**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

# ATIK PET'TEN DİOKTİL TEREFTALAT ÜRETİMİ VE ÇİMENTO HARCINDA KULLANIMI

**Vedat Arda KÜÇÜK**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ÇANKIRI**
**2021**

**Her hakkı saklıdır**

**TEZ ONAYI**

Vedat Arda KÜÇÜK tarafından hazırlanan **"Atık PET'ten Dioktil Tereftalat Üretimi ve Çimento Harcında Kullanımı"** adlı tez çalışması 10/10/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

**Eş Danışman** : Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK

**Jüri Üyeleri** :

**Başkan** : Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

**Üye** : Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Üye** : Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Bursa Teknik Üniversitesi

**Üye** : Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

**Üye** : Dr. Öğretim Üyesi Zehra ÖZBAŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ**

**Enstitü Müdürü**

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum **"Atık PET'ten Dioktil Tereftalat Üretimi ve Çimento Harcında Kullanımı"** konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel intihal Tespit Programı" ile tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (10/10/2021).

**Vedat Arda KÜÇÜK**

*Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF061218D02 numaralı proje ile ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 217M274 numaralı proje ile desteklenmiştir.*

# ÖZET

Doktora Tezi

ATIK PET'TEN DİOKTİL TEREFTALAT ÜRETİMİ VE ÇİMENTO HARCINDA KULLANIMI

Vedat Arda KÜÇÜK

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Eş danışman: Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK

Bu çalışmada atık polietilen tereftalat (PET) malzemelerden kimyasal geri dönüşüm yoluyla faydalı ürünler elde edilmesi ve elde edilen ürünlerin çimento kompozitlerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Birinci kısımda atmosferik basınçta ve çok daha yüksek basınçlarda atık PET izooktil alkol ile kimyasal geri dönüşüme tabii tutularak çinko asetat dihidrat katalizörlüğünde dioktil tereftalat (DOTP) sentezlenmiştir. Deney sonrasında elde edilen ürünlerden elde edilen refraktif indeks, pH, viskozite, kalan PET miktarı verileri kullanılarak her bir çıktı için varyans analizi, hipotez testi ve deney tasarımı kullanılarak deneysel parametrelerin etkinlikleri, parametrelerin birbiriyle ilişkileri ve optimum parametre seviyeleri tespit edilmiştir. Buna göre deney parametreleri olan sıcaklık ve tepkime süresinin kalan PET miktarı üzerinde üzerinde etkili olduğu, parametrelerin birbirlerinin etkilerini artırdığı görülmüştür. Sıcaklık ve tepkime süresinin artmasıyla kalan PET miktarının azaldığı görülmüş, kalan PET miktarını minimize eden optimum parametre seviyeleri sıcaklık için 250°C ve tepkime süresi için 15 dk olarak bulunuştur. Kıyaslama yapmak amacıyla atık PET saf su ile tepkimeye sokularak tereftalik asit (TPA) elde edilmiştir. Bu tepkime için belirlenen optimum parametre seviyeleri sıcaklık için 250°C ve tepkime süresi için 15 dk olarak bulunuştur.

Sentez sonrasında elde edilen ürünler fouirer transform infrared spektrofotometre cihazı (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans cihazı (NMR) ile karakterize edilmiştir. Tepkime sonrası elde edilen ürünlerin FTIR ve NMR verileri kullanılarak çok yanıtlı istatistiksel analiz yöntemlerinden hiyerarşik kümeleme analizi ve temel bileşenler analizi ile numuneler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Hiyerarşik kümeleme analizi sonucunda 200°C'de sentezlenen maddelerin, 225°C ve 250°C'de sentezlenen maddelerden başka bir grupta kümelendikleri görülmüştür. Temel bileşenler analizi kullanılarak temel bileşenler hesaplanmıştır. İlk iki temel bileşen ile toplam varyansın %99,36'sı açıklanabilmiştir. Temel bileşenlere en çok etki eden fonksiyonel grupların oksijen içeren gruplar olduğu tespit edilmiştir. Temel bileşenler kullanılarak hesaplanan skor değerlerinin karşılaştırılmasıyla 200°C'de sentezlenen maddelerin 225°C ve 250°C'de sentezlenen maddelerden çok daha farklı skorlara sahip olduğu ve bu skorlar kullanılarak

kolaylıkla ayrılabileceği bulunmuştur. Kıyaslama yapmak amacıyla sentezlenen tereftalik asit (TPA) numuneleri üzerinde yapılan kümeleme analizinde 200°C'de sentezlenen maddelerin aynı kümede toplandığı görülmüş, temel bileşenler analizinde ise ilk iki bileşen ile toplam varyansın ancak %76'sı açıklanabilmiş ve numuneler arasında temel bileşenler ile sıcaklığa dayalı bir ayrım yapılamamıştır.

İkinci kısımda atık PET'den elde edilen DOTP ile çimento kompozitleri üretilmiştir. Üretilen bu kompozitlerin sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve sodyum sülfat çözeltilerinde bekletilmesi sonrasında tespit edilen özellik değişimleri şu şekildedir: Sülfürik asit çözeltisinde dayanımda %37-%70 azalma, elektrik direncinde %34-%60 azalma, ultrasonik ses hızında %21'e varan artış, termal iletkenlikte %35'e varan artış, özgül ısıda %64'e varan artış, ağırlıkta %6-9 arası azalma tespit edilmiştir. Hidroklorik asit çözeltisinde dayanımda %52-%85 azalma, elektrik direncinde %38-%70 azalma, ultrasonik ses hızında %11'e varan artış, termal iletkenlikte %21'e varan artış, özgül ısıda %47'ye varan artış, ağırlıkta %10-13 arası azalma tespit edilmiştir. Nitrik asit çözeltisinde dayanımda %38-%70 azalma, elektrik direncinde %34-%60 azalma, ultrasonik ses hızında %6'ya varan artış, termal iletkenlikte %36'ya varan artış, özgül ısıda %64'e varan artış, ağırlıkta %6-9 arası azalma tespit edilmiştir. Sodyum sülfat çözeltisinde dayanımda %22'ye varan artış, elektrik direncinde %21-%46 azalma, ultrasonik ses hızında %10'a varan artış, termal iletkenlikte %36'ya varan artış, özgül ısıda %63'e varan artış, ağırlıkta %4'e varan artış tespit edilmiştir. Kıyaslama yapmak amacıyla sentezlenen tereftalik asit (TPA) numuneleri ile hazırlanan çimento kompozitlerinde dayanımda %81'e varan artış azalma, elektrik direncinde %56-%63 azalma, ultrasonik ses hızında %10'ya varan artış tespit edilmiştir.

**2021, 179 sayfa**

**ANAHTAR KELİMELER:** Atık PET, Kimyasal geri dönüşüm, DOTP, Deney tasarımı, ANOVA, Temel bileşenler analizi, Kümeleme analizi

## ABSTRACT

PhD Thesis

OBTAINING DIOCTYL TEREPHTHALATE FROM WASTE PET AND ITS USE IN CONCRETE MORTAR

Vedat Arda KÜÇÜK

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Barış ŞİMŞEK

In this study, it was aimed to obtain useful products from waste polyethylene terephthalate (PET) materials through chemical recycling and the usability of the obtained products in cement composites was investigated. In the first part of the study, dioctyl terephthalate (DOTP) was synthesized by chemical recycling of waste PET with isooctyl alcohol in the presence of zinc acetate dihydrate catalyst at atmospheric and higher pressures. The efficiency of the experimental parameters, the relations of the parameters with each other and the optimum parameter levels were determined using the refractive index, pH, viscosity, "remaining PET amount" data obtained from the reaction products by using the analysis of variance, hypothesis testing and experimental design for each output. According to the results of the statistical analysis: it was seen that the temperature and reaction time were effective on the remaining amount of PET, and it was seen that the parameters increased the effects of each other. It was observed that the amount of remaining PET decreased with the increase of temperature and reaction time, and optimum parameter levels minimizing the amount of remaining PET were found as 250°C for temperature and 15 minutes for reaction time. For comparison purposes, waste PET was reacted with distilled water to obtain terephthalic acid (TPA). The optimum parameter levels determined for this reaction were found to be 250°C for temperature and 15 minutes for reaction time.

The products obtained after synthesis were characterized by a fouirer transform infrared spectrophotometer (FTIR) and nuclear magnetic resonance device (NMR). FTIR and NMR data of the products were analyzed with hierarchical clustering analysis and principal component analysis, which are multi-response statistical analysis methods, and the relationships between the samples were examined. As a result of the hierarchical clustering analysis, it was seen that the samples synthesized at 200°C clustered in a different group than the samples synthesized at 225°C and 250°C. In principal component analysis, 99.36% of the total variance could be explained with the first two principal components. It has been determined that the most effective functional groups on principal components are groups containing oxygen. By comparing the score values calculated

using the basic components, it was found that the samples synthesized at 200°C had different scores than the samples synthesized at 225°C and 250°C and could be easily separated using these scores. Cluster analysis was performed on the synthesized terephthalic acid (TPA) samples for comparison purposes. As a result of the analysis, the samples synthesized at 200°C were clustered in the same cluster, and in the principal component analysis, only 76% of the total variance could be explained with the first two components, and no distinction could be made between the samples based on the principal components and temperature.

In the second part, cement composites were manufactured with DOTP obtained from waste PET. These manufactured composites were soaked and cured in sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, and sodium sulfate solutions. The property changes detected after curing are as follows: 37%-70% decrease in strength in sulfuric acid solution, 34%-60% decrease in electrical resistance, up to 21% increase in UPV (ultrasonic pulse velocity), up to 35% in thermal conductivity. Up to 64% increase in specific heat and a 6–9% decrease in weight were determined. There was 52%-85% decrease in strength, 38%-70% decrease in electrical resistance, 11% increase in UPV, 21% increase in thermal conductivity, 47% increase in specific heat, and 10-13% decrease in weight in hydrochloric acid solution.In nitric acid solution, there was 38%–70% decrease in strength, 34%–60% decrease in electrical resistance, 6% increase in UPV, 36% increase in thermal conductivity, 64% increase in specific heat, and 6-9% decrease in weight.There was 22% increase in strength, 21%–46% decrease in electrical resistance, 10% increase in ultrasonic sound speed, 36% increase in thermal conductivity, 63% increase in specific heat, and 4% increase in weight in sodium sulfate solution. For comparison purposes, composites were prepared by adding terephthalic acid (TPA) to cement mortar. There was an up to 81% increase in strength, 56%–63% decrease in electrical resistance, and 10% increase in UPV in these composites.

**2021, 179 pages**

**Keywords:** Waste PET, Chemical recycling, DOTP, Design of Experiments, ANOVA Principal Component Analysis, Cluster Analysis

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bilgisi ve deneyimi ile bana yol gösteren danışmanım Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM'e, çalışmanın konu seçiminde ve planlamasında destek olan eş danışmanım Doç. Dr. Barış ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Deneysel uygulama sırasında teknik destek vermekten çekinmeyen Prof. Dr. Tayfun UYGUNOĞLU'na, Dr. Serkan KOLDAŞ'a, Dr. Ali Rıza TÜFEKÇİ'ye, Dr. Fatih GÜL'e, Prof. Dr. Nihan YAZGAN TAVŞANOĞLU'na, Dr. Efehan ULAŞ'a, Dr. Dilek KESGİN SABANCI'ya gönülden teşekkür ederim.

Verdikleri manevi desteklerden ötürü bütün hocalarıma; Prof. Dr. Paul SYLVIA'ya, Prof. Dr. Inger MEWBURN'a, Prof. Dr. Joli JENSEN'a ve çalışma arkadaşlarım Yük. Müh. Mehmet Ali BOZ'a, Dr. Mustafa DAĞ'a, Yük. Müh. Emin ÖZDEMİR'e, Yük. Müh. Esra SİVARİ'ye, Yük. Müh. Selim SÜRÜCÜ'ye, Müh. İrem ECEMİŞ'e ve Dr. Semahat DORUK'a müteşekkirim.

İnsani değerleri her şeyin önüne koydukları için bütün sağlık ve eğitim çalışanlarına; Elif ve Ozan KAYAR'a, Songül ve İsmail KARAMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin görsel kontrolünde emeği geçen Dr. Muhammed Bora AKIN'a ve imla hatalarının düzeltilmesinde bana yardımcı olan çalışma arkadaşım Yük. Müh. Özge BİLDİ CERAN'a teşekkür ederim.

Bu seviyeye ulaşmam için çok emek veren ve haklarını ödeyemeyeceğim anneme, babama, kardeşime, teyzeme, eşime, ilkokul öğretmenim Müzeyen ÇETİN'e ve bütün öğretmenlerime, üzerimde emeği bulunan herkese şükranlarımı sunarım.

**Vedat Arda KÜÇÜK**
**Çankırı, Ekim 2021**

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **i**
**ABSTRACT** ..... **i**
**ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR** ..... **iii**
**İÇİNDEKİLER** ..... **iv**
**KISALTMALAR DİZİNİ** ..... **vi**
**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... **vii**
**ÇİZELGELER DİZİNİ** ..... **x**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**1.1 Polimerlerin Tarihçesi** ..... **2**
**1.2 Polimerler ve Polimerlerin Kimyasal Yapısı** ..... **6**
**1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması** ..... **7**
**1.4 Plastiklerin Kullanımı ve Geri Dönüşümü** ..... **9**
**1.5 Polietilen Tereftalat (PET)** ..... **11**
**1.6 PET Atıklarının Fiziksel Geri Dönüşümü** ..... **12**
**1.7 PET Atıklarının Kimyasal Geri Dönüşümü** ..... **13**
**1.8 PET Atıklarının Çimento Harcında Kullanımı** ..... **13**
**1.9 Tereftalik Asit** ..... **15**
**1.10 Dioktil Tereftalat** ..... **16**
**1.11 İstatistiksel Deney Tasarımı** ..... **17**
**1.11.1 Kontrol edilebilen ve edilemeyen değişkenler** ..... **18**
**1.11.2 Problemin tanımlanması** ..... **19**
**1.11.3 Değişkenlerin ve değişken aralıklarının belirlenmesi** ..... **20**
**1.11.4 Deney tasarımının belirlenmesi** ..... **21**
**1.11.5 Kısmi ve tam faktöryel deney tasarımları** ..... **21**
**1.11.6 Faktörlerin etkinliği ve hipotez testi** ..... **23**
**1.11.7 Hipotez testlerinde 1. tip ve 2. tip hatalar** ..... **24**
**1.12 Çok Yanıtlı İstatistiksel Analiz** ..... **25**
**2. KAYNAK ÖZETLERİ** ..... **27**
**3. MATERYAL VE METOT** ..... **30**
**3.1 Materyal** ..... **30**

**3.2 Metot** ..... **35**
**3.2.1 Atmosferik reaktör ile yapılan DOTP sentezi** ..... **37**
**3.2.2 Otoklav reaktör ile yapılan DOTP sentezi** ..... **40**
**3.2.3 Otoklav reaktör ile yapılan TPA sentezi** ..... **42**
**3.2.4 Sentezlenen maddeler ile çimento kompoziti üretimi** ..... **45**
**4. BULGULAR** ..... **51**
**4.1 Atmosferik Reaktör ile DOTP Sentezinin Bulguları** ..... **51**
**4.2 Otoklav Reaktör ile DOTP Sentezinin Bulguları** ..... **59**
**4.3 Otoklav Reaktör ile TPA Sentezinin Bulguları** ..... **63**
**4.4 DOTP Katkılı Çimento Kompozitlerine Dair Bulgular** ..... **66**
**4.5 TPA Katkılı Çimento Kompozitlerine Dair Bulgular** ..... **67**
**5. HESAPLAMALAR VE TARTIŞMA** ..... **69**
**5.1 Atmosferik Reaktör ile DOTP Sentezine Dair Hesaplamalar ve Tartışma** ..... **69**
**5.1.1 Faktörlerin etkinliğine dair istatistiksel analizler** ..... **69**
**5.1.2 FTIR verileriyle yapılan kümeleme ve temel bileşenler analizleri** ..... **77**
**5.1.4 NMR verileriyle gerçekleştirilen kümeleme ve temel bileşenler analizleri** ..... **85**
**5.2 Basınçlı Reaktör ile DOTP Sentezine Dair Hesaplamalar ve Tartışma** ..... **93**
**5.2.1 Faktörlerin etkinliğine dair istatistiksel analizler** ..... **93**
**5.2.2 FTIR verileriyle yapılan kümeleme ve temel bileşenler analizleri** ..... **103**
**5.3 Basınçlı Reaktör ile TPA Sentezine Dair Hesaplamalar ve Tartışma** ..... **112**
**5.3.1 Faktörlerin etkinliğine dair istatistiksel analizler** ..... **112**
**5.3.2 FTIR verileriyle yapılan kümeleme ve temel bileşenler analizleri** ..... **120**
**5.4 DOTP katkılı çimento kompozitlerine dair hesaplamalar ve tartışma** ..... **128**
**5.4.1 Suda kürleme ve deneysel parametrelerin etkileri** ..... **128**
**5.4.2 Asit çözeltilerinde kürleme ve deneysel parametrelerin etkileri** ..... **135**
**5.4.3 Tuz çözeltilerinde kürleme ve deneysel parametrelerin etkileri** ..... **155**
**5.5 TPA Katkılı Çimento Kompozitlerine Dair Hesaplamalar ve Tartışma** ..... **160**
**6. SONUÇ** ..... **165**
**KAYNAKLAR** ..... **167**
**EKLER** ..... **174**
**ÖZGEÇMİŞ** ..... **179**

## KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| Cp | Özgül ısı |
| C-S-H | Kalsiyum silikat hidrat |
| CI | Güven aralığı |
| DCR | Elektriksel direnç |
| HDPE | Yüksek Yoğunluklu Polietilen |
| FTIR | Fourier Transformlu Kızılötesi Spektroskopisi |
| IUPAC | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| İ | İzooktil alkol miktarı |
| k | Termal iletkenlik |
| K | Katalizör miktarı |
| kg | Kilogram |
| kJ | Kilojoule |
| L | Litre |
| LDPE | Düşük Yoğunluklu Polietilen |
| mL | Mililitre |
| mm | Milimetre |
| Ort. | Ortalama |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| P | PET miktarı |
| PA | Poliamid/Naylon |
| PBT | Polibütilen Tereftalat |
| PC | Polikarbonat |
| PE | Polietilen |
| PET | Polietilen Tereftalat |
| PMMA | Poli (Metil Metakrilat) |
| PP | Polipropilen |
| PS | Polistiren |
| PUR | Poliüretan |
| PVC | Polivinil Klorür |
| SAN | Stiren Akrilonitril Reçinesi |
| SS | Standart sapma |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |
| TPA | Tereftalik Asit |
| UPV | Ultrasonik ses hızı |

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Atık PET'lerin tekrar kullanıldığı alanlar ..... 10
Şekil 1.2 Ftalik asit ve esterleri ..... 16
Şekil 1.3 Dioktil ftalatın molekül yapısı ..... 17
Şekil 1.4 Dioktil tereftalatın molekül yapısı ..... 17
Şekil 1.5 Bir süreç üzerine etkiyen faktörler ..... 19
Şekil 1.6 1.Tip ve 2. Tip hatalar ..... 25
Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan atık PET ..... 30
Şekil 3.2 Cam reaktör düzeneği ..... 31
Şekil 3.3 Tepkime prosedürü ..... 35
Şekil 3.4 PET 2-EH tepkimesinin şematik gösterimi ..... 36
Şekil 3.5 Çimento harcının hazırlanması ..... 47
Şekil 3.6 Kürleme havuzları ..... 48
Şekil 3.7 Asit ve tuz çözeltileri içeren bekletme havuzları ..... 49
Şekil 3.8 Etüvde kurutulan numuneler ..... 50
Şekil 4.1 Bütün DOTP numunelerinin FTIR spektrumları ..... 53
Şekil 4.2 A serisi DOTP numunelerinin FTIR spektrumları ..... 53
Şekil 4.3 B serisi DOTP numunelerinin FTIR spektrumları ..... 54
Şekil 4.4 C serisi DOTP numunelerinin FTIR spektrumları ..... 54
Şekil 4.5 DOTP ve izooktil alkol karışımlarının FTIR spektrumları ..... 55
Şekil 4.6 Saf DOTP ve izooktil alkolün FTIR spektrumları ..... 55
Şekil 4.7 Bütün numunelerinin H-NMR spektrumları ..... 57
Şekil 4.8 Saf izooktil alkolün H-NMR spektrumu ..... 57
Şekil 4.9 Saf DOTP'nin H-NMR spektrumu ..... 58
Şekil 4.10 DOTP izooktil karışımlarının H-NMR spektrumları ..... 58
Şekil 4.11 Bütün numunelerin FTIR spektrumları ..... 60
Şekil 4.12 DOTP numunelerinin FTIR spektrumları ..... 62
Şekil 4.13 TPA numunelerinin FTIR spektrumları ..... 65
Şekil 5.1 Rekraktif indeks için ana etkiler ..... 70
Şekil 5.2 Refraktif indeks için faktör etkileşimleri ..... 71
Şekil 5.3 Viskozite için ana etkiler ..... 74
Şekil 5.4 Viskozite için faktör etkileşimleri ..... 75
Şekil 5.5 A grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 77
Şekil 5.6 B grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 78
Şekil 5.7 C grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 78
Şekil 5.8 A, B ve C grupları için kümeleme analizi dendogramı ..... 79
Şekil 5.9 Temel bileşenler-yükler grafiği ..... 83
Şekil 5.10 PC1 ve PC2 için skor grafiği ..... 84
Şekil 5.11 A grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 85
Şekil 5.12 B grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 86

Şekil 5.13 C grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 86
Şekil 5.14 A, B ve C serileri için kümeleme analizi dendogramı ..... 87
Şekil 5.15 Temel bileşenler-yükler grafiği ..... 92
Şekil 5.16 Kalan PET miktarı için ana etkiler ..... 94
Şekil 5.17 Kalan PET miktarı için etkileşim grafikleri ..... 95
Şekil 5.18 Refraktif indeks için ana etkiler ..... 98
Şekil 5.19 Refraktif indeks için etkileşim grafikleri ..... 99
Şekil 5.20 Viskozite için ana etkiler ..... 101
Şekil 5.21 Viskozite için etkileşim grafikleri ..... 102
Şekil 5.22 A grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 104
Şekil 5.23 B grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 105
Şekil 5.24 A ve B grupları için kümeleme analizi dendogramı ..... 105
Şekil 5.25 Temel bileşenler yükler grafiği ..... 110
Şekil 5.26 PC1 ve PC2 için skor grafiği ..... 111
Şekil 5.27 İletkenlik için ana etkiler ..... 114
Şekil 5.28 İletkenlik için etkileşim grafikleri ..... 115
Şekil 5.29 Kalan PET miktarı için ana etkiler ..... 118
Şekil 5.30 Kalan PET için etkileşim grafikleri ..... 119
Şekil 5.31 A grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 121
Şekil 5.32 B grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 121
Şekil 5.33 C grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 122
Şekil 5.34 D grubu için kümeleme analizi dendogramı ..... 122
Şekil 5.35 Bütün gruplar için kümeleme analizi dendogramı ..... 123
Şekil 5.36 Temel bileşenler-yükler grafiği ..... 126
Şekil 5.37 PC1 ve PC2 için skor grafiği ..... 127
Şekil 5.38 Dayanım için ana etkiler grafiği ..... 129
Şekil 5.39 Ultrasonik ses hızı için ana etkiler grafiği ..... 132
Şekil 5.40 Termal iletkenlik için ana etkiler grafiği ..... 133
Şekil 5.41 Özgül ısı için ana etkiler grafiği ..... 134
Şekil 5.42 Kütle değişimi için ana etkiler grafiği ..... 135
Şekil 5.43 Elektrik direnci değişimi için ana etkiler grafiği ..... 138
Şekil 5.44 Ultrasonik ses hızı için ana etkiler ..... 139
Şekil 5.45 Termal iletkenlik için ana etkiler ..... 141
Şekil 5.46 Özgül ısı değişimi için ana etkiler ..... 142
Şekil 5.47 Kütle değişimi için ana etkiler ..... 143
Şekil 5.48 Elektrik iletkenliği için ana etkiler ..... 145
Şekil 5.49 Ultrasonik ses hızı değişimi için ana etkiler ..... 147
Şekil 5.50 Termal iletkenlik için ana etkiler ..... 148
Şekil 5.51 Özgül ısı değişimi için ana etkiler ..... 149
Şekil 5.52 Kütle kaybı için ana etkiler ..... 150
Şekil 5.53 Termal iletkenlik değişimi için ana etkiler ..... 153
Şekil 5.54 Özgül ısı için ana etkiler ..... 154

Şekil 5.55 Kütle değişimi için ana etkiler ..... 155
Şekil 5.56 Termal iletkenlik için ana etkiler ..... 158
Şekil 5.57 Özgül ısı için ana etkiler ..... 159
Şekil 5.58 Kütle değişimi için ana etkiler ..... 160
Şekil 5.59 Dayanım için ana etkiler ..... 162
Şekil 5.60 Elektrik iletkenliği değişimi için ana etkiler ..... 163
Şekil 5.61 Ultrasonik ses hızı değişimi için ana etkiler ..... 164

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Geçmişten günümüze polimerlerin gelişimi ..... 5
Çizelge 1.2 Kodlanmış değerler ile $2^3$ tam faktöryel deney tasarımı ..... 22
Çizelge 1.3 Gerçek değerler ile $2^3$ tam faktöryel deney tasarımı ..... 22
Çizelge 1.4 Kodlanmış değerler ile $2^3$ fraksiyonel faktöryel deney tasarımı ..... 23
Çizelge 1.5 Gerçek değerler ile $2^3$ fraksiyonel faktöryel deney tasarımı ..... 23
Çizelge 3.1 Ticari DOTP'nin özellikleri ..... 32
Çizelge 3.2 Çalışmalarda kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi ..... 33
Çizelge 3.3 Süper plastikleştiricilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ..... 34
Çizelge 3.4 Kodlanmış değerler ile deney tasarımı ..... 38
Çizelge 3.5 Gerçek değerler ile deney tasarımı ..... 39
Çizelge 3.6 Deneme çalışması için deney planı ..... 40
Çizelge 3.7 Kodlanmış değerler ile deney tasarımı ..... 41
Çizelge 3.8 Gerçek değerler ile deney tasarımı ..... 42
Çizelge 3.9 Kodlanmış değerler ile deney tasarımı ..... 44
Çizelge 3.10 Gerçek değerler ile deney tasarımı ..... 45
Çizelge 3.11 Harç hazırlamada kullanılan deney tasarımı ..... 46
Çizelge 3.12 Gerçek değerler ile deney tasarımı ..... 46
Çizelge 3.13 TPA kompozitleri için deney planı ..... 47
Çizelge 4.1 Atmosferik reaktör ile yapılan çalışmanın bulguları ..... 52
Çizelge 4.2 Deneme çalışmasının bulguları ..... 59
Çizelge 4.3 Basınçlı reaktör ile yapılan DOTP sentezinin bulguları ..... 61
Çizelge 4.4 Basınçlı reaktör ile yapılan TPA sentezinin bulguları ..... 64
Çizelge 4.5 Suda kürlenen numunelerin bulguları ..... 66
Çizelge 4.6 Sülfürik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları ..... 66
Çizelge 4.7 Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları ..... 67
Çizelge 4.8 Nitrik asit asit çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları ..... 67
Çizelge 4.9 Sodyum sülfat çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları ..... 67
Çizelge 4.10 TPA kompozitlerinden elde edilen bulgular ..... 68
Çizelge 4.11 Referans kompozitelerinden elde edilen bulgular ..... 68
Çizelge 5.1 Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları ..... 81
Çizelge 5.2 Temel bileşenlerin yükleri ..... 82
Çizelge 5.3 Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları ..... 89
Çizelge 5.4 Temel bileşenlerin yükleri ..... 90
Çizelge 5.5 Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları ..... 107
Çizelge 5.6 Temel bileşenlerin yükleri ..... 109
Çizelge 5.7 Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları ..... 124
Çizelge 5.8 Temel bileşenlerin yükleri ..... 125
Çizelge 5.9 Sülfürik asit çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları ..... 136
Çizelge 5.10 Hidroklorik asit çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları ..... 144
Çizelge 5.11 Nitrik asit çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları ..... 151

Çizelge 5.12 Sodyum sülfat çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları.....156
Çizelge 5.13 TPA kompozitlerinin özelliklerdeki değişim oranları .....161

# 1. GİRİŞ

Günümüzde plastikler hayatın hemen her alanında kullanılmakta ve dünyada çok büyük miktarlarda üretilmektedir; 2017 yılında dünyada 348 milyon ton, 2018 yılında ise 359 milyon ton plastik üretilmiştir (Anonymous 2019). Plastik üretimi yıllar içerisinde sürekli bir artış göstermiş, 1989 yılında miktarca en çok üretilen malzemelerden biri olan demir-çelik üretimini yakalamış ve geçmiştir (Anonymous 2016).

Plastiklerin birçok kullanım alanı bulunmakla birlikte açık ara en çok kullanıldığı alan paketleme sektörü olup üretilen plastiğin üçte birinden daha fazlası (Yaklaşık %39-%40 civarı) paketleme amacıyla kullanılmaktadır (Anonymous 2019). Plastik ambalajların düşük birim maliyet; kırılma, deformasyona ve birçok fiziksel etkilere dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahip olmalarından ötürü ambalajlamada metal ve cam gibi geleneksel malzemelerin yerini büyük ölçüde almışlar ve bunlara kıyasla çok daha sık kullanılmaktadırlar. Plastik ambalajların kullanım süresi diğer uygulamalara kıyasla çok daha kısadır (Geyer *et al.* 2017). Söz gelimi bir otomobilde kullanılan plastik parçaların ortalama hizmet süresinin en az 5-10 yıl civarı, kapı pencere yapımında kullanılan plastiklerin hizmet süresinin en az 10 yıl civarı olması beklenebilirken PET (polietilen tereftalat) malzeme kullanılarak üretilmiş tek kullanımlık bir içecek şişesinin toplam hizmet ömrü 1 haftadan daha kısa olabilmektedir.

PET şişelerin depozito ve tekrar kullanım imkanlarının çok kısıtlı olması ciddi bir plastik atık sorununa yol açmıştır. Tek kullanımlık PET şişelerin kullanım miktarının azaltılması ve hatta yasaklanması (Xanthos 2017); depozito sistemi ve plastik ambalajların yıkanarak tekrar tekrar kullanılması (Uehara 2018) atık ambalaj sorunun çözümünde oldukça önemlidir. Bununla beraber bu yaklaşımlarla kullanımdan çıkan plastik ambalajların oluşturduğu atık sorununu tek başına çözülememektedir. Zira ne kadar çok kullanılırsa kullanılsın ambalaj malzemeleri sonunda kullanılmaz hale gelerek atık oluşturacaktır. Atıkları çöp depolama alanlarında saklamak da artık bir çözüm yolu olmaktan çıkmaya başlamıştır. Çöp dökme alanı olarak kullanılabilecek alanlar ve bu alanların kapasiteleri sınırlıdır. Mevcut çöp dökme alanları ise hızla dolmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek adına birçok ülkede “zero-waste policy” (sıfır atık politikası) adı verilen katı

atık miktarının ciddi ölçüde azaltılarak sıfırlanması (Song 2015) ve "zero-landfill policy" (sıfır çöp depolama politikası) adı verilen çöp dökme alanlarının ciddi ölçüde azaltılarak sıfırlayan ve nihayet çöp dökme alanı kullanımını tamamen yasaklayan politikalar devreye alınmaktadır (Lang 2005).

Ambalaj atıklarının oluşturduğu sorunları çözmenin iktisadi açıdan mantıklı bir yolu PET ambalajların geri dönüşümdür. Böylece iktisadi açıdan değer taşıyan atık malzemeler ekonomiye geri kazandırılabilir. PET şişelerin geri dönüşümünde mekanik ve kimyasal geri dönüşüm olmak üzere temel olarak iki yol mevcuttur. Mekanik geri dönüşüm sıklıkla uygulanmasına rağmen, PET'in tekrar eritilip şekillendirilmesi sırasında oluşan istenmeyen reaksiyonlar (Welle 2011), başta renk sararması (Edge *et al.* 1995) olmak üzere PET'in fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz etkilere sebep olur, neticede daha düşük kaliteli bir PET elde edilir. İkinci alternatif olan kimyasal geri dönüşümde ise atık PET'ten PET'i oluşturan tereftalik asit (TPA), dimetil tereftalat (DMT) ve etilen glikol (EG) gibi maddeler elde edilebileceği gibi doğrudan doğruya kullanılabilecek kimyasal maddeler de elde edilebilir. Bu çalışmada atık PET'in 2-etil-1-hekzanol ile tepkimesiyle dioktil tereftalat (DOTP) elde edilmiştir. DOTP polivinil klorürün (PVC) yumuşatılması için kullanılmaktadır ve sağlık üzerindeki olumsuz etkileri ve kanserojen etkilerinden dolayı (Hirata-Koizumi *et al.* 2012, Martino *et al.* 2010, Zarean *et al.* 2016) yasaklanmış ftalat türevi plastikleştiricilere (Christen 2000) önemli bir alternatiftir. Üretilen DOTP çimento harcı içinde kullanılarak kompozit bir malzeme üretilmiş ve bu kompozitlerin fiziksel özellikleri DOTP katılmamış çimento kompozitleriyle karşılaştırılarak DOTP katkısının fiziksel özelliklere etkisi incelenmiştir.

### 1.1 Polimerlerin Tarihçesi

Günümüzde polimerik malzemelerin kullanılmadığı bir endüstri nerdeyse kalmamıştır. Havacılıktan, denizciliğe, madencilikten, inşaata, imalat sanayiine, elektrikten, haberleşmeye kadar endüstrinin ve hayatın hemen her alanında "polimerik malzemeler" veya yaygın tabiri ile "plastik malzemeler" yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Plastik malzemelerin günümüzde bu denli yaygın kullanılmasının sebebi birçok alanda alternatif olarak kullanılabilecek doğal malzemelere kıyasla daha üstün performansı çok daha ucuz bir fiyata sağlayabilmelerinden ileri gelmektedir.

Plastik malzemelerin -diğer bir ifadeyle sentetik polimer malzemelerin- yaygın olarak üretime geçmesi doğal malzemelerin performansının yeterli gelmemesi veya malzemelerin yeterli miktarlarda üretilememesi gibi zorlayıcı sebepler ile başlamıştır.

Geçmişte olduğu gibi günümüzde de doğal polimerler sıkça kullanılmaktadır. Doğal polimerlerin en bilinen örneklerden birisi de doğal kauçuktur. İşlenmemiş doğal kauçuk; izolasyon, sızdırmazlık gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Üstün esneklik özelliğine rağmen doğal kauçuk fazlasıyla yumuşaktır ve sürtünmeye karşı dirençli değildir. Dolayısıyla ayakkabı tabanı, lastik bot gibi sürtünmeye maruz kalan alanlarda doğal kauçuk kullanılamamaktadır. 1839 yılında Charles Goodyear doğal kauçuğu kükürt ile tepkimeye sokarak ilk defa bir sentetik kauçuk elde etti. Goodyear'ın "vulkanizasyon" adını verdiği ve patentlediği bu işlem sonrasında kauçuk yine esnek kalmakla birlikte çok daha dayanıklı, katlanabilir, bükülebilir, kalıpla şekil verilebilir bir hale geliyordu. Böylece doğal bir polimer olan kauçuğun kimyasal bir işleme tabii tutulmasıyla elastik özellik gösteren ilk sentetik polimerlerden birisi üretilmeye başlanmıştır (Guise-Richardson 2010).

Pratik ihtiyaçların zorlaması sonucunda sentetik kauçuğa ilave olarak başka polimerler de icat edilmiş ve üretime geçmiştir. Buna örnek olabilecek bir başka olay ise sentetik malzemelerden bilardo topu üretimidir. 1800'lü yılların ortalarında bilardo oyunu son derece popülerleşmişti. Bilardo toplarının yapımında kullanılan fildişi ise hem pahalı hem de sınırlı bir kaynaktı. Ayrıca fildişini elde etmek için birçok fil katledilmekteydi. Fildişinin yerini alabilecek bir malzeme bulana ödül teklif edilmesi üzerine çalışmalarına başlayan John Wesley Hyatt, İngiliz Mühendis Alexander Parkes tarafından 1862'de keşfedilen "Parkesin" isimli plastiğin haklarını satın aldı. Parkesin uygun bir solvent eşliğinde selülöz ile nitrik asitin tepkimesiyle elde edilen bir selüloz nitrat bileşiğidir ve fildişine benzer bir görünüm sergilemektedir. Hyatt 1869 yılında sentezlediği selüloz nitrat tabanlı polimeri, yumuşatıcı ("plastikleştirici") olarak kafur yağı ve etanol

kullanarak daha yumuşak ve şekillendirilebilir hale getirdi ve böylece bu polimeri imalata daha uygun bir hale getirdi. Sonrasında Hyatt'ın "Selüloid" adını verdiği bu sentetik polimer; bilardo topu yapımında, fotoğraf filmi yapımında kullandı (Reilly 1991). Selüloid ticari amaçlı üretilen ve termoform özellik gösteren ilk sentetik polimerlerden birisidir.

Sentetik polimerlerin doğal malzemelerin yerini almasında bir başka örnek ise elektrik sistemlerinde yaşanmıştır. 1909 yılına gelindiğinde başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere dünyada elektrifikasyon hızla yayılmaktaydı ve elektrik izolasyonunda yaygın bir şekilde "Şelak" isimli doğal bir polimer kullanılmaktaydı. Şelak anavatanı Hindistan ve Tayland olan lak böceğinden (Kerria Lacca) elde edilen doğal bir polimerdir. Birçok kullanım alanı olan şelak gıda maddelerine parlaklık kazandırılması, korunması amacıyla (Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi kodu: E904) ve doğal mobilya cilası olarak halen kullanılmaktadır. Doğal bir malzeme olan şelağın üretimi hem doğal şartlara bağlı hem de kısıtlıdır. Şelak yerine kullanılabilecek bir alternatif malzeme aranması üzerine Belçika'lı kimyager Leo Hendrik Baekeland "Bakelit" isimli plastiği keşfetmiştir. Bakelit formaldehit reçineleri sınıfından bir sentetik polimerdir. Formaldehit polimerleri 1907'den çok daha önce de bilinmekteydi ancak Baekeland tarafından keşfedilen polimer diğerlerinden farklı olarak fenol ve formaldehit'in tepkimesiyle elde edilmektedir. Tepkime sonrasında elde edilen toz haldeki polimer, ahşap talaşı gibi bir dolgu malzemesiyle karıştırılır, kalıba doldurulur; sonrasında ise presleme işlemine tabii tutularak anında plastik ürün elde edilebilmektedir. Bakalit polimerleri tamamen sentetik malzemeler kullanarak üretilen ilk ticari polimer olması, seri imalata uygun ve termoset özellik gösteren ilk sentetik polimerlerden birisi olması bakımından tarihi bir öneme sahiptir. Bakalitin icadından günümüze dek plastik kullanılarak üretilen telefon, radyo gibi birçok ürünün imalatında klasik malzemelerin yanı sıra fenol-formaldehit polimerleri kullanılmaktadır (Crespy *et al.* 2008, Gilbert 2016)

Polimerlerin tarihiyle ilgili yukarıda birkaç örnek verilmiş olmakla beraber söz konusu tarihsel gelişim bu olaylarla sınırlı değildir. Sentetik polimerlerin ilk uygulamalarından günümüze kadar gelişen önemli olaylardan bazıları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

**Çizelge 1.1** Geçmişten günümüze polimerlerin gelişimi (Strong 1996)

| Yıl | Gelişim |
|---|---|
| 1800'lü yıllara dek | Yün, pamuk, ipek, keten gibi doğal polimerler kullanılmaktaydı. Bu polimerler çoğunlukla doğal halleriyle herhangi bir kimyasal işleme tabii tutulmadan kullanılmaktaydı. |
| 1839 | Charles Goodyear, doğal kauçuğu kükürtle tepkimeye sokarak (vulkanizasyon) ilk sentetik kağuçuğu üretti |
| 1869 | John Wesley Hyatt selüloid'i icat etti. Bu icat ilk sentetik termoplastik malzeme olarak kabul edilmektedir. |
| 1877 | Fredrich Kekule polimerlerin moleküllerini tanımlamak için zincir yapısı modelini öne sürdü. |
| 1893 | Emil Fischer ve Hermann Leuchs selülozun zincir yapılı olduğunu keşfettiler ve selülözü sentetik olarak ürettiler. |
| 1909 | Leo Hendrik Baekeland tamamiyle sentetik öncüllerden sentezlenen ilk ticari termoset polimeri sentezlemiştir. |
| 1924 | Herman Staudinger sentetik polimerlerin zincir yapısında olduğunu öne sürdü. |
| 1925-1940 | Yeni polimerler ve polimerizasyon yöntemleri keşfedildi. Günümüzde çokça kullanılan ve üretilen polivinil klorür (PVC), polistiren (PS) gibi plastiklerin bazıları bu dönemde keşfedilmiş ve üretilmiştir. |
| 1934 | Kondenzasyon tipi polimerleşme ve "Naylon" isimli polimer, Wallace Carothers tarafından keşfedilmiştir. |
| 1940-1950 | Kondenzasyon yöntemiyle üretilen yeni polimerler keşfedilmiştir. Bunların en önemlilerinden birisi Polietilen tereftalat'tır (PET). |

**Çizelge 1.1** Geçmişten günümüze polimerlerin gelişimi (Strong 1996) (devam)

| | |
|---|---|
| 1950-1955 | Karl Ziegler ve Giulio Natta tarafından düşük basınçta dahi etkinlik sağlayabilen katalizörler üretildi. Ziegler-Natta tipi katalizörler sayesinde düşük sıcaklık ve düşük basınçlarda polimer sentezi mümkün hale gelmiştir. Bu tip katalizörler polipropilen sentezinde kullanılmaktadır. |
| 1955-1970 | Birçok yeni polimer üretim metodu keşfedildi ve birçok yeni polimer çeşidi üretildi. Bunlardan bazıları silikon, poliüretan, epoksi, polikarbonat şeklinde sıralanabilir. |
| 1955-1970 | Sentetik polimerlerin kullanımıyla çeşitli kompozit malzemeler üretildi. Bu kompozit malzemelerin en önemlileri fiberglas ve karbon fiber kompozitleridir. |
| 1970-1990 | Plastik üretim metodları iyileştirildi, üretim kalitesi artırıldı, maliyetler azaltıldı. Bu dönemden itibaren plastikler cam, ahşap, metal gibi malzemelerin önemli ölçüde yerini almaya başladı. |
| 1990-… | Yeni katalizörler ve yeni polimerler üretildi. Biyo-çözünür ve biyo-uyumlu polimerler bu yeni tip polimerlerin en bilinen örnekleridir. |

## 1.2 Polimerler ve Polimerlerin Kimyasal Yapısı

Polimer kelimesi Yunanca poly ve meros kelimelerinden türetilmiş ve "çok parçalı" anlamına gelmektedir. Bu isim ilk olarak 1833 yılında İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Polimerik yapılar belirli bir molekülün (monomer) bir zincir gibi uç uca veya farklı şekillerde (ağaç dalı veya ağ gibi) kimyasal tepkimeyle birbirine eklenerek çok daha büyük bir molekül oluşturması ile oluşurlar. Polimerler doğada karşılaşılan diğer moleküllere kıyasla oldukça büyük boyutlardadır. Bundan dolayı polimerler çoğu durumda makromolekül olarak da adlandırılırlar (Jensen 2008). Ancak her makromolekülün polimer yapısında olmadığını da hatırlatmak gerekir.

## 1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri sınıflandırılması çok farklı şekillerde yapılabilir. Bunlar içerisinde en yaygın olan sınıflandırma yöntemi polimerlerin termal özelliklerine göre sınıflandırılmasıdır.

Polimerler termal özelliklerine göre termoplastik ve termoset olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Termoplastik özellik gösteren polimerler ısıtıldıklarında eriyebilirler, eriyik haldeyken soğutulduklarında ise tekrar katılaşabilirler. Termoset özellik gösteren polimerler ise ısıtıldıklarında erimezler ancak tersinmez bir şekilde bozunurlar (Nicholson 2006). Polimerlerin bu farklı özellikleri göstermelerinin sebebi sahip oldukları kimyasal bağ yapısından ileri gelmektedir. Termoplastikler genelde ya zincir yapılı veyahut da çok az dallanma gösteren büyük ölçüde zincir yapılı moleküllere sahiptir. Termoset moleküller ise 3 boyutlu ağ şeklinde kovalent bağlara sahiptirler.

Günlük hayatta yoğun olarak kullandığımız plastiklerin büyük bir kısmı termoplastik sınıfına girer. (Buraya kullanım alanlarını da ekleyelim) Bunlardan başlıcaları: polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), polivinil klrür (PVC), polikarbonat (PC) ve polistiren (PS) şeklinde sıralanabilir. Bu yaygın kullanılan plastiklerin termoplastik özellik göstermesi fiziksel geri dönüşüm bakımından avantaj sağlamaktadır zira kullanılmış termoplastiklerin toplanıp, temizlenip, tekrar eritilerek kullanılması (mekanik geri dönüşüm) mümkündür ve bu yöntem plastik geri dönüşümünde sıklıkla kullanılmaktadır.

Termoset plastikler de tıpkı termoplastikler gibi günlük hayatta karşılaşabileceğimiz pek çok alanda kullanılabilmektedir. Sıklıkla kullanılan termoset plastiklerden en yaygın olanları: poliüretan, poliüre, silikon, epoksi reçineler şeklinde sıralanabilir. Bu polimerler yapıştırma, sızdırmazlık, yalıtım gibi uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir.

Polimerleri sınıflandırmanın bir diğer yolu da sentezlenme biçimlerine göre sınıflandırmaktır. Polimerizasyon pek çok farklı yöntemle gerçekleştirebilir. Bu

yöntemler genel olarak adımlı büyüme (step growth) ve zincir büyümesi (chain-growth) şeklinde ikiye ayrılabilir.

Kondenzasyon/Polikondenzasyon/çoklu katılma Adımlı büyümede iki monomer birleşerek bir oligomer oluşturur. Aynı zamanda bu oligomerler de birleşerek polimer zincirini oluşturur. Ticari olarak kullanılan polimerlerden poliüretan, poliüre, polikarbonat, polietilen tereftalat gibi polimerler adımlı büyüme mekanizmasıyla sentezlenirler.

Katılma/Zincir büyümesi tepkimesinde bir aktif merkeze (serbest radikal veya iyon) eklenen monomerler sayesinde polimer zinciri büyür. Bu tepkime karbon-karbon bağlarının uç uca eklenmesiyle oluşur. Ticari polimerlerden polietien (PE), polipropilen (PP), polivinil klrür (PVC) zincir büyümesi tepkimesiyle sentezlenir (Cowie and Arrighi 2007)

Plastik malzemeler hayatın hemen hemen her alanında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları başlıca; paketleme, yapı ve inşaat, otomotiv, elektrik-elektronik, ziraat, ev eşyaları şeklinde sıralanabilir (Anonymous 2019). Aşağıdaki şekilde kullanım alanları ve kullanım miktarları gösterilmiştir.

Plastiklerin bu kullanım alanları içerisinde çevre açısından en kaygı verici olan alan paketleme alanıdır. Zira paketleme amacıyla kullanılan polimerlerin hizmet ömrü diğer alanlara göre çok kısadır ve paketleme amacıyla kullanılan polimerler çok çeşitlidir. Paketleme amacıyla en yaygın olarak kullanılan polimer türleri: polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polietilen tereftalat (PET veya PETE) ‘dir. Bu polimerler içerisinde PET’in kullanıldığı alanlar: içecek şişelerinin üretimi, çeşitli gıdalar ambalajları; iplik, tekstil şeklinde sıralanabilir. PET’in diğer ambalaj malzemelerinden ayrılması nispeten kolaydır. Plastikten üretilmiş su, madensuyu, gazlı içecek ve benzeri birçok içecek ambalajları PET’ten üretilmektedir. Bu şişelerin gerek toplama noktaları vasıtasıyla gerekse de katı atık ayrıştırma tesislerinde diğer atıklardan ayrılması mümkündür ve bu uygulamalar yaygın olarak tercih edilmektedir. Atık PET ambalajları kolaylıkla yüksek verimle temizlemek mümkündür. İstenildiği durumlarda atık PET

şişeler tekrar gıda ambalajı olarak kullanılabilecek nitelikte tekrar temizlenebilmektedir (Welle 2016). Tek malzemeden oluşan PET ambalajlar olduğu gibi farklı malzemelerden parçalar içeren PET ambalajlar bulunmaktadır. Örneğin mevye sebze paketlemesinde kullanılan şeffaf plastik tabaklar tamamıyla PET'ten üretilirken, PET'ten üretilmiş içecek şişelerinin kapakları PP veya PE malzemeden, etiketleri ise kâğıttan veya PE malzemeden üretilmektedir. Bununla birlikte PE veya PP çeşidi içeren PET atıkları basit bir yüzdürme (sulu flotasyon) ile kolaylıkla PP ve PE'den ayrılabilir zira PET'in yoğunluğu sudan daha yüksek olduğu için PET malzemeler suyun dibine çökerken yoğunlukları suda daha düşün olan PP ve PE malzemeler su yüzeyinde kalacaktır (Dodbiba *et al.* 2002).

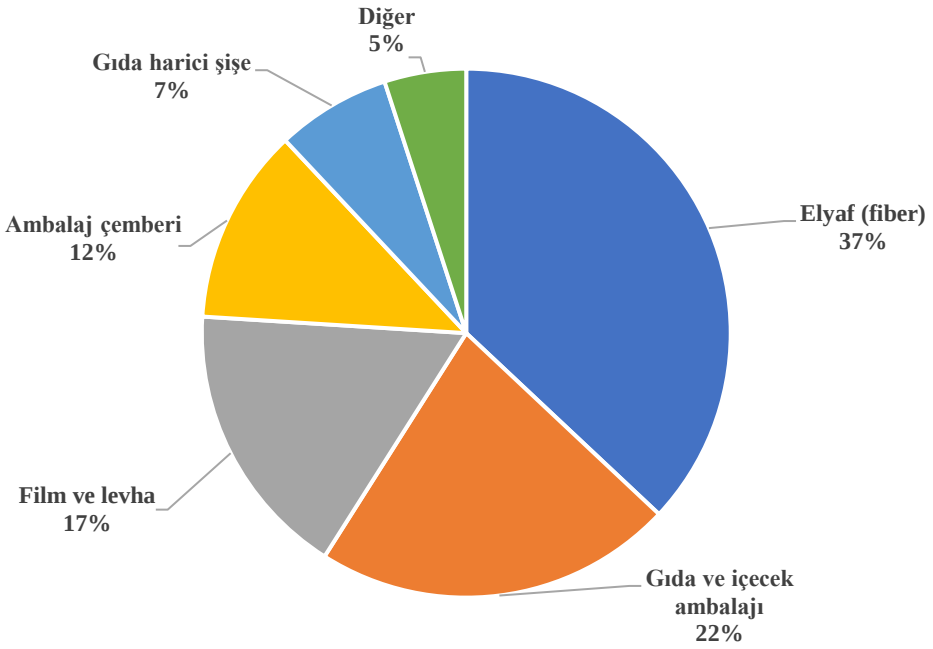
Temizlenmiş ve ayrıştırılmış atık PET malzemelerin fiziksel geri dönüşümü ile kolaylıkla PET lifi (polyester lif) elde edilebilir. PET lifi halihazırda piyasada yaygın olarak kullanılmakta ve alıcı bulabilmektedir. Bütün bunlara ek olarak kimyasal geri dönüşüm yöntemleriyle atık PET kullanarak hem farklı ürünler sentezlemek hem de PET'i oluşturan hammaddeleri sentezlemek mümkündür.

### 1.4 Plastiklerin Kullanımı ve Geri Dönüşümü

Bütün malzemeler gibi plastik malzemelerin de bir kullanım ömrü vardır. Seçilen uygulamaya göre bu kullanım ömrü önemli ölçüde farklılık gösterebilmektedir. Kullanım ömrü bittiği zaman malzemeler başka amaçlarla tekrar kullanılabilir, fiziksel veya kimyasal yöntemlerle geri dönüşüme tabii tutulabilir veya çöp depolama alanlarında muhafaza edilebilirler.

Endüstriyel makinelerde kullanılan plastiğin ortalama ömrünün 20 yıl civarında, inşaat sektöründe kullanılan plastik malzemelerin (örneğin PVC kapı, pencere, PE tesisat borusu) ortalama ömrünün 35 yıl civarında olduğu öngörülebilmektedir. Kullanım ömrünün en kısa olduğu alanın ambalaj alanı olduğu ve plastiklerin en çok kullanıldığı alanın (Anonymous 2019) (toplam üretimin yaklaşık %40'ı) ambalaj olduğu göz önüne alındığında plastik geri dönüşümünün ve özellikle de atık plastik ambalajların geri dönüşümünün ne denli öncelik arz ettiği meydana çıkar. Gıda ve içecek ambalajlarında birçok çeşit plastik kullanılmaktadır ve özellikle içecek şişelerinin üretiminde PET tercih

edilmektedir. Aşağıda verilen grafikte geri dönüşüm ile değerlendirilen atık PET'lerin kullanım alanları verilmiştir (Şekil 1.1).




**Şekil 1.1** Atık PET'lerin tekrar kullanıldığı alanlar (Carraher 2012)

Plastiklerin geridönüşümünde tercih edilebilecek birden fazla yol bulunmaktadır. Bunlar içerisinde ilk olarak atık malzemenin aynı amaçla tekrar kullanılması gelmektedir. Plastiklerin en çok kullanıldığı alanlardan birisi ambalaj malzemeleridir. Yüksek miktarlarda kullanılan ambalaj malzemeleri kullanım ömürlerinin kısa olmasından ötürü plastik atık miktarını önemli ölçüde artırmaktadır.

Geleneksel ambalajlarda (cam kavanoz, cam şişe, toprak testi) depozito/iade uygulaması çok eski zamanlardan beri uygulanmaktadır (Hopken 2017). Benzer şekilde plastik ambalajların da depozito/iade yollarıyla tekrar toplanıp kabul edilebilir ölçüde temizlendikten sonra (Sun *et al.* 2017) tekrar gıda ambalajlamada kullanılması mümkündür ve cam ambalaj örneğindeki gibi yaygın olmamakla beraber bu yaklaşım plastik ambalajlarda da halihazırda uygulanmaktadır (Chung 2019). Buna ek olarak depozitolu olmayan PET su şişelerinin tüketiciler tarafından tekrar doldurulup kullanılmasına da hazlihazırda uygulanan bir yöntemdir (Uehara *et al.* 2018).

Tekrar kullanım atık plastik sorununun çözümünde önemli bir rol oynamakla beraber tek başına yeterli bir yaklaşım olduğu söylenemez. Ambalajlar tekrar tekrar kullanılabilse de -cam ambalaj örneğinde olduğu gibi- sonunda kullanılamayacak atıklar oluşturacaklardır. Bu durumda atık plastikler başka ürünlerin yapımında malzeme olarak değerlendirilebilirler. Atık plastiklerin malzeme olarak değerlendirilmesinde iki yaklaşım mevcuttur. Birincisi malzemenin fiziksel parçalanıp temizlenip sonrasında tekrar şekillendirilmesiyle yeni ürünlerin üretilmesidir. Bu proses mekanik geri dönüşüm şeklinde adlandırılmaktadır. İkincisi ise malzemenin kimyasal bir girdi olarak değerlendirildiği kimyasal geridönüşüm prosesleridir. Kimyasal geridönüşüm proseslerinde plastikler kendilerini oluşturan monomerlere dönüştürülebildikleri gibi farklı malzemelerin sentezlenmesi amacıyla da kullanılabilmektedirler (Rahimi and García 2017).

## 1.5 Polietilen Tereftalat (PET)

Polietilen tereftalat (PET), 1941 yılında John Rex Whinfield ve James Tennant Dickson tarafından icat edilmiştir (Rex *et al.* 1949). Carothers ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla diasitlerin diollerle tepkimesiyle yüksek molekül ağırlıklı poliesterlerin üretilebileceği ortaya konulmuştu (Marvel *et al.* 1989). Ancak bu tip poliesterlerin eğrilerek lif ve iplik haline getirilebilmeleri mümkün değildi. Winfield ve Dickson; simetrik aromatik diasitlerden erime noktası yüksek, kristal yapılı ve fiber haline getirilebilen moleküller üretilebileceğini ortaya koydular. Bu tip moleküllerden en bilinenleri polietilen tereftalat ve polibütilen tereftalattır (PBT). İcat edildiği günden bugüne PET en yüksek miktarda üretilen sentetik liflerden bir tanesidir. Lif olarak kullanılmasının yanı sıra film, gıda ambalajı ve içecek ambalajı üretiminde de sıklıkla kullanılmaktadır (East 2009).

PET'in ticari olarak sentezlenmesinde iki yol tercih edilir. Bunlardan biri diasit olarak tereftalik asit (1,4-benzendikarboksilik asit) diol olarak ise etilen glikolün (1,2-etandiol veya etan-1,2-diol) kullanıldığı tepkimedir. Tepkime 240°C ile 260°C arasında katalizör varlığında gerçekleştirilir (Park and Kim 2014). Tepkime sırasında açığa çıkan su ortamdan uzaklaştırılır. Tepkime sırasında oluşan tereftalik asitin etilen glikol ile

transesterifikasyon tepkimesi sonucunda bis(hidroksietil)tereftalat (BHET) ve bu bileşiğin oluşturduğu oligomerler meydana gelir. Bu oligomerler düşük sayıda BHET'in tepkimeye girmesiyle oluşur. Tepkimenin ikinci aşamasında tekrarlanan birimi BHET olan bu oligomerler tekrarlanan birim sayısı 130-150 civarında olan uzun zincirli bir polimer olan PET'i oluşturur (Al-Sabagh *et al.* 2016).

PET'in ticari olarak sentezlenmesinde kullanılan ikinci yöntem ise tereftalik asit'in metil esteri olan dimetil tereftalat'ın etilen glikol ile tepkimeye sokulmasıdır. Dimetil tereftalat (DMT) tereftalik asitin metanol ile tepkimeye sokulmasıyla üretilir. DMT ile gerçekleştirilen BHET üretimi esnasına yan ürün olarak metanol açığa çıkar (Park ve Kim 2014).

### 1.6 PET Atıklarının Fiziksel Geri Dönüşümü

PET atıklarının değerlendilirmesinde mekanik geridönüşüm yöntemleri sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde PET atıkları toplanır, parçalanır, suyla ve çeşitli temizleyicilerle yıkanır, kurutulur ve ardından polipropilen, polietilen ve polivinil klorür gibi diğer plastiklerden ayrılır (Mancini *et al.* 2010). İşlenen malzeme içerisinde başka tip plastiklerin olması PET'in kalitesini düşüreceğinden mekanik geri dönüşüm öncesinde ayrılması son derece önemlidir (Navarro *et al.* 2008). Mekanik geri dönüşüm ile parçalanmış, temizlenmiş ve ayrılmış PET doğrudan piyasaya sürülebildiği gibi ekstrüzyon ile tekrar granül formuna getirilebilir. Bu işlemler sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar oluşabilir (Welle 2011), ve bu durum renk sararması (Edge *et al.* 1995) molekül ağırlığının düşmesi fiziksel özelliklerinin kötüleşmesi gibi durumlara yol açabilir. İkinci bir alternatif olarak işlenmiş PET atıklarından tekstil lifi (polyester lif) üretilebilmektedir (Park ve Kim 2014). Bu tip liflerin fiziksel özelliklerinin saf PET'in özellikleriyle kıyaslanabilir ölçüde olmasından ötürü bu yöntem sıklıkla tercih edilmektedir (Tapia *et al.* 2014).

## 1.7 PET Atıklarının Kimyasal Geri Dönüşümü

Atık PET'in kimyasal geri dönüşümü PET'in kimyasal madde olarak değerlendirilerek kimyasal tepkimeler ile atık PET'ten başka maddeler üretilmesi amacıyla gerçekleştirilir. Kimyasal geri dönüşüm birden fazla yöntemle yapılabilir. Bu yöntemler kısaca hidroliz, glikoliz, metanoliz, alkoliz, aminoliz, amoliz ve solvoliz şeklinde sıralanabilir (Paszun *et al.* 1997). Yöntemlerin adlandırılması PET'in depolimerizasyon tepkimelerinde kullanılan çözeltilerden gelmektedir. Örneğin hidroliz yönteminde PET'in depolimerizasyonu için su kullanılırken, metanoliz yönteminde metanol ve amoliz yönteminde amonyak çözeltisi kullanılmaktadır.

Kimyasal geri dönüşüm yöntemlerinde hidroliz, metanoliz ve glikoliz öne çıkmaktadır. Hidroliz sonucunda elde edilen tereftalik asit (TPA) ve etilen glikol (EG) PET'in sentezi sırasında kullanılan hammaddelerdir. Benzer şekilde metanoliz yöntemi sonucunda elde edilen ürünler Dimetil tereftalat (DMT) ve etilen glikoldür Aynı şekilde bu ürünler de PET sentezinde kullanılan hammaddelerdir. Glikoliz yönteminde ise depolimerizasyon sonucunda tereftalik asit'in etilen glikol esteri olan bis(hidroksietil) tereftalat ve etilen glikol elde edilir (Nikles *et al.* 2005).

Kimyasal geri dönüşüm yöntemleriyle PET'ten elde edilen ürünler kimyasal maddelerin sentezinde kullanılan ürünlerdir. Örneğin atık PET'in hidrolizi sonucunda elde edilen TPA, PET'in hammaddelerinden biri olduğundan bu madde tekrar PET üretiminde kullanılabilir. Benzer şekilde PET'in alkolizi/metanolizi ile elde edilen DMT de PET üretiminde tekrar kullanılabilir.

## 1.8 PET Atıklarının Çimento Harcında Kullanımı

Çimento harcı; su, çimento ince veya kaba agrega adı verilen öğütülmüş kum, kaya gibi maddelerin karıştırılmasıyla elde edilir. Çimento harcı hazırlandıktan sonra hidratasyon tepkimesi başlar. Çimentonun yapısında bulunan kalsiyum silikat ($Ca_3SiO_5$) suyla

ekzotermik bir tepkimeye girerek kalsiyum hidroksit ve kalsiyum silikat hidrat oluşturur (Denklem 1.1).

$Ca_3SiO_5 + 7\ H_2O \rightarrow 3\ CaO.2SiO_2\ .4H_2O + 3\ Ca(OH)_2 + 173.6$ kJ (Erk ve Bose 2018) (1.1)

Oluşan bu kalsiyum silikat hidrat (Calcium Silicate Hydrate, C-S-H) jel formunda olup kuruduğu zaman çimento harcındaki agregayı birbirine bağlayan katı forma gelir. Elde edilen bu katı karışım beton olarak isimlendirilir (Allen *et al.* 2007).

Beton inşaat sektörünün en önemli girdilerinden birisidir. Altyapı tesislerinde, sanayi yapılarında, konutlarda, yollarda köprülerde, barajlarda ve hayatın hemen her alanında beton yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Üretim miktarı açısından en çok üretilen malzemelerden birisidir ve dünyadaki toplam üretimi yılda 11 milyar tondan fazladır (Allen *et al.* 2007).

Betonun üretiminde yüksek miktarda enerji ve doğal hammaddeler kullanılmaktadır. Bu durum çimento harcında atık malzemelerin kullanımına ilginin artmasına yol açmıştır. Bina yıkım atıkları (Akhtar ve Sarmah 2018), seramik atıkları (Awoyera *et al.* 2018), taban külü (Yoon *et al.* 2019), uçucu kül (Siddique 2003) gibi inorganik atıklar çimento harcında kullanılabilmektedir. Bunlara ek olarak toplam atık miktarı içerisinde önemli bir pay tutan plastik atıklarının da çimento harcında kullanılabilmesi mümkündür (Sharma and Bansal 2016).

Plastik atıkların çimento harcında kullanılmasına yönelik çalışmaların hareket noktaları doğal agrega maddelerinin yüksek oranda kullanılması ve plastik atıklarının bertarafı/yeniden değerlendirilmesidir. Günümüzde yaygın olarak tercih edilen atık depolama işleminde plastik atıkları sıkıntılara yol açmaktadır. Plastik atıkları diğer atık türlerine kıyasla oldukça fazla hacim kaplamakta ve diğer çürüyebilen evsel/organik atıklara kıyasla da çürümeye/biyodegregasyona karşı oldukça dayanıklıdır. Atık depolama alanlarının sınırlı olması, sıfır atık politikaları, atık depolamanın sınırlanmasına yönelik uygulamalar plastik atıkların kullanılması yönünde önemli bir baskı oluşturmaktadır. Plastik atıklarının çimento harcında kullanılmasıyla hem bu atıkları için

uzun hizmet ömrüne sahip beton ürünleri üretilebilir hem doğal agregalara olan talep azaltılabilir.

Çimento harcında kullanılan plastik tipleri çeşitlilik göstermektedir. Termoplastikler içerisinde çimento harcında kullanılabilen tiplerden bazıları: PET, HDPE, LDPE, PVC, PP ve PS şeklinde sıralanabilir. Çimento harcında kullanılabilen termoset plastiklere ise melamin, poliüretan, epoksi ve doymamış poliesterler örnek verilebilir (Bahij *et al.* 2020).

Atık plastiklerin çimento harcında kullanılmasıyla taze harcın ve sertleşmiş harcın (betonun) fiziksel özellikleri geleneksel harcın özelliklerine kıyasla farklılıklar oluşur. Taze harcın önemli özellikleri işlenebilirlik ve yoğunluktur. Atık plastiklerin harca eklenmesiyle yoğunluğun düştüğü, işlenebilirliğin ise miktara bağlı olarak hemen hemen aynı kaldığı veya azalabildiği görülebilir.

### 1.9 Tereftalik Asit

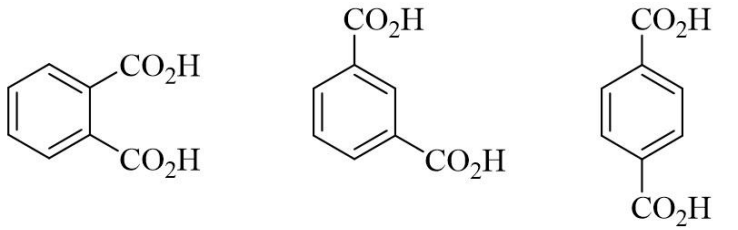
Atık PET'in hidroliz yöntemiyle parçalanması ya da diğer bir deyişle depolimerize edilmesiyle tereftalik asit üretilebilir. Tereftalik asit PET üretiminde kullanılan hammaddelerden birisidir. IUPAC isimlendirmesi 1,4-benzendikarboksilik asit olup üretimi para-ksilen'in oksidasyonu ile gerçekleştirilir. Bu oksidasyon birden fazla aşamada gerçekleşmekte en son aşamada tereftalik asit elde edilmektedir (Fadzil *et al.* 2014). Bu tepkime için gereken para-ksilen ise çoğunlukla petrolden elde dilmektedir.

Endüstriyel olarak üretilen tereftalik asitin çok büyük bir kısmı PET üretiminde kullanılır. Tereftalik asitin 1,4-bütandiol ile tepkimesiyle polibütilen tereftalat (PBT) üretilir. PET kadar yüksek miktarda üretilmemekle birlikte PBT otomotiv parçaları, su borusu, diş fırçası üretimi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Wittcoff, Reuben, and Plotkin 2012). Buna ek olarak plastikleştirici, yapıştırıcı, boya, eğitim dumanı gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (Elmas *et al.* 2016). Tereftalik asit'in 2-etil hekzanol ile tepkimesiyle bis(2-etilhekzil) tereftalat veya diğer ismiyle dioktil tereftalat üretilmektedir.

## 1.10 Dioktil Tereftalat

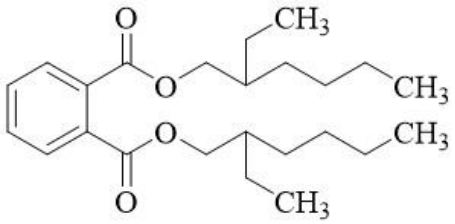
Tereftalik asit veya dimetil tereftalat kullanılarak üretilen ürünlerden bazıları atık PET'in kimyasal geri dönüşüm yoluyla değerlendirilmesiyle de üretilebilir. Bunlar içerisinde dioktil tereftalat öncelikli bir yer tutmaktadır. Dioktil tereftalat tereftalik asit veya dimetil tereftalatın 2-etil hekzanol ile tepkimesiyle üretilebildiği gibi atık PET'in 2-etil hekzanol ile tepkimesiyle de üretilebilir (Ding *et al.* 2014).

Sert yapıda bir polimer olan polivinil klorür'ün (PVC) esnek hale getirilmesinde plastikleştirici adı verilen kimyasal maddeler kullanılır. Plastikleştirici ile PVC fiziksel olarak karıştırılarak kauçuk benzeri elastik özellikte bir malzeme elde edilir. Esnek hale getirilmiş PVC'nin serum torbası, serum hortumu gibi tıbbı uygulamalarının yanı sıra (Firdovsi *et al.* 2007) elektrik kablosu, zemin döşemeleri gibi (Mersiowsky *et al.* 2001) birçok kullanım alanı mevcuttur. PVC'nin esnek hale getirilmesinde en çok kullanılan plastikleştirici türlerinden birisi ftalik asit esterleridir (Şekil 1.2).



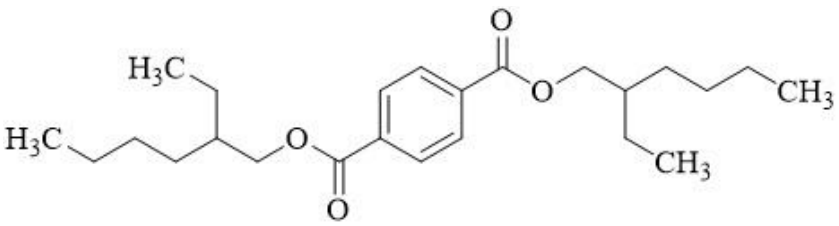

**Şekil 1.2** Ftalik asit ve esterleri (Smith and Tatchell 2016)

Bunlar esterler içerisinde en yaygın kullanılan plastikleştirici ise dioktil ftalattır (Şekil 1.3).



**Şekil 1.3** Dioktil ftalatın molekül yapısı

Ftalik asit esterlerinin insan sağlığına zararları bilinmektedir (Wilkinson ve Lamb 1999). Bundan dolayı Avrupa Birliği bu kimyasalların öncelikle çocuklar için üretilen eşyalarda (oyuncaklar, kaşıklar)(Christen 2000) sonra da bütün alanlarda kullanımını yasakladı. Bunun üzerine ftalik asit esterleriyle hemen hemen aynı özellikte ancak insan sağlığına zararlı olmayan plastikleştiriciler gündeme gelmiştir. Dioktil ftalat yerine ikame edilen en uygun plastikleştiricilerden birisi dioktil tereftalattır (Şekil 1.4).



**Şekil 1.4** Dioktil tereftalatın molekül yapısı

Bu bileşik ftalik asitin izomeri olan tereftalik asitin bir esteri olup insan sağlığına zararlı olmayan bir plastikleştiricidir. DOTP kimyasal yapı bakımından DOP'nin izomeri olmasından ötürü birçok durumda DOP'nin yerini doğrudan alabilmektedir.

### 1.11 İstatistiksel Deney Tasarımı

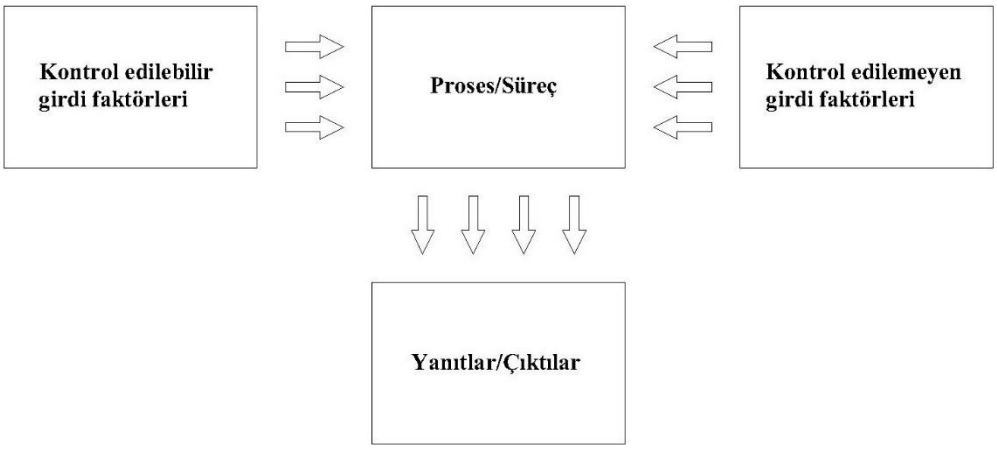
Mühendislik araştırmalarında deney üzerinde çalışılan konu hakkında gerçekçi bilgiler edinmek açısından oldukça önemlidir. Araştırma konusu üzerinde ortaya atılan hipotezlerin doğruluk ve yanlışlığının belirlenmesi, konu hakkında bir hükme varabilmek ancak elde edilen deneysel verilerin işlenmesiyle mümkündür (Hicks and Turner 1982). Çok yüksek sayıda deney yapabilmek her zaman mümkün olamayacağından deney

sayısının azaltılması ve deney sonuçlarının sistematik şekilde analizi için istatistiksel deney tasarımı yöntemleri kullanılabilir (Ludlow *et al.* 1995). Deney sayısının azaltılması deney sonuçlarında hata miktarının artması riskini de artırmaktadır. Buna karşın istatistiksel deney tasarımı yöntemlerinin kullanılmasıyla deneylerin yapımında kullanılacak düzen belirlenerek deneysel verilerden gelecek hataları azaltmak hem de deney verilerinden hareketle verilecek karardaki hata miktarını belirlemek mümkündür (Hicks and Turner 1982).

İstatistiksel deney tasarımı birbirini takip eden çeşitli adımlarda uygulanmaktadır. Aşağı kısımda bu adımların her biri ele alınmıştır.

### 1.11.1 Kontrol edilebilen ve edilemeyen değişkenler

Deney araştırılan konu ile ilgili bir problemin kontrollü şartlarda tekrarlanmasıyla yapılır. Şartların kontrollü olabilmesi için bağımlı ve bağımsız değişkenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Bağımsız değişkenler deneyde kullanıcı tarafından değiştirilebilecek değişkenleri (girdi faktörleri) ifade ederken bağımlı değişkenler deney sırasında veya sonrasında bağımsız değişkenlere bağlı olarak elde edilen değişkenleri (çıktı faktörleri/yanıtlar) ifade etmektedir (Hicks and Turner 1982). Bunlara ek olarak kullanıcı tarafından değiştirilemeyen veya değiştirilmesi son derece masraflı olan değişkenler vardır ki bunlar da kontrol edilemeyen değişkenler olarak adlandırılır (Şekil 1.5). Hava sıcaklığı kontrol edilemeyen değişkenler için iyi bir örnektir. Bir odanın içerisindeki hava sıcaklığını ayarlamak mümkün iken bir fabrikanın her köşesindeki sıcaklığı ayarlamak ya mümkün değildir veya çok masraflı olduğundan dolayı tercih edilmez. Bununla beraber hava sıcaklığının üretim sürecini hiçbir şekilde etkilemediği varsayımı da her zaman doğru bir varsayım olmaz.




**Şekil 1.5** Bir süreç üzerine etkiyen faktörler

Günlük hayattan örnek vermek gerekirse bir otomobilde gaz pedalına basma miktarı bağımsız değişken, yakıt tüketimi ise buna bağlı bir bağımlı değişkendir. Yakıt tüketimi gaz pedalına basma miktarına bağlı olmakla birlikte yalnızca ve yalnızca bu parametreye bağlı değildir. Otomobilde yakıt tüketimini etkileyen birçok değişken bulunmaktadır. (Örneğin aracın aldığı rüzgâr, lastiklerin hava basınçları, yolun eğimi) Verilerin sağlıklı bir şekilde toplanması ve değerlendirilmesi açısından değişkenlerin ve değişken aralıklarının doğru belirlenmesi son derece önemlidir. Deneysel verilerin toplanması tamamlandıktan sonra veriler istatistiki açıdan çözümlenir. İstatistiki çözümlemede test istatistikleri hesaplanır, matematiksel bir model kurulur ve bu modele ilişkin hipotezlerin doğruluk veya yanlışlığı hesaplanan test istatistikleri yardımıyla belirlenir (Hicks and Turner 1982).

### 1.11.2 Problemin tanımlanması

Deney tasarımının uygulanması birden çok adımdan oluşan bir süreçtir. Bu sürecin ilk adımı problemin net bir şekilde tanımlanarak ortaya konmasıdır. Bu adım basit gibi görünmekle beraber her şart altında basitçe halledilemeyebilir. Problemin tanımının net bir şekilde yapılabilmesi için problem etraflıca araştırılmalıdır. Araştırma sırasında probleme ilişkin bir soru listesi hazırlanabilir, söz konusu problemde fikri alınabilecek danışılabilecek taraflar varsa (Örneğin bir fabrikanın elektrik tüketiminin azaltılmasında) bu tarafların tamamıyla bilgi alıverişinde bulunularak problem hakkındaki temel

olguların zihinde olgunlaştırılabilir (Montgomery 2017). Bu yaklaşım problemin çözümü için uygulanacak diğer adımlarda son derece faydalı olacaktır. Aksi taktirde probleme etkiyen bağımsız değişkenlerin tamamı belirlenemeyebilir ve yapılan deneyler problemin çözümünde yeterli veriyi sağlamayabilir.

### 1.11.3 Değişkenlerin ve değişken aralıklarının belirlenmesi

Problem net bir şekilde ortaya konulduktan sonra bir sonraki adım bağımlı değişkenlerin tespiti ve deneylerde kullanılacak bağımsız değişkenlerin aralığının belirlenmesidir. Bağımsız değişkenler, sistem üzerindeki etkilerine göre çok az etkili değişkenler (distürbans) ve çok etkili değişkenler (tasarım değişkenleri) olarak iki kısıma ayrılır. Değişkenlerin aralıkları belirlenirken distürbans değişkenleri sabit tutulur, etkisi daha yüksek olan tasarım değişkenlerinin değerleri değiştirilir (Montgomery 2017). Bu işlemin düzenli bir şekilde yapılabilmesi için deney planı seçilen istatistiki deney tasarımına uygun olacak şekilde belirlenir.

Distürbans değişkenleri tek başlarına sistem üzerinde çok küçük etkide bulunsalar da toplamda sistem üzerinde önemli ölçüde etkiye sahip olabilirler. Distürbans değişkenleri kontrol edilebilir veya kontrol edilemez olmak üzere iki grupta toplanabilir. Distürbans değişkenlerinin kontrol edilebildiği durumda sabit tutulması tercih edilir. Eğer bu değişkenler kontrol edilemiyor buna karşın ölçülebiliyorsa sistem üzerinde oluşturdukları değişim sıklıkla varyans analizi (Analysis of variance, ANOVA) ile ortaya konulabilir (Montgomery 2017).

Sisteme etkiyen tasarım değişkenlerin ve aralıklarının tespitinin ardından bu değişkenlerin sistem üzerindeki etkisini ölçebilmek için yanıt değişkenleri belirlenmelidir. Tıpkı tasarım değişkenlerinin seçiminde olduğu gibi yanıt değişkenlerinin seçimi de deney sonucunda kullanışlı veri elde etmek açısından oldukça önemlidir. Çoğunlukla yanıt değişkenleri tektir (Montgomery 2017). Yanıt değişkeninin tek olmadığı durumda yanıt değişkenlerini istatistiksel yöntemlerle tek bir değişkene indirgeme yolu da tercih edilebilir (Şimşek *et al.* 2013).

### 1.11.4 Deney tasarımının belirlenmesi

Tasarım değişkenlerinin ve aralıklarının belirlenmesi sonrasında yanıt değişkenlerinin belirlenmesinin ardından deney tasarımı belirlenebilir. Deney tasarımının belirlenmesinde yapılacak ön denemeler son derece faydalıdır. Deney tasarımı seçiminde deney sayısı; deneylerin sırasının rastgele olup olmayacağı, tekrar deneylerinin olup olmayacağı, tekrar deneyler yapılacaksa kaç kere yapılacağı gibi hususlar ele alınır (Montgomery 2017). Deney tasarımı belirlendikten sonra deneyler belirlenen deney tasarımına uygun olacak şekilde, mümkün olduğunca yüksek hassasiyetle ve tekrar edilebilir şekilde gerçekleştirilir.

### 1.11.5 Kısmi ve tam faktöryel deney tasarımları

Mühendislik araştırmalarında birçok durumda tespit edilen bağımsız değişken/faktör sayısı birden fazladır. Bu durumda akla gelen ilk yöntem faktörlerden birisi sabit tutularak her seferinde bir tanesini değiştirmeye dayanan. (OFAT one factor at a time) tam faktöryel deney tasarımıdır.

Mümkün olan bütün kombinasyonları içeren faktöryel deney tasarımı tam faktöryel deney tasarımı olarak adlandırılırken mümkün olan kombinasyonların bir kısmının sistematik olarak elimine edilmesiyle elde edilen tasarımlara ise kısmi faktöryel veya fraksiyonel faktöryel deney tasarımı adı verilmektedir (Ferreira *et al.* 2019). Sıcaklık (10°C-50°C), tanecik boyutu (100µm-200µm) ve süre (30dk-60dk) olmak üzere 3 tane birbirinden bağımsız faktörün uygulanacağı bir reaksiyon deneyi düşünelim. Eğer bu faktörlerin her birinin 2 seviyeli olduğu düşünülürse oluşturulacak tam faktöryel deney tasarımı $2^3 = 8$ adet deney ihtiva edecektir. Böyle bir deney için Çizelge 1.2'de kodlanmış değerler ile ve Çizelge 1.3'de gerçek faktör değerleri kullanılarak hazırlanmış tam faktöryel deney tasarımı verilmiştir. Eksi işaretiyle faktörün en düşük seviyesi, artı işaretiyle ise faktörün en yüksek seviyesi gösterilmiştir.

**Çizelge 1.2** Kodlanmış değerler ile $2^3$ tam faktöryel deney tasarımı

| Deney no | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | -1 | +1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |

**Çizelge 1.3** Gerçek değerler ile $2^3$ tam faktöryel deney tasarımı

| Deney no | Sıcaklık | Tane boyutu | Süre |
|---|---|---|---|
| 1 | 10°C | 100µm | 30dk |
| 2 | 50°C | 100µm | 30dk |
| 3 | 10°C | 200µm | 30dk |
| 4 | 50°C | 200µm | 30dk |
| 5 | 10°C | 100µm | 60dk |
| 6 | 50°C | 100µm | 60dk |
| 7 | 10°C | 200µm | 60dk |
| 8 | 50°C | 200µm | 60dk |

Tam faktöryel deney tasarımı faktör sayısının ve faktörlerin seviyesinin az olduğu durumlarda kullanışlı olabilirken faktör sayısının ve faktör seviyelerinin çok olduğu durumlarda bu yöntemle çok fazla sayıda deney yapmak gerekecektir. Örneğin yukarıda verilen reaksiyon deneyinde faktör sayısını artırmadan faktör seviyelerini artıralım. Faktör seviyelerinin 3 seviye seçildiği durumda tam faktöriyel deney tasarımı için $3^3$ = 27 tane deney, faktör seviyelerinin 4 seviye seçildiği durumda ise $4^3$ = 64 tane deney yapmak gerekecektir. Deney sayısını artırmak gerek zaman gerekse de maliyet açısından her zaman mümkün olmayabilir.

Yapılacak deney sayısını azaltmak veya aynı deney sayısıyla sistem hakkında çok daha fazla bilgi edinmek için fraksiyonel deney tasarımı tercih edilebilir. Fraksiyonel deney tasarımında iki veya daha fazla faktörün belirli sayıda faktör seviyesiyle deney planları oluşturulur. Böylece tam faktöryel deney tasarımına kıyasla deney sayısı oldukça azaltılabilir. Yukarıda verilen şartlar için hazırlanan fraksiyonel faktöryel deney tasarımı

Çizelge 1.4 ve Çizelge 1.5'de verilmiştir. Tam faktöryel deney tasarımı ile kıyaslandığında aynı faktör sayısı ve aynı seviye sayısı bulunmasına rağmen deney sayısının yarı yarıya azaltılabildiği görülmektedir.

**Çizelge 1.4** Kodlanmış değerler ile $2^3$ fraksiyonel faktöryel deney tasarımı

| Deney no | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 2 |
| 2 | 2 | 2 | 1 |
| 3 | 2 | 1 | 1 |
| 4 | 2 | 2 | 2 |

**Çizelge 1.5** Gerçek değerler ile $2^3$ fraksiyonel faktöryel deney tasarımı

| Deney no | Sıcaklık | Tane boyutu | Süre |
|---|---|---|---|
| 1 | 10°C | 100µm | 60dk |
| 2 | 10°C | 200µm | 30dk |
| 3 | 50°C | 100µm | 30dk |
| 4 | 50°C | 200µm | 60dk |

Faktör sayısının ve faktör seviyelerinin artırıldığı durumda tam faktöryel deney tasarımı ile fraksiyonel deney tasarımları arasındaki deney sayısı dolayısıyla maliyet farkı daha belirgin bir şekilde görülebilir. Fraksiyonel deney tasarımları deney sayısını azaltarak maliyet avantajı sağlasa da bu tip deney tasarımlarında parametrelerin birbiri ile etkileşime girdiği durumlar tespit edilmeyebilmektedir.

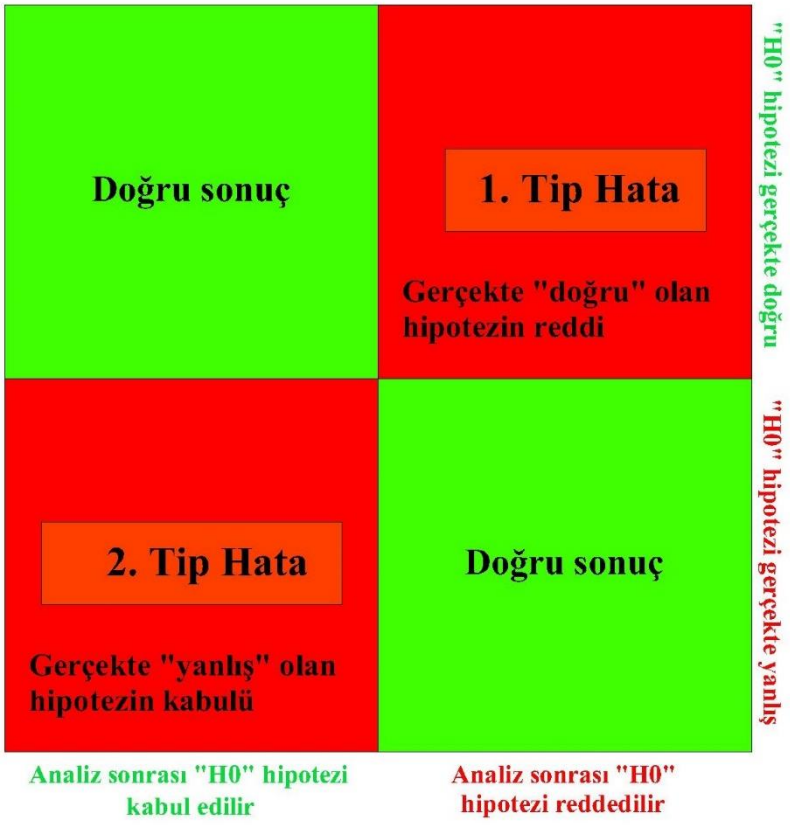
### 1.11.6 Faktörlerin etkinliği ve hipotez testi

Deney tasarımı belirlenip, tasarıma uygun olarak deneyler yapıldıktan sonra incelenen faktörlerin etkinliğinin değerlendirilmesi gerekir. Bunda ise sıklıkla hipotez testi yöntemi kullanılmaktadır. Hipotez testi ortaya konan hipotezin kabulü veya ret edilmesi esasına dayanır. Deney tasarımı özelinde bu hipotez incelenen faktörün yanıt üzerinde etkili veya etkisiz olduğunu öne süren bir varsayımdır. Kullanılan hipotez testlerinde sıfır hipotezi örnek ortalamaları arasında istatistiki bir fark bulunmadığını yani incelenen bağımsız parametrelerdeki değişimin sonuç üzerinde etkisiz olduğunu ifade eder. Alternatif hipotez

ise örnek ortalamalarının en az birinde farklılık olduğunu yani incelenen bağımsız parametrelerdeki değişimin sonuç üzerinde etkili olduğunu ifade eder. Hipotez testi sıfır hipotezinin kabulü veya kabul edilemeyeceği (alternatif hipotezin kabülü) şeklinde yürütülür. Hipotez testi 1. Tip hata oranının (α) belirlenmesi, (örneğin α=0,05 veya %5) belirlenen α değerine göre bir güven aralığının belirlenmesi, (CI=1-α=1-0,05=0,95 veya %95) ve istatistiki testlerin sonucunda hesaplanan olasılığın (p değeri) α değeri ile kıyaslanarak değerlendirilmesiyle gerçekleştirilir. Hesaplanan olasılığın α değerinden küçük olduğu durumda ($p<\alpha$ veya $p<0,05$) sıfır hipotezi kabul edilemez. Bu da incelenen faktörlerin yanıt üzerinde belirlenen aralıkta istatistiki olarak etkili olduğu şeklinde yorumlanır. (Hicks and Turner 1982).

### 1.11.7 Hipotez testlerinde 1. tip ve 2. tip hatalar

Gerek kısmi gerekse de tam faktöryel deney planları incelenen uzayın bir alt kümesi/bir örneklemi olduğundan bu deney sonuçlarına dayanılarak yapılan hipotez testleri de hatasız olmayacaktır. Bu durum doğru olan bir hipotezin reddine diğer bir deyişle "1. Tip hata" ya yol açabilir veya yanlış olan bir hipotezin kabulüne diğer bir deyişle "2. Tip hata" ya yol açabilir (Şekil 1.6).




**Şekil 1.6** 1.Tip ve 2. Tip hatalar

Literatürde 1. Tip hataların meydana gelme olasılığı α simgesiyle 2. Tip hataların oluşma olasılığı β simgesiyle gösterilmektedir. Hipotez testlerinde α değerinin çok küçük olması istenir ve teste başlamadan önce α için mümkün mertebede küçük bir değer belirlenir (örneğin %5 veya 0,05 gibi) (Hicks and Turner 1982).

### 1.12 Çok Yanıtlı İstatistiksel Analiz

Deney tasarımında bağımsız değişkenlerin kontrollü olarak değiştirilmesiyle bağımlı değişkenler üzerindeki değişimlerin tespit edilmesi ana amaçlardan birisidir. (Meyers and Guarino 2016). Uygulamada tek yanıtlı durumlarla karşılaşılabildiği gibi çok fazla sayıda girdi ve çok fazla sayıda çıktının olduğu multivariate/çok değişkenli durumlarla karşılaşmak da mümkündür. Örneğin spektroskopik analizlerde yalnızca tek bir örnek analiz edildiğinde binlerce farklı noktada veri elde edilebilmektedir. Bu verilerin bir kısmının anlamsız olduğu (örneğin sıfır olduğu) ve anlamlı olan verilerin toplanan

verilerin küçük bir kısmı olduğu düşünülse bile tek bir örnek için onlarca anlamlı veri noktası elde edilmektedir. Elde edilen bu verilerin işlenmesinde çok yanıtlı analiz yöntemleri kullanılmaktadır.

Kümeleme analizi çok yanıtlı analiz yöntemlerinden birisidir. Bu analizde veriler sahip oldukları özelliklere göre (örneğin iki boyutlu düzlemde birbirlerine olan uzaklık veya yakınlıkları) göre gruplanırlar. Elde edilen grupların birbirlerinden farklı (heterojen) olması istenirken grup içerisindeki elemanların da birbirine son derece benzer (homojen) olması istenmektedir (Hair *et al.* 2009). Aynı türe ait birbirine çok benzeyen bitkileri düşünelim. Bu bitkilerden elde edilen sap uzunluğu, yaprak uzunluğu, çiçek rengi ve benzeri veriler ile kümeleme analizi yapıldığında farklı alt türlerin ayrı kümelerde olması beklenirken aynı küme içerisindeki bitkilerin aynı alt türe ait olması beklenir.

Çok sayıdaki yanıtın daha az sayıda yanıtla ifade edilmesi için kullanılan boyut indirgeme/dimension reduction yöntemlerinden bir tanesi de temel bileşenler analizidir. Temel bileşenler analizinde (principal component analysis, PCA) çok sayıda değişken içeren bir veri seti, veri setindeki değişkenleri kullanarak hesaplanan, çok daha az sayıdaki "temel bileşen" (principal component) adı verilen değişkenler ile ifade edilir (Chatfield and Collins 1980). Bu analizde hesaplanan temel bileşenlerin veri seti içerisindeki varyansı açıklama oranına göre analiz değerlendirilir. Örneğin birinci temel bileşen (Principal Component 1, PC1) ve ikinci temel bileşenlerin (Principal Component 2, PC2) toplam varyansın %95'ini açıkladığı bir temel bileşenler modelinin esas veri setini büyük ölçüde ifade temsil söylenebilir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Literatürde atık PET'in gerek mekanik gerekse de kimyasal geri dönüşümüne ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır (Al-Sabagh *et al.* 2016, Geyer *et al.* 2016, Sinha *et al.* 2010). Bunlar içerisinde atık PET'in 2-etil hekzanol (2-etil-1-hekzanol veya izooktanol) ile depolimerizasyonuna (alkoliz) ilişkin çalışmalardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

Dupont ve arkadaşları atık PET numunelerini 220°C'de 4 ila 6 saat boyunca sitokiyometrik orandan %20 daha fazla izooktil alkol ile tepkimeye sokarak DOTP ve etilen glikol elde etmişlerdir. Elde edilen karışım suyla yıkanarak etilen glikol, tepkime sonrası kalan fazla izooktil alkol ise distilasyon ile uzaklaştırılarak DOTP ayrılmıştır. Üretilen DOTP'nin geleneksel plastikleştiricilerle hem mali hem de performans açısından rekabet edebileceğini bildirmişlerdir (Dupont and Gupta 1993).

Liu ve arkadaşları PET numunelerini 240°C ila 360°C aralığında tepkimeye sokarak DOTP ve etilen glikol elde etmişlerdir. Elde ettikleri karışımı suyla yıkayarak etilen glikol ve suda çözünebilen diğer maddeleri uzaklaştırmışlar kalan DOTP'yi silica kolondan geçirerek saflaştırmışlardır. Reaksiyon sonucunda yüksek sıcaklıklarda katalizör olmadan da transesterifikasyon tepkimesinin gerçekleştirilebileceğini gözlemlemişlerdir. 300°C'ye kadar PET'in tepkimeye grime oranı ve DOTP verimi artarken bu sıcalıktan sonra PET'in tepkimeye grime oranı çok az artarken DOTP verimi düşemeye başlamış 327°C'den sonra ise DOTP'nin bozulmasından ötürü DOTP verimi ciddi anlamda düşmüştür. Reaksiyon süresi ve İzooktil alkol/PET oranı arttıkça PET'in tepkimeye grime oranının arttığı görülmüştür (Liu *et al.* 2013).

Liu ve arkadaşları PET ile izooktil alkol ile PET'i reflux altında (170°C - 190°C) 8 saat boyunca tepkimeye sokarak DOTP üretmişlerdir. Bu tip tepkimede çoğunlukla tercih edilen Lewis asidi özelliği gösteren katalizörler yerine asidik iyonik sıvılar kullanmışlardır (1-bütil-3-metilimidazolium klorür ve heteropoliasit) böylece PET'in tepkimeye girme oranını %100 ürüne dönüşüm oranını ise %97 olarak bulmuşlardır. İyonik sıvıların bu reaksiyonda birden fazla kez özelliğini yitirmeden kullanılabildiğini rapor etmişlerdir (Liu *et al.* 2013).

Dutt ve Soni ile izooktil alkol ile PET'i reflux altında (170°C - 190°C) 10-12 saat tepkimeye sokarak DOTP üretmişlerdir. Reaksiyon süresi arttıkça dönüşümün arttığını bildirmişlerdir. Elde edilen DOTP'nin geleneksel fitalat türevi plastikleştiricilerden dioktil fitalatın yerine başarıyla kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Dutt and Soni 2013).

Chen ve arkadaşları izooktil alkol ile PET'i reflux altında (170°C - 190°C) çeşitli iyonik sıvıların katalizörlüğünde (N-metilimidazolyum, 3-kloropropen, 1-klorobütan, 1-bromobütan) reaksiyona sokarak DOTP elde etmişlerdir. Katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin artışıyla PET'in tepkimeye girme oranının ve ürüne dönüşüm oranının arttığını tespit etmişlerdir. İyonik sıvıların bu reaksiyonda birden fazla kez özelliğini yitirmeden kullanılabildiğini rapor etmişlerdir (Chen *et al.* 2014).

Ding ve arkadaşları izooktil alkol ile PET'in reaksiyon kinetiğini araştırmışlardır. 270°C ile 320°C arasında gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon hızının ve hız sabitinin artan sıcaklıkla beraber oldukça yükseldiği tespit edilmiştir. Çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında PET'den üretilen DOTP'nin TPA'ya parçalanabildiği rapor edilmiştir. Sözde-birinci mertebeden bir reaksiyon modelinin tepkimeyi açıklayabileceği bildirilmiştir (Ding *et al.* 2014).

Zhou ve arkadaşları izooktil alkol ile PET'in 150°C ile 185°C arasında reflux altında 20 dakika ila 180 dakika süreyle çeşitli katalizörlerle (çinko asetat, kolat asetat, demir klorür, tetrabütil titanat) ve kolin klorür esaslı derin ötektik çözücü katalizörlüğünde tepkimeye sokarak DOTP üretmişlerdir. Sıcaklık ve sürenin en etkili reaksiyon parametreleri olduğunu göstermişlerdir. Ürettikleri katalizörün DOTP sentezinde başarıyla kullanılabildiğini rapor etmişlerdir (Zhou *et al.* 2019).

Diğer plastik çeşitleri gibi PET'in de ambalaj malzemesi olarak hizmet ömrü oldukça kısadır. Dolayısıyla atık PET'in beton gibi hizmet ömrü uzun malzemelerin üretiminde kullanmak atık PET'in bertarafı için kayda değer bir alternatif oluşturmaktadır. Atık çimento harcının içine PET karıştırıldığında bir kompozit yapı meydana gelir. Bu şekilde elde edilen beton kompoziti, PET içermeyen betona kıyasla sahip olduğu yüksek ısı kapasitesi, düşük termal iletkenliği, yüksek yıpranma direnci ve yüksek ultrasonik ses

hızı gibi fiziksel özelliklerinden dolayı tercih edilebilir bir alternatif oluşturmaktadır. Atık PET'in geleneksel mineral agrega yerine kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Bunlardan bazıları şöyle özetlenebilir:

Rahmani ve arkadaşları çimento harcına ince agrega yerine %15 oranında atık PET kullanmışlar ve PET katkılı betonunun 0,54 su-çimento oranı için çökme yayılma değerini 5 cm, 28 günlük basınç dayanımını 38,52 MPa, elastisite modülünü ise 26 GPa olarak bulmuşlardır (Rahmani *et al.* 2013).

Akçaözoğlu ve arkadaşları ince agrega yerine %60 oranında atık PET kullanmışlardır. Çalışmalarında, PET katkılı betonun çökme değerini 12 cm, 28 günlük basınç dayanımını 9,5 MPa, termal iletkenliği 0,3924 W/m.K, 28 günlük ultrasonik ses hızını ise 2,44 km/s olarak bulmuşlardır (Akçaözoğlu and Atiş 2013).

Saikia ve de Brito ince agrega yerine %15 oranında atık toz PET kullanmışlardır. Çalışmalarında, yarmada çekme mukavemetini 3 MPa, 28 günlük basınç dayanımını 30 MPa olarak belirlemişlerdir (Mancini *et al.* 2010).

Sadrmomtazi ve arkadaşları puzzolanik malzemelerle birlikte ince agrega yerine %15 oranında atık PET kullanmışlardır. Silis dumanı, uçucu kül ve atık PET içeren betonun yarmada çekme dayanımını 3,9-4,1 MPa, elektrik direncini yaklaşık 34000 ohm-cm olarak belirlemişlerdir. Silis dumanı ve uçucu külü miktarının elektrik direncini artırmak için en etkili faktörler olduğuna karar vermişlerdir (Sadrmomtazi *et al.* 2016).

İslam ve arkadaşları kaba agrega yerine %50 oranında atık PET'i kullanmışlar, 0,52 su çimento oranı için 28 günlük basınç dayanımını 18 MPa ve çökme yayılma değerinin ise 8 cm olarak bulmuşlardır (Islam *et al.* 2016).

# 3. MATERYAL VE METOT

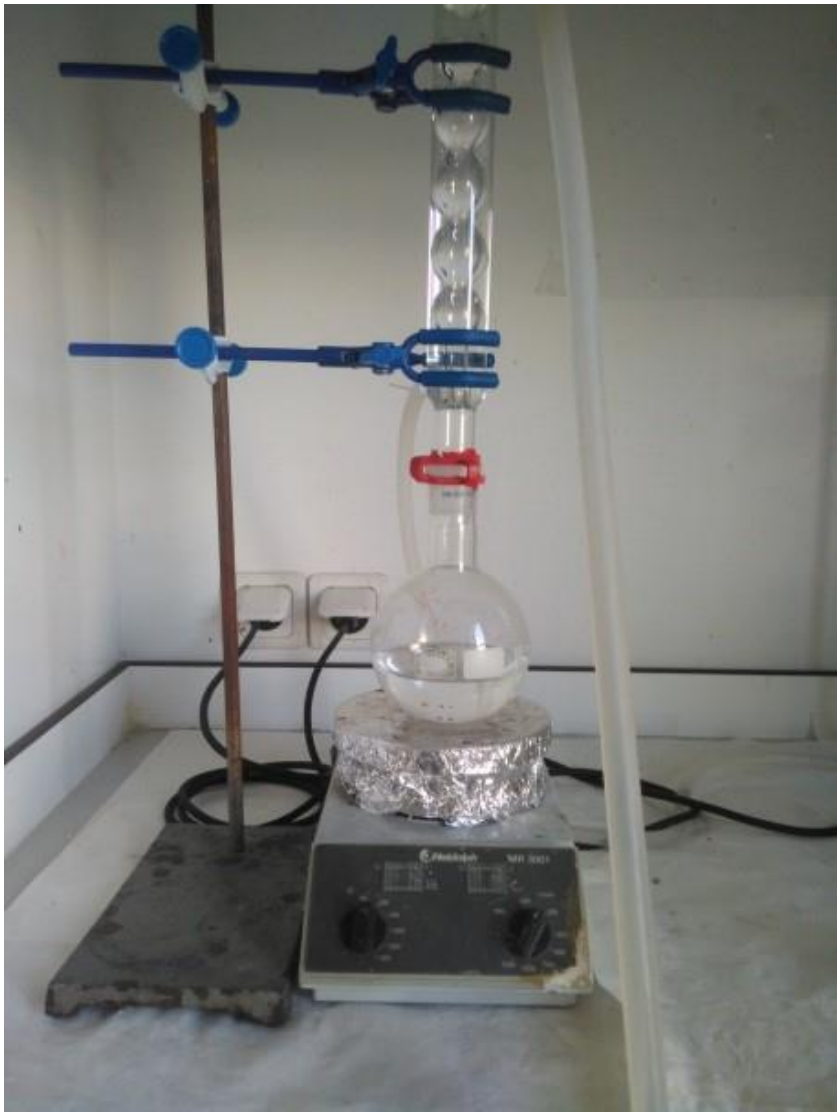
## 3.1 Materyal

Bu çalışma kapsamında atık PET ve izooktil alkol kullanılarak DOTP sentezlenmiştir. Tepkimelerde kullanılan atık PET atık şişelerin kesilerek parçalanmasıyla elde dilmiştir. Parçalanmış ve yıkanmış PET parçacıkları ile yaklaşık 3mm x 3mm boyutlarında ince ve kalın parçaların karışımından oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan atık PET Şekil 3.1'de görülebilir.



**Şekil 3.1** Deneylerde kullanılan atık PET

Reaktant olarak 2-etil hekzanol (≥%99,6 Sigma-Aldrich), katalizör olarak ise çinko asetat dihidrat (≥%99 Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Atmosferik reaksiyon borosilikat camdan mamül balon tipi reaktörde refluks altında gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Deneyde kullanılan cam reaktör düzeneği aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2** Cam reaktör düzeneği

Yüksek basınçlı reaksiyonlar ise 316 tipi paslanmaz çelikten mamul otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ısıtılması silindirik ceket tipi ısıtıcı ile sağlanmış, karıştırma hızının ve reaktör içi sıcaklığın kontrolü PID kontrolörler ile gerçekleştirilmiştir.

Kıyaslama amacıyla Meltem Kimya Ltd. Şti'nden ticari kalitede DOTP tedarik edilmiştir. Tedarik edilen DOTP'nin şirket tarafından verilen özellikleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.1) verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Ticari DOTP'nin özellikleri

| **Özellikler** | **DOTP** |
|---|---|
| Kimyasal tanımı | TPA ester esaslı PVC akışkanlaştırıcısı |
| Rengi | Amber rengi |
| Fiziksel hali | Sıvı |
| Özgül ağırlığı (kg/L) | 0,997 |
| Vizkozitesi (mPa.s, 20ºC) | 115 (±30) |
| Refraktif indeksi (20ºC) | 1,4925 (±0,005) |

Çalışmada çimento kompozitlerinin hazırlanması amacıyla; TS EN 197-1 (2012) standardına uygun, CEM I 32,5 R portland çimentosu kullanılmıştır. Kullanılan CEM I 32,5 R çimentosuna ait kimyasal özelliklerini içeren analiz raporu aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.2) gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2** Çalışmalarda kullanılan çimentonun kimyasal bileşimi

| **Kimyasal analiz** | **CEM I 32,5 R (%)** |
|---|---|
| CaO | 49,7 |
| $SiO_2$ | 30,0 |
| $Al_2O_3$ | 8,2 |
| $Fe_2O_3$ | 2,8 |
| $SO_3$ | 2,1 |
| MgO | 1,75 |
| Kızdırma kaybı (Uçucu bileşenler) | 3,4 |

Hazırlanan çimento kompozitlerinin daha rahat kalıplara dökülebilmesi için BASF firmasından alınan polikarboksilik eter bazlı süper akışkanlaştırıcı Masterglenium 150 kullanılmıştır. Kullanılan süper-akışkanlaştırıcının (süperplastikleştirici) teknik özellikleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.3) verilmiştir.

**Çizelge 3.3** Süper plastikleştiricilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

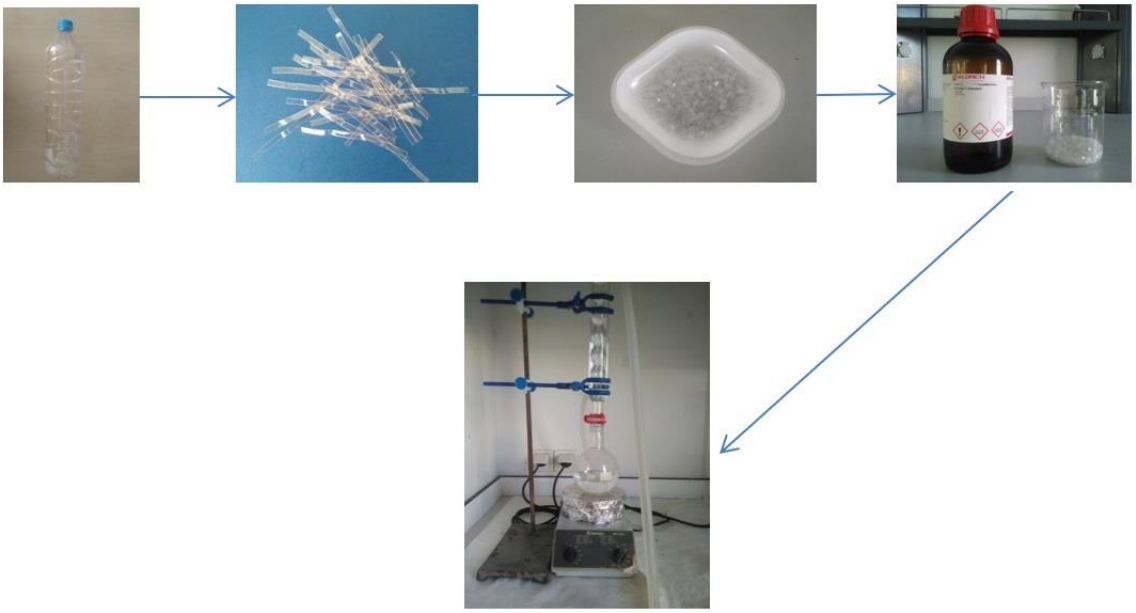
| **Özellikler** | **Süper-Plastikleştirici** |
|---|---|
| Kimyasal tanımı | Polikarboksilik eter esaslı polimer |
| Renk | Açık Kahverengi |
| Özgül ağırlık (kg/L) | 1,059-1,099 |
| Klorür içeriği (%) | < 0,1 |
| Alkali içeriği (%) | < 3 |
| Hal | Sıvı |

TS EN 1008 (2003) standardına göre çimento harcı yapımında içme suyu kullanılabileceği belirtilmiştir. Bundan dolayı çimento harcı yapımında karma suyu, kür suyu ve yıkama suyu olarak kullanılan sular şehir şebekesinden alınmıştır.

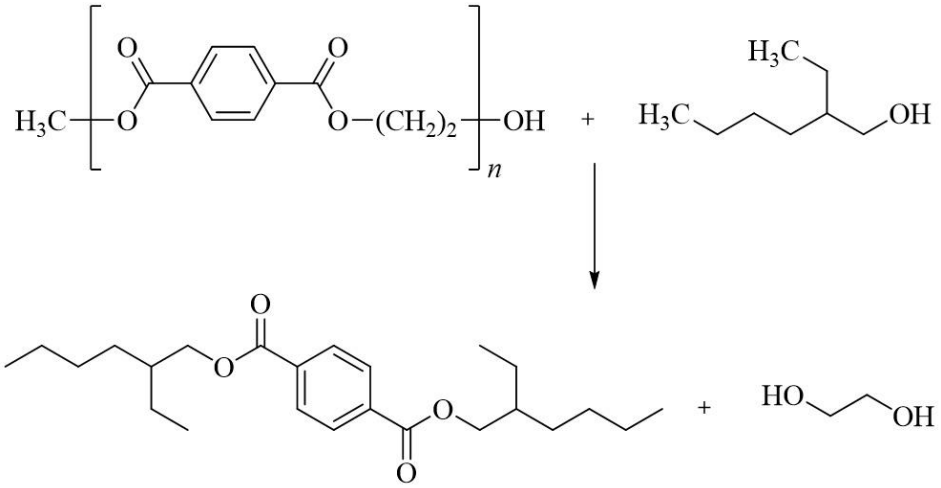
Kimyasal direnç çalışması için kullanılan asitler: sülfürik asit (%98), hidroklorik asit (%37), nitrik asittir (%65) ve Merck'ten temin edilmiştir. Susuz sodyum sülfat (extra pure) Tekkim Kimya Sanayi Ltd. Şti'nden temin edilmiş, sodyum klorür kaynağı olarak ise Çankırı bölgesinden alınan öğütülmüş kaya tuzu kullanılmıştır.

## 3.2 Metot

Bu çalışma kapsamında atık PET'in 2-etil hekzanol ile tepkimeye sokularak atık PET'ten DOTP üretilmiştir. Tepkime sonucunda elde edilen karışım 2-etil hekzanol, etilen glikol ve DOTP karışımıdır. Deney prosedürü (Şekil 3.3) ve tepkimenin şematik gösterimi (Şekil 3.4) aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



**Şekil 3.3** Tepkime prosedürü



**Şekil 3.4** PET 2-EH tepkimesinin şematik gösterimi

Etilen glikol ve suda çözünebilen diğer bileşiklerin ayrılması için elde edilen sıvı karışım saf su ile sıvı-sıvı ekstraksiyona (yıkamaya) tabii tutularak suda çözünebilen safsızlıklar karışımdan uzaklaştırılmıştır. Ekstraksiyon sonrasında karışımın üst fazı (organik faz) esas itibariyle 2-etil hekzanol ve DOTP karışımı haline getirilmiştir. DOTP'nin kaynama noktasının (400°C) 2-etil hekzanol'ün kaynama noktasına (183-186°C) kıyasla son derece yüksek olmasından dolayı karışım vakumlu distilasyon ile DOTP karışımdan kolayca ayrılabilmektedir.

DOTP sentezi iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Birinci kısımda tepkimeler atmosferik cam reaktörde ve ikinci kısımda ise tepkimeler basınçlı (otoklav) reaktörde gerçekleştirilmiştir. Atmosferik reaktörde sıcaklık maddelerin kaynama noktası ile sınırlıyken basınçlı reaktörde yüksek basıncın etkisiyle atmosferik kaynama noktasından çok daha yüksek sıcaklıklarda tepkimeler gerçekleştirilebilmiştir. Bütün sentez çalışmalarında deneysel tasarım yöntemleri ile elde edilen deney planları uygulanmıştır.

### 3.2.1 Atmosferik reaktör ile yapılan DOTP sentezi

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışma (Chen *et al.* 2014) esas alınarak tasarlanan deneme çalışması cam reaktörde atmosferik basınçta atık PET'in 2-EH ile çinko asetat dihidrat (Scharlau, en az %99 saflıkta) katalizörlüğünde tepkimeye sokulması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Tepkime geri soğutucu/reflux altında atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Tepkime PET parçacıkları tamamen kaybolana kadar 12 saat boyunca devam ettirilmiştir. PET miktarı 3-4 gram arası, 2-EH miktarı PET miktarının 4 katı katalizör miktarı PET miktarının %1'i kadardır. Deney tasarımı kodlanmış değerler (Çizelge 3.4) ve gerçek değerler ile (Çizelge 3.5) aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelgede eksi işareti ile gösterilen değerler faktördeki düşük seviyeyi, artı işareti ile gösterilen değerler ise faktördeki yüksek seviyeyi ifade etmektedir. İstatistiki tutarlılığı artırmak için her bir deney en az bir kez tekrar edilmiştir.

**Çizelge 3.4** Kodlanmış değerler ile deney tasarımı

| Deney No | Faktörler | | |
|---|---|---|---|
| | A | B | C |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | -1 | +1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |

**Çizelge 3.5** Gerçek değerler ile deney tasarımı

| Deney No | Faktörler | | |
|---|---|---|---|
| | PET miktarı (g) | Çinko asetat miktarı (g) | İzooktil alkol miktarı (g) |
| 1 | 3 | 0,03 | 12 |
| 2 | 4 | 0,03 | 12 |
| 3 | 3 | 0,04 | 12 |
| 4 | 4 | 0,04 | 12 |
| 5 | 3 | 0,03 | 16 |
| 6 | 4 | 0,03 | 16 |
| 7 | 3 | 0,04 | 16 |
| 8 | 4 | 0,04 | 16 |

### 3.2.2 Otoklav reaktör ile yapılan DOTP sentezi

Otoklav (Yüksek basınçlı) reaktörle yapılan DOTP sentezinde öncelikle deneme çalaışması gerçekleştirilmiştir. Deneme çalışmasında 150°C ve 175°C'de ve 30-45 dk aralığında PET'ten DOTP sentezi gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler Parr 4584 basınçlı (otoklav) reaktörde gerçekleştirilmiştir, Deneylerde 85g 2EH, 21,25g PET, 0,2125g katalizör (çinko asetat dihidrat, Scharlau, en az %99 saflıkta) kullanılmış, karıştırma hızı 300 devir/dk'da sabit tutulmuştur. Deney tasarımı aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.6) verilmiştir.

**Çizelge 3.6** Deneme çalışması için deney planı

| Deney No | Sıcaklık (°C) | Süre (dk) |
|---|---|---|
| 1 | 150 | 30 |
| 2 | 150 | 45 |
| 3 | 175 | 30 |
| 4 | 175 | 45 |

Deneme çalışmalarının ardından daha yüksek sıcaklıkta DOTP sentezi yapılmıştır. Atmosferik reaktörde basıncın atmosfer basıncıyla sınırlıdır. Bu durum tepkime sıcaklığını 2-etil hekzanolün kaynama noktası (183°C -186°C) ile sınırlamaktadır ve dolayısıyla tepkime oldukça yavaş ilerlemektedir. Daha kısa sürede DOTP sentezi için tepkimenin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Liu *et al.* 2013). Bunun için tepkime sıcaklıkları atmosferik reaksiyon ve deneme çalışmalarından daha yüksekte (200°C -250°C arası) belirlenmiştir.

Buradan hareketle basınçlı reaktör ile PET'ten DOTP sentezi 200°C, 225 °C ve 250 °C'de 15-45dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler Parr 4584 basınçlı (otoklav) reaktörde gerçekleştirilmiştir, Deneylerde 85g 2EH, 21,25g PET, 0,2125g katalizör (çinko asetat dihidrat, Scharlau, en az %99 saflıkta) kullanılmış, karıştırma hızı 300 devir/dk'da sabit tutulmuştur. Sıcaklık ve karıştırma hızının kontrolü PID kontrolör ile

yapılmıştır. Deney tasarımı kodlanmış (Çizelge 3.7) ve gerçek değerler ile (Çizelge 3.8) aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelgede eksi işareti ile gösterilen değerler faktördeki düşük seviyeyi, artı işareti ile gösterilen değerler ise faktördeki yüksek seviyeyi ifade etmektedir. İstatistiki tutarlılığı artırmak için her bir deney en az bir kez tekrar edilmiştir.

**Çizelge 3.7** Kodlanmış değerler ile deney tasarımı

| Deney No | Faktörler | |
|---|---|---|
| | A | B |
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | 0 |
| 3 | -1 | +1 |
| 4 | 0 | -1 |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | 0 | +1 |
| 7 | +1 | -1 |
| 8 | +1 | 0 |
| 9 | +1 | +1 |

**Çizelge 3.8** Gerçek değerler ile deney tasarımı

| Deney No | Faktörler | |
|---|---|---|
| | Sıcaklık (°C) | Süre (dk) |
| 1 | 200 | 15 |
| 2 | 200 | 30 |
| 3 | 200 | 45 |
| 4 | 225 | 15 |
| 5 | 225 | 30 |
| 6 | 225 | 45 |
| 7 | 250 | 15 |
| 8 | 250 | 30 |
| 9 | 250 | 45 |

### 3.2.3 Otoklav reaktör ile yapılan TPA sentezi

DOTP senteziyle kıyaslama yapmak amacıyla atık PET basınçlı reaktörde saf su ile 200°C, 225°C ve 250°C sıcaklıklarda çinko asetat dihidrat katalizörlüğünde tepkimeye sokularak depolimerize edilmiş ve tereftalik asit (TPA) üretilmiştir.

Yukarıda da açıklandığı gibi PET çoğunlukla etilen glikol ile tereftalik asitin tepkimesiyle üretilmektedir (Al-Sabagh *et al.* 2016).

Atık PET'in su ile depolimerize edilmesi PET sentezi tepkimesinin tam tersidir. Bu süreçte atık PET uygun bir katalizör eşliğinde yüksek sıcaklıklarda PET ile tepkimeye sokulur. Tepkime sonucunda TPA ve etilen glikol elde edilir (Liu and Pan 2012).

Tepkimenin tam verimle gerçekleşmediği durumda PET'in tamamı tepkimeye girerek TPA'ya dönüşmediği için reaksiyon bitiminde elde edilen ürünler PET ve TPA karışımı olacaktır. Bu durumda PET ve TPA'yı birbirinden fiziksel yöntemlerle ayırmak zor olacağından TPA uygun bir kuvvetli baz olan sodyum hidroksit ile tepkimeye sokularak tereftalik asitin sodyum tuzu olan sodyum tereftalat elde edilir. Suda çözünmeyen TPA'nın aksine sodyum tereftalat suda çözünebilmektedir. Böylece basit bir filtrasyon ile tepkimeye girmeyen PET sıvı fazdan ayrılır, sonrasında berrak sıvı faz hidroklorik

asitle pH 2'ye kadar asitlendirilerek sodyum tereftalat tekrar tereftalik asite ve sodyum klorüre çevrilir. Tepkime sonucunda oluşan sodyum klorür suda son derece iyi çözündüğü için filtrasyon yardımıyla sıvı fazdan ayrılan TPA saf su ile yıkanarak başta sodyum klorür ve etilen glikol olmak üzere suda çözünen safsızlıklardan arındırılır. Bu süreç PET'in alkali hidrolizindeki sürece oldukça benzerdir (Al-Sabagh *et al.* 2016).

PET'in hidrolizi ile TPA sentezi Parr 4584 basınçlı (otoklav) reaktörde 200°C -250°C sıcaklık aralığında ve 15-60dk süre aralığında gerçekleştirilmiştir. Hidroliz için gereken saf su Merck Elix Type 2 Pure Water ile üretilmiştir. Üretilen saf suyun iletkenliği en fazla 9 µS/cm'dir, Katalizör olarak Scharlau Çinko Asetat Dihidrat (%99) kullanılmıştır.

Deneylerde 500g su, 6,000g PET, 0,060-0,120g aralığında katalizör (çinko asetat dihidrat, Scharlau, en az %99 saflıkta) kullanılmış, karıştırma hızı 300 devir/dk'da sabit tutulmuştur. Sıcaklık ve karıştırma hızının kontrolü PID kontrolör ile yapılmıştır. Deney tasarımı kodlanmış değerler (Çizelge 3.9) ve gerçek değerler ile (Çizelge 3.10) aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelgede eksi işareti ile gösterilen değerler faktördeki düşük seviyeyi, artı işareti ile gösterilen değerler ise faktördeki yüksek seviyeyi ifade etmektedir. İstatistiki tutarlılığı artırmak için her bir deney en az bir kez tekrar edilmiştir.

**Çizelge 3.9** Kodlanmış değerler ile deney tasarımı

| Deney No | Faktörler | | |
|---|---|---|---|
| | A | B | C |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | -1 | +1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | -1 | +1 | +1 |
| 5 | +1 | -1 | -1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | +1 | +1 | -1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |

**Çizelge 3.10** Gerçek değerler ile deney tasarımı

| Deney No | Faktörler | | |
|---|---|---|---|
| | Sıcaklık (°C) | Süre | Katalizör (g) |
| 1 | 200 | 15 | 0,06 |
| 2 | 200 | 15 | 0,12 |
| 3 | 200 | 60 | 0,06 |
| 4 | 200 | 60 | 0,12 |
| 5 | 250 | 15 | 0,06 |
| 6 | 250 | 15 | 0,12 |
| 7 | 250 | 60 | 0,06 |
| 8 | 250 | 60 | 0,12 |

### 3.2.4 Sentezlenen maddeler ile çimento kompoziti üretimi

Çimento harçları harcı oluşturan çimento, su, süperakışkanlaştırıcı ve sentezlenen DOTP'nin 10 Litrelik pan tipi mikserde 120 saniye süre karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Karışım hazırlamak üzere 500 g su, 350-400 g arasında çimento, çimento miktarının %10-20'si kadar DOTP ve çimento miktarının %0,5-0,8'i kadar süper plastikleştirici kullanılmıştır. Karışımın hazırlanmasında kullanılan kodlanmış ve gerçek değerler ile hazırlanan $2^3$ kısmi faktöryel

deney planları kodlanmış (Çizelge 3.11) ve gerçek değerler ile (Çizelge 3.12) aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 3.11** Harç hazırlamada kullanılan deney tasarımı

| Deney No: | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | -1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 |

**Çizelge 3.12** Gerçek değerler ile deney tasarımı

| Deney No: | Çimento Miktarı (g) | DOTP Miktarı (%) | Süperplastikleştici Miktarı (%) |
|---|---|---|---|
| 1 | 350 | 10 | 0,5 |
| 2 | 350 | 20 | 0,8 |
| 3 | 400 | 10 | 0,8 |
| 4 | 400 | 20 | 0,5 |

Hazırlanan DOTP katkılı kompozitlerle kıyaslamak üzere TPA katkılı çimento kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan deney planı (Çizelge 3.13) aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 3.13** TPA kompozitleri için deney planı

| Deney No: | Çimento Miktarı (g) | TPA Miktarı (%) | Süperplastikleştici Miktarı (%) |
|---|---|---|---|
| 1 | 350 | 5 | 0,5 |
| 2 | 350 | 10 | 0,5 |
| 3 | 350 | 15 | 0,5 |
| 4 | 350 | 20 | 0,5 |

Karışım hazırlanmasında ilk önce karıştırıcıya çimento, su ve sentezlenen malzemeler katılmıştır. Suyun 2/3'ü ile bu karışım karıştırılmış ve ön karışım elde edilmiştir. Daha sonra bu ön karışıma suyun geri kalanı ile süperplastikleştici/süperakışkanlaştırıcı eklenmiştir. Karışım işlemi sonucunda elde edilen harç aşağıdaki şekilde (Şekil 3.5) gösterilmiştir.



**Şekil 3.5** Çimento harcının hazırlanması

Üretilen çimento harçları 5cm x 5cm x 5cm ölçülerindeki beton kalıplara dökülmüş, lastik çekiçle harcın kalıplara boşluk kalmadan yerleşmesi sağlanmıştır. Kalıplara dökülen harçlar 24 saat boyunca kalıp içerisinde bekletilerek betonun priz alması/sertleşmesi sağlanmış, beton tamamen sertleştikten sonra kalıplardan çıkarılarak tartılmış sonrasında

ise ağzı kapaklı plastik havuzlara yerleştirilmiştir. Kürleme havuzları aşağıdaki şekilde (Şekil 3.6) gösterilmiştir.



**Şekil 3.6** Kürleme havuzları

Referans olarak kullanılan beton numunelerinde kürleme işlemi suyla gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak hazırlanan beton numunelerinin tuz ve aside maruziyeti sonucunda oluşan değişiklikleri gözlemlemek amacıyla numuneler belirlenen deney tasarımına uygun olarak asit ve tuz çözeltilerini barındıran ağzı kapaklı plastik havuzlarda 7 gün ve 28 gün süreyle bekletilmiştir. Sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit (pH =2) ve tuz çözeltisi (sodyum sülfat %10) içeren bekletme havuzları aşağıdaki şekilde (Şekil 3.7) verilmiştir.



**Şekil 3.7** Asit ve tuz çözeltileri içeren bekletme havuzları

Kürleme öncesinde ve sonrasında numunelerin ağırlıkları tartılarak kürleme işleme sırasında oluşan kütle değişimi yüzde cinsinden hesaplanmıştır.

Kullanılan asit türleri sırasıyla sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asittir. Su ile doldurulan (2 litre) ağzı kapaklı plastik havuzlara kullanılacak asit damlatılıp iyice karıştırılarak belirlenen pH seviyesine (pH=2) ulaşıldıktan sonra beton numuneleri havuzlara konulmuştur. İlk 2 gün 4 saatte bir sonrasında her 2 günde bir pH seviyesi kontrol edilmiş, pH artması durumunda kullanılan asit damlatıp karıştırılarak çözelti belirlenen pH seviyesine tekrar getirilmiştir. Tuz çözeltilerinin hazırlanmasında ise belirlenen oranlarda (%10) kullanılacak tuz cinsi (susuz sodyum sülfat) tartılmış ve 2 litre su içeren ağzı kapaklı plastik havuzlara konularak iyice karıştırılmıştır. Bütün havuzlarda buharlaşma yoluyla azalan su havuzlara saf su eklenerek sıvı seviyesi bekletme süresi boyunca sabit tutulmuştur. Bekletme süreleri sonunda havuzdan çıkarılan numuneler 72 saat boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Ortam şartlarında tamamen kurutulan numunelerde kalan nemi uzaklaştırmak için numuneler etüvde kurutulmuştur. Etüvde kurutulan numuneler aşağıdaki şekilde (Şekil 3.8) gösterilmiştir.



**Şekil 3.8** Etüvde kurutulan numuneler

# 4. BULGULAR

Bu kısımda öncelikle atmosferik cam reaktörde ve basınçlı reaktörde gerçekleştirilen DOTP ve TPA sentezinin sonuçları ayrıca sentezlenen malzemeler ile üretilen kompozitlerden elde edilen bulgular sunulacaktır.

## 4.1 Atmosferik Reaktör ile DOTP Sentezinin Bulguları

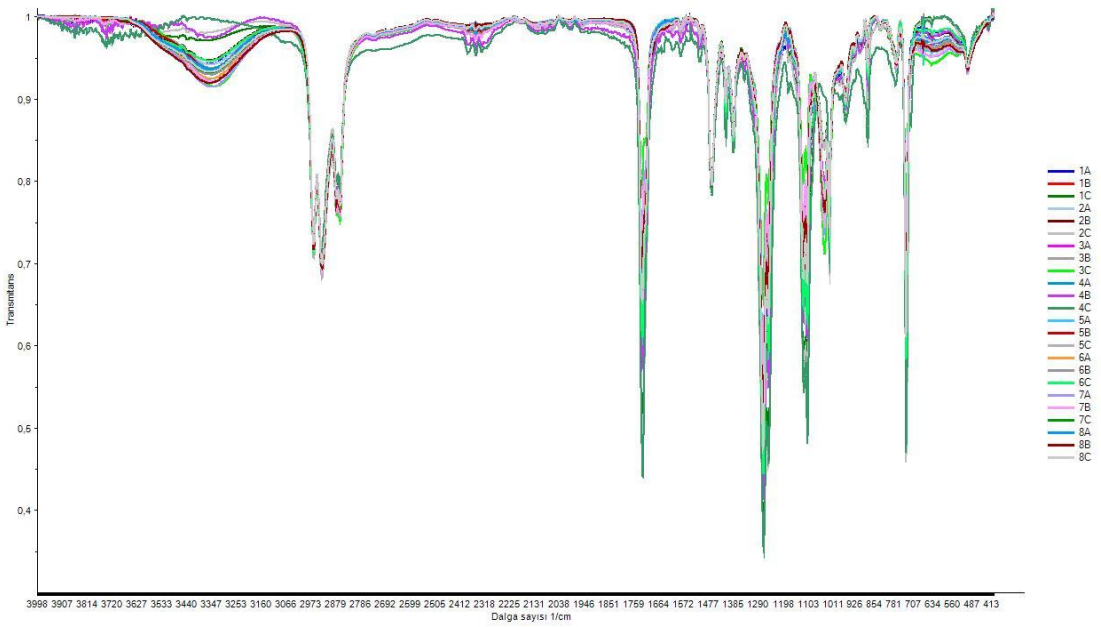
Atmosferik reaktör düzeneğinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda DOTP, 2-EH karışımları elde edilmiş, elde edilen bu karışımların refraktif indeks, pH ve viskozite değerleri ölçülmüştür. Deney tasarımı ve deneysel bulgular aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.1) verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Atmosferik reaktör ile yapılan çalışmanın bulguları

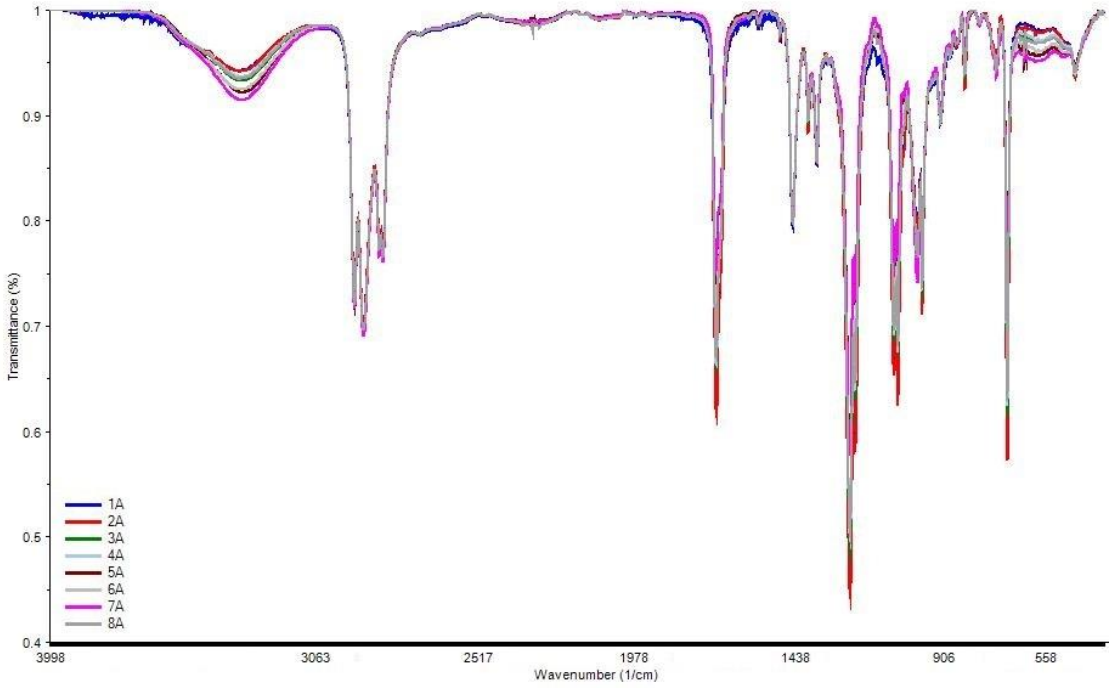
| No | Deney tasarımı | | | Deneysel bulgular | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | PET miktarı (g) | Çinko asetat miktarı (g) | İzooktil alkol miktarı (g) | Refraktif indeks | pH | Viskozite (mPas) |
| 1A | 3 | 0,03 | 12 | 1,459 | 5,40 | 46 |
| 2A | 4 | 0,03 | 12 | 1,462 | 5,65 | 49 |
| 3A | 3 | 0,04 | 12 | 1,457 | 4,70 | 47 |
| 4A | 4 | 0,04 | 12 | 1,456 | 5,28 | 57 |
| 5A | 3 | 0,03 | 16 | 1,449 | 5,33 | 42 |
| 6A | 4 | 0,03 | 16 | 1,454 | 4,55 | 46 |
| 7A | 3 | 0,04 | 16 | 1,449 | 4,30 | 40 |
| 8A | 4 | 0,04 | 16 | 1,454 | 5,27 | 46 |
| 1B | 3 | 0,03 | 12 | 1,455 | 4,92 | 47 |
| 2B | 4 | 0,03 | 12 | 1,462 | 4,65 | 48,5 |
| 3B | 3 | 0,04 | 12 | 1,455 | 4,68 | 47,5 |
| 4B | 4 | 0,04 | 12 | 1,464 | 4,43 | 56 |
| 5B | 3 | 0,03 | 16 | 1,450 | 5,57 | 42 |
| 6B | 4 | 0,03 | 16 | 1,454 | 4,55 | 45 |
| 7B | 3 | 0,04 | 16 | 1,449 | 4,25 | 41 |
| 8B | 4 | 0,04 | 16 | 1,454 | 4,74 | 46 |
| 1C | 3 | 0,03 | 12 | 1,473 | 5,23 | 46,5 |
| 2C | 4 | 0,03 | 12 | 1,477 | 5,15 | 48 |
| 3C | 3 | 0,04 | 12 | 1,445 | 5,20 | 47 |
| 4C | 4 | 0,04 | 12 | 1,476 | 5,34 | 56,5 |
| 5C | 3 | 0,03 | 16 | 1,452 | 5,22 | 42 |
| 6C | 4 | 0,03 | 16 | 1,460 | 5,17 | 45,5 |
| 7C | 3 | 0,04 | 16 | 1,455 | 4,88 | 41 |
| 8C | 4 | 0,04 | 16 | 1,456 | 5,16 | 46 |

Reaksiyon sonucu elde edilen karışımların kimyasal içeriğinin belirlenmesi için karışımlara FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ve NMR (Nuclear Magnetic Resonance) analizleri uygulanmıştır.

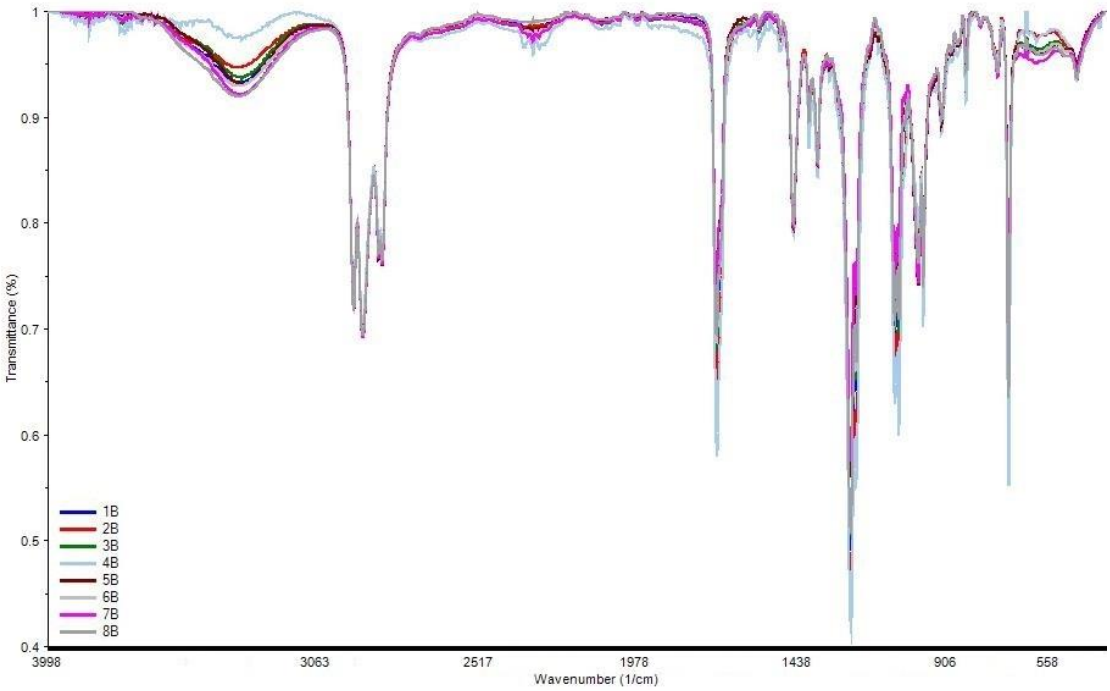
Elde edilen örnekler ve hazırlanan referanslar Bruker Tensor II DIAMOND ATR-FTIR spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Bütün ölçümler oda sıcaklığında 400$cm^{-1}$ ila 4000 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Deneylerden elde edilen bütün numunelerin FTIR spektrumları ve ayrıca her bir tekrar serisinin (birinci (A), ikinci (B) ve üçüncü (C) tekrar serileri) FTIR spektrumları aşağıdaki şekillerde sırayla (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4) verilmiştir.



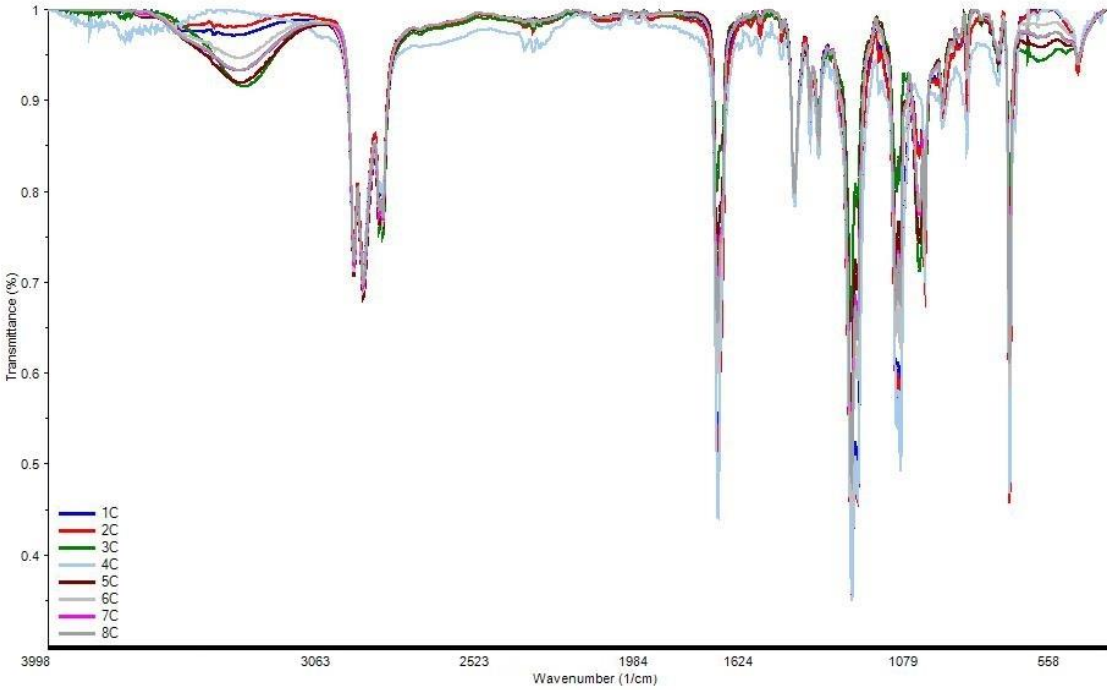

**Şekil 4.1** Bütün DOTP numunelerinin FTIR spektrumları




**Şekil 4.2** A serisi DOTP numunelerinin FTIR spektrumları

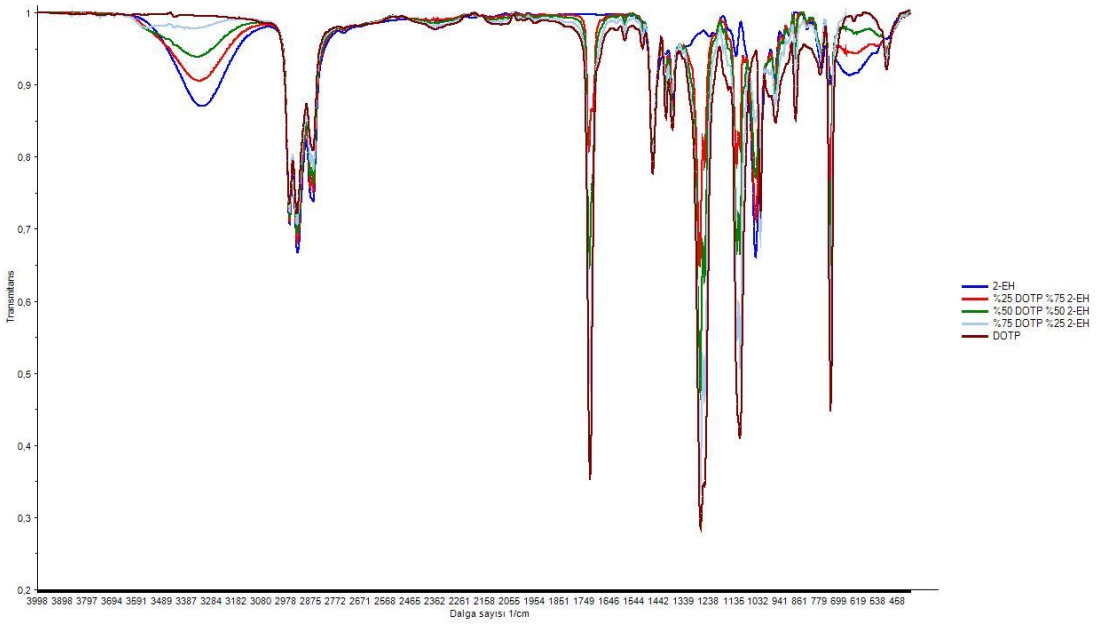



**Şekil 4.3** B serisi DOTP numunelerinin FTIR spektrumları

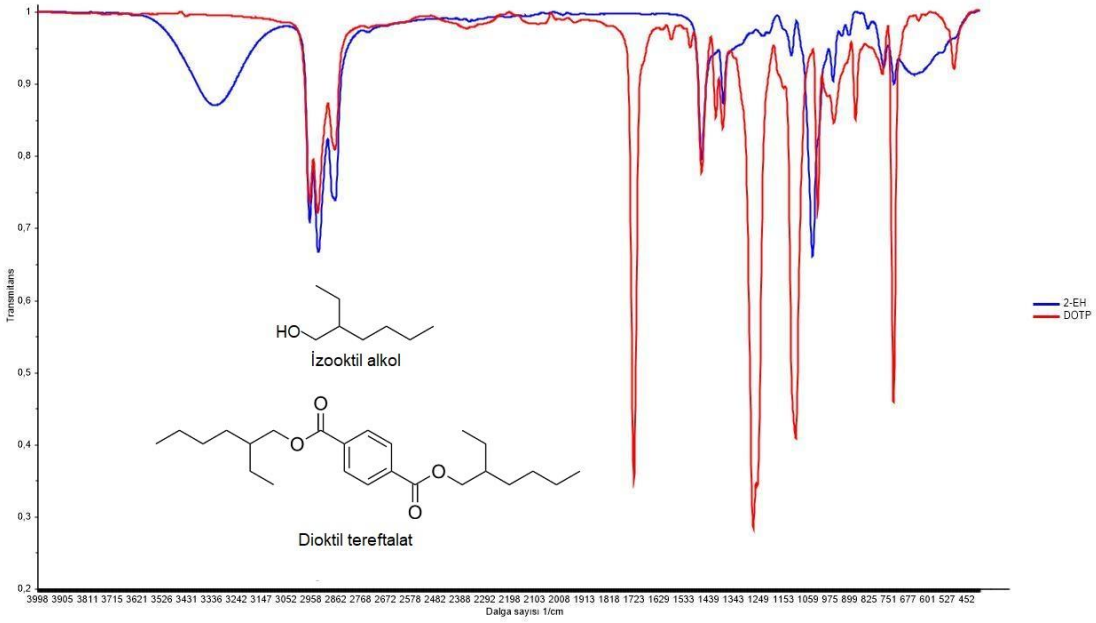



**Şekil 4.4** C serisi DOTP numunelerinin FTIR spektrumları

Elde edilen FTIR spektrumlarının kıyaslanabilmesi için saf izooktil alkol, saf DOTP ve bunların kütlece %25, %50 ve %75'lik karışımlarının FTIR spektrumları aşağıdaki şekillerde (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) verilmiştir




**Şekil 4.5** DOTP ve izooktil alkol karışımlarının FTIR spektrumları

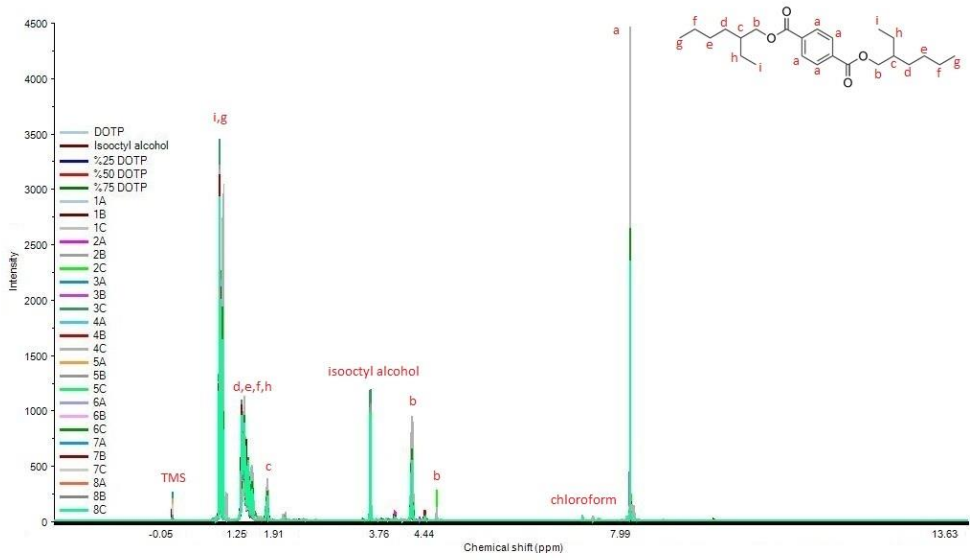



**Şekil 4.6** Saf DOTP ve izooktil alkolün FTIR spektrumları

Grafiklerde görülen pikler şu şekilde yorumlanabilir. 3500 $cm^{-1}$ civarındaki pikler hidroksil (-OH) gurubunu, 2960 $cm^{-1}$ ila 2860 $cm^{-1}$ arasında görülen çoklu pikler alifatik karbon hidrojen (C-H) gruplarını, 1720 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon ile oksijen çift bağ yaptığı keton grubunu (C=O) 1500 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon karbon çift bağı (C=C) içeren benzen halkasını bu pikin hemen yanında görülen 1400 $cm^{-1}$ ila 1380 $cm^{-1}$ arasında görülen iki pik metil ($-CH_3$) gruplarını, 1260 $cm^{-1}$ civarında görülen pikler tek (-O) ve çift bağlar (=O) ile karbona bağlı olan oksijen gruplarını, 1100 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon oksijen (C-O ) grubunu göstermektedir. 1000 $cm^{-1}$ ila 400 $cm^{-1}$ arasında görülen pikler parmak izi bölgesi pikleri olup bunların çoğunlukla aromatik karbon hidrojen (C-H) gerilmesi pikleri olduğu söylenebilir. Yukarıdaki şekillerde verilen referans spektrumları dikkate alındığında ve FTIR spektrumları incelendiğinde örneklerin yapısının izooktil alkol DOTP karışımı olduğu söylenebilir.

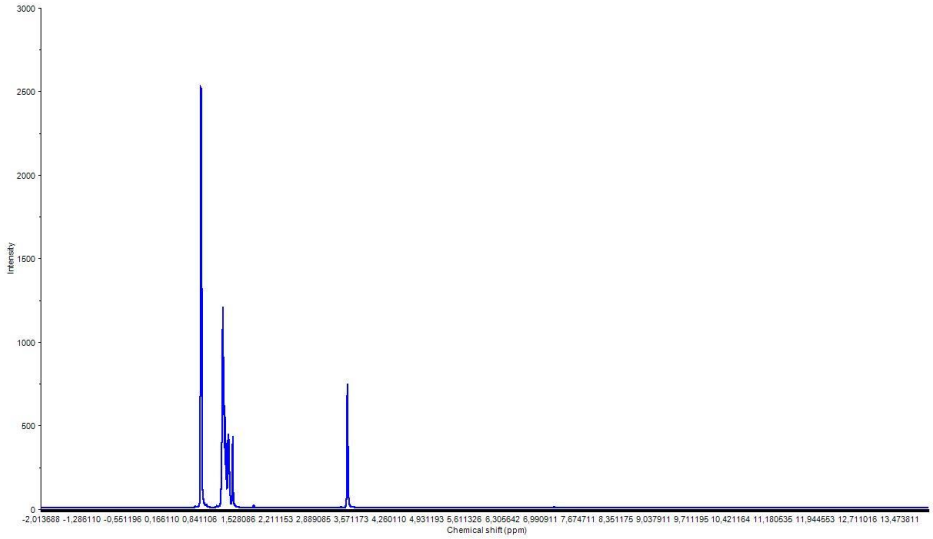
FTIR spektrumu molekül yapısı hakkında kısmı bilgiler verdiği için karışımın moleküler yapısını kesin bir şekilde tespit etmek deney sonrası elde edilen numunelere Agilent Premium Compact marka NMR cihazında H-NMR analizi uygulanmıştır. Kıyaslama yapabilmek için saf DOTP'ye ve saf izooktil alkole ve bunların kütlece %25, %50 ve %75'lik karışımlarına da H-NMR analizi uygulanmıştır. Bütün örnekler kloroform içerisinde çözüldükten sonra referans olarak tetrametilsilan (TMS) eklenerek H-NMR analizi gerçekleştirilmiştir.

Bütün numunelerin H-NMR spektrumları ve spektrumda görülen piklerin refere ettiği noktalar aşağıdaki şekilde (Şekil 4.7) verilmiştir.

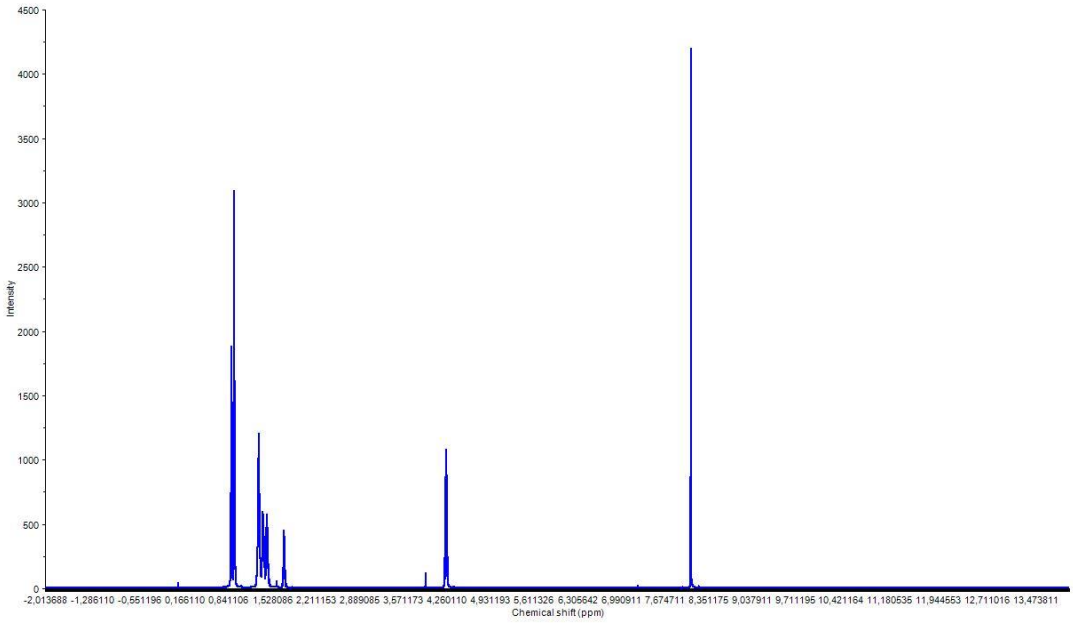



**Şekil 4.7** Bütün numunelerinin H-NMR spektrumları

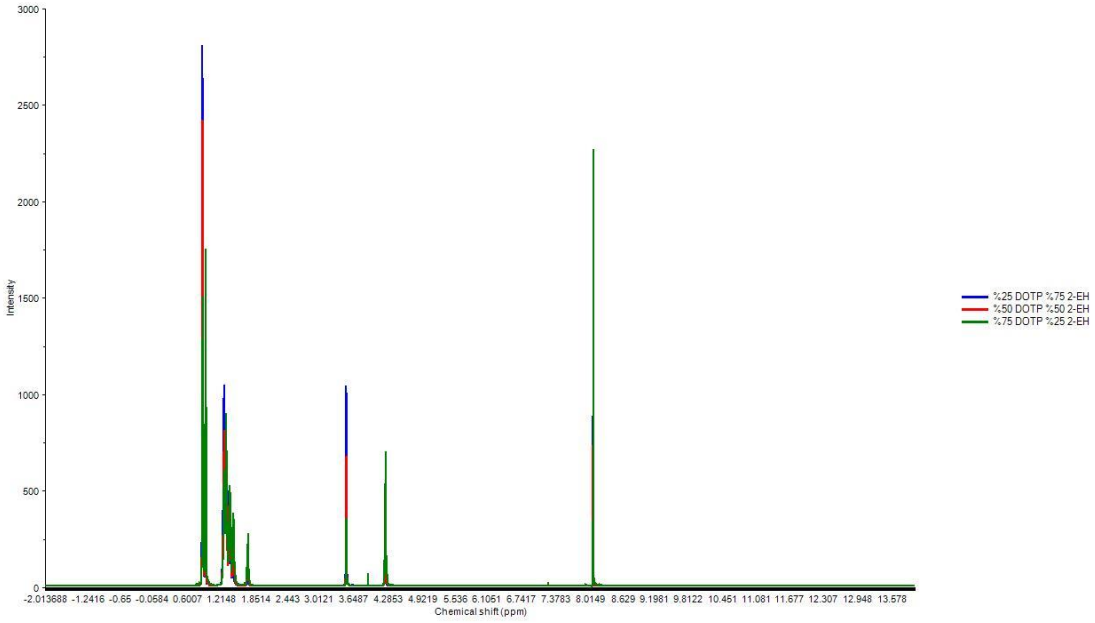
Saf izooktil alkolün H-NMR spektrumu ve saf DOTP'nin H-NMR spektrumu aşağıdaki şekillerde (Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) verilmiştir




**Şekil 4.8** Saf izooktil alkolün H-NMR spektrumu




**Şekil 4.9** Saf DOTP'nin H-NMR spektrumu




**Şekil 4.10** DOTP izooktil karışımlarının H-NMR spektrumları

H-NMR spektrumunda 7 ppm civarında benzen halkasındaki çift bağ yapmış karbonlara bağlı hidrojenler (a), 4 ppm civarında diastereotropik karbonlara bağlı hidrojenler görülmektedir. Elde edilen numuneler izooktil alkol ve DOTP karışımı olduğundan elde edilen spektrumlar izooktil alkol ve DOTP'nin üst üste çakışmış hali gibi olup 3,50 ppm

civarında gözlemlenen pik yalnızca izooktil alkolden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1,8 ppm civarında gözlemlenen pik enantropik karbonlara bağlı olan hidrojenlerden, Bunun hemen solunda yer alan pikler alkan zincirine bağlı hidrojenlerden, 1 ppm civarında gözlemlenen iki pik ise molekülün uç kısımlarında kalan hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. Sıfırlama amacıyla kullanılan tetrametil silan'dan (TMS) kaynaklanan pik spektrumda 0 ppm'de çözücü olarak kullanılan kloroformdan kaynaklanan pik ise spektrumda 7,4 ppm'de görülmektedir.

H-NMR analizi sonrasında elde edilen spektrumlar incelendiğinde örneklerin yapısının izooktil alkol DOTP karışımı olduğu açıkça görülmüştür.

### 4.2 Otoklav Reaktör ile DOTP Sentezinin Bulguları

Otoklav/basınçlı reaktör düzeneğinde 150°C ve 175°C'de gerçekleştirilen deneme çalışmaları sonucunda DOTP, 2-EH karışımları elde edilmiş, elde edilen bu karışımlarda tepkimeye girmeden kalan PET miktarları aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.2) verilmiştir.

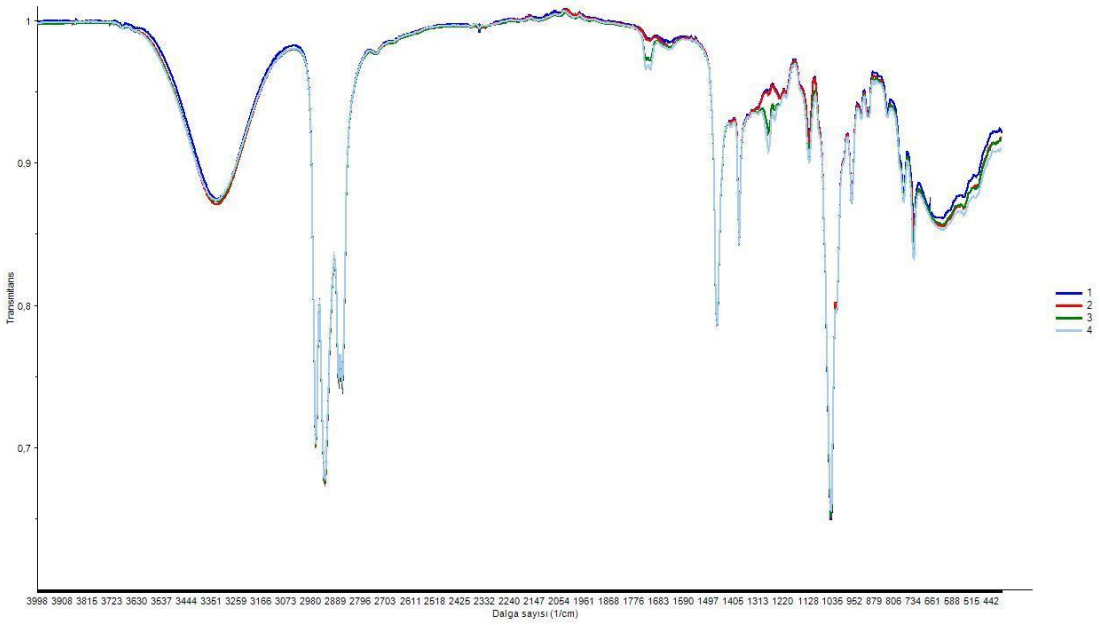
**Çizelge 4.2** Deneme çalışmasının bulguları

| Deney No | Sıcaklık (°C) | Süre (dk) | Tepkimeye giren PET (g) | Tepkime sonrası kalan PET (g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 150 | 30 | 21,243 | 21,153 |
| 2 | 150 | 45 | 21,255 | 21,085 |
| 3 | 175 | 30 | 21,245 | 20,395 |
| 4 | 175 | 45 | 21,257 | 19,547 |

Yukarıdaki tablo incelendiğinde tepkime sonrası kalan PET miktarının tepkimeye giren PET miktarına çok yakın olduğu, diğer bir deyişle tepkimeye giren PET miktarının oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Tepkime sonrasında elde edilen sıvı karışımların kimyasal içeriğinin belirlenmesi için karışımlara Fouirer Transform İnfrared Spektrofotometri (Fourier Transform Infrared

Spectroscopy, FTIR) analizleri uygulanmıştır. Numunelerin FTIR spektrumları aşağıdaki şekilde (Şekil 4.11) verilmiştir.




**Şekil 4.11** Bütün numunelerin FTIR spektrumları

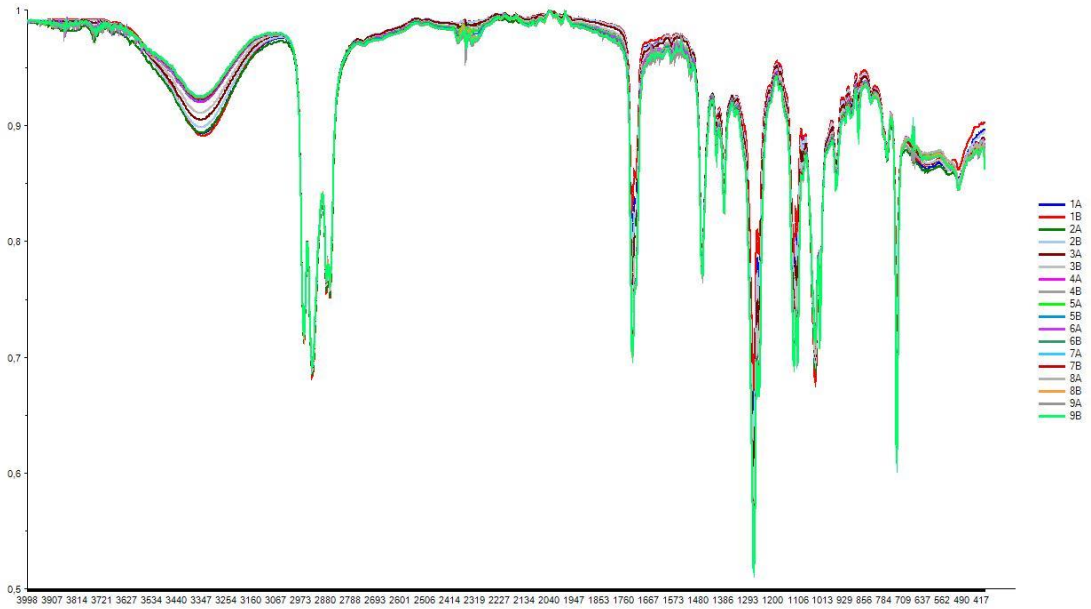
Spektrumlar incelendiğinde spektrumların birbirine çok yakın olduğu ve izooktil alkolün FTIR spektrumuna oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bununla beraber 1720 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon ile oksijen çift bağ yaptığı keton grubunu (C=O) gösteren ve 1260 $cm^{-1}$ civarında görülen pikler tek ve çift bağlar ile karbona bağlı olan oksijen gruplarını gösteren piklerin 3. ve 4. numunelerde 1. ve 2. numunelere kıyasla farklı olduğu görülmektedir. Buradan tepkimedeki dönüşümün çok az olduğu dolayısıyla FTIR spektrumunda izooktil alkolü DOTP'den ayıran piklerin hemen hemen hiç görülmediği ancak 3. ve 4. Numunelerde bu piklerin çok küçük de olsa görülmeye başlandığı öne sürülebilir.

Deneme çalışmalarının ardından basınçlı reaktör düzeneğinde gerçekleştirilen sentezler sonucunda DOTP, 2-EH karışımları elde edilmiş, elde edilen bu karışımlarda tepkimeye girmeden kalan PET miktarları, refraktif indeks, pH ve viskozite değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.3) verilmiştir.

**Çizelge 4.3** Basınçlı reaktör ile yapılan DOTP sentezinin bulguları

| No | Deney Tasarımı | | | | | | Deneysel Bulgular | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sıcaklık (°C) | Süre (dk) | 2-EH (g) | PET (g) | Katalizör (g) | Devir (devir/dk) | Kalan PET (g) | pH | Refreaktif İndeks | Viskosite (mPas) |
| 1A | 200 | 15 | 85,610 | 21,253 | 0,213 | 300 | 11,545 | 6,34 | 1,4392 | 24,8 |
| 1B | 200 | 15 | 84,353 | 21,252 | 0,253 | 300 | 9,834 | 6,70 | 1,4417 | 25,6 |
| 2A | 200 | 30 | 85,003 | 21,245 | 0,212 | 300 | 5,496 | 6,26 | 1,4452 | 25,6 |
| 2B | 200 | 30 | 85,284 | 21,270 | 0,236 | 300 | 6,058 | 6,27 | 1,4454 | 25,6 |
| 3A | 200 | 45 | 84,733 | 21,266 | 0,214 | 300 | 3,526 | 6,17 | 1,4474 | 28,8 |
| 3B | 200 | 45 | 84,733 | 21,266 | 0,214 | 300 | 3,526 | 6,33 | 1,4495 | 31,2 |
| 4A | 225 | 15 | 84,410 | 21,249 | 0,213 | 300 | <0,005 | 6,31 | 1,4518 | 28,8 |
| 4B | 225 | 15 | 85,724 | 21,233 | 0,213 | 300 | <0,005 | 5,67 | 1,452 | 29,6 |
| 5A | 225 | 30 | 84,989 | 21,257 | 0,213 | 300 | <0,005 | 6,17 | 1,452 | 28,8 |
| 5B | 225 | 30 | 85,169 | 21,241 | 0,212 | 300 | <0,005 | 6,49 | 1,4521 | 29,6 |
| 6A | 225 | 45 | 85,188 | 21,242 | 0,214 | 300 | <0,005 | 6,33 | 1,4517 | 31,2 |
| 6B | 225 | 45 | 85,237 | 21,275 | 0,217 | 300 | <0,005 | 6,29 | 1,4519 | 31,2 |
| 7A | 250 | 15 | 84,466 | 21,257 | 0,220 | 300 | <0,005 | 6,27 | 1,4525 | 30,4 |
| 7B | 250 | 15 | 85,232 | 21,271 | 0,223 | 300 | <0,005 | 6,56 | 1,4518 | 29,6 |
| 8A | 250 | 30 | 84,912 | 21,270 | 0,222 | 300 | <0,005 | 6,44 | 1,4519 | 31,2 |
| 8B | 250 | 30 | 85,377 | 21,258 | 0,216 | 300 | <0,005 | 6,43 | 1,4519 | 31,2 |
| 9A | 250 | 45 | 85,140 | 21,359 | 0,213 | 300 | <0,005 | 6,40 | 1,4517 | 30,4 |
| 9B | 250 | 45 | 84,626 | 21,253 | 0,218 | 300 | <0,005 | 6,55 | 1,4517 | 31,2 |

Elde edilen sıvı karışımların kimyasal içeriğinin belirlenmesi için karışımlara FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizleri uygulanmıştır. Numunelerin FTIR spektrumları aşağıdaki şekilde (Şekil 4.12) verilmiştir.




**Şekil 4.12** DOTP numunelerinin FTIR spektrumları

Spektrumdaki piklerin ifade ettiği gruplar şu şekildedir: 3500 $cm^{-1}$ civarındaki pikler hidroksil (-OH) gurubunu, 2960 $cm^{-1}$ ila 2860 $cm^{-1}$ arasında görülen çoklu pikler alifatik karbon hidrojen (C-H) gruplarını, 1720 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon ile oksijen çift bağ yaptığı keton (C=O) grubunu, 1500 cm-1 civarında görülen pik karbon-karbon çift bağı (C=C) içeren benzen halkasını, 1400 $cm^{-1}$ ila 1380 $cm^{-1}$ arasında görülen iki pik metil ($-CH_3$) gruplarını, 1260 $cm^{-1}$ civarında görülen pikler tek bağ (-O) ve çift bağ (=O) ile karbona bağlı olan oksijen gruplarını, 1100 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon oksijen (C-O ) grubunu göstermektedir. 1000 $cm^{-1}$ ila 400 $cm^{-1}$ arasında görülen pikler parmak izi bölgesi pikleri olup bunların çoğunlukla aromatik karbon hidrojen (C-H) gerilmesi pikleri olduğu söylenebilir. Referans spektrumları dikkate alındığında ve FTIR spektrumları incelendiğinde örneklerin yapısının izooktil alkol DOTP karışımı olduğu söylenebilir. Atmosferik reaktör ile gerçekleştirilen deneylere kıyasla örneklerin FTIR spektrumlarının birbirine daha yakın olduğu görülebilmektedir.

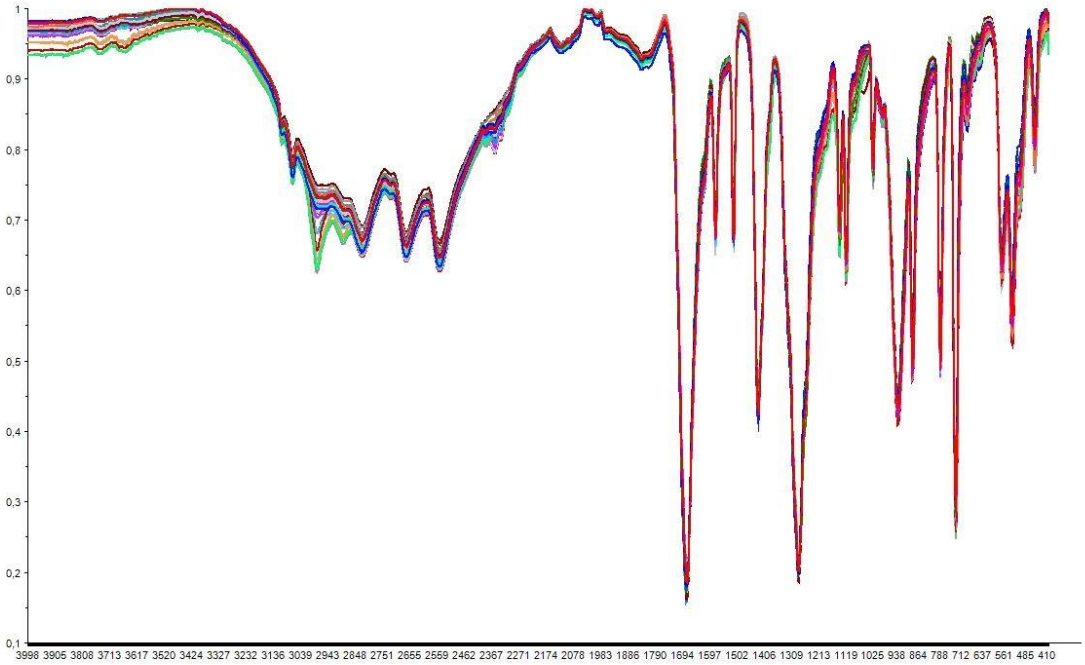
### 4.3 Otoklav Reaktör ile TPA Sentezinin Bulguları

Otoklav/basınçlı reaktör düzeneğinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda Su, TPA ve EG karışımları elde edilmiş, elde edilen bu karışımlarda tepkimeye girmeden kalan PET miktarları, refraktif indeks ve pH değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.4) verilmiştir.

**Çizelge 4.4** Basınçlı reaktör ile yapılan TPA sentezinin bulguları

| No | Sıcaklık (°C) | Süre (dk) | Katalizör (g) | pH | Çözeltideki iletkenlik (µS/cm) | Çözeltideki refraktif indeks | Kalan PET (g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1A | 200 | 15 | 0,06 | 3,49 | 196,8 | 1,3334 | 5,330 |
| 2A | 200 | 15 | 0,12 | 3,52 | 252,5 | 1,3336 | 4,943 |
| 3A | 200 | 60 | 0,06 | 3,29 | 257,6 | 1,3335 | 3,716 |
| 4A | 200 | 60 | 0,12 | 3,37 | 297,2 | 1,3335 | 3,392 |
| 5A | 250 | 15 | 0,06 | 3,31 | 278,9 | 1,3337 | 0,049 |
| 6A | 250 | 15 | 0,12 | 3,56 | 275,1 | 1,3334 | 0,012 |
| 7A | 250 | 60 | 0,06 | 3,64 | 258,2 | 1,3336 | 0,073 |
| 8A | 250 | 60 | 0,12 | 3,99 | 229,0 | 1,3337 | 0,018 |
| 1B | 200 | 15 | 0,06 | 3,52 | 206,5 | 1,3335 | 5,329 |
| 2B | 200 | 15 | 0,12 | 3,48 | 261,2 | 1,3336 | 4,911 |
| 3B | 200 | 60 | 0,06 | 3,31 | 250,4 | 1,3336 | 4,110 |
| 4B | 200 | 60 | 0,12 | 3,42 | 288,6 | 1,3335 | 3,580 |
| 5B | 250 | 15 | 0,06 | 3,17 | 314,0 | 1,3338 | 0,009 |
| 6B | 250 | 15 | 0,12 | 3,49 | 330,0 | 1,3336 | 0,078 |
| 7B | 250 | 60 | 0,06 | 3,74 | 172,3 | 1,3336 | 0,011 |
| 8B | 250 | 60 | 0,12 | 3,95 | 216,2 | 1,3338 | 0,058 |
| 1C | 200 | 15 | 0,06 | 3,67 | 212,5 | 1,3333 | 5,346 |
| 2C | 200 | 15 | 0,12 | 4,13 | 265,9 | 1,3334 | 4,971 |
| 3C | 200 | 60 | 0,06 | 3,19 | 251,0 | 1,3335 | 4,217 |
| 4C | 200 | 60 | 0,12 | 3,34 | 291,3 | 1,3336 | 3,725 |
| 5C | 250 | 15 | 0,06 | 3,10 | 374,0 | 1,3337 | 0,002 |
| 6C | 250 | 15 | 0,12 | 3,32 | 343,0 | 1,3338 | 0,003 |
| 7C | 250 | 60 | 0,06 | 3,53 | 258,5 | 1,3338 | 0,010 |
| 8C | 250 | 60 | 0,12 | 3,86 | 273,6 | 1,3337 | 0,060 |
| 1D | 200 | 15 | 0,06 | 4,36 | 137,2 | 1,3335 | 5,341 |
| 2D | 200 | 15 | 0,12 | 3,40 | 247,5 | 1,3336 | 5,098 |
| 3D | 200 | 60 | 0,06 | 3,12 | 291,1 | 1,3335 | 4,318 |
| 4D | 200 | 60 | 0,12 | 3,24 | 366,0 | 1,3334 | 3,850 |
| 5D | 250 | 15 | 0,06 | 3,05 | 362,0 | 1,3337 | 0,001 |
| 6D | 250 | 15 | 0,12 | 3,28 | 340,0 | 1,3337 | 0,001 |
| 7D | 250 | 60 | 0,06 | 3,63 | 203,2 | 1,3337 | 0,007 |
| 8D | 250 | 60 | 0,12 | 4,06 | 220,5 | 1,3335 | 0,003 |

Elde edilen katı ürünlerin (TPA) kimyasal içeriğinin belirlenmesi için karışımlara FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizleri uygulanmıştır. Numunelerin FTIR spektrumları aşağıdaki şekilde (Şekil 4.13) verilmiştir.




**Şekil 4.13** TPA numunelerinin FTIR spektrumları

Spektrumdaki piklerin ifade ettiği gruplar şu şekildedir: 3500 $cm^{-1}$ civarındaki pikler hidroksil (-OH) grubunu, 3130 $cm^{-1}$ ila 3070 $cm^{-1}$ arasında görülen pikler benzen halkasındaki karbonlar arasındaki tek bağ çift bağların (C=C-C) esnemesini, 2960 $cm^{-1}$ ila 2860 $cm^{-1}$ arasında görülen çoklu pikler alifatik karbon hidrojen (C-H) gruplarını, 1720 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon ile oksijen çift bağ yaptığı keton (C=O) grubunu, 1500 $cm^{-1}$ civarında görülen pik karbon-karbon çift bağı (C=C) içeren benzen halkasını, 1400 $cm^{-1}$ ila 1380 $cm^{-1}$ arasında görülen iki pik metil ($-CH_3$) gruplarını, 1260 $cm^{-1}$ civarında görülen pikler tek bağ (-O) ve çift bağ (=O) ile karbona bağlı olan oksijen gruplarını, 1080 $cm^{-1}$ ila 10350 $cm^{-1}$ civarında görülen pikler karbon hidrojen (C-H) gerilmelerini göstermektedir. 1000 $cm^{-1}$ ila 400 $cm^{-1}$ arasında görülen pikler parmak izi bölgesi pikleri olup bunların çoğunlukla aromatik karbon hidrojen (C-H) gerilmesi (740

$cm^{-1}$) pikleri olduğu söylenebilir. FTIR spektrumları incelendiğinde örneklerin yapısının tereftalik asit olduğu söylenebilir.

### 4.4 DOTP Katkılı Çimento Kompozitlerine Dair Bulgular

DOTP kullanılarak hazırlanan çimento kompozitlerinin kürleme işleminden sonra dayanım, doğru akım altındaki elektrik direnci (direct current resistance, DCR), ultrasonik ses hızı (UPV), termal iletkenlik (k), özgül ısı değerleri (Cp) ve kurutulmuş numune kütleleri ölçülmüştür. Suda, sülfürik asit çözeltisinde, hidroklorik asit çözeltisinde ve sodyum sülfat çözeltisinde kürlenen kompozitlerden elde edilen bulgular aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 4.5, Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8, Çizelge 4.9) verilmiştir.

**Çizelge 4.5** Suda kürlenen numunelerin bulguları

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | | k (W/mK) | Cp (J/K) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14,14 | 12,43 | 0,7225 | 0,7815 | 2,6316 | 2,6316 | 0,603 | 1,873 | 4,34 |
| 2 | 4,63 | 10,14 | 0,8505 | 0,9445 | 2,2727 | 2,1739 | 0,475 | 1,412 | 3,57 |
| 3 | 19,65 | 22,01 | 0,8000 | 0,7280 | 2,8409 | 2,7933 | 0,556 | 1,774 | 2,25 |
| 4 | 12,43 | 10,65 | 0,7530 | 0,6850 | 2,4272 | 2,4038 | 0,610 | 1,740 | 3,79 |

**Çizelge 4.6** Sülfürik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | | k (W/mK) | Cp (J/K) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,68 | 0,52 | 0,4104 | 0,4077 | 2,6393 | 2,7108 | 0,554 | 2,523 | -3,43 |
| 2 | 1,33 | 2,29 | 0,3920 | 0,3987 | 2,4064 | 2,2843 | 0,599 | 2,034 | -0,78 |
| 3 | 1,75 | 7,25 | 0,3947 | 0,4059 | 2,6786 | 2,6316 | 0,670 | 2,309 | -6,54 |
| 4 | 3,86 | 1,47 | 0,5045 | 0,4239 | 2,1531 | 2,0000 | 0,524 | 1,829 | -2,65 |

**Çizelge 4.7** Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | | k (W/mK) | Cp (J/K) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,21 | 5,86 | 0,2390 | 0,2333 | 2,6452 | 2,5786 | 0,610 | 1,427 | -10,73 |
| 2 | 4,41 | 1,84 | 0,2891 | 0,3465 | 2,2404 | 2,4118 | 0,572 | 1,778 | -10,38 |
| 3 | 2,78 | 8,06 | 0,4166 | 0,2747 | 2,5309 | 2,5625 | 0,621 | 2,616 | -11,81 |
| 4 | 3,06 | 3,22 | 0,4100 | 0,4239 | 2,2778 | 2,2283 | 0,521 | 2,162 | -12,46 |

**Çizelge 4.8** Nitrik asit asit çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | | k (W/mK) | Cp (J/K) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,35 | 7,69 | 0,374 | 0,312 | 2,4457 | 2,3077 | 0,627 | 1,822 | -8,21 |
| 2 | 2,90 | 2,98 | 0,394 | 0,386 | 2,2959 | 2,3196 | 0,637 | 2,437 | -8,48 |
| 3 | 6,99 | 6,68 | 0,410 | 0,296 | 2,8302 | 2,6163 | 0,753 | 2,360 | -6,90 |
| 4 | 4,23 | 3,16 | 0,321 | 0,448 | 2,9412 | 2,2959 | 0,698 | 1,668 | -9,36 |

**Çizelge 4.9** Sodyum sülfat çözeltisinde kürlenen numunelerin bulguları

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | | k (W/mK) | Cp (J/K) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16,66 | 15,16 | 0,5650 | 0,5670 | 2,7778 | 2,8090 | 0,676 | 2,609 | 2,15 |
| 2 | 8,43 | 8,19 | 0,5160 | 0,5065 | 2,3256 | 2,4752 | 0,566 | 2,414 | 2,42 |
| 3 | 13,57 | 14,97 | 0,5145 | 0,6145 | 2,9586 | 2,8571 | 0,613 | 2,410 | 3,42 |
| 4 | 14,06 | 7,01 | 0,4980 | 0,5280 | 2,6596 | 2,4510 | 0,593 | 2,197 | 2,64 |

## 4.5 TPA Katkılı Çimento Kompozitlerine Dair Bulgular

TPA katkısıyla hazırlanan çimento kompozitlerinin dayanım, doğru akım altındaki elektrik direnci (direct current resistance, DCR), ultrasonik ses hızı (UPV) ölçülmüştür. Kompozitlerden elde edilen bulgular aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.10) verilmiştir.

**Çizelge 4.10** TPA kompozitlerinden elde edilen bulgular

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 25,53 | 25,53 | 0,2655 | 0,2730 | 2,8902 | 2,8902 |
| 2 | 15,52 | 15,52 | 0,2604 | 0,2925 | 2,7624 | 2,7624 |
| 3 | 17,69 | 17,69 | 0,2795 | 0,3130 | 2,7174 | 2,7174 |
| 4 | 13,58 | 13,58 | 0,3175 | 0,2880 | 2,5510 | 2,5510 |

TPA içeren kompozitlerin değerlendirilmesinde referans olarak kullanılmak amacıyla TPA kompozitleriyle aynı şartlarda hazırlanan TPA veya DOTP içermeyen referans numunesinden (REF) ile %20 oranında DOTP içeren referans numunesinden (DOTP20) elde edilen dayanım, doğru akım altındaki elektrik direnci (direct current resistance, DCR), ultrasonik ses hızı (UPV) bulguları aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.11) verilmiştir.

**Çizelge 4.11** Referans kompozitelerinden elde edilen bulgular

| | Dayanım (Mpa) | | Elektrik direnci (kohm*m) | | Ultrasonik ses hızı (km/sn) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| REF | 10,768 | 10,768 | 0,2940 | 0,3060 | 3,0675 | 3,0675 |
| DOTP20 | 9,21 | 10,36 | 0,3365 | 0,3385 | 2,4038 | 2,4038 |

# 5. HESAPLAMALAR VE TARTIŞMA

## 5.1 Atmosferik Reaktör ile DOTP Sentezine Dair Hesaplamalar ve Tartışma

### 5.1.1 Faktörlerin etkinliğine dair istatistiksel analizler

Deneysel parametrelerin (faktörler) deney sonuçları (yanıtlar) üzerinde etkili olup olmadığını belirlemek için hipotez testi uygulanmıştır.

Hipotez testinde sıfır hipotezi ($H_0$) "her iki faktör seviyesinin sonuç üzerindeki etkisi aynıdır" şeklinde tanımlanmıştır. Alternatif hipotez ($H_1$) ise "her iki faktör seviyesinin sonuç üzerindeki etkisi aynı değildir" şeklinde tanımlanmıştır.

Sıfır hipotezi matematiksel olarak iki ortalamanın kıyaslandığı durumda ($H_0$): $\mu_1 = \mu_2$ şeklinde tanımlanabilirken alternatif hipotez ($H_1$): $\mu_1 \neq \mu_2$ şeklinde ifade edilebilir.

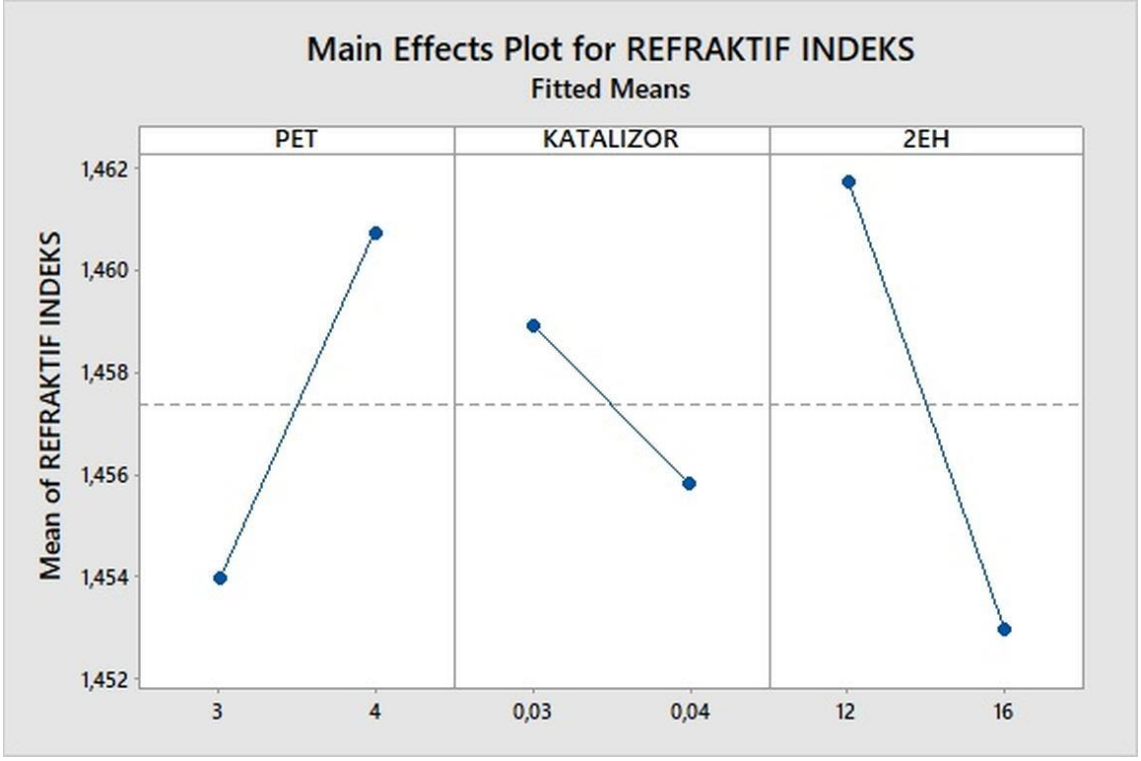
Buna göre sıfır hipotezinin doğru olduğu durumda faktörlerin değişiminin yanıtların ortalaması üzerinde etkili olmadığı diğer bir deyişle belirlenen güven aralığında incelenen faktörlerin istatistiki olarak etkisiz olduğu kabul edilmektedir. Sıfır hipotezinin kabul edilemediği durumda (örneğin $p<0,05$) alternatif hipotez kabul edilir ve belirlenen güven aralığında faktörlerin yanıtlar üzerinde istatistiki olarak etkili olduğu kabul edilir.

Hipotez testi için 1. Tip hata olasılığı %5 olarak ($\alpha=0,05$) kabul edilmiş ve buna göre güven aralığı %95 olarak ($CI=1-\alpha$) belirlenmiştir. Analiz sonucunda hesaplanan olasılığın (p-değeri) 1. Tip hata yüzdesinden küçük olması durumunda ($p<0,05$) $H_0$ hipotezi reddedilir (faktörler etkilidir), olasılığın 1. Tip hata yüzdesinden büyük olması durumunda $H_0$ hipotezi reddedilemez (faktörler etkisizdir).

Minitab 17 yazılımı ile belirlenen şartlarda gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda refraktif indeks üzerinde PET miktarının etkili olduğu (p=0,021), katalizör miktarının etkili olmadığı (p=0,260), izooktil alkol miktarının etkili olduğu (p=0,004) belirlenmiştir. Faktörler tek başlarına yanıtlar üzerine etki edebildikleri gibi iki faktör veya üç faktörün bir arada yanıtlar üzerine etki edebilmesi mümkündür. Yapılan analizde faktörlerin ikili veya üçlü kombinasyonlarının hiçbirisinin yanıt üzerinde birleşik etki göstermediği görülmüştür (p>0,05).

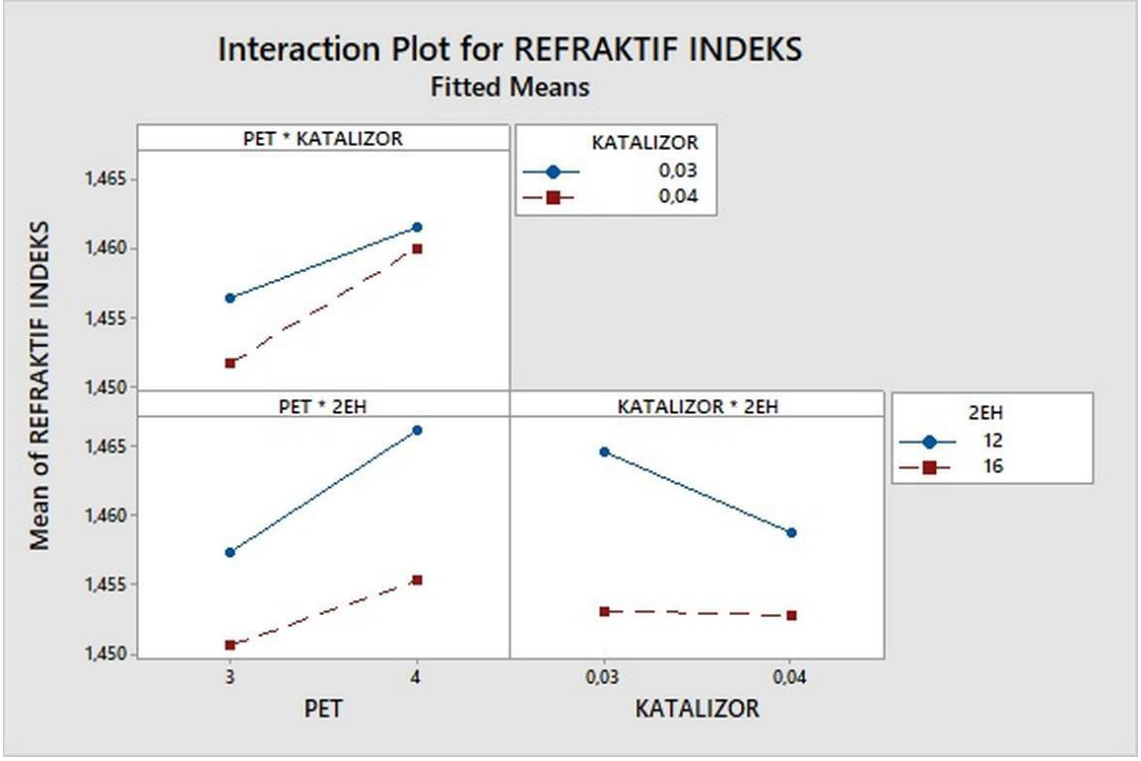
Refraktif indeks yanıtı üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün izooktil alkol miktarı olduğu ve bu faktörün refraktif indeks üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-3,31) görülmüş, PET miktarının ise refraktif indeks üzerinde artırıcı etki yaptığı (T=2,56) görülmüştür. Bu durum faktör seviyelerine göre ortalama refraktif indeks değerini gösteren ana etki grafiğinde açıkça görülebilir. Ana etki grafiği aşağıdaki şekilde (Şekil 5.1) verilmiştir.




**Şekil 5.1** Rekraktif indeks için ana etkiler

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim grafikleri (interaction plot) çizilmiştir. Faktörlerin birbirinden bağımsız olduğu/birbirleriyle etkileşim içinde

olmadığı durumda birbirine paralel grafikler elde edilir. Aşağıda verilen etkileşim grafiği (Şekil 5.2) incelendiğinde grafiklerin aynı yönde olduğu ancak birinin diğerinden daha eğimli olduğu görülmektedir. Buradan hareketle parametreler arasında üstel/eksponansiyel bir etkileşimin varlığından söz edilebilir.




**Şekil 5.2** Refraktif indeks için faktör etkileşimleri

Faktörler ile refreaktif indeks arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi sonucunda refraktif indeks (R) ve faktörler (P= PET miktarı, İ = İzooktil alkol miktarı, K= Katalizör miktarı) arasındaki ilişki Denklem 5.1'de verilmiştir.

$$R = 1{,}973 - 0{,}116 - 16K - 0{,}035İ + 3{,}932PK + 0{,}008Pİ - 0{,}258PKİ \quad (R^2 = \%39{,}32) \qquad (5.1)$$

Denklem ile birlikte hesaplanan $R^2$ değeri açıklanamayan varyansın toplam varyansa oranıdır ve verilen eşitliğin varyansı açıklama yüzdesini ifade eder. Başarılı bir regresyon analizinde $R^2$ değerinin oldukça yüksek olması yani toplam varyansın çok büyük bir kısmını açıklaması beklenir. Bu analizde hesaplanan $R^2$ değeri regresyon doğrusunun

toplam varyansın %39,32'sini açıklayabildiğini diğer bir deyişle toplam varyansın %60,80'ini açıklayamadığını göstermektedir. Bu durum yapılan regresyonun başarısız olduğunu göstermektedir.

Reaksiyon sonrası elde edilen ürünün pH'ı üzerinde faktörlerin etkini incelemek için yapılan varyans analizi sonucunda faktörlerin hepsinin tek başına pH üzerinde etkisiz olduğu çoklu etkileşimlerde ise yalnızca PET ve katalizör miktarlarının bir arada (PK) etkili olduğu görülmüştür.

ANOVA sonucunda hesaplanan olasılık değerinin 1. Tip hata değeri α ile karşılaştırılması sonucunda pH yanıtı üzerinde faktörlerin etkinlikleri şöyledir: PET miktarının pH üzerinde etkili olmadığı (p=0,883), katalizör miktarının pH üzerinde etkili olmadığı (p=0,089), izooktil alkol miktarının pH üzerinde etkili olmadığı (p=0,362) belirlenmiştir. Faktörlerin ikili veya üçlü kombinasyonları ile birleşik etkileri incelendiğinde PET ve katalizör miktarlarının bir arada (PK) yanıt üzerinde etkili olduğu (p=0,030), PET ve İzooktil alkol miktarlarının bir arada (Pİ) yanıt üzerinde etkisiz olduğu p=0,787), katalizör ve izooktil alkol miktarlarının bir arada (Kİ) yanıt üzerinde etkisiz olduğu (p=0,813), PET, katalizör ve izooktil alkol miktarlarının bir arada (PKİ) yanıt üzerinde etkisiz olduğu (p=0,103) görülmüştür.

Yapılan regresyon analizi sonucunda pH (pH) ve faktörler (P = PET miktarı, İ = İzooktil alkol miktarı, K= Katalizör miktarı) arasındaki ilişki Denklem 5.2'de verilmiştir.

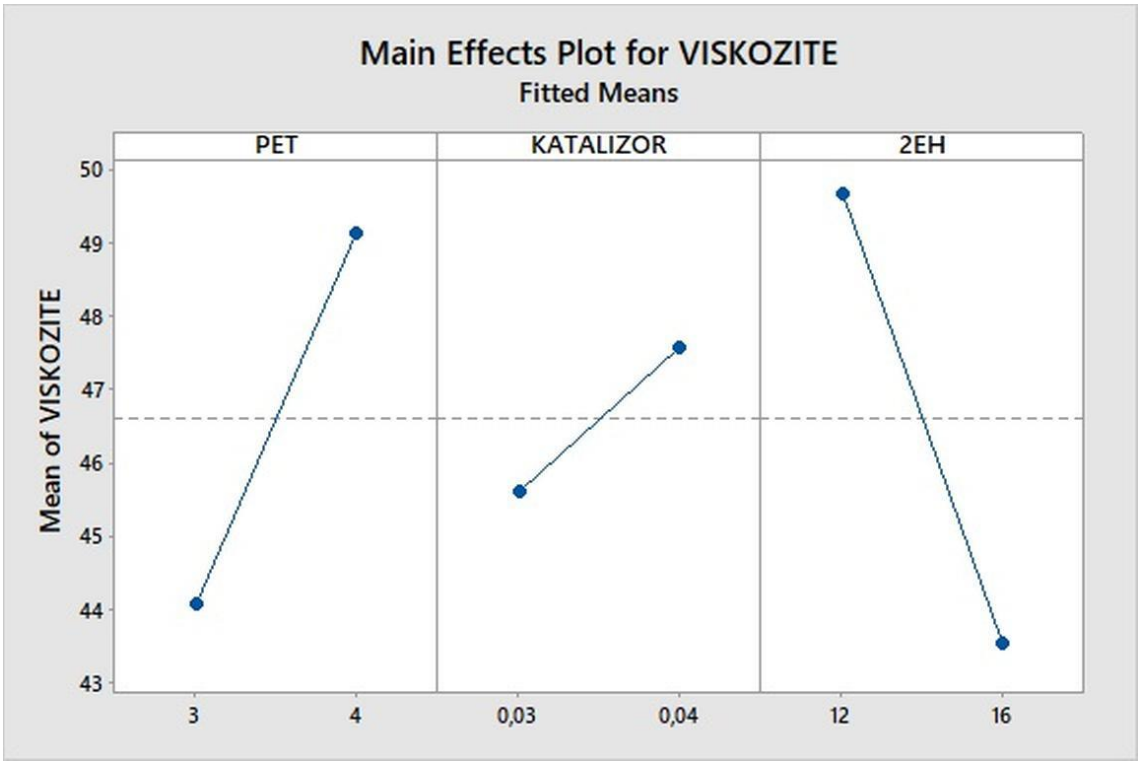
$$pH = -30,2 + 10.21P + 989K + 3,18İ - 283PK - 0,901Pİ - 89,8Kİ + 25,2\ PKİ \quad (R^2 = \%20,64) \quad (5.2)$$

Denklem ile birlikte hesaplanan $R^2$ değerine göre elde edilen regresyon eşitliğiyle toplam varyansın ancak %20,64'ü açıklanabilmekte, %79,36'sı ise açıklanamamaktadır. Yapılan regresyon analizi başarısızdır.

Viskozite üzerinde faktörlerin etkini incelemek için yapılan varyans analizi sonucunda faktörlerin hepsinin tek başına ve çoklu etkileşimlerle etkili olduğu (p<0,050)

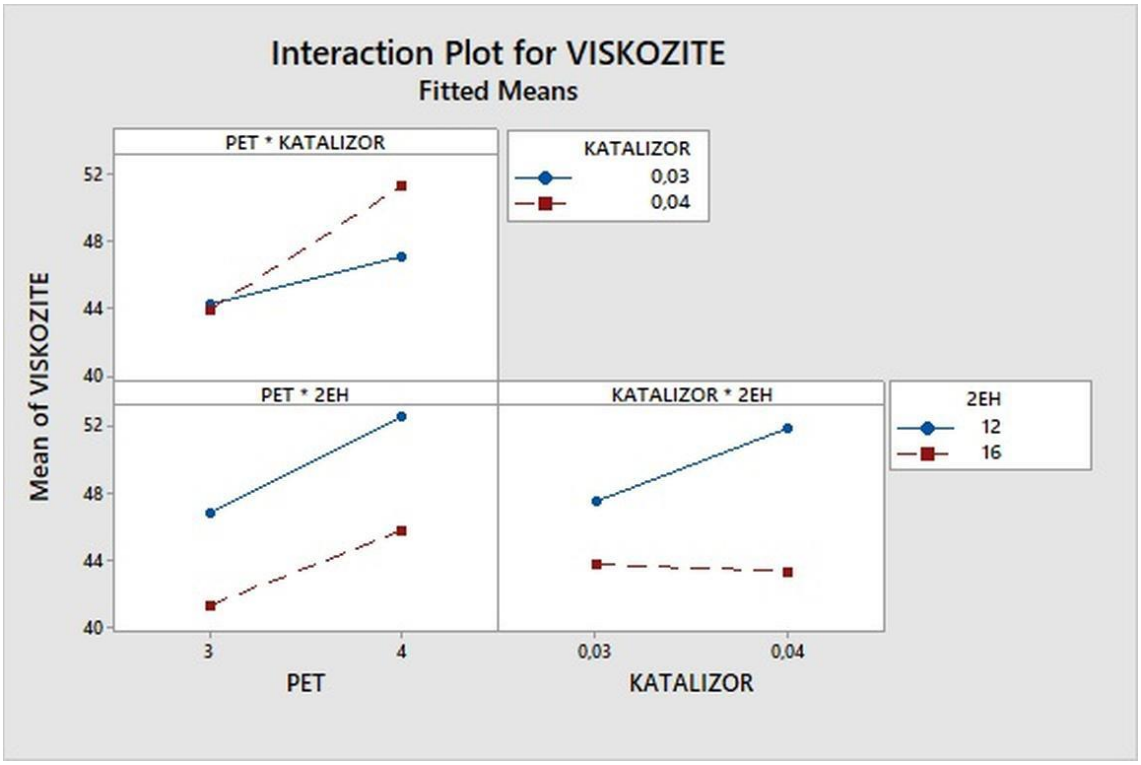
görülmüştür. Hesaplanan p değerleri PET miktarı için (p=0,000), katalizör miktarı için (p=0,000), izooktil alkol için (p=0,000), PET ve katalizör miktarlarının bir arada (PK) olduğu durum için (p=0,000), PET ve İzooktil alkol miktarlarının bir arada (Pİ) olduğu durum için (p=0,002), katalizör ve izooktil alkol miktarlarının bir arada (Kİ) olduğu durum için (p=0,000), PET, katalizör ve izooktil alkol miktarlarının bir arada (PKİ) olduğu durum için (p=0,000), olarak hesaplanmıştır.

İzooktil alkol miktarı (T=-35,65) ile katalizör ve izooktil miktarının birlikte (T=-13,82) etkisi vizkoziteyi azaltıcı yönde etki ederken diğer bütün faktörler tek tek veya bir arada vizkoziteyi artırıcı yönde etki göstermiştir. İzooktil alkolün viskozitesinin DOTP'den daha düşük olduğu göz önüne alındığında artan izooktil alkol miktarının vizkoziteyi düşürmesi beklenen bir durumdur. Katalizör miktarı ile birlikte izooktil alkol miktarının vizkoziteye düşürücü etki etmesi ise belirlenen aralıklarda katalizörün yanıt üzerindeki etkisinin (F=129,94) PET miktarı (F=861) ve izooktil alkol miktarına (F=1271,12) göre çok daha düşük kalmasıyla açıklanabilir. Söz konusu etkiler ana etki grafiğinde açıkça görülebilir. Ana etki grafiği aşağıdaki şekilde (Şekil 5.3) verilmiştir.




**Şekil 5.3** Viskozite için ana etkiler

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim grafikleri oluşturulmuştur ve Şekil 5.4'te verilmiştir.




**Şekil 5.4** Viskozite için faktör etkileşimleri

Faktör etkileşimleri incelendiğinde PET ve katalizör miktarının kesiştiği, PET ve izooktil alkol grafiklerinin neredeyse kesişmedikleri (birbirlerine neredeyse paralel oldukları), katalizör ve izooktil alkol grafiklerinin verilen eksen aralıklarında birbirleriyle kesişmediği ancak zıt yönlü oldukları görülmektedir. Buradan hareketle PET ve izoktil alkolün belirlenen aralıkta birbirleriyle etkileşmediği, bunun haricindeki diğer parametrelerin birbirleri ile kuvvetli etkileşime sahip olduğu söylenebilir. Viskoziteyi etkileyen ana unsurun tepkime sonrasında elde edilen karışımdaki izooktil alkol miktarı ve DOTP miktarıdır. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar öngörülerle uyumludur.

Yapılan regresyon analizi sonucunda viskozite (V) ve faktörler (P = PET miktarı, İ = İzooktil alkol miktarı, K= Katalizör miktarı) arasındaki ilişki Denklem 5.3'de verilmiştir.

$$P = 262 - 74P - 6483K - 13{,}12İ + 2383PK + 4500Pİ + 362{,}5Kİ - 137{,}5\,PKİ \quad (R^2 = \%99{,}16) \qquad (5.3)$$

Denklem ile birlikte hesaplanan $R^2$ değerine göre elde edilen regresyon eşitliğiyle toplam varyansın %99,16'si açıklanabilmektedir. Hesaplanan denklem gerçek durumu oldukça iyi bir şekilde temsil etmektedir.

Faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkinliği incelendiğinde deneyde kullanılan faktörlerden PET miktarı ve izooktil alkol miktarının refraktif indeks üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuç beklentilere uygundur ancak regresyon analizi sonucunda faktörlerin örneklemdeki varyansı çok düşük seviyede açıklayabildiği görülmüştür. Faktörlerin pH üzerine etkisi incelendiğinde yalnızca PET miktarı ve katalizör miktarının bir arada etkili olduğu diğer faktörlerin tek tek veya bir arada etkili olmadığı görülmüştür. Regresyon analizi sonucunda faktörlerin örneklemdeki varyansı çok düşük seviyede açıklayabildiği görülmüştür.

Viskozite verileri ile yapılan analizlerde ise bütün faktörlerin hem tek tek hem de ikili ve üçlü kombinasyonlar ile viskozite yanıtı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Yapılan regresyon analizi sonucunda ise faktörlerin örneklemdeki varyansı çok yüksek seviyede açıklayabildiği görülmüştür.

İncelenen üç yanıttan deneysel faktörlerin tamamının yalnızca viskozite yanıtı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Faktör etkileri incelendiğinde pH üzerinde faktörlerin hemen hiçbirisinin etkili olmadığı görülmüştür. Bu durum tepkime ürünleri olan DOTP ve izooktil alkolün pH'larının birbirine çok yakın olmasından ve tepkime sonucunda pH'ı değiştirebilecek iyonik bir bileşik üretilmemesinden ileri gelebilir. PET miktarı ve izooktil alkol miktarının refraktif indeksi etkilemesi beklenen bir sonuçtur zira tepkime sonrasında elde edilen karışım içerisindeki DOTP ve izooktil alkol miktarları karışımın refraktif indeksini doğrudan doğruya etkiler.

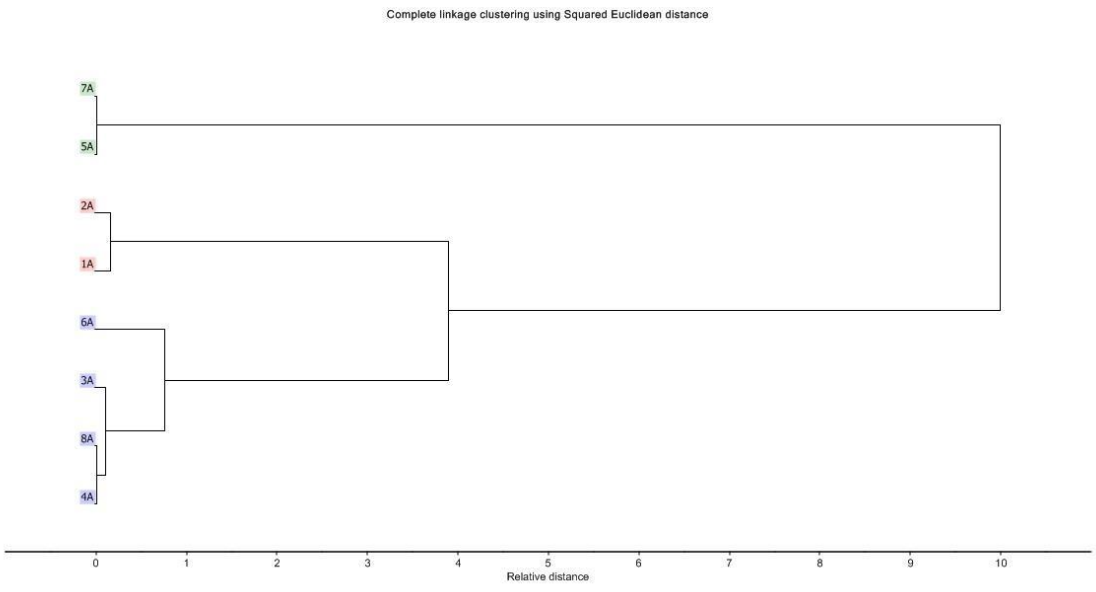
Tepkime sonrası elde edilen sıvılarda yapılan FTIR ve NMR analizlerinin sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak yapılan istatistiki analizler aşağıdaki bölümlerde sırasıyla verilmiştir.

### 5.1.2 FTIR verileriyle yapılan kümeleme ve temel bileşenler analizleri

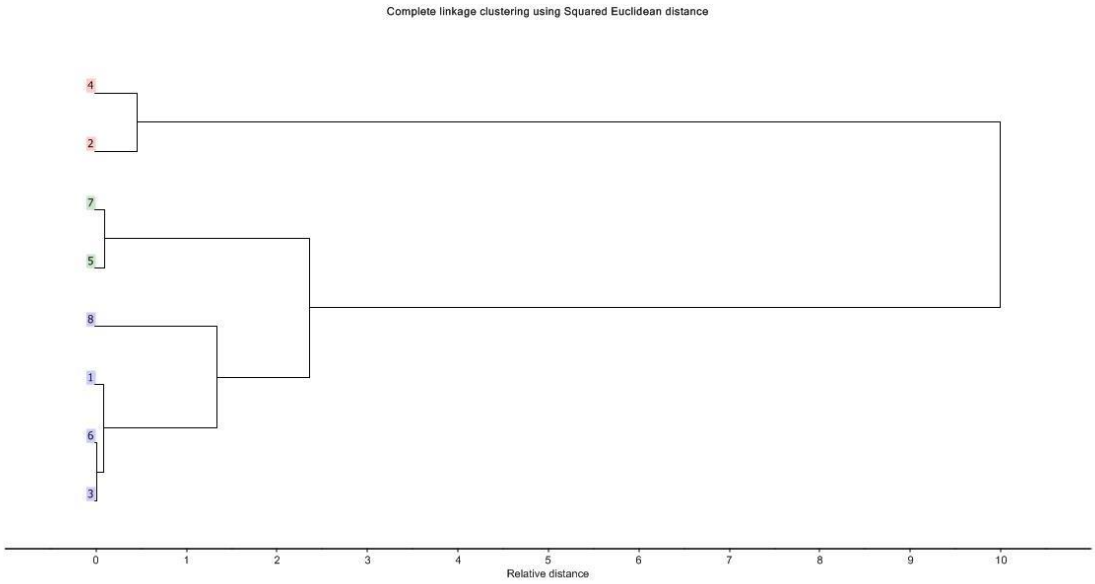
Bütün numunelerin FTIR spektrumlarındaki verilerden faydalanılarak numuneler arasındaki benzerlik ve farklılıkları ortaya koymak için çok değişkenli istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir.

FTIR spektrumlarındaki veriler ile öncelikle hiyerarşik kümeleme analizleri yapılmıştır. Hiyerarşik/silsileli kümeleme analizinin amacı analiz öncesinde herhangi bir ön bilgi verilmeden numunelerin verileri arasında benzerlik veya faklılık olup olmadığının tespit edilmesidir. Kümeleme analizlerinde "en uzak komşu" (complete linkage clustering) yöntemi uygulanmış, uzaklık ölçüsü olarak da Öklid uzaklığı kullanılmıştır. Hesaplamalar Unscrambler 10 ve Minitab 17 ile gerçekleştirilmiştir.

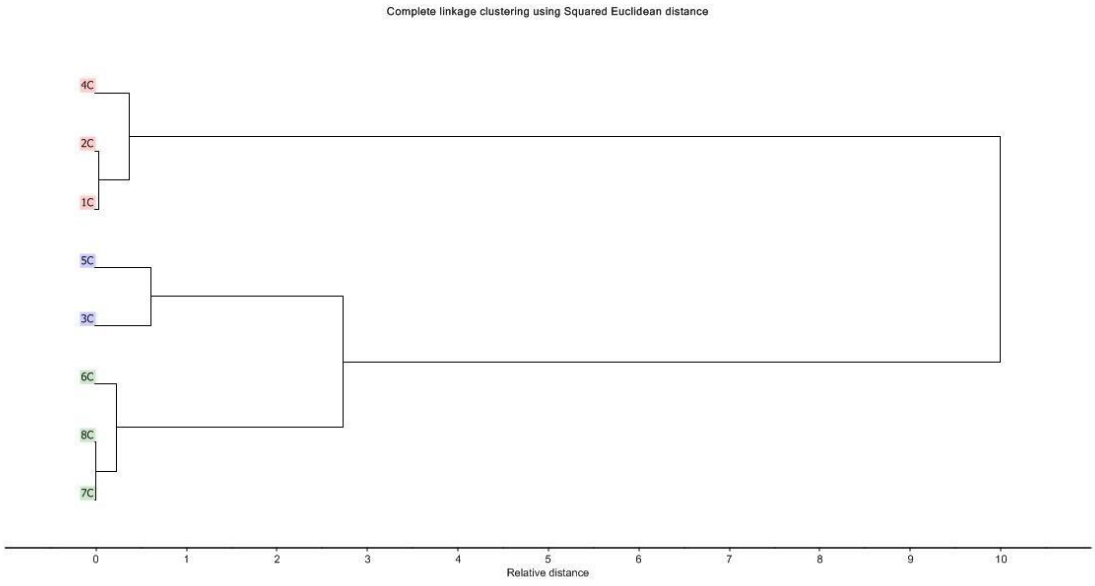
A,B ve C grupları aynı deney planı için yapılan 1. 2. ve 3. tekrarları ifade etmektedir. A,B ve C grubu numuneler için ayrı ayrı yapılan (Şekil 5.5, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7) ve A,B ve C gruplarının tamamı ile yapılan (Şekil 5.8) kümeleme testleri sonucunda elde edilen dendogramlar/silsile ağaçları sırasıyla aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



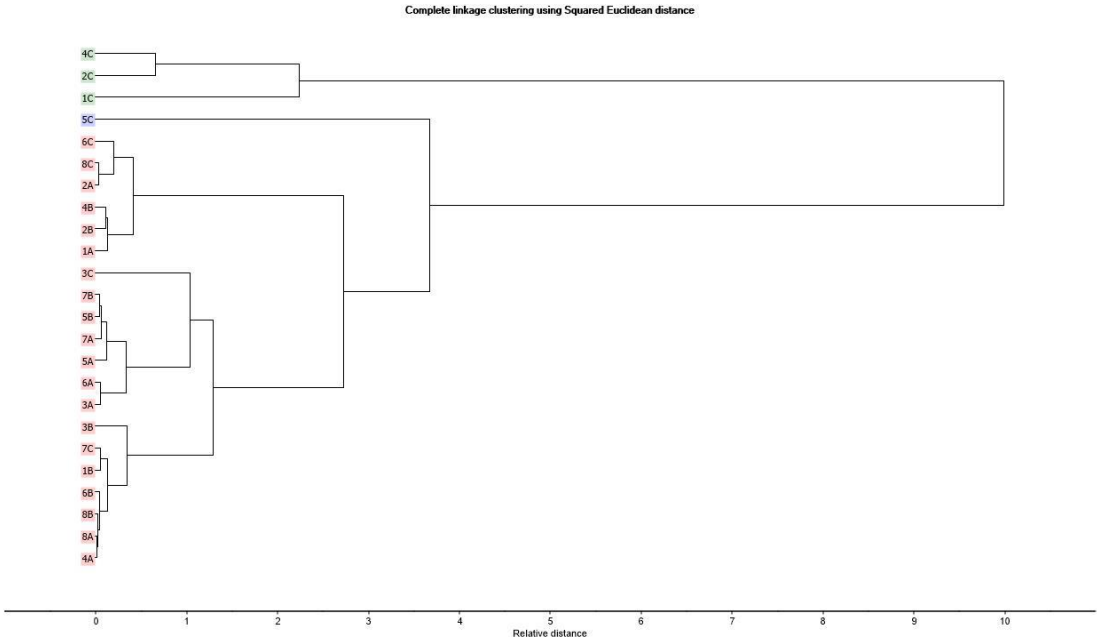

**Şekil 5.5** A grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.6** B grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.7** C grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.8** A, B ve C grupları için kümeleme analizi dendogramı

Hiyerarşik kümeleme testi sonucunda elde edilen dendogramlar örneklerin birbirleriyle ilişkisini göstermektedir. Yatay eksende soldan sağa doğru gidildikçe benzerlik azalmakta farklılık artmaktadır. Buna göre yatay eksendeki sayılar farklılığı ifade etmede kullanılabilir. Yatay eksenin en solundaki "0" değeri numuneler arasında hiçbir farklılık (%0 farklılık) olmadığını veya numunelerin tamamen benzer olduğunu (%100 benzerlik) ifade ederken yatak eksenin en sağındaki "10" değeri numunelerin tamamen farklı olduğunu (%100 farklılık) veya hiçbir şekilde benzer olmadığını (%0 benzerlik) ifade eder. Yatay eksende birbirine en uzak basamakları seçerek kendi içinde çok benzer, diğer gruplara kıyasla farklılık gösteren gruplar belirlenebilir.

A grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %30-40 arasındaki farklılık düzeyinde ise 2 kümeye, %40 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 5 ve 7 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık) diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

B grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %20-30 arasındaki farklılık düzeyinde 3 kümeye, %30 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. En üstte resmedilen 2 ve 4 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık) diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

C grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %20-30 arasındaki farklılık düzeyinde 3 kümeye %30 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. En üstte resmedilen 1, 2 ve 4 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık) diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

A, B ve C grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %30-40 arasındaki farklılık düzeyinde 3 kümeye %40 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. En üstte resmedilen 1C, 2C ve 4C numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık) diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

Hiyerarşik kümeleme analizi herhangi bir ön bilgi veya yönlendirme olmaksızın verilerin birbirine yakınlık veya uzaklığına göre örnekler arasında herhangi bir ayrım veya benzerlik olup olmadığını anlamak için oldukça faydalıdır. Yapılan analizler sonucunda örneklerin büyük kısmının birbirine benzer veya birbiriyle yakın ilişkili olduğu ancak bazı örneklerin diğerlerinden tamamıyla ayrı olduğu söylenebilir. Kümeleme analizi aykırı örnekleri belirlemede oldukça yararlı olmakla beraber aykırılığın hangi verilerden kaynaklandığına dair detaylı bir bilgi sunmaz. Bu amaçla FTIR spektrumlarından elde edilen veriler ile temel bileşenler analizi gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen analiz sonucunda birinci temel bileşen (PC1) ile toplam varyansın %94,81'i, ikinci temel bileşen (PC2) ile toplam varyansın %2,02'si açıklanmıştır. Toplam varyansın %95'ini açıklamak için 1. Temel bileşen neredeyse tek başına yeterliyken toplam varyansın %99'unu açıklama için ise neredeyse 3 temel bileşen yeterli olmuştur. Birinci temel bileşenin toplam varyansın büyük kısmını açıklaması ve çok az sayıda temel

bileşen ile toplam varyansın büyük kısmının açıklanması analizin oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. Hesaplanan ilk dört temel bileşenin örneklemde açıkladığı varyans oranları aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.1) verilmiştir.

**Çizelge 5.1** Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları

| Varyans açıklama yüzdesi (%) | Temel Bileşenler | | | |
|---|---|---|---|---|
| | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 |
| Tek başına açıklanan | 94,81 | 2,02 | 1,53 | 1,03 |
| Kümülatif olarak açıklanan | 94,81 | 96,83 | 98,36 | 99,39 |

Temel bileşenler analize verilen veriler ile yük (loading) adı verilen katsayıların çarpımı ile hesaplanır. İlk dört temel bileşen için hesaplanan yükler aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.2) verilmiştir.

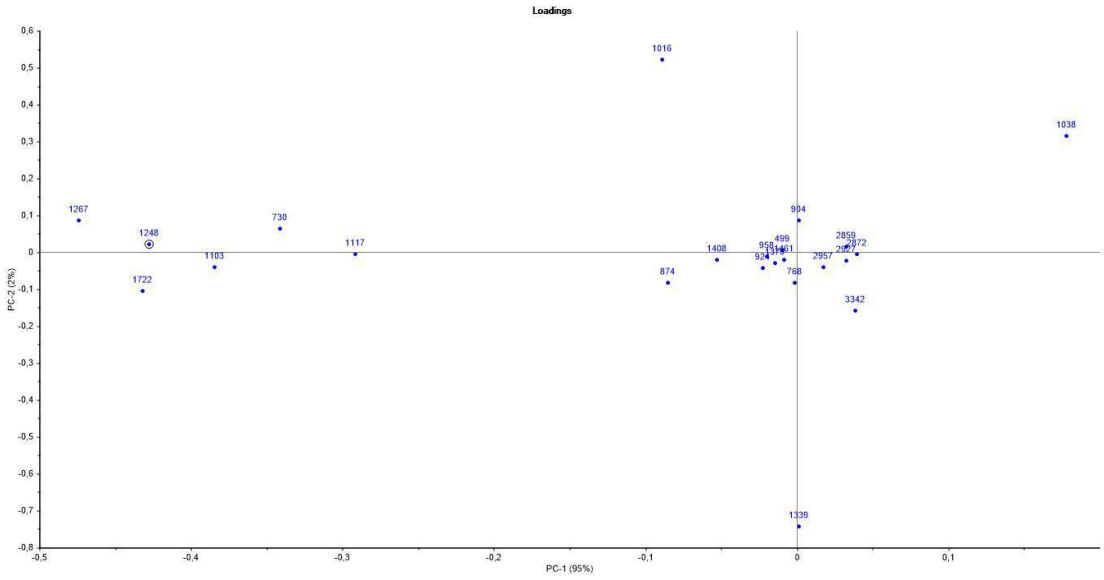
**Çizelge 5.2** Temel bileşenlerin yükleri

| | Temel Bileşenlerin yükleri | | | |
|---|---|---|---|---|
| Dalga sayısı ($cm^{-1}$) | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 |
| 3342 | 0,04 | -0,16 | 0,14 | -0,25 |
| 2957 | 0,02 | -0,04 | 0,05 | -0,02 |
| 2927 | 0,04 | -0,03 | 0,03 | 0,01 |
| 2872 | 0,04 | -0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 2859 | 0,04 | 0,02 | -0,01 | 0,12 |
| 1722 | **-0,44** | -0,11 | 0,24 | -0,19 |
| 1461 | -0,01 | -0,02 | 0,06 | -0,03 |
| 1408 | -0,06 | -0,02 | 0,01 | 0,01 |
| 1379 | -0,02 | -0,03 | 0,05 | -0,02 |
| 1339 | 0,01 | **-0,75** | **-0,65** | -0,14 |
| 1267 | **-0,48** | 0,09 | -0,26 | 0,22 |
| 1248 | **-0,43** | 0,03 | -0,04 | 0,16 |
| 1117 | -0,30 | -0,01 | 0,03 | 0,03 |
| 1103 | **-0,39** | -0,05 | 0,09 | -0,01 |
| 1038 | 0,18 | **0,32** | **-0,41** | **0,47** |
| 1016 | -0,09 | **0,53** | **-0,44** | **-0,72** |
| 958 | -0,02 | -0,02 | 0,06 | -0,04 |
| 924 | -0,03 | -0,05 | 0,09 | -0,09 |
| 904 | 0,01 | 0,09 | -0,11 | 0,14 |
| 874 | -0,09 | -0,09 | 0,13 | -0,11 |
| 768 | -0,01 | -0,09 | 0,11 | -0,09 |
| 730 | **-0,35** | 0,07 | -0,14 | 0,18 |
| 499 | -0,01 | 0,01 | -0,06 | 0,04 |

Analiz edilen verilerin hangilerinin temel bileşenler üzerinde etkili olduğunu belirlemek için tablodaki katsayıların büyüklüklerine bakılabilir. Temel bileşenler üzerinde yüksek

derecede etkili olan ve mutlak değeri 0,2'ye büyük veya eşit olan yük değerleri kalın font ile gösterilmiştir.

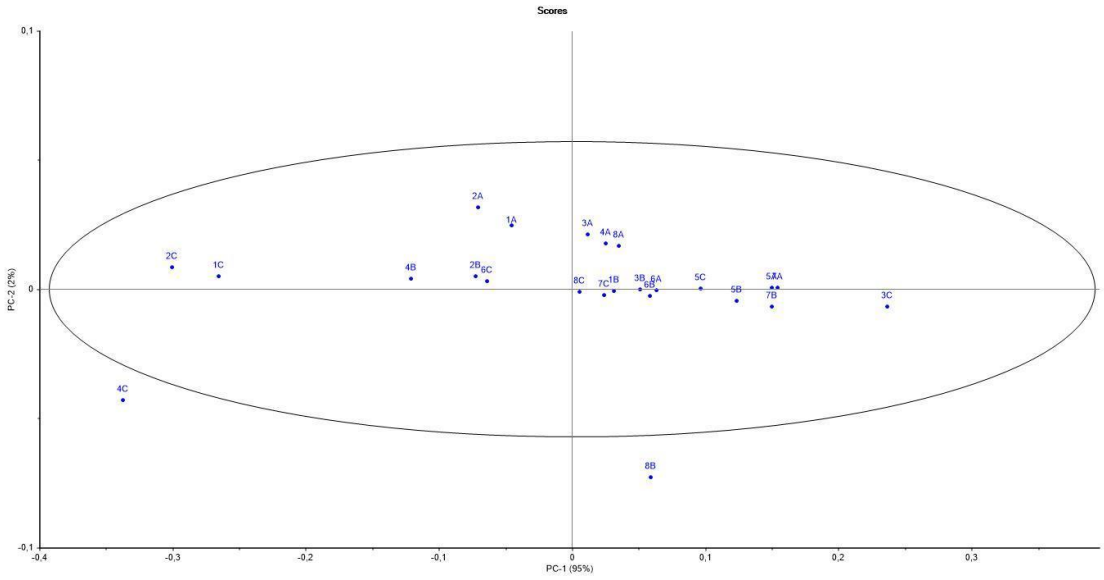
Görsel bir değerlendirme için ise hazırlanan temel bileşenler-yükler grafiği aşağıda şekilde (Şekil 5.9) verilmiştir.




**Şekil 5.9** Temel bileşenler-yükler grafiği

Temel bileşenler-yükler grafiği incelendiğinde yük değerlerinin birçoğunun küçük değere sahip olduğu ve orijine yakın bölgede toplandığı görülmektedir. Bu durum yük değerlerinin temel bileşenler üzerinde etkisinin çok küçük olduğunu ve bazılarının hemen hiçbir etkisinin olmadığını göstermektedir. Yatay eksende soldan sağa doğru 1267,1722,1248,1103,730 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin PC1 üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Dikey eksende aşağıdan yukarıya doğru 1339, 1038 ve 1016 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin ise PC2 üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Birinci temel bileşen üzerinde oksijen bağları ve parmak izi bölgesi piklerinin ikinci temel bileşen üzerinde ise metil grupları ve parmak izi bölgesindeki piklerin etkili olduğu söylenebilir. Üçüncü ve dördüncü temel bileşenler için de benzer bir değerlendirme yapılabilir. Ancak bu bileşenlerin varyans açıklama yüzdeleri düşüktür.

Yük değerleri ve örneklerin her birinin verileri kullanılarak temel bileşenlerin değerleri/skorları hesaplanır. Hesaplanan bu skorlar grafik haline getirilerek temel bileşenlere göre numuneler ayrılabilir ve bu grafik üzerine çizilen Hotelling T2 elipsi ile aykırı numuneler tespit edilebilir. PC1 ve PC2 için çizilen skor grafiği aşağıdaki şekilde (Şekil 5.10) verilmiştir.



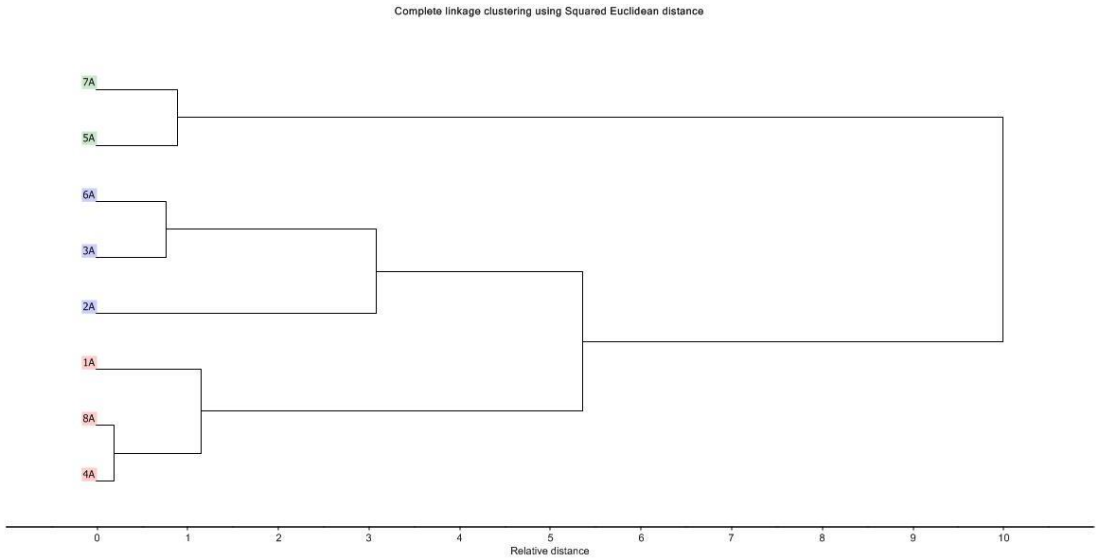

**Şekil 5.10** PC1 ve PC2 için skor grafiği

Skor grafiği incelendiğinde 4C ve 8B numaralı örneklerin Hotelling $T^2$ elipsinin dışında kaldığı ve aykırı örnekler olduğu görülmektedir. Örneklerin yatay eksen boyunca genişçe yayıldığı görülmektedir. Bu durum PC1 ile örneklerin oldukça iyi bir şekilde ifade edilebileceği ve birbirinden ayrılabileceğini göstermektedir. Dikey eksen boyunca örneklerin skorlarının birbirine oldukça yakın olduğu dolayısıyla PC2'nin örnekleri iyi bir şekilde ifade edemeyeceği büyük bir çoğunluğunu birbirinden ayıramayacağı görülmektedir. Sonuç olarak temel bileşenler analizinin başarılı olduğu, spektrumdan elde edilen çok sayıdaki verinin daha az veriye indirgenebileceği, verilerdeki varyansın temel bileşenler ile büyük ölçüde açıklayabildiği görülmektedir.

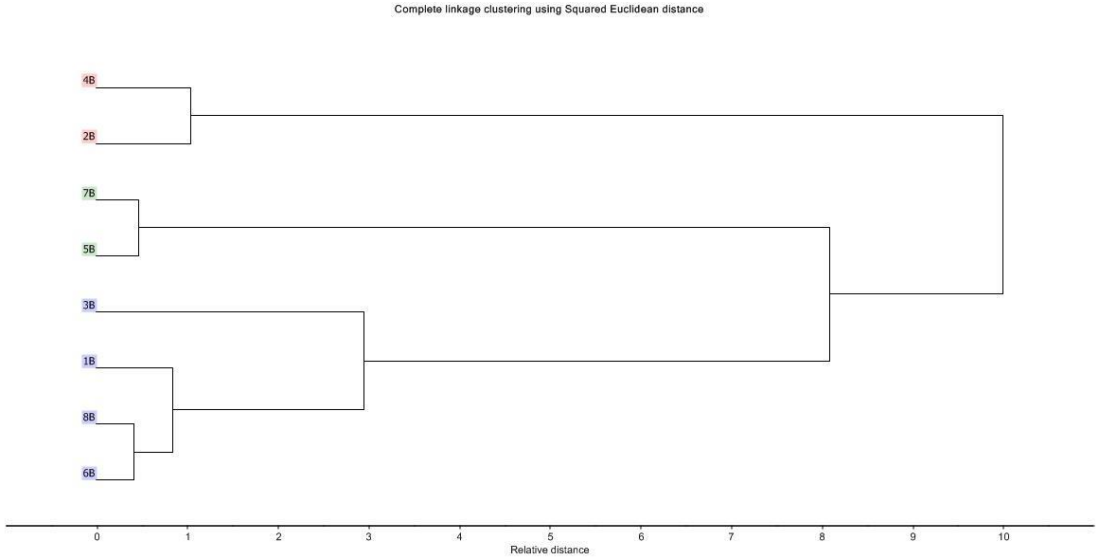
### 5.1.4 NMR verileriyle gerçekleştirilen kümeleme ve temel bileşenler analizleri

H-NMR spektrumlarından elde edilen veriler kullanılarak hiyerarşik kümeleme analizi gerçekleştirilmiştir. Kümeleme analizlerinde "en uzak komşu" (complete linkage clustering) yöntemi uygulanmış, uzaklık ölçüsü olarak da Öklid uzaklığı kullanılmıştır.

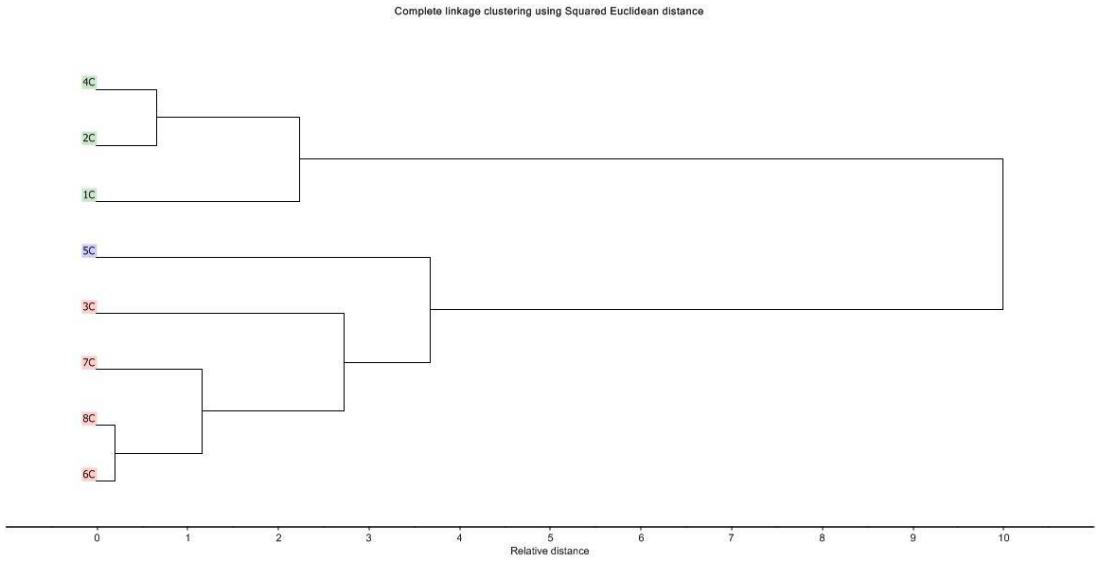
A, B ve C grubu numuneler için ayrı ayrı yapılan kümeleme testleri sonucunda elde edilen dendogramlar (Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13) bütün gruplar için yapılan kümeleme testleri sonucunda elde edilen dendogram (Şekil 5.14) aşağıda sırasıyla verilmiştir.



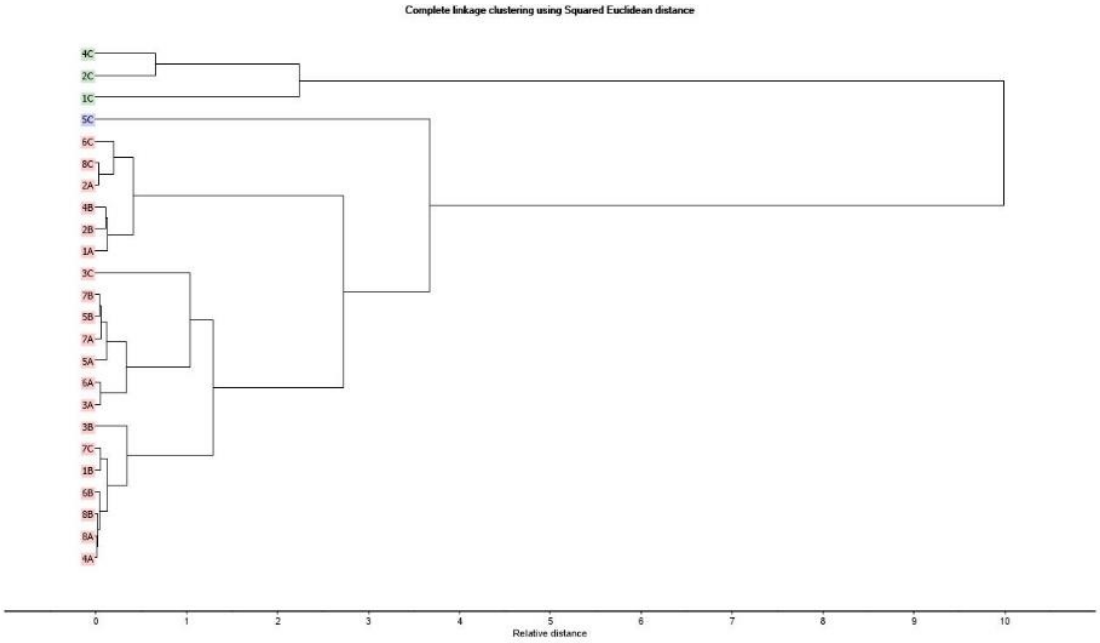

**Şekil 5.11** A grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.12** B grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.13** C grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.14** A, B ve C serileri için kümeleme analizi dendogramı

A grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin H-NMR spektrumlarına göre %50-60 arasındaki farklılık düzeyinde ise 3 kümeye, %60 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 5 ve 7 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık) diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

B grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin H-NMR spektrumlarına göre %30 civarındaki farklılık düzeyinde ise 3 kümeye, %80 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 2 ve 4 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık), 5 ve 7 numaralı numunelerin diğer numunelerden çok büyük ölçüde farklı olduğu, diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

C grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin H-NMR spektrumlarına göre %40 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 1, 2 ve 4 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı

olduğu (%100 farklılık), 5 numaralı örneğin diğer numunelerden ayrıldığı ve geri kalan diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

A, B, C gruplarının beraber değerlendirildiği dendogram incelendiğinde numunelerin H-NMR spektrumlarına göre %40 ve yukarısındaki farklılık düzeylerinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 1, 2 ve 4 numaralı numunelerin diğer numunelerden tamamen ayrı olduğu (%100 farklılık), 5 numaralı örneğin diğer numunelerden ayrıldığı ve geri kalan diğer numunelerin ise birbirleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

Kümeleme analizi ile yapılan ön değerlendirmeyi geliştirmek üzere H-NMR verileri kullanılarak temel bileşenler analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda birinci temel bileşen (PC1) ile toplam varyansın %70,24'ü, ikinci temel bileşen (PC2) ile toplam varyansın %15,86'sı açıklanmıştır. Toplam varyansın %95'ini açıklamak için en az 4 temel bileşen, %99'unu açıklamak içinse en az 7 temel bileşen gerekmiştir (Çizelge 5.3). Temel bileşenler analizinde ilk temel bileşenin toplam varyansın büyük kısmını açıklaması ve en az sayıda temel bileşen ile toplam varyansın büyük kısmının açıklanması beklenir. Hesaplanan bu veriler analizin FTIR verileriyle yapılan analize kıyasla daha az başarılı olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 5.3** Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları

| Varyans açıklama yüzdesi (%) | Temel Bileşenler | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 | PC5 | PC6 | PC7 |
| Tek başına açıklanan | 70,24 | 15,87 | 3,90 | 3,90 | 1,06 | 0,84 | 0,51 |
| Kümülatif olarak açıklanan | 70,24 | 86,11 | 92,80 | 96,70 | 97,76 | 98,60 | 99,11 |

Analiz edilen verilenden temel bileşen değerlerinin (skor) hesaplanması için gerekli yük (loading) adı verilen katsayılar hesaplanarak aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.4) verilmiştir.

**Çizelge 5.4** Temel bileşenlerin yükleri

| Kimyasal Kayma (ppm) | PC-1 | PC-2 | PC-3 | PC-4 | PC-5 | PC-6 | PC-7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8,09 | **-0,43** | **-0,45** | -0,27 | **-0,33** | -0,25 | 0,00 | 0,00 |
| 4,27 | -0,17 | -0,13 | -0,09 | 0,08 | **-0,38** | 0,06 | 0,03 |
| 4,26 | -0,08 | -0,13 | -0,06 | -0,23 | 0,29 | -0,10 | -0,03 |
| 4,25 | -0,01 | -0,07 | -0,03 | -0,23 | **0,38** | -0,09 | -0,03 |
| 3,54 | 0,20 | 0,05 | 0,09 | **-0,40** | -0,08 | **0,33** | 0,26 |
| 3,53 | 0,20 | 0,05 | 0,09 | **-0,39** | -0,08 | **0,33** | 0,26 |
| 1,47 | -0,06 | -0,03 | -0,04 | 0,00 | -0,02 | 0,09 | 0,10 |
| 1,46 | -0,09 | -0,03 | -0,11 | -0,04 | -0,02 | -0,02 | 0,06 |
| 1,46 | -0,08 | -0,07 | -0,04 | -0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,07 |
| 1,45 | -0,06 | -0,08 | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,05 |
| 1,45 | -0,06 | -0,05 | -0,05 | -0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,03 |
| 1,44 | 0,00 | -0,06 | 0,03 | -0,03 | 0,09 | -0,17 | 0,07 |

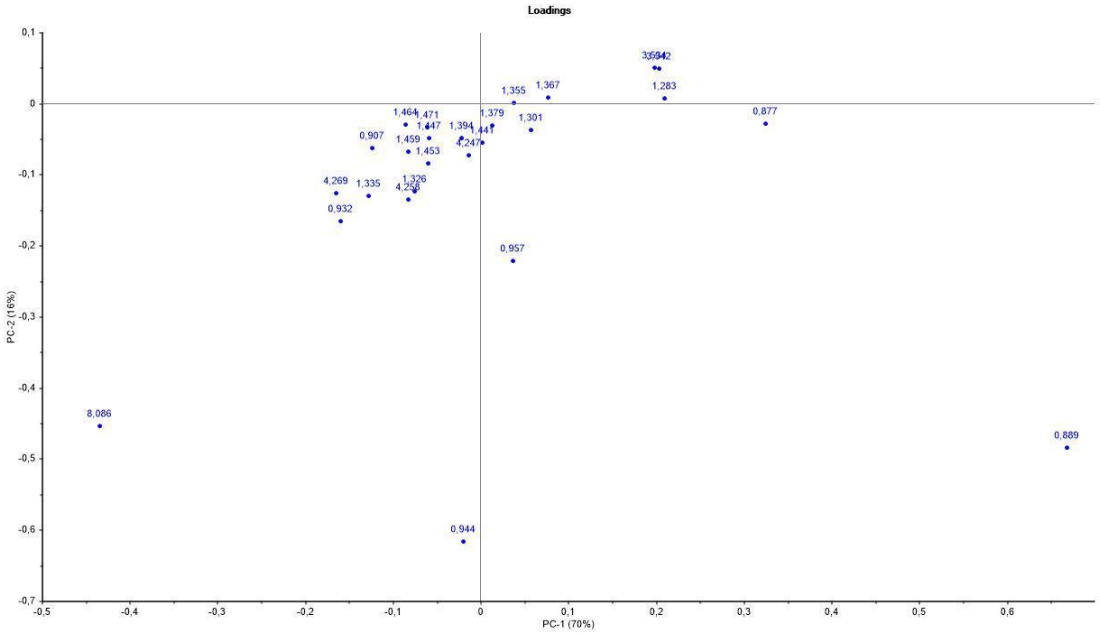
**Çizelge 5.4** Temel bileşenlerin yükleri (devam)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,39 | -0,02 | -0,05 | -0,03 | -0,07 | -0,04 | 0,04 | -0,10 |
| 1,38 | 0,01 | -0,03 | 0,01 | -0,08 | -0,01 | -0,01 | -0,20 |
| 1,37 | 0,08 | 0,01 | 0,02 | -0,10 | -0,04 | 0,14 | **-0,44** |
| 1,36 | 0,04 | 0,00 | -0,01 | -0,01 | 0,00 | -0,04 | **-0,66** |
| 1,34 | -0,13 | -0,13 | -0,07 | 0,06 | **-0,41** | 0,07 | -0,06 |
| 1,33 | -0,08 | -0,12 | -0,05 | -0,18 | 0,02 | -0,04 | -0,05 |
| 1,30 | 0,06 | -0,04 | 0,06 | -0,15 | 0,08 | -0,22 | 0,11 |
| 1,28 | 0,21 | 0,01 | 0,10 | **-0,34** | -0,12 | 0,03 | **-0,32** |
| 0,96 | 0,04 | -0,22 | 0,13 | -0,14 | 0,09 | **-0,64** | 0,12 |
| 0,94 | -0,02 | **-0,62** | **0,68** | 0,23 | 0,13 | 0,27 | -0,03 |
| 0,93 | -0,16 | -0,17 | -0,11 | -0,09 | -0,04 | -0,03 | 0,02 |
| 0,91 | -0,12 | -0,06 | -0,18 | -0,24 | **0,43** | 0,28 | -0,13 |
| 0,89 | **0,67** | **-0,48** | **-0,52** | 0,22 | 0,04 | 0,05 | 0,04 |

**Çizelge 5.4** Temel bileşenlerin yükleri (devam)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,88 | **0,32** | -0,03 | 0,26 | **-0,30** | **-0,37** | -0,29 | -0,05 |

Yük değerleri çizelgesi incelendiğinde temel bileşenlerin hesaplanmasında yüksek derecede etkili olan oldukça az sayıda olduğu diğer bir deyişle pik değerlerinin büyük kısmının temel bileşenlerin hesaplanmasında oldukça küçük bir etkiye sahip olduğu görülebilmektedir. Aynı durum aşağıdaki (Şekil 5.15) temel bileşenler-yükler grafiğinde daha açık bir şekilde görülebilir.




**Şekil 5.15** Temel bileşenler-yükler grafiği

Birinci ve ikinci temel bileşen üzerinde yüksek derecede etkili piklerin aromatik ve alifatik bölgelerden kaynaklanan pikler olduğu görülmektedir. Diğer piklerin orijine oldukça yakın bölgede toplandığı grafikte görülebilmektedir. Aromatik bölge yalnızca DOTP'de bulunurken alifatik bölgeler hem DOTP hem de izooktil alkolde bulunmaktadır. Bu durum temel bileşenler analizi ile örnekler arasında yapılabilecek ayrımı olumsuz etkileyebilir. Analiz edilen örneklerin kimyasal olarak birbirine çok

benzer yapıda olması böyle bir sonuca yol açabilir. Birbirine çok benzer yapıda örneklerin temel bileşenler analizi kullanılarak birbirinden kesin olarak ayrılabilecek kümelere/gruplara ayrılamayacağı söylenebilir.

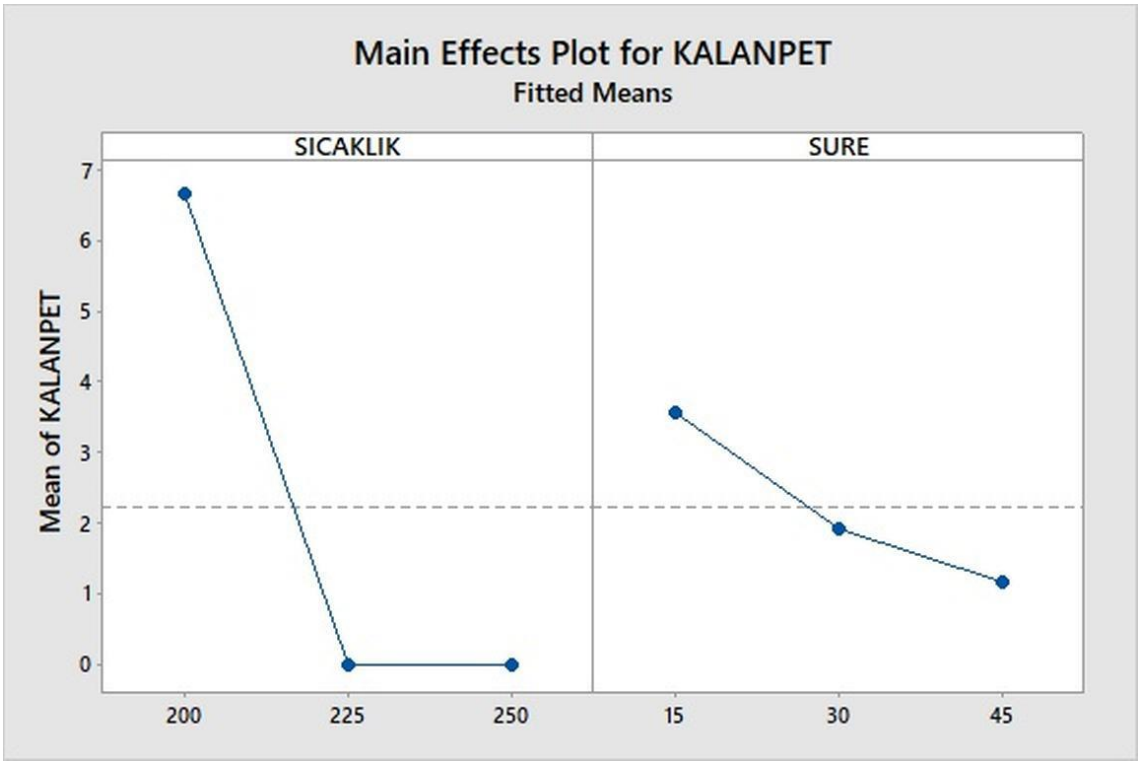
## 5.2 Basınçlı Reaktör ile DOTP Sentezine Dair Hesaplamalar ve Tartışma

### 5.2.1 Faktörlerin etkinliğine dair istatistiksel analizler

Basınçlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak deneysel faktörlerin (sıcaklık ve tepkime süresi) yanıtlar (kalan PET miktarı, pH, refraktif indeks ve viskozite) üzerine etkinlikleri istatistiki olarak incelenmiştir.

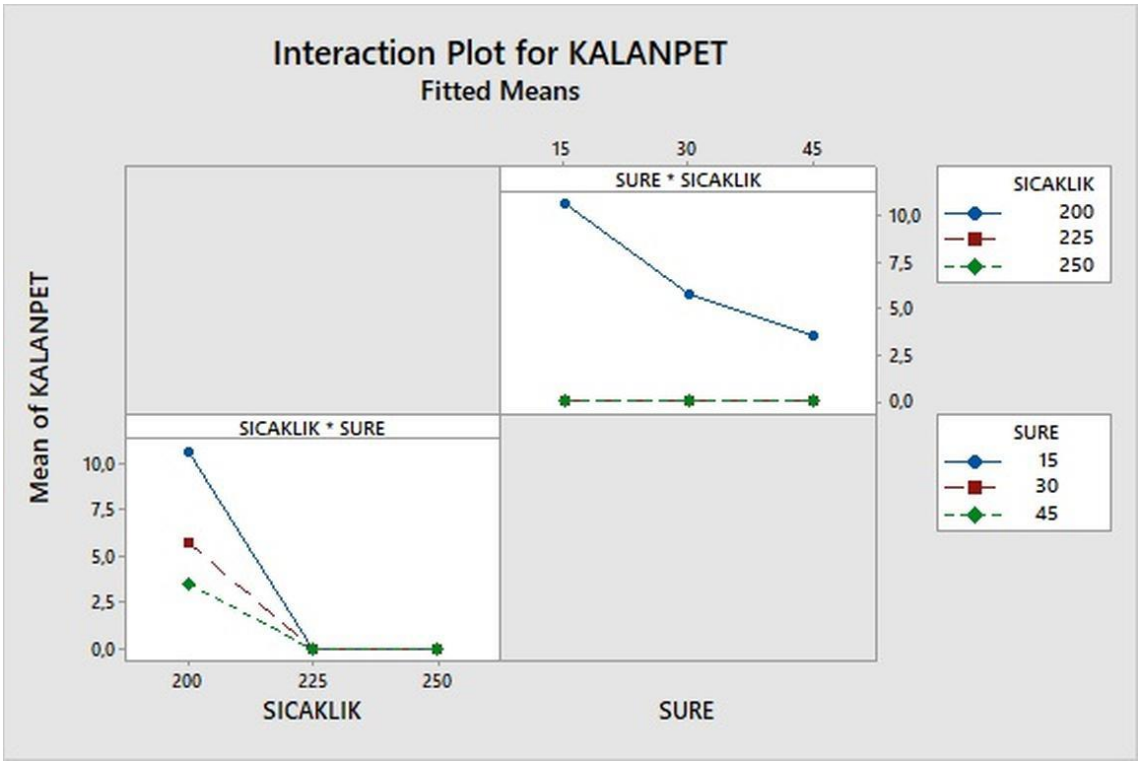
Yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel faktörlerin hem tek tek hem de bir arada tepkime sonucunda kalan PET miktarı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda kalan PET miktarı üzerine sıcaklığın etkili olduğu (p=0,000), tepkime süresinin etkili olduğu (p=0,000) sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olduğu (p=0,000) görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda elde edilen bulgular deneysel bulgularla uyumludur. Deney sonuçlarını içeren çizelge (Çizelge 4.2) incelendiğinde tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi arttıkça kalan PET miktarının düştüğü açıkça görülmektedir.

Kalan PET miktarı üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün sıcaklık olduğu ve bu faktörün kalan PET miktarını azaltıcı etkisi olduğu (T=-4,49) görülmüştür. Tepkime süresinin kalan PET miktarını azaltıcı etkisi olduğu (T=-2,69) sıcaklık ve sürenin birlikte kalan PET miktarını artırıcı etkisi olduğu (T=2,51) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.16) verilmiştir.




**Şekil 5.16** Kalan PET miktarı için ana etkiler

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim çizilen etkileşim grafikleri aşağıda (Şekil 5.17) verilmiştir.




**Şekil 5.17** Kalan PET miktarı için etkileşim grafikleri

Yukarıda verilen grafik incelendiğinde sıcaklık ve süre faktörlerinin birbiriyle etkileşim içinde olduğu görülmektedir.

Faktörler ile kalan PET miktarı arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi sonucunda kalan PET miktarı (P) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B) arasındaki ilişki Denklem 5.4'de verilmiştir.

$$P = 66{,}8 - 0{,}2766A - 1{,}154B + 0{,}00478AB \quad (R^2 = \%70{,}31) \qquad (5.4)$$

Regresyon incelendiğinde eşitliğin en başından verilen sabit teriminin oldukça büyük olduğu ve regresyon eşitliğinde etkisi en büyük olan (T=-4,49) sıcaklık değişkeninden daha fazla etkiye sahip olduğu (T=4,80) görülmektedir. Buna ek olarak elde edilen eşitliğin örneklemdeki varyansın %70,31'ini açıklayabildiği ancak varyansın %29,69'unu açıklayamadığı görülmüştür. Yukarıda verilen ana etkiler grafiği ve deney sonuçlarını içeren çizelge (Çizelge 4.2) incelendiğinde bu durumun beklentilere uygun

olduğu görülmektedir. Zira ana etkiler grafiğinde faktörlerin değiştirilmesiyle kalan PET miktarının lineer bir şekilde değişmediği açıkça görülmektedir. Deney sonuçlarına bakıldığında ise 200°C'de gerçekleştirilen deneylerde belirgin miktarda tepkimeye girmemiş PET bulunurken 225°C ve 250°C'de kalan PET miktarı neredeyse sıfırdır. Netice itibariyle yapılan regresyon analizi başarısız değildir ancak büyük ölçüde başarılı kabul edilebilir.

Yalnızca kalan PET miktarını minimize etmek için gerekli optimum parametre seviyelerini belirlemek için Minitab yazılımının "response optimizer" modülü kullanılmıştır. Kalan PET miktarını 200°C ile 250°C sıcaklıkları arasında ve 15 ile 45dk arasında minimize etmek için belirlenen optimum tepkime sıcaklığı 250°C ve optimum tepkime süresi ise 15dk olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu optimum nokta 7 numaralı deney şartlarıyla aynıdır. PET'in erime noktasının yaklaşık olarak 248°C olduğu düşünüldüğünde tespit edilen optimum noktanın bu sıcaklık civarında olması oldukça makuldür zira PET'in erime noktasına yaklaşıldıkça reaksiyon hızını oldukça sınırlayan katı-sıvı heterojen tepkime şartları ortadan kalkmaya başlayacak, erime sıcaklığına ulaşıldığında ise tamamen ortadan kalkacaktır. Bu durum ise tepkimenin heterojen şartlara kıyasla oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlayacaktır.

Yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel faktörlerin hem tek tek hem de bir arada tepkime sonucunda pH üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda pH üzerine sıcaklığın etkili olmadığı ($p=0,207$), tepkime süresinin etkili olmadığı ($p=0,942$) sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olmadığı ($p=0,318$) görülmüştür. Bu durumun reaksiyon ürünlerinin (DOTP, 2EH) iyonik bileşikler olmamasından ileri geldiği düşünülmektedir.

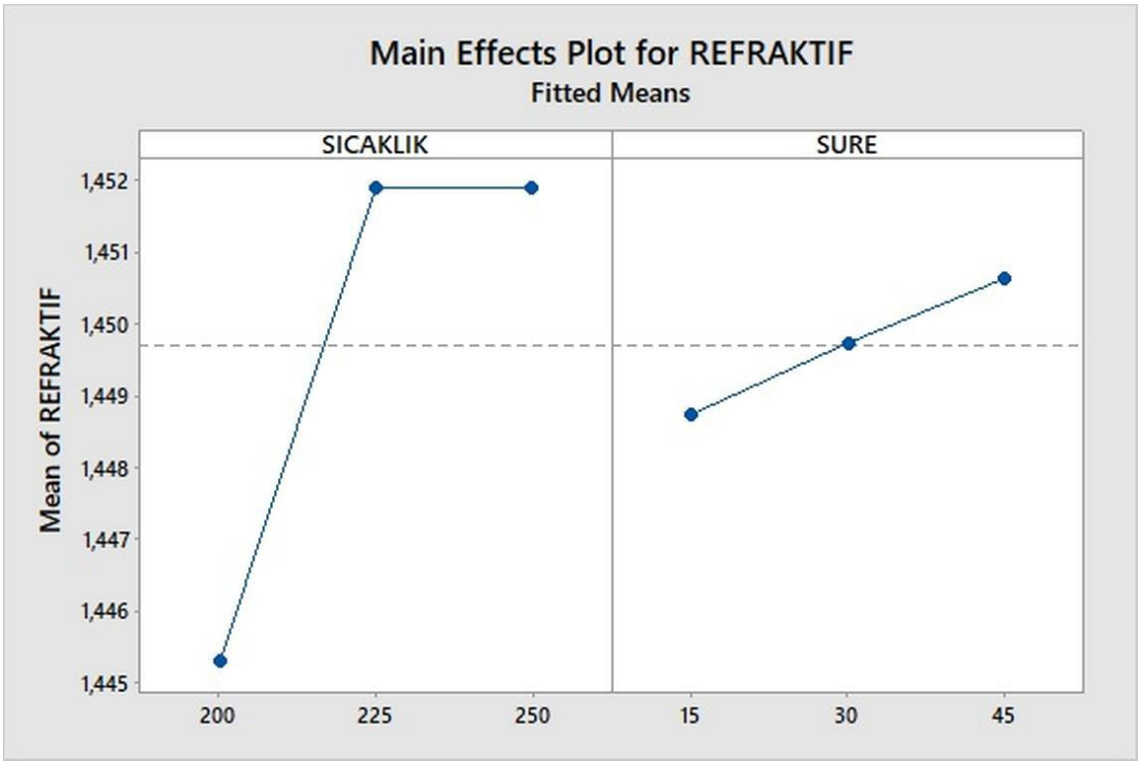
Faktörler ile kalan pH arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda pH (pH) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B) arasındaki ilişki Denklem 5.5'de verilmiştir.

$$pH = 7,35 + 0,00467A + 0,0483B - 0,000004AB \quad (R^2 = \%10,93) \tag{5.5}$$

Regresyon incelendiğinde eşitliğin örneklemdeki varyansın %10,93'ünü açıklayabildiği ancak varyansın %89,07'sini açıklayamadığı görülmüştür. Yapılan regresyon başarısızdır.

Faktörlerin refraktif indeks üzerinde etkisini belirlemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel faktörlerin bir arada refraktif indeks üzerinde üzerinde etkili olmadığı ancak tek tek refraktif indeks üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda refraktif indeks üzerine sıcaklığın etkili olduğu (p=0,000), tepkime süresinin etkili olduğu (p=0,000) sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkisiz olduğu (p=0,072) görülmüştür. Sıcaklık ve tepkime süresi için hesaplanan olasılık değerinin belirlenen α değerinin çok az üzerinde olduğu görülmektedir. Güven aralığının %95 yerine daha düşük örneğin %90 seçildiği durumda bu bileşenin de refraktif indeks üzerinde etkili sayılabileceği görülmektedir. Refraktif indeksteki değişim doğrudan doğruya karışım içerisindeki DOTP miktarına bağlıdır. Sıcaklık ve tepkime süresi arttıkça kalan PET miktarının azaldığı, dönüşen PET miktarının arttığı ve dolayısıyla DOTP miktarının arttığı bilinmektedir. Bundan ötürü elde edilen sonuç beklentilerle uyumludur.

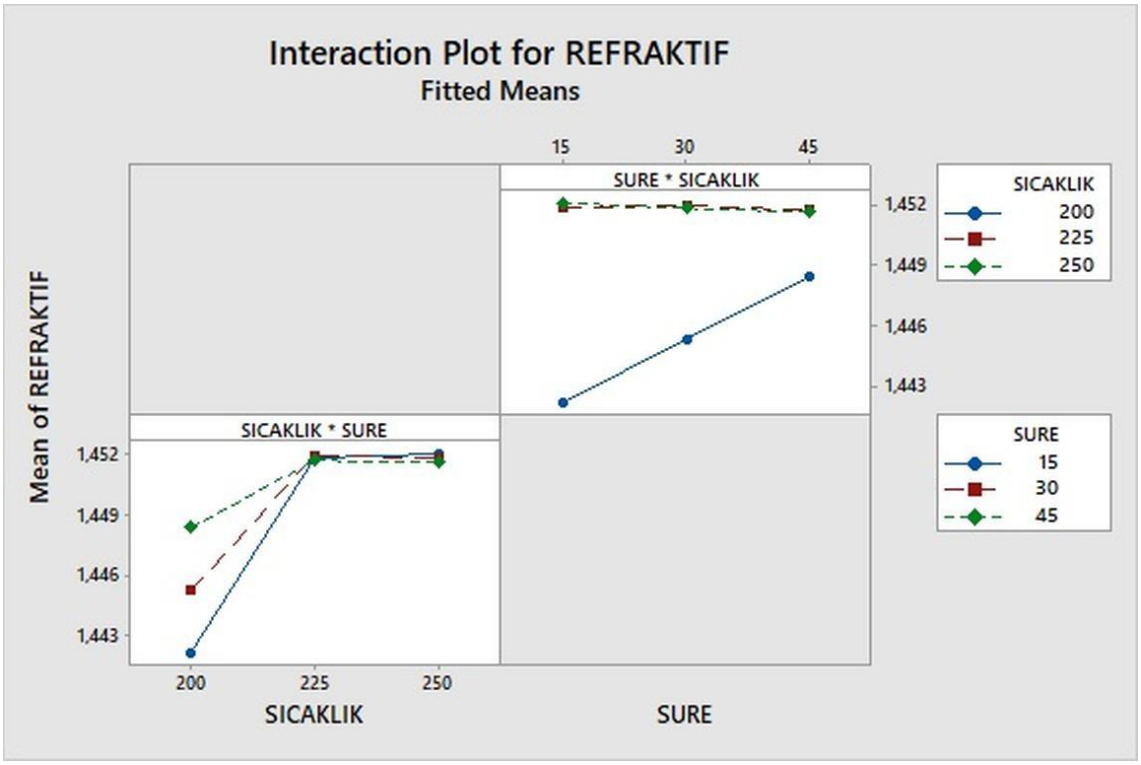
Refraktif indeks üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün sıcaklık olduğu ve bu faktörün refraktif indeksi artırıcı etkisi olduğu (T=3,89) görülmüştür. Tepkime süresinin refraktif indeksi artırıcı etkisi olduğu (T=2,24) sıcaklık ve sürenin birlikte refraktif indeksi azaltıcı etkisi olduğu (T=-2,12) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.18) verilmiştir.




**Şekil 5.18** Refraktif indeks için ana etkiler

Ana etkiler grafiği incelendiğinde faktörlerin artırıcı etkisi açıkça görülebilmektedir. Buna ek olarak sıcaklığın artırıcı etkisinin süreye göre daha yüksek olduğu, sıcaklığın 200°C'den 225°C'ye artırılmasının refraktif indeksi artırıcı etkisi varken sıcaklığın 225°C'den 250°C'ye artırıldığı durumda refraktif indekste hemen hemen hiçbir artış olmadığı görülmüştür. Refraktif indeksteki artışın PET'in dönüşüm oranına ve dolayısıyla üretilen DOTP miktarına bağlı olduğu göz önüne alındığında elde edilen sonuç beklentilere uygundur. Süre faktörü ele alındığında böyle bir etki görülmemekte ve sürenin artırılmasıyla refraktif indekste artış olduğu görülmektedir. Bu durum ise seçilen faktör aralıklarından kaynaklanmaktadır. Belirlenen aralıkta süre artırıldıkça üründeki DOTP miktarı artmaktadır.

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim grafikleri çizilmiştir. Çizilen etkileşim grafikleri aşağıda (Şekil 5.19) verilmiştir.




**Şekil 5.19** Refraktif indeks için etkileşim grafikleri

Yukarıda verilen etkileşim grafikleri incelendiğinde faktörlerin birbirleriyle etkileşimde bulunduğu görülmektedir.

Faktörler ile refraktif indeks arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda refkraktif indeks (R) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B) arasındaki ilişki Denklem 5.6'da verilmiştir.

$$R = 1{,}3880 + 0{,}000266A + 0{,}001068B - 0{,}000004AB \quad (R^2 = \%63{,}62) \qquad (5.6)$$

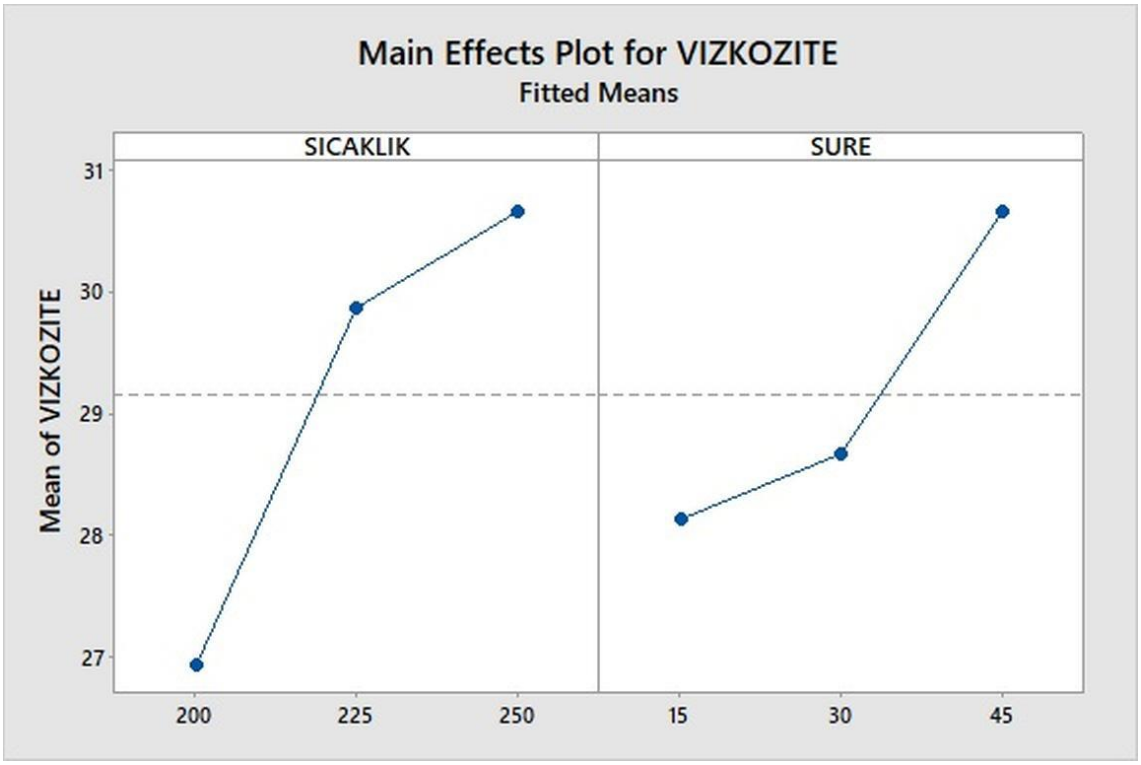
Regresyon incelendiğinde eşitliğin örneklemdeki varyansın %63,62'sini açıklayabildiği ancak varyansın %36,38'ini açıklayamadığı görülmüştür. Oluşturulan regresyon eşitliğinde sabit terimin etkisinin (T=89,85) sıcaklık (T=3,89) ve süreye (T=2,24) kıyasla çok daha fazla olduğu görülmüştür. Yapılan regresyon analizinin bir ölçüde başarılı olduğu söylenebilir. Bu durumun 225°C' ve 250°C' deki deney sonuçlarının birbirine son derece yakın olması ve lineer bir ilişki göstermemesinden kaynaklandığı

düşünülmektedir. Regresyon analizinden elde edilen sonuç kalan PET miktarının analizindeki sonuçla paralellik göstermektedir. Zira refraktif indeks yanıtı kalan PET miktarı ile ilişkilidir.

Yalnızca refraktif indeks değerini maksimize etmek için gerekli optimum parametre seviyelerini belirlemek için Minitab yazılımının "response optimizer" modülü kullanılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği parametre aralığında belirlenen optimum tepkime sıcaklığı 250°C ve optimum tepkime süresi 15dk olarak belirlenmiştir. Bu faktör seviyeleri 7. deneydeki seviyelerle aynıdır. Refraktif indeksin artışının tepkime ürünleri içerisindeki DOTP miktarına bağlı olduğu göz ününe alındığında elde edilen optimum parametre değerlerinin kalan PET miktarını minimize eden diğer bir deyişle dönüşen PET miktarını maksimize eden faktör seviyeleriyle aynı olması beklentilere uygundur.

Faktörlerin viskozite yanıtı üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin hem tek tek hem de bir arada viskozite üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Belirlenen güven aralığında (%95) yapılan hesaplanan olasılık değerleri kullanılarak hipotez testleri sonucunda vizkozite üzerine sıcaklığın etkili olduğu (p=0,000), tepkime süresinin etkili olduğu (p=0,000) sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olduğu (p=0,008) görülmüştür. Viskozitedeki değişim tepkime sonrasında elde edilen karışım içerisindeki DOTP miktarına bağlıdır. Sıcaklık ve tepkime süresi arttıkça kalan PET'ten DOTP'ye dönüşümün artmasıyla tepkime sonrasında elde edilen karışımın viskozitesinin de artması beklentilere uygundur.

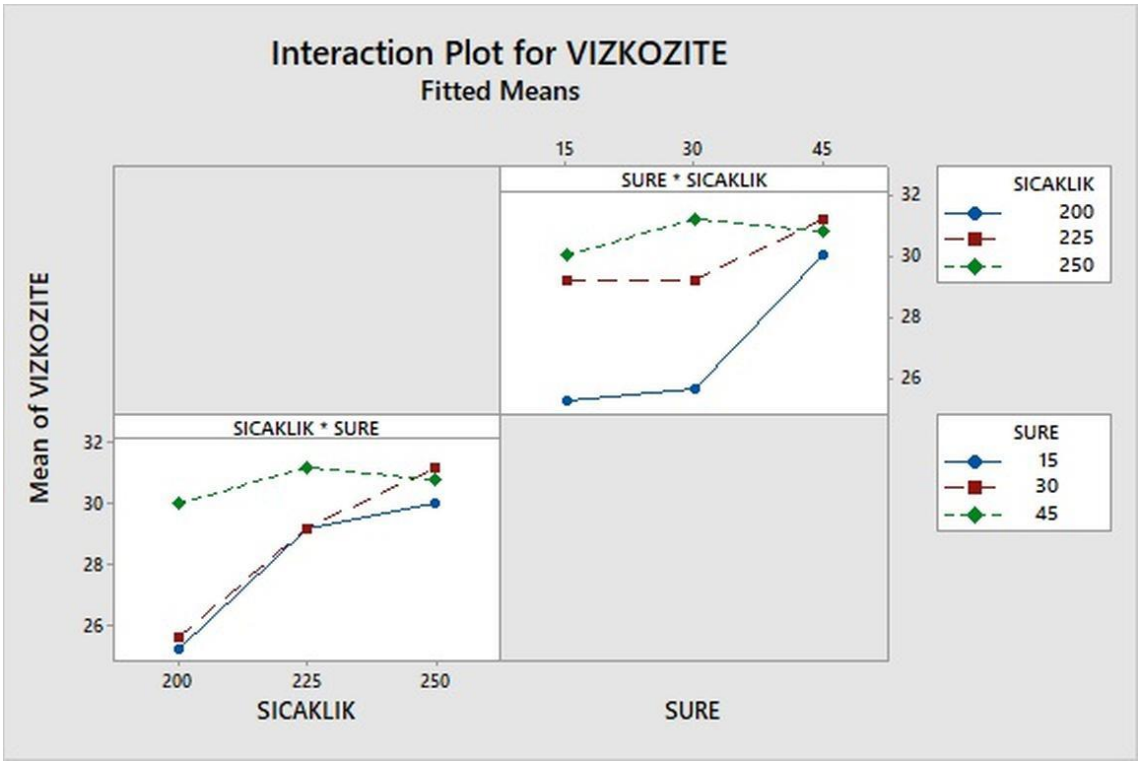
Viskozite üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün sıcaklık olduğu ve bu faktörün viskoziteyi artırıcı etkisi olduğu (T=4,60) görülmüştür. Tepkime süresinin refraktif indeksi artırıcı etkisi olduğu (T=2,92) sıcaklık ve sürenin birlikte refraktif indeksi azaltıcı etkisi olduğu (T=-2,57) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.20) verilmiştir.




**Şekil 5.20** Viskozite için ana etkiler

Ana etkiler grafiği incelendiğinde faktörlerin artırıcı etkisi açıkça görülebilmektedir. Buna ek olarak sıcaklığın artırıcı etkisinin süreye göre daha yüksek olduğu da grafikten görülebilmektedir. Ancak bu farkın oldukça küçük olduğuna da dikkat çekmek gerekir. Kalan PET miktarı ve refraktif indeks için hazırlanan ana etkiler grafiğinden farklı olarak tepkime sıcaklığının 225°C'den 250°C'ye çıkarılmasıyla yanıt üzerinde artış olduğu görülmektedir. Bu durum PET'in depolimerizasyonunun ve ardından izooktil alkol ile tepkimeye girmesiyle DOTP oluşturmasının kademeli reaksiyonlarla gerçekleşmesinden kaynaklanabilir. Ancak burada viskozite aralığının oldukça dar olduğu da gözden kaçırılmamalıdır.

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim grafikleri çizilmiştir. Çizilen etkileşim grafikleri aşağıda (Şekil 5.21) verilmiştir.




**Şekil 5.21** Viskozite için etkileşim grafikleri

Yukarıda verilen etkileşim grafikleri incelendiğinde faktörlerin birbirleriyle etkileşimde bulunduğu görülmektedir.

Faktörler ile kalan viskozite arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda Viskozite (V) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B) arasındaki ilişki Denklem 5.7'de verilmiştir.

$$V = -8{,}18 + 0{,}1547A + 0{,}684B - 0{,}00267AB \quad (R^2 = \%\ 76{,}04) \tag{5.7}$$

Elde edilen eşitliğin örneklemdeki varyansın %76,04'ünü açıklayabildiği ancak varyansın %29,69'unu ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin büyük ölçüde başarılı olduğu söylenebilir.

Yalnızca refraktif indeks değerini maksimize etmek için gerekli optimum parametre seviyelerini belirlemek için Minitab yazılımının "response optimizer" modülü

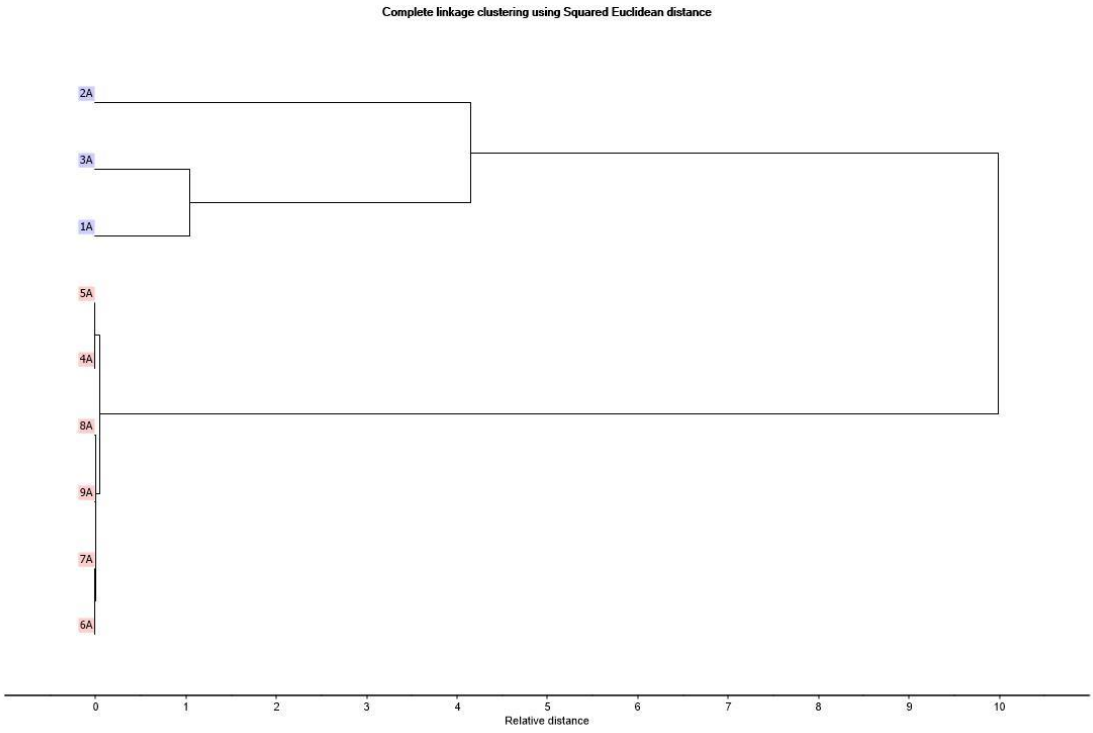
kullanılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği parametre aralığında belirlenen optimum tepkime sıcaklığı 250°C ve optimum tepkime süresi 30dk olarak belirlenmiştir. Bu faktör seviyeleri 8. Deney ile aynıdır. Tepkime ürününün viskozitesinin tepkime ürünleri içerisindeki DOTP miktarına bağlı olduğu göz ününe alındığında elde edilen optimum parametre değerlerinin kalan PET miktarını minimize eden diğer bir deyişle dönüşen PET miktarını maksimize eden faktör seviyeleriyle benzer olması beklentilerle uygundur. Ancak burada dikkat çekici husus kalan PET miktarını minimize eden ve refraktif indeks değerini maksimize eden optimum tepkime süresinin 15dk olarak belirlenmesine rağmen viskoziteyi maksimize eden optimum tepkime düresinin bunlardan daha yüksek bulunmuş olmasıdır. Bu durum PET'in depolimerizasyonunun ve ardından izooktil alkol ile tepkimeye girmesiyle DOTP oluşturmasının kademeli reaksiyonlarla gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

Kalan PET miktarını minimize edecek ve bununla beraber viskozite ve refraktif indeks değerlerini maksimize edecek optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bu şartlar altında deneylerin gerçekleştirildiği parametre aralığında belirlenen optimum tepkime sıcaklığı 250°C ve optimum tepkime süresi 30dk olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu faktör seviyeleri deney 8 ile aynıdır. Bu faktör seviyeleri kullanılarak yukarıda verilen regresyon eşitliklerinden elde edilen teorik sonuçlar ise kalan PET miktarı için 0,000g, pH için 6,435, viskozite için 31,2 mPas, refraktif indeks için ise 1,4519 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik değerler deneysel verilerle oldukça uyumludur.

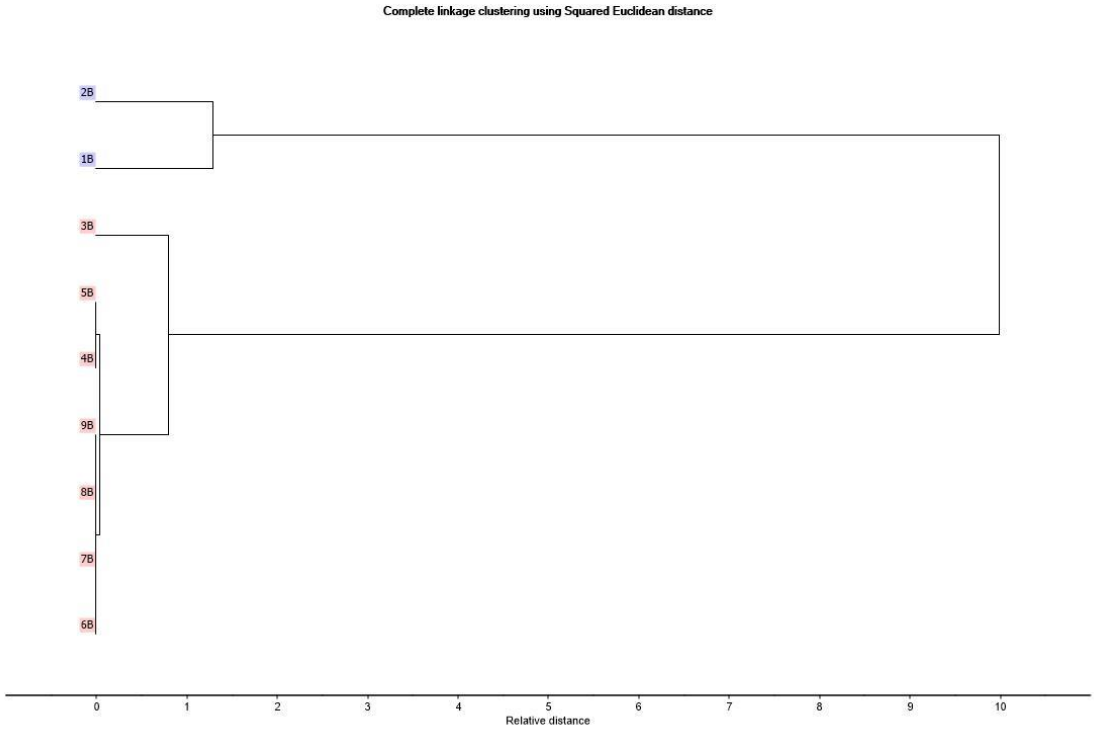
### 5.2.2 FTIR verileriyle yapılan kümeleme ve temel bileşenler analizleri

Tepkime sonrasında elde edilen bütün ürünler FTIR analizine tabii tutulmuştur. Numunelerin FTIR spektrumlarındaki verilerden faydalanılarak numuneler arasındaki benzerlik ve farklılıkları ortaya koymak için hiyerarşik kümeleme analizleri yapılmıştır.. Kümeleme analizlerinde "en uzak komşu" (complete linkage clustering) yöntemi uygulanmış, uzaklık ölçüsü olarak da Öklid uzaklığı kullanılmıştır. Hesaplamalar Unscrambler 10 ve Minitab 17 ile gerçekleştirilmiştir.

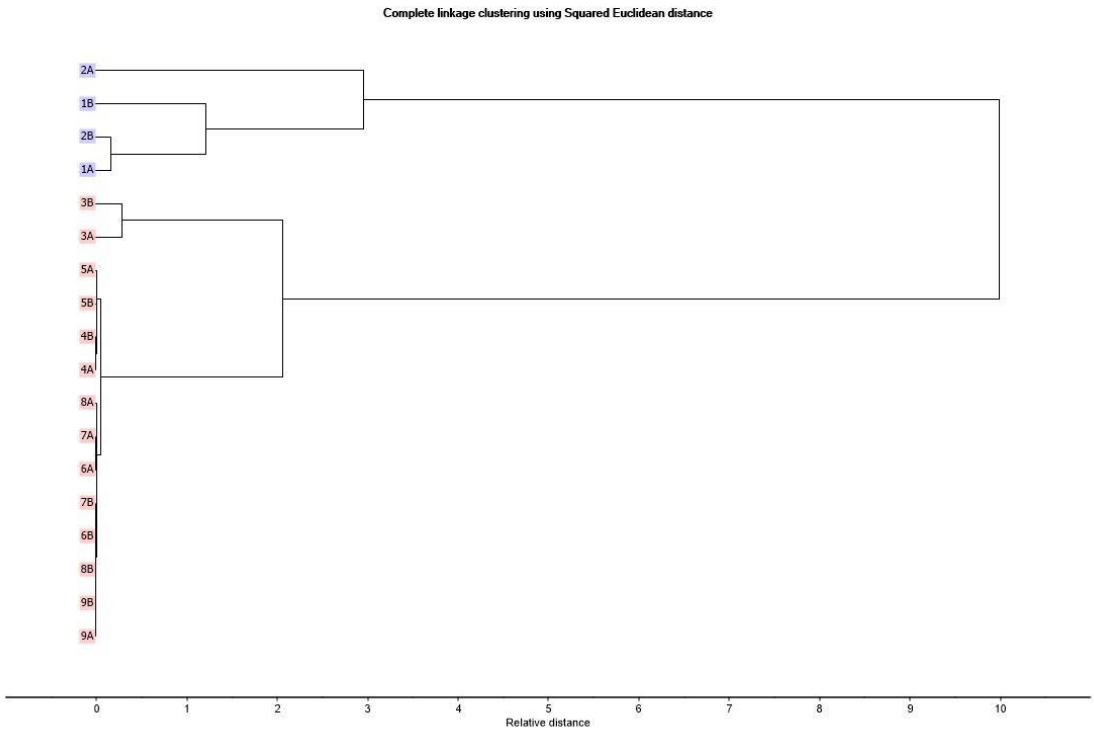
Deneylerde 1. tekrar A grubu şeklinde, 2. Tekrarlar ise B grubu şeklinde adlandırılmıştır. Hiyerarşik kümeleme testi sonucunda elde edilen dendogramlar örneklerin birbirleriyle yakınlık/uzaklık ilişkisini göstermektedir. A ve B grubu numuneler için ayrı ayrı yapılan (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23) ve gruplarının tamamı ile yapılan kümeleme testleri sonucunda elde edilen (Şekil 5.24) dendogramlar/silsile ağaçları sırasıyla aşağıdaki şekillerde verilmiştir.




**Şekil 5.22** A grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.23** B grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.24** A ve B grupları için kümeleme analizi dendogramı

Yukarıda verilen dendogramlarda yatay eksende soldan sağa doğru gidildikçe benzerlik azalmakta diğer bir deyişle farklılık artmaktadır. Buna göre yatay eksenin en solundaki "0" değeri numuneler arasında hemen hiçbir farklılık (%0 farklılık) olmadığını veya numunelerin neredeyse tamamen benzer olduğunu (%100 benzerlik) ifade ederken yatak eksenin en sağındaki "10" değeri numunelerin neredeyse tamamen farklı olduğunu (%100 farklılık) veya hemen hiçbir şekilde benzer olmadığını (%0 benzerlik) ifade eder. Yatay eksende birbirine en uzak basamakları seçerek kendi içinde çok benzer, diğer gruplara kıyasla farklılık gösteren gruplar belirlenebilir.

A grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %40-60 arasındaki farklılık düzeyinde ise 2 kümeye, %10-20 arasında ise 3 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 2 numaralı numunelerin diğer numunelerden büyük bir farklık gösterdiği, 1 ve 3 numaralı numunelerin fark edilir seviyede farklılık gösterdiği söylenebilir. Geri kalan diğer numunelerin ise birbirleri ile çok yakın ilişkili/birbirlerine çok benzer olduğu söylenebilir. Burada farklılık 2. Numune haricinde farklılık oranlarının oldukça düşük olduğuna dikkat edilmelidir.

B grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %10-20 arasındaki farklılık düzeyinde ise 2 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. Farklılık düzeyi biraz daha aşağı çekildiğinde 3 numaralı örneğin de diğerlerinden ayrılabileceği görülmektedir. Grafikte en üstte resmedilen 1 ve 2 numaralı numunelerin diğer numunelerden fark edilir şekilde ayrı olduğu 3 numaralı numunenin de 1. ve 2. örneklerden daha az olsa da diğer numunelerin ayrı olduğu söylenebilir. Geri kalan diğer numunelerin ise birbirleri ile çok yakın ilişkili/birbirlerine çok benzer olduğu söylenebilir. Ancak burada farklılık oranlarının oldukça düşük olduğuna dikkat edilmelidir.

A ve B grubu dendogramı incelendiğinde numunelerin FTIR spektrumlarına göre %30-40 arasındaki farklılık düzeyinde 2 kümeye, %30-40 arasında farklılık düzeylerinde 4 kümeye ayrılabileceği görülmektedir. En üstte resmedilen 2B numaralı numunenin diğer numunelerden tamamen büyük ölçüde ayrı olduğu söylenebilir. 3A ve 3B numaralı numunelerin de fark edilir ölçüde diğer numunelerden ayrı olduğu söylenebilir.

Hiyerarşik kümeleme analizi herhangi bir ön bilgi veya yönlendirme olmaksızın verilerin birbirine yakınlık veya uzaklığına göre örnekler arasında herhangi bir ayrım veya benzerlik olup olmadığını anlamak için oldukça faydalıdır. Yapılan analizler sonucunda örneklerin büyük kısmının birbirine benzer veya birbiriyle yakın ilişkili olduğu ancak bazı örneklerin diğerlerinden ayrı olduğu söylenebilir. Burada farklılık gösteren numunelerin tamamının 200°C'de gerçekleştirilen deneyler olduğu görülmektedir. Yine 200°C'de 45dk süreyle gerçekleştirilen 3A ve 3B deneylerinin de diğer numunelerden farklılık göstermesi dikkat çekicidir.

Benzer şekilde alt grupta kalan numunelerin farklılık düzeylerinin çok düşük olduğu diğer bir deyişle FTIR spektrumları bakımından birbirlerine çok benzer oldukları görülebilmektedir.

Kümeleme analizi aykırı veya farklılık gösteren örnekleri belirlemede oldukça yararlı olmakla beraber farklılığın hangi verilerden kaynaklandığına dair detaylı bir bilgi sunmaz. Bu amaçla FTIR spektrumlarından elde edilen veriler ile temel bileşenler analizi gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen analiz sonucunda birinci temel bileşen (PC1) ile toplam varyansın %91,37'si, ikinci temel bileşen (PC2) ile toplam varyansın %7,99'u açıklanmıştır. Toplam varyansın %99'unu açıklama için ise neredeyse 2 temel bileşen yeterli olmuştur. Birinci temel bileşenin toplam varyansın büyük kısmını açıklaması ve çok az sayıda temel bileşen ile toplam varyansın büyük kısmının açıklanması analizin oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. Hesaplanan ilk dört temel bileşenin örneklemde açıkladığı varyans oranları aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.5) verilmiştir.

**Çizelge 5.5** Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları

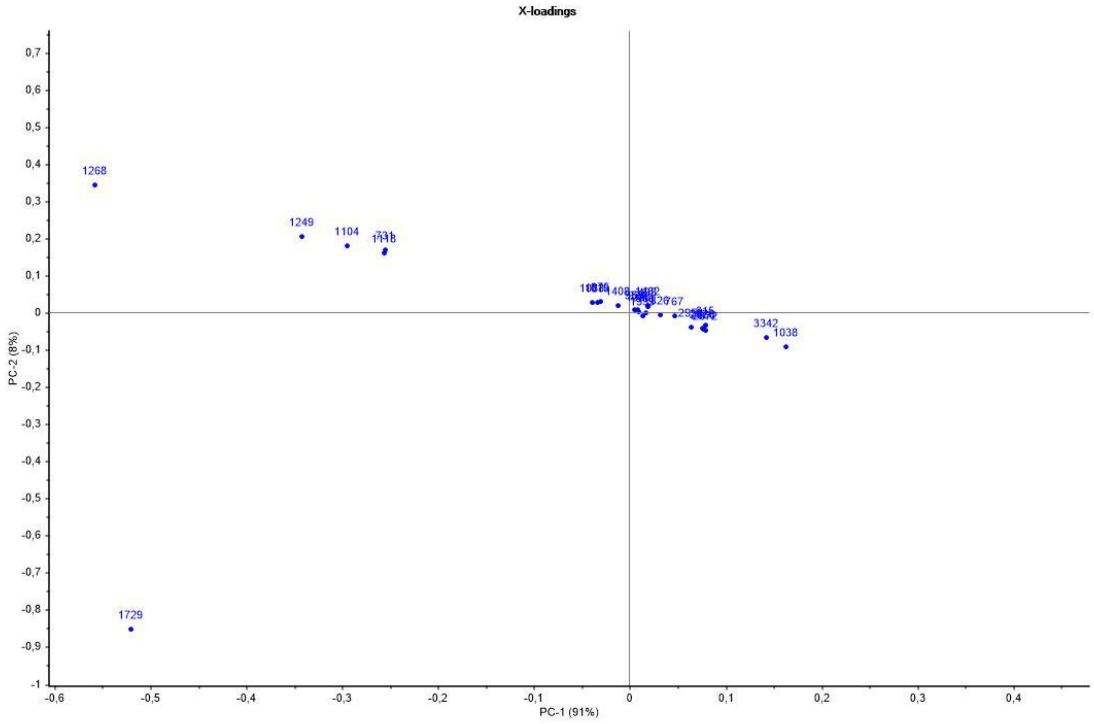
| Varyans açıklama yüzdesi (%) | Temel Bileşenler | | | |
|---|---|---|---|---|
| | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 |
| Tek başına açıklanan | 91,37 | 7,99 | 0,57 | 0,04 |
| Kümülatif olarak açıklanan | 91,37 | 99,36 | 99,93 | 99,97 |

Temel bileşenler analize verilen veriler ile yük (loading) adı verilen katsayıların çarpımı ile hesaplanır. İlk dört temel bileşen için hesaplanan yükler aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.6) verilmiştir.

**Çizelge 5.6** Temel bileşenlerin yükleri

| | Temel Bileşenlerin yükleri | | | |
|---|---|---|---|---|
| Dalga sayısı ($cm^{-1}$) | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 |
| 2860 | 0,08 | -0,04 | 0,19 | **0,31** |
| 1729 | **-0,52** | **-0,85** | 0,05 | -0,01 |
| 1462 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,18 |
| 1408 | -0,01 | 0,02 | 0,17 | 0,03 |
| 1380 | 0,01 | 0,00 | 0,10 | 0,11 |
| 1339 | 0,01 | -0,01 | 0,10 | 0,01 |
| 1268 | **-0,56** | **0,34** | 0,09 | -0,03 |
| 1249 | **-0,34** | **0,21** | 0,08 | 0,08 |
| 1118 | **-0,26** | 0,16 | 0,07 | **0,22** |
| 1104 | **-0,29** | 0,18 | 0,06 | **0,22** |
| 1083 | -0,04 | 0,03 | 0,17 | -0,01 |
| 1038 | 0,16 | -0,09 | 0,14 | 0,08 |
| 1019 | -0,03 | 0,03 | 0,15 | 0,01 |
| 958 | 0,00 | 0,01 | 0,12 | 0,13 |
| 924 | 0,01 | 0,01 | 0,15 | 0,06 |
| 901 | 0,02 | 0,00 | 0,17 | -0,01 |
| 875 | -0,03 | 0,03 | 0,17 | -0,02 |
| 826 | 0,03 | 0,00 | **0,20** | -0,07 |
| 767 | 0,05 | -0,01 | **0,21** | -0,08 |
| 731 | **-0,26** | 0,17 | 0,20 | -0,22 |
| 615 | 0,08 | -0,03 | **0,32** | -0,42 |
| 498 | 0,02 | 0,02 | **0,38** | -0,46 |

Analiz edilen verilerin hangilerinin temel bileşenler üzerinde etkili olduğunu belirlemek için tablodaki katsayıların büyüklüklerine bakılabilir. Görsel bir değerlendirme için ise hazırlanan temel bileşenler-yükler grafiği aşağıda şekilde (Şekil 5.25) verilmiştir.

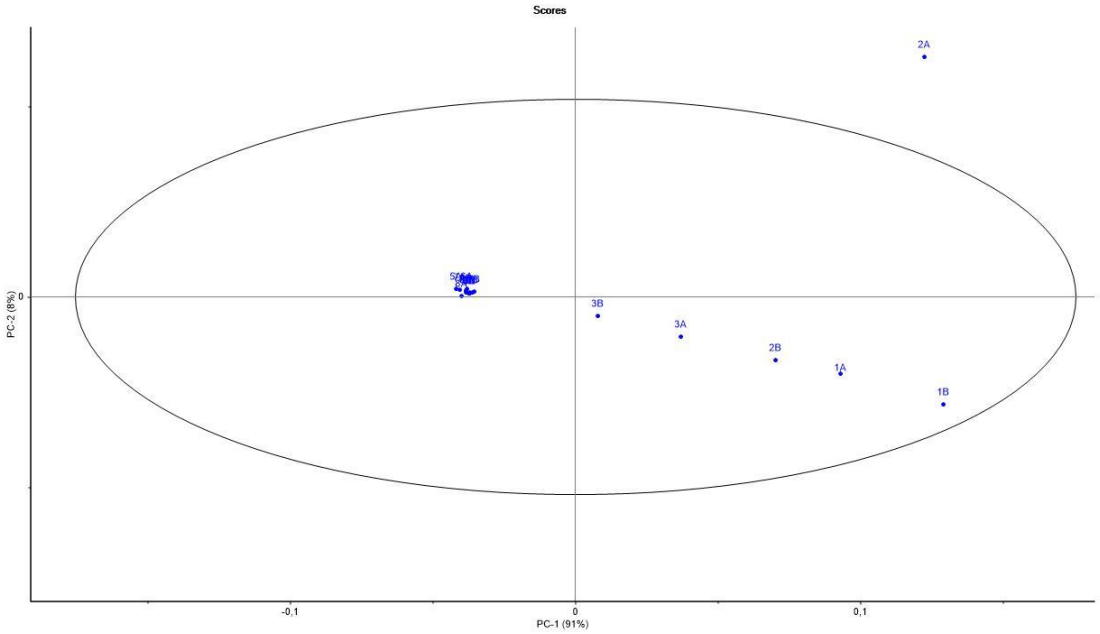



**Şekil 5.25** Temel bileşenler yükler grafiği

Temel bileşenler-yükler grafiği incelendiğinde yük değerlerinin birçoğunun küçük değere sahip olduğu ve orijine yakın bölgede toplandığı diğer bir deyişle temel bileşenler üzerinde etkilerinin oldukça düşük bazılarının ise neredeyse tamamen etkisiz olduğu görülmektedir. Yatay eksende soldan sağa doğru 1729, 1268, 1249, 1104, 1118, 731 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin PC1 üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Dikey eksende aşağıdan yukarıya doğru 1729, 1268 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin ise PC2 üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Birinci temel bileşen üzerinde oksijen bağları içeren grupların ve parmak izi bölgesi piklerinin ikinci temel bileşen üzerinde ise metil grupları ve tek ve çift bağ yapmış oksijen içeren grupların piklerinin etkili olduğu söylenebilir. Üçüncü ve dördüncü temel bileşenler için de benzer bir değerlendirme yapılabilir. Ancak bu bileşenlerin varyans açıklama yüzdeleri çok düşüktür.

Yük değerleri ve örneklerin her birinin FTIR verileri kullanılarak temel bileşenlerin değerleri/skorları hesaplanır. Hesaplanan bu skorlar grafik haline getirilerek temel bileşenlere göre numuneler ayrılabilir ve bu grafik üzerine çizilen Hotelling $T^2$ elipsi ile

aykırı numuneler tespit edilebilir. PC1 ve PC2 için çizilen skor grafiği aşağıdaki şekilde (Şekil 5.26) verilmiştir.




**Şekil 5.26** PC1 ve PC2 için skor grafiği

Skor grafiği incelendiğinde 2A numaralı örneğin Hotelling $T^2$ elipsinin dışında kaldığı ve aykırı örnek olduğu görülmektedir.

Kümeleme analizinde gözlemlendiği gibi 1A,1B, 2A,2B, 3A ve 3B numaralı örneklerin diğer numunelerden ayrıldığı, bunların haricindeki numunelerin ise birbirine çok yakın bir şekilde kümelendiği görülmektedir. 1,2 ve 3 numaralı örneklerin ortak özelliği hepsinin 200°C deney sıcaklığında gerçekleştirilmiş olmalarıdır.

Örneklerin dikey eksen (PC2) boyunca daha az, yatay eksen boyunca (PC1) daha genişçe yayıldığı görülmektedir. Bu durum PC1 ile örneklerin oldukça iyi bir şekilde ifade edilebileceği ve birbirinden ayrılabileceğini göstermektedir. Dikey eksen boyunca örneklerin skorlarının birbirine yakın olduğu dolayısıyla PC2'nin örnekleri PC1 kadar iyi bir şekilde ifade edemeyeceği görülmektedir.

Sonuç olarak temel bileşenler analizinin başarılı olduğu, spektrumdan elde edilen çok sayıdaki verinin daha az veriye indirgenebileceği, verilerdeki varyansın hesaplanan temel bileşenler ile büyük ölçüde açıklanabildiği görülmektedir.

## 5.3 Basınçlı Reaktör ile TPA Sentezine Dair Hesaplamalar ve Tartışma

### 5.3.1 Faktörlerin etkinliğine dair istatistiksel analizler

Basınçlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak deneysel faktörlerin (sıcaklık, tepkime süresi ve katalizör miktarı) yanıtlar (pH, iletkenlik, refraktif indeks, kalan PET miktarı) üzerine etkinlikleri istatistiki olarak incelenmiştir.

Yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel sıcaklık ve sürenin bir arada etkisi haricinde faktörlerin hem tek tek hem de bir arada tepkime sonucunda pH üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda pH üzerine sıcaklığın etkili olmadığı (p=0,482), tepkime süresinin etkili olmadığı (p=0,482), katalizör miktarının etkili olmadığı (p=0,060) görülmüştür. Faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olduğu (p=0,000), sıcaklık ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,051), süre ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,285) görülmüştür. Bütün faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık, tepkime süresinin ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,569) bulunmuştur. Faktörlerin sıcaklık haricinde pH üzerinde etkili olmaması reaksiyon sonucunda üretilen TPA'nın son derece zayıf bir asit olması ve suda hemen hiç çözünmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Faktörler ile pH arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda pH (pH) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B, Katalizör Miktarı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.8'de verilmiştir.

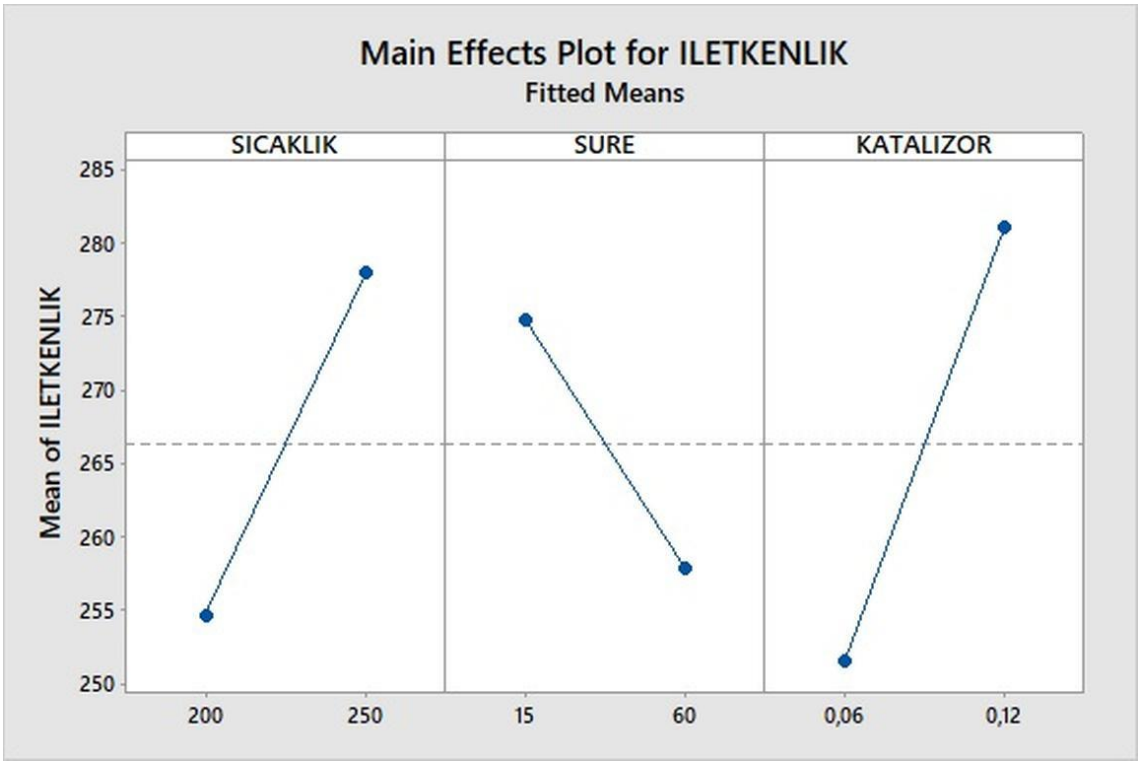
$$pH = 9,66 -0,02755A -0,1219B -32,7C +0,000523AB +0,1461AC +0,338BC -0,00124ABC \quad (R^2 = \% 58,86) \quad (5.8)$$

Yukarıda verilen regresyon eşitliğinin örneklemdeki varyansın ancak %58,86'sını açıklayabildiği ancak varyansın %41,14'ünü açıklayamadığı görülmüştür. Yapılan regresyon başarısızdır.

Deneysel faktörlerin iletkenlik yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel bazı faktörlerin hem tek tek hem de bir arada tepkime sonucunda iletkenlik üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda iletkenlik üzerine sıcaklığın etkili olmadığı (p=0,053), tepkime süresinin etkili olmadığı (p=0,152), katalizör miktarının etkili olduğu (p=0,017) görülmüştür. Faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olduğu (p=0,000), sıcaklık ve katalizör miktarının bir arada etkili olduğu (p=0,020), süre ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,971) görülmüştür. Bütün faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık, tepkime süresinin ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,368) bulunmuştur.

Faktörlerin iletkenlik yanıtı üzerindeki etkileri incelendiğinde sıcaklığın en etkili değişken olduğu (T=4,21) ve yanıtı artırıcı etkisi olduğu, sürenin yanıt üzerinde artırıcı etkisi olduğu (T=3,03), katalizör miktarının yanıt üzerinde artırıcı etkisi olduğu (T=2,20) görülmektedir. Faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık ve sürenin bir arada yanıt üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-3,10), sıcaklık ve katalizör miktarının yanıt üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-2,07), süre ve katalizör miktarının yanıt üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-0,91), sıcaklık, süre ve katalizör miktarının yanıt üzerinde artırıcı etkisi olduğu (T=0,92) görülmüştür. Katalizör miktarındaki artışın iletkenliği artırması katazliör olarak kullanılan çinko asetat dihidratın iyonik bir bileşik olmasından ileri gelebileceği düşünülmektedir.

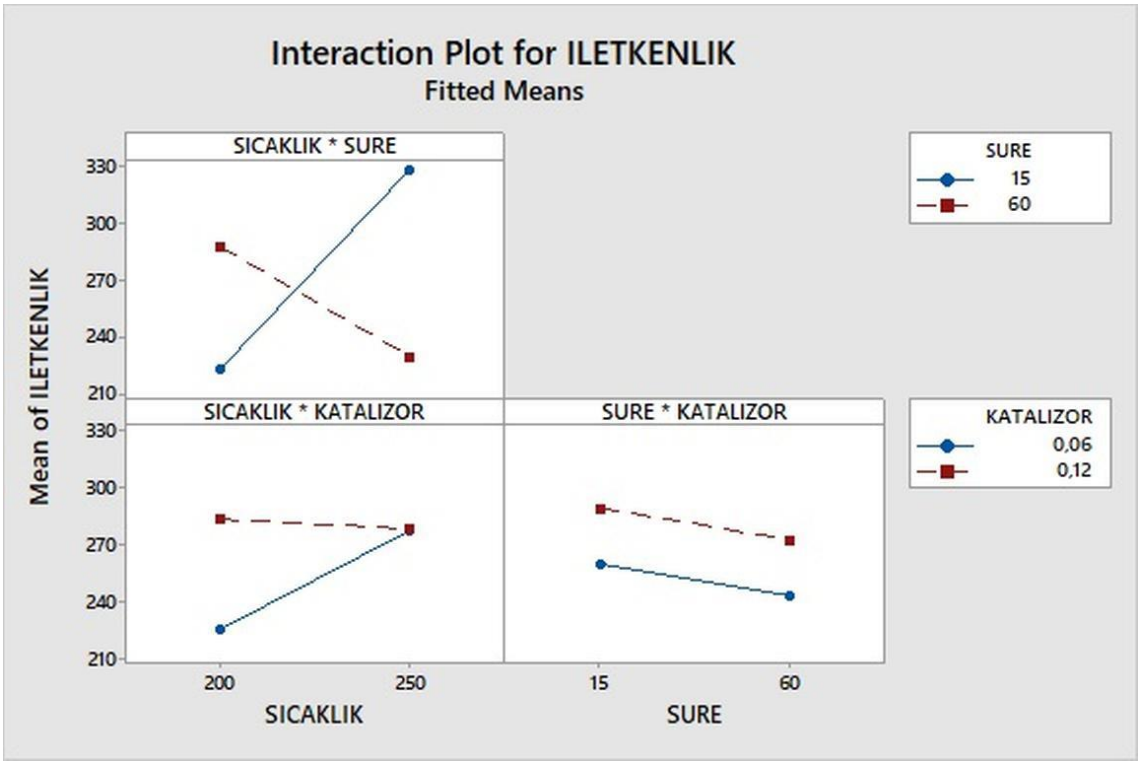
Faktörlerin etkilerini görsel olarak göstermek amacıyla hazırlanan ana etkiler grafiği (Şekil 5.27) aşağıda verilmiştir.




**Şekil 5.27** İletkenlik için ana etkiler

Ana etkiler grafiğinde sıcaklık ve katalizörün artırıcı, sürenin azaltıcı etkisi görülebilmektedir.

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim çizilen etkileşim grafikleri (Şekil 5.28) aşağıda verilmiştir.




**Şekil 5.28** İletkenlik için etkileşim grafikleri

Etkileşim grafikleri incelendiğinde süre ve katalizör arasında etkileşim bulunmadığı, sıcaklık ve süre faktörleri arasında etkileşim olduğu, sıcaklık ve katalizör faktörleri arasında etkileşim olduğu görülmektedir.

Faktörler ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda iletkenlik (İ) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B, Katalizör Miktarı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.9'de verilmiştir.

$$İ = -1104 +5,96A +22,16B +7442C -0,1003AB -30,9\ AC -70,1BC +0,313ABC\ (R^2 = \%\ 66,96) \quad (5.9)$$

Regresyon incelendiğinde sabit terimin oldukça büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca sabit terimin (T=-3,45) regresyon modeli üzerinde en etkili olan sıcaklık faktöründen daha az (T=4,21) ancak süreden (T=3,03) ve katalizör miktarından (T=2,20) daha etkili olduğu görülmüştür. Eşitliğin örneklemdeki varyansın ancak %66,96'sını açıklayabildiği

ancak varyansın %33,04'ünü açıklayamadığı görülmüştür. Yapılan regresyon kısmen başarılı kabul edilebilir.

Deneysel faktörlerin refraktif indeks yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel sıcaklık haricindeki faktörlerin hem tek tek hem de bir arada tepkime sonucunda refraktif indeks üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.

Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda refraktif indeks üzerine sıcaklığın etkili olduğu (p=0,000), tepkime süresinin etkili olmadığı (p=0,735), katalizör miktarının etkili olmadığı (p=0,999) görülmüştür. Faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olmadığı (p=0,735), sıcaklık ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,183), süre ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,183) görülmüştür. Bütün faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık, tepkime süresinin ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,099) bulunmuştur. Sıcaklığın artışıyla PET'in dönüşüm miktarının arttığı dolayısıyla suda çözünebilen organik tepkime ürünlerinin (örneğin etilen glikol) artmasının refraktif indeksi değiştirebileceği düşünülmektedir. Ancak burada elde edilen ana ürünün katı haldeki TPA olduğuna da dikkat edilmelidir.

Faktörler ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda refraktif indeks (R) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B, Katalizör Miktarı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.10'de verilmiştir.

$$R = 1{,}33058 + 0{,}000013A + 0{,}000041B + 0{,}0235C - 0{,}000103AC - 0{,}000426BC + 0{,}000002ABC$$

$(R^2 = \%\ 40{,}65)$ (5.10)

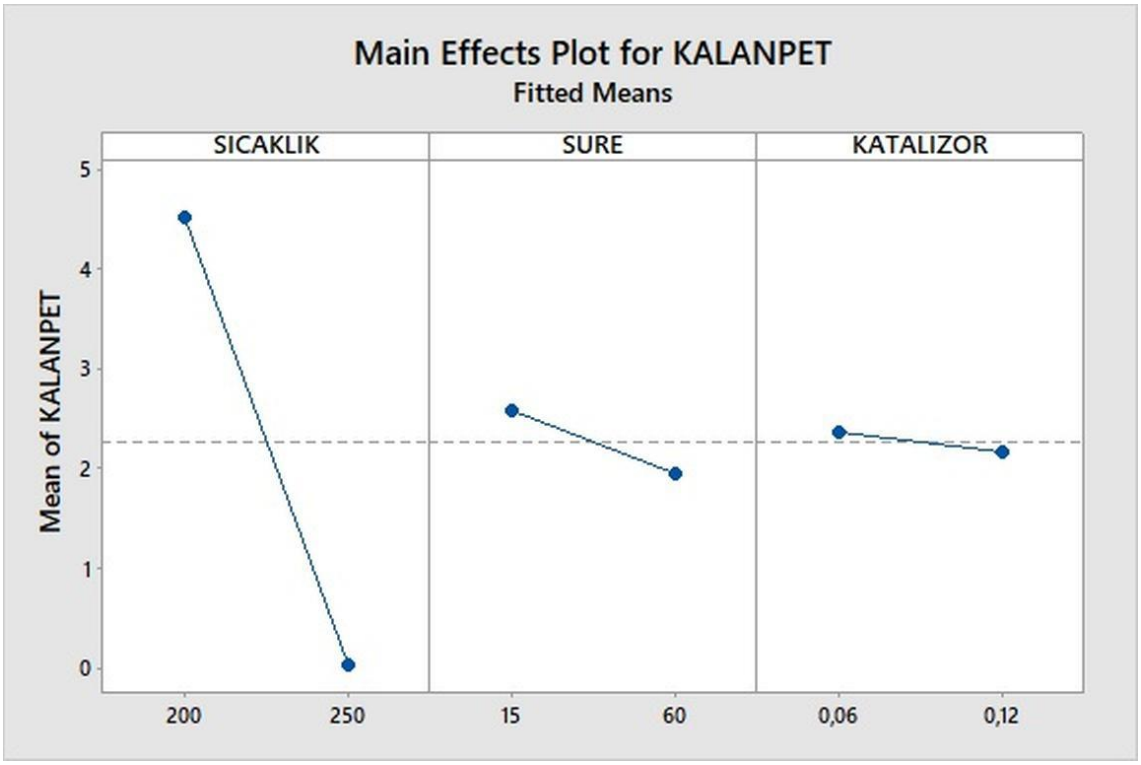
Eşitliğin örneklemdeki varyansın ancak %40,65'ini açıklayabildiği ancak varyansın %59,35'ini açıklayamadığı görülmüştür. Yapılan regresyon başarısızdır.

Deneysel faktörlerin kalan PET miktarı yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda deneysel süre ve katalizörün bir arada etkisi sıcaklık, süre ve katalizör bir arada etkisi haricinde faktörlerin hem tek tek hem de bir arada tepkime sonucunda kalan PET miktarı etkili olduğu görülmüştür.

Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda kalan PET miktarı üzerine sıcaklığın etkili olduğu (p=0,000), tepkime süresinin etkili olduğu (p=0,000), katalizör miktarının etkili olduğu (p=0,000) görülmüştür. Faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık ve tepkime süresinin bir arada etkili olduğu (p=0,000), sıcaklık ve katalizör miktarının bir arada etkili olduğu (p=0,000), süre ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,581) görülmüştür. Bütün faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık, tepkime süresinin ve katalizör miktarının bir arada etkili olmadığı (p=0,571) bulunmuştur.

Faktörlerin kalan PET miktarı üzerindeki etkileri incelendiğinde sıcaklığın en etkili değişken olduğu (T=-22,93) ve yanıtı azaltıcı etkisi olduğu, sürenin yanıt üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-4,68), katalizör miktarının yanıt üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-2,17) görülmektedir. Faktörlerin bir arada etkileri incelendiğinde sıcaklık ve sürenin bir arada yanıt üzerinde artırıcı etkisi olduğu (T=4,25), sıcaklık ve katalizör miktarının yanıt üzerinde artırıcı etkisi olduğu (T=1,98), süre ve katalizör miktarının yanıt üzerinde azaltıcı etkisi olduğu (T=-0,63), sıcaklık, süre ve katalizör miktarının yanıt üzerinde artırıcı etkisi olduğu (T=0,57) görülmüştür.

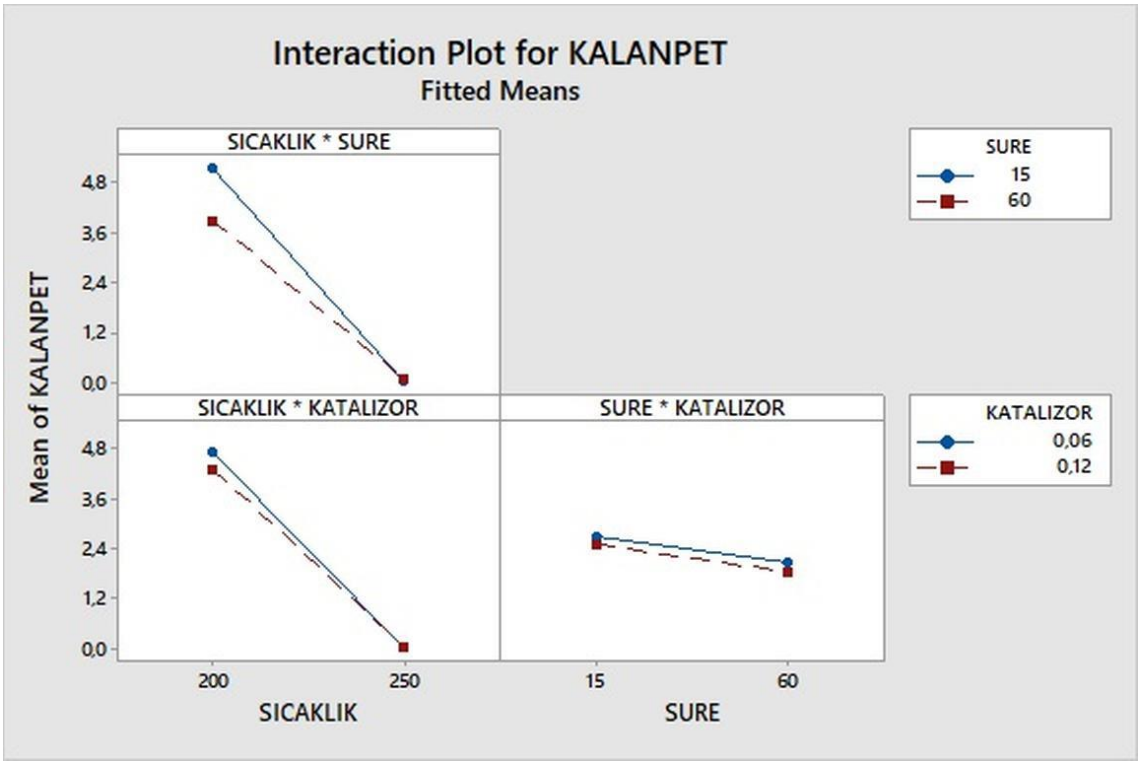
Faktörlerin etkilerini görsel olarak göstermek amacıyla hazırlanan ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.29) verilmiştir.




**Şekil 5.29** Kalan PET miktarı için ana etkiler

Ana etkiler grafiği incelendiğinde sıcaklığın belirlenen parametre aralığında diğer faktörlere kıyasla kalan PET miktarını azaltmada çok daha etkili olduğu görülmektedir.

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimini göstermek üzere etkileşim çizilen etkileşim grafikleri aşağıda (Şekil 5.30) verilmiştir.




**Şekil 5.30** Kalan PET için etkileşim grafikleri

Etkileşim grafikleri incelendiğinde bütün faktörlerin birbiriyle etkileşim içerisinde olduğu görülmektedir.

Faktörler ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan çoklu lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda kalan PET miktarı (PET) ve faktörler (Sıcaklık=A, Süre=B, Katalizör Miktarı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.11'de verilmiştir.

PET = 30,36 -0,12142A -0,1284B -27,5C +0,000514AB +0,1103AC -0,183BC +0,00073ABC

($R^2$ = % 99,73) (5.11)

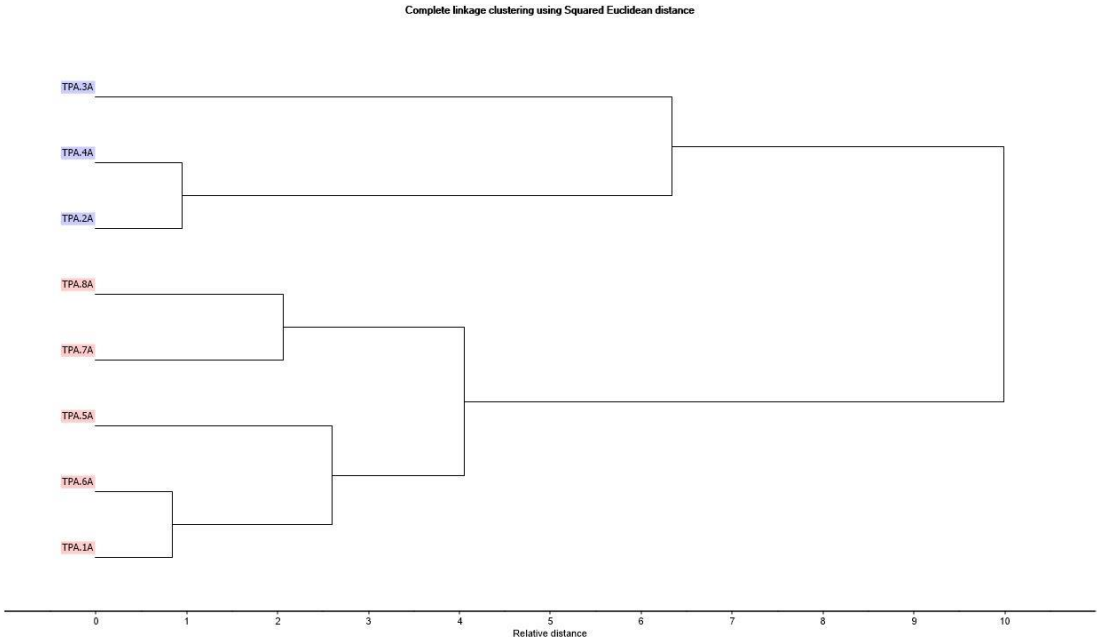
Eşitliğin örneklemdeki varyansın %99,73'ünü açıklayabildiği görülmüştür. Yapılan regresyon oldukça başarılıdır.

Yalnızca kalan PET miktarını minimize etmek için gerekli optimum parametre seviyelerini belirlemek için Minitab yazılımının "response optimizer" modülü kullanılmıştır. Kalan PET miktarını; 200°C ile 250°C sıcaklıkları arasında, 15 ile 60dk zaman aralığında 0,06-0,12g katalizör miktarı arasında minimize etmek için belirlenen optimum tepkime sıcaklığı 250°C, optimum tepkime süresi 15dk ve optimum katalizör miktarı ise 0,06g olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu optimum nokta 5 numaralı deney şartlarıyla aynıdır. Belirlenen optimum tahmin edilen kalan PET miktarı 0,01525g'dır. Bu tahmini sonuç deney sonucunda elde edilen bulgularla uyumludur. Optimum şartlarda elde edilen tahmini refraktif indeks değeri 1,33373, pH değeri 3,16, iletkenlik değeri ise 332,225 µS/cm'dir. Elde edilen bu değerler de deney sonucunda elde edilen bulgularla uyumludur.

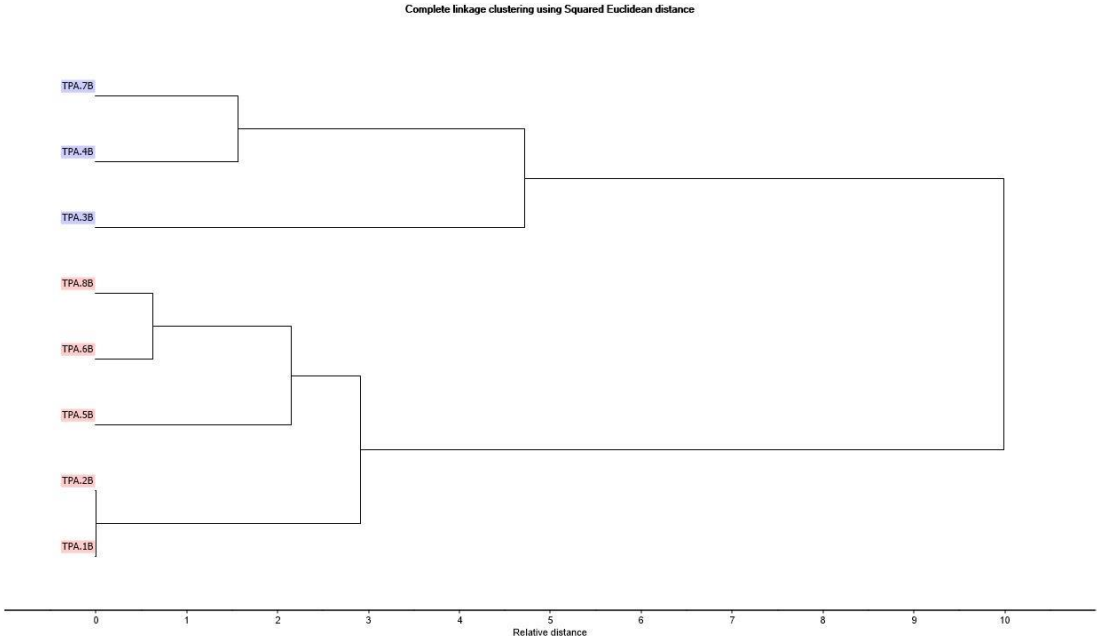
### 5.3.2 FTIR verileriyle yapılan kümeleme ve temel bileşenler analizleri

Tepkime sonrasında elde edilen bütün katı ürünler FTIR analizine tabii tutulmuştur. Katı numunelerin FTIR spektrumlarındaki verilerden faydalanılarak numuneler arasındaki benzerlik ve farklılıkları ortaya koymak için hiyerarşik kümeleme analizleri yapılmıştır. Kümeleme analizlerinde "en uzak komşu" (complete linkage clustering) yöntemi uygulanmış, uzaklık ölçüsü olarak da Öklid uzaklığı kullanılmıştır. Hesaplamalar Unscrambler 10 ve Minitab 17 ile gerçekleştirilmiştir.

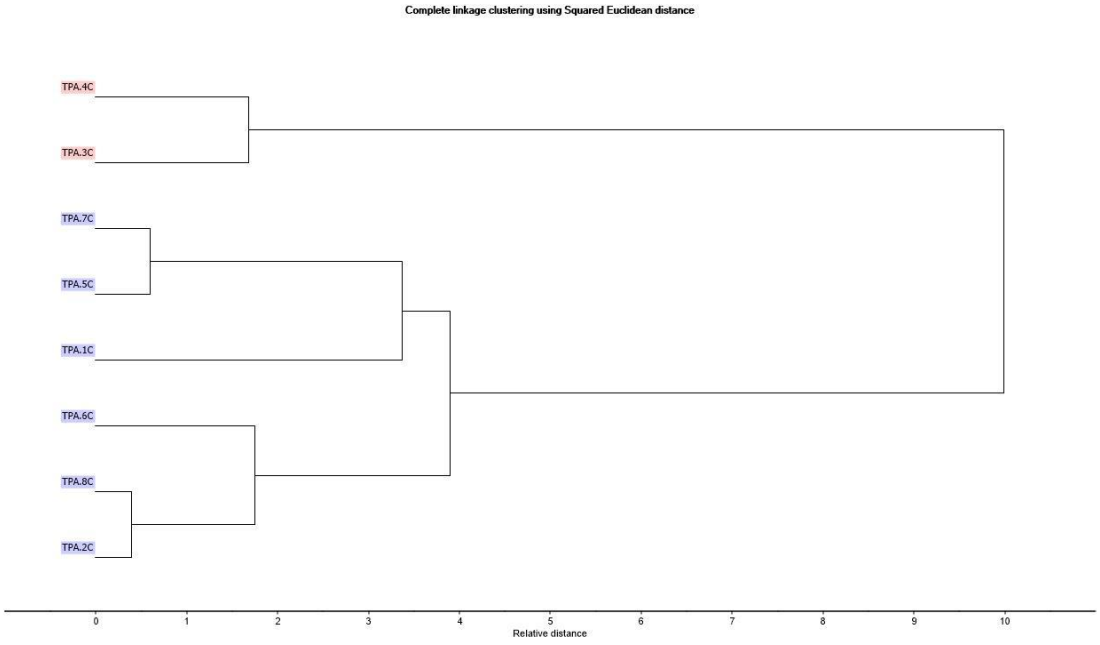
Deneylerde 1. tekrar A grubu şeklinde, 2. tekrarlar ise B grubu, 3 tekrarlar C grubu, 4 tekrarlar D grubu şeklinde adlandırılmıştır. Hiyerarşik kümeleme testi sonucunda elde edilen dendogramlar örneklerin birbirleriyle yakınlık/uzaklık ilişkisini göstermektedir. Her bir grup için ayrı ayrı yapılan (Şekil 5.31, Şekil 5.32, Şekil 5.33 ve Şekil 5.34) ve gruplarının tamamı ile yapılan (Şekil 5.35) kümeleme testleri sonucunda elde edilen dendogramlar/silsile ağaçları sırasıyla aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



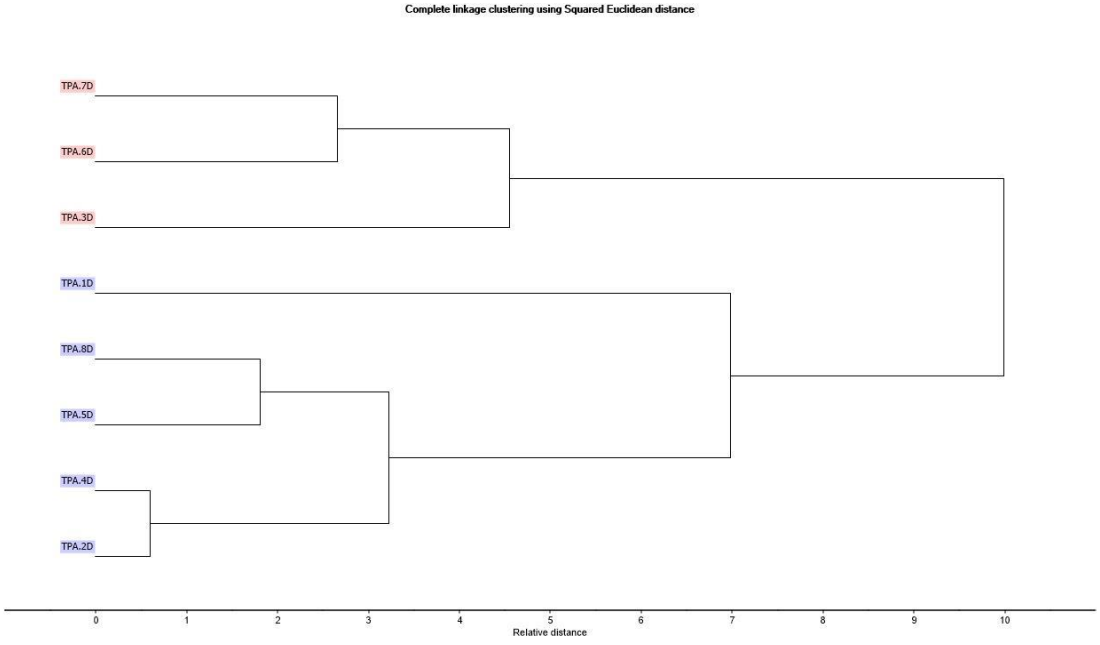

**Şekil 5.31** A grubu için kümeleme analizi dendogramı



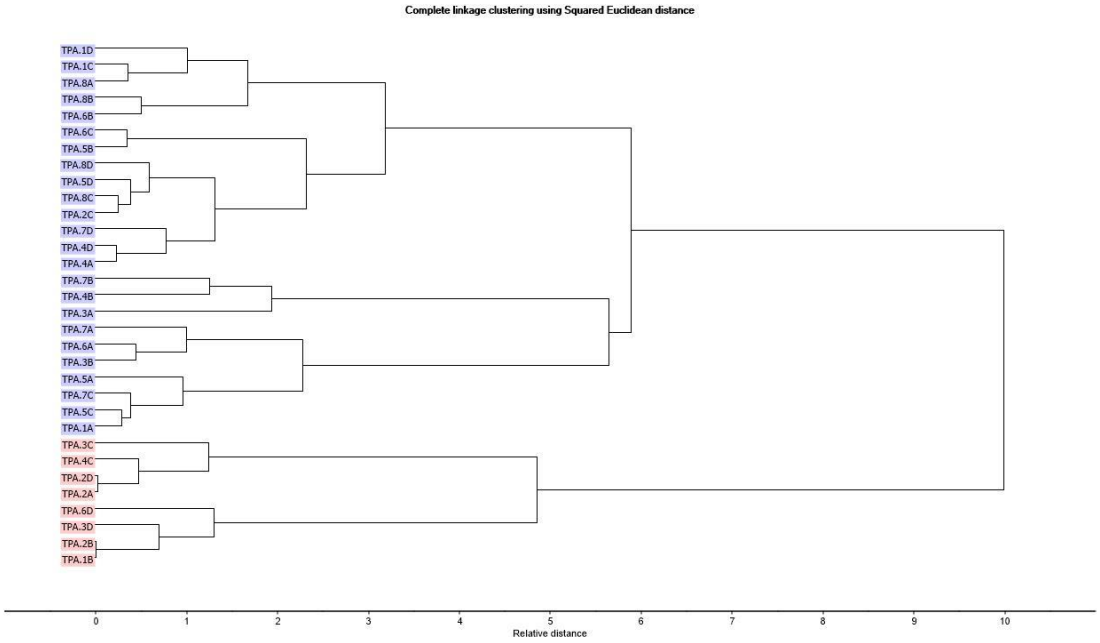

**Şekil 5.32** B grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.33** C grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.34** D grubu için kümeleme analizi dendogramı




**Şekil 5.35** Bütün gruplar için kümeleme analizi dendogramı

Her bir grup için ayrı ayrı verilen dendogramlar incelendiğinde hepsinin iki gruba ayrıldığı görülebilmektedir. Yukarıda kalan gruplarda çoğunlukla 3 ve 4 numaralı deneylerin olduğu görülmektedir. Bu deneylerdeki ortak parametreler 200°C sıcaklık ve 60dk tepkime süresidir.

Bütün grupların bir arada kullanılmasıyla hazırlanan dendogram incelendiğinde yine numunelerin 2 gruba ayrılabileceği görülmektedir. Alt grupta toplananan numuneler incelendiğinde 6D numaralı numune haricinde hepsinin 200°C tepkime sıcaklığında sentezlenen ürünler olduğu görülmektedir. Bununla beraber 200,°C'de gerçekleştirilen bütün deneylerin hepsinin aynı grup içinde olmadığına da dikkat çekmek gerekir.

Kümeleme analizleri sonucunda aykırı numune görülmemiştir. Numunelerin çok kabaca yüksek sıcaklıkta sentezlenenler ve düşük sıcaklıkta sentezlenenler şeklinde ayrılabileceği görülmektedir. Bununla beraber parametrelerin değişiminin FTIR spektrumu üzerinde hangi gruplarda farklılık oluşturduğuna dair bir bilgi kümeleme analizinden elde edilememektedir. Bu amaçla FTIR spektrumlarından elde edilen veriler ile temel bileşenler analizi gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen analiz sonucunda birinci temel bileşen (PC1) ile toplam varyansın %51,05'i, ikinci temel bileşen (PC2) ile toplam varyansın %10,48'i açıklanmıştır. İlk 2 temel bileşen ile toplam varyansın %76,09'u, ilk 3 temel bileşen ile toplam varyansın %86,57'si açıklanabilmiştir. Toplam varyansın %95'ini açıklamak için 4 temel bileşen, %99'unu açıklamak için ise en azından 8 temel hesaplanması gereklidir. Birinci temel bileşenin toplam varyansın büyük kısmını açıklayamaması ve toplam varyansın büyük kısmının açıklanması için çok sayıda temel bileşene ihtiyaç duyulması analizin kısmen olduğunu göstermektedir. Bu durum faktörlerdeki değişimin spektrum verileri üzerinde keskin bir ayrıma sebep olmamasından ileri gelebilir. Diğer bir deyişle numunelerin arasında büyük bir aykırılık bulunmadığı veya birbirine çok benzer olduğu söylenebilir.

Hesaplanan ilk dört temel bileşenin örneklemde açıkladığı varyans oranları aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.7) verilmiştir.

**Çizelge 5.7** Temel bileşenlerin açıkladığı varyans oranları

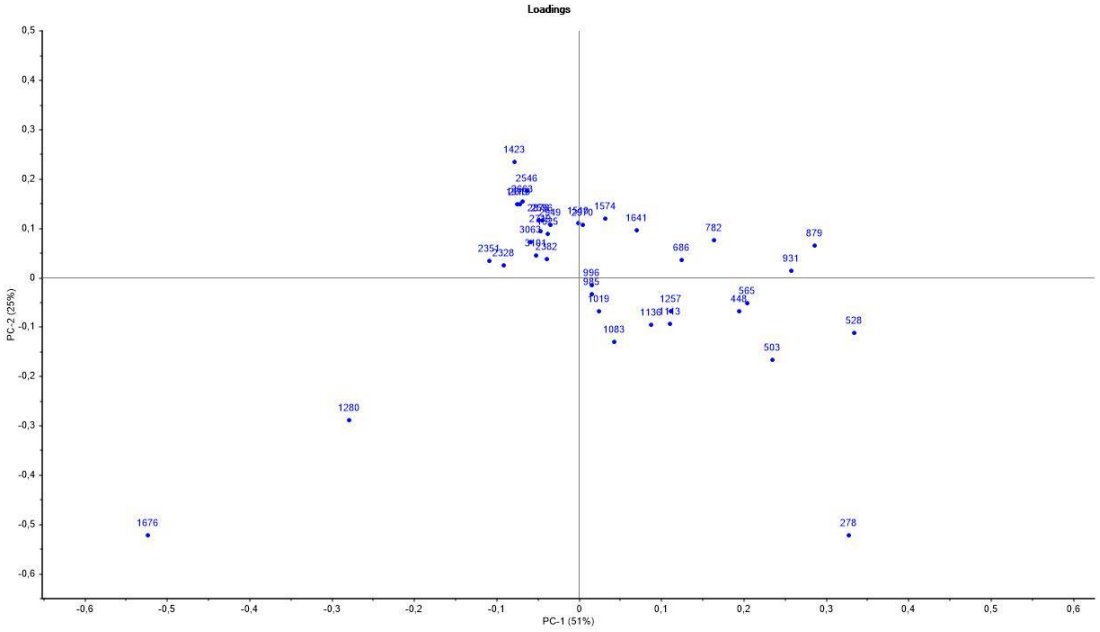
| Varyans açıklama yüzdesi (%) | Temel Bileşenler | | | |
|---|---|---|---|---|
| | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 |
| Tek başına açıklanan | 51,05 | 25,05 | 10,48 | 6,59 |
| Kümülatif olarak açıklanan | 51,05 | 76,09 | 86,57 | 93,16 |

Temel bileşenler analize verilen veriler ile yük (loading) adı verilen katsayıların çarpımı ile hesaplanır. İlk dört temel bileşen için hesaplanan yükler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge 5.8** Temel bileşenlerin yükleri

| | Temel Bileşenlerin yükleri | | | |
|---|---|---|---|---|
| Dalga sayısı ($cm^{-1}$) | PC1 | PC2 | PC3 | PC4 |
| 3101 | -0,05 | 0,05 | -0,02 | 0,01 |
| 3063 | -0,06 | 0,07 | -0,03 | 0,00 |
| 2970 | 0,01 | 0,11 | **-0,74** | 0,02 |
| 2949 | -0,03 | 0,11 | **-0,34** | 0,00 |
| 2876 | -0,05 | 0,12 | **-0,21** | -0,01 |
| 2819 | -0,07 | 0,15 | -0,01 | -0,04 |
| 2719 | -0,05 | 0,09 | 0,02 | -0,02 |
| 2663 | -0,07 | 0,15 | 0,02 | -0,04 |
| 2596 | -0,04 | 0,12 | 0,05 | -0,04 |
| 2546 | -0,06 | 0,18 | 0,09 | -0,06 |
| 2382 | -0,04 | 0,04 | 0,04 | -0,11 |
| 2351 | -0,11 | 0,03 | 0,04 | -0,23 |
| 2328 | -0,09 | 0,03 | 0,03 | -0,19 |
| 1676 | **-0,52** | **-0,52** | -0,05 | 0,05 |
| 1641 | 0,07 | 0,10 | 0,09 | -0,09 |
| 1574 | 0,03 | 0,12 | 0,13 | -0,02 |
| 1510 | 0,00 | 0,11 | 0,07 | 0,04 |
| 1423 | -0,08 | **0,23** | 0,12 | 0,20 |
| 1325 | -0,04 | 0,09 | 0,00 | **0,31** |
| 1313 | -0,07 | 0,15 | 0,05 | **0,34** |
| 1280 | **-0,28** | **-0,29** | 0,17 | 0,10 |
| 1257 | 0,11 | -0,07 | 0,18 | -0,62 |
| 1136 | 0,09 | -0,10 | -0,17 | -0,19 |
| 1113 | 0,11 | -0,09 | -0,06 | -0,16 |
| 1083 | 0,04 | -0,13 | -0,14 | -0,07 |
| 1019 | 0,02 | -0,07 | 0,12 | -0,04 |
| 996 | 0,02 | -0,02 | 0,13 | 0,02 |
| 985 | 0,02 | -0,03 | 0,08 | 0,05 |
| 931 | **0,26** | 0,01 | 0,03 | 0,16 |
| 879 | **0,29** | 0,07 | 0,13 | 0,02 |
| 782 | **0,16** | 0,08 | 0,15 | 0,18 |
| 278 | **0,33** | -0,52 | -0,02 | 0,26 |
| 686 | 0,13 | 0,03 | 0,00 | -0,02 |
| 565 | **0,20** | -0,05 | 0,04 | 0,11 |
| 528 | **0,33** | -0,11 | -0,02 | 0,05 |
| 503 | **0,23** | -0,17 | -0,12 | -0,14 |
| 448 | 0,19 | -0,07 | -0,09 | -0,02 |

Analiz edilen verilerin hangilerinin temel bileşenler üzerinde etkili olduğunu belirlemek için tablodaki katsayıların büyüklüklerine bakılabilir. Görsel bir değerlendirme için ise hazırlanan temel bileşenler-yükler grafiği aşağıda (Şekil 5.36) verilmiştir.

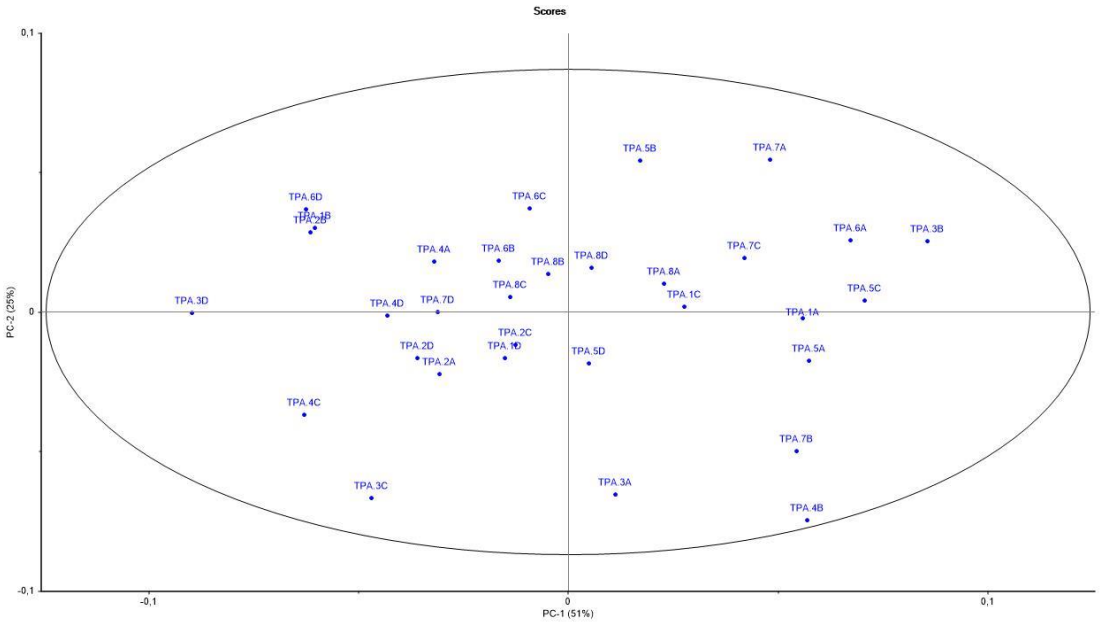



**Şekil 5.36** Temel bileşenler-yükler grafiği

Temel bileşenler-yükler grafiği incelendiğinde yük değerlerinin birçoğunun küçük değere sahip olduğu ve orijine yakın bölgede toplandığı diğer bir deyişle temel bileşenler üzerinde etkilerinin oldukça düşük bazılarının ise neredeyse tamamen etkisiz olduğu görülmektedir. Yatay eksende soldan sağa doğru 1676, 1280, 931,879, 278, 565, 528, 503 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin PC1 üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Dikey eksende aşağıdan yukarıya doğru 1676, 1423, 1280 ve 278 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin ise PC2 üzerinde oldukça etkili olduğu söylenebilir. PC1 üzerinde aromatik halka üzerindeki esnemelerin (C=C-C) ve karbon hidrojen gerilmelerinin etkili olduğu, buna ek olarak parmak izi bölgesinde görülen karbon hidrojen gerilmelerinin de etkili olduğu söylenebilir. PC2 üzerinde ise aromatik halka üzerindeki esnemelerin (C=C-C), karbon oksijen bağlarının ve karbon hidrojen gerilmelerinin etkili olduğu söylenebilir. PC3 üzerinde 2970, 2949, 2876 $cm^{-1}$ dalga sayılarından alınan ölçümlerin (asimetrik C-H gerilmeleri), PC4 üzerinde ise 1325, 1313 ve 278 $cm^{-1}$ (karbon karbon gerilmesi) dalga sayılarından alınan ölçümlerin etkili olduğu

söylenebilir. Yapılan diğer temel bileşenler analizlerine kıyasla PC1 ve PC2'nin açıkladığı toplam varyansın düşük olduğu (%76,9), PC3 ve PC4'ün açıkladığı varyans yüzdelerinin yüksek olduğu ve ancak 4 temel bileşen ile toplam varyansın %90'ından fazlasının açıklanabildiği görülmüştür.

Yük değerleri ve örneklerin her birinin FTIR verileri kullanılarak temel bileşenlerin değerleri/skorları hesaplanır. Hesaplanan bu skorlar grafik haline getirilerek temel bileşenlere göre numuneler ayrılabilir ve bu grafik üzerine çizilen Hotelling $T^2$ elipsi ile aykırı numuneler tespit edilebilir. PC1 ve PC2 için çizilen skor grafiği aşağıdaki şekilde (Şekil 5.37) verilmiştir.




**Şekil 5.37** PC1 ve PC2 için skor grafiği

Skor grafiği incelendiğinde Hotelling $T^2$ elipsinin dışında kalan aykırı örnek bulunmadığı görülmektedir.

Eksen değerleri göz önüne alındığında örneklerin birbirinden çok fazla ayrılmadığı birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Buna ek olarak örneklerin PC1, PC2 veya bunların kombinasyonuyla birbirinden kesin olarak ayrılmadığı görülmektedir. Bu analiz bulguları DOTP numuneleriyle yapılan analizle kıyaslandığında numunelerin

ayrılmasında farklılıklar olduğu görülmektedir. DOTP numuneleriyle yapılan temel bileşenler analizinde 250°C'de sentezlenen numunelerin birbirine çok yakın öbekler oluşturduğu, 200°C'de sentezlenen numunelerin bunlardan ayrı kaldığı görülebilmekteydi. Bu analizde böyle bir durum görülmemektedir. Kümeleme analizinde birbirinden ayrı kümeler görülmüş ise de bu durum temel bileşenler analiziyle desteklenmemiştir. Temel bileşenlerin özellikle de ilk iki bileşenin varyans açıklama yüzdelerinin diğer analizlere göre düşük oluşu, bileşenlerin tek başına veya beraberce numuneleri kesin olarak ayıramayışı numunelerin birbirine çok benzer olmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak temel bileşenler analizinin kısmen başarılı olduğu, spektrumdan elde edilen çok sayıdaki verinin daha az veriye indirgenebileceği, verilerdeki varyansın diğer analizlere kıyasla daha fazla sayıda temel bileşen ile büyük ölçüde açıklanabildiği görülmektedir.

## 5.4 DOTP katkılı çimento kompozitlerine dair hesaplamalar ve tartışma

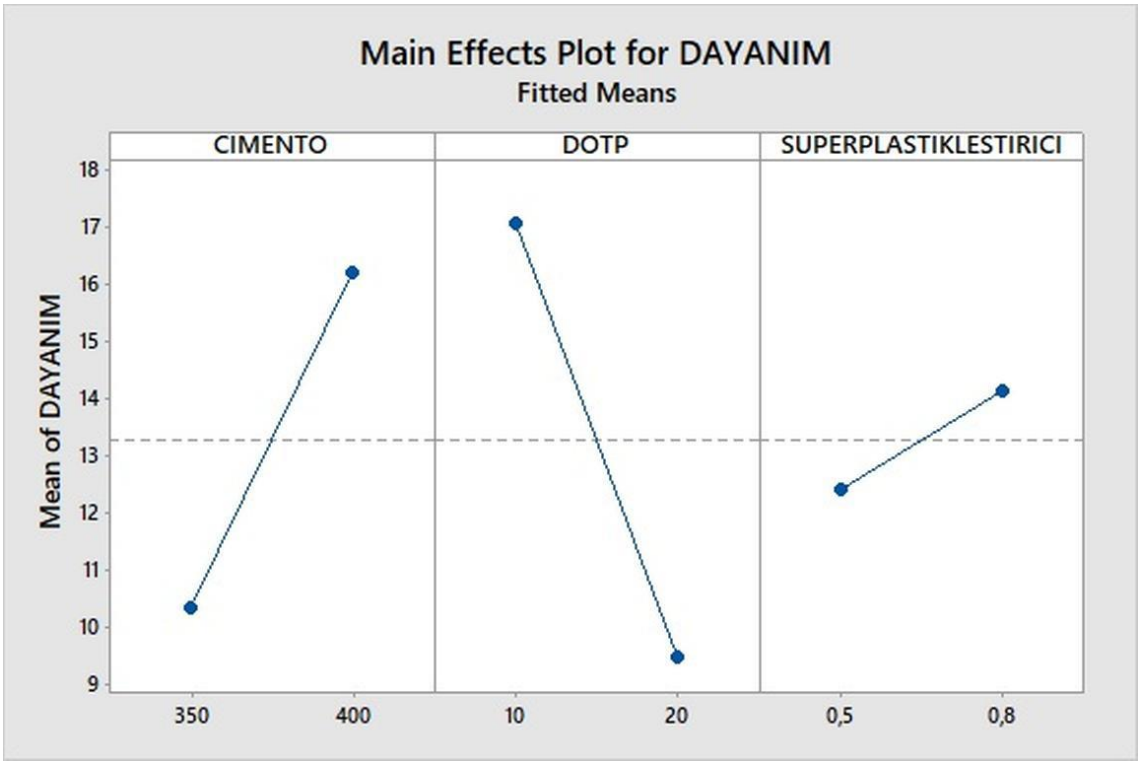
### 5.4.1 Suda kürleme ve deneysel parametrelerin etkileri

DOTP ile hazırlanan çimento kompozitlerinden elde edilen fiziksel veriler kullanılarak kompozitlerin hazırlanması sırasında kullanılan deneysel faktörlerin (çimento miktarı, DOTP yüzdesi, süperplastikleştirici yüzdesi) yanıtlar (dayanım, direnç, ultrasonik ses hızı, termal iletkenlik, özgül ısı) üzerine etkinlikleri istatistiki olarak incelenmiştir.

Yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda süperplastikleştirici hariç bütün deneysel faktörlerin dayanım yanıtı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda dayanım üzerine çimento miktarının etkili olduğu ($p=0,023$), DOTP oranının etkili olduğu ($p=0,009$) süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı ($p=0,355$) görülmüştür. Çimento kompozitlerinde dayanımı sağlayan esas unsurun çimento miktarı olmasından ötürü karışımdaki çimento miktarı arttırıldıkça dayanımın artması beklenmektedir. DOTP

miktarının artması çimento ve su miktarları sabit tutulduğunda kompozitin yoğunluğunu azaltması ve dayanımı düşürmesi beklenmektedir. Süperplastikleştirici kompozitin akışkanlığını artırarak kalıba dökme ve işlenmesini kolaylaştırmak için karışıma eklenir. Çok küçük miktarlarda eklenmesi bile istenen etkiyi vermektedir. Karışıma eklenen miktarın son derece küçük olmasından dolayı dayanım üzerinde azaltıcı bir etki göstermemesi beklenmektedir. Elde edilen sonuçlar beklentilerle uyumludur.

Dayanım üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün DOTP yüzdesi olduğu ve bu faktörün yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-4,69) görülmüştür. Çimento miktarının dayanım yanıtını artırıcı etkisi olduğu (T=3,61), süperplastikleştiricinin yanıtı artırıcı etkisi olduğu (T=1,05) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.38) verilmiştir.




**Şekil 5.38** Dayanım için ana etkiler grafiği

Yukarıda verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde çimento miktarının dayanım üzerindeki artırıcı etkisi, DOTP miktarının dayanım üzerindeki azaltıcı etkisi açıkça görülebilmektedir.

Faktörler ile dayanım arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda Dayanım (D) ve faktörler (Çimento miktarı=A, DOTP oranı=B, Süperplastikleştirici oranı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.12'de verilmiştir.

$$D = -22,9 + 0,117A - 0,759B + 5,65C \quad (R^2 = \% 82,54) \tag{5.12}$$

Elde edilen eşitliğin örneklemdeki varyansın %82,54'ünü açıklayabildiği, varyansın %17,46'sını ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin gerçek durumu başarılı şekilde temsil ettiği söylenebilir.

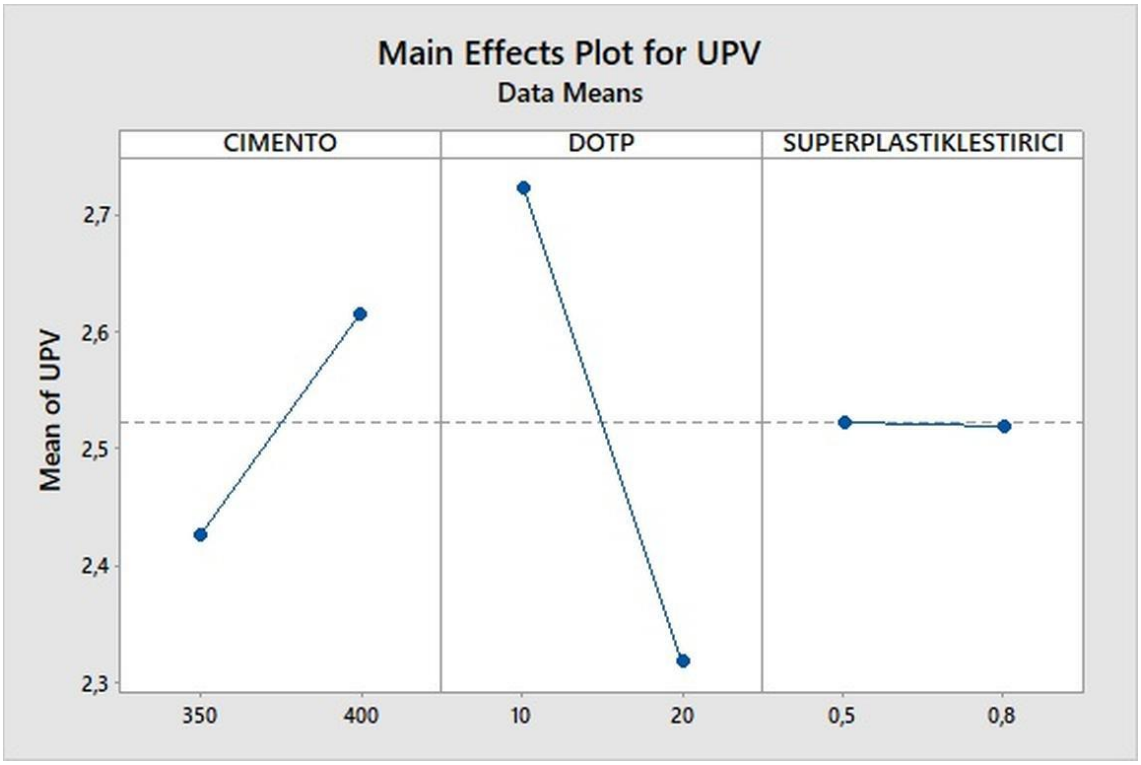
Dayanımı deney tasarımında verilen parametre aralığında arasında maksimize etmek için "response optimizer" ile belirlenen optimum çimento miktarı 400g, DOTP oranı %10 ve süperplastikleştirici oranı %0,8 olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu optimum parametre noktaları 3 numaralı deney şartlarıyla aynıdır. Tespit edilen optimum parametre değerleriyle modele dayanılarak hesaplanan (tahmin edilen) dayanım değeri 20,83 MPa'dır ve bu değer deneylerden elde edilen dayanım değerlerine oldukça yakındır.

Deneysel parametrelerin elektrik direnci üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında elektrik direnci yanıtı üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda elektrik direnci üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,089), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,289), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,063) görülmüştür. Deneysel parametreler için hesaplanan olasılık değerleri incelendiğinde çimento miktarı ve süperplastikleştirici miktarı için hesaplanan değerlerin 0,05'e çok yakın olduğu görülmektedir. Güven aralığının %90 kabul edildiği durumda çimento miktarı ve süperplastikleştirici miktarı etkili olarak kabul edilebilir.

Ultrasonik ses hızı yanıtı üzerinde deneysel faktörlerin etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında süperplastikleştirici hariç bütün deneysel faktörlerin yanıt üzerinde etkili

olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda ultrasonik ses hızı üzerinde çimento miktarının etkili olduğu (p=0,003), DOTP oranının etkili olduğu (p=0,000), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,911) görülmüştür. Ultrasonik ses hızının yüksek olması kompozit içerisinde mikro ölçekte kırık ve boşlukların daha az miktarda olduğunu ve çimento kompozitinin daha dayanıklı olduğuna işaret eder. Karışıma eklenen süperplastikleştici miktarın son derece küçük olması ve dayanım üzerinde azaltıcı bir etki göstermemesinden dolayı ultrasonik ses hızını azaltmaması beklenmekteydi. Çimento miktarının çimento kompozitinin dayanımını artırması ve DOTP katkısının dayanımı düşürmesi ve kompozit içerisinde kompozit içerisinde noktacıklar oluşturabileceği düşünüldüğünde çıkan sonuçlar beklentilere uygundur.

Ultrasonik ses hızı yanıtı üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün DOTP yüzdesi olduğu ve bu faktörün yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-14,44) görülmüştür. Çimento miktarının dayanım yanıtını artırıcı etkisi olduğu (T=6,74), süperplastikleştiricinin yanıtı çok az azaltıcı etkisi olduğu (T=-0,12) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.39) verilmiştir.




**Şekil 5.39** Ultrasonik ses hızı için ana etkiler grafiği

Yukarıda verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde çimento miktarının ultrasonik ses hızı üzerindeki artırıcı etkisi, DOTP miktarının ultrasonik ses hızı üzerindeki azaltıcı etkisi ve süperplastikleştiricinin miktarının yanıt üzerinde etkili olmadığı açıkça görülebilmektedir.

Faktörler ile ultrasonik ses hızı arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ultrasonik ses hızı (U) ve faktörler (Çimento miktarı=A, DOTP oranı=B, Süperplastikleştirici oranı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.13'de verilmiştir.

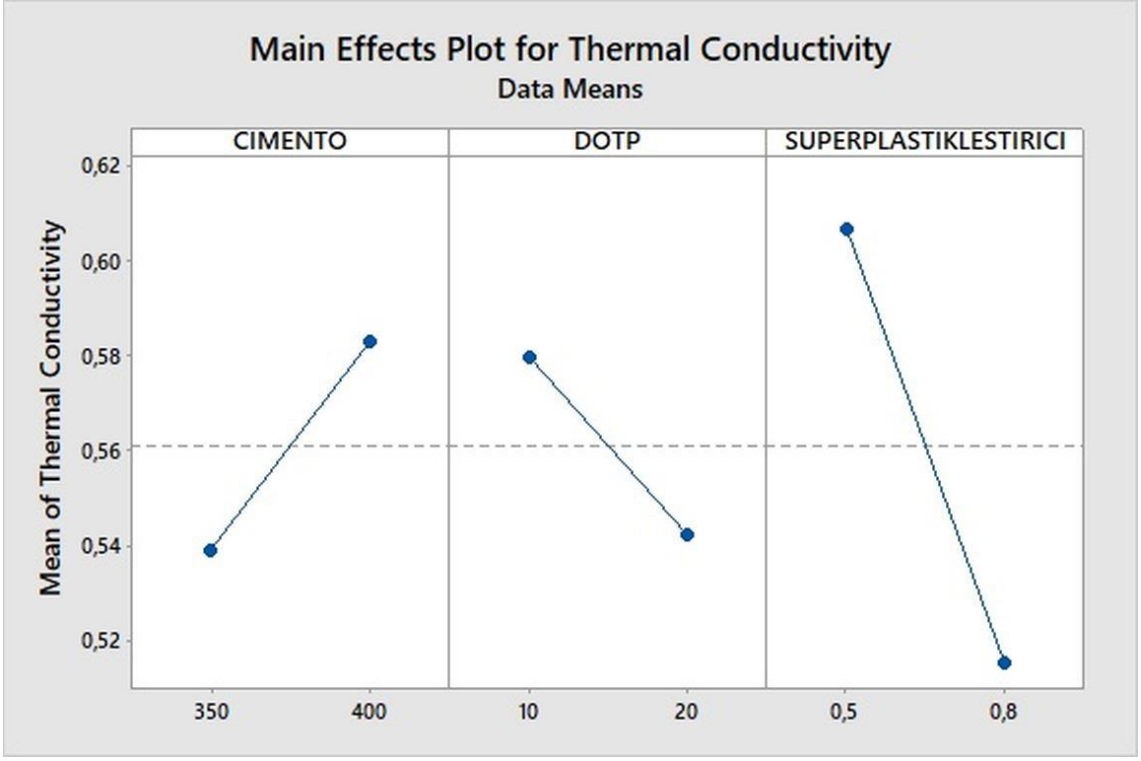
$$U = 1{,}720 + 0{,}003777A - 0{,}04049B - 0{,}0112C \ (R^2 = \%\ 97{,}29) \qquad (5.13)$$

Elde edilen eşitliğin örneklemdeki varyansın %97,29'unu açıklayabildiği, varyansın %2,71'ini ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin gerçek durumu oldukça başarılı şekilde temsil ettiği söylenebilir.

Ultrasonik ses hızını deney tasarımında verilen parametre aralığında arasında maksimize etmek için "response optimizer" ile belirlenen optimum çimento miktarı 400g, DOTP oranı %10 ve süperplastikleştirici oranı %0,8 olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu optimum parametre noktaları 3 numaralı deney şartlarıyla aynıdır. Tespit edilen optimum parametre değerleriyle modele dayanılarak hesaplanan (tahmin edilen) Ultrasonik ses hızı değeri 2,8171km/s'dir ve bu değer deneylerden elde edilen değerlere oldukça yakındır.

Suda kürlenen numunelerin termal iletkenliği, özgül ısısı ve kütle değişimi asit ve tuzda kürlenen numunelere referans olması amacıyla ölçülmüştür. Bu yanıtlara deneysel parametrelerin etkileri şöyle özetlenebilir.

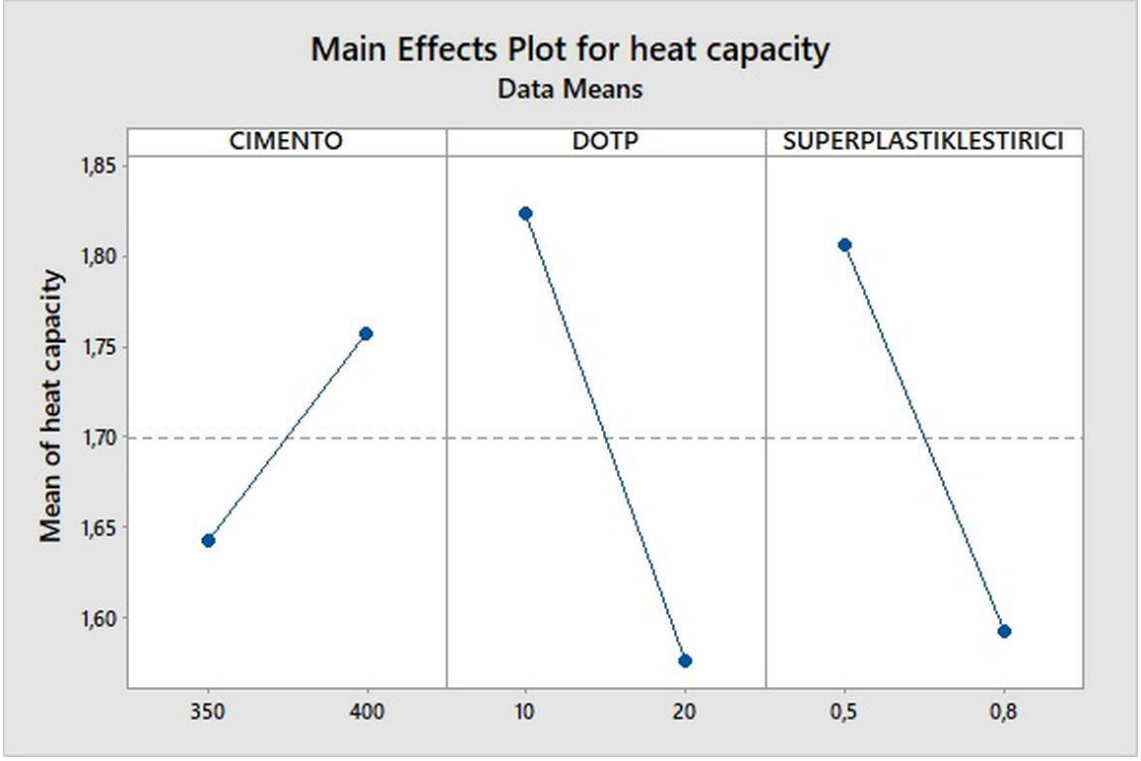
Termal iletkenlik değerleri incelendiğinde değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Parametrelerin termal iletkenlik üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.40) verilmiştir.




**Şekil 5.40** Termal iletkenlik için ana etkiler grafiği

Yukarıda verilen grafik incelendiğinde çimento miktarının termal iletkenliği artırıcı, DOTP miktarı ve süperplastikleştirici miktarının termal iletkenliği azaltıcı yönde etki gösterdiği söylenebilir. Ancak termal iletkenlik değerlerinin birbirine çok yakın olduğu göz ardı edilmemelidir.

Suda kürlenen numunelerinde parametrelerin özgül ısı üzerine etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.41) verilmiştir.

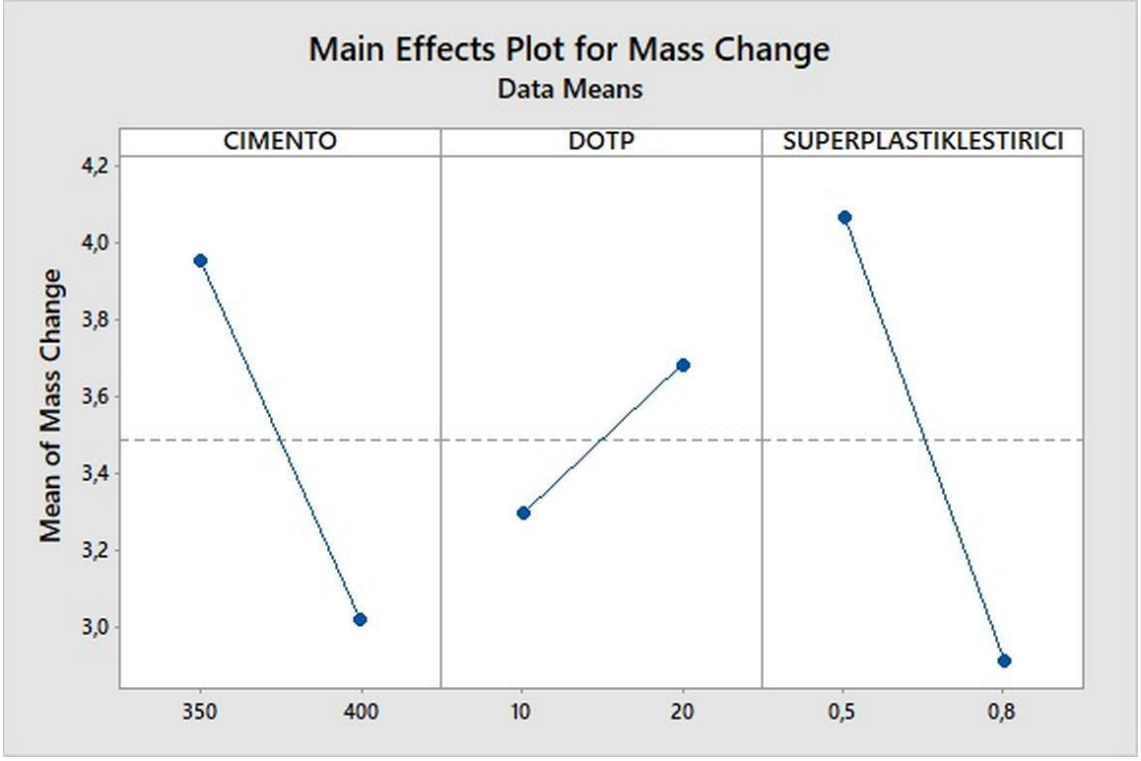



**Şekil 5.41** Özgül ısı için ana etkiler grafiği

Yukarıda verilen grafik incelendiğinde termal iletkenlikte olduğu gibi çimento miktarının termal özgül ısıyı, DOTP miktarı ve süperplastikleştirici miktarının ise özgül ısıyı azaltıcı yönde etki gösterdiği söylenebilir.

Suda kürleme sonrasında hidratasyon tepkimeleri sonucunda çimento kompozitlerinde kütle değişimi meydana gelebilmektedir. Suda kürlenen numunelerinde parametrelerin

numunelerdeki kütle değişimi üzerine etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.42) verilmiştir.




**Şekil 5.42** Kütle değişimi için ana etkiler grafiği

Yukarıdaki grafik incelendiğinde numunelerde kürleme sonrasında %3 ile %4 arasında bir kütle artışı olduğu görülebilmektedir. Çimento miktarı ve süperplastikleştirici artırıldıkça kütle artışınının azalarak %3 civarına yaklaştığı, DOTP oranı artırıldıkça kütle artışı oranının %3,3'den %3,8 civarına arttığı görülmektedir. Burada kütle artış oranlarının birbirine oldukça yakın olduğuna ve her durumda kütle artışı olduğuna dikkat edilmelidir.

### 5.4.2 Asit çözeltilerinde kürleme ve deneysel parametrelerin etkileri

Hazırlanan çimento kompozitlerinin asit çözeltilerine maruziyeti (sülfürik asit ve hidroklorik asit) karşısında fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bunun için asidik çözeltiye maruz bırakılmış numunelerden elde edilen değerlerden (Çizelge 4.5,

Çizelge 4.6, Çizelge 4.7) suda kürlenen numunelerin (Çizelge 4.4) değerleri çıkarılıp suda kürlenen numunelerin değerlerine bölünerek değişim yüzdeleri hesaplanmıştır. Sülfürik asit çözeltisinde kürlenen numuneler için hesaplanan değerler aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.9) verilmiştir.

**Çizelge 5.9** Sülfürik asit çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları

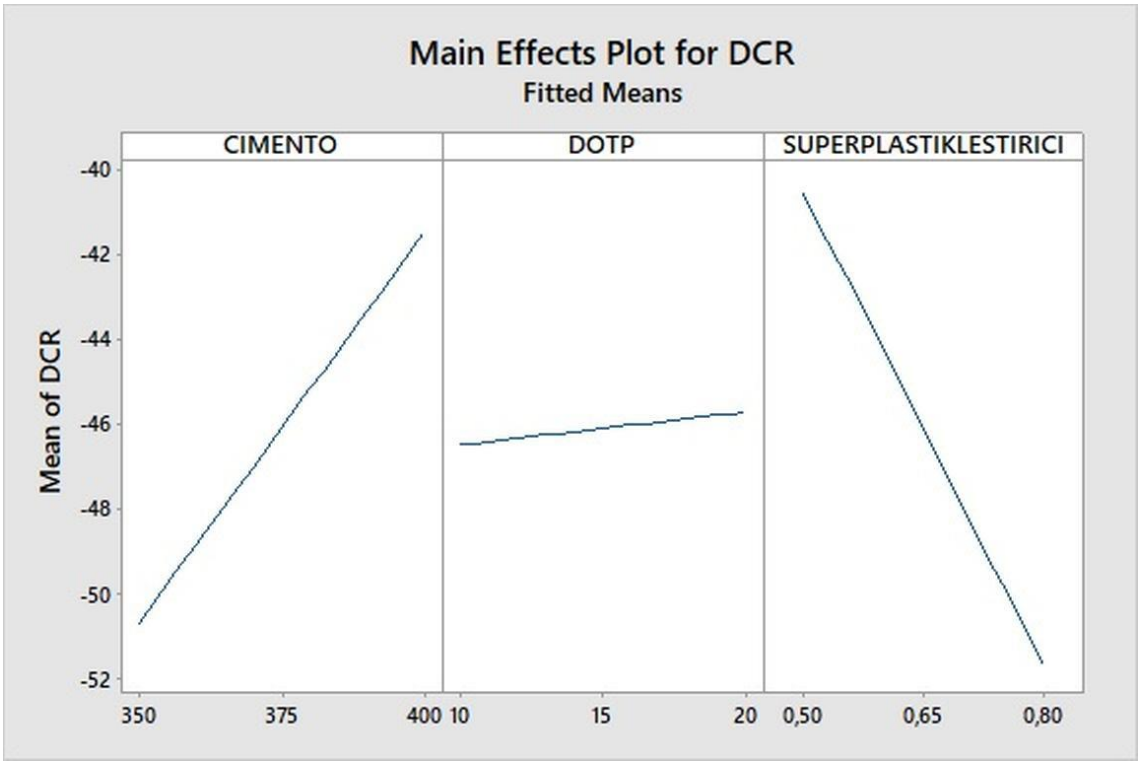
| | Dayanımdaki değişim (%) | | Elektrik direncindeki değişim (%) | | Ultrasonik ses hızındaki değişim (%) | | Termal iletkenlikteki değişim (%) | Özgül ısıdaki değişim (%) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | -52,76 | -95,82 | -43,20 | -47,83 | 0,29 | 3,01 | -8,13 | 34,70 | -3,43 |
| 2 | -71,27 | -77,42 | -53,92 | -57,79 | 5,88 | 5,08 | 26,11 | 37,25 | -0,78 |
| 3 | -91,09 | -67,06 | -50,67 | -44,24 | -5,71 | -5,79 | 20,50 | 30,16 | -6,54 |
| 4 | -68,95 | -86,20 | -33,01 | -38,12 | -11,29 | -16,80 | -14,10 | 5,11 | -2,65 |

Sülfürik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerde numunelerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin dayanım değişimi yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda dayanım değişimi üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,776), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,959), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,956) görülmüştür. Çimento harcının katılaşması sırasında gerçekleşen hidratasyon reaksiyonu harcın sertleşmesi ve mekanik dayanımının artmasına sebep olmaktadır. Kürleme işlemi su yerine asidik bir çözeltide gerçekleştiğinde numunenin dış kısmında asit saldırısı açıkça görülebilecek kadar çok miktarda oluşmaktadır. Hem numunenin dış kısmındaki tahribat hem de numunenin içine sızan asit çözeltisinin numunenin dayanımını azaltması beklenen bir durumdur. Deney sonuçları incelendiğinde suda kürlenen numunelere kıyasla asitle kürlenen her numunede dayanım kayıpları oluşmuş ve bu kayıplar son derece büyük oranda gerçekleşmiştir. Ancak deneysel parametrelerin dayanımda yaşanan kayıp üzerinde etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

Aynı numuneler üzerinde deneysel parametrelerin elektrik direncindeki değişim üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda DOTP oranı hariç bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda elektrik direnci değişimi üzerine çimento miktarının etkili olduğu (p=0,023), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,776), süperplastikleştirici oranının etkili olduğu (p=0,012) görülmüştür.

Sülfürik asitin beton ile tepkimeye girmesi sonucunda numunenin dışında açıkça görülebilen alçı taşı (kalsiyum sülfat, $CaSO_4$) ve diğer tuzlar meydana gelmiştir. Oluşan bu tuzların elektrik direncindeki kaybı azalttığı değerlendirilmektedir. Burada çimento oranındaki artışın elektrik direncindeki kaybı azaltmasının artan kalsiyum miktarıyla, süperplastikleştirici oranındaki artışın elektrik direncindeki kaybı artırmasının ise süperplastikleştirici kullanımının karışımdaki hidratasyon için gerekli olan su miktarını azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elektrik direncindeki değişim üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün süperplastikleştirici oranı olduğu ve bu faktörün yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-4,36) görülmüştür. Çimento miktarının dayanım yanıtını artırıcı etkisi olduğu (T=3,60), DOTP oranının yanıtı çok az artırıcı etkisi olduğu (T=0,30) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.43) verilmiştir.




**Şekil 5.43** Elektrik direnci değişimi için ana etkiler grafiği

Yukarıda verilen grafikte çimento miktarının artışının elektrik direncindeki kaybı azaltıcı etkisi ve süperplastikleştirici oranındaki artışın elektrik direncindeki kaybı artırıcı etkisi açıkça görülebilmektedir.

Faktörler ile elektrik direncindeki değişim arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elektrik direncindeki değişim (E) ve faktörler (Çimento miktarı=A, DOTP oranı=B, Süperplastikleştirici oranı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.14'de verilmiştir.

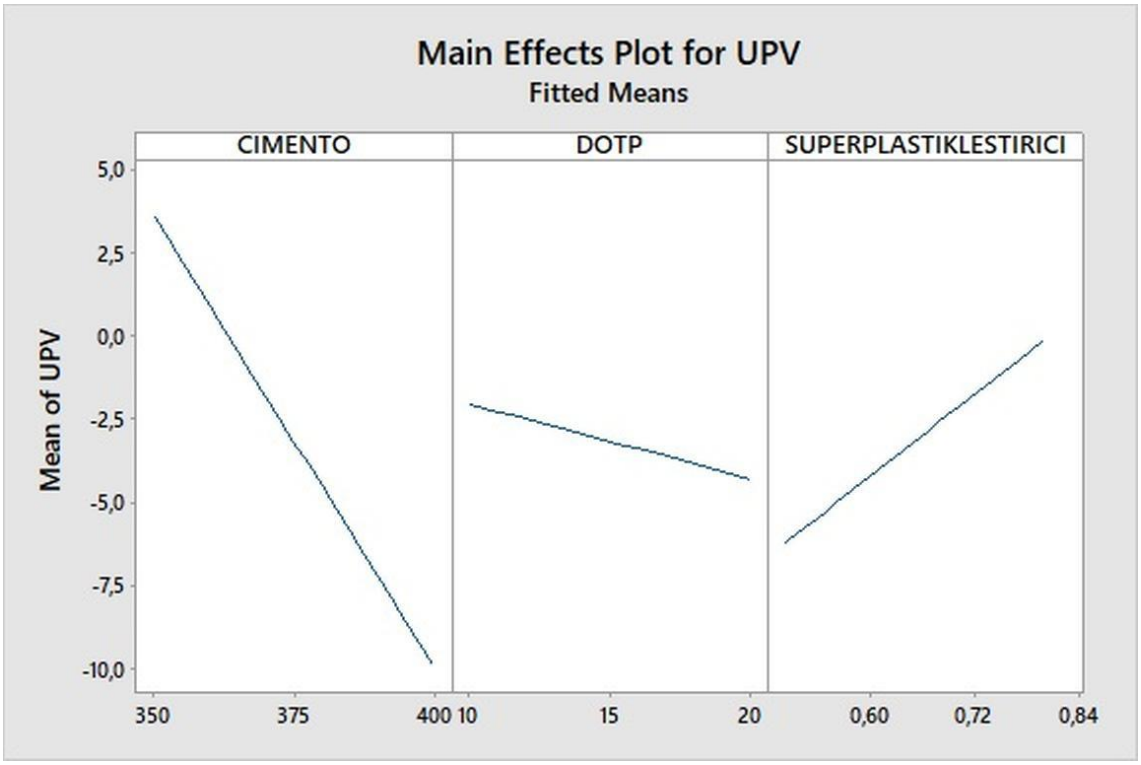
$$E = -92{,}0 + 0{,}1835A + 0{,}078B - 37{,}05C \ (R^2 = \%\ 80{,}60) \qquad (5.14)$$

Elde edilen eşitliğin örneklemdeki % 80,60'ını açıklayabildiği, varyansın %19,40'ını ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin gerçek durumu büyük ölçüde temsil ettiği söylenebilir.

Sülfürik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerde numunelerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin ultrasonik ses hızı değişimi yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda DOTP oranı hariç bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda ultrasonik ses hızı değişimi üzerine çimento miktarının etkili olduğu (p=0,001), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,223), süperplastikleştirici oranının etkili olduğu (p=0,017) görülmüştür.

Ultrasonik ses hızı değişimi üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün çimento miktarı olduğu ve bu faktörün yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-8,69) görülmüştür. Süperplastikleştirici oranının yanıtı artırıcı etkisi olduğu (T=3,91), DOTP oranının yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-1,44) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.44) verilmiştir.




**Şekil 5.44** Ultrasonik ses hızı için ana etkiler

Yukarıda verilen grafikte çimento miktarının artışının ultrasonik ses hızını azaltıcı etkisi ve süperplastikleştirici oranındaki artışın ultrasonik ses hızını artırıcı etkisi açıkça görülebilmektedir.

Ultrasonik ses hızı beton kalitesini ölçmek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisidir. Örnek içerisinde çatlak ve boşluk gibi kusurlar olması betonun kalitesini ve örnekten geçirilen ultrasonik ses hızını düşürmektedir. Çimento miktarı ve süperlastikleştirici oranı ultrasonik ses hızı üzerinde etkili olmakla birlikte sülfürik asitle kürleme işlemi sonrasında ancak 1. ve 2. deney koşumlarında ultrasonik ses hızında %5-6'ya varan artış gözlemlenmiş diğer bütün koşumlarda ultrasonik ses hızında azalma gözlemlenmiştir. Düşük çimento miktarında ultrasonik ses hızında küçük bir artış gözlemlenmişken çimento miktarının artmasıyla ultrasonik ses hızındaki kayıp artmıştır. Süperplastikleştirici miktarının artmasıyla ultrasonik ses hızındaki kayıp oldukça azalmıştır. Burada deneysel parametrelerin sülfürik asitten kaynaklanan tahribatı tam olarak engelleyemediği görülmektedir.

Faktörler ile ultrasonik ses hızı arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ultrasonik ses hızındaki değişim (U) ve faktörler (Çimento miktarı=A, DOTP oranı=B, Süperplastikleştirici oranı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.15'de verilmiştir.

$$U = 88{,}0 - 0{,}2693A - 0{,}223B + 20{,}21C \ (R^2 = \%\ 95{,}87) \qquad (5.15)$$

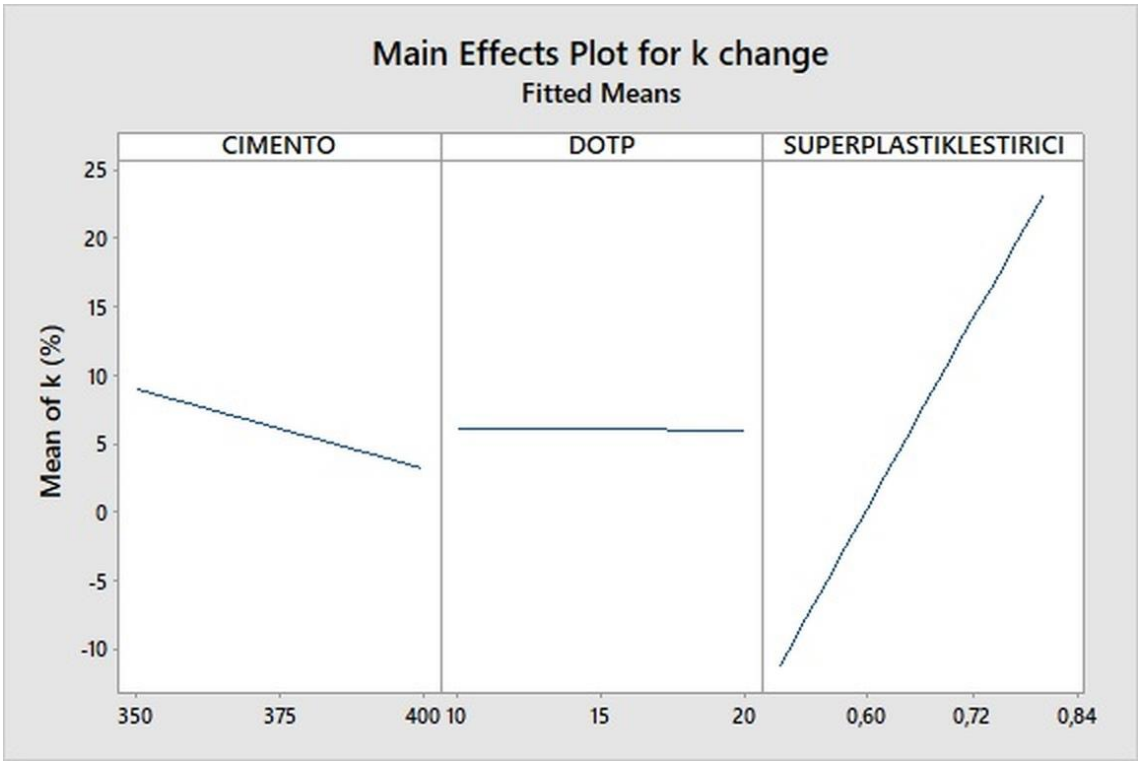
Elde edilen eşitliğin örneklemdeki %95,87'sini açıklayabildiği, varyansın %4,13'ını ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin gerçek durumu oldukça iyi temsil ettiği söylenebilir.

Ultrasonik ses hızını deney tasarımında verilen parametre aralığında arasında maksimize etmek için "response optimizer" ile belirlenen optimum çimento miktarı 350g, DOTP oranı %20 ve süperplastikleştirici oranı %0,8 olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bu optimum parametre noktaları 2 numaralı deney şartlarıyla aynıdır. Tespit edilen optimum

parametre değerleriyle modele dayanılarak hesaplanan (tahmin edilen) Ultrasonik ses hızı değişimi %5,62'dir ve bu değer deneylerden elde edilen değerlere oldukça yakındır.

Sülfürik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin termal iletkenliği, özgül ısısı ve kütle değişimine deneysel parametrelerin etkileri şöyle özetlenebilir.

Termal iletkenlik değerlerindeki değişimler incelendiğinde birbirinden farklı artış ve azalışların olduğu görülmektedir. Parametrelerin termal iletkenlik üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.45) verilmiştir.

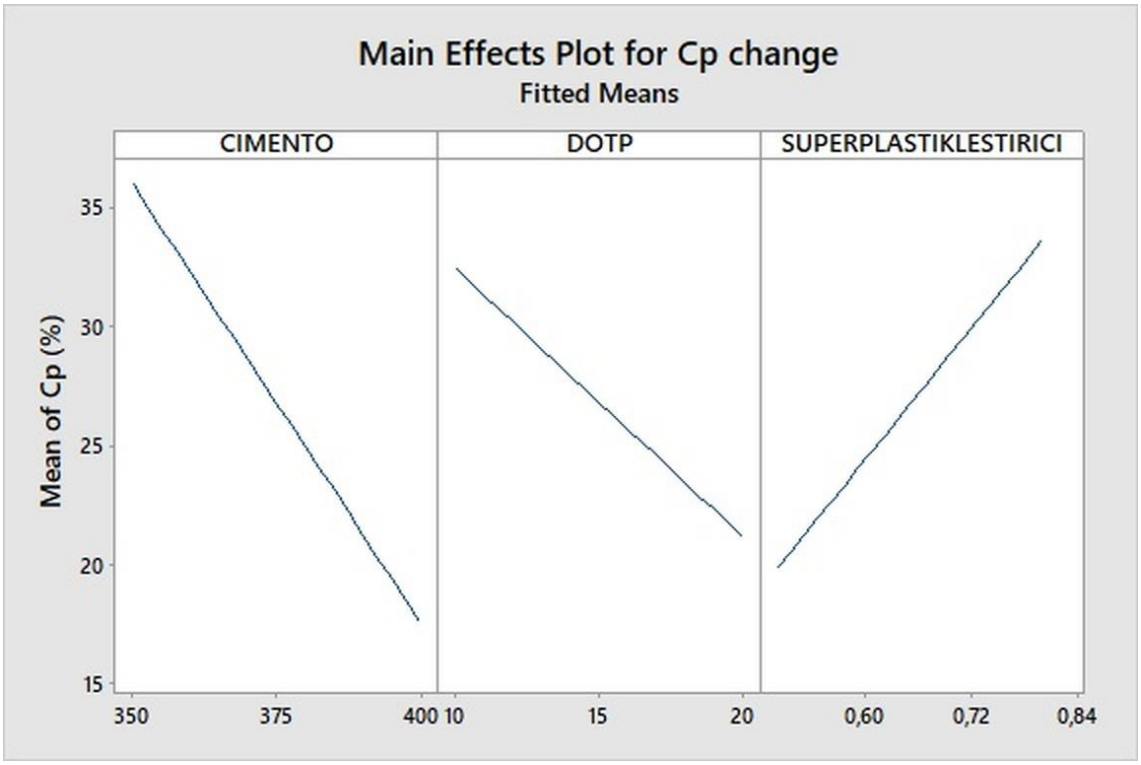



**Şekil 5.45** Termal iletkenlik için ana etkiler

Yukarıdaki grafik incelendiğinde sülfürik asit çözeltisinde kürlenen numunelerde süperplastikleştiricinin en yüksek etkiye sahip olduğu açıkça görülebilmektedir. DOTP oranındaki değişimin yanıt üzerine etkisinin çok az olduğu benzer şekilde çimento miktarındaki değişimin de yanıt üzerindeki etkisinin küçük olduğu görülebilmektedir. Çimento miktarının artırılmasıyla termal iletkenlikteki artışın azaldığı ancak her durumda

termal iletkenlikte artış olduğu görülmektedir. DOTP miktarındaki artış veya azalış olduğu her durumda termal iletkenlikte artış olduğu görülmektedir. Süperplastikleştiricinin düşük oranda kullanıldığı durumda termal iletkenlikte %15'e varan kayıp olduğu yüksek oranda kullanıldığında ise %25'yi aşkın oranda termal iletkenlikte artış olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel parametrelerin sülfürik asit tahribatına karşı deneysel parametrelerin ayarlanarak termal iletkenlikte asit etkisinden meydana gelen artışın önlenebileceği hatta termal iletkenliğin azaltılabileceğini göstermektedir.

Özgül ısı değerlerindeki değişimler incelendiğinde birbirinden farklı artış ve azalışların olduğu görülmektedir. Parametrelerin özgül ısı üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.46) verilmiştir.

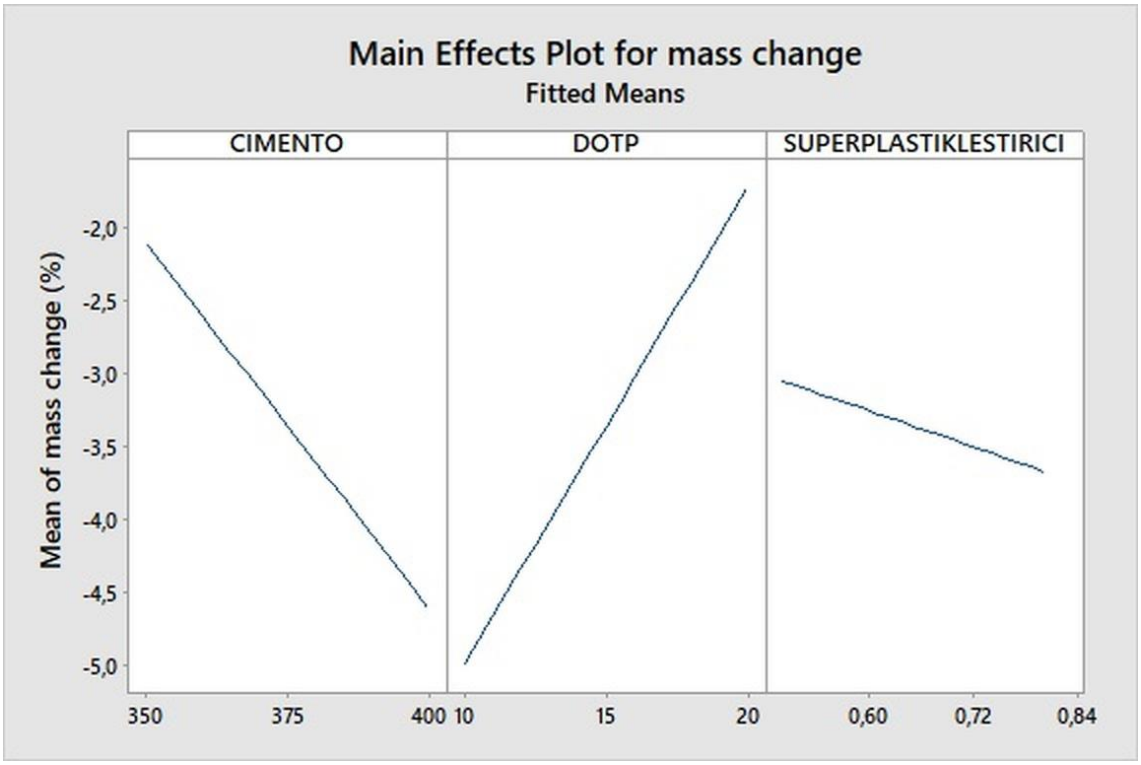



**Şekil 5.46** Özgül ısı değişimi için ana etkiler

Yukarıdaki ana etkiler grafiği incelendiğinde termal iletkenlikteki değişimlerden farklı olarak bütün faktörlerin yanıt üzerinde fark edilir derecede etkili olduğu görülmektedir. Çimento miktarı ve DOTP oranı arttıkça özgül ısıdaki artışın azaldığı,

süperplastikleştirici oranı arttıkça özgül ısıdaki artışın da arttığı görülmektedir. Her durumda özgül ısının artış gösterdiği görülmekte ve bu artış oranının %35'den fazla olabileceği görülmektedir. Özgül ısıdaki artışın sebebinin sülfürik asit tahribatı sonucu oluşan alçıtaşı olduğu düşünülmektedir.

Deneysel faktörlerin kütle değişimi üzerindeki etkilerini incelemek için oluşturulan ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.47) verilmiştir.




**Şekil 5.47** Kütle değişimi için ana etkiler

Yukarıda verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde artan çimento miktarı ve süperplastikleştirici oranının kütle kaybını artırdığı, artan DOTP oranının ise kütle kaybını azalttığı görülmektedir. Her durumda kütle kaybı olduğu ve kütle kayıplarının oransal olarak düşük olduğu göze çarpmaktadır. DOTP oranındaki değişimin kütle kaybını en fazla etkileyen parametre olduğu, süperplastikleştirici oranının ise kütle değişimini en az etkileyen parametre olduğu açıkça görülebilmektedir.

Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerden elde edilen veriler aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.10) verilmiştir.

**Çizelge 5.10** Hidroklorik asit çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları

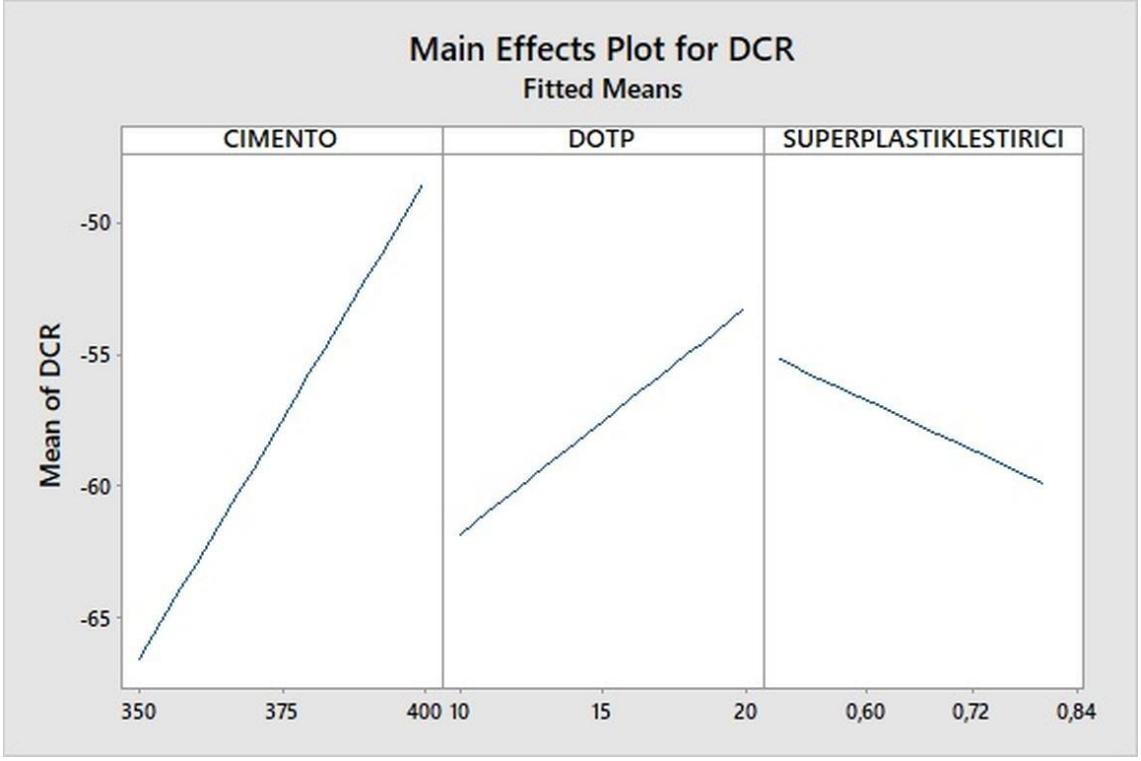
| | Dayanımdaki değişim (%) | | Elektrik direncindeki değişim (%) | | Ultrasonik ses hızındaki değişim (%) | | Termal iletkenlikteki değişim (%) | Özgül ısıdaki değişim (%) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | -56,08 | -52,86 | -66,92 | -70,15 | 0,52 | -2,01 | 1,16 | -23,81 | -10,73 |
| 2 | -4,75 | -81,85 | -66,01 | -63,32 | -1,42 | 10,94 | 20,42 | 19,97 | -10,38 |
| 3 | -85,85 | -63,38 | -47,93 | -62,27 | -10,91 | -8,26 | 11,69 | 47,46 | -11,81 |
| 4 | -75,38 | -69,77 | -45,55 | -38,11 | -6,16 | -7,30 | -14,59 | 24,25 | -12,46 |

Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerden elde edilen veriler kullanılarak deney planında verilen parametrelerin dayanım kaybı yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Analiz sonucunda deneysel faktörlerin tamamının %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda dayanım kaybı üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,287), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,759), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,832) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde suda kürlenen numunelerin hepsinde dayanım artışı meydana gelirken hidroklorik asit çözeltisinde kürlenen her numunede dayanım kayıpları oluşmuş ve bu kayıplar son derece büyük oranda gerçekleşmiştir. Hidroklorik asit çözeltilerinin numunelerde gözle görülür ölçüde tahribata yol açtığı göz önüne alındığında dayanım kaybının oluşması beklenen bir durumdur. Ayrıca sülfürik asit çözeltisinin tahribat etkisinin yüksek oluşu deneysel parametrelerin tahribatı engellemesine yeterli olmadığı da görülmüştür. Deney sonuçlarına bakıldığında dayanım kayıpları arasında farklar olduğu ve deney parametrelerinin değişmesiyle tahribatın azaltılabileceği düşünülse de istatistiksel analiz sonucunda deneysel parametrelerin dayanımda yaşanan kayıp üzerinde etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenen numuneler üzerinde deneysel parametrelerin elektrik direncindeki değişim üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi

(ANOVA) sonucunda çimento miktarı hariç bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkisiz olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda elektrik direnci değişimi üzerine çimento miktarının etkili olduğu (p=0,012), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,109), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,323) görülmüştür. Elde edilen sonuçların sülfürik asitle kürlenen numunelerle benzerlik gösterdiği ancak burada süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde her durumda elektrik direncinde ciddi düşüşler olduğu görülmektedir.

Elektrik direncindeki değişim üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün çimento miktarı oranı olduğu ve bu faktörün yanıtı artırıcı etkisi olduğu (T=4,35) görülmüştür. DOTP oranının yanıtı çok artırıcı etkisi olduğu (T=2,05) ve süperplastikleştirici oranının yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-1,13) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.48) verilmiştir.




**Şekil 5.48** Elektrik iletkenliği için ana etkiler

Yukarıda verilen grafikte çimento miktarının artışının ve DOTP oranındaki artışın elektrik direncindeki kaybı azaltıcı etkisi ve süperplastikleştirici oranındaki artışın elektrik direncindeki kaybı artırıcı etkisi açıkça görülebilmektedir.

Faktörler ile elektrik direncindeki değişim arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elektrik direncindeki değişim (E) ve faktörler (Çimento miktarı=A, DOTP oranı=B, Süperplastikleştirici oranı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.16'da verilmiştir.

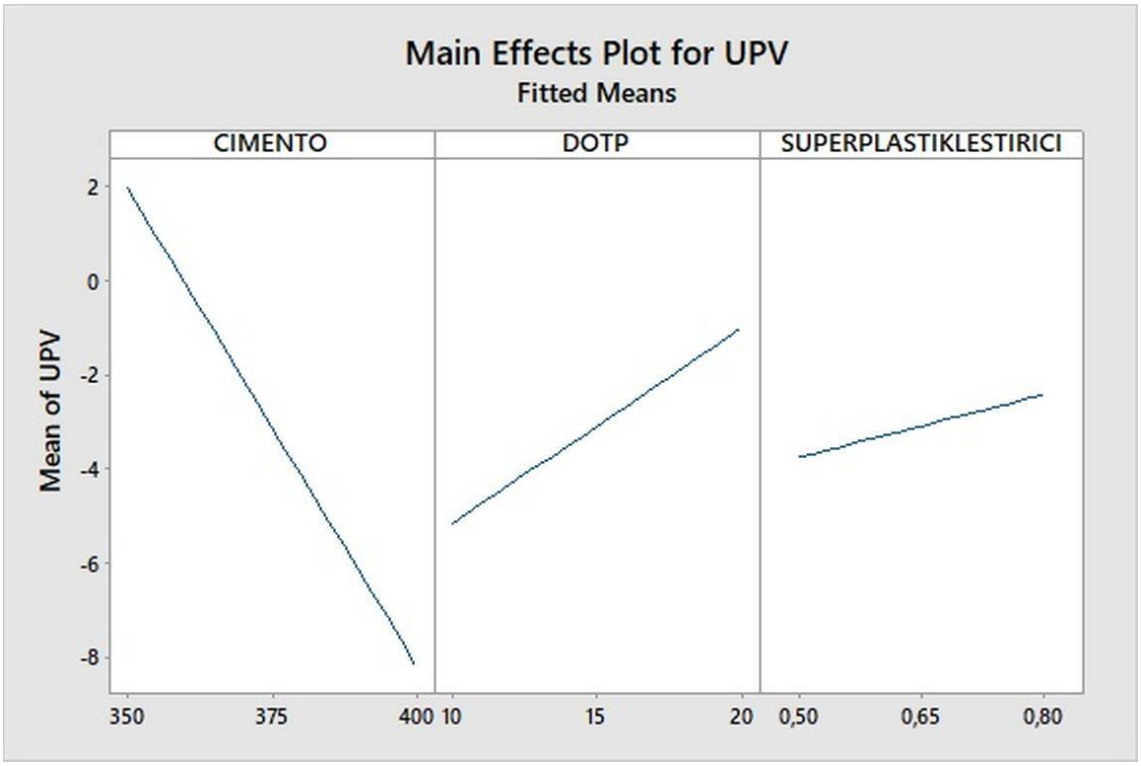
$$E = -196{,}2 + 0{,}3627A + 0{,}857B - 15{,}7C \quad (R^2 = \%\ 75{,}33) \tag{5.16}$$

Elde edilen eşitliğin örneklemdeki %75,33'ünü açıklayabildiği, varyansın %24,67'sini ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin gerçek durumu büyük ölçüde temsil ettiği söylenebilir.

Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerde numunelerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin ultrasonik ses hızı değişimi yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve çimento miktarı hariç bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda çimento miktarının ultrasonik ses hızı değişimi üzerine etkili olduğu ($p=0{,}035$), DOTP oranının yanıt üzerinde etkili olmadığı ($p=0{,}266$), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı ($p=0{,}703$) görülmüştür.

Deney sonuçları incelendiğinde 1. deney koşumu haricinde bütün deneylerde ultrasonik ses hızında düşüşler olduğu görülmektedir. Hidroklorik asit çözeltisinin numunelerde tahribata yol açarak numunelerin ölçülebilen hemen her özelliğinde düşüşe yol açtığı düşünüldüğünde elde edilen bulgular beklentilere uygundur. Deneysel parametrelerin hidroklorik asitten kaynaklanan tahribatı her durumda tam olarak engelleyemediği görülmektedir.

Ultrasonik ses hızı değişimi üzerinde etkisi en yüksek olan faktörün çimento miktarı olduğu ve bu faktörün yanıtı azaltıcı etkisi olduğu (T=-3,14) görülmüştür. DOTP oranının yanıtı artırıcı etkisi olduğu (T=1,29) ve süperplastikleştirici oranının yanıtı çok az artırıcı etkisi olduğu (T=0,41) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.49) verilmiştir.




**Şekil 5.49** Ultrasonik ses hızı değişimi için ana etkiler

Yukarıda verilen grafikte çimento miktarının artışının ultrasonik ses hızını azaltıcı etkisi, DOTP oranındaki artışın ve süperplastikleştirici oranındaki artışın ultrasonik ses hızını artırıcı etkisi görülebilmektedir.

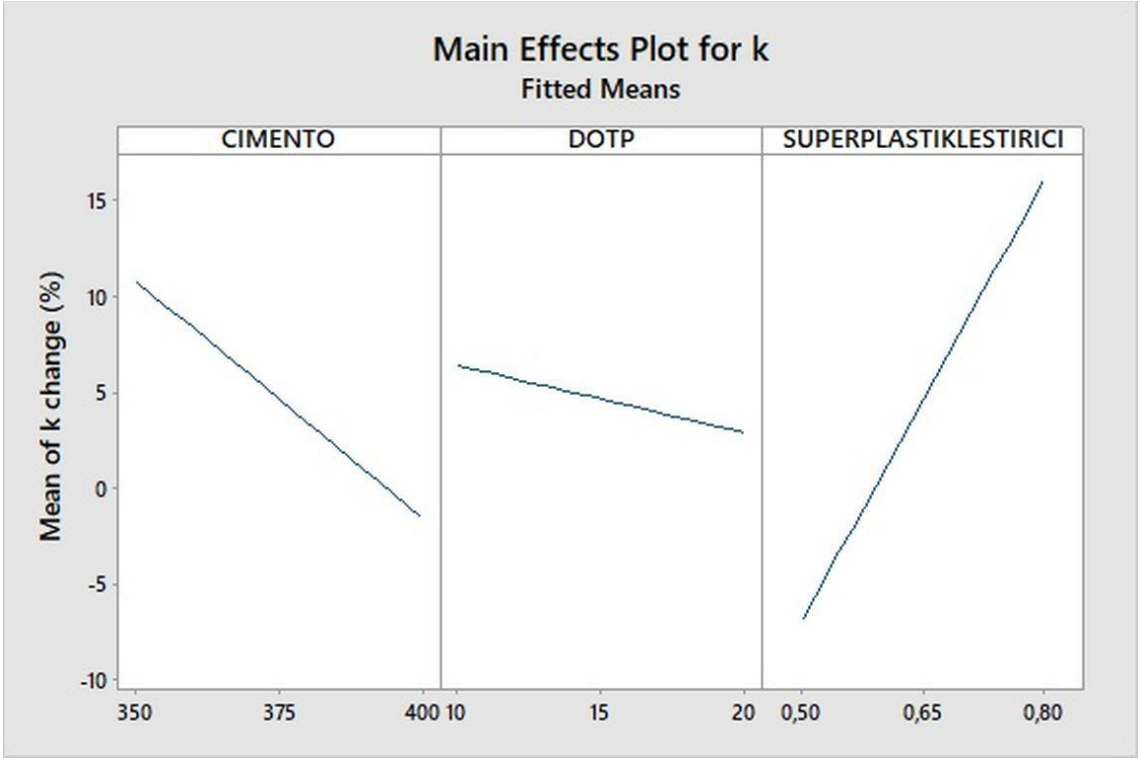
Faktörler ile ultrasonik ses hızı arasındaki ilişkiyi göstermek için yapılan lineer regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda ultrasonik ses hızındaki değişim (U) ve faktörler (Çimento miktarı=A, DOTP oranı=B, Süperplastikleştirici oranı = C) arasındaki ilişki Denklem 5.17'de verilmiştir.

$$U = 64,0 - 0,2033A + 0,418B + 4,4C \ (R^2 = \%55,43) \quad (5.17)$$

Elde edilen eşitliğin örneklemdeki %55,43'ünü açıklayabildiği, varyansın %44,13'ünü ise açıklayamadığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen regresyon eşitliğinin gerçek durumu ancak kısmen temsil ettiği söylenebilir.

Hidroklorik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin termal iletkenliği, özgül ısısı ve kütle değişimine deneysel parametrelerin etkileri şöyle özetlenebilir.

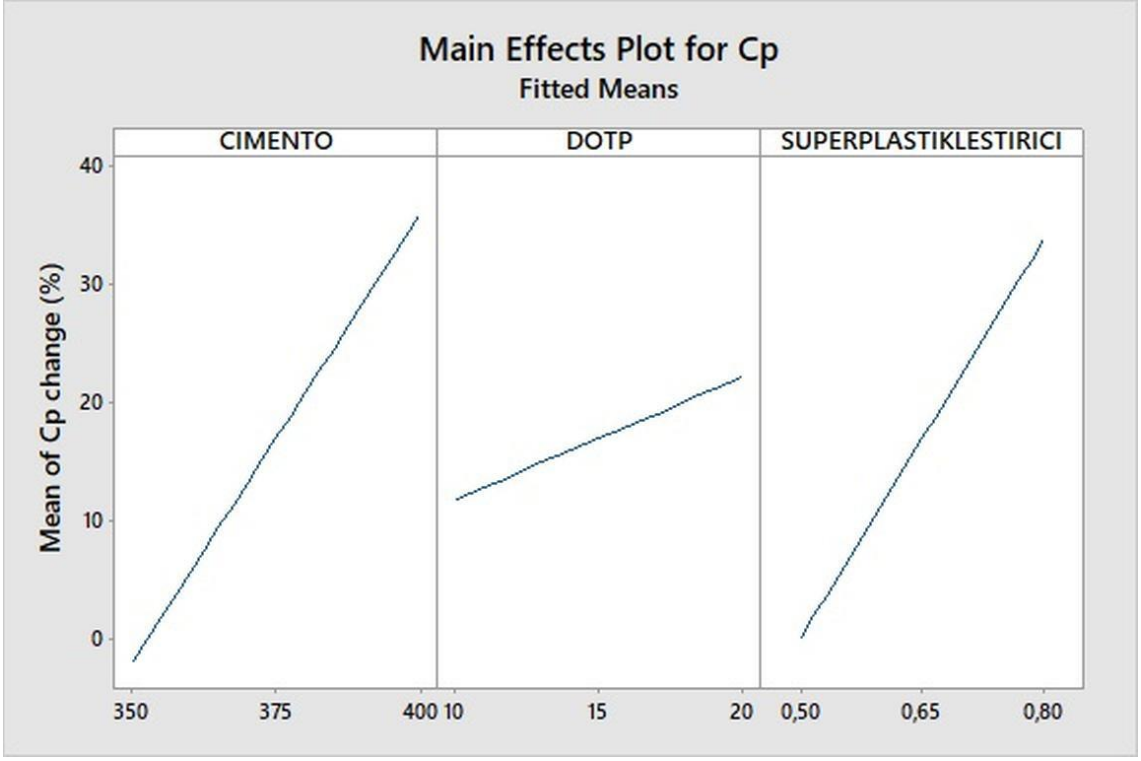
Termal iletkenlik değerlerindeki değişimler faktörlerin birbirinden farklı artırıcı ve azaltıcı olduğu etkileri olabileceği görülmektedir. Parametrelerin termal iletkenlik üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.50) verilmiştir.




**Şekil 5.50** Termal iletkenlik için ana etkiler

Yukarıdaki grafik incelendiğinde hidroklorik asit çözeltisinde kürlenen numunelerde termal iletkenik değişiminde süperplastikleştiricinin en yüksek etkiye sahip olduğu açıkça görülebilmektedir. Çimento miktarı ve DOTP oranındaki değişimin yanıt üzerine azaltıcı etkisi olduğu ve süperplastikleştirici oranına kıyasla etkilerinin daha az olduğu görülebilmektedir. Yalnızca DOTP oranında her durumda termal iletkenlikte artış olduğu, diğer parametrelerin ise hem artış hem azalışa yol açabildiği görülmektedir. Bu durum deneysel parametrelerin sülfürik asit tahribatına karşı deneysel parametrelerin ayarlanarak termal iletkenlikte asit etkisinden meydana gelen artışın önlenebileceği hatta termal iletkenliğin azaltılabileceğini göstermektedir.

Parametrelerin özgül ısı üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.51) verilmiştir.

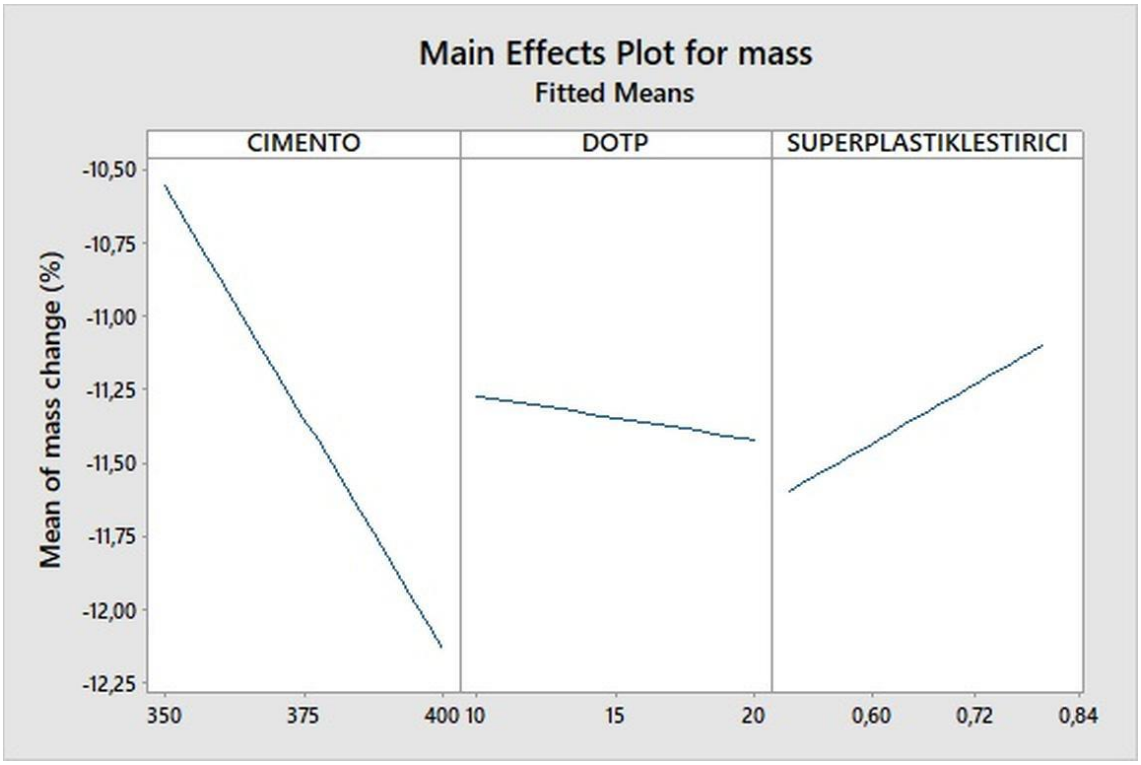



**Şekil 5.51** Özgül ısı değişimi için ana etkiler

Yukarıdaki ana etkiler grafiği incelendiğinde termal iletkenlikteki değişimlerden farklı olarak bütün faktörlerin yanıtı artırıcı rol oynadığı ve hepsinin yanıt üzerinde fark edilir derecede etkili olduğu görülmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde 1. deney

koşumunda %20'yi aşan bir düşüş gözlemlenirken 3. deney koşumunda neredeyse %50'ye varan bir artış görülmektedir. Bu durum hidroklorik asit çözeltisindeki kürlemenin nununelerin özgül ısı değerleri üzerinde etkili olabileceğini ve mevcut şartlarda deneysel parametrelerin değişimiyle özgül ısının değişimin artış veya azalış yönünde değiştirilebileceğini göstermektedir.

Deneysel faktörlerin kütle değişimi üzerindeki etkilerini incelemek için oluşturulan ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.52) verilmiştir.




**Şekil 5.52** Kütle kaybı için ana etkiler

Yukarıda verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde artan çimento miktarı ve artan DOTP oranının ise kütle kaybını artırdığı, artan süperplastikleştirici oranının kütle kaybını azalttığı görülmektedir. Çimento miktarındaki değişimin kütle kaybını en fazla etkileyen parametre olduğu açıkça görülmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde kütle kaybı oranlarının birbirine yakın olduğu, her durumda kütle kaybı olduğu ve parametrelerdeki değişim ile kütle kaybının engellenemediği görülmektedir.

Nitrik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerden elde edilen veriler aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.11) verilmiştir.

**Çizelge 5.11** Nitrik asit çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları

| | Dayanımdaki değişim (%) | | Elektrik direncindeki değişim (%) | | Ultrasonik ses hızındaki değişim (%) | | Termal iletkenlikteki değişim (%) | Özgül ısıdaki değişim (%) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | -55,09 | -38,13 | -48,24 | -60,04 | -7,07 | -12,31 | 3,98 | -2,72 | -8,21 |
| 2 | -37,37 | -70,61 | -53,65 | -59,12 | 1,02 | 6,70 | 34,11 | 64,44 | -8,48 |
| 3 | -64,43 | -69,65 | -48,81 | -59,39 | -0,38 | -6,34 | 35,43 | 33,03 | -6,90 |
| 4 | -65,97 | -70,33 | -57,39 | -34,64 | 21,18 | -4,49 | 14,43 | -4,14 | -9,36 |

Nitrik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerden elde edilen veriler kullanılarak deney planında verilen parametrelerin dayanım kaybı yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Analiz sonucunda deneysel faktörlerin tamamının %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda dayanım kaybı üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,142), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,678), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,758) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde nitrik asit çözeltisinde kürlenen her numunede dayanım kayıpları oluşmuş ve bu kayıplar son derece büyük oranda gerçekleşmiştir. Diğer asit çözeltilerinde yapılan kürlemelerde gözlemlendiği gibi nitrik asit çözeltisiyle yapılan kürleme sonrasında da numunelerde gözle görülür ölçüde tahribat oluşmuştur ve bu tahribattan ötürü dayanım kaybının oluşması beklenen bir durumdur. Deneysel parametrelerin değiştirilmesinin asit tahribatını engellemekte yeterli olmadığı ve her durumda dayanım kaybı oluştuğu görülmüştür. Deney sonuçlarına bakıldığında parametrelerinin değişmesiyle tahribatın azaltılabileceği düşünülebilir. Ancak istatistiksel analiz sonucunda deneysel parametrelerin dayanımda yaşanan kayıp üzerinde etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

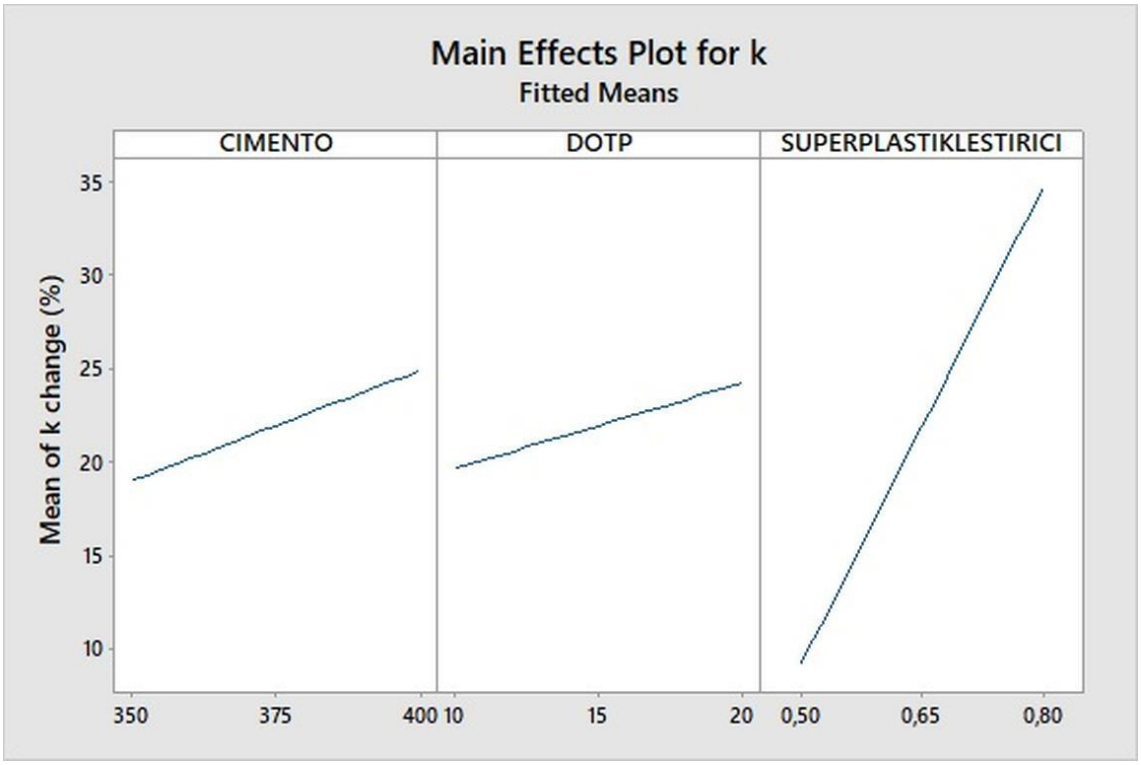
Deneysel parametrelerin nitrik asit çözeltisinde kürlenen numuneler üzerinde elektrik direncindeki değişim üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde

etkisiz olduğu görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda elektrik direnci değişimi üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,502), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,701), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,505) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde her durumda elektrik direncinde ciddi düşüşler olduğu görülmektedir.

Nitrik asit çözeltisinde kürlenmiş numunelerde numunelerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin ultrasonik ses hızı değişimi yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) yapılmış ve bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda çimento miktarının ultrasonik ses hızı değişimi üzerine etkili olmadığı (p=0,475), DOTP oranının yanıt üzerinde etkili olmadığı (p=0,140), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,900) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde ultrasonik ses hızında artış ve azalışlar görülmektedir ancak bu durum üzerinde deneysel parametrelerin etkin olmadığı tespit edilmiştir.

Nitrik asit çözeltisinde kürlenen numunelerin termal iletkenliği, özgül ısısı ve kütle değişimine deneysel parametrelerin etkileri şöyle özetlenebilir.

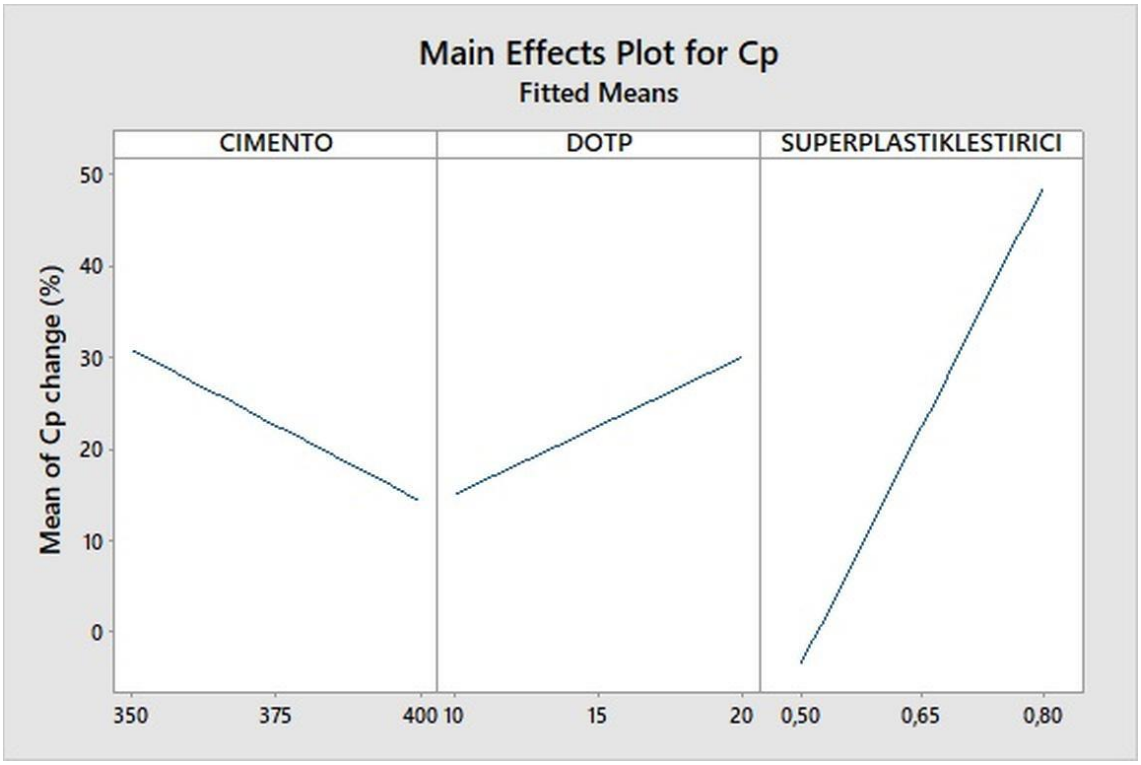
Parametrelerin termal iletkenlik üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.53) verilmiştir.




**Şekil 5.53** Termal iletkenlik değişimi için ana etkiler

Yukarıdaki verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde nitrik asit çözeltisinde kürlenen numunelerde termal iletkenlik değişiminde süperplastikleştiricinin en yüksek etkiye sahip olduğu ve bütün faktörlerin yanıt üzerinde artırıcı etki gösterdiği açıkça görülebilmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde her deney koşumunda termal iletkenlikte artış olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel parametrelerin değiştirilmesiyle termal iletkenliğin suda kürlenen numunelere kıyasla azaltılamayacağını düşündürmektedir.

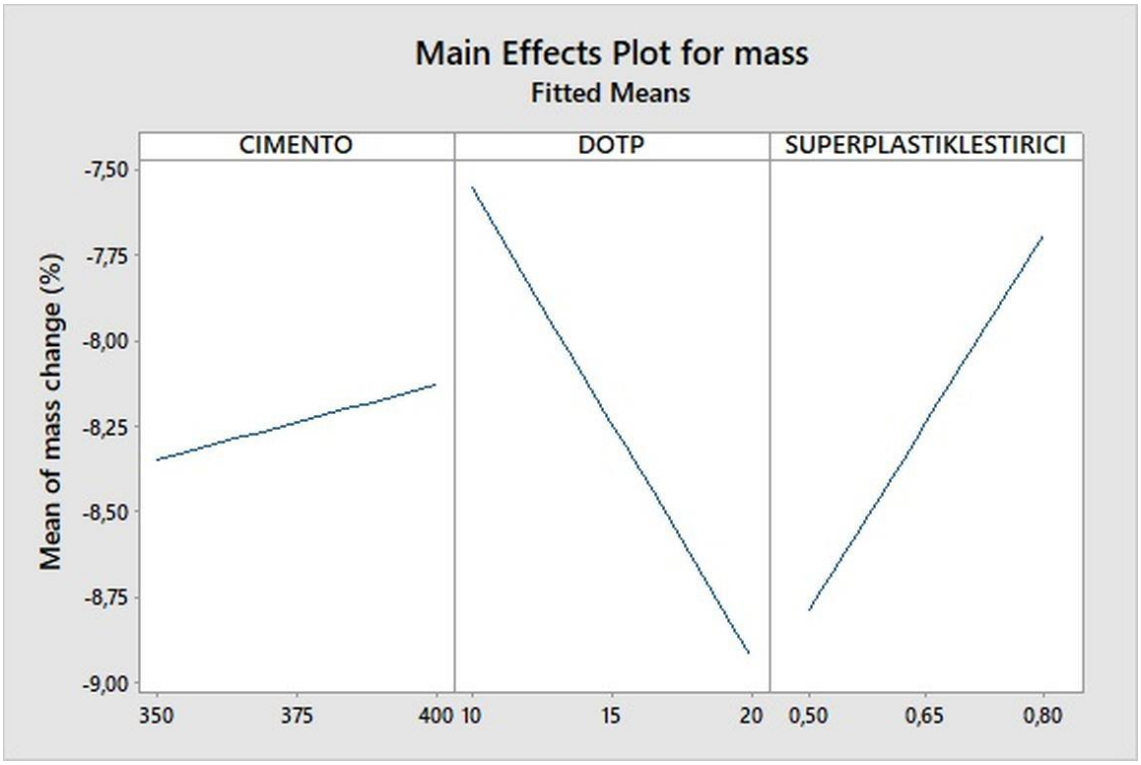
Parametrelerin özgül ısı üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.54) verilmiştir.




**Şekil 5.54** Özgül ısı için ana etkiler

Yukarıdaki ana etkiler grafiği incelendiğinde çimento miktarının yanıtı azaltıcı, DOTP oranı ve süperplastikleştirici oranının yanıt üzerinde artırıcı etki gösterdiği görülmektedir. Bütün yanıtlar arasında yanıt üzerinde en fazla değişikliğe neden olabilecek değişkenin süperplastikleştirici oranı olduğu görülmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde 1. deney koşumunda ve 4. deney koşumunda özgül ısıda azalma gözlemlenirken diğer deney koşumlarında özgül ısıda çok yüksek artışlar olduğu görülmektedir. Bu durum nitrik asit çözeltisindeki kürlemenin nununelerin özgül ısı değerleri üzerinde etkili olabileceğini ve mevcut şartlarda deneysel parametrelerin değişimiyle özgül ısının değişimin artış veya azalış yönünde değiştirilebileceğini göstermektedir.

Deneysel faktörlerin kütle değişimi üzerindeki etkilerini incelemek için oluşturulan ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.55) verilmiştir.




**Şekil 5.55** Kütle değişimi için ana etkiler

Yukarıda verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde artan DOTP oranının ise kütle kaybını artırdığı, artan çimento miktarı ve artan süperplastikleştirici oranının kütle kaybını azalttığı görülmektedir. Süperplastikleştirici oranının kütle kaybını en fazla etkileyen parametre olduğu açıkça görülmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde kütle kaybı oranlarının birbirine yakın olduğu, her durumda kütle kaybı olduğu ve parametrelerdeki değişim ile kütle kaybının engellenemediği görülmektedir.

### 5.4.3 Tuz çözeltilerinde kürleme ve deneysel parametrelerin etkileri

Hazırlanan çimento kompozitlerinin tuz maruziyeti (sodyum sülfat) karşısında fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bunun için tuz çözeltisine maruz bırakılmış numunelerden elde edilen değerlerden (Çizelge 4.8) suda kürlenen numunelerin (Çizelge 4.4) değerleri çıkarılıp suda kürlenen numunelerin değerlerine bölünerek değişim yüzdeleri hesaplanmış ve aşağıdaki çizelgede (Çizelge 5.12) verilmiştir.

**Çizelge 5.12** Sodyum sülfat çözeltisinde kürleme sonrasında değişim oranları

| | Dayanımdaki değişim (%) | | Elektrik direncindeki değişim (%) | | Ultrasonik ses hızındaki değişim (%) | | Termal iletkenlikteki değişim (%) | Özgül ısıdaki değişim (%) | Ağırlık Değişimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17,82 | 21,96 | -21,80 | -27,45 | 5,56 | 6,74 | 12,11 | 39,30 | 2,15 |
| 2 | 82,07 | -19,23 | -39,33 | -46,37 | 2,33 | 13,86 | 19,16 | 62,89 | 2,42 |
| 3 | -30,94 | -31,99 | -35,69 | -15,59 | 4,14 | 2,29 | 10,25 | 35,85 | 3,42 |
| 4 | 13,11 | -34,18 | -33,86 | -22,92 | 9,57 | 1,96 | -2,79 | 26,26 | 2,64 |

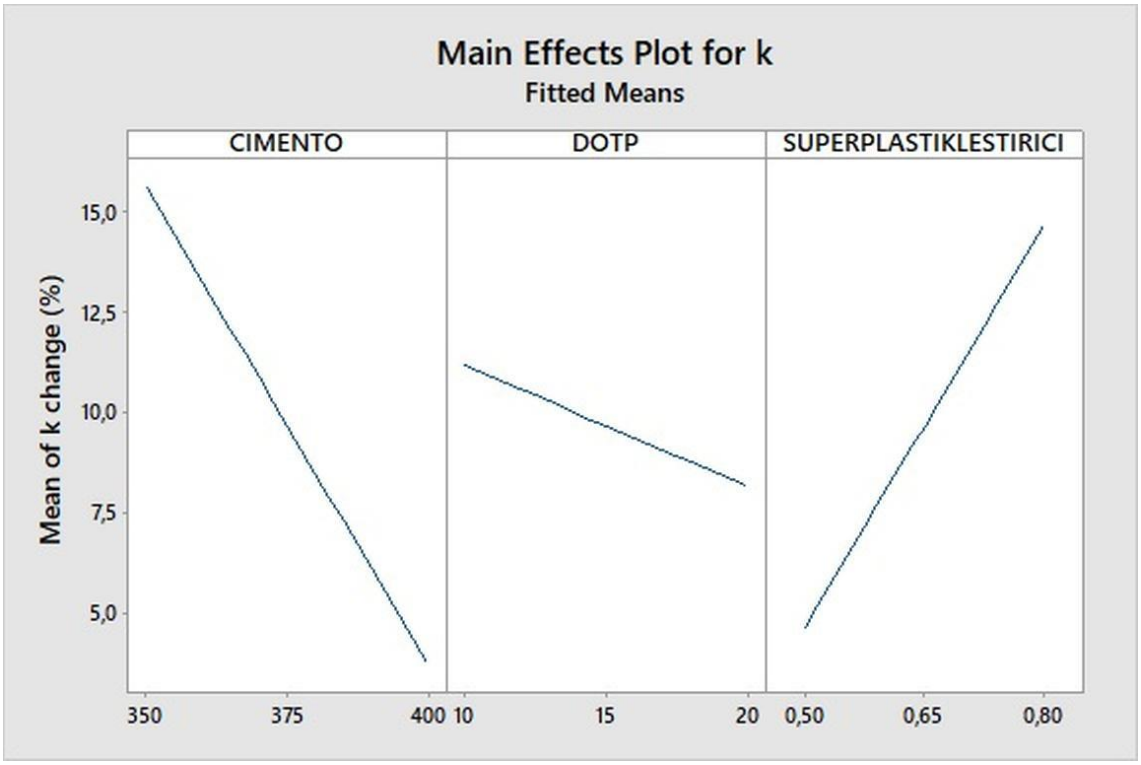
Sodyum sülfat çözeltisinde kürlenmiş numunelerde numunelerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin dayanım değişimi yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda dayanım değişimi üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,171), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,593), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,875) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde suda kürlenen numunelerin hepsinde dayanım artışı, kıyasla asit çözeltisinde kürlenen hemen her numunede dayanım kayıpları oluşmuş iken sülfat iyonu tahribatına maruz kalmış numunelerde hem dayanım kaybı hem de dayanımda hem artış hem de azalış yönünde değişimler gözlemlenmiştir ve bu değişimler kayda değer oranlarda gerçekleşmiştir. Bu durum deneysel parametrelerin dayanımda yaşanan değişimler üzerinde etkili olabileceğini düşündürse de yapılan istatistiki analiz sonucunda parametrelerin yanıt üzerinde etkili olmadığı gözlemlenmiştir.

Sodyum sülfat çözeltisinde kürlenmiş numunelerde deneysel parametrelerin elektrik direncindeki değişim yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda elektrik direnci değişimi üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,336), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,163), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,277) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde her durumda elektrik direncinde kayda değer düşüşler olduğu görülmüş ve deneysel parametrelerdeki değişimin bu düşüşü engellemede başarılı olmadığı görülmüştür.

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan deneysel parametrelerin sodyum sülfat çözeltisinde kürlenmiş numunelerde ultrasonik ses hızı değişimi yanıtı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda bütün deneysel faktörlerin %95'lik güven aralığında yanıt üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda ultrasonik ses hızı değişimi üzerine çimento miktarının etkili olmadığı (p=0,493), DOTP oranının etkili olmadığı (p=0,555), süperplastikleştirici oranının etkili olmadığı (p=0,935) görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde beton numunelerinin diğer niteliklerinde görülen bozulmanın aksine sodyum sülfat çözeltisinde kürlenen numunelerin hiçbirinde ultrasonik ses hızında azalma gözlemlenmemiştir. Bu durum sodyum sülfat çözeltisinin meydana getirdiği tahribatın asit çözeltilerinin oluşturduğu tahribattan farklı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Sodyum sülfat çözeltisinde kürlenen numunelerin termal iletkenliği, özgül ısısı ve kütle değişimine deneysel parametrelerin etkileri şöyle özetlenebilir.

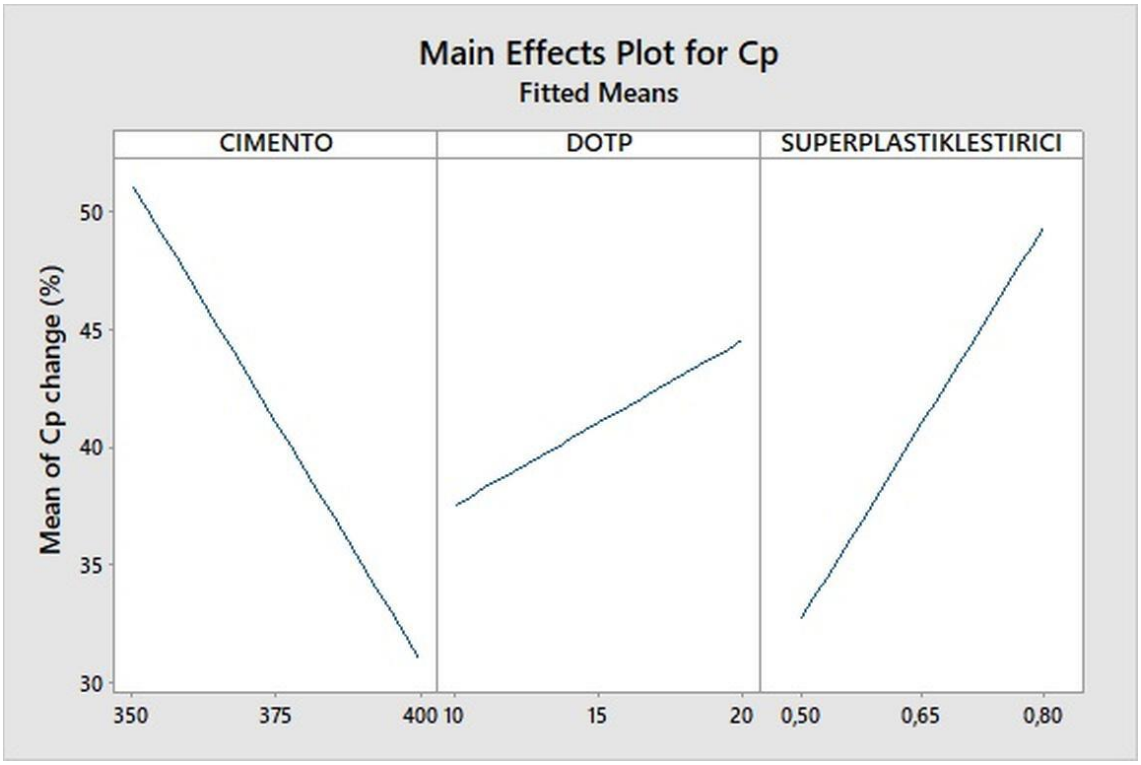
Parametrelerin termal iletkenlik üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.56) verilmiştir.




**Şekil 5.56** Termal iletkenlik için ana etkiler

Yukarıdaki verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde sodyum sülfat çözeltisinde kürlenen numunelerde termal iletkenlik değişiminde çimento miktarı ve süperplastikleştirici oranının yanıt üzerinde en yüksek etkiye sahip olduğu ve yalnızca DOTP oranının yanıt üzerinde azaltıcı etki gösterdiği açıkça görülebilmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde hemen her deney koşumunda termal iletkenlikte artış olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel parametrelerin değişimiyle termal iletkenlik değerlerinin suda kürlenen numunelerin termal iletkenlik değerleriyle ile hemen hemen aynı seviyede tutulabileceğini düşündürmektedir.

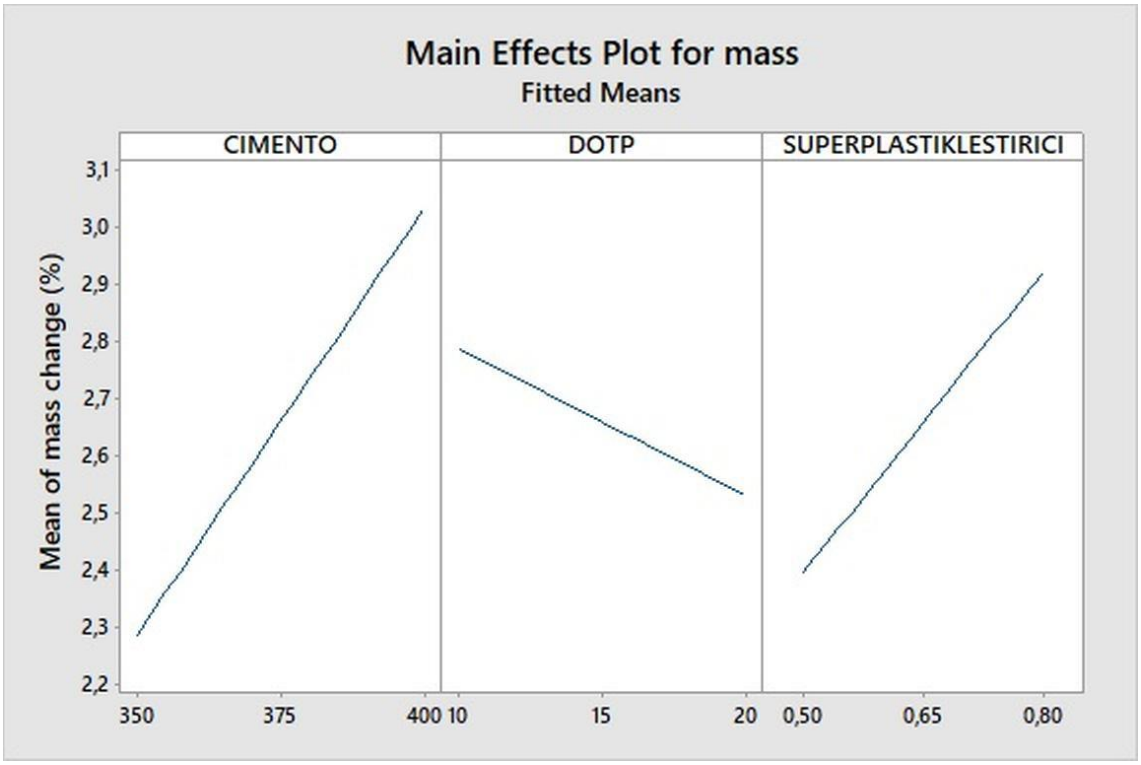
Parametrelerin özgül ısı üzerine artırıcı veya azaltıcı etkilerini incelemek için çizilen ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.57) verilmiştir.




**Şekil 5.57** Özgül ısı için ana etkiler

Yukarıdaki ana etkiler grafiği incelendiğinde çimento miktarının yanıtı azaltıcı, DOTP oranı ve süperplastikleştirici oranının yanıt üzerinde artırıcı etki gösterdiği görülmektedir. Bütün yanıtlar arasında yanıt üzerinde en fazla değişikliğe neden olabilecek değişkenin çimento miktarı olduğu görülmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde bütün deney koşumlarında özgül ısıda çok yüksek artışlar olduğu görülmektedir. Bu durum sodyum sülfat çözeltisindeki kürlemenin nununelerin özgül ısı değerleri üzerinde etkili olabileceğini ve mevcut şartlarda deneysel parametrelerin değişimiyle özgül ısının değişimin artış yönünde değiştirilebileceğini göstermektedir.

Deneysel faktörlerin kütle değişimi üzerindeki etkilerini incelemek için oluşturulan ana etkiler grafiği aşağıda (Şekil 5.58) verilmiştir.




**Şekil 5.58** Kütle değişimi için ana etkiler

Yukarıda verilen ana etkiler grafiği incelendiğinde artan DOTP oranının ise kütle değişimini azalttığı, artan çimento miktarı ve artan süperplastikleştirici oranının kütle değişimini artırdığı görülmektedir. Çimento miktarının kütle değişimini en fazla etkileyen parametre olduğu görülmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde kütle kaybı oranlarının birbirine yakın olduğu, her durumda kütle artışı olduğu görülmektedir. Elde edilen bulgular asit çözeltilerinde kürlenen numunelerle kıyaslandığında tam bir zıtlık göstermekteyken, suda kürlenen numunelerle paralellik göstermektedir.

## 5.5 TPA Katkılı Çimento Kompozitlerine Dair Hesaplamalar ve Tartışma

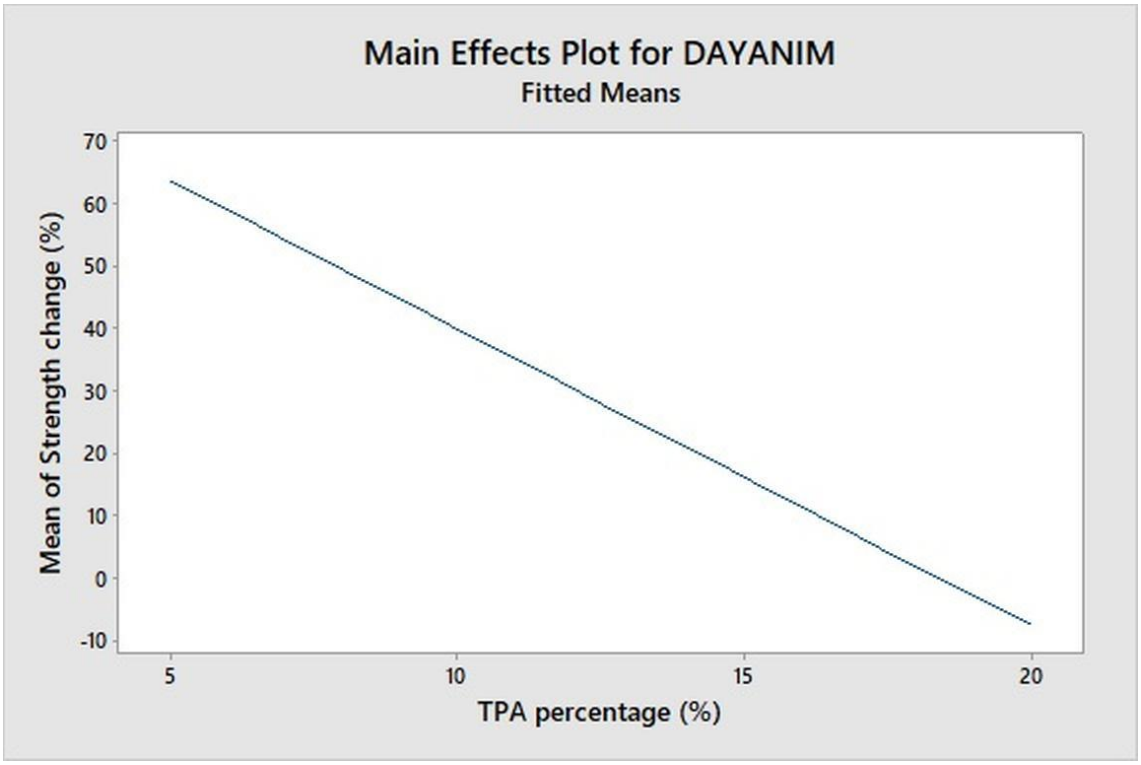
Hazırlanan TPA katkılı çimento kompozitlerinin TPA ve DOTP içermeyen çimento kompozitlerine kıyasla fiziksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bunun için TPA ve DOTP içermeyen çimento kompozitlerinden elde edilen bulgulardan (Çizelge 4.9) TPA katkılı çimento kompozitlerinden elde edilen bulgu değerleri (Çizelge 4.10) çıkarılıp referans numunelerin değerlerine bölünerek değişim yüzdeleri hesaplanmış ve aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 5.13) verilmiştir.

**Çizelge 5.13** TPA kompozitlerinin özelliklerdeki değişim oranları

| | Dayanımdaki değişim (%) | | Elektrik direncindeki değişim (%) | | Ultrasonik ses hızındaki değişim (%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80,55 | 80,55 | -63,2526 | -62,2145 | 9,8276 | 9,8276 |
| 2 | 9,76 | 9,76 | -63,9585 | -59,5156 | 4,9712 | 4,9712 |
| 3 | 25,11 | 25,11 | -61,3149 | -56,6782 | 3,2612 | 3,2612 |
| 4 | -3,96 | -3,96 | -56,0554 | -60,1384 | -3,0620 | -3,0620 |

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan ana deneysel parametre olan TPA oranının numunelerin dayanım değişimi, elektrik direnci değişimi ve ultrasonik ses hızı değişimi üzerindeki etkilerini incelemek için varyans analizleri (ANOVA) yapılmış ve analizlerin sonucunda hemen hemen bütün yanıtlar üzerinde TPA oranının etkili olduğu görülmüştür.

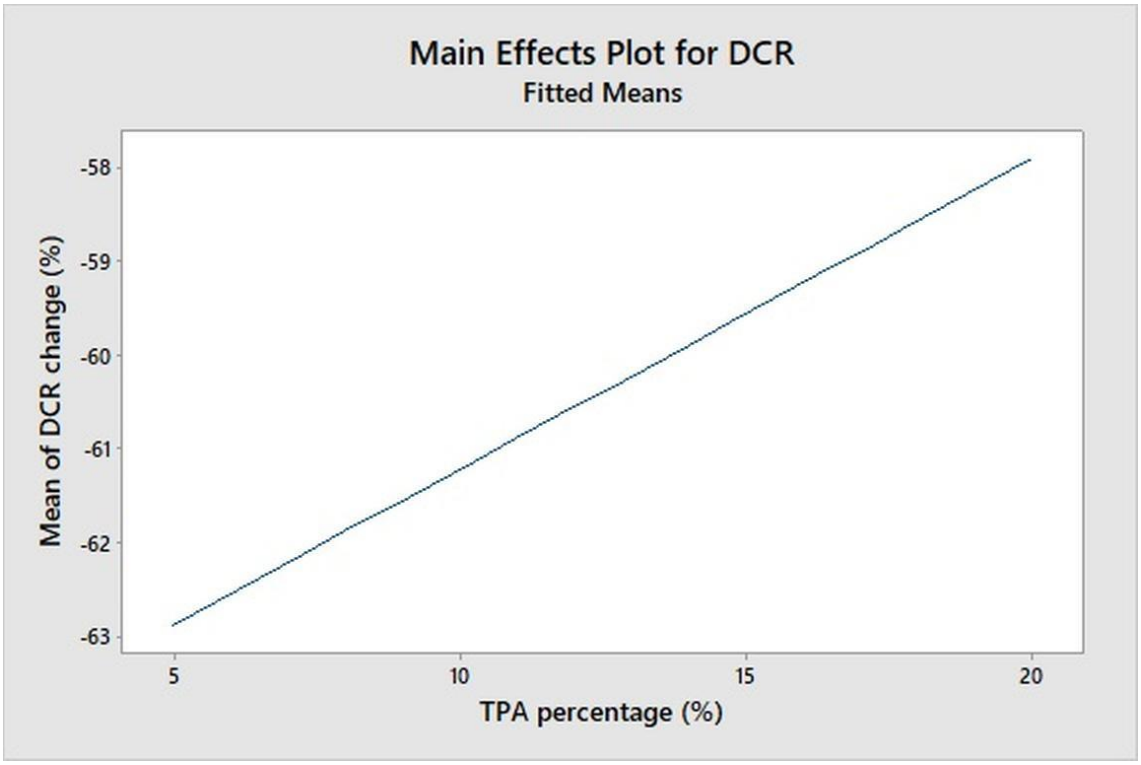
Dayanım değişimi üzerinde TPA oranının etkisini incelemek üzere yapılan varyans analizinde hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda dayanım değişimi üzerine TPA oranının etkili olduğu ($p=0,011$) ve bu faktörün yanıtı azaltıcı yönde etkilediği ($T=-3,64$) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.59) verilmiştir.




**Şekil 5.59** Dayanım için ana etkiler

Yukarıdaki grafik incelendiğinde artan TPA oranıyla beraber dayanımdaki artışın da azaldığı ve bir noktadan sonra dayanım kaybına dönüştüğü görülmektedir. Elde edilen sonuç beklentilerle uyumludur. Toz formunda çimento kompoziti içerisine katılan TPA kompozit içerisinde homojen bir şekilde dağılarak kompozit içerisinde oluşabilecek hava boşluklarını azaltabilir. Ancak TPA oranı arttıkça bağlayıcı miktarı da azalacak bu da artan TPA miktarıyla birlikte bir noktadan sonra (%20) dayanımda kayıplara yol açabilecektir.

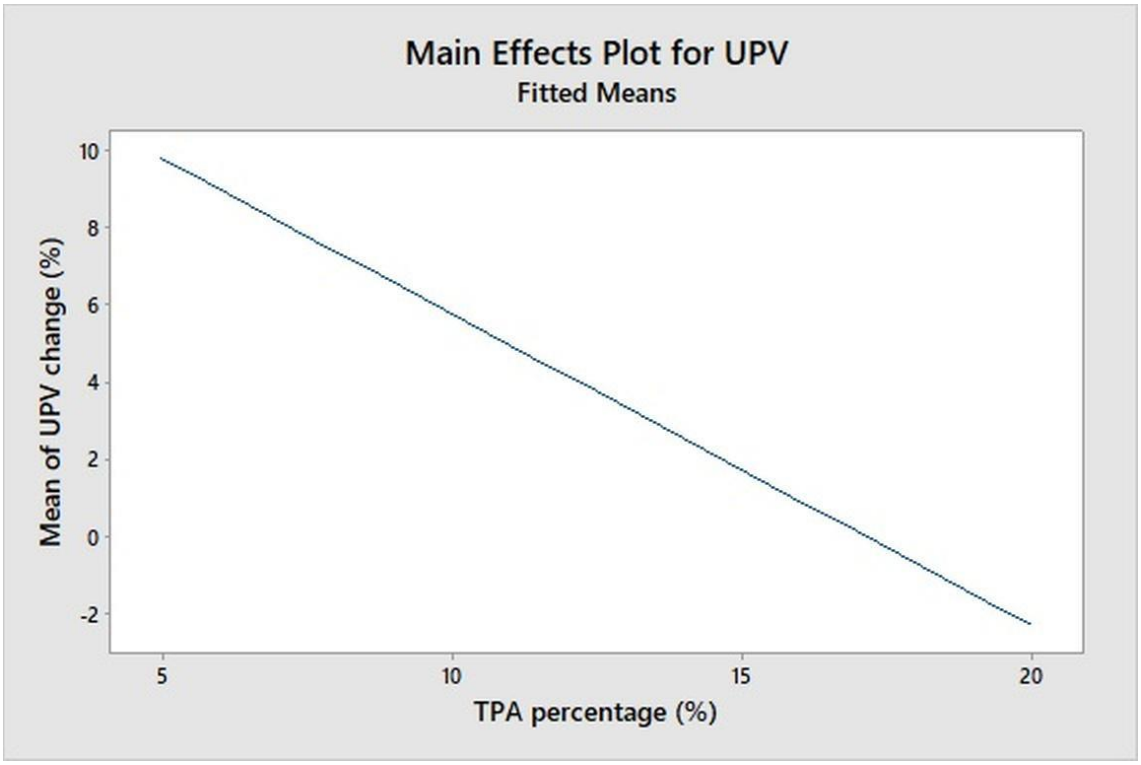
Elektrik direnci değişimi üzerinde TPA oranının etkisini incelemek üzere varyans analizi yapılmış ve olasılık değerleri hesaplanmıştır. Bu verilerle yapılan hipotez testleri sonucunda TPA oranının elektrik direnci değişimi üzerine %95'lik güven aralığında etkili olmadığı (p=0,059) ancak %94'ün altındaki güven aralıklarında etkili sayılabileceği görülmüştür. Bu faktörün yanıtı artırıcı yönde etkilediği (T=2,32) tespit edilmiştir. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.60) verilmiştir.




**Şekil 5.60** Elektrik iletkenliği değişimi için ana etkiler

Yukarıdaki grafik incelendiğinde TPA oranı artırıldıkça elektrik iletkenliğindeki düşme miktarının azaldığı görülmektedir. Elektrik iletkenliği değerleri ve değişim oranları incelendiğinde bütün değerler için referans numuneye kıyasla elektrik iletkenliğinin %60 gibi büyük ölçüde düştüğü ve TPA oranıyla bu değişimin oldukça küçük oranlarda olduğu açıkça görülebilmektedir.

Ultrasonik ses hızı değişimi üzerinde TPA oranının etkisini incelemek üzere yapılan varyans analizinde hesaplanan olasılık değerleriyle %95'lik güven aralığında yapılan hipotez testleri sonucunda ultrasonik ses hızı değişimi üzerine TPA oranının etkili olduğu (p=0,000) ve bu faktörün yanıtı azaltıcı yönde etkilediği (T=-11,74) görülmüştür. Bu durumu görsel olarak ifade etmek için ana etki grafiği çizilerek aşağıdaki şekilde (Şekil 5.61) verilmiştir.




**Şekil 5.61** Ultrasonik ses hızı değişimi için ana etkiler

Yukarıdaki grafik incelendiğinde TPA oranı artırıldıkça ultrasonik ses hızındaki artışın düşmeye başladığı ve %20 TPA oranında referans numuneye kıyasla ultrasonik ses hızında düşme yaşandığı görülmektedir. Ultrasonik ses hızı numune içerisindeki boşlukların dolayısıyla beton kalitesinin bir ölçüsüdür. Tıpkı dayanım değişiminde olduğu gibi kompozite belirli bir miktara kadar TPA eklendiğinde fiziksel özelliklerde istenen yönde değişimler sağlanabilirken (dayanım artışı, UPV artışı) TPA oranı artırıldıkça değişimler istenmeyen yöne kayabilmektedir. Burada da çimento kompozitine TPA katılarak ultrasonik ses hızında iyileşme kaydedilebilmekte ve bu iyileşme deneylerde kullanılan hemen hemen bütün TPA oranlarında gözlemlenebilmektedir. Ancak TPA oranı %20'ye ulaştığında ultrasonik ses hızında referans numuneye kıyasla azalma gözlemlenmektedir. Bu durum yüksek oranda TPA kullanımının -düşük oranda TPA kullanımına tam zıt bir şekilde- kompozit içerisinde boşluklar oluşturmasından ileri gelebilir. Elde edilen sonucun dayanım değişimi ile benzer olması dikkat çekicidir.

# 6. SONUÇ

Bu çalışmada atık plastik malzemelerden kimyasal geri dönüşüm yöntemiyle faydalı ürünler üretilmesi ve üretilen bu malzemelerin kullanılabilirliğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında endüstride de kullanılan atmosferik reaktör düzeneği ile atık PET ve izooktil alkol tepkimeye sokularak DOTP elde edilebilmiştir. Çalışmanın ilerleyen kısımlarında çok daha yüksek sıcaklık ve basınçta çok daha kısa sürelerde DOTP ve TPA elde edilebilmiştir.

Elde edilen DOTP ve TPA ile çimento kompozitleri oluşturulmuş ve bu kompozitlerde birçok fiziksel ölçüm yapılarak katkı olarak kullanılan DOTP ve TPA'nın etkileri açığa çıkarılmıştır.

Çalışmada kullanılan deney tasarımı yöntemleri, çok yanıtlı analiz yöntemleri ve istatistiki metotlar elde edilen bulguların anlamlandırılmasında son derece etkili olmuştur. Söz gelimi kümeleme analizi ve temel bileşenler analizinin yardımıyla FTIR spektrumları neredeyse birbirinin aynısı gibi görünen farklı şartlarda sentezlenmiş numunelerin deney şartlarına göre gruplandırılabilmesi ve bu farklılığı oluşturan etmenler açığa çıkarılabilmiştir. Yine FTIR verileri kullanılarak gözden kaçma ihtimali yüksek olan aykırı numuneler açıkça tespit edilebilmiştir.

Deney tasarımı yöntemleri ve istatistiki yöntemler kullanılarak en çok etkili olan, en az etkili olan ve hemen hemen hiç etkisi olmayan deneysel parametreler açığa çıkarılabilmiştir. Buna ek olarak parametrelerin birbirleriyle etkileşimi de ortaya konulmuş böylece birbirlerinin etkisini artırabilecek parametreler belirlenebilmiştir. Söz konusu yöntemler hem atık PET ile gerçekleştirilen sentez çalışmalarında hem de atık PET'ten sentezlenen maddelerle oluşturulan kompozitlerle yapılan çalışmaların değerlendirilmesinde etkili olmuştur.

Literatürde atık PET'in geri dönüşümüne dair pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamına giren çalışmalardan bazıları kaynak özetleri başlığı altında verilmiştir.

Literatürde benzer şartlarda gerçekleştirilen DOTP sentezinin gerçekleşme süresi yaklaşık 5 saat süreceği bildirilmiştir (Chen *et al.* 2014) ancak aynı şartlarda yapılan çalışmalarda tam dönüşüm için gerekli sürenin 12 saat olduğu görülmüştür. Bu durumun kullanılan PET'in partikül boyutundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Benzer şartlarda otoklav reaktörde gerçekleştirilen DOTP deneme sentezinden elde edilen veriler ile otoklav reaktörün sunduğu homojen karıştırma ve ısıtma avantajlarının tepkimenin 30-45dk gibi bir sürede tamamlanmasına yeterli olmayacağını göstermiştir.

PET'in erime (245°C -248°C) sıcaklığına yaklaşan (250°C) ve bu sıcaklığın altında gerçekleştirilen (200°C -225°C) tepkimelerde ise deney tasarımı metotları kullanılarak literatüre katkıda bulunulmuştur. PET'in erime sıcaklığının altında tepkime heterojen şartlarda (katı-sıvı) gerçekleşmektedir. PET'in erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda heterojen tepkime şartlarından homojen tepkime şartlarına geçişin oluşacağı ve tepkime süresinin kısaltılabileceği öngörülmüştür. Buna karşın PET'in erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda (225°C) da nispeten daha uzun tepkime süreleriyle son derece yüksek dönüşüm oranlarına erişilebileceği görülmüştür.

Atık PET'ten sentezlenen maddelerin çimento kompozitlerinde kullanımıyla son derecede agresif asit çözeltisi ortamında bile kompozitlerin özelliklerinde iyileşme sağlanabileceği (termal iletkenlik, elektrik) görülmüştür. Buna karşın her durumda asit tahribatının etkilerinden tamamen korunmak mümkün olmamış söz gelimi asit çözeltilerinde bekletilen hemen her numunede kayda değer kütle kayıpları meydana gelmiştir.

İleride yapılacak çalışmalarda kanalizasyon sistemi gibi agresif şartlarda kullanılabilecek beton kompozitlerinin yapımı incelenebilir, kompozitlerin yapımında kullanılan çimento miktarını azaltacak yöntemler benimsenebilir, aynı miktarda çimento kullanılarak daha yüksek miktarda katkı maddesinin kullanılması incelenebilir.

## KAYNAKLAR


Akçaözoğlu, S., Akçaözoğlu, K., Atiş, C. D. 2013. Thermal conductivity, compressive strength, ultrasonic wave velocity of cementitious composite containing waste PET lightweight aggregate, Composites Part B: Engineering. Elsevier, 45(1): 721–726.

Akhtar, A., Sarmah, A. K. 2018. Construction, demolition waste generation, properties of recycled aggregate concrete: a global perspective, Journal of Cleaner Production. Elsevier, 186: 262–281.

Al-Sabagh, A. M. 2016. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, Egyptian Journal of Petroleum. Elsevier, 25(1): 53–64.

Allen, A. J., Thomas, J. J., Jennings, H. M. 2007. Composition, density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement, Nature materials. Nature Publishing Group, 6(4): 311–316.

Anonymous 2016. World Plastics Production 1950 – 2015. PlasticsEurope, pp. 5-8, Brussels.

Anonymous 2019. Plastics—the facts 2019 an analysis of European plastics production, demand, waste data. PlasticsEurope, pp. 10-12, Brussels.

Awoyera, P. O. 2018. Characterization of ceramic waste aggregate concrete, HBRC journal. Taylor & Francis, 14(3): 282–287.

Bahij, S. 2020. Fresh, hardened properties of concrete containing different forms of plastic waste–A review, Waste Management. Elsevier, 113: 157–175.

Carraher Jr, C. E. 2012.Introduction to polymer chemistry. CRC press, pp. 205-212, New York

Chatfield, C., Collins, A. J. 1980. Principal component analysis, in Introduction to multivariate analysis. Springer, 57–81.

Chen, J. 2014. Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isooctyl alcohol with ionic liquid as cosolvent, Polymer degradation, stability. Elsevier, 107:178–183.

Christen, K. 2000. European Union bans phthalate softeners in baby toys, Environmental science & technology. ACS Publications, 34(1): 112-119.

Chung, W. K. 2019. Waste management in Hong Kong: feasibility of applying the Norwegian deposit return system for plastic bottles. Norwegian University of Life Sciences, pp 185-190, Oslo.

Cowie, J. M. G., Arrighi, V. 2007. Polymers: Chemistry, Physics of Modern Materials, Third Edition, CRC Press, pp. 109-111, New York.

Crespy, D., Bozonnet, M., Meier, M. 2008. 100 Years of Bakelite, the Material of a 1000 Uses, Angewandte Chemie International Edition. Wiley Online Library, 47(18): 3322–3328.

Ding, J. 2014. Kinetics of alcoholysis of poly ethylene terephthalate.in sub-and super-critical isooctyl alcohol to produce dioctyl terephthalate, Journal of Analytical, Applied Pyrolysis. Elsevier, 106, 99–103.

Dodbiba, G., Haruki, N., Shibayama, A., Miyazaki, T., Fujita, 2002. Combination of sink–float separation, flotation technique for purification of shredded PET-bottle from PE or PP flakes, International Journal of Mineral Processing. Elsevier, 65(1): 11–29.

Dupont, L. A., Gupta, V. P. 1993. Degradative transesterification of terephthalate polyesters to obtain DOTP plasticizer for flexible PVC, Journal of Vinyl Technology. Wiley Online Library, 15(2): 100–104.

Dutt, K., Soni, R. K. 2013. Synthesis, characterization of polymeric plasticizer from PET waste, its applications in nitrile rubber, nitrile–PVC blend, Iranian Polymer Journal. Springer, 22(7): 481–491.

East, A. J. 2009. The structure of polyester fibers, in Handbook of Textile Fibre Structure. Elsevier, 181–231.

Edge, M., Allen, N. S., Wiles, R., McDonald, W., Mortlock, S. V. 1995. Identification of luminescent species contributing to the yellowing of polyethylene terephthalate on degradation, Polymer. Elsevier, 36(2): 227–234.

Elmas, A., Kimyonok, A. B., Ulutürk, M. 2016. Determination of the Thermal Decomposition Products of Terephthalic Acid by Using Curie-Point Pyrolyzer, Journal of Energetic Materials. Taylor & Francis, 34(2): 113–122.

Erk, K. A. and Bose, B. 2018. Using polymer science to improve concrete: superabsorbent polymer hydrogels in highly alkaline environments, in Gels, Other Soft Amorphous Solids. ACS Publications, 333–356.

Fadzil, N. A. M., Rahim, M. H. A., Maniam, G. P. 2014. A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation, Chinese Journal of Catalysis. Elsevier, 35(10): 1641–1652.

Ferreira, S. L., Junior, M. M. S., Felix, C. S., da Silva, D. L., Santos, A. S., Neto, J. H. S., 2019. Multivariate optimization techniques in food analysis–A review, Food chemistry. Elsevier, 273, 3–8.

Firdovsi, S. T., Yagoub, M., Parvin, A. E. 2007. Transesterification Reaction of Dimethyl Terephthalate by 2-Ethylhexanol in the Presence of Heterogeneous Catalysts under Solvent-free Condition, Chinese Journal of Chemistry. Wiley Online Library, 25(2): 246–249.

Geyer, B., Lorenz, G., Kandelbauer, A. 2016. Recycling of poly ethylene terephthalate A review focusing on chemical methods, Express Polymer Letters, 10(7).

Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L. 2017. Production, use, fate of all plastics ever made, Science advances. American Association for the Advancement of Science, 3(7): 780-782.

Gilbert, M. 2016. Brydson s plastics materials. William, pp 230, London.

Guise-Richardson, C. 2010. Redefining Vulcanization: Charles Goodyear, patents, industrial control, 1834-1865, Technology, Culture, 51(2): 357–387.

Hair, J. F. 2009. Multivariate data analysis, Pearson, pp 145, New York.

Hicks, C. R., Turner, K. V 1982.Fundamental Concepts in the Design of Experiments. 3 the Edition. CBC College Publishing, pp 142, London.

Hirata-Koizumi, M. 2012. Toxicity effects of phthalate substitute plasticizers used in toys, Bulletin of National Institute of Health Sciences, 130, 31–42.

Hopken, C. 2017. A Deposit of Medieval Glass Vessels at Dülük Baba Tepesi Turkey, Journal of Glass Studies, 59, 403–407.

Islam, M. J., Meherier, M. S., Islam, A. K. M. R. 2016. Effects of waste PET as coarse aggregate on the fresh, harden properties of concrete, Construction, Building Materials. Elsevier, 125, 946–951.

Jensen, W. B. 2008. The origin of the polymer concept, Journal of Chemical Education. ACS Publications, 85(5): p. 624.

Lang, J. C. 2005. Zero landfill, zero waste: the greening of industry in Singapore, International journal of environment, sustainable development. Inderscience Publishers, 4(3): 331–351.

Liu, F., Chen, J., Li, Z., Ni, P., Ji, Y., Meng, Q 2013. Alcoholysis of poly ethylene terephthalateto produce dioctyl terephthalate with sub-and super-critical isooctyl alcohol, Journal of analytical and applied pyrolysis. Elsevier, 99:16–22.

Liu, S., Zhou, L., Li, L., Yu, S., Liu, F., Xie, C., Song, Z. 2013. Isooctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acidic ionic liquid, Journal of Polymer Research. Springer, 20(12): p. 310.

Liu, Y., Wang, M., Pan, Z. 2012. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water, The Journal of Supercritical Fluids. Elsevier, 62: 226–231.

Ludlow, D. K., Schulz, K. H., Erjavec, J. 1995. Teaching statistical experimental design using a laboratory experiment, Journal of Engineering Education. Wiley Online Library, 84(4): 351–359.

Mancini, S. D., Schwartzman, J. A. S., Nogueira, A. R., Kagohara, D. A., Zanin, M. 2010. Additional steps in mechanical recyling of PET, Journal of Cleaner Production. Elsevier, 18(1): 92–100.

Martino-Andrade, A. J., Chahoud, I. 2010. Reproductive toxicity of phthalate esters, Molecular Nutrition, Food Research, 148–157.

Marvel, C. S., Carraher, C. E. 1989. Wallace Hume Carothers Innovator, Motivator, Pioneer, in Pioneers in Polymer Science. Springer, 127–143.

Mersiowsky, I., Weller, M., Ejlertsson, J. 2001. Fate of plasticised PVC products under landfill conditions: a laboratory-scale landfill simulation reactor study, Water Research. Elsevier, 35(13): 3063–3070.

Meyers, L. S., Gamst, G., Guarino, A. J. 2016. Applied multivariate research: Design and interpretation, Sage publications, pp 301, London.

Montgomery, D. C. 2017.Design, analysis of experiments, John Wiley & Sons, pp 210, New York.

Navarro, R., Ferrandiz, S., Lopez, J., & Seguí, V. J. 2008. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephtalate, Journal of Materials Processing Technology. Elsevier, 195(1–3): 110–116.

Nicholson, J. 2006. The chemistry of polymers 3rd edition, Royal Society of Chemistry Publishing, pp 85, Cambridge.

Nikles, D. E., Farahat, M. S. 2005. New motivation for the depolymerization products derived from polyethylene terephthalate: A review, Macromolecular Materials, Engineering, 13–30.

Park, S. H., Kim, S. H. 2014. Poly ethylene terephthalate recycling for high value added textiles, Fashion, Textiles. SpringerOpen, 1(1): 1–17.

Paszun, D., Spychaj, T. 1997. Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate: Industrial, Engineering Chemistry Research. American Chemical Society, 36(4): 1373–1383.

Rahimi, A., García, J. M. 2017. Chemical recycling of waste plastics for new materials production, Nature Reviews Chemistry. Nature Publishing Group, 1(6): 1–11.

Rahmani, E., Dehestani, M., Beygi, M. H. A., Allahyari, H., & Nikbin, I. M. 2013. On the mechanical properties of concrete containing waste PET particles, Construction, Building Materials. Elsevier, 47: 1302–1308.

Reilly, J. A. 1991. Celluloid objects: their chemistry, preservation, Journal of the American Institute for Conservation. Taylor & Francis, 30(2): 145–162.

Rex, W. J., Tennant, D. J. 1949. Polymeric linear terephthalic esters, pp 1-5, New York.

Sadrmomtazi, A., Dolati-Milehsara, S., Lotfi-Omran, O., Sadeghi-Nik, A. 2016. The combined effects of waste Polyethylene Terephthalate particles, pozzolanic materials on the properties of self-compacting concrete, Journal of Cleaner Production. Elsevier, 112: 2363–2373.

Sharma, R., Bansal, P. P. 2016. Use of different forms of waste plastic in concrete–a review, Journal of Cleaner Production. Elsevier, 112: 473–482.

Siddique, R. 2003. Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on themechanical properties of concrete, Cement, Concrete research. Elsevier, 33(4): 539–547.

Şimşek, B., İç, Y. T., Şimşek, E. H. 2013. A TOPSIS-based Taguchi optimization to determine optimal mixture proportions of the high strength self-compacting concrete, Chemometrics, Intelligent Laboratory Systems. Elsevier, 125, 18–32.

Sinha, V., Patel, M. R., Patel, J. V 2010. PET waste management by chemical recycling: a review, Journal of Polymers, the Environment. Springer, 18(1): 8–25.

Smith, P. W. G., Tatchell, A. R. 2016.Aromatic Chemistry: Organic Chemistry for General Degree Students, Elsevier, pp 330, Amsterdam.

Song, Q., Li, J., Zeng, X. 2015. Minimizing the increasing solid waste through zero waste strategy, Journal of Cleaner Production. Elsevier, 104, 199–210.

Strong, A. B. 1996. Plastics: Materials, Processing. 1996, pp 267, Prentice-Hall. New York.

Sun, X., Kim, J., Behnke, C., Almanza, B., Greene, C., Miller, J., Schindler, B. 2017. The cleanliness of reusable water bottles: How contamination levels are affected by bottle usage, cleaning behaviors of bottle owners, Food Protection Trends, 37(6): 392–402.

Tapia-Picazo, J. C., Luna-Bárcenas, J. G., García-Chávez, A., Gonzalez-Nuñez, R., Bonilla-Petriciolet, A., Alvarez-Castillo, A. 2014. Polyester fiber production using virgin, recycled PET, Fibers, Polymers. Springer, 15(3): 547–552.

Uehara, T., Ynacay-Nye, A. 2018. How water bottle refill stations contribute to campus sustainability: A case study in Japan, Sustainability. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 10(9): p. 3074.

Welle, F. 2011. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—an overview, Resources, Conservation, Recycling. Elsevier, 55(11): 865–875.

Welle, F. 2016. Investigation into cross-contamination during cleaning efficiency testing in PET recycling, Resources, Conservation, Recycling. Elsevier, 112, 65–72.

Wilkinson, C. F., Lamb IV, J. C. 1999. The potential health effects of phthalate esters in children s toys: a review, risk assessment, Regulatory Toxicology, Pharmacology. Elsevier, 30(2): 140–155.

Wittcoff, H. A., Reuben, B. G., Plotkin, J. S. 2012. Industrial organic chemicals, pp 345, John Wiley & Sons, New York.

Xanthos, D., Walker, T. R. 2017. International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics plastic bags, microbeads: a review, Marine pollution bulletin. Elsevier, 118(1–2): 17–26.

Yoon, J. Y., Lee, J. Y., Kim, J. H. 2019. Use of raw-state bottom ash for aggregates in construction materials, Journal of Material Cycles, Waste Management. Springer, 21(4): 838–849.

Zarean, M., Keikha, M., Poursafa, P., Khalighinejad, M., Kelishadi, R. 2016. A systematic review on the adverse health effects of di-2- ethylhexylphthalate, Environmental Science, Pollution Research. Springer, 23(24): 24642–24693.

Zhou, L., Lu, X., Ju, Z., Liu, B., Yao, H., Xu, J. 2019. Alcoholysis of polyethylene terephthalate to produce dioctyl terephthalate using choline chloride-based deep eutectic solvents as efficient catalysts, Green chemistry. Royal Society of Chemistry, 21(4): 897–906.

**EKLER**

**EK 1. Sülfürik asit çözeltisinde bekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları**

**EK 2. Hidroklorik asit çözeltisinde bekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları**

**EK 3. Nitrik asit çözeltisinde bekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları**

**EK 4. Sodyum Sülfat çözeltisinde ekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları**

## EK 1. Sülfürik asit çözeltisinde bekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları

| No | 1. Seviye | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | k (28, gün) | Cp (28,gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ, % |
| 1 | 6,68 | 0,52 | 0,4104 | 0,4077 | 2,639296188 | 2,710843373 | 0,554 | 2,523 | 24,1 | -3,43 |
| 2 | 1,33 | 2,29 | 0,39195 | 0,3987 | 2,406417112 | 2,284263959 | 0,599 | 2,034 | 5,2 | -0,78 |
| 3 | 1,75 | 7,25 | 0,39465 | 0,4059 | 2,678571429 | 2,631578947 | 0,670 | 2,309 | 21,4 | -6,54 |
| 4 | 3,86 | 1,47 | 0,50445 | 0,4239 | 2,153110048 | 2,000000000 | 0,524 | 1,829 | 7,7 | -2,65 |
| No | 2. Seviye | | | | | | | | |
| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | k (28, gün) | Cp (28,gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ, % |
| 1 | 6,37 | 12,36 | 0,3234 | 0,31164 | 2,45 | 2,462311558 | 0,587 | 2,016 | 20,9 | 2,96 |
| 2 | 2,92 | 7,31 | 0,37044 | 0,3724 | 2,149122807 | 2,067510549 | 0,526 | 1,981 | 4,0 | 2,16 |
| 3 | 3,12 | 9,01 | 0,31115 | 0,31115 | 2,648648649 | 2,648648649 | 0,617 | 2,127 | 22,8 | 1,72 |
| 4 | 4,97 | 4,73 | 0,27146 | 0,26215 | 2,268518519 | 2,237442922 | 0,629 | 1,659 | 5,6 | 5,46 |
| No | 3. Seviye | | | | | | | | |
| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | k (28, gün) | Cp (28,gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ, % |
| 1 | 12,17 | 12,4 | 0,245 | 0,244 | 2,994011976 | 2,857142857 | 0,634 | 2,019 | 14,4 | 1,89 |
| 2 | 5,40 | 8,34 | 0,363 | 0,3265 | 2,325581395 | 2,487562189 | 0,577 | 8,096 | 9,6 | 0,23 |
| 3 | 12,81 | 18,13 | 0,293 | 0,3075 | 2,762430939 | 2,702702703 | 0,643 | 1,560 | 16,5 | 1,03 |
| 4 | 8,68 | 6,38 | 0,307 | 0,294 | 2,475247525 | 2,34741784 | 0,576 | 2,309 | 7,3 | 2,30 |

**EK 2. Hidroklorik asit çözeltisinde bekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları**

1. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | | k (28. gün) | Cp (28 gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.21 | 5.86 | 0.23903 | 0.23329 | 2.64516129 | 2.578616352 | 0.610 | 1.427 | 23.3 | -10.73 |
| 2 | 4.41 | 1.84 | 0.28905 | 0.34645 | 2.240437158 | 2.411764706 | 0.572 | 1.778 | 10.71 | -10.38 |
| 3 | 2.78 | 8.06 | 0.41656 | 0.2747 | 2.530864198 | 2.5625 | 0.621 | 2.616 | 26.5 | -11.81 |
| 4 | 3.06 | 3.22 | 0.41 | 0.42394 | 2.277777778 | 2.22826087 | 0.521 | 2.162 | 7.3 | -12.46 |

2. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | | k (28. gün) | Cp (28 gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6.13 | 12.08 | 0.26496 | 0.26976 | 2.75862069 | 2.637362637 | 0.615 | 1.807 | 14.8 | -0.34 |
| 2 | 3.97 | 2.92 | 0.36672 | 0.33552 | 2.086956522 | 1.875 | 0.528 | 1.468 | 11.7 | -2.02 |
| 3 | 9.65 | 9.65 | 0.29136 | 0.29664 | 2.742857143 | 2.742857143 | 0.696 | 2.196 | 20.1 | -1.59 |
| 4 | 5.77 | 5.38 | 0.35328 | 0.38064 | 2.352941176 | 2.341463415 | 0.769 | 2.844 | 6.3 | 0.17 |
| | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) | HCl (3.sev.) |

3. Seviye

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17.12 | 16.07 | 0.3535 | 0.331 | 2.793296089 | 2.777777778 | 0.734 | 2.338 | 23.3 | 1.66 |
| 2 | 7.99 | 6.36 | 0.344 | 0.2895 | 2.403846154 | 2.066115702 | 0.570 | 1.951 | 10.7 | 1.94 |
| 3 | 19.49 | 21.64 | 0.331 | 0.3575 | 2.857142857 | 2.808988764 | 0.730 | 2.200 | 26.5 | 0.31 |
| 4 | 8.52 | 7.99 | 0.394 | 0.419 | 2.392344498 | 2.325581395 | 0.688 | 2.098 | 7.3 | 3.01 |

## EK 3. Nitrik asit çözeltisinde bekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları

1. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | k (28. gün) | Cp (28.gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 6,35 | 7,69 | 0,37395 | 0,3123 | 2,4456522 | 2,3076923 | 0,627 | 1,822 | 24,5 | -8,21 |
| 2 | 2,9 | 2,98 | 0,3942 | 0,3861 | 2,2959184 | 2,3195876 | 0,637 | 2,437 | 12,5 | -8,48 |
| 3 | 6,99 | 6,68 | 0,4095 | 0,29565 | 2,8301887 | 2,6162791 | 0,753 | 2,360 | 22,2 | -6,90 |
| 4 | 4,23 | 3,16 | 0,32085 | 0,44775 | 2,9411765 | 2,2959184 | 0,698 | 1,668 | 8,5 | -9,36 |

2. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | k (28. gün) | Cp (28.gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13,65 | 13,57 | 0,40131 | 0,35476 | 2,8654971 | 2,7840909 | 0,659 | 2,145 | 9,9 | 0,47 |
| 2 | 5,1 | 4,78 | 0,40523 | 0,35476 | 2,0247934 | 2,3113208 | 0,627 | 2,585 | 10,2 | 0,49 |
| 3 | 14,9 | 17,11 | 0,34986 | 0,34447 | 2,9341317 | 2,7374302 | 0,650 | 2,218 | 21,2 | -0,31 |
| 4 | 6,25 | 6,4 | 0,4753 | 0,30821 | 2,2374429 | 2,5257732 | 0,688 | 2,783 | 8,9 | 2,02 |

3. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | k (28. gün) | Cp (28.gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15,28 | 12,9 | 0,3315 | 0,3655 | 2,8735632 | 2,7173913 | 0,591 | 8,061 | 20,6 | 0,04 |
| 2 | 6,57 | 7,81 | 0,45 | 0,479 | 1,9685039 | 2,2727273 | 0,497 | 1,999 | 14,9 | 2,61 |
| 3 | 19,47 | 22,87 | 0,374 | 0,4325 | 2,7932961 | 2,7777778 | 0,671 | 1,685 | 22,2 | 1,75 |
| 4 | 6,84 | 10,07 | 0,358 | 0,406 | 2,2624434 | 2,4509804 | 0,632 | 2,299 | 10,5 | 3,44 |

## EK 4. Sodyum Sülfat çözeltisinde ekletilen beton numunelerinin ölçüm sonuçları

1. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | | k (28. gün) | Cp (28.gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18.25 | 17.64 | 0.6315 | 0.728 | 2.808988764 | 2.793296089 | 0.693 | 1.993 | 20.4 | 3.17 |
| 2 | 9.35 | 7.92 | 0.6845 | 0.816 | 2.380952381 | 2.403846154 | 0.590 | 2.123 | 10.8 | 8.63 |
| 3 | 11.91 | 18.14 | 0.7055 | 0.57 | 2.777777778 | 3.03030303 | 0.617 | 2.115 | 21.7 | 2.01 |
| 4 | 8.07 | 11.09 | 0.688 | 0.599 | 2.34741784 | 2.604166667 | 0.508 | 1.627 | 8.9 | 5.81 |

2. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | | k (28. gün) | Cp (28.gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 21.16 | 17.86 | 0.5985 | 0.621 | 2.732240437 | 2.702702703 | 0.577 | 2.207 | 20.8 | 3.33 |
| 2 | 8.32 | 7.54 | 0.674 | 0.6065 | 2.283105023 | 2.173913043 | 0.591 | 1.954 | 7.8 | -0.20 |
| 3 | 16.71 | 9.81 | 0.6345 | 0.5375 | 2.808988764 | 2.659574468 | 0.613 | 2.154 | 26.1 | 2.54 |
| 4 | 8.13 | 8.66 | 0.487 | 0.5595 | 2.380952381 | 2.590673575 | 0.637 | 1.941 | 2.8 | -0.58 |

3. Seviye

| | Dayanım (Mpa) | | DCR (kohm*m) | | UPV (km/sn) | | k (28. gün) | Cp (28.gün) | 7 gün Dayanım(kg) | 7 gün kütle değ. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16.66 | 15.16 | 0.565 | 0.567 | 2.777777778 | 2.808988764 | 0.676 | 2.609 | 22.5 | 2.15 |
| 2 | 8.43 | 8.19 | 0.516 | 0.5065 | 2.325581395 | 2.475247525 | 0.566 | 2.414 | 6.2 | 2.42 |
| 3 | 13.57 | 14.97 | 0.5145 | 0.6145 | 2.958579882 | 2.857142857 | 0.613 | 2.410 | 7.9 | 3.42 |
| 4 | 14.06 | 7.01 | 0.498 | 0.528 | 2.659574468 | 2.450980392 | 0.593 | 2.197 | 5.4 | 2.64 |

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Vedat Arda KÜÇÜK

## Eğitim

| | | |
|---|---|---|
| Doktora | Çankırı Karatekin Üniversitesi<br>Fen Bilimleri Enstitüsü<br>Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı | 2016-2021 |
| Yüksek Lisans | Çankırı Karatekin Üniversitesi<br>Fen Bilimleri Enstitüsü<br>Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı | 2013-2015 |
| Lisans | Anadolu Üniversitesi<br>Mühendislik-Mimarlık Fakültesi<br>Kimya Mühendisliği Bölümü | 2004-2008 |

## İş Deneyimi

| **Yıl** | **Kurum** | **Görev** |
|---|---|---|
| 2013-Halen | Çankırı Karatekin Üniversitesi<br>Kimya Müh. Bölümü | Araştırma<br>Görevlisi |