

46640

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PET ATIKLARDAN
GLİKOLİZ VE HİDROLİZLE ARA ÜRÜNLER
ELDE EDİLMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ**
DOKTORA TEZİ

Gamze GÜÇLÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Kimyasal Teknolojiler Programı)

Danışman: Prof.Dr. Murat ORBAY

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYASAL TEKNOLOJİLER PROGRAMI
DOKTORA TEZİ

TEMMUZ - 1995

ÖNSÖZ

Bu tezde, polietilen tereftalat (PET) atıklardan, ksilollü ortamda, hidroliz ve glikoliz ile ara ürünlerin elde edilmesi ve bu ara ürünlerden alkid reçinesi üretimi incelenmiştir.

Doktora tezimin hazırlanmasında ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren ve her konuda ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Murat Orbay'a en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım süresince ve tezimin yazılması sırasında yardım ve ilgisini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Saadet Özgümüş'e teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Yar. Doç. Dr. Ahmet Kaşgöz'e, çalışma arkadaşlarım Arş. Grv. Tülin B. İyim, Arş. Grv. Hasine Kaşgöz'e ve diğer Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, DSC analizlerini yapan, Eczacıbaşı İlaç Sanayii elemanlarından Sayın Sibel Özbudak'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ	IV
ABSTRACT	V
I. GİRİŞ	
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	4
1.2.3. Tersiyer Devreye Katma	4
1.2.4. Kuaterner Devreye Katma	6
1.3. PET'in Hidroliz, Glikoliz ve Alkoliz Reaksiyonları	7
1.3.1. PET'in Hidrolizi	7
1.3.2. PET'in Glikolizi	8
1.3.3. PET'in Alkolizi	8
1.4. Alkid Reçineleri	9
1.5. Alkid Reçineleri Formülasyon Hesaplama Yöntemleri	13
II. MATERYAL VE METOD	
2.1. Kimyasal Maddeler	17
2.2. Deneysel Metodlar	17
2.2.1. PET'in Yüksek Basıncıta Gerçekleştirilen Hidrolizi ve Glikolizi	17
2.2.2. PET'in Atmosferik Basıncıta Gerçekleştirilen Glikolizi	18
2.2.3. Hidroliz ve Glikoliz Reaksiyonları ile Elde Edilen Ara Ürünlerin Fraksiyonlarına Ayrılması	18
2.2.4. Alkid Reçinelerinin Hazırlanması	19
2.3. Analizde Kullanılan Metodlar ve Cihazlar	20
2.3.1. Metodlar	20
2.3.1.1. Asit İndisi Tayini	20
2.3.1.2. Hidroksil İndisi Tayini	20
2.3.2. Cihazlar	21

2.3.2.1. Viskozite Tayini	21
2.3.2.2. Molekül Ağırlığı Tayini	21
2.3.2.3. Alkid Reçineleri Test Sistemleri	21
2.3.2.4. Termogravimetric Analiz (TGA)	23
2.3.2.5. Differential Scanning Kalorimetresi (DSC)	23
III. BULGULAR	
3.1. PET'in Yüksek Basıncıta Gerçekleştirilen Hidrolizi ve Glikolizi	
Denemeleri	24
3.1.1. Hidroliz Denemeleri	24
3.1.2. Glikoliz Denemeleri	27
3.1.3. Hidroliz - Glikoliz Denemeleri	34
3.2. PET'in Atmosfer Basıncında Gerçekleştirilen Glikolizi	37
3.3. Alkid Reçineleri	37
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	
4.1. PET'in Glikoliz ve Hidroliz Ürünlerinin Eldesi ve Karakterizasyonu	62
4.2. Ara Ürünlerin Alkid Reçineleri Üretiminde Değerlendirilmesi	98
V. ÖZET	109
V. SUMMARY	111
VI. KAYNAKLAR	113
VII. ÖZGEÇMİŞ	117

Ö Z

PET Atıklardan Glikoliz ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi

PET atıklar, ilk defa ksilollü ortamda, PET veya alkid reçinesi üretimine uygun ara ürünler elde etmek gayesi ile 160-245°C'larda hidroliz, glikoliz veya eşanlı hidroliz - glikolize tabi tutulmuşlardır. Ksilol, düşük miktarda reaktanlarla reaksiyonun yürütülmesini mümkün kılmış, yüksek sıcaklıklarda oligomerleri çözerek, soğutulunca bunların çökmesi ile kolay ayırma imkanı sağlamıştır. Ara ürünlerin sıcak su ile ekstraksiyonu ve takiben düşük sıcaklıkta kristalizasyonu ise monomerik ve diğer yüksek oligomer ara ürünlerin iyi verimle birbirlerinden ayrılmasını sağlamıştır. Bunların oranlarının, reaktan konsantrasyonlarına ve hidroksil ve karboksil grup miktarlarının da bunun yanında ayrıca reaksiyon sıcaklığına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Diol veya diasit yerine bu ara ürünlerden bazıları ile alkid reçinesi üretimi yüksek "K" değeri ve özel çözücü karışımları kullanımı gerektirmiş, fakat ara ürünler alkidlere mükemmel ısı kararlılığı yanında, bunlardan hazırlanan filmlere de, tatminkar dayanım özellikleri aktarmıştır.

ABSTRACT

Production And Applications Of Intermediates From PET Wastes By Glycolysis And Hydrolysis

PET wastes were hydrolysed, glycolysed or simultaneously hydrolysed - glycolysed in xylene, for the first time, at 160-245°C to obtain intermediates suitable for PET or alkyd resin production. Xylene made it possible to carry out the reactions with small amounts of reactants, dissolved the oligomers at high temperatures, precipitating them upon cooling, facilitating the separation process. Extraction of intermediates with hot water followed by crystallization at lower temperatures made it possible to obtain monomeric and higher oligomeric intermediates with good yields, their ratio depending upon reactant concentrations and their hydroxyl or carboxyl group contents depending also on the reaction temperature. Alkyd resins prepared from some of these intermediates, employed either as diols or diacids, necessitated high "K" values as well as special solvent mixtures, but imparted excellent thermal stability as well as satisfactory resistance characteristics to surface coating films.

I. GİRİŞ

1.1. Polietilen Tereftalat (PET) Üretimi

Termoplastik poliesterler genel olarak dikarboksilli asitlerin ve dialkollerin reaksiyonu ile kademeli yöntemle üretilmektedir. Birinci kademede dikarboksilli asit diester veya dikarboksilli asit, dialkollerin fazlasıyla reaksiyona sokularak sayısal ortalama molekül ağırlığı 100-2000 arasında ve genellikle 1-10 arasında polimerizasyon derecesine sahip ön kondenzasyon türüleri hazırlanmaktadır. İkinci kademede ise, poliesterifikasyon ilerlemekte ve sayısal ortalama molekül ağırlığı 10.000'in üzerine, polimerizasyon derecesi de 100'ün üstüne çıkmaktadır. Kullanılan hammaddeye göre daha uçucu olan alkollerin veya suyun uzaklaşması dengeyi poliesterifikasyon lehine kaydırmaktadır.

PET üretiminde dimetil tereftalattan ve tereftalik asitten başlayarak gerçekleştirilen iki metod mevcuttur,

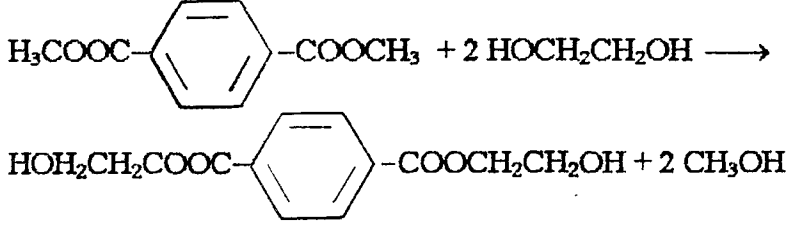
1- Klasik Metolla, Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi:

Daha önceleri tereftalik asidin istenilen safiyette üretilmediği dönemde, yaygın olarak kullanılan bu yöntem, üç adımda gerçekleşmektedir.

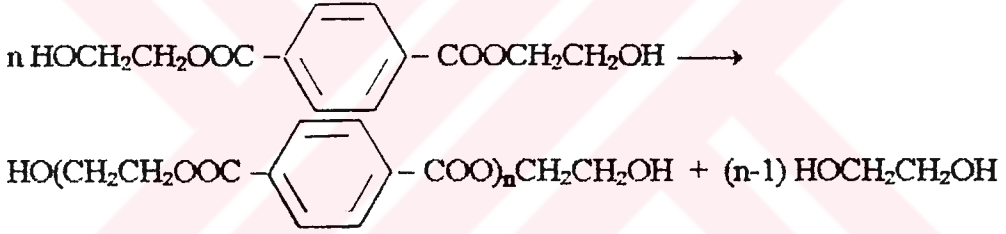
a) Eritme : Dimetil tereftalat 150-160°C'da ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde azot atmosferi altında eritilmektedir.

b) Ester Değişimi Reaksiyonu : Eritilmiş dimetil tereftalat ve ilave edilen etilen glikol karıştırılarak 150-200°C'da reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyonun başında dimetil tereftalatın süblimasyonunu önlemek için sıcaklık düşük tutulmakta ve azot atmosferinde çalışılmaktadır. Reaksiyon sonucunda açığa çıkan metanol bir kolonda destillenerek ayrılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yüksek ester değişimi reaksiyon hızı sağlamak için mol başına 0.5-1 mol arasında etilen glikol fazlası kullanılmaktadır.

Katalizör olarak, metal oksit, alkoksit veya asetatları gibi hafif bazik bileşikler kullanılabilir¹.



c) Polikondenzasyon : Ester değişimi ürünü 300°C'ın üzerine ısıtılabilen polikondenzasyon reaktörüne gönderilerek çok iyi bir karışma ile reaksiyona devam edilmektedir. Birçok yöntemde atmosfer basıncında, ancak azot atmosferi altında çalışılmakta ve 250°C'ın üzerine çıkılarak etilen glikolün fazlası destillenmektedir. Takiben basınç düşürülerek sıcaklık yükseltilmekte ve 270-280°C'da ve vakum altında aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi polikondenzasyon gerçekleştirilmektedir².



2- Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi :

Bu metotta, tereftalik asidin düşük çözünürlüğünden dolayı sıcaklık 220-260°C'da tutulmakta ve oluşan yan ürün su devamlı olarak uzaklaştırılmaktadır. Esterifikasyon tamamlandıktan sonra basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikolün fazlası destillenerek uzaklaştırılmaktadır^{3,4}.

1.2. PET Atıkların Değerlendirilmesi Yöntemleri

PET'in, ambalaj sanayiinde ilk kullanımı 1950'lere dayanmaktadır. Gıdaların paket içinde pişirilmesine veya fırınlanmasına imkan sağlaması sebebiyle bu alandaki kullanımı yaygınlaşmıştır. Yüksek kimyasal dayanıklılığı, şeffaflığı, iyi mekanik özellikleri ve düşük CO₂ difüzyonu sayesinde bilhassa soda, gazoz ve kola gibi gazlı

içeceklerin ŐiŐelenmesinde camın en önemli rakibi olarak ortaya çıkmıştır. Diğer alternatif olan polivinil klorürden (PVC) de katkı ve monomer problemlerinin olmaması ve sağlamlığı gibi üstünlükleri vardır. PET, 1970’li yıllardan günümüze kadar elyaf sanayiinde, fotoğraf filminde, video, manyetik ve bilgisayar teyplerinde, elektrik izolasyon maddelerinde yoğun olarak kullanım alanı bulmuŐtur.

PET atıklar, sınıai atıklar ve tketicii atıkları olmak üzere başlıca ikiye ayrılabilir.

Sınıai atıklar, polimerizasyon esnasında veya elyaf, film, ŐiŐe halinde Şekillendirilmesi esnasındaki hatalarda ortaya çıkan atıklardır. Tketicii atıkları ise, muhtelif nedenlerle kullanımlar sonucunda ortaya çıkan atıklardır.

PET atıkların değerlendirilmesi için dört ana yöntem mevcuttur;

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

1.2.1. Primer Devreye Katma

PET atıkların, üretim esnasında taze hammaddeye belirli oranda ilavesi ile gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, PET’in erime sıcaklığının altında bile hidroperoksitler⁵ ve asetaldehit⁶ oluŐtuđundan, sınıai atıklardan bu Şekilde elde edilen elyaf ve Şişelerin oksidasyon nedeniyle renkli olduğu ve mekanik özelliklerinin istenilen seviyede olmadığı belirtilmektedir⁷⁻⁹. Diğer bir alternatif de, atığın polimerizasyon esnasında bis(2-hidroksietil) tereftalat (monomer) kademesinde katılmasıdır. Ancak yine istenilen özelliklerde ürün elde edilememektedir¹⁰. Her iki durumda da atığın son derece temiz olması gerekmektedir. Tketicii atıklarının ana kaynağı olan Şişeler ise, hem çeşitli gıda maddeleri ile kirletilmiŐ durumdadır hem de

kapaksız olsa bile, kapaktan arta kalan alüminyum çember, kağıt etiket, büyük ambalajlar için de PVC destek taban içermektedir. PET işleme sıcaklıklarında bunların bozunması ile ürün kullanılmayacak hale gelmektedir. Sınıflandırma ile ayırmada da PVC ile PET'in yoğunluklarının yakın olması problemler yaratmaktadır¹¹.

1.2.2. Sekonder Devreye Katma

Primer işleme uygun olmayan fakat daha düşük kalitede ürünler haline dönüştürülebilen atıklar için sözkonusu olan işlemlerdir. Sekonder devreye katma durumunda, diğer bazı plastiklerle karışımları halinde şekillendirilmesi sözkonusu olduğundan, ürünün mekanik özelliklerinin iyi olabilmesi için komponentlerin birbiri içerisinde dağılımının çok iyi olması gerekmektedir¹². PET'in erime sıcaklığında ise diğer polimerlerin büyük bir kısmı bozunmaya başlamaktadır ve homojenlik gerçekleşmemektedir. Ancak, PET atıkların ağırlığının yarısı kadar Naylon-6 içinde 2 saat ısıtılması ile homojen karışımların elde edilebildiği¹³ ve cam elyafı ile kuvvetlendirilmiş olarak Naylon-6-PET atık karışımlarından elde edilen ürünlerin inşaat malzemesi olarak değerlendirilebileceği bildirilmektedir¹⁴. Ayrıca, atık değil, saf PET'in polikarbonatlarla^{15, 16}, polipropilenle¹⁷, kaprolaktonla¹⁸ ve Naylon-66 ile¹⁹ harmanlarının özellikleri son yıllarda detaylı olarak incelenmiştir.

1.2.3. Tersiyer Devreye Katma

PET atıklardan kimyasal hammadde üretimidir. PET'in tersiyer devreye katılmasında kullanılacak proseslerden birisi piroliz, yani oksijensiz veya oksijeni az ortamda ısıtma ile, fiziksel ve kimyasal bozundurma sonucu monomerlerin veya yakıt gazlarının üretimi, diğeri de kimyasal bozundurma ile monomerlerin, ara ürünlerin veya diğer polimerlerin üretiminde kullanılacak hammaddelerin üretimidir.

PET durumunda pirolizin genel mekanizması, polimer zincirindeki ester bağlarının rastgele bölünmesiyle öncelikle vinil esterler ve karboksilli asitlerin oluşumuna dayanmaktadır. İkinci kademede ise, dekarboksilasyon ve diğer yan reaksiyonlarla, 700°C'da karbondioksit, karbonmonoksit, etilen, benzen, asetaldehit, benzoik asit gibi ürünler oluşmaktadır. Sıcaklığın 900°C'a yükselmesiyle kırk civarındaki ürünlerin sayısı azalmakta, karbonmonoksit ve karbondioksit ana ürünü oluşturmaktadır²⁰. 400-500°C gibi daha düşük sıcaklıklarda ise, karbonmonoksit ve karbondioksit yanında para süstitüye aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler öne çıkmaktadır^{21, 22}. Ancak yarı yarıya karbon bakiyesi oluşması, organik maddelerin miktarları ve karışımın rafinasyon problemleri gözönüne alınacak olursa prosesin ekonomikliğı şüphelidir²³. Ayrıca polimerlerin pirolizindeki düşük ısı iletkenliğı ve uzun ısıtma süresi gereksinimi, karbon bakiyesinin proses ekipmanına yapışması ve nakil işlemlerini zorlaştıran yüksek eriyik vizkozitesi problemi de söz konusudur.

PET atıkların kimyasal bozundurma ile değerlendirilmesinde kullanılan ana yöntemler su ile gerçekleştirilen hidroliz, metanol ile gerçekleştirilen alkoliz (metanoliz) ve glikollerle gerçekleştirilen glikolizdir. Depolimerizasyon sonucunda birincisinde tereftalik asit ve etilen glikol, ikincisinde dimetil tereftalat, sonucunda bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) ve diğer düşük molekül ağırlıklı glikol esterleri oluşmaktadır.

1970'lerden beri bu konuda yoğunlaşan araştırmaların amaçlarından birisi de, elde edilen ara ürünler üzerinden PET üretimidir. Kullanılan yöntem kesiksiz veya kesikli olabilmekte, reaksiyon süresi 10 dakika ile 360 dakika arasında değişmektedir. Yöntemlerin çoğunda parçalanmış atıklar kullanılırken, kesiksiz yöntemler eritilmiş^{24,25} atıklarla başlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı, PET'in ortamda çözünmesini sağlamak ve reaksiyon hızını arttırmak için 180°C ve üzerinde tutulmaktadır. Elde edilen ürüne bağlı olarak çeşitli ara maddeler kristalizasyon ve destilasyonla saflaştırılmakta, renk açmak için aktif karbon veya hidrojenasyona başvurulmaktadır.

Elde edilen ara ürünler içermiş oldukları safsızlıklar sebebiyle ikinci kalitede PET üretimine neden olmaktadır²⁶.

Kimyasal bozundurma ile elde edilen ara ürünler diğer bazı polimerlerin hazırlanmasında da kullanılabilir. Bunlar içerisinde en ilginç olanlardan birisi, poliüretan ve izosiyonurat köpüklerinin üretimine uygun poliesterlerin hazırlanmasıdır²⁷⁻²⁹. Bunun için PET atıklar, dietilenglikolle, tetraizobutil titanat katalizörlüğünde, 230-240°C'da reaksiyona sokulmakta, ürünler ya doğrudan ya da çeşitli asitlerin esterleri ilave edilerek bunlarla reaksiyonu takiben elde edilen kopoliesterle izosiyonatlıardan köpükler elde edilebilmektedir. Bilhassa etilen glikolün bir kısmının destillenerek uzaklaştırılması şıkında ara ürünler floro karbonlarla iyi karışmakta ve yanmaya da dayanıklı köpüklerin üretimine elverişli olmaktadır.

PET atıklar yüzey örtü maddeleri sanayiinde de ucuz hammadde alternatifi olma imkanını taşımaktadır. Dimetil tereftalat destilasyon atıklarının alkid reçineleri üretiminde kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin parlak, sert, ısıya dayanıklı ve çabuk kuruyan filmler verdiği ve renk dışında ftalik anhidritten hazırlananlardan daha üstün olduğu gösterilmiştir³⁰. Benzer şekilde PET atıklarından elde edilen oligomer ve düşük molekül ağırlıklı poliesterlerin alkid sanayiinde kullanılması da söz konusudur. Önerilen yöntem yağ asidi kısmi esterlerinin atıklarla 220°C'da transesterifikasyonuna dayanmaktadır ve bu şekilde parlak filmler veren ürünler elde edilebildiği belirtilmiştir³¹⁻³³. Ancak bu konuda kapsamlı bir çalışma söz konusu değildir. Propilen glikolle 200°C'da gerçekleştirilen glikoliz ürünleri ise maleik anhidritle esterifikasyonu takiben stiren ilavesi ile doymamış döküm poliesteri haline dönüştürülmekte ve elyaf desteği ile kuvvetlendirildiğinde piyasa ürünleri ile rahatça rekabet edecek özellikleri taşımaktadır²⁶.

1.2.4. Kuaterner Devreye Katma

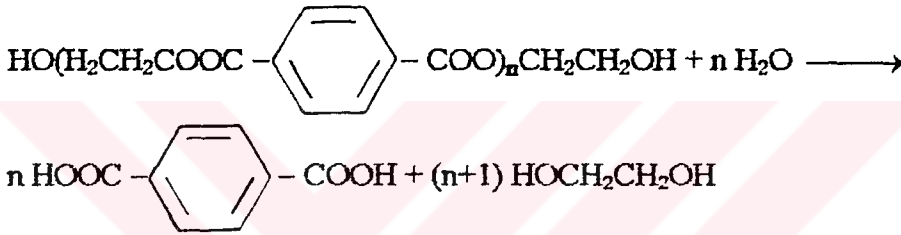
PET'in yakılarak enerji haline dönüştürülmesi, yüksek kalori değerine rağmen çevre açısından sakıncalıdır. Yakma esnasında kırkın üzerinde kimyasal madde

oluşabildiğinden²⁰ yanma gazlarının arıtıldıktan sonra atmosfere verilmesi veya karmaşık ve kapsamlı arıtma işlemlerinin detaylı incelenmesi gerekmektedir.

1.3. PET'in Hidroliz, Glikoliz ve Alkoliz Reaksiyonları

1.3.1. PET'in Hidrolizi

Hidroliz reaksiyonu kondenzasyonun tersi olduğu için kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen tüm polimerler hidroliz edilirler. PET'in hidrolizi aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır.



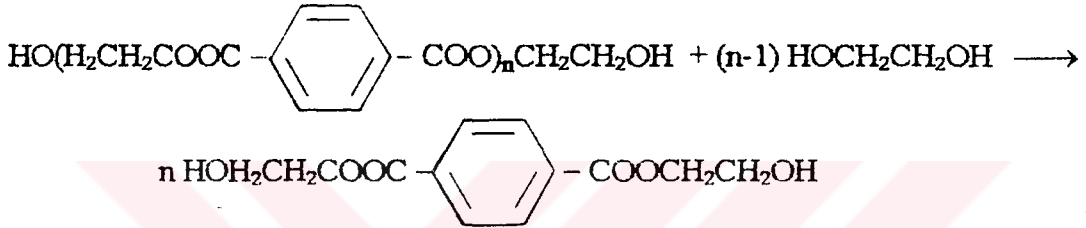
Dolayısıyla teorik olarak poliamidler, poliesterler, polikarbonatlar hidroliz ile geri kazanılabilirler. Bununla birlikte, bu polimerler normal şartlar altında hidrolize dirençlidirler ve hidroliz reaksiyonlarının genelde aşırı şartlar altında gerçekleştirilmesi³⁴ söz konusudur. Poliesterlerin hidrolize yatkınlıkları elde edildikleri asit ve glikollerin yapılarına bağlıdır. PET özellikle hidrolize karşı dirençlidir. PET'in sıcak alkali çözeltileri ile³⁵, 200°C'da doğrudan yüksek basınçlı istem enjeksiyonu ile³⁶, aynı zamanda, sülfürik asit, nitrat asidi ve fosfat asidi gibi derişik kuvvetli asit çözeltileri ile yüksek basınç ve sıcaklık kullanmaksızın^{37, 38} hidroliz edilebildiğini belirleyen araştırmalar bulunmaktadır. PET'in 280°C'ın üzerindeki yüksek sıcaklıklarda su ile hızlı bir şekilde hidrolize uğradığı³⁹, su ile hidroliz reaksiyonunun 150-300°C sıcaklıklarda ve basınç altında tereftalik asit ve etilen glikol verecek şekilde gerçekleştirilebileceği ile ilgili çalışmalar mevcuttur^{40,41}.

Hidroliz reaksiyonları, transesterifikasyon katalizörleri tarafından hızlandırılır⁴². Li, Na, K, Ti, Zn, Ce, Co, Sn, Pb, Sb, Al, Mn ve Mg'un asetatları gibi çeşitli metal bileşikleri PET'in hidroliz, glikoliz ve alkoliz reaksiyonlarında katalizör

olarak kullanılmıştır^{41, 43-45}. Araştırmalar transesterifikasyon katalizörleri olarak kullanılan Ti ve Zn bileşiklerinin yan ürün olarak dietilen glikol de vermek üzere bu reaksiyonları hızlandırdıklarını açıkça göstermiştir.

1.3.2. PET'in Glikolizi

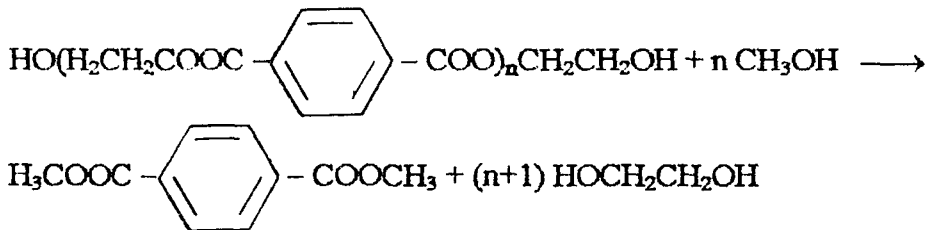
PET'in etilen glikol ile ısıtılmasıyla BHET, etilen glikol ve düşük molekül ağırlıklı oligomerler elde edilebilirler⁴³. PET üretiminde monomer olan BHET'in eldesi durumunda temel reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Ancak, reaksiyonlar daha karmaşıktır ve ileride tartışma bölümünde detaylı olarak ele alınacaktır. PET'in glikolizi ile elde edilen oligomerik dioller doymamış poliester reçineleri, alkid reçineleri ve poliüretanları üretmek için diasitler ve diizosiyanatlar ile reaksiyona sokulabileceği öne sürülmüştür^{26, 46}.

1.3.3. PET'in Alkolizi

PET'in metanol ile muamele edilmesiyle aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetil tereftalat ve etilen glikol geri kazanılabilir^{10, 47-49}.



Reaksiyon 185°C'da 3 saat içerisinde tamamlanabilir. Bu reaksiyonda katalizör olarak en çok çinko asetat kullanılır. Ancak geri kazanılan dimetil tereftalat yüksek miktarda karboksil grubu içerdiğinden, ürünün kalitesini bozmaktadır^{26, 50, 51}.

1.4. Alkid Reçineleri

Alkid reçineleri, yağ veya yağ asitleri ile modifiye edilmiş, poliasit ve poliollerin kondenzasyon ürünü poliesterler olup, genellikle doğrudan yüzey örtü maddesi ve bazı durumlarda da katkı olarak kullanılırlar.

Alkid reçineleri genellikle, hazırlanmış alkidin içindeki % yağ miktarı olan yağ yüzdelerine göre sınıflandırılabilirler. Buna göre, az yağlı alkidler (% 35-45 arası yağlı), orta yağlı alkidler (% 46-56 arası yağlı), çok yağlı alkidler (% 56-70 arası yağlı), çok fazla yağlı alkidler (% 70'den fazla yağlı) olmak üzere dört sınıfa ayrılabilir.

Alkid reçinelerinin üretiminde başlıca iki metod söz konusudur⁵². Bunlardan, yağ asidi metodunda, yağ asitleri, polihidrik alkol, dibazik asit reaktöre yüklenip 210-250°C arasında istenilen özelliklere ulaşmaya kadar tutulur. Alkoliz veya monoglisericid metodunda ise, önce yağ ile poliolden kısmi esterler hazırlanır, geriye kalan hidroksil grupları da sonradan dibazik asitle reaksiyona sokulur. İlk kademe 230-250°C civarında gerçekleştirilir. Monoglisericidin oluşumu, yağın metanolde çözünmemesine karşılık meydana gelen monoglisericidin metanolde çözünmesinden anlaşılır. Takiben sıcaklık 180-200°C civarına düşürülür ve dibazik asit ilave edilir, sıcaklık 230-250°C'a yükseltilip ürün istenilen özelliğe erişinceye kadar bu civarda tutulur.

İki metod karşılaştırıldığı takdirde, yağ yerine yağ asidi kullanılırsa polioldün tümünün gliserin olması zorunluluğu ortadan kalkar, kullanılacak yağ asitleri, ürüne istenilen özelliği verebilecek şekilde seçilebilir. Buna karşılık yağ asitleri daima yağlardan pahalıdır, saklanmaları esnasında renkleri bozulabilir ve korozyona sebep olabilir.

İmalatı etkileyen faktörler arasında hammaddeler, ana reaksiyonlar, ilave sırası, karıştırma hızı ve vasıtaları, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon ortamı ve katalizör sayılabilir.

Hammaddeler başlıca polibazik asitler, polihidrik alkoller ve yağ asitleridir. Dibazik asitler arasında en çok kullanılanlar, aromatik asitlerden ftalik asit izomerleri ve başlıca ftalik asit anhidritidir. Doymamış olan maleik anhidrit ve fumarik asit te önemlidir. Her ikisi de Diels-Alder Reaksiyonları sonucunda taşıdıkları aktif çifte bağ ile doymamış yağ asitleri ile bileşikler verirler. Değişik bir sınıf ise süksinik, sebazik ve adipik asitler gibi alifatik asitlerdir. Alifatik asitlerin, karboksil grupları arasındaki karbon zincirinin uzunluğu oranında, gliserinle yumuşak ürünler vermesine karşılık, böyle bir zincire sahip olmayan maleik asit ve karboksil gruplarının benzen halkasına sıkı bağlı ve pozisyon değiştirme imkanından yoksun olduğu ftalik asit izomerleri sert ve kırılğan reçineler vermektedir⁵³.

Ftalik asit izomerlerinden sadece ftalik anhidrit, poliöl yağ asidi karışımları veya esterleri içerisinde reaksiyon sıcaklığında rahatlıkla çözünebilmektedir. Bu nedenle iso ve tereftalik asitlere nazaran daha düşük sıcaklıklarda homojen ortamda reaksiyonu sürdürmek mümkün olmaktadır. Ancak *m*- ve *p*- izomerlerinin daha iyi özellikler sağladığı da bildirilmiştir⁵⁴.

Ftalik anhidritin diğer bir dezavantajı da hızla yan ester oluşuktan sonra sterik engelleme ve siklik intraester oluşumu ile reaktivitenin azalmasıdır⁵⁵. Ayrıca, ftalik anhidrit deesterifikasyona da yatkındır. Çözünürlük problemine bir çözüm de tereftalik asit yerine bunun diesterlerini kullanmakta aranmış olup, dimetil tereftalat veya onun destilasyon bakiyesi daha önce alkidlerin hazırlanmasında kullanılmıştır^{30, 54, 56-58}.

Kullanılan polihidrik alkoller arasında en yaygın olanları gliserin ve pentaeritritoldür. Sorbitol, mannitol, etilen ve propilen glikoller, trimetilol propan, neopentil glikol de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Gliserinle daha esnek ve daha düşük viskoziteli ürünler elde edilirken, pentaeritritol ile daha yüksek viskoziteli,

abuk kuruyan, sert, parlak, dayanıklı filmler elde edilir. Ancak gliserin halen daha ucuz alternatiftir.

Alkid reçinelerinin diğer bir komponenti ise yağ asitleridir. En önemlileri, stearik, oleik, linol, linolen, elostearik, risinol ve dehidrate risinol asitleridir. Oleik, linol ve linolen asitleri, soya, keten tohumu, yer fıstığı gibi kuruyan ve yarı kuruyan yağların başlıca komponentleridir.

İyot indisi yüksek yani ifte bağ sayısı fazla olan, kuruyan ya da yarı kuruyan yağlar ve bunlardan hazırlanan alkidler, hava ile temasta, kısa sürede oksidasyon ve ifte bağın polimerizasyonu ile kururlar ve sürenin uzamasıyla sertleşerek mekanik ve kimyasal etkilere dayanıklılık kazanırlar.

Alkid retiminde ana reaksiyon esterifikasyon reaksiyonudur. Esterifikasyon bir denge reaksiyonu olduğundan, kondenzasyon suyunun ortamdan uzaklaştırıldığı oranda, denge ester lehine kayar. Bir ester olan yağ ile poliolden, kısmi esterlerin hazırlanması olan alkoliz reaksiyonu da monoglisericid (alkoliz) metoduyla alkidlerin hazırlanmasında esas reaksiyonlardan bir tanesidir. Esterifikasyon ise poliollerin yüksek sıcaklıklarda verdikleri önemli yan reaksiyonlardandır ve rneğin 240°C'da %8, 280°C'da %27 oranına kadar ykselebilir⁵⁹. Doymamış yağ asitleri ile de, kendi aralarında veya maleik anhidrit gibi ifte bağ taşıyan asitlerle Diels Alder Reaksiyonlarına girmektedirler^{60, 61}.

Reaksiyonlarda karbondioksit veya azot gibi inert bir gazın reaktör içinde mümkün olduğunca ince dağılmasıyla da karıştırma sağlanır, oksidasyon engellenerek açık renkli ürün elde edilir ve esterifikasyon suyu uzaklaştırılarak, denge sağa kaydırılır.

Reaksiyon sıcaklığı ise, reaksiyon hızının yeterli, fakat dekompozisyon, renk koyulaşması ve uçucu madde kaybının en düşük olduğu bir aralıktadır ve genellikle 210-280°C arasında seçilmektedir.

Alkid reçinesi üretilirken çözücülü veya çözücüsüz çalışmak mümkündür. Çözücüsüz çalışmada (eritme yöntemi) akışkanlık sadece sıcaklığın yüksekliği ile sağlanmaktadır. Viskozite daha yüksektir. Çözücülü veya azeotropik metotta ise, %3-10 kadar ortama ilave edilen genellikle aromatik çözücü hem akışkanlığı sağlamakta hem de reaksiyon suyunu azeotropik olarak ortamdan uzaklaştırıp tekrar ortama dönmektedir ve uçucu hammadde kayıpları azalmaktadır.

Reaksiyon esnasında kullanılan katalizörler, süreyi kısaltıp, renk koyulaşması ve uçucu madde kaybını önlemektedir. Alkali katalizörler, asidik katalizörlerin pek etkin olmamasından dolayı daha çok kullanılmakta, fakat alkali metal hidroksitler renk koyulaşmasına sebep olmakta ve ürünün su ve alkali dayanımını azaltmaktadır. Diğerleri arasında en yaygın olanları kurşun ve lityum bileşikleri, lantan, kalsiyum, seryum naftenatlarıdır. Ayrıca, kobalt, mangan ve kurşun naftenatlar esterifikasyon katalizörü olarak da kullanılmakta ve bunlar daha sonra filmlerde kurutucu rolü de oynamaktadırlar. Alkid reçineleri, istenilen bazı özelliklerin kazandırılması için modifiye edilmektedirler. Bu amaç için katkılar iki türlü olabilir. Reçine, ya katkı maddesiyle basit bir karıştırma yani harmanlama işlemine tabi tutulur, ya da reaksiyona sokulur. Genellikle, reaksiyonla bağlanmış katkı maddeleri daha iyi netice vermektedir. Yalnız, her zaman kolaylıkla reaksiyona sokmak mümkün olmadığı gibi, mümkün olduğu hallerde sınai açılarından ekonomik de olmayabilir veya harmanlama yeterli netice verebilir.

Alkid üretiminde, reaksiyonun ilerleyişi reaksiyona girmemiş asit gruplarının tayini ve viskozite tayini ile izlenebilir.

Alkidlere, kurutucu olarak Co, Mn, Zn ve Pb vs. tuzları, genellikle %0.1-1 oranında ilave edilirler. Alkid reçinesinin kurumasında peroksit veya hidroperoksitler üzerinden karışıt bağlanmalar, havadaki oksijenin moleküle katılmasıyla gerçekleşmektedir.

1.5. Alkid Reçineleri Formülasyon Hesaplama Yöntemleri

Alkid reçinelerinin bileşimlerini hesaplamak için değişik sistemler mevcuttur. Bunlar; başlangıçtaki ortalama fonksiyonalite sistemi (F_{av}), alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye; ihtimaliyet sistemi (P), jellenmede reaksiyona giren moleküller arasında dalların birbirine bağlanma ihtimaliyetine; asit indis sistemi (AN), jel noktasında alkidin asit indisine; ortalama molekül ağırlığı sistemi (M_{av}), jel noktasında ortalama molekül ağırlığına; alkid sabiti (K) sistemi, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanmaktadır.

Çalışmalarımızda da yararlanılan, alkid sabiti (K) sistemi, genellikle en geniş kullanımı olan sistemdir ve alkidler, monoasit (yağ asidi), diasit (tereftalik asit ve ftalik anhidrit), triol (gliserin) ya da tetrol (pentaeritritol) ve glikol (etilen glikol)'den hazırlanmışlardır. Ayrıca, PET'in hidrolizi ve glikolizi ile elde edilen ürünler de alkid reçinelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu başlangıç maddelerine göre alkidlerin formülasyonu aşağıda gösterildiği gibi yapılmıştır⁶².

1- Monoasit, diasit, tetrol ve glikol kullanıldığında;

R : Baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı

u : Monoasit ekivaleni

t : Tetrol ekivaleni

e : Ekivalen

e_A : Asit ekivaleni toplamı

e_B : Baz ekivaleni toplamı

m_0 : Komponentlerin mol miktarı toplamı

K : Alkid sabiti (m_0 / e_A)

F : Fonksiyonel grup sayısı

	e_A	e_B	F	m_0
Monoasit	u	-	1	u
Diasit	$[1 / (1+R)] - u$	-	2	$[1 / (2+2R)] - (u/2)$
Tetrol	-	t	4	t / 4
Glikol	-	$[R / (1+R)] - t$	2	$[R / (2+2R)] - (t/2)$
	$1 / (1+R)$	$R / (1+R)$		$(u/2) - (t/4) + [(1+R) / (2+2R)]$

$$K = \frac{m_0}{e_A}$$

$$K = \frac{\{(u/2) - (t/4) + [(1+R) / (2+2R)]\}}{[1 / (1+R)]}$$

$$t = 2 + 2u - [4K / (1+R)]$$

e

(A₁) Monoasit

u

(A₂) Diasit

$[1 / (1+R)] - u$

(B₄) Tetrol

$2 + 2u - [4K / (1+R)]$

(B₂) Glikol

$[(R+4K) / (1+R)] - 2 - 2u$

Bu sonuçlardan yararlanılarak alkidlerin formülasyonunun hazırlanmasında, belli bir K değeri seçilmiş ve u = 0.05'den 0.3'e kadar 0.05 aralıklarla, R = 1.05'den 1.3'e 0.05 aralıklarla değiştirilerek, belli bir K değeri için farklı R ve u değerleri alındığında, A₁, A₂, B₄, B₂ ve yağ asidi yüzdesi bulunmuştur. Bu hesaplamayı yapabilecek bir bilgisayar programı hazırlanmış ve alınan sonuçlara göre, seçilen K değerinde, en uygun olan u ve R değerleri seçilerek, hazırlanacak alkidlerde,

karşılaştırma imkanı sağlayacak benzer yağ asidi yüzdesi, K ve R değerlerinden sağlanmaya çalışılmıştır.

2- Monoasit, diasit, triol ve glikol kullanıldığında;

t : triol ekivaleni

	e_A	e_B	F	m_0
Monoasit	u	-	1	u
Diasit	$[1 / (1+R)] - u$	-	2	$[1 / (2+2R)] - (u/2)$
Triol	-	t	3	t / 3
Glikol	-	$[R / (1+R)] - t$	2	$[R / (2+2R)] - (t/2)$
	$1 / (1+R)$	$R / (1+R)$		$(u/2) - (t/6) + [(1+R) / (2+2R)]$

$$K = \frac{m_0}{e_A}$$

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

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

e

(A₁) Monoasit

u

(A₂) Diasit

$[1 / (1+R)] - u$

(B₃) Triol

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

(B₂) Glikol

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

Daha önceki şıkka benzer şekilde A_1 , A_2 , B_3 ve B_2 değerleri hesaplanarak, alkid hazırlamak için gerekli madde miktarları tayin edilmiştir.



II. MATERYAL VE METOD

2.1. Kimyasal Maddeler

Polietilen tereftalat (PET), kullanılmış, su şişelerinden öğütölmüş atık PET olup, M_w 19000 elek aralığı 8-10 Mesh'dir. Yağ asitleri olarak da teknik ayıııek yağı asitleri (İyot indisi 115, Asit indisi 205) kullanılmıştır.

Etilen glikol, 1,2-propilen glikol, ksilol, piridin, asetik anhidrit, çinko asetat, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, flalik anhidrit, gliserin, n-butanol, tetraklor etan Merck ü rü nü, "pure" veya "extra pure" saflığındadır. Pentaeritritol ise teknik saflıktadır. Su olarak destile su kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Metodlar

2.2.1. PET'in Yüksek Basınçta Gerçekleştirilen Hidrolizi ve Glikolizi

Denemeler et kalınlığı 15 mm. olan, 304 Cr-Ni paslanmaz çelikten yapılmış, 1 litrelik silindirik basınca dayanıklı gövde ve başlık ana bölümlerinden oluşan laboratuvar tipi otoklav sisteminde gerçekteştirilmiştir. Başlıkta, teflon salmastralı bir karıştırıcı, ekzotermik reaksiyonlarda ısıyı uzaklaştırıcı bir soğutma helezonu, ilave yapmak ve ö rnek almak için iki başlıklı vana tertibatı, sıcaklığın kontrolü için kontakt termometre yatağı, basınç kontrolü için manometre ve bir emniyet sübabı bulunmaktadır. Otoklav, dikey bir elektrikli fırına oturtularak ısıtılabilmekte ve V-kayışı kaskak sistemiyle karıştırılabilmektedir. Otoklav içinde sıcaklık, $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'da sabit tutulabilmektedir.

Otoklavda gerçekteştirilen hidroliz ve glikoliz reaksiyonlarında aşağıdaki şekilde çalışılmıştır.

PET, ksilol, çinko asetat, hidroliz reaksiyonlarında su, glikoliz reaksiyonlarında glikol ya da bazı reaksiyonlarda su ve glikol birlikte otoklavın silindirik kabına yüklendikten sonra kapatılmıştır. Suyun kullanıldığı reaksiyonlarda, su ksilolde çözünmediğinden, katı fazla teması arttırmak için, suyun ksilolde emülsiyon olarak dağılmasını sağlamak amacıyla emülgatör olarak Tween-60 kullanılmıştır. Takiben, ısıtıcı fırının içerisine oturtulup karıştırıcı çalıştırılarak sürekli bir karıştırma sağlanmıştır. 1 saatte istenilen sıcaklığa ulaşılarak, reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, ısıtma durdurulup, otoklav fırından dışarı alınarak soğutulmuştur. Otoklavın basıncı tamamen düştükten sonra, sistem sökülerek ürün boşaltılmış ve sıvı/katı fazlar ayrılmıştır.

2.2.2. PET'in Atmosferik Basıncıta Gerçekleştirilen Glikolizi

PET'in, propilen glikolle (PG) basınç uygulamadan gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonu, 500 ml'lik beş boyunlu reaktör sisteminde yapılmıştır. Beş boyunlu reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boynulara, gaz geçirme borusu, termometre, geri soğutucu bağlanmıştır. Boyunlardan bir tanesi de, örnek almak için kullanılmıştır. Isıtma, Heraus marka 500 watt'lık ısıtıcı manto ile, $\pm 3^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sağlanmıştır. İnert atmosfer, azot gazı gönderilerek temin edilmiştir.

Bu reaksiyonda PET, PG, çinko asetat reaktöre yüklenerek yaklaşık yarım saatte 185°C 'a ısıtılmış ve reaksiyon boyunca örnekler alınmıştır. Alınan örneklere ve son ürüne, diğer glikoliz reaksiyonlarında uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri uygulanmıştır.

2.2.3. Hidroliz ve Glikoliz Reaksiyonları ile Elde Edilen Ara Ürünlerin Fraksiyonlarına Ayrılması

Hidroliz ve glikoliz reaksiyonları ile elde edilen ara ürünler, üçer kez 1'er litre kaynama noktasındaki sıcak su ile karıştırılarak ekstrakte edilmişlerdir. Takiben süzülerek ayrılan suda çözünmeyen ara ürün, 60°C 'da vakum etüvünde kurutulmuştur.

Sıcak suda çözünebilen ara ürün ise, +4°C'a soğutma ile kristallenerek ayrılmış ve süzildükten sonra 40°C'da vakum etüvünde kurutulmuştur. Propilen glikol ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında sıvı olarak elde edilen ara ürünler de yine sıcak su ile karıştırılarak ekstrakte edilmişlerdir. Ancak suda çözünmeyen ara ürün ayırma hunisinde su fazından ayrılmıştır.

Bu şekilde elde edilen suda çözünmeyen ve suda çözünüp kristallenen ara ürünlerden, piridinde çözünebilenlerin asit ve hidroksil indisleri tayin edilmiştir.

2.2.4. Alkid Reçinelerinin Hazırlanması

Alkid reçineleri, 500 ml'lik beş boyunlu cam reaktör sisteminde hazırlanmıştır. Beş boyunlu reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlara, gaz geçirme borusu, termometre, Dean-Stark parçası ve buna bağlı olarak geri soğutucu bağlanmıştır. Bir tanesi de örnek almak için kullanılmıştır. Karıştırma, 300 devir/dakika hızla mekanik bir karıştırıcı ile, ısıtma Heraus marka 500 watt'lık ısıtıcı manto ile, $\pm 3^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sağlanmıştır. İnert atmosfer azot gazı geçirilmesiyle sağlanmıştır.

Alkid reçinelerinin hazırlanmasında, monoasit, diasit, triol ya da tetrol ve glikol reaktöre yüklendikten sonra, katalizör olarak potasyum hidroksit veya çinko asetat ilave edilmiştir. Kullanılan mono asit, yağ asididir (ayçiçek yağı asidi), diasit, tereftalik asit, ftalik anhidrit veya bazı alkidlerde hidroliz ya da glikoliz ara ürünlerinden uygun asit ve hidroksil indisine sahip bir tanesi kullanılmıştır.

Reaksiyonlar, alınan örneklerde, asit indisi ve viskozite tayinleri yapılarak takip edilmiştir.

2.3. Analizde Kullanılan Metodlar ve Cihazlar

2.3.1. Metodlar

2.3.1.1. Asit İndisi Tayini

Yaklaşık 0.25 gram örnek, 20 ml piridinde çözülerek, fenolftalein (piridinde çözülerek hazırlanmış %1'lik çözeltisi) indikatörlüğünde 0.1 N metanollü KOH çözeltisiyle titre edilmiştir⁶³. Sonuçlar aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

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

N = Çözelti normalitesi,

F = Çözelti faktörü,

S = Çözelti sarfiyatı (ml),

T = Örnek miktarı (gram).

2.3.1.2. Hidroksil İndisi Tayini

Bu tayinde, küçük kapsüllere yaklaşık 0.25 gram olarak tartılan örnekler, kapaklı şişeler içerisine alındıktan ve üzerlerine 127 ml asetik anhidritin 1 litre piridin ile karıştırılması ile hazırlanan asetillendirme reaktifinden 25'er ml ilave edildikten sonra, şişelerin ağzı sıkıca kapatılarak kaynar durumdaki su banyosunda 3 saat bekletilmişlerdir ve aynı işlem bir de şahit için yapılmıştır. 3 saat sonunda su banyosundan alınan örnekler, oda sıcaklığına soğuduktan sonra, şişelerden şilifli kapaklı erlenlere aktarılmışlardır. Takiben, erlenlere destile sudan hazırlanmış buzlar ilave edildikten sonra, fenolftalein (piridinde çözülerek hazırlanmış %1'lik çözeltisi) indikatörlüğünde 1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmişlerdir⁶⁴. Sonuçlar aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

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

N = Çözelti normalitesi,

F = Çözelti faktörü,

S_f = Şahit için çözelti sarfiyatı (ml),

S_o = Örnek için çözelti sarfiyatı (ml),

T = Örnek miktarı (gram).

2.3.2. Cihazlar

2.3.2.1. Viskozite Tayini

Viskozite tayinleri, Brookfield RVT döner viskozimetresi, RV 7 çubuğu ile, 0.5-100 devir/dakika hızla, 4-5 ml'lik örneklerle 25°C ve 35°C'larda yapılmıştır. Sonuçlar, mPas. olarak verilmiştir.

2.3.2.2. Molekül Ağırlığı Tayini

Hidroliz ve glikoliz reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin bazılarının, viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) tayinleri, tetrakloreten - fenol karışımındaki çözeltilerinden, modifiye Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak, indirgenmiş viskozite (η_{red}) ve intrinsik viskozite ([η]) tayinleri ile yapılmıştır. Tayinde, Mark-Houwink-Sakurada denklemi sabitleri 25°C için K = 2.1·10⁻⁴ ve a = 0.82 alınmıştır⁶⁵.

2.3.2.3. Alkid Reçineleri Test Sistemleri

Elde edilen alkid reçineleri, n-butanol-tetrakloreten karışık çözücüsüyle %60 katı maddeye seyreltildikten sonra, katı madde üzerinden %1 Pb, %0.1 Co olacak şekilde %8'lik kobalt naftenat ve %24'lük kurşun naftenattan ilave edilmiştir. Tüm

testlerde, kurutucu ilavesi yapılmış, %60 katı maddeye seyreltilmiş alkid reçineleri kullanılmıştır. Testler için hazırlanan filmlerden bir kısmı havalandırılmalı ettüvde 1 saat 110°C’da fırınlanmıştır.

Kuruma Zamanı : DIN 53 150’ye uygun sonuçlar veren Ericsen firmasının tip 415/E kuruma derecesi tayin sistemi⁶⁶ kullanılmıştır. Cam levhalar üzerine 50 µ’luk aplikatör ile alkid filmleri çekildikten sonra bunların kurumaları 25±1°C’de kontrol edilmiştir. Kontroller, 5. , 10. , 15. dakikalarda, 15 dakikadan sonra 4 saate kadar 15 dakikada bir, 4 saatten sonra her 30 dakikada bir olmak üzere 8 saate kadar ve bundan sonra, 24. , 48. , 72. saatlerde ve 7x24 = 168. saatlerde yapılmıştır. Sonuçlar, ele yapışma, iz bırakma ve 1-7. Kuruma Derecesi olarak verilmiştir.

Sertlik : DIN 53 157’ye uygun sonuçlar veren König Sarkacı⁶⁷ kullanılmıştır. Sarkacın, iki parlatılmış tungsten karbür bilyası film üzerinde 6° açı ile salınma bırakılıp, 3°’lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre belirlenmiştir. Sertlik tayinleri için, cam levhalar üzerine 50 µ’luk aplikatör ile alkid filmleri çekildikten sonra 25±1°C’da 7 gün kurutulmuştur. Fırınlanmış filmlerin sertliği kurutulan filmler fırınlandıktan sonra 24 saat kuruma şartlarında bekletilmesini takiben belirlenmiştir. Sertlikler König Saniyesi cinsinden verilmiştir.

Aşınma Dayanıklılığı : ASTM D 196 85 metoduna⁶⁸ uygun Ericsen tip 251-II aleti kullanılmıştır. Cihazın üstündeki huniye, 25 nolu elekten geçip 30 nolu elek üzerinde kalan sert kum konarak 91.5 cm boyunda 29 mm iç çapında bir borudan 45°’lik açıda cam levha üzerine çekilmiş filmin üzerine düşürülmüştür. Borunun bitim noktası ile yüzeyin ortalama mesafesi 3.5 cm’dir. Test sertlik denemelerine paralel şartlarda hazırlanan filmlere uygulanmış ve sonuçlar “ml kum” cinsinden verilmiştir.

Suya Dayanıklılık : Suya dayanıklılık testi, ASTM 1647-59’a⁶⁹ göre yapılmıştır. Hazırlanan alkid çözeltileri, 12.5x7.5x0.05 cm boyutlarında teneke plakalar üzerine dökülerek ve 80° açıda dike yakın desteklenerek 25±1°C’da 72 saat kurutulduktan sonra, bir kısmı 110°C’da 1 saat havalandırılmalı ettüvde fırınlanmıştır.

Bundan sonra, örnekler, beherlerdeki destile su içerisine 18 saat daldırılmış ve çıkarıldıktan sonra kurulan örnekler, 20 dakika, 1 saat, 2 saat, 24 saat sonra kontrol edilerek, beyaz, bulanık, şeffaf olarak sınıflandırılmıştır.

2.3.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Çalışmamızda, Linseis firmasının “Termowage L81” termal terazisi kullanılmıştır. Saf alkidlerden alınan örnekler %50 oranında Al_2O_3 ile karıştırıldıktan sonra, ısıtma hızı : $5^{\circ}C/dakika$, örnek miktarı : 20 mg, atmosfer : hava, kağıt hızı : 125 mm/saat olacak şekilde çalışılarak $500^{\circ}C$ 'a kadar ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

2.3.2.5. Differential Scanning Kalorimetresi (DSC)

DSC analizleri Perkin-Elmer DSC 7 serisi Differential Scanning Kalorimetresi termal analiz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde çalışılan örnek miktarı 10 mg'dır. $5^{\circ}C/dakika$ hızla ve $275^{\circ}C$ 'a kadar ısıtma uygulanmıştır.

III. BULGULAR

3.1. PET'in Yüksek Basıncıta Gerçekleştirilen Hidrolizi ve Glikolizi Denemeleri

Hidroliz ve glikoliz denemelerinde elde edilen ürünlerin genelde az da olsa, bir kısmı reaktörden alınamadığından elde edilen ürünlerin miktarı (80-110 gram/100 gram PET) kesin olarak saptanamamıştır. Bu nedenle de bulgularda verilmemiştir. Hidroksil ve asit indisleri ise piridinde çözünen fraksiyonlarda tayin edilebilmiştir. Suda çözünmeyen fraksiyonlarda, piridinde kısmen çözünme durumunda verilen değerler, sadece piridinde çözünen kısma aittir.

Propilen glikol ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarının büyük kısmında ise ürünün önemli bir kısmı suda çözülmüş, ancak soğutma veya derişiklendirilip soğutma ile saf olarak kristallenen ara ürün elde edilememiştir. Bu nedenle bu grup denemelerin bir kısmında sadece suda çözünmeyen ara ürünün hidroksil ve asit indisleri verilmiştir.

Ayrıca reaktörden çıkan ham ürünün çözücü veya reaktanlarla kirlenmiş olduğu açık olduğundan doğrudan analize tabi tutulmamış, süzme ve su ile ekstraksiyondan sonra kalan fraksiyon 60°C'da vakum etüvünde, kristalizasyon fraksiyonu ise 40°C'da yine vakum etüvünde sabit tartıma kadar kurutulduktan sonra tartılarak oranları % olarak belirlenmiş ve analizleri yapılmıştır.

3.1.1. Hidroliz Denemeleri

Hidroliz denemelerine ait asit indisi ve hidroksil indisi değişimleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Deneme (1)

Otoklava 30 gram PET, 575 gram su (100 g PET / 1917 g su) ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 140°C, 5 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ara ürün piridinde çözünmediği için asit indisi ve hidroksil indisi tayin edilemedi.

Deneme (2)

Otoklava, 30 gram PET, 575 gram su (100 g PET / 1917 g su) ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 160°C, 10 atmosfer'de 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %2 oranında suda çözünüp kristallenen, %98 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Suda çözünüp kristallenen ara ürün piridinde tümüyle çözüldü. Suda çözünmeyen ara ürün ise %17 oranında çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 341 mg KOH/g, hidroksil indisi 175 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün (piridinde çözünen kısmı için) asit indisi 428 mg KOH/g, hidroksil indisi 125 mg KOH/g bulundu.

Deneme (3)

Otoklava, 30 gram PET, 575 gram su (100 g PET / 1917 g su) ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 190°C, 15 atmosfer'de 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %20 oranında suda çözünüp kristallenen, %80 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ara üründe piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 308 mg KOH/g, hidroksil indisi 240 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 581 mg KOH/g, hidroksil indisi 102 mg KOH/g bulundu.

Deneme (4)

Otoklava, 100 gram PET ve 250 ml ksilol yüklenerek, 220°C, 12 atmosfer'de 3 saat çalışıldı. Ara ürünün %22'si piridinde çözündü.

Piridinde çözünen ara ürünün, asit indisi 41 mg KOH/g, hidroksil indisi 210 mg KOH/g bulundu.

Deneme (5)

Otoklava, 100 gram PET, 15 gram su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat, emülgatör olarak %0.5'i oranında Tween-60 yükledi. 160°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %7 oranında suda çözünüp kristallenen, %93 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözündü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 285 mg KOH/g, hidroksil indisi 241 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 150 mg KOH/g, hidroksil indisi 150 mg KOH/g bulundu.

Deneme (6)

Otoklava, 50 gram Deneme (5) ürünü (100 g ara ürün / 500 g su), 250 ml su ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat ilave edildi. 160°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %9 oranında suda çözünüp kristallenen, %91 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözündü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 310 mg KOH/g, hidroksil indisi 250 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 615 mg KOH/g, hidroksil indisi 45 mg KOH/g bulundu.

3.1.2. Glikoliz Denemeleri

Glikoliz denemelerine ait asit indisi ve hidroksil indisi değişimleri Tablo 4.2-4.6 ve Şekil 4.1-4.6'da verilmiştir.

Deneme (7)

Otoklava, 100 gram PET, 14.5 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak da PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 170°C, 5 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %8 oranında suda çözünüp kristallenen, %92 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümtüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 10 mg KOH/g, hidroksil indisi 422 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 11 mg KOH/g, hidroksil indisi 150 mg KOH/g bulundu.

Deneme (8)

Otoklava, 100 gram PET, 14.5 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak da PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %3 oranında suda çözünüp kristallenen, %97 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümtüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 144 mg KOH/g, hidroksil indisi 200 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 28 mg KOH/g, hidroksil indisi 220 mg KOH/g bulundu.

Deneme (9)

Deneme (8)'de çalışılan madde miktarları ile ve aynı deneme şartlarında çalışıldı. Ancak, PET 150°C'da 1 saat kurutulduktan sonra, etilen glikol ve ksilol susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra kullanıldı. Ham üründen, %1 oranında suda çözünüp kristallenen %99 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tütüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 97 mg KOH/g, hidroksil indisi 187 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 16 mg KOH/g, hidroksil indisi 150 mg KOH/g bulundu.

Deneme (10)

Otoklava, 100 gram PET, 14.5 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak da PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 245°C, 15 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %2 oranında suda çözünüp kristallenen, %98 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tütüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 230 mg KOH/g, hidroksil indisi 177 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 23 mg KOH/g, hidroksil indisi 110 mg KOH/g bulundu.

Deneme (11)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 130°C'da 3 saat çalışıldı. Ara ürün piridinde çözünmediği için asit indisi ve hidroksil indisi tayin edilemedi.

Deneme (12)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 170°C, 5 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %17 oranında suda çözünüp kristallenen, %83 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 2 mg KOH/g, hidroksil indisi 369 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 240 mg KOH/g bulundu.

Deneme (13)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 1 saat çalışıldı. Ham üründen, %21 oranında suda çözünüp kristallenen, %79 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 33 mg KOH/g, hidroksil indisi 348 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 17 mg KOH/g, hidroksil indisi 278 mg KOH/g bulundu.

Deneme (14)

Deneme (13)'de çalışılan madde miktarlarıyla aynı deneme şartlarında çalışıldı. Ancak, süre 2 saat olarak değiştirildi. Ham üründen, %22 oranında suda çözünüp kristallenen, %78 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 12 mg KOH/g, hidroksil indisi 360 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 12 mg KOH/g, hidroksil indisi 250 mg KOH/g bulundu.

Deneme (15)

Deneme (13) ve (14) ile aynı madde miktarları ve aynı deneme şartlarında çalışıldı. Ancak, süre 3 saat olarak değiştirildi. Ham üründen, %17 oranında suda çözünüp kristallenen, %83 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 11 mg KOH/g, hidroksil indisi 425 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 22 mg KOH/g, hidroksil indisi 257 mg KOH/g bulundu.

Deneme (16)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 245°C, 15 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %19 oranında suda çözünüp kristallenen, %81 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 20 mg KOH/g, hidroksil indisi 387 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 13 mg KOH/g, hidroksil indisi 155 mg KOH/g bulundu.

Deneme (17)

Otoklava, 100 gram PET, 43.5 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 170°C, 5 atmosferde 3 saat

çalışıldı. Ham üründen, %37 oranında suda çözünüp kristallenen, %63 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 10 mg KOH/g, hidroksil indisi 375 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 7 mg KOH/g, hidroksil indisi 234 mg KOH/g bulundu.

Deneme (18)

Otoklava, 100 gram PET, 43.5 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %37 oranında suda çözünüp kristallenen, %63 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 7 mg KOH/g, hidroksil indisi 430 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 10 mg KOH/g, hidroksil indisi 250 mg KOH/g bulundu.

Deneme (19)

Otoklava, 100 gram PET, 43.5 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 245°C, 15 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %31 oranında suda çözünüp kristallenen, %69 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 15 mg KOH/g, hidroksil indisi 390 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 10 mg KOH/g, hidroksil indisi 280 mg KOH/g bulundu.

Deneme (20)

Otoklava, 100 gram PET, 87 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 170°C, 5 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %67 oranında suda çözünüp kristallenen, %33 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 380 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 8 mg KOH/g, hidroksil indisi 197 mg KOH/g bulundu.

Deneme (21)

Otoklava, 100 gram PET, 87 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %67 oranında suda çözünüp kristallenen, %33 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 5 mg KOH/g, hidroksil indisi 435 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 5 mg KOH/g, hidroksil indisi 235 mg KOH/g bulundu.

Deneme (22)

Otoklava, 100 gram PET, 87 ml etilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 245°C, 15 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %63 oranında suda çözünüp kristallenen, %37 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 15 mg KOH/g, hidroksil indisi 368 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 5 mg KOH/g, hidroksil indisi 177 mg KOH/g bulundu.

Deneme (23)

Otoklava, 100 gram PET, 18.75 ml propilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %1.5 oranında suda çözünüp kristallenen, %98.5 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 165 mg KOH/g, hidroksil indisi 110 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 17.5 mg KOH/g, hidroksil indisi 107 mg KOH/g bulundu.

Deneme (24)

Otoklava, 100 gram PET, 37.5 ml propilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Suda çözünen ürün, sıcak su ile ekstraksiyondan sonra, tekrar kristallendirilerek ayrılamadı. Suda çözünmeyen ürün piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi, 16 mg KOH/g, hidroksil indisi 184 mg KOH/g bulundu.

Deneme (25)

Otoklava, 100 gram PET, 75 ml propilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Suda çözünen ara ürün, sıcak su ile ekstraksiyondan sonra, tekrar kristallendirilerek ayrılamadı. Suda çözünmeyen ara ürün piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi, 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 245 mg KOH/g bulundu.

Deneme (26)

Otoklava, 100 gram PET, 112.5 ml propilen glikol, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 220°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Suda çözünen ara ürün, sıcak su ile ekstraksiyondan sonra, tekrar kristallendirilerek ayrılmadı. Suda çözünmeyen ara ürün piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi, 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 245 mg KOH/g bulundu.

3.1.3. Hidroliz-Glikoliz Denemeleri

Hidroliz-glikoliz denemelerine ait asit indisi ve hidroksil indisi değişimleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Deneme (27)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 15 ml su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat, emülgatör olarak da %0.5 oranında Tween-60 yüklendi. 170°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %18 oranında suda çözünüp kristallenen, %82 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 15 mg KOH/g, hidroksil indisi 385 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 106 mg KOH/g, hidroksil indisi 210 mg KOH/g bulundu.

Deneme (28)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 60 ml su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 160°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %1 oranında suda çözünüp kristallenen, %99 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Suda çözünen ürün piridinde tümüyle çözüldü, suda çözünmeyen ürün ise %6.4 oranında çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 386 mg KOH/g, hidroksil indisi 163 mg KOH/g, suda çözünmeyen (piridinde çözünen kısım için) ara ürünün asit indisi 45 mg KOH/g, hidroksil indisi 60 mg KOH/g bulundu.

Deneme (29)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 60 ml su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat, emülgatör olarak da %0.5 oranında Tween-60 yüklendi. 160°C, 10 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %1 oranında suda çözünüp kristallenen, %99 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Suda çözünen ara ürün piridinde tümüyle çözüldü, suda çözünmeyen ara ürün ise %4 oranında piridinde çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 314 mg KOH/g, hidroksil indisi 55 mg KOH/g, suda çözünmeyen (piridinde çözünen kısım için) ara ürünün asit indisi 126 mg KOH/g, hidroksil indisi 59 mg KOH/g bulundu.

Deneme (30)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 60 ml su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat, emülgatör olarak da %0.5 oranında Tween-60 yüklendi. 180°C, 15 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %50

oranında suda çözünüp kristallenen, %50 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 190 mg KOH/g, hidroksil indisi 350 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 367 mg KOH/g, hidroksil indisi 82 mg KOH/g bulundu.

Deneme (31)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 90 ml su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat, emülgatör olarak da %0.5 oranında Tween-60 yüklendi. 170°C, 15 atmosferde 1.5 saat çalışıldı. Ham üründen, %37 oranında suda çözünüp kristallenen, %63 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 211 mg KOH/g, hidroksil indisi 243 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 254 mg KOH/g, hidroksil indisi 35 mg KOH/g bulundu.

Deneme (32)

Otoklava, 100 gram PET, 29 ml etilen glikol, 90 ml su, 250 ml ksilol ve katalizör olarak PET'in %1'i oranında çinko asetat, emülgatör olarak da %0.5 oranında Tween-60 yüklendi. 170°C, 15 atmosferde 3 saat çalışıldı. Ham üründen, %40 oranında suda çözünüp kristallenen, %60 oranında suda çözünmeyen ara ürün elde edildi. Her iki ürün de piridinde tümüyle çözüldü.

Suda çözünüp kristallenen ara ürünün asit indisi 255 mg KOH/g, hidroksil indisi 243 mg KOH/g, suda çözünmeyen ara ürünün asit indisi 361 mg KOH/g, hidroksil indisi 53 mg KOH/g bulundu.

3.2. PET'in Atmosfer Basıncında Gerçekleştirilen Glikolizi

Deneme (33)

Reaktöre, PET/PG oranı ağırlıkça 37.5/62.5 olacak şekilde PET ve propilen glikol, katalizör olarak da PET'in %1'i oranında çinko asetat yüklendi. 185°C'da 6 saat çalışıldı. İlk yarım saat içerisinde PET tümüyle çözüldü. 1'inci saat, 3'üncü saat ve 5'inci saatlerde örnekler alınarak, sıcak su ile muamele edildi. Ancak, suda çözünüp kristallenen ara ürün, tekrar kristallendirilerek ayrılamadı. Bu nedenle, reaksiyon esnasında alınan üç örnek ve son ürün için sadece suda çözünmeyen ürün elde edilebildi ve bu ürünün asit ve hidroksil indisi tayin edildi.

	<u>Asit indisi (mg KOH/g)</u>	<u>Hidroksil indisi (mg KOH/g)</u>
1. örnek (1. saat)	4	316
2. örnek (3. saat)	4	320
3. örnek (5. saat)	4	349
Son ürün (6. saat)	4	359

3.3. Alkid Reçineleri

Alkid (1)

Reaktöre, 80 gram (%49) ayçiçek yağı asitleri, 50 gram (%30.5) tereftalik asit, 19.5 gram (%12) pentaeritritol, 14 gram (%8.5) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.1'i oranında potasyum hidroksit kullanıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1.5 saat içerisinde çalışma sıcaklığı olan 250°C'a ulaşıldı. Bu sıcaklıkta 3 saat daha çalışıldıktan sonra, 3'üncü saatin sonunda alkid jellendi.

Tablo 3.1. Alkid (1) için formülasyon hesaplamaları

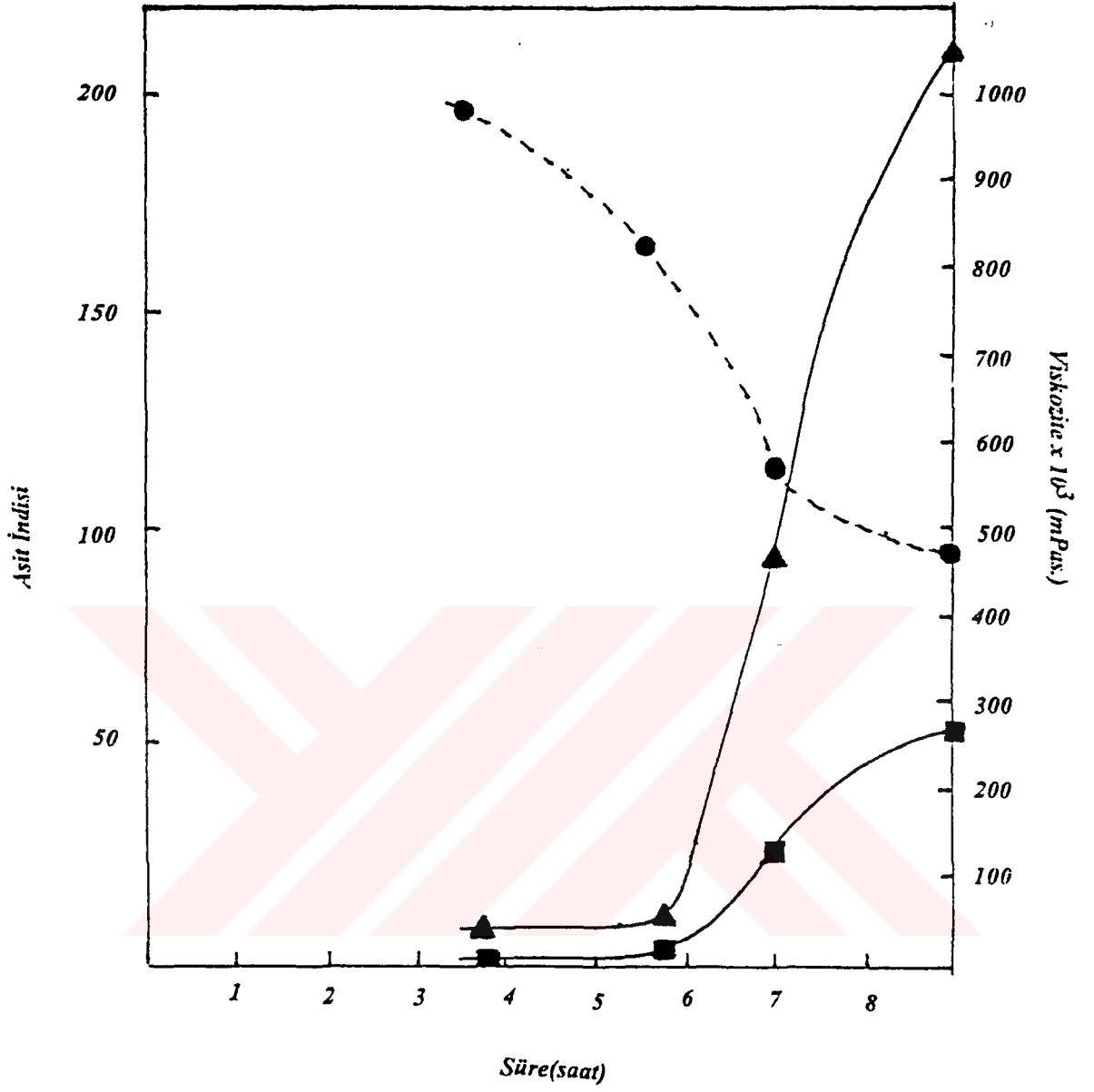
	%	W	E	e_0	e_A	e_B	F	m_0
Ayçiçek yağı asitleri	49.0	42.00	280	0.1500	0.1500	-	1	0.1500
Tereftalik asit	30.5	26.15	83	0.3151	0.3151	-	2	0.1575
Pentaeritritol	12.0	10.20	34	0.3000	-	0.3000	4	0.0750
Etilen glikol	8.5	7.28	31	0.2348	-	0.2348	2	0.1174
	100	85.63			0.4651	0.5348		0.4999

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5348}{0.4651} = 1.15, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.4999}{0.4651} = 1.075$$

Alkid (2)

Reaktöre, 80 gram (%49.1) ayçiçek yağı asitleri, 50 gram (%30.6) tereftalik asit, 16.5 gram (%10.1) pentaeritritol, 16.5 gram (%10.2) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.1'i oranında potasyum hidroksit kullanıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1.5 saat içerisinde çalışma sıcaklığı olan 250°C'a ulaşıldı. 4 saat daha bu sıcaklıkta reaksiyona devam edildikten sonra, reaksiyonun çok yavaş ilerlediği gözlemlendiğinden, hızlı bir şekilde soğutularak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat katalizör olarak ilave edildi. Tekrar, çalışma sıcaklığı olan 250°C'a ısıtılarak, bu sıcaklıkta 4.5 saat daha çalışıldıktan sonra, 4.5 saatin sonunda alkid jellendi. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.1. 'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Alkid (2) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Tablo 3.2. Alkid (2) için formülasyon hesaplamaları

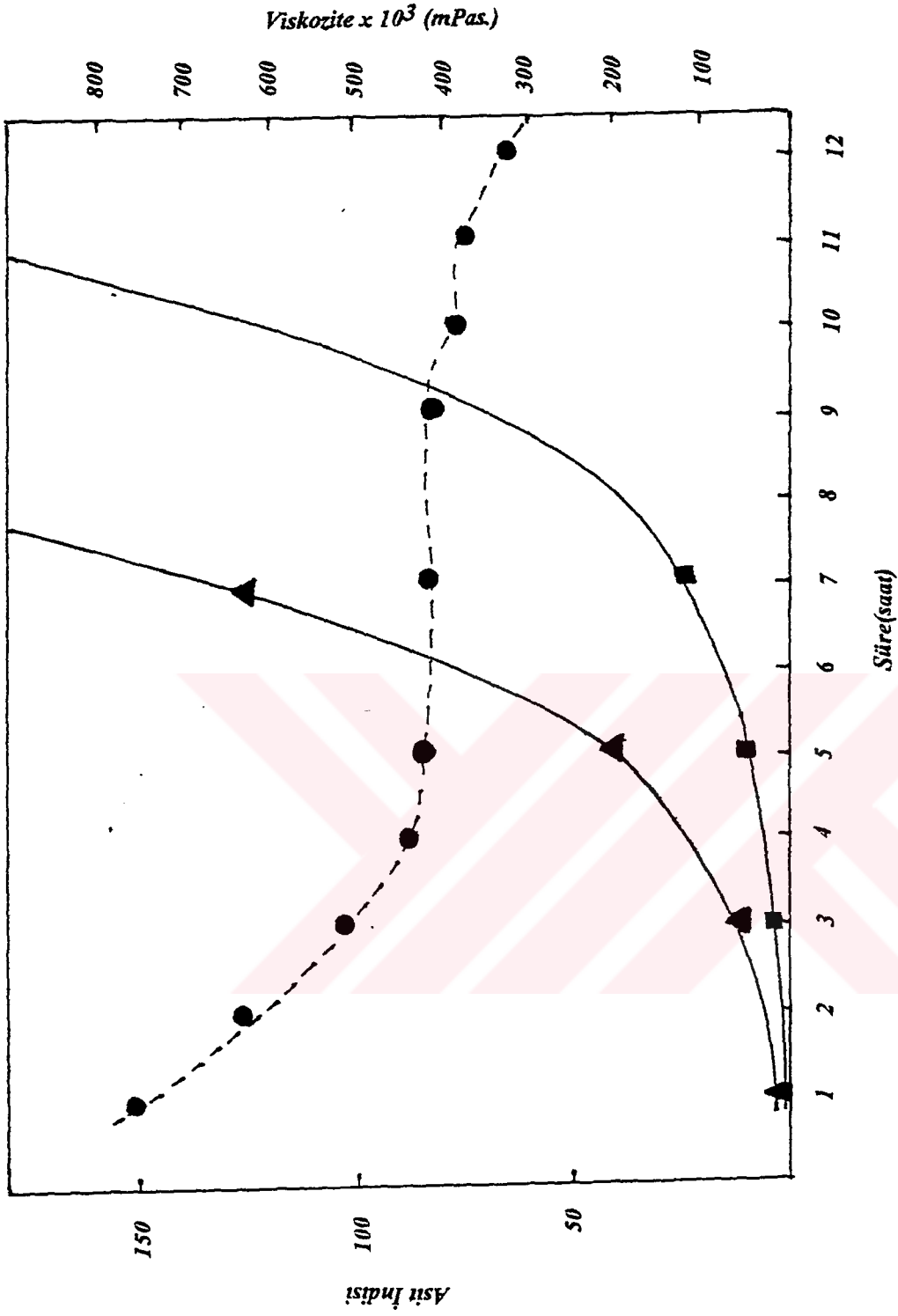
	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
Ayçiçek yağı asitleri	49.1	42.00	280	0.1500	0.1500	–	1	0.1500
Tereftalik asit	30.6	26.15	83	0.3151	0.3151	–	2	0.1575
Pentaeritritol	10.1	8.60	34	0.2534	–	0.2534	4	0.0630
Etilen glikol	10.2	8.70	31	0.2814	–	0.2814	2	0.1407
	100	85.45			0.4651	0.5348		0.5115

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5348}{0.4651} = 1.15, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.5115}{0.4651} = 1.1$$

Alkid (3)

Reaktöre, 80 gram (%49.3) ayçiçek yağı asitleri, 10.5 gram (%6.4) pentaeritritol, 22 gram (%13.6) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat kullanıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1 saat içerisinde 200°C'a ısıtıldı. Reaktörden örnek alınarak asit indisi tayin edildi ve asitliğin düştüğü belirlendikten sonra, 50 gram (%30.7) tereftalik asit, yaklaşık 10 dakika içerisinde porsiyonlar halinde reaktöre ilave edildi. Tereftalik asit ilavesi tamamlandıktan sonra 1 saat 200°C'da çalışıldı. Daha sonra sıcaklık 250°C'a çıkarılarak 6.5 saat bu sıcaklıkta reaksiyona devam edildi. Takiben, sıcaklık 275°C'a yükseltildi, bu sıcaklıkta 6 saat daha çalışıldıktan sonra, 6'ncı saatin sonunda alkid jellendi. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.2.'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Alkid (3) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Tablo 3.3. Alkid (3) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e_0	e_A	e_B	F	m_0
Ayçiçek yağı asitleri	49.3	42.00	280	0.1500	0.1500	-	1	0.1500
Tereftalik asit	30.7	26.15	83	0.3151	0.3151	-	2	0.1575
Pentaeritritol	6.4	5.50	34	0.1604	-	0.1604	4	0.0401
Etilen glikol	13.6	11.60	31	0.3744	-	0.3744	2	0.1872
	100	85.25			0.4651	0.5348		0.5348

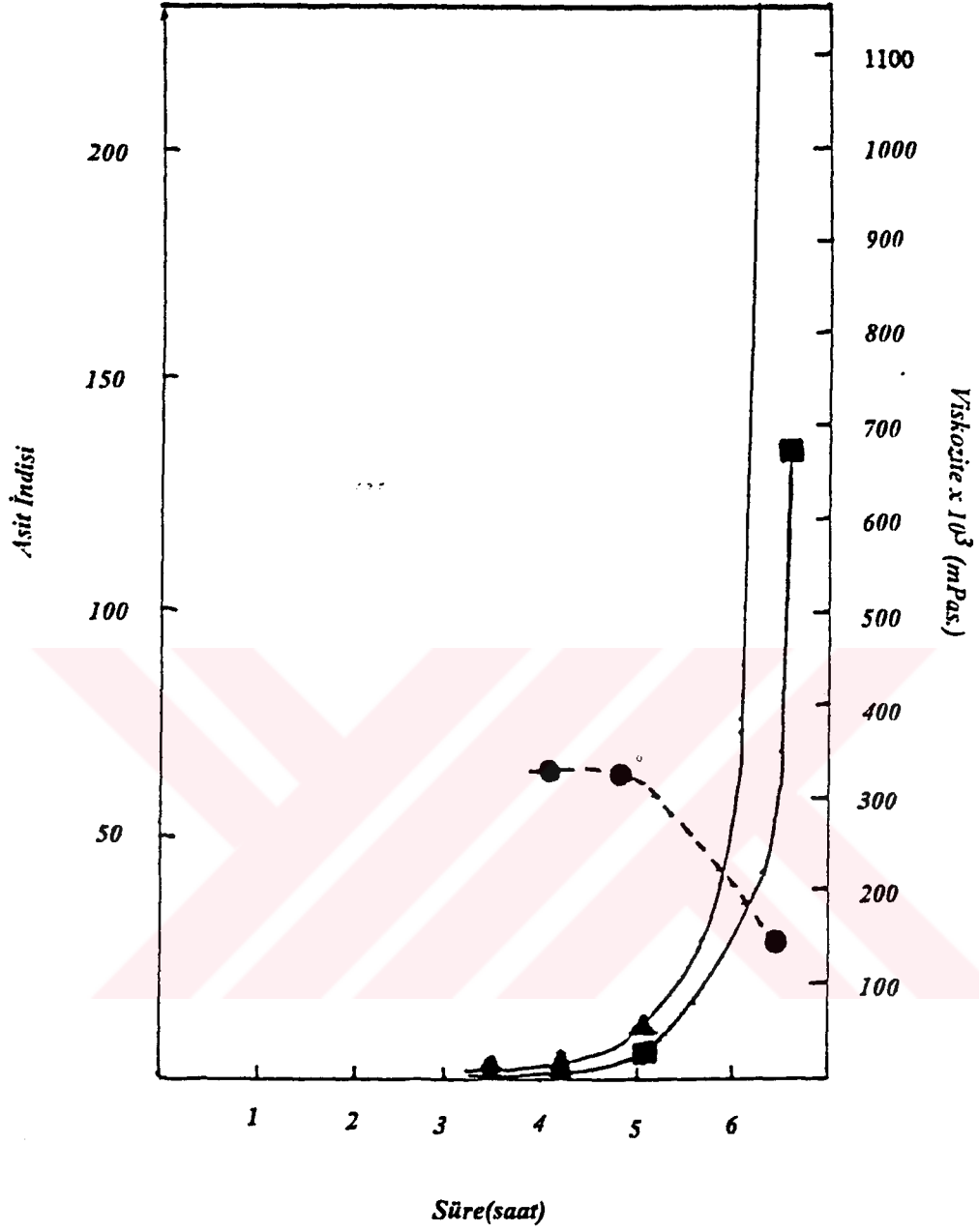
$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5348}{0.4651} = 1.15, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.5348}{0.4651} = 1.15$$

Alkid (4)

Reaktöre, 80 gram (%51.4) ayçiçek yağı asitleri, 31.5 gram (%20.2) tereftalik asit, 19.5 gram (%12.5) pentaeritritol, 24 gram (%15.9) asit indisi 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 435 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme (21), suda çözünüp kristallenen ara ürün) yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.1'i oranında potasyum hidroksit kullanıldı.

Alkid formülasyonu hesaplanmasında, ara ürün, hidroksil indisi değeri yüksek, asit indisi değeri düşük olduğu için glikol olarak kabul edilerek hesaplama yapıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1.5 saat içerisinde 200°C'a, 2.5 saatte 250°C'a ulaşıldı ve çözücü olarak, toplam miktarın ağırlıkça %7'si oranında ksilol, ortama ilave edildi. Çözücü ilavesiyle sıcaklık tekrar 200°C'a düştü. Takiben, ısıtmaya devam edilerek yeniden 250°C'a ulaşıldı. 2 saat daha bu sıcaklıkta reaksiyona devam edildikten sonra, sıcaklık 275°C'a yükseltildi. Bu sıcaklıkta yarım saat daha çalışıldıktan sonra alkid jellendi. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.3. 'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Alkid (4) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Tablo 3.4. Alkid (4) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
Ayçiçek yağı asitleri	51.4	56.00	280	0.2000	0.2000	–	1	0.2000
Tereftalik asit	20.2	22.00	83	0.2651	0.2651	–	2	0.1325
Pentaeritritol	12.5	13.60	34	0.4000	–	0.4000	4	0.1000
Ara ürün	15.9	17.40	128.9	0.1348	–	0.1348	2	0.0674
	<u>100</u>	<u>109</u>			<u>0.4651</u>	<u>0.5348</u>		<u>0.4999</u>

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5348}{0.4651} = 1.15, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.4999}{0.4651} = 1.075$$

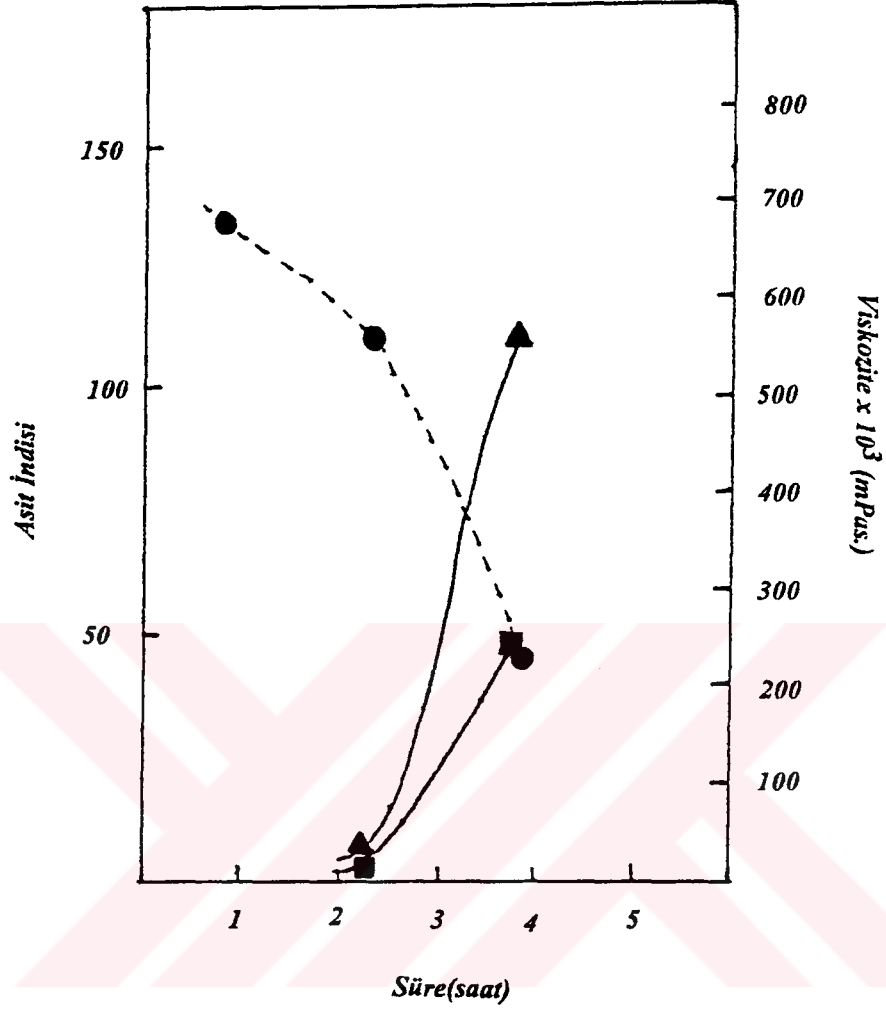
Ara ürün : Asit indisi : 4 mg KOH/g ; Hidroksil İndisi : 435 mg KOH/g.
Deneme (21) ; suda çözünüp kristallenen fraksiyon.

Alkid (5)

Reaktöre, 80 gram (%49.7) ayçiçek yağı asitleri, 58 gram (%36) asit indisi 367 mg KOH/g, hidroksil indisi 82 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme(30), suda çözünmeyen ara ürün), 19.5 gram (%12.1) pentaeritritol, 3.5 gram (%2.2) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.1'i oranında potasyum hidroksit kullanıldı.

Alkid formülasyonunun hesaplanmasında, ara ürün asit indisi değeri, hidroksil indisi değerinden daha yüksek olduğu için, dibazik asit olarak kabul edilerek hesaplama yapıldı. Ancak, belli bir hidroksil indisi değeri de sözkonusu olduğu için, bu değere ekivalen miktardaki etilen glikol miktarı, hesaplanan etilen glikol miktarından çıkarıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. 40 dakika sonra sıcaklık 175°C'a ulaştığında, toplam miktarın ağırlıkça %7'si oranında ksilol, çözücü olarak



Şekil 3.4. Alkid (5) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

ortama ilave edildi. Çözücü ilavesiyle sıcaklıkta bir miktar düşme oldu, ancak ısıtmaya devam edilerek sıcaklık 1.5 saat içerisinde 200°C'a, 2.5 saatte ise 250°C'a ulaştı. 3 saat daha aynı sıcaklıkta çalışıldı ve 3'üncü saatin sonunda alkid jellendi. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.4. 'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Alkid (5) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e _o	e _A	e _B	F	m _o
Ayçiçek yağı asitleri	49.0	56.00	280	0.2000	0.2000	-	1	0.2000
Ara ürün	35.4	40.50	152.9	0.2651	0.2651	-	2	0.1325
Pentaeritritol	12.0	13.60	34	0.4000	-	0.4000	4	0.1000
Etilen glikol	3.6	4.20	31	0.1349	-	0.1349	2	0.0674
	100	114.3			0.4651	0.5349		0.4999

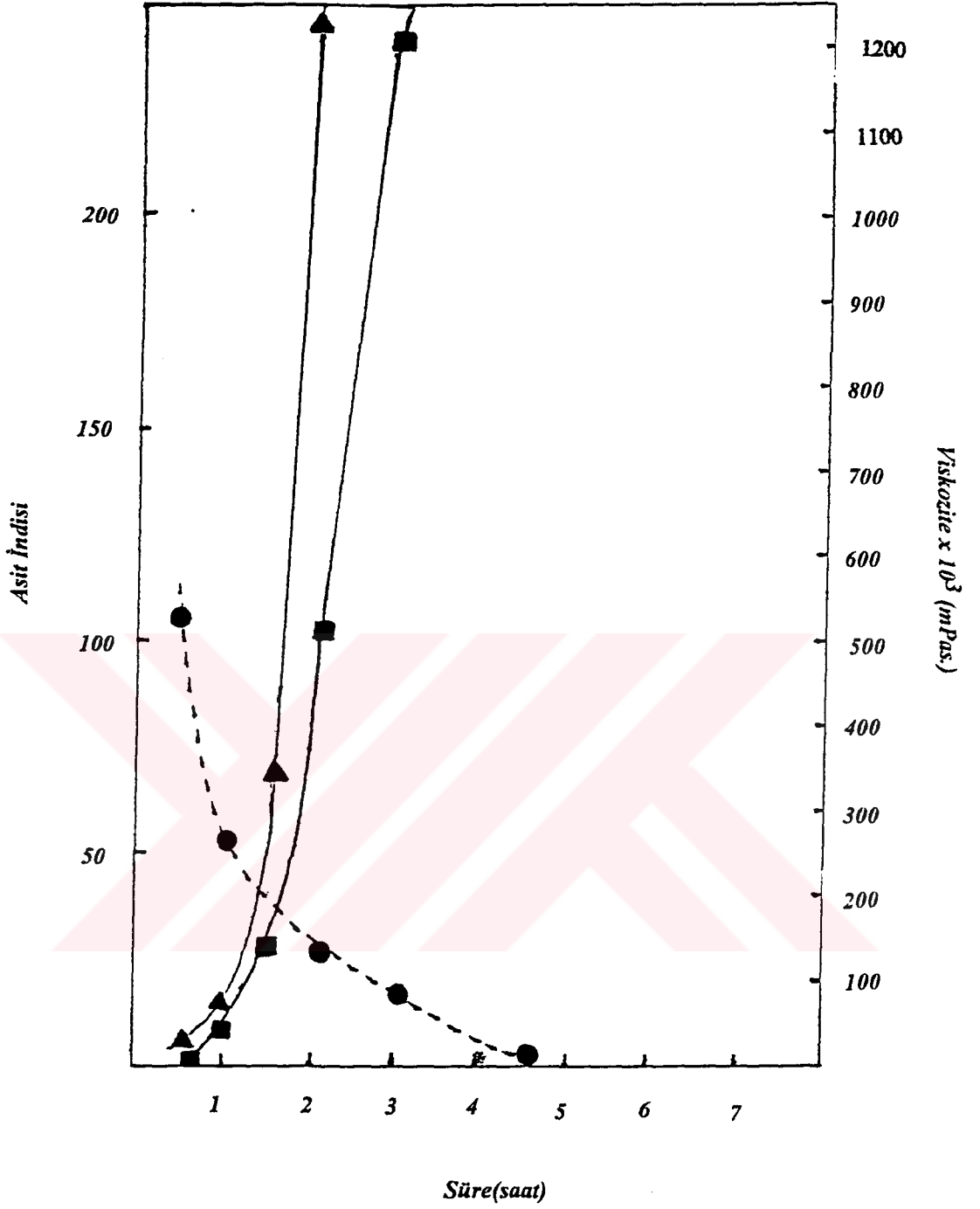
Hidroksil indisi değerine göre düzeltilmiş etilen glikol miktarı : 2.34 gram.

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5349}{0.4651} = 1.15, \quad K = \frac{m_o}{e_A} = \frac{0.4999}{0.4651} = 1.075$$

Ara ürün : Asit İndisi : 367 mg KOH/g ; Hidroksil İndisi : 82 mg KOH/g.
Deneme (30) ; suda çözünmeyen fraksiyon.

Alkid (6)

Reaktöre, 80 gram (%50.5) ayçiçek yağı asitleri, 44.5 gram (%28.1) ftalik anhidrit, 25.5 gram (%16.1) pentaeritritol, 8.5 gram (%5.3) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.1'i oranında potasyum hidroksit kullanıldı.



Şekil 3.5. Alkid (6) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. 40 dakika sonra sıcaklık 165°C'a ulaştığında, toplam miktarın ağırlıkça %7'si oranında ksilol, çözücü olarak ortama ilave edildi. Çözücü ilavesiyle sıcaklıkta bir miktar düşme oldu, ancak ısıtmaya devam edilerek sıcaklık 1.5 saat içerisinde 200°C'a, 2 saatte ise 240°C'a ulaştı. Bu sıcaklıkta, 3 saat daha reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda, ortama çözücü olarak katılmış olan ksilol, destillenerek ayrıldı. Elde edilen ürünün asit indisi 2.5 mg KOH/g bulundu. Viskozitesi 25°C ve 35°C'da Brookfield Döner Viskozimetresi'nin ölçebileceği maksimum sınır olan 8.000.000 mPas.'nin üz erinde olduğundan tayin edilemedi. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.5. 'de verilmiştir.

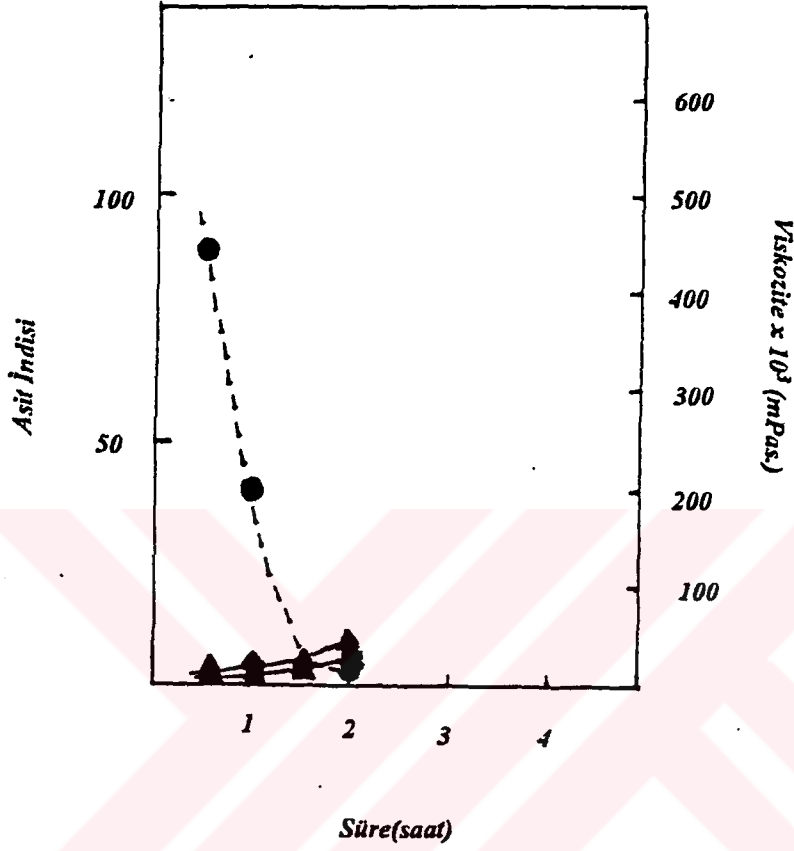
Tablo 3.6. Alkid (6) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
Ayçiçek yağı asitleri	50.5	42.00	280	0.1500	0.1500	–	1	0.1500
Ftalik anhidrit	28.1	23.30	74	0.3151	0.3151	–	2	0.1575
Pentaeritritol	16.1	13.36	34	0.3990	–	0.3990	4	0.0980
Etilen glikol	5.3	4.39	31	0.1480	–	0.1480	2	0.0709
	100	83.05			0.4651	0.5348		0.4764

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5348}{0.4651} = 1.15, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.4764}{0.4651} = 1.025$$

Alkid (7)

Reaktöre, 80 gram (%50.9) ayçiçek yağı asitleri, 20.4 gram (%13) ftalik anhidrit, 16.5 gram (%10.5) pentaeritritol, 40.3 gram (%25.6) asit indisi 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 435 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme(21), suda çözünüp kristallenen ara ürün) yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat kullanıldı.



Şekil 3.6. Alkid (7) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Kullanılan ara ürünün hidroksil indisi, bis (2-hidroksietil) tereftalatın (BHET) hidroksil indisine çok yakın olduğu için, saf BHET olduğu kabul edildi. Alkid formülasyonunun hesaplanmasında, ara ürün, ekivalen etilen glikol ve tereftalik asit olarak alındı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1.5 saat içerisinde 220°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 1 saat daha reaksiyona devam edildi. Elde edilen ara ürünün asit indisi, 3.3 mg KOH/g, viskozitesi 25°C'ta 47.200 mPas., 35°C'ta 26.400 mPas. bulundu. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.6.'da verilmiştir.

Tablo 3.7. Alkid (7) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
Ayçiçek yağı asitleri	51.4	42.00	280	0.1500	0.1500	–	1	0.1500
Ftalik anhidrit	26.6	21.80	74.1	0.2944	0.2944	–	2	0.1472
Pentaeritritol	10.6	8.70	34	0.2556	–	0.2556	4	0.0639
Etilen glikol	11.4	9.30	31	0.3000	–	0.3000	2	0.1500
	<u>100</u>	<u>81.80</u>			<u>0.4444</u>	<u>0.5556</u>		<u>0.5111</u>

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5556}{0.4444} = 1.25, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.5111}{0.4444} = 1.15$$

Ara ürün, ekivalen etilen glikol ve tereftalik asit olarak alındığında, tablodaki değerlere bağlı olarak, etilen glikol yerine katılması gereken ara ürün miktarı : 21.15 gram ve tereftalik aside ekivalen olan miktar çıkarıldıktan sonra kalan ftalik anhidrit miktarı : 11.1 gram.

Alkid (8)

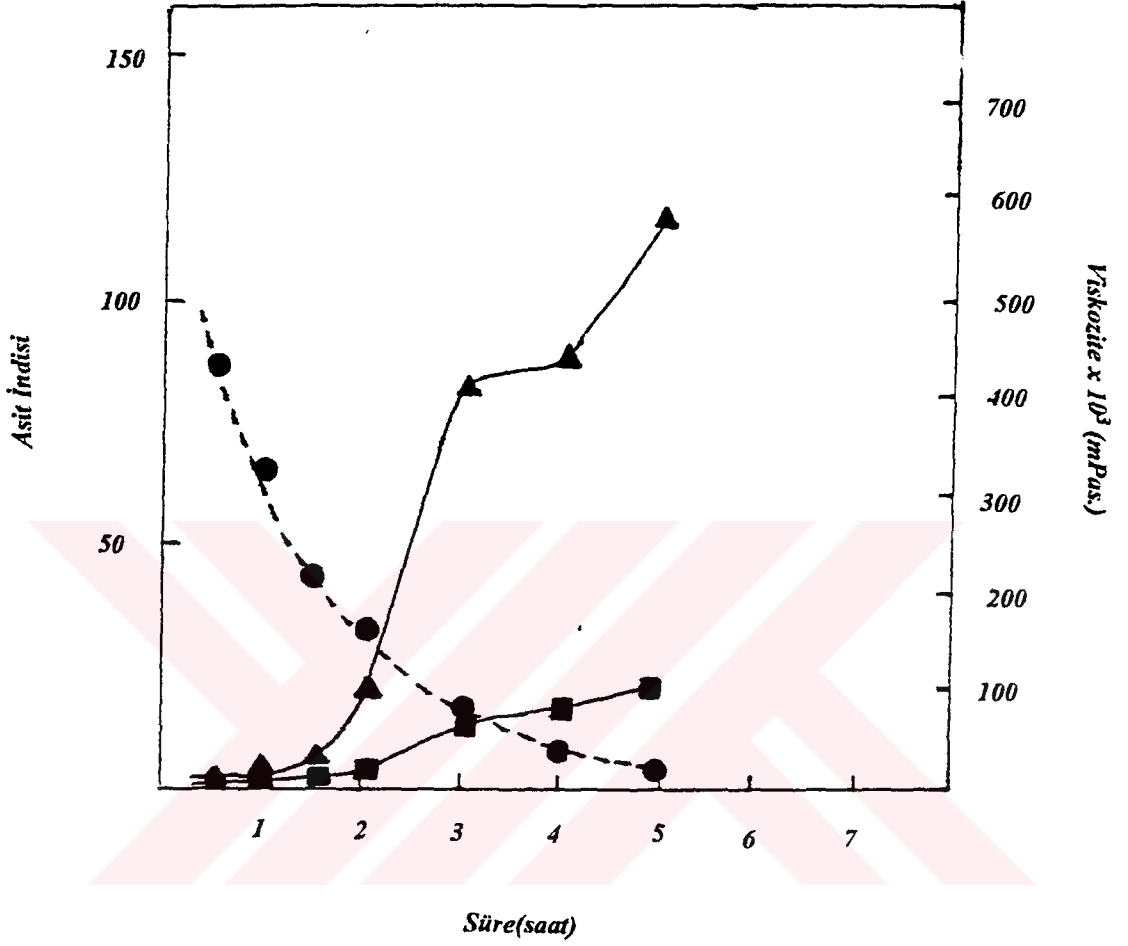
Reaktöre, 80 gram (%53.2) ayçiçek yağı asitleri, 30.4 gram (%20.2) ftalik anhidrit, 19.4 gram (%12.9) pentaeritritol, 20.5 gram (%13.7) asit indisi 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 435 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme (21), suda çözünüp kristallenen ara ürün) yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.1'i oranında potasyum hidroksit kullanıldı.

Alkid formülasyonunun hesaplanmasında, ara ürün, hidroksil indisi değeri yüksek, asit indisi değeri çok düşük olduğu için, glikol olarak kabul edilerek hesaplama yapıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. 10 dakika sonra sıcaklık 100°C'a ulaştığında, toplam miktarın ağırlıkça %7'si oranında ksilol, çözücü olarak ortama ilave edildi. Isıtmaya devam edilerek, sıcaklık 1.5 saatte 200°C'a yükseltildi. Daha sonra, çalışma sıcaklığı olan 240°C'a ulaşılarak, bu sıcaklıkta 3 saat daha reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda, ortama çözücü olarak katılmış olan ksilol, destillenerek ayrıldı. Elde edilen ürünün asit indisi 4 mg KOH/g, viskozitesi 25°C'de 592.000 mPas., 35°C'de 114.000 mPas. bulundu. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.7. 'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Alkid (8) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e_0	e_A	e_B	F	m_0
Ayçiçek yağı asitleri	53.2	56.00	280	0.2000	0.2000	-	1	0.2000
Ftalik anhidrit	20.2	21.30	74.1	0.2878	0.2878	-	2	0.1439
Pentaeritritol	12.9	13.60	34	0.4000	-	0.4000	4	0.1000
Ara ürün	13.7	14.40	128.9	0.1122	-	0.1122	2	0.0561
	100	105.3			0.4878	0.5122		0.5000



Şekil 3.7. Alkid (8) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5122}{0.4878} = 1.05, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.5000}{0.4878} = 1.025$$

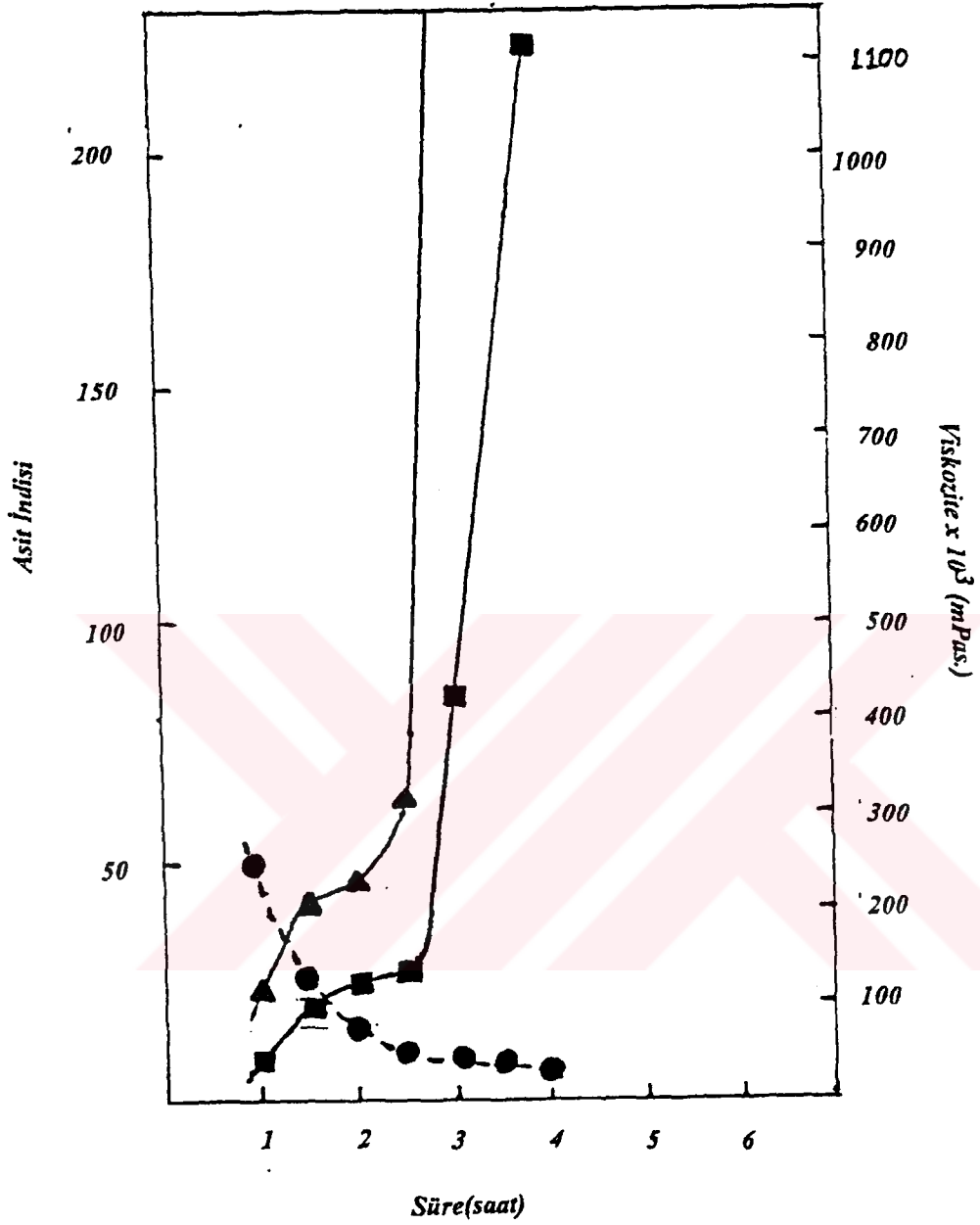
Ara ürün : Asit İndisi : 4 mg KOH/g ; Hidroksil İndisi : 435 mg KOH/g.
Deneme (21) ; suda çözünüp kristallenen fraksiyon.

Alkid (9)

Reaktöre, 80 gram (%51.1) ayçiçek yağı asitleri, 14.7 gram (%9.4) ftalik anhidrit, 17.3 gram (%11) pentaeritritol, 44.6 gram (%28.5) asit indisi 190 mg KOH/g, hidroksil indisi 350 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme (30), suda çözünüp kristallenen ara ürün) yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat kullanıldı.

Alkid formülasyonunun hesaplanmasında, ara ürün, hidroksil indisi değeri, asit indisi değerinden daha yüksek olduğu için, glikol olarak kabul edilerek hesaplama yapıldı. Ancak, belli bir asit indisi değeri de söz konusu olduğu için, bu değere ekivalen miktardaki ftalik anhidrit miktarı, hesaplanan ftalik anhidrit miktarından çıkarıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1.5 saat içerisinde 220°C'a ısıtıldı. Daha sonra sıcaklık 240°C'a yükseltilerek, 2 saat daha bu sıcaklıkta reaksiyona devam edildi. Elde edilen ürünün asit indisi 6.3 mg KOH/g, viskozitesi 25°C'de 2.060.000 mPas., 35°C'de 1.120.000 mPas. bulundu. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.8. 'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Alkid (9) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Tablo 3.9. Alkid (9) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e_0	e_A	e_B	F	m_0
Ayçiçek yağı asitleri	47.4	56.00	280	0.2000	0.2000	–	1	0.2000
Ftalik anhidrit	15.3	18.10	74.1	0.2444	0.2444	–	2	0.1222
Pentaeritritol	10.2	12.10	34	0.3556	–	0.3556	4	0.0889
Ara ürün	27.1	32.00	160	0.2000	–	0.2000	2	0.1000
	100	118.2			0.4444	0.5556		0.5111

Asit indisi değerine göre düzeltilmiş ftalik anhidrit miktarı : 10.1 gram.

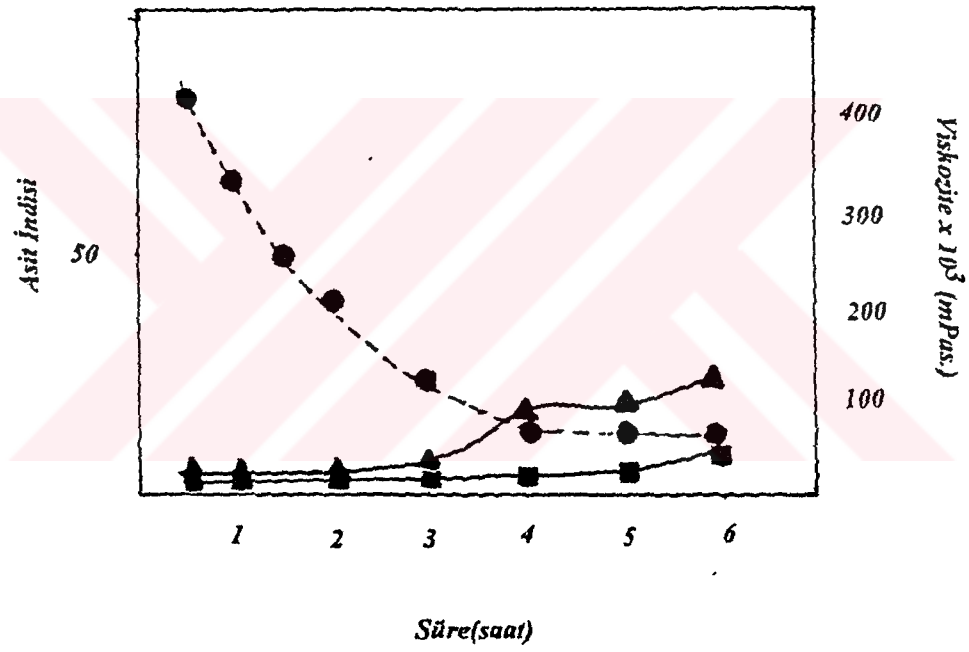
$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5556}{0.4444} = 1.25, \quad K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0.5111}{0.4444} = 1.15$$

Ara ürün : Asit İndisi : 190 mg KOH/g ; Hidroksil İndisi : 350 mg KOH/g.
Deneme (30) ; suda çözünüp kristallenen fraksiyon.

Alkid (10)

Reaktöre, 80 gram (%53.5) ayçiçek yağı asitleri, 17.3 gram (%11.5) ftalik anhidrit, 15.9 gram (%10.6) pentaeritritol, 36.4 gram (%24.4) asit indisi 4 mg KOH/g, hidroksil indisi 245 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme (26), suda çözünmeyen ara ürün) yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat kullanıldı.

Alkid formülasyonunun hesaplanmasında, ara ürün, hidroksil indisi değeri yüksek, asit indisi değeri düşük olduğu için glikol olarak kabul edilerek hesaplama yapıldı.



Şekil 3.9. Alkid (10) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1.5 saat içerisinde 200°C'a ısıtıldı. Daha sonra, sıcaklık 240°C'a yükseltilerek, bu sıcaklıkta 3 saat daha reaksiyona devam edildi. Elde edilen ürünün asit indisi 12.3 mg KOH/g, 25°C'daki viskozitesi 125.000 mPas., 35°C'daki viskozitesi 49.600 mPas. bulundu. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.9. 'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Alkid (10) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e _o	e _A	e _B	F	m _o
Ayçiçek yağı asitleri	53.5	70.00	280	0.2500	0.2500	-	1	0.2500
Ftalik anhidrit	11.5	15.10	74.1	0.2045	0.2045	-	2	0.1022
Pentaeritritol	10.6	13.90	34	0.4091	-	0.4091	4	0.1022
Ara ürün	24.4	31.90	233.7	0.1364	-	0.1364	2	0.0681
	100	130.9			0.4545	0.5455		0.5225

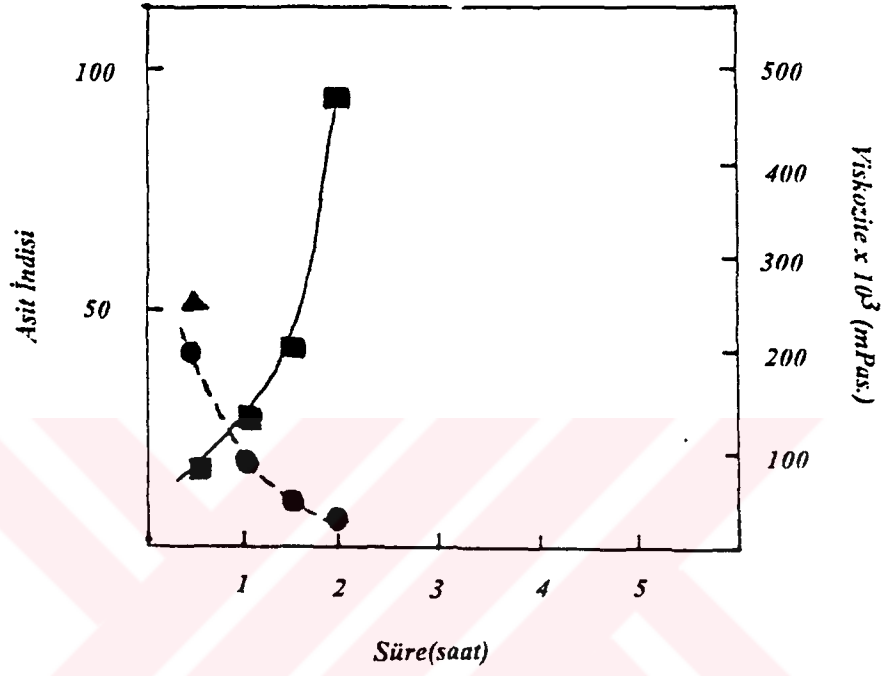
$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5455}{0.4545} = 1.2 \quad , \quad K = \frac{m_o}{e_A} = \frac{0.5225}{0.4545} = 1.15$$

Ara ürün : Asit İndisi : 4 mg KOH/g ; Hidroksil İndisi : 240 mg KOH/g.
Deneme (26) ; suda çözünmeyen fraksiyon.

Alkid (11)

Reaktöre, 80 gram (%50.3) ayçiçek yağı asitleri, 20.6 gram (%12.9) gliserin, 1.97 gram (%1.2) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat kullanıldı.

Alkid formülasyonunun hesaplanmasında, ara ürün, asit indisi değeri, hidroksil indisi değerinden daha yüksek olduğu için, dibazik asit olarak kabul edilerek hesaplama yapıldı. Ancak, belli bir hidroksil indisi değeri de söz konusu olduğu için,



Şekil 3.10. Alkid (11) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

bu değere ekivalen miktardaki etilen glikol miktarı, hesaplanan etilen glikol miktarından çıkarıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1 saat içerisinde 200°C'a ısıtıldı. Reaktörden örnek alınarak asit indisi tayin edildi ve asitliğin düştüğü belirlendikten sonra 56.6 gram (%35.6), asit indisi 361 mg KOH/g, hidroksil indisi 53 mg KOH/g olan ara ürün (Deneme (32), suda çözünmeyen ara ürün), 20 dakika içerisinde porsiyonlar halinde reaktöre ilave edildi. İlave tamamlandıktan sonra, 1 saat daha 200°C'da çalışıldı. Daha sonra, sıcaklık 240°C'a çıkarılarak, bu sıcaklıkta 2 saat daha reaksiyona devam edildi. Elde edilen ürünün asit indisi 6.6 mg KOH/g bulundu. Viskozitesi 25°C'da Brookfield Döner Viskozimetresi'nin ölçebileceği maksimum sınır olan 8.000.000 mPas.'nin üzerinde olduğundan tayin edilemedi. 35°C'da ise 480.000 mPas. bulundu. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.10. 'da verilmiştir.

Tablo 3.11. Alkid (11) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e _o	e _A	e _B	F	m _o
Ayçiçek yağı asitleri	49.8	56.00	280	0.2000	0.2000	-	1	0.2000
Ara ürün	35.2	39.60	155.5	0.2545	0.2545	-	2	0.1272
Gliserin	12.8	14.40	31	0.4636	-	0.4636	3	0.1545
Etilen glikol	2.2	2.50	31	0.0818	-	0.0818	2	0.0409
	100	112.5			0.4545	0.5454		0.5226

Hidroksil indisi değerine göre düzeltilmiş etilen glikol miktarı : 1.38 gram.

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5454}{0.4545} = 1.2 \quad , \quad K = \frac{m_o}{e_A} = \frac{0.5226}{0.4545} = 1.15$$

Ara ürün : Asit İndisi : 361 mg KOH/g ; Hidroksil İndisi : 53 mg KOH/g.

Deneme (32) ; suda çözünmeyen fraksiyon.

Alkid (12)

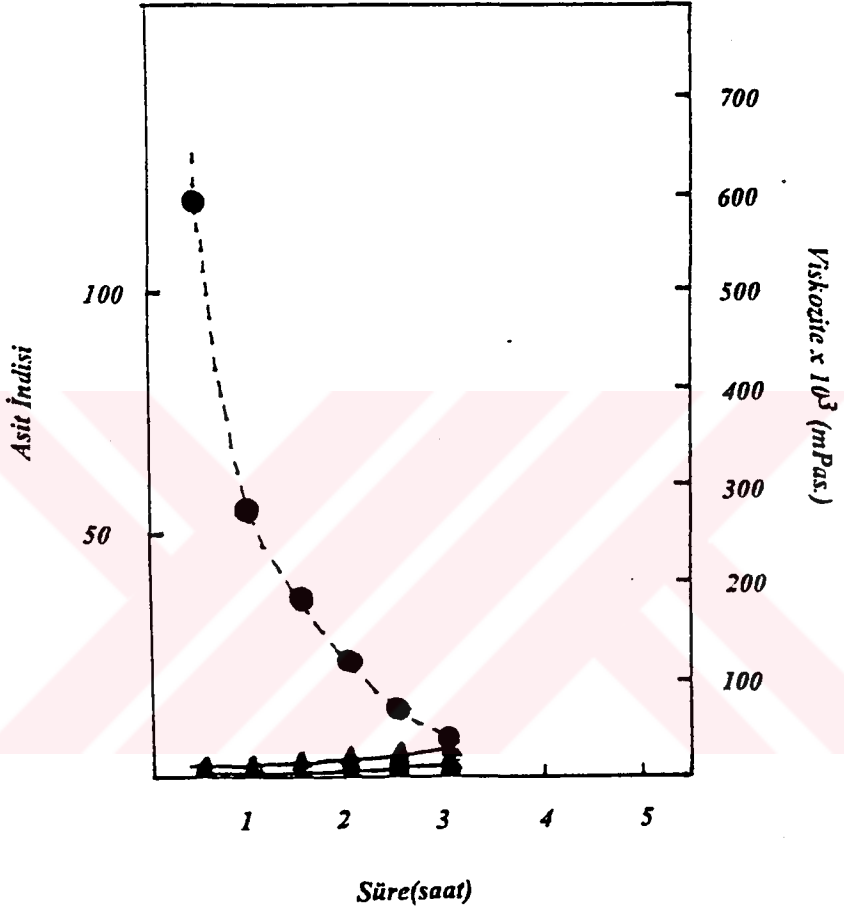
Reaktöre, 80 gram (%51.6) ayçiçek yağı asitleri, 18.5 gram (%11.9) gliserin, 13.7 gram (%8.8) etilen glikol yüklendi. Katalizör olarak, toplam miktarın ağırlıkça %0.2'si oranında çinko asetat kullanıldı.

Gaz akımı altında ve karıştırma ile ısıtmaya başlandı. Yaklaşık 1 saat içerisinde 200°C'a ısıtıldı. Reaktörden örnek alınarak asit indisi tayin edildi ve asitliğin düştüğü belirlendikten sonra, 42.9 gram (%27.7) ftalik anhidrit, 20 dakika içerisinde porsiyonlar halinde reaktöre ilave edildi. Ftalik anhidrit ilavesi tamamlandıktan sonra, 1 saat daha 200°C'da çalışıldı. Daha sonra, sıcaklık 240°C'a çıkarılarak, bu sıcaklıkta yarım saat daha reaksiyona devam edildi. Elde edilen ürünün asit indisi 7.8 mg KOH/g, 25°C'daki viskozitesi 26.400 mPas., 35°C'daki viskozitesi 6.400 mPas. bulundu. Asit indisi ve viskozite değişimleri Şekil 3.11. 'te verilmiştir.

Tablo 3.12. Alkid (12) için formülasyon hesaplamaları

	%	W	E	e_o	e_A	e_B	F	m_o
Ayçiçek yağı asitleri	51.6	42.00	280	0.1500	0.1500	-	1	0.1500
Ftalik anhidrit	27.7	22.50	74	0.3045	0.3045	-	2	0.1522
Gliserin	11.9	9.70	31	0.3136	-	0.3136	3	0.1045
Etilen glikol	8.8	7.20	31	0.2318	-	0.2318	2	0.1159
	100	81.4			0.4545	0.5454		0.5226

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0.5454}{0.4545} = 1.2 \quad , \quad K = \frac{m_o}{e_A} = \frac{0.5226}{0.4545} = 1.15$$



Şekil 3.11. Alkid (12) için viskozite ve asit indisinin süreye bağlı olarak değişimi.

- Asit İndisi
- Viskozite (35°C)
- ▲ Viskozite (25°C)

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. PET'in Glikoliz ve Hidroliz Ürünlerinin Eldesi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada, PET atıklardan çeşitli polimerlerin üretiminde kullanılan hammaddelerin yerine geçebilecek ara ürünler eldesi için değişik prosesler denenmiştir. Otoklav denemelerinde, literatürdeki çalışmalara paralel olarak, öncelikle su ile PET atıklar, çinko asetat katalizörülüğünde, 140-190°C'da reaksiyona sokularak, reaksiyonun etkinliği incelenmiştir ve ksilollü ortamda da bir hidroliz yapılmıştır. Diğer bir grup çalışmada ise PET atıklar etilen glikol ile glikolize tabi tutulmuştur ancak glikoliz reaksiyonlarında şimdiye kadar uygulanmayan ksilollü ortamda çalışılmıştır. Glikolizde, değişik PET/etilen glikol (EG) oranları ve 170-245°C arasında değişik sıcaklıklar denenmiştir. Başka bir grup çalışmada ise, 220°C'da PET değişik oranlarda propilen glikol ile (PG) reaksiyona sokulmuştur. Dördüncü grup çalışmalarda ise, depolimerizasyonda etilen glikol ile birlikte değişik oranlarda su kullanılarak ve değişik sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bir deneme de propilen glikol ile atmosfer basıncında yapılarak, etilen glikol ile gerçekleştirilen paralel bir çalışma ile karşılaştırılmıştır.

Genelde reaksiyonlarda 1 saatte reaksiyon sıcaklığına ulaşılmış ve 3 saat kadar reaksiyona devam edilmiştir. Hidroliz reaksiyonlarında reaktör açıldığında ürünün bir kütle halinde toplandığı, ancak sıvı fazdan ayrıldıktan sonra kolayca dağıtılabilir ince toz durumunda olduğu görülmüştür. Karboksil uçlu oligomerlerin erime noktalarının da oldukça yüksek olması nedeniyle^{70, 71}, yüksek basınç ve sıcaklığın söz konusu olduğu deneme hariç, reaksiyonun büyük bir bölümünün katı-sıvı heterojen reaksiyon şeklinde yürüdüğü tahmin edilmektedir. Emülsiyon oluştuğu durumda ise, kullanılan çinko asetat katalizörün elektrolit olarak ara yüzeyi artırıcı etkisi ile reaksiyonu hızlandırdığı belirtilmiştir⁴¹.

Düşük miktarda su ile birlikte ksilolün kullanılması durumunda, suyun ksilol fazı içinde dağılarak katı PET ile temas yüzeyini arttırmak için, katalizör çinko asetat yanında, Tween-60 da ilave edilmiştir.

170°C'ın üzerinde etilen glikol veya propilen glikol-ksilol ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında ksilolün reaksiyon başında temel görevi karışma imkanı sağlamaktır. Bilindiği gibi glikoller aromatik ve alifatik hidrokarbonlarda çok az çözünebilmektedir. Ksilol şikkında, kaynaklarda bir veri bulunamamıştır, ancak etilen glikolün benzende molar olarak 67°C'da %1 civarında, heptanda ise %0.1 çözünebildiği bildirilmiştir⁷². Dolayısıyla etkin karıştırma ile ancak etilen glikol ksilol içinde dağılmış kalmakta ve çok az bir kısmının çözülmüş olduğu tahmin edilmektedir. Buna karşılık PET 150°C'lardan itibaren oldukça yüksek oranda etilen glikol içinde çözünebilmektedir. 62.5 kısım PET-37.5 kısım etilen glikol ile homojen ortamda reaksiyon daha önce gerçekleştirilmiştir⁴⁶. Dolayısıyla reaksiyonlarda 170°C ve üzerindeki çalışma sıcaklığına ulaşıldığında etilen glikol-PET sıvı karışımı, ksilol içinde dağılmış durumdadır.

Diğer taraftan, kapatılmış cam tüplerde yapılan ön denemeler, 225°C'da dahi etilen glikolün ksilolde çok az çözüldüğünü, buna karşılık glikoliz ürünü monomerin, 170°C'ın üzerinde önemli ölçüde, dimerin de kısmen çözünebildiğini göstermiştir. Ayrıca PET de, 220°C'da ksilolde, az da olsa, çözünebilmektedir. Bu durumda reaksiyonun ileri kademelerinde oluşan düşük molekül ağırlıklı ara ürünlerin bir kısmının ksilol fazına geçmesiyle, ksilol içinde dağılmış fazda etilen glikolün ara ürünlere oranının yükselerek reaksiyon dengesini glikoliz lehine çevirmesi beklenebilir.

Reaksiyon sonunda ise, hızlı soğutma ile reaktan ve ara ürünlerin çözümlülüğü süratle azalarak, hepsi bir kütle halinde reaktör sistemi üzerine çökmekte ve kendinde çözünebilir bozunma ürünleri hariç, aşağı yukarı saf ksilol fazından ayrılmaktadır. Filtrasyonla katı faz ayrıldığında, en yüksek etilen glikol oranında dahi süzülen ksilol fazının berrak olduğu ve etilen glikol fazı içermediği belirlenmiştir. Buna göre reaksiyona girmeyen etilen glikol veya propilen glikol fazlası ara ürün tabakasında

kalmaktadır. Su ve etilen glikolün birlikte kullanıldığı glikoliz-hidroliz denemelerinde de benzer davranışlar gözlenmiştir. Ön denemeler asit indisi yüksek ara ürünlerin de ksilolde yüksek sıcaklıkta çözünmediğini gösterdiğinden, benzer kademelerin gerçekleştiği şimdilik kabul edilmektedir.

Elde edilen ara ürün fazından glikollerin uzaklaştırılması, su ile ekstrakte edilerek gerçekleştirilebilmektedir. Ancak bu durumda bir miktar monomer ara ürünün de kaybolabileceği düşüncesiyle, reaksiyon sonunda karışım süzülerek, katı ürün materyal ve metod bölümünde açıklandığı şekilde sıcak su ile ekstrakte edilerek, suda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonlar ayrılmıştır. Bu ürünlerde, piridinde çözünürlüğün söz konusu olduğu durumlarda asit ve hidroksil indisi tayinleri yapılmıştır. Yukarıda belirtilen nedenle, sonuçlarda verilen, toplam asit ve hidroksil indisleri reaksiyon ürününden ekstraksiyondan önce örnek alınarak tayin edilmemiştir. Karışım (toplam) asit indisi ve hidroksil indisi değerleri suda çözünüp kristallenen ve çözünmeyen ara ürünlerin değerlerinin ağırlıkça ortalaması olarak verilmiştir. Sonuçlar, aşağıda gruplar halinde değerlendirilmiştir.

1- PET'in ve Ara Ürünlerin Yüksek Basıncıta Çeşitli Oranlarda Su ile Hidrolizi

PET'in 150-250°C arasında hidrolizi asidik veya bazik katalizörlerle gerçekleştirilebilmektedir⁷³. Doerr, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmalarda oligomer oluşumunu minimum kılarak saf tereftalik asit eldesi için, reaksiyon şartlarının oluşan tereftalik asidi çözebilecek şekilde ayarlanması gerektiğini bildirmiştir⁷⁴. Son yıllarda ise, yüksek sıcaklıkta, erimiş PET'in hidrolitik depolimerizasyonu üzerinde çalışmalar mevcuttur. Mc Gill Üniversitesi'nde bir grup araştırmacı 250, 265 ve 280°C'da olayın kinetiğini inceleyerek bir model önermiştir⁴⁰. Bulgular, katalizör kullanılmadan, ağırlıkça 5/1, su/PET oranının üzerinde denge şartlarının etilen glikol ve tereftalik aside kadar tamamen hidrolizinin mümkün olduğunu göstermektedir. Tespit edilen diğer bir önemli husus da, ara ürünün asit indisi bazında yaklaşık %30 dönüşüme kadar, etilen glikolün ara üründen ayrılmadığı, yani hidroksil sonlu/karboksil sonlu ara ürünlerin reaksiyonun ilk döneminde hakim

olduğudur. Aynı grup araştırmacı diğer bir yayınlarında da⁴¹ hidrolizi, çinko asetat katalizörlüğünde denemiş ve reaksiyonun yaklaşık %20 oranında daha hızlı yürüttüğünü, ayrıca yan ürün olarak, az da olsa, dietilen glikolün oluştuğunu belirtmişlerdir.

Bu patent ve araştırmalarda gaye tereftalik asit ve etilen glikol monomerlerinin geri kazanımı olduğundan su/PET molar oranı teorik değerden çok yüksek tutulmuştur. Teorik olarak 100 gram PET'i tamamen depolimerize etmek için gerekli olan su miktarı, yaklaşık olarak aşağıda gösterildiği gibi 9 ml kabul edilebilir.



PET zincirinde tekrarlanan birimin molekül ağırlığı : 192

$$100 \text{ gram PET için gerekli su miktarı : } \frac{100 \times 18}{192} = 9 \text{ gram}$$

Bu çalışmada öncelikle Doerr'in çalışmasında olduğu gibi⁷⁴, ilgili patentte verilen denklemlere uygun olarak hesaplanan oranda (100 gram PET / 1917 gram su), üç değişik sıcaklıkta çalışılarak ara ürünler elde edilmiştir. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi 140°C'daki reaksiyonda depolimerizasyon düşük düzeyde kalmış ve piridinde çözünebilir ürün elde edilememiştir. Buna karşılık, 160°C'da ürünün kısmen piridinde çözünebildiği, 190°C'da da tamamının piridinde çözünebilir hale geçtiği görülmektedir. Beklendiği şekilde, asit indislerinde önemli bir artış ve hidroksil indislerinde önemli bir düşüş bulunmaktadır. Ancak, ürünün tamamen tereftalik aside (AI : 675) dönüşmediği de gözlenmektedir. (4) numaralı deneme ise, takip eden reaksiyonlarda kullanılacak ksilollü ortamda, PET'in veya ksilolün içerdiği rutubetin, depolimerizasyon üzerine etki derecesini belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. Bu denemenin sonucunda, 220°C'da önemli derecede hidrolizin gerçekleştiği, gerek viskozite ortalama molekül ağırlığının 1700'ün altına inmesinden, gerekse piridinde %22 oranında çözünmenin gerçekleşmesinden anlaşılmaktadır. Buna karşılık literatür verileri, rutubetli PET'in bu sıcaklıklara ısıtılmasıyla depolimerizasyonun çok

Tablo 4.1: 100 g. PET'in, değişik miktarlarda su ile, farklı sıcaklıklarda hidrolizi denemeleri

Deneme No	H ₂ O (ml)	Sıcaklık (°C)	Ksilol (ml)	Ara Ürün	Piridinde Çöz. (%)	Ara Ürün Oranı (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
1	1917	140	(-)	SÇ(-)	0	100	-	-
1	1917			SÇ(+)	-	0	-	-
1	1917			Kar.	-	-	-	-
2	1917	160	(-)	SÇ(-)	17	98	428	125
2	1917			SÇ(+)	100	2	341	175
2	1917			Kar.	-	-	-	-
3	1917	190	(-)	SÇ(-)	100	80	581	102
3	1917			SÇ(+)	100	20	308	240
3	1917			Kar.	100	-	527	130
4	(-)	220	250	SÇ(-)	22	100	41	210
4	(-)			SÇ(+)	-	-	-	-
4	(-)			Kar.	-	-	-	-
5*	15	160	250	SÇ(-)	100	93	150	150
5*	15			SÇ(+)	100	7	285	241
5*	15			Kar.	100	-	160	157
6**	500	160	(-)	SÇ(-)	100	91	615	45
6**	500			SÇ(+)	100	9	310	250
6**	500			Kar.	100	-	588	64

* : Deneme 5'de Tween 60 da kullanıldı.

** : Deneme 6'da PET yerine Deneme 5 ürtünü kullanıldı.

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

Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nın ara ürün oranına göre hazırlanan karışımı.

(-) : Kullanılmadı.

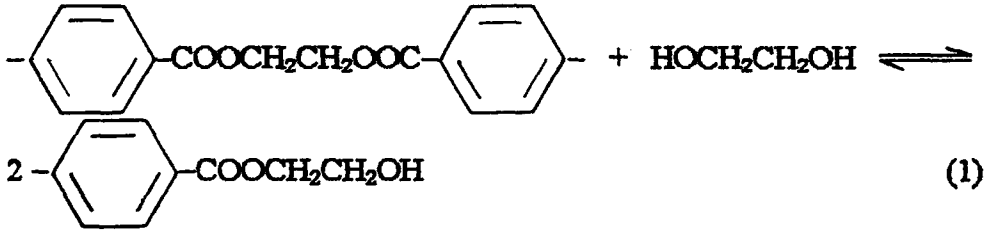
daha düşük seviyelerde kaldığını göstermektedir⁷⁵. Bu fark PET'in depolimerizasyonundan ortaya çıkan ara ürünlerin ksilolde yüksek sıcaklıklarda çözünebilmesi ve ileri kademede reaksiyonun heterojen ortam yerine homojen ortamda yürütmesine bağlanabilir.

Deneme (5)'de 160°C'da ortama 100 kısım PET başına, 15 ml su, 250 ml ksilol ve Tween-60 ilave edilerek çalışılmıştır. Bu denemede, Tween-60, ilave edilen suyu emülsüfiye ederek katı-sıvı temas yüzeyini artırma gayesi ile katılmıştır. Deneme (2)'ye oranla su miktarı (yaklaşık 130 kat az) olmasına rağmen ara ürünün tamamının piridinde çözünebildiği ve %7'sinin de suda çözünebildiği Tablo 4.1'den görülmektedir. Buna karşılık, yüksek oranda su ile gerçekleştirilen denemedeki, %2 oranındaki suda çözünüp kristallenebilen fraksiyonun beklendiği gibi asit indisi biraz daha yüksek, hidroksil indisi biraz daha düşüktür. Deneme (6)'da ise, Deneme (5) ürünü, 100 kısım PET başına 500 kısım su ile reaksiyona sokulmuş ve 3 saat sonunda tamamen piridinde çözünebilen bir ara ürün elde edilebilmiştir. Suda çözünmeyen fraksiyonun 615 gibi son derece yüksek bir asit indisine sahip olması, kısmen depolimerize olmuş ara ürünün, PET'e nazaran daha kolay parçalanabildiğini açıkça göstermektedir. Bu olayda, Deneme (5)'de gerçekleştirilen depolimerizasyonda oluşan etilen glikolün uzaklaştırılmış olmasının dengeyi hidroliz lehine çevirmesinin katkısı bulunmaktadır.

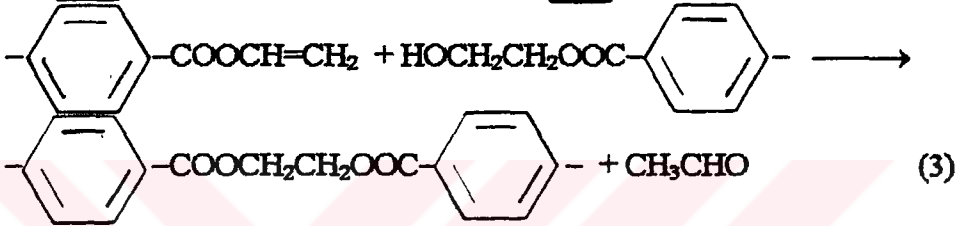
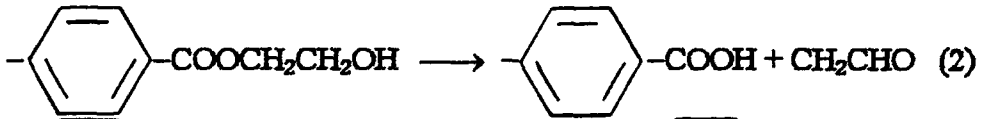
2- PET'in Yüksek Basıncıta Çeşitli Oranlarda Etilen Glikol ile Glikolizi

PET'in etilen glikol ile depolimerizasyon reaksiyonu esnasında, bir takım yan reaksiyonlar da meydana gelmekte ve bu reaksiyonlarda yan ürün olarak asetaldehit, dietlen glikol ve su ayrılabilir. Yoon, Kwon, Jfon ve Park reaksiyonları aşağıda gösterildiği şekilde gruplandırmışlardır⁷⁶.

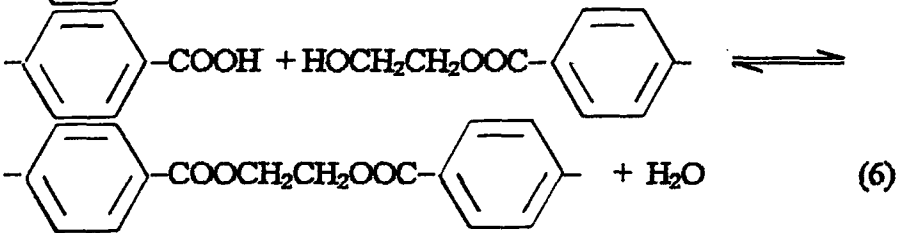
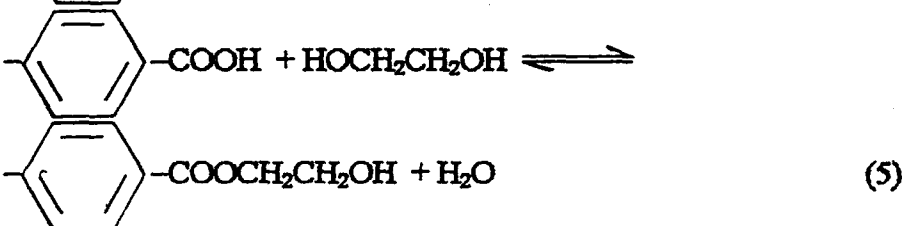
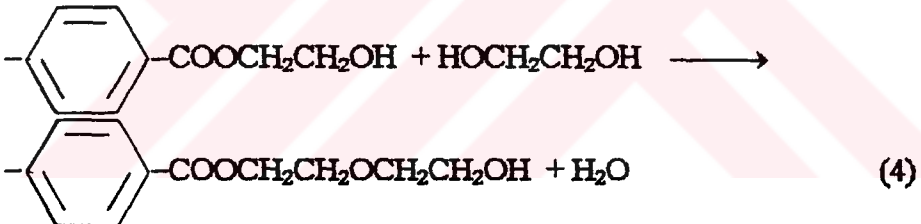
1. Depolimerizasyon reaksiyonu :



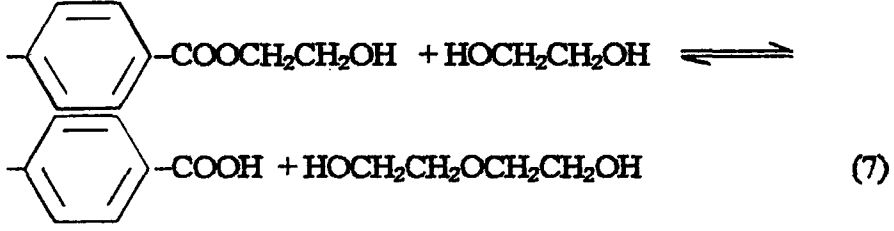
2. Yan ürün olarak asetaldehidin ayrıldığı reaksiyonlar :



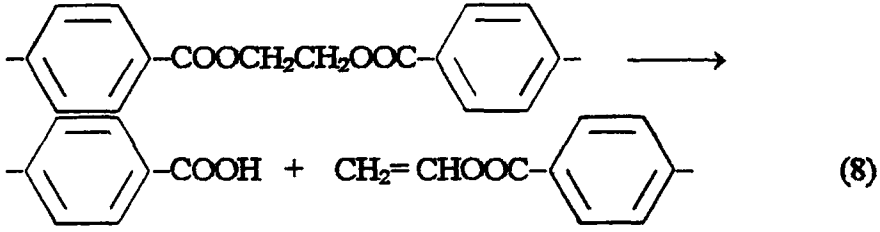
3. Yan ürün olarak suyun ayrıldığı reaksiyonlar :



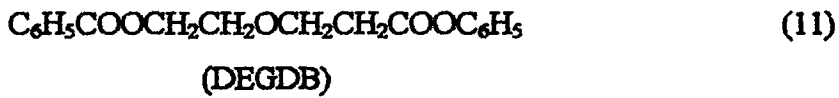
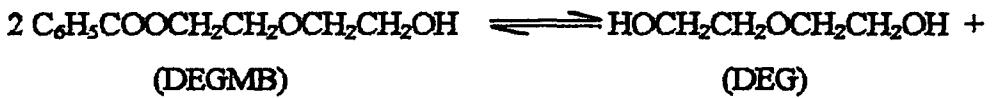
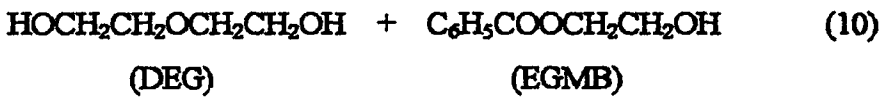
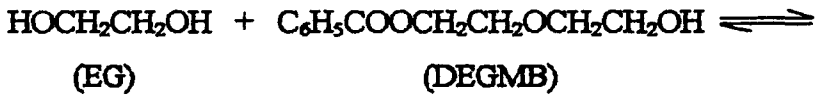
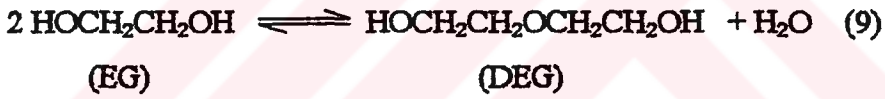
4. Yan ürün olarak dietilen glikolün ayrıldığı reaksiyon :

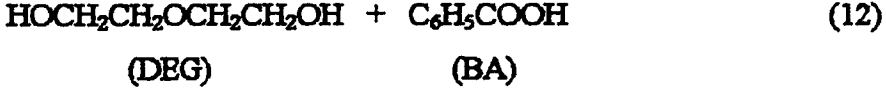


5. Diester grubu bozunma reaksiyonu :



Otton ve Ratton⁴⁵ ise, yukarıdaki reaksiyonlara ilave olarak, dietilen glikol oluşumu ile ilgili olarak benzoik asit ve etilen glikol arasında gerçekleştirdikleri reaksiyon için, aşağıda gösterdikleri reaksiyonları olasılıklı görmüşlerdir.





Araştırmacılar, etilen glikolün büyük fazlalığı ile (BA/EG = 0.39/17.1) gerçekleştirdikleri bu reaksiyonlarda, yan reaksiyon olasılıklarını incelemek için bazı ön denemeler yapmışlar ve (9) numaralı reaksiyonun yani etilen glikolün esterifikasyonunun 226°C'da 9 saatte bile gerçekleşmediğini belirlemişlerdir. Eğer bu reaksiyon benzoik asit tarafından katalizlenseydi beklenen, reaksiyon süresinin uzamasıyla benzoik asit esterifikasyona girerek kaybolduğundan dietilen glikol oluşumunun azalmasıdır. Ancak bu araştırmacılar, dietilen glikol miktarının sabit hızla arttığını bulmuşlardır. Diğer taraftan, su etkisiyle dietilen glikol mono benzoatın dietilen glikol ve benzoik aside dönüşmesi yani (12) numaralı reaksiyon benzoik asit konsantrasyonunun 0.39'dan, 2.44 mol/l'ye çıkarılması durumunda serbest dietilen glikolün azalmasını gerektirirken bunun gerçekleşmediği görülmüştür. Dolayısıyla, serbest dietilen glikolün (10) ve (11) numaralı reaksiyonlarla oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Diğer taraftan serbest dietilen glikol miktarının artışına paralel olarak reaksiyonda oldukça yüksek oranda dietilen glikol monobenzoatın oluştuğu yani dietilen glikolün de aromatik karboksilik asitlerle reaksiyona girmeye yatkın olduğu görülmektedir. 226°C'da benzoik asit + dietilen glikol için hız sabiti $1.34 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{dak.}$, benzoik asit + etilen glikol için $1.84 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{dak.}$ 'dir.

Ancak bu çalışmada, çok yüksek oranda etilen glikol kullanılması nedeniyle dietilen glikol ile aromatik asit arasındaki reaksiyonun düşük seviyede kaldığı düşünülmektedir. Tez çalışmasında ise, ester/etilen glikol oranları oldukça düşük olduğundan yukarıdaki reaksiyonların herhangi biriyle oluşabilecek dietilen glikolün gerek ortama rutubet olarak veya safsızlık olarak baştan giren su etkisiyle, gerekse diğer reaksiyonlar sonucunda oluşan karboksil sonlu ara ürünler ile reaksiyonu sonucunda, az da olsa dietilen glikol uçlu ara ürünlerin oluşması olasılığı görülmektedir.

Etilen glikol ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında, 170, 220 ve 245°C'larda 100 kısım PET başına 250 ml ksilol ve 14.5-87 ml etilen glikol (0.77-3.81 mol/l etilen glikol) kullanılmıştır. Teorik olarak 100 gram PET'i tamamen depolimerize etmek için gerekli etilen glikol miktarı, yaklaşık olarak aşağıda gösterildiği gibi 29 ml kabul edilebilir.



PET zincirinde tekrarlanan birimin molekül ağırlığı : 192

$$100 \text{ gram PET için gerekli etilen glikol miktarı : } \frac{100 \times 62}{192} = 32.3 \text{ gram}$$

Etilen glikolün yoğunluğu : 1.11 g/cm³

$$\text{Gerekli etilen glikol hacmi : } \frac{32.3}{1.11} = 29 \text{ ml}$$

Buna göre çalışmada kullanılan miktarlar gerekenin yarısı ile 3 misli arasında değişmektedir.

Tablo 4.2-4.6'dan 170-245°C'da gerçekleştirilen tüm glikoliz ara ürünlerinin piridinde çözünabilir düzeye kadar depolimerize oldukları görülmektedir. Buna karşılık Deneme (11)'de 130°C'da gerçekleştirilen reaksiyonda, suda çözünüp kristallenebilen bir fraksiyon elde edilemediği gibi, suda çözünmeyen fraksiyon da piridinde çözünmemiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı ise, PET atığın başlangıç değerine çok yakın bulunmuştur (18840). 170°C'da gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları Tablo 4.2 ve Şekil 4.1-4.6'da verilmiştir. Tam depolimerizasyon için gereken miktarın yarısı ile (14.5 ml) yapılan reaksiyonda (Deneme 7) beklenildiği şekilde asit indisleri oldukça düşüktür. Hidroksil indisleri ise sadece suda çözünüp kristallenebilen

fraksiyonda oldukça yüksektir. Etilen glikol oranının artırılmasıyla (Deneme 12) asit indislerinde bir miktar daha azalma olmakta, suda çözünmeyen fraksiyonun hidroksil indisi yükselirken, suda çözünüp kristallenen fraksiyonun hidroksil indisinde bir azalma gerçekleşmektedir. Monomere depolimerizasyon için gereken 3 misli etilen glikol oranında ise (Deneme 20), beklenenin tersine, suda çözünmeyen fraksiyonun hidroksil indisinde önemli bir azalma bulunmaktadır. Diğer bir önemli husus da, suda çözünüp kristallenen fraksiyonun miktarında etilen glikol miktarının artmasıyla önemli bir yükselme olmasıdır.

220°C'da gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise, Tablo 4.3'ten de görüldüğü gibi bilhassa 14.5 ml etilen glikol ile gerçekleştirilen reaksiyonda (Deneme 8), 170°C'a göre önemli bir fark, asit indislerinin suda çözünüp kristallenen ve çözünmeyen fraksiyonlarda çok daha yüksek olmasıdır. Deneme (4)'den de gözlemlendiği gibi PET'in ve ksilolün içerdiği rutubet dahi 220°C'da önemli derecede hidrolize yeterli olmaktadır. Diğer taraftan etilen glikolün içerdiği %0.2 oranındaki su da buna katılınca etki barizleşerek suda çözünüp kristallenen ve çözünmeyen ürünlerde asit indislerinde önemli artış gözlenmektedir. Tüm hammaddelerin kurutulduğu Deneme (9)'da, asit indislerindeki önemli düşüş de, bunu doğrulamaktadır. Ancak, bu durumda depolimerizasyon da azaldığından, suda çözünen ürünün miktarı %1 veya altına inmektedir. Daha yüksek oranda etilen glikol ile 220°C'da hazırlanan ara ürünlerin hidroksil indislerinin ise, 170°C'a nazaran daha yüksek olduğu fakat suda çözünüp kristallenen ara ürün miktarının 170°C'a paralel olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4.2: 100 g. PET'in, değişik miktarlarda etilen glikol (EG) ile, 170°C'da ksilollü ortamda glikolizi denemeleri

Deneme No	EG (ml)	Ara Ürün	Pirinde Çöz. (%)	Ara Ürün Oranı (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
7	14.5	SÇ(-)	100	92	11	150
7	14.5	SÇ(+)	100	8	10	422
7	14.5	Kar.	100	-	11	186
12	29	SÇ(-)	100	83	4	240
12	29	SÇ(+)	100	17	2	369
12	29	Kar.	100	-	4	262
17	43.5	SÇ(-)	100	63	7	234
17	43.5	SÇ(+)	100	37	10	375
17	43.5	Kar.	100	-	8	286
20	87	SÇ(-)	100	33	8	197
20	87	SÇ(+)	100	67	4	380
20	87	Kar.	100	-	5	320

SÇ(-) : Suda çözünmeyen ara ürün

SÇ(+): Suda çözünüp kristallenen ara ürün

Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nın ara ürün oranına göre hazırlanan karışımı.

Tablo 4.3: 100 g. PET'in, değişik miktarlarda edilen glikol (EG) ile, 220°C'da ksilololu ortamda glikolizi denemeleri

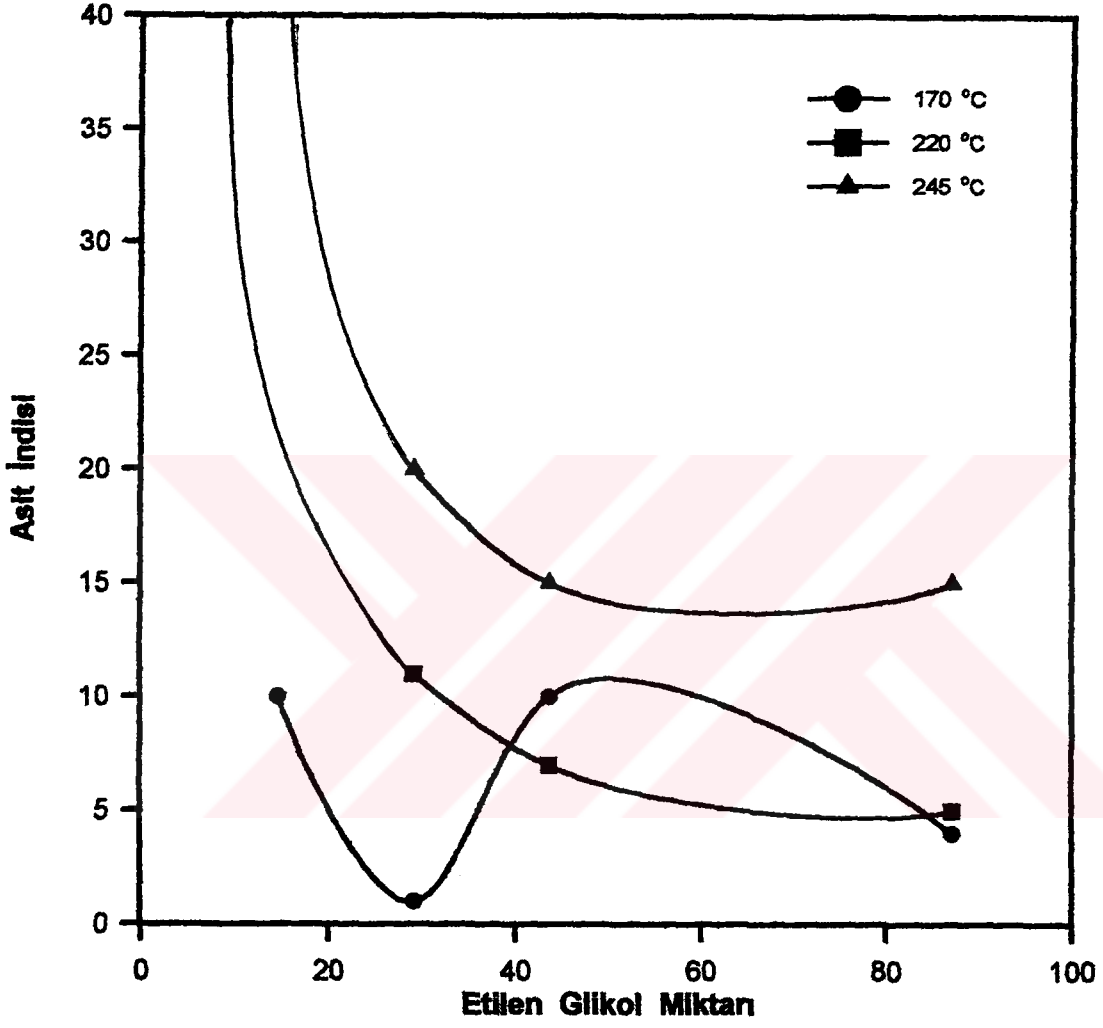
D deney No	EG (ml)	Ara Ürün	Piridinde Çöz. (%)	Ara Ürün Oranı (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
8	14.5	SÇ(-)	100	97	28	220
8	14.5	SÇ(+)	100	3	144	200
8	14.5	Kar.	100	-	32	219
9*	14.5	SÇ(-)	100	99	15	150
9*	14.5	SÇ(+)	100	1	97	187
9*	14.5	Kar.	100	-	16	150
15	29	SÇ(-)	100	83	22	257
15	29	SÇ(+)	100	17	11	425
15	29	Kar.	100	-	20	286
18	43.5	SÇ(-)	100	63	10	250
18	43.5	SÇ(+)	100	37	7	430
18	43.5	Kar.	100	-	9	317
21	87	SÇ(-)	100	33	5	235
21	87	SÇ(+)	100	67	5	435
21	87	Kar.	100	-	5	369

* : Bu denemede kullanılan bütün hammaddeler, kurutulmuştur.

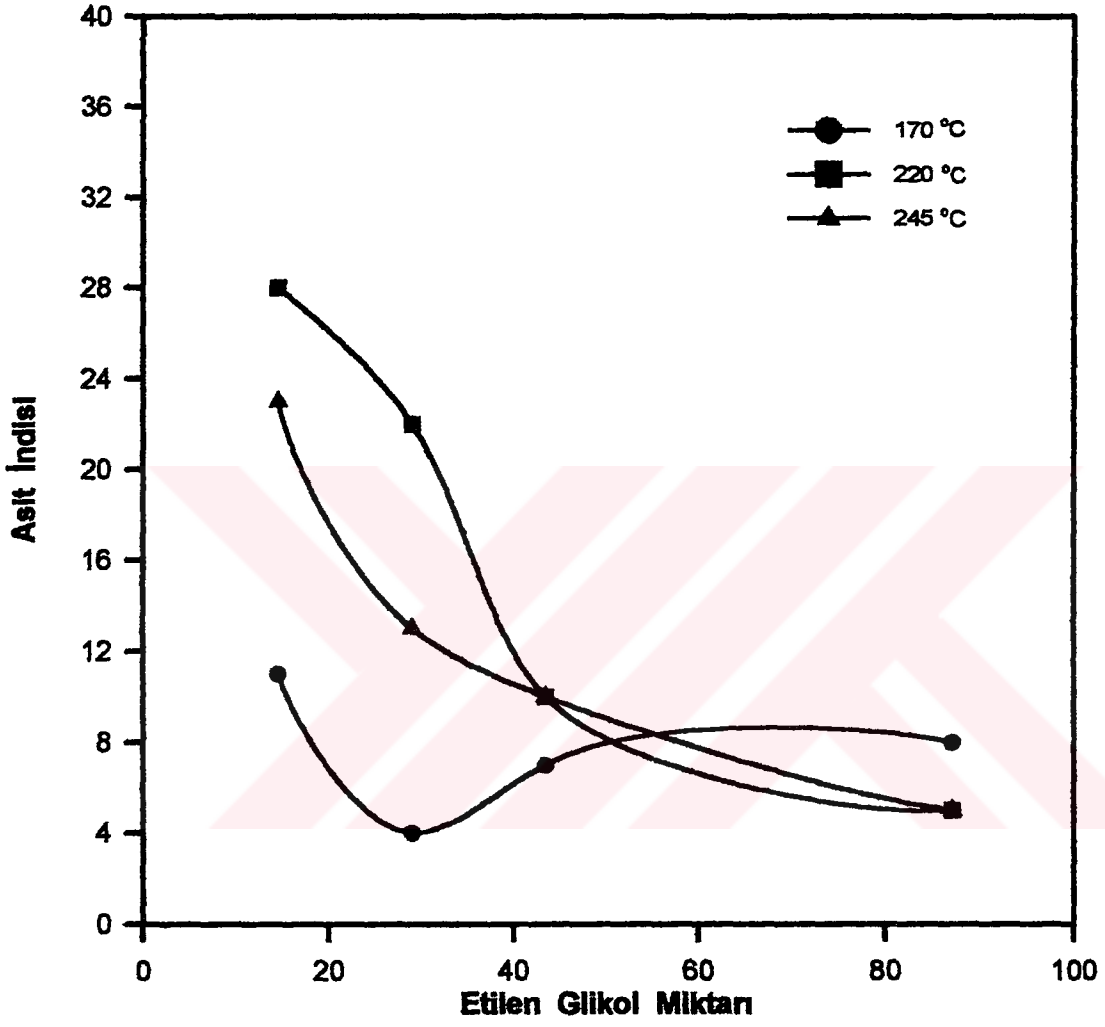
SÇ(-) : Suda çözünmeyen ara ürün.

SÇ(+): Suda çözünüp kristallenen ara ürün.

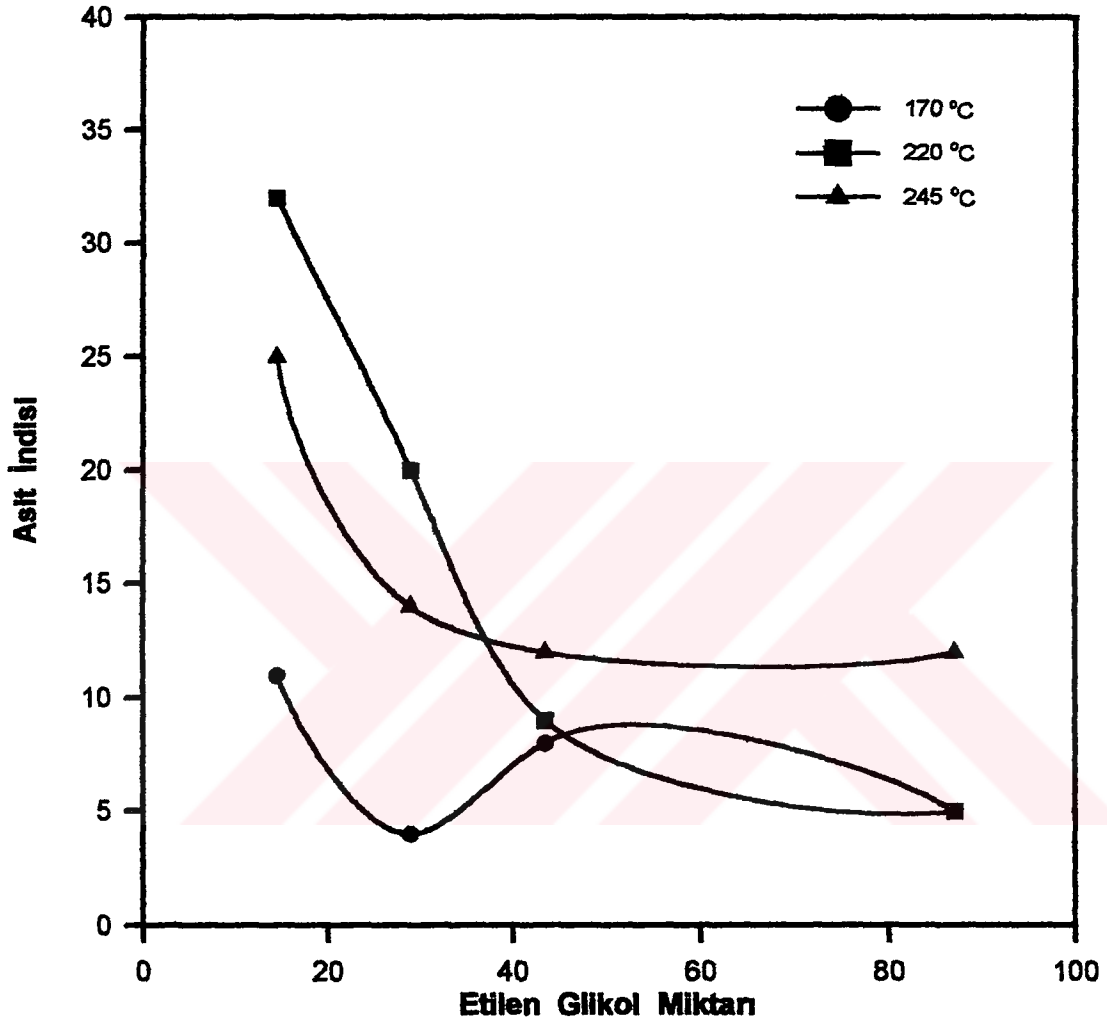
Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nin ara ürün oranına göre hazırlanan karışımı.



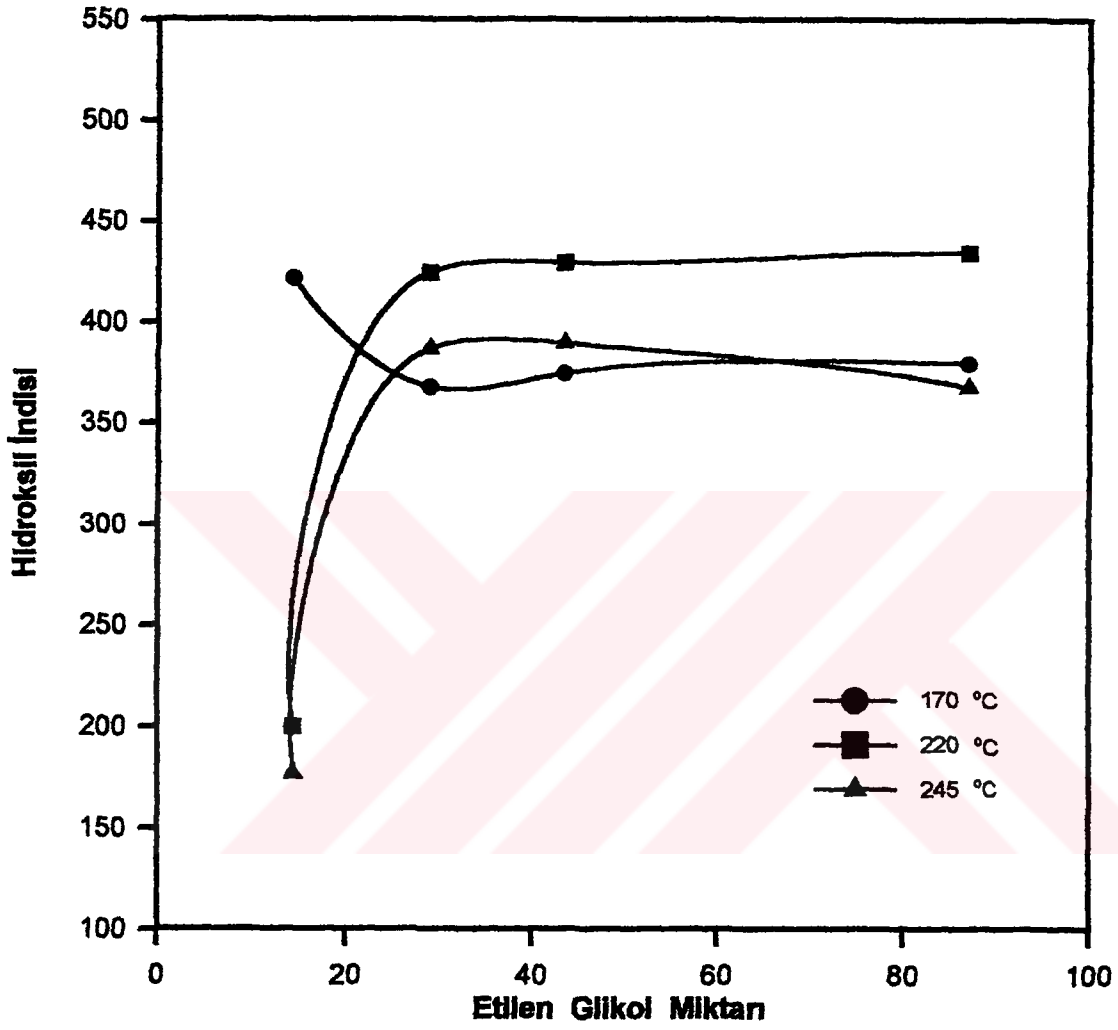
Şekil 4.1. Suda çözünüp kristallenen glikoliz ara ürünlerinin asit indisi değişimi



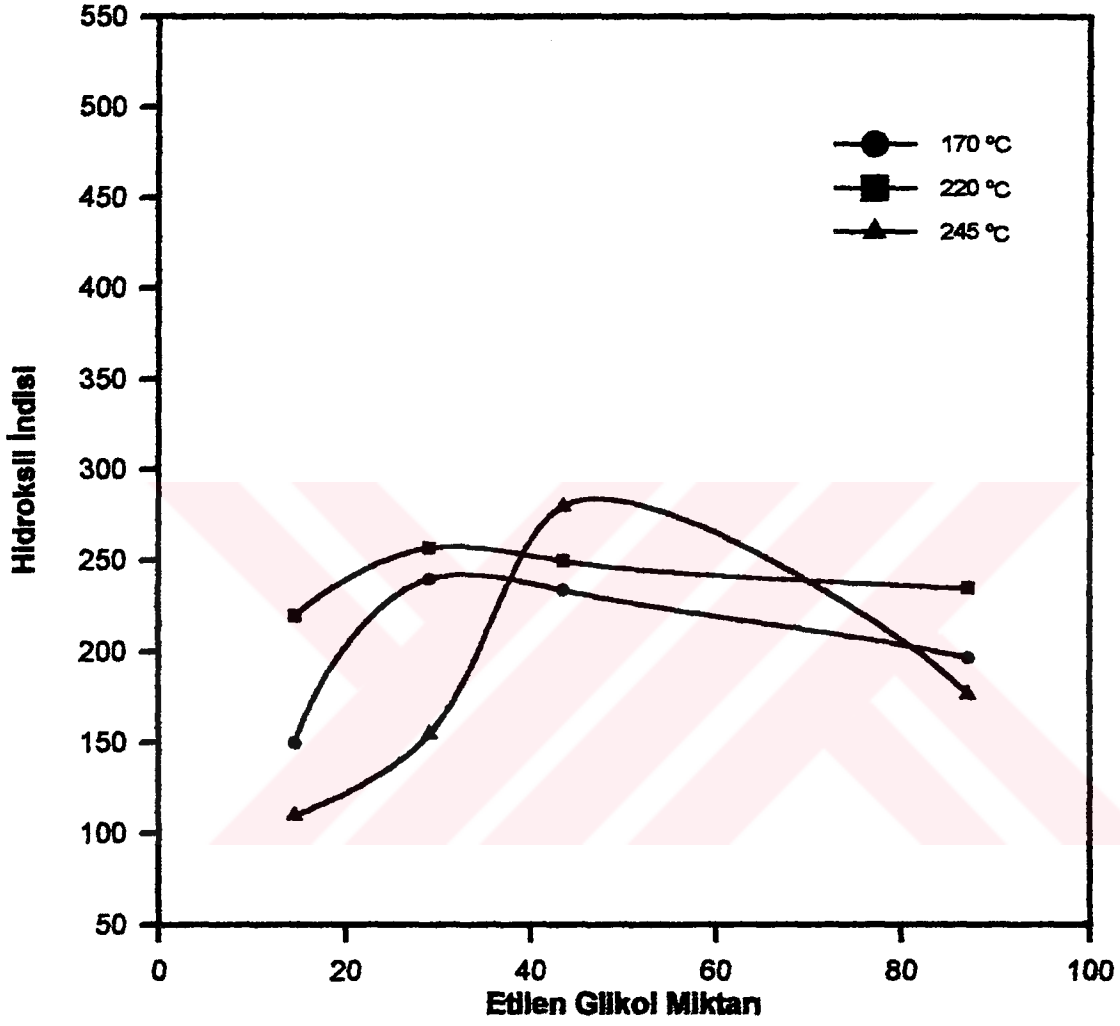
Şekil 4.2. Suda çözünmeyen glükolik ara ürünlerinin asit indisi değişimi



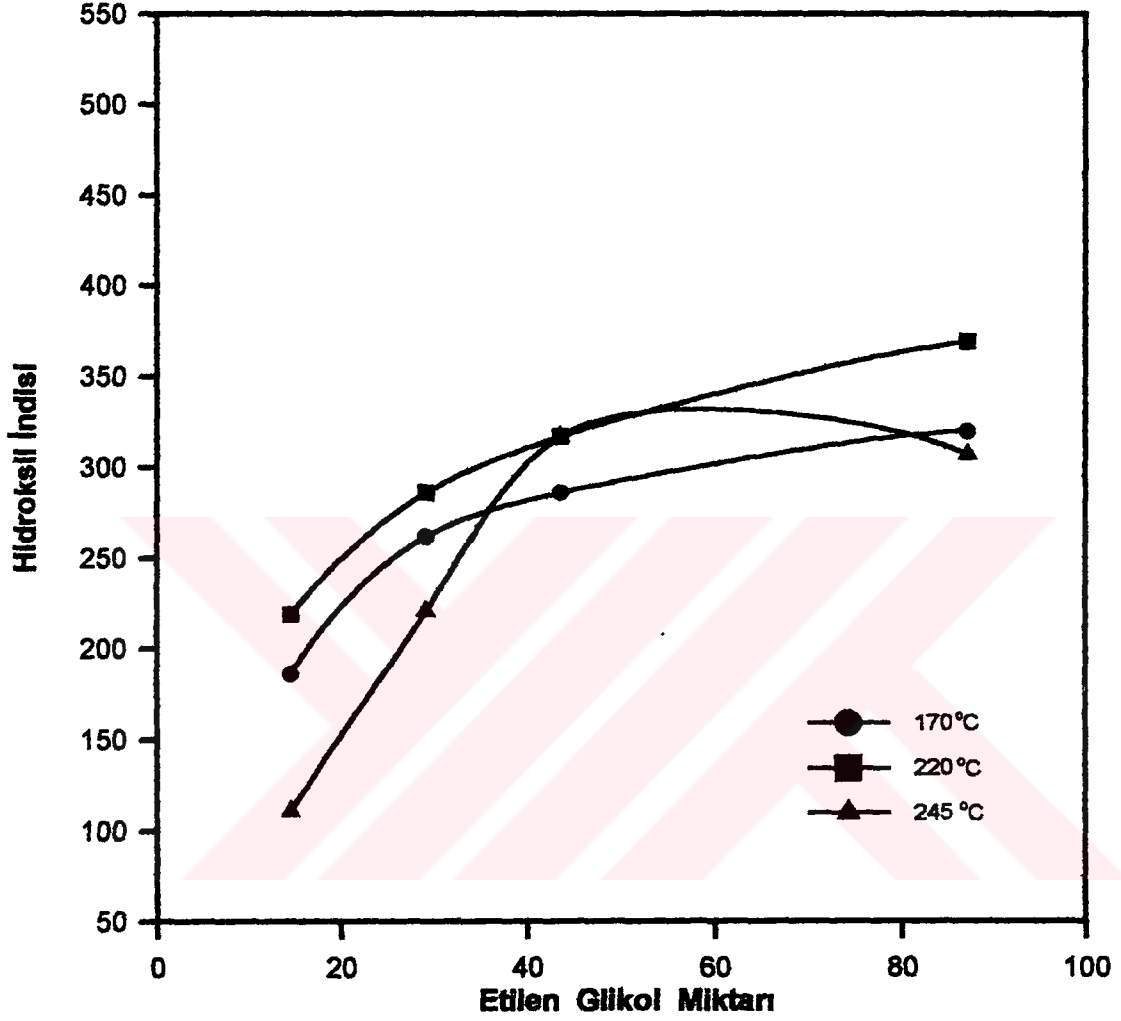
Şekil 4.3. Karışım glikoliz ara ürünlerinin asit indisi değişimi



Şekil 4.4. Suda çözünüp kristallenen glikoliz ara ürünlerinin hidroksil indisi değişimi



Şekil 4.5. Suda çözünmeyen glikoliz ara ürünlerinin hidroksil indisi değişimi



Şekil 4.6. Karışım glikoliz ara ürünlerinin hidroksil indisi değişimi

245°C'da ise (Tablo 4.4), 14.5 ml etilen glikol ile (Deneme 10), 220°C'a oranla daha yüksek asit indisli ve daha düşük hidroksil indisli ara ürünler elde edildiği görülmektedir. Daha yüksek etilen glikol miktarlarında ise, genelde hidroksil indislerinde 220°C'a oranla azalmalar olmakta, buna karşılık suda çözünüp kristallenen fraksiyon miktarları aynı düzeyde kalmaktadır. İlgili tablodan da görüleceği üzere, her üç sıcaklıkta da, suda çözünerek kristallenebilen ürünün oranı üzerinde etilen glikol miktarı etkindir.

Ancak sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıkan glikoliz - hidroliz dengesi veya glikoliz - polimerizasyon dengesi ara ürünün hidroksil ve asit indislerinde önemli değişikliklere neden olabilmektedir. Bu hususlar şekillerden daha açık olarak görülebilmektedir. Şekil 4.1-4.3'de verilen ara ürünler ve karışımların asit indisleri, bilhassa suda çözünüp kristallenen fraksiyonda, etilen glikolün düşük oranlarında ve yüksek sıcaklıklarda hidrolizin oldukça etkin olduğunu göstermektedir. Hidroksil indislerinde ise (Şekil 4.4-4.6), bilhassa suda çözünmeyen fraksiyonda bariz olmak üzere, 245°C'da en yüksek etilen glikol oranlarında gözlenen düşüşler, ara ürünlerin asit indisleri de oldukça düşük olduğundan, dengenin polimerizasyona doğru kaydığına işaret etmektedir.

220°C'da gerçekleştirilen bir grup denemede de normal 3 saatlik reaksiyon yanında 1 ve 2 saatlik reaksiyonlar da yapılarak (Deneme 13-15) sürenin etkisi de incelenmeye çalışılmıştır. En mühim etkinin Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi, suda çözünüp kristallenen fraksiyonun hidroksil indisinde süreye bağlı olarak yükselme şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. Buna karşılık, suda çözünüp kristallenen madde miktarında bir miktar azalma gerçekleşmektedir.

Tablo 4.4: 100 g. PET'in, değişik miktarlarda etilen glikol (EG) ile, 245°C'da ksilollü ortamda glikolizi denemeleri

Deneme No	EG (ml)	Ara Ürün	Pirinde Çöz. (%)	Ara Ürün Oranı (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
10	14.5	SÇ(-)	100	98	23	110
10	14.5	SÇ(+)	100	2	230	177
10	14.5	Kar.	100	-	25	111
16	29	SÇ(-)	100	81	13	155
16	29	SÇ(+)	100	19	20	387
16	29	Kar.	100	-	14	221
19	43.5	SÇ(-)	100	69	10	280
19	43.5	SÇ(+)	100	31	15	390
19	43.5	Kar.	100	-	12	314
22	87	SÇ(-)	100	37	5	177
22	87	SÇ(+)	100	63	15	368
22	87	Kar.	100	-	11	298

SÇ(-) : Suda çözünmeyen ara ürün

SÇ(+): Suda çözünüp kristallenen ara ürün

Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nın ara ürün oranına göre hazırlanan karışımı.

Tablo 4.5: 100 g. PET'in, 29 ml etilen glikol (EG) ile, 220°C'da ksilollü ortamda glikolizi denemeleri

Deneme No	Süre (saat)	Ara Ürün	Pirinde Çöz. (%)	Ara Ürün Oranı (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
13	1	SÇ(-)	100	79	17	278
13	1	SÇ(+)	100	21	33	348
13	1	Kar.	100	-	20	293
14	2	SÇ(-)	100	78	12	250
14	2	SÇ(+)	100	22	12	360
14	2	Kar.	100	-	12	274
15	3	SÇ(-)	100	83	22	257
15	3	SÇ(+)	100	17	11	425
15	3	Kar.	100	-	20	286

SÇ(-) : Suda çözünmeyen ara ürün

SÇ(+): Suda çözünüp kristallenen ara ürün

Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nin ara ürüne oranına göre hazırlanan karışımı.

3- PET'in Yüksek Basıncıta Çeşitli Oranlarda Propilen Glikol ile Glikolizi

Otoklavda, propilen glikol ile gerçekleştirilen denemelerde, genelde en yüksek hidroksil indisli ara ürünlerin sağlandığı 220°C'da, 100 kısım PET başına 250 ml ksilol ve 18.75-112.5 ml propilen glikol (0.76-3.6 mol/l propilen glikol) kullanılmıştır. 100 gram PET'i tamamen depolimerize etmek için gerekli olan propilen glikol miktarı yaklaşık olarak aşağıda gösterildiği gibi 37.5 ml kabul edilebilir.

$$100 \text{ gram PET için gerekli propilen glikol miktarı : } \frac{100 \times 76}{192} = 39.6 \text{ gram}$$

Propilen glikolün yoğunluğu : 1.053 g/cm³

$$\text{Gerekli propilen glikol hacmi : } \frac{39.6}{1.053} = 37.5 \text{ ml}$$

Bu denemelerde de kaynaklarda belirtildiği gibi düşük molekül ağırlıklı fraksiyonları ayırıp kristallendirebilmek için, sıcak su ile ekstraksiyon ve kristalizasyon denenmiştir. Ancak, bilhassa yüksek propilen glikol miktarlarında, literatürde belirtilenin tersine²⁶ suda çözünen kısımdan kristalizasyonla saf ara ürün elde edilebilmesi mümkün olamamıştır. Bu nedenle Tablo 4.6'da , yüksek propilen glikol miktarlarında ara ürün oranları ve suda çözünüp kristallenebilen ara ürüne ait hidroksil ve asit indisleri verilmemiştir. Ayrıca bu ürünlerde, etilen glikolden farklı olarak, ekstraksiyon sıcaklığında, Deneme (23) haricinde, suda çözünmeyen fraksiyonun hemen tamamı sıvı haldedir. Dolayısıyla, su ve organik faz arasındaki dağılım katsayılarına bağlı olarak Deneme (24) - (26) ürünlerinin bir miktar glikoller, diglikoller hatta EG-TFA-EG, EG-TFA-PG, PG-TFA-PG gibi monomerleri de içermesi oldukça olasıdır. Olası dimer bileşimleri ve bunlara ait teorik hidroksil indisi değerleri aşağıda Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.6: 100 g. PET'in, değişik miktarlarda propilen glikol (PG) ile, 220°C'da ksilollü ortamda glikolizi denemeleri

Deneme No	PG (ml)	Ara Ürün	Piridinde Çöz. (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
23	18.75	SÇ (-)	100	18	107
24	37.50	SÇ (-)	100	16	184
25	75.00	SÇ (-)	100	4	245
26	112.50	SÇ (-)	100	4	245

SÇ (-) : Suda çözünmeyen ara ürün.

Tablo 4.7 : Olasılıklı dimer bileşimleri ve bunların teorik hidroksil indisi değerleri

Dimer Bileşimi	Hidroksil İndisi
EG-TFA-EG-TFA-EG	251.5
PG-TFA-EG-TFA-EG	244.0
EG-TFA-PG-TFA-EG	244.0
EG-TFA-PG-TFA-PG	236.7
PG-TFA-EG-TFA-PG	236.7
PG-TFA-PG-TFA-PG	230.0

TFA : Tereftlik asit

EG : Etilen glikol

PG : Propilen glikol

Görüldüğü gibi dimerlerin bileşimleri farklı olmakla birlikte hidroksil indisi değerlerinde pek fark olmadığından, suda çözünmeyen ara ürünün bileşimi hakkında kesin bir şey söylemek mümkün değildir.

4- PET'in Yüksek Basıncıta Çeşitli Oranlarda Etilen Glikol - Su Karışımlarıyla Hidroliz - Glikolizi

Bu grup denemeler asit indisi yüksek ara ürünler eldesi gayesi ile ve hidroliz veya glikoliz reaksiyonlarına göre depolimerizasyonda bir avantaj sağlanıp sağlanmayacağını araştırmak üzere yapılmış ve 100 kısım PET başına 29 ml etilen glikol sabit oranı ile, 160-180°C'da çalışılmıştır. Etilen glikol yanında, çeşitli miktarlarda su da ilave edilerek, Tween-60 emülgatörü de kullanılmıştır. Deneme (27)'de hidroliz reaksiyonunun bariz katkısı, aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen Deneme (12) ile karşılaştırıldığında (Tablo 4.2) suda çözünmeyen fraksiyonun asit indisinde 4'ten 106 mg KOH/g'a artışla gözlenmektedir. Bu fraksiyonun hidroksil indisinde de azalma bulunmaktadır. Suda çözünüp kristallenen ara ürünün miktarında pek bir değişiklik olmamakta, buna karşılık hidroksil ve asit indislerinde hafif bir yükselme görülmektedir.

Deneme (28) ve (29)'da ise yaklaşık olarak aynı sıcaklıkta çalışılmış, ancak Deneme (28)'de Tween-60 kullanılmamıştır. Her iki üründen de, suda çözünüp kristallenebilen miktarlarda da Deneme (27) ürününe göre önemli miktarlarda azalma olup, ayrıca piridinde çözünen miktarlar da %6.4 ve %4 düzeylerine düşmüştür. Emülgatör Tween-60'ın (su)-(etilen glikol-PET) ara yüzeyi artırıcı bariz etkisiyle suda çözünmeyen fraksiyonun piridinde çözünebilen fraksiyonunda asit indisi 45 mg KOH/g'dan 126 mg KOH/g'a çıkmıştır. Suda çözünüp kristallenebilen fraksiyonlarda ise, gerek asit indisinin gerekse hidroksil indisinin daha düşük olduğu görülmektedir. Buna karşılık, Deneme (30) sıcaklığın etkisini gayet bariz bir şekilde göstermekte ve 180°C'da tamamı piridinde çözünebilen yüksek asit indisli suda çözünmeyen fraksiyon ve aynı zamanda gerek hidroksil indisi gerekse asit indisi oldukça yüksek suda çözünüp kristallenebilen bir fraksiyon %50-%50 oranında elde edilebilmektedir. Deneme (31) ve (32)'de de 170°C'da ve 90 kısım su ilavesi ile çalışılmış, ancak Deneme (31)'de reaksiyon süresi 1.5 saatle sınırlandırılmıştır. Sürenin uzamasıyla, gerek suda çözünmeyen, gerekse suda çözünüp kristallenebilen fraksiyonların miktarları aynı mertebelerde kalmakta ve asit indislerinde sürenin uzamasıyla yükselme olduğu gözlenmektedir. Deneme (32), Deneme (27) ile

Tablo 4.8: 100 g. PET'in, 29 ml etilen glikol (EG) ve değişik miktarlarda su ile, farklı sıcaklıklarda ksilollü ortamda hidroliz - glikoliz denemeleri

Deneme No	H ₂ O (ml)	Sıcaklık (°C)	Ara Ürün	Pirinde Çöz. (%)	Ara Ürün Oranı (%)	Asit İndisi	Hidroksil İndisi
27	15	170	SÇ(-)	100	82	106	210
27	15		SÇ(+)	100	18	15	385
27	15		Kar.	100	-	90	242
28*	60	160	SÇ(-)	6.4	99	45	60
28*	60		SÇ(+)	100	1	386	163
28*	60		Kar.	-	-	-	68
29	60	160	SÇ(-)	4	99	126	59
29	60		SÇ(+)	100	1	314	55
29	60		Kar.	-	-	-	55
30	60	180	SÇ(-)	100	50	367	82
30	60		SÇ(+)	100	50	190	350
30	60		Kar.	100	-	279	216
31**	90	170	SÇ(-)	100	63	255	35
31**	90		SÇ(+)	100	37	240	240
31**	90		Kar.	100	-	250	111
32	90	170	SÇ(-)	100	60	361	53
32	90		SÇ(+)	100	40	255	243
32	90		Kar.	100	-	319	129

* Bu denemede Tween-60 kullanılmamıştır. ** Deneme süresi 1.5 saattir.

SÇ(-) : Suda çözülmeyen ara ürün

SÇ(+): Suda çözünüp kristallenen ara ürün

Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nin ara ürün oranına göre hazırlanan karışımı.

karşılaştırıldığında, su miktarının altı misline çıkarılmasıyla, suda çözünüp kristallenebilen fraksiyon miktarında iki misline yakın bir artış olduğu, suda çözünüp kristallenebilen fraksiyonda daha bariz olmakla birlikte her iki fraksiyonun asit indislerinde önemli artışlar olduğu gözlenmektedir.

5- PET'in Atmosferik Basıncıta Propilen Glikol ile Glikolizi

Anabilim Dalı'nda gerçekleştirilen paralel bir çalışma da⁷⁷, 100 kısım PET başına 167 kısım etilen glikol ile 195°C'da ve ksilol kullanılmadan yapılmıştır. Bu deneme ile ilgili sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalara paralel olarak suda çözünmeyen ve suda çözünüp kristallenen fraksiyonların hidroksil indislerinde sürenin uzamasına paralel olarak artışlar gerçekleşmiş ve 6. saat son üründe, suda çözünüp kristallenen fraksiyonun hidroksil indisi 430 mg KOH/g, suda çözünmeyen fraksiyonun hidroksil indisi ise 239 mg KOH/g'a yani monomer ve dimerinkilere oldukça yaklaşmıştır. Ara ürünlerin suda çözünmeyen ve çözünüp kristallenen fraksiyonları reaksiyon boyunca ve son üründe yaklaşık olarak %80 ve %20 olarak belirlenmiştir. İlginç olan husus, etilen glikol konsantrasyonunun, tamamen homojen ortamda yürütülme ayrıcalığı da olan bu denemede, ksilol ile yürütülen tez çalışması reaksiyonlarında uygulanan en yüksek etilen glikol konsantrasyonuna oranla %300'den fazla olmasına rağmen, suda çözünüp kristallenebilen fraksiyonun oranının ancak %13 civarında bir artış göstermesidir. Buna karşılık 170°C reaksiyonunda (Deneme 20), elde edilen her iki ara ürünün hidroksil indisleri daha düşüktür. Ancak 220°C'da (Deneme 21), ara ürünlerinin hidroksil indisleri hemen hemen homojen ortam glikolizi ile aynıdır.

Deneme (33) ise, etilen glikol ile gerçekleştirilen paralel çalışma ile karşılaştırmak gayesi ile ve aynı oranlarda, ancak propilen glikolün reflux sıcaklığı olan 185°C'da yapılmıştır. Suda çözünmeyen fraksiyonun, daha önceki yüksek oranda propilen glikol ile gerçekleştirilen denemelere (Deneme 24-26) benzer olarak, ekstraksiyon sıcaklığında sıvı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, hidroksil indisleri de etilen glikol reaksiyonuna paralel olarak, beklendiği şekilde, süreye bağlı olarak 1. saatte 316 mg KOH/g değerinden 6. saatte 359 mg KOH/g değerine artmaktadır. Diğer taraftan

hidroksil indislerinin propilen glikolün hakim olduğu dimerlerinkinden (Hidroksil İndisi : 230-237, Tablo 4.7) çok daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Bu da açıkça, suda çözünmeyen sıvı organik fazın bir miktar monomer veya glikoller, diglikoller içerdiğini göstermektedir.

Tablo 4.9 : 100 g. PET'in, 150 ml etilen glikol (EG) ile, atmosfer basıncında, 195°C'de ksilolsüz ortamda glikolizi.

Örnek No	Süre (saat)	Ara Ürün	Piridinde Çöz. (%)	Hidroksil İndisi
1	1	SÇ(-)	100	193
1	1	SÇ(+)	100	394
1	1	Kar.	100	354
2	3	SÇ(-)	100	233
2	3	SÇ(+)	100	415
2	3	Kar.	100	379
3	5	SÇ(-)	100	235
3	5	SÇ(+)	100	423
3	5	Kar.	100	385
Son ürün	6	SÇ(-)	100	239
Son ürün	6	SÇ(+)	100	430
Son ürün	6	Kar.	100	392

SÇ(-) : Suda çözünmeyen ara ürün

SÇ(+): Suda çözünüp kristalenen ara ürün

Kar. : SÇ(-) ve SÇ(+)'nın ara ürün oranına göre hazırlanan karışımı.

NOT : Elde edilen tüm ara ürünlerin asit indisi 4 mg KOH/g veya daha düşük olduğu için tabloda verilmemiştir.

6- Glikoliz Ürünlerinin DSC ile Karakterizasyonu

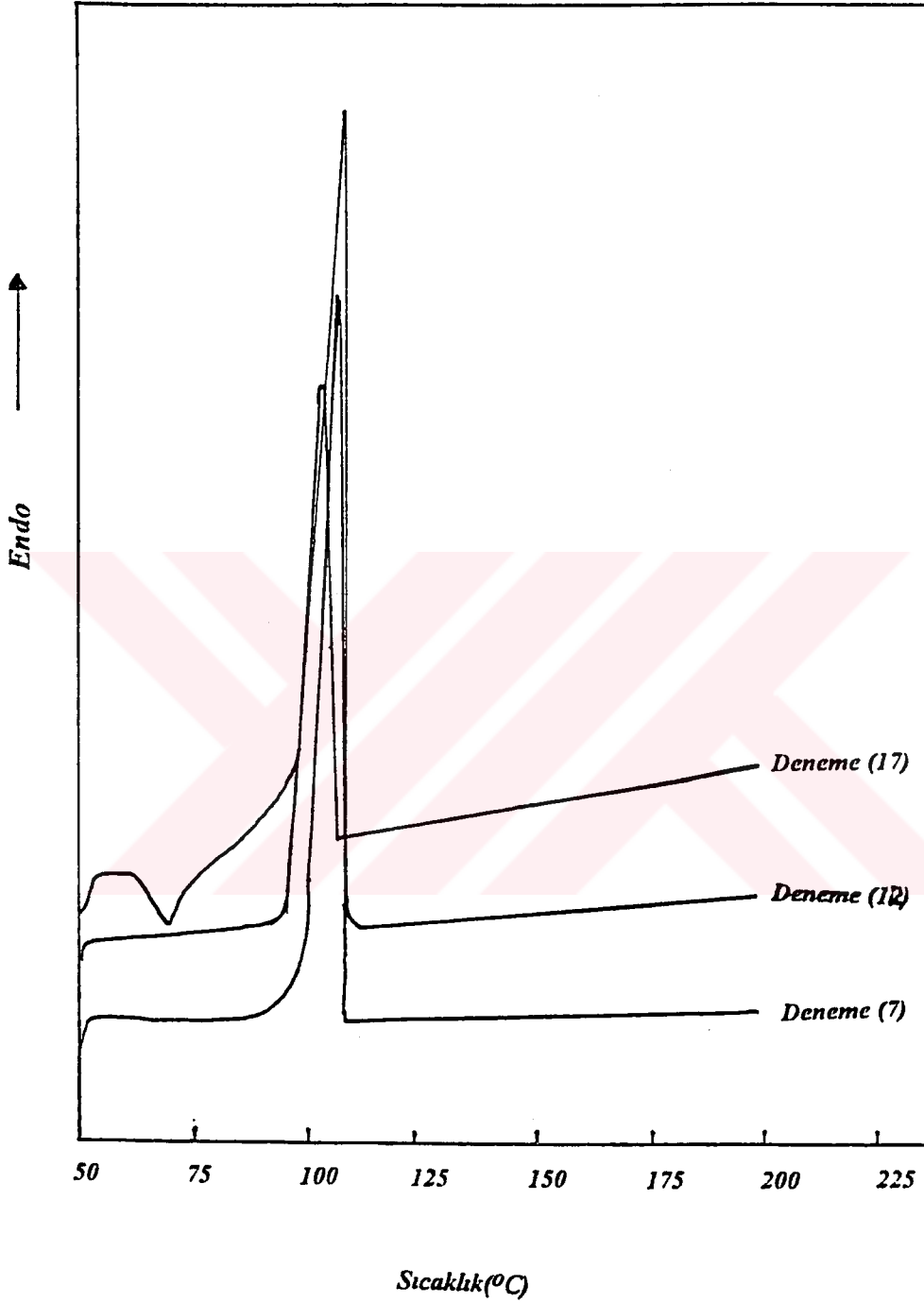
Kaynaklarda PET'in glikoliz ürünlerinin DSC eğrileri ile ilgili pek az veri bulunmaktadır. Hidroliz ve glikoliz sonucunda oluşabilecek hidroksil ve karboksil sonlu oligomerler için erime noktaları, $H-(OCH_2CH_2OOC_6H_5CO)_nOH$ yapısındaki oligomerlerde $n = 1, 2, 3$ değerlerini aldığıında sırasıyla 178°C, 200-205°C, 219-223°C, $H-(OCH_2CH_2OOC_6H_5CO)_nOCH_2CH_2OH$ yapısındaki oligomerlerde $n = 1, 2, 3, 4, 5$ olması durumlarında, 109-110°C, 173-174°C, 200-205°C, 213-216°C, 218-220°C, $HOOC_6H_5CO(OCH_2CH_2OOC_6H_5CO)_nOH$ yapısı söz konusu olduğunda ise $n = 1, 2, 3, 4, 5$ durumunda >360°C, 280-281°C, 268-270°C, 252-255°C, 233-236°C

olarak verilmiştir^{70, 71}. Baliga ve Wong monomer için 110.5°C'da, dimer için 162°C'da maksimum veren tepelerin yer aldığını göstermişlerdir⁴³.

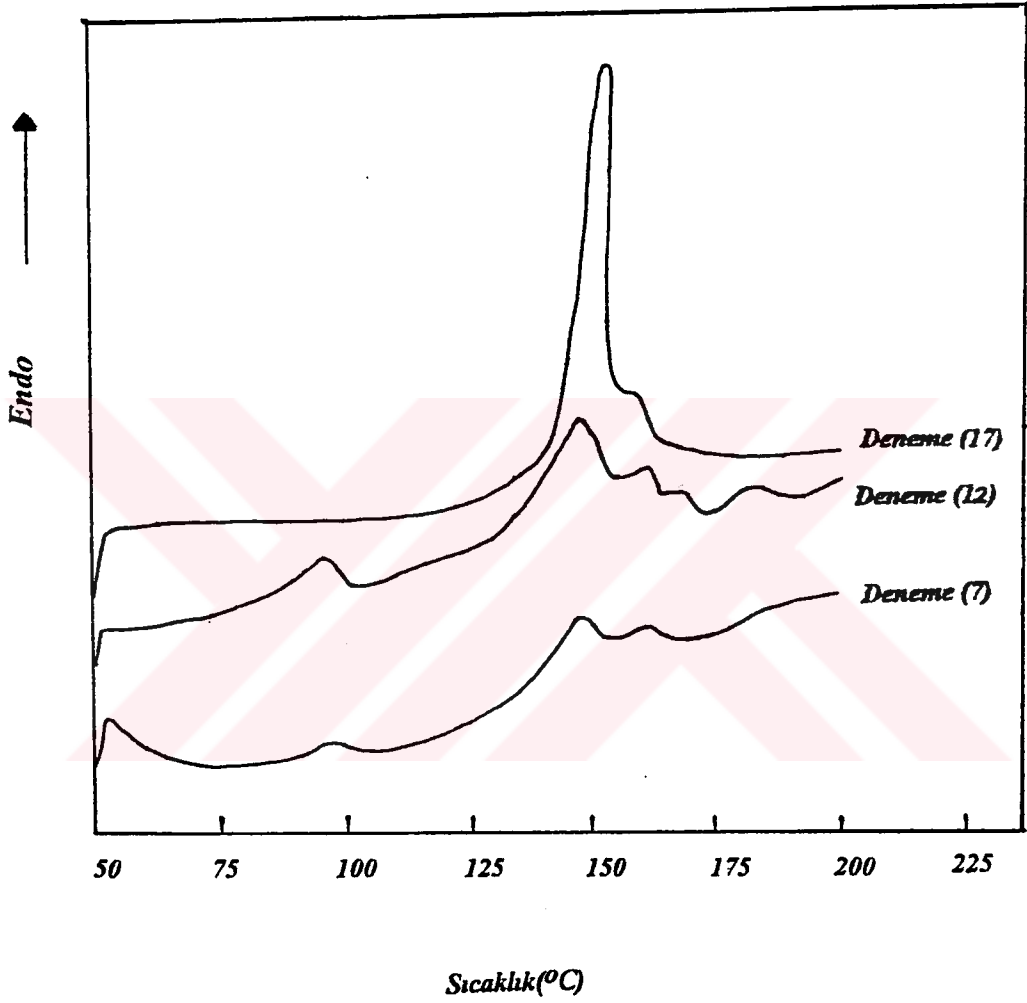
Bu çalışmada, 170 ve 220°C'larda gerçekleştirilen glikoliz ürünleri DSC eğrileri Şekil 4.7-4.12'de verilmiştir. Eğriler suda çözünüp kristallenen ve suda çözünmeyen fraksiyon yanında, bunların elde edildikleri orandaki karışımları halinde gruplandırılarak verilmiştir.

170°C'da gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarından Deneme (7), (12) ve (17) suda çözünüp kristallenen ürünlerin DSC eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir. Bunlarda 100°C'ın biraz üzerinde monomer bis(2-hidroksietil) tereftalata ait keskin tepeler gözlenmektedir. Bu ara ürünlerde hidroksil indisi değerlerinde önemli fark (369-422 mg KOH/g) olmasına rağmen, daha yüksek sıcaklıklarda, yüksek oligomere ait tepeler bulunmamaktadır. Deneme (17)'ye ait eğride 70°C'da gözlenen eksotermik tepe ise muhtemelen kristal yapısındaki bir değişikliğe tekabül etmektedir.

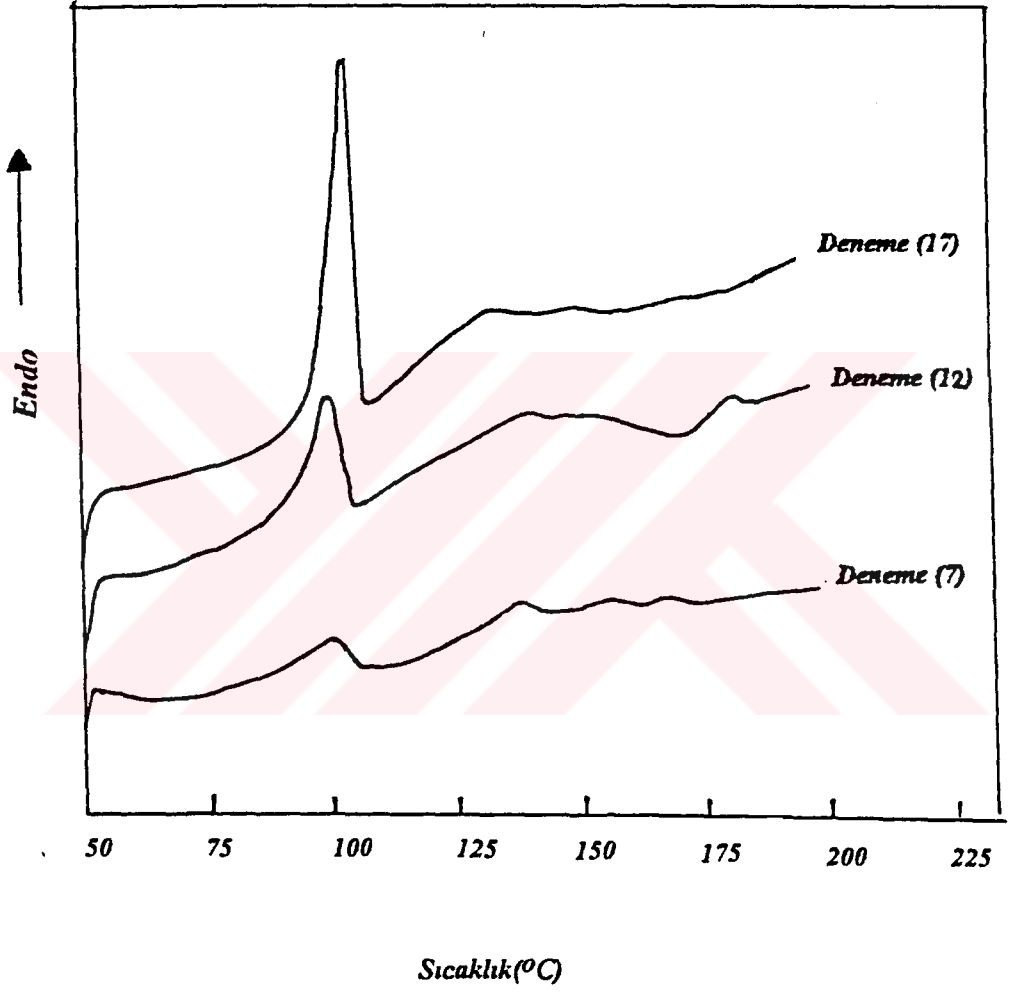
Suda çözünmeyen ara ürünlerde ise (Şekil 4.8), 100 kısım PET başına 14.5 ml etilen glikol (Deneme 7) ve 29 ml etilen glikol (Deneme 12) ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda 100°C'ın altında ufak bir tepe görülmekte, takiben 150°C'da en şiddetlisi olmak üzere bütün ara ürünlerde çeşitli tepeler yer almaktadır. 43.5 ml etilen glikol ile gerçekleştirilen reaksiyon ürününün (Deneme 17) dimere ait 150°C tepesi, beklenildiği gibi, ara ürünün daha saf olması nedeni ile daha keskindir. Karışım ürünlerde ise (Şekil 4.9), dikkati çeken husus, monomere ait olan tepenin tüm ürünlerde bariz olarak ortaya çıkmasına karşılık, dimer ve daha yüksek oligomere ait olan tepelerin şiddetlerinin önemli derecede azalmasıdır. Ayrıca bu tepelerin maksimumlarının da daha düşük sıcaklıklarda yer aldığı da görülmektedir.



Şekil 4.7. 170°C'de gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında elde edilen suda çözünp kristallenen ara ürünlerin DSC eğrileri.

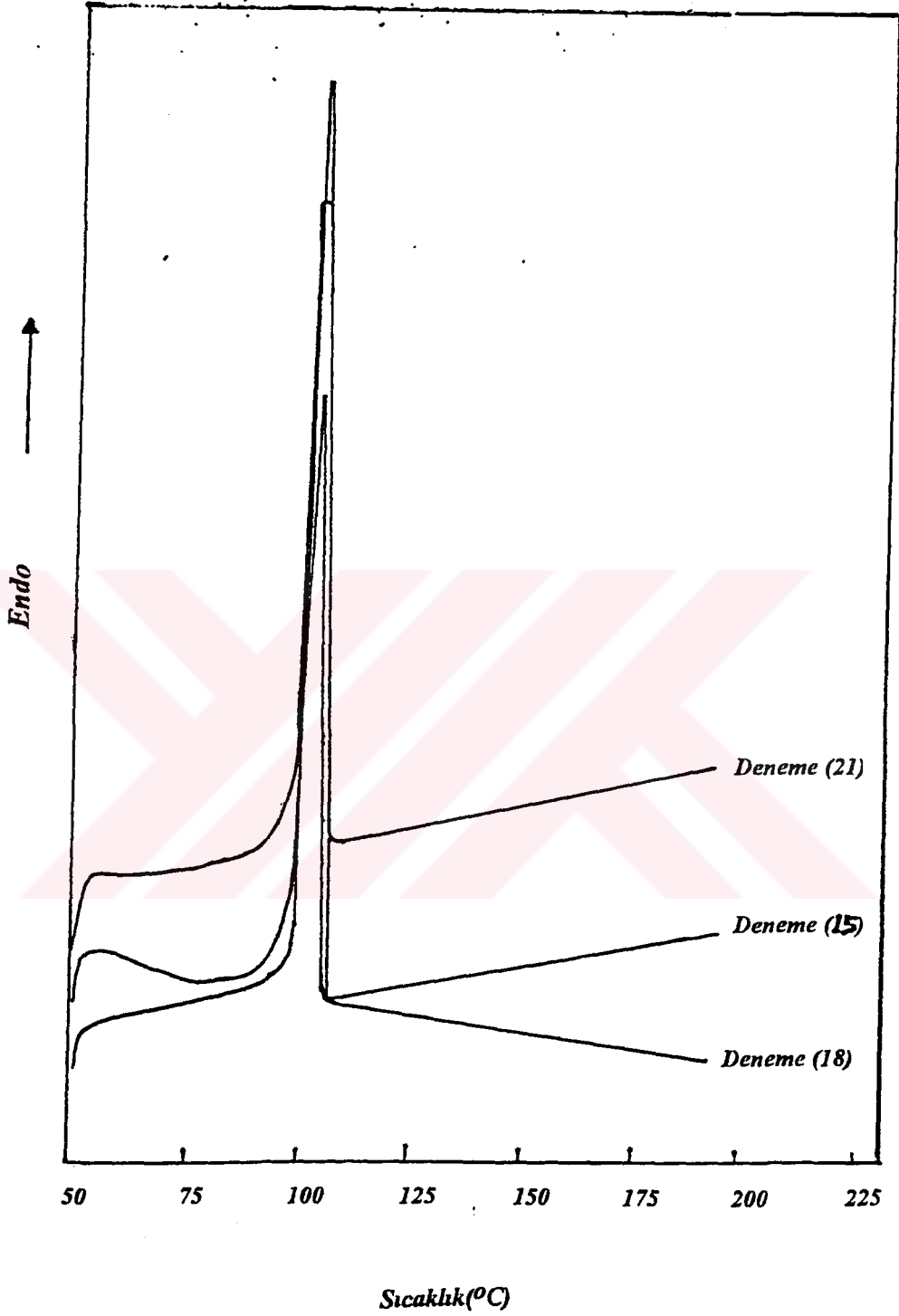


Şekil 4.8. 170°C'de gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında elde edilen suda çözünmeyen ara ürünlerin DSC eğrileri.

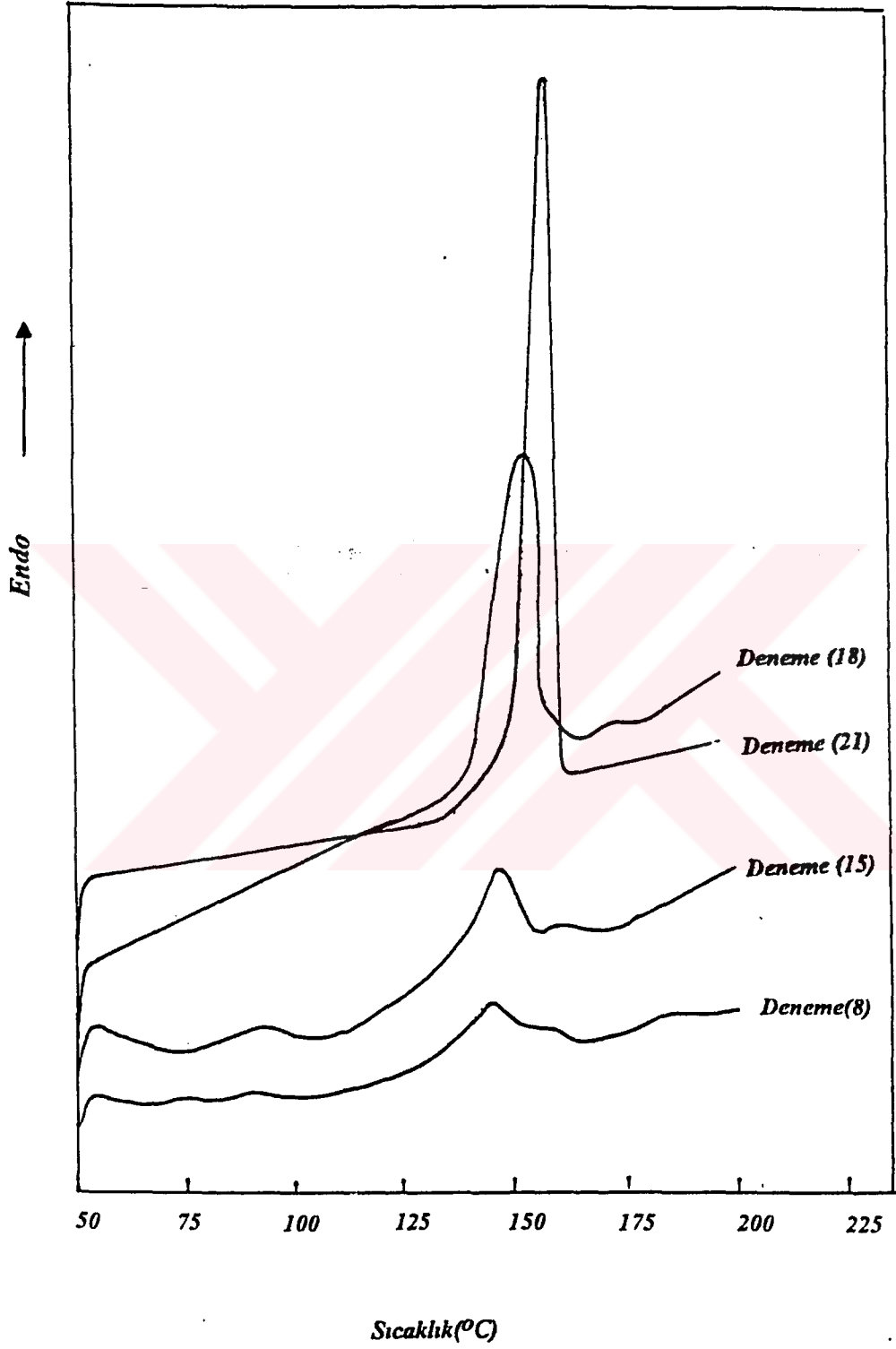


Şekil 4.9. 170°C'de gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında elde edilen karışım ara ürünlerin DSC eğrileri.

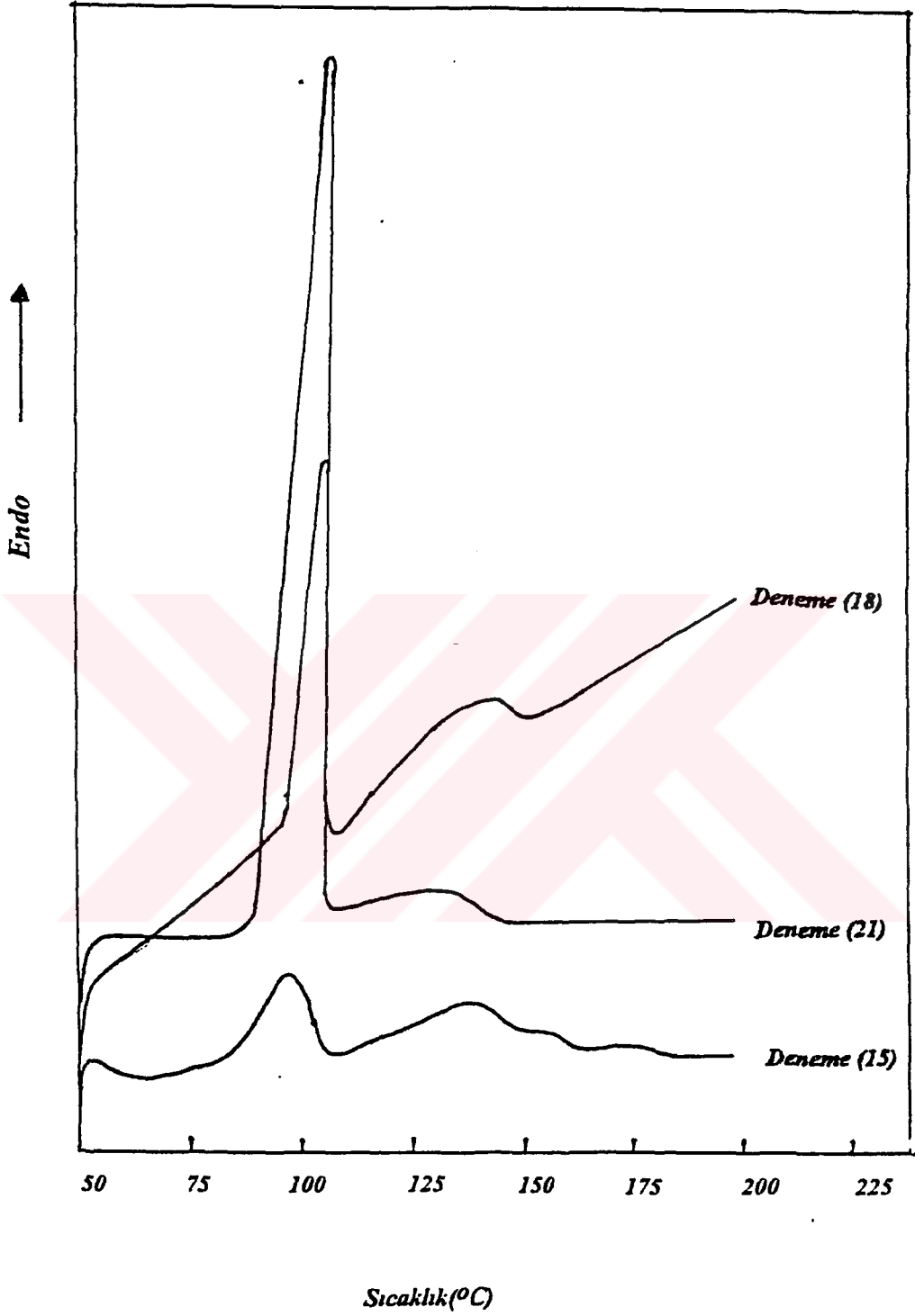
220°C'da gerçekleştirilen reaksiyonların (Deneme 15, 18, 21) suda çözünüp kristallenen ara ürünlerinde de (Şekil 4.10), 170°C ürünlerine paralel olarak keskin monomer tepeleri gözlenmektedir. Suda çözünmeyen ara ürünlerde ise (Şekil 4.11) (Deneme 8, 15, 18, 21), düşük etilen glikol miktarlarında 100°C'ın altında yayvan pikler yer almakta ve dimere ait ana pik 150°C'ın altında maksimum göstermektedir. Yüksek etilen glikol oranı ile elde edilen ara ürünlerde ise, dimer piki barizleşip keskinleşmektedir ve ön tepe tamamen yok olmaktadır. Ara ürünlerin hidroksil indislerine bakıldığında, 29 ml etilen glikol ile gerçekleştirilen reaksiyon ürününün daha şiddetli bir dimer piki vermesi beklenmekle birlikte bu gerçekleşmemektedir. Diğer taraftan, 100°C'ın altındaki tepeler de, 170°C'daki (Deneme 7, 12) gibi, bir miktar monomerin üründe kaldığına işaret etmektedir. Deneysel bölümde belirtildiği gibi, ham ürünler, 3 defa, ağırlıklarının 10 katı, kaynama noktasındaki su ile ekstrakte edilerek suda çözünmeyen ve suda çözünüp kristallenen ara ürünler elde edilmektedir. 100°C'da katalizör konsantrasyonlarının ilk ekstraksiyonu kademesinde bile son derece düşük miktarları ile bir depolimerizasyonun gerçekleşmesi mümkün görülmemektedir. Dolayısıyla bu çelişki açıklanamamıştır. 220°C reaksiyonları karışım ürünleri de (Şekil 4.12) 170°C reaksiyonları karışım ürünlerine paralel eğriler vermekte ve dimer tepeleri daha düşük sıcaklıklarda ve yüksek etilen glikol oranlarında hazırlanan ara ürünlerde ancak omuzlar halinde yer almaktadır. Deneme (18)'de suda çözünmeyen ürünün karışımın %63'ünü oluşturduğu düşünülecek olursa, bu olayı dimer ve diğer oligomerlerin erimiş monomer içinde çözünmesiyle açıklamak mümkündür.



Şekil 4.10. 220°C'de gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında elde edilen suda çözümlü kristallenen ara ürünlerin DSC eğrileri.



Şekil 4.11. 220°C'de gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında elde edilen suda çözünmeyen ara ürünlerin DSC eğrileri.



Şekil 4.12. 220°C'de gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında elde edilen karışım ara ürünlerin DSC eğrileri.

4.2. Ara Ürünlerin Alkid Reçineleri Üretiminde Değerlendirilmesi

1- Alkid Reçinelerinin Üretimi

Bu çalışmada elde edilen çeşitli ara ürünlerden alkid reçineleri hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu ara ürünler, genellikle diol hammaddeleri yerine kullanılmaya çalışıldığından, daha yüksek oranda tüketimlerini sağlamak üzere pentaeritritol ile birlikte kullanılmaları düşünülmüş ve alkidlerin büyük bir bölümünde bu şekilde değerlendirilmiştir. Gliserin alkidinde ise asit indisi yüksek ara ürün kullanılarak tüketim artırılmıştır. Bilindiği gibi, tereftalik asit kullanıldığında K alkid sabiti 1.05 ve üzerinde alınmaktadır. Pentaeritritol için K alkid sabitini yükseltmek gerekmediği bildirildiği halde Tablo 4.10'da görüldüğü gibi, deneysel bölümde üretimleri detaylı olarak verilen alkidlerin bir bölümünde düşük asit indislerine ulaşılmadan jellenmeler oluşabilmektedir. Üretilen tüm alkidlerde, yağ asidi yüzdesi 55 civarında alınarak, değişik K değerleri ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve tereftalik asit şıkında $K = 1.075$, $K = 1.1$ ve $K = 1.15$ alınarak hazırlanan tereftalik asit, pentaeritritol, yağ asidi, etilen glikol alkidlerinin tamamı (Alkid 1-3) jellenmiştir. Takip eden iki denemeden birincisinde (Alkid 4) $K = 1.075$ alınarak bir tereftalik asit, pentaeritritol, yağ asidi ve hidroksil indisi yüksek ara ürün kullanılarak bir alkid hazırlanmaya çalışılmış, ancak bu da jellenmiştir. İkincisinde (Alkid 5) ise, asit indisi yüksek, hidroksil indisi düşük ara ürün, tereftalik asit yerine kullanılarak ara ürün, pentaeritritol, yağ asidi, etilen glikol alkidi $K = 1.075$ ile hazırlanmaya çalışılmış ancak bu alkid de oldukça yüksek bir asit indisinde jellenme göstermiştir.

Gerek reaksiyonun yürüyüşünü gerekse ara ürünlerden hazırlanan filmlerin özelliklerini karşılaştırmak üzere şahit olarak üretilmeye çalışılan tereftalik asit alkidlerinin jellenmesi üzerine, tereftalik asitten vazgeçilerek, ftalik anhidrit kullanılarak $K = 1.025$ ile ftalik anhidrit, pentaeritritol, yağ asidi, etilen glikol alkidi (Alkid 6) hazırlanmıştır. Alkid (7)'de ara ürün bir poliöl olarak değil de, bunu oluşturan tereftalik asit ve etilen glikol gibi düşünülerek, $K = 1.15$ için formülasyon hesaplamaları yapılmış ve jellenme olmadan reaksiyon tamamlanmıştır. $K = 1.025$ ile

Tablo 4.10 : Alkid Reçineleri

ALKID	K	R	KULLANILAN HAMMADDELER	JELLENME
1	1.075	1.15	TFA + PE + YA + EG	+
2	1.1	1.15	TFA + PE + YA + EG	+
3	1.15	1.15	TFA + PE + YA + EG	+
4	1.075	1.15	TFA + PE + YA + ARA ÜRÜN [21; SÇ(+)]	+
5	1.075	1.15	ÜRÜN + [30; SÇ(-)] + PE + YA + EG	+
6	1.025	1.15	FA + PE + YA + EG	-
7	1.15	1.25	FA + PE + YA + ARA ÜRÜN [21; SÇ(+)]	-
8	1.025	1.05	FA + PE + YA + ARA ÜRÜN [21; SÇ(+)]	-
9	1.15	1.25	FA + PE + YA + ARA ÜRÜN [30; SÇ(+)]	-
10	1.15	1.2	FA + PE + YA + ARA ÜRÜN [26; SÇ(-)]	-
11	1.15	1.2	ARA ÜRÜN [32; SÇ(-)] + GLS + YA + EG	-
12	1.15	1.2	FA + GLS + YA + EG	-

TFA : Tereftalik asit, FA : Ftalik anhidrit, YA : Yağ asidi, EG : Etilen glikol, GLS : Gliserin
SÇ(-) : Suda çözülmeyen ara ürün, SÇ(+) : Suda çözümlü kristallen ara ürün.
21 ; SÇ(+) : Asit indisi : 4 ; Hidroksil indisi : 435 olan Deneme (21); SÇ(+) Ara ürün
30 ; SÇ(-) : Asit indisi : 367 ; Hidroksil indisi : 82 olan Deneme (30) ; SÇ (-) Ara ürün
30 ; SÇ(+) : Asit indisi : 190 ; Hidroksil indisi : 360 olan Deneme (30) ; SÇ (+) Ara ürün
32 ; SÇ(-) : Asit indisi : 350 ; Hidroksil indisi : 55 olan Deneme (32) ; SÇ (-) Ara ürün
26 ; SÇ(-) : Asit indisi : 4 ; Hidroksil indisi : 245 olan Deneme (26) ; SÇ (-) Ara ürün
+ : Jellendi
- : Jellenmedi

ftalik anhidrit, pentaeritritol, yağ asidi ve hidroksil indisi yüksek ara ürünle hazırlanan Alkid (8)'de yine jellenme olmadan düşük asit indislerine ulaşılabilmektedir.

Takip eden iki alkidde (Alkid 9, 10) ise, yine $K = 1.15$ alınarak birinde gerek asit indisi, gerek hidroksil indisi yüksek ara ürün, diğerinde de asit indisi düşük, hidroksil indisi yüksek propilen glikol glikoliz reaksiyonu ürünü kullanılmıştır. Son iki alkidde (Alkid 11, 12) ise, yine $K = 1.15$ alınarak pentaeritritol yerine gliserinle çalışılmış ancak birinde ftalik anhidrit yerine asit indisi yüksek ara ürün, şahit olarak kullanılacak diğerinde ise, ftalik anhidrit kullanılmıştır.

Jellenmeden düşük asit indislerine ulaşılabilen alkidler için en önemli problemlerden birini bunları çözebilecek uygun çözücü karışımlarının bulunması oluşturmuştur. Hidrojen bağı çözünürlük parametresi $\delta_h = 2-7.5$ arasında, polar çözünürlük parametresi $\delta_p = 1.5-4.5$ arasında olan çözücüler ve bunların karışımları denenmiştir. Denenen çözücüler, tetrahidrofur, kloroform, etilen glikol mono etil eter, etil asetat, n-butanol, metil izobutil keton, tetrakloreten ve bunların karışımlarıdır. Denenen bu çözücü ve çözücü karışımları arasında, alkid reçineleri sadece, n-butanol - tetrakloreten karışımında çözülmüştür. Deneysel kısımda anlatıldığı gibi, alkid reçineleri n-butanol - tetrakloreten karışımı ile %60 katı maddeye seyreltildikten sonra kurutucu ilaveleri yapılmıştır. Daha sonra bunlardan hazırlanan kurutulmuş ve fırınlanmış filmlere, kuruma derecesi, sertlik, aşınma dayanıklılığı, suya dayanıklılık testleri uygulanmıştır. Test sonuçları Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de verilmiştir.

2- Kurutulmuş ve Fırınlanmış Alkid Reçineleri Filmlerinin Özellikleri

Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'den görüldüğü gibi çok yüksek viskozite değerlerine erişilen şahit Alkid (6) en hızlı kuruyan ve en yüksek kuruma derecesine erişenidir. Buna karşılık hidroksil indisi yüksek ara ürünün, tereftalik asit ve etilen glikol karışımı olarak değerlendirilip formülasyon hesaplamalarının yapıldığı Alkid (7), kuruma açısından en kötü özelliği göstermektedir ve en düşük viskozitelilerden birisidir. K değerinin düşürülmesi ve aynı ara ürünün diol yerine kullanılması (Alkid 8) beklenildiği şekilde hem alkid viskozitesinde önemli artış, hem de kurumada

Tablo 4.11 : Alkid Reçineleri filmlerinin kuruma özellikleri ve dereceleri

Süre (saat)	Alkid 6	Alkid 7	Alkid 8	Alkid 9	Alkid 10	Alkid 11	Alkid 12
0.25	Efe yapışıyor	Efe yapışıyor	Efe yapışıyor	Efe yapışıyor	Efe yapışıyor	Efe yapışıyor	Efe yapışıyor
0.50	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "
0.75	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "
1.00	" "	" "	" "	" "	" "	" "	" "
1.25	İz bırakıyor	" "	" "	" "	" "	" "	" "
1.50	1	" "	" "	İz bırakıyor	" "	" "	" "
1.75	2	" "	İz bırakıyor	" "	" "	" "	" "
2.00	2	" "	1	1	" "	İz bırakıyor	" "
2.25	3	" "	2	1	" "	" "	" "
2.50	3	" "	2	2	" "	1	" "
2.75	3	" "	2	2	İz bırakıyor	1	" "
3.00	3	" "	2	2	" "	1	" "
3.25	3	" "	2	2	" "	1	" "
3.50	3	" "	2	2	" "	1	" "
3.75	3	" "	2	2	" "	1	" "
4.00	3	" "	2	2	" "	2	İz bırakıyor
4.50	3	İz bırakıyor	2	2	1	2	" "
5.00	3	" "	2	2	1	2	" "
5.50	3	1	3	2	1	2	" "
6.00	4	1	3	3	1	3	1
6.50	4	1	3	3	1	3	1
7.00	4	1	3	3	1	3	1
7.50	5	1	3	3	1	3	1
8.00	5	1	3	3	1	3	1
24.00	5	1	3	3	1	3	1
48.00	5	1	3	3	1	3	1
168.00	6	1	3	3	2	3	1
Fırınlanmış film	7	1	4	4	4	4	1

iyileşme sağlamıştır. İlginç olan Alkid (9)'da $K = 1.15$ olduğu halde en yüksek viskozitelerden birinin sağlanmış olması, buna karşılık kuruma özelliğinde bariz bir artış olmamasıdır. Alkid (10)'da propilen glikol glikoliz ara ürününün kullanılmasının, etilen glikol glikoliz ara ürününün kullanıldığı Alkid (8)'e oranla daha düşük viskozite, daha kötü kuruma özellikleri getirdiği anlaşılmaktadır.

Gliserinin kullanıldığı iki alkidden, yüksek asit indisli glikoliz - hidroliz ürününün ftalik anhidrit yerine kullanıldığı Alkid (11) yüksek viskozitesine paralel olarak iyi kuruma özelliği ve şahit Alkid (12)'ye göre bariz üstünlük göstermektedir.

Sertlik ve aşınma dayanımları birlikte değerlendirildiğinde ise (Tablo 4.12) genelde sert filmlerin daha düşük dayanım gösterdiği anlaşılmaktadır. Zaten polimerlerde aşınma dayanımının, sürtünme katsayısı, yük ve süre yanında elastiklik modülünün yüksekliği ile azaldığı ve yırtılma enerjisinin (stres-uzama eğrisi altında kalan alan) yüksekliği ile arttığı bilinmektedir^{78,79}.

Yüksek kuruma derecesine paralel olarak Alkid (6) en sert filmleri vermekte, fakat bunlar sızatle aşınmakta, Alkid (7) ise yumuşak filmler vermekte ancak aşınma dayanımındaki artış mütevazı kalmaktadır. Alkid (8), düşük K değeri, yüksek viskozite ve iyi kurumasına uyumlu olarak Alkid (7)'den daha sert filmler vermekte ancak fırınlanmış filmler daha hızlı aşınmaktadır. Alkid (9) ise, asit indisi yüksek ara ürünün ftalik anhidritin bir kısmının yerine kullanılmasının getirdiği yapısal avantajını açıkça ortaya koymaktadır. Aynı K değerine sahip olmasına rağmen, bilhassa fırınlanmış filmlerinde gösterdiği aşınma dayanımının, Alkid (7)'ye göre sertliğinin iki mislinden fazla olmasına rağmen, çok daha yüksek olduğu görülmektedir.

Alkid (10)'un, Alkid (8)'e oranla K değerinin çok daha yüksek olmasına ve viskozitesinin daha düşük olmasına rağmen beklenenin tersine, kurutulmuş ve fırınlanmış filmlerin sertlikleri yaklaşık olarak aynıdır. Her ikisinde de hidroksil sonlu ara ürün kullanılmış olmasına rağmen propilen glikol dimerinin ayrıca aşınma dayanımını arttırdığı gözlenmektedir.

Aynı K değerine sahip gliserin bazlı son iki alkididen asit indisi yüksek ara ürünle hazırlanan Alkid (11), şahit Alkid (12)'ye oranla çok yüksek olan viskozitesinden beklenildiği kadar sert filmler vermemektedir. Buna karşılık kurumuş filmin aşınma dayanımı mükemmeldir. Alkid (12) ise yumuşak filmlerine uyumlu olarak Alkid (7) gibi orta aşınma dayanımına sahiptir ve fırınlama ile sertliğindeki artış azdır.

Suya dayanıklılık açısından, genelde fırınlama ile bir artış bulunmaktadır. Sertliğin fırınlama ile az arttığı Alkid (12) şıkında fırınlanmış filmlerin bulanık kalması, fırınlanmanın karşıt bağlanmaya pek katkıda bulunmayıp, suya dayanımı azaltan bozunmaları etkin kıldığına işaret etmektedir. Alkid (8) ve (10) yüksek K ve yüksek R değerlerine rağmen hem kurutulmuş hem de fırınlanmış filmlerinde en iyi performansı göstermektedir. Şahit Alkid (6)'nın ise fırınlanmış filmlerinde suya dayanımı mükemmeldir.

3- Alkid Reçinelerinin Sıcakta Oksitlenme ile Bozunmaları

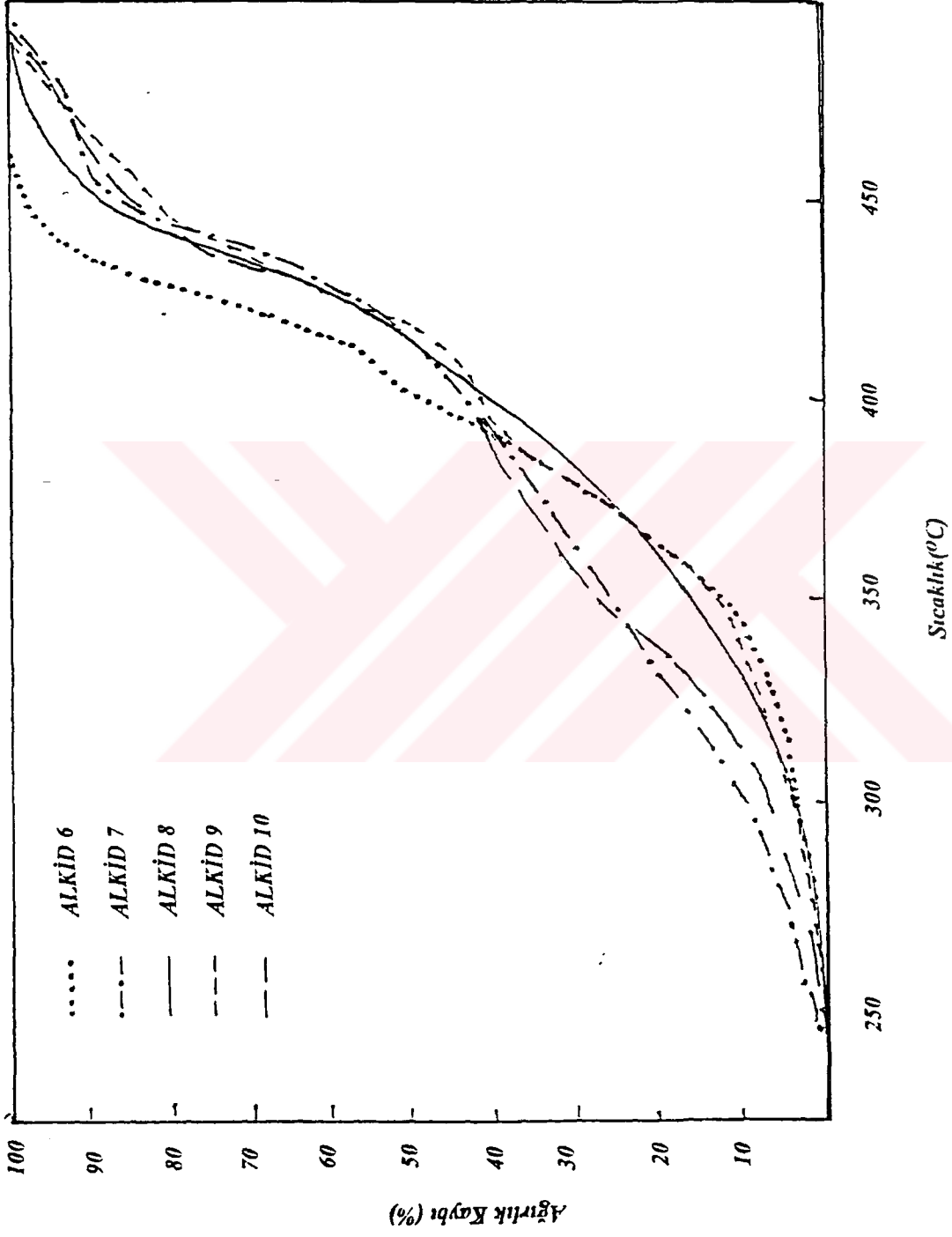
Alkid reçinelerinin havada oksitlenme ile bozunmaları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de ve bunlardan hazırlanan ağırlık kayıpları Tablo 4.13'de verilmiştir. Bunlar genelde, alkid filmlerinin çeşitli özelliklerine paralel davranış dışında, tereftalik asidin yapıda yer almasının olumlu katkısını yansıtmaktadır.

Alkid (6), gerek düşük K değeri gerekse pentaeritritolün karşıt bağlanma üzerindeki etkileri ile gliserin bazlı şahit Alkid (12)'ye oranla mükemmel bir dayanım göstermektedir. Bu fark 400°C'a kadar son derece barizdir.

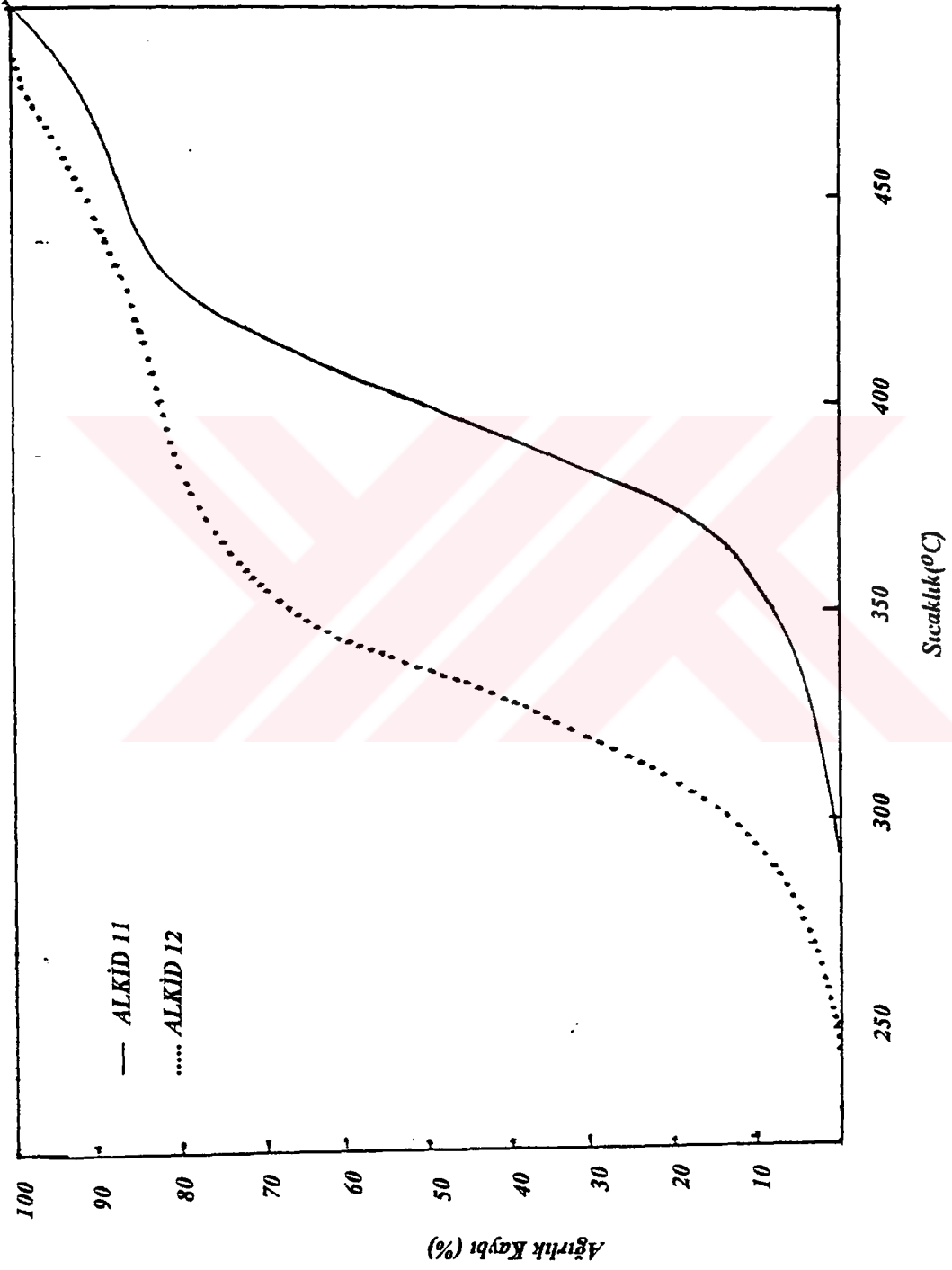
Ara ürünlerin kullanıldığı alkidlerden en dayanıksız olanı beklenildiği gibi Alkid (7)'dir. Buna karşılık Alkid (8) ve (9), Alkid (6)'ya paralel bir bozunma göstermekte, tereftalik asitin yapısal etkisi, ancak 400°C'ın üzerinde, sınıai kullanım için pek anlam içermeyen bölgede barizleşmektedir. Propilen glikol bazlı dimer ara ürününün kullanıldığı Alkid (10)'un dayanımı ise etilen glikol bazlı monomer ile hazırlananlara oranla daha düşüktür.

Tablo 4.13 : Alkid Reçinelerinin TG eğrilerinden belirlenen, % ağırlık kayıpları.

SICAKLIK (°C)	Ağırlık Kaybı (%)											
	ALKİD 6	ALKİD 7	ALKİD 8	ALKİD 9	ALKİD 10	ALKİD 11	ALKİD 12					
225	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					
250	0.0	2.0	0.5	0.1	0.5	0.0	0.8					
275	1.5	5.0	2.0	1.0	2.5	0.0	5.0					
300	4.0	10.0	4.0	4.0	7.0	1.0	13.0					
325	7.0	18.5	9.5	8.0	14.0	4.0	35.5					
350	13.0	27.0	16.5	13.0	27.0	7.0	66.0					
375	27.0	34.0	25.0	27.5	35.5	20.0	77.0					
400	48.0	43.5	41.0	42.0	43.0	51.0	82.0					
425	72.0	57.0	60.0	61.0	58.0	78.0	85.5					
450	97.0	85.5	88.0	82.0	84.0	86.5	91.0					
475	100.0	92.5	98.0	93.0	93.0	91.5	100.0					
500	-	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-					



Şekil 4.13. Pentaeritritol alkidlerinin TG eğrileri



Şekil 4.14. Gliserin alkidlerinin TG eğrileri

Suda çözünmeyen glikoliz - hidroliz ara ürününün kullanıldığı Alkid (11) ise, gliserin alkidi olmasına ve yüksek K değerine rağmen, ara ürün miktarının fazla olması nedeni ile mükemmel bir dayanım göstermekte, şahit Alkid (12)'ye göre ağırlık kayıp farkı 300°C'da %12, 350°C'da %59'a erişmektedir.



V. ÖZET

PET Atıklardan Glikoliz ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi

Poli-etilen tereftalat (PET) atıkların hidroksil, karboksil grupları veya bunların her ikisini içeren ve PET üretiminde veya alkid reçineleri üretiminde kullanılacak ara ürünlerin eldesi için bu çalışmada, ilk defa ksilollü ortamda, atıkların hidrolizi, glikolizi ve eşanlı hidroliz - glikolizi gerçekleştirilmiştir. PET orta sıcaklık ve basınçlarda su ile veya su - ksilol dispersiyonları ile hidrolizlenmiş, etilen glikol veya 1,2-propilen glikol - ksilol dispersiyonlarıyla da glikolizlenmiş ve de ayrıca etilen glikol - su - ksilol dispersiyonlarıyla eşanlı glikoliz - hidrolizlenmiştir. Genelde 100 gram PET başına 250 ml ksilol kullanılması, hem reaksiyonun başında kolay karıştırılabilen düşük viskoziteli dispersiyonları sağlamış, hem de spesifik miktarda hidroksil ve karboksil son grubu bulunan ara ürünlerin üretimi için az miktarlarda su veya glikollerin kullanılabilmesini sağlamıştır. Ksilol ayrıca, glikollerle karışmadığından fakat yüksek sıcaklıklarda oligomerleri çözebildiğinden, muhtemelen reaksiyon esnasında dispers fazda yüksek glikol / PET oranı sağlamış ve de ürünlerin birbirinden ayrılmasına yardımcı olmuştur. Reaksiyon sonucunda oda sıcaklığına soğutulmakla ara ürünler, su ve glikollerini içeren hidrofilik faz, ksilol ve onda çözünebilir bozunma ürünlerinden tamamen ayrılmıştır. Ara ürün fazının sıcak su ile ekstraksiyonu ve takiben düşük sıcaklıkta kristalizasyonla düşük molekül ağırlıklı oligomerler daha yüksek olanlardan ayrılabilmiştir.

Hidroliz reaksiyonunda, ksilol ve az miktarda su ile ve emülgatör katkısı ile gerçekleştirilen reaksiyonda, yaklaşık 130 misli su kullanılmasına rağmen saf su ile yapılan reaksiyondan daha iyi bir depolimerizasyon gerçekleştirilebilmiştir. Ksilollü ortamda glikoliz reaksiyonları, 170-245°C'lerde ve PET'in monomer bis(2-hidroksi etil) tereftalata kadar depolimerizasyonunu sağlayacak miktarın yarısı ile 3 misli arasında değişen etilen glikol miktarları ile yürütülmüştür. %67'e kadar çıkabilen suda çözüntüp kristallenebilir fraksiyonun oranı başlıca etilen glikol / PET oranlarına bağlı

olmakta, ara ürünün hidroksil ve asit indisleri de ayrıca yan reaksiyonlar nedeni ile sıcaklığa da bağlı olmaktadır. Bazı glikolizlenmiş ürünlerin DSC analizleri, ürünlerin saflığı hakkında fikir verebilmekle beraber, yüksek oligomerlerin tanımlanması tepe sıcaklıklarının erimiş monomer ve dimerler içerisinde çözünmeleri nedeniyle ortaya çıkan kaymalardan dolayı mümkün olmamıştır. Propilen glikol ile 220°C'da ksilollü ortamda glikoliz, etilen glikol reaksiyonlarına paralel oranlarla yürütülmüş, iyi dönüşümler elde edilmekle birlikte, kaynaklarda verilen bilgilerin tersine, suda çözünen fraksiyondan kristallenebilir ürünler elde edilememiştir. Ksilollü ortamda eşanlı glikoliz - hidroliz reaksiyonlarında ise yüksek sıcaklıklarda %50'ye varan suda çözünüp kristallenen ve değişik oranlarda hidroksil ve karboksil grubu taşıyan ara ürünler elde edilebilmiştir.

Ara ürünlerden bazıları ftalik anhidrit, etilen glikol, pentaeritritol / gliserin, ayçiçeği yağı asitleri alkidlerinde diasit veya diol componentleri olarak kullanılmıştır. Tereftalik asidin yapıya getirdiği katılık nedeniyle jellenmeden kaçınmak için formülasyon hesaplamalarında yüksek "K" değerleri kullanılmıştır. Ara ürünler nedeniyle çözünürlük parametresi değerlerindeki değişimler berrak filmlerin eldesi için alışlagelmiş çözücülerin yerine özel çözücü karışımları kullanımını gerektirmiş ancak, bilhassa yüksek karboksil grubu içeren ara ürünlerle hazırlanan alkid mükemmel ısı kararlılığı yanında iyi kuruma, özellikle suya ve aşınmaya dayanımı yüksek filmler vermiştir.

V. SUMMARY

Production And Applications Of Intermediates From PET Wastes By Glycolysis And Hydrolysis

Hydrolysis, glycolysis and simultaneously hydrolysis - glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) wastes was carried out, for the first time in the presence of xylene, with the aim of obtaining hydroxyl, carboxyl or both of these groups containing intermediates which could be used for PET production or alkyd resins. PET was hydrolysed with water or water - xylene dispersions, glycolysed with ethylene glycol or 1,2 propylene glycol - xylene dispersions and simultaneously glycolysed - hydrolysed with ethylene glycol - water - xylene dispersions at moderate temperatures and pressures. Use of 250 ml xylene per 100 g of PET provided initially, easily mixable low viscosity dispersions which permitted employment of low amounts of water and glycols to prepare intermediates with specific amounts hydroxyl and carboxyl end group contents. Furthermore, xylene, which dissolved oligomers at higher reaction temperatures but was immiscible with glycols, possibly ensured high glycol / PET ratios in the dispersed phase during the reaction and also convenient separation of products. At the end of the reaction cooling to ambient temperature caused the hydrophilic phase containing the intermediates, water and glycols to separate completely from xylene and degradation products. Extraction of the intermediate phase with hot water and crystallization at low temperatures provided the separation of low molecular weight oligomers from higher ones.

In hydrolysis reaction, use of xylene with small amounts of water and emulsifier provided better depolymerization, compared to hydrolysis with pure water only, even when amount of water was approximately 130 times more than the xylene medium reaction. Glycolysis, in the presence of xylene, was carried out at 170-245°C with ethylene glycol amounts differing between half and three times that of the equivalent amount for complete depolymerization to monomer bis(2-hydroxy ethyl) terephthalate. The ratio of the water soluble fraction, increasing up to 67%, depended

on ethylene glycol / PET ratios, the hydroxyl and acid values depended as well on the reaction temperature, due to its effect on competing side reactions.

DSC analysis of some of the glycolysed products and their mixtures provided a measure of purity of products, but identifying higher oligomers was not possible because of peak temperature shifts of these, due to solvation in molten monomer and dimers. Propylene glycol glycolysis carried out at 220°C in the presence of xylene with ratios similar to ethylene glycol reactions gave good conversions but, it was not possible to crystallise their water soluble fractions in contrast with data in literature. Simultaneous glycolysis - hydrolysis in the presence of xylene gave products with different hydroxyl and carboxyl group contents, the higher temperatures providing up to 50% water soluble crystallisable intermediates.

Some of the selected intermediates were used as part of diacid or diol components in phthalic anhydride, ethylene glycol, pentaerythritol / glycerine, sunflower oil fatty acids alkyds. Rigidity imparted by terephthalic acid backbone forced choosing high "K" values in formulating calculations in order to avoid gelation. The change in solubility parameter values due to intermediates necessitated use of special solvent mixtures instead of conventional ones to obtain clear films, but especially intermediates with high carboxyl group contents produced alkyds with excellent thermal stability in air and gave films with good drying and water and abrasion resistance properties.

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 KAJAKS, J. (1980) : Modif. Polym. Mater. , 9, 104-108.
- 6 HALEK, G. W. (1986) : J. Polym. Sci. , Polym. Symp. , 74, 83-92.
- 7 U.S. Pat. 3, 222, 299 (1965).
- 8 U.S. Pat. 4, 578, 502 (1986).
- 9 U.S. Pat. 3, 501, 420 (1970).
- 10 SITTING, M. (1981) : Organic and Polymer Waste Reclaiming Encyclopedia ; Noyes Data : Englewood Cliffs, NJ, 41, 117.
- 11 CENTER, G., ORBAY, M. (1990) : Plastik Dergisi, 2.
- 12 PAUL, D.R., VINSON, C.E., LOCKE C.E. (1972) : Polym. Eng. Sci. , 12 (3).
- 13 Ger. Pat. 137, 311 (1979).
- 14 IVANOV, G., TRENEVA, R., FAKIROV, S. (1982) : Plaste Kautsch , 29 (2), 93-95.
- 15 NASSAR, T.R., PAUL, D.R., BARLOW, J.W. (1979) : J. Appl. Polym. Sci., 23, 85-99.
- 16 WANG, Li-Hui., HUANG, Z., HONG, T. (1990) : J. Macromol. Phys. , 29, 155-169.
- 17 BATAILLE, P., BOISSE, S., SCHREIBER, H.P. (1987) : Polym. Eng. Sci., 27, 622-626.
- 18 MA, D., PRUDHOMME, R.E., (1990) : Polymer , 31, 917-923.
- 19 ROBESON, L.M., (1985) : J. Appl. Polym. Sci. , 30, 4081-4098.
- 20 BEDNAS, M.E., DAY, M., HO, K., SANDER, R., WILES, D. M. (1981) : J. Apply. Polym. Sci. , 26 (1), 277-289.
- 21 VIJAYAKUMAR, C.T., FINK, J.K. (1982) : Thermochim. Acta , 59 (1), 51-61.
- 22 SANCHEZ, L.A. (1987) : Appl. Spectrosc. , 41 (6), 1019-1023.
- 23 MATSUMOTO, K., KURISU, S., OYAMOTO, T. (1975) : Int. Conf. Conversion of Refuse to Energy.
- 24 U.S. Pat. 3, 403, 115 (1968).
- 25 U.S. Pat. 4, 605, 762 (1986).
- 26 VAIDYA, U.R., NADKARNI, V.N. (1987) : Ind. Eng. Chem. Res. , 26 (2), 194-198.

- 27 Eur. Pat. 152, 915 (1985).
- 28 U.S. Pat. 4, 559, 370 (1985).
- 29 CANADAY, J.S., SKOWRONSKI, M.J. (1985) : J. Cell. Plast., 21 (5), 338-344.
- 30 Gamze CENTER, "Poliester Üretimi Atıklarının Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü (1989).
- 31 U.S.S.R. Pat. 929, 660 (1982).
- 32 U.S.S.R. Pat. 994, 490 (1983).
- 33 Jap. Pat. 60, 147, 432 (1985).
- 34 GRIGAT, E. (1978) : Kunststoffe , 68 (5), 281-284.
- 35 GRIEHL, W. (1953) : Faserforsch. U. Textiltechnik , 4 (9), 390.
- 36 BARNA, A.B., JOHNSRUD, D.R., LAMPARTER, R.L. (1980) : Chem. Eng. , Dec. 1, 50-51.
- 37 KORSHAK, V.V., SOBOLEVA, T.A. (1952) : Akat. nauk SSSR , Otdel. Khim. nauk, 526.
- 38 U.S. Pat. 3, 952, 053 (1976).
- 39 MARSHAL, J., TODD, A. (1953) : Trans. Faraday Soc. , 49, 67.
- 40 CAMPANELLI, J.R., KAMAL, M.R., COOPER D.G. (1993) : J. Appl. Polym. Sci. , 48, 443-451.
- 41 CAMPANELLI, J.R., COOPER, D.G., KAMAL, M.R. (1994) : J. Appl. Polym. Sci., 53, 985-991.
- 42 DATYE, K.V., RAJE, H.M., SHARMA, N.D. (1984) : Resour Conserv., 11, 117-141.
- 43 BALIGA, S., WONG, W.T. (1989) : Polym. Sci. , Part A , Polym. Chem. , 27 , 2071-2082.
- 44 TOMITA, K. (1976) : Polymer, 17 (33), 221-224.
- 45 OTTON, J., RATTON, S., VASNEV, V.A., MARKOVA, G.D. et.al. (1988) : Polym. Sci. , Part A, Polym. Chem. 2b, 2019-2224.
- 46 VAIDYA, U.R., NADKARNI, V.M. (1988) : J. Appl. Polym. Sci. , 35, 775-785.
- 47 Jap. Kokai Pat. 7, 571, 639 (1975).
- 48 Jap. Kokai Pat. 7, 362, 732 (1973).
- 49 Ger. Pat. 68, 500 (1969).
- 50 British. Pat. 784, 248 (1957).
- 51 DIMOV, K., TERLEMEZYON, E. (1972) : J. Polym. Sci. Part 1, 10 (11), 3133-3141.

- 52 WILEY, J. (1964) : *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* , 1.
- 53 LEVESQUE, C.L., (1948) : *Official Digest Federation Paint Varnish Production Clubs* , 278, 245.
- 54 GÜÇLÜ, G., ORBAY, M. (1992) : *Chimica Acta Turcica* , 20, 135-145.
- 55 PETKE, F.E. (1939) : *J. Am. Chem. Soc.* , 61, 2258.
- 56 Czech. Pat. 194, 092, (1982).
- 57 Jap. Pat. 72, 08, 630 (1972).
- 58 Jap. Pat. 72, 03, 708 (1970).
- 59 BRETT, R.A. (1958) : *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 41, 428.
- 60 Belg. Pat. 867, 417 (1978).
- 61 U.S. Pat. 2, 624, 720 (1953).
- 62 PATTON, T.C. (1962) : *Alkyd Resin Technology Formulating Techniques and Allied Calculations*, Interscience Publishers.
- 63 WELCHER, F.J. (1963) : *Standart Methods of Chemical Analysis, Part B*, D. Van Nostrand Company Inc., 1653.
- 64 (1967) : *Book of ASTM Standarts*, 36, 606.
- 65 BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H. (1967) : *Polymer Handbook* , John Wiley & Sons Inc., VI-90.
- 66 SWARD, G.G. (1972) : *Paint Testing Manual* , ASTM Special Technical Publication 500, 268.
- 67 SWARD, G.G. (1972) : *Paint Testing Manual* , ASTM Special Technical Publication 500, 286.
- 68 (1967) : *Book of ASTM Standarts* , 21, 184.
- 69 (1967) : *Book of ASTM Standarts* , 21, 362.
- 70 ZAHN, H., SEIDEL, B. (1959) : *Makromolekulare Chem.* , 29, 70.
- 71 ZAHN, H., BORSTLAP, C., VALK, G. (1963) : *Makromolekulare Chem.* , 64, 18.
- 72 STAVELEY, L.A.K., MILWARD, G.L. (1957) : *J. Chem. Soc.* , 4, 4369-4375.
- 73 U.S. Pat. 4, 542, 239 (1985).
- 74 U.S. Pat. 4, 578, 510 (1986).
- 75 SEO, K.S., CLOYD, J.D. (1991) : *J. Appl. Polym. Sci.* , 42, 845-850.
- 76 YOON, K.H., KWON, M.H., JFON, M.H., PARK, O.O. (1993) : *Polymer Journal* , 25, 3, 219-226.

- 77 YARMAN, C.E., KALA, E. (1995) : Polietilen Tereftalat (PET) Atıklardan Alkid Reçinesi Üretimi , MEF Modern Eğitim Fen Dersanesi Lise Öğrencileri Arası 4. Araştırma Projeleri Yarışması.
- 78 JUVE, A.E., VEITH, A.G. (1962) : Rubber Chem. Techn. , 35, 1276.
- 79 ZAPP, R.L. (1956) : Rubber Chem. Techn. , 29, 333.

MEF MODERN EĞİTİM FEN
DERSANESİ LİSE ÖĞRENCİLERİ ARASI
4. ARAŞTIRMA PROJELERİ YARIŞMASI



VII. ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında İstanbul'da doğdum. 1983 yılında Erenköy Kız Lisesi'nden, 1987 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. 1988 yılında aynı fakültenin Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandım. 1989 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.