

56099

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

56099

**POLİETİLEN TEREFTALAT ATIKLARININ  
HİDROKSİAMİNLERLE REAKSİYON  
ARA ÜRÜNLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İŞİL ACAR**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

( Kimyasal Teknolojiler Programı )

Danışman : Prof. Dr. Murat ORBAY

HAZİRAN - 1996

## ÖNSÖZ

Bu tezde, polietilen tereftalat (PET) atıklarının hidroksiaminlerle reaksiyonu ara ürünlerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren, ayrıca tezimin hazırlanmasında da aynı yakın ilgiyi gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Murat Orbay'a değerli katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince ve tezimin yazılması sırasındaki ilgi ve yardımlarından ötürü Sayın Prof.Dr. Saadet Özgümüş'e teşekkürlerimi sunarım.

Yine çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr.Cemil İbiş, Sayın Yard.Doç.Dr. Ahmet Kaşgöz'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tezimi hazırladığım süre içerisinde gösterdikleri anlayış ve yardımlarından dolayı başta Ar.Gör.Dr.Tuncer Yalçinyuva ve Ar.Gör.Dr.Tülin Banu İyim olmak üzere Ar.Gör.Dr.Gamze Güçlü, Ar.Gör.Fatih Pabuççu, Ar.Gör.Hüseyin Deligöz ve diğer Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

IŞIL ACAR

**İÇİNDEKİLER**

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>I</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>II</b>
<b>ÖZ</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>I. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Polietilen Tereftalat (PET)</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Polietilen Tereftalat Üretimi</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2.1. Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi (Klasik Metod)</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2.2. Tereftalik Asitten Üretimi</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3. PET'in Kimyasal Geri Kazanımı</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3.1. Primer Devreye Katma</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3.2. Sekonder Devreye Katma</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3.3. Tersiyer Devreye Katma</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3.4. Kuaterner Devreye Katma</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4. Aminoliz Reaksiyonlarına Genel Bakış</b> .....	<b>6</b>
<b>1.5. Aminler, Diaminler, Alkanolaminler ve Özellikleri</b> .....	<b>7</b>
<b>1.5.1. Aminler</b> .....	<b>7</b>
<b>1.5.2. Aminlerin Kimyasal Özellikleri ve Reaksiyonları</b> .....	<b>7</b>
<b>1.5.3. Alkanolaminler (Amino alkoller)</b> .....	<b>8</b>
<b>1.5.3.1. Etanolaminler</b> .....	<b>8</b>
<b>1.5.4. Diaminler ve Amidler</b> .....	<b>8</b>
<b>1.6. PET'in Çeşitli Aminlerle Aminolizi</b> .....	<b>9</b>
<b>1.7. Poliüretanlar</b> .....	<b>11</b>
<b>1.7.1. İzosiyanat Gruplarının Kimyasal Reaksiyonları</b> .....	<b>12</b>
<b>1.7.2. Katalizörler</b> .....	<b>14</b>
<b>1.7.3. Aromatik İzosiyanatlar</b> .....	<b>16</b>
<b>1.7.4. Alifatik İzosiyanatlar</b> .....	<b>18</b>

<b>1.7.5. İzosiyanatların Yüzey Örtü Maddelerinde Uygulamaları.....</b>	<b>18</b>
<b>1.7.5.1. Uralkidler .....</b>	<b>18</b>
<b>1.7.5.2. Hava Nemi ile Karşıt Bağlanan Poliüretanlar .....</b>	<b>19</b>
<b>1.7.5.3. İki Kutulu (2K) Poliizosiyanat-Poliol Kaplamaları.....</b>	<b>20</b>
<b>1.7.5.4. Bloke İzosiyanatlar .....</b>	<b>20</b>
<b>II. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Kimyasal Maddeler .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.1. Polietilen Tereftalat (PET) .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.2. Dietanolamin (DEA) .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.3. PET Glikoliz / Hidroliz Ürünleri .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2. Deneysel Metodlar .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.1. Reaksiyon Sistemi.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.2. PET'in Yüksek Basınçta Dietanolamin ve Dietanolamin/su ile Gerçekleştirilen Reaksiyonları .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.3. PET'in Yüksek Basınç Reaksiyonu Ara Ürünlerinin Fraksiyonlarına Ayrılması.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.4. Ara Ürünlerden Poliüretan Filmlerin Hazırlanması .....</b>	<b>23</b>
<b>2.3. Analizde Kullanılan Metodlar ve Cihazlar .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.1. Metodlar.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.1.1. Asit indisi Tayini (AI).....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.1.2. Hidroksil İndisi Tayini (OHI) .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.3.3. Amin İndisi Tayini (AMI) .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2. Cihazlar .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2.2. Poliüretan Film Test Sistemleri .....</b>	<b>26</b>
<b>III. BULGULAR .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. PET ve Dietanolamin veya PET ve Dietanolamin/su Reaksiyonları.....</b>	<b>27</b>

<b>3.1.1. PET ve Dietanolamin ile Yapılan Denemeler .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1.2. PET ve Dietanolamin/Su ile yapılan Denemeler .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Ara Ürünlerden Poliüretan Filmlerin Hazırlanması .....</b>	<b>30</b>
<b>IV. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Ara Ürünlerden Hazırlanan Poliüretan Filmlerin Özellikleri .....</b>	<b>47</b>
<b>V. ÖZET .....</b>	<b>50</b>
<b>V. SUMMARY .....</b>	<b>52</b>
<b>VI. KAYNAKLAR .....</b>	<b>54</b>
<b>VII. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>57</b>

## ÖZ

### **Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması**

Poliüretan yüzey örtü maddelerinde kullanılabilir ara ürünleri elde etmek amacıyla ksilen içinde dietanolamin ile PET atıkların glikoliz ve eş anlı hidroliz-glikolizi yapılmıştır. Ksilen kullanılması, düşük viskoziteli dispersiyonlar hazırlanmasına ve düşük miktarlarda su veya dietanolamin kullanımına olanak sağlamıştır. Ara ürünlerin sıcak su ile ekstraksiyonu ile suda çözünebilir ve çözünemeyen fraksiyonlar ayrılabilmiştir.

Glikoliz reaksiyonları, tam bir depolimerizasyon için gerekli ekivalen dietanolamin miktarının 0.5-2 katı arasındaki farklı miktarlar ile 220° C'da gerçekleştirilmiştir. Muhtemelen yan reaksiyonlarla oluşan suyun, glikoliz ürünlerinin ve amidlerin hidrolizini sağlamasıyla, yüksek asit indisine ve düşük hidroksil ve amin indislerine sahip ara ürünler elde edilmiştir.

Eş anlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları 170-190°C'larda dietanolaminin ekivaleninin 0.1-1 katı miktarlarında ve su ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ara ürünlerin, benzer etilen glikol-su eş anlı hidroliz-glikoliz reaksiyon ürünlerinininkinden çok daha yüksek asit indislerine sahip olduğu belirlenmiştir. FTIR spektrumları da poliester omurgasının bozunduğunu doğrulamıştır.

Ara ürünlerin, 1,4-butandiol ile esterifikasyon ürünleri ile toluen diizosiyanat'tan hazırlanan poliüretanlardan mükemmel adhezyonu ve çok iyi kuruma dereceleri ile orta sertlikte veya çok sert filmler elde edilebilmiştir. Fırınlama, genelde, filmlerin adhezyon ve darbe dayanımlarını biraz düşürerek, sertliklerini arttırmış, fakat bir çoğunda saf butandiol poliüretanı filminden daha üstün sonuçlar elde edilebilmiştir.

## ABSTRACT

### **Investigations of intermediates obtained from reaction of polyethylene terephthalate wastes with hydroxyamines**

Glycolysis and simultaneous hydrolysis-glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) wastes in xylene by diethanolamine was attempted in the presence of xylene with the aim of obtaining intermediates which could be employed in polyurethane surface coatings. Use of xylene provided low viscosity dispersions and permitted employment of low amounts of water or diethanolamine.

Glycolysis reactions were carried out at 220°C with diethanolamine amounts differing between 0.5-2 times that of the equivalent amount needed for complete depolymerization. Probably due to water formation by side reactions, hydrolysis of glycols and amides yielded low hydroxyl and amine values. Simultaneous hydrolysis-glycolysis reactions were carried out at 170-190°C with 0.1-1 times the equivalent amount of diethanolamine, as well as water. The intermediates obtained had acid values much higher than comparable ethylene glycol water simultaneous hydrolysis-glycolysis reaction products. FTIR spectra confirmed the degradation of polyester backbone.

Polyurethanes prepared from 1,4-butanediol esterification products of intermediates with toluene diisocyanate yielded medium to very hard coatings with excellent adhesion and having medium to very good degree of drying. Oven curing, in general, increased the hardness further, while lowering the impact resistance and adhesion of the coatings, but most of these were superior than pure butanediol polyurethane coatings.

# **I. GİRİŞ**

## **1.1. Polietilen Tereftalat (PET)**

Polietilen tereftalat, 1950'lerin başında ticari bir önem kazanmış ve o yıllardan günümüze kadar geniş alanda kullanılmıştır. Başlıca ambalaj ve elyaf sanayiinde olmak üzere, fotoğraf fimlerinde; video, bilgisayar şeritlerinde, elektrik izolasyonunda ve çeşitli mühendislik ürünlerinde geniş oranda kullanılmaktadır <sup>1</sup>.

Yüksek erime noktası, düşük su absorpsiyonu, yüzey parlaklığı, şeffaflığı, boyutsal kararlılığı, yüksek kimyasal dayanımı ve iyi mekanik özellikleri gibi üstünlükleri vardır. Bütün bunların yanısıra düşük CO<sub>2</sub> difüzyonu sayesinde özellikle gazlı içeceklerin şişelenmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

PET; cam elyafı, karbon elyafı, asbest, bor elyafı ile desteklendiğinde üstün özelliklere sahip mühendislik materyalleri elde edilebilmektedir. Örnek olarak PET cam elyafı ile desteklendiğinde, bot gövdesi, otomobil kumanda paneli, basınç aletleri ve spor eşyaları yapımında kullanılabilir.

## **1.2. Polietilen Tereftalat Üretimi**

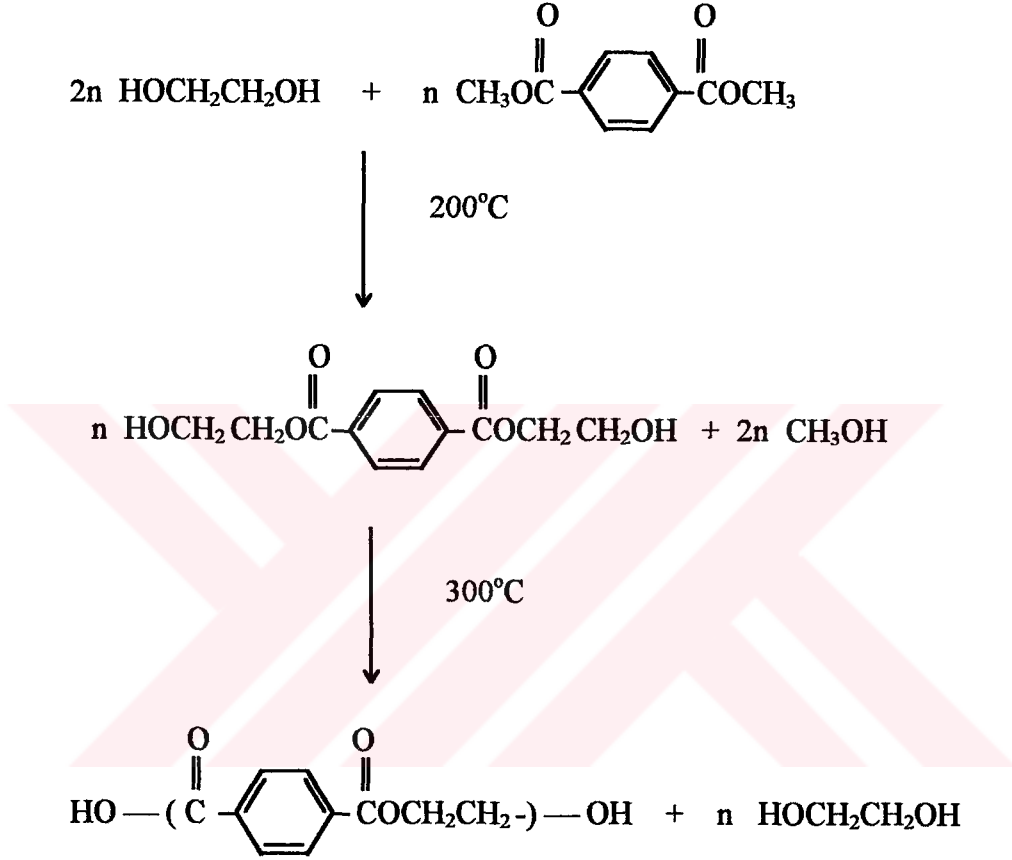
### **1.2.1. Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi (Klasik Metod)**

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

Birinci aşamada yaklaşık 160°C'da eritilen dimetil tereftalat; ikinci aşamada, mol başına 0.5-1 mol arasında etilen glikol fazlası ile hafif bazik katalizörler varlığında, ısıtmalı ve karıştırmalı bir reaktörde, azot atmosferinde karıştırılarak, yaklaşık 150-200°C'da reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon başlangıcında dimetil tereftalatın süblimasyonunu önlemek amacıyla sıcaklık düşüktür. Reaksiyon sonunda açığa çıkan metanol destilasyonla uzaklaştırılarak bis-(2-hidroksietil tereftalat) ara ürünü elde edilir. Üçüncü aşamada ise elde edilen bu ara ürün bir polikondenzasyon reaktörüne gönderilir ve reaksiyona burada devam edilir. Bu aşamada,



atmosfer basıncında, 250°C'nin biraz üzerinde çalışılmakta ve etilen glikol fazlası destilasyon ile uzaklaştırılmaktadır. Takiben basıncın düşürülmesiyle sıcaklık yükseltilmekte ve 270-280°C'da ve vakum altında polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmektedir<sup>2</sup>.



### 1.2.2. Tereftalik Asitten Üretimi

Bu üretim yönteminde, sıcaklık tereftalik asidin düşük çözünürlüğü sebebiyle 220-260°C'da tutulmaktadır. Oluşan yan ürün su sürekli uzaklaştırılarak denge poliesterifikasyon lehine kaydırılmaktadır. Reaksiyonu katalizörsüz olarak yürütmek mümkün olmakla beraber, aminler gibi bazik katalizörler veya diğer esterifikasyon katalizörleri reaksiyonu hızlandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikol fazlası destilasyonla uzaklaştırılmaktadır<sup>3-4</sup>.

### **1.3. PET'in Kimyasal Geri Kazanımı**

PET atıkları, PET'in polimerizasyonu sırasında veya elyaf, film ve şişe halinde şekillendirilmesi sırasında oluşan hatalardan ortaya çıkan sınıai atıklar ve bunların son kullanıcısı tarafından yaratılan tüketici atıkları olarak ikiye ayrılabilir. Tüm plastikler için olduğu gibi, PET atıkların değerlendirilmesi için de dört ana yöntem bulunmaktadır. Bunlar; primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner devreye katmadır.

#### **1.3.1. Primer Devreye Katma**

Primer devreye katma; PET atıkların üretim esnasında taze ham maddeye, belirli oranda ilavesi ile gerçekleştirilir. Fakat hidroperoksitler ve asetaldehit oluşumu nedeniyle<sup>5,6</sup>, elde edilen ürünlerin renkli ve düşük mekanik özelliklere sahip oldukları belirtilmektedir<sup>7-9</sup>.

Diğer bir seçenek de atığın polimerizasyon esnasında, bis(2-hidroksietil)tereftalat kademesinde katılmasıdır. Fakat yine istenilen özellikte ürün elde edilememektedir<sup>10</sup>.

#### **1.3.2. Sekonder Devreye Katma**

PET atıkların diğer polimerlerle karıştırılarak, daha düşük kalitede ürün eldesi sekonder devreye katma olarak tanımlanabilir. Bu karışımlarda; ürünün mekanik özellikleri, PET ve diğer polimerlerin birbirleri içinde çok iyi dağılmasına bağlıdır<sup>11</sup>. Ancak PET'in erime sıcaklığının yüksek olması sebebiyle, bu sıcaklıkta diğer polimerlerin büyük bir kısmı bozunmaya başlamakta ve yeterli homogenlik sağlanamamaktadır.

### 1.3.3. Tersiyer Devreye Katma

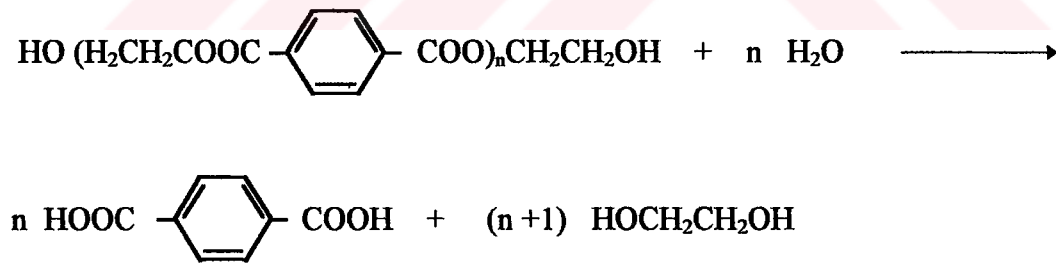
PET atıklardan kimyasal ham madde üretimi amacıyla yapılan değerlendirme yöntemidir. PET atıkların tersiyer devreye katılması için kullanılan prosesler; piroliz ve fiziksel ve kimyasal bozundurmadır. Fiziksel ve kimyasal bozundurma ile ya monomer veya yakıt gazları üretilir ya da monomerlerin, ara ürünlerin veya diğer polimerlerin üretiminde kullanılmak üzere hammadde üretilir.

PET atıkların kimyasal bozundurma ile değerlendirilmesinde kullanılan ana yöntemler hidroliz, alkoliz ve glikolizdir.

**Hidroliz:** PET özellikle hidrolize karşı dirençlidir. Ancak, 280°C'in üzerindeki yüksek sıcaklıklarda su ile hızlı bir şekilde hidrolize uğradığı<sup>12</sup>, su ile hidroliz reaksiyonunun 150-300°C sıcaklıklarda ve basınç altında tereftalik asit ve etilen glikol verecek şekilde gerçekleştirilebileceği ile ilgili çalışmalar mevcuttur<sup>13-14</sup>.

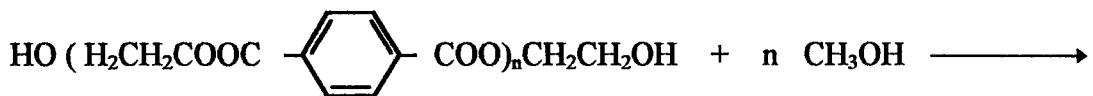
Hidroliz reaksiyonları alkali metallerin asetatları veya diğer bileşikleri ile hızlandırılmaktadır<sup>15</sup>.

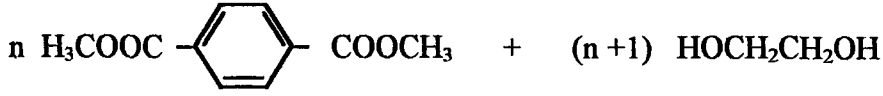
PET'in hidroliz denklemi aşağıda gösterilmiştir.



**Alkoliz:** PET'in metanol ile muamele edilmesiyle dimetil tereftalat ve etilen glikol geri kazanılabilir<sup>10, 16-18</sup>.

PET'in alkoliz denklemi aşağıda gösterilmiştir.

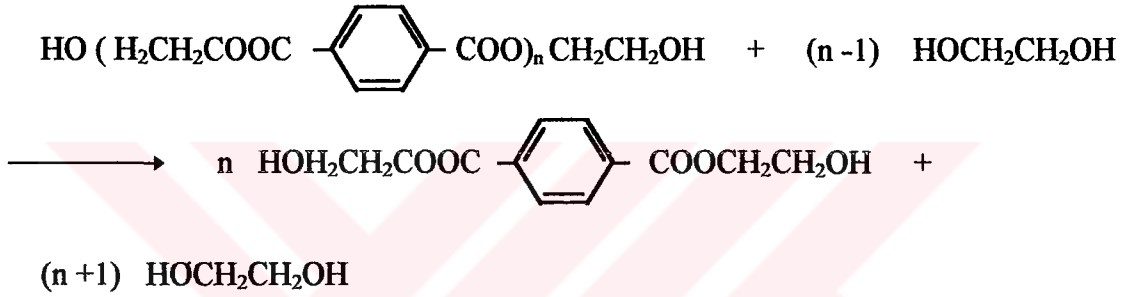




Reaksiyon 185°C'da üç saat içinde tamamlanabilir. Bu reaksiyonda katalizör olarak en çok çinko asetat kullanılır.

**Glikoliz:** PET'in etilen glikol ile ısıtılmasıyla bis (2-hidroksietil ) tereftalat, etilen glikol ve düşük molekül ağırlıklı oligomerler elde edilebilir <sup>19</sup>.

PET'in glikoliz denklemi aşağıda gösterilmiştir.



Kimyasal bozundurma ile elde edilen ara ürünler diğer polimerlerin hazırlanmasında kullanılabilir. Buna örnek olarak; poliüretan ve izosiyanat köpüklerinin üretimine uygun poliesterlerin hazırlanmasını verebiliriz <sup>20 - 22</sup>.

PET atıklarından; yüzey örtü maddeleri üretiminde, kullanılmak suretiyle de yararlanılabilmektedir.

#### 1.3.4. Kuaterner Devreye Katma

PET atıklarının yakılması sonucunda ortaya çıkan ısının çeşitli enerji türlerine çevrilerek kullanılmasıdır. Ancak yakma esnasında çok sayıda kimyasal madde olduğundan, yanma gazlarının arıtılarak atmosfere verilmesi gerekmektedir. Çok çeşitli şekillerde değerlendirilebilen ve birçok malzeme için önemli bir ara ürün niteliği taşıyan PET atıklarının yakılması ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından sakıncalıdır.

## 1.4. Aminoliz Reaksiyonlarına Genel Bakış

Aminoliz çeşitli aminleri kullanarak aminlendirme prosesidir. Aminlendirme maddesi olarak genellikle primer ve sekonder aminler kullanılır. En çok kullanılan aminlendirme maddesi amonyaktır. Amonyakın davranışı gözönüne alınacak olursa aşağıdaki aminolitik reaksiyonlar meydana gelir.

**1. Çifte Bozunma:** Bu reaksiyonda amonyak molekülü biri - NH<sub>2</sub> ve diğeri - H olan, iki parçaya bölünür. Bunlardan birincisi, yeni meydana gelen aminin bir parçası olur, diğeri ise ortamdaki radikaller ile birleşir.

**2. Dehidrasyon:** Alkollerin veya fenollerin aminolizinden ve karbonil bileşiklerinin hidroaminolizinden, su ve aminler meydana gelir.

**3. Basit Katılma:** İzosiyanatlar ve izotiyosiyanatlardan, ürelerin ve tioürelerin; doymamış nitrillerden, aminonitrillerin; alkilen oksitlerden, alkanolaminlerin üretiminde amonyak molekülünün her iki parçası da moleküle katılır.

**4. Çok Tesirlilik:** Meydana gelen veya devreden aminler birlikte reaksiyon veren bir komponent olarak, amonyak ile yarışır. Neticede aminoliz ile sekonder veya tersiyer aminler meydana gelir<sup>23</sup>.

Aminlendirme maddesi olarak kullanılan amonyak, serbest veya bağlı olabilir. Ancak her durumda da gerçek aminolizin amonyak tarafından meydana getirildiğini kabul etmek gerekir. Uygun aminlendirme maddesinin seçiminde, bileşik tipinin gerektirdiği sıcaklık ve basınç, etkili kılan katalizörün tipi, aminlendirilecek bileşiğin dayanıklılığı, hidroliz gibi yan reaksiyonlardan kaçınma, sekonder aminlerin meydana gelmesi veya önlenmesi gibi hususların göz önüne alınması gerekmektedir.

## 1.5. Aminler, Diaminler, Alkanolaminler ve Özellikleri

### 1.5.1. Aminler

Alifatik aminler, alkilendirilmiş amonyak olarak tarif edilebilirler. Amonyak molekülünde ki bir, iki, üç hidrojen atomu yerine bir, iki, üç alkilin geçmesiyle türeyen aminler sıra ile primer, sekonder ve tersiyer aminler olarak adlandırılırlar.

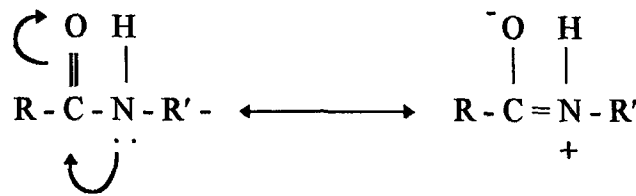
Aminlerin elektronik yapıları amonyaka benzer. Piramidal yapıdadırlar ve sahip oldukları ortaklanmamış elektron çifti bazik olmalarını sağlar. Düşük molekülü aminler oda sıcaklığında gaz, üçten onbire kadar karbon atomu içeren trimetil amin dışındaki bütün aminler sıvı ve daha yüksek molekülü katıdır. Altıdan az karbon atomu içeren aminler suda çözünürler, molekülün büyümesiyle suda ki çözünürlük kısıtlanır. Aminler içerdikleri hidrofob alkil grupları nedeniyle organik çözücülerde çözünürler<sup>24</sup>.

### 1.5.2. Aminlerin Kimyasal Özellikleri ve Reaksiyonları

Aminler yapıları gereği hem Bronsted - Lowry sisteminde ve hem de Lewis sisteminde bazdırlar. Bu yüzden hem H<sup>+</sup> iyonunu bağlayarak tuz oluştururlar ve hem de nükleofilik reaksiyonlar verirler.

Primer ve sekonder aminler, asit halojenürleri ve anhidritleri ve esterler aracılığı ile açillendirilebilirler. Ve bu reaksiyonlarda sırasıyla, N-alkilamidler ve N,N-dialkilamidler oluşurlar. Tersiyer aminler ise, açil ile yerdeğistirebilecek H atomu içermediklerinden dolayı açillendirilemezler.

Bir primer aminde açil ile yerdeğistirebilecek iki tane H atomu bulunduğu halde, aşırı miktarda açillendirme reaktifi kullanılsa bile, yalnız monoaçilamin yani bir N-alkilamid elde edilebilir. Bu bileşikte azot atomu ile elektron çeken karbonil grubu yanyana bulduklarından, bu molekülde;



şeklinde gösterilen bir rezonans vardır ve azot atomunun başka bir bağ oluşturmasına gerek ve de olanak kalmamıştır <sup>24</sup> .

### 1.5.3. Alkanolaminler (Amino alkoller)

#### 1.5.3.1. Etanolaminler

Etanolaminler, alkanolaminlerin çok önemli bir kısmını oluşturur. İlk olarak 1860 yılında Wurtz tarafından, kapalı bir tüpte sulu amonyak ile etilen klorhidrinin ısıtılması suretiyle hazırlanmıştır. 1897 yılında ise Knorr, fraksiyonlu destilasyon kullanarak monoetanolamini, dietanolamini ve trietanolamini birbirlerinden ayırabilmiştir <sup>25</sup> .

Etanolaminlerin önemli olan özellikleri aşağıdaki listede verilmiştir

	Monoetanolamin	Dietanolamin	Trietanolamin
Kaynama Noktası, °C	170.3	268.4	338.8
Alevlenme Noktası, °C	200	280	380
Donma Noktası, °C	10.31	27.95	21.6
Molekül Ağırlığı	61.08	105.14	149.19
Spesifik Gravite, 20/20°C	1.0179	1.0919 <sup>a</sup>	1.1258
Viskozite, 20°C, cP	24.1	380 <sup>b</sup>	1013

a 30/20°C, b 30°C

#### 1.5.4. Diaminler ve Amidler

Diaminler ve poliaminler, moleküllerinde birden fazla amin azotu içeren primer, sekonder veya tersiyer amin yapısında olabilen bileşiklerdir.

Amidler bir karboksilli asidin, karboksil grubundaki -OH yerine -NH<sub>2</sub> grubunun geçmesiyle oluşan bileşiklerdir. Açillendirilmiş amonyak olarak da tanımlanabilirler. Azot atomundaki H atomu yerine alkil veya aril gruplarının geçmesiyle mono ve disüstitüe amidler oluşurlar <sup>24</sup> .

## 1.6. PET'in Çeşitli Aminlerle Aminolizi

Avny ve Rebenfeld multifonksiyonel aminlerle yapılan reaksiyon vasıtasıyla poliester (PET) liflerinin yüzeylerine amin gruplarının katılabilirliğini araştırmışlardır<sup>26</sup>. Özellikle PET monofilamenti ve multifilamenti ile dietilentriamin, trietilentetramin ve tetraetilenpentaminin düşük dönüşümlü reaksiyonları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmaların sonucunda, yüzey aminasyonuna bağlı olarak su ile ıslanabilirliğin önemli derecede arttığı ve çekme dayanımlarında ise önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir.

PET'in ileri derecede aminolizi için primer alifatik aminlerin sudaki derişik çözeltilerinin kullanılması ilk kez Farrow, Ravens, Ward<sup>27</sup> ve Kurita<sup>28</sup> tarafından araştırılmış ve amorf bölgelerin kristalin bölgelerden çok daha hızlı etkilendiği bulunmuştur.

Overton ve Haynes<sup>29</sup> ise PET'in amorf ve kristalin bölgelerini ayırtetmek için metilaminin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Benzer sonuçlara da Mehta ve Bell <sup>30</sup> ve Mocherla ve Bell <sup>31</sup> ve Doung ve Bell <sup>32</sup> tarafından da ulaşılmıştır.

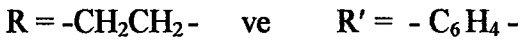
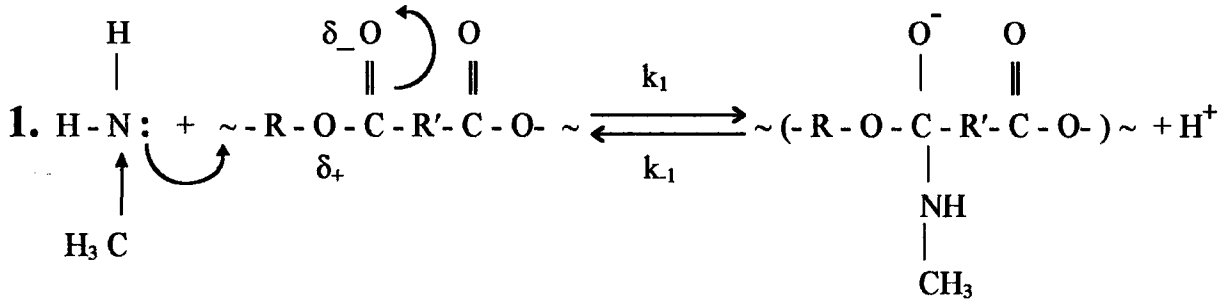
Awodi, Jhonson, Peters ve Popoola; hem dimetil formamid çözeltisi ile işlem görmüş hem de tavllanmış olan ve sülfür grupları içeren PET (Dakron T92) ve normal PET filamentlerini Doung ve Bell'in aminoliz.tekniğini kullanarak incelemişlerdir <sup>33</sup>. Bu çalışmada 50 mg PET elyaf için 5 ml % 40'lık sulu metil amin çözeltisi oda sıcaklığında çalkalanarak reaksiyona sokulmuştur. IR spektrumlarında ester grupları için karakteristik olan 1720 cm<sup>-1</sup>' deki C=O gerilme tepesi kaybolmuş ve sekonder amid grupları için C=O gerilme frekansı olan 1630 cm<sup>-1</sup> tepesi aynı zamanda 1545 cm<sup>-1</sup> ve 3350 cm<sup>-1</sup>' de > NH deformasyonu ve NH gerilmesi tepeleri oluşmuştur. 24 saat sonunda PET'in aminolizinin son ürünü olan N -N' dimetil tereftalamid (C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kristalleri yapısı elementer analizle doğrulanmıştır.

V. A. Popoola <sup>34</sup> tarafından yapılan çalışmalarda, asit katalizörlüğünde poliesterlerin kimyasal bozunması incelenmiş ve aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.

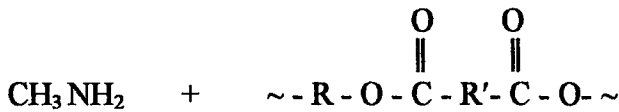
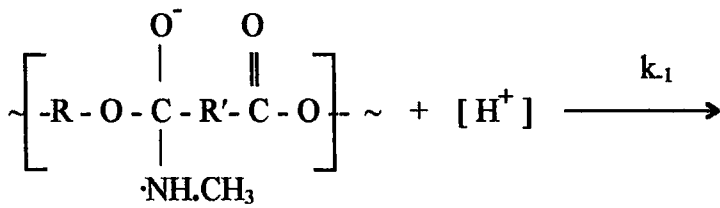
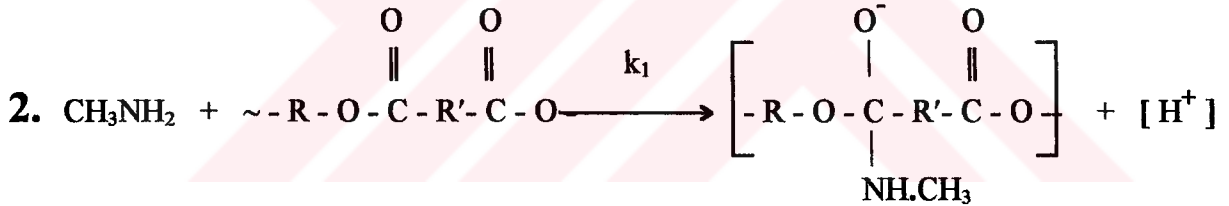


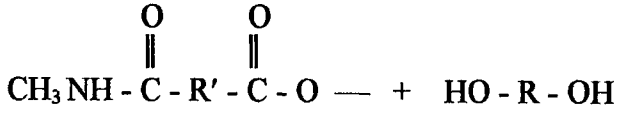
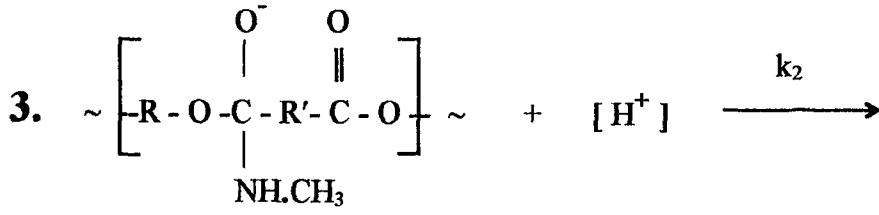
Aminolitik bozunma reaksiyonları su veya herhangi uygun bir asit yardımıyla kendi kendini katalizler.

Ester ile sulu metil aminin reaksiyonu aşağıdaki adımlara göre meydana gelir.



Karbonil esterinin karbonyum merkezine azotun nükleofilik hücumu normalde hızlı bir reaksiyondur. Reaksiyonun aşağıdaki adımlar üzerinden ilerlediği önerilmiştir.



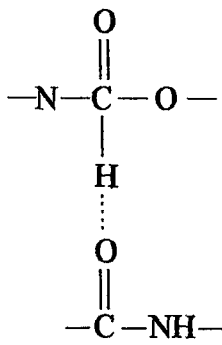


Suyun bulunmadığı ortamda ters yöne reaksiyon gerçekleşmekte, sulu ortamda ise 3 numaralı reaksiyon yani amid ve diol oluşumu önem kazanmaktadır.

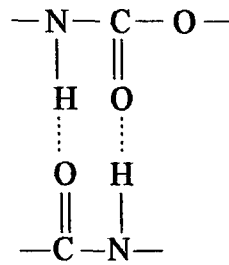
### 1.7. Poliüretanlar <sup>35</sup>

Poliüretanlar; üretan (karbamat) yapısını (NHCOO) içeren polimerlerdir. Üretanlar genellikle izosiyanatlar ile alkollerin reaksiyonu ile elde edilirler.

Üretan grupları; polimer molekülleri arasında kararlı molekül içi hidrojen bağları oluşturabilirler ve aşağıda gösterildiği gibi asiklik ve/veya siklik olabilirler.



Asiklik H bağı



Siklik H bağları

Poliüretanlar, sertlik, yüksek aşınma dayanımı ve yüksek kimyasal dayanım gibi özellikleri sebebiyle; film, levha, köpük, elyaf, yüzey örtü maddesi ve yapıştırıcı yapımında geniş ölçüde kullanılırlar. Aynı zamanda mekanik, ses ve ısı yalıtımında da çeşitli uygulamalarına rastlanmaktadır<sup>36</sup>.

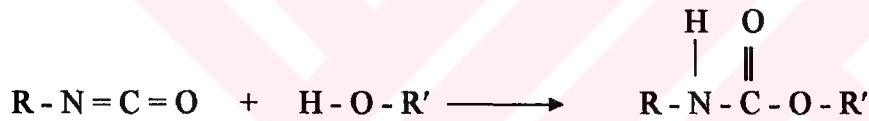
En büyük dezavantajları ise maliyetlerinin yüksek oluşu ve toksiditeleridir.

### 1.7.1. İzosiyanat Gruplarının Kimyasal Reaksiyonları

İzosiyanatlar, aktif hidrojen bileşikleri ile reaksiyona girerler. Önemli reaksiyonları şunlardır;

1. Alkoller (ve fenoller) izosiyanatlar ile üretan (karbamat) oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon yüksek sıcaklıklarda tersinirdir.

(R ve R' aromatik ve alifatik gruplar olmak üzere)

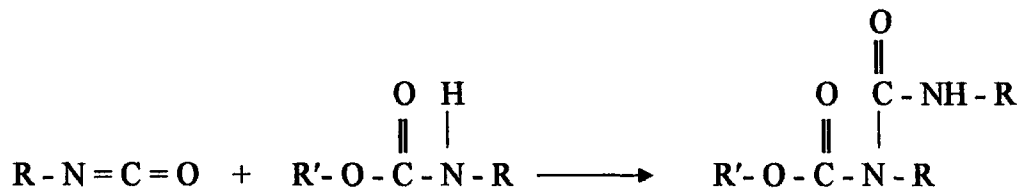


Genel olarak, üretanların oluştuğu reaksiyonların hızı aşağıdaki sıraya göre azalır.

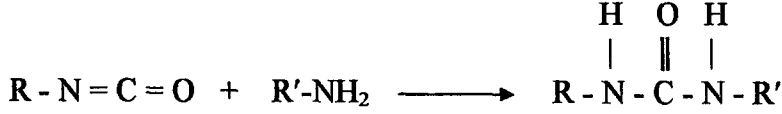
Primer alkoller > sekonder alkoller > 2-alkoksietanoller > 1-alkoksi-2 propanoller > tersiyer alkoller

Tersiyer alkollerden elde edilen üretanlar çok kararlı değildir ve ısıtıldıkları zaman alkoller ve izosiyanatlardan ziyade alken, CO<sub>2</sub> ve amin vermek üzere bozunurlar.

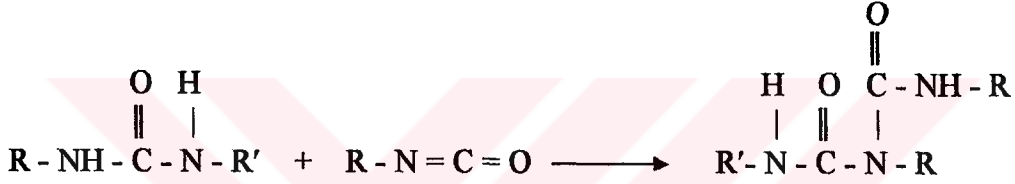
2. Üretanlar, izosiyanatlar ile allofanatları oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyon izosiyanatın alkol ile olan ilk reaksiyonundan daha yavaştır.



3. İzosiyanatlar primer ve sekonder aminler ile çok çabuk etkileşmek suretiyle süstitüe üre şeklinde ürünler verirler. Bu reaksiyon izosiyanatların alkollerle olan reaksiyonundan daha hızlıdır.

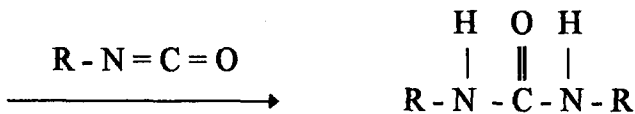
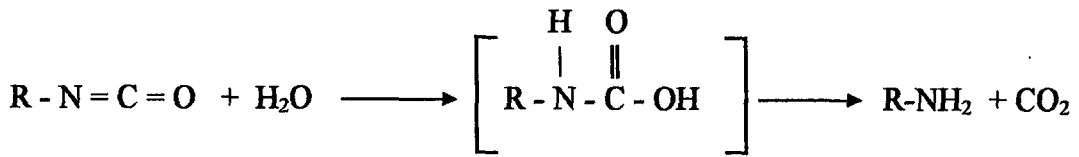


4. İzosiyanatlar, üre ile biüret oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Biüret oluşumu, üretan oluşumundan daha yavaş, fakat allofanat oluşumundan ise daha hızlıdır.

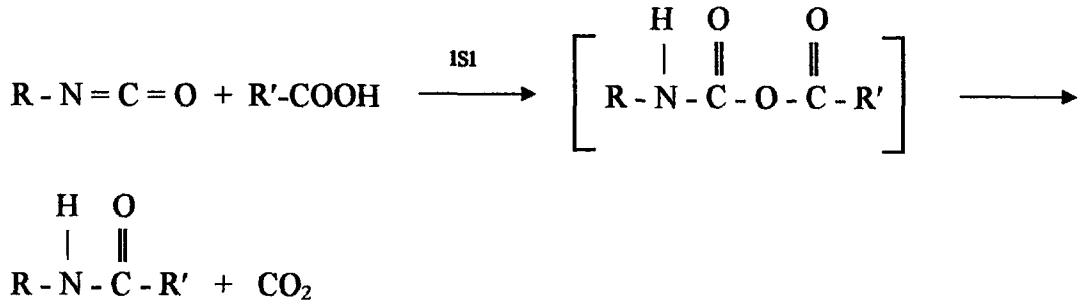


5. İzosiyanatlar su ile reaksiyona girdiklerinde karalı olmayan ve CO<sub>2</sub> ile amine kolaylıkla dissosiyeye olan karbamik asidi verirler.

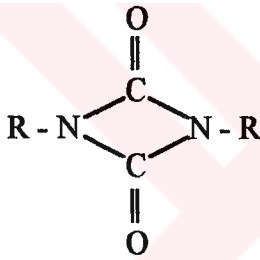
Aminler, sudan çok daha reaktiftir ve ikinci bir izosiyanat ile su varlığında üre oluşturur. İzosiyanatlar ile suyun reaktivitesi sekonder alkollere benzer ki bu aminlerinkinden daha yavaş ve üreninkinden daha hızlıdır. İlgili reaksiyon çeşitli şartlarla ve katalizörlerle değişebilir.



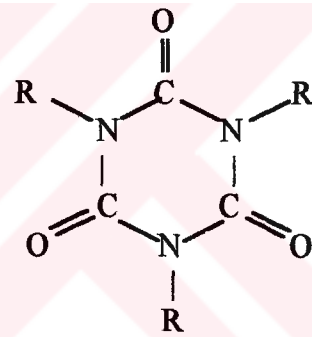
6. Karboksilik asitler izosiyanatlar ile amid ve CO<sub>2</sub> vermek üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyonun hızlı yürümesi için yüksek sıcaklık gereklidir.



7. İzosiyanat molekülleri birbirleri ile dimer (üretidionlar) ve trimer (izosiyanürler) vermek üzere reaksiyona girerler. İzosiyanürlerin oluşumu bazı tersiyer aminler vasıtasıyla katalizlenir. Aynı zamanda alkoller, izosiyanatlar ile reaksiyona girdiğinde özellikle amin katalizörler varlığında izosiyanatların bir kısmı alkol ile üretan oluşmasından ziyade trimerlere dönüşür.



Üretidion



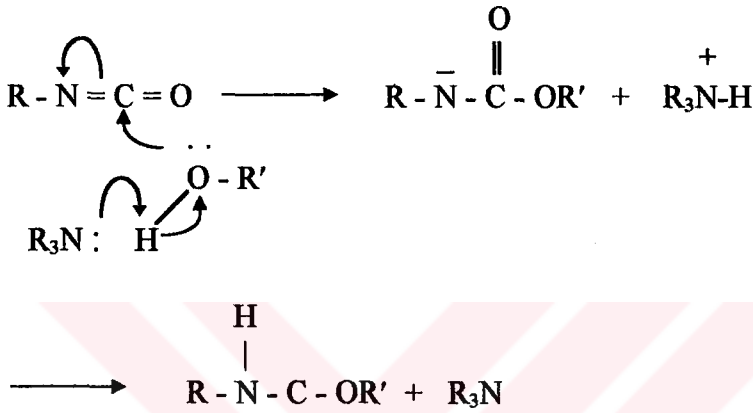
İzosiyanür

### 1.7.2. Katalizörler

Aromatik izosiyanatların alkoller ile reaksiyonları, üretanlar, tersiyer aminler, metal tuzları, kelatlar ve organometalik bileşikler gibi geniş bir bileşikler çeşidi tarafından katalizlenir. Yüzey örtü maddeleri uygulamalarında geniş oranda kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organokalay bileşikleridir. Bunlardan en çok kullanılanları; diazabisiklo[2,2,2]oktan (DABCO) ve dibutilkalay dilaurat (DBKDL) tir.

DABCO ve DBKDL 'nin kombinasyonu çoğunlukla sinergistik olarak hareket eder ve bu da kombinasyonun etkisinin her bir katalizörün tek başına etkisinden daha büyük olduğunu gösterir

Aminler katalizör olarak kullanıldığında; alkolden, izosiyanata proton transferini kolaylaştırırlar. Alkolden proton nakli, alkolün izosiyanat ile reaksiyonu esnasında meydana gelebilir. Şemada gösterildiği gibi;



protonlanmış aminden ürüne doğru proton transferi devam eder. Üretanlar ve alkoller ile ilk aşamada proton nakli, aminlerin büyük oranda bazikliği sebebiyle akla yatkındır. Bununla beraber, aminin bazikliği DABCO için önemli bir faktör olmayabilir, trietilenaminden daha zayıf bir baz olup daha aktif bir katalizördür. Diğer taraftan azot elektron çifti DABCO ile trietilenaminden daha kolayca elde edilebilir ki bu DABCO'nun yüksek katalitik aktivitesini açıklar.

Tersiyer aminler de izosiyanür şeklindeki izosiyanatların trimerizasyonunu katalizler. Örnek olarak fenilizosiyanatın (50°C'de asetonitril içinde) n-butil alkol ile pentametil dipropilen varlığında reaksiyonu ile izosiyanatın %70'i trifenilizosiyanüre dönüştürken, %30 oranında üretan elde edilir<sup>37</sup>.

İzosiyanatların reaksiyonları için pekçok metal türevi ve DBKDL çok geniş alanda yüzey örtü maddelerinde kullanılırlar. Çözücülerde geniş oranda çözünürlüğü, düşük maliyeti, renksiz oluşu ve yüksek etkisi sebebiyle tercih edilirler. DBKDL, allofonat biçimine<sup>38</sup> ve/veya trimerizasyona<sup>37</sup> kaymaksızın, reaksiyonu üretan oluşumu yönünde ilerletir. Örnek olarak

DBKDL reaksiyon için katalizör olarak kullanıldığı zaman, ortaya çıkan ürün sadece üreterdir<sup>37</sup>. DBKDL alkollerin aromatik izosiyanatlarla olan reaksiyonlarında etkili bir katalizördür, ancak alifatik izosiyanatlarla olan reaksiyonlarında ise daha etkindir.

Kalay bileşiklerinin katalitik aktivitesi için pek çok mekanizma verilmiş, fakat hiçbiri kabul görmemiştir. Makul bir öneri; fenilizosiyanat ile aşırı miktarda metil alkolün dibutylkalay diasetat katalizörlüğünde olan reaksiyonu üzerinde yapılan çalışmalara dayanarak Van der Weij<sup>39</sup> tarafından verilmiştir.

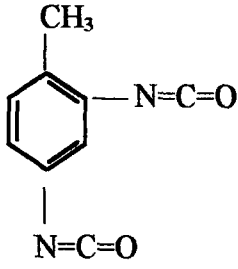
Van der Weij, reaksiyonda izosiyanatın 1. mertebeden, alkol ve katalizörün ise 0,5. mertebeden olduğunu bulmuştur.

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (\text{katalizör})^{0,5} (a - x) (b - x)^{0,5}$$

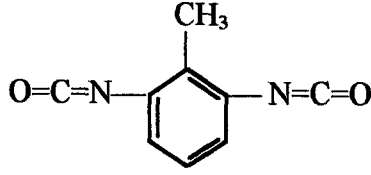
Mekanizma, sırasıyla alkolün ( $H^+$  kaybı ile ) ve izosiyanatın, kalay ile kompleks oluşumunu içerir. Gözlemlenen proton kaybı ile karboksilli asidin varlığında kalay katalizörün aktivitesinin azalması birbirine uygundur. Tahminen  $H^+$  ilavesi alkol kompleksinin bozulmasına yardım eder ve başlangıç haline geri döner. Kalay hem alkolü hem de izosiyanatı aktif hale getirir. Oysa amin katalizörler proton naklini kolaylaştırmak suretiyle belki de yalnızca alkolü aktif hale getirirler.

### 1.7.3. Aromatik İzosiyanatlar

Yüzey örtü (kaplama) alanında kullanılan düşük maliyetli diizosiyanatlardan biri yaklaşık % 80 2,4 - ve % 20 2,6 - diizosiyanat izomer karışımı içeren toluen diizosiyanat (TDI) dir. Toksik tehlikelerden dolayı TDI, yüzey örtüleri için reçine imalinde kullanılır fakat yüzey örtü maddelerinin formülasyonunda kullanılmaz. Reaktif olmayan izosiyanat gruplarına ihtiyaç duyulan yüzey örtü uygulamaları için TDI, yüksek fonksiyonliten ve yüksek molekül ağırlıklı türevlerine dönüştürülür. Yüksek molekül ağırlığı, toksik tehlikeyi azaltır ve yüksek fonksiyonliten çözücülere dayanıklı filmlere ve çok hızlı bir şekilde karşıt bağlanabilecek yüzey örtü formülasyonlarına olanak verir.



2,4 TDI



2,6 TDI

TDI'nin yüksek molekül ağırlıklı poliizosiyanat türevlerinden iki tanesi yüzey örtü maddelerinde kullanılır. İlkinde izosiyanür türevi mevcut olan TDI ile trimerize edilir. Prepolimerler olarak adlandırılan ikinciler ise polihidroksi bileşikleriyle TDI aşırısının etkileşmesi suretiyle yapılırlar ve geniş bir oranda kullanılırlar.

TDI, orto ve para izosiyanat grupları arasında farklı reaktivite gibi önemli bir avantaja sahiptir ki bu izosiyanürlerin ve prepolimerlerin sentezini mümkün kılar. 40°C'da TDI'nin para izosiyanat grubu, orto grubundan yedi kez daha fazla reaktiftir. 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda orto ve para izosiyanat grupları aynı reaktiviteye sahiptir.

Prepolimer yapmak üzere, herhangi bir polihidroksi bileşiği TDI ile reaksiyona sokulabilir. Genellikle, düşük molekül ağırlıklı hidroksil sonlu poliesterler ya da triol ve diol karışımları kullanılır. Güvenlik için prepolimerler içinde reaksiyona girmemiş TDI seviyesi çok düşük olmalıdır. Bu sebeple poliesterin ya da diol-triol'ün fazlası kullanılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanır. Fakat zincir uzaması (TDI moleküllerinin bazılarının N=C=O gruplarının her ikisinde reaksiyonu) sebebiyle ürünlerin molekül ağırlığı kaçınılmaz olarak artacaktır. O yüzden düşük molekül ağırlıklı prepolimerlere ihtiyaç olduğu zaman alternatif bir proses kullanılır. Bu prosesde polihidroksi bileşikleriyle çoğunlukla trimetil propan 2,4 TDI'nin büyük miktarda aşırısı ile reaksiyona sokulur ve sonra da TDI fazlası uzaklaştırılır. Böylece oldukça düşük seviyelerde olan serbest TDI ve minimum zincir uzamasına ulaşılabilir.



#### **1.7.4. Alifatik İzosiyanatlar**

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk karalılığı ve dış dayanıklılık vermek üzere kullanılırlar.

Yüzey örtü maddelerinde kullanılan başlıca alifatik izosiyanatlar 1,6 heksametilen diizosiyanat, isopren diizosiyanat, bis (4-izo-siyanosikloheksil) metan, tetrametil -m-ksiliden diizosiyanat ve izopropenildimetilbenzilizosiyanat'tır

#### **1.7.5. İzosiyanatların Yüzey Örtü Maddelerinde Uygulamaları**

##### **1.7.5.1. Uralkidler**

Uralkidler, üretan alkidler veya üretan yağları olarak da adlandırılırlar. Diizosiyanatlı (genellikle TDI) alkid reçineleridir. TDI; alkidlerin hazırlanmasında kullanılan ftalik anhidritin (FA) kısmen ya da tamamen yerine geçer.

Kurutulmuş yağın gliserol ya da pentaeritritol ile bir transesterifikasyonu ile monogliserid yapılı ve eğer istenirse az miktarda FA ile reaksiyona sokulur. Sonra serbest OH içeriğine dayanan  $N=C=O$ 'ın ekivalen miktarından biraz daha az diizosiyanat ilave edilir. Proses sonunda metil alkol ilavesi ile reaksiyona girmeden kalan  $N=C=O$  grupları emniyet altına alınır.

Uralkidlerin başlıca iki avantajı, alkid kaplamalardan daha iyi aşınma dayanımı ve daha iyi hidroliz dayanımıdır. Dezavantajları ise (TDI kullanıldığında) filmlerin renginin zamanla koyulaşması ve alkidlerden biraz daha pahalı olmalarıdır. Uralkidler alifatik diizosiyanatlarla yapıldığında renklerinin zamanla koyulaşması azalır fakat bu maliyeti arttırır. Ayrıca uralkidler yurt dışında inşaat boyalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 1.7.5.2. Hava Nemi ile Karşıt Bağlanan Poliüretanlar

Poliüretanların bir diğer önemli sınıfı da atmosferik nem ile izosiyanat gruplarının reaksiyonu suretiyle çevre koşulları altında karşıt bağlanan kaplamalardır. Bu kaplamalar su bulunmayan ortamlarda depolandığında kararlıdır, fakat amin formundaki su ile izosiyanat gruplarının reaksiyonu sebebiyle, uygulamadan sonra karşıt bağlanırlar ve sıra ile diğer izosiyanat ile reaksiyona girer ve substitüe üre şeklinde bağlanırlar. Bunlar üretan kaplamalar olarak adlandırılırsalar bile, üretan gruplarından ziyade karşıt bağlanmış üre grupları vardır.

Pekçok durumda, izosiyanat fonksiyonel grubu taşıyan reçineler, hidroksil sonlu poliesterlerden , MDI [bis (4-izosiyanofenil )metan] ya da TDI gibi diizosiyanatların aşırısı ile uç hidroksil gruplarının reaksiyonu suretiyle elde edilirler. Eğer renk koyulaşması istenmiyorsa alifatik diizosiyanatlar kullanılır. Reçinelerde N=C=O / OH oranının 2:1'den az olması serbest izosiyanat monomeri olmasını engeller. İzosiyanat sonlu reçineler önemli bir oranda üretan bağları fraksiyonu içerir.

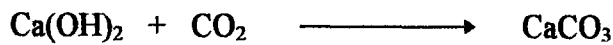
Bu nemle karşıt bağlanan kaplamalar; aşınma dayanımının ve hidrolitik karalılığın önemli olduğu döşeme kaplamalarında kullanılırlar. Kaplamaların hidrolitik dayanımı; karşıt bağlanma yoğunluğu, mevcut serbest hacim ve fonksiyonel gruplar varlığı gibi geniş bir değışken aralığında etkilenir <sup>40</sup> .

Alifatik izosiyanatlardan elde edilen üreler ve üretanlar; hidrolize aromatik izosiyanatlar ile yapılanlardan biraz daha dayanıklıdır.

Genel olarak, bu kaplamalar, oda sıcaklığında atmosferik nem ile karşıt bağlanabilecek şekilde tasarlanırlar. Karşıt bağlanma oranı tabiki sıcaklık kadar nem oranına da bağlıdır.

Avantajları uygulama hatalarına karşı hassasiyetlerinin az oluşudur. Dezavantajları ise, kullanılan çözücüler, pigmentler ve diğer komponentlerin suyunun uzaklaştırılmış olması zorunluluğudur.

Karşıt bağlanma reaksiyonları sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub> özellikle kalın filmlerde gaz habbeciklerine sebep olur. Bunu önlemek için pigment karışımına biraz Ca (OH)<sub>2</sub> katılabilir.



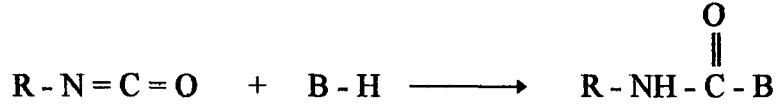
reaksiyonu sonunda habbecik oluşumu minimuma indirilmiş olur.

### 1.7.5.3. İki Kutulu (2K) Poliizosiyanat-Poliol Kaplamaları

Paketlerden biri polioli, pigmentler, çözücüler, katalizörler ve diğerlerini içerirken; diğeri poliizosiyanat ve rutubetsiz çözücülerini içerir. Bazen katalizör için üçüncü bir kutu kullanılabilir.

### 1.7.5.4. Bloke İzosiyanatlar

Bunların üretiminde ilk adımda di ya da poliizosiyanat monofonksiyonel aktif H bileşiği ile reaksiyona sokulur.



B - H blokaj maddesi olarak adlandırılır. Bu gaye ile fenoller, oksimler, alkoller, ε-kaprolaktam ve dietilmalonat geniş oranda kullanılırlar<sup>41</sup>. Bunlardan hazırlanan yüzey örtü maddeleri fırınladıklarında izosiyanat grupları serbest hale geçer ve takiben karşıt bağlanmaları benzer mekanizmalarla sağlanır.

## II. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kimyasal Maddeler

#### 2.1.1. Polietilen Tereftalat (PET)

Bütün denemelerde kullanılmış su şişelerinden öğütülmüş atık PET kullanılmıştır. Elek aralığı 4 - 8 Mesh olup  $\overline{M}_v = 19.000$  dir<sup>42</sup>.

#### 2.1.2. Dietanolamin (DEA)

Merck ürünü dietanolamin kullanılmış olup, mol tartısı 105,6 g/mol; yoğunluğu 1,09 g/cm<sup>3</sup> ve saflığı %98'dir. Su içeriği % 0,3 'ün altındadır. Amin indisi 515 mg KOH/g bulunmuştur.

#### 2.1.3. PET Glikoliz / Hidroliz Ürünleri

Poliüretan filmlerin hazırlanmasında, diğer bir çalışmada<sup>42</sup> elde edilen asit indisi 11 mg KOH/g ve hidroksil indisi 425 mg KOH/g ile asit indisi 240 mg KOH/g ve hidroksil indisi 240 mg KOH/g olan PET glikoliz veya glikoliz/hidroliz reaksiyonu ara ürünleri kullanılmıştır.

#### 2.1.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan piridin, asetik anhidrit, çinko asetat, ksilol, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, izopropil alkol, hidroklorik asit, toluen 2-4 diizosiyanat (% 20 oranında toluen 2-6 diizosiyanat içermektedir.), metiletil keton, dibutylkalay dilaurat, brom kresol yeşili, 1,4-butandiol (BDO) (su içeriği < % 0,3 'dür. ) etil alkol, toluen, metil alkol Merck ürünü sentez veya analitik saflıktadır. Su olarak destile su kullanılmıştır.

## **2.2. Deneysel Metodlar**

### **2.2.1. Reaksiyon Sistemi**

Denemeler 304 Cr- Ni paslanmaz çelikten yapılmış, 15 mm et kalınlığında olan, basınca dayanıklı, bir litre kapasiteli silindirik bir gövde ve başlık kısımlarından oluşan laboratuvar tipi otoklav sisteminde gerçekleştirilmiştir. Başlık bölümünde bulunan, teflon salmastralı bir karıştırıcı ile sürekli karıştırma yapılabilmekte ve soğutma helezonu vasıtasıyla, ekzotermik reaksiyonlarda açığa çıkan ısı uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca başlık bölümü, sıcaklık kontrolü için kontakt termometre yatağı, basınç kontrolü için manometre ve bir emniyet süpabı içermektedir. Isıtma, otoklav dikey bir elektrikli fırına oturtulmak suretiyle yapılabilmekte ve sıcaklık otoklav içinde  $\pm 5$  °C'da sabit tutulabilmektedir.

### **2.2.2. PET'in Yüksek Basınçta Dietanolamin ve Dietanolamin/su ile Gerçekleştirilen Reaksiyonları**

PET'in yüksek basınçta gerçekleştirilen reaksiyonlarında iki ayrı şekilde çalışılmıştır.

**Birinci grup çalışma:** Çeşitli ağırlık oranlarında; dietanolamin, PET, ksilol ve katalizör olarak çinko asetat, otoklava yüklenmiş ve başlık yardımıyla hava sızdırmaz şekilde kapatılmıştır. Takiben silindirik gövde ısıtıcı içine yerleştirilip, sürekli bir karıştırma ile 220°C'da ve yüksek basınçlarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık bir saat içinde istenen sıcaklığa gelindikten sonra reaksiyonlara üçer saat daha devam edilmiştir. Reaksiyon bitiminde ise, silindirik gövde ısıtıcı fırın dışında soğutulduktan sonra, basınç düşüşünü takiben, başlık açılarak, katı ve sıvı fazlar şeklinde ayrılmış olan reaksiyon ürünü boşaltılmıştır.

**İkinci grup çalışma:** Çeşitli ağırlık oranlarında PET ve dietanolamin başlangıç maddelerine ilave olarak, ortama farklı oranlarda su katılmış ve reaksiyonlar ksilol ve çinko asetat varlığında yüksek basınçlarda ve sıcaklıklarda aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.

### **2.2.3. PET'in Yüksek Basınç Reaksiyonu Ara Ürünlerinin Fraksiyonlarına Ayrılması**

PET'in; dietanolamin ve dietanolamin/su, ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında elde edilen ürün katı ve sıvı fazlara ayrılmaktadır.

Denemelerin bir kısmında, elde edilen katı ara ürünler, üçer kez birer litre 100°C'da su ile karıştırılarak sıcak yıkama yapmak suretiyle ekstrakte edilmişlerdir. Takiben süzülerek suda çözünmeyen ara ürün ve sıcak suda çözünebilen fakat +4°C'ye soğutma ile kristallenerek ayrılabilen suda çözünen ara ürün; vakum etüvünde 60 ve 40 °C'larda kurutulmuştur.

Bazı denemelerde elde edilen ara ürün yaklaşık 500 ml +4°C'de su ile karıştırılıp soğuk yıkama yapmak suretiyle ekstrakte edilmiştir. Elde edilen suda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonlar; vakum etüvünde aynı sıcaklıklarda kurutulmuştur.

### **2.2.4. Ara Ürünlerden Poliüretan Filmlerin Hazırlanması**

Bu denemelerde öncelikle ara ürünler 1,4-butandiol (BDO) içinde 1/2 ağırlıkça oranında ve 180°C'da kısmen esterleştirilerek çözüldü. Bazı ürünler dört saatte çözünemediğinden daha önce etkin olduğu belirlenen<sup>43</sup> dibutylkalay dilaurat katalizörü ilave edilerek deneme tekrarlandı ve çözünme sağlandı. Daha sonra karışımın asit, amin ve hidroksil indislerine ekivalen miktarın %5 fazlası TDI ilave edildi. Bütün denemelerde kullanılan katalizör miktarı 0.01 ml'dir. Aşırı hızlı reaksiyonu engellemek için ilave edilen pirogallol miktarı; ara ürün, butandiol, toluen diizosiyanat ve katalizör miktarlarının toplamının yaklaşık ağırlıkça %3'üdür. Çözücü olarak kullanılan metiletil keton miktarı ise; toplam katı madde miktarı ağırlıkça yaklaşık %60 olacak şekilde hesaplanmıştır. Daha sonra filmler 40µ'luk aplikatör ile 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalara çekilmiştir.

## 2.3. Analizde Kullanılan Metodlar ve Cihazlar

### 2.3.1. Metodlar

#### 2.3.1.1. Asit indisi Tayini (AI) <sup>44</sup>

Yaklaşık olarak 0.25 g örnek, 20 ml piridinde çözülerek, fenolftalein (piridindeki % 1'lik çözeltisi) indikatörlüğünde 0.1N metanollü KOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Asit indisi ( mgKOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times S}{T}$$

$N$  = Çözelti normalitesi

$F$  = Çözelti faktörü

$S$  = Çözelti sarfiyatı (ml)

$T$  = Örnek miktarı (g)

#### 2.3.1.2. Hidroksil İndisi Tayini (OHI) <sup>45</sup>

Yaklaşık olarak 0.25 g civarında tartılan örnekler (küçük kapsüller içinde), kapaklı şişeler içerisine alınmış ve üzerlerine 127 ml asetik anhidritin 1 litre piridin ile karıştırılmasıyla hazırlanan asetillendirme reaktifinden 25'er ml ilave edilip, kaynar durumdaki su banyosunda 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler, oda sıcaklığına geldikten sonra, şilifli kapaklı erlenler içine boşaltılmışlardır. Takiben erlenlere buzlar (destile sudan hazırlanmış) ilave edilmiş ve fenolftalein indikatörlüğünde 1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler şahit için tekrarlanmıştır.

$$\text{Hidroksil indisi (mgKOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times (S_s - S_o)}{T}$$

- $N$  = Çözelti normalitesi  
 $F$  = Çözelti faktörü  
 $S_s$  = Şahit için çözelti sarfiyatı (ml)  
 $S_o$  = Örnek için çözelti sarfiyatı (ml)  
 $T$  = Örnek miktarı (g)

### 2.3.3.3. Amin İndisi Tayini (AMI)<sup>46</sup>

Yaklaşık olarak 0.25 g örnek, 20 ml hacmen 1/1 oranında hazırlanmış etanol-toluen çözeltisiyle çözülerek, brom kresol yeşili indikatörlüğünde 0.1N izopropil alkollü HCl çözeltisiyle titre edilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Amin indisi ( mgKOH/g)} = \frac{56.1 \times N \times F \times S}{T}$$

- $N$  = Çözelti normalitesi  
 $F$  = Çözelti faktörü  
 $S$  = Çözelti sarfiyatı (ml)  
 $T$  = Örnek miktarı (g)

## 2.3.2. Cihazlar

### 2.3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

FTIR analizleri, Shimadzu 8101 serisi FTIR cihazında ve 1/200 oranında KBr ile seyreltilerek basılan tabletlerde gerçekleştirilmiştir.



### 2.3.2.2. Poliüretan Film Test Sistemleri

Testler için poliüretan örnekleri çözeltileri %60 katı maddeye metiletil ketonla seyreltilerek yüzeylere tatbik edilmişlerdir. Bazı ürünler etüvde 120°C'da 1 saat fırınlanmıştır.

**Sertlik Tayini :** DIN 53 157'ye uygun sonuçlar veren König sarkacı kullanılmıştır<sup>47</sup>. Sarkacın, iki parlatılmış tungsten karbür bilyası film üzerinde 6° açı ile salınma bırakılıp, 3° lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirlenmiştir. Sertlik tayini için 10x15 cm cam levhalar üzerine 40 µ'luk aplikatörle film çekildikten sonra oda sıcaklığında bekletilerek 3 gün kurutulmuştur. Ölçümler 15 gün sonra ve fırınlamayı takiben tekrarlanmıştır. Sonuçlar König saniyesi cinsinden verilmiştir.

**Adhezyon Testi :** Boyutu 10x15 cm olan cam levhalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildikten sonra oda sıcaklığında bekletilerek 3 gün kurutulmuştur. Adhezyon Testi ASTM D 3359-76'ya uygun olarak GS 10 tipi şebeke kesicisiyle cam levha üzerindeki filmde kareler oluşturulmuş ve fırça ile süpürülmüştür. Kalan kareler sayılarak sonuçlar % adhezyon olarak verilmiştir<sup>48</sup>. Test fırınlamayı takiben tekrarlanmıştır.

**Darbe Dayanımı Tayini :** Darbe dayanımı tayininde 10x15 cm boyutundaki metal levhalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildikten sonra oda sıcaklığında bekletilerek 3 gün kurutulmuştur. Daha sonra FTMS 6226 Impact Flexibility cihazıyla, ASTM D 2794-69'a uygun olarak darbe dayanımı tayin edilmiştir. Test % 1/2'den % 60' a kadar film uzaması cinsinden darbe dayanımını vermektedir<sup>49</sup>. Tayinler fırınlamayı takiben tekrarlanmıştır.

**Kuruma Zamanı :** DIN 53 150'ye uygun sonuçlar veren Ericson firmasının tip 415/E kuruma derecesi tayin sistemi<sup>50</sup> kullanılmıştır. 40µ'luk aplikatör ile cam levhalar üzerine film çekildikten sonra, levhalar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve ölçümler 72 saat sonunda ve fırınlamayı takiben gerçekleştirilmiştir.

### **III. BULGULAR**

#### **3.1. PET ve Dietanolamin veya PET ve Dietanolamin/su Reaksiyonları**

Yapılan denemelerin sonucunda PET'in yüksek basınçta yapılan reaksiyon ürünü su ile ekstrakte edildikten sonra, ürünün büyük bir kısmının suda çözünmeyen fraksiyon olduğu görülmüştür. Bazı denemelerde ise suda çözünen fraksiyon % 1'in altına düştüğünden, tamamen suda çözünmediği kabul edilmiştir. Elde edilen ara ürünlerin asit indisleri, hidroksil indisleri ve amin indisleri toplu halde Tablo 4.1'de verilmiştir.

##### **3.1.1. PET ve Dietanolamin ile Yapılan Denemeler**

###### **Deneme (1)**

Otoklava 100 g PET, 27.35 g dietanolamin (100 g PET'e ekivalen dietanolamin miktarının yarısı ), 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 220°C'da 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün 100°C'da 3 litre su ile ekstrakte edilmesiyle % 97.5 oranında suda çözünmeyen ve % 2.5 oranında suda çözünüp kristallenen fraksiyon elde edildi.

Suda çözünüp kristallenen ürünün asit indisi 391 mg KOH/g; hidroksil indisi 289 mg KOH/g ve amin indisi 15 mg KOH/g ; suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 143 mg KOH/g; hidroksil indisi 39 mg KOH/g ve amin indisi 21 mg KOH/g olarak bulundu.

###### **Deneme (2)**

Otoklava 100 g PET, 54.7 g dietanolamin (100 g PET'e ekivalen dietanolamin miktarı), 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 220°C'da 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün 100°C'da

3 litre su ile ekstrakte edilmesiyle % 92 oranında suda çözünmeyen ve % 8 oranında suda çözünüp kristallenen fraksiyon elde edildi.

Suda çözünüp kristallenen ürünün asit indisi 353 mg KOH/g; hidroksil indisi 109 mg KOH/g ve amin indisi 19 mg KOH/g ; suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 329 mg KOH/g; hidroksil indisi 25 mg KOH/g ve amin indisi 13 mg KOH/g olarak bulundu.

### **Deneme (3)**

Otoklava 100 g PET, 109.4 g dietanolamin (100 g PET'e ekivalen dietanolamin miktarının iki katı ), 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 210-220°C aralığında 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün 100°C'da 3 litre su ile ekstrakte edilmesiyle % 92 oranında suda çözünmeyen ve %8 oranında suda çözünüp kristallenen fraksiyon elde edildi.

Suda çözünüp kristallenen ürünün asit indisi 438 mg KOH/g; hidroksil indisi 187 mg KOH/g ve amin indisi 38 mg KOH/g ; suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 572 mg KOH/g; hidroksil indisi 31 mg KOH/g ve amin indisi 13 mg KOH/g olarak bulundu.

### **Deneme (4)**

Otoklava 100 g PET, 109.4 g dietanolamin (100 g PET'e ekivalen dietanolamin miktarının iki katı ), 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 210-220°C aralığında 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün +4°C'da 500 ml su ile ekstrakte edilmesiyle % 97 oranında suda çözünmeyen ve %3 oranında suda çözünüp kristallenen fraksiyon elde edildi.

Suda çözünüp kristallenen ürünün asit indisi 348 mg KOH/g; hidroksil indisi 67 mg KOH/g ve amin indisi 51 mg KOH/g ; suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 463 mg KOH/g; hidroksil indisi 143 mg KOH/g ve amin indisi 45 mg KOH/g olarak bulundu.

### 3.1.2. PET ve Dietanolamin/Su ile yapılan Denemeler

#### Deneme (5)

Otoklava 100 g PET, 5.47 g dietanolamin (100 g PET'e ekivalen dietanolamin miktarının onda biri ), 15 ml su ve 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça %1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 170°C'da 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün 100°C'da 3 litre su ile ekstrakte edilmesiyle % 96 oranında suda çözünmeyen ve %4 oranında suda çözünüp kristallenen fraksiyon elde edildi.

Suda çözünüp kristallenen ürünün asit indisi 322 mg KOH/g; hidroksil indisi 185 mg KOH/g ve amin indisi 0 mg KOH/g ; suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 302 mg KOH/g; hidroksil indisi 92 mg KOH/g ve amin indisi 0 mg KOH/g olarak bulundu.

#### Deneme (6)

Otoklava 100 g PET, 54.7 g dietanolamin (100g PET'e ekivalen dietanolamin miktarı), 15 ml su ve 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 170°C aralığında 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün +4°C'da 500 ml su ile ekstrakte edilmesiyle % 100 oranında suda çözünmeyen fraksiyon elde edildi.

Elde edilen ürünün ürünün asit indisi 402 mg KOH/g; hidroksil indisi 80 mg KOH/g ve amin indisi 19 mg KOH/g olarak bulundu.

#### Deneme (7)

Otoklava 100 g PET, 54.7 g dietanolamin (100 g PET'e ekivalen dietanolamin miktarı), 60 ml su ve 250 ml ksilol yüklendi. Katalizör olarak PET'in ağırlıkça % 1'i oranında çinko asetat ilave edildi. Reaksiyona 190°C 'da 3 saat devam edildi. Elde edilen ham ürünün

+4°C'da 500 ml su ile ekstrakte edilmesiyle % 100 oranında suda çözünmeyen fraksiyon elde edildi. Elde edilen ürünün asit indisi 574 mg KOH/g; hidroksil indisi 25 mg KOH/g ve amin indisi 11 mg KOH/g olarak bulundu.

### 3.2. Ara Ürünlerden Poliüretan Filmlerin Hazırlanması

Bu grup denemelerde öncelikle ara ürünler 1,4-butandiol (BDO) içinde 180°C'da çözülerek bir karışım hazırlandı. Bu esnada kısmi esterifikasyonun gerçekleştiği gözlemlendi. Bazı ürünler dört saatte çözünemediğinden dibutylkalay dilaurat ilave edilerek deneme tekrarlandı ve çözünme sağlandı. Takiben asit gruplarının BDO ile reaksiyona girdiği kabul edilerek; karışımın asit, amin ve hidroksil indislerine ekivalen miktarın %5 fazlası toluen diizosiyanat (TDI) ile karıştırılarak, metiletil keton ile seyreltildi ve filmler hazırlandı. Filmlerin özellikleri Tablo 4.2 'de verilmiştir.

#### Deneme (8)

Deneme (1) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 180° C'de yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 23 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 2.3028 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 2.12 g TDI ve 0.0147 g pirogallol ilave edildi. Katalizör olarak 0.01 ml dibutylkalay dilaurat katıldı. Takiben 3.28g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

## Deneme (9)

Deneme (2) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 33 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 2.6647 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 2.31 g TDI ve 0.0156 g pirogallol ilave edildi. Katalizör olarak 0.01 ml dibutilkalay dilaurat katıldı. Takiben 3.48 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

## Deneme (10)

Deneme (3) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 0.01 ml dibutilkalay dilaurat varlığında 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 9 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 2.2586 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.65 g TDI ve 0.0132 g pirogallol ilave edildi. Takiben 2.95 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

## Deneme (11)

Deneme (4) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 180° C'de yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 30 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 2.0829 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.83 g TDI ve 0.0136 g pirogallol ilave edildi. Katalizör olarak 0.01 ml dibutilkalay dilaurat katıldı. Takiben 3.02g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip,

10x15cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40 $\mu$ 'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

### **Deneme (12)**

Deneme (5) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 0.01 ml dibutilkalay dilaurat varlığında 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 6 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 2.1870 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.84 g TDI ve 0.0137 g pirogallol ilave edildi. Takiben 3.06 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40 $\mu$ 'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

### **Deneme (13)**

Deneme (6) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 21 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 2.1058 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.76 g TDI ve 0.0134 g pirogallol ilave edildi. Katalizör olarak 0.01 ml dibutilkalay dilaurat katıldı. Takiben 2.99 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40 $\mu$ 'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

### **Deneme (14)**

Deneme (7) sonunda elde edilen suda çözünmeyen fraksiyondan alınan 1 g örnek, 2 g BDO ile 0.01 ml dibutilkalay dilaurat varlığında 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona

sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 12 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 1.7740 g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.37 g TDI ve 0.0119 g pirogallol ilave edildi. Ve 2.66 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

### **Deneme (15)**

PET'in glikoliz/hidroliz reaksiyonları sonunda elde edilen asit indisi 11 mg KOH/g ve hidroksil indisi 425 mg KOH/g olan üründen tartılan 1 g örnek, 2 g BDO ile 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 9 mg KOH/g bulundu.

Daha sonra 1.6895g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.83 g TDI ve 0.0132 g pirogallol ilave edildi. Katalizör olarak 0.01 ml dibutilkalay dilaurat katıldı. Takiben 2.92 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

### **Deneme (16)**

PET'in glikoliz/hidroliz reaksiyonları sonunda elde edilen asit indisi 240 mg KOH/g ve hidroksil indisi 240 mg KOH/g olan üründen tartılan 1 g örnek, 2 g BDO ile 180° C'da yaklaşık 4 saat reaksiyona sokuldu. 4 saat sonunda bu karışımdan alınan örneğin asit indisi tayin edilerek 28 mg KOH/g bulundu.

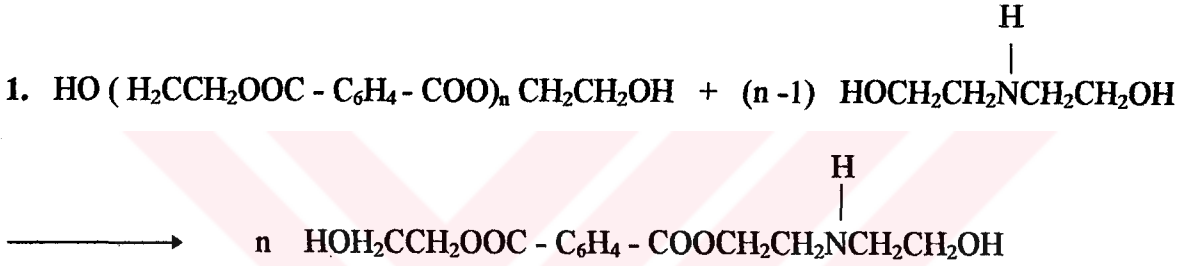
Daha sonra 1.9410g örnek-BDO karışımı içine ekivalen miktarın %5 fazlası olan 1.83 g TDI ve 0.0134 g pirogallol ilave edildi. Katalizör olarak 0.01 ml dibutilkalay dilaurat katıldı. Takiben 2.39 g metiletil ketonla yaklaşık % 60 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam ve metal plakalar üzerine 40µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.



## IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

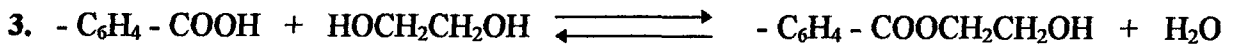
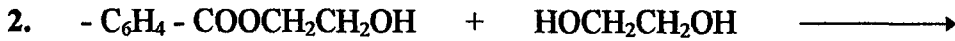
Bu çalışmada, PET atıkların hidrokisaminlerle reaksiyonuyla poliüretan üretiminde kullanılabilir, azot da içeren hidroksi sonlu ara ürünler eldesi gayesiyle, 220°C'da, ksilol içinde askıda PET ile dietanolamin, reaksiyona sokulmuştur. Gamze Güçlü'nün Doktora tezi araştırmaları<sup>42</sup> etilen glikolle yürütülen reaksiyonlarla karşılaştırma imkanı sağlamak üzere esas alınmış ve glikol değişikliği dışında reaksiyonlar aynı şartlarda yürütülmüştür.

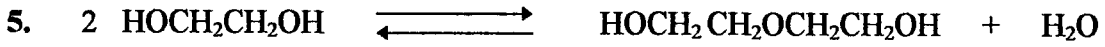
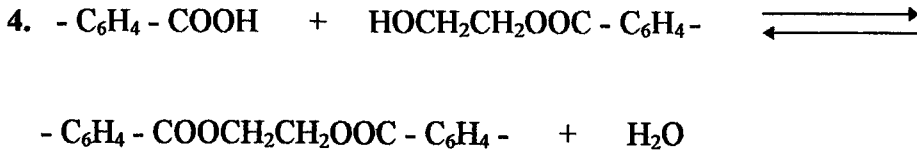
Beklenen reaksiyon;



şeklinde. Ancak tereftalik asidin her iki ucunda etilen glikol veya her iki ucunda dietanolaminin bağlı olduğu ürünlerden de oluşması doğaldır. Diğer taraftan deneme sonuçları (Tablo 4.1) hidrolize yönelik reaksiyonların son derece hakim olduğunu göstermektedir.

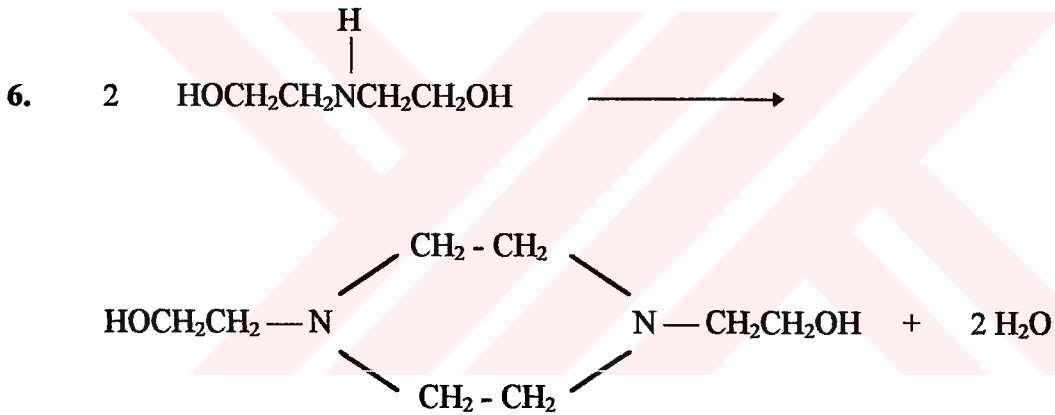
Ham maddelerin içerdiği su oranının depolimerizasyonu sağlayabileceği daha önce gösterilmiştir<sup>42</sup>. Ancak asit indisinin bu derecede yüksek olmasını sağlaması mümkün görülmemektedir. Yoon, Kwon, Jfon ve Park<sup>51</sup>, glikoliz esnasında aşağıda gösterilen reaksiyonlarla suyun ayrılmasının mümkün olduğunu belirtmişlerdir.





Bunlardan eterifikasyon, esterifikasyon ve dimerizasyonla su çıkabileceği anlaşılmaktadır.

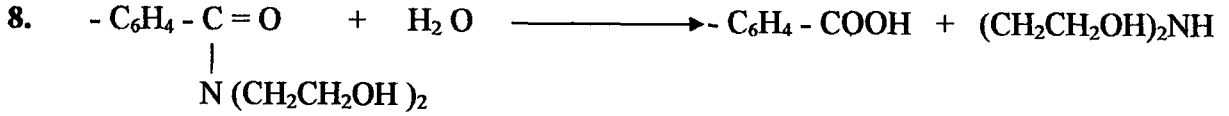
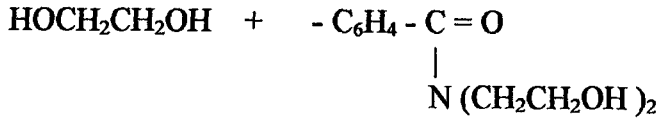
Ayrıca diğer ilginç bir reaksiyon ise asidik ortamda dietanolaminden 1,4 di-β hidroksi etil piperazin oluşumudur <sup>52</sup>



Bu reaksiyonun 200°C civarında rahatlıkla yürüyebildiği bilinmektedir.

Diğer önemli bir reaksiyon da dietanolaminin esterle reaksiyonundan tereftalamid oluşması ve bunun ortamdaki su ile parçalanarak amin, tereftalik asit ve etilen glikol ürünlerine dönüşmesidir <sup>53</sup>.





Tüm bu reaksiyonlarda oluşan suyun ester ve amidleri hidrolizlemesiyle ürünlerde gözlenen yüksek asit indislerine neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi ekivalen miktarın yarısı ile yapılan reaksiyonda (Deneme 1) suda çözünen fraksiyon miktarı etilen glikol ile yürütülenle (Deneme A) hemen hemen aynı olmakla birlikte toplam AI oldukça yüksek, OHI de çok düşüktür. Ekivalen miktar reaksiyonu (Deneme 2) ise, beklenilenin tersine çok yüksek bir AI ve Deneme 1’den daha düşük OHI ve AMI olan ürün vermektedir. Ekivalen miktarın iki misli ile yapılan reaksiyonda ise (Deneme 3) AI tereftalik asidinkine yaklaşmakta, AMI aynı düzeyde kaldığı halde OHI’inde hafif bir yükselme, etilen glikol sonlu ürünlerin oranında hafif bir artış olduğunu göstermektedir.

Bu üç denemenin sonuçları, Gamze Güçlü’nün tez çalışmasından alınan A, B ve C denemeleri sonuçları ile karşılaştırıldığında, her ikiside diol olan etilen glikol (EG) ve dietanolaminin (DEA) reaksiyonlarının ne kadar farklı olduğu açıkça görülmektedir. Etilen glikolün miktarı arttıkça hidroksil sonlu ürünlerin miktarı artarak, suda çözünen fraksiyon 0.5 ekivalenden, ekivalenin üç misline çıktığında %3’den %67’ye kadar çıkabilmektedir.

Deneme 4’ün Deneme 3’den farkı ise, sıcak yöntemle üç defa 1 litre 100°C’deki su yerine, soğuk yöntemle bir defa 500 ml 4°C’da su ile ekstrakte edilmiş olmasıdır. DEA reaksiyon ürünlerinin sıcak su ile hidrolize oldukça yatkın olduğu her üç indis farklarından açıkça görülmektedir. 0.1 ekivalen DEA ve 15 ml H<sub>2</sub>O ile yapılan reaksiyonda (Deneme 5) AI’i, ekivalen DEA (Deneme 2) düzeyinde olmakla birlikte OHI çok daha yüksektir ve AMI sıfır bulunmuştur. Ancak bu deneme ürünü de sıcak yöntemle ekstrakte edildiğinden zaten az olan DEA sonlu grupların uzaklaşması, yukarıdaki sonuçlarla uyumludur.

**Tablo 4.1 : 100 g PET'in 250 ml ksilol ve değişik oranlarda glikolle gerçekleştirilen glikoliz veya glikol/su ile gerçekleştirilen eşanlı glikoliz-hidroliz denemeleri**

DENEME	DEA (g)	EG (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	SICAKLIK (°C)	SUDA ÇÖZÜNEN (%)	ARA ÜRÜN	AI	OHI	AMI
1	27.35	-	-	220	2.5	SÇ-	143	39	21
						SÇ+	391	289	15
						Toplam	149	45	21
2	54.7	-	-	220	8	SÇ-	329	25	13
						SÇ+	353	109	19
						Toplam	331	32	14
3	109.4	-	-	220	8	SÇ-	572	31	13
						SÇ+	438	187	38
						Toplam	561	43	15
4*	109.4	-	-	220	3	SÇ-	463	143	45
						SÇ+	348	67	51
						Toplam	460	141	45
5	5.47	-	15	170	4	SÇ-	302	92	0
						SÇ+	322	185	0
						Toplam	303	96	0
6*	54.7	-	15	170	-	SÇ-	402	80	19
						SÇ+	-	-	-
						Toplam	402	80	19
7*	54.7	-	60	190	-	SÇ-	574	25	11
						SÇ+	-	-	-
						Toplam	574	25	11
A	-	14.5	-	220	3	SÇ-	28	220	-
						SÇ+	144	200	-
						Toplam	32	219	-
B	-	29	-	220	17	SÇ-	22	257	-
						SÇ+	11	425	-
						Toplam	20	286	-
C	-	87	-	220	67	SÇ-	5	235	-
						SÇ+	5	435	-
						Toplam	5	369	-
D	-	-	15	160	7	SÇ-	150	150	-
						SÇ+	285	241	-
						Toplam	160	157	-
E	-	29	15	170	18	SÇ-	106	210	-
						SÇ+	15	385	-
						Toplam	90	242	-
F	-	29	60	180	50	SÇ-	367	82	-
						SÇ+	190	350	-
						Toplam	279	216	-

DEA : Dietanolamin, EG : Etilen glikol,

AI : Asit İndisi , OHI : Hidroksil indisi , AMI : Amin indisi

SÇ(-) : Suda çözünmeyen ara ürün , SÇ(+): Suda çözünüp kristallenen ara ürün

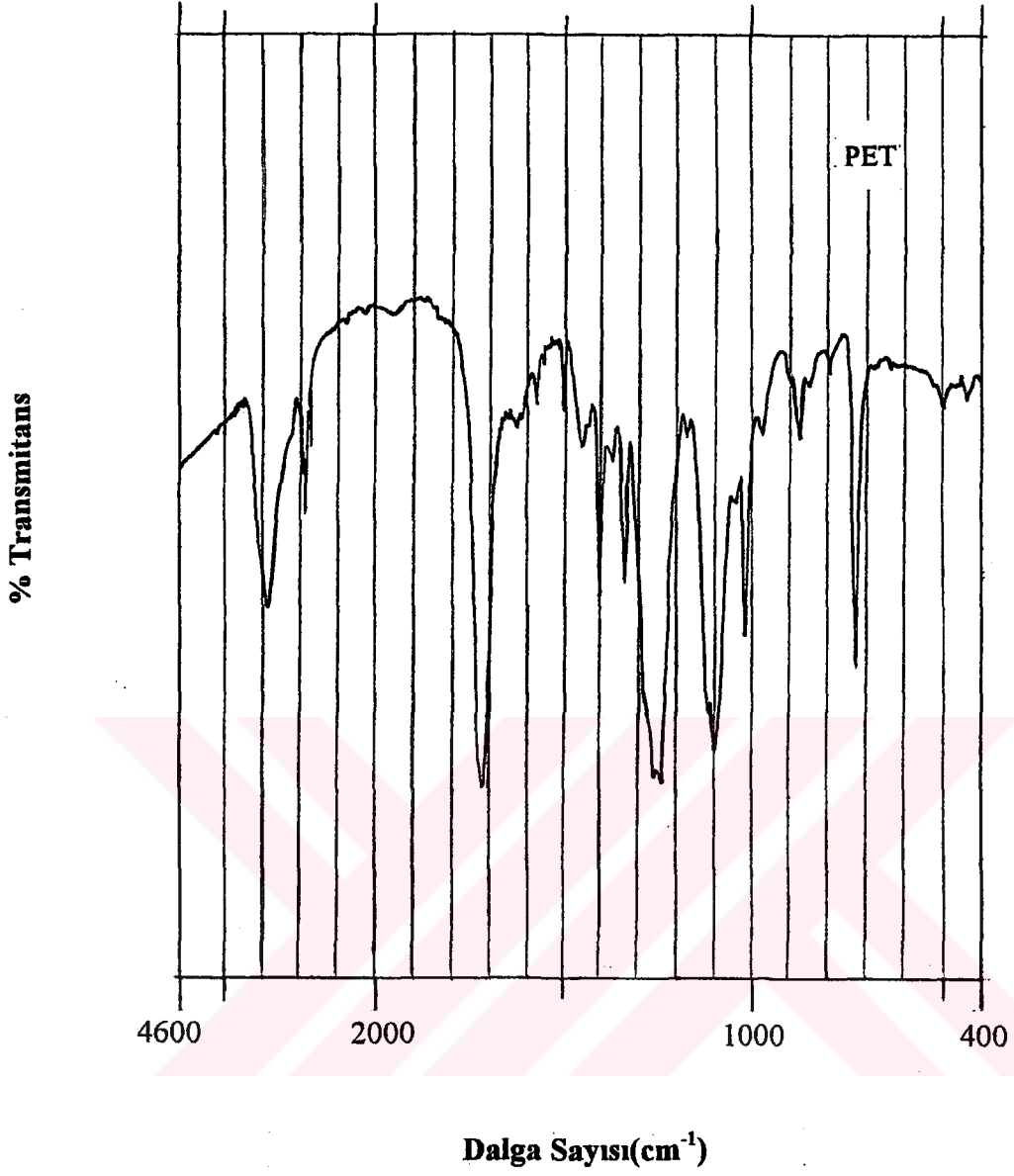
\* : 4, 6 ve 7 numaralı denemelerde suda çözünen fraksiyon için soğuk ekstraksiyon uygulanmıştır.

A, B, C, D, E ve F örnekleri verileri Gamze Güçlü'nün <sup>42</sup> Doktora tezinden alınmıştır.

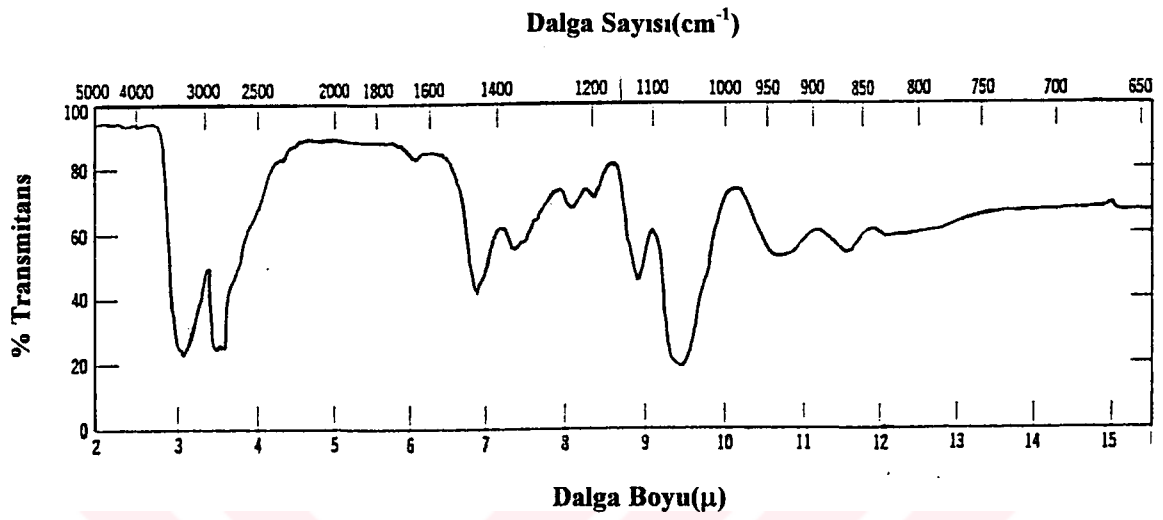
Yine sıcak ekstraksiyonun uygulandığı ve saf su ile yapılan hidrolizde (Deneme D), reaksiyon sıcaklığı 10°C daha düşüktür, ancak AI de Deneme 5' de elde edilenin yarısı kadardır. Bu nedenle DEA'nin hidrolize önemli katkı sağladığı söylenebilir. Ekvivalen DEA ve 15 ml H<sub>2</sub>O ile yapılan reaksiyon (Deneme 6) ürünü ise, soğuk yöntemle ekstrakte edilmiş olmasına rağmen, Deneme5 ve sıcak yöntemle ekstrakte edilmiş EG ve 15 ml H<sub>2</sub>O ile yapılan (Deneme E) reaksiyon ürünlerinden daha yüksek AI 'ne sahiptir. Deneme 7 ise ekvivalen DEA yanında daha yüksek oranda su kullanmanın, AI 'ni yükselttiğini göstermektedir. 180 °C'da EG ve 60 ml su reaksiyonuna göre (Deneme F) AI'nin iki misli olması ilginçtir.

Karşılaştırma kolaylığı sağlamak üzere Şekil 4.1-4.3'de sırasıyla denemelerde kullanılan atık PET, dietanolamin<sup>54</sup> ve tereftalik asidin<sup>55</sup> IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.4 ,4.5 ve 4.6'da ise suda çözünmeyen deneme 1-7 ara ürünleri spektrumları, Şekil 4.7'de bazı suda çözünebilir ara ürünlerin IR spektrumları sunulmuştur.

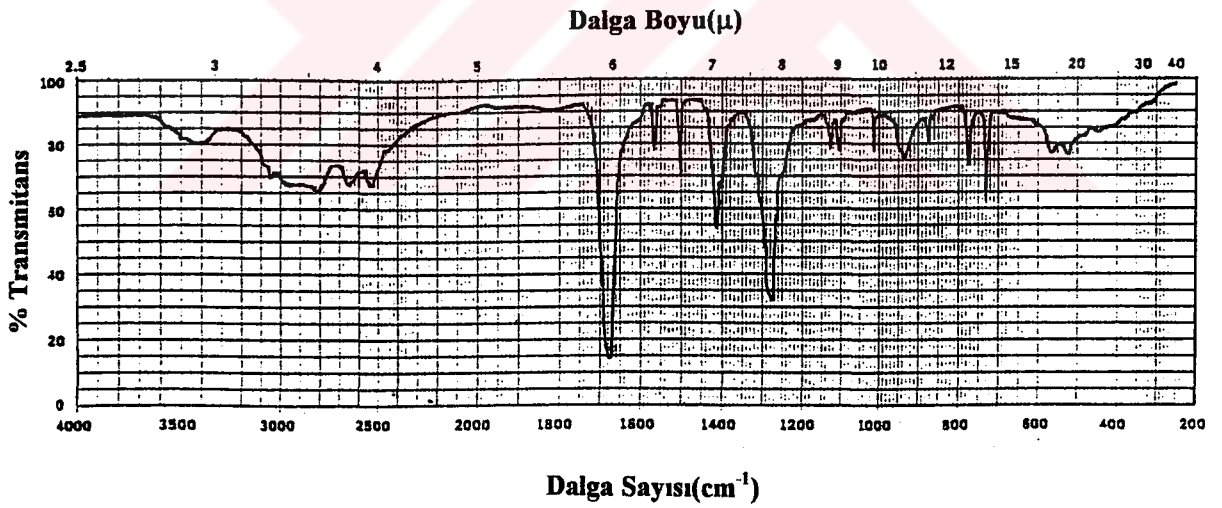
PET'in IR spektrumunda 3430cm<sup>-1</sup> civarında gerek içerdiği nem ve gerekse C=O grubundan ileri gelen ana tepe, 2960 ve 2900cm<sup>-1</sup> civarlarında -CH<sub>2</sub>- grubu gerilme titreşimi tepeleri, 1725cm<sup>-1</sup> civarında C=O grubu gerilme titreşimi ana keskin tepesi bulunmaktadır. 1585 ve 1508cm<sup>-1</sup>'de ise aromatik çifte bağ gerilme titreşimine ait ufak tepeler, 1457cm<sup>-1</sup>'de -CH<sub>2</sub>- bükülme titreşim tepesi, 1410cm<sup>-1</sup> civarında ise fenil grubundaki C-C bağının düzlem içi gerilme titreşimi tepesi, 1346cm<sup>-1</sup>'de -CH<sub>2</sub>- gruplarına ait simetrik deformasyon tepesi yer almaktadır. 1247 ve 1269cm<sup>-1</sup>'de ise yapıdaki ester bağlarına ait gerilme titreşim tepeleri, 1120 ve 1098cm<sup>-1</sup>'de ise fenil grubundaki C-C gerilmesine ve 1,4 süstitüsyonuna ait ikili tepeler, 1020 cm<sup>-1</sup>'de ise aromatik halkadaki deformasyon titreşimine ait tepe , 973cm<sup>-1</sup> civarında -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- grubundaki karbonil gerilme titreşimine ait küçük tepe, 871, 800 ve en şiddetlisi de 730cm<sup>-1</sup> civarlarında olmak üzere aromatik halkadaki C-H düzlem dışı deformasyon titreşimine ait tepeler mevcuttur. Bunların tamamı PET'e ait karakteristik tepelerdir<sup>56</sup>.



**Şekil 4.1 : Atık PET'in IR Spektrumu**



Şekil 4.2 : Dietanolaminin IR Spektrumu<sup>54</sup>.



Şekil 4.3 : Tereftalik asidin IR Spektrumu<sup>55</sup>

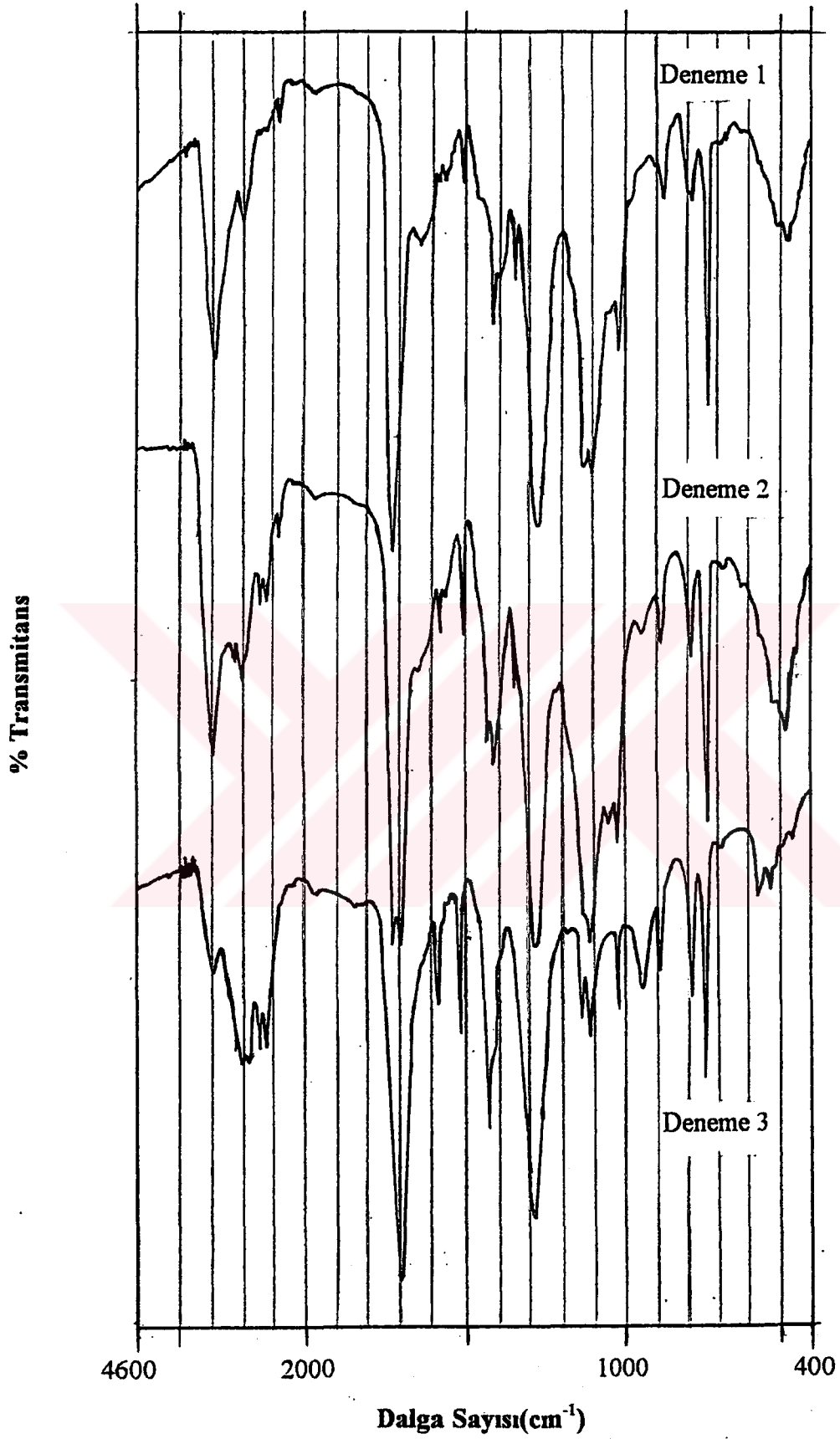
Değişik DEA oranlarıyla ve sıcak ekstraksiyonla elde edilen ürünlerin (Deneme 1-3) IR spektrumlarında (Şekil 4.4) ilk dikkati çeken, ürünlerdeki asit indisinin yükselip hidroksil indisinin azalmasıyla  $3430\text{ cm}^{-1}$  deki tepenin şiddetinde beklenen azalmadır. Ancak tereftalik asit spektrumunda (Şekil 4.3) da yer alan bu tepe tamamen kaybolmamaktadır.  $2540$  ve  $2660\text{ cm}^{-1}$  deki çift tepenin şiddeti de serbest asit gruplarının miktarının artışıyla yükselmektedir. Bunların arasında ise metilen grupları tepesi bölgesinde oluşan yeni ikili tepenin ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ) şiddeti de artmıştır.

$1725\text{ cm}^{-1}$  deki C=O ana keskin tepesi en düşük oranda yerinde kalmakta, ekivalen DEA' da  $1690\text{ cm}^{-1}$  yeni bir tepe oluşarak ikili hale gelmekte, ekivalen miktarın iki misli DEA kullanıldığında ise ester yapısı büyük oranda bozduğundan  $1725\text{ cm}^{-1}$  tepesi tamamen kaybolmaktadır. Bunun yanında tepenin üst tarafı genişleyerek, PET'in IR spektrumunda gözlenen (Şekil 4.1)  $1640\text{ cm}^{-1}$  tepesi de içinde kaybolmaktadır.  $1585\text{ cm}^{-1}$  ve  $1508\text{ cm}^{-1}$  aromatik çifte bağ titreşimi tepeleri yerlerini korumakta, ancak şiddetleri artmaktadır.

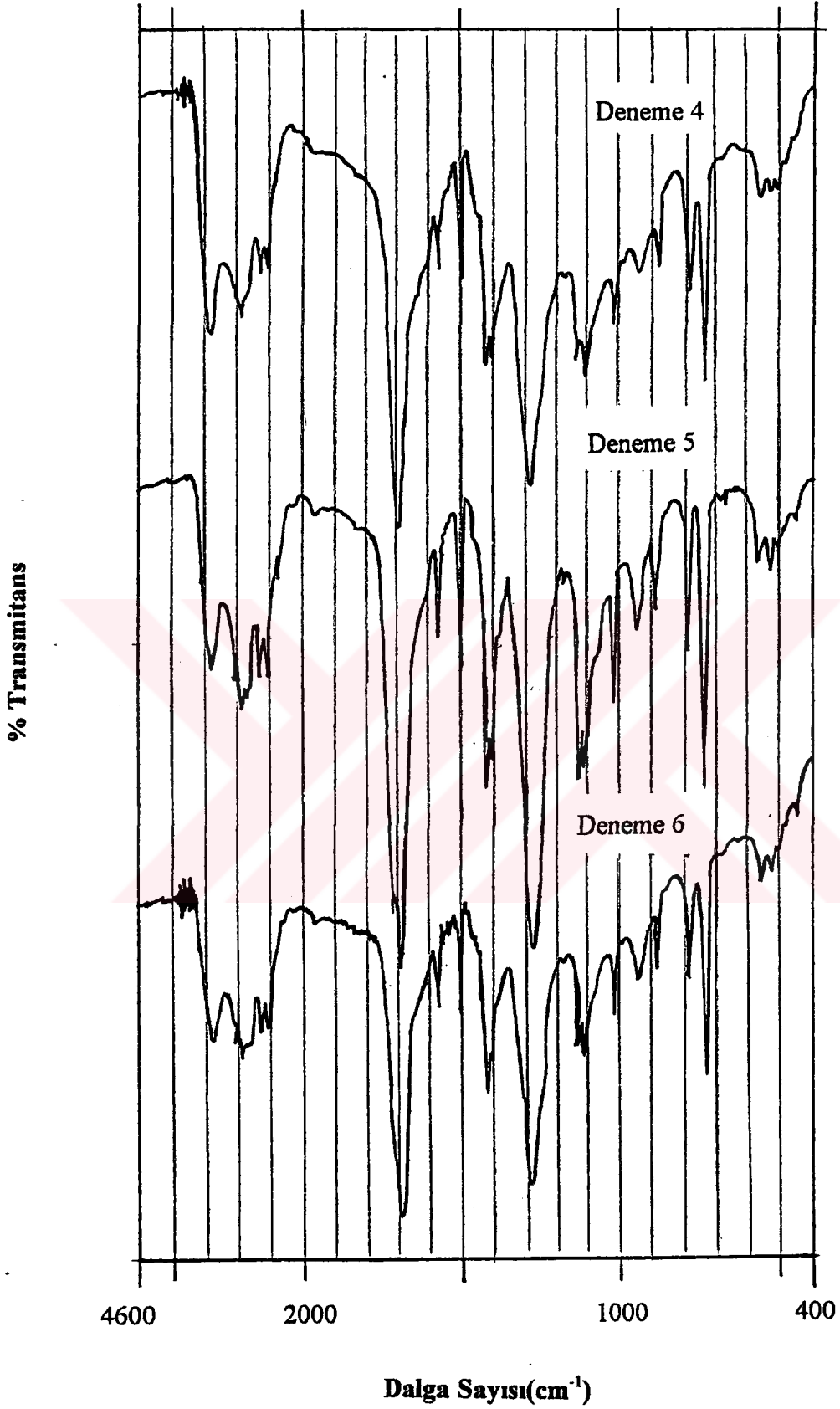
Yapıdan etilen glikolün uzaklaşmasıyla orantılı olarak  $1457\text{ cm}^{-1}$  ve  $1346\text{ cm}^{-1}$  'deki  $-\text{CH}_2-$  tepeleri şiddetlerini kaybederek, yok olmakta,  $1410\text{ cm}^{-1}$  deki fenil tepesi yerini korumakta, ancak şiddeti artmaktadır. Keza  $1247$  ve  $1269\text{ cm}^{-1}$  ester çift tepesi tek tepe olarak  $1290\text{ cm}^{-1}$  'e kaymaktadır. Kaynaklar<sup>56</sup>,  $1120\text{ cm}^{-1}$  ve  $1098\text{ cm}^{-1}$  tepelerinin, fenil C-C gerilmesi ve 1,4 sübstitüsyonuna ait olduklarını belirtmektedir. Şiddetlerindeki önemli azalma bunların ester yapısına önemli derecede bağlı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Keza  $973\text{ cm}^{-1}$  deki  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubu tepesi kaybolmakta ve  $950\text{ cm}^{-1}$  de şiddeti asit yapı hakimiyeti ile artan ve tereftalik asidin IR spektrumunda da (Şekil 4.3) görülen yeni bir tepe oluşmaktadır. Keza  $800$  ve  $870\text{ cm}^{-1}$  civarındaki aromatik halka deformasyon tepeleri şiddeti artmaktadır.

Deneme 4,5,6 'ya ait spektrumlar Şekil 4.5 ve Deneme 7'ye ait spektrum Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu spektrumlarda PET ester yapısının parçalanması ve OHI azalmasına bağlı olarak yukarıda belirtilen değişimleri içermektedir. Aşağı yukarı aynı AI, OHI ve AMI'ne sahip Deneme 3 ve Deneme 7 suda çözünmeyen fraksiyonları IR spektrumları yüksek oranda uyum göstermektedir. Şekil 4.7'de Deneme 1 ve 2 suda çözünebilen ara ürün fraksiyonlarının IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.4'de verilen Deneme 1 suda çözünmeyen ara ürün



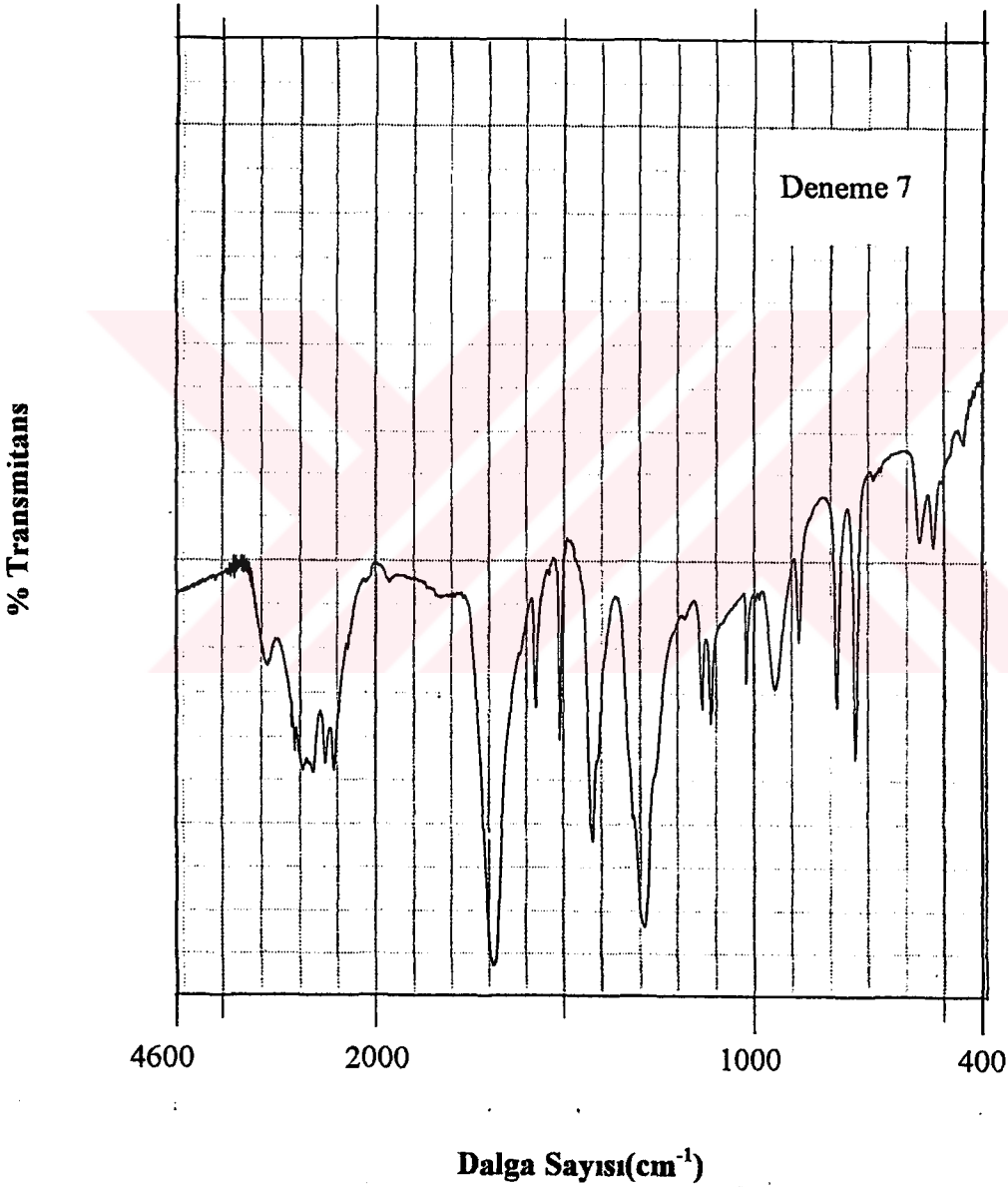


Şekil 4.4 : Deneme 1-3'den elde edilen suda çözünmeyen fraksiyonların IR Spektrumları



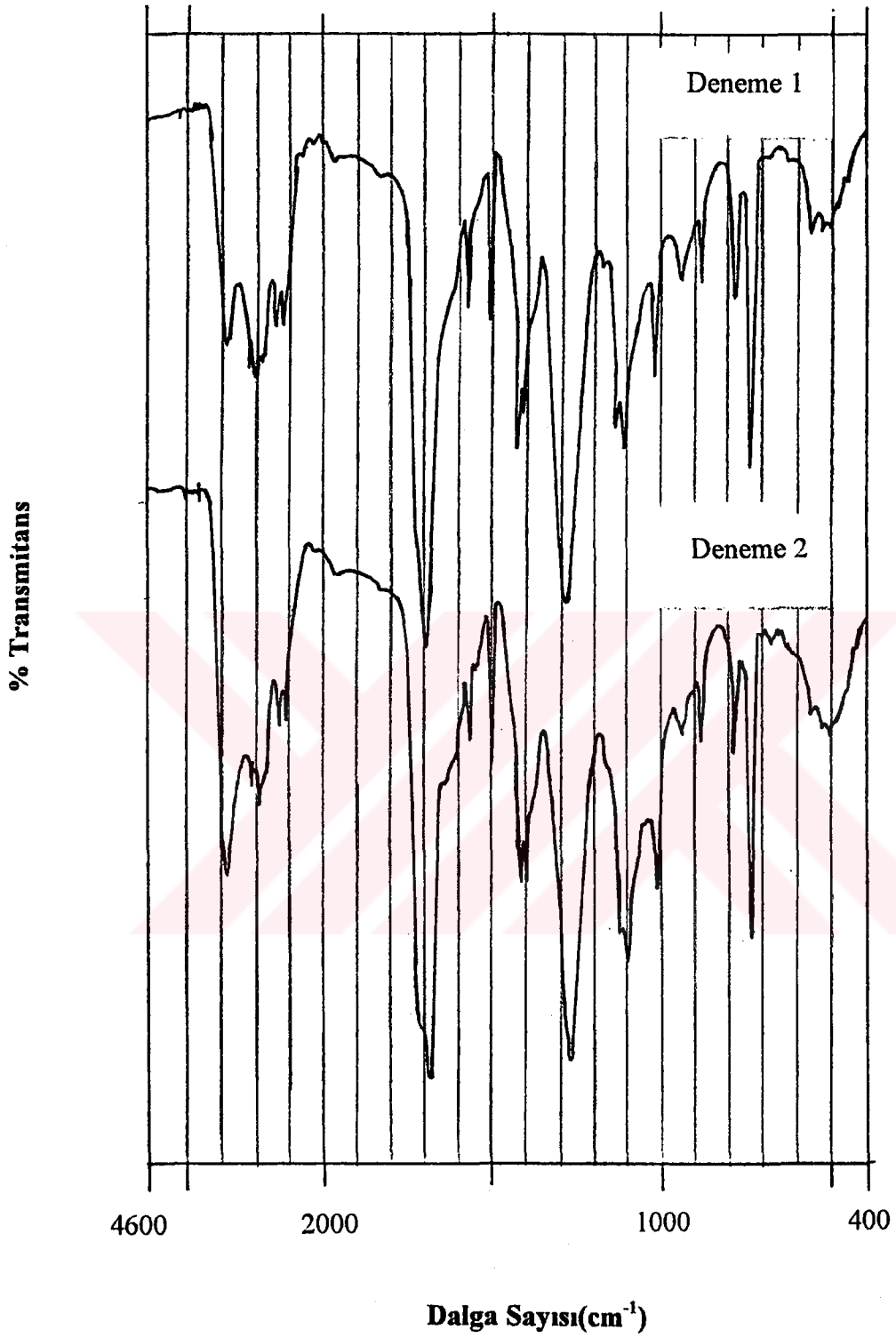
Şekil 4.5 : Deneme 4-6'da elde edilen suda çözünmeyen fraksiyonların IR Spektrumları

fraksiyonu spektrumuyla karşılaştırıldığında 2540 ve 2666  $\text{cm}^{-1}$  çift tepesinin şiddetindeki değişme suda çözünen fraksiyonun çok daha yüksek AI ile uyumludur. Keza 1725  $\text{cm}^{-1}$  bandı da 1690  $\text{cm}^{-1}$  civarına kaymış durumdadır. Deneme 2 suda çözünen ürünün Deneme 1 suda çözünen üründen daha düşük olan asit indisi gerek 2540 ve 2666  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepelerinin şiddetinin biraz daha az olmasına, gerekse 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'lerde gözlenen omuza neden olmaktadır.



Şekil 4.6 : Deneme7' de elde edilen suda çözünmeyen fraksiyonun IR Spektrumları

Şekil 4.2’de verilen dietanolaminin IR spektrumundan ana tepe maksimumlarının 3400, 2800, 1460, 1130, 1070 ve 940  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında yer aldığı görülmektedir. Ancak tereftalik asit veya AI yüksek oligomerleri IR spektrumları da yukarıda belirtildiği gibi aynı dalga sayılarında veya yakın noktalarda maksimumlar verdiği için yapıya bağlanan dietanolaminin IR spektrumuyla kesin teşhisi mümkün olmamaktadır. Diğer taraftan daha önce PET’in metilaminle reaksiyonunda gözlenen 1545  $\text{cm}^{-1}$ , 1560  $\text{cm}^{-1}$  C-N amid II bandı<sup>33-57</sup> Şekil 4.4’de görülen ve tereftalik asidin IR spektrumunda da (Şekil 4.3) görülen bazı ürünlerde ufak bir tepe veya omuz olarak yer almaktadır. Ancak genelde oluşan amidlerin, yukarıda da belirtildiği gibi, hidrolize uğradığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7 : Deneme 1 ve 2'de elde edilen suda çözünen fraksiyonların IR Spektrumları

#### 4.1. Ara Ürünlerden Hazırlanan Poliüretan Filmlerin Özellikleri

Suda çözünmeyen ara ürünlerden hazırlanan filmlerin özellikleri, karşılaştırma gayesiyle PET'in EG ile glikoliz ve EG/su ile glikoliz/hidrolizinden elde edilen iki ara üründen ve butandiolden (BDO) hazırlananlar ile birlikte Tablo 4.2'de verilmiştir. Ara ürünlerden üç tanesi butandiol içinde 4 saatte çözünmediğinden dibutikalay dilaurat katalizörlüğüne başvurulmuştur. Bunlardan ikisi 572 ve 574 mg KOH/g gibi yüksek AI'ne sahiptir ve üçüncünün ise AMI'i sıfırdır.

Katalizör kullanılmaması durumunda karışımın başlangıç ve son asit indislerinden hesaplanan esterifikasyon derecesi % 52-% 84 arasında değişmektedir, katalizör kullanıldığında ise bu değer % 94 -95 'dir. AI'i 11 mg KOH/g olan ara ürünün ise (Deneme 15) glikolizin tersine hidrolize uğradığı ve AI'de hafif bir yükselme olduğu belirlenmiştir.

Kullanılan molar oran, ara ürün saf tereftalik asit olarak kabul edildiği durumlarda bile TFA/BDO oranı 1/3.7 olduğundan esterifikasyon sonucunda hidroksi sonlu monomerlerin oluştuğu kabul edilebilir.

Ara ürünlerin tümü, oda sıcaklığında kurutulduklarında mükemmel filmler vermiştir. Deneme 1,2,3 ara ürünlerinden hazırlanan filmlerde (Deneme 8,9,10) butandiolün ara ürüne bağlanmasıyla sertlik ve kuruma derecesi yükselmekte, ancak film elastikiyeti de azaldığından, darbe dayanımları bir miktar düşmektedir. Butandiolde esterleşme oranı yanında karboksilik asit gruplarının kalay katalizörü deaktive edici etkisi de söz konusudur<sup>58</sup>. Sertlik 15 gün sonunda artmakta, fırınlama sonucunda Deneme 8 -10 ürünleri arasında sertlik, kuruma ve darbe dayanımı açısından fark kalmamaktadır. Ancak Deneme 8 ve 9 ürünü filmlerin adhezyonları bir miktar azalmaktadır. Amin indisi ve hidroksil indisi daha yüksek olan ara ürün, (Deneme 11) yüksek asit indisine rağmen oda sıcaklığında daha sert filmler vermekte, fakat fırınlama ile sertliği Deneme 8 -10 ürünlerine göre daha düşük kalıp, darbe dayanımı biraz azalmaktadır. Deneme 12'de hazırlanan film düşük asit indisi nedeniyle oda sıcaklığında sert filmler vermekte, Deneme 13'de hazırlanan film ise benzer nedenle önce daha yumuşak olup fırınlama ile mükemmel bir sertlik kazanmakta ancak darbe dayanımı düşmemektedir. Buna karşılık adhezyonda azalma mevcuttur. Deneme 14'de hazırlanan film ise hızlı kurumayla birlikte elastikiyeti oldukça düşüktür. Fırınlama ile adhezyon büyük oranda azalmaktadır.

Bis (2-hidroksi etil)tereftalat ara ürünü ile hazırlanan film ise (Deneme 15) nispeten

yumuşak olup, elastikiyet yüksekliği nedeniyle darbeye dayanıklıdır. Fırınlamayla ise sertlik bir miktar artmakta, ancak diğer filmlere göre düşük kalmaktadır. Çok iyi olan darbe dayanımı ve adhezyonu ise fırınlama ile bir miktar düşmekte, fakat kuruma derecesi yükselmektedir.

Bir ucu hidroksil, diğer ucu karboksil grubu taşıyan ara ürünle hazırlanan film, ise (Deneme 16) yüksek asit indisine rağmen sertliği mükemmel, kuruması hızlı olup fırınlama ile bir fark göstermemektedir. Şahit olarak saf butandiolle hazırlanan film ise hızlı kuruyarak sert filmler vermektedir, ancak darbe dayanımı çok düşüktür. Adhezyonu da önemli ölçüde kaybolmaktadır. Ayrıca bu üründe fırınlama sonucunda sertliğin düşmesi ilginç olup muhtemelen bazı allofanat bağlarının açılmasından ileri gelebilir.

**Tablo 4.2:** 100 g PET'in 250 ml ksilol ve değişik oranlarda glikolle gerçekleştirilen glikoliz veya glikol/su ile gerçekleştirilen eş anlı glikoliz-hidroliz denemelerinden elde edilen ara ürünlerden hazırlanan poliüretan filmlerin özellikleri

DENE ME NO		8	9	10	11	12	13	14	15	16	§
ARA ÜRÜN	AI	143	329	572	463	302	402	574	11	240	-
	OHI	39	25	31	143	92	80	25	425	240	-
	AMI	21	13	13	45	0	19	11	-	-	-
BUTANDİOLLE ESTERLEŞME (%)		52	70	95*	81	94*	84	94*	-	65	-
ESTERLEŞME SONUCU KARIŞIMIN ASİT İNDİSİ		23	33	9	30	6	21	12	9	28	-
SERTLİK	3 GÜN	116	147	153	173	182	133	171	95	194	212
	15 GÜN	135	146	167	180	179	136	172	104	197	212
	F.S.	212	211	209	192	205	229	184	165	197	187
DARBE DAYANIMI (%)	3 GÜN	2	1	1	1	1	2	0.5	5	1	1
	F.S.	1	1	1	0.5	1	2	0.5	2	1	<0.5
KURUMA DERECESİ	3 GÜN	6	6	7	7	7	6	7	4	7	7
	F.S.	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
ADHEZYON (%)	3 GÜN	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80
	F.S.	80	80	100	100	100	80	25	80	80	40

AI : Asit İndisi , OHI : Hidroksil indisi , AMI : Amin indisi

\* : Bu denemelerde dibutilkalay dilaurat çözünme / esterifikasyon kademesinde katıldı.

§ : Saf butandiol ile hazırlanan şahit<sup>43</sup>

F.S. : 120°C'de 1 saat fırımlandıktan sonra.



## V. ÖZET

### **Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması**

Poliüretan yüzey örtü maddelerinde kullanılacak, hidroksil ve karboksil uç gruplarını içeren ara ürünleri elde etmek amacıyla ksilen içinde dietanolamin ile PET atıkların glikoliz ve eş anlı glikoliz-hidrolizi yapılmıştır.

100 g PET başına kullanılan 250 ml ksilol öncelikle kolay karıştırılabilen düşük viskoziteli dispersiyonlar hazırlanmasına ve ayrıca ara ürünlerin hazırlanmasında düşük miktarlarda dietanolamin veya su kullanımına olanak sağlamıştır. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutmaya, dietanolaminin ve ara ürün içeren hidrofilik fazın ksilenden tamamen ayrılması mümkün olmuştur. Ara ürün fazının 100°C'da su ile ekstraksiyonu ve düşük sıcaklıklarda kristalizasyonu ile suda çözünebilir oligomerlerin suda çözünmeyenlerden ayrılması sağlanmıştır.

Glikoliz reaksiyonları çinko asetat katalizörlüğünde 220°C'da, orta basınçlarda ve tam bir depolimerizasyon için gerekli ekivalen dietanolamin miktarının 0.5-2.0 katı arasında (27.35-109.4 g) farklı miktarları ile gerçekleştirilmiştir. Muhtemelen yan reaksiyonlarla oluşan suyun glikoliz ürünleri ve amidlerin hidrolizini sağlamasıyla, elde edilen ara ürünler genelde çok yüksek asit indislerine ve düşük hidroksil ve amin indislerine sahiptirler. Ham ürünlerin sıcak su yerine soğuk suyla ekstraksiyonu ise, daha düşük asit indisleri ve daha yüksek hidroksil ve amin indisi sağlayarak, ara ürünlerin hidrolize yatkınlığını doğrulamaktadır. PET atıklarının etilen glikolle glikolizinin aksine, suda çözünebilir fraksiyonların miktarı, karboksilik uç gruplarının yüksek oranından dolayı dietanol aminin yüksek miktarlarında dahi, oldukça düşüktür.

Eş anlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları da yine çinko asetat katalizörlüğünde 170-190°C'larda biraz daha yüksek basınçlarda ve dietanolaminin ekivalen miktarının 0.1-1.0 katı arasında (5.47-54.7 g) farklı miktarları ile 15 ve 60 ml su ile gerçekleştirilmiştir. Ara ürünlerin, etilen glikol glikoliz-hidroliz reaksiyonları ürünlerine göre çok daha yüksek asit indisi ve düşük hidroksil indisi göstermesi bu hidroliz reaksiyonlarında dietanolaminin katalitik

etkisine işaret etmektedir. FTIR spektrumlarında poliester omurgasının bozunduğunu ve glikoliz ve eş anlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarının her ikisinde de karboksil gruplarının yüksek oranını doğrulamaktadır.

Poliüretan yüzey örtü filmlerini hazırlamak için, ara ürünler, 1/2 oranında 1,4-butandiol içinde 180°C'da ısıtılmıştır. Katalizörlü veya katalizörsüz olarak, ara ürünlerin karboksilik uç grupların esterifikasyonu, berrak çözeltiler elde edilebilmiştir.

Toluen diizosiyanatın %5 fazlası, pirogallol inhibitörü, dibutylkalay dilaurat katalizörü ile beraber bu çözeltilere katılmış ve metiletil keton çözücü ile %60 katı maddeye seyreltilerek 40µ'luk aplikatör ile plakalara filmler çekilmiştir. Takiben 3 gün sonunda ve 120°C'da 1 saat fırınladıktan sonra filmlerin sertlik, darbe dayanımı, adhezyon ve kuruma derecesi belirlenmiştir. Karşılaştırma gayesiyle, etilen glikol glikoliz ve etilen glikol-su glikoliz/hidroliz ara ürünleri ve saf butandiolden de benzer şekilde filmler hazırlanmıştır.

Ara ürünler, mükemmel adhezyon yanında orta-çok sert filmler ve çok iyi kuruma derecesi sağlamıştır. Fırınlamadan sonra, genel olarak, filmlerin adhezyon ve darbe dayanımları biraz düşerek, sertlikleri artmış, fakat bir çoğunda saf butandiol filminden daha üstün sonuçlar elde edilebilmiştir.

## V. SUMMARY

### **Investigations of intermediates obtained from reaction of polyethylene terephthalate wastes with hydroxyamines**

Glycolysis and simultaneous hydrolysis - glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) wastes in xylene by diethanolamine was attempted in the presence of xylene, with the aim of obtaining intermediates containing hydroxyl and carboxyl end groups, which could be employed in polyurethane surface coatings. Use of 250 ml xylene per 100 g PET provided initially easily mixable low viscosity dispersions which permitted employment of low amounts of water or diethanolamine to prepare the intermediates. At the end of the reaction, cooling to the ambient temperature caused hydrophilic phase containing the intermediates and diethanolamine to separate completely from xylene. Extraction of the intermediate phase with water at 100°C and crystallization at low temperatures provided the separation of water soluble oligomers from the insoluble ones.

Glycolysis reactions were carried out with the catalysis of zinc acetate at 220°C and at moderate pressures with 27.35-109.4 g diethanolamine, the amounts differing between 0.5 - 2 times that of the equivalent amount needed for complete depolymerization. Probably due to side reactions leading to the formation of water, causing hydrolysis of glycolysis products and possibly amides, the intermediates obtained had in general very high acid values and low hydroxyl and amine values. Extraction of raw products with cold water instead of hot water gave intermediates with lower acid values and higher hydroxyl and amine values, confirming the hydrolysis susceptibility of the intermediates. Contrary to ethylene glycol glycolysis of PET waste, the water soluble fractions remained very low, even with high amounts of diethanolamine, due to high ratio of carboxylic end groups.

The simultaneous hydrolysis - glycolysis reactions were carried out again with the catalysis of zinc acetate at 170 - 190°C and at somewhat higher pressures with 5.47-54.7 g diethanolamine, the amounts differing between 0.1 - 1 times that of the equivalent amount, as well as 15 and 60 ml of water. Compared to ethylene glycol glycolysis - hydrolysis reactions

the intermediates had much higher acid values and lower hydroxyl values indicating the catalytic effect of diethanolamine in these hydrolysis reactions. FTIR spectra confirmed degradation of polyester backbone and the abundance of carboxylic groups in both glycolysis and simultaneous hydrolysis - glycolysis.

In order to prepare polyurethane surface coating films, the intermediates obtained were heated in 1,4 butanediol at a ratio of 1/2 at 180°C. Esterification of the carboxylic end groups of the intermediates with or without catalysis, provided clear solutions in all cases.

Toluene diisocyanate 5% in excess was added along with dibutyltin dilaurate catalyst and pyrogallol inhibitor and these solutions were diluted to 60% solids with methylethyl ketone solvent and applied on plates with a 40µ applicator. They were later tested for hardness, impact resistance, adhesion and degree of drying at the end of 3 days and after oven curing at 120°C for 1 hour. For purpose of comparison, similar coatings from ethyleneglycol glycolysis and ethyleneglycol / water simultaneous glycolysis-hydrolysis intermediates and also from pure butanediol were also prepared.

The intermediates yielded medium to very hard coatings with excellent adhesion and having medium to very good degree of drying. Oven curing, in general, increased the hardness further, while lowering the impact resistance and adhesion of the coatings, but most of these were superior than pure butanediol coatings.

## **VI. KAYNAKLAR**

1. KENT, J.A. , (1992): *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*; Van Nostrand Reinhold Company, Ninth Edition, New York, ISBN 0-442-00175-4, 643- 645.
2. U.S. Pat. 2, 650, 213 (1953).
3. Radian Corporation (1986): *Polymer Manufacturing*, Noyes Data Corporation, 330.
4. HIZIKATA, M. , (1977): *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 9(11), 32.
5. KAJAKS, J., (1980) :*Modif. Polym. Mater.*; 9; 104-108.
6. HALEK, G. W. , (1986): *J.Polym. Sci., Polym. Symp.*, 74, 83-92.
7. U.S. Pat. 3, 222, 229 (1965).
8. U.S. Pat. 4, 578, 502 (1986).
9. U.S. Pat. 3, 501, 420 (1970).
10. SITTING, M., (1981): *Organic and polymer waste Reclaiming Encyclopedia*; Noyes Data: Englewood Cliffs, NJ, 41, 117.
11. PAUL, D.R., VINSON, C.E., LOCKE, C.E., (1972): *Polym. Eng. Sci.*, 12 (3).
12. U.S. Pat. 3, 952, 053 (1976).
13. CAMPANELLI, J. R., KAMAL, M.R., COOPER D.G., (1993) : *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 443-451.
14. CAMPANELLI, J. R., COOPER D.G., KAMAL, M.R., (1994) : *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 985-991.
15. DATYE, K.V., RAJE, H.M., SHARMA, N.D., (1984) : *Resour Conserv.*, 11, 117-141.
16. Jap. Kokai Pat. 7, 571, 639 (1975)
17. Jap. Kokai Pat. 7, 362, 732 (1973)
18. Ger. Pat. 68, 500 (1969)
19. TOMITA, K., (1976) : *Polymer*, 17 (33) , 221- 224.
20. Eur. Pat. 152, 915 (1985).
21. U.S. Pat. 4, 559, 370 (1985).
22. CANADAY, J. S., SKOWRONSKI, M.J., (1985) : *J. Cell. Plast.* , 21(5) , 338-344.
23. GROGINS, P.H., (1958) : *Unit Processes in Organic Synthesis*, Mc Graw Hill Company, Inc., Fifth Edition , 388-482.

24. ÜN.R., (1990) : Organik Kimya, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, ISBN 975-404-190-3, İkinci Baskı, İstanbul.
25. SNELL, F.D., ETTRE, L.S., (1971) : Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis; Jhon Wiley & Sons, Inc. 12, 291-295.
26. AVNY, Y., REBENFELD, L., (1986) : J. Appl. Polym. Sci.,32, 4009-4025.
27. FARROW, G., RAVENS, D.A.S., WARD, I.M., (1962): Polymer, 3, 17.
28. KURITA, T., (1969) : Kobunshi Kagaku, 26, 571.
29. OVERTON, J.R., HAYNES, S.K., (1973) : J. Polym. Sci., Polym. Symp., 43, 9.
30. MEHTA, R.E., BELL, J. P., (1973) : J. Polym. Sci., Polym. Phys., 11,1793.
31. MOCHERLA, K.K., BELL, J.P., (1973) : J. Polym. Sci., Polym. Phys., 11, 1779.
32. DUONG, D.T., BELL, J.P., (1975) : J. Polym. Sci., Polym. Phys., 13, 765.
33. AWODI, Y.W., JHONSON, A., PETERS, R.H., POPOOLA, A.V., (1987) : J. Appl. Polym. Sci., 33, 2503-2512.
34. POPOOLA, V.A., (1988): J. Appl. Polym. Sci., 36, 1677-1683.
35. WICKS, Z.W.J.R., JONES, F.N., PAPPAS, S.P., (1992) : Organic Coating Science and Technology, Jhon Wiley & Sons, Inc., U.S.A., ISBN 0-471-61406-8, 1, (188-211).
36. KENT, J.A. , (1992): Riegel's Handbook of Industrial Chemistry; Van Nostrand Reinhold Company, Ninth Edition, , New York, ISBN 0-442-00175-4, 651- 653.
37. WONG, S.W., FRISH, K.C., (1986) : J. Polym. Sci. A.Polym. Chem., 24, 2867 - 2877.
38. YILGOR, I., McGRATH, J. E., (1985) : J. Appl. Polym. Sci. 30, 1733.
39. WEIJ, Van der, F.W., (1981) : J. Polym. Sci. A.Polym. Chem., 19, 381.
40. CHAPMAN, T.M., (1989) : J. Polym. Sci. A.Polym. Chem., 27, 1983.
41. POTTER, T.A., ROSTHAUSER, J.W., SCHMELZER, H.G., (1986) : Proc. Water-Borne Higher-Solids Coat.Symp., New Orleans, LA, pp 162-185.
42. GÜÇLÜ, G., "PET Atıklardan Glikoliz ve Hidrolizle ara ürünler elde edilmesi ve değerlendirilmesi" Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Ens. (1995).
43. İYİM, T.B., "PET atıkların veya ara ürünlerinin fenolik reçinelerde ve poliüretanlarda kullanımı" Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Ens. (1996).
44. WELCHER, F.J., (1963) : Standart Methods of Chemical Analsis, Part B, D. Van Nostrand Company, Inc. , 1653.

45. (1967) : Book of ASTM standarts, 36, 606.
46. (1976) : Book of ASTM standarts, 2074, 66.
47. SWARD,G.G. (1972): Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500, 286.
48. SWARD,G.G. (1972): Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500, 319.
49. SWARD,G.G. (1972): Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500, 335.
50. SWARD,G.G. (1972): Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500,268.
51. YOON, K.H., KWON,M.H.,PARK,O.O.(1993): Polymer Journal 25,3,219-226.
52. MÜLLER,E.,BAYER,O.,MEERWEIN,H.,ZIEGLER,K. (1957): Methoden Der OrganiscenChemie,(Houben-Weyl), Georg Thime Verlag, Stuttgart.Band XI/I, 258.
53. MARK,H.F.,J.R.McKETTA,J.J.,OTHMER D.F. (1957) : Encylopedia of Chemical Techonolgy (Kirk-Othmer), Jhon Wiley & Sons, Inc.,Second Edition, 2,66-72.
54. SNELL,F.S.,HILTON,C.L.(1965) : Encylopedia of Industrial Chemical Analysis Jhon Wiley & Sons, Inc., 5, 1-22.
55. The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers, (1983) : Sadtler Research Laboratories, Second Edition, p 674.
56. HUMMEL,D. (1968) :Atlas der Kunststoffe Analyse Band I Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 158.
57. URBANSKI,J, CZERWINSKI,W., JANICKA,K., MAJEWSKA,F, ZOWALL,H. (1977) : Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics, ISBN 0470150815, John Wiley U.S.A.,p 195.
58. NAKAMICHI,T.,ISHIDOYA,M.(1988) : J.Coat.Technol.,60 (766), 33.

## VII. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğdum. 1989 yılında Ataköy Lisesinden, 1993 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı'nda Yüksek Lisans çalışmalarına başladım. 1994 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım. Halen, bu görevimi sürdürmekteyim..

