



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
DENEYSEL KİMYA

130790

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK PET' DEN POLİMERİK PLASTİFİYAN ÜRETİMİ

Soner KILINÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU

ARALIK 2003

130790

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 09.02.2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
(Danışman)



Doç. Dr. F. Serpil GÖKSEL
(Üye)



Doç. Dr. Ahmet KAŞGÖZ
(Üye)



Yard. Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ
(Üye)



Yard. Doç. Dr. Gamze Güçlü
(Üye)

Bu proje İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği tarafından desteklenmiştir.

Proje no: T-9411112002

ÖNSÖZ

Bu tezde, atık polietilen tereftalat (PET)' in polimerik plastifiyan olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleri ile bana her zaman destek olan, ayrıca tezimin yazılmasında da yakın ilgi gördüğüm tez danışmanım, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU'na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince ve tezimin yazılmasında yardımını ve desteğini esirgemeyen Sayın Yard.Doç.Dr. Tülin Banu İYİM, Sayın Arş. Gör. Serkan EMİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince gösterdikleri anlayış ve yardımlardan ötürü, Sayın Prof. Dr. Serhat PABUCCUOĞLU, Sayın Doç.Dr. İsmail AYDIN, Sayın Yard.Doç.Dr. Gamze GÜÇLÜ, Sayın Arş. Gör. Selçuk ERKOŞAN, Sayın Arş. Gör. Ali DURMUŞ, Sayın Arş. Gör. Selva ÇAVUŞ, Sayın Arş. Gör. Aykut Murat EROĞLU'na ve diğer Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana her konuda destek olan ve yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Soner KILINÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
I. GİRİŞ	1
1.1. Polietilen Tereftalat (PET)	1
1.1.1. PET'in Özellikleri	1
1.1.2. PET'in Üretimi	2
1.1.2.1. Klasik Metodla, Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi	2
1.1.2.1.1. Eritme	2
1.1.2.1.2. Ester Değişimi Reaksiyonu	2
1.1.2.1.3. Polikondenzasyon	3
1.1.2.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi	4
1.1.3. PET'in Kullanım Alanları	4
1.1.4. PET Atıkların Değerlendirme Yöntemleri	5
1.1.4.1. Primer Devreye Katma	5
1.1.4.2. Sekonder Devreye Katma	6
1.1.4.3. Tersiyer Devreye Katma	6
1.1.4.3.1. Piroliz	6
1.1.4.3.2. Kimyasal Bozundurma	7
1.1.4.3.2.1. PET'in Hidrolizi	7
1.1.4.3.2.2. PET'in Alkolizi	8
1.1.4.3.2.3. PET'in Glikolizi	9
1.1.4.4. Kuaterner Devreye Katma	10
1.2. Plastifiyanlar	10
1.2.1. Plastifiyanların sınıflandırılması ve genel karakteristikleri	10
1.2.1.1. Ftalat Esterleri	10
1.2.1.1.1. Di-2-etilhekzil ftalat (DEHP)	11
1.2.1.1.2. Di-izononil ftalat (DINP) ve Di izodesil ftalat (DIDP)	11
1.2.1.1.3. Özel ftalat bileşikleri	11
1.2.1.2. Fosfat Esterleri	12
1.2.1.2.1. Triaril Fosfatlar	12
1.2.1.2.2. Trialkil Fosfatlar	12
1.2.1.2.3. Aril - Alkil Fosfatlar	12
1.2.1.2.4. Halojenlenmiş Alkil Fosfatlar	13
1.2.1.3. Trimellit Esterleri	13

1.2.1.4. Polimerik Plastifiyanlar	13
1.2.1.5. Sitrat Esterleri	15
1.2.1.6. Alifatik Diesterler	15
1.2.1.6.1. Adipat Esterleri	16
1.2.1.6.2. Sebakat ve Azelat Esterler	16
1.2.1.7. Epoksi Plastifiyanlar	16
1.2.1.8. Kolarlanmış Parafinler	16

**Z.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
BİLİMSEL ARAŞTIRMA MERKEZİ**

II. MALZEME VE YÖNTEM	17
2.1. Kimyasal maddeler	17
2.2. Deneysel Yöntemler	17
2.2.1. PET'in Glikolizi	17
2.2.2. Glikol Fazlasının Uzaklaştırılıp Ara Ürünlerin Fraksiyonlarına Ayrılması	18
2.2.3. PET'in Glikoliz Ürünlerinin Adipik Asit ile Polikondenzasyonu	18
2.2.4. PVC Plastisollerin Hazırlanması	19
2.2.5. PVC Plastisollerinden Filmlerin Hazırlanması	19
2.3. Analiz Yöntemleri ve Cihazlar	19
2.3.1. Cihazlar	19
2.3.1.1. Çekme Dayanımı Cihazı	19
2.3.1.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	19
2.3.1.3. Mikroskop	20
2.3.2. Yöntemler	20
2.3.2.1. Asit İndisi Tayini (AI)	20
2.3.1.2. Hidroksil İndisi Tayini (OHI)	20
2.3.2.3. PVC Plastisollerden Hazırlanan Filmlere Uygulanan Testler	21
2.3.2.3.1. Çekme Dayanımı Testi	21
2.3.2.3.2. Migrasyon Testi	21
2.3.2.3.3. T_g (Camısı Geçiş Sıcaklığı) Değişimi	22
III. BULGULAR	23
3.1. Atık PET'in Glikoliz Reaksiyonlarına ait Denemeler	23
3.2. PET'in Glikoliz Ürünlerinin Adipik Asitle Reaksiyonuna ait Denemeler	24
3.3. PVC Plastisollerin Hazırlandığı Denemeler	25
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	27
4.1. PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri	29
4.2. PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin T_g değerleri	37
4.3. PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin migrasyon mikrografları	39
V. KAYNAKLAR	42
VI. ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil I.1. DMT ve EG' un ester değişim reaksiyonu ile BHET eldesi	3
Şekil I.2. BHET' in polikondenzasyonu ile PET eldesi	3
Şekil I.3. PET'in metanol ile tereftalik asit ve etilen glikole depolimerizasyonu	8
Şekil I.4. PET'in metanol ile dimetil tereftalat ve etilen glikole depolimerizasyonu	8
Şekil II.1. Çekme Dayanımı Test örneklerinin boyutları	21
Şekil IV.1. P, E, B ürünlerinin elde edilmesine ait esterleşme reaksiyonlarının AI değişimi grafiği	29
Şekil IV.2. (a) KP20, KE20, KB20 ve R plastisol örneklerin %Uzama değerleri (b) KP20, KE20, KB20 ve R plastisol örneklerin Elastik Modül değerleri	31
Şekil IV.3. (a) KP40, KE40, KB40 ve R plastisol örneklerin %Uzama değerleri (b) KP40, KE40, KB40 ve R plastisol örneklerin Elastik Modül değerleri	32
Şekil IV.4. (a) KP60, KE60, KB60 ve R plastisol örneklerin %Uzama değerleri (b) KP60, KE60, KB60 ve R plastisol örneklerin Elastik Modül değerleri	32
Şekil IV.5. Değişik oranda P ürünü katılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin mekanik özelliklerinin değişimi.	33
Şekil IV.6. Değişik oranda E ürünü katılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin mekanik özelliklerinin değişimi.	34
Şekil IV.7. Değişik oranda B ürünü katılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin mekanik özelliklerinin değişimi.	34
Şekil IV.8. Değişik oranda P, E, B ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin elastik modül değerlerinin değişimi	35
Şekil IV.9. Değişik oranda P, E, B ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin %Uzama değerlerinin değişimi	35
Şekil IV.10. R ürününün ve değişik oranda E ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin T_g ' ęı eğrileri	37
Şekil IV.11. R ürününün ve değişik oranda P ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin T_g ' ęı eğrileri	38
Şekil IV.12. R ürününün ve değişik oranda B ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin T_g ' ęı eğrileri	39
Şekil IV.13. Migrasyon Çeşitli tipteki PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin migrasyon öncesi ve migrasyon sonrası mikrografları	40

TABLO LİSTESİ

Tablo I.1 : Tereftalik Poliesterlerin-Kullanım Alanları	4
Tablo III.1 : PET'ın Glikoliz Ürünlerinin Hidroksil İndisi Değerleri	24
Tablo III.2 : Glikoliz Ürünü ile Adipik Asitin Polikondenzasyon Reaksiyonları Ürünlerinin Asit İndisi Değerleri	25
Tablo III.3 : Deneme – 4 Ürünü ile Hazırlanan PVC Plastisoller	25
Tablo III.4 : Deneme – 5 Ürünü ile Hazırlanan PVC Plastisoller	26
Tablo III.5 : Deneme – 6 Ürünü ile Hazırlanan PVC Plastisoller	26
Tablo IV.1 : PET'ın Glikoliz Ürünlerinin Hidroksil İndisi Değerleri	27
Tablo IV.2 : Glikoliz Ürünü ile Adipik Asitin Polikondenzasyon Reaksiyonları Ürünlerinin Asit İndisi Değerleri	28
Tablo IV.3 : Çeşitli tipteki PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri	30

ÖZET

ATIK PET' DEN POLİMERİK PLASTİFİYAN ÜRETİMİ

Bu çalışmada, atık polietilen tereftalat (PET)' in polimerik plastifiyan olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Birinci aşamada temizlenmiş atık su şişesi PET kırıntılarının etilen glikol (EG) ile çinko asetat katalizörlüğünde glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilerek oligomerler elde edilmiştir. Glikoliz reaksiyonlarında, farklı ağırlık oranlarında PET/EG kullanılarak PET'in kısmen ve tam olarak depolimerize edilmesi sağlanmış ve değişik tipte oligomerler elde edilmiştir. İkinci aşamada ise plastifiyan eldesi amacıyla elde edilen hidroksil uç gruplu bu ara ürünler ekivalen miktarda diasit grubu içeren adipik asit ile poliester vermek üzere reaksiyona sokulmuştur.

Bu poliester ürünlerin, ilk defa, bu çalışmada dioktil ftalat (DOP) ile birlikte polivinil klorür (PVC) için polimerik plastifiyan olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Tüm plastisoller hazırlanırken temel olarak 100 kısım PVC' ye 65 kısım plastifiyan eklenmesi esas alınmıştır. Elde edilen ürünlerden hazırlanan plastisollerde ise toplamda 65 kısım plastifiyan olacak şekilde DOP ile birlikte, DOP' un ağırlıkça %20-40-60' ı oranında çalışmada elde edilen poliesterler kullanılmıştır.

Plastisollerden örnekler hazırlanarak mekanik özellikleri, DSC tekniği ile camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve migrasyon özellikleri incelenmiştir. Genelde elde edilen poliesterler kullanılarak hazırlanan örneklerin mekanik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. PET'in tamamen depolimerize edilmesi ile elde edilen ara ürünlerden hazırlanan poliesterlerin, PET' in kısmen depolimerizasyonu ile elde edilen ara ürünlerden hazırlanan poliesterlere göre, DOP ile birlikte kullanıldığında plastikleştirici etkinin daha iyi olduğu görülmüştür.

SUMMARY

PRODUCTION OF POLYMERIC PLASTICIZER FROM WASTE PET

In this study, it was aimed that using of waste poly(ethylene terephthalate) (PET) as polymeric plasticizer.

In the first stage, oligomers were obtained by the glycolysis reaction between cleaned waste water bottle PET scrap and ethylene glycol (EG) in the presence of zinc acetate as catalyst. In the glycolysis reactions, different weight ratios of PET/EG were used. Thus, waste PET was totally or partially depolymerized and different type of oligomers were obtained. In the second stage, in order to obtain plasticizer for the preparation of polyester, these intermediate containing hydroxyl end group were reacted with adipic acid containing diacid group at equivalent amounts.

The useability of these polyesters products prepared as polymeric plasticizer with DOP for PVC was investigated for the first time in this study.

100 part PVC and 65 part plasticizer mixture were used for the preparation of all plastisol. 65 part plasticizer mixture (w/w %) contains DOP and 20, 40 and 60 polyester products prepared in this study.

Samples were prepared from plastisols and then their mechanical properties, T_g by using DSC technique and migration properties were determined. It was observed that mechanical properties of these samples obtained using these polyesters were improved. As seen, when used the polyesters prepared from the intermediates obtained by the totally depolymerization of waste PET plasticizer effect was better than those of using of waste PET partially depolymerization intermediates.

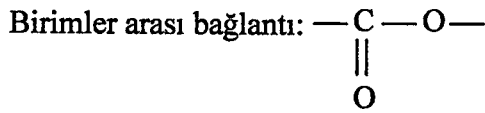
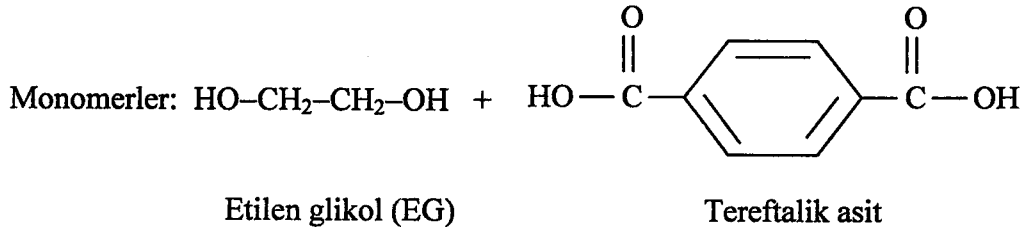
I.GİRİŞ

Atık plastiklerin değerlendirilmesi ve tekrar başka bir amaçla kullanımı önemli bir araştırma sahası oluşturmaktadır. Bu konuda atık plastikler başka bir alanda kullanılmak üzere çeşitli reaksiyonlarla diğer polimerik maddelere dönüştürülmektedir. Bu konuda atık polietilen tereftalat (PET) ların geri kazanımı ve dönüştürülmesi bir çok alanda kullanılma olanağına sahiptir. Ticari olarak kullanılma alanları doymamış poliester reçineleri üretimi, alkid reçineleri üretimi ve poliüretan üretimidir[7].

1.1.POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)

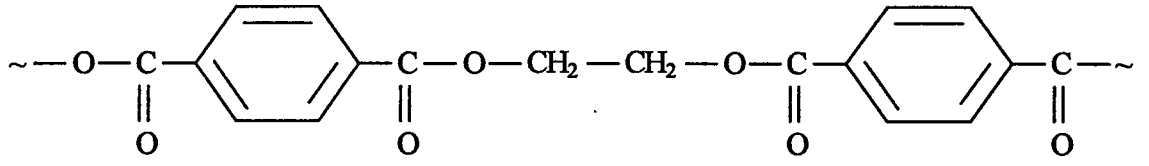
1.1.1.PET'in Özellikleri

PET, tereftalik asit ile etilen glikolün kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir poliesterdir. Yüksek erime noktasına sahip olup (270°C) kristal yapılıdır. Camsı geçiş sıcaklığı 80°C'dir. Çekme dayanımları yüksek olup 600-700 kgf/cm² değerlere ulaşılabilir. Ekstrüzyon sıcaklığı 270-320 °C'dir. Kimyasal bakımdan zayıf asitlere ve bazlara, birçok çözücülere karşı dayanımı iyidir. PET'in elde edilmesinde kullanılan monomerler etilenglikol ve tereftalik asittir ve birimler arası bağlantı karboksil gurubu ile sağlanır.



Karboksil grubu

Polimer:



Polietilen tereftalat (PET)

1.1.2.PET'in Üretimi

Polietilen tereftalat, termoplastik poliesterlerin üretiminde olduğu gibi dikarboksilli asitlerle diollerin reaksiyona girmesi veya diesterlerin diollerle reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir. Bu üretim yöntemlerinde önce düşük molekül ağırlıklı poliesterler oluşmakta ve bunların kondenzasyonu ile sayısal ortalama molekül ağırlığı 10.000'in üzerine çıkmaktadır. Her iki üretim yöntemi aşağıda basamaklar halinde özetlenmiştir.

1.1.2.1.Klasik Metodla, Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi

Tereftalik asidin yeterli derecede saf olarak üretilemediği dönemlerde geniş oranda kullanılmıştır. Üç aşamalı bir üretim yöntemidir.

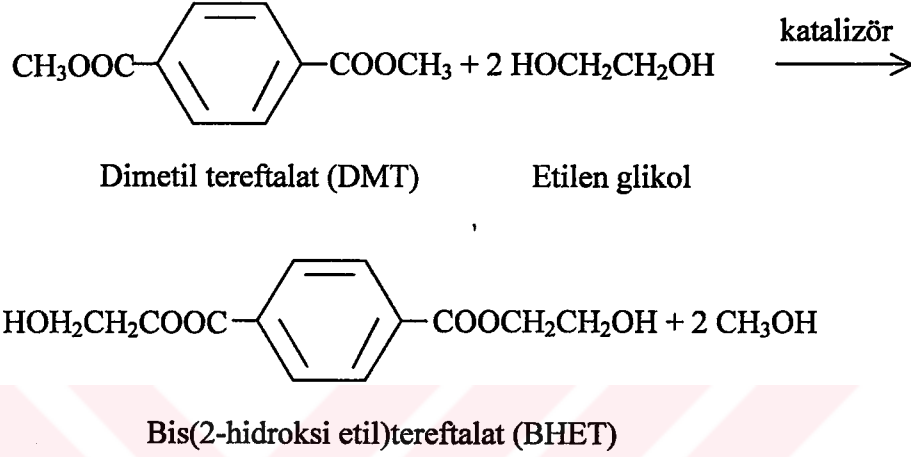
1.1.2.1.1. Eritme

Dimetil tereftalat 150-160°C'da ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde azot atmosferi altında eritilmektedir.

1.1.2.1.2. Ester Değişimi Reaksiyonu

Eritilmiş dimetil tereftalat ve etilen glikol karıştırılarak 150-200°C'da azot atmosferinde reaksiyona sokulmaktadır. Dimetil tereftalatın süblimasyonundan dolayı reaksiyon başlangıcında sıcaklık düşük tutulmaktadır. Reaksiyon sonunda açığa çıkan metanol bir

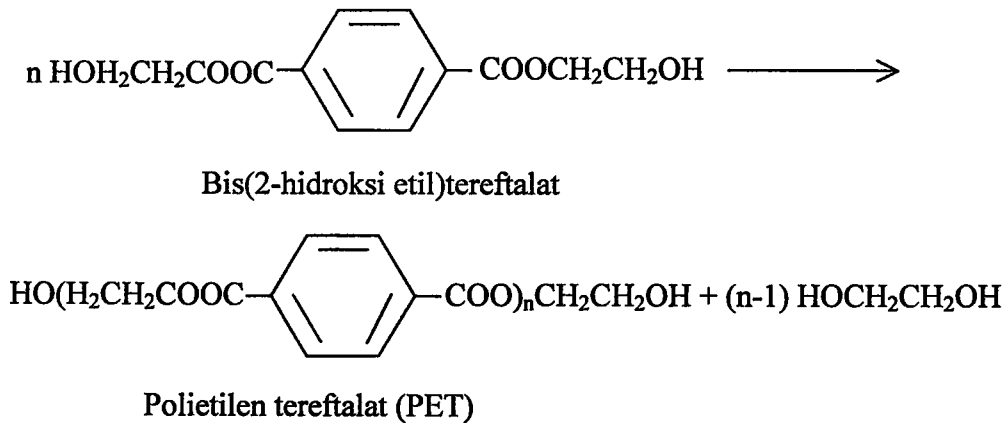
kolonda destillenerek uzaklaştırılarak, bis(2-hidroksi etil)tereftalat (BHET) ara ürünü elde edilir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyonun hızını arttırmak için mol başına 0.5-1 mol arasında etilen glikol fazlası kullanılmaktadır. Katalizör olarak, metal oksit, alkoksit veya asetatları gibi hafif bazik bileşikler kullanılabilir. Örneğin çinko, magnezyum, kalsiyum, kobaltın bir tuzu; lityum, sodyum, veya bunların alkoksitleri; seryum, germanyum veya antimonun oksitleri olabilir[1,2]



Şekil I.1. DMT ve EG' un ester değişim reaksiyonu ile BHET eldesi

1.1.2.1.3. Polikondenzasyon

Ester değişim reaksiyonundan elde edilen ürün 300°C'ın üzerine ısıtılabilen polikondenzasyon reaktörüne gönderilir ve reaksiyona burada devam edilir. Bu aşamada önce atmosfer basıncında ve azot akımında 250°C'ın üzerinde etilen glikol fazlası destilasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Takiben basıncın düşürülmesiyle sıcaklık yükseltilmekte ve 270-280°C'da ve vakum altında aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi polikondenzasyon gerçekleştirilip PET üretilmektedir[3].



Şekil I.2. BHET' in polikondenzasyonu ile PET eldesi

1.1.2.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi:

Bu yöntemde, düşük çözünürlüğü olan tereftalik asitten dolayı sıcaklık 220-260°C'da tutulmaktadır. Oluşan yan ürün su devamlı olarak uzaklaştırılarak denge poliesterifikasyon lehine kaydırılmaktadır. Esterifikasyon tamamlandıktan sonra basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikolün fazlası destilasyonla uzaklaştırılmaktadır[4,5].

1.1.3.PET'in Kullanım Alanları

Polietilen tereftalat, 1946 yılında ilk olarak Whinfield ve Dickson tarafından üretildiğinde dünyada en önemli termoplastiklerden biri olmuş ve ticari bir önem kazanmıştır. Yüksek erime noktası, düşük su absorpsiyonu, yüzey parlaklığı, şeffaflığı, boyutsal kararlılığı, yüksek kimyasal dayanımı ve iyi mekanik özellikleri gibi üstünlükleri vardır[6,7].

Tablo I.1 : Tereftalik Poliesterlerin-Kullanım Alanları [8]

Poliester	Kullanım Yeri
Polietilen tereftalat	<ul style="list-style-type: none"> * Karbonatlı yumuşak içecek şişesi * Bira,şarap veya likör şişesi * Yiyecek ürünleri için şişe (yenilebilir yağ, şurup) * Ambalaj filmi * Fotoğraf / X ışını filmi * Dokuma / İplik
Glikol modifiye polietilen tereftalat kopolimeri	<ul style="list-style-type: none"> * Şampuan dışı macunu ambalajı * Deterjan
Polibutilen tereftalat	<ul style="list-style-type: none"> * Otomobil Tamponu * Kapı aksesuarı * Distiribütör kapları * Elektrik/Elektronik Bağlantılar

1.1.4.PET Atıkların Değerlendirme Yöntemleri

PET atıklar, sınıai atıklar ve tüketici atıkları olmak üzere başlıca iki gruba ayrılabilir.

Sınıai atıklar, polimerizasyon esnasında veya elyaf, film, şişe halinde şekillendirilmesi esnasındaki üretim hatalarından ortaya çıkan atıklardır. Tüketici atıkları ise muhtelif nedenlerle kullanımlar sonucunda ortaya çıkan atıklardır.

PET atıkların değerlendirilmesi için dört ana yöntem mevcuttur.

1. Primer devreye katma
2. Sekonder devreye katma
3. Tersiyer devreye katma
4. Kuaterner devreye katma

1.1.4.1.Primer Devreye Katma

PET atıklar yeniden şekillendirilebilmekte ve genellikle taze hammaddeye belirli oranda katılmaktadır. Fakat asetaldehit ve hidroperoksitler oluşumu nedeniyle, [9,10] elde edilen ürünlerin renkli ve düşük mekanik özelliklere sahip oldukları belirtilmektedir[11,12].

Diğer bir seçenek de atığın polimerizasyon esnasında bis(2-hidroksietil) tereftalat (monomer) kademesinde katılmasıdır. Fakat yine de istenilen özellikte ürün elde edilememektedir[13].

Atık PET'in değerlendirilmesinde saf PET ile karıştırılarak metal çemberler yerine paletlerin ambalajlanması ve PET şişelerde yüksek yoğunluklu polietilen yerine taban olarak değerlendirilmesi, yumurta kartonu üretimi, izolasyon maddesi olarak köpük haline dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar da mevcuttur[14,15].

1.1.4.2.Sekonder Devreye Katma

Sekonder devreye katma, primer değerlendirmeye uygun olmayan fakat diğer bazı plastiklerle karıştırılarak şekillendirilmesiyle daha düşük kaliteli ucuz ürünlerin eldesinde kullanılmaktadır. Elde edilen ürünün mekanik özelliklerinin iyi olabilmesi için komponentlerin birbiri içerisinde dağılımının çok iyi olması gerekmektedir[16]. PET'in yüksek erime noktası nedeniyle kullanılabilir diğer polimerlerin büyük kısmında bozunma başlamakta ve homojenlik gerçekleşmemektedir. Ayrıca PET'in çözünürlük parametrelerinin diğer sınıai polimerlerden çok farklı olması, kullanılabilir karışımları büyük ölçüde sınırlamaktadır. General Electric ve MRC polimerleri son yıllarda %50-60 atık PET, %40-50 atık polikarbonattan otomobil tamponları, otomobil tekerlek kapakları ve spoiler (rüzgarlık) üretip satmaya başlamıştır. Ayrıca iş makinalarında bu karışımların ABS ile rekabet edebileceği, ileri sürülmüştür[17]. Bundan başka PET atıkların ağırlığının yarısı kadar Naylon-6 içinde 2 saat ısıtılmasıyla homojen karışımların elde edilebildiği [18] ve cam elyafı kuvvetlendirilmiş olarak Naylon-6- PET atık karışımlarından elde edilen ürünlerin inşaat malzemesi olarak değerlendirilebileceği bilinmektedir[19]. Ayrıca literatürde düşük miktarda atık PET'in fenolik reçinelerle hazırlanması veya reaksiyona sokulmasıyla, fenolik reçinelerin hem mekanik özelliklerinde [20] hem de ısıl dayanımda [21] önemli iyileşme sağlandığını gösteren çalışmalarda bulunmaktadır. Ayrıca saf PET'in polikarbonatlarla, polipropilenle, kaprolaktonla ve Naylon-66 ile harmanlarının özelliklerinin incelendiği çalışmalarda mevcuttur[22].

1.1.4.3.Tersiyer Devreye Katma

PET atıklarından kimyasal hammadde eldesi amacıyla yapılan değerlendirme yöntemidir. PET'in tersiyer devreye katılmasında kullanılabilir prosesler; piroliz, fiziksel ve kimyasal bozundurmadır.

1.1.4.3.1.Piroliz

PET'in oksijenli veya oksijensiz ortamda ısıtılmasıyla polimer zincirindeki ester bağlarının rastgele bölünmesiyle, öncelikle vinil esterler ve karboksilli asitler oluşmakta daha sonra dekarboksilasyon ve diğer yan reaksiyonlarla, 700-900°C'da karbondioksit, karbonmonoksit, etilen, benzen, asetaldehit, benzoik asit gibi ürünler oluşmaktadır. [23] 400-500°C gibi daha düşük sıcaklıklarda ise, karbonmonoksit ve karbondioksit yanında para süstitüye aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler elde edilebilmektedir.[24,25]. Fakat, karbon bakiyesinin yüksek çıkması ve organik maddelerin ürün dağılımının meydana getirdiği rafinasyon problemleri prosesi

ekonomik olmaktan çıkarmaktadır. Bununla birlikte polimerlerin pirolizindeki düşük ısı iletkenliği ve uzun ısıtma süresi gereksinimi, karbon bakiyesinin proses ekipmanına yapışması ve nakil işlemlerini zorlaştıran yüksek eriyik viskozitesi problemi de söz konusudur[26].

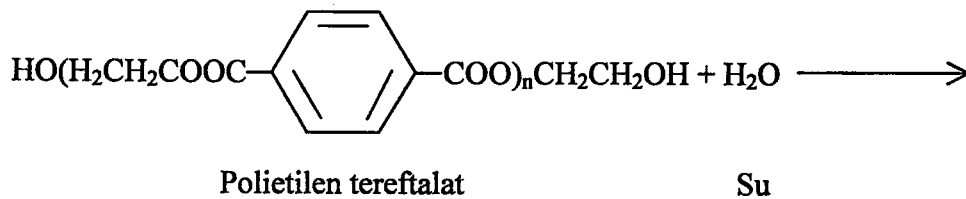
1.1.4.3.2.Kimyasal Bozundurma

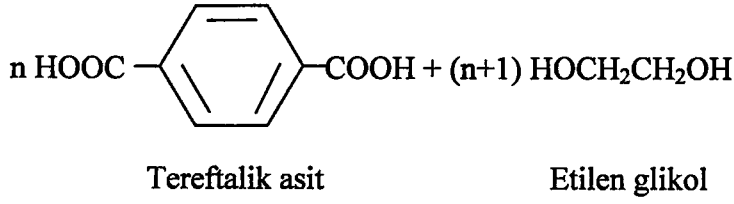
PET atıkların kimyasal bozundurma ile değerlendirilmesinde kullanılan ana yöntemler hidroliz, alkoliz ve glikolizdir. Atık PET su ile hidrolize uğratarak tereftalik asit ve etilen glikol, metanol ile alkolize uğratarak dimetil tereftalat ve glikoller ile glikolize uğratarak bis (2-hidroksietil)tereftalat (BHET) ve diğer düşük molekül ağırlıklı glikol esterleri elde edilir. Bizim çalışmamızda da atık PET'in etilen glikol ile glikolizinden elde edilen ara ürünler adipik asit ile reaksiyona sokulup polimerik plastifiyan olarak kullanımı denenmiştir.

PET'in kimyasal bozundurulması ile elde edilen ara ürünler kullanılarak diğer polimerlerin elde edilmesiyle ilgili birçok çalışma vardır. PET atıklarının yüzey örtü maddeleri üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Dimetil tereftalat destilasyon atıklarının alkid reçineleri üretiminde kullanılması ile elde edilen ürünlerin, parlak, sert, ısıya dayanıklı ve çabuk kuruyan filmler verdiği bulunmuştur[27,28]. Ayrıca atık PET'in glikoliz ürünlerinin doymamış poliester reçineleri üretiminde kullanımının denendiği çalışmalara da rastlanmaktadır. Bu amaçla daha çok propilen glikol glikoliz ürünlerinin kullanımı denenmiştir[26,29,30].

1.1.4.3.2.1.PET'in Hidrolizi

PET'ı tereftalik asit ve etilen glikol monomerlerine depolimerize etmek için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gerekir. PET'in hidrolizi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.





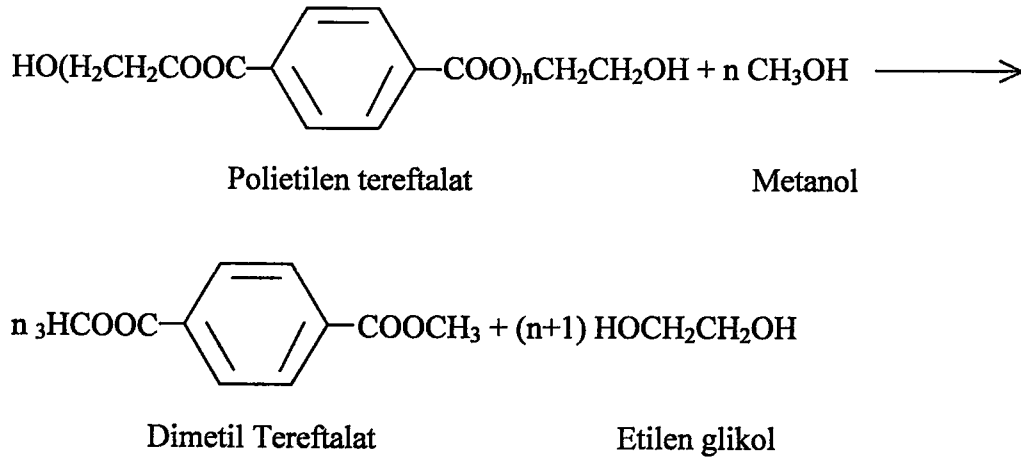
Şekil I.3. PET'in metanol ile tereftalik asit ve etilen glikole depolimerizasyonu

Hidrolize oldukça dayanıklı olan PET'in nötral ortamda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarında aşırı miktarda su kullanımı yüksek sıcaklık ve basınç ortamında gerçekleştirilmektedir[31,32]. Yapılan araştırmalar kuvvetli asidik veya bazik şartlarda PET'in hidrolizinin 200°C'in altındaki sıcaklıklarda yapılabildiğini göstermiştir[31].

Hidroliz reaksiyonları, transesterifikasyon katalizörleri tarafından hızlandırılır. Li, Na, K, Ti, Zn, Ce, Co, Sn, Pb, Sb, Al, Mn ve Mg'un asetatları gibi çeşitli metal bileşikleri PET'in hidroliz, glikoliz ve alkoliz reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Araştırmalar, transesterifikasyon katalizörleri olarak kullanılan Ti ve Zn bileşiklerinin yan ürün olarak dietilen glikol de vermek üzere bu reaksiyonları hızlandırdıklarını açıkça göstermiştir [32-34].

1.1.4.3.2.2.PET'in Alkolizi

PET'in metanol ile muamele edilmesiyle aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetil tereftalat ve etilen glikol geri kazanılabilir.

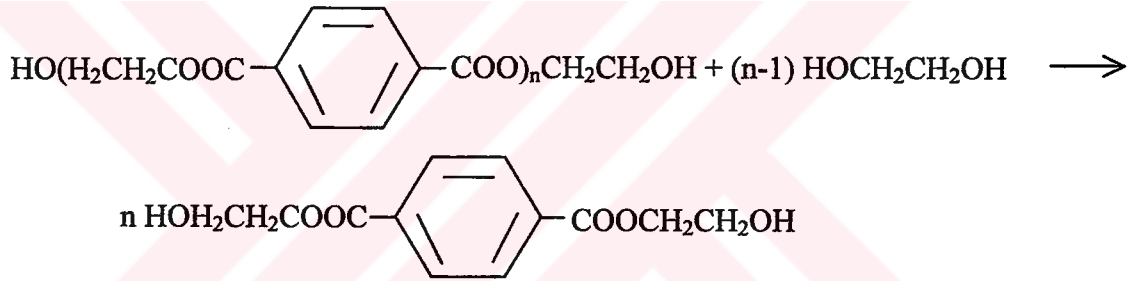


Şekil I.4. PET'in metanol ile dimetil tereftalat ve etilen glikole depolimerizasyonu

Reaksiyon 185°C'da 3 saat içerisinde çinko asetat katalizör kullanılarak tamamlanabilir. Fakat, geri kazanılan dimetil tereftalatın içerdiği karboksil gurubunun yüksekliği elde edilecek PET ürünün kalitesini bozmaktadır. Eastman Chemical ve Du Pont bu konuda yoğun çalışmalar yapmıştır[35,36]. Ayrıca atık PET' in alkoliz ürünlerinin plastifiyan olarak kullanımının denendiği çalışmalara da rastlanmaktadır. Bu amaçla daha çok 2-etilhekzanol alkoliz ürünlerinin PVC için plastikleştirici etkisi incelenmiştir.[8]

1.1.4.3.2.2.PET'in Glikolizi

PET' in glikoliz reaksiyonu etilen glikol ile gerçekleştirildiğinde yine PET üretimi ara maddesi olan BHET elde edilebilmekte ancak çok yüksek etilen glikol molar oranlarında dahi bir miktar düşük molekülü oligomerler de oluşmaktadır[37]. BHET' in eldesi durumunda PET' in glikoliz denklemi aşağıdaki gibidir.



PET atıkların glikolizi ile ilgili gerçekleştirilen pek çok çalışma mevcuttur. PET' in glikoliz reaksiyonu propilen glikol ile gerçekleştirilerek elde edilen ürün doymamış poliester üretiminde veya dietilen glikol, gliserin, dipropilen glikolle gerçekleştirilerek poliüretan üretimine uygun ara ürünler elde edilmektedir.[26,38]. PET atıkların EG ve PG ile PET / glikol oranı, 1:0.5-1:3 olacak şekilde, ksilol içerisinde çinko asetat katalizörlüğünde glikolizinin incelendiği diğer bir çalışmanın sonuçları ise, glikol aşırısı kullanılmaksızın, ksilol içerisinde çalışılarak, PET' in BHET monomeri ve diğer oligomerlerine parçalanabildiğini göstermektedir[39]. PET' in glikolizi ile ilgili bu çalışmalarda katalizör olarak genellikle çinko asetat tercih edilmiştir. Bazı metal asetatların (Zn, Pb, Mn, Co, Na) PET' in glikoliz reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımının incelendiği çalışmalar da mevcuttur. Baliga ve Wong, Zn, Pb, Mn, Co asetatların, PET' in 190°C' de refluks altında EG ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanımını incelemiş ve en iyi sonuç veren katalizörün çinko asetat olduğunu belirlemiştir[40].

1.1.4.4.Kuaterner Devreye Katma

PET atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan ısının çeşitli enerji türlerine çevrilerek kullanılmasıdır. PET' in yakılarak enerji haline dönüştürülmesi, yüksek kalori değerine rağmen çevre açısından sakıncalıdır. Yakma esnasında kırkın üzerinde kimyasal madde oluşabildiğinden yanma gazlarının arıtıldıktan sonra atmosfere verilmesi veya karmaşık ve kapsamlı arıtma işlemlerinin detaylı incelenmesi gerekmektedir[23].

1.2.PLASTİFİYANLAR [41,42]

Plastifiyanlar yüksek kaynama noktasına sahip organik yapıdaki sıvı veya düşük erime noktasına sahip katı bileşiklerdir. Polimerlerin işlenmesi sırasında ilave edilirler ve polimer zincirlerinin arasına girerek, ikincil kuvvetlerin etkisini azaltarak, böylece yapının daha yumuşak olmasını sağlarlar. Plastifiyanlar; selülozik ve vinil esaslı (örneğin akrilikler vb.) polimerlerin camısı geçiş sıcaklıklarını düşürdüğünden bu polimerleri yumuşatmak için kullanılırlar. Buna tipik örnek PVC' dir. PVC' nin Tg' si yaklaşık 80 °C dir. Bu değer uygun miktarda plastifiyan kullanımıyla 0 °C' nin altına kadar düşürülebilir. Plastifiyanların polimerle uyuşabilmesi uygulamada dikkat edilmesi gereken en önemli husustur. Ayrıca bir plastikleştiricinin toksik olmaması, yanmaz olması, etkisini uzun süre devam ettirmesi beklenir.

1.2.1.Plastifiyanların sınıflandırılması ve genel karakteristikleri

1.2.1.1.Ftalat Esterleri

Ftalat esterleri dünya genelinde en çok miktarda üretilen plastikleştirici çeşididir. Ftalat esterlerin üretimi için ortoftalik ve tereftalik asitler uygun bir alkolle reaksiyona sokulurlar. Pratikte tereftalatlar Amerikada diğer ülkelere göre çok daha fazla kullanılır. Ftalat esterleri C₁-C₁₇ olan alkollerden üretilir. Genellikle C₄-C₁₃ olan alkollerden elde edilen ftalat esterleri PVC plastikleştiricisi olarak kullanılır. Daha düşük molekül ağırlıklı ftalatlar nitroselülozlarda, daha yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar otomotiv sanayinde sentetik yağlayıcı olarak bulunur.

Her yıl Batı Avrupada bir milyon tonun üzerinde ftalat esterleri üretilmektedir.Genel amaçla kullanılan C₈ ftalatlardan dioktil ftalat (DOP) özellikle önemlidir. Bunun

yanında PVC formülasyonlarına değişik özellikler katabilecek oldukça geniş bir değer aralığında ftalatlar da mevcuttur.

1.2.1.1.1.Di-2-etilhekzil ftalat (DEHP)

DEHP aynı zamanda DOP olarak bilinir. Toplam plastikleştirici kullanımının yaklaşık %30' unu oluşturur ve endüstriyel uygulamalarda standartlaşmış bir ürün olarak yer almaktadır. Bu sebeple plastikleştirici özelliği diğer plastikleştiricilerle karşılaştırıldığında orta bir değere sahiptir.

2-etil hekzil alkolün ftalat esterleri butir aldehit dimerizasyonu ile normal bir şekilde üretilebilir. Plastisol uygulamalarında jelleşme derecesi ve düşük plastisol viskozitesi gibi plastikleştirici etkinliğine etki eden özelliklere sahiptir.

1.2.1.1.2.Di-izononil ftalat (DINP) ve Di izodesil ftalat (DIDP)

Bu birincil plastikleştiriciler C_9 ve C_{10} zincir uzunluğundaki okso alkollerin esterifikasyonu ile üretilir. Karbonmonoksit ve hidrojenin, katalizör yardımıyla uygun basınç ve sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle alken zincirine karbon eklenerek karbonillenme reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyonla bir C_8 alken bileşiği bir C_9 alkol bileşiğinin açılmasıyla karbonillenir; C_9 alken bileşiği bir C_{10} alkol bileşiğinin açılmasıyla karbonillenir. Bazı katalizörlerin değişen etkileri ve alkendeki çifte bağlı karbon atomunun dağılımı, eklenen karbon atomunun pozisyonuna etki edebilir. İzomer dağılımı genellikle bu tür reaksiyonlarda ortaya çıkar. Bu reaksiyonlardaki dağılımın kesin yapısı reaksiyon şartlarına bağlıdır.

1.2.1.1.3.Özel ftalat bileşikleri

Hızlı jelleşme derecesine sahip düşük karbonlu ftalatlar; di-bütil ftalat (DBP), di-izobütil ftalat (DIBP), benzilbütil ftalat (BBP), di-izoheptil ftalat, düşük uçuculuğa sahip izo ftalatlar; di-izoundesil ftalat (DIUP), di-izotridesil ftalat (DTDP), aynı zamanda düşük viskozite uygulamaları için düz ve yarı düz zincirli ftalatlar C_9 - C_{11} , düz zincirli alkollerin karışımlarının esterleri (L911P), C_8 - C_{10} düz zincirli alkollerin karışımlarının esterleri (L810P) vardır. Bu maddelerin herbiri değişen karbon sayılı alkollerin ftalat esterleridir.

1.2.1.2.Fosfat Esterleri

Fosfat esterlerin en önemli avantajları ftalatlara göre yanmayı geciktirme özellikleridir. PVC' nin yanmaya karşı gösterdiği direnç diğer polimerik metaryallere göre yüksek halojen içermesinden dolayı çok iyidir. Fakat polimerlere katılan plastifiyanlar yanmaya karşı gösterilen direnci azaltır. Sonuç olarak elastik PVC' nin yanmayı geciktirme davranışının geliştirilmesi gerekli olan uygulamalarda, mutlaka bu fosfat esterlere ihtiyaç vardır

1.2.1.2.1.Triaril Fosfatlar

İlk önceleri triaril fosfat bileşikleri tritolyl ve trikresil fosfat (TTP) ve triksilil fosfat (TXP) yapısında olan bileşiklerdi. Fakat 1960' ların ortasında üretilen kömür katranı kresollerin ve ksilen türevlerinin kalitesinin değişikliği kresol difenil fosfatın talebinin artmasına ve sonra izopropillenmiş fenol esaslı sentetik ticari fosfatların kullanımına yol açmıştır. İzopropillenmiş fenol esaslı triaril fosfat bileşikleri daha yüksek kalıcılığa, düşük viskoziteye, geliştirilmiş ışık haslığına, iyi renk ve düşük kokuya sahiptir. Triaril fosfatlar önemli ölçüde yanmayı geciktirici özelliğe, iyi mikrobiyal dirence ve yüksek nem ortamında mükemmel uyumluluğa sahiptir.

1.2.1.2.2.Trialkil Fosfatlar

Tri oktil fosfat bileşiği bu grubun en yaygın kullanılanıdır. Trialkil fosfatlar PVC' de plastikleştirici olarak çok az kullanılmaktadır. Zayıf karışabilirlikleri ve yanmayı geciktirici özellikleri ile ftalatlara göre bir iyileştirme sağlamazlar. Trialkil fosfatlar mükemmel düşük sıcaklık performansına sahiptirler.

1.2.1.2.3.Aril - Alkil Fosfatlar

Oktil difenil fosfat ve izodesil difenil fosfat ticari anlamda geçerli olan aril alkil fosfatlardır. Aril-Alkil fosfat bileşikleri, triaril fosfat bileşiklerinin plastikleştirici özelliklerini ve aynı zamanda trialkil fosfat bileşiklerinin gösterdiği plastikleştirici özelliklerinin her ikisini de içeren plastikleştirici özelliklere sahiptir. Örneğin tri aril-alkil fosfat bileşikleri polimere ilave edildiklerinde hem tri aril fosfat bileşiklerinin

yanmayı geciktirme etkisini ve hem de tri alkil fosfat bileşiklerinin düşük sıcaklık performansını polimerik yapıya kazandırır.

1.2.1.2.4.Halojenlenmiş Alkil Fosfatlar

Tri (2-kloretil) fosfat (TCEP) ve tri (monoklor propil) fosfat ticari olarak üretilen etkin yanma geciktirici halojenlenmiş alkil fosfatlardır. Bunlar yanmayı geciktirici olarak çoğu polimerlerde kullanılır.

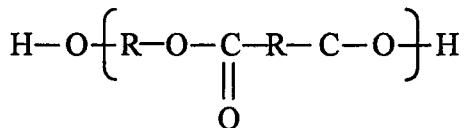
1.2.1.3.Trimellitat Esterleri

Bu maddeler aromatik grup üzerinde üç fonksiyonel yapı ihtiva etmesinin dışında ftalik anhidritler ile benzer özelliklere sahip olan trimellitat anhidritlerin, alkollerle esterifikasyonundan üretilir. Reaksiyonda bir mol anhidrite karşılık 3 mol alkol bileşiği kullanılır. Bu ester ailesinin en yaygın olanları tri-oktil trimellitat (TOTM), C₇-C₉ düz zincirli alkollerin karışımlarının esterleri (L79TM) ve C₈-C₁₀ düz zincirli alkollerin karışımlarının esterleri (L810TM) dir. Bu esterlerin en önemli özellikleri PVC ile işleme tabi tutulduklarında düşük uçuculuğa sahip olmalarıdır. Trimellitat esterlerin büyük bir bölümü yüksek teknik özelliğe sahip elektrik kablosu izolasyonunda kullanılır. Aynı zamanda bu maddelerin migrasyon ve ekstraksiyon dayanımları ftalatlara göre önemli ölçüde iyileşme gösterir.

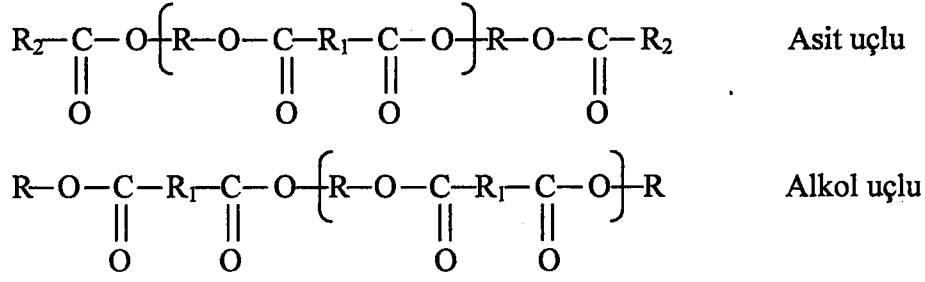
1.2.1.4.Polimerik Plastifiyanlar

Birçok ticari polimerik plastikleştiriciler, bir diol bileşiği ile dikarboksilli asit bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen doymuş poliester yapısındaki bileşiklerdir. Monomerik plastikleştiricilerden, moleküler yapılarının tekrarlanan ünite içermesi, molekül ağırlığının yüksekliği ve çeşitlendirilebilirliği farkları ile ayrılırlar.

Polimerik plastikleştiriciler için üç temel yapı mevcuttur.



Kapalı uçlu



Polimerik plastifiyanlarda değişebilen iki ana parametre vardır. Bu parametreler zincir sonlandırıcılar dahil onların bileşenleri ve molekül ağırlığında etkili olan polimerizasyon derecesidir. Bu iki ana parametre son ürün özelliklerinin belirlenmesine etki eder.

Polimerik plastifiyanların üretiminde kullanılan hammaddeler şunlardır ;

Dikarboksil asit bileşikleri : Adipik asit, ftalik asit, azelaik asit, sebasik asit

Diol bileşikleri : 1-2 propandiol, 1-3 butandiol, 1-4 butandiol, 1-6 hekzandiol, neopentil glikol, dietilen glikol

Monokarboksilli asit bileşikleri : asetik, kaproik, kaprilik, laurik, mistirik, palmitik, stearik

Monohidrik alkol bileşikleri : izooktanol, 2 etilhekzanol, izodekanol, linevol 79 ve linevol 911

Literatürde atık PET' in polimerik plastifiyan olarak kullanımının denendiği çalışmalar mevcuttur. Trimellitik anhidritin poliöl ve C₈-C₁₂ düz zincirli alkol ile reaksiyonundan elde edilen trimellitik asit poliester eter, atık pet kırıntıları ve C₁₂-C₁₈ yağ asitleri ile reaksiyona sokularak polimerik plastifiyan olarak kullanımı incelenmiştir[43]. Ancak, bu tez çalışmasında ele alınan, PET' in glikoliz ürünlerinin adipik asitle poliesterifikasyonu ile elde edilen poliesterlerin PVC için polimerik plastifiyan olarak kullanılabilirliği ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca atık PET' in alkoliz ürünlerinin plastifiyan olarak kullanımının denendiği çalışmalara da rastlanmaktadır. Bu amaçla daha çok 2-etilhekzanol alkoliz ürünlerinin PVC için plastikleştirici etkisi incelenmiştir.[8]

Yüksek molekül ağırlıklı ürünleri işlemek çok zordur ve genelde PVC ile sınırlı uyum gösterir. Sonlandırılmış molekül ağırlığı belli bir polimerik plastifiyanın zincir uçlarında bulunan asit ve hidroksil gruplar, hidrojen bağlama kapasitesini azaltarak polimerik palstifiyanın viskozitesini düşürür. Benzer şekilde yüksek nem

karışabilirliğini artırarak sulu ortamda ekstraksiyon direncini yükseltir. Bununla birlikte yağlar ve yağ asitleri gibi polar olmayan ortamlardaki ekstraksiyon direnci üzerine tersi bir etkiye sahiptir. Karışık diol veya dikarboksilli asitler son ürün özellikleri arasında bir denge kurmak için kullanılır.

1.2.1.5.Sitrat Esterleri

Sitrat esterleri yapısındaki bileşikler trietil sitrat, asetil trietil sitrat, tribütil sitrat, asetil tribütil sitrat ve tri(2-etilhekzil) sitratı içerir. Tıbbi cihazlar ve ambalaj filmleri içeren uygulamalarda kullanılan vinil reçinelerini plastikləştirmek için kullanılırlar ve sitrik asitten üretilirler. Batı Avrupada yıllık kullanılan yaklaşık 230.000 ton sitrat esterlerinin % 58' i gıdada, %24' ü evsel temizlik maddeleri ve deterjanlarda, %9' u farmasötiklerde ve %9' u da endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Klorlu PVC (CPVC) ya da polivinil klorür asetat (PVCA) kopolimerleri ile hazırlanan reçinelerinde tribütil sitrat kullanılarak gıda sektörü için film yapılır. Tribütil sitratın avantajları, ısı kararlılığı ve karıştırılmış reçinelerle işlendiğinde renk değiştirmemesidir. Asetil tribütil sitrat çözücülere karşı dayanımından dolayı elektriksel malzeme kaplanmasında kullanılır.

1.2.1.6.Alifatik Diesterler

Genelde düşük sıcaklık plastikləştiricileri olarak bilinirler. Yapısal formülü $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ile gösterilen düz zincirli dibazik asitlerden oluşan ikincil plastikləştiricilerdir. En çok kullanılan dibazik asit bileşiği adipik asit ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$), azelaik asit ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$), sebasik asit ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) dir.

1.2.1.6.1.Adipat Esterleri

Adipat plastikləştiricileri ailesinin üretimi için, ftalik anhidritten ziyade ftalat esterlerin yapımında kullanılan aynı zincir uzunluğundaki alkoller kullanılarak, adipik asitle esterleşirme gerçekleştirilir. Örnek olarak adipik asit ile 2-etil hekzanolün esterleşmesi dioktil adipat olarak bilinen di-2 etilhekzil adipat ürününü verir. PVC uygulamalarında kullanılan adipik asit ester ailesi ftalatlara göre geliştirilmiş düşük sıcaklık performansına sahiptir. Adipat esterlerin inherent viskoziteleri daha düşük olduğu için plastisol uygulamalarında önemli derecede düşük plastisol viskozitesi özelliği gösterir.

Kullanılan adifat esterleri C₈-C₁₀ olan alkollerden oluşur. Yüksek karbon sayısından dolayı karışabilirlik problemi ile karşılaşılır. Özellikle yüksek miktarlarda ilave edildiğinde adifatlar ftalatlara göre daha yüksek uçuculuk ve daha yüksek migrasyon özelliği gösterir ve genellikle maliyetleri daha fazladır.

1.2.1.6.2.Sebakat ve Azelat Esterler

Bu esterler yüksek karbonlu alkoller ve 2-etil hekzanolün düz zincirli alifatik asitlerle esterifikasyonundan üretilirler. Bu esterler yüksek derecede düşük sıcaklık performansının istendiği bazı elastik PVC uygulamalarında kullanılırlar. Di-2-etilhekzil sebakat (DOS) ve di-2-etilhekzil azelat (DOZ) bu grubun en yaygın üyesidir. Aynı zamanda diizodesil sebakat (DIDS) da yaygın kullanıma sahiptir.

1.2.1.7.Epoksi Plastifiyanlar

Bu plastikleştirici grubu epoksi grup içerir. Epoksi plastikleştiriciler genellikle doymamış bileşiklerin perasitler ile reaksiyonundan elde edilirler. Doymamış bileşikler olarak genellikle bazı sentetik trigliserid ve esterlerin üretilmesine rağmen, doğal olarak bulunan yağlar veya doğal doymamış yağ asitlerinin alkil esterleri kullanılır. Meydana gelen ticari epoksi ürünleri PVC için birincil ve ikincil plastikleştirici olarak kullanılır. Aynı zamanda etkili bir stabilizasyon sağlar. Epoksi yağları doymamış yağ asitlerinin trigliseridleri olan keten tohumu yağı ve soya fasulyesi yağından türetilir. Plastikleştirici ve stabilizasyon etkileri iyidir ve molekül ağırlığı 900 den fazla olması durumunda ekstraksiyon ve migrasyon dirençleri çoğu düşük molekül ağırlıklı polimerik palstifiyanlarla karşılaştırılabilir.

1.2.1.8.Klorlanmış Parafinler

Önceleri klorlanmış parafinler zayıf renk ve düşük ısıl kararlılıkları nedeni ile plastikleştirici olarak tercih edilmezlerdi. Fakat klorlanmış ürünler modern klorlama teknikleri kullanımıyla ve düz zincirli sıvı parafin besleme hammaddesi kullanımıyla berrak olarak üretilip, oktil ftalatlarla karşılaştırılabilir özelliklere sahip hale gelmişlerdir. Birincil plastikleştiricilere göre daha düşük fiyatları olduğundan PVC karışımlarında kullanımı hammadde açısından daha ekonomiktir. Ticari olarak Cereclor adında Cereclor S52 ve Cereclor S45 olmak üzere iki tip olarak üretilir.

II.MALZEME VE YÖNTEM

2.1.Kimyasal Maddeler

Polietilen tereftalat (PET), kullanılmış su şişelerinden öğütülen atık PET' dir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_v) 18000 olup, elek aralığı 8-10 Mesh'tir. Etilen glikol, adipik asit, ksilol, piridin, asetik anhidrit, çinko asetat, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit Merck ürünü, "pure" veya "extra pure" saflığındadır. Migrasyon testi için Stahl Holland firmasından temin edilen vinil/akrilik lak, ayrıca polivinil klorür (PVC) plastisol reçinelerin hazırlanmasında Elf Atochem firmasından temin edilen mikro süspansiyon PVC, Plastay Kimya firmasından temin edilen dioktil ftalat (DOP), Akdeniz Kimya firmasından temin edilen Kalsiyum/Çinko bazlı ısı stabilizatörü (Ca/Zn) kullanılmıştır. Su destile su olarak kullanılmıştır.

2.2.Deneysel Yöntemler

2.2.1.PET'in Glikolizi

Atık PET'in farklı oranlarda etilen glikol (EG) kullanılarak [29] (ağırlıkça PET/EG ; 62,5/37,5-37,5/62,5) glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sadece EG'ün fazlasının kullanıldığı glikoliz reaksiyon ürünü fraksiyonu olan suda çözünüp kristallenebilen BHET olarak saflandırılmıştır. BHET tüm ürünün % 85'ini oluşturmaktadır. Diğer oranlarda gerçekleştirilen PET' in glikoliz reaksiyonlarında ise, glikoliz ürünü fraksiyonlarına ayrıştırılmadan analizleri yapılmış ve doğrudan adipik asit ile polikondenzasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. PET'in EG ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonları, 500ml'lik beş boyunlu cam reaktör sisteminde yapılmıştır. Beş boyunlu reaktörün orta boynunda mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarında ise termometre, geri soğutucu, gaz geçirme borusu bulunmaktadır. Isıtma, Heraus marka 500 watt'lık ısıtıcı manto ile, $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyetle sağlanmıştır. İnert atmosfer, azot gazı gönderilerek temin edilmiştir.

Bu reaksiyonlarda PET, EG ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat reaktöre yüklenerek, sürekli karıştırmak suretiyle azot atmosferi altında ısıtılarak reaksiyon sıcaklığına (190°C) yarım saatte ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 6-7 saat aynı şartlarda reaksiyona devam edilmiştir. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır.

2.2.2.Glikol Fazlasının Uzaklaştırılıp Ara Ürünlerin Fraksiyonlarına Ayrılması

Ağırlıkça 37,5/62,5 PET/EG oranı ile yapılan glikoliz reaksiyonundan elde edilen ara ürün, üçer kez 500'er ml kaynama noktasındaki su ile karıştırılarak ekstrakte edilmiştir. Suda çözünmeyen kısım süzülerek ayrılmış ve 60°C'da vakum etüvünde kurutulmuştur. Suda çözünmeyen kısım, ürünün % 15' ini oluşturmaktadır. Sıcak suda çözünebilir ve ürünün % 85'ini oluşturan ara ürün ise, + 4°C'a soğutma ile kristallendirilerek ayrılmış ve süzildikten sonra 40 °C'da vakum etüvünde kurutulmuştur. Ayrıca, sıcak su ile yıkama işlemi sırasında glikol fazlası su fazına geçerek üründen ayrılmıştır. Bu şekilde saflandırılan ürünün Hidroksil İndisi (OHI) değeri tayin edilmiştir.

2.2.3.PET'in Glikoliz Ürünlerinin Adipik Asit ile Polikondenzasyonu

Glikoliz ürünlerinin OHI değerleri tayin edilerek, glikol fazlası uzaklaştırılmadan ekvilen miktardaki adipik asitle reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonlarda toplam şarjın ağırlıkça % 10'u kadar ksilol kullanılmıştır. Bir üründe ise sıcak su ile ekstrakte edilerek EG fazlası uzaklaştırılmış ve sıcak suda çözülerek tekrar kristallendirilen BHET, saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen BHET'in hidroksil indisi tayin edilerek ekvilen miktarda adipik asitle reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürünler PVC plastisollerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

PET'in glikoliz ürünlerinin adipik asit ile polikondenzasyonu, 500 ml'lik beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Beş boyunlu reaktörün orta boynunda mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarında ise; gaz geçirme borusu, termometre, Dean-Stark parçası ve buna bağlı olarak geri soğutucu bulunmaktadır. Reaktörün boyunlarından bir tanesi de örnek almak için kullanılmıştır. Karıştırma 250 devir / dakika hızla karıştırma yapan bir mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Isıtma, $\pm 2^\circ\text{C}$ hassasiyetle Heraus Marka 500 Watt'lık ısıtıcı ile sağlanmıştır. İnerat atmosfer ise, azot gazı geçirilmesi ile sağlanmıştır.

Bu reaksiyonlarda PET'in glikoliz ürünü 130°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta glikoliz ürününün ekvileni miktarda adipik asit ve toplam şarjın %10'u oranında ksilol reaktöre yüklenerek, sürekli karıştırmak suretiyle azot atmosferi altında ısıtılarak reaksiyon sıcaklığına (240°C) bir saatte ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 4-8 saat aynı şartlarda reaksiyona devam edilmiştir. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır.

2.2.4.PVC Plastisollerin Hazırlanması

Polikondenzasyon ürünleri, PVC, DOP ve Ca/Zn bazlı stabilizan ile çeşitli ağırlıkça oranlarda karıştırılarak (Bölüm 3.3.'de belirtildiği gibi) PVC plastisoller hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi dispersiyon karıştırıcı kullanılarak 1400 devir/dakika hızla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PVC plastisol karışımları, PVC plastisollerinden filmlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

2.2.5.PVC Plastisollerinden Filmlerin Hazırlanması

2.2.4.'de anlatıldığı şekilde hazırlanan PVC plastisoller, transfer kağıt üzerine "doctor knife" kullanılarak 0,5 mm kalınlıkta sıvanmıştır. Transfer kağıt üzerine sıvanan reçineler 180 °C'da üflemler fırında iki dakika bekletilmişlerdir. Fırından çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında soğutulup oluşturulan film, transfer kağıt üzerinden kaldırılmıştır. Elde edilen PVC plastisol filmlerinin mekanik özellikleri, migrasyonları ve Tg değişimleri tayin edilerek incelenmiştir.

2.3.Analiz Yöntemleri ve Cihazlar

2.3.1.Cihazlar

2.3.1.1.Çekme Dayanımı Cihazı

PVC plastisol filmlerinin mekanik özelliklerine Hounsfield H10KS marka Universal Testing Machine cihazında bakılmıştır.

2.3.1.2.Differential Scanning Calorimetry (DSC)

PVC plastisol filmlerinin camsı geçiş sıcaklığı değişimleri DSC 822^e cihazında gerçekleştirilmiştir

2.3.1.3.Mikroskop

Faz kontrast olympus BX / 04 kullanılmıştır.

2.3.2.Yöntemler

2.3.2.1.Asit İndisi Tayini (AI) [44]

Yaklaşık olarak 0.25 g örnek, 25 ml piridinle çözülerek fenolftalein (piridindeki % 1'lik çözeltisi) indikatörlüğünde 0.1 N KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$AI (mg KOH / g) = \frac{56.1 \times N \times F \times S}{T}$$

N= Çözelti Normalitesi

F= Çözelti Faktörü

S= Çözelti Sarfıyatı (ml)

T= Örnek Miktarı (g)

2.3.1.2.Hidroksil İndisi Tayini (OHI) [45]

Kapsül içerisinde tartılan yaklaşık olarak 0.25 g örnekler, kapaklı şişeler içerisine koyulmuştur. Takiben 127ml asetik anhidrit ile 1litre piridinin karıştırılması ile hazırlanan asetillendirme reaktifinden 25'er ml ilave edilerek kapakları sıkıca kapatılan şişeler, kaynar durumdaki su banyosunda 3 saat bekletilmişlerdir. 3 saatin sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, şilifli kapaklı erlenlere boşaltılmışlardır. Takiben erlenlere buz (destile sudan hazırlanmış) ilave edilmiştir. Örnekler ve şahit, fenolftalein indikatörlüğünde 1N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{OHI (mg KOH / g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times (S_s - S_0)}{T}$$

N= Çözelti Normalitesi

F= Çözelti Faktörü

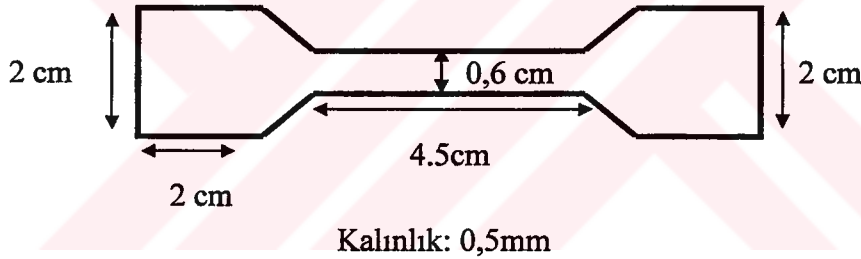
S_s= Şahit için çözelti sarfiyatı (ml)

S₀= Örnek için çözelti sarfiyatı (ml)

T = Örnek miktarı (g)

2.3.2.3.PVC Plastisollerden Hazırlanan Filmlere Uygulanan Testler

2.3.2.3.1.Çekme Dayanımı Testi



Şekil II.1.Çekme Dayanımı Test örneklerinin boyutları

2.2.5.'de hazırlanan filmlerden, şekil 2.1'de boyutları verilen ve ASTM D1424 standardına uygun, çekme dayanımı testi test örnekleri hazırlanmıştır. Filmlerin çekme dayanımları, elastik modülleri ve % uzama değerleri tayin edilmiştir.

2.3.2.3.2.Migrasyon Testi [46]

Vinil / Akrilik lak ile cam plakalar üzerine 50 µ'luk aplikatör kullanılarak filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler 50°C'da 2 saat etüvde bekletilerek kurutulmuş ve 2.2.5.'de hazırlanan filmlerden 3cm çapında daire şeklinde parçalar kesilmiştir. Kesilen parçalar cam plakalar üzerine çekilen vinil / akrilik filmlerin üzerine konulmuştur. Cam

plakalar alimünyum folyo ile sarılmıştır. Daire şeklindeki filmlerin üzerine 0,35 kg ağırlıklar yerleştirilip 50°C’da 72 saat etüvde bekletilmiştir.

Lak filmlerinin görünüşleri migrasyon testi öncesi ve migrasyon testi sonrası mikroskop kullanılarak incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir.

2.3.2.3.3. Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g) Değişimi

2.2.5.’den hazırlanan PVC plastisol filmlerinin Differential Scanning Calorimetry (DSC) analizleri ile T_g değerleri belirlenmiştir.



III.BULGULAR

3.1.Atık PET'in Glikoliz Reaksiyonlarına ait Denemeler

Deneme 1

Reaktöre ağırlıkça PET/EG oranı (62,5/37,5) olacak şekilde 125g atık PET, 75g EG yüklendi. Karıştırılarak ısıtıldı. Yaklaşık yarım saat içinde 190°C'a ulaşıldı. Reaksiyona 190°C'da 7 saat devam edildi. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen ara ürünün OHI analizi yapılmış ve doğrudan adipik asit ile polikondenzasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

Deneme 2

Reaktöre ağırlıkça PET/EG oranı (37,5/62,5) olacak şekilde 75g atık PET, 125g EG ve 2g çinko asetat yüklendi. Karıştırılarak ısıtıldı. Yaklaşık yarım saat içinde 190°C'a ulaşıldı. Reaksiyona 190°C'da 6 saat devam edildi. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen ara ürünün OHI analizi yapılmış ve doğrudan adipik asit ile polikondenzasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

Deneme 3

Reaktöre ağırlıkça PET/EG oranı (37,5/62,5) olacak şekilde 75g atık PET, 125g EG yüklendi. Karıştırılarak ısıtıldı. Yaklaşık yarım saat içinde 190°C'a ulaşıldı. Reaksiyona 190°C'da, 6 saat devam edildi. Bu süre sonunda ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen ham ürünün 100°C'da 1.5 litre su ile ekstrakte edilmesiyle % 85 oranında suda çözünüp kristallenen fraksiyon (BHET) ve % 15 suda çözünmeyen fraksiyon elde edilmiştir.

Elde edilen ürünlerin OHI değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo III.1 : PET'in Glikoliz Ürünlerinin Hidroksil İndisi Değerleri

Deneme No	Ürün	Ağırlıkça PET/EG oranı	OHI (mg KOH/g) EG fazlası uzaklaştırılmamış	OHI (mg KOH/g) EG fazlası uzaklaştırılmış
1	G1	62,5/37,5	590	---
2	G2	37,5/62,5	999	---
3	G3	37,5/62,5	---	445

---- : G1 ve G2 ürünü reaksiyon karışımından saflaştırılmadan kullanılmıştır.
G3 ürünü saflaştırılarak kullanılmıştır.

3.2.PET'in Glikoliz Ürünlerinin Adipik Asitle Reaksiyonuna ait Denemeler

Deneme 4

TC. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DENEYLERİ VE UYGULAMA MERKEZİ

200g G1 ürünü 130°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 153g adipik asit ve 35,3g ksilol ilave edildi. Sıcaklık 240°C'a yükseltilip polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyonun ilerleyişi asit indisi tayini ile takip edildi. Asit indisindeki değişim sabitleşince yaklaşık otuz dakika sonra ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır. Ürün reaktörden boşaltıldı.

Deneme 5

200g G2 ürünü 130°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 260g adipik asit ve 46g ksilol ilave edildi. Sıcaklık 240°C'a çıkarılıp polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyonun ilerleyişi asit indisi tayini ile takip edildi. Asit indisindeki değişim sabitleşince yaklaşık otuz dakika sonra ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır. Ürün reaktörden boşaltıldı.

Deneme 6

119g G3 ürünü 130°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 73,12g adipik asit ve 19,21g ksilol ilave edildi. Sıcaklık 240°C'a çıkarılıp polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi.

Reaksiyonun ilerleyişi asit indisi tayini ile takip edildi. Asit indisindeki değişim sabitleşince yaklaşık otuz dakika sonra ısıtma durdurularak ortam soğutulup reaksiyon sonlandırılmıştır. Ürün reaktörden boşaltıldı.

Elde edilen ürünlerin AI değerleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo III.2 : Glikoliz Ürünü ile Adipik Asitin Polikondenzasyon Reaksiyonları Ürünlerinin Asit İndisi Değerleri

Deneme No	Ürün	Glikoliz Ürünü	Glikoliz Ürünü/AA Ağırlıkça Oranı	AI Başlangıç (mg KOH/g)	AI Son (mg KOH/g)
4	P	G1	100/76,5	302	40
5	E	G2	100/130,0	313	65
6	B	G3	100/61,5	266	24

3.3.PVC Plastisollerin Hazırlanmış Denemeler

P, E ve B ürünlerini kullanarak hazırlanan örneklerin özelliklerini karşılaştırmak amacıyla sadece DOP kullanılarak referans örnek R hazırlanmıştır.(Tablo 4.3)

Deneme 7

P’den elde edilen ürün kullanılarak Tablo III.3’de verilen karışım oranlarında PVC plastisol karışımları hazırlanmıştır.

Tablo III.3 : P Ürünü ile Hazırlanan PVC Plastisoller

Plastisol Bileşimi (% ağı.)				
PVC	DOP	Ca/Zn stabilizatör	P	Karışım Kodu
100	65	5	---	R
100	52	5	13	KP20
100	39	5	26	KP40
100	26	5	39	KP60

Deneme 8

E'den elde edilen ürün kullanılarak Tablo III.4'de verilen karışım oranlarında PVC plastisol karışımları hazırlanmıştır..

Tablo III.4 : E Ürünü ile Hazırlanan PVC Plastisoller

Plastisol Bileşimi (% ağı.)				
PVC	DOP	Ca/Zn stabilizatör	E	Karışım Kodu
100	65	5	---	R
100	52	5	13	KE20
100	39	5	26	KE40
100	26	5	39	KE60

Deneme 9

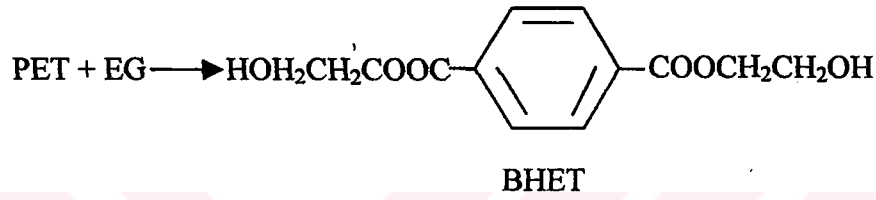
B'den elde edilen ürün kullanılarak Tablo III.5'de verilen karışım oranlarında PVC plastisol karışımları hazırlanmıştır.

Tablo III.5 : B Ürünü ile Hazırlanan PVC Plastisoller

Plastisol Bileşimi (% ağı.)				
PVC	DOP	Ca/Zn stabilizatör	B	Karışım Kodu
100	65	5	---	R
100	52	5	13	KB20
100	39	5	26	KB40
100	26	5	39	KB60

IV.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, atık polietilen tereftalat (PET)' in polimerik plastifiyan olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Birinci grup çalışmalarda (Deneme1-3) temizlenmiş atık su şişesi PET kırıntılarının etilen glikol (EG) ile çinko asetat katalizörlüğünde glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilerek oligomerler elde edilmiştir. Glikoliz reaksiyonlarında, farklı ağırlık oranlarında PET/EG kullanılarak PET'in kısmen ve tam olarak depolimerize edilmesi sağlanmış ve değişik tipte oligomerler elde edilmiştir. Reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.



+ az miktarda oligomerler
+ reaksiyona girmeyen EG

Bu reaksiyonlar sonucu PET ana zinciri ortamdaki EG miktarına bağlı olarak farklı zincir uzunluğundaki oligomerlere depolimerize olur. Tablo 4.1' de elde edilen oligomerlerin OHI değerleri verilmiştir.

Tablo IV.1 : PET'in Glikoliz Ürünlerinin Hidroksil İndisi Değerleri

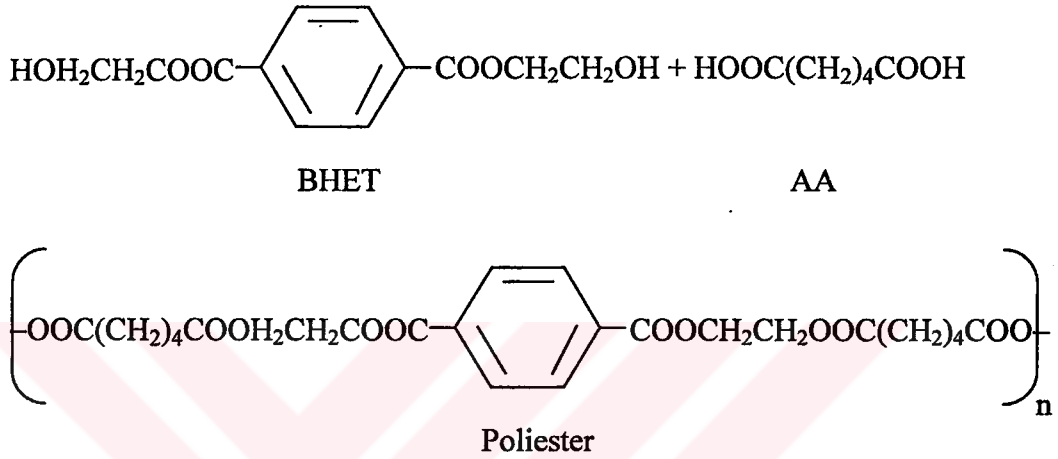
Deneme No	Ürün	Ağırlıkça PET/EG oranı	OHI (mg KOH/g)	OHI (mg KOH/g)
			EG fazlası uzaklaştırılmamış	EG fazlası uzaklaştırılmış
1	G1	62,5/37,5	590	---
2	G2	37,5/62,5	999	---
3	G3	37,5/62,5	---	445

--- : G1 ve G2 ürünü reaksiyon karışımından saflaştırılmadan kullanılmıştır.
G3 ürünü saflaştırılarak kullanılmıştır.

1.Gurup çalışmalar sonucu elde edilen G1 ve G2 ara ürünleri, ortamda bulunan EG fazlası uzaklaştırılmadan doğrudan AA ile reaksiyona sokulmuştur. Diğer bir çalışma olarak G3 ara ürünü saflaştırılarak BHET elde edilmiş ve AA ile reaksiyonu

gerçekleştirilmiştir. G1, G2, G3 ile AA kullanılarak yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin polimerik plastifiyan olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

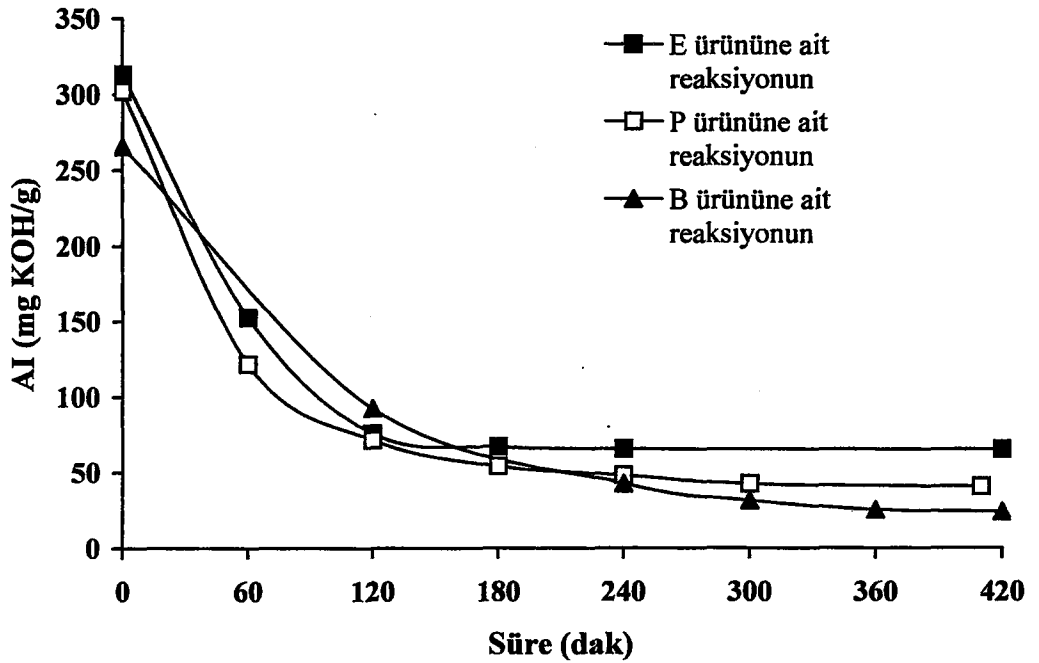
G1-G3 ara ürünleri ile AA arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği, Tablo 4.2.' de verilen AI değerlerindeki azalmadan anlaşılmaktadır.



Tablo IV.2 : Glikoliz Ürünü ile Adipik Asitin Polikondenzasyon Reaksiyonları Ürünlerinin Asit İndisi Değerleri

Deneme No	Ürün	Glikoliz Ürünü	Glikoliz Ürünü/AA Ağırlıkça Oranı	AI Başlangıç (mg KOH/g)	AI Son (mg KOH/g)
4	P	G1	100/76,5	302	40
5	E	G2	100/130,0	313	65
6	B	G3	100/61,5	266	24

Polimerik plastifiyan olarak kullanılabileceği düşünülen P,E ve B ürünleri, hidroksil uç gruplu ara ürünler olan G1,G2 ve G3' ün ekvalen miktarda diasit grubu içeren adipik asit ile poliesterifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilmiştir. Reaksiyonların ilerleyişi, AI' nin süre ile değişimi şeklinde takip edilmiştir. Şekil 4.1' de poliesterifikasyon reaksiyonlarına ait AI' nin değişimi grafiği görülmektedir.



Şekil 4.1. P, E, B ürünlerinin elde edilmesine ait esterleşme reaksiyonlarının AI değişimi grafiği

Grafikten de görüldüğü gibi E ürününün elde edildiği reaksiyonda yaklaşık 3 saatte AI değeri hala bir değişim olduğu bu süreden sonra hemen hemen sabit kaldığı, P ve B ürünlerinin elde edildiği reaksiyonlar için ise AI değerlerinin benzer şekilde değişim gösterdiği ancak daha uzun sürede 5 saatten sonra sabitleştiği görülmektedir. Her üç reaksiyonda 7 saat devam ettirilerek reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır.

Elde edilen P,E ve B poliesterlerinin, PVC için plastifiyan olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi için belirli oranlarda poliester, DOP ve PVC karıştırılarak elde edilen plastisolün mekanik özellikleri, camsı geçiş sıcaklıkları ve plastifiyanlar için önemli bir özellik olan migrasyon davranışları incelenmiştir.

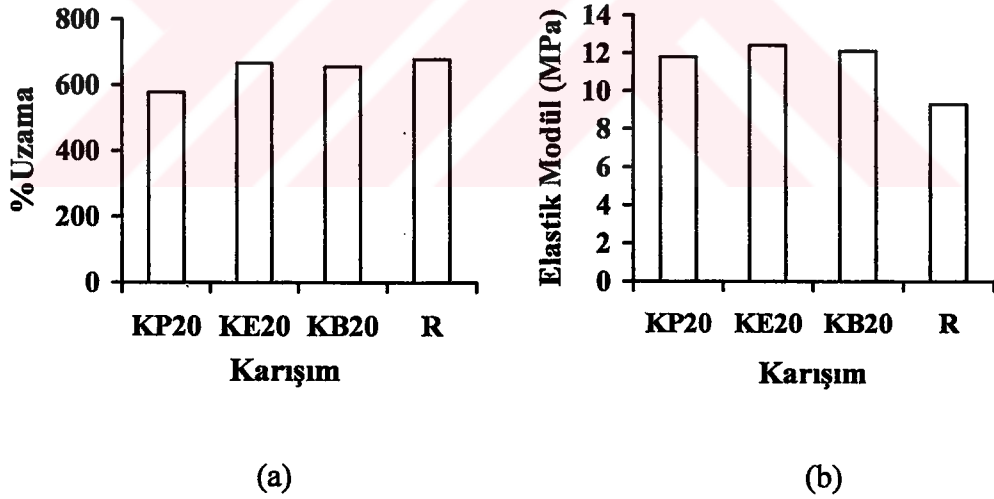
IV.1. PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri

Tüm plastisoller hazırlanırken temel olarak 100 kısım PVC'ye 65 kısım plastifiyan eklenmesi esas alınmıştır. Elde edilen P,E ve B ürünlerinden hazırlanan plastisollerde ise toplamda 65 kısım plastifiyan olacak şekilde DOP ile birlikte, DOP'ün ağırlıkça %20-40-60' ı oranında poliesterler kullanılmıştır. Bölüm II.5' de anlatılan şekilde hazırlanan plastifiye edilmiş PVC örneklerinin mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan çekme-kopma testleri sonuçları Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Çeşitli tipteki PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri

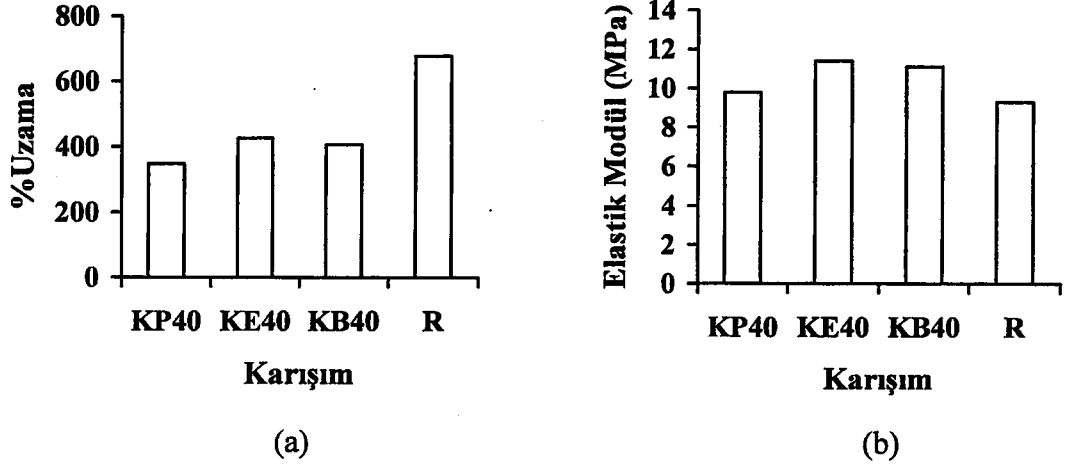
Deneme No	PET/EG (ağırlıkça)	Glikoliz Ürünü	Karışım	Karışım Bileşimi (%ağ.)						Mekanik Özellikler		
				PVC	Ca/Zn stab.	DOP	P	E	B	Elastik Modül (MPa)	Uzama (%)	
-	-	-	R	100	5	65	-	-	-	-	9,3	678
7	62,5 / 37,5	G1	KP20	100	5	52	13	-	-	-	11,3	578
8	37,5 / 62,5	G2	KE20	100	5	52	-	13	-	-	12,4	666
9	37,5 / 62,5	G3	KB20	100	5	52	-	-	13	-	12,1	656
7	62,5 / 37,5	G1	KP40	100	5	39	26	-	-	-	9,8	348
8	37,5 / 62,5	G2	KE40	100	5	39	-	26	-	-	11,4	426
9	37,5 / 62,5	G3	KB40	100	5	39	-	-	26	-	11,1	406
7	62,5 / 37,5	G1	KP60	100	5	26	39	-	-	-	8,2	165
8	37,5 / 62,5	G2	KE60	100	5	26	-	39	-	-	8,9	183
9	37,5 / 62,5	G3	KB60	100	5	26	-	-	39	-	8,4	176

Tablodan da görüldüğü gibi referans olarak kabul edilen polimerik plastifiyan kullanılmadan sadece DOP kullanılarak hazırlanan plastifiye edilmiş PVC R' nin elastik modülü 9.3 MPa ve kopma uzaması %678 olarak bulunmuştur. Plastifiye edici olarak DOP' un yanında %20 oranında P kullanılmasıyla elde edilen KP20' nin kopma uzaması R' ye göre ~%17 azalarak %568' e inmiş, ancak elastik modül ~%22 oranında artmıştır. Her ne kadar % uzamada bir miktar kayıp gerçekleşmiş olsa da, elastik modüldeki artış bu kaybı telafi edecek düzeydedir. KE20 için % uzamadaki kayıp R' ye göre oldukça az miktardadır (~%2). Ancak elastik modüldeki artış oldukça yüksektir (%33). Kopma uzamasındaki %2 kayıp önemsenmeyecek düzeyde olduğundan E ürünün DOP ile birlikte %20 oranında kullanılması durumunda elde edilen plastifiye PVC' nin oldukça iyi mekanik özellikler gösterdiği söylenebilir. KB20 için kopma uzamasındaki kayıp KE20' ye benzer olarak R' ye göre oldukça düşük düzeydedir (%3). Yine KE20' ye benzer olarak elastik modüldeki artış önemli düzeydedir (%30). P,E ve B ürünlerinin DOP ile %20 oranında karıştırılmasıyla elde edilen plastifiye PVC' lerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında en iyi özelliklerin sırasıyla KE20 (E = 12.4 MPa, %Uzama = 666), KB20 (E = 12.1 MPa, %Uzama = 656),KP20 (E = 11.3 MPa, %Uzama = 578) olduğu görülmüştür. Sadece DOP kullanılan R ile (E = 9.3 MPa, %Uzama = 678) karşılaştırıldığında, elastik modül açısından herbirinin R' ye göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Ancak %Uzama açısından ise %2-17 arasında kayıplar gözlenmiştir.(Şekil 4.2)



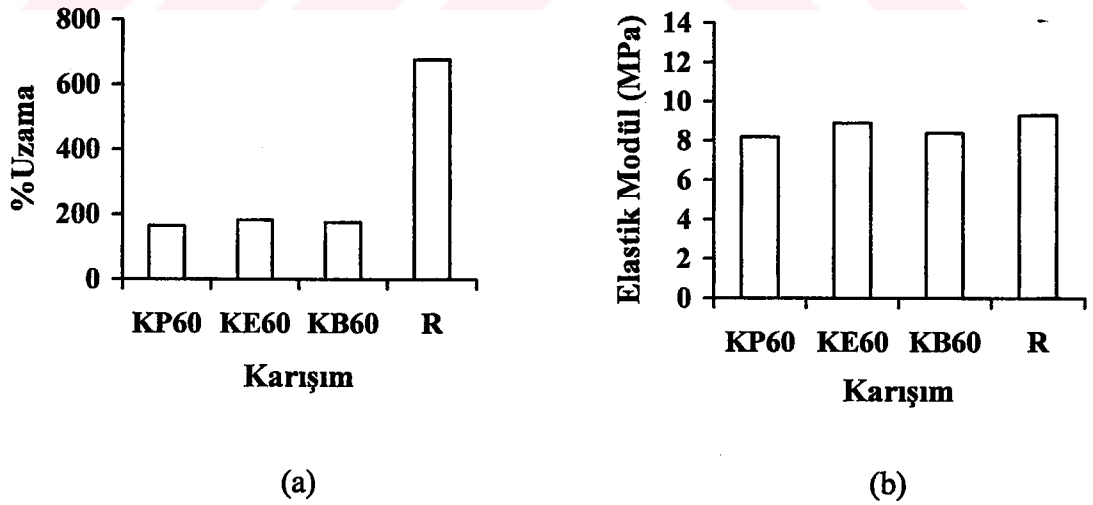
Şekil 4.2 : (a) KP20, KE20, KB20 ve R plastisol örneklerin %Uzama değerleri
(b) KP20, KE20, KB20 ve R plastisol örneklerin Elastik Modül değerleri

Elde edilen KP40, KE40 ve KB40' ın elastik modülleri sırasıyla 9.8, 11.4 ve 11.1 MPa bulunmuştur. Görüldüğü gibi her üç karışım içinde elastik modül, R' ye göre hafifçe bir artış (%5-23 oranında) göstermektedir. Ancak %Uzama değerleri açısından (sırasıyla %348, 426 ve 406) %37-49 oranında ve ortalama olarak %42' lik bir kayıp gözlenmiştir.(Şekil 4.3)



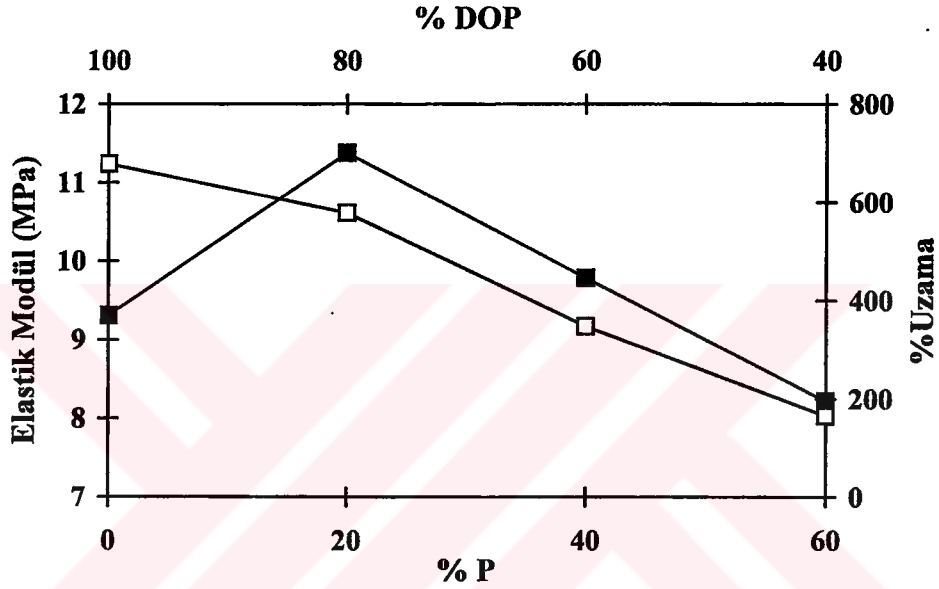
Şekil 4.3 : (a) KP40, KE40, KB40 ve R plastisol örneklerin %Uzama değerleri
(b) KP40, KE40, KB40 ve R plastisol örneklerin Elastik Modül değerleri

DOP ile birlikte %60 oranında P,E ve B ürünlerinin kullanılmasıyla elde edilen KP60, KE60 ve KB60' in hem elastik modüllerinde hemde %Uzama değerlerinde bariz bir azalma gözlenmiştir. Elastik modül değerlerinde %4-12 olmak üzere ortalama %8 ve %Uzama değerlerinde ise %73-75 olmak üzere ortalama %74' lük bir kayıp olduğu görülmektedir (Şekil 4.4). Kayıpların hem elastik modül ve %Uzama olması, hemde yüksek oranlarda olması elde edilen E,P ve B ürünlerinin sekonder plastifiyan olarak DOP ile birlikte max %40 oranında kullanılması gerektiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.4 : (a) KP60, KE60, KB60 ve R plastisol örneklerin %Uzama değerleri
(b) KP60, KE60, KB60 ve R plastisol örneklerin Elastik Modül değerleri

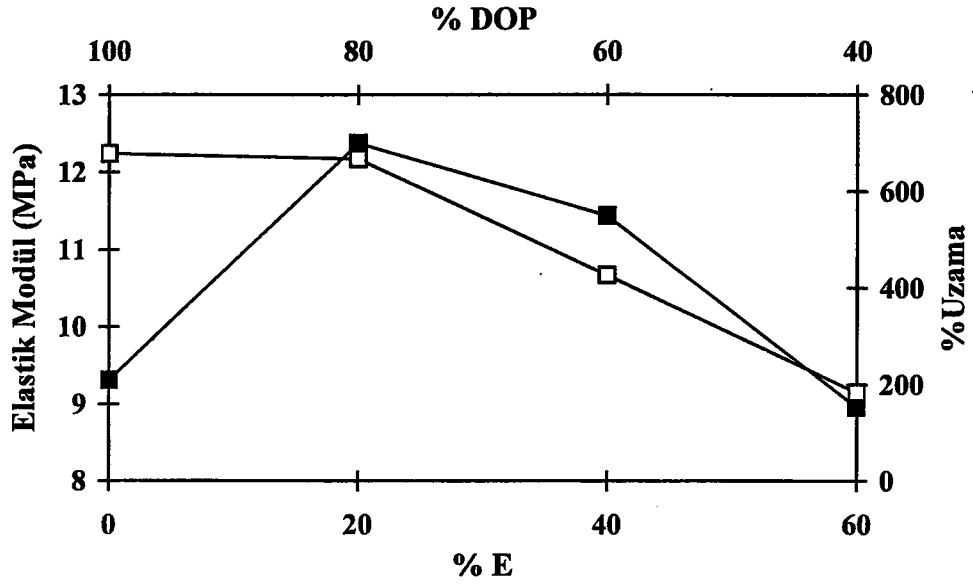
P ürününün DOP ile birlikte %20, 40 ve 60 oranında kullanılmasıyla elde edilen KP20, KP40 ve KP60' ın elastik modülleri sırasıyla 11.3, 9.8 ve 8,2' dir. %Uzama değerleri ise sırasıyla %568, 348 ve 165' dir (Şekil 4.5). P ürününün miktarı arttıkça elastik modülde ~%12' lik, %Uzama da ise ~%75' lik bir düşüş yaşanmıştır. Ancak daha önce de belirtildiği gibi KP20 ve KP40 her ne kadar uzamada %15 – 49 kadar düşme olmasına rağmen R' ye göre elastik modülde belirgin bir artış olmaktadır. KP60 ise R' ye göre düşük mekanik özellikler göstermektedir.



Şekil 4.5. Değişik oranda P ürünü katılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin mekanik özelliklerinin değişimi.

■ : Elastik Modül (MPa) □ : %Uzama

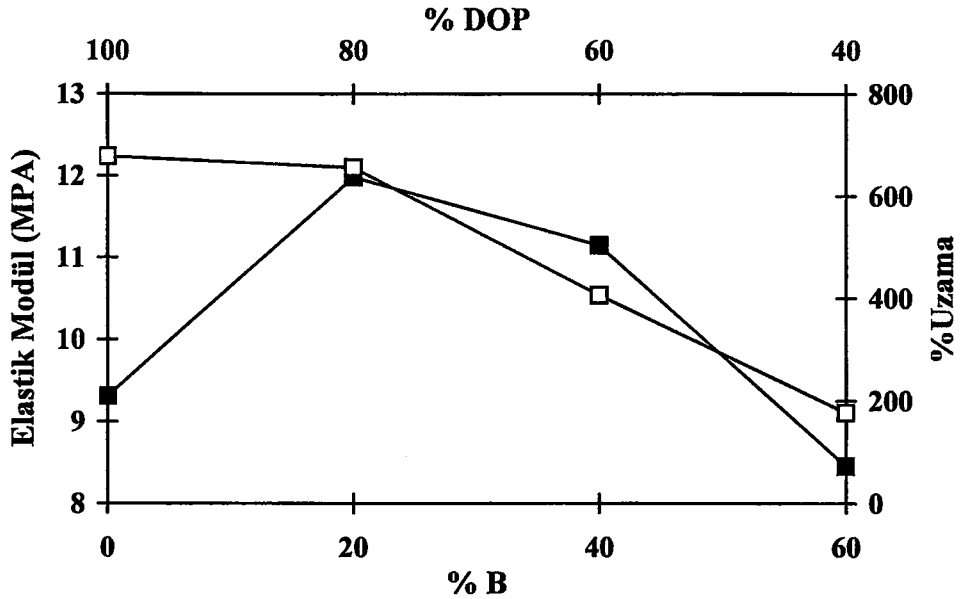
E ürününün DOP ile birlikte %20, 40 ve 60 oranında kullanılmasıyla elde edilen KE20, KE40 ve KE60' ın elastik modülleri sırasıyla 12.4, 11.4 ve 8.9' dir. %Uzama değerleri ise sırasıyla %666, 406 ve 183 bulunmuştur. Yine P ürününden elde edilen plastifiye PVC örneklerine göre benzer olarak KE20 ve KE40' ın elastik modül değerleri R' ye göre önemli ölçüde artmış, %Uzamadaki kayıplar ise oldukça düşük oranda kalmıştır.(Şekil 4.6)



Şekil 4.6. Değişik oranda E ürünü katılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin mekanik özelliklerinin değişimi.

■ : Elastik Modül (MPa) □ : %Uzama

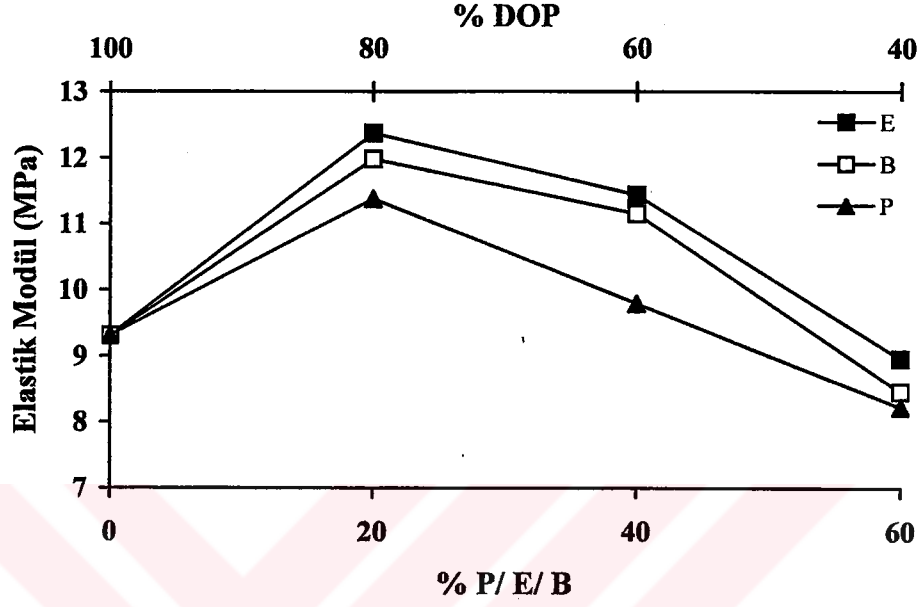
B ürününün kullanıldığı KB20, KB40 ve KB60' in elastik modülleri sırasıyla 12.1, 11.1 ve 8.4 MPa, %Uzamaları ise %656,406 ve 176 olarak bulunmuştur. Diğerlerine benzer olarak yine B ürünün %20 ve %40 oranında kullanılması durumunda elde edilen karışımın, R'ye göre daha yüksek elastik modül değerlerine sahip olduğu ancak yine %Uzama değerlerinde azalmalar meydana geldiği görülmüştür.(Şekil 4.7)



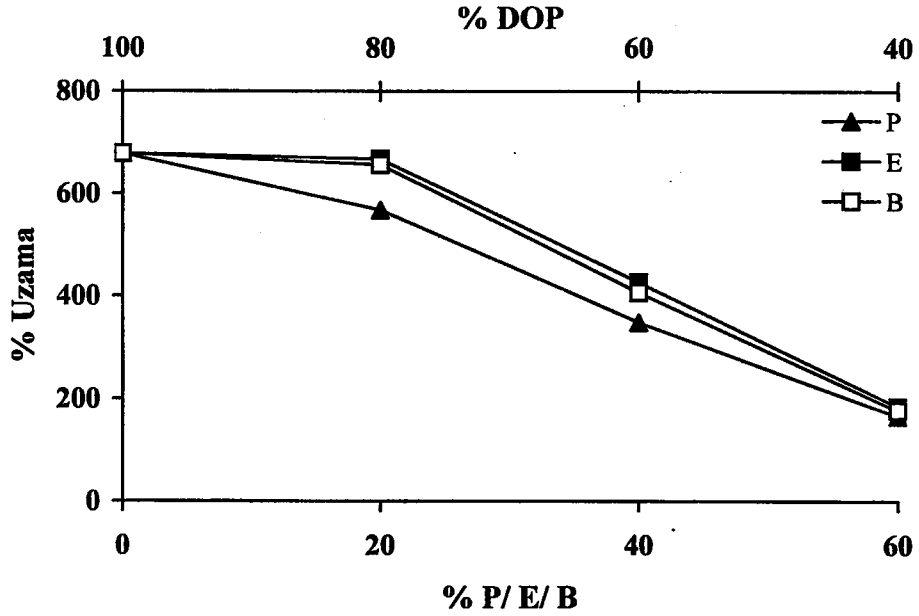
Şekil 4.7. Değişik oranda B ürünü katılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin mekanik özelliklerinin değişimi.

■ : Elastik Modül (MPa) □ : %Uzama

Şekil 4.8 ve 4.9' da çeşitli oranlarda P, E, B ürünlerinin DOP ile birlikte kullanılmasıyla plastifiye edilmiş PVC örneklerinin toplu olarak elastik modül ve %Uzama değerlerine ait grafikler verilmiştir.



Şekil 4.8. Değişik oranda P, E, B ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin elastik modül değerlerinin değişimi



Şekil 4.9. Değişik oranda P, E, B ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin %Uzama değerlerinin değişimi

Şekil 4.8 – 4.9 dan görüldüğü gibi yapılan bu çalışmada plastifiyan karışımlarında DOP ile birlikte DOP' un %20' si oranında E ürününün kullanılması en yüksek elastik modül ve %Uzama değerlerine sahip karışımlarının elde edilmesini sağlamaktadır. R' ye göre ise, bu karışımın elastik modülü daha yüksek, %Uzama değeri ise biraz daha düşük olmakla birlikte çok yakındır.

Dolayısıyla DOP ile birlikte, %20 si yerine E ürününün kullanılması çalışmada sunulan PVC esaslı malzemenin elastik modülünü yaklaşık %34 oranında arttırdığı görülmüştür.

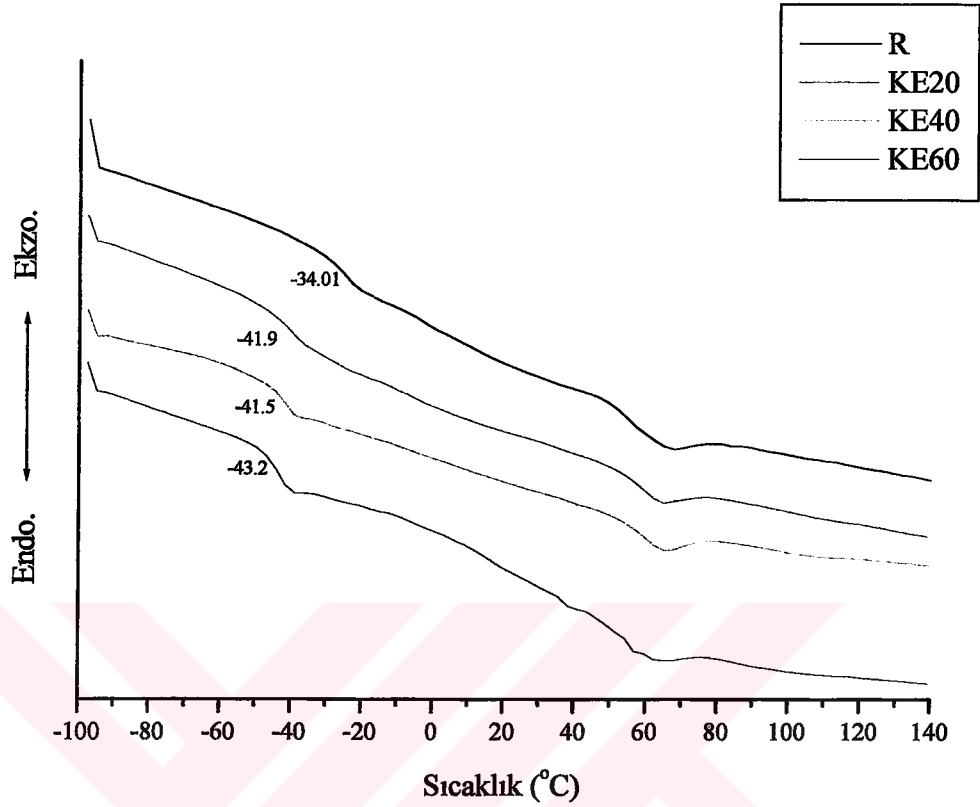
IV.2. PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin Tg değerleri

Plastifiye edilmiş PVC örneklerinin DSC tekniği ile analizleri gerçekleştirilerek Tg değerleri saptanmış ve grafikler Şekil 4.10 – 4.12' de verilmiştir. Plastikleştirici olarak sadece DOP' un kullanıldığı R örneğinin Tg' ği yaklaşık -34.01°C olarak bulunmuştur.

DOP ile birlikte %20 oranında E ürünü kullanılarak hazırlanan KE20' nin Tg' ği yaklaşık 8°C düşerek -41.9°C ' ye kaymıştır (Şekil 4.10). Bu karışımın elastik modül ve uzama değerlerinin de diğer ürünlere göre daha iyi olduğu göz önünde bulundurulduğunda KE20 karışımında kullanılan E ürünün plastifiyan olarak beklenen bir çok özelliği sağladığı görülmektedir.

DOP' la birlikte %40 oranında E ürünü kullanılarak hazırlanan KE40' ın Tg' ği -41.5°C olarak bulunmuştur (Şekil 4.10). KE20' ye benzer olarak %40 oranında E kullanımının da uygun olduğu görülmektedir.

E ürünü oranının %60' a çıkarılmasıyla elde edilen plastifiye PVC' nin Tg değeri -43.2°C ' a düşmüştür (Şekil 4.10). Tg da düşüş olmakla birlikte bu örneğin elastik modül ve %Uzama değerleri R' ye göre oldukça düşüktür. Tüm bu sonuçlara göre kullanılan E oranı arttıkça, mekanik özellikler kullanılan miktar için sınırlayıcı olmaktadır. Nitekim, E oranı %60' a çıkmasıyla elastik modül ve uzamalarda belirgin azalmalar gözlenmiştir.



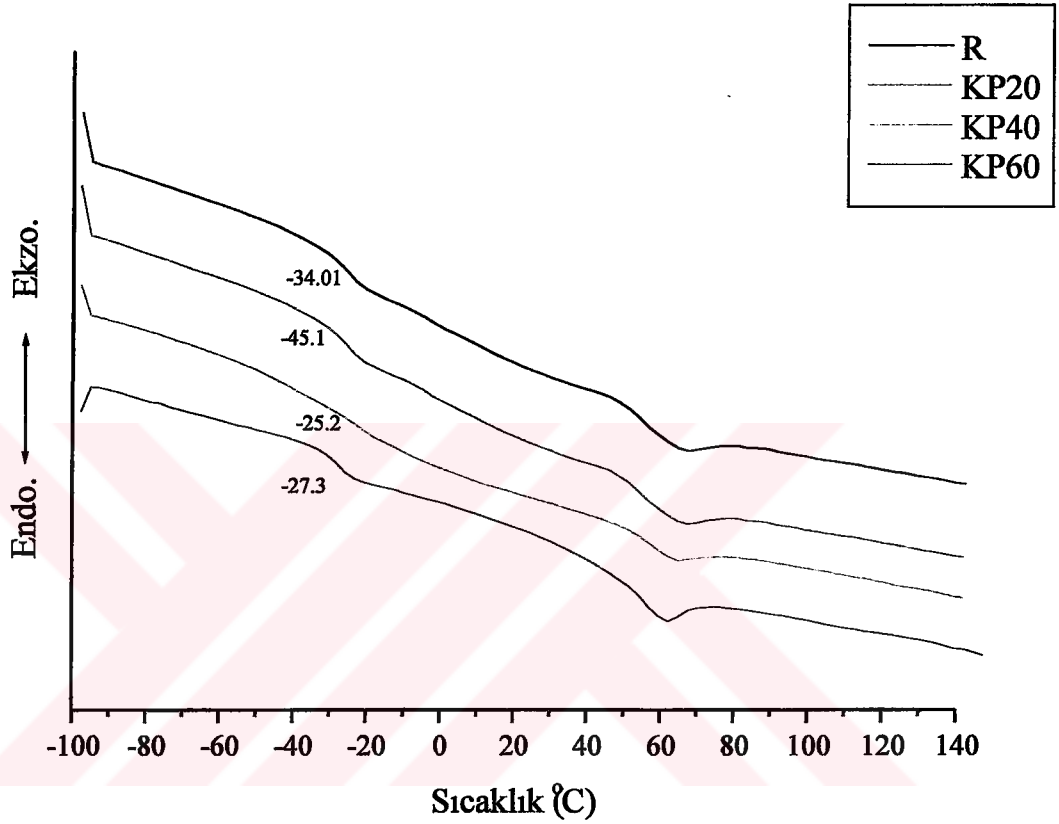
Şekil 4.10. R ürününün ve değişik oranda E ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin Tg' ğı eğrileri

DOP' la birlikte %20 oranında P ürünü kullanılarak hazırlanan KP20' nin Tg' ğı -45.1 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.11). E ürününe benzer olarak P ürününün kullanımının da elastik modül ve %Uzama değerlerini iyileştirdiği ve Tg değerini de düşürdüğü görülmüştür.

Benzer olarak P miktarının %40' a çıkarıldığı KP40' ın Tg' ğı -25.2 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.11). Bu örneğin elastik modül ve % uzama değerlerinin de oldukça iyi olması, bir plastifiyan olarak kullanımının mümkün olabileceğini göstermektedir.

P ürünü oranının %60' a çıkarılmasıyla elde edilen plastifiye PVC' nin Tg değeri -27.3 °C' a düşmüştür (Şekil 4.11). Tg da artış olmakla birlikte bu örneğin elastik modül ve %Uzama değerleri R' ye göre düşüktür. Tüm bu sonuçlara göre kullanılan P oranı arttıkça, mekanik özellikler kullanılan miktar için sınırlayıcı olmaktadır. Nitekim, P

oranı %60' a çıkmasıyla elastik modül ve % Uzamalarda belirgin azalmalar gözlenmiştir.

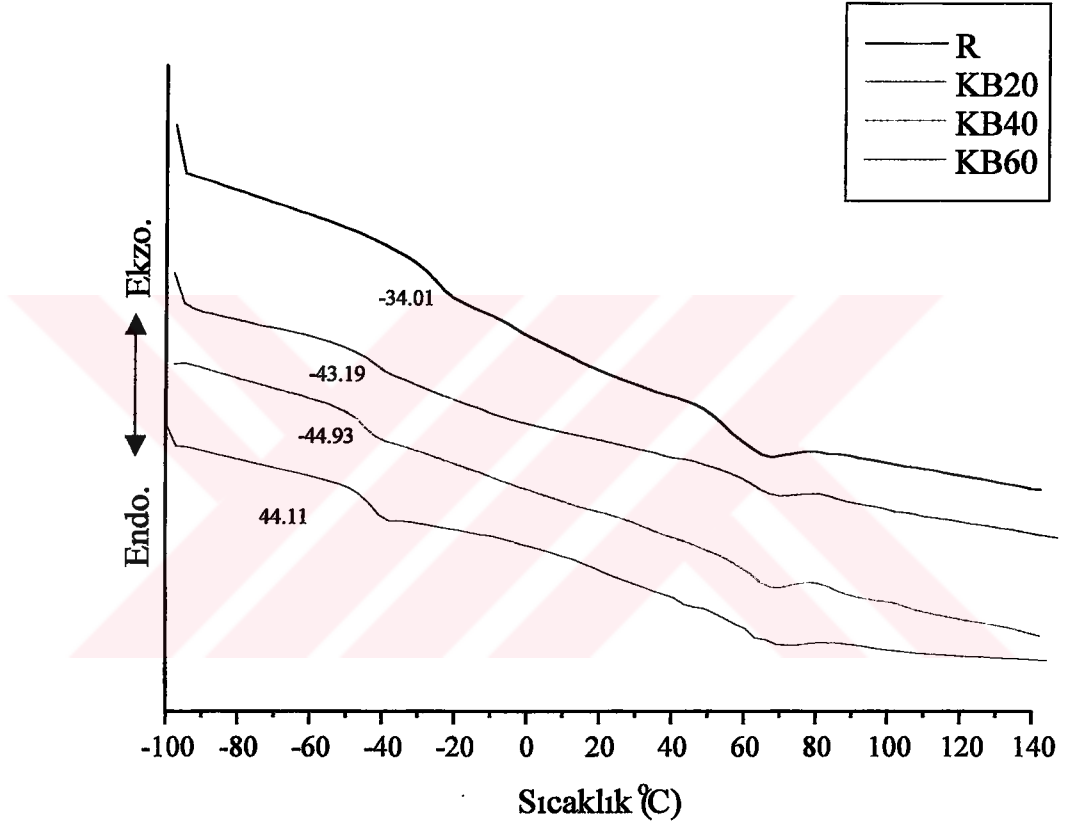


Şekil 4.11. R ürününün ve değişik oranda P ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin Tg' ği eğrileri

DOP' la birlikte %20 oranında B ürünü kullanılarak hazırlanan KB20' nin Tg' ği -45.1°C olarak bulunmuştur (Şekil 4.12). E ürününe benzer olarak B ürününün kullanımının da elastik modül ve %Uzama değerlerini iyileştirdiği ve Tg değerini de düşürdüğü görülmüştür.

Benzer olarak B miktarının %40' a çıkarıldığı KB40' ın Tg' ği -44.93°C olarak bulunmuştur (Şekil 4.12). Bu örneğin elastik modül ve % Uzama değerlerinin de oldukça iyi olması, bir plastifiyan olarak kullanımının mümkün olabileceğini göstermektedir.

B ürünü oranının %60' a çıkarılmasıyla elde edilen plastifiye PVC' nin Tg değeri - 44.11 °C olarak bulunmuştur (Şekil 4.12). Tg da azalış olmakla birlikte bu örneğin elastik modül ve %Uzama değerleri R' ye göre düşüktür. Tüm bu sonuçlara göre kullanılan B oranı arttıkça, mekanik özellikler kullanılan miktar için sınırlayıcı olmaktadır. E ve P ürünlerinde olduğu gibi, B ürününün de %60 oranında kullanılmasıyla elastik modül ve % Uzamalarda belirgin azalmalar gözlenmiştir.

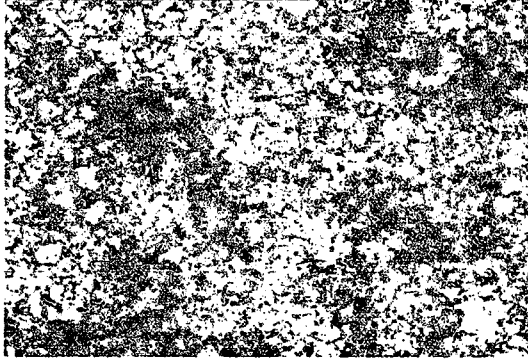


Şekil 4.12. R ürününün ve değişik oranda B ürünü kullanılarak hazırlanan PVC plastisol örneklerinin Tg' ği eğrileri

IV.3. PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin migrasyon mikrografları

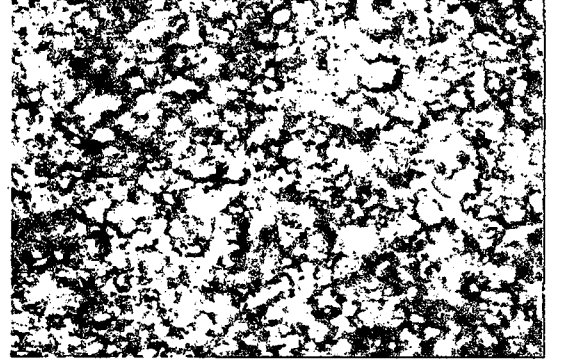
P, E ve B poliesterlerinden hazırlanan plastisollerin, DOP ile birlikte belirli oranlarda (ağ, DOP' un %20, 40, 60' ı oranında) PVC' ye katılmasıyla elde edilen plastifiye edilmiş PVC örneklerinin migrasyon özellikleri incelenmiştir. Migrasyon özelliklerinin incelenmesi ASTM D2199-68 gerçekleştirilmiştir. Yalnızca DOP kullanılarak hazırlanan PVC örneğinde, DOP' un bekleneceği şekilde, belirli oranda üründen göç ettiği görülmüştür. P, E ve B ürünlerinden hazırlanan plastifiye edilmiş PVC

örneklerinde ise yine belirli miktarda göç olmakla birlikte, R örneğinde gerçekleşen kadar yüksek değildir. Şekil 4.13' deki mikrograflardan da bu durum açıkça görülmektedir.



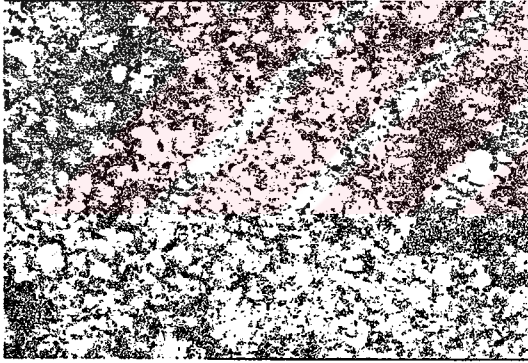
Migrasyon öncesi

(A1)



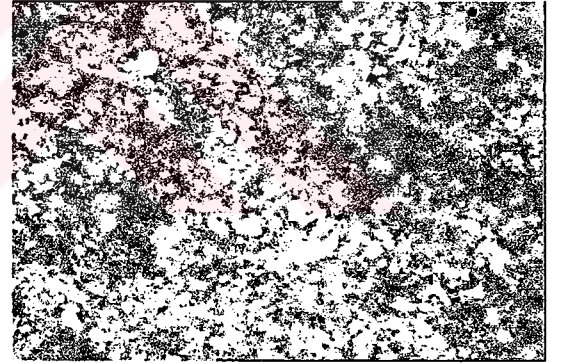
Migrasyon sonrası

(A2)



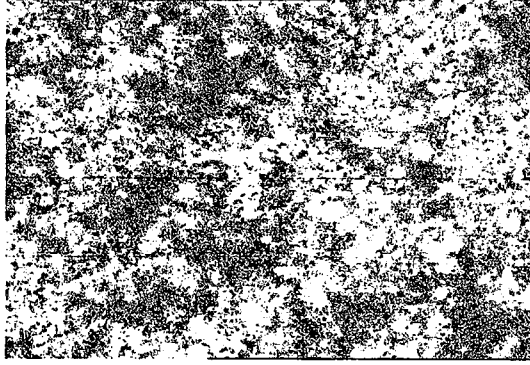
Migrasyon öncesi

(B1)



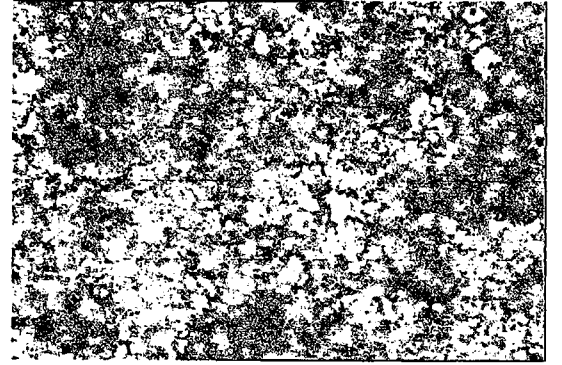
Migrasyon sonrası

(B2)



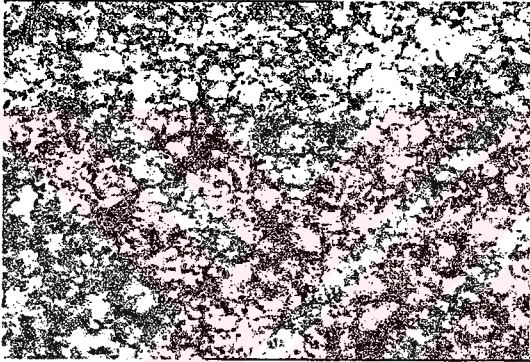
Migrasyon öncesi

(C1)



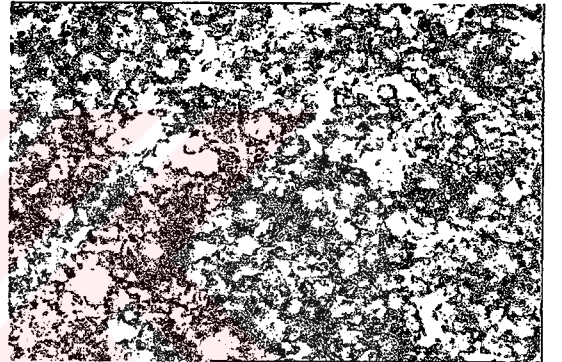
Migrasyon sonrası

(C2)



Migrasyon öncesi

(D1)



Migrasyon sonrası

(D2)

Şekil 4.13. Çeşitli tipteki PVC plastisollerden hazırlanan örneklerin migrasyon öncesi ve migrasyon sonrası mikrografları,
 (A1, A2) : R ürününe ait mikrograflar,
 (B1, B2) : P ürününe ait mikrograflar,
 (C1, C2) : E ürününe ait mikrograflar,
 (D1, D2) : B ürününe ait mikrograflar.

Elde edilen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde genellikle hazırlanan ürünlerin mekanik özelliklerinin, Tg değerlerinin ve migrasyon özelliklerinin oldukça iyi olduğu, ancak %20 E ürünü kullanılarak hazırlanan KE20 karışımının diğer karışımlara göre en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Dolayısıyla su şisesi olarak kullanılan atık PET' in PVC için primer plastifiyan olan DOP ile birlikte polimerik plastifiyan halinde kullanılarak değerlendirilmesi, geri kazanılması açısından önemlidir. Aynı zamanda çevre ve ülke ekonomisi bakımından bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

V. KAYNAKLAR

1. TOMITA, K., IDA, H., 1975, "Studies on the formation of PET: 3. Catalytic activity of metal compounds in transesterification of DMT with ethylene glycol", Polymer, 16, 185-190
2. TOMITA, K., IDA, H., 1973, "Studies on the formation of PET: 2. Rate of transesterification of DMT with ethylene glycol", Polymer, 14, 55-60
3. GUPTA, S. K., KUMAR, A., 1987, "Reaction Engineering of Step Growth Polymerization", Plenum Press, Newyork
4. Radian corporation, 1986, Polymer Manufacturing, Noyes Data Corporation, 330
5. ACAR, I., 1996, "Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması", İ. Ü. Yüksek Lisans Tezi, Danışman: Prof. Dr. Murat Orbay
6. MACDONALD, W. A., 2002, "New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation", Polym Int , 51, 923-930
7. ORBAY, M., CENTER, G., 1990, "PET atıklar ve değerlendirme imkanları", PAGEV Plastik Dergisi, 2
8. DUPONT, L. A., GUPTA, V. P., 1993, "Degradative Transesterification of Terephthalate polyesters to obtain DOTP Plasticizer for Flexible PVC", Journal of Vinyl Technology, 15, 2
9. HALEK, G. W., 1986, j. Polym.Sci., Polym. Symp., 74, 83-92
10. U.S. Pat. 3,222,299, 1965
11. U.S. Pat. 4,578,502, 1965

12. SITTING, M., 1981, Organic and Polymer Waste Reclaiming Encyclopedia, Noyes Data, Vol. 4, Englewood Cliffs, NJ.
13. REALL, J., 1989, "Recycled PET Base Cups Hold Promise", Plastic News, 4
14. REALL, J., 1989, "Trio Products Finds Recycled PET Works in Egg Cartons", Plastic News, 1
15. Chem. Eng. News (12 Feb. 1991), p.25
16. PAUL, D. R., VINSON, C. E., LOCKE, C. E., 1972, Polym. Eng. Sci., 12, 3
17. EHRING, R. T., 1989, Plastic Recycling, New York, p.63.
18. Ger. Pat. 137,311, 1979
19. IVANOV, G., TRENEVA, R., FAKIROV, S., 1982, Plaste Kautsch, 29(2),93-95
20. İYİM, T. B., ÖZGÜMÜŞ S., ORBAY, M., 2003, "Blend and Reaction Products Prepared from Phenolic Resin and Waste PET", II. Thermal Oxidative Degradation
21. İYİM, T. B., ÖZGÜMÜŞ S., ORBAY, M., 2002, "Blends and Reaction Products Prepared from Phenolic Resins and Waste PET", I. Mechanical Properties
22. GÜÇLÜ, G., 1995, "PET Atıklardan Glikoliz ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, Danışman: Prof. Dr. Murat Orbay.
23. BEDNAS, M. E., DAY, M., HO, K., SANDER, R., WILES, D. M., 1981, "Combustion and Pyrolysis of Poly(ethyleneterephthalate): 1: The Role of Flame Retardants on Products of Pyrolysis", J. Appl. Polym. Sci. , 26(1) , 277-289.
24. VIJAYAKUMAR, C. T., FINK, J. K., 1982, Termochim
25. SANCEZ, L. A., 1987, Appl. Spectros., 41(6), 1019-1023

26. VAIDYA, U. R., NADKARNI, V. M., 1987, "Unsaturated Polyester Resins From Poly(ethyleneterephthalate) Waste. 1: Synthesis and Chracterization", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 194-198
27. GÜÇLÜ, G., ORBAY, M., 1992, "Alkyd Resins From Dimethyl Terephthalate Residue Part 1: Preparation of The Resins and Their Properties", Chimica Acta Turcica, 20, 135 -145.
28. GÜÇLÜ, G., GÜRDAĞ, G., İBIŞ, C., 1996, "Alkyd Resins From Dimethyl Terephthalate Residue Part 2: Thermal Oxidative Degradation Resistance", Chimica Acta Turcica, 24, 219-224.
29. VAIDYA, U. P., NADKARNI, V. M., 1988, "Unsaturated Polyester Resins From Poly(ethylene terephthalate) Waste. 2: Mechanical and Dynamic Mechanical Properties", Ind. Eng. Chem.Res., 27, 2056-2060
30. MUŞDAL, Y., 2003, "Atık PET' den Üretilen Oligomerlerin Doymamış Poliester Üretiminde Kullanımı", İ. Ü. Yüksek Lisans Tezi, Danışman: Yrd.Doç. Dr. Gamze Güçlü
31. CAMPANELLI, J. R., KAMAL, M. R., COOPER, D. G., 1992, "The Kinetics of High-Temperatures Hydrolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate)", J. Appl. Polym. Sci., 48, 443-451
32. CAMPANELLI, J. R., COOPER, D. G., KAMAL, M. R., 1994, "Catalyzed Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts", J. Appl. Polym. Sci., 53, 985-991.
33. DATYE, K. V., RAJE, H. M., SHARMA, N. D., 1984, Ressor Conserv., 11, 117-141
34. KARAYANNIDIS, G. P., CHATZIAVGoustis, A. P., ACHILIAS, D. S., 2002, "Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic acid by Alkaline Hydrolysis", Advances in Polymer Technology, 21(4), 250
35. İYİM, T. B., 1996, "Polietilen Tereftalat Atıklarının veya Ara Ürünlerinin Fenolik Reçinelerde ve Poliüretanlarda Kullanımı", Doktora Tezi, Danışman: Prof. Dr. Murat Orbay.

36. *Plastics News* (1991): p.3
37. WANG, J., XUE, L., WANG, W., JIAO, S., 1991, "Synthesis of Diisooctyl Terephthalate (DOTP) Plasticizer", *Huaxue Shijie*, 32, 208; CA 115: 204603m
38. Eastmann Chem. Products, Inc. Publication No. N262 A. March 1984.
39. GÜÇLÜ G., KAŞGÖZ A., ÖZBUDAK S., ÖZGÜMÜŞ S., ORBAY M., 1998, "Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Wastes in Xylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 2311-2319.
40. BALIGA S., WONG W.T. 1989, "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycled From Post-consumer, Soft-drink Bottles", *J. Polym. Sci., Part A; polym. Chem.*, 27, 2071-2082.
41. TITOW, W.V., 1984, "PVC Technology", Elsevier Applied Science Publishing CO., 4th Edition, page 147-181
42. "Plasticizers", *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Volume 19, 1996, 4th Edition, page 258-290
43. U.S. Pat. 5,068,395, 1991
44. WELCHER, F. J., 1963, "standart Methods of Chemical Analysis", Part B, D.Van Nostrand Company, Inc., 1653
45. (1967): *Book of ASTM Standarts*, 36, 606
46. ASTM Test Method D 2199 – 68, 1997 *Annual Book of ASTM Standarts*, Vol. 27, 361 - 362

VI. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İçel’de doğdum. 1994 yılında Adana Borsa Lisesi’nden mezun oldum. 1995 yılında Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Lisans Eğitimime başladım. 1997 yılında “Marsa Kraft Jacobs Suchard Sabancı Gıda San. Ve Tic. A.Ş.” de Stajer Kimya Mühendisi olarak çalıştım. 1997 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne yatay geçiş yaptım. 1999 yılında Lisans Eğitimini tamamlayarak, aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı’nda Yüksek Lisans Eğitimime başladım. 2000 yılında İ.Ü. Yabancı Diller Okulunda Y. Lisans Yabancı Dil Hazırlık hazırlık Programı’nı tamamladım. 2000 yılında Gezer Ayakkabı San. Tic. A.Ş.’de Proje yönetmeni olarak göreve başladım. Halen aynı göreve devam etmekteyim.

