

T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİETİLEN TEREFTALAT ATIKLARIN  
VEYA ARA ÜRÜNLERİNİN FENOLİK REÇİNELERDE  
VE POLİÜRETANLARDA KULLANIMI**

**DOKTORA TEZİ**

**Tülin Banu İYİM**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
( Kimyasal Teknolojiler Programı )**

**Danışman : Prof. Dr. Murat ORBAY**

**ŞUBAT - 1996**

## ÖNSÖZ

Bu tezde, polietilen tereftalat(PET) atıkların veya ara ürünlerinin fenolik reçinelerde ve poliüretanlarda kullanımı ile değerlendirilmesi incelenmiştir.

Doktora çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman destek olan, ayrıca tezimin hazırlanmasında da aynı yakın ilgiyi gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Murat Orbay'a değerli katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım süresince ve tezimin yazılması sırasındaki ilgi ve yardımlarından ötürü Sayın Doç.Dr. Saadet Özgümüş'e teşekkürlerimi arz ederim.

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

Doktora tezimi hazırladığım süre içerisinde gösterdikleri anlayış ve büyük yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarım Ar.Gör.Dr.Tuncer Yalçınıyuva, Ar.Gör.Dr.Gamze Güçlü, Ar.Gör.Fatih Pabuççu, Ar.Gör.İşıl Acar, Ar.Gör.Hüseyin Deligöz ve diğer Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tülin Banu İYİM

**İÇİNDEKİLER**

<b>ÖNSÖZ</b> .....	I
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	II
<b>ÖZ</b> .....	V
<b>ABSTRACT</b> .....	VI
<b>I. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Polietilen Tereftalat (PET) Üretimi .....	1
1.2. PET Atıkların Değerlendirilmesi Yöntemleri.....	2
1.2.1. Primer Devreye Katma .....	3
1.2.2. Sekonder Devreye Katma .....	3
1.2.3. Tersiyer Devreye Katma.....	4
1.2.4. Kuaterner Devreye Katma .....	6
1.3. Fenolik Reçineler.....	6
1.3.1. Kalevi Katalizörle Hazırlanan Polimerler .....	7
1.3.2. Asit Katalizör ile Hazırlanan Polimerler .....	9
1.3.3. Novolak Reçinelerinin Karşıt Bağlanması .....	10
1.4. Üretan Polimerleri .....	12
1.4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	12
1.4.1.1. İzosiyanatlar.....	12
1.4.1.2. Polioller .....	13
1.4.1.3. Poliizosiyanatlar .....	13
1.4.2. Poliüretanlar.....	14
1.4.3. Kullanılan Katalizörler .....	15
1.4.4. Kullanılan Stabilizörler.....	15
1.4.5. Poliüretanların Kullanım Alanları .....	15
1.5. Termoplastik/Termoset Karışımlar ve Girişimli Şebekeler (Interpenetrating Networks). 16	

<b>II. MATERYAL VE METOD</b> .....	18
2.1. Kimyasal Maddeler.....	18
2.2. Deneysel Metodlar.....	18
2.2.1. Fenolik Reçinelerin Üretimi.....	18
2.2.1.1. Novolak ve Resol Üretimi.....	18
2.2.2. PET' in Otoklavda Fenol İçerisinde Hidrolizi.....	19
2.2.3. PET veya Ara Ürünün Fenolik Reçinelerle Reaksiyonları.....	19
2.2.4. PET ile Toluen 2,4-diizosiyanatın Reaksiyonu.....	20
2.3. Analizde Kullanılan Metodlar ve Cihazlar.....	20
2.3.1. Metodlar.....	20
2.3.1.1. Formaldehit Tayini.....	20
2.3.1.2. İzosiyanat Tayini.....	21
2.3.1.3. Asit İndisi Tayini.....	21
2.3.1.4. Hidroksil İndisi Tayini.....	22
2.3.2. Cihazlar.....	22
2.3.2.1. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı.....	22
2.3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi.....	23
2.3.2.3. Kalıplama ve Basınç Dayanımı Sistemleri.....	23
2.3.2.4. Poliüretan Film Test Sistemleri.....	24
<b>III. BULGULAR</b> .....	25
3.1. Fenolik Reçinelerin, Hidroliz Ara Ürününün ve Fenolik Reçine Bazlı Kalıplama Reçinelerinin Elde Edildiği Denemeler.....	25
3.2. Poliüretan Ara Ürünlerin ve Filmlerin Elde Edildiği Denemeler.....	31
<b>IV. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	35
4.1. PET'in Fenol İçinde Hidrolizi.....	36
4.2. PET ile Fenolik Reçinelerden Elde Edilen Ürünler ve Kullanımı.....	36
4.2.1. IR Spektrumları.....	36
4.2.2. Reçinelerden Hazırlanan Kalıpların Özellikleri.....	52
4.3. PET ile Toluen 2,4-diizosiyanattan Elde Edilen Ara Ürünler ve Kullanımı.....	59

4.3.1. IR Spektrumları .....	59
4.3.2. Ara Ürünlerden Hazırlanan Filmlerin Özellikleri.....	60
<b>V. ÖZET</b> .....	66
<b>V. SUMMARY</b> .....	68
<b>VI. KAYNAKLAR</b> .....	70
<b>VII. ÖZGEÇMİŞ</b> .....	75



## ÖZ

### *Polietilen Tereftalat Atıkların veya Ara Ürünlerinin Fenolik Reçinelerde ve Poliüretanlarda Kullanımı*

%35'e kadar Polietilen tereftalat(PET) içeren "yüksek orto" Novolak, rastgele Novolak ve Resol reçineleri karıştırma, fenolik reçine reaksiyonunun başında ilave veya fenolik reçine ile PET'in çinko asetat mevcudiyetinde yüksek sıcaklıkta reaksiyonu ile hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu reçineler ve bunların karşıt bağlanmış ürünleri FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Bu reçinelerden hazırlanan basınçla kalıplanmış test parçalarının mekanik özellikleri PET miktarları kadar üretim şartlarına da bağlı bulunmaktadır. Genelde düşük miktarda PET içeren ve de çinko asetat katalizörlü reaksiyonlarla hazırlanmış olanlar daha iyi basınç dayanımı göstermektedir. PET'in hekzametilen tetraminle kalıplanması ise kauçuksu özellikler sağlamakta, bu da PET oranı yüksek olan karışım ve reaksiyon ürünlerinde yüksek büzülme özelliği sağlamaktadır.

PET ayrıca toluen 2,4-diizosiyanat(TDI) ile ksilen içerisinde 200-245°C'da reaksiyona sokularak dioller içerisinde çözülen ve iyi veya üstün özellikler gösteren poliüretan yüzey örtü filmleri hazırlanmasında kullanılabilen ara ürünler elde edilmiştir.

***ABSTRACT******Employment of Polyethylene Terephthalate Waste or Their Intermediates in Phenolic Resins and Polyurethanes.***

Preparations of "high ortho" novolac, random novolac and resol resins containing up to 35 weight % polyethylene terephthalate (PET) have been attempted by blending, adding at the beginning of phenolic resin reaction or by reacting phenolic resin with PET in the presence of zinc acetate at high temperatures. These resins and their crosslinked products were characterized by FTIR spectroscopy.

Mechanical properties of compression moulded test pieces prepared from these resins depended on PET contents as well as preparation conditions. In general, better compression strengths were obtained with low PET contents and zinc acetate catalysed reactions. Molding PET with hexamethylene tetramine imparted rubbery properties which provided high strains at high PET contents in blends and reaction products.

PET was also reacted with different amounts of toluene diisocyanate (TDI) in xylene at 200-245°C yielding intermediates which dissolved in diols and employed for preparing polyurethane surface coating films with good to superior properties.

# I. GİRİŞ

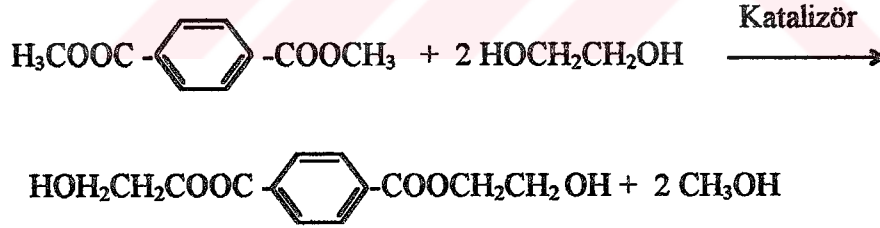
## 1.1. Polietilen Tereftalat (PET) Üretimi

Polietilen tereftalat diğer termoplastik polyesterlerin üretim şeklinde olduğu gibi dikarboksilli asitlerle diollerin reaksiyona girmesiyle veya diesterlerin diollerle reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir. Üretimler basamaklı olup aşağıda özetlenmiştir. Her iki yöntemde de önce düşük molekül ağırlıklı poliesterler oluşmakta ve bunların kondenzasyonu ile sayısal ortalama molekül ağırlığı 10.000'in üzerine çıkmaktadır.

### 1- Klasik Metodla, Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi :

a) Eritme : Dimetil tereftalattan başlayan üretimde, öncelikle dimetil tereftalat 150-160°C' da azot atmosferinde eritilmektedir.

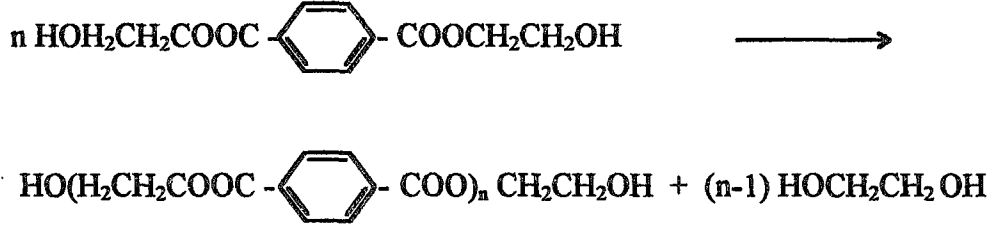
b) Ester Değişimi Reaksiyonu : Eritilmiş dimetil tereftalat etilen glikol ile 150-200°C' da azot atmosferinde reaksiyona sokulmaktadır.



Açığa çıkan metanol bir kolonda destillenerek ayrılmaktadır. Reaksiyonun hızını artırmak için mol başına 0.5-1 mol etilen glikol fazlası kullanılmaktadır. Hafif bazik bileşikler, metal oksit ve asetatlar katalizör olarak kullanılmaktadır<sup>1</sup>.

c) Polikondenzasyon : Ester değişim reaksiyonundan elde edilen ürün polikondenzasyon reaktörüne gönderilerek, önce atmosfer basıncında ve azot akımında 250°C' in üzerinde etilen glikolün fazlası destillenmektedir. Daha sonra basınç düşürülerek 270-280°C' da vakum altında polikondenzasyonla PET üretilmektedir<sup>2</sup>.





## 2- Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi :

Tereftalik asit ve etilen glikol 220-260°C' da reaksiyona sokulmakta ve açığa çıkan su uzaklaştırılarak denge ester lehine kaydırılmaktadır. Reaksiyon bitiminde etilen glikolün fazlası destillenerek uzaklaştırılmaktadır<sup>3,4</sup>.

1970' lerden sonra sanayide ambalajlama malzemeleri için daha yüksek molekül ağırlıklı PET' e ihtiyaç olduğu tespit edilmiş ve bu da reaktör ürününün daha sonra katı fazda polimerizasyonu ile sağlanmıştır. Katı faz polimerizasyon ürünü PET, daha ziyade şişeler için kullanılmakta fakat ayrıca fırın tepsileri ve oriente olmamış filmlerde de kullanılmaktadır.

### 1.2. PET Atıkların Değerlendirilmesi Yöntemleri

PET' ler ambalaj sanayiinde 1950' lerden itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek kimyasal dayanıklılığı, şeffaflığı, iyi mekanik özellikleri ve düşük CO<sub>2</sub> absorpsiyonu nedeniyle soda, gazoz, kola gibi içeceklerin şişelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu şişeler genellikle yüksek yoğunluklu polietilen taban içermekte ve ağırlığın %60' ı PET'e ait olmaktadır. Günümüzde ise tek parça yani yüksek yoğunluklu polietilen taban içermeyen PET' ler daha yaygındır. Halen dünyada 320.000 ton PET bu tip şişelerin üretiminde kullanılmakta, 150.000 ton civarında da diğer içki, gıda, kozmetik malzemeler ve tıbbi ürünlerin ambalajlanmasında kullanılabilir. PET film ise katı faz polimerizasyonu gerektirmeyen daha düşük molekül ağırlıklı PET' den üretilebilmekte, ambalaj sanayiinde, fotoğraf ve röntgen filmlerinde, video ve bilgisayar teyplerinde kullanılmaktadır.

PET atıklar, fabrikasyon esnasında elyaf, film veya şişe haline dönüştürülmesindeki üretim hatalarından doğan atıklar veya tüketiciye intikal ettikten sonra ortaya çıkan atıklar olmak üzere iki grupta toplanabilir.

PET atıkların değerlendirilmesinde ise hemen hemen bütün plastiklerde olduğu gibi dört ana yöntem (primer, sekonder, tersiyer, kuaterner devreye katma) söz konusudur.

### **1.2.1. Primer Devreye Katma**

Bu proseste, PET atıklar yeniden şekillendirilebilmekte ve genellikle taze hammaddeye belirli oranda katılmaktadır. Etiket yapışkanını gidermekte ve şişeleri temizlemekte kullanılan alkali deterjan bakiyesi PET'in tekrar şekillendirilmesinde su ile yıkama kademesine rağmen katalitik etkiyle molekül ağırlığını oldukça düşürerek mekanik özelliklerini bozmaktadır. Ayrıca hidroksil sonlu uçlarda asetaldehit<sup>5</sup> ve hidrolizi katalizleyebilen karboksil sonlu uçlar oluşumu söz konusu olup, genellikle renkte de bir kararına ortaya çıkmaktadır<sup>6-8</sup>. Diğer taraftan temiz şişeler kullanılsa bile elde edilen nispeten temiz PET partikülleri genellikle polipropilen, yapıştırıcı ve etilen-vinil asetat içerebilmektedir.

Atık PET' in değerlendirilmesinde saf PET ile karıştırılarak metal çemberler yerine paletlerin ambalajlanması ve PET şişelerde yüksek yoğunluklu polietilen yerine taban olarak değerlendirilmesi, yumurta kartonu üretimi, izolasyon maddesi olarak köpük haline dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar da mevcuttur<sup>9-11</sup>.

### **1.2.2. Sekonder Devreye Katma**

Sekonder devreye katma, primer değerlendirmeye uygun olmayan fakat diğer bazı plastiklerle karıştırılarak şekillendirilmesiyle daha düşük kaliteli ucuz ürünlerin eldesinde kullanılmaktadır. Elde edilen ürünün mekanik özelliklerinin iyi olabilmesi için komponentlerin birbiri içerisinde dağılımının çok iyi olması gerekmektedir<sup>12</sup>. PET' in yüksek erime noktası nedeniyle kullanılacak diğer polimerlerin büyük kısmında bozunma başlamakta ve homojenlik gerçekleşmemektedir. Ayrıca PET' in çözünürlük parametrelerinin diğer sınavi polimerlerden çok farklı olması, kullanılacak karışımları büyük ölçüde sınırlamaktadır. General Electric ve MRC Polymers son yıllarda %50-60 atık PET, %40-50 atık polikarbonattan otomobil tamponları, otomobil tekerlek kapakları ve spoiler (rüzgarlık) üretip satmaya başlamıştır. Ayrıca iş makinelerinde bu karışımların ABS ile rekabet edebileceği ileri

sürülmüştür<sup>13</sup>. Bundan başka PET atıkların ağırlığının yarısı kadar Naylon-6 içinde 2 saat ısıtılmasıyla homogen karışımların elde edilebildiği<sup>14</sup> ve cam elyafı ile kuvvetlendirilmiş olarak Naylon-6- PET atık karışımlarından elde edilen ürünlerin inşaat malzemesi olarak değerlendirilebileceği bildirilmektedir<sup>15</sup>.

Amerikada yılda 6000 ton civarında atık PET' in diğer polimerlerle harmanlanması ile değerlendirme imkanı olduğu düşünüldüğünden son yıllarda saf PET' in polietilen<sup>16</sup>, polipropilen<sup>17</sup>, polikarbonat<sup>18-21</sup>, Naylon-66<sup>22,23</sup>, polimetil metakrilat<sup>24</sup>, polibutilen tereftalat<sup>25</sup> ile karışımlarının veya bunların transesterifikasyon ürünlerinin özelliklerinin incelenmesi ile ilgili araştırmalar yoğunlaşmıştır. Ancak, bu tez çalışmasında ele alınan Novolak veya diğer fenolik reçinelerle değerlendirilmesiyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

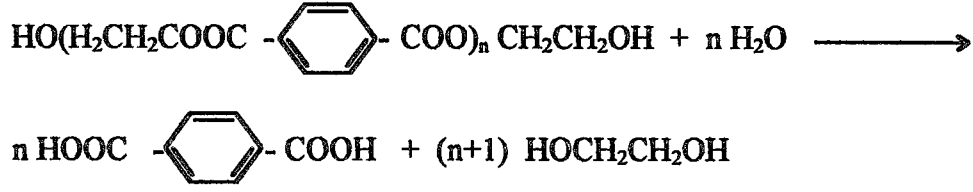
### 1.2.3. Tersiyer Devreye Katma

PET atıklardan kimyasal hammadde üretiminde piroliz, glikoliz, hidroliz, metanoliz gibi yöntemler üzerinde yoğun araştırmalar bulunmaktadır.

Piroliz esnasında, öncelikle zincirdeki ester bağları rastgele bölünerek, vinil esterler ve karboksilli asitler oluşmakta daha sonra dekarboksilasyon ve diğer yan reaksiyonlarla 700-900°C'lerde CO<sub>2</sub>, CO, etilen, benzen, asetaldehit ve benzoik asit gibi ürünler oluşmaktadır<sup>26</sup>. 400-500°C gibi daha düşük sıcaklıklarda CO ve CO<sub>2</sub> yanında parasüstitüe aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler elde edilebilmektedir<sup>27,28</sup>. Ancak karbon bakiyesinin yüksekliği ve organik maddelerin ürün dağılımı, prosesi ekonomik olmaktan çıkarmaktadır<sup>29</sup>. Kimyasal bozundurmada ana amaçlardan bir tanesi de elde edilen ara ürünlerden (dimetil tereftalat, etilen glikol, tereftalik asit, bis 2-hidroksi etil tereftalat gibi) tekrar PET üretimidir.

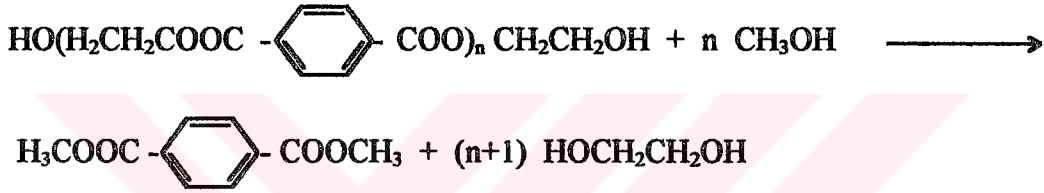
Hidrolize oldukça dayanıklı olan PET' in sıcak alkali çözeltileri ile <sup>30</sup> 200°C' da doğrudan yüksek basınçlı istim enjeksiyonu ile<sup>31</sup>, derişik kuvvetli asitlerle atmosferik basınç ve oda sıcaklığında<sup>32,33</sup> hidrolizi gerçekleştirilebilmektedir. Hidroliz reaksiyonları, Ti, Sn, Pb, Mn gibi alkali metallerin asetatları veya diğer bileşikleri ile hızlandırılabilir<sup>34</sup>. Bu bileşikler glikoliz ve alkoliz reaksiyonlarında da kullanılabilir.

PET'in hidroliz denklemi aşağıda gösterilmiştir.



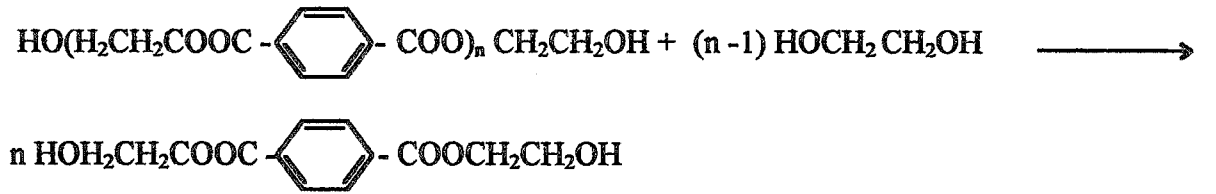
Metanolizde nispeten yüksek basınçta 20-70 Atm. ve 160-240°C' larda birkaç saat içerisinde ara ürün dimetil tereftalat elde edilebilmektedir<sup>35</sup>. Ancak serbest karboksil grubunun yüksekliği elde edilecek PET ürününün kalitesini bozmaktadır. Son yıllarda Eastman Chemical ve Du Pont bu konuda yoğun çalışmalar yapmaktadır<sup>36,37</sup>.

PET' in metanoliz denklemi aşağıda gösterilmiştir.



Glikoliz reaksiyonları etilen glikolle gerçekleştirildiğinde yine PET üretimi ara maddesi olan bis(2-hidroksi etil) tereftalat elde edilebilmekte ancak çok yüksek etilen glikol molar oranlarında dahi bir miktar düşük molekül ağırlıklı oligomer de oluşmaktadır<sup>38,39</sup>. Bu nedenle glikoliz reaksiyonu propilen glikolle gerçekleştirilerek elde edilen ürün doymamış polyester üretiminde veya dietilen glikol, gliserin, dipropilen glikolle gerçekleştirilerek poliüretan üretimine uygun ara ürünler elde edilmektedir<sup>40-42</sup>.

PET' in glikoliz denklemi aşağıda gösterilmiştir.



Bu tezde ele alınan, PET' in izosiyanatlarla reaksiyonuyla poliüretan üretimine yönelik ara ürünler eldesi ile ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

PET atıklarının hidroliz, glikoliz veya hidroliz/glikoliz ara ürünlerinden alkid reçineleri üretiminin de mümkün olduğu gösterilmiştir<sup>39</sup>.

#### 1.2.4. Kuaterner Devreye Katma

PET' in yakılmasıyla enerji üretimi, yüksek kalori değerine rağmen 40' ın üzerinde kimyasal maddenin atmosfere kaçma olasılığı nedeniyle<sup>26</sup> ve önemli bir kimyasal ara madde potansiyeli taşınması nedeniyle dünyada uygulanmamaktadır.

#### 1.3. Fenolik Reçineler

Fenolik reçineler, fenoller ile aldehitlerin asidik ya da bazik bir katalizör kullanmak suretiyle kondenzasyonu ile elde edilen polimerlerdir.

1872 yılında Adolf Baeyer<sup>43</sup> fenol ve asetaldehitin asidik katalizörlü reaksiyonundan yapısı kesin olarak aydınlatılamayan reçinemsî bir kütle elde etmiştir. Bunu izleyen çalışmalarda, alkali katalizör kullanılarak hazırlanan Bakalit, reçine ve fenolden daha az miktarda formaldehit kullanılarak ve asidik katalizörle hazırlanan termoplastik tipte ürünler elde edilmiştir. Beakeland, Thurlow<sup>44</sup> ile yaptığı çalışmalarda bu termoplastik tipteki fenol-formaldehit reçinesini Novolak diye adlandırmış, formaldehit fazlasıyla ve asit ya da alkali katalizör kullanılarak yapılan reaksiyondan elde edilen ürünün ısıtıldığı zaman reaksiyona girdiğini ancak yalnız alkali katalizör kullanıldığında reaksiyonun kontrol edilebilir olduğunu belirtmişlerdir. Isı ile sertleşebilen bu reçinelere yani termoset tipte olan bu ürünlere Bakalit adı verilmiştir.

Fenolik reçinelerin hazırlanmasında fenol olarak; krezol, ksilenol, p-terciyer butil fenol ve p-fenil fenol, resorsinol kullanılmakta ancak ekseriyetle fenol, aldehit olarak da aset aldehit, furfural ve butir aldehit kullanılabilir de başlıca formaldehit kullanılmaktadır.

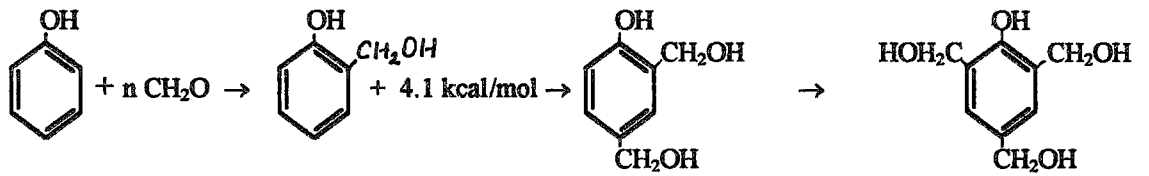
Kontrol edilebilen bir termoset reaksiyon başlıca üç basamak halinde ele alınabilir. Birinci basamak; düşük molekül ağırlıklı likit halde veya suyu uzaklaştırıldıktan sonra katı halde olan basit organik çözücülerde çözünebilen, eritilebilen A-basamak polimerinin oluştuğu A-basamak polimerizasyonu, ikinci basamak; katı halde çözünmeyen fakat çözücülerle şişebilen, erimeyen ancak ısıtma ile yumuşayan B-basamak polimerinin oluştuğu B-basamak polimerizasyonu, üçüncü basamak ise B-basamak polimerinin yüksek derecede çapraz bağlanmasını sağlamak üzere daha ileri derecede reaksiyona girmesiyle eritilemeyen,

çözünmeyen, ısı ile yumuşamayan C-basamak polimerinin oluştuğu C-basamak polimerizasyonudur.

Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonda fenol 3, formaldehit ise 2 fonksiyonel gruba sahiptir. Hidroksil grubuna göre bir para ve iki orto pozisyonu aktiftir. Böylece fenol ile formaldehit üç boyutlu çapraz bağlanmış yapı meydana getirecek şekilde reaksiyona girerler.

Fenolik reçinelerin kimyası Martin<sup>45</sup> tarafından aydınlatılmıştır. Buna göre şu üç ana reaksiyon söz konusudur.

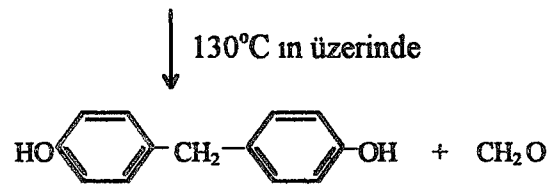
1) Hidroksimetilasyon:



2) Metilen Köprüsü Oluşumu :



3) Eter Oluşumu :

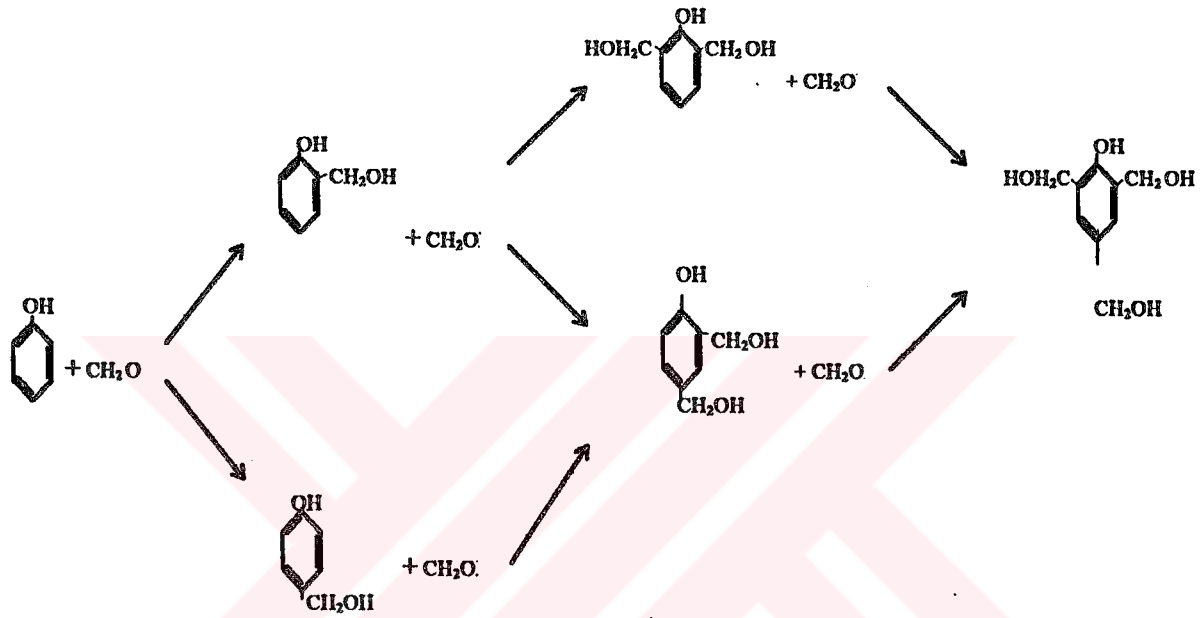


### 1.3.1. Kalkali Katalizörle Hazırlanan Polimerler

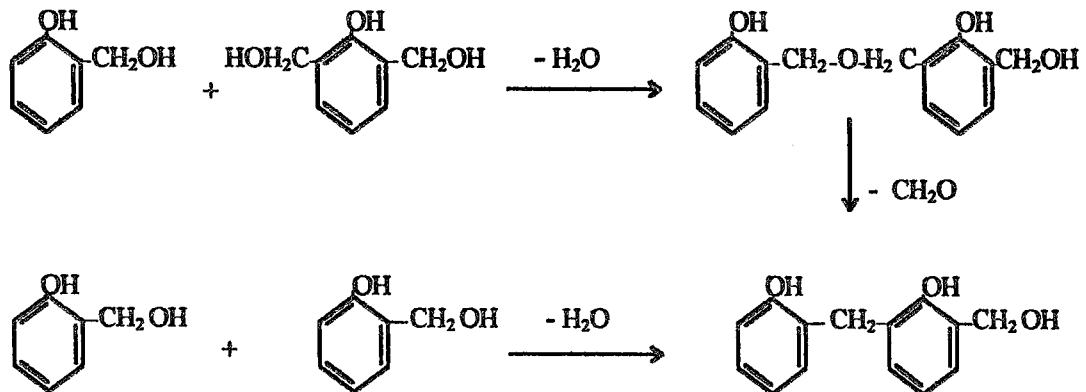
Fenol formaldehit reçinelerinin hazırlanmasında iki alkali aralığı belirtilmiş olup, bunlardan biri orta pH aralığı olan 4-7, diğeri gerçek pH aralığı olan 7-11'dir. Eğer alkali ile katalizlenmiş bir fenol formaldehit karışımı 1 mol fenole 1 mol ya da 1 mol' den fazla

formaldehit içeriyorsa termoset tipte bir reçine elde edilir ve bu reçineye A-basamak halinde Resol adı verilir. Eğer reaksiyon karışımı 1 mol fenole 1 mol' den daha az formaldehit içeriyorsa, reaksiyon için yeterli fonksiyonalliteye sahiptir, ancak termoset tipte bir reçine elde edilemez.

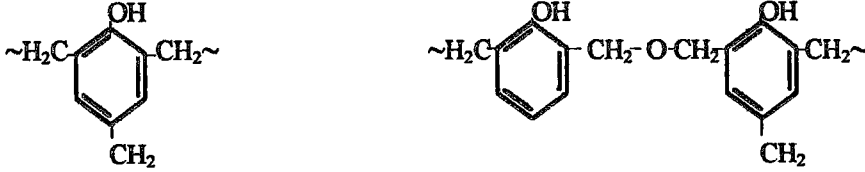
pH>8 değerlerinde fenol ile formaldehit arasındaki mümkün olabilen başlangıç reaksiyonları şöyledir:



pH 7-11 arasında fenol çekirdeğinin para pozisyonu, iki orto pozisyonu kadar reaktif değildir<sup>46</sup>. Bu nedenle başlangıçta orto metilol fenoller daha fazla oluşmaktadır. Ayrıca oluşan metilol fenoller formaldehite karşı fenolden daha reaktif olduklarından o,o-dimetilol fenol ve o,p-dimetilol fenoller daha kolay bir şekilde oluşurlar. Bu şekilde oluşan fenol alkoller ısıtıldıklarında 130°C civarında kondenzasyonla metilen eter bağları oluşturmakta daha yüksek sıcaklıklarda ise bu stabil olmayan bağlar bozunarak metilen köprülerini oluşturmaktadır.



Fenol ile formaldehitin alkali ile katalizlenmiş reaksiyonunda oluşan resoller, ısıtma ile reaksiyona girerek hiçbir yardımcı kimyasal çapraz bağlanma reaktifi ilave etmeden kolaylıkla olgunlaşabilmektedirler. Olgunlaşmış son yapı şöyle gösterilebilir:



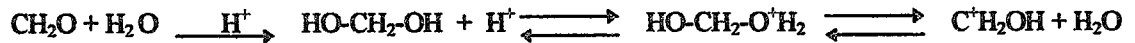
Resoller; metilol ve bir kısım metilen eter fenollerin bir karışımı olup, ısıtma ile olgunlaşan polimer olarak tanımlanmakta ve “tek adım” reçinesi adını almaktadırlar.

### 1.3.2. Asit Katalizör ile Hazırlanan Polimerler

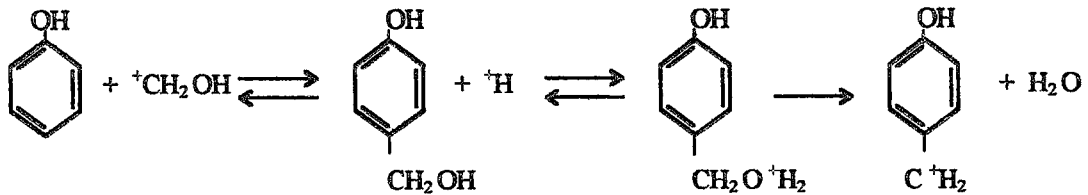
Fenolün formaldehite mol oranı 1’den büyük olacak şekilde alındığında ve asit katalizör kullanıldığında Novalak tipte fenol formaldehit reçinesi elde edilmektedir.

Novolakların tek adım reçinelerinden farkı tamamlanmış bir reaksiyonu temsil etmeleridir ve tek adım reçinelerinde olduğu gibi ısıtmayla karışit bağlanma ile olgunlaştırma imkansızdır. Bu, ancak formaldehit ilavesi ile sağlanabilir.

Novolak reçinelerin reaksiyon kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar<sup>47</sup> hidrojen iyonunun fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonun başlamasında etkin bir katalizör olduğunu göstermiştir.



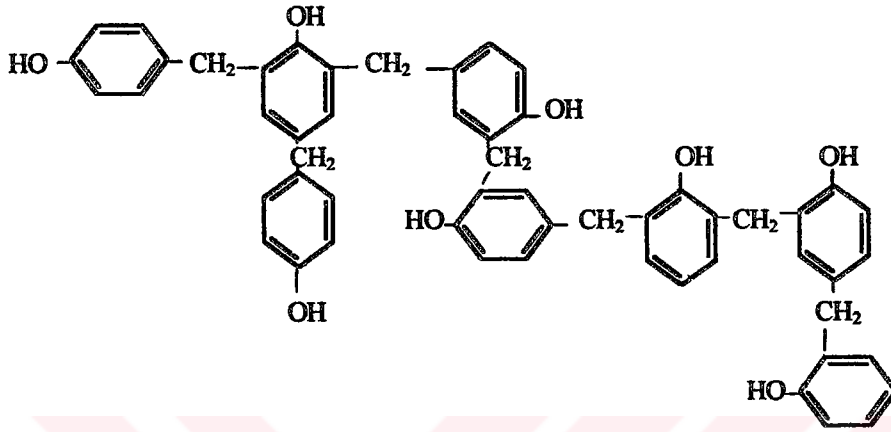
Fenolik hidroksil grubu o-, p- yönelticisi olduğu için formaldehit halkaya o- ya da p- pozisyonunda bağlanır. Ancak ortam asidik olduğu için para pozisyonu daha aktiftir ve reaksiyon büyük oranda para sübstitüsüyonu ile sonuçlanır.





Oluşan bu benzilik karbonyum iyonları elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla dihidroksi difenil metanları oluşturmak üzere diğer fenolik çekirdek ile hızla reaksiyona girerler.

Asit katalizörle hazırlanmış Novolak, metilen köprüleriyle bağlı fenolik ünitelerin tekrarından oluşan zincirsel ve az miktarda dallanmış düşük molekül ağırlıklı bir karışım olarak ya da metilen fenollerden oluşmuş polimerler olarak tanımlanmaktadır.



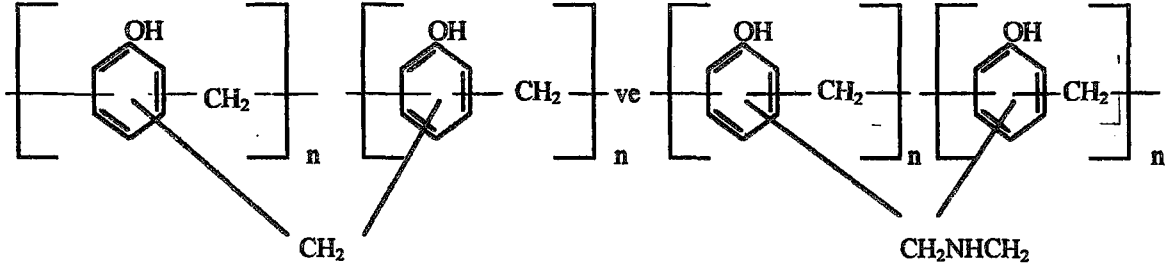
Bu şekilde oluşan reçine termoplastiktir. Eğer reaksiyon esnasında ortamda yeterince formaldehit bulunursa gel halinde ürün elde edilmektedir. Fenolün 1 molü için 0.75-0.90 mol formaldehit alındığında 500-900 ortalama molekül ağırlığına sahip ürünler elde edilir.

Günümüzde fenol-formaldehit reçineleri tiplerine bağlı olarak termoset döküm ve kalıplama tozu olarak, termoizolatör bağlayıcısı olarak, aşındırıcı bağlayıcı olarak, fren ve debriyaj balatalarında, dayanıklı levha imalinde ve dolayısıyla kontraplak ve formika sanayiinde, yapıştırıcı olarak, süstitüye fenollerle hazırlanmış bazı tipleri daima eriyebilen ve çözünebilen tipte olduklarından kuruyan yağlarla modifiye edilmiş olarak yüzey örtü maddeler ve vernik alanında, sülfone fenol-formaldehit reçineleri halinde deri sanayiinde taninleme maddesi olarak, bazı tipleri ise termoplastik bazı bileşiklerde antioksidan olarak kullanılmaktadır.

### 1.3.3. Novolak Reçinelerinin Karşıt Bağlanması

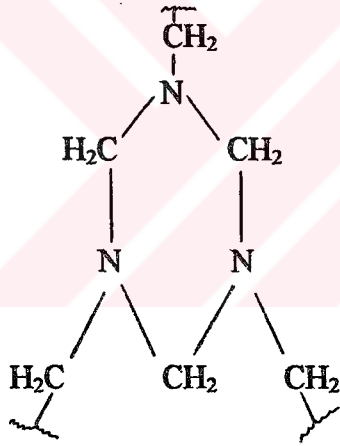
Novolak reçinelerinin olgunlaştırılması için ortama yardımcı bir karşıt bağlanma reaktifi ilave etmek gereklidir. Bu amaçla en çok  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  formülü ile gösterilen heksametilen tetramin kullanılır. Novolak ön polimerleri ile heksametilen tetramin arasındaki reaksiyonda

metilen köprüsü oluşumu ve muhtemelen sekonder ve tersiyer benzil amin oluşumu söz konusudur<sup>48</sup>.



Benzil aminin 140° C' ın üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak azometin bağlarının<sup>45</sup> yanısıra metilen köprülerine dönüştüğü belirtilmiştir.

Novolak ön polimerleri ile hegzametilen tetramin arasında, hegzametilen tetramindeki azot atomlarını birleştiren üç bağı açılmasıyla bunların üç ayrı Novolak zinciri gibi hareket etmesi sonucunda şu şekilde bir bağlanma meydana gelir.



Ticari uygulamada %5 hegzametilen tetramin(HMT) kullanılmaktadır. Hegzametilen tetramin dışında ilave formaldehit kullanılarak ya da Resoller ile Novolak reçineler karşıt bağlanabilirler.

## 1.4. Üretan Polimerleri

### 1.4.1. Kullanılan Hammaddeler

Poliüretanlar, çok çeşitli bileşim ve özellikteki polimerlerin oluşturduğu geniş bir gruptur. Bütün poliüretanlar genellikle diizosiyanatın katılma yöntemi ile üretilirler. İzosiyanatların alkollerle olan reaksiyonu poliüretan verir.

#### 1.4.1.1. İzosiyanatlar<sup>49-51</sup>

İzosiyanatlar, 1849 yılında Wurtz tarafından sentez edilmişlerdir. İzosiyanatların üretiminde en uygun yöntem, uygun aminlerin veya onların hidroklorürlerinin fosgen ile birlikte, bir çözücü fazı içerisinde reaksiyona sokulmasıdır. Bu amaçla toluen ve o-diklorbenzen gibi çözücüler sıklıkla kullanılmaktadırlar.

İzosiyanatlar genellikle aktif bir hidrojen atomuna sahip bileşiklerle reaksiyona girerler.

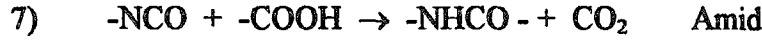
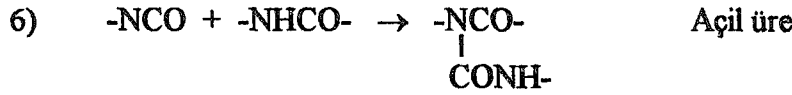
Ana reaksiyonlar:

- 1)  $-NCO + H_2O \rightarrow -NH_2 + CO_2$  Amin
- 2)  $-NCO + -OH \rightarrow -NHCOO-$  Üretan
- 3)  $-NCO + -NH_2 \rightarrow -NHCONH-$  Disüstitüe üre

Karşıt bağlanma reaksiyonları:

- 4)  $-NCO + -NHCOO- \rightarrow \begin{array}{c} -NCOO \\ | \\ -CONH- \end{array}$  Allofanat
- 5)  $-NCO + -NHCONH- \rightarrow \begin{array}{c} -NCONH- \\ | \\ -CONH- \end{array}$  Süstitüe biüret

Allofanat veya süstitüe biüretteki  $-CONH-$  ile reaksiyon



Bunların dışında izosiyanatların fosfinle dimerizasyonu ile üretdion, potasyum asetatla trimerizasyonu ile izosiyanurat veya karbodiimidasyonu ile üretoniminlerin oluştuğu bilinmektedir.

#### 1.4.1.2. Polioller

Polioller, poliüretanın en geniş kapsamlı hammadde grubudur. En yaygın kullanılan glikolik bileşikler polieter ve poliesterler tipinde olan bileşiklerdir.

**Polieterler:** Poliüretanların hazırlanmasında kullanılan en önemli polihidroksi bileşikleridir. Bu amaçla düzenlenmiş ilk polieter tetrahidrofurandan oluşturulan poli(oksitetrametilen)glikol'dür. Günümüzde, flexible(esnek) poliüretan köpüklerin üretimi için kullanılan polieterlerin çoğu propilen oksit ve/veya etilen oksitten üretilmektedir. Ayrıca bu amaca yönelik olarak polieter üretiminde, gliserin, trimetilol propan, 1,2,6-hekzantriol, pentaeritritol, sorbitol, mannitol gibi pekçok tipte di ve polioller de kullanılmaktadır.

**Poliesterler:** -OH son gruplu olanlar polieterlerle karşılaştırıldığında ışığa ve ısıya karşı dayanıklılık gösterirler. Bunlardan oluşmuş poliüretanlar lak ve kaplama malzemeleri için kullanılır<sup>52,53</sup>. Bu amaçla poliesterler, di veya poliollerin, dikarboksilik asitlerle veya bunların anhidritleri ile reaksiyonundan üretilirler. Sıklıkla kullanılan polioller; etilen glikol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hekzandiol, dietilen glikol, gliserin, trimetilol propan, hekzantrioldür. Dikarboksilik asit veya anhidritleri; adipik asit, ftalik anhidrit ve izoftalik asittir.

#### 1.4.1.3. Poliizosiyanatlar<sup>54,55</sup>

Poliüretanın ısı ve ışık etkisiyle renginin değişmemesi için alifatik poliizosiyanatlar kullanılır. Bunlar özellikle yüzey örtü malzemelerinde artan bir rol oynarlar. Üretilen

poliüretanların büyük bir kısmı aromatik bazlı poliizosiyanatlardan oluşur. Aromatik poliizosiyanatta -NCO gruplarının reaktivitesi daha fazladır. Bunlar poliüretan köpüklerin, elastomerlerin, yapıştırıcıların üretiminde kullanılırlar.

#### 1.4.2. Poliüretanlar

Poliüretanlar, yukarıda belirtildiği gibi izosiyanatların polieterler, poliesterler, hint yağı veya glikoller gibi polihidroksi bileşikleriyle reaksiyonu vasıtasıyla oluşurlar. Amino ve karboksil grubu içeren bileşikler de kullanılır. Üretanlar yapılarında -NHCOO- grubu içeren polimerlerdir. Diizosiyanatların diollerle reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibidir.



Bu polimerler lineer ve kompleks polimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Lineer polimerler, diollerle izosiyanatların reaksiyonundan elde edilen ve molekül ağırlığı yaklaşık 10.000 civarında olup elyaf üretiminde kullanılan polimerlerdir. Kompleks polimerlerde; poliester veya polieterden izosiyanatlarla reaksiyon sonucu yaklaşık 5.000-6.000 molekül ağırlıklı bir ön polimer oluşturulur. Daha sonra bu ön polimer, izosiyanat veya poliollerle reaksiyonla zincir uzamasına tabi tutulur ve takiben çeşitli katalizörlerle karşıt bağlanma sağlanır.

Üretan polimerlerinin fiziksel özelliklerini etkileyen faktörler şunlardır;

- Başlangıç bileşiklerinin kimyasal yapıları
- Kullanılan izosiyanatların miktarı (Karşıt bağlanmanın derecesi)
- Başlangıç bileşiklerindeki aktif hidrojen atomlarının ve izosiyanat gruplarının sayısı
- Aktif hidrojen atomlarının reaktiviteleri
- İzosiyanatların reaktiviteleri
- Aktif hidrojen ve izosiyanat grubu arasındaki bağlanma enerjisi
- Kullanılan katalizörün tipi ve miktarı
- İzosiyanat ve poliöl arasındaki reaksiyonun sırası

### 1.4.3. Kullanılan Katalizörler<sup>56</sup>

Önemli Lewis bazları; tersiyer aminler, diazo- bisiklo-oktan, trietilamin, dimetilbenzilamin, bis-dimetilamino etil eter, tetrametilguanidin, bis-dimetilamino metil fenol.

Önemli Lewis asitleri; çinko-dietil hekzoat(çinkodiokteat), dibutilçinko dilaurat, dibutilçinko-bis-dodesilmerkaptit, dibutilkalay dilaurat.

### 1.4.4. Kullanılan Stabilizörler<sup>57-60</sup>

Köpük stabilizörleri : Polisiloksan-polieter kopolimerizati

Hidroliz stabilizörleri : Mono-karbodiimid, poli-karbodiimid

Oksidasyon stabilizörleri : Epoksit, siyanat, feniliminooksazolidin, fosfit, hidrazit, sülfid, tiyoeter

UV stabilizörleri : Benzofenon, benzotriazol, siyan asidi esteri

### 1.4.5. Poliüretanların Kullanım Alanları

İplikler, köpükler, elastomerler, yapıştırıcılar ve yüzey kaplama maddeleri üretiminde poliizosiyanatlar kullanılır. İplik alanında sadece lineer poliüretanlar kullanılmaktadır. Lineer poliüretanların en bilinen örneği Perlon U ' dur.

Son zamanlarda en çok ilgi çeken, elastik köpüklerdir. Bunlar; hint yağı, polieter glikol veya poliester gibi hidroksil sonlu reçinelerin, katalizörlü ortamda diizosiyanat ve su ile reaksiyona girmesiyle oluşurlar. Burada diizosiyanat, reçinedeki hidroksil grupları ile reaksiyona girerken, ikinci diizosiyanat karbondioksit çıkararak su ile reaksiyon verir. İlk adımda elastomerik kütle oluşur, bu gittikçe viskoz bir durum alır ve çıkan gazı hapsederek köpük oluşumuna neden olur. Reçinenin yapısı değiştirilerek elastik, yarı sert ve sert köpükler elde edilebilirler.

Katı elastomerik üretanlar sıvı döküm ve çekilebilir ham reçine tipleri olmak üzere iki cinstir.

Poliüretanlar için diğerk önemli bir kullanım alanı yapıştırıcı madde üretimidir. Lastiğın metale yapışması esnasında metal yüzeyindeki hidratize oksit tabakası ile izosiyanat grubunun aktif hidrojenleri arasında reaksiyon meydana gelmesi buna örnek olarak gösterilebilir.

Üretan polimerleri ile yüzey kaplamalar gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Uygulamalar daha çok sert şartlarla karşılaşacak olan metallerin korozyona karşı korunmasını, tellerin yüzeysel örtülmelerini, binaların içinde ve dışında yer alan ahşap kaplamaların korunmasını amaçlar.

### **1.5. Termoplastik/Termoset Karışımlar ve Girişimli Şebekeler (Interpenetrating Networks)**

Gereksinim ve ilgi alanına bağlı olarak çeşitli yöntemlerle polimer karışımları hazırlanabilmektedir. Bu amaçla en basit olarak ekstruder veya ikili merdaneler kullanılabilir. Laboratuarda, iki ayrı polimerin çözeltileri karıştırılıp bunlar çöktürülebilir veya çözücü uzaklaştırılabilir. Sonuçta genelde, polimerler arasında bağlar oluşmaz ve kullanımları çok sınırlıdır.

Bağlanan polimerlere blok veya aşıkopolimerleri örnek gösterilebilir. Bu ilkinde, uç uca , ikincisinde ise ana omurgaya yan zincirlerin bağlanmasıyla oluşur. Teorik olarak bunlar termoplastiktir ve çözünebilir.

Termoset yapılı polimer bileşimleri oluşturmak içinse iki ana yol bulunmaktadır. İlkinde iki polimer bir şebeke oluşturmak üzere birbirlerine aşılırlar. Polimer II, Polimer I'e her iki ucundan veya zincir boyunca birçok noktadan bağlanır. İkinci durumda iki değişik şebeke oluşur ve bunlar birbiri içinde yer alır yani girişimlidir. Kademeli yöntemde önce Polimer I'den termoset yapı oluşturduktan sonra, Polimer II'nin monomeri emdirilerek Polimer I şişirilip ikinci polimerizasyon yapılır. Bu durumda bu girişimli şebekeler genellikle elipsoidal kolloidal bölgeler oluşturmaktadır<sup>61,62</sup>.

Eşanlı(simultane) yöntemde ise bunların monomer veya ara polimerleri aynı anda polimerize edilirler. İdeal olarak her ikisi ayrı ayrı polimerize olup, gerçekte, genelde kademeli davranış da söz konusu olmaktadır.

Polimerizasyon esnasında faz ayrılması, moleköl ağırlıkları sonsuza doğru giderken daha olasıdır. Ancak polimer arası karşıt bağlanma artarsa, bu ters etki yapabilmektedir<sup>63</sup>. Oluşan mikrogellerin birleşmesi ile şeffaf filmler ortaya çıkabilmektedir<sup>61,64</sup>.

Termoset/kauçuksu yapı bileşimleri için fazların ayrılması durumunda da oluşan mikro yapının a) Termoset matrisin karşıt bağlanma yoğunluğuna, faz ayrımına girmemiş kauçuksu yapı konsantrasyonuna b) Kauçuksu dispers fazın hacimsel fraksiyonuna, partiköl boyuna ve dağılımına, partiköl/matris ara yüzey adhezyonuna ve morfolojisine bağı olarak mekanik özellikleri etkilemesi beklenmektedir<sup>65</sup>. Genelde, sağlamlık artmakta<sup>66,67</sup> ancak aşırı karşıt bağı ve çok yüksek camı geçiş sıcaklığı gösteren polimerlerde kauçuksu fazın katkısı az veya negatif yönde olabilmektedir<sup>68,69</sup>. Kauçuksu fazın hacimsel fraksiyonunu artırmak, sağlamlığı artırmakta, fakat modöl ve çekme dayanımı bir miktar düşmektedir. Genelde %30'un üzerinde oranlarda faz inversiyonu ile büyük düşüşler gözlenmektedir<sup>70</sup>. Partiköl boyu ve dağılımı pek etkili olmamakta<sup>71,72</sup>, ancak ara yüzey adhezyonu düşükse sağlamlık artmamaktadır<sup>71</sup>.



## II. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Kimyasal Maddeler

Polietilen tereftalat (PET), kullanılmış su şişelerinden öğütülen atık PET' tir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_v$ ) 19000 olup, izosiyanat veya novolak içerisinde çözüldüğünde 10-20 mesh ( 2 - 0.85 mm) ve kalıplama tozu karışımlarında ise 40 mesh' den küçük (< 0.425 mm) elek fraksiyonları kullanılmıştır. Ayrıca kalıplama tozu hazırlanmasında da yine 40 mesh' den küçük (<0.425 mm ) elek fraksiyonlarına sahip odun tozu kullanılmıştır.

Fenol, formaldehit, toluen 2,4-diizosiyanat(2,4-diizosiyanato toluen)(bileşiminde %20 oranında toluen 2,6-diizosiyanat içermektedir), metiletil keton, dibutil amin, bromofenol mavisi, dibutilkalay dilaurat, ksilen, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, çinko asetat, 1,4- butandiol, potasyum bromür, hidroksilamin hidroklorür, toluen, izopropil alkol, piridin, asetik anhidrit, 1,6- hekzandiol, hekzametilen tetramin, okzalik asit, kalsiyum oksit Merck ürünü, "pure" veya "ekstra pure" saflığındadır. Stearik asit ise teknik saflıktadır. Su olarak destile su kullanılmıştır.

### 2.2. Deneysel Metodlar

#### 2.2.1. Fenolik Reçinelerin Üretimi

##### 2.2.1.1. Novolak ve Resol Üretimi

Reaksiyonlar, 2 lt' lik 4 boyunlu kapaklı cam reaktör sisteminde yapılmıştır. Karıştırma 200 dev./dak. hızla bir mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Boyunlarda birine geri soğutucu, diğerine bir termometre takılmış, bir diğer boyun ise örnek almak için kullanılmıştır. Isıtma bir su banyosu ile temin edilmiştir. Sabit sıcaklık bir kontakt termometre-röle sistemiyle sağlanmıştır. Fenol (FE), formaldehit(FA), katalizör (okzalik asit veya sodyum hidroksit) reaktöre yüklenmiş, asitle katalizlenen reaksiyonlarda reflüks altında, kalevi ile katalizlenen

reaksiyonlarda 65°C sabit sıcaklıkta reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi formaldehit tayini ile takip edilmiştir. Reaksiyon bitiminde reçine nötrleştirilmiştir. Bu şekildeki reaksiyonlarda FA/FE mol oranı değiştirilerek Novolak ve Resol tipte reçineler elde edilmiştir.

### 2.2.2. PET' in Otoklavda Fenol İçerisinde Hidrolizi

Denemeler, 1 lt'lik silindirik basınca dayanıklı, 15 mm et kalınlığındaki, 304 Cr-Ni paslanmaz çelik gövde ve başlıktan oluşan laboratuvar tipi otoklav sisteminde gerçekleştirilmiştir. Başlık, teflon salmastralı bir karıştırıcı, soğutma helezonu, ilave yapmak ve örnek almak için iki başlıklı vana tertibatı, sıcaklık kontrolü için kontakt termometre yatağı, basınç kontrolü için manometre ve emniyet sübabından oluşmaktadır. Otoklav dikey bir elektrikli fırına oturtularak ısıtmakta ve v-kayışı kasnak sistemiyle karıştırılmaktadır. Otoklav içi sıcaklığı  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ' da sabit tutulabilmektedir. Reaksiyon şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

PET , su, fenol otoklav içine yüklenip, otoklav kapatılmıştır. Takiben ısıtıcı fırın içine oturtulmuş, karıştırıcı çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra ısıtma durdurulmuş, otoklav fırından dışarı alınarak süratle su devrettirilerek ve dıştan su içine oturtularak soğutulmuştur. Otoklav basıncı düştükten sonra sistem sökülerek ürün, katı ve sıvı fazlar halinde ayrılmıştır. Suda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonlar sıcak su ekstraksiyonu ile ayrılarak asit indisleri ve hidroksil indisleri belirlenmiştir<sup>73</sup>.

### 2.2.3. PET veya Ara Ürünün Fenolik Reçinelerle Reaksiyonları

Reaksiyonlar, 700 ml'lik, 3 boyunlu, kapaklı cam reaktör sisteminde yapılmıştır. Karıştırma 200 dev./dak. hızla bir mekanik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Boyunlardan birine geri soğutucu, diğerine termometre takılmış, ısıtma bir su banyosu ile sağlanmıştır.

Fenol reaktöre yüklenmiş, daha sonra PET veya ara ürün ilave edilerek ısıtma ile çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra paraformaldehit ve katalizör katılarak reaksiyona reflüks altında devam edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi formaldehit tayini ile takip edilmiştir. Reaksiyon

bittikten sonra reçinedeki fenol fazlası vakumda uzaklaştırılmış, reçine soğuk bir yüzeye dökülerek dondurulmuş ve öğütülmüştür.

#### 2.2.4. PET ile Toluen 2,4-diizosiyanatın Reaksiyonu

Denemeler, 2.2.2. de açıklanan laboratuvar tipi otoklav sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda PET, toluen 2,4-diizosiyanat, ksilen, dibutilkalay dilaurat otoklav içine yüklenip, otoklav kapatılmıştır. Takiben ısıtıcı fırın içine oturtulmuş, karıştırıcı çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra ısıtma durdurulmuş, otoklav fırından dışarı alınarak süratle su devrettirilerek ve dıştan su içine oturtularak soğutulmuştur. Otoklav basıncı düştükten sonra sistem sökülerek ürün, katı ve sıvı fazlar halinde ayrılmıştır. Katı faz vakum etüvünde kurutularak yüzey örtü maddelerinin üretiminde kullanılmıştır.

### 2.3. Analizde Kullanılan Metodlar ve Cihazlar

#### 2.3.1. Metodlar

##### 2.3.1.1. Formaldehit Tayini <sup>74</sup>

Reaktörden alınan 1 ml örnek, alkolde çözülmüş, indikatör olarak bromofenol mavisi damlatılmıştır. Reaksiyon ortamının pH' sına bağlı olarak indikatör renklenmiştir. (indikatörün dönüm aralığı pH 3.0-4.6' dır) Buna göre yeşil renge kadar alkali ya da asitle (reaksiyon katalizörüne bağlı olarak) nötrleştirilmiştir. Daha sonra 10 ml % 10' luk hidroksilamin hidroklorür ilave edilmiş, reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika bekletilmiş ve N/3' lük KOH çözeltisiyle mavi renge kadar titre edilmiştir. Titrasyona ait reaksiyon denklemi ve formülasyon aşağıda verilmiştir.



100 ml reaksiyon karışımı için ;

$$\% \text{ Formaldehit} = \frac{ExNxFxS}{1000} \times 100$$

$$\% \text{ Formaldehit} = F \times S \text{ g CH}_2\text{O} / 100 \text{ ml}$$

$E$  = Formaldehitin ekivalen ağırlığı

$N$  = Çözeltinin normalitesi

$F$  = Çözeltinin faktörü

$S$  = Çözeltinin sarfiyatı (ml)

### 2.3.1.2. İzosiyanat Tayini <sup>75</sup>

Yaklaşık 0.15 g örnek, 25 ml kuru toluende çözülmüş ve üzerine 25 ml 0.1 N dibutil amin çözeltisi katılarak 15 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 100 ml izopropil alkol ve 4 , 6 damla bromofenol mavisi indikatörü katılarak, 0.1 N HCl ile sarı renge kadar titre edilmiştir. Aynı işlem bir de şahit için tekrarlanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ NCO} = \frac{(B-V) \times N \times 0.042}{W} \times 100$$

$B$  = Şahit sarfiyatı (ml)

$V$  = Örnek sarfiyatı (ml)

$N$  = Asidin normalitesi

0.042 = NCO gruplarının ekivalen ağırlığı

$W$  = Örnek tartımı (g)

### 2.3.1.3. Asit İndisi Tayini <sup>76</sup>

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

#### 2.3.1.4. Hidroksil İndisi Tayini <sup>77</sup>

Yaklaşık olarak 0.25 g civarında tartılan örnekler (küçük kapsüller içinde), kapaklı şişeler içerisine alınmış ve üzerlerine 127 ml asetik anhidritin 1 lt 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 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmişlerdir. 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)

#### 2.3.2. Cihazlar

##### 2.3.2.1. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı

Novolak reçinelerinin viskozite ortalama molekül ağırlığı tayinleri ( $\bar{M}_v$ ), Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla reçineler asetondeki çözeltilerinden su ilavesi ile çöktürülerek saflaştırılmış ve bu reçinelerin asetondeki %1.5, %3, %6, %12'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Tayinde Mark-Houwink-Sakurada denklemi sabitleri 30°C için  $K = 0.0813$  ve  $a = 0.5$  alınmıştır <sup>78</sup>.

### 2.3.2.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

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

### 2.3.2.3. Kalıplama ve Basınç Dayanımı Sistemleri

Örneklerin kalıplanmasında, 1/2 inch(12.7mm) iç çapında hidrolik bir sistemle kalıplama yapılabilen Buehler Metaserv marka kalıplama cihazı kullanılmıştır.

Kalıplanacak örneklerin hazırlanmasında örnek, odun tozu, hekzametilen tetramin, stearik asit ve kalsiyum oksit ile karıştırılıp öğütüldükten sonra 150°C - 160°C sıcaklıkta 3000psi basınçta 10 dakika süre ile tutularak standart boyutlarda kalıplanmıştır.

Örneklerin basınç dayanımlarının incelenmesinde de aynı zamanda çekme de yapabilen 50 kN yük uygulayabilen Lyods cihazından yararlanılmıştır. Cihaza bağlı yazıcı sistem tarafından oluşturulan grafikten % büzülme, basma mukavemeti ve elastiklik modülü hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

% Büzülme;

$$\% e = \frac{l_0 - l_{son}}{l_0}$$

$l_0$  = başlangıçtaki mesafe (mm)

$l_{son}$  = şekil değiştirmeden sonraki mesafe (mm)

Basınç Dayanımı;

$$A_0 = \frac{\pi d_0^2}{4}$$

$$\sigma_{bas.} = \frac{P_{mak.}}{A_0} \quad \text{N/mm}^2 \text{ (MPa)}$$

$d_0$  = numune çapı (mm)

$P_{mak.}$  = Maksimum yük

Elastiklik Modülü;

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{e_2 - e_1} \quad \text{(MPa)}$$

Kalıplanmış örneklerin sertlikleri Barcol sertlik tayini cihazıyla ölçülmüştür. Cihaz 85 sertlikte alüminyum levha standart ile ayarlanarak ölçümler yapılmış ve sonuçlar Barcol sertliği cinsinden verilmiştir.

#### **2.3.2.4. Poliüretan Film Test Sistemleri**

Testler için poliüretan örnekleri çözeltileri % 30 katı maddeye metiletil ketonla seyreltilerek yüzeylere tatbik edilmişlerdir.

**Sertlik Tayini :** DIN 53 157'ye uygun sonuçlar veren König sarkacı kullanılmıştır<sup>79</sup>. Sarkacın, iki parlatılmış tungsten karbür bilyası film üzerinde 6° açı ile salınma bırakılıp, 3° lik açıyı aşmadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirlenmiştir. Sertlik tayini için boyutu 10x15 cm cam levhalar üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildikten sonra oda sıcaklığında bekletilerek 3 gün kurutulmuştur. Sonuçlar König saniyesi cinsinden verilmiştir.

**Adhezyon Testi :** Boyutu 10x15 cm olan cam levhalar üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildikten sonra oda sıcaklığında bekletilerek 3 gün kurutulmuştur. GS 10 tipi şebeke kesicisiyle cam levha üzerindeki filmde kareler oluşturulmuş ve fırça ile süpürülmüştür. Kalan kareler sayılarak sonuçlar % adhezyon olarak verilmiştir<sup>80</sup>.

**Darbe Dayanımı Tayini :** Darbe dayanımı tayininde 10x15 cm boyutundaki metal levhalar üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildikten sonra oda sıcaklığında bekletilerek 3 gün kurutulmuştur. Daha sonra FTMS 6226 Impact Flexibility cihazıyla darbe dayanımı ölçülmüştür. Test % 1/2'den % 60'a kadar film uzaması cinsinden darbe dayanımını vermektedir<sup>81</sup>.

### **III. BULGULAR**

#### **3.1. Fenolik Reçinelerin, Hidroliz Ara Ürününün ve Fenolik Reçine Bazlı Kalıplama Reçinelerinin Elde Edildiği Denemeler**

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

Literatürde verilen formülasyon<sup>82</sup> esas alınarak 1000g Fenol (10.63 mol), 188.16g formaldehit (% 31.8'lik) (1.99 mol), 1.946g sodyum hidroksit reaktöre yüklendi. Yaklaşık 1 saat içinde 65°C'a ulaşıldıktan sonra, bu sıcaklıkta formaldehit % 0.62 değerinde sabit kalana kadar reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda reçine nötralleştirildi. Takiben vakumda fenol fazlası giderildi. Daha sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Saflaştırılmış reçinenin viskozite ortalama molekül ağırlığı 1348 olarak bulundu. Fenol/formaldehit oranı 1/0.187 olan ve yüksek oranda orto süstitüsyonlu bu reçine Novolak I olarak isimlendirildi. Bu reçinenin ve 120°C ile 150°C'larda 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinin IR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

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

Literatürde verilen formülasyona<sup>83</sup> uygun olarak 130g Fenol (1.38 mol), 79.13g formaldehit (%43.2'lik) (1.14 mol), 1g okzalik asit reaktöre yüklendi. Yaklaşık yarım saat içinde 98°C'a ulaşıldı ve bu sıcaklıkta 1g daha okzalik asit ilave edildi. Reaksiyona bu sıcaklıkta formaldehit % 0.62 değerinde sabit kalana kadar devam edildi. Reaksiyonun sonunda reçine 400 ml su ile muamele edilerek su ve fenolü ayrıldı. Daha sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Saflaştırılmış reçinenin viskozite ortalama molekül ağırlığı 2225 olarak bulundu. Fenol/formaldehit oranı 1/0.826 olan ve orto, para süstitüsyonlu bu reçine Novolak II olarak isimlendirildi. Bu reçinenin ve 150°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinin IR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.



### **Deneme (3)**

Literatürde verilen formülasyona<sup>83</sup> uygun olarak 94g Fenol (1 mol), 111g formaldehit (% 41'lik) (1.51 mol), 1.193g sodyum hidroksit reaktöre yüklendi. Yaklaşık 1 saat içinde 65°C'a ulaşıldıktan sonra, bu sıcaklıkta formaldehit %2.57 değerinde sabit kalana kadar reaksiyona devam edildi. Reaksiyon bitiminde reçine nötrleştirildi. Takiben vakumda fenol fazlası giderildi. Daha sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçine Resol olarak isimlendirildi. Bu reçinenin IR spektrumu Şekil 4.1'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme(4)**

Otoklava 100g PET, 250ml fenol, 18.75g su ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. Reaksiyona 160°C'da 3 saat süre ile devam edildi. Reaksiyon sonunda sıvı ve katı fazlar birbirinden ayrılarak katı faz vakum altında kurutuldu ve suda çözünen fraksiyonun miktarı %3.3, asit indisi 256mgKOH/g, hidroksil indisi 331mgKOH/g, suda çözünmeyen fraksiyonun miktarı %96.7, asit indisi 97mgKOH/g, hidroksil indisi 85mgKOH/g bulundu. Hidroliz ürününün suda çözünmeyen fraksiyonu Deneme 19 ve 20'de kullanıldı. Bu fraksiyonun IR spektrumu Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

### **Deneme (5)**

500g Novolak I reçinesi içine fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında 3.7g PET ilave edilerek bu ortamda çözünmesi sağlandı. Fenol giderildikten sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Yaklaşık %3 PET içeren bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçenin IR spektrumları Şekil 4.4 ve 4.5'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (6)**

523.61g Novolak I reçinesi içine fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında 10.12g PET ilave edilerek bu ortamda çözünmesi sağlandı. Fenol giderildikten sonra yaklaşık %10 PET içeren reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçinenin IR spektrumu Şekil 4.4' de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (7)**

523.96g Novolak I reçinesi içine fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında 26.12g PET ilave edilerek bu ortamda çözünmesi sağlandı. Fenol giderildikten sonra yaklaşık %18 PET içeren reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinenin IR spektrumları Şekil 4.4 ve 4.5'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (8)**

8.4g Novolak I eritilerek 3.6g PET ilave edilip, çözüldü. Daha sonra yaklaşık %30 PET içeren reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (9)**

53.67g Novalak II eritilerek 20.57g PET ilave edilip çözüldü. Daha sonra yaklaşık %35 PET içeren reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçinenin ve 150°C' da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona girmesiyle elde edilen reçinenin IR spektrumları Şekil 4.6'da ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (10)**

258.52g Novalak I içine fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında, reçinenin %1'i olacak şekilde çinko asetat ilave edildi. Fenol giderildikten sonra reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinenin IR spektrumları Şekil 4.7'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (11)**

Deneme (10) ürününün bir kısmı 200°C'da 8 saat ve 225°C'da 8 saat olmak üzere 16 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Saflaştırılmış reçinenin viskozite ortalama molekül ağırlığı 2315 olarak bulundu. Bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinin IR spektrumları Şekil 4.7'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (12)**

511g Novalak I reçinesinin fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında 3.67g PET ve toplam şarjın %1'i olacak şekilde 0.7716g çinko asetat ilave edilerek bu ortamda çözünmesi sağlandı. Fenol giderildikten sonra yaklaşık %4 PET içeren reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (13)**

Deneme (12) ürününün bir kısmı 200°C'da 8 saat ve 225°C'da 8 saat olmak üzere 16 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Yaklaşık %4 PET içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinin IR spektrumları Şekil 4.8 ve 4.9'da ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

#### **Deneme (14)**

586g Novolak I reçinesinin fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında 6.32gPET ve toplam şarjın %1'i olacak şekilde 0.4846g çinko asetat ilave edilerek, PET'in bu ortamda çözünmesi sağlandı. Fenol giderildikten sonra yaklaşık %10 PET içeren reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü.

#### **Deneme (15)**

Deneme(14) ürününün bir kısmı 200°C'da 8 saat ve 225°C'da 8 saat olmak üzere 16 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Reaksiyon bitiminde yaklaşık %10 PET içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü Bu reçinenin ve 150°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinenin IR spektrumları Şekil 4.8 ve 4.9'da ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

#### **Deneme (16)**

515.6g Novolak I reçinesinin fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında 25.7g PET ve toplam şarjın %1'i olacak şekilde 1.2854g çinko asetat ilave edilerek, PET'in bu ortamda çözünmesi sağlandı. Fenol giderildikten sonra yaklaşık %14 PET içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Kalıplanan parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

#### **Deneme (17)**

Deneme (16) ürününün bir kısmı 200°C'da 8 saat ve 225°C'da 8 saat olmak üzere 16 saat süreyle reaksiyona sokuldu. Reaksiyon bitiminde yaklaşık %14 PET içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü Bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinin IR spektrumları Şekil 4.8 ve 4.9'da ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (18)**

130g Fenol (1.38 mol), 35.98g paraformaldehit (%95'lik) (1.14 mol), 22.94g PET ve 1g okzalik asit reaktöre yüklendi. Yaklaşık yarım saat sonra 108°C'a ulaşıldı ve bu sıcaklıkta 1g daha okzalik asit ilave edildi. Reaksiyona bu sıcaklıkta formaldehit %0.97'de sabit kalana kadar devam edildi. Reaksiyon bitiminde reçine nötralleştirildi. Fenol giderildikten sonra yaklaşık %15 PET içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Novolak II formülasyonunda hazırlanan bu reçineden kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (19)**

130g Fenol (1.38 mol), 22.94g Deneme (4) ürünü , 35.98g paraformaldehit (%95'lik) (1.14 mol) ve 1g okzalik asit reaktöre yüklendi. Yaklaşık yarım saat sonra 90°C'a ulaşıldı ve bu sıcaklıkta 1g daha okzalik asit ilave edildi. Reaksiyona bu sıcaklıkta formaldehit % 0.1 'de sabit kalana kadar devam edildi. Reaksiyon bitiminde reçine nötralleştirildi. Fenol fazlasının vakumda giderilmesi esnasında toplam şarjın %1'i olacak şekilde çinko asetat ilave edildi. Daha sonra yaklaşık %20 PET hidroliz ürünü içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü Bu reçinenin ve 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinin IR spektrumları Şekil 4.10 ve 4.11'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (20)**

Deneme (19) ürününün bir kısmı 200°C'da 8 saat ve 225°C'da 8 saat olmak üzere 16 saat süreyle reaksiyona sokuldu. 8. saat sonunda alınan örnek ve 16. saat sonundaki ürün, soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Yaklaşık %20 PET hidroliz ürünü içeren bu reçinelerin ve 16 saatlik reaksiyon ürününün 120°C'da 15 dakika süreyle hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilen reçinenin IR spektrumları Şekil 4.10 ve 4.11'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **Deneme (21)**

94g Fenol (1mol), 123g paraformaldehit (%95'lik) (1.51 mol), 12.94g PET ve toplam şarjın %1'i olacak şekilde 0.994g çinko asetat reaktöre yüklendi. Yaklaşık yarım saat içinde 80°C'a ulaşıldı. Bu sıcaklıkta formaldehit %1'de sabit kalana kadar reaksiyona devam edildi. Takiben vakumda su ve formaldehit fazlası giderildi. Reaksiyon bitiminde Resol formülasyonunda hazırlanan ve yaklaşık %11 PET içeren bu reçine soğuk bir yüzeye dökülerek donduruldu ve öğütüldü. Bu reçinenin IR spektrumu Şekil 4.12'de ve kalıplanmış parçanın özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

### **3.2. Poliüretan Ara Ürünlerin ve Filmlerin Elde Edildiği Denemeler**

Yapılan ön denemelerden birinde 25g PET, 50g TDI ve 0.01g dibutilkalay dilaurat ile 170°C'da azot akımında reaksiyona sokulmuş, aşırı viskozite artışı nedeniyle reaksiyon durdurulmuş ve ürün sikloheksanon içinde çözünebilmiştir.

Bir diğer denemede 5g PET, 10g TDI ve 0.01g dibutilkalay dilaurat, 25 ml sikloheksanon ile reflüks altında 3.5 saat reaksiyona sokulmuş, aşırı viskozite artışı nedeniyle reaksiyon durdurulmuştur. Ürün için uygun çözücü bulunamamıştır.

Yine 5g PET, 20g TDI ve 0.005g dibutilkalay dilaurat ile 150°C'da 5.5 saat reaksiyona sokulmuş, aşırı viskozite artışı nedeniyle reaksiyon durdurulmuştur.

Bir başka denemede ise 3g PET, 20g TDI ve 0.014g dibutilkalay dilaurat ile 95°C'da 5 saat reaksiyona sokulmuş, daha sonra sıcaklık 160°C'a çıkarılmış ve bu sıcaklıkta meydana gelen aşırı viskozite artışı nedeniyle reaksiyon durdurulmuştur.

Yine 3g PET, 1.5g TDI, 0.014g dibutilkalay dilaurat, 15ml ksilen ile 110°C'dan 195°C'a kadar kademeli sıcaklık artışı ile yapılan denemede aşırı reflüks nedeniyle çalışmanın zorlaştığı görülmüş ve reaksiyonların basınç altında yapılmasının daha uygun olacağı tespit edilerek daha sonraki denemelerde otoklav kullanılmıştır.

### **Deneme ( 22)**

Otoklava 50g PET, 25g TDI, 250 ml ksilen yüklendi. Katalizör olarak PET'in %0.2'si oranında dibutylkalay dilaurat ilave edildi. Reaksiyona 200°C'da 4 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıldı. Bu üründen alınan 1g örnek içerisine 2g 1,4-butandiol, 0.01 ml dibutylkalay dilaurat ilave edilerek 170°C'da homojen hale getirildi. Daha sonra içine 0.0212g pirogallol ve 4.06g TDI ilave edilerek, 16.56g metiletil ketonla %30 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

### **Deneme (23)**

Otoklava 50g PET, 25g TDI, 250 ml ksilen yüklendi. Katalizör olarak PET'in %0.2'si oranında dibutylkalay dilaurat ilave edildi. Reaksiyona 220°C'da 4 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıldı. Bu üründen alınan 1g örnek içerisine 2g 1,4-butandiol, 0.01 ml dibutylkalay dilaurat ilave edilerek 170°C'da homojen hale getirildi. Daha sonra içine 0.0212g pirogallol ve 4.06g TDI ilave edilerek, 16.56g metiletil ketonla %30 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildi. Aynı işlem bir de 1g örnek, 1g 1,4-butandiol ve 1g örnek, 2g 1,6-hekzandiol için tekrarlandı. Test sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

### **Deneme (24)**

Otoklava 50g PET, 25g TDI, 250 ml ksilen yüklendi. Katalizör olarak PET'in %0.2'si oranında dibutylkalay dilaurat ilave edildi. Reaksiyona 245°C'da 3 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıldı. Katı fazda izosiyanat %0.118 olarak bulundu. Bu üründen alınan 1g örnek içerisine 2g 1,4-butandiol, 0.01 ml dibutylkalay dilaurat ilave edilerek 170°C'da homojen hale getirildi. Daha sonra içine 0.0212g pirogallol ve 4.06g TDI ilave edilerek, 16.56g metiletil ketonla %30 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm

boyutlarındaki cam plaka üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

#### **Deneme (25)**

Otoklava 50g PET, 12.5g TDI, 250 ml ksilen yüklendi. Katalizör olarak PET'in %0.2'si oranında dibutilkalay dilaurat ilave edildi. Reaksiyona 220°C'da 4 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıldı. Bu üründen alınan 0.25g örnek içerisine 0.25g 1,4-butandiol, 0.01 ml dibutilkalay dilaurat ilave edilerek 150°C'da homojen hale getirildi. Daha sonra içine 0.003g pirogallol ve 0.5078g TDI ilave edilerek, 2.383g metiletil ketonla %30 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildi. Aynı işlem 0.1772g örnek, 0.3544g 1,4-butandiol için tekrarlandı. Test sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

#### **Deneme (26)**

Otoklava 50g PET, 6.25g TDI, 250 ml ksilen yüklendi. Katalizör olarak PET'in %0.2'si oranında dibutilkalay dilaurat ilave edildi. Reaksiyona 220°C'da 4 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrıldı. Bu üründen alınan 0.25g örnek içerisine 0.25g 1,4-butandiol, 0.01 ml dibutilkalay dilaurat ilave edilerek 150°C'da homojen hale getirildi. Daha sonra içine 0.003g pirogallol ve 0.5078g TDI ilave edilerek, 2.383g metiletil ketonla %30 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildi. Aynı işlem 0.3822g örnek, 0.7644g 1,4-butandiol için tekrarlandı. Test sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

#### **Deneme (27)**

2g 1,4-butandiol, 4.06g TDI, 0.01 ml dibutilkalay dilaurat, 0.0182g pirogallol karıştırıldı. 14.2g metiletil ketonla %30 katı madde olacak şekilde seyreltilip, 10x15 cm



boyutlarındaki cam plaka üzerine 100µ'luk aplikatörle film çekildi. Test sonuçları Tablo 4.3'de gösterilmiştir.



## IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu araştırmada daha önce ele alınmamış olan fenolik reçine/PET veya fenolik reçine/PET hidroliz ara ürünü karışımları hazırlanarak veya bunlar arasında reaksiyon gerçekleştirilmeye çalışılıp bunlardan da kalıplar hazırlanarak bunların mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın diğer bir bölümünde ise yine daha önce denenmemiş PET/Toluen 2,4-düzosiyanat (TDİ) arasındaki reaksiyonlarla yeni ara ürünler hazırlanmış ve bunlardan poliüretan bazlı yüzey örtü filmleri hazırlanarak bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

Fenolik reçinelerle ilgili çalışmalarda diğer polimerlerle ve ara ürünlerle reaksiyona girmeye daha yatkın olması nedeniyle <sup>82,84</sup> “yüksek orto” Novolak rastgele Novolak ve Resol türünde üç tip reçine hazırlanmış, PET bazen fenolik reçinenin oluşumu esnasında bazen de hazırlanmış reçinelere ilave edilmiştir. Reçine oluşumu esnasında ilavede PET'in fenol içerisindeki çözünürlüğü ortamdaki su miktarına bağlı olduğundan genellikle bu tiplerin üretiminde formaldehit çözeltileri yerine paraformaldehit tercih edilmiştir. Bazı PET/Novolak karışımları ise çinko asetat katalizörlüğünde 200-225°C'larda reaksiyona sokulmaya çalışılmıştır. Elde edilen reçineler Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi ile (FTIR) karakterize edilmiş, bazı durumlarda heksametilen tetramin (HMT) ile reaksiyona sokularak karışıt bağlanma sağlanmıştır. 150°C'da heksametilen tetraminle reaksiyonda absorpsiyon tepelerinin yaygınlaşmasının oluşabilecek yeni tepeleri örtebileceği düşünülerek çoğu durumda 120°C'da kısmi karışıt bağlanma tercih edilmiş ancak bazen de 150°C'da tam karışıt bağlanma gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen karışım veya reaksiyon ürünü reçineler toz haline getirilerek odun tozu ve katkılarla karıştırılarak standart kalıplar basılmış ve bunların basınç dayanımları, elastiklik modülleri, sertlikleri ve kırılma anına kadar büzölmeleri belirlenmiştir. Ayrıca fenolik reçinelerden hazırlanan kalıplama tozu karışımlarına PET tozu ilavesinin etkileri ve odun tozu kullanılmaksızın sadece PET ve reçinelerden hazırlanan kalıpların mekanik özellikleri de incelenmiştir.

TDİ ile PET arasındaki reaksiyonlar ise yapılan bir seri ön denemenin ışığında 200-245°C'da ve değişik oranlarda otoklav içerisinde ksilenli ortamda yürütölmüş ve elde edilen ara

ürünler dioller içerisinde çözülerek, tekrar TDİ ile çözücü içerisinde karıştırılarak poliüretan filmler hazırlanmış ve bunların sertlikleri, adhezyonları ve darbe dayanımları incelenmiştir.

#### **4.1. PET'in Fenol İçinde Hidrolizi**

Bu çalışmada PET ilk defa başından itibaren homogen ortamda fenol içerisinde hidroliz edilerek ara ürün elde edilmiştir. Daha önce benzer şartlarda ancak ksilen içerisinde hidroliz denenmiş, benzer şekilde elde edilen ara ürün suda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonlarına ayrılarak hidroksil ve asit indisleri belirlenmiştir.

Bu iki çalışma karşılaştırıldığında suda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonların oranlarının hemen hemen aynı olduğu, buna karşılık ksilen içerisinde elde edilen ara ürünün suda çözünmeyen fraksiyonunun hidroksil ve asit indislerinin biraz daha yüksek olduğu yani depolimerizasyonun ksilen içerisinde biraz daha fazla ilerlediği anlaşılmıştır. Ancak bir fenolik reçinenin PET ara ürünü ile modifikasyonu söz konusu olduğunda depolimerizasyonu takiben ayırma ve saflaştırma gerektirmeden aynı reaktöre aldehit ilavesiyle reçinenin doğrudan üretilebilmesine imkan tanınması açısından fenol içerisinde hidrolizin getirdiği avantaj açıktır. Suda çözünmeyen fraksiyonun ve bundan hazırlanan fenolik reçinenin IR spektrumları bölüm 4.2.1.'de ve bu reçineden hazırlanan kalıpların özellikleri de bölüm 4.2.2.'de verilmiştir.

#### **4.2. PET ile Fenolik Reçinelerden Elde Edilen Ürünler ve Kullanımı**

##### **4.2.1. IR Spektrumları**

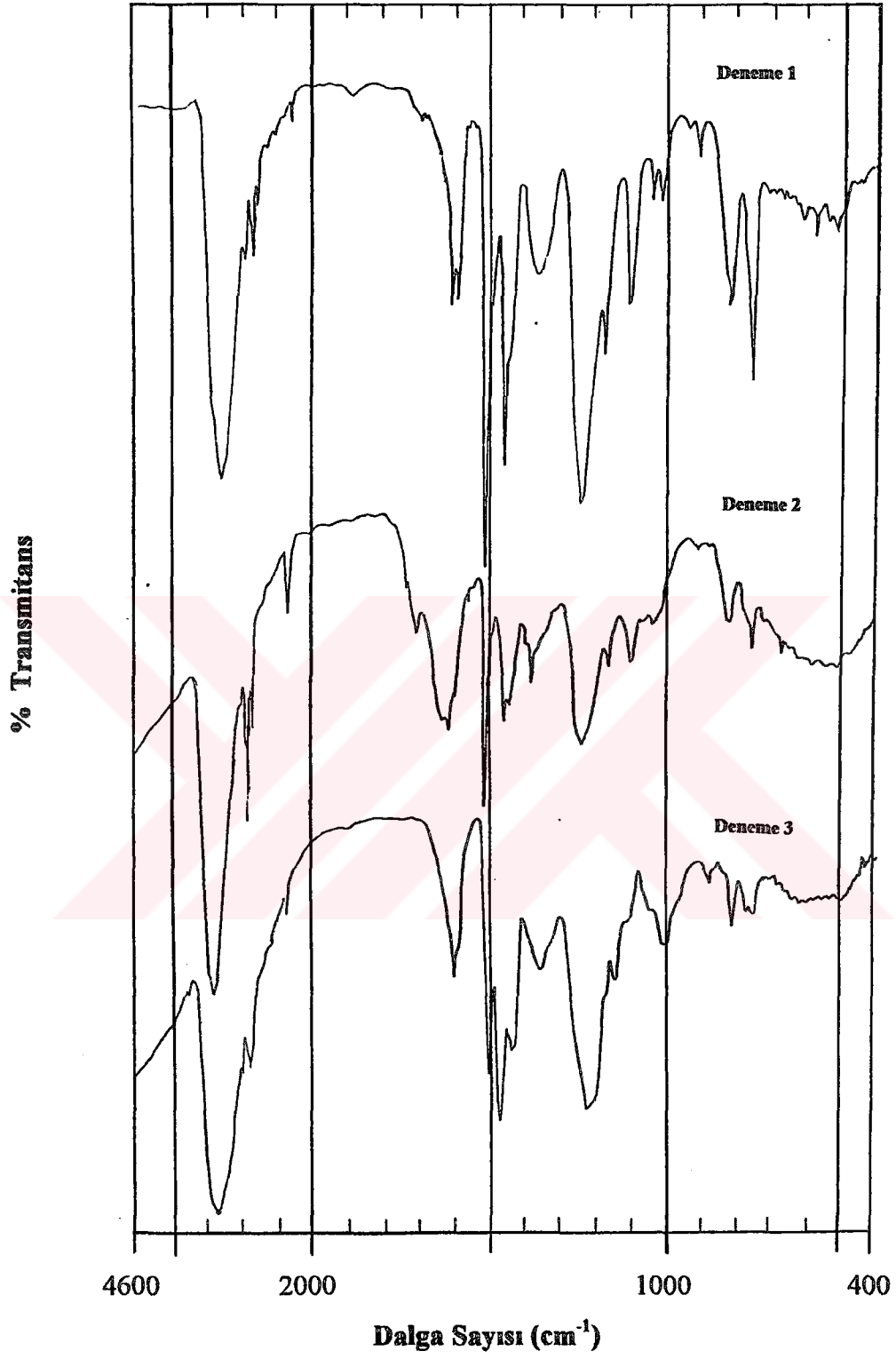
Deneme 1 ürünü fenolik reçinenin (Novolak I) IR spektrumunda (Şekil 4.1) beklenen karakteristik bantlar yer almaktadır<sup>85,86</sup>.  $2000\text{cm}^{-1}$  'in üzerindeki dalga sayılarında  $3320\text{cm}^{-1}$  civarında hidroksimetil grubundaki ve fenoldeki hidroksil gruplarından ileri gelen şiddetli absorpsiyon tepesi,  $2900$  ve  $2950\text{cm}^{-1}$  civarlarında metilen grubuna ait ufak tepeler bulunmaktadır. Takiben  $1612$  ve  $1585\text{cm}^{-1}$  'de aromatik C=C bağının gerilme titreşimine ait çift tepe,  $1510$  ve  $1450\text{cm}^{-1}$  civarında ise C-H bağına ait düzlem içi titreşim keskin tepeleri yer almaktadır.  $1360\text{cm}^{-1}$ 'de de maksimum veren yaygın tepe, hidroksimetil grubundaki hidroksil

gruplarının deformasyon titreşiminden ileri gelmektedir, ayrıca yaygın olmasa da 1,2,6 sübstitüsyonunun hakim olduğunu, yani yüksek orto türü bir novalak olduğunu göstermektedir. Hem yaygın hem şiddetli olan  $1235\text{cm}^{-1}$ 'deki fenolik hidroksil tepesini hemen takiben  $1190\text{cm}^{-1}$ 'de, daha düşük şiddette, aynı nedenle ortaya çıkan keskin bir tepe  $1010$  ve  $1040\text{cm}^{-1}$ 'deki çift tepe yine fenolik hidroksil, hidroksimetil hidroksili ve C-O grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $900$  ve  $940\text{cm}^{-1}$ 'deki biri oldukça ufak, çift tepe ise yine 1,2,6 sübstitüsyonunun hakim olduğu durumlarda polimerde bulunan aromatik halkalardaki az miktardaki para sübstitüentinden ileri gelmektedir.  $825\text{cm}^{-1}$ 'deki omuzlu tepe ise daha ziyade para sübstitüentinden kaynaklanmakta ve  $755\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin tepe ise 1,2,6 sübstitüsyonu hakimiyetini açıkça göstermektedir.

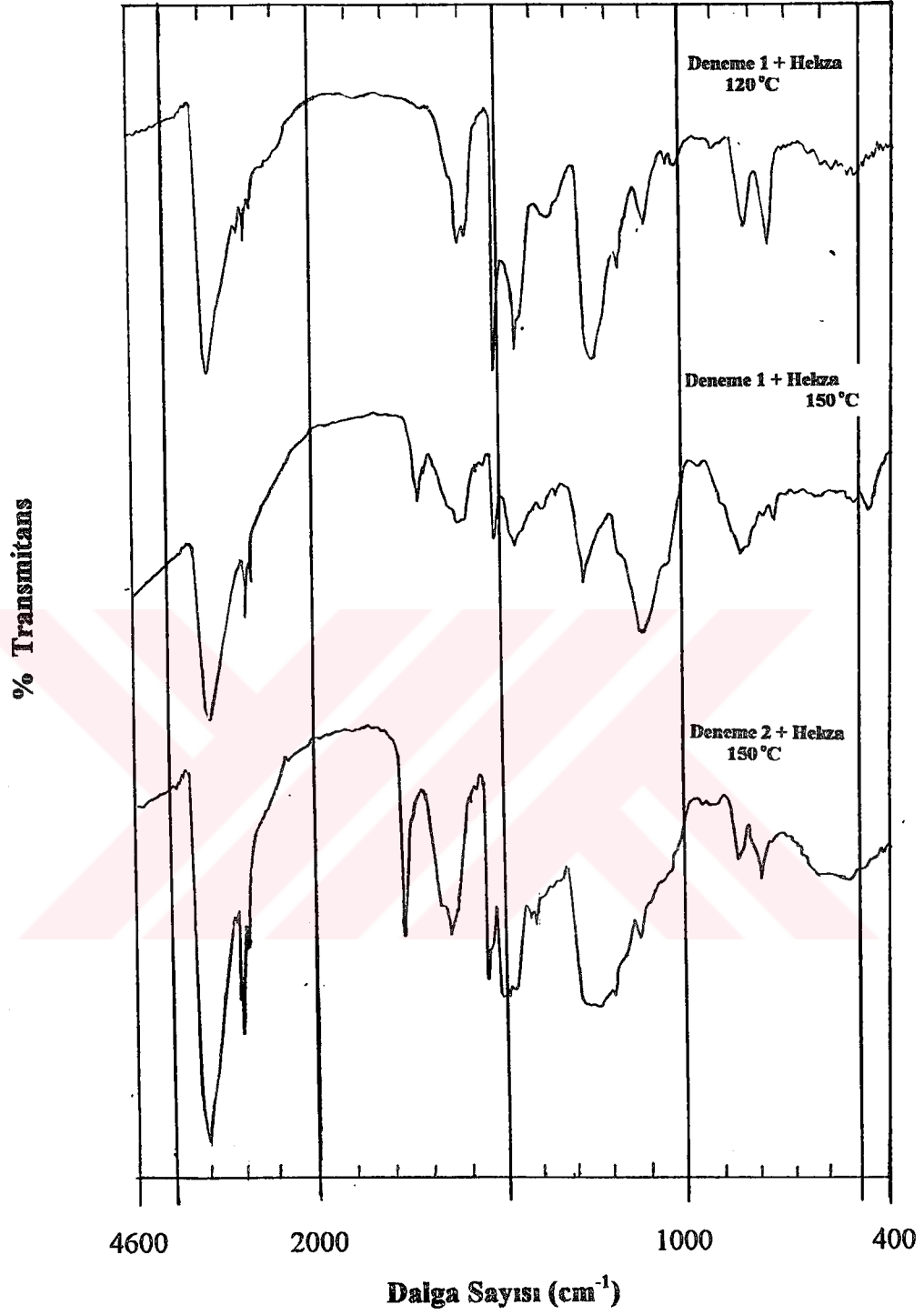
Deneme 2 ürünü fenolik reçinenin (Novolak II) IR spektrumunda ise (Şekil 4.1) Novolak I'den farklı olarak  $1360\text{cm}^{-1}$ 'deki tepenin daha keskin ve dar olarak  $1380\text{cm}^{-1}$  civarında olduğu,  $1020\text{cm}^{-1}$ 'deki tepenin kaybolduğu,  $825$  ve  $755\text{cm}^{-1}$ 'deki tepelerin ise şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca  $1710\text{cm}^{-1}$  civarında kinoid yapıya ilişkin ufak bir tepe de bulunmaktadır<sup>87</sup>.

Novolak I heksametilen tetramin ile  $120^\circ\text{C}$  da reaksiyona sokulduğunda (Şekil 4.2)  $1612\text{cm}^{-1}$ 'deki çift tepe daha genişlemekte,  $1010$ ,  $1040$  ve  $1360\text{cm}^{-1}$ 'deki metilol gruplarından ileri gelen tepelere ait absorpsiyonlarda da azalmalar başlamaktadır. Ayrıca karşıt bağlanma nedeniyle de  $900$ ,  $940$  ve  $755\text{cm}^{-1}$ 'deki tepelerin şiddetlerindeki değişimler de açıkça görülmektedir. Novolak I heksametilen tetramin ile  $150^\circ\text{C}$  da reaksiyona sokulduğunda (Şekil 4.2) öncelikle  $1720\text{cm}^{-1}$ 'deki kinoid grubundan ileri gelen tepe bariz bir şekilde ortaya çıkmakta, metilol gruplarına ait  $1010$ ,  $1040$  ve  $1360\text{cm}^{-1}$ 'deki tepelerin şiddetinde önemli azalmalar gözlenmektedir.  $755$ ,  $900$ ,  $940\text{cm}^{-1}$ 'deki orto yapıyı gösteren tepeler de karşıt bağlanma nedeniyle hemen hemen kaybolmaktadır.  $1612\text{cm}^{-1}$ 'de de kelatlaşmış karbonil grupları nedeniyle absorpsiyon arttığından aromatik C=C bağı gerilme tepesi  $120^\circ\text{C}$ 'daki reaksiyon sonucundakine göre önemli derecede genişlemektedir.

Novolak II'nin  $150^\circ\text{C}$ 'da heksametilen tetramin ile reaksiyonu sonucunda ise (Şekil 4.2)  $1730\text{cm}^{-1}$ 'de Novolak I'dekine benzer nedenle, şiddetli bir tepe oluşmakta  $1380\text{cm}^{-1}$ 'deki tepenin şiddetinde ise azalma olmaktadır. Buna karşılık  $755$  ve  $825\text{cm}^{-1}$ 'deki tepelerde önemli bir değişiklik görülmemektedir.



Şekil 4.1. Deneme 1, 2 ve 3'den elde edilen Novolak I, Novolak II ve Resol polimerleri IR spektrumları.



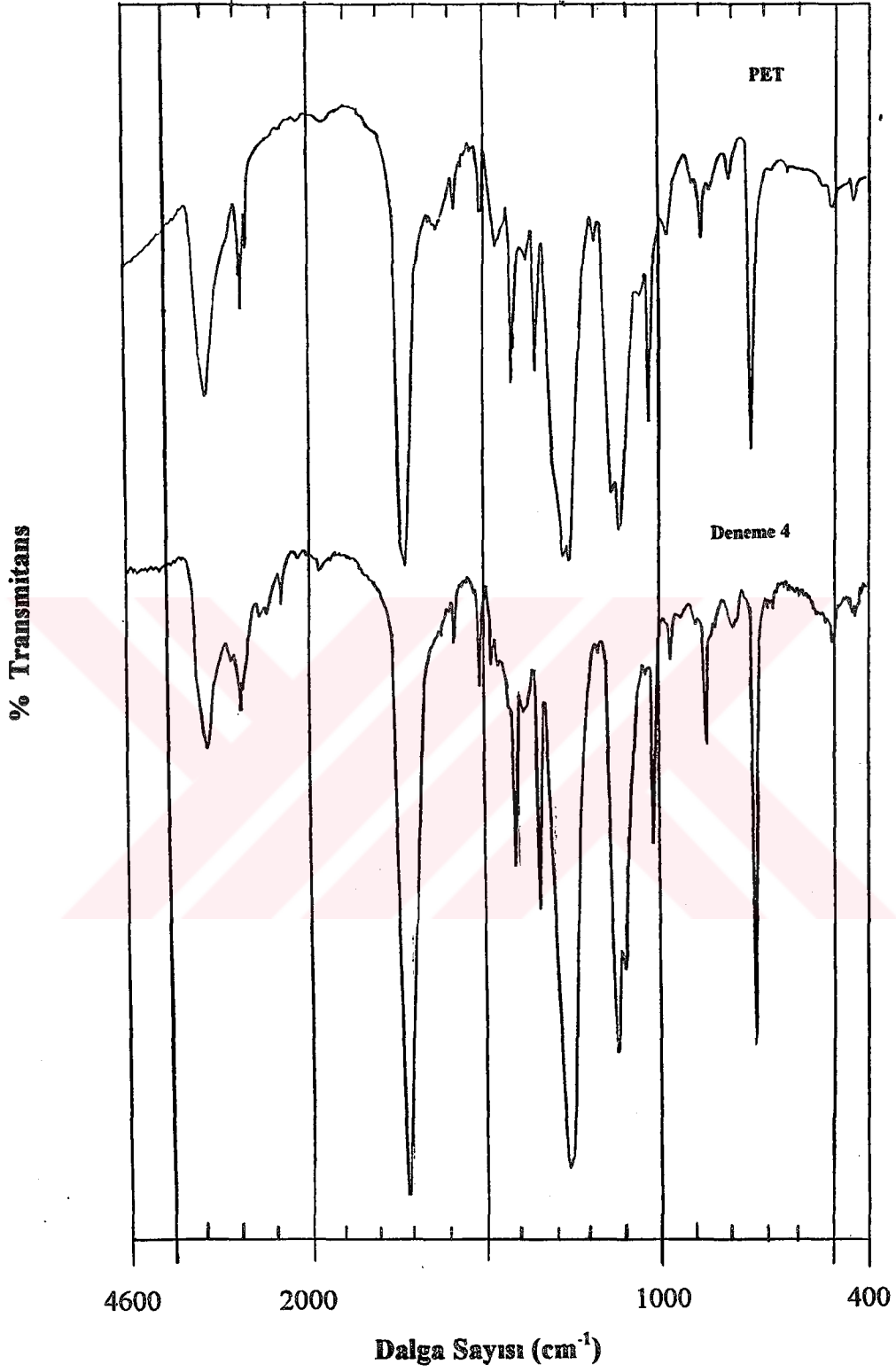
**Şekil 4.2.** Deneme 1'den elde edilen Novolak I polimerinin 120 ve 150°C'da, Deneme 2'den elde edilen Novolak II polimerinin 150°C'da hekza ile reaksiyon ürünleri IR spektrumları .

Deneme 3 ürünü Resol'ün IR spektrumunda (Şekil 4.1) Novolaktan farklı olarak  $1480\text{cm}^{-1}$ 'de 1,2,3,5 ve başlıca 1,2,3 süstitüsyonlarını içeren aromatik halkaya ait keskin tepe<sup>86</sup>,  $1060\text{cm}^{-1}$  civarında dimetilen eter bağlarına ait bir omuz,  $1000\text{cm}^{-1}$ 'de hidroksimetil gruplarından kaynaklanan geniş bir tepe,  $885\text{cm}^{-1}$ 'de ise 1,2,3,5 süstitüsyonuna ait ufak bir tepe yer almakta, orto süstitüsyonuna ait tepeler de görülmemektedir.

PET'in IR spektrumunda (Şekil 4.3)  $3430\text{cm}^{-1}$  civarında gerek içerdği nem ve gerekse C=O grubundan ileri gelen ana tepe,  $2960$  ve  $2900\text{cm}^{-1}$  civarlarında  $-\text{CH}_2-$  grubu gerilme titreşimi tepeleri,  $1725\text{cm}^{-1}$  civarında C=O grubu gerilme titreşimi ana keskin tepesi bulunmaktadır.  $1585$  ve  $1508\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik çifte bağ gerilme titreşimine ait ufak tepeler,  $1457\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_2-$  bükülme titreşim tepesi,  $1410\text{cm}^{-1}$  civarında ise fenil grubundaki C-C bağının düzlem içi gerilme titreşimi tepesi,  $1346\text{cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait simetrik deformasyon tepesi yer almaktadır.  $1247$  ve  $1269\text{cm}^{-1}$ 'de ise yapıdaki ester bağlarına ait gerilme titreşim tepeleri,  $1120$  ve  $1098\text{cm}^{-1}$ 'de ise fenil grubundaki C-C gerilmesine ve 1,4 süstitüsyonuna ait ikili tepeler,  $1020\text{cm}^{-1}$ 'de ise aromatik halkadaki deformasyon titreşimine ait tepe,  $973\text{cm}^{-1}$  civarında  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki karbonil gerilme titreşimine ait küçük tepe,  $871$ ,  $800$  ve en şiddetlisi de  $730\text{cm}^{-1}$  civarlarında olmak üzere aromatik halkadaki C-H düzlem dışı deformasyon titreşimine ait tepeler mevcuttur. Bunların tamamı PET'e ait karakteristik tepelerdir<sup>88</sup>.

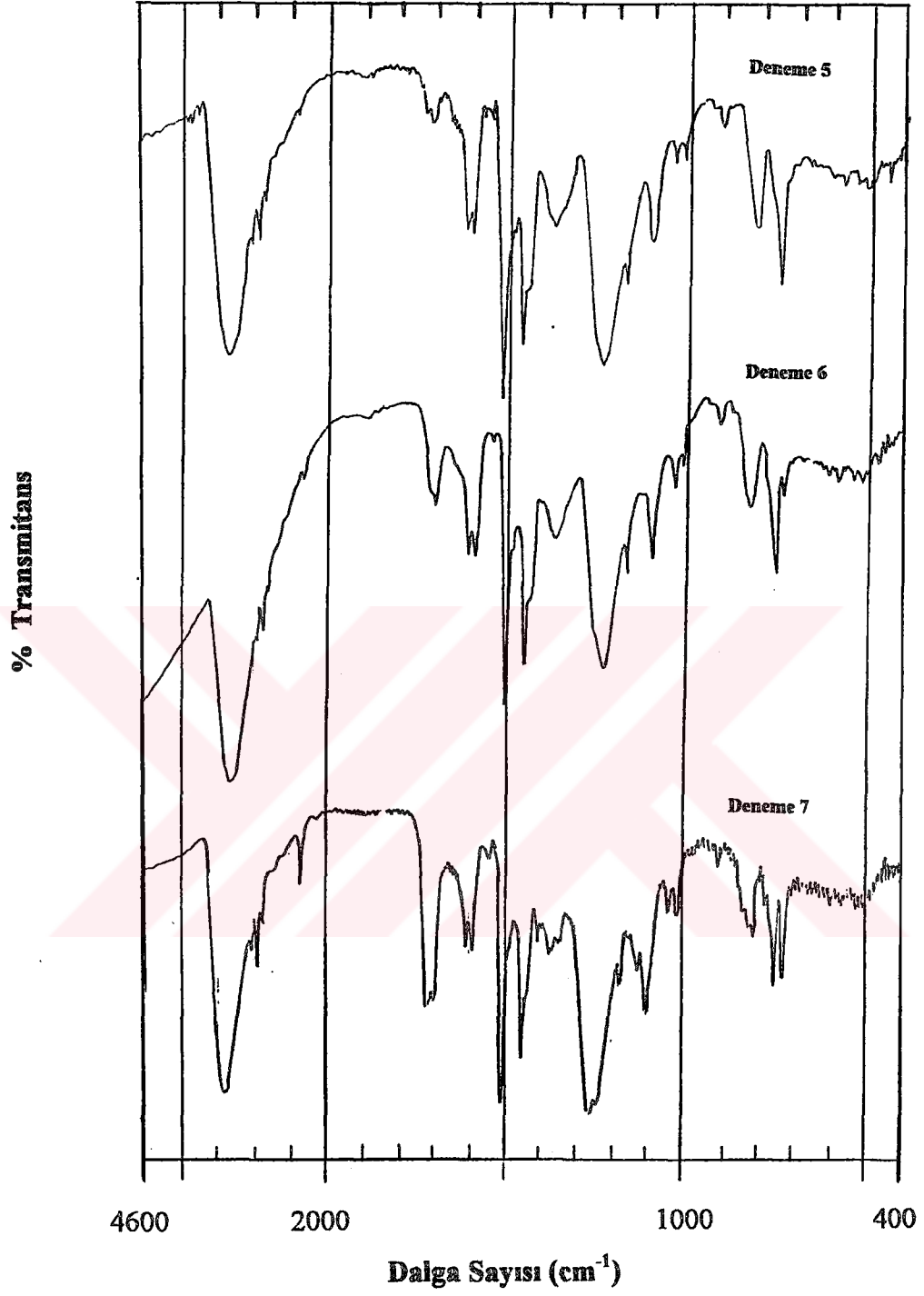
Deneme 4, PET'in hidroliz ürününün, IR spektrumunda ise (Şekil 4.3) beklenildiği gibi PET'inkinden önemli farklar bulunmamaktadır. Ancak oligomerik yapıya işaret eden  $2650$ ,  $2540\text{cm}^{-1}$ 'de ufak tepeler belirmekte,  $978\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe ise barizleşip keskinleşmektedir<sup>89</sup>.

Şekil 4.4'de ise Deneme 5-7 ürünü %3, %10 ve %18 PET içeren Novolak I karışımlarının IR spektrumları verilmiştir. PET ile Novolak'ın temel tepeleri birbirlerine çok yakın olduğundan %3 PET içeren örnekte tek bariz fark PET'in  $1725\text{cm}^{-1}$  tepesinin gözükmeye başlamasıdır. %10 PET içeren örnekte ise  $1725\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe biraz büyümekte, PET'in karakteristik tepelerinden olan  $730\text{cm}^{-1}$  civarındaki tepe de gözükmektedir. %18 PET içeren örnekte ise PET'e ait  $1725\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe daha da şiddetlenmekte,  $1414$  ve  $1346\text{cm}^{-1}$ 'deki tepeler görülebilmekte, ayrıca  $1100\text{cm}^{-1}$  'deki tepenin hemen yanında  $1120\text{cm}^{-1}$ 'de ufak PET tepesi yer almaktadır.  $1020\text{cm}^{-1}$  tepesi de görülebilir hale gelmektedir.  $730\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe de oldukça büyümektedir.



Şekil 4.3. PET ve Deneme 4'den elde edilen PET hidroliz ara ürünü IR spektrumları.





**Şekil 4.4.** Deneme 5, 6 ve 7'den elde edilen %3, 10 ve 18 PET içeren Novolak I/PET karışımları IR spektrumları.

%3 PET içeren Novolak I/PET karışımının (Deneme 5) hekzametilen tetramin ile 120°C'da reaksiyon ürününün IR spektrumunda (Şekil 4.5) ise aynı sıcaklıkta reaksiyona sokulmuş saf Novolaktan 1725cm<sup>-1</sup>'deki ufak tepe haricinde önemli bir fark bulunmamaktadır.

%18 PET içeren Novolak I/PET karışımının (Deneme 7) 120°C'da hekzametilen tetramin ile reaksiyon ürünü IR spektrumunda (Şekil 4.5) reaksiyona girmemiş karışıminkinden önemli bir fark gözlenmemektedir.

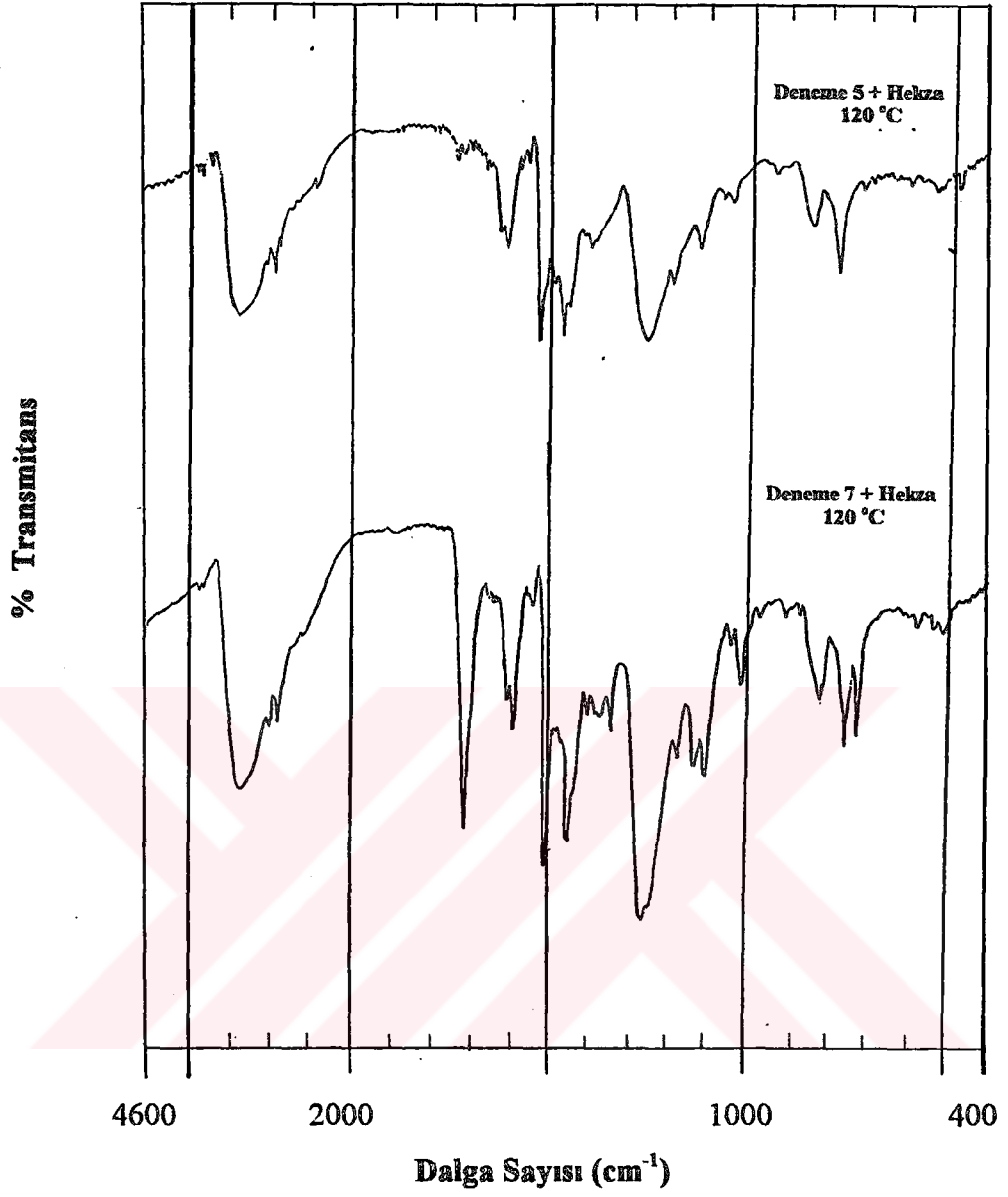
%35 PET içeren Novolak II/PET karışımının (Şekil 4.6) IR spektrumunda PET'e ait 725, 1414, 1346 cm<sup>-1</sup> tepeleri belirgin olarak görülmektedir. 1250cm<sup>-1</sup> ve 1100cm<sup>-1</sup> civarındaki tepelerin şiddeti, PET'ten dolayı artmakta, 1021, 870 ve 730cm<sup>-1</sup>'deki tepeler de bariz olarak ortaya çıkmaktadır.

150°C'da hekzametilen tetramin ile reaksiyon ürünü spektrumu ile (Şekil 4.6) aynı sıcaklıkta hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmuş Novolak II'nin spektrumu karşılaştırıldığında(Şekil 4.12), 1730cm<sup>-1</sup> civarında fenolik reçinenin kinoid yapı tepesi ile PET'in karbonil grubu tepesinin birleşmesinin bu tepenin şiddetini artırdığı, buna karşılık 755cm<sup>-1</sup>'deki 1,2,6 sübstitüsyon tepesinin de karşıt bağlanma artışı ile hemen hemen yok olduğu anlaşılmaktadır.

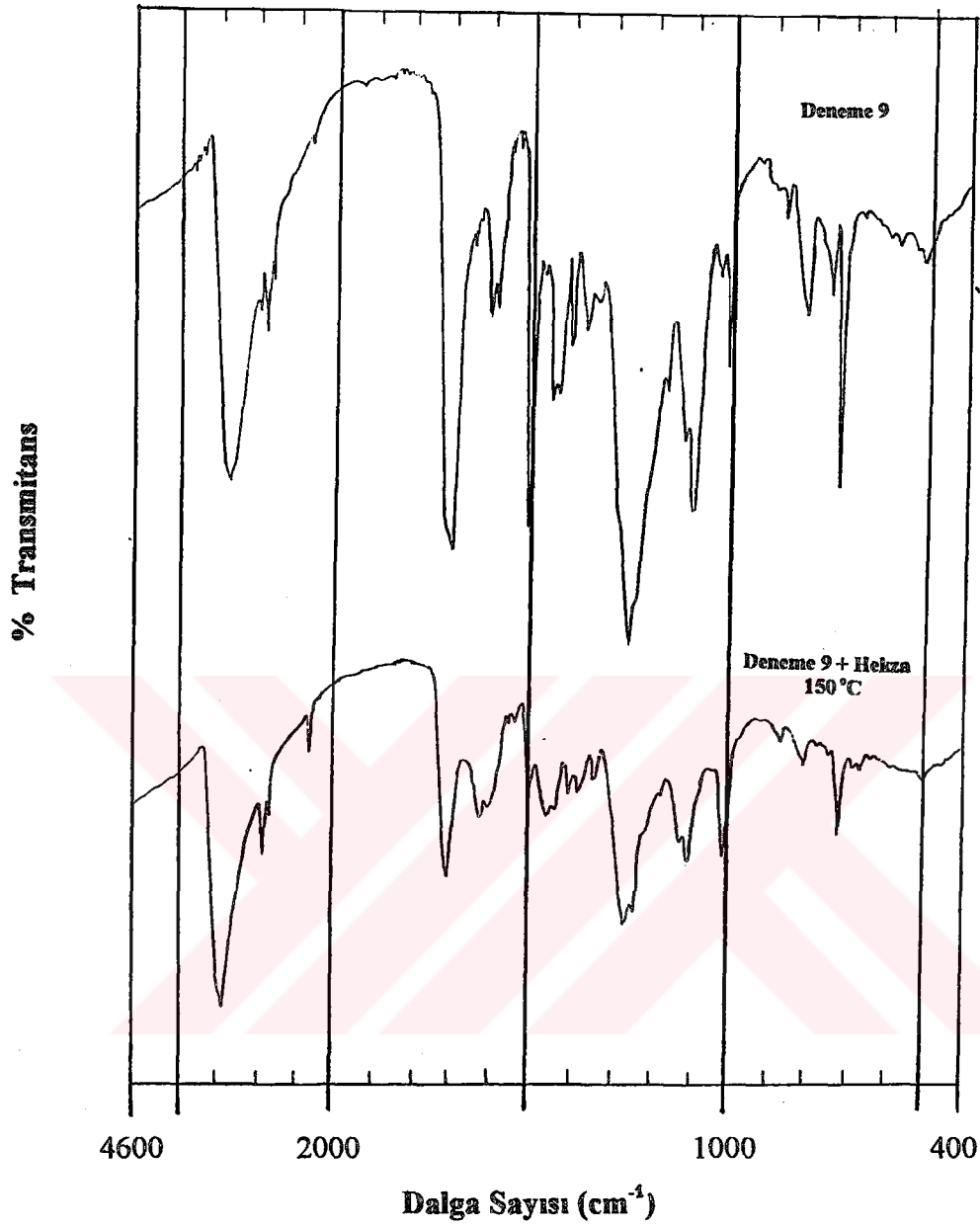
Novolak I'e çinko asetat ilavesiyle (Deneme 10) spektrumda (Şekil 4.7) temel değişiklik olarak çinko ile fenolik hidroksilin verdiği kompleks nedeniyle<sup>90</sup> 1710cm<sup>-1</sup>'de bir tepe belirlemekte ve takiben hekzametilen tetramin ile 120°C'da reaksiyona sokulduğunda yok olmaktadır (Şekil 4.7).

Çinko asetatla 16 saat reaksiyon sonucunda (Deneme 11) aynı tepe mevcut olup, keza hekzametilen tetramin ile 120°C reaksiyonu sonucunda (Şekil 4.7) yok olmaktadır. Ancak bu durumda 1000cm<sup>-1</sup>'de orta boyda bir tepe oluşmaktadır. Bu muhtemelen bu sıcaklıkta bozunmadan kalan hekzametilen tetraminden ileri gelmektedir<sup>91</sup>.

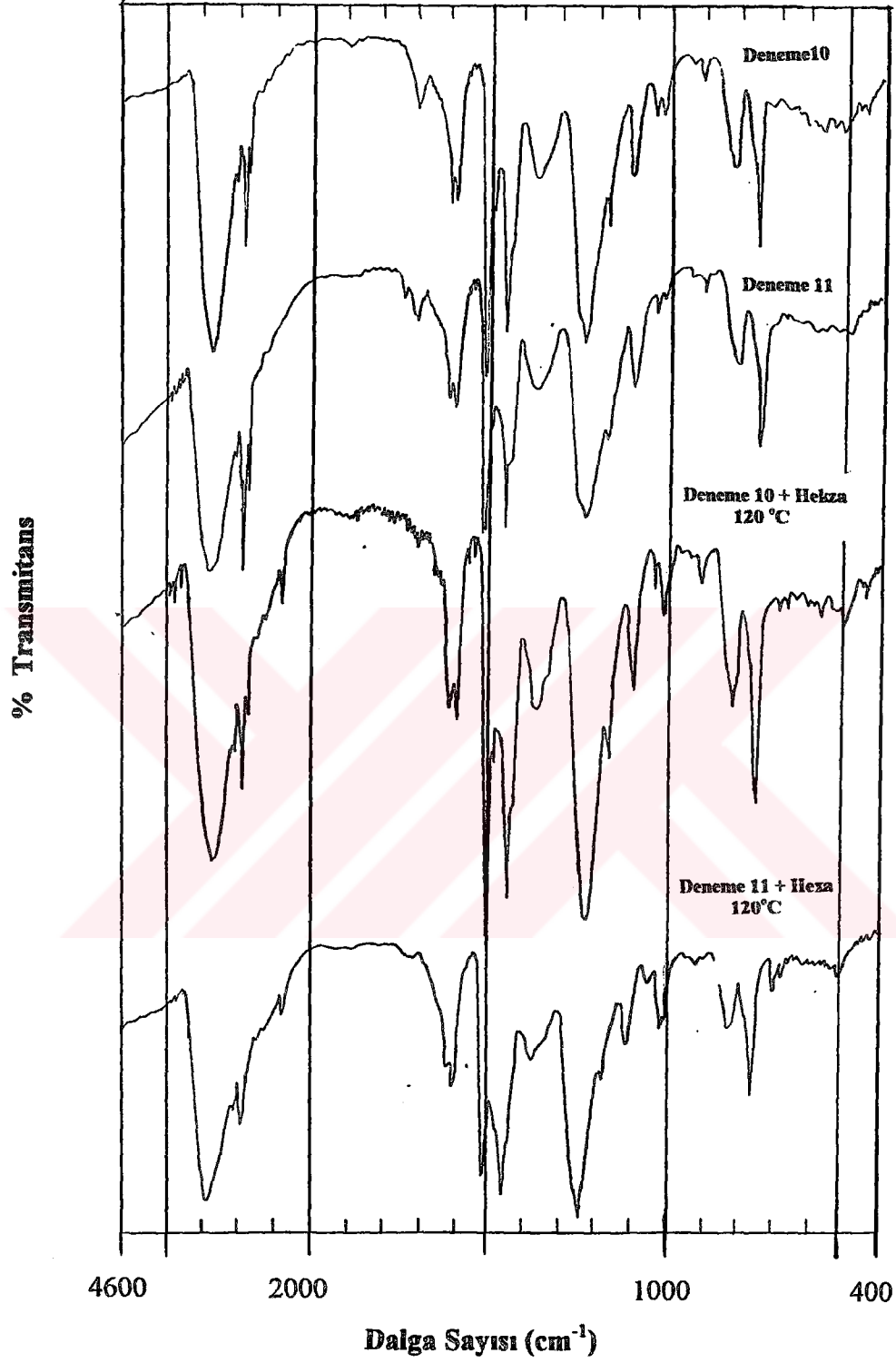
Şekil 4.8'de %4, %10 ve %14 PET içeren karışımların 16 saatlik reaksiyon ürünleri spektrumları (Deneme 13,15,17) verilmiştir. Bunlarda hemen hemen tüm tepeler daha önce verilen karışım spektrumlarına paralel olarak yer almakta, ancak %10 PET içeren reaksiyon ürününün de bariz, %14 PET içerende daha ufak olmak, üzere 1565cm<sup>-1</sup>'de bir tepe yer almaktadır. Şekil 4.9'da verilen aynı reaksiyon ürünlerinin hekzametilen tetramin ile karşıt bağlanması sonucunda bu tepe ancak %10 PET içerende gözükmemektedir.



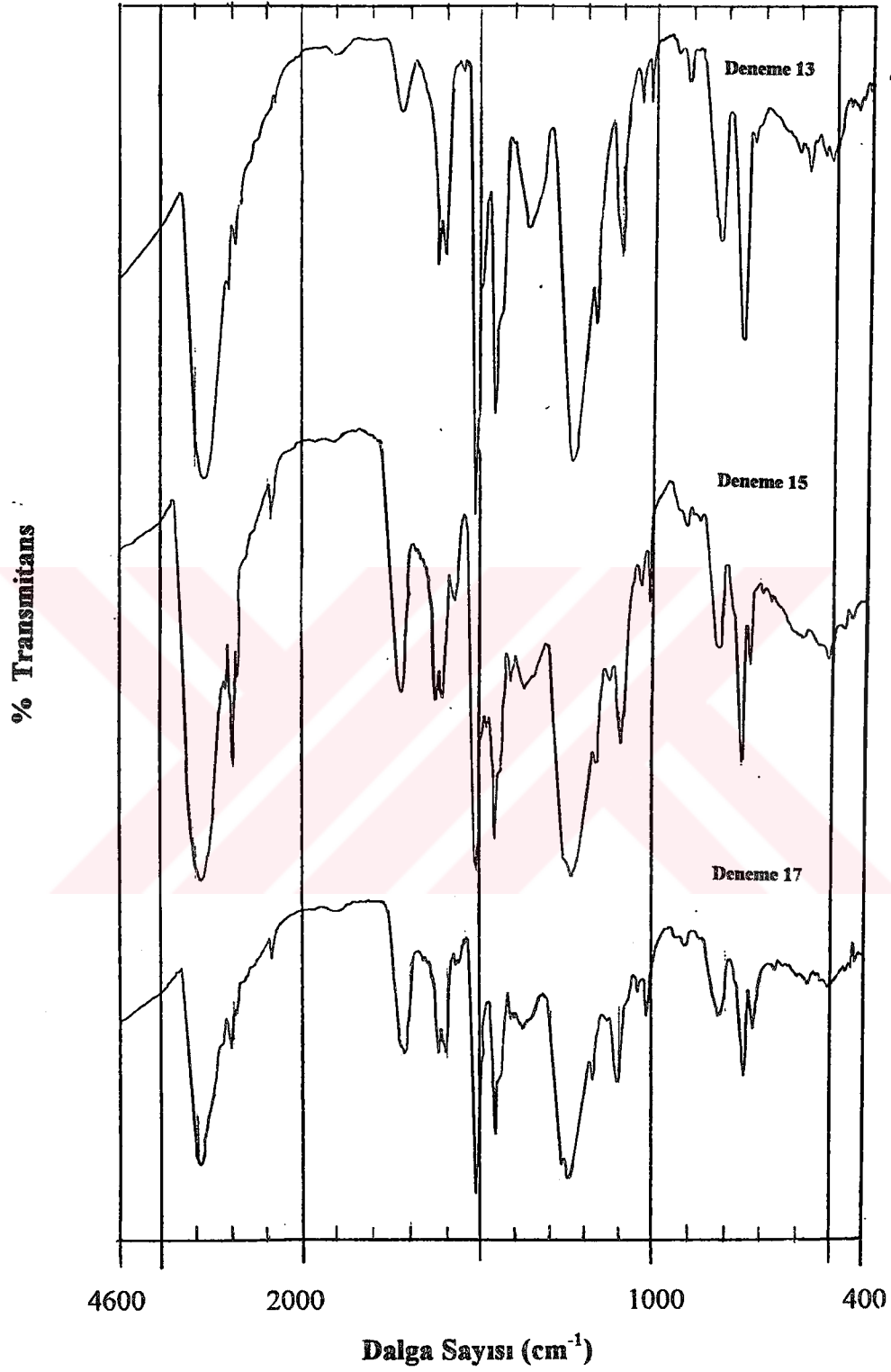
Şekil 4.5. Deneme 5 ve Deneme 7'den elde edilen ürünlerin 120°C'da hekza ile reaksiyon ürünleri IR spektrumları.



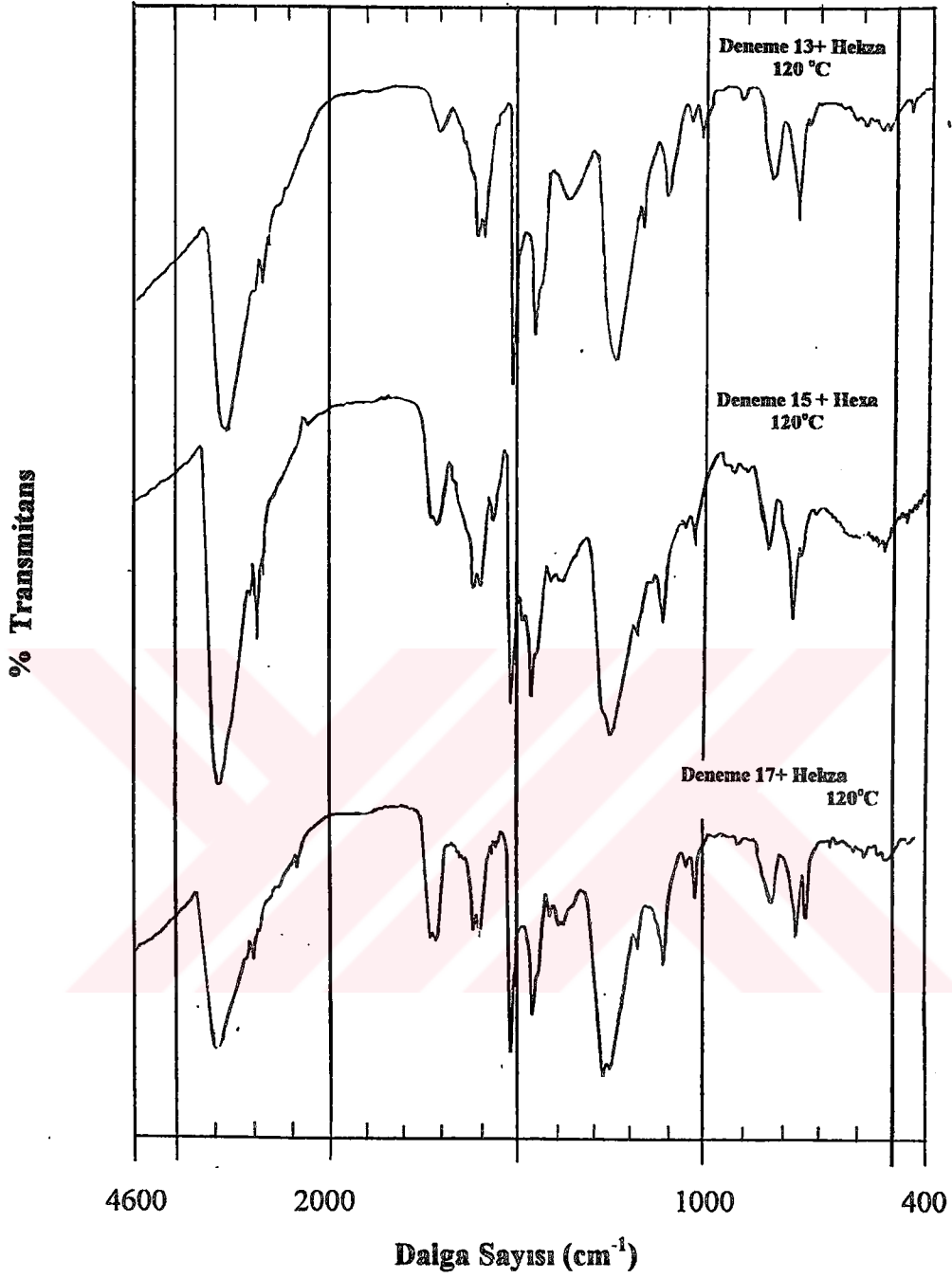
**Şekil 4.6.** Deneme 9'dan elde edilen %35 PET içeren Novolak II/ PET karışımının ve 150°C'da hekza ile reaksiyon ürünü IR spektrumları.



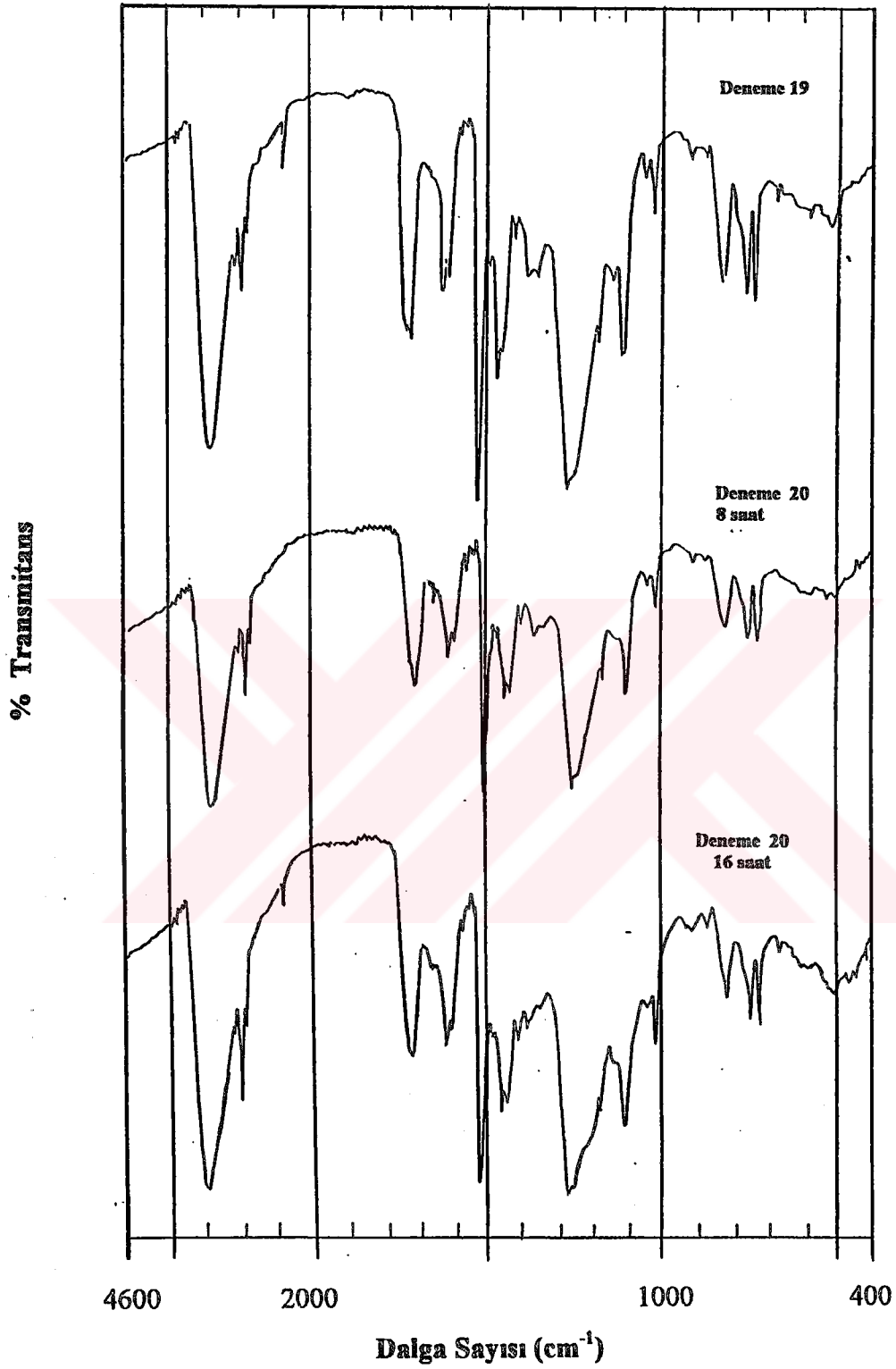
**Şekil 4.7.** Novolak I'e çinko asetat katılmasıyla elde edilen Deneme 10 ürünü, bunun 16 saatlik reaksiyonundan elde edilen Deneme 11 ürünü, bunların 120°C'da hekza ile reaksiyon ürünleri IR spektrumları.



**Şekil 4.8.** Novolak I'e çinko asetat ve %4, 10, 14 PET katılması ve bunların 16 saatlik reaksiyonundan elde edilen Deneme 13, 15 ve 17 ürünleri IR spektrumları.

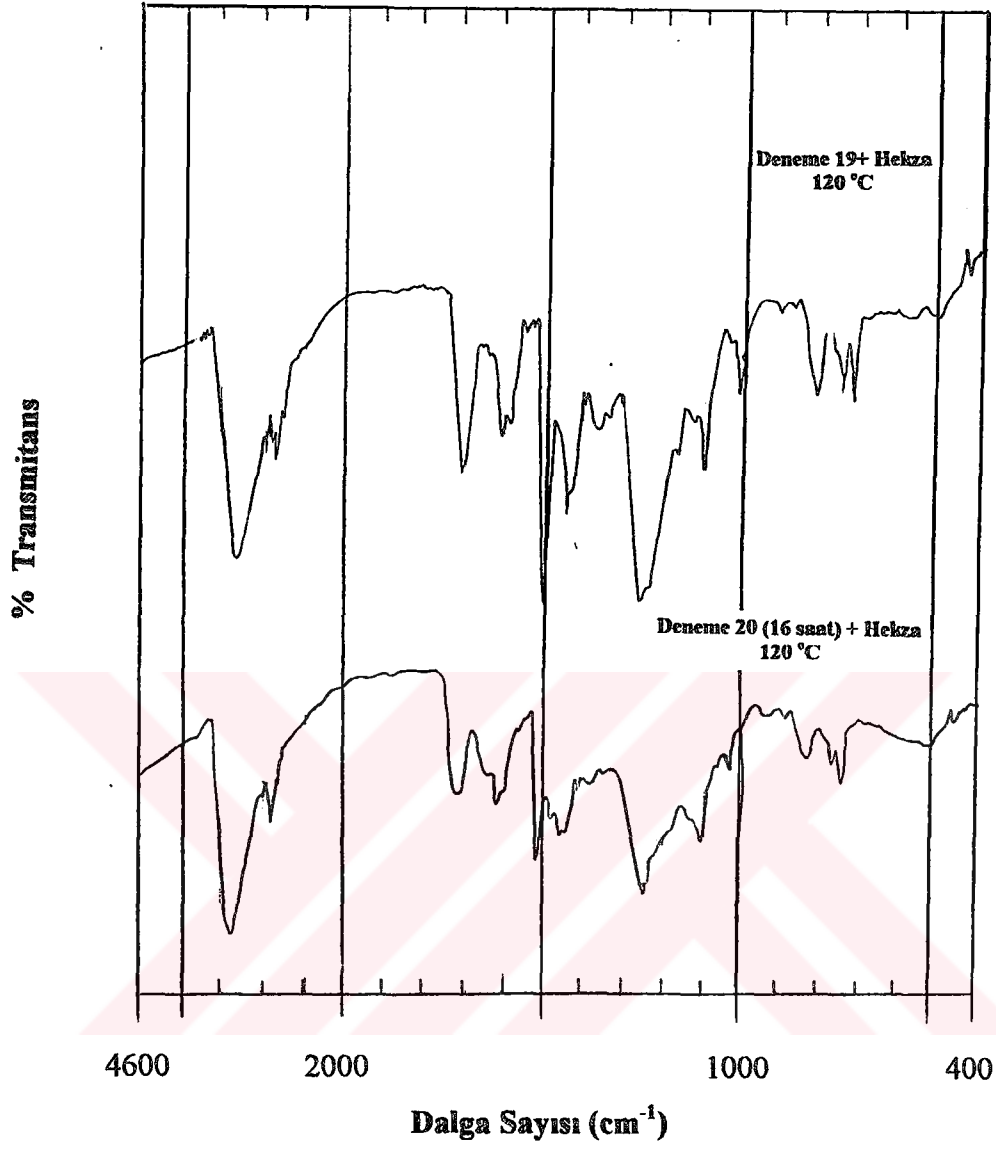


**Şekil 4.9.** Deneme 13, 15 ve 17'den elde edilen ürünlerin 120°C'da hekza ile reaksiyon ürünleri IR spektrumları.

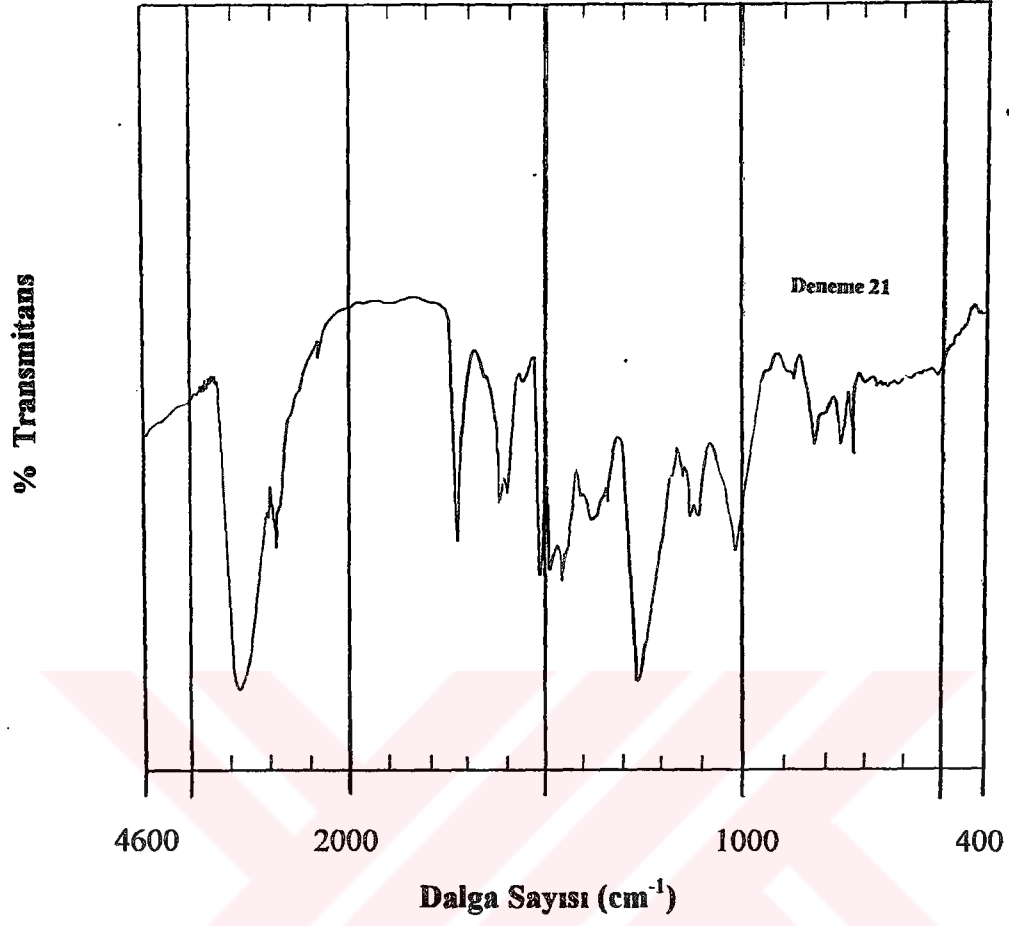


**Şekil 4.10.** % 20 PET hidroliz ara ürünü ile Novolak II bileşiminde hazırlanan Deneme 19 ürünü ve bunun çinko asetat katılmasıyla 8 ve 16 saatlik reaksiyonundan elde edilen Deneme 20 ürünleri IR spektrumları.





**Şekil 4.11.** Deneme 19 ve 20'den elde edilen ürünlerin 120°C'da hekza ile reaksiyon ürünleri IR spektrumları.



Şekil 4.12. % 11 PET ile Resol bileşiminde hazırlanan Deneme 21 ürünü IR spektrumu.

Hidroliz ara ürünü mevcudiyetinde Novolak II oranlarında hazırlanan (Deneme 19) ürünü ve bunun 8 saat ve 16 saat çinko asetat ile reaksiyona sokulması sonucunda elde edilen (Deneme 20) reçinenin IR spektrumları da Şekil 4.10'da verilmiştir.  $1360\text{cm}^{-1}$  civarında metilol gruplarına ait tepenin artan reaksiyon süresi ile ufalması barizdir. Ayrıca Novolak-ara ürün reaksiyonunu gösteren yeni bir tepe bulunmamaktadır. Deneme 19 ve 20 ürünlerinin hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulması sonucunda oluşan ürünlerin IR spektrumları (Şekil 4.11), 16 saat çinko asetatla reaksiyon ürününün  $120^\circ\text{C}$ 'da hekzametilen tetramin ile reaksiyona sokulmuş olmasına rağmen, Novolak II'nin  $150^\circ\text{C}$ 'dakine paralel olarak daha etkin bir şekilde karşıt bağlandığını göstermektedir.

Resolle PET'den hazırlanan Deneme 21 ürününün spektrumu ise Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.1'de verilen saf Resol ile karşılaştırıldığında yine  $1550\text{cm}^{-1}$  civarında PET'de de yer almayan ufak tepe gözlenmektedir.

#### 4.2.2. Reçinelerden Hazırlanan Kalıpların Özellikleri

Bu çalışmada literatürde önerilen sınırlı bir formülasyon esas alınarak çeşitli denemelerde elde edilen fenolik reçinelerle hekzametilen tetramin (HMT), odun tozu ve kalsiyum oksit, stearik asit gibi katkılarla 19 değişik türde kalıplama yapılmıştır. Ayrıca karşılaştırma gayesiyle; a) daha düşük oranda fenolik reçine içeren, b) hiç reçine içermeyen, odun tozu veya PET tozundan hazırlanmış, c) standart kalıplama tozuna PET tozu katılarak hazırlanmış, d) sadece PET tozu ve fenolik reçinelerden hazırlanmış karışımlardan 13 değişik kalıplama yapılmıştır. Elde edilen kalıpların bileşimleri ve mekanik özellikleri Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Deneme 1'de elde edilen yüksek ortalama Novolak I (NI)'den elde edilen kalıbın basınç dayanımının Novolak II (NII)'den hazırlanana oranla daha yüksek olduğu, buna karşılık NII'nin biraz daha sert olduğu görülmektedir. Resol (R)'ün dayanım ve sertliği ise ikisinin arasında yer almaktadır, ancak modülü daha düşük ve büzülmesi daha fazladır.

Novolak I'de değişik oranlarda PET çözülmesi ile hazırlanan karışımların, PET'in yüzdesine bağlı olarak özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Şekil 4.13.'den ve Tablo 4.1'den az miktarda PET çözülmesi (Kalıp 4) modülde hafif bir azalma yanında sertlik ve dayanımı önemli ölçüde artırmaktadır. Daha yüksek oranlarda ise (Kalıp 5-7) dayanımda büyük

Tablo 4.1 : PET ile çeşitli tipteki fenolik reçinelerden hazırlanan kalıplar ve mekanik özellikleri

Kalıp No.	Deneme No.	Kalıp Bileşimi (%)				Katkılar	Reçine Bileşimi(%)	Mekanik Özellikler			
		Fenolik reçine	PET tozu	Odun tozu	HMT			Basınç Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modülü (MPa)	Barcol Sertliği	% Büzülme
1	1	44.20	-	48.50	5.5	1.76	NI	99	44	77	3
2	2	44.20	-	48.50	5.5	1.76	NII 100	84	51	83	2
3	3	46.72	-	51.40	-	1.86	R 100	90	32	79	4
4	5	42.90	1.32	48.50	5.5	1.76	NI 97 PET 3 KAR	118	36	90	4
5	6	39.78	4.42	48.50	5.5	1.76	NI 90 PET 10 KAR	94	33	83	3
6	7	36.25	7.95	48.50	5.5	1.76	NI 82 PET 18 KAR	88	56	88	2
7	8	30.90	13.20	48.50	5.5	1.76	NI 70 PET 30 KAR	58	17	68	6
8	9	28.73	15.47	48.50	5.5	1.76	NII 65 PET 35 KAR	80	48	69	2
9	10	44.20	-	48.50	5.5	1.76	NI*	94	46	74	2
10	11	44.20	-	48.50	5.5	1.76	NI* REAK	120	45	82	4
11	12	42.43	1.77	48.50	5.5	1.76	NI 96 PET 4* KAR	108	34	92	5
12	13	42.43	1.77	48.50	5.5	1.76	NI 96 PET 4* REAK	128	52	84	3
13	15	39.78	4.42	48.50	5.5	1.76	NI 90 PET 10* REAK	85	38	78	3
14	16	38.00	6.18	48.50	5.5	1.76	NI 86 PET 14* KAR	95	19	84	6
15	17	38.00	6.18	48.50	5.5	1.76	NI 86 PET 14* REAK	88	28	80	4
16	18	37.57	6.63	48.50	5.5	1.76	NII 85 PET 15 REAK	56	30	78	3
17	19	35.36	8.84	48.50	5.5	1.76	NII 80 HÜ20 REAK	61	43	73	2
18	20	35.36	8.84	48.50	5.5	1.76	NII 80 HÜ 20* REAK	86	35	66	3
19	21	41.50	5.14	51.40	-	1.86	R 89 PET 11 REAK	62	22	69	6

\* : Çinko asetat ilavesi

H.Ü : Hidroliz ürünü

KAR : Karışım

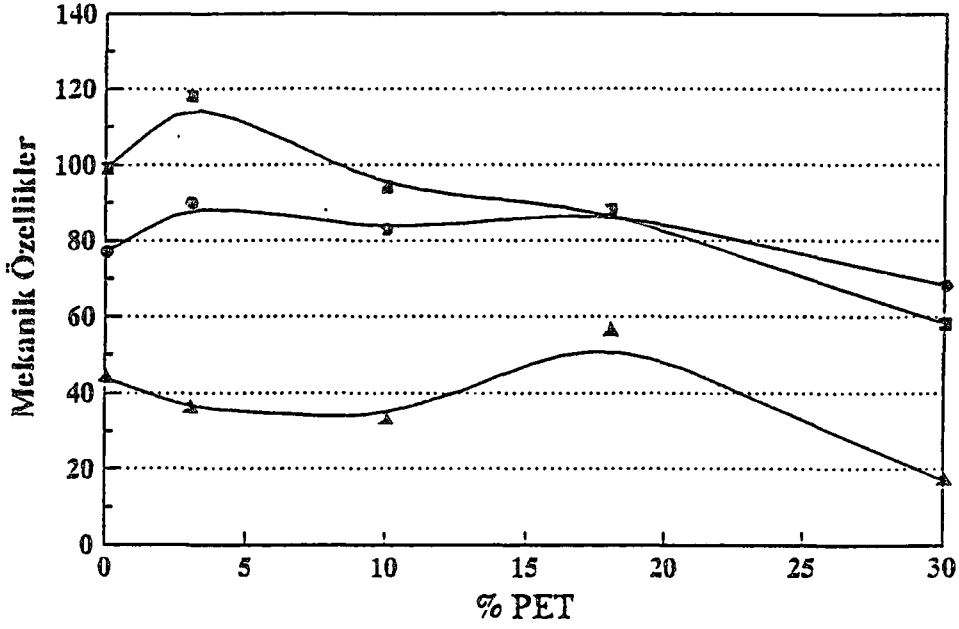
HMT : Hekzametilen tetramin

REAK : Reaksiyon

NI : Novolak I

NII : Novolak II

R : Resol



Şekil 4.13. Novolak I'e değişik oranlarda PET katılarak hazırlanan kalıplarda mekanik özelliklerin değişimi.

- : Basınç Dayanımı (MPa) ● : Sertlik (Barcol)  
▲ : Elastiklik Modülü (MPa)

azalma gözlenmekte, modül dalgalı bir değişim göstermekte, bilhassa %30 oranında (Kalıp 7) sertlikte önemli bir azalma ile birlikte büzülmede büyük artış gözlenmektedir. NII de ise, %35 oranında PET'in çözünmesi (Kalıp 8) beklenenden daha yüksek modül ve dayanım göstermekte bu da fenolik reçinenin yapısına bağlı olarak önemli farkların ortaya çıkabileceğine işaret etmektedir. NI'e çinko asetat ilavesi (Kalıp 9) özellikleri pek etkilememekte ancak 16 saatlik reaksiyon sonucunda (Kalıp 10) büzülme, sertlik ve bilhassa dayanımda önemli artışlar gözlenmektedir. Çinko asetatla birlikte az miktarda PET ilavesi (Kalıp 11) dayanımı yine artırmakta, bu karışımın 16 saat reaksiyona sokulmasıyla da (Kalıp 12) bu araştırmada elde edilen en yüksek dayanıma ulaşılmaktadır. Ayrıca reaksiyon sonunda büzülmede azalma ve modüldeki artış dikkati çekmektedir. %10 PET oranına çıkıldığında (Kalıp 13) reaksiyona girmiş üründe %4 PET'e oranla dayanım ve modül azalmakta, %14 oranında PET içeren reaksiyon ürünüde ise (Kalıp 15) dayanımda pek fark olmamasına rağmen modülde önemli bir düşüş bulunmaktadır. Şekil 4.14. ve Şekil 4.15'den reaksiyonlu ve reaksiyonsuz kalıplarda PET

**Tablo 4.2 :** PET tozu ile Novolak ve Resol tozu tipi fenolik reçinelerden hazırlanan kontrol kalıpları ve mekanik özellikleri

Kalıp No.	Deneme No.	Kalıp Bileşimi (%)				Reçine Bileşimi(%)	Mekanik Özellikler				
		Fenolik reçine	PET tozu	Odun tozu	HMT		Katkılar	Basınç Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modülü (MPa)	Barcol Sertliği	% Büzülme
20	1	18.50	-	80.00	1.10	0.35	NI 100	84	40	82	3
21	-	-	-	100.0	-	-	-	69	25	55	4
22	-	-	-	92.64	5.50	1.76	-	89	43	48	2
23	-	-	100.0	-	-	-	-	32	15	40	3
24	-	-	97.80	-	2.20	-	-	33	5	17	7
25	-	-	89.00	-	11.00	-	-	36	5	43	8
26	1	42.00	4.77	46.00	5.25	1.68	NI 100	86	25	70	4
27	1	38.30	13.00	42.30	4.80	1.52	NI 100	74	32	73	3
28	1	35.30	20.00	38.90	4.40	1.40	NI 100	94	44	80	2
29	1	37.00	60.00	-	2.20	0.704	NI 100	68	14	64	6
30	1	18.50	80.00	-	1.10	0.35	NI 100	58	32	56	2
31	1	4.63	95.00	-	0.27	0.087	NI 100	52	18	50	4
32	3	39.20	60.00	-	-	0.037	R 100	46	27	41	2

\* : Çinko asetat ilavesi

REAK : Reaksiyon

H.Ü : Hidroliz ürünü

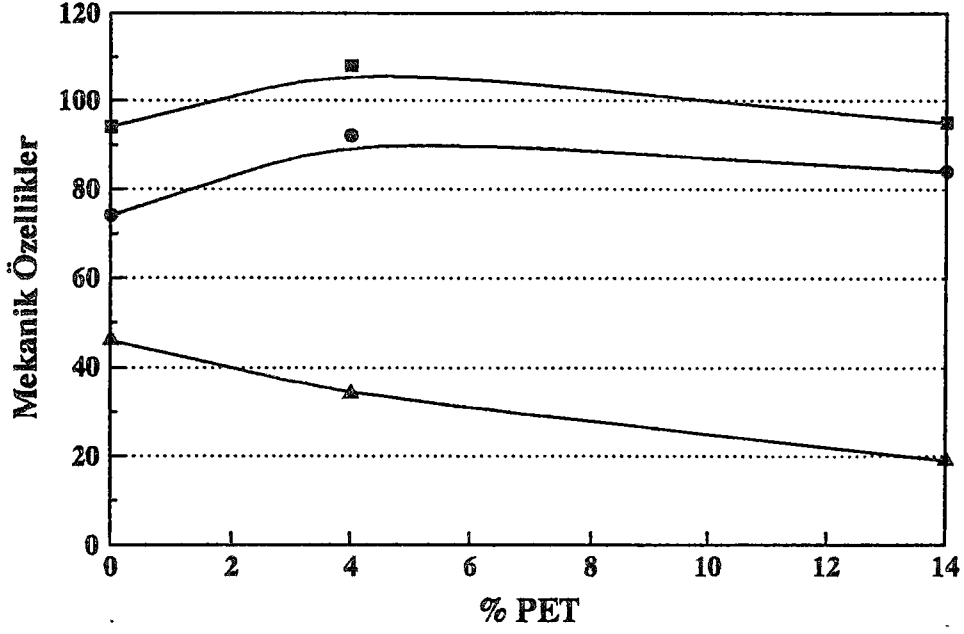
NI : Novolak I

KAR : Karışım

NIJ : Novolak II

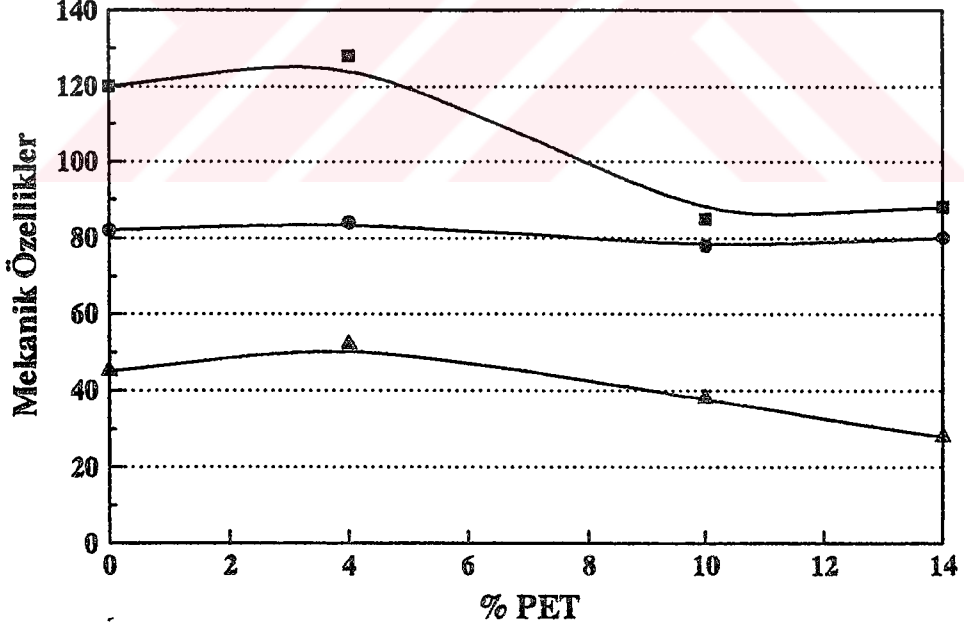
HMT : Hekzametilen tetramin

R : Resol



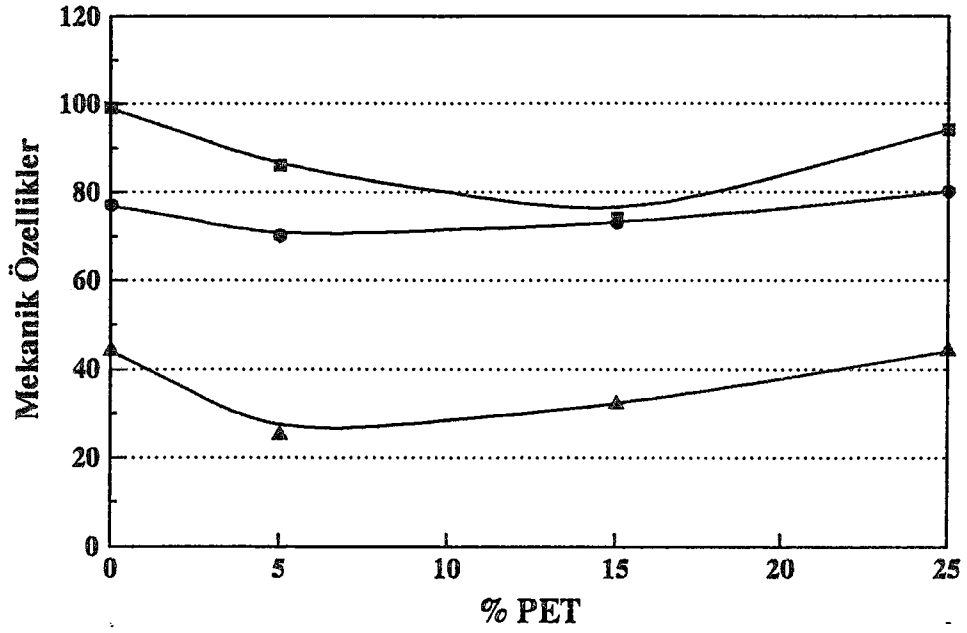
Şekil 4.14. Çinko asetat katılmış Novolak I'e değişik oranlarda PET katılarak hazırlanan kalıplarda mekanik özelliklerin değişimi.

■ : Basınç Dayanımı (MPa) ● : Sertlik (Barcol)  
▲ : Elastiklik Modülü (MPa)



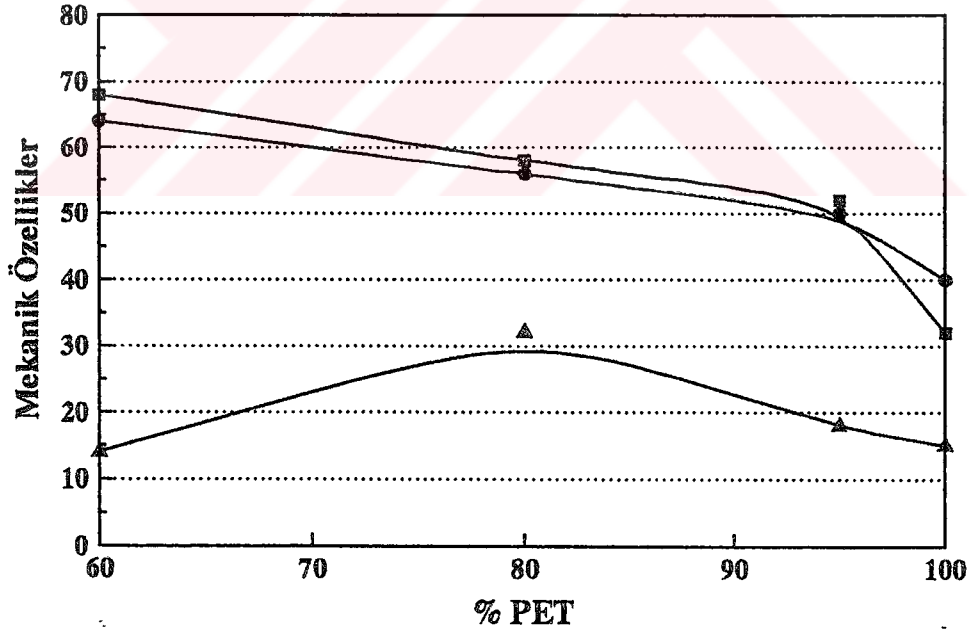
Şekil 4.15. Çinko asetat ve değişik oranlarda PET katılmış Novolak I reaksiyon ürünlerinden hazırlanan kalıplarda mekanik özelliklerin değişimi.

■ : Basınç Dayanımı (MPa) ● : Sertlik (Barcol)  
▲ : Elastiklik Modülü (MPa)



Şekil 4.16. Novolak I'den hazırlanmış kalıplama tozuna değişik oranlarda PET tozu katılmasının mekanik özellikler üzerine etkisi.

■ : Basınç Dayanımı (MPa)    ● : Sertlik (Barcol)  
 ▲ : Elastiklik Modülü (MPa)



Şekil 4.17. Novolak I tozu ve PET tozu karışımlarından hazırlanmış kalıplarda mekanik özelliklerin değişimi.

■ : Basınç Dayanımı (MPa)    ● : Sertlik (Barcol)  
 ▲ : Elastiklik Modülü (MPa)



oranının etkileri daha açık görülebilmektedir. Novolak II'nin %15 oranında PET ile birlikte reaksiyonuyla hazırlanan Deneme 17 ürününden elde edilen kalıbın (Kalıp 16) dayanımı oldukça düşüktür. Keza %20 oranında hidroliz ürünü mevcudiyetinde Novolak II bileşiminde hazırlanan ürünün kalıbı da mütevazı bir dayanıma sahip olup (Kalıp 17), çinko asetat ile 16 saatlik reaksiyon sonucunda (Kalıp 18) dayanım artmakta, ancak bilhassa sertlikte düşme gözlenmektedir. PET mevcudiyetinde hazırlanan Resol'un ise (Kalıp19) saf Resole göre dayanımında %30'a varan, modül ve sertliğinde ise, önemli derecede azalmaya karşılık, büzülmesinde yükselme gözlenmiştir.

Tablo 4.2'de ise düşük bağlayıcı ve düşük HMT ve yüksek odun tozu oranıyla kalıplamanın (Kalıp 20) genelde özelliklere, dayanımda bir miktar düşüş dışında önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Sadece odun tozuyla, reçine kullanılmadan kalıplama yapıldığında (Kalıp 21) ise beklenildiği şekilde modül, dayanım ve sertlikte önemli azalma gerçekleşmekte, buna karşılık odun tozu ve HMT 'nin birlikte kalıplanmasıyla (Kalıp 22) dayanım ve modülde gözlenen önemli yükselmeler, HMT'nin bozunmasıyla açığa çıkan formaldehit ile bir reaksiyonun gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. PET tozunun sıkıştırılmasıyla elde edilen kalıp örneğinin (Kalıp 23) dayanım ve modülünün odun tozundan çok daha düşük olması dikkati çekmektedir. %2 oranında HMT katılmasıyla PET kalıplandığında (Kalıp 24) dayanım sabit kalmakta, ancak sertlik ve modülde önemli düşüşler ve büzülmede büyük bir artış gerçekleşmektedir. HMT oranının %11'e çıkmasıyla da (Kalıp 25) dayanımda hafif , sertlikte önemli artış olmasının yanında büzülme de bu çalışmada gözlenen en yüksek %8'lik değerine ulaşmaktadır. Tablo 4.2 ve Şekil 4.16'da görüldüğü gibi Novolak kalıplama tozu karışımına düşük oranlarda PET tozu katılması (Kalıp 26) önce dayanım, modül ve sertlikte azalmaya neden olmakta, ancak %20 oranına (Kalıp 28) çıkıldığında Novolak I'den hazırlanan PET'siz karışımın özellik değerlerine erişilmektedir.

Şekil 4.17'de ise Novolak I ve PET tozundan hazırlanan kalıpların özelliklerinin değişimleri verilmiştir. Düşük oranda PET tozu içeren fenolik reçine/ PET tozu karışımları kalıplama esnasında erimiş reçinenin viskozitesini düşürdüğü ve PET tozunun erimiş reçineyi absorplamaması nedeniyle kalıpların bozunmasına yol açtığından, %60'dan az PET tozu içeren kalıplar güvenilir ve tekrarlanabilir şekilde hazırlanamamıştır. Kalıplama ürünlerinde PET tozu miktarı arttıkça dayanım ve sertlikte dalgalanmalar olduğu, %60 oranında PET tozu içeren

Resol ürünü ile (Kalıp 32) hazırlananın Novolak I ile hazırlanana göre (Kalıp 29) daha düşük özellikler gösterdiği görülmektedir.

### **4.3. PET ile Toluen 2,4-diizosiyanattan Elde Edilen Ara Ürünler ve Kullanımı**

İzosiyanatlarla düşük moleküllü poliesterlerin reaksiyonlarından poliüretanların üretimi eskiden beri kullanılmaktadır. Son yıllarda makrodiol olarak polietilen adipat ve polietilen maleat kullanılarak erimiş halde veya çözücü içinde toluen 2,4-diizosiyanat(TDİ) ile reaksiyona sokularak poliüretan üretimi kinetiği incelenmiştir<sup>92-94</sup>. Diğer taraftan PET'in glikoliz ürünleri, glikoliz reaksiyonunu takiben, karışım halinde, diizosiyanatlarla reaksiyona sokularak değerlendirilmeye çalışılmıştır<sup>41</sup>. Ancak PET veya herhangi bir poliesterin uç noktaları dışında izosiyanatlarla reaksiyona sokulabildiğine dair literatürde bir bilgi bulunmamaktadır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen ön denemeler, TDİ ile PET arasında reaksiyonların mümkün, ancak normal basınçta ve seyreltilmeden kontrolünün zor olduğunu göstermiştir. PET ve ara ürünlerinin ksilende yüksek sıcaklıkta gösterdikleri kısmi çözünürlüğün PET'in reaksiyonları için uygun bir ortam sağlayacağı daha önce gösterilmiştir<sup>39,95</sup>. Bu nedenlerle TDİ ile PET'in reaksiyonları 200,220 ve 245°C'da ksilen içinde otoklavda ve değişik PET/TDİ oranlarında gerçekleştirilmiştir. Sadece ksilen ve TDİ ile 220°C'da gerçekleştirilen şahit deneme, izosiyanat miktarının, reaksiyon şartlarında azalmadığını göstermiştir. Buna karşılık tüm PET reaksiyonlarında ksilen fazındaki TDİ miktarı ihmal edilebilir düzeydedir, yani TDİ'nin tamamı reaksiyona girmiştir.

#### **4.3.1. IR Spektrumları**

Şekil 4.18'de TDİ'nin yüksek izosiyanat oranında ve değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen ara ürünlerin IR spektrumları PET'inki ile birlikte verilmiştir.

Her üç sıcaklıkta gerçekleştirilen deneme ürünlerinde yer almakla birlikte, poliüretan yapının klasik tepeleri 245°C ara ürününde en açık görülmektedir. Bunlar 1610-1640cm<sup>-1</sup> arasında yer alan -NHCOO- tepeleri ve 1538cm<sup>-1</sup> amid grubu -NH- deformasyonu tepeleridir<sup>96</sup>.

Elde edilen ara ürünler nemden özenle korunmamış olmasına rağmen ayrıca 200 ve 220°C ürünlerinde 2150-2200cm<sup>-1</sup> civarında serbest izosiyanat gruplarına atfedilebilecek bir tepe bulunmaktadır<sup>97</sup>. 245°C ürününde ise bu tepe kaybolmaktadır.

Şekil 4.19'da ise 220°C da değişik PET/TDİ oranlarıyla gerçekleştirilen reaksiyon ara ürünleri spektrumları verilmiştir. Düşük izosiyanat oranlarında izosiyanatlara atfedilen tepenin kaybolduğu, ancak en düşük oranda dahi amid ve üretan yapılarının 1650 -1680cm<sup>-1</sup> 'de omuz ve 1538cm<sup>-1</sup> 'de ufak tepe halinde bariz olduğu görülmektedir.

#### 4.3.2. Ara Ürünlerden Hazırlanan Filmlerin Özellikleri

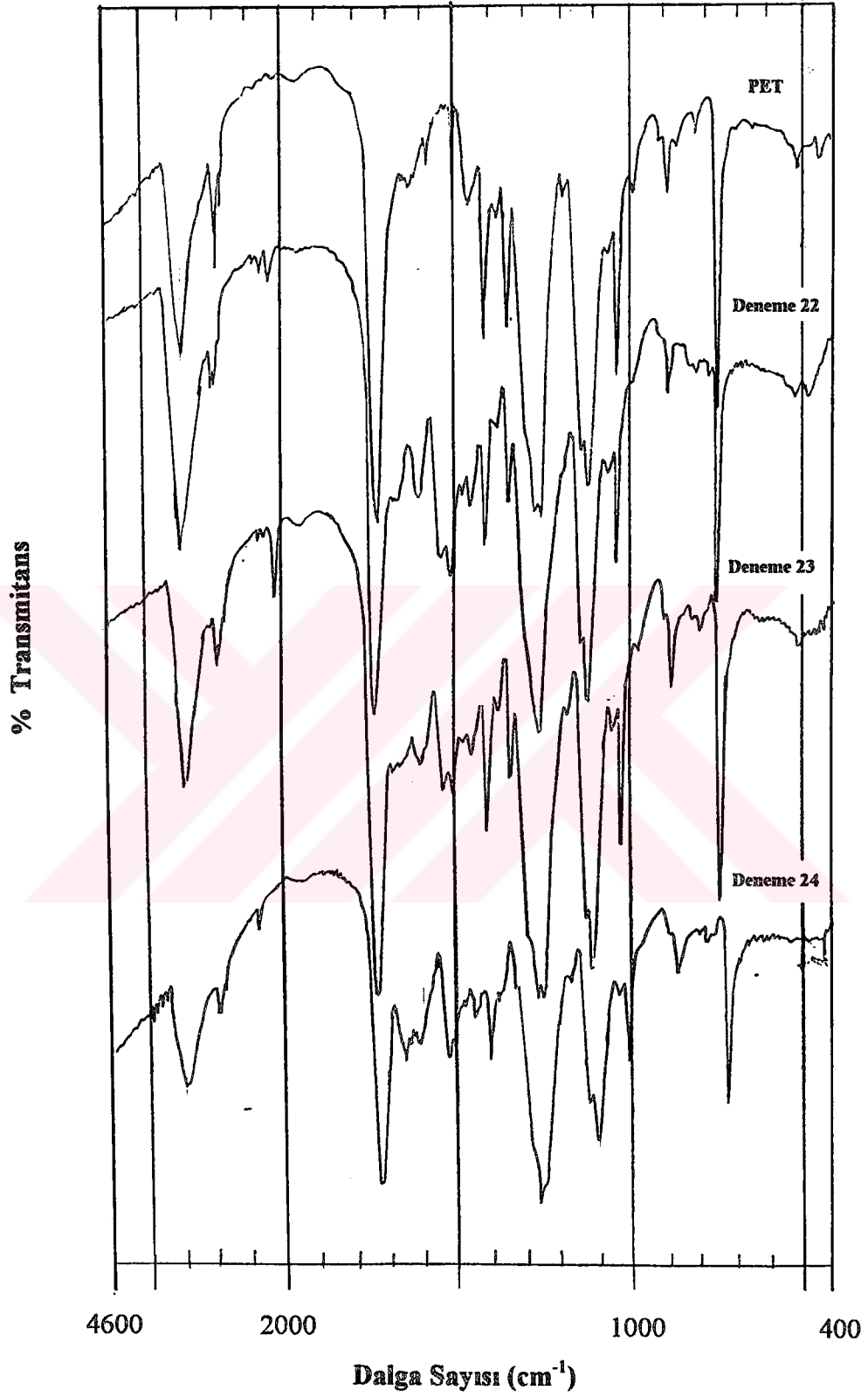
Bu çalışmada hazırlanan 5 değişik TDİ ara ürünü 1,4-butandiol içinde çözülerek tekrar TDİ ile reaksiyona sokularak, karşılaştırma gayesi ile bir de, 1,6-hekzandiol içinde çözülen üründen TDİ ile reaksiyona sokularak, poliüretan bazlı filmler hazırlanmış ve saf butandiol ile TDİ ürünü filminki ile birlikte bazı özellikleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi yüksek PET oranında, değişik sıcaklıklarda yürütülen reaksiyon ürünlerinden hazırlanan filmlerin özellikleri oldukça farklıdır. Ara ürün/butandiol oranının 1/2 olduğu durumda adhezyon önce azalıp sonra artmakta, darbe dayanımı ise, yüksek sıcaklıktaki reaksiyon ürününde oldukça yükselmektedir. 245°C daki reaksiyon ürününde bazı bozulmalar gözlenmiş, 200°C'da ise filmin bulanık olması nedeniyle, 220°C'da PET'in değerlendirilmesinde ekonomikliği artıracak açık olan daha düşük PET oranlarında iki reaksiyon daha yapılmıştır. Bu reaksiyon ürünlerinden aynı şartlarda hazırlanan filmlerin yüksek TDİ oranına göre sertlikleri, daha düşük olmakta, ancak adhezyonları iyileşmekte ve darbe dayanımları aynı düzeyde kalmaktadır.

220°C'da gerçekleştirilen reaksiyon ara ürünleri 1/1 oranında butandiol ile birlikte kullanıldığında, en düşük TDİ oranlı reaksiyon ürünü hariç filmler bulanık olmakta, 8/1 oranında ise şeffaflık elde edilmekte, darbe dayanımı ve adhezyon mükemmel olmakta, ancak film sertliği düşmektedir. Film elastikiyetinin bu kadar yüksek olması, ara ürünün TDİ ile karşıt

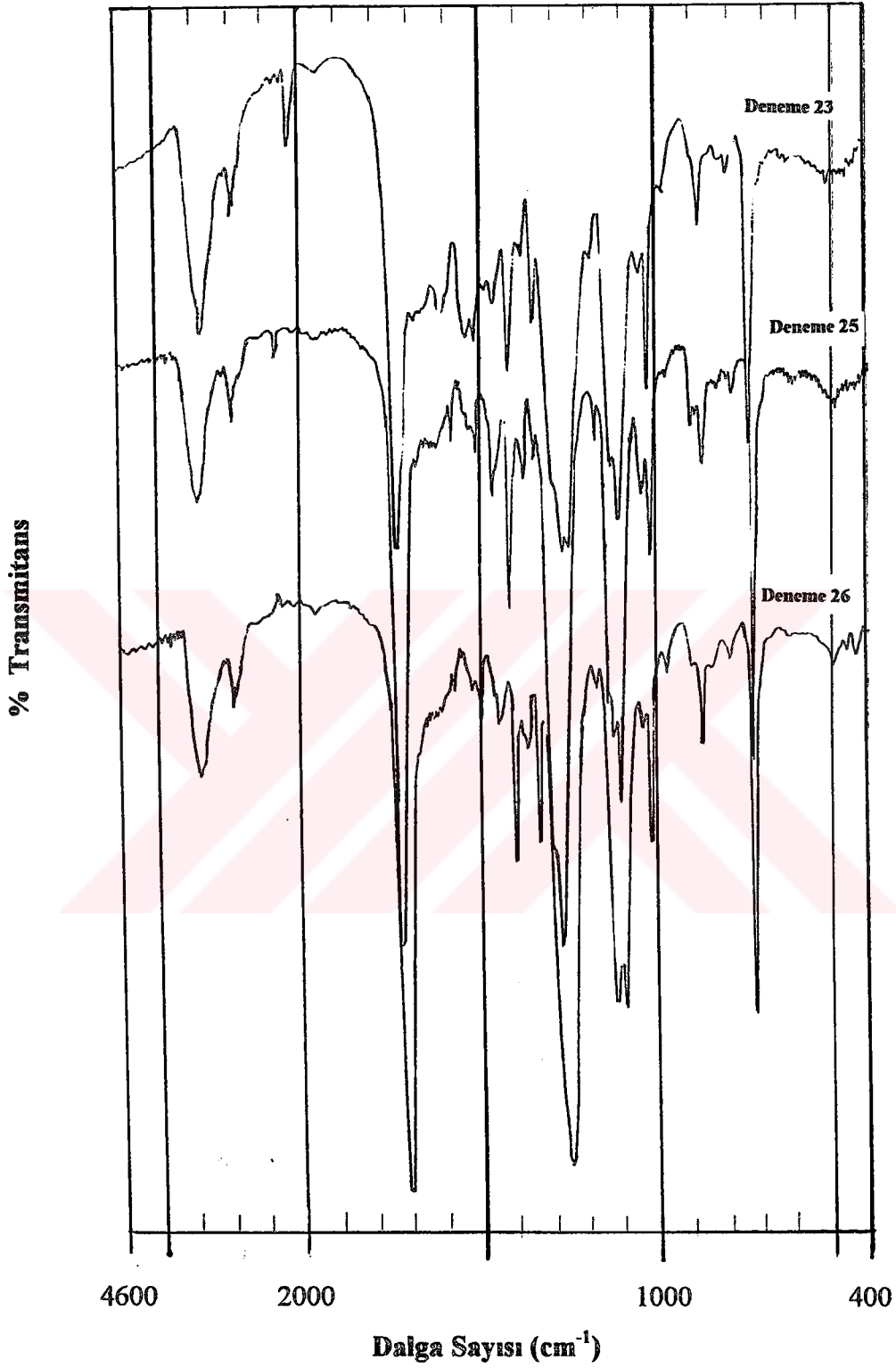
bağlanma reaksiyonlarına girme oranının daha düşük olduğuna işaret etmektedir. 1,4-butandiol yerine 1,6-hekzandiolün kullanılması ise adhezyonu iyileştirmektedir.

TDİ ile 1,4-butandiolden hazırlanan filmin darbe dayanımının düşüklüğü ara ürünlerin kullanımının maliyet düşürücü etkisi yanında bazı avantajlar da getirebileceğini göstermektedir.





Şekil 4.18. PET ve PET'in TDI ile 200°C (Deneme 22), 220°C (Deneme 23) ve 245°C (Deneme 24)'lardaki reaksiyon ürünleri IR spektrumları (PET/TDI= 2/1).



**Şekil 4.19.** PET'in TDI ile 220°C'da PET/TDI= 2/1 (Deneme 23), PET/TDI= 4/1 (Deneme 25 ) ve PET/TDI= 8/1 (Deneme 26) olan reaksiyon ürünleri IR spektrumları.

**Tablo 4.3 : Pet ile toluendiizosiyenattan çeşitli oranlarda ve sıcaklıklarda elde edilen ara ürünlerden hazırlanan filmlerin özellikleri**

Deneme No	PET / TDI (Ağırlıkça Oran)	Sıcaklık (°C)	Ara Ürünlerden (AÜ) Elde Edilen Filimler				Görünüş
			AÜ / 1,4 Butandiol (Ağırlıkça Oran)	Mekanik Özellikler			
				Sertlik**	% Adhezyon	% Darbe Dayanımı	
22	2 / 1	200	1 / 2	82	100	5	Bulanık
23	2 / 1	220	1 / 2	175	40	5	Şeffaf
24	2 / 1	245	1 / 2	200	80	20	Şeffaf
25	4 / 1	220	1 / 2	66	100	5	Şeffaf
26	8 / 1	220	1 / 2	101	100	5	Şeffaf
23	2 / 1	220	1 / 1	200	60	5	Bulanık
25	4 / 1	220	1 / 1	149	60	2	Bulanık
26	8 / 1	220	1 / 1	22	100	> 60	Şeffaf
23	2 / 1	220	1 / 2*	208	100	5	Şeffaf
27	-	-	-	212	80	1	Şeffaf

\* : 1,6-Heksan diol kullanılmıştır.

\*\* : König saniyesi

## **SONUÇ :**

**Tez çalışmasında elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir :**

- 1) PET fenol içerisinde otoklavda homogen ortamda hidrolizlenebilmektedir. Ancak ksilen içinde yapılan çalışmaya oranla bir üstünlük sağlanamamaktadır.**
- 2) PET fenolik reçinelere üretimleri esnasında veya üretildikten sonra katılarak belirli bir orana kadar homogen karışımlar hazırlanabilmekte, hekzametilen tetraminle karşıt bağlanma esnasında faz ayrımı gözlenmemektedir. PET tozunun hekzametilen tetraminle birlikte kalıplanmasında gösterdiği kauçuksu davranış, termoset matris içinde dispers kauçuk veya belirli bir oranda girişimli şebekeler oluşumuna işaret etmektedir. Ayrıca IR spektrumlarında gözlenen yeni tepe, PET ile fenolik reçineler arasında reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.**
- 3) Genelde kalıplanan karışım ve reaksiyon ürünlerinde düşük miktarda PET bulunması bilhassa basınç dayanımını artırmakta, yüksek oranda kullanım büzülmei artırarak yapının daha elastik davranış göstermesini sağlamaktadır.**
- 4) TDI, yüksek sıcaklıkta ksilen içerisinde poliester yapıyı parçalayarak üretan yapı içeren ara ürünler oluşturmakta, bunlar polioller içerisinde çözülebilmekte ve TDI ile tekrar reaksiyona sokularak nitelikli filmler elde edilebilmektedir.**



## V. ÖZET

### **Polietilen Tereftalat Atıkların veya Ara Ürünlerinin Fenolik Reçinelerde ve Poliüretanlarda Kullanımı**

Polietilen tereftalat (PET) atıkların hidroliz, metanoliz, glikoliz ile tersiyer katılımı ve diğer polimerlerle harmanlanarak sekonder devreye katma üzerinde son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, %35'e kadar PET içeren "yüksek orto" Novolak, rastgele Novolak ve Resol reçineleri karıştırma, fenolik reçine reaksiyonunun başında ilave veya fenolik reçine ile PET'in çinko asetat mevcudiyetinde yüksek sıcaklıkta reaksiyonu ile hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu reçineler ve bunların karşıt bağlanmış ürünleri FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

FTIR spektrumlarındaki yeni tepeler, fenolik reçinelerle PET arasında reaksiyona işaret etmektedir.

Bu reçinelerden odun tozu ve hekzametilen tetraminle , 150°C ve 20 MPa'da 10 dakika basınçla kalıplamayla standart test parçaları hazırlanarak bazı mekanik özellikleri belirlenmiştir. Yüksek orto Novolak reçinenin basınç dayanımı, rastgele Novolak ve Resol reçinelerinininkinden daha yüksek olup, çinko asetatla 200-225°C'da ısıtma ile daha da artmıştır. Karışımlar durumunda, küçük miktarda PET içeriğinin basınç dayanımı ve sertliği artırmakta ancak yüksek miktarda katılması basınç dayanımı ve sertliği azaltarak büzülmeyi artırmaktadır. Yüksek orto Novolak-PET karışımlarının çinko asetatla aynı şartlarda reaksiyona sokulması benzer şekilde düşük PET içeriğinde basınç dayanımını artırmakta buna karşılık yüksek PET içeriklerinde modülde azalma dikkati çekmektedir. Rastgele Novolak'ın PET hidroliz ara ürünü mevcudiyetinde hazırlanması durumunda elde edilen ürünün basınç dayanımı oldukça düşüktür. Fakat çinko asetat ilavesiyle 200-225°C'da reaksiyon, basınç dayanımını artırmakta ancak sertliği azaltmaktadır. Resolün PET mevcudiyetinde hazırlanmasıyla elde edilen ürünün dayanımı, modülü ve sertliği Resolden daha düşüktür, ancak yine büzülmesi daha yüksektir. Yüksek orto Novolak reçinesi-odun tozu kalıplama tozu karışımına PET tozunun katılması, düşük PET miktarlarında PET'siz Novolak reçinesi-odun tozu karışımlarından hazırlanana

oranla daha düşük basınç dayanımı, modül ve sertlik göstermekte, ancak PET miktarı arttıkça bu özelliklerin değerlerinin hepsi PET'siz karışımına ulaşmaktadır.

Saf PET tozunun hekzametilen tetraminle kalıplanmasıyla elde edilen test parçaları kauçuksu bölgelere işaret eden çok düşük modül ve çok yüksek büzölmeler göstermektedir ve bunlar fenolik reçine PET karışımları veya reaksiyon ürünlerinin karşıt bağlanması esnasında muhtemelen girişimli şebekeler oluşturmaktadırlar.

PET ayrıca değişik miktarlarda toluen 2,4-diizosiyanatla(TDI) ksilen içerisinde 200-245°C'larda reaksiyona sokularak dioller içerisinde çözünebilen ve poliüretan yüzey örtü filmleri hazırlanmasında kullanılabilen ara ürünler elde edilebilmiştir. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak bunların sağladığı sertlik, adhezyon ve darbe dayanımı çok değişmekle birlikte bu ara ürünlerden saf TDI-diol filmlerine benzer veya daha üstün özellikteki filmler elde edilebilmektedir.



## V. SUMMARY

### **Employment of polyethylene terephthalate wastes or their intermediates in phenolic resins and polyurethanes.**

Tertiary recycling of polyethylene terephthalate (PET) wastes by hydrolysis, methanolysis, glycolysis or secondary recycling by blending with other polymers has been studied extensively in recent years.

In this work, preparation of "high ortho" novolac, random novolac and resol resins containing up to 35 weight % PET have been attempted by blending, adding at the beginning of phenolic resin reaction or by reacting phenolic resins with PET in the presence of zinc acetate at high temperatures. These resins and their crosslinked products were characterized by FTIR spectroscopy.

Presence of new peaks in FTIR spectra indicated reaction between phenolic resins and PET. Standard test pieces from these resins, wood flour and hexamethylene tetramine were prepared high compression moulding at 150°C, 20 Mpa for 10 minutes and some of their mechanical properties determined.

Compression strength of "high ortho" novolac resin was higher than both random novolac and resol resins and significantly increased to higher levels by heating with zinc acetate at 200-225°C. In case of blends, low amounts of PET content increased the compression strength and hardness while high levels decreased the compression strength and hardness but increased the strain. Reacting "high ortho" novolac - PET blends with zinc acetate under the same conditions similarly increased compression strength at low PET content where as decrease of modulus was significant at higher PET contents. Product from preparation of random novolac in the presence of PET hydrolysis intermediate has low compression strength but further reaction with zinc acetate at 200-225°C provided increase in compression strength and decrease in hardness. Product from preparation of resol in the presence of PET has lower strength, modulus and hardness but again higher strain than resol. Adding PET powder to "high ortho" novolac resin-wood flour mixtures decreased compression strength, modulus and hardness at low PET contents but at high PET contents the value of all of these properties

again approached those of the novolac resin-wood flour mixture. Molding pure PET powder with hexamethylene tetramine gave test pieces with very low module and very high strains indicating rubbery regions which should participate in the formation of interpenetrating networks during the curing of phenolic resin-PET blends or reaction products. Blends of PET powder and novolac powders containing no wood flour filler provided intermediate mechanical properties.

PET was also reacted with different amount of toluene 2,4-diisocyanate (TDI) in xylene at 200-245°C yielding intermediates which could dissolve in diols and employed for preparing polyurethane surface coating films. Depending on the reaction conditions, the hardness, adhesion and impact strength varied widely but properties similar to or superior from pure TDI-diol films could be obtained.

## **VI. KAYNAKLAR**

- 1 U.S. Pat. 2,262,093 (1953).
- 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 HALEK, G.W. (1986): J.Polym. Sci., Polym. Symp., 74, 83-92.
- 6 U.S. Pat. 3,222,299 (1965).
- 7 U.S. Pat. 4,578,502 (1986).
- 8 U.S. Pat. 3,501,420 (1970).
- 9 REALL, J. (1989): Recycled PET Base Cups Hold Promise, *Plastics News*, 4.
- 10 REALL, J. (1989): Trio Product Finds Recycled PET Works in Egg Cartons, *Plastics News*, 1.
- 11 *Chem. Eng. News* (12 Feb. 1991): p.25
- 12 PAUL,D.R., VINSON,C.E., LOCKE,C.E.(1972): *Polym. Eng. Sci.*, 12(3).
- 13 EHRING,R.T.(1989): *Plastics Recycling*, New York, p.63.
- 14 Ger. Pat. 137,311 (1979).
- 15 IVANOV,G., TRENEVA,R., FAKIROV,S. (1982): *Plaste Kautsch*, 29(2), 93-95.
- 16 TRAUGOTT,T.D., BARLOW,J.W., PAUL,D.R. (1983): Mechanical Compatibilization of High Density Polyethylene- Poly(ethylene terephthalate) Blends, *J.Appl. Polym. Sci.*, 28(9), 2947-59.
- 17 BATAILLE,P., BOISSE,S., SCHREIBER,H.P. (1987): Mechanical Properties and Permeability of Polypropylene and Poly(ethylene terephthalate) Mixtures, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 622-626.
- 18 NASSAR,T.R., PAUL,D.R., BARLOW,J.W. (1979): Polyester-Polycarbonate Blends. II Poly (ethylene terephthalate). *J.Appl. Polym. Sci.*, 23, 85-99.
- 19 KIM,W.N., BURNS,C. (1990): Phase Behavior of Blends of Polycarbonate with Partially Miscible Polymers, *J.Appl. Polym. Sci.*, 41, 1575-1593.
- 20 KIM,W.N., BURNS,C. (1990): Compatibility Studies of Blends of Polycarbonate and Poly(ethylene terephthalate), *J.Appl.Polym.Sci.*, 28, 1409-1429.

- 21 WANG,L., HUANG,Z., HONG,T.(1990): The Compatibility and Transesterification for Blends of Poly(ethylene terephthalate) / Poly(bisphenol-A carbonate), *J.Macromol.- Phys.*, 29, 155-169.
- 22 NADKARNI,V.M., SHIGANKULI,V.L., JOG,J.P.(1988): Blends of Thermoplastic Polyesters with Amorphous Polyamide. I. Thermal and Crystallization Behavior. *Polym.Eng. Sci.*, 28, 1326-1333.
- 23 KAMAL,M.R., SAHTO,M.A., UTRACKI,L.A. (1982): Some Solid-State Properties of Blends of Poly(ethylene terephthalate) and Polyamide-6,6. *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1127-1137.
- 24 NADKARNI,V.M., JOG,J.P. (1987):Interrelationship Between the Crystallization Behavior, Injection Molding Conditions and Morphology of Poly(ethylene terephthalate) / Poly(methyl methacrylate) Alloys, *Polym.Eng.Sci.*, 27, 451-457.
- 25 MISHRA,S.P., DEOPURA,B.L. (1984): Rheological Behavior of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate) Blends, *Rheol. Acta.*, 23, 189-194.
- 26 BEDNAS,M.E., DAY,M., HO,K., SANDER,R., WILES,D.M. (1981): *J.Appl. Polym. Sci.*, 26(1), 277-289.
- 27 VIJAYAKUMAR,C.T., FINK,J.K. (1982): *Thermochim. Acta.*, 59(1), 51-61.
- 28 SANCEZ,L.A. (1987): *Appl. Spectros.* 41(6), 1019-1023.
- 29 MATSUMOTO,K., KURISU,S., OYAMOTO,T. (1975): *Int. Conf. Conversion of Refuse to Energy.*
- 30 GRIEHL,W. (1953): *Faserforsch.U. Textiltechnik*, 4(9), 390.
- 31 BARNA,A.B., JOHNSRUD,D.R., LAMPARTER,R.L.(1980):*Chem.Eng.*,Dec.1, 50-51.
- 32 KORSHAK,V.V., SOBOLEVA,T.A.(1952):*Akat. nauk SSSR, Otdel.Khim.nauk*, 526.
- 33 U.S. Pat. 3,952,053 (1976).
- 34 DATYE,K.V., RAJE,H.M., SHARMA,N.D. (1984): *Resour Conserv.*, 11, 117-141.
- 35 U.S. Pat. 3,403,115 (1968).
- 36 *Reuse / Recycle* (Feb. 1991): p.1
- 37 *Plastic News* (1991): p.3
- 38 BALIGA,S., WONG,W.T.(1989): *Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, 27, 2071-2082.

- 39 CENTER,G., “PET Atıklardan Glikoliz ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi” Doktora Tezi, İ.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü (1995).
- 40 VAIDYA,U.R., NADKARNI,V.M. (1987): *Ind.Eng.Chem.Res.*, 26(2), 194-198.
- 41 VAIDYA,U.R., NADKARNI,V.M. (1988): Polyester Polyols for Polyuretanes from PET Waste: Kinetics of Polycondensation, *J.Appl.Polym.Sci.*, 35, 775-785.
- 42 Eastmann Chem. Products, Inc. Publication No. N262 A. March 1984.
- 43 BAEYER, A. (1872): *Ber.*, 5, 1095.
- 44 BAEKELAND,L.H. (1909): *J.Ind.Eng.Chem.*, 1(8), 549-599.
- 45 MARTIN,R.W. (1956): *The Chemistry of Phenolic Resins*, Wiley, New York.
- 46 KLEEBOG,W. (1891): *Annalen*, 263, 283.
- 47 JONES,T.T. (1946): *J.Soc.Chem.Ind.*, 65, 264-275
- 48 ZINKE,A., ZIGEUNER,G., WEISS,G., WIESENBERGER,E. (1949): *Monatsh.* 80, 160-169.
- 49 BAEYER,O. (1947) *Angew. Chem.*, 59, 257-272.
- 50 SAUNDERS,J.H., FRISCH,K.C.(1962,1964): *Polyuretan*s, Part I: Chemistry, Part II: Technology, Interscience, New York.
- 51 ROBIN,J.(1978): *Inf. Chim.*, 176, 203.
- 52 MULLER,E. (1970): *Angew. Macromol. Chem.*, 14, 75-86.
- 53 MULLER,E. (1971): *Angew. Macromol. Chem.*, 16/17, 117-128.
- 54 EISENMANN,K.H.(1972):*Kunststoffe*, 62, 633-644.
- 55 KALLERT,W. (1968): *J. IRI*, Nr.1
- 56 THIELE,L. et.al., (1977): *Faserforsch. Textiltech.*, 28, 343-348.
- 57 U.S. Pat. 2,834,748 (1954)., 2,917,480 (1954)., 3,629,308 (1966).
- 58 NEUMANN,W., FISCHER,P. (1962): *Angew. Chem.*, 74, 801-806.
- 59 SCHOLLENBERGER,C.S., STEWART,F.D.(1971): *Adv. Urethane Sci. Technol.*, 1, 65-93.
- 60 NOACK,R., SCHWETLICK,K. (1978): *Plaste Kautsch.*, 25, 259-263.
- 61 HUELCK,V., THOMAS,D.A., SPERLING,L.H. (1972): *Macromolecules*, 5, 340.
- 62 SPERLING,L.H., KLEIN,A., FERNANDEZ, A.M., LINNE,M.A., (1983): *Polym.Prepr.*, 24(2), 386.
- 63 SPERLING,L.H., WIDMAIER,J.M. (1983): *Polym. Eng.Sci.*, 23, 693.

- 64 HUELCK,V., THOMAS,D.A., SPERLING,L.H. (1972): *Macromolecules*, 5, 348.
- 65 WALSH,D.J., HIGGINS,J.S., MACONNACHIE,A. (1985): *Polymer Blends and Mixtures*, ISBN 90-247-3152-6, p.393
- 66 PEARSON.R.A., YEE,A.F. (1983): *Polym.Mat.Sci.Eng.Preprints*, 49, 316.
- 67 YEE,A.F. PEARSON.R.A., (1983): *Nasa Contractor Report*, 3718.
- 68 KINLOCH, A.J., SHAW,S.J. (1983): *Polym. Mat. Sci. Eng. Preprints*, 49, 307.
- 69 KINLOCH, A.J., SHAW,S.J. (1984): *In Rubber Modified Thermoset Resins*, Ed. C.K.Riew, J.K.Gillham, *Adv. Chemistry Series*, 209.
- 70 BASCOM,W.D. et. al. (1975): *J.Appl. Polym. Sci.* 19, 2545.
- 71 CHAN,L.C., GILLHAM,J.K., KINLOCH,A.J., SHAW,S.J.(1984): *In Rubber Modified Thermoset Resins*, Ed. C.K.Riew, J.K.Gillham, *Adv. Chemistry Series*, 209.
- 72 KINLOCH,A.J., HUNSTON,D.L., SHAW,S.J., *Unpublished work*.
- 73 BALIGA,S., WONG,T.W. (1989): *J.Polym.Sci.*, 27(6), 2071-2082.
- 74 D'AELLIO,G.F. (1955): *Experimental Plastics and Synthetic Resins*, 163.
- 75 (1974): *Book of ASTM Standarts*, 28, 391.
- 76 WELCHER,F.J. (1963): *Standart Methods of Chemical Analysis, Part B*, D.Van Nostrand Company, Inc., 1653.
- 77 (1967): *Book of ASTM Standarts*, 36, 606.
- 78 KAMIDE,K., MIYAKAWA,Y. (1978): *Macromol. Chem.*, 179, 359.
- 79 SWARD,G.G. (1972): *Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500*, 286.
- 80 SWARD,G.G. (1972): *Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500*, 319.
- 81 SWARD,G.G. (1972): *Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500*, 335.
- 82 U.S. Pat. 3,398,122 (1968).
- 83 EASTMOND,G., LEDWITH,A., RUSSO,S., SIGWALT,P. (1989): *Comprehensive Polymer Science*, ISBN 0-08-036209-5, Pergamon Press, 5, 632.
- 84 TUĞTEPE,M., ÖZGÜMÜŞ,S. (1990): *Modified Phenol-Formaldehyde Novolac Resins: Synthesis and Thermal Oxidative Degredation*, *J.Appl. Polym. Sci.*, 39, 83-101.



- 85 URBANSKI,J, CZERWINSKI,W., JANICKA,K., MAJEWSKA,F, ZOWALL,H.  
(1977): Analysis of Synthetic Polymers and Plastics, ISBN 0470150815, John Wiley,  
U.S.A. 173.
- 86 HUMMEL,D. (1968) :Atlas der Kunststoffe Analyse Band I Verlag Chemie GmbH,  
Weinheim, 121.
- 87 CONLEY,R.T., BIERON,J.F. (1963): J. Appl. Polym. Sci., 7, 103-117
- 88 HUMMEL,D. (1968) :Atlas der Kunststoffe Analyse Band I Verlag Chemie GmbH,  
Weinheim, 158.
- 89 YALÇINYUVA,T., “Poliesterlerin Reaktif Ekstrüzyon ile Geri Kazanılması” Doktora  
Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (1994).
- 90 PEER,H.G. (1959): The Reaction of Phenol with Formaldehyde. III Selective  
Hydroxymetylation of Phenols at the Ortho-position, Rec. Trav. Chim., 78, 851.
- 91 HUMMEL,D. (1968) :Atlas der Kunststoffe Analyse Band I Verlag Chemie GmbH,  
Weinheim, 119.
- 92 SOJECKI, R. (1992): The Synergetic Effect of the Catalytic System di(tributyltin)  
carbodiimide + triethylene diamine in Reactions of 2,4-toluylene diisocyanate with  
Macrodiols at Various Temperatures, Acta Polym. 43, 96-98.
- 93 SOJECKI, R. (1989): Reaction Kinetics of Uncatalysed and Catalysed Reactions of  
2,4-toluylene diisocyanate with Various Macrodiols in the Molten State, Acta Polym.  
40(12), 715-719.
- 94 SOJECKI, R. (1989): Kinetics of Uncatalysed and Catalysed Polyaddition Reactions  
of 2,4 toluene diisosiyante with poly(etylene maleate) and Poly(etylene adipate) in  
Depends on Solvent Polarity, Acta Polym., 40(10), 619-622.
- 95 GÜÇLÜ,G., ÖZGÜMÜŞ,S., KAŞGÖZ,A., GÜRDAĞ,G., ORBAY,M. (1995):  
Intermediates from Poly(ethylene terephthalate) Wastes, 35<sup>th</sup> IUPAC Congress,  
İstanbul.
- 96 URBANSKI,J, CZERWINSKI,W., JANICKA,K., MAJEWSKA,F, ZOWALL,H.  
(1977): Analysis of Synthetic Polymers and Plastics, ISBN 0470150815, John Wiley,  
U.S.A. 321.
- 97 DOYLE,E.N. (1971): The Development and Use of Polyurethane Products, McGraw-  
Hill Book Company.

## ***VII. ÖZGEÇMİŞ***

1967 yılında İstanbul'da doğdum. 1984 yılında Davutpaşa Lisesi'nden, 1988 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. 1989 yılında aynı fakültenin Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım. 1990 yılında yüksek lisans çalışmalarımı tamamlayarak Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, aynı programa doktora öğrencisi olarak kaydoldum. Halen, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.