlar ise akrilik reçinelerdir. Günümüzde çevresel nedenlerle su bazlı kaplama çalışmalarına daha çok yer verilmektedir [88].

### **2.3.2.2.Çözücüler**

Çözücüler, boyanın uçucu kısmını oluşturan ve boyanın özelliklerinde değişiklik yapmadan boyayı incelten kimyasal maddeler olarak tanımlanırlar [89]. Boya endüstrisinde çözücüler, boyanın viskozitesini uygulama yapmak için gerekli düzeye düşürmek ve düzgün kaplama sağlamak amacıyla kullanılırlar. Çözücüler genellikle uçucu organik sıvılardır ve uygulama sonrasında film tabakasından tamamen buharlaşarak yüzeyden ayrılırlar [86]. Yakma veya solvent geri kazanım tesisleri gibi özel önlemler alınmadığı takdirde, çözücüler atmosfere yayılırlar. Bu nedenle çevrenin çözücü buharlarından korunması için, çözücü olarak organik sıvılar yerine su kullanılmaktadır.

Yüzey örtü endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan organik çözücüler; aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, alkoller ve ketonlardır [83].

### **2.3.2.3.Pigmentler**

Doğadan saflaştırılarak ya da sentetik yollarla elde edilen, bağlayıcı ve çözücüler içerisinde çözünmeyen katı taneciklerdir [90]. Boyalara; renk, örtücülük, parlaklık, fiziksel ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikler kazandırılırlar [91]. Boyaların stabilite ve kalitesindeki en önemli faktör, pigment partiküllerinin dispersiyon derecesidir [86].

Pigmentlere örnek olarak titanyum dioksit, çinko, çinko kromat ve çinko fosfat verilebilir [92]. Genellikle en yaygın olarak kullanılan pigment titanyum dioksittir [93].

Dolgu maddeleri; istenilen viskozite ve parlaklığı sağlarlar, su ve kimyasal dayanımı arttırlar. Dolgu maddelerine; talk, baryum sülfat, kalsiyum karbonat (kalsit), potasyum karbonat ve dolomit örnek olarak verilebilir [91].

#### **2.3.2.4.Katkılar**

Katkı maddeleri, çok değişik özelliklere sahip olan ve boyalara az miktarda ilave edilen kimyasallardır [89]. Boya filmlerinin özelliklerinin geliştirilmesi için genellikle küçük miktarlarda boyalara eklenirler [83].

Katkı maddeleri;

- Kurutucular
- Plastifiyanlar
- Islaticılar (dispersiyon ajanları)
- Köpük kesiciler
- Kayganlaştırıcılar
- Çökme engelleyiciler
- Ultraviyole emiciler
- Kalınlaştırıcılar

Kurutucular çeşitli organik asitlerin ve metallerin reaksiyonundan oluşan tuzlardır [86]. Kurutucular ortam sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda, alkid reçinelerin oksidatif çapraz bağlanmasını arttırıp polimerizasyonu hızlandırmak için kullanılırlar. Plastifiyanlar, ilave edildiği ürüne elastikiyet, dayanıklılık ve kolay işlenebilme özellikleri sağlar [91].

Islaticılar (dispersiyon ajanları), pigmentlerin bağlayıcı içinde dağılmasını sağlayan karışımdır [48]. Pigment kümesi içindeki pigmentler arasında bulunan elektriksel çekimler çok büyük olduğundan, bu kuvvetleri yenerek maksimum dispersiyonu sağlamak için kullanılırlar [86].

Köpük kesiciler, boya filmi üzerinde herhangi bir balıkgözü açılmasına neden olmadan köpüğü kesen kimyasallardır. Islatıcı ve diğer yüzey gerilimi düşürücü katkıları içeren solventler ve su bazlı boyaların tümü, mekanik olarak karıştırıldıklarında kalıcı köpük yapmaya yatkındırlar. Eğer bu köpük, boya filme uygulanıp kurumaya bırakılırsa filmde krater oluşumuna yol açar. Bu durum boyanın estetik görünüşünün bozulmasına ve koruyucu özelliğini azalmasına neden olur.

Kayganlaştırıcılar, boya filmi yüzeyinde kayganlık sağlayan, genel olarak polietilen wax (mum) içeren kimyasallardır.

Pigment çökmesi; pigment dispersiyonun yetersizliği, pigment tane büyüklüğü ve yapısı, pigment karışımının ve reçinenin yoğunluğu, boyanın viskozitesi ve boyanın depolama süresinin uzunluğu gibi nedenlere bağlı olarak gerçekleşebilir. Çökmeyi engellemek için en çok kullanılanlar katkı maddeleri; bentonlar, aerosiller, hint yağı ve bazı özel organik yüzey aktif kimyasallardır [48].

UV radyasyonu, kovalent bağları kırmak için yeterli enerjiye sahiptir ve polimer içerisindeki fonksiyonel gruplar tarafından emilir. Fotokimyasal bozunma, radikal oluşumu ve peroksitlerin ayrışması üzerinden gerçekleşir. Serbest radikallerin, su ve atmosferdeki oksijen ile kombinasyonu, boya filmleri için zararlı bir ortam oluşturur. Bu durum boya filminin parlaklık ve renk kaybına, tebeşirlenmesine, çatlamasına ve yüzeyden ayrılmasına sebep olur. Filmlerin bu şekilde bozulmasını önlemek için, zararlı dalga boylarını absorbe etmeyi sağlayan UV emiciler kullanılır [91].

Kalınlaştırıcılar; dolgun film, rahat sürülme ve filmin iyi yayılması gibi özellikler sağlarlar. Parlak plastik boya imal edebilmek için mutlaka özel kalınlaştırıcılar kullanmak gerekmektedir [48].

### 2.3.3. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar genel olarak dört şekilde sınıflandırılabilir.

#### 1. Bağlayıcısına Göre [89];

- Selülozik boyalar
- Akrilik boyalar
- Epoksi Boyalar
- Alkid Boyalar
- Poliüretan Boyalar
- Vinil Boyalar
- Polyester Boyalar
- Kauçuk Boyalar
- Silikon Boyalar

#### 2. Çözücüsüne Göre [89];

- Su bazlı boyalar
- Solvent bazlı boyalar

#### 3. Kuruma Mekanizmasına Göre [94];

- Hava kurumalı (Oksidasyon ile kuruma, solvent buharlaşması ile kuruma)
- Fırın kurumalı
- Reaksiyon kurumalı

#### 4. Kullanım Alanlarına Göre [89];

- İnşaat boyaları
- Metal boyaları
- Uçak boyaları
- Ahşap boyaları
- Zemin boyaları
- Gemi boyaları
- Sanat boyaları
- Gıda boyaları
- Otomobil boyaları
- Tekstil boyaları

### 2.3.4. Boya Üretimi

Boyalar su bazlı ve solvent bazlı olarak iki ana sınıfta gruplandırılmaktadır. Su bazlı boya üretiminin solvent bazlı boya üretiminden temel farkı çözücü olarak su yerine solvent kullanılmasıdır [82].

#### 2.3.4.1. Solvent Bazlı Boya Üretimi

Çözücüsü solvent olan boyalar solvent bazlı boyalardır. Solvent bazlı boyalar, kuruma için uzun sürelere ihtiyaç duyarlar. Bu boyalar kimyasal çözücülerin yardımı olmadan kolayca temizlenemediğinden çevreye zararlı yan etkileri vardır.

Solvent bazlı boyaların üretimi, reçine ve pigmentlerin yüksek hızlı karıştırıcı ile karıştırılmasıyla başlar. Bu esnada solvent ve diğer katkı maddeleri de karışıma eklenerek pigment pastası elde edilir. Elde edilen pigment pastası öğütücünden geçirilerek pigmentlerin parçalanması ve dispersiyonu sağlanır. Dispersiyon için çelik bilyeli öğütücüler kullanılır. Dispersiyon işlemi sonunda elde edilen pigment pastası kontrol edilir. Ardından gerekli pigmentler pasta içerisine eklenir, pH ve viskozite ayarları yapılır ve solventler eklenerek inceltme işlemi gerçekleştirilir. Bu aşamada katkı maddeleri ve bağlayıcılar da ilave edilir. Elde edilen ürün filtrasyon, dolum ve paketlenmeye gönderilir. Üretimde kullanılan ekipmanların içinde kalan ürün solvent ile temizlenir [81,82].

#### 2.3.4.2. Su Bazlı Boya Üretimi

Solvent bazlı boyaların içerdikleri çözücüler, yüzeye uygulanan boyanın kuruması sırasında çevreye salınmaktadır [93]. Bu durum uçucu organik bileşiklerin (VOC) ve tehlikeli hava kirleticilerin (HAP) atmosferi kirletmesine sebep olmaktadır. Boyanın daha çevresel olması için içerisindeki uçucu organik bileşik (VOC) miktarı sınırlı olmalıdır. Bu nedenle su bazlı boyalarda çözücü olarak solvent yerine su kullanılır. Bu sayede su bazlı boyalar, organik çözücülerini çok düşük seviyelerde içermektedirler [91]. Su bazlı boya üretiminde; su, pigment ve katkı maddeleri karıştırılarak boya pastası elde edilir. Elde edilen boya pastasına su bazlı boya üretiminin ilk aşaması olan dispersiyon işlemi uygulanır [95]. Dispersiyondan sonra karışıma reçine ve katkı maddeleri ilave edilir. Karışım filtrasyona gönderilir. Filtrasyon, boyaya ilave edilen toz hammaddelerin oluşturduğu partiküllerin karışımdan arındırılması işlemidir. Bu aşamadan sonra boyalar, dolum işlemi için dolum bantlarına gönderilir [86].

### **2.3.5. Boya Formülasyonu**

Formülasyon hesabında kullanılan hammaddeler; bağlayıcılar, pigmentler, dolgu malzemeleri, katkılar ve çözücülerdir [96].

Her boya tüm boya bileşenlerini içermeyebilir. Ayrıca, aynı bileşen farklı miktarlarda kullanılarak farklı özelliklere sahip boyalar da elde edilebilir. Formülasyon süreci, hammaddelerin seçimi ve bunların hangi yolla bir araya getirilmesine karar verilmesiyle başlar [91].

Geliştirilecek herhangi bir boya formülasyonu, müşteri taleplerini ve çevre yönünden belirli gereksinimleri karşılamak zorundadır. Tüm bu farklı istekleri karşılamak için, boya formülasyonunda uygun hammadde seçimi önemlidir [96].



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1.KİMYASAL MADDELER

Bütün glikoliz denemelerinde atık su şişelerinden öğütülerek elde edilen, 4-8 Mesh elek aralığında ve viskozite ortalama molekül ağırlığı 37.000 olan PET kırıntılar kullanılmıştır. Glikoliz aracı olarak kullanılan dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG), dipropilen glikol (DPG) ve katalizör olarak kullanılan çinko asetat Merck'ten temin edilmiştir. Alkid reçinelerinin hazırlanmasında kullanılan ağaç yağı asidi (TOFA), trimetilol propan (TMP) ve ftalik anhidrit sırasıyla Arizona Chemicals, Perstorp ve Sigma-Aldrich firmalarından sağlanmıştır. Kopolimer sentezi ve ürünlere uygulanan analizlerde kullanılan; ksilen, piridin, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, toluen, etanol, dietanolamin, hekzan, benzoil peroksit, metakrilik asit ve maleik asit gibi diğer tüm kimyasal maddeler de Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Bunların dışında teknik izopropil alkol ve AKPA Kimya'dan sağlanan kurutucular kullanılmıştır.

#### 3.2.DENEYSEL YÖNTEMLER

##### 3.2.1. PET'in Glikolizi

Atık PET ile dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve dipropilen glikolün (DPG) glikoliz reaksiyonları PET/glikol mol oranları 1/3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Glikoliz reaksiyonları 500 mL'lik 5 boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarına ise geri soğutucu, termometre, gaz geçirme borusu bağlanmıştır. Isıtma, Barnstead/Electrothermal marka 300 watt'lık ısıtıcı manto ile sağlanmıştır.

PET, glikol ve PET'in %1'i oranında çinko asetat katalizörü reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde, 220-250°C aralığında kullanılan glikole bağlı olarak değişen çalışma sıcaklıklarında, 6 saat boyunca reaksiyonlara devam edilmiştir. Bu

sürenin sonunda ısıtıcı kapatılarak reaksiyonlar durdurulmuş ve reaktör soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sağlandıktan sonra ürün reaktörden boşaltılarak alınmıştır.

### **3.2.2. Atık PET'in Glikoliz Ara Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Glikoliz reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlere asit indisi ve hidroksil indisi tayinleri uygulanmıştır. Glikoliz ara ürünlerinin asit ve hidroksil indisi tayin sonuçları "Bulgular" bölümünde verilmiştir.

### **3.2.3. Alkid Reçinelerinin Hazırlanması**

Çalışmanın bu aşamasında, 3 tane özelliklerin karşılaştırılması için referans, 3 tane de glikoliz reaksiyonları sonucu elde edilen ara ürünlerden olmak üzere, 4 komponentli %50 yağlı 6 farklı alkid reçinesi hazırlanmıştır.

Alkid reçinelerinin formülasyon hesabı için "K alkid sabiti" yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan alkid reçinelerinde K sabiti değeri 1,07 olarak, baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olarak tanımlanan R değeri ise 1,15 olarak belirlenmiştir.

Alkid reçinelerinin tamamı, beş boyunlu cam reaktörde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu hazırlanmıştır. Cam reaktörün ortadaki boynuna mekanik karıştırıcı diğer boyunlarına termometre, gaz geçirme borusu, Dean-Stark parçası ve bu parçanın üzerine de geri soğutucu bağlanmıştır. Geriye kalan boyun ise örnek almak için kullanılmıştır.

Karıştırma 270-280 devir/dakika hız aralığında mekanik bir karıştırıcıyla, ısıtma ise Barnstead/Electrothermal marka 300 watt'lık ısıtıcı mantoyla sağlanmıştır.

Alkid reçineleri; monoasit (yağ asidi), dibazik asit, poliol ve glikol komponentleri ile suyla azeotrop oluşturması için çözücü olarak kullanılan ksilenin ve katalizör olarak kullanılan potasyum hidroksitin cam reaktöre yüklenmesiyle gerçekleştirilen reaksiyonlarla hazırlanmıştır.

Monoasit olarak ağaç yağı asidi (TOFA), dibazik asit olarak ftalik anhidrit, poliol olarak trimetilol propan (TMP) kullanılmıştır. Glikol komponenti olarak PET'in dietilen glikol, trietilen glikol veya dipropilen glikol ile glikoliz reaksiyonları sonucu elde edilen glikoliz ara ürünlerden biri kullanılmıştır. Glikol komponenti olarak glikoliz ara ürünleri

yerine dietilen glikol, trietilen glikol veya dipropilen glikol kullanılarak da referans alkidler hazırlanmıştır.

Reaksiyonlar belirli zamanlarda alınan örneklere asit indisi tayini uygulanarak takip edilmiştir. Asit indisi değeri 40-45 mg KOH/g aralığına ulaşana kadar reaksiyonlara devam edilmiştir. Bu değere ulaşıldıktan sonra ısıtma kapatılarak reaksiyon durdurulmuştur.

#### **3.2.4. Maleik Asit-Metakrilik Asit (MA-MAA) Kopolimeri Sentezi**

Kopolimer sentez reaksiyonu, maleik asit/metakrilik asit mol oranı 0,4/0,6 olacak şekilde 5 boyunlu cam reaktörde azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarına ise termometre, gaz geçirme borusu, geri soğutucu ve damlatma hunisi bağlanmıştır. Isıtma işlemi Barnstead/Electrothermal marka 300 watt'lık ısıtıcı manto ile sağlanmıştır.

Maleik asit ve çözücü olarak kullanılan 200 mL ksilen reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ve ısıtma sağlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 95°C'ye geldiğinde içerisinde, toplam şarjın %2'si kadar benzoil peroksit çözülmüş olan, metakrilik asit damlatma hunisinden damlatılmaya başlanmıştır. Damlatma işlemine, aynı sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında damlatma sağlanarak 2 saat boyunca devam edilmiştir. Damlatma tamamlandıktan sonra 95°C'de 2 saat boyunca sadece karıştırma işlemi yapılarak reaksiyona devam edilmiştir. 2 saat sonunda ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmış ve reaktör soğumaya bırakılmıştır.

Reaktörden alınan kopolimerin hekzan ile çöktürme işlemi yapılmıştır. Çöktürme işlemi sonunda da üst kısımda kalan hekzan dekante edilerek kopolimerden ayrılmıştır. Elde edilen kopolimere asit indisi tayini ve FTIR analizi uygulanmıştır.

#### **3.2.5. Alkid Reçinelerin MA-MAA Kopolimeri İle Modifikasyonu**

Yapılan ön çalışmalar sonucunda, alkid reçinelerinin hidroksil grupları ile akrilik kopolimerin karboksil gruplarının tam reaksiyonu için gereken miktarın %40'ı optimum kopolimer miktarı olarak belirlenmiştir. Reaksiyonda kullanılacak kopolimer miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$Kopolimer Miktarı (g) = \frac{Alkid Miktarı (g)}{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi} \times 0,40 \quad (3.1)$$

Reaksiyon, orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarına ise termometre, gaz geçirme borusu, Dean-Stark parçası ve bunun üzerine geri soğutucu bağlanmış 5 boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Geriye kalan boyun ise kopolimer ilavesi ve örnek alımı için kullanılmıştır. Isıtma işlemi Barnstead/Electrothermal marka 300 watt'lık ısıtıcı manto ile sağlanmıştır.

Hazırlanan alkid reçinesi reaktöre yüklenerek azot atmosferinde sürekli karıştırma ve ısıtma sağlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Alkid reçinesinin sıcaklığı 120°C'ye geldiğinde kopolimer ilavesine başlanmıştır. Kopolimer, 2 saat boyunca belirli zaman aralıklarında porsiyonlar halinde reaktöre eklenmiştir. Kopolimer ilavesi tamamlandıktan sonra, sıcaklık 200°C'ye yükseltilmiş ve su çıkışının başladığı andan itibaren örnek alınarak asit indisi tayini ile reaksiyonun ilerlemesi takip edilmiştir. Asit indisi değeri 35-40 mg KOH/g aralığına düştüğünde ısıtıcı kapatılarak reaksiyon durdurulmuştur.

### 3.2.6. Akrilik Modifiye Alkid Reçinelerin Su İle Seyreltilmesi

Su bazlı akrilik modifiye alkid reçinelerin sentezi, 5 boyunlu cam reaktörde azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarına ise termometre, gaz geçirme borusu, geri soğutucu ve damlatma hunisi bağlanmıştır. Isıtma işlemi Barnstead/Electrothermal marka 300 watt'lık ısıtıcı manto ile sağlanmıştır.

Akrilik modifiye alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ve ısıtma sağlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 70°C'ye geldiğinde alkidin %10'u kadar dietanolamin damla damla 1 saat boyunca reaksiyon ortamına ilave edilerek alkid reçinesinin nötralizasyonu sağlanmıştır. Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde

damla damla destile su ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

### 3.2.7. Akrilik Modifiye Alkid Reçine Filmlerinin Hazırlanması

%60 katı madde içeren akrilik modifiye alkid reçinelerine, kimyasal ve fiziksel film özelliklerini belirlemek için %0,1 kobalt, %1 zirkonyum içerecek şekilde, % 6'luk kobalt naftenat ve % 6'luk zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Kurutucu ilave edilen reçinelerden standart test yöntemlerine uygun olarak cam ve metal plakalar üzerine 50 µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiş, teneke plakalara belirli bir açı ile reçine akıtılmış, hagedon tüplerinin reçine içerisine daldırılmasıyla da tüplerin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Ardından plakalar ve hagedon tüpleri 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanmıştır.

### 3.2.8. Su Bazlı Boya Üretimi

Alkid reçinesi içerisine, kireç önleyici, ıslatıcı, küf önleyici, antifiriz, köpük kesici, kalınlaştırıcı, asitliği düzenleyici, pigment, kalsit, talk, white sprite, soya yağı ve film yapıcı ilave edilerek, boya dispersiyon cihazı yardımıyla, su bazlı boya sentezi gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 3.1:** Su bazlı boyaların üretimi için hesaplanan boya formülasyonu.

BOYA FORMÜLASYONU	
I.KISIM	Miktar (g)
Su	220
Kireç Önleyici (Calgon)	1
Islatıcı	4
Küf Önleyici	5
Antifiriz	10
Köpük Kesici	3

**Tablo 3.1 (devam):** Su bazlı boyaların üretimi için hesaplanan boya formülasyonu.

<b>BOYA FORMÜLASYONU</b>	
<b>II.KISIM</b>	
Kalınlaştırıcı (Poliüretan Esaslı)	4
Asitliği Düzenleyici (Amonyak)	1
<b>III.KISIM</b>	
Pigment (TiO <sub>2</sub> )	60
Renkli Pigment	59
Kalsit	400
Talk	40
White Sprite	5
<b>IV.KISIM</b>	
Bağlayıcı (Alkid Reçinesi)	367
Soya Yağı	3
Film Yapıcı Katkı	5

I.kısımdaki maddeler 1400 devir/dk hızla 20 dakika boyunca, II. kısımdaki maddeler ise ikinci bir kap içerisinde karıştırılır. II. kısım, I.kısım içine ilave edilerek yine 1400 devir/dk hızla 20 dakika karıştırmaya devam edilir. Ardından III. kısımdaki maddeler ilave edilerek 2000 devir/dk hızla 40 dakika daha karıştırma işlemi yapılır. Takiben karıştırma hızı, 700 devir/dk hızına düşürülür ve IV. kısımdaki maddeler ilave edilir. Karışım bu hızla 1 saat süreyle karıştırılır.



Şekil 3.1: Su bazlı referans ve glikoliz boya ları.

### 3.2.9. Su Bazlı Boya Filmlerinin Hazırlanması

Hazırlanan su bazlı boyaya, kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için %0,1 kobalt, %1 zirkonyum olacak şekilde % 6'lık kobalt naftenat ve % 6'lık zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Kurutucu ilave edilen boya ile standart test yöntemlerine uygun olarak cam ve metal plakalar üzerine 100 µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Ardından plakalar 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanarak filmler hazırlanmıştır.

## 3.3.ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEM VE CİHAZLAR

### 3.3.1. Yöntemler

#### 3.3.1.1. Asit İndisi Tayini

0,25 g örnek 20 mL etanol-toluen (1:1) karışımında çözülerek fenolftalein indikatörlüğünde 0,1N KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Asit indisi değerleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Asit İndisi (mg KOH/g)} = \frac{56,1 \times N \times F \times S}{T} \quad (3.2)$$

N = Çözeltinin normalitesi

F = Çözeltinin faktörü

S = Çözelti sarfiyatı (mL)

T = Örnek miktarı (g)

### 3.3.1.2.Hidroksil İndisi Tayini

0,25 g örnekler küçük kapsüller içine tartılarak kapaklı şişeler içine alınmıştır. Şişelerin içerisine 127 mL asetik anhidrit ve 1 L piridinin karışımı ile hazırlanan asetillendirme reaktifinden 25'er mL ilave edilmiştir. Şişeler, ağızları sıkıca kapatılıp kaynar durumda bulunan su banyosuna yerleştirilerek 3 saat bekletilmiştir. Bu işlemler 2 adet de şahit örneği için tekrarlanmıştır. Şahit için şişelere, örnek tartımı yapılmadan sadece 25'er mL asetillendirme reaktifi ilave edilmiştir. 3 saatin sonunda şişeler su banyosundan çıkarılarak önce oda sıcaklığına soğutulmuş ardından da şilifli kapaklı erlenlere boşaltılmıştır. Erlenlerin içine destile sudan hazırlanan buzlar ilave edilerek fenolftalein indikatörlüğünde 1N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Hidroksil indisi değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroksil İndisi (mg KOH/g)} = \frac{56,1 \times N \times F \times (S_{\text{şahit}} - S_{\text{örnek}})}{T} \quad (3.3)$$

N = Çözeltinin normalitesi

F = Çözeltinin faktörü

$S_{\text{şahit}}$  = Şahit için çözelti sarfıyatı (mL)

$S_{\text{örnek}}$  = Örnek için çözelti sarfıyatı (mL)

T = Örnek miktarı (g)

### 3.3.1.3.Viskozite Tayini

Alkid reçinelerinin ve su bazlı boyaların viskoziteleri “Brookfield DV2T Döner Viskozimetresi” kullanılarak tayin edilmiştir.

Ölçümler 1-50 devir/dakika hızlarda ve 18-22°C sıcaklık aralığında alınmıştır.





Şekil 3.2: Brookfield DV2T Döner Viskozimetresi ve spindle seti.

### 3.3.2. Cihazlar

#### 3.3.2.1. *Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)*

MA-MAA kopolimerinin FTIR analizinde Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model cihaz kullanılmıştır. FTIR analizleri, potasyum bromür ile seyreltilen örneklerden hazırlanan tabletlere uygulanmıştır.

#### 3.3.2.2. *Termogravimetrik Analiz (TGA)*

Su bazlı akrilik modifiye alkid reçinelerin ve su bazlı boyaların TGA analizleri, Seiko SII Exstar 6000 cihazında ölçümler alınarak yapılmıştır. Yaklaşık 5 mg örneklerle 10°C/dk ısıtma hızıyla 600°C'ye ısıtılarak hava ortamında çalışılmıştır.

### 3.3.3. Su İle Seyreltilebilir Akrilik Modifiye Alkid Reçinelerine Ve Su Bazlı Boyalara Uygulanan Yüzey Örtü Ve Yaş Boya Testleri

Hazırlanan su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi ve su bazlı boya filmlerine uygulanan fiziksel ve kimyasal testler ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir. Bu testlerden elde edilen sonuçlar Bulgular Bölümünde verilmiş, sonuçlar ise Tartışma ve Sonuç Bölümünde yorumlanmıştır.

#### 3.3.3.1. *Alkid Reçinelerine Ve Boyalara Uygulanan Fiziksel Testler*

Alkid reçine ve boya filmlerinin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla kuruma derecesi, sertlik, parlaklık, adhezyon, aşınma dayanımı ve darbe dayanımı testleri uygulanmıştır.

### Kuruma Derecesi Testi

Erichsen marka 415/E kuruma derecesi ölçüm sistemiyle DIN 53150'ye uygun olarak ölçümler alınmıştır.



**Şekil 3.3:** Erichsen marka 415/E kuruma derecesi test sistemi.

Cam plakalar üzerine çekilen filmler hem havada hem de etüv içerisinde  $150^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat bekletilerek kurutulmuş ve kuruma dereceleri tayin edilmiştir.

Bu test yönteminde 7 kuruma derecesi bulunmaktadır;

1.kuruma derecesinde yaklaşık 0,2 mm çapı olan cam kürecikler, film yüzeyine 5 cm yukarıdan bırakılmış ve 10 saniye sonra yumuşak bir fırça yardımıyla yüzeyden süpürülmüştür. Eğer cam kürecikler yüzeye yapışma olmadan kolayca süpürülebiliyorsa film 1. kuruma derecesine ulaşmış kabul edilmiştir.

2.kuruma derecesinde film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıdı üzerine 2 gramlık metal ağırlıkla 60 saniye süresince  $5\text{ g/cm}^2$  basınç uygulanmıştır. Bu süre sonunda kraft kağıdı film yüzeyine yapışmadan ayrılabiliriyorsa film 2. kuruma derecesine ulaşmış kabul edilmiştir.

3.kuruma derecesinde film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıdı üzerine 20 gramlık metal ağırlıkla 60 saniye süresince  $50\text{ g/cm}^2$  basınç uygulanmıştır. Bu süre sonunda kraft kağıdı film yüzeyine yapışmadan ayrılabiliriyorsa film 3. kuruma derecesine ulaşmış kabul edilmiştir.

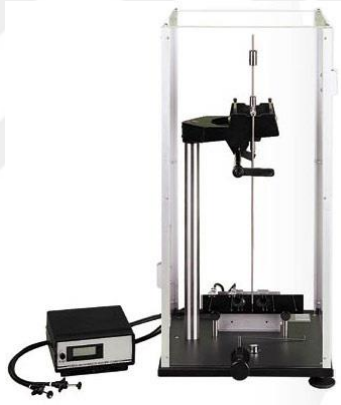
4. ve 5. kuruma derecesinde film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıdına Erichsen marka 415/E test sisteminin manivela kolu 2'ye ayarlanarak 60 saniye süresince  $500\text{ g/cm}^2$ 'lik

basınç uygulanmıştır. Bu süre sonunda kraft kağıdı film yüzeyine yapışmaz ancak iz bırakırsa film 4.kuruma derecesine, iz de bırakmazsa 5.kuruma derecesine ulaşmış kabul edilmiştir.

6. ve 7. kuruma derecesinde film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıdına Erichsen marka 415/E test sisteminin manivela kolu 20'ye ayarlanarak 60 saniye süresince 5000 g/cm<sup>2</sup>'lik basınç uygulanmıştır. Bu süre sonunda kraft kağıdı film yüzeyine yapışmaz ancak iz bırakırsa film 6.kuruma derecesine, iz de bırakmazsa 7.kuruma derecesine ulaşmış kabul edilmiştir.

### **Sertlik Testi**

Cam plakalar üzerine çekilen hava ve fırın kurumalı filmlerinin sertlik testi için DIN 53157'ye uygun olarak Sheen marka König sarkacı cihazıyla ölçümler alınmıştır.



**Şekil 3.4:** König sarkacı.

König sarkacı, iki adet parlatılmış tungsten karbür bilya ve plakanın yerleştirildiği tablanın bulunduğu destekten meydana gelmektedir. Bu testte, bilyaların film üzerinde 6°lik açı ile salınma bırakıldığı andan itibaren 3°lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre König saniyesi cinsinden ölçülmektedir. Tekrarlanabilirliğinin tespiti için de her bir film yüzeyinden 2 kez ölçüm alınmıştır.

### **Parlaklık Testi**

Cam plakalar üzerine çekilen hava ve fırın kurumalı filmlerin parlaklık testi için Sheen Mini Glossmeter cihazı ile ASTM D523 standartına göre ölçümler alınmıştır. Bu yöntemde cihaz ile plaka üzerine 60°lik açıyla ışık gönderilerek yansıyan ışığın şiddeti

parlaklık olarak ölçülür. Film yüzeyinden alınacak ölçüm öncesinde cihaz standart plaka ile kalibre edilmiştir. Ardından hava ve fırın kurumalı filmlerin ölçümleri alınmıştır.



**Şekil 3.5:** Sheen Mini Glossmeter test cihazı.

### **Adhezyon (Yapışma) Testi**

Ericson marka GS 10 model şebeke kesicisiyle ASTM D3359'a uygun olarak ölçümler alınmıştır.



**Şekil 3.6:** Ericson marka GS 10 şebeke kesici.

Cam plakalar üzerine çekilen hava kurumalı ve fırın kurumalı filmlerin yüzeylerinin, şebeke kesicisi ile enine ve boyuna çizilerek, filmlerin yüzeylerinde kareler oluşturulmasıyla adhezyon testi uygulanmıştır. Oluşturulan bu kareler bir fırça yardımıyla süpürüldükten sonra bozulmadan kalan karelerin miktarına göre adhezyon sonucu % olarak belirlenmiştir.

### **Aşınma Dayanımı Testi**

Cam plakalar üzerine çekilen hava ve fırın kurumalı filmlerin aşınma dayanımı testi Erichsen marka 2511-11 tipi cihaz yardımıyla ASTM D968 standartına uygun olarak yapılmıştır.



**Şekil 3.7:** Erichsen marka 2511-11 tipi aşınma test sistemi.

Bu testte, cihazın üstünde bulunan huniden eklenen sert kum (25 nolu elekten geçebilen ancak 30 nolu elek üzerinde kalan) 91,5 cm boyunda 29 mm iç çapında bir borudan 45°'lik açıyla cam plakalar üzerine çekilen filmler üzerine akıtılmıştır. Borunun bitiş noktası ile plaka arasındaki mesafe 3,5 cm'dir. Filmlerin aşınma dayanımları, akıtılan kumların film yüzeylerinde yaklaşık 4 mm çapında bir boşluk oluşturması için gerekli mL cinsinden kum miktarı olarak belirlenmiştir.

### **Darbe Dayanımı Testi**

Metal plakalar üzerine çekilen hava ve fırın kurumalı filmlerin darbe dayanımı testi BYK Gardner Impact Tester cihazıyla ASTM D2794 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bu test yönteminde, cihazın alt kısmında bulunan bölüme üzerinde film olan taraf alta gelecek şekilde yerleştirilen metal plakalar üzerine 1 ve 2 kg'lık silindirik ağırlıklar farklı yüksekliklerden silindirik tüp içerisinden bırakılarak film yüzeyinde meydana gelen çatlaklar ve deformasyonlar gözlemlenmiştir.



**Şekil 3.8:** BYK Gardner Impact Tester darbe dayanımı test sistemi.

### **3.3.3.2. Alkid Reçinelerine Ve Boyalara Uygulanan Kimyasal Testler**

Alkid reçine ve boya filmlerinin kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla asit, alkali, su, çözücü, tuzlu su ve çevre şartlarına dayanım testleri uygulanmıştır. Boya filmlerine ayrıca ev kimyasallarına dayanım testi kapsamında, deterjan, sabun, sıcak destile su, sirke, etil alkol ve içecek dayanımı testleri de uygulanmıştır.

#### **Alkali Dayanımı Testi**

Alkid reçine filmlerine uygulanan alkali dayanımı testi ASTM D1647 standardına uygun yapılmıştır. Dış yüzeylerine hava ve fırın kurumalı filmler uygulanan Hagedon tüpleri ağırlıkça % 3'lük NaOH çözeltisine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir.

Su bazlı boya filmlerine uygulanan alkali dayanımı testi ise ASTM D1308 standardına uygun olarak daldırma yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar yine ağırlıkça % 3'lük ve 0,1M NaOH çözeltilerine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir.

Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7. saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7. saatten sonraki kontroller ise 24., 48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### **Asit Dayanımı Testi**

Alkid reçine filmlerine uygulanan asit dayanımı testi ASTM D1647 ve ASTM D1308 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Dış yüzeylerine hava ve fırın kurumalı filmler uygulanan Hagedon tüpleri ağırlıkça % 3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir.

Su bazlı boya filmlerine uygulanan asit dayanımı testi ise ASTM D1308 standardına uygun olarak daldırma yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar yine ağırlıkça % 3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir.

Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7.saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7.saatten sonraki kontroller ise 24.,48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### **Su Dayanımı Testi**

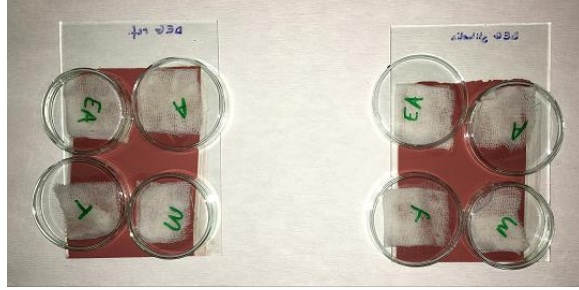
Alkid reçine filmlerine uygulanan su dayanımı testi ASTM D1647 standardına uygun olarak yapılmıştır. Teneke plakalar üzerine belirli bir açıyla akıtılan alkid reçinelerinden hazırlanan hava ve fırın kurumalı filmler oda sıcaklığında olan destile su içerisinde 18 saat bekletilmişlerdir. 18 saat sonunda filmler sudan çıkarıldıktan sonra 20. ve 60.dakikalarda filmlerin yüzeyinde meydana gelen değişiklikler gözlemlenmiştir.

Su bazlı boya filmlerine uygulanan su dayanımı testi ise ASTM D1308 standardına uygun olarak daldırma yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan cam plakalar destile su içerisine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir. Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7.saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7.saatten sonraki kontroller ise 24.,48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### **Çözücü Dayanımı Testi**

1x1 cm boyutlarındaki sargı bezi parçaları metanol, toluen, aseton ve etil asetat çözücülerinin içine daldırılıp fazlası alındıktan sonra cam plakaların yüzeylerine çekilen hava ve fırın kurumalı filmlerin üzerlerine yerleştirilmiş ve üstleri petri kaplarıyla

kapatılarak 30 dakika bekletilmiştirlerdir. Bu süre sonunda sargı bezleri kaldırılarak filmlerin yüzeylerindeki değişimler gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9: Çözücü dayanımı testi.

### Tuzlu Su Dayanımı Testi

Alkid reçine filmlerine uygulanan tuzlu suya dayanım testi ASTM D1647 ve ASTM D1308 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Dış yüzeylerine hava ve fırın kurumalı filmler uygulanan Hagedon tüpleri ağırlıkça % 5'lik NaCl çözeltilerine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir. Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7.saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7.saatten sonraki kontroller ise 24.,48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### Deterjan Dayanımı

Su bazlı boya filmlerine uygulanan deterjan dayanımı testi ASTM D1308 standardına uygun olarak daldırma yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar, 5 g/5 L konsantrasyonundaki sıvı bulaşık deterjanı çözeltisi içerisine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir. Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7.saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7.saatten sonraki kontroller ise 24.,48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### Sabun Dayanımı

Su bazlı boya filmlerine uygulanan sabun dayanımı testi ASTM D1308 standardına uygun olarak daldırma yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar, 25 g/3 L konsantrasyonundaki arap sabunu çözeltisi içerisine



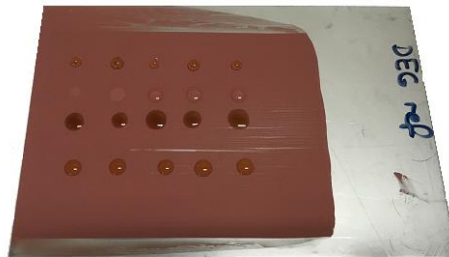
daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir. Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7.saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7.saatten sonraki kontroller ise 24.,48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### **Sıcak Destile Su Dayanımı**

Su bazlı boya filmlerine uygulanan sıcak destile su dayanımı testi ASTM D1308 standardına uygun olarak daldırma yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan cam plakalar 80°C olan sıcak destile su içerisine daldırılarak filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişiklikler 72 saat boyunca incelenmiştir. Gözlemler ilk 1 saat boyunca 15 dakikada bir, 3. saate kadar yarım saatte bir, 7.saate kadar ise saatte bir yapılmıştır. 7.saatten sonraki kontroller ise 24.,48., ve 72. saatlerde yapılmıştır.

### **İçecek Dayanımı**

Su bazlı boya filmlerine uygulanan içecek dayanım testi ASTM D1308 standardına uygun olarak spot test yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar üzerine 1'er mL çay, kahve ve kola damlatılmış ve üzerleri petri kabı ile kapatılarak 4 saat bekletilmişlerdir. İstenilen zaman aralıklarında damlalar silinerek etkiler gözlemlenmiştir. Gözlemler 15. ve 30.dakikalarda ardından da 1. saatten sonra birer saat ara ile yapılmıştır.



**Şekil 3.10:** İçecek dayanımı spot test yöntemi.

Test yönteminde kullanılan çay, 1 adet poşet çayın 100 mL kaynar destile suda 5 dakika demlenmesiyle, kahve ise 2,5 g kahvenin 100 mL kaynar destile suda çözünmesiyle hazırlanmıştır.

### **Etil Alkol Dayanımı**

Su bazlı boya filmlerine uygulanan etil alkol dayanım testi ASTM D1308 standardına uygun olarak spot test yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar üzerine 1 mL hacimce %50'lik etil alkol çözeltisi damlatılmış ve üzerleri petri kabı ile kapatılarak 4 saat bekletilmişlerdir. İstenilen zaman aralıklarında damlalar silinerek etkiler gözlemlenmiştir. Gözlemler 15. ve 30.dakikalarda ardından da 1. saatten sonra birer saat ara ile yapılmıştır.

### **Asetik Asit Dayanımı**

Su bazlı boya filmlerine uygulanan asetik asit dayanım (sirke dayanımı) testi ASTM D1308 standardına uygun olarak spot test yöntemiyle yapılmıştır. Fırın kurumalı boya filmlerinden hazırlanan metal plakalar üzerine 1 mL ağırlıkça %3'lük asetik asit çözeltisi damlatılmış ve üzerleri petri kabı ile kapatılarak 4 saat bekletilmişlerdir. İstenilen zaman aralıklarında damlalar silinerek etkiler gözlemlenmiştir. Gözlemler 15. ve 30.dakikalarda ardından da 1. saatten sonra birer saat ara ile yapılmıştır.

### **Çevre Şartlarına Dayanım Testi**

Cam plakaların üzerine çekilen hava ve fırın kurumalı filmlere uygulanan çevre şartlarına dayanım testi 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak plakalar oda sıcaklığında destile su içerisinde 18 saat bekletilmiş ardından -20°C'de 3 saat boyunca derin dondurucuda bekletilmişlerdir. Bu süre sonunda dondurucudan çıkarılan plakalar 50°C'de etüve yerleştirilerek 3 saat bekletilmişlerdir. Aynı işlemler her bir plaka için 10 kez tekrarlanmıştır. 10 set sonunda filmlerin yüzeylerinde meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir [97].

### **3.3.3.3.Su Bazlı Boyalara Uygulanan Yaş Boya Testleri**

Su bazlı boya filmlerine uygulanan yaş boya testleri ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir. Bu testlerden elde edilen sonuçlar Bulgular Bölümünde verilmiş, sonuçlar ise Tartışma ve Sonuç Bölümünde yorumlanmıştır.

### Akış Süresi Tayini

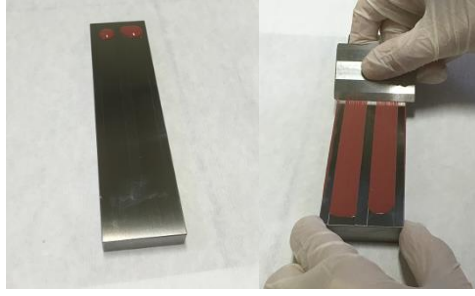
Akış süresi tayininde, ISO 2431 standardına uygun sonuç veren BYK marka “Akış Kapları” (DIN Cup) kullanılmıştır. Orifiz çapı 8 mm olan DIN cup, orifiz parmak ile kapatılarak, hava kabarcığı kalmayacak şekilde, tamamen boya ile doldurulmuştur. Orifizin açılmasıyla süre başlatılmış ve devamlılık gösteren boya akışı kesikli olduğu an süre durdurularak akış süresi saniye cinsinden ölçülmüştür.



Şekil 3.11: Akış süresi tayini.

### Pigment Partikül Büyüklüğü Tayini

Pigment partikül boyutu tayini, ASTM D1210-05 standardına uygun olarak grindometre kullanılarak yapılmıştır. Grindometreler, üzerinde farklı derinlikte (100 $\mu$ m /50 $\mu$ m /25 $\mu$ m /15 $\mu$ m) dikdörtgen şeklinde oyuk içeren 20x5 cm boyutlarında çelik bloklardır. Çalışmamızda, 100  $\mu$ 'luk grindometrenin, 100  $\mu$ m (0 Hegman) tarafına (oyuğun derin bölgesine) 1-2 mL boya damlatılmıştır ve aplikatör dik konumda tutularak sabit hızla film çekilmiş ve boyanın 0  $\mu$ m bölgesine doğru yayılması sağlanmıştır. Oluşan film şeritlerinde pigment partiküllerinin yoğun olarak görülmeye başladığı değer boyanın pigment partikül büyüklüğü olarak kabul edilmiştir. Sonuçlar  $\mu$ m ve Hegman cinsinden kaydedilmiştir.



Şekil 3.12: Tanecik büyüklüğü tayini.

### Yoğunluk Tayini

Yaş boyanın yoğunluğu, ISO 2811 standardına uygun olarak 50 mL'lik paslanmaz çelikten yapılmış yoğunluk kabı kullanılarak yapılmıştır. İlk önce yoğunluk kabının kapaklı şekilde darası alındıktan sonra boya ile tamamen doldurularak kapatılmış ve tekrar tartım alınmıştır. Aşağıdaki formüle göre boyanın yoğunluğu hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk (g/mL)} = \frac{\text{Dolu tartım (g)} - \text{Boş tartım (g)}}{\text{Kabın hacmi (mL)}} \quad (3.4)$$



Şekil 3.13: Yoğunluk tayini.

### Örtücülük Tayini

Yaş boyanın örtücülük tayini, ISO 6504 standardına uygun olarak yapılmıştır. 10,6 cm x 10,6 cm ebatlarındaki zebra kağıdın boş tartımı alındıktan sonra, kağıt üzerinde yer alan siyah ve beyaz kareler görünmeyecek şekilde, kağıt üzerine bir fırça yardımıyla boya sürülmüştür ve tekrar tartım alınmıştır. Boyanın örtücülüğü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Örtücülük (g/cm}^2\text{)} = \frac{\text{Dolu tartım (g)} - \text{Boş tartım (g)}}{\text{Boyanan yüzey alanı (cm}^2\text{)}} \quad (3.5)$$

**Katı Madde Miktarı Tayini**

Petri kaplarına belirli miktarda boya tartılmış ve 110°C'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Takiben tekrar tartım alınmış ve boya içerisindeki katı madde miktarı % katı madde cinsinden hesaplanmıştır.



## 4. BULGULAR

### 4.1. ATIK PET'İN GLİKOLİZ REAKSİYONLARI İLE İLGİLİ DENEMELER

#### Deneme 1

Bu denemede atık PET'in dietilen glikol (DEG) ile glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

PET/DEG mol oranı 1/3 olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaktöre, 288 g PET, 427,9 mL (477,54 g) dietilen glikol ve PET'in ağırlıkça %1'i oranında olacak şekilde 2,88 g çinko asetat katalizörü yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde 230°C'de 6 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen DEG glikoliz ara ürünü soğutulmuş ve reaktörden alınmıştır. Elde edilen ürünün asit ve hidroksil indisleri tayin edilmiştir. Asit indisi 6 mg KOH/g, hidroksil indisi ise 396 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Ardından hidroksil indisi değerinden yararlanılarak da DEG glikoliz ara ürününün ekivalen ağırlığı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Ekivalen Ağırlık (g/mol) = \frac{56100}{OHI} = \frac{56100}{396} = 141,7$$

#### Deneme 2

Bu denemede atık PET'in trietilen glikol (TEG) ile glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

PET/TEG mol oranı 1/3 olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaktöre, 192 g PET, 400,3 ml (450,51 g) trietilen glikol ve PET'in ağırlıkça %1'i oranında olacak şekilde 1,92 g çinko asetat katalizörü yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde 235-248°C sıcaklık aralığında 6 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen TEG glikoliz ara ürünü soğutulmuş ve reaktörden alınmıştır. Elde edilen ürünün asit ve hidroksil indisleri tayin edilmiştir. Asit indisi 4 mg KOH/g,

hidroksil indisi ise 165 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Ardından hidroksil indisi değerinden yararlanılarak da TEG glikoliz ara ürününün ekivalen ağırlığı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ekivalen Ağırlık (g/mol)} = \frac{56100}{OHI} = \frac{56100}{165} = 340$$

### Deneme 3

Bu denemede atık PET'in dipropilen glikol (DPG) ile glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

PET/TEG mol oranı 1/3 olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaktöre 192 g PET, 394,4 ml (402,51 g) dipropilen glikol ve PET'in ağırlıkça %1'i oranında olacak şekilde 1,92 g çinko asetat katalizörü reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde 227°C'de 6 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen DPG glikoliz ara ürünü soğutulmuş ve reaktörden alınmıştır. Elde edilen ürünün asit ve hidroksil indisleri tayin edilmiştir. Asit indisi 2 mg KOH/g, hidroksil indisi ise 340 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Ardından hidroksil indisi değerinden yararlanılarak da DPG glikoliz ara ürününün ekivalen ağırlığı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ekivalen Ağırlık (g/mol)} = \frac{56100}{OHI} = \frac{56100}{340} = 165$$

## 4.2.ALKİD REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER

### Deneme 4

Bu denemede atık PET'in dietilen glikol (DEG) İle glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürünlerinden alkid reçinesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Formülasyon tablosunda hesaplanan oranlara göre 112 g TOFA (yağ asidi), 56,45 g ftalik anhidrit, 55,2 g trimetilol propan, 14,5 g dietilen glikol (DEG) glikoliz ara ürünü, toplam şarjın %8'i olacak şekilde 19,052 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın

ağırlıkça % 0,1'i olacak kadar 0,238 g potasyum hidroksit reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.1:** Dietilen glikol (DEG) glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi formülasyonu.

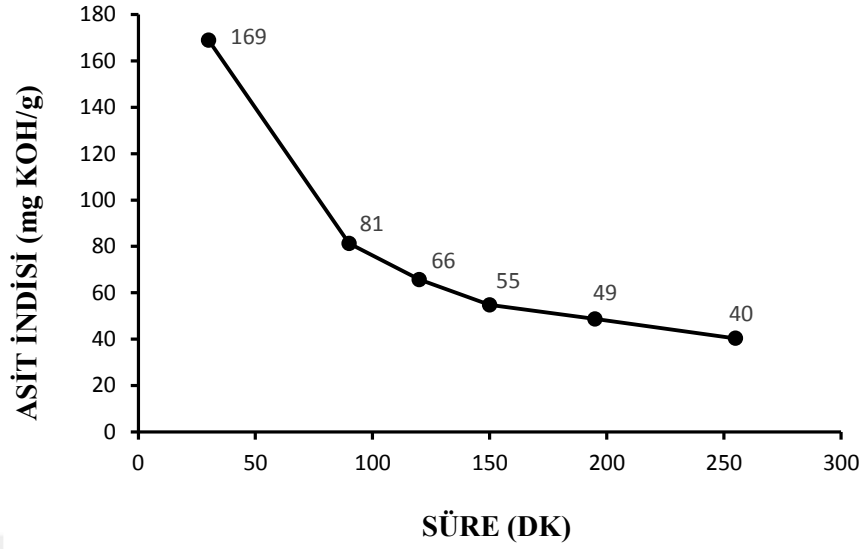
Hammaddeler	%	W	E	e <sub>A</sub>	e <sub>B</sub>	F	M <sub>0</sub>
TOFA (yağ asidi)	47,03	112	280	0,16	-	1	0,16
Ftalik anhidrit	23,70	56,45	74	0,3051	-	2	0,1526
Trimetilol propan	23,18	55,2	44,7	-	0,4940	3	0,1647
Dietilen glikol (DEG) glikoliz ara ürünü	6,09	14,5	141,69	-	0,0409	2	0,0205
<b>Toplam</b>	100	238,15		0,4651	0,5349		0,4978

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15$$

$$K = \frac{M_0}{e_A} = \frac{0,4978}{0,4651} = 1,07$$

Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra 150°C'de su çıkışının başladığı anda asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 194-198°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 40 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur. Elde edilen alkid reçinesinin hidroksil indisi tayin edilmiş ve 96 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Reçinenin viskozitesi, 3571 cP olarak bulunmuştur.





Şekil 4.1: DEG glykoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi asit indisi grafiği.

#### Deneme 5

Bu denemede dietilen glikol (DEG) referans alkid reçinesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Formülasyon tablosunda hesaplanan oranlara göre 105 g TOFA (yağ asidi), 58,3 g ftalik anhidrit, 51,85 g trimetilol propan, 9,39 g dietilen glikol (DEG), toplam şarjın %8'i olacak şekilde 17,96 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça % 0,1'i olacak kadar 0,225 g potasyum hidroksit reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2: Dietilen glikol (DEG) referans alkid reçinesi formülasyonu.

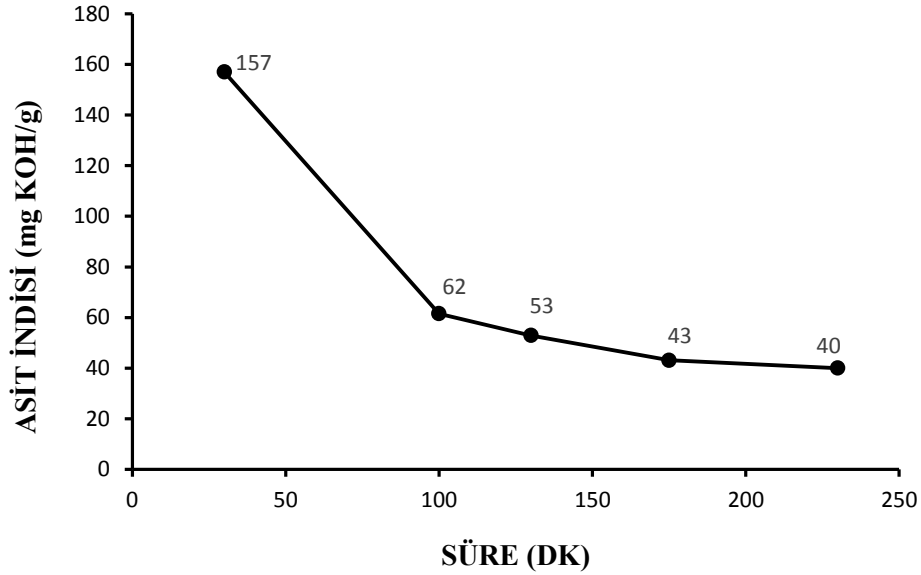
Hammaddeler	%	W	E	e <sub>A</sub>	e <sub>B</sub>	F	M <sub>o</sub>
TOFA (yağ asidi)	46,76	105	280	0,15	-	1	0,15
Ftalik anhidrit	25,97	58,3	74	0,3151	-	2	0,1576
Trimetilol propan	23,09	51,85	44,7	-	0,4640	3	0,1547
Dietilen Glikol (DEG)	4,18	9,39	53	-	0,0709	2	0,0355
<b>Toplam</b>	100	224,54		0,4651	0,5349		0,4978

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15$$

$$K = \frac{M_0}{e_A} = \frac{0,4978}{0,4651} = 1,07$$

Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra 174°C’de su çıkışının başladığı anda asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 200°C sıcaklıkta asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 40 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.

Elde edilen alkid reçinesinin hidroksil indisi tayin edilmiş ve 121 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Reçinenin viskozitesi, 3571 cP olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2: DEG referans alkid reçinesi asit indisi grafiği.

### Deneme 6

Bu denemede atık PET’in trietilen glikol (TEG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürünlerinden alkid reçinesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Formülasyon tablosunda hesaplanan oranlara göre 92,4 g TOFA (yağ asidi), 44,42 g ftalik anhidrit, 45,5 g trimetilol propan, 17,64 g trietilen glikol (TEG) glikoliz ara ürünü, toplam şarjın %8’i olacak şekilde 15,997 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça % 0,1’i olacak kadar 0,20 g potasyum hidroksit reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.3:** Trietilen glikol (TEG) glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi formülasyonu.

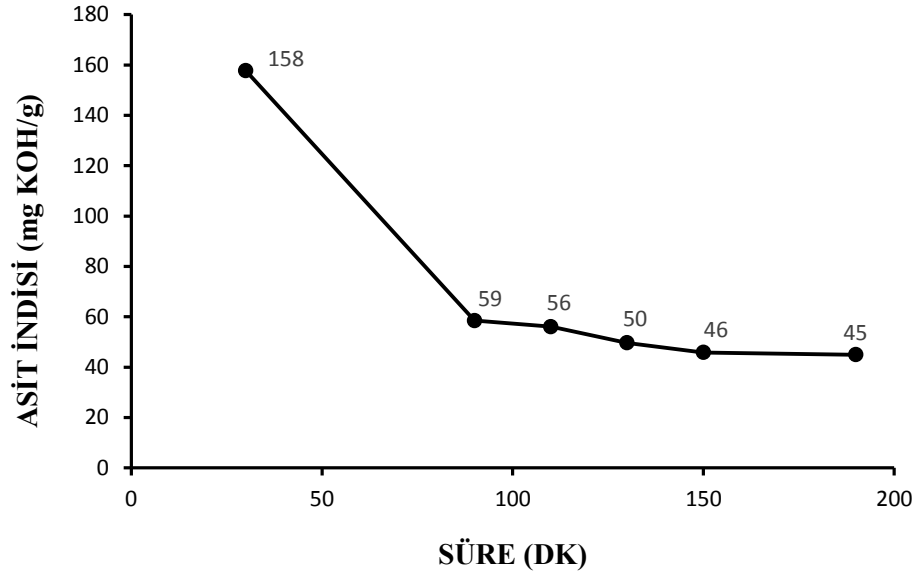
Hammaddeler	%	W	E	e <sub>A</sub>	e <sub>B</sub>	F	M <sub>0</sub>
TOFA (yağ asidi)	46,21	92,4	280	0,165	-	1	0,165
Ftalik anhidrit	22,21	44,42	74	0,3001	-	2	0,1501
Trimetilol propan	22,76	45,5	44,7	-	0,5090	3	0,1697
Trietilen glikol (TEG) glikoliz ara ürünü	8,82	17,64	340,70	-	0,0259	2	0,01230
<b>Toplam</b>	100	199,96		0,4651	0,5349		0,4978

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15$$

$$K = \frac{M_0}{e_A} = \frac{0,4978}{0,4651} = 1,07$$

Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra 148°C’de su çıkışının başladığı anda asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 190-200°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 45 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.

Elde edilen alkid reçinesinin hidroksil indisi tayin edilmiş ve 124 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Reçinenin viskozitesi, 5556 cP olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3: TEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi asit indisi grafiği.

#### Deneme 7

Bu denemede trietilen glikol (TEG) referans alkid reçinesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Formülasyon tablosunda hesaplanan oranlara göre 105 g TOFA (yağ asidi), 58,3 g ftalik anhidrit, 51,85 g trimetilol propan, 13,294 g trietilen glikol (TEG), toplam şarjın %8'i olacak şekilde 18,276 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça % 0,1'i olacak kadar 0,228 g potasyum hidroksit reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.4: Trietilen glikol (TEG) referans alkid reçinesi formülasyonu.

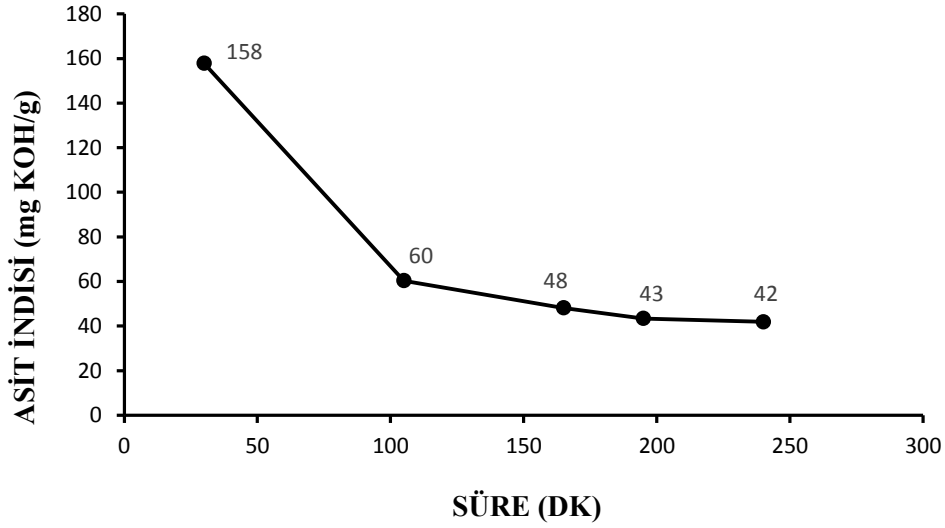
Hammaddeler	%	W	E	e <sub>A</sub>	e <sub>B</sub>	F	Mo
TOFA (yağ asidi)	45,96	105	280	0,15	-	1	0,15
Ftalik anhidrit	25,52	58,3	74	0,3151	-	2	0,1576
Trimetilol propan	22,70	51,85	44,7	-	0,4640	3	0,1547
Trietilen glikol (TEG)	5,82	13,294	75	-	0,0709	2	0,0355
<b>Toplam</b>	100	228,444		0,4651	0,5349		0,4978

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15$$

$$K = \frac{M_0}{e_A} = \frac{0,4978}{0,4651} = 1,07$$

Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra 170°C’de su çıkışının başladığı anda asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 198-206°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 42 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.

Elde edilen alkid reçinesinin hidroksil indisi tayin edilmiş ve 98 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Reçinenin viskozitesi, 7143 cP olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4: TEG referans alkid reçinesi asit indisi grafiği.

### Deneme 8

Bu denemede atık PET’in dipropilen glikol (DPG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürünlerinden alkid reçinesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Formülasyon tablosunda hesaplanan oranlara göre 112 g TOFA (yağ asidi), 56,45 g ftalik anhidrit, 55,2 g trimetilol propan, 16,85 g dipropilen glikol (DPG) glikoliz ara ürünü, toplam şarjın %8’i olacak şekilde 19,24 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça % 0,1’i olacak kadar 0,2405 g potasyum hidroksit reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.5:** Dipropilen glikol (DPG) glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi formülasyonu.

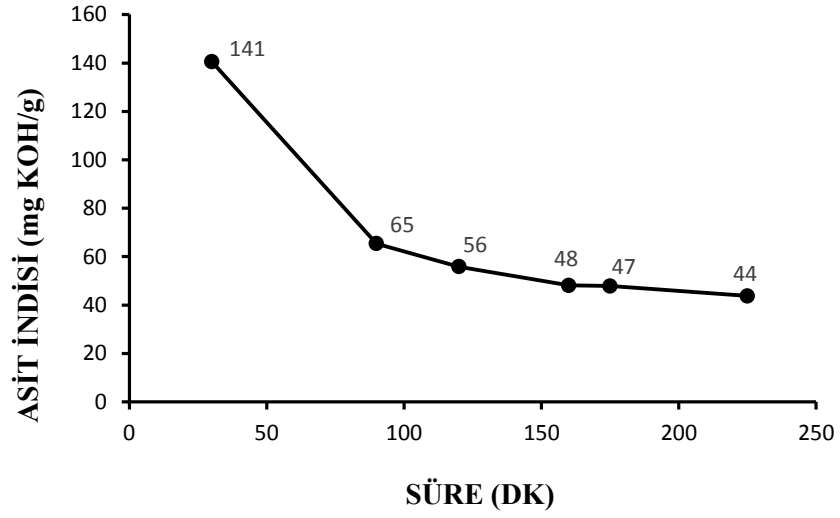
<b>Hammaddeler</b>	<b>%</b>	<b>W</b>	<b>E</b>	<b>e<sub>A</sub></b>	<b>e<sub>B</sub></b>	<b>F</b>	<b>M<sub>0</sub></b>
TOFA (yağ asidi)	46,57	112	280	0,16	-	1	0,16
Ftalik anhidrit	23,47	56,45	74	0,3051	-	2	0,1526
Trimetilol propan	22,95	55,2	44,7	-	0,4940	3	0,1647
Dipropilen glikol (DPG) glikoliz ara ürünü	7,01	16,85	164,87	-	0,0409	2	0,0205
<b>Toplam</b>	100	240,5		0,4651	0,5349		0,4978

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15$$

$$K = \frac{M_0}{e_A} = \frac{0,4978}{0,4651} = 1,07$$

Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra 154°C’de su çıkışının başladığı anda asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 186-194°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 44 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.

Elde edilen alkid reçinesinin hidroksil indisi tayin edilmiş ve 100 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Reçinenin viskozitesi, 2273 cP olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5: DPG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi asit indisi grafiği.

### Deneme 9

Bu denemede dipropilen glikol (DPG) referans alkid reçinesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Formülasyon tablosunda hesaplanan oranlara göre 105 g TOFA (yağ asidi), 58,3 g ftalik anhidrit, 51,85 g trimetilol propan, 11,875 g dipropilen glikol (DPG), toplam şarjın %8'i olacak şekilde 18,162 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça % 0,1'i olacak kadar 0,227 g potasyum hidroksit reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.6: Dipropilen glikol (DPG) referans alkid reçinesi formülasyonu.

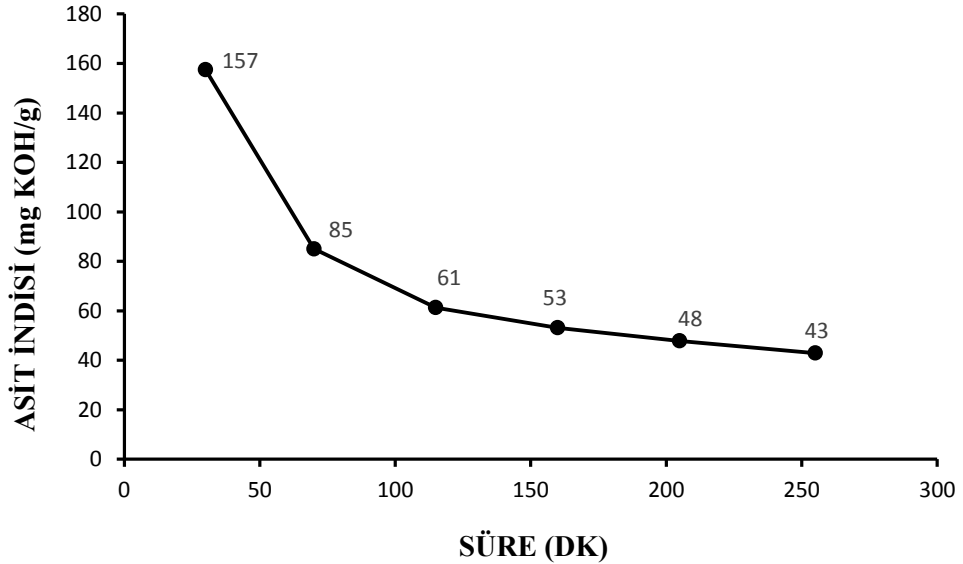
Hammaddeler	%	W	E	e <sub>A</sub>	e <sub>B</sub>	F	Mo
TOFA (yağ asidi)	46,25	105	280	0,15	-	1	0,15
Ftalik anhidrit	25,68	58,3	74	0,3151	-	2	0,1576
Trimetilol propan	22,84	51,85	44,7	-	0,4640	3	0,1547
Dipropilen glikol (DPG)	5,23	11,875	67	-	0,0709	2	0,0355
<b>Toplam</b>	100	227,025		0,4651	0,5349		0,4978

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15$$

$$K = \frac{M_0}{e_A} = \frac{0,4978}{0,4651} = 1,07$$

Reaksiyon başlatıldıktan 30 dakika sonra 166°C'de su çıkışının başladığı anda asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 194-202°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 43 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.

Elde edilen alkid reçinesinin hidroksil indisi tayin edilmiş ve 98 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Reçinenin viskozitesi, 5882 cP olarak bulunmuştur.



Şekil 4.6: DPG referans alkid reçinesi asit indisi grafiği.

### 4.3.MA-MAA KOPOLİMERİNİN SENTEZİ

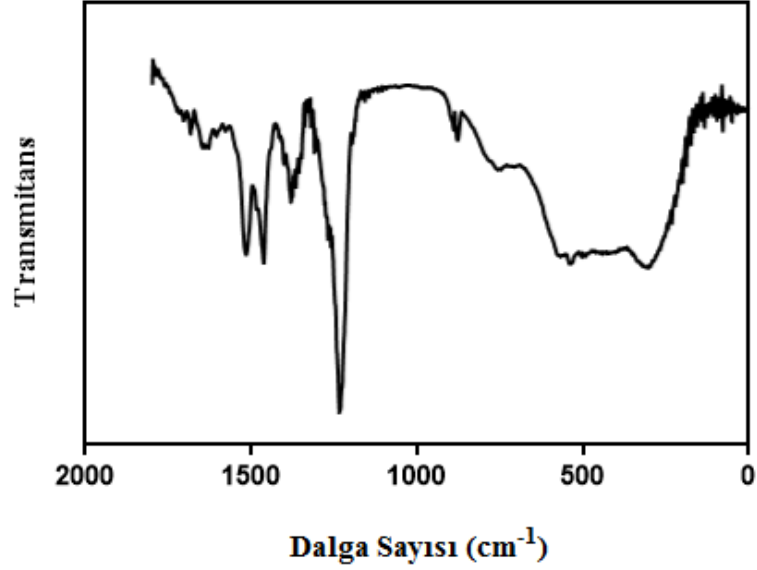
#### Deneme 10

Bu denemede MA-MAA kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

35,98 g maleik asit ve 200 mL ksilen reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ve ısıtma sağlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 95°C'ye geldiğinde toplam şarjın %2'si olacak şekilde 1,5316 g benzoil peroksit 40 mL metakrilik asit içinde çözülerek damlatma hunisinden reaksiyon ortamına belirli aralıklarla 2 saat boyunca damlatılmıştır. Damlatma tamamlandıktan sonra yine 95°C'de 2 saat boyunca sadece



karıştırma işlemi yapılarak reaksiyona devam edilmiştir. 2 saat sonunda ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmış ve reaktör soğumaya bırakılmıştır. Reaktörden alınan kopolimer hekzan ile çöktürülmüş ve dekante edilerek hekzan kopolimerden ayrılmıştır. Elde edilen kopolimerin asit indisi 739 mg KOH/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7: MA-MAA kopolimerinin FTIR analizi.

#### 4.4.AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMLER

##### Deneme 11

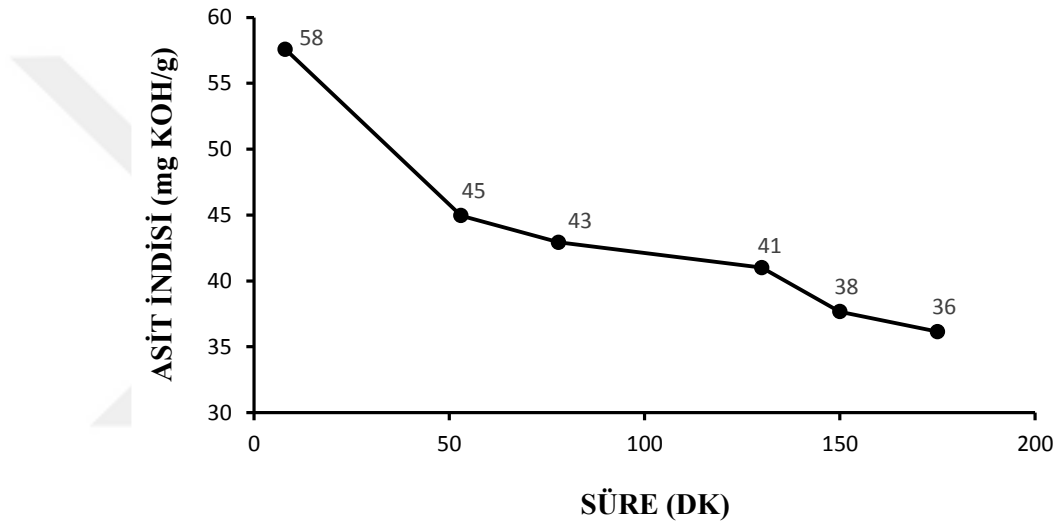
Bu denemede atık PET'in dietilen glikol (DEG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürünlerinden hazırlanan alkid reçinesinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

102,25 g alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon başlatılmıştır. 120°C sabit sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına aşağıdaki formüle göre hesaplanan miktar kadar kopolimer yavaş yavaş ilave edilmiştir.

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{\text{Alkid Miktarı (g)}}{\text{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi}} \times 0,4$$

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{102,25}{739/96} \times 0,4 = 5,3g$$

Kopolimer ilavesi tamamlandıktan 8 dakika sonra su çıkışının başladığı anda 180°C’de asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 170-180°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 36 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.



Şekil 4.8: DEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.

## Deneme 12

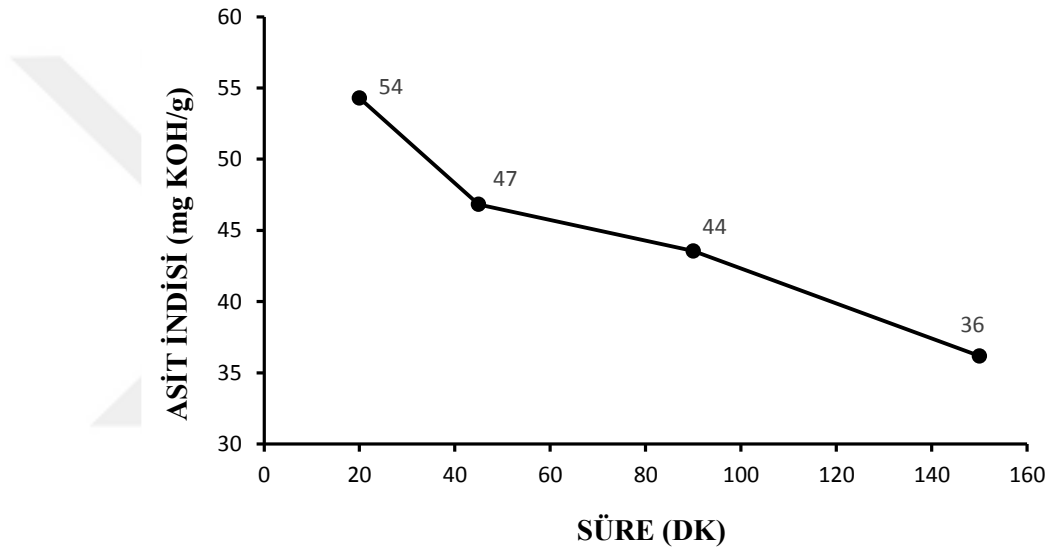
Bu denemede dietilen glikol (DEG) referans alkid reçinesinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

100,40 g alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon başlatılmıştır. 120°C sabit sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına aşağıdaki formüle göre hesaplanan miktar kadar kopolimer yavaş yavaş ilave edilmiştir.

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{\text{Alkid Miktarı (g)}}{\text{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi}} \times 0,4$$

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{100,40}{739/121} \times 0,4 = 6,6g$$

Kopolimer ilavesi tamamlandıktan 20 dakika sonra su çıkışının başladığı anda 188°C’de asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 180-200°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 37 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.



Şekil 4.9: DEG referans alkid reçinesinin modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.

### Deneme 13

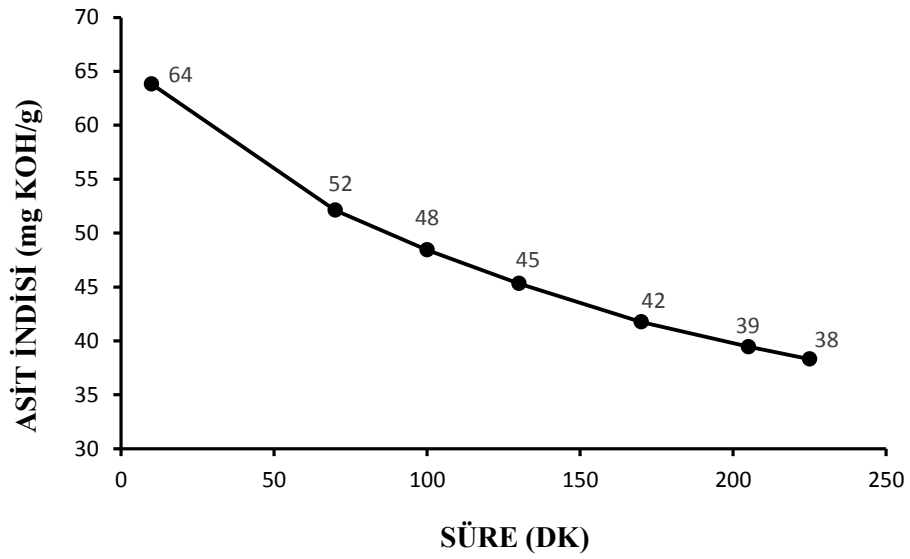
Bu denemede atık PET’in trietilen glikol (TEG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürünlerinden hazırlanan alkid reçinesinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

100,75 g alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon başlatılmıştır. 120°C sabit sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına aşağıdaki formüle göre hesaplanan miktar kadar kopolimer yavaş yavaş ilave edilmiştir.

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{\text{Alkid Miktarı (g)}}{\text{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi}} \times 0,4$$

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{100,75}{738,87/123,55} \times 0,4 = 6,74\text{g}$$

Kopolimer ilavesi tamamlandıktan 10 dakika sonra su çıkışının başladığı anda 168°C’de asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 186-192°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 38 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.



**Şekil 4.10:** TEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.

#### Deneme 14

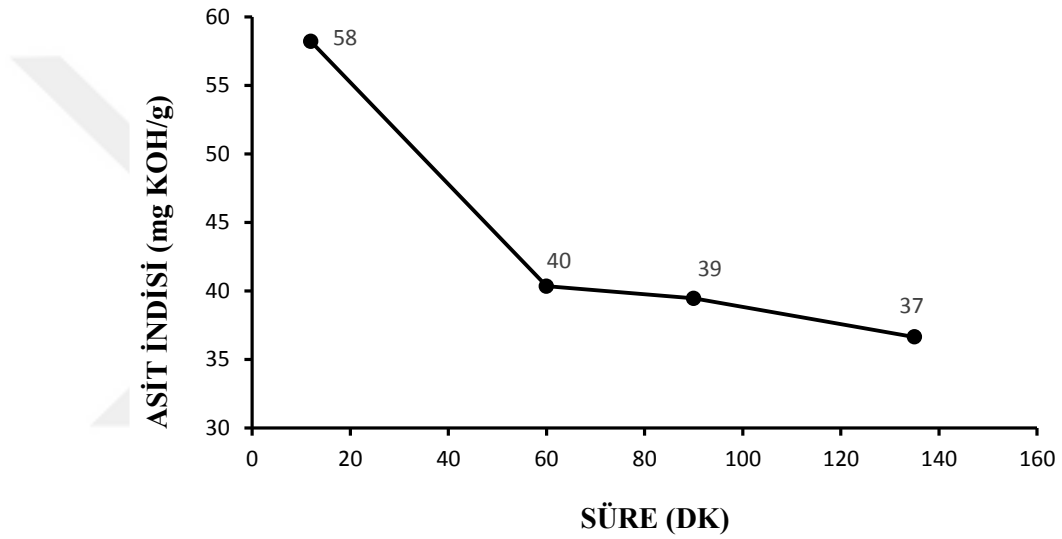
Bu denemede trietilen glikol (TEG) referans alkid reçinesinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

100,17 g alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon başlatılmıştır. 120°C sabit sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına aşağıdaki formüle göre hesaplanan miktar kadar kopolimer yavaş yavaş ilave edilmiştir.

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{\text{Alkid Miktarı (g)}}{\text{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi}} \times 0,4$$

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{100,17}{739/98} \times 0,4 = 5,3g$$

Kopolimer ilavesi tamamlandıktan 12 dakika sonra su çıkışının başladığı anda 200°C’de asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 200°C sıcaklıkta asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 37 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.



Şekil 4.11: TEG referans alkid reçinesinin modifikasyonu asit indisi grafiği.

### Deneme 15

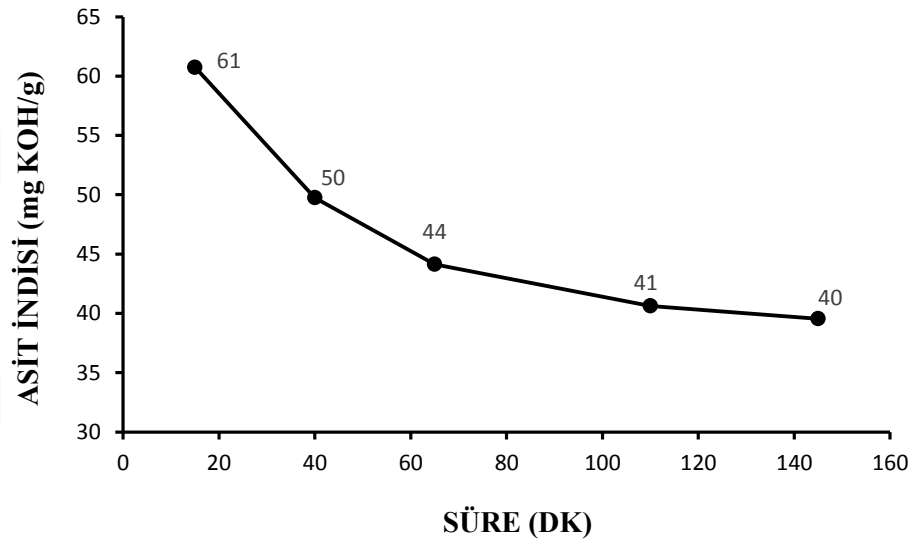
Bu denemede atık PET’in dipropilen glikol (DPG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürünlerinden hazırlanan alkid reçinesinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

106,24 g alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon başlatılmıştır. 120°C sabit sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına aşağıdaki formüle göre hesaplanan miktar kadar kopolimer yavaş yavaş ilave edilmiştir.

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{\text{Alkid Miktarı (g)}}{\text{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi}} \times 0,4$$

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{106,24}{739/100} \times 0,4 = 5,8g$$

Kopolimer ilavesi tamamlandıktan 15 dakika sonra su çıkışının başladığı anda 186°C’de asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 180-190°C sıcaklık aralığında asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 40 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.



Şekil 4.12: DPG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.

### Deneme 16

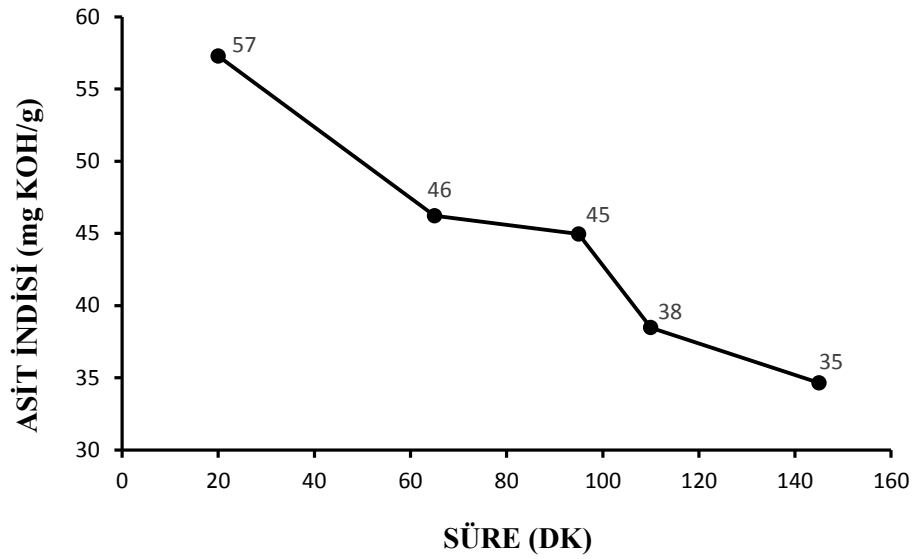
Bu denemede dipropilen glikol (DPG) referans alkid reçinesinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

100,81 g alkid reçinesi reaktöre yüklenerek sürekli karıştırma ile azot atmosferinde reaksiyon başlatılmıştır. 120°C sabit sıcaklıkta belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamına aşağıdaki formüle göre hesaplanan miktar kadar kopolimer yavaş yavaş ilave edilmiştir.

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{\text{Alkid Miktarı (g)}}{\text{Kopolimerin Asit İndisi / Alkidin Hidroksil İndisi}} \times 0,4$$

$$\text{Kopolimer Miktarı (g)} = \frac{100,81}{739/98} \times 0,4 = 5,4g$$

Kopolimer ilavesi tamamlandıktan 20 dakika sonra su çıkışının başladığı anda 190°C’de asit indisi tayini için ilk örnek alınmıştır. Ardından 190°C sıcaklıkta asit indisi istenilen değere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. Asit indisi 35 mg KOH/g değerine ulaştığında reaksiyon durdurulmuştur.



Şekil 4.13: DPG referans alkid reçinesinin modifikasyon reaksiyonu asit indisi grafiği.

#### 4.5.SU İLE SEYRELTİLEBİLİR AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER

##### Deneme 17

Bu denemede, atık PET’in DEG ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesinin seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 92,98 g DEG glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesi bulunan reaktöre alkidin %10’u olacak şekilde 9,298 g dietanolamin sıcaklık 70°C’ye geldiğinde damla damla 1 saat boyunca nötralizasyon sağlanmıştır.

Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek 23,245 g izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra 5 mL %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde damla damla 33,745 g destile su ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Filmlerin hazırlanması için 25,0443 g alkid reçinesine 0,4251 g kobalt naftenat ve 4,1508 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam, metal, teneke plakalar ve hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Plakalar ve Hagedon tüpleri 72.saat boyunca havada bekletilerek hava kurumalı filmler, 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanarak da fırın kurumalı filmler hazırlanmıştır.

Hava ve fırın kurumalı DEG glikoliz ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi (DEG-PET-AR) filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.7:** DEG-PET-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
1.saat	Dokunma kuruması
8.saat	2
13.saat	4
20.saat	6
24.saat	6
72.saat	6



**Tablo 4.8:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin fiziksel özellikleri.

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Kuruma Derecesi	6*	7
Parlaklık	37	38
Sertlik (König sn)	9	26
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	> 200 (2 kg)	> 200 (2 kg)
Aşınma (mL kum)	13000	4750

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi

Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.9 - Tablo 4.14'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.9:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin çözücü dayanımı.

<b>Çözücü</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Metanol	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Toluen	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Aseton	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Etil Asetat	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.10:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Sudan çıkınca	Beyazlanma var	Beyazlanma yok
20.dakika	Beyazlanma var	Beyazlanma yok
1.saat	Beyazlanma var	Beyazlanma yok

Not: Tüm plakalarda test sonrası yüzeyde homojen dağılmış noktasal pürüzler gözlenmiştir.

**Tablo 4.11:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Çözelti sarardı	Etkilenme yok
30.dk	Çözelti sarardı	Etkilenme yok
45.dk	Çözelti sarardı	Etkilenme yok
1.saat	Çözelti sarardı	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözelti sarardı	Etkilenme yok
2.saat	Çözelti sarardı	Etkilenme yok
2.5.saat	Çözelti sarardı	Çözelti sarardı
3.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
4.saat	Buruşma arttı	Çözelti sarardı
5.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Çözelti sarardı
6.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Buruşma başladı
7.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Buruşma başladı
24.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
72.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı	Yüzeyden tamamen ayrıldı

**Tablo 4.12:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
3.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
4.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
5.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
6.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

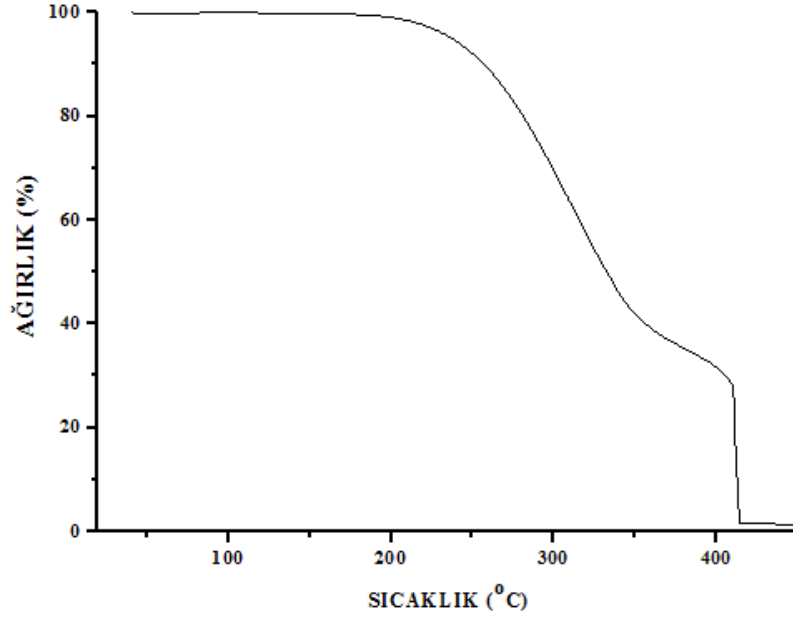
**Tablo 4.13:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
45.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.14:** Hava ve fırın kurumalı DEG-PET-AR filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Fırın kurumalı DEG glikoliz ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi filmlerinin TGA analizi Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14: DEG-PET-AR'nin TGA eğrisi.

### Deneme 18

Bu denemede dietilen glikol (DEG) referans akrilik modifiye alkid reçinesinin seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 97,19 g DEG referans akrilik modifiye alkid reçinesi bulunan reaktöre alkidin %10'u olacak şekilde 9,719 g dietanolamin sıcaklık 70°C'ye geldiğinde damla damla 1 saat boyunca nötralizasyon sağlanmıştır. Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek 24,3 g izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra 5 mL %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde damla damla 35,49 g destile su ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Filmlerin hazırlanması için 25,1034 g alkid reçinesine 0,4162 g kobalt naftenat ve 4,1517 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam, metal, teneke plakalar ve hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Plakalar ve Hagedon tüpleri 72.saat boyunca havada bekletilerek hava kurumalı filmler, 150°C’de 1 saat etüvde fırınlanarak da fırın kurumalı filmler hazırlanmıştır.

Hava ve fırın kurumalı DEG referans ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi (DEG-REF-AR) filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.16’da gösterilmiştir.

**Tablo 4.15:** Hava kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
1.saat	Dokunma kuruması
8.saat	3
13.saat	4
20.saat	6
24.saat	6
72.saat	6

**Tablo 4.16:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	6*	7
Parlaklık	31	31
Sertlik (König sn)	9	27
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	> 200 (2 kg)	> 200 (2 kg)
Aşınma (mL kum)	14000	4500

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi

Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.17 - Tablo 4.22'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.17:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Metanol	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Toluen	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Aseton	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Etil Asetat	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.18:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin su dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Sudan çıkınca	Beyazlama var	Beyazlama yok
20.dakika	Beyazlama var	Beyazlama yok
1.saat	Beyazlama var	Beyazlama yok

Not: Tüm plakalarda test sonrası yüzeyde homojen dağılmış noktasal pürüzler gözlenmiştir.

**Tablo 4.19:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
30.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
45.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.5.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
3.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
4.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
5.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
6.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Buruşma başladı
7.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Buruşma başladı
24.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
72.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı



**Tablo 4.20:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
3.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
4.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
5.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
6.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

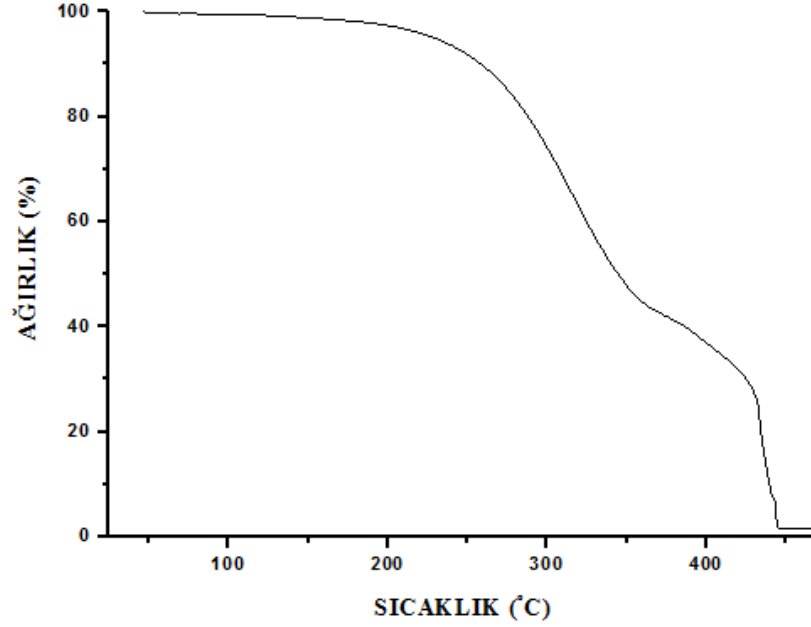
**Tablo 4.21:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
45.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.22:** Hava ve fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Fırın kurumalı DEG-REF-AR filmlerinin TGA analizi Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: DEG-REF-AR'nin TGA eğrisi.

### Deneme 19

Bu denemede atık PET'in trietilen glikol (TEG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesinin seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 94,59 g TEG glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesi bulunan reaktöre alkidin %10'u olacak şekilde 9,459 g dietanolamin sıcaklık 70°C'ye geldiğinde damla damla 1 saat boyunca nötralizasyon sağlanmıştır. Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek 23,65 g izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra 5 mL %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde damla damla 34,41 g destile su ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a

düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Filmlerin hazırlanması için 25,0132 g alkid reçinesine 0,4221g kobalt naftenat ve 4,1588 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam, metal, teneke plakalar ve hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Plakalar ve Hagedon tüpleri 72.saat boyunca havada bekletilerek hava kurumalı filmler, 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanarak da fırın kurumalı filmler hazırlanmıştır.

Hava ve fırın kurumalı TEG glikoliz ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi (TEG-PET-AR) filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.24'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.23:** Hava kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
1.saat	Dokunma kuruması
8.saat	4
13.saat	4
20.saat	6
24.saat	6
72.saat	6

**Tablo 4.24:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin fiziksel özellikleri.

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Kuruma Derecesi	6*	7
Parlaklık	36	26
Sertlik (König sn)	12	20
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	> 200 (2 kg)	> 200 (2 kg)
Aşınma (mL kum)	7000	6500

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi

Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.25 – Tablo 4.30’da gösterilmiştir.

**Tablo 4.25:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin çözücü dayanımı.

<b>Çözücü</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Metanol	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Toluen	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Aseton	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Etil Asetat	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.26:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Sudan çıkınca	Beyazlama var	Beyazlama yok
20.dakika	Beyazlama var	Beyazlama yok
1.saat	Beyazlama var	Beyazlama yok

Not: Tüm plakalarda test sonrası yüzeyde homojen dağılmış noktasal pürüzler gözlenmiştir.

**Tablo 4.27:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
30.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
45.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.5.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
3.saat	Buruşma arttı	Çözelti sarardı
4.saat	Buruşma arttı	Çözelti sarardı
5.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Çözelti sarardı
6.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden ayrılma başladı
7.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden ayrılma arttı
24.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
72.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı	Yüzeyden tamamen ayrıldı

**Tablo 4.28:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
3.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
4.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
5.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
6.saat	Filmde beyazlama başladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.29:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı.

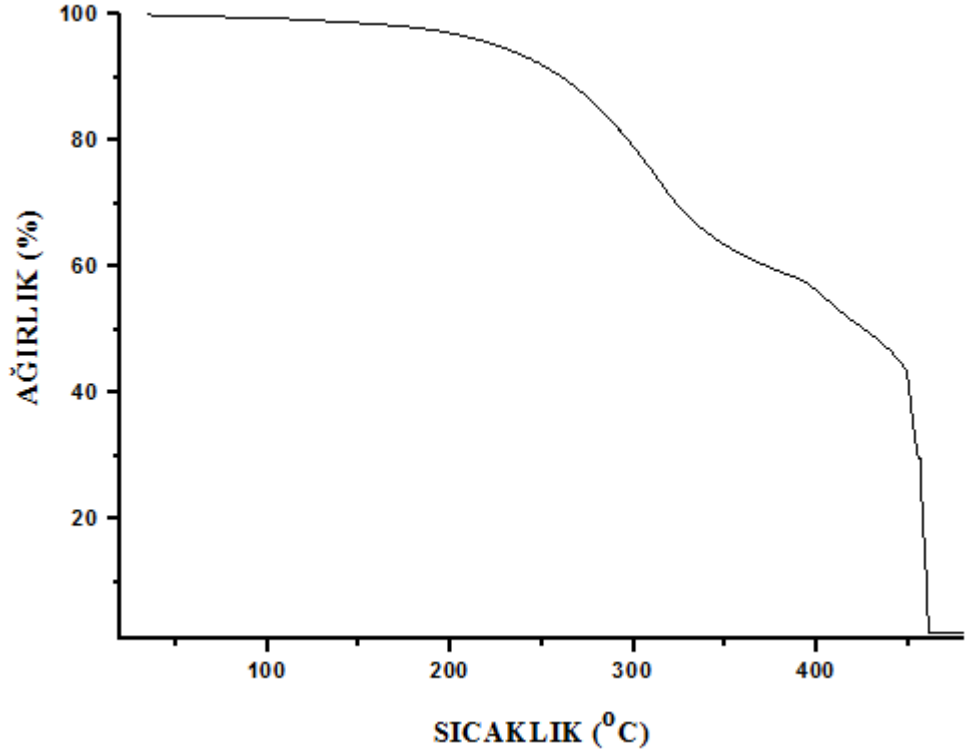
<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
45.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.30:** Hava ve fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok



Fırın kurumalı TEG-PET-AR filmlerinin TGA analizi Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16: TEG-PET-AR'nin TGA eğrisi.

## Deneme 20

Bu denemede trietilen glikol (TEG) referans akrilik modifiye alkid reçinesinin seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 95,02 g TEG referans akrilik modifiye alkid reçinesi bulunan reaktöre alkidin %10'u olacak şekilde 9,502 g dietanolamin sıcaklık 70°C'ye geldiğinde damla damla 1 saat boyunca nötralizasyon sağlanmıştır. Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek 23,755 g izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra 3 mL %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde damla damla 36,592 g destile su

ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Filmlerin hazırlanması için 25,0047 g alkid reçinesine 0,4212g kobalt naftenat ve 4,1573 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam, metal, teneke plakalar ve hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Plakalar ve Hagedon tüpleri 72.saat boyunca havada bekletilerek hava kurumalı filmler, 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanarak da fırın kurumalı filmler hazırlanmıştır.

Hava ve fırın kurumalı TEG referans ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi (TEG-REF-AR) filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.32'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.31:** Hava kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
1.saat	Dokunma kuruması
8.saat	2
13.saat	2
20.saat	2
24.saat	3
72.saat	6

**Tablo 4.32:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin fiziksel özellikleri.

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Kuruma Derecesi	6*	7
Parlaklık	33	31
Sertlik (König sn)	10	17
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	> 200 (2 kg)	> 200 (2 kg)
Aşınma (mL kum)	10000	5500

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi

Hava ve fırın kurumalı TEG TEG-REF-AR filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.33 – Tablo 4.38’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.33:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin çözücü dayanımı.

<b>Çözücü</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Metanol	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Toluen	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil Asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok

**Tablo 4.34:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Sudan çıkınca	Beyazlama var	Beyazlama yok
20.dakika	Beyazlama var	Beyazlama yok
1.saat	Beyazlama var	Beyazlama yok

Not: Tüm plakalarda test sonrası yüzeyde homojen dağılmış noktasal pürüzler gözlenmiştir.

**Tablo 4.35:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
30.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
45.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.5.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
3.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
4.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
5.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
6.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
7.saat	Çözeltide sararma	Yüzeyden ayrılma başladı
24.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
72.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Yüzeyden tamamen ayrıldı

**Tablo 4.36:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

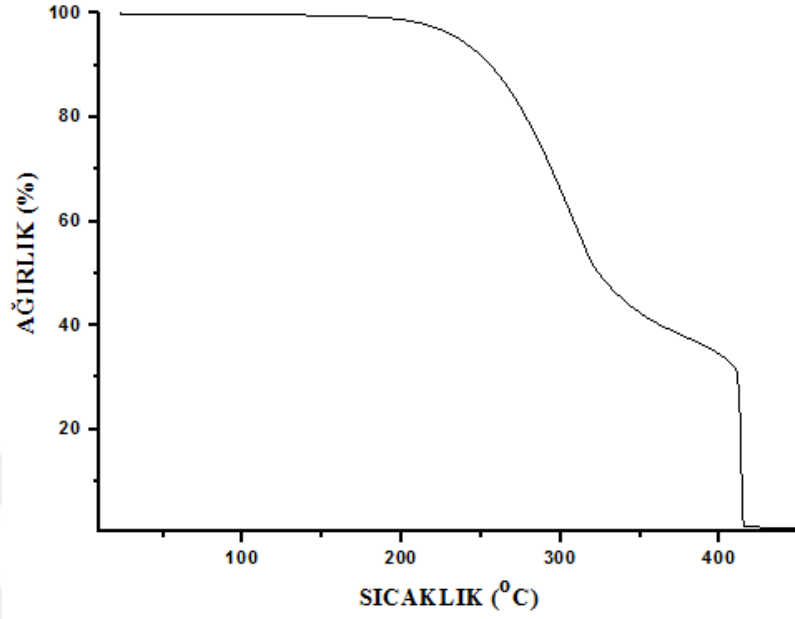
**Tablo 4.37:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
45.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.38:** Hava ve fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Fırın kurumalı TEG-REF-AR filmlerinin TGA analizi Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17: TEG-REF-AR'nin TGA eğrisi.

## Deneme 21

Bu denemede atık PET'in dipropilen glikol (DPG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesinin seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 99,83 g DPG glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesi bulunan reaktöre alkidin %10'u olacak şekilde 9,983 g dietanolamin sıcaklık 70°C'ye geldiğinde damla damla 1 saat boyunca nötralizasyon sağlanmıştır. Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek 24,96 g izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra 5 mL %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde damla damla 36,59 g destile su ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Filmlerin hazırlanması için 25,0992 g alkid reçinesine 0,4162 g kobalt naftenat ve 4,1541 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam, metal, teneke plakalar ve hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Plakalar ve Hagedon tüpleri 72.saat boyunca havada bekletilerek hava kurumalı filmler, 150°C’de 1 saat etüvde fırınlanarak da fırın kurumalı filmler hazırlanmıştır.

Hava ve fırın kurumalı DPG glikoliz ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi (DPG-PET-AR) filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.40’da gösterilmiştir.

**Tablo 4.39:** Hava kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
1.saat	Dokunma kuruması
8.saat	3
13.saat	4
20.saat	6
24.saat	6
72.saat	6

**Tablo 4.40:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	6*	7
Parlaklık	33	39
Sertlik (König sn)	9	24
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	> 200 (2 kg)	> 200 (2 kg)
Aşınma (mL kum)	11000	6000

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi



Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.41 – Tablo 4.46’da gösterilmiştir.

**Tablo 4.41:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin çözücü dayanımı.

Çözücü	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Metanol	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Aseton	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok
Etil Asetat	Yüzeyden ayrılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.42:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin su dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Sudan çıkınca	Beyazlama var	Beyazlama yok
20.dakika	Beyazlama var	Beyazlama yok
1.saat	Beyazlama var	Beyazlama yok

Not: Tüm plakalarda test sonrası yüzeyde homojen dağılmış noktasal pürüzler gözlenmiştir.

**Tablo 4.43:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
30.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
45.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.5.saat	Çözeltide sararma	Çözelti sarardı
3.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
4.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
5.saat	Buruşma arttı	Çözelti sarardı
6.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Buruşma başladı
7.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Buruşma başladı
24.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
72.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı

**Tablo 4.44:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

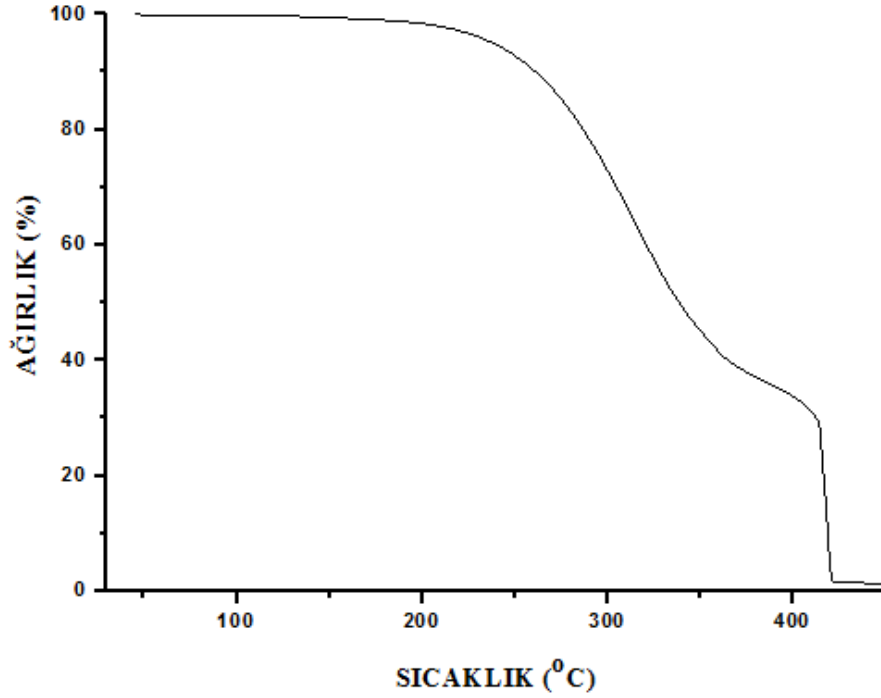
**Tablo 4.45:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
45.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.46:** Hava ve fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Fırın kurumalı DPG-PET-AR filmlerinin TGA analizi Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: DPG-PET-AR'nin TGA eğrisi.

## Deneme 22

Bu denemede dipropilen glikol (DPG) referans akrilik modifiye alkid reçinesinin seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir.

İçerisinde 97 g DPG referans akrilik modifiye alkid reçinesi bulunan reaktöre alkidin %10'u olacak şekilde 9,7 g dietanolamin sıcaklık 70°C'ye geldiğinde damla damla 1 saat boyunca nötralizasyon sağlanmıştır. Dietanolamin ilavesi tamamlandıktan sonra sıcaklık 120°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 1 saatin sonunda sıcaklık tekrar 70°C'ye düşürülerek 24,25 g izopropil alkol (IPA) damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve alkid reçinesinin katı madde içeriğinin %80'e düşürülmesi sağlanmıştır. IPA ilavesinin tamamlanmasından sonra 4,5 mL %25'lik amonyak çözeltisi ile karışımın pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Ardından sıcaklık 40°C'ye düşürülerek, reaksiyon ortamına aynı şekilde damla damla 35,92 g destile su ilave edilmiş ve böylece katı madde içeriğinin %60'a düşmesi sağlanmıştır. Destile su ilavesi tamamlandıktan sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Filmlerin hazırlanması için 25,1034 g alkid reçinesine 0,4162 g kobalt naftenat ve 4,1517 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam, metal, teneke plakalar ve hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde filmler oluşturulmuştur. Plakalar ve Hagedon tüpleri 72.saat boyunca havada bekletilerek hava kurumalı filmler, 150°C’de 1 saat etüvde fırınlanarak da fırın kurumalı filmler hazırlanmıştır.

Hava ve fırın kurumalı DPG referans ara ürünü esaslı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi (DPG-REF-AR) filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.48’de gösterilmiştir.

**Tablo 4.47:** Hava kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
1.saat	Dokunma kuruması
8.saat	2
13.saat	2
20.saat	6
24.saat	6
72.saat	6

**Tablo 4.48:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikler	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
Kuruma Derecesi	6*	7
Parlaklık	36	32
Sertlik (König sn)	9	25
Adhezyon (%)	100	100
Darbe Dayanımı (kg.cm)	> 200 (2 kg)	> 200 (2 kg)
Aşınma (mL kum)	9000	4000

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi

Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.49 – Tablo 4.54’te gösterilmiştir.

**Tablo 4.49:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin çözücü dayanımı.

<b>Çözücü</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Metanol	Yüzeiden ayrılma	Etkilenme yok
Toluen	Yüzeiden ayrılma	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil Asetat	Yüzeiden ayrılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.50:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
Sudan çıkınca	Beyazlanma var	Beyazlanma yok
20.dakika	Beyazlanma var	Beyazlanma yok
1.saat	Beyazlanma var	Beyazlanma yok

Not: Tüm plakalarda test sonrası yüzeide homojen dağılmış noktasal pürüzler gözlenmiştir.

**Tablo 4.51:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

Zaman	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
15.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
30.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
45.dk	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.saat	Çözeltide sararma	Etkilenme yok
2.5.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
3.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
4.saat	Buruşma başladı	Çözelti sarardı
5.saat	Buruşma arttı	Çözelti sarardı
6.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Buruşma başladı
7.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Buruşma başladı
24.saat	Yüzeyden ayrılma başladı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı
72.saat	Yüzeyden ayrılma arttı	Yüzeyden tamamen ayrıldı



**Tablo 4.52:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

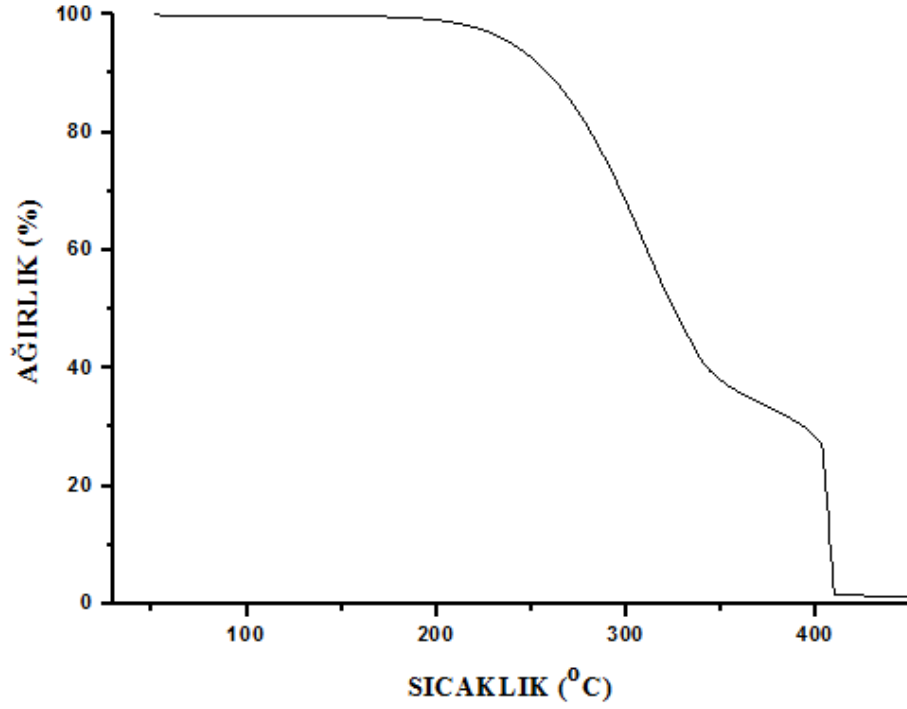
**Tablo 4.53:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin %5'lik NaCl dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
45.dk	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
1.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
2.5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
3.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
4.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
5.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
6.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
7.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
24.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
48.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok
72.saat	Film tamamen beyazladı	Etkilenme yok

**Tablo 4.54:** Hava ve fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>Hava Kurumalı</b>	<b>Fırın Kurumalı</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Fırın kurumalı DPG-REF-AR filmlerinin TGA analizi Şekil 4.19’da gösterilmiştir.



Şekil 4.19: DPG-REF-AR'nin TGA eğrisi.

#### 4.6.SU BAZLI BOYA ÜRETİMİ İLE İLGİLİ DENEMELER

##### Deneme 23

Bu denemede atık PET'in dietilen glikol (DEG) ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen glikoliz ara ürününden hazırlanan akrilik modifiye alkid reçinesinden su bazlı boya üretimi gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.55:** Su bazlı boyanın üretimi için hesaplanan boya formülasyonu.

<b>BOYA FORMÜLASYONU</b>	
<b>I.KISIM</b>	<b>Miktar (g)</b>
Su	220
Kireç Önleyici (Calgon)	1
Islatıcı	4
Küf Önleyici	5
Antifiriz	10
Köpük Kesici	3
<b>II.KISIM</b>	
Kalınlaştırıcı (Poliüretan Esaslı)	4
Asitliği Düzenleyici (Amonyak)	1
<b>III.KISIM</b>	
Pigment (TiO <sub>2</sub> )	60
Renkli Pigment	59
Kalsit	400
Talk	40
White Sprite	5
<b>IV.KISIM</b>	
DEG glikoliz ara ürünü esaslı alkid reçinesi	367
Soya Yağı	3
Film Yapıcı Katkı	5

I.kısımdaki maddeler 1400 devir/dk hızla 20 dakika boyunca, II. kısımdaki maddeler ise ikinci bir kap içerisinde karıştırmıştır. II. kısım, I.kısım içine ilave edilerek yine 1400 devir/dk hızla 20 dakika karıştırmaya devam edilmiştir. Ardından III. kısımdaki maddeler ilave edilerek 2000 devir/dk hızla 40 dakika daha karıştırma işlemi yapılmıştır. Takiben karıştırma hızı, 700 devir/dk hızına düşürülmüş ve IV. kısımdaki maddeler ilave edilmiştir. Karışım bu hızla 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu süre sonunda DEG glikoliz ara ürünü esaslı su bazlı boya elde edilmiştir.

Filmlerin hazırlanması için 122,46 g boyaya 0,63 g kobalt naftenat ve 6,3 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam ve metal plakalar üzerine 100 µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Plakalar 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanmışlardır.

DEG-PET-AR esaslı boya (DEG-PET-AR-BOYA) filmlerinin yaş boya özellikleri Tablo 4.56'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.56:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin yaş boya özellikleri.

Yaş Boya Özellikleri	DEG Glikoliz
Akış Süresi (DIN Cup 8) (sn)	37,7
Tanecik Büyüklüğü (100 $\mu$ 'luk grindometre)	100 $\mu$ / 0 Hegman
Viskozite (cP)	6667
Yoğunluk (50 mL'lik density cup) (g/mL)	1,479
Örtücülük (g/cm <sup>2</sup> )	0,0216
Katı Madde (%)	70,80

DEG-PET-AR esaslı boya filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.58'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.57:** DEG-PET-AR-BOYA kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
30.dakika	3
1.saat	4
2.saat	4
3.saat	6
8.saat	6
24.saat	6

**Tablo 4.58:** DEG-PET-AR-BOYA fiziksel özellikleri.

<b>Kuruma Derecesi</b>	<b>Parlaklık</b>	<b>Sertlik (König sn)</b>	<b>Adhezyon (%)</b>	<b>Darbe Dayanımı (kg.cm)</b>	<b>Aşınma (mL kum)</b>
7*	0,4	27	100	> 200 (2 kg)	8000

\*Fırınlama sonrası

DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.59 – Tablo 4.69’da gösterilmiştir.

**Tablo 4.59:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin deterjan çözeltisine dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.60:** DEG-PET-AR-BOYA sabun çözeltilisine dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.61:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok



**Tablo 4.62:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin 0,1 M NaOH dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.63:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma başladı
2.saat	Çözeltide sararma başladı
2.5.saat	Çözeltide sararma arttı
3.saat	Çözeltide sararma arttı
4.saat	Çözeltide sararma arttı
5.saat	Çözeltide sararma arttı
6.saat	Çözeltide sararma arttı
7.saat	Çözeltide sararma arttı
24.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı

**Tablo 4.64:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin soğuk destile su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.65:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin sıcak destile su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.66:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin çözücü dayanımı.

<b>Çözücü</b>	<b>DEG Glikoliz</b>
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil Asetat	Etkilenme yok

**Tablo 4.67:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin sirke ve etil alkol dayanımları.

Zaman	Sirke	Etil Alkol
15.dk	Renkte açılma	Etkilenme yok
30.dk	Renkte açılma	Etkilenme yok
1.saat	Renkte açılma	Etkilenme yok
2.saat	Renkte açılma	Etkilenme yok
4.saat	Renkte açılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.68:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin içecek dayanımı.

Zaman	Çay	Kahve	Kola
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

**Tablo 4.69:** DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin çevre dayanımı.

Çevre dayanımı	DEG Glikoliz
10 set sonunda	Etkilenme yok

## Deneme 24

Bu denemede dietilen glikol (DEG) referans akrilik modifiye alkid reçinesinden su bazlı boya üretimi gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 4.70:** Su bazlı boyanın üretimi için hesaplanan boya formülasyonu.

<b>BOYA FORMÜLASYONU</b>	
<b>I.KISIM</b>	<b>Miktar (g)</b>
Su	220
Kireç Önleyici (Calgon)	1
Islatıcı	4
Küf Önleyici	5
Antifiriz	10
Köpük Kesici	3
<b>II.KISIM</b>	
Kalınlaştırıcı (Poliüretan Esaslı)	4
Asitliği Düzenleyici (Amonyak)	1
<b>III.KISIM</b>	
Pigment (TiO <sub>2</sub> )	60
Renkli Pigment	59
Kalsit	400
Talk	40
White Sprite	5
<b>IV.KISIM</b>	
DEG referans esaslı alkid reçinesi	367
Soya Yağı	3
Film Yapıcı Katkı	5

I.kısımdaki maddeler 1400 devir/dk hızla 20 dakika boyunca, II. kısımdaki maddeler ise ikinci bir kap içerisinde karıştırmıştır. II. kısım, I.kısım içine ilave edilerek yine 1400 devir/dk hızla 20 dakika karıştırmaya devam edilmiştir. Ardından III. kısımdaki maddeler ilave edilerek 2000 devir/dk hızla 40 dakika daha karıştırma işlemi yapılmıştır. Takiben karıştırma hızı, 700 devir/dk hızına düşürülmüş ve IV. kısımdaki maddeler ilave edilmiştir. Karışım bu hızla 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu süre sonunda DEG glikoliz ara ürünü esaslı su bazlı boya elde edilmiştir.

Filmlerin hazırlanması için 122,57 g boyaya 0,63 g kobalt naftenat ve 6,3 g zirkonyum naftenat kurutucuları ilave edilmiştir. Cam ve metal plakalar üzerine 100  $\mu$ 'luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Plakalar 150°C'de 1 saat etüvde fırınlanmışlardır.

DEG-REF-AR esaslı boya (DEG-REF-AR-BOYA) filmlerinin yaş boya özellikleri Tablo 4.71'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.71:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin yaş boya özellikleri.

Yaş Boya Özellikleri	DEG Referans
Akış Süresi (DIN Cup 8) (sn)	26,63
Tanecik Büyüklüğü (100 $\mu$ 'luk grindometre)	100 $\mu$ / 0 Hegman
Viskozite (cP)	3333
Yoğunluk (50 mL'lik density cup) (g/mL)	1,468
Örtücülük (g/cm <sup>2</sup> )	0,0139
Katı Madde (%)	68,79

DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 4.73'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.72:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Zaman	Kuruma Derecesi
30.dakika	3
1.saat	4
2.saat	5
3.saat	6
8.saat	6
24.saat	6

**Tablo 4.73:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin fiziksel özellikleri.

<b>Kuruma Derecesi</b>	<b>Parlaklık</b>	<b>Sertlik (König sn)</b>	<b>Adhezyon (%)</b>	<b>Darbe Dayanımı (kg.cm)</b>	<b>Aşınma (mL kum)</b>
7*	0,5	24	100	> 200 (2 kg)	9000

\*Fırınlama sonrası

DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin kimyasal özellikleri Tablo 4.74 – Tablo 4.84’te gösterilmiştir.

**Tablo 4.74:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin deterjan çözeltisine dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Topaklanma başladı



**Tablo 4.75:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin sabun çözeltisine dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.76:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin %3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.77:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin 0,1 M NaOH dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Topaklanma başladı*
2.5.saat	Topaklanma başladı
3.saat	Topaklanma başladı
4.saat	Topaklanma başladı
5.saat	Topaklanma başladı
6.saat	Topaklanma arttı**
7.saat	Topaklanma arttı
24.saat	Topaklanma arttı
48.saat	Topaklanma arttı

\*Film yüzeyinde az sayıda noktasal yüzey bozuklukları oluşmaya başladı

\*\*Film yüzeyindeki noktasal yüzey bozuklukları artış göstererek film yüzeyinde yaygın olarak gözlendi

**Tablo 4.78:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin %3'lük NaOH dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Çözeltide sararma başladı
2.saat	Çözeltide sararma başladı
2.5.saat	Çözeltide sararma arttı
3.saat	Çözeltide sararma arttı
4.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı
5.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı
6.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı
7.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı
24.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı
48.saat	Yüzeyden tamamen ayrıldı

**Tablo 4.79:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin soğuk destile su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Etkilenme yok
48.saat	Etkilenme yok

**Tablo 4.80:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin sıcak destile su dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>DEG Referans</b>
15.dk	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok
45.dk	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok
1.5.saat	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok
2.5.saat	Etkilenme yok
3.saat	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok
5.saat	Etkilenme yok
6.saat	Etkilenme yok
7.saat	Etkilenme yok
24.saat	Kabarma başladı
48.saat	Kabarma başladı

**Tablo 4.81:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin çözücü dayanımı.

<b>Çözücü</b>	<b>DEG Referans</b>
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil Asetat	Etkilenme yok

**Tablo 4.82:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin sirke ve etil alkol dayanımları.

<b>Zaman</b>	<b>Sirke</b>	<b>Etil Alkol</b>
15.dk	Renkte açılma	Etkilenme yok
30.dk	Renkte açılma	Etkilenme yok
1.saat	Renkte açılma	Etkilenme yok
2.saat	Renkte açılma	Etkilenme yok
4.saat	Renkte açılma	Etkilenme yok

**Tablo 4.83:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin içecek dayanımı.

<b>Zaman</b>	<b>Çay</b>	<b>Kahve</b>	<b>Kola</b>
15.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30.dk	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4.saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

**Tablo 4.84:** DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin çevre dayanımı.

<b>Çevre dayanımı</b>	<b>DEG Referans</b>
10 set sonunda	Etkilenme yok

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada PET atıkların glikolizi, glikol komponenti olarak dietilen glikol, trietilen glikol ve dipropilen glikol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidroksil uç gruplu glikoliz ara ürünleri alkid reçinelerinin üretiminde glikol komponenti yerine kullanılmışlardır. Sentezlenen alkid reçineleri önce akrilik kopolimer ile modifiye edilmiş ardından da reçinelerin nötralizasyonu ve seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu reçinelerin özellikleri, referans reçinelerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma; fiziksel testler, kimyasal testler ve termogravimetrik analiz ile gerçekleştirilmiştir. Takiben, biri atık PET'in glikoliz ürünlerinden hazırlanan alkid reçinesi diğeri referans reçine olmak üzere, seçilen iki adet alkid reçinesi (DEG-PET-AR ve DEG-REF-AR) su bazlı boya formülasyonunda bağlayıcı komponenti olarak kullanılmıştır. Atık PET esaslı boyanın özellikleri de yine üretilen referans boyanın özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma; fiziksel, kimyasal yüzey örtü testleri ve yaş boya testleriyle gerçekleştirilmiştir.

### 5.1. ATIK PET'İN GLİKOLİZİ

Atık PET'in glikoliz reaksiyonları PET / glikol mol oranı 1/3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu glikoliz reaksiyonlarında glikol komponenti olarak dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve dipropilen glikol (DPG) kullanılmıştır. Atık PET'in glikolizi ile ilgili olarak üç deneme yapılmıştır. Gerçekleştirilen denemelerin şartları Bulgular bölümünde detaylı bir şekilde verilmiştir.

Elde edilen atık PET'in glikoliz ara ürünlerinin, asit indisi (AI) sonuçları, hidroksil indisi (OHI) sonuçları ve hesaplanan teorik molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir.



**Tablo 5.1:** Atık PET'in glikoliz ara ürünlerinin AI, OHI sonuçları ve teorik molekül ağırlıkları.

Deneme	Glikol Komponenti	Asit İndisi (mg KOH/g)	Hidroksil İndisi (mg KOH/g)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Deneme 1	DEG	6	396	283,4
Deneme 2	TEG	4	165	680,0
Deneme 3	DPG	2	340	330,0

Tablo 5.1'de verilen sonuçlara göre, beklenildiği gibi, atık PET'in farklı glikoller kullanılarak gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonu sonunda, hidroksil sonlu oligomer karışımları elde edilmiştir ve trietilen glikol ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ara ürünün molekül ağırlığı, dipropilen ve dietilen glikol ile gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarından daha yüksek bulunmuştur. Yani, glikolün yapısında hidroksil uç grupları arasındaki mesafe arttıkça molekül ağırlığı da beklenildiği gibi artmaktadır. Sonuç olarak, TEG ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında, TEG sonlu oligomerlerin karışımları elde edilmekte ve daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluşmaktadır. DEG ve DPG glikoliz ürünleri karşılaştırıldığında ise, yine beklenildiği gibi, DPG glikoliz ürününün molekül ağırlığı bir miktar daha yüksektir.

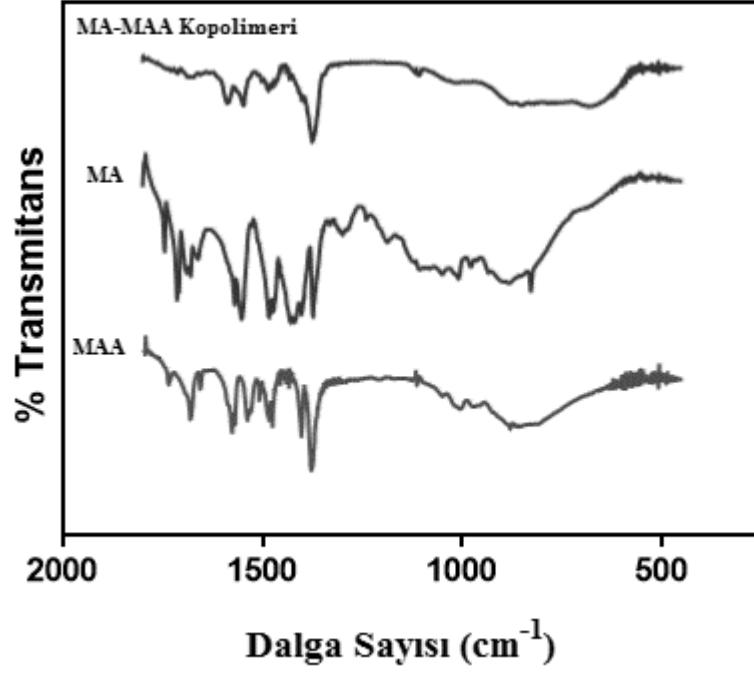
## 5.2.MA-MAA KOPOLİMERİNİN SENTEZİ

Alkid reçinelerinin modifikasyonu için gerekli maleik asit-metakrilik asit kopolimeri deneme 10 reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Maleik asit, metakrilik asit ve elde edilen kopolimerin FTIR analizi Şekil 5.1'de verilmiştir.

Şekil 5.1'den görüldüğü gibi, metakrilik asit monomerine ve maleik asit monomerine ait spektrumlarda gözlenen ve sırasıyla  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  grubu ve  $-\text{CH}=\text{CH}-$  gruplarından kaynaklanan  $1640 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik, kopolimerizasyon reaksiyonunun

gerçekleşmesi nedeniyle, akrilik kopolimere ait spektrumda gözlenmemektedir. 1705  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlen ve  $-\text{COOH}$  grubundan kaynaklanan pik ise, hem monomerlerin hem de kopolimerin yapısında  $-\text{COOH}$  gruplarının yer alması nedeniyle her üç spektrumda da belirgin şekilde yer almaktadır [98].



Şekil 5.1: MA ve MAA monomerlerinin ve MA-MAA kopolimerinin FTIR spektrumları.

### 5.3. ATIK PET'İN GLİKOLİZ ÜRÜNLERİNİN SU İLE SEYRELTİLEBİLİR AKRİLİK MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİ ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Alkid reçinelerinin üretiminde altı deneme gerçekleştirilmiştir. Bunlardan üçü referans alkid reçinesi, diğer üçü ise deneme 1, deneme 2 ve deneme 3 glükoliz reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin glükol komponenti yerine kullanılmasıyla hazırlanan atık PET esaslı alkid reçineleridir.

**Tablo 5.2:** Alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan hammaddeler.

Alkid Reçinesi	Hammaddeler
DEG-PET-AR	TOFA, ftalik anhidrit, trimetilol propan, Deneme 1 glikoliz ara ürünü
DEG-REF-AR	TOFA, ftalik anhidrit, trimetilol propan, DEG
TEG-PET-AR	TOFA, ftalik anhidrit, trimetilol propan, Deneme 2 glikoliz ara ürünü
TEG-REF-AR	TOFA, ftalik anhidrit, trimetilol propan, TEG
DPG-PET-AR	TOFA, ftalik anhidrit, trimetilol propan, Deneme 3 glikoliz ara ürünü
DPG-REF-AR	TOFA, ftalik anhidrit, trimetilol propan, DPG

Hazırlanan alkid reçineleri, akrilik kopolimer ile modifiye edilmiştir. Ardından da akrilik modifiye alkid reçinelerinin nötralizasyonu ve seyreltilmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinden hazırlanan filmlere yüzey örtü testleri uygulanarak fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve bu özellikler aşağıdaki bölümlerde karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

### 5.3.1. Alkid Reçinesi Filmlerinin Fiziksel Özellikleri

Tablo 5.3'te alkid reçinesi filmlerinin zamana bağlı olarak gerçekleştirilen kuruma derecesi takibi sonuçları verilmiştir. Havada kurumaya bırakılan alkidlerin tümü 72.saat sonunda 6. kuruma derecesine ulaşabilmişlerdir. 150°C'de 1 saat fırınlama işlemi sonucunda ise alkidlerin tamamı 7. kuruma derecesine ulaşmıştır.

**Tablo 5.3:** Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin kuruma derecesi takibi.

Alkid Reçinesi	1.saat	8.saat	13.saat	20.saat	24.saat	72.saat	Fırınlama sonrası
DEG-PET-AR	D-K	2	4	6	6	6	7
DEG-REF-AR	D-K	3	4	6	6	6	7
TEG-PET-AR	D-K	4	4	6	6	6	7
TEG-REF-AR	D-K	2	2	2	3	6	7
DPG-PET-AR	D-K	3	4	6	6	6	7
DPG-REF-AR	D-K	2	2	6	6	6	7

D-K: Dokunma Kuruması

Tablodan da görüldüğü gibi, alkid reçinelerinin tümü 1. Saatin sonunda dokunma kuruması değerine ulaşmıştır. Takip eden sürelerde alkid reçinelerinin kuruma derecelerinde süreye bağlı farklılıklar oluşmuş, 72. Saat sonunda tüm reçineler 6. Kuruma derecesine ulaşmıştır. En üst kuruma derecesi olan 7. Kuruma derecesine ise fırınlama sonucu ulaşılmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, atık PET'in glikoliz ürünlerinin alkid formülasyonunda kullanılmasının reçinelerin kuruma özelliği üzerinde olumsuz bir etkisi olmamış, glikoliz ürünlerinin kullanımı, DPG ve özellikle de TEG alkidinde kuruma hızını arttırmıştır.

Tablo 5.4'te, hava kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

**Tablo 5.4:** Hava kurumalı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel özellikleri.

Alkid Reçinesi	Kuruma Derecesi*	Parlaklık	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)	Darbe dayanımı (kg.cm)	Aşınma dayanımı (mL kum)
DEG-PET-AR	6	37	9	100	> 200 (2 kg)	13000
DEG-REF-AR	6	31	9	100	> 200 (2 kg)	14000
TEG-PET-AR	6	36	12	100	> 200 (2 kg)	7000
TEG-REF-AR	6	33	10	100	> 200 (2 kg)	10000
DPG-PET-AR	6	33	9	100	> 200 (2 kg)	11000
DPG-REF-AR	6	36	9	100	> 200 (2 kg)	9000

\*72. Saat sonundaki kuruma derecesi

Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel özellikleri incelendiğinde, filmlerin adhezyonunun ve darbe dayanımının mükemmel olduğu görülmektedir. Filmlerin aşınma dayanımları ise, alkidler arasında sertlik değerlerindeki değişimlere bağlı olarak, farklılıklar göstermekle birlikte, oldukça yüksektir. Alkid reçinelerinin film sertlikleri ise, birbirine yakın ve oldukça düşük değerlerdedir. Sonuç olarak düşük sertlikte ancak esnekliği yüksek olan filmler elde edilmiştir. Parlaklık değerleri açısından ise alkid filmleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. 31-70 gloss arası parlaklık değerleri, yarı-mat yüzey örtü maddelerinin parlaklık değerine karşı gelmektedir. Dolayısıyla, akrilik modifiye alkid reçine filmlerimizin tümü mata yakın değerlere sahip olmakla birlikte, yarı mat özellik göstermektedir.

Tablo 5.5'te ise, fırın kurumalı alkid reçinesi filmlerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

**Tablo 5.5:** Fırın kurumalı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel özellikleri.

Alkid Reçinesi	Kuruma Derecesi	Parlaklık	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)	Darbe dayanımı (kg.cm)	Aşınma dayanımı (mL kum)
DEG-PET-AR	7	38	26	100	> 200 (2 kg)	4750
DEG-REF-AR	7	31	27	100	> 200 (2 kg)	4500
TEG-PET-AR	7	26	20	100	> 200 (2 kg)	6500
TEG-REF-AR	7	31	17	100	> 200 (2 kg)	5500
DPG-PET-AR	7	39	24	100	> 200 (2 kg)	6000
DPG-REF-AR	7	32	25	100	> 200 (2 kg)	4000

Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin fırınlama işlemi sonrası fiziksel özellikleri incelendiğinde, hava kurumalı filmlere benzer şekilde, adhezyonlarının %100, darbe dayanımlarının ise 200 kg.cm'den büyük olup mükemmel olduğu gözlenmiştir. Fırınlama sonrası alkid reçine filmlerinin sertlikleri yaklaşık 2-3 kat artmıştır. Hava kurumalı filmlerin aşınma dayanımları 7000-1400 mL arasında, fırın kurumalıları da ise 4000-6500 mL arasındadır. Fırınlama sonrası sertliğin artmasına bağlı olarak esnekliğin azalması nedeniyle aşınma dayanımı değerlerinde bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Filmlerin parlaklık değerlerinde ise, fırınlama sonrası belirgin bir değişme gözlenmemiştir.

Referans alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin fiziksel özellikleri, atık PET esaslı alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin fiziksel özellikleriyle karşılaştırıldığında aralarında kayda değer bir farklılık söz konusu değildir. Dolayısıyla, atık PET'in su seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmasının, elde edilen ürünlerin fiziksel film özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

### 5.3.2. Alkid Reçinesi Filmlerinin Kimyasal Özellikleri

Hava ve fırın kurumalı alkid reçinelerinin çözücü dayanımlarını belirleyebilmek için filmlerin; metanol, toluen, aseton ve etil asetat olmak üzere 4 farklı çözücü içerisindeki dayanımları gözlenmiştir. Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinesi filmlerinin çözücü dayanımları Tablo 5.6’da verilmiştir.

**Tablo 5.6:** Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin çözücü dayanımları.

Alkid Reçinesi	HAVA KURUMALI				FIRIN KURUMALI			
	Metanol	Toluen	Aseton	Etil Asetat	Metanol	Toluen	Aseton	Etil Asetat
DEG-PET-AR	YA	YA	YA	YA	EY	EY	EY	EY
DEG-REF-AR	YA	YA	YA	YA	EY	EY	EY	EY
TEG-PET-AR	YA	YA	YA	YA	EY	EY	EY	EY
TEG-REF-AR	YA	YA	EY	EY	EY	EY	EY	EY
DPG-PET-AR	YA	EY	YA	YA	EY	EY	EY	EY
DPG-REF-AR	YA	YA	EY	YA	EY	EY	EY	EY

YA: Yüzeiden ayrılma; EY: Etkilenme yok

Tablo 5.6’den görüldüğü gibi, fırın kurumalı alkid reçineleri hiçbir çözücünden etkilenmemiştir. Fırınlanma işlemi, alkid reçinelerinin tümünün çözücü dayanımlarını arttırmıştır.

Hava ve fırın kurumalı alkid reçinelerinin destile su içerisindeki dayanımlarını belirleyebilmek için filmler, destile su içerisinde 18 saat bırakılmış ardından sudan çıkarılarak 20.dakika ve 1.saat sonunda film yüzeyinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bulgular Bölümünde her bir alkid reçinesi için sonuçlar tablolar halinde gösterilmiştir. Hava kurumalı alkidlerin tümünde 18 saat suya daldırma etkisiyle filmlerde beyazlanma gözlenmiş ve bu beyazlama sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra da devam etmiştir. Fırınlanmış filmlerde ise aynı şartlarda suda bekletme sonrası beyazlanma gözlenmemiş, filmler şeffaflığını korumuştur. Sonuç olarak, fırınlama ile

alkid reçine filmlerinin suya dayanımı belirgin şekilde yükselmiştir. Glikoliz ürününden hazırlanan alkidler ile referans alkidlerin su dayanımları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir.

Hava ve fırın kurumalı alkid reçinelerinin alkali dayanımlarının tayini için, hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin % 3'lük NaOH çözeltisine olan dayanımları gözlemlenmiştir. Hava ve fırın kurumalı filmlerin alkali dayanım sonuçları Bulgular Bölümünde her bir alkid reçinesi için ayrı ayrı tablolar halinde sunulmuştur. Filmler %3'lük NaOH çözeltisine maruz bırakıldıklarında, öncelikle film yüzeylerinde herhangi bir bozulma gözlenmemiş ancak az miktarda da olsa meydana gelen çözünme nedeniyle filmlerin daldırıldığı çözeltilerde sararma başlamıştır. Sararmanın başlangıcı hava kurumalı filmlerde 15. dakika, fırın kurumalı filmlerde ise 2,5 saattir. Film yüzeyinde ilk meydana gelen bozulma etkisi ise buruşma şeklinde gözlenmiştir. Film yüzeylerinde buruşma, hava kurumalı filmlerde 2,5-3 saat, fırın kurumalı filmlerde ise, 6 saat sonunda başlamıştır. 24 saatin sonunda ise, tüm filmlerde beklenildiği gibi, yüzeyden ayrılma başlamıştır. Sonuç olarak, glikoliz ürününden hazırlanan alkidler ile referans alkidlerin alkali dayanımları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Fırınlama sonrası alkid reçinelerinin alkali dayanımları belirgin şekilde yükselmiştir.

Hava ve fırın kurumalı alkid reçinelerinin asit dayanımlarının tayini için, hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin % 3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine olan dayanımları gözlemlenmiştir. Hava ve fırın kurumalı filmlerin asit dayanım sonuçları Bulgular Bölümünde her bir alkid reçinesi için ayrı ayrı tablolar halinde sunulmuştur. Tablolardan da görüldüğü gibi, filmlerin hiçbirinde buruşma ve yüzeyden ayrılma gibi bir etki gözlenmemiştir. Hava kurumalı filmlerde, 1-2 saat sonunda filmde beyazlanma etkisi ortaya çıkmıştır. Fırın kurumalı filmlerde ise, 72 saat sonunda, % 3'lük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden etkilenme gözlenmemiştir. Glikoliz ürününden hazırlanan alkidler ile referans alkidlerin asit dayanımları arasında belirgin bir fark gözlenmemiş ancak fırınlama işlemi sonrası alkid reçinelerinin asit dayanımları belirgin şekilde yükselmiştir.

Hava ve fırın kurumalı alkid reçinelerinin tuz çözeltisine dayanımlarının tayini için, hagedon tüplerinin dış yüzeylerinde oluşturulan filmlerin % 5'lik NaCl çözeltisine olan dayanımları gözlemlenmiştir. Sonuçlar, Bulgular Bölümünde her bir alkid reçinesi için



ayrı ayrı tablolar halinde sunulmuştur. Tablolardan da görüldüğü gibi, hava kurumalı filmlerde, 30 dakika sonunda filmde beyazlanma etkisi ortaya çıkmıştır. Fırın kurumalı filmlerde ise, 72 saat sonunda, % 5'lik NaCl çözeltisinden etkilenme gözlenmemiştir. Alkid reçinelerinin tuz çözeltisine dayanımları arasında fark olmamakla birlikte fırınlama etkisiyle reçinelerin tümünün tuz çözeltisine dayanımları belirgin ölçüde yükselmiştir.

Alkid reçinesi filmlerine uygulanan çevre şartlarına dayanım testi sonucunda ise Tablo 5.7'de görüldüğü gibi film yüzeylerinde herhangi bir etkilenme meydana gelmemiştir. Hem hava hem fırın kurumalı filmlerin çevre koşullarına dayanımları yüksektir.

**Tablo 5.7:** Su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin çevre şartlarına dayanımları.

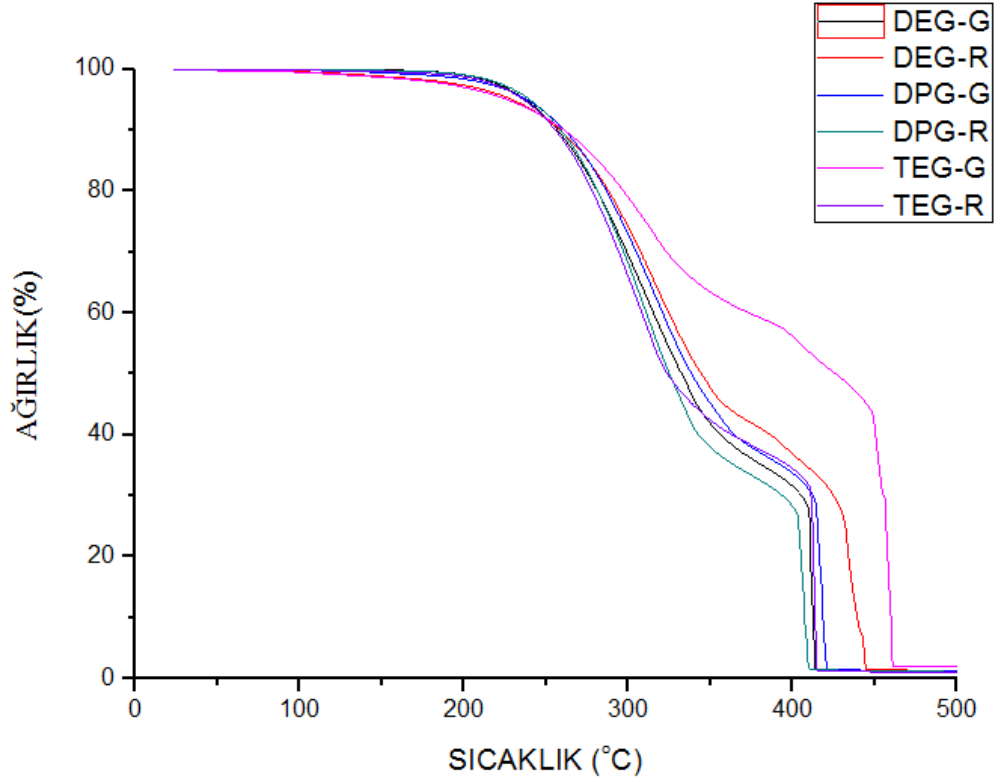
Alkid Reçinesi	Hava Kurumalı	Fırın Kurumalı
DEG-PET-AR	EY	EY
DEG-REF-AR	EY	EY
TEG-PET-AR	EY	EY
TEG-REF-AR	EY	EY
DPG-PET-AR	EY	EY
DPG-REF-AR	EY	EY

EY: Etkilenme yok

Referans alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin kimyasal özellikleri, atık PET esaslı alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin kimyasal özellikleriyle karşılaştırıldığında aralarında kayda değer bir farklılık söz konusu değildir. Dolayısıyla, atık PET'in su seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmasının, elde edilen ürünlerin kimyasal film özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

### 5.3.3. Alkid Reçinesi Termal Oksidatif Bozunma Dayanımları

Fırın kurumalı su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin termal oksidatif bozunma dayanımları TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.2’de alkid reçinelerinin TG eğrileri, bir arada gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, alkid reçinelerinin tümü beklenildiği gibi benzer termal bozunma davranışı göstermiştir. Ancak, TEG-PET-AR reçinesinin termal oksidatif bozunma dayanımı diğer reçinelere göre belirgin ölçüde daha yüksektir ve en yüksek termal bozunma dayanımı değerine sahiptir. Diğer tüm alkid reçinelerinin %50 ağırlık kaybı değerine ulaştıkları sıcaklık değerleri 325-345°C aralığında iken, TEG-PET-AR reçinesi için bu değer 430°C olarak bulunmuştur. TEG esaslı referans reçine için ise, söz konusu sıcaklık 325°C’dir. Dolayısıyla atık PET’in glikoliz ürünleri kullanılarak hazırlanan alkid reçinesinin %50’sinin bozunması için gerekli olan sıcaklık TEG esaslı referans reçinesinin %50’sinin bozunması için gerekli olan sıcaklık değerinin yaklaşık 100°C daha üzerindedir. Diğer glikollerle hazırlanan reçineleri de aynı ağırlık kaybı değeri için, kendi referans reçineleri ile kıyaslayacak olursak, gerek DPG esaslı reçineler gerekse DEG esaslı reçinelerde referans reçineler ile daha yakın bozunma sıcaklıkları gözlenmiştir.



**Şekil 5.2:** Fırın kurumalı alkid reçinelerinin TGA analizleri.

Sonuç olarak, atık PET'in glikoliz ürünlerinin alkid reçinesi üretiminde kullanılması, reçinelerin termal oksidatif bozunma dayanımları üzerinde olumsuz bir etki göstermemiştir. Aksine, TEG-PET-AR reçinesinin termal dayanımı referans reçineye göre belirgin artış göstermiştir.

#### **5.4.ALKİD REÇİNELERİNİN SU BAZLI BOYA ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

Tez çalışmasının bu bölümünde, birisi atık PET'in glikoliz ürünlerinden hazırlanan (DEG-PET-AR) diğeri referans reçine (DEG-REF-AR) olmak üzere iki ayrı alkid reçinesi kullanılarak su bazlı boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemelerin şartları Bulgular bölümünde detaylı bir şekilde verilmiştir. Hazırlanan DEG-PET-AR ve DEG-REF-AR esaslı su bazlı boyalara (DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA) yağ boya testleri ve yüzey örtü testleri uygulanarak fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu bölümde karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

### 5.4.1. Yaş Boya Testleri

Su bazlı boyaların yaş boya özellikleri Tablo 5.8’de verilmiştir.

**Tablo 5.8:** DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA yaş boya testleri.

Testler	DEG-PET-AR-BOYA	DEG-REF-AR-BOYA
Akış Süresi (DIN Cup 8) (sn)	37,70	26,63
Pigment Partikül Boyutu (100 µ’luk grindometre)	100 µ / 0 Hegman	100 µ / 0 Hegman
Viskozite (cP)	6667	3333
Yoğunluk (50 mL’lik density cup) (g/mL)	1,479	1,468
Örtücülük (g/cm <sup>2</sup> )	0,0216	0,0139
Katı Madde (%)	70,80	68,79

Tabloda sunulan sonuçlardan da görüldüğü gibi, her iki boyanın pigment partikül boyutu birbiri ile aynı değerde, katı madde %’si ve yoğunlukları ise birbirine çok yakın değerlerdedir. DEG-PET-AR esaslı boyanın viskozitesi ise daha yüksektir. Bu boyanın örtücülüğü de referans boyaya göre daha üstündür. Yaş boya test sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, atık PET esaslı alkid reçinesinin kullanımının su bazlı boyanın yaş boya özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı ve atık PET esaslı alkid reçinesinin boya formülasyonunda yer almasının boyanın örtücülük özelliğini olumlu yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

### 5.4.2. Kuru Boya Testleri

Alkid reçinesi filmlerine uygulanan fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları, fırınlama etkisiyle film özelliklerinin belirgin ölçüde geliştiğini göstermiştir. Elde edilen bu sonuca göre, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri fırın kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

#### 5.4.2.1.Boya Filmlerinin Fiziksel Özellikleri

Boya filmlerinin kuruma derecesi, sertlik, darbe dayanımı, aşınma dayanımı, adhezyon gibi fiziksel özellikleri test edilerek sonuçlar Tablo 5.9’da sunulmuştur.

**Tablo 5.9:** DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin fiziksel özellikleri.

Boya	Kuruma Derecesi	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)	Darbe dayanımı (kg.cm)	Aşınma dayanımı (mL kum)
DEG-PET-AR-BOYA	7*	27	100	> 200	8000
DEG-REF-AR-BOYA	7*	24	100	> 200	9000

\*72.saat sonundaki kuruma derecesi

Tablodan da görüldüğü gibi, boya filmlerinin tümünün adhezyonları %100, darbe dayanımları ise 200 kg.cm’den büyük olup mükemmeldir. Bunun yanı sıra filmlerin sertlik ve aşınma dayanımı değerleri birbirine yakın olmakla birlikte, DEG-PET-AR-BOYA filmlerinin sertliği bir miktar daha yüksektir, sertliğin artışı ile esnekliğin düşmesine bağlı olarak da beklenildiği gibi aşınma dayanımı değerinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Sonuç olarak, referans alkid reçinelerinden hazırlanan boya filminin fiziksel özellikleri, atık PET esaslı alkid reçinelerinden hazırlanan boya filminin fiziksel özellikleriyle karşılaştırıldığında aralarında belirgin bir farklanma gözlenmemiştir. Dolayısıyla, atık PET’in su bazlı boya üretiminde kullanılmasının, elde edilen ürünün fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

#### 5.4.2.2.Boya Filmlerinin Kimyasal Özellikleri

DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin çözücü dayanımlarını belirleyebilmek için boya filmlerinin; metanol, toluen, aseton ve etil asetat olmak üzere 4 farklı çözücüye olan dayanımları incelenmiştir. Sonuçlar Bulgular Bölümünde her bir boya için ayrı ayrı tablolar halinde sunulmuştur. Tablolarda sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde, her iki boyanın da çözücü dayanımlarının mükemmel olduğu ve filmlerin uygulanan test sonucunda çözücülerin hiçbirisinden etkilenmediği görülmüştür.

Ev kimyasallarına dayanım testi kapsamında, daldırma yöntemi ve spot testler uygulanarak gerçekleştirilen kimyasal dayanım testlerinin sonuçları detaylı olarak Bulgular bölümünde her iki boya için de ayrı ayrı sunulmuştur. Tablo 5.10'da ise ev kimyasallarına dayanım testi kapsamında daldırma yöntemi kullanılarak uygulanan testlerin sonuçları her iki boya için karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.

**Tablo 5.10:** DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin ev kimyasallarına dayanım testi (daldırma yöntemine göre uygulanan testler) sonuçları.

Test Çözeltisi	Süre (saat)	DEG-PET-AR-BOYA	DEG-REF-AR-BOYA
Deterjan Çözeltisi	24	Etki Yok	Etki Yok
	48	Etki Yok	Etki Yok
Sabun Çözeltisi	24	Etki Yok	Etki Yok
	48	Etki Yok	Etki Yok
0,1M NaOH	2	Etki Yok	Noktasal yüzey bozulmaları başladı
	6	Etki Yok	Noktasal yüzey bozulmaları arttı
	24	Etki Yok	Noktasal yüzey bozulması
	48	Etki Yok	Noktasal yüzey bozulması
%3 NaOH	1,5	Çözeltide sararma gözlendi	Çözeltide sararma gözlendi
	4	Çözeltide sararma gözlendi	Film yüzeyden tamamen ayrıldı
	24	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı
%3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	Etki Yok	Etki Yok
	48	Etki Yok	Etki Yok

**Tablo 5.10 (devam):** DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA filmlerinin ev kimyasallarına dayanım testi (daldırma yöntemine göre uygulanan testler) sonuçları.

Test Çözeltisi	Süre (saat)	DEG-PET-AR-BOYA	DEG-REF-AR-BOYA
Soğuk Su	24	Etki Yok	Etki Yok
	48	Etki Yok	Etki Yok
Sıcak Su (80°C)	24	Etki Yok	Kabarcık oluşumu başladı
	48	Etki Yok	Kabarcık oluşumu

Ev kimyasallarına dayanım testi kapsamında uygulanan spot testlerde elde edilen sonuçlar da diğer test sonuçlarına benzer şekilde Bulgular Bölümünde detaylı bir şekilde sunulmuştur. Test kapsamında, film üzerindeki etkisini incelemek istediğimiz çözelti film üzerine damlatılarak uygulanmış ve yüzeyde yarattığı etki 4 saat boyunca gözlenmiştir. Tabloda sunulan sonuçlar değerlendirildiğinde, %3'lük asetik asit ve %50'lik etil alkol damlatılan film yüzeylerinde çözünme, yüzeyden kalkma ya da buruşma gibi bir etki her iki boyaya ait fil için de gözlenmemiştir. Sadece %3'lük asetik asit etkisiyle film yüzeyinde 15. Dakikadan itibaren sararma gözlenmiştir. Aynı test kapsamında gerçekleştirilen çay, kahve ve kola gibi içeceklerin etkisinin incelendiği deneme sonucunda ise, film yüzeylerinde herhangi bir etkilenme gözlenmemiştir.

Sonuç olarak, ASTM D1308-02 standardına uygun olarak gerçekleştirilen ev kimyasallarına dayanım testi sonuçlarını toplu olarak değerlendirecek olursak, her iki boyanın da ev kimyasallarına olan dayanımı iyi olmakla birlikte PET atıkların glikoliz ürünleri kullanılarak hazırlanan alkid reçinesinden üretilen boyanın alkali ve sıcak su dayanımı referans reçineye göre belirgin ölçüde daha üstündür. Dolayısıyla atık PET esaslı alkid reçinesinin su bazlı boya formülasyonunda bağlayıcı komponenti olarak kullanımının, boyanın ev kimyasallarına dayanım özelliklerini olumlu yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Boya filmlerine uygulanan çevre şartlarına dayanım testi sonucunda ise Tablo 5.11’de görüldüğü gibi film yüzeylerinde herhangi bir etkilenme meydana gelmemiştir, her iki boyanın da çevre koşullarına dayanımı mükemmeldir.

**Tablo 5.11:** DEG-PET-AR-BOYA ve DEG-REF-AR-BOYA’nın çevre dayanımı.

Boya	Çevre Dayanımı
DEG-PET-AR-BOYA	EY
DEG-REF-AR-BOYA	EY

EY: Etkilenme yok

Sonuç olarak, atık PET esaslı alkid reçinesinin su bazlı boya formülasyonunda bağlayıcı komponenti olarak kullanımı, boya filminin kimyasal özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmamakta, alkali ve sıcak su dayanım özelliklerini geliştirmektedir.

## 5.5.SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, atık PET’in farklı glikoller kullanılarak glikolizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen glikoliz ürünlerinin uç grup analizleri yapılarak ekvalen ağırlıkları hesaplanmıştır. İkinci aşamada elde edilen glikoliz ürünleri alkid reçinelerinin üretiminde diol komponenti yerine kullanılmışlardır. Bu aşamada üç tanesi atık PET’in glikoliz ürünlerinden hazırlan alkid reçinesi, diğer üçü de karşılaştırma amaçlı hazırlanan referans reçine olmak üzere toplam altı adet alkid reçinesi sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada, elde edilen alkid reçineleri, sentezi tez kapsamında gerçekleştirilen MA-MAA kopolimeri ile modifiye edilmiştir. Takiben akrilik modifiye alkid reçineleri su ile seyreltilerek reçinelerden hazırlanan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri test edilmiştir. Test sonuçları, atık PET’in su seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmasının, elde edilen ürünlerin fiziksel ve kimyasal film özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Dördüncü ve son aşamada ise, DEG-PET-AR ve DEG-REF-AR reçineleri kullanılarak su bazlı iki adet boya sentezlenmiş ve elde edilen boyalara yaş boya ve kuru boya testleri uygulanmıştır. Test sonuçları, her iki boyanın da ev kimyasallarına olan dayanımının yüksek olduğunu



ancak PET atıkların glikoliz ürünleri kullanılarak hazırlanan alkid reçinesinden üretilen boyanın alkali ve sıcak su dayanımının referans reçineye göre belirgin ölçüde daha üstün olduğunu göstermiştir. Her iki boyanın da çevre koşullarına dayanımı da yüksektir.

Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen atık PET esaslı akrilik modifiye alkid reçinelerinin, iç ve dış cephe uygulamalarında kullanıma uygun su bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı komponenti olarak yer almasının mümkün olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasında, hem hızlı bir şekilde atığa dönüşen kullanılmış PET su şişelerinin kimyasal geri kazanımı gerçekleştirilmiş, hem de elde edilen ara ürün su bazlı boya üretimi için hammadde olarak değerlendirilebilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1]. Tuna, Ö., 2011, *Atık PET'in Hidroliz Ürünlerinin Alkid Reçinelerinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2]. Baysal, B., 1982, *Polimer Kimyası*, 1.Cilt, ODTÜ Yayınları, Ankara.
- [3]. Awaja, F., Pavel, D., 2005, Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 41, 1453–1477.
- [4]. Anabal, F.Y., 2007, *PET Atıklarının Endüstride Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [5]. Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., 2002, *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, Pagay Yayıncılık, İstanbul, 975-6816-02-8.
- [6]. Ehrig, R.J., 1992, *Plastics Recycling*, Oxford University Press, New York, 0-19-520934-6.
- [7]. Ertaş, K., 2004, *Atık PET'in Glikolizi İle Elde Edilen Oligomerlerin Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8]. Acar, I., 1996, *Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9]. Mecit,O., 1992, *Atık PET'in Yeniden Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10]. Torlakoğlu, A., 2008, *Atık PET'ten Üretilen Kısa Yağlı Alkid Reçinelerinin Amino Reçineleri İle Modifikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11]. Saçak, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8640-27-5.
- [12]. Orbay, M., Center, G., 1990, PET Atıklar ve Değerlendirme İmkanları, Pagev Plastik Dergisi, 2.
- [13]. Scheirs, J., Long, T.E., 2003, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd., Australia.
- [14]. Scheirs, J., 2001, *Polymer Recycling, Science Technology and Applications*, John Wiley&Sons Ltd., New York, 0-471-970549.
- [15]. Deopura, B.L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., 2008, *Polyesters and Polyamides*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.

- [16]. Acar, I., 2003, *Polietlen Tereftalat (PET) 'in Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünlerle Modifikasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17]. Paszun, D., Szychaj, T., 1997, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1373-1383.
- [18]. Tan, E., Tarakçılar, A., Yurtseven, R., 2002, *Plastik geri kazanımları ve plastik atıklardan plastik üretim teknolojileri*, Pamukkale Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Denizli.
- [19]. Sittng, M., 1981, Organic and Polymer Waste Reclaiming Encyclopedia, *Noyes Data*, Vol. 4, Englewood Cliffs, NJ.
- [20]. Karayannıdı, G.P., Achlıas, D.S., 2007, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 128-146.
- [21]. Zarrabı Ahrabı, A., 2009, *Pet Atıkları Kullanılarak Kompozit Malzeme Üretiminin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [22]. Ivanov, G., Treneva, R., Fakırov, S., 1982, Dimensional Stability and Properties of Molded Parts from Polyester and Polyamide Wastes, *Plaste Kautsch*, 29 (2), 93-95.
- [23]. Bednas, M.E., Day, M., Ho, K., Sander, R., Wiles, D.M., 1981, Combustion and Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate): 1. The Role of Flame Retardants on Products of Pyrolysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 26(1), 277-289.
- [24]. Sanchez, L.A., 1987, Fourier Transform Infrared Analysis of Evolved Gases in Polymerization and Pyrolysis Processes, *Applied Spectroscopy*, 41(6), 1099-1023.
- [25]. Öztürk, Y., 2003, *Atık PET'den Üretilen Oligomerlerin Poliester Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26]. Dutt, K., Sonı, R.K., 2013, A Review On Synthesis Of Value Added Products From Polyethylene Terephthalate (PET) Waste, *Polymer Science*, Vol. 55, Nos. 7-8, 430-452.
- [27]. Blanpied, R.H., 1985, Copolyester Polyol Resins, Polyol Blends Comprising The Same, and Resultant Polyisocyanurate Foams, *U.S. Pat.* 4, 559,370.
- [28]. Jankauskaite, V., Macijauskas, G., Lygaitis, R., 2008, Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: A Review, *Materials Science*, Vol. 14, No. 2, 119-127
- [29]. Campanelli, J.R., Kamal, M.R., Cooper, D.G., 1993, A Kinetic Study of The Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) at High Temperatures, *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 443-451.
- [30]. Brown, G.E., O'brien, R.C., 1976, Method For Recovering Terephthalic Acid and Ethylene Glycol From Polyester Materials, *U.S. Patent*, 3.952.053.
- [31]. Pusztaserı, S.F., 1982, Method For Recovery of Terephthalic Acid From Polyester Scrap, *U. S. Patent*, 4.355.175.
- [32]. Sharma, N.D., Vaidya, A.A., Sharma, P., 1985, Recovery of Pure Terephthalic Acid from Polyester Material, *Ind Patent*, 163 385, CA 112: 76613d.

- [33]. Kao, C.Y., Cheng, W.H., Wan, B.Z., 1998, Investigation of Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, 1939-1945.
- [34]. Yoshioka, T., Kamiya, Y., Sato, T., Okuwaki, A., 1994, Chemical Recycling of Used PET Bottles by Oxygen-Oxidation in NaOH Solutions at Elevated Temperatures, *Proceedings of the First International Conference on Solvothermal Reactions*, Takamatsu, Kagawa, Japan, s.1.
- [35]. Michalski, A., 1987, Purification of Terephthalic Acid Obtained by Hydrolysis of Waste PET, *Polish Patent*, 140015.
- [36]. Campanelli, J.R., Cooper, D.G., Kamal, M.R., 1994, Catalyzed Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts, *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 985-991.
- [37]. Güçlü, G., Yalçımyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., 2003, Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 404 (1-2), 193-205.
- [38]. Mansour, S.H., Ikladios, N.E., 2002, Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Wastes Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol, *Polymer Testing*, 21(5), 497-505.
- [39]. Kao, C.Y., Cheng, W.H., Wan, B.Z., 1997, Investigation of Catalytic Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 292, 95-104.
- [40]. Shukla, S.R., Harad, A.M., 2006, Aminolysis of Polyethylene Terephthalate Waste, *Polymer Degradation and Stability*, 91; 8, 1850- 1854.
- [41]. Lorenzetti, C., Manaresi, P., Berti, C., Barbiroli, G., 2006, Chemical Recovery of Useful Chemicals from Polyester (PET) Waste for Resource Conservation: A Survey of State of The Art, *Journal of Polymers and The Environment*, Vol. 14, No. 1, 89-101.
- [42]. Çağlar, D., 2011, *Keten Tohumu Esaslı Alkid Reçinelerin Sentezi: Boya Formülasyonlarının Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43]. Bal, A., Acar, I., Iyim, T.B., Güçlü, G., 2012, A Novel Type of Organo Clay Containing Alkyd-Melamine Formaldehyde Resins, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 62, 309–313.
- [44]. Güner, F.S., Yağci, Y., Tuncer, A., 2006, Polymers from Triglyceride Oils, *Progress in Polymer Science*, 31, 633-670.
- [45]. Center, G., 1989, *Poliester Üretimi Atıklarının Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46]. Kienle, R.H., 1949, Alkyd Resins: Development of and Contributions to Polymer Theory, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 726-729.
- [47]. Poyne, H.F., 1954, Organic Coating Technology, *John Wiley and Sons*, 1, 269.
- [48]. Yürekli, Ş., 1995, *Reçine ve Boya Teknolojisi*, 1.Cilt, İstanbul, 975-95077-0-6.

- [49]. Kumar, M.N.S., Yaakob, Z., Maimunah, S., Abdullah, S.R.S., 2010, Synthesis of Alkyd Resin from Non-Edible Jatropha Seed Oil, *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 539–544.
- [50]. Mecit, O., 2001, *Atık Polietilentereftalat'tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51]. Tracton, A.A., 2006, *Coatings Technology Handbook*, Third Edition, Taylor&Francis, Florida, 978-1-57444-649-4.
- [52]. Keskin, H., 1987, *Besin Kimyası*, 1.Cilt, Güryay Matbaacılık Tic. Ltd. Şti., İstanbul, 975-404-034-6.
- [53]. Paksoy, A.S., 1999, *Boya El Kitabı*, İstanbul, 975-395-314-3.
- [54]. WICKS JR., Z.W., 2007, *Alkyd Resins*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume I, John Wiley & Sons, 318-340.
- [55]. Çifçi, A.V., 1996, *Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [56]. Speight, J.G, 2002, *Chemical and Process Design Handbook*, McGraw Hill, New York, 0-07-137433-7.
- [57]. Jones, F.N., 2003, *Alkyd Resins*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [58]. Çakır, D., 2009, *Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Profili ve Arttırılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [59]. Güçlü, G.,1995, *PET Atıklarından Glikoliz ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60]. Silver, R.P., 1964, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 1, John Wiley and Sons, NewYork.
- [61]. Deligny, P., Tuck, N., 2001, *Resins For Surface Coatings*, Volume II (Second Edition), Sita Technology Limited, London.
- [62]. Thanamongkollit, N., 2008, *Modification of Tung Oil for Bio-Based Coating*, Yüksek Lisans Tezi, The University of Akron, Ohio.
- [63]. Saravari, O., Phapant, P., Pimpan, V., 2005, Synthesis of Water-Reducible Acrylic-Alkyd Resins Based on Modified Palm Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1170-1175.
- [64]. Heiskanen, N., Jamsa, S., Paaanen, L., Koskimies, S., 2010, Synthesis and Performance of Alkyd-Acrylic Hybrid Binders, *Progress in Organic Coatings*, 67, 329-338.
- [65]. Elrebi, M., Mabrouk, A.B., Boufi, S., 2014, Synthesis and Properties of Hybrid Alkyd-Acrylic Dispersions and Their Use in VOC-Free Waterborne Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 77, 757-764.
- [66]. Ertaş, K., 2004, *Atık PET'in Glikolizi ile Elde Edilen Oligomerlerin Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [67]. Koleske, J.V., 2012, *Paint and Coating Testing Manual Handbook*, 15th Edition, ASTM International, Pennsylvania.
- [68]. Patton, T.C., 1962, *Alkyd Resin Technology*, John Wiley and Sons, New York, 62-11973.
- [69]. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1987, Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, 194-198.
- [70]. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1987, Unsaturated Polyesters from PET Waste: Kinetics of Polycondensation, *Journal of Applied Polymer Science*, 34, 235-245.
- [71]. Aslan, S., Immirzi, B., Laurienzo, P., Malinconico, M., Martuscelli, E., Volpe, M.G., 1997, Unsaturated Polyester Resins from Glycolysed Waste Polyethylene Terephthalate: Synthesis and Comparison of Properties and Performance with Virgin Resin, *Journal of Materials Science*, 32, 2329-2336.
- [72]. Abdelaal, M.Y., Sobahi T.R., Makki M.S.I., 2011, Chemical Transformation of PET Waste Through Glycolysis, *Construction and Building Materials*, 25, 3267-3271.
- [73]. Güçlü, G., Yalçinyuva, T., Özgümuş, S., Orbay, M., 2003, Simultaneous Glycolysis and Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 404, 193-205.
- [74]. Ertaş, K., Güçlü, G., 2005, Alkyd Resins Synthesized from Glycolysis Products of Waste PET, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 783-794.
- [75]. Güçlü, G., Orbay, M., 2009, Alkyd Resins Synthesized from Postconsumer PET Bottles, *Progress in Organic Coatings*, 65, 362-365.
- [76]. Torlakoğlu, A., Güçlü, G., 2009, Alkyd-Amino Resins Based on Waste PET for Coating Application, *Waste Management*, 29, 350-354.
- [77]. Güçlü, G., 2010, Alkyd Resins Based on Waste PET for Water-Reducible Coating Application, *Polymer Bulletin*, 64, 739-748.
- [78]. Acar, I., Bal, A., Güçlü, G., 2013, The Use of Intermediates Obtained from Aminoglycolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) for The Synthesis of Water-Reducible Alkyd Resin, *Canadian Journal of Chemistry*, 91, 357-363.
- [79]. Tuna, Ö., Bal, A., Güçlü, G., 2013, Investigation of the Effect of Hydrolysis Products of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Bottles on the Properties of Alkyd Resins, *Polymer Engineering & Science*, 53, 176-182.
- [80]. Bulak, E., Acar, I., 2014, The Use of Aminolysis, Aminoglycolysis, and Simultaneous Aminolysis-Hydrolysis Products of Waste PET for Production of Paint Binder, *Polymer Engineering & Science*, 2271-2281.
- [81]. Epa, 1990, *The Paint Manufacturing Industry*, US Environment Protection Agency, EPA/625/7-90/005.
- [82]. Epa, 1977, *Paint and Ink Formulation*, US Environment Protection Agency, EPA-430/9-76-017c, Volume III.

- [83]. Jones, F.N., 2003, *Alkyd Resins*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [84]. Muller, B., Poth, U., 2006, *Coatings Formulation*, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover.
- [85]. Berendsen, A.M., 1989, *Marine Painting Manual*, Graham & Trotman, London.
- [86]. Kocabaş, E., 2009, *Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularının Fiziko- Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [87]. Wicks, Z.W., Jones, F. N., Pappas, S.P., 1999, *Organic Coatings Science and Technology*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [88]. Liu, Y., Haley, J.C., Deng, K., Lau, W., Winnik, M.A., 2007, Effect of Polymer Composition on Polymer Diffusion in Poly(Butyl Acrylate-co-Methyl Methacrylate) Latex Films, *Macromolecules*, 40 (17), 6422-6431.
- [89]. Ceylan, H., Tezcan, M., Çıvrıllı, P., Korkut, M.A., *Kimyasal Maddeler (Deterjanlar, İlaçlar, Boyalar)*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği.
- [90]. Nylen, P., Sunderland, E., 1965, *Modern Surface Coatings*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [91]. Marrion, A.R., 2004, *The Chemistry and Physics of Coatings*, Second Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 0-85404-656-9.
- [92]. Stoye, D., Freitag, W., 1998, *Paints, Coatings and Solvents*, Vol 2, Wiley-Vch, Weinheim.
- [93]. Tracton, A.A., 2006, *Coatings Technology Handbook*, Third Edition, Taylor&Francis, Florida, 978-1-57444-649-4.
- [94]. Boya Hakkında Kısa Bilgiler,  
<http://www.nordkapp.com.tr/sitebuilder/DownloadableContentHandler.ashx?mediaId=525ad1a4-cab7-48d0-9dbb-07aae37d9b03> (Erişim Tarihi: 04.04.2016)
- [95]. Epa, 2000, Listing Background Document for Paint Manufacturing Listing Determination, US Environment Protection Agency, Washington.
- [96]. Paint Formulation, [https://www.european-coatings.com/var/StorageVincentz/VN-Link/285\\_Leseprobe.pdf](https://www.european-coatings.com/var/StorageVincentz/VN-Link/285_Leseprobe.pdf) (Erişim Tarihi: 07.04.2016)
- [97]. Mizutani, T., Arai, K., Miyamoto, M., Kimura, Y., 2006, Application of Silica-Containing Nano-Composite Emulsion to Wall Paint: A new Environmentally Safe Paint of High Performance, *Progress in Coating*, 55, 276-283.
- [98]. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., 1966, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc, New York.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Özge Naz Büyükyonga
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	06.01.1991, Kadıköy
Telefon	05374231093
E-mail	nazbuykyonga@gmail.com

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı / Kimyasal Teknolojiler Programı	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği Bölümü	2014
Lise	Maltepe Anadolu Lisesi	2009

### Makaleler / Bildiriler

#### Makaleler

Akgün, N., Büyükyonga, Ö.N., Acar, I., Güçlü, G., “Synthesis of Novel Acrylic Modified Water Reducible Alkyd Resin: Investigation of Acrylic Copolymer Ratio Effect on Film Properties and Thermal Behaviors”, Polymer Engineering & Science, Doi: 10.1002/pen.24324 (Baskıda).

Büyükyonga, Ö.N., Akgün, N., Acar, I., Güçlü, G., “Investigation of Dilution Ratio Effect on Film Properties of Acrylic Modified Water Reducible Alkyd Resin”, Journal of Coatings Technology and Research (Baskıda).



**Makaleler / Bildiriler****Bildiriler**

Akgün N., Büyükyonga Ö.N., Acar I., Güçlü G., “*Synthesis and Film Properties of Novel Acrylic Modified Water Reducible Alkyd Resin*”, Paint&Coatings Industry, Raw Materials, Auxiliary Products Exhibition and Congress, (paintistanbul 2016), Gorrion Hotel, İstanbul (Uluslararası), 22-23 Mart 2016.

Büyükyonga Ö.N., Akgün N., Güçlü G., Acar I., “*Investigation of Dilution Ratio Effect on Film Properties of Acrylic Modified Water Reducible Alkyd Resin*”, Paint&Coatings Industry, Raw Materials, Auxiliary Products Exhibition and Congress, (paintistanbul 2016), Gorrion Hotel, İstanbul (Uluslararası), 22-23 Mart 2016.

Akgün N., Büyükyonga Ö.N., Acar I., Güçlü G., “*Evaluation of Waste PET Bottles in the Manufacturing of Water Reducible Acrylic Modified Alkyd Resins*”, EurAsia Waste Management Symposium (EWMS 2016), YTU European Capital of Culture Congress&Cultural Center, İstanbul (Uluslararası) , 2-4 Mayıs 2016.