KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ZİNCİR UZATICILAR KULLANILARAK GERİ KAZANILMIŞ PET/PEN KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

SİMGE CAN

KOCAELİ 2014

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ZİNCİR UZATICILAR KULLANILARAK GERİ KAZANILMIŞ PET/PEN KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

SİMGE CAN

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Ali DURMUŞ
Jüri Üyesi, İstanbul Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 22.07.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgisini ve deneyimlerini bizlerle paylaşan, beni her zaman destekleyen ve ufkumu genişleten, insani değerleri ile de saygı duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Ayşe Aytaç'a göstermiş olduğu sabır, hoşgörü ve şefkat için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin gerek ders, gerekse tez aşamalarında desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr. Sertan Yeşil'e, eğitimime sağladığı katkıları ve yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve birlikte çalıştığımız TÜBİTAK projesi süresince, her zaman yardımıma koşarak sabırla yol gösteren sevgili Dr. Nevin Gamze Karslı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Başta PBT anabilim dalı başkanı Doç. Dr. Güralp Özkoç olmak üzere, üniversitemize Polimer Bilimi ve Teknolojisi bölümünü kazandırarak, bizlere yeni bakış açıları sunmayı hedeflemiş olan tüm bölüm hocalarımıza bize salt bilginin yetersizliğini hatırlattıkları, yorumlamayı ve sorgulamayı yücelten yaklaşımları, verdikleri emek ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Sorduğum soruları hiçbir zaman cevapsız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Olcay Mert, Öğr. Gör. Mehmet Kodal, Dr. Şebnem Kemaloğlu Doğan, Hümeyra Şirin, Başak Tuna, Nurdan Öztemel, Aslı Ustalar, Gülşah Aydın, Elif Aşçı, Sibel Yıldız ve Cem Özkan'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının yapılmasında ve bilimsel etkinlik katılımlarında 112M254 Hızlı Destek Projesi ile destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili Kezban Keleş ve Canan Doğan'a tez yazım sürecinde vermiş oldukları destek ve içten dostlukları için teşekkür ederim.

Hayatımda en değerli yeri tutan, her şeyimi borçlu olduğum ve varlıklarından güç aldığım sevgili aileme teşekkür ederim.

Ağustos – 2014 Simge CAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Poli(etilen teraftalat) (PET)'in Özellikleri ve Uygulamaları 4
1.2. Poli(etilen naftalat) (PEN)'in Özellikleri ve Uygulamaları 8
1.3. PET/PEN Karışımları 10
1.4. Atık PET'in Geri Kazanımı 13
1.4.1. Atık PET'in geri dönüşüm prosesleri 15
1.4.1.1. Kimyasal geri dönüşüm 15
1.4.1.2. Mekanik geri dönüşüm 15
1.5. İntrinsik Viskoziteyi Arttırmaya Yönelik Yöntemler 16
1.5.1. Zincir uzatma tepkimeleri ve zincir uzatıcılar 18
1.6. PET/PEN Karışımları Üretimi İçin Kullanılan Yöntemler 22
1.6.1. Ekstrüzyon 22
1.6.2. Enjeksiyonlu kalıplama 24
1.7. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 25
1.7.1. Dikey kuvvet ölçümü 25
1.7.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H-NMR) 25
1.7.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) 27
1.7.4. Çekme Testi 28
1.7.5. Darbe testi 30
1.7.6. Dinamik mekanik analiz (DMA) 31
1.7.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 34
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARININ ARAŞTIRILMASI 36
2.1. PET ve Atık PET'in Zincir Uzatıcılar ile Tepkimeleri 36
2.2. PET/PEN Karışımlarının Zincir Uzatıcılar ile Tepkimeleri 39
3. MALZEME VE YÖNTEM 41
3.1. Malzemeler 41
3.2. Karışımların Üretimi ve Karakterizasyon Yöntemleri 42
3.2.1. Karışımların üretimi 42
3.2.2. Dikey kuvvet ölçümü 44
3.2.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H-NMR) 44
3.2.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrosopisi (FTIR) 45
3.2.5. Çekme testi 46
3.2.6. Darbe testi 46
3.2.7. Dinamik mekanik analiz (DMA) 46
3.2.8. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 47

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
4.1. Dikey Kuvvet Değerlerinin Karşılaştırılması 48
4.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{1}H-NMR) 50
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) 52
4.4. Çekme Testi 55
4.5. Darbe Testi 58
4.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 60
4.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67
KAYNAKLAR 70
EKLER 75
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 81
ÖZGEÇMİŞ 82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PET'in moleküler yapısı 5
Şekil 1.2. PET'in temel sentez tepkimeleri a) Esterifikasyon b) Transesterifikasyon c) Polikondenzasyon 6
Şekil 1.3. PEN'in moleküler yapısı 8
Şekil 1.4. PET'in a) hidrolitik bozunma b) Isıl bozunma tepkimeleri 17
Şekil 1.5. Çalışmada kullanılan zincir uzatıcıların moleküler yapıları: a) Trifenil fosfat (TPP), b) 1,4-fenilen-bis-oksazolin (PBO), c) 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI) 19
Şekil 1.6. Bis-oksazolinler ile PET arasındaki tepkime 19
Şekil 1.7. Diizosiyanatlar ile PET arasındaki olası tepkimeler 20
Şekil 1.8. Diepoksiler ile PET arasındaki olası tepkimeler 20
Şekil 1.9. Zincir uzatıcı TPP'nin PET sistemlerinde kullanılması durumunda gerçekleşen tepkimeler a) TPP ve hidroksil uç grupları arasında gerçekleşen MA'nın artmasını sağlayan tepkimeler b) TPP ve karboksil uç grupları arasında gerçekleşen MA'nın artmasını sağlayan tepkimeler c) Zincir uzatılması esnasında oluşan yan ürünler ve PET arasında gerçekleşen, MA'nın düşmesine neden olan bozunma tepkimeleri 21
Şekil 1.10. Tek vidalı ekstrüder ve kısımları (Reifenhauser Extrusion) 22
Şekil 1.11. Ekstruder çeşitleri (a) Çift vidalı ekstruder, (b) Tek vidalı ekstruder 23
Şekil 1.12. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesi ve kalıbın soğutulması (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesi 24
Şekil 1.13. Dikey kuvvet değerlerinin ölçülmesi 25
Şekil 1.14. NMR spektroskopi şeması 26
Şekil 1.15. FTIR cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi 27
Şekil 1.16. Tipik bir çekme test cihazı ve bölümleri (Lloyd Instruments) 28
Şekil 1.17. Gerilim-Gerinim eğrisi 29
Şekil 1.18. Tipik bir Izod darbe testi cihazı (Instron Ceast 9050) 31
Şekil 1.19. Tipik amorf bir polimer için viskoelastik spektrum 31
Şekil 1.20. Uygulanan deformasyona karşı verilen elastik, viskoz ve viskoelastik tepki 32
Şekil 1.21. Tipik bir DMA cihazı ve yapılacak analize ve numune özelliklerine göre değişebilen farklı kıskaç türleri (TA Instruments, DMA Q800) 34
Şekil 1.22. DSC analizine ait genel bir termogram ve tipik bir DSC cihazının şematik gösterimi 35
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan DSM Xplore MC 15 mini ekstrüder 42
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan DSM Xplore mikro enjeksiyon cihazı 44

Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı 45
Şekil 3.4. Metravib 01dB DMA 50....46
Şekil 4.1. PET/PEN karışımlarının artan PET içeriğine bağlı olarak değişen dikey kuvvet değerleri 48
Şekil 4.2. Gk. PET/PEN ve zincir uzatıcı içeren karışımların dikey kuvvet eğrileri....49
Şekil 4.3. Karışımdaki polimer bileşenlerinin moleküler yapısı 50
Şekil 4.4. NMR analizi sonuçları a) 30PEN b) 2.0PBO c) 2.0PDI d) 2.0TPP....51
Şekil 4.5. 30PEN, PBO ve 1.0PBO karışımının FTIR spektrumları 53
Şekil 4.6. 30PEN, PDI ve 1.0PDI karışımının FTIR spektrumları....54
Şekil 4.7. 30PEN, TPP ve 1.0TPP karışımının FTIR spektrumları....55
Şekil 4.8. Gk.PET ve PEN'in akma dayanımı değerleri ve Gk.PET/PEN karışımlarının artan PET içeriğine bağlı olarak değişen akma dayanımı değerleri....56
Şekil 4.9. Gk.PET/PEN ve zincir uzatıcı eklenmiş karışımların akma dayanımı değerleri....57
Şekil 4.10. Gk.PET/PEN ve zincir uzatıcı eklenmiş karışımların kopma uzaması değerleri 58
Şekil 4.11. Gk.PET, PEN ve Gk.PET/PEN karışımlarının darbe dayanımı değerleri....59
Şekil 4.12. Gk.PET/PEN ve zincir uzatıcı eklenmiş karışımların darbe dayanımı değerleri....59
Şekil 4.13. Gk.PET, PEN ve Gk.PET/PEN karışımlarının tan delta eğrileri....61
Şekil 4.14. Gk.PET/PEN ve PBO içeren karışımlar için tan delta eğrileri....62
Şekil 4.15. Gk.PET/PEN ve PDI içeren karışımlar için tan delta eğrileri 63
Şekil 4.16. Gk.PET/PEN ve TPP içeren karışımlar için tan delta eğrileri....63
Şekil 4.17. (a) Zincir uzatıcı içermeyen karışımlar (b) PBO (c) PDI (d) TPP içeren karışımlar (e) % 1 Zincir uzatıcı içeren karışımlar ve 30PEN için E' değerleri....64

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PET'in ticari isimleri ve üreticileri 4
Tablo 1.2. Farklı kullanım alanları için PET'in intrinsik viskozite aralıkları..... 7
Tablo 1.3. PET ve PEN'in özelliklerinin karşılaştırılması..... 9
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri.....41
Tablo 3.2. Numune kodları ve karışım oranları 43
Tablo 4.1. 30PEN ve % 2 zincir uzatıcı içeren karışımların
transesterifikasyon seviyeleri 52
Tablo 4.2. Tüm örnekler için DSC sonuçları 65

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

ΔG : Serbest enerji değişimi, (cal, joule)
ΔH : Erime entalpisi, (cal, joule)
ΔS : Entropi değişimi, ($J/^oK$)
$[\eta]$: İntrinsik viskozite, ($dl\ g^{-1}$)
MA : Moleküler ağırlık, ($g\ mol^{-1}$)
T : Sıcaklık, (^oC)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (^oC)
T_m : Erime sıcaklığı, (^oC)
T_c : Kristallenme sıcaklığı, (^oC)
$\%\ X_c$: Yüzde kristallenme miktarı (%)

Kısaltmalar

DMA: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
IR : Infrared (Kızılötesi)
NDA : 2, 6-naftalendikarboksilik asit
NDC : Dimetil-2,6-naftalendikarboksilat
NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi)
SSP : Solid State Polymerization (Katı Hal Polimerizasyonu)
UV : Ultraviolet (Morötesi)

FARKLI ZİNCİR UZATICILAR KULLANILARAK GERİ KAZANILMIŞ PET/PEN KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Poli(etilen tereftalat) (PET) / Poli(etilen naftalat) (PEN) karışımları, ekonomik yönden uygun ve üstün özelliklere sahip malzeme üretimi için birçok araştırmacının ilgisini çeken konulardan biri olmuştur. Fakat PET ile PEN birbirleriyle uyumlu polimerler değildir. Bu karışımları uyumlu hale getirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi, PET ve PEN'in eriyik karıştırma sırasında verdiği transesterifikasyon tepkimesidir. Ancak eriyikten karıştırma sırasında polimerlerin molekül ağırlıkları ve mekanik özellikleri, oluşan ısıl, hidrolitik ve oksidatif bozunmalar sonucunda düşmektedir. Bu etkileri azaltmak için karışıma zincir uzatıcı kimyasalların eklenmesi, transesterifikasyonla birlikte kullanılan yöntemlerden biridir.

Bu çalışmanın amacı, fiziksel olarak karışamayan ve faz ayrımı oluşturan PET/PEN karışımlarının özelliklerine farklı zincir uzatıcıların etkisini incelemek ve geri kazanılmış PET ile hazırlanan PET/PEN karışımlarının malzeme özelliklerini iyileştirmektir. Bu amaçla çalışmada, 1, 4-fenilen-bis-oksazolin (PBO), 1, 4-fenilen diizosiyanat (PDI) ve trifenil fosfat (TPP) zincir uzatıcıları kullanılmıştır. Bu zincir uzatıcıların Gk.PET-PEN karışımlarının mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek için çekme ve darbe testleri yapılmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile örneklerin termal özellikleri ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile camsı geçiş sıcaklığı değerleri belirlenmiştir. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) tekniği kullanılarak transesterifikasyon tepkimesi seviyesi hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonunda elde edilen veriler ışığında, PDI'nın Gk.PET-PEN karışımları için kullanılan zincir uzatıcılar arasından en uygun zincir uzatıcı olduğu, TPP'nin ise bu karışımlar için uygun bir zincir uzatıcı olmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Geri Kazanılmış PET, PEN, PET/PEN Karışımları, Zincir Uzatma Tepkimeleri.

IMPROVING THE PROPERTIES OF RECYCLED PET/PEN BLENDS BY USING DIFFERENT CHAIN EXTENDERS

ABSTRACT

Poly(ethylene terephthalate) (PET) / Poly(ethylene naphthalate) (PEN) blend system has been studied quite extensively in order to produce economic materials with superior properties. However, PET and PEN are not compatible. There are some methods which have been studied to increase the compatibility of PET/PEN blends. One of these methods is the transesterification between PET and PEN during melt mixing of these polymers. However the thermal, hydrolytic and oxidative degradations occur during transesterification process. This case results in the decrease of the molecular weight and the mechanical properties of the blend. Chain extenders can be used together with transesterification to decrease these effects.
The aim of this study is to examine the effects of three different chain extenders on the properties of re-PET/PEN blends which were prepared by using recycled PET. For this purpose, 1,4-phenylene-bis-oxazoline (PBO), 1,4-phenylene diisocyanate (PDI) and triphenyl phosphate (TPP) were selected as the chain extenders. Mechanical properties were tested by performing tensile and impact tests. Thermal properties and glass transition temperatures of the samples were determined by using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA), respectively. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) Analysis were carried out to determine transesterification reaction levels. As a conclusion, while the best results were obtained by using PDI, it was concluded that TPP is not a proper chain extender for re-PET/PEN blends.

Key Words: Recycled PET, PEN, PET-PEN Blends, Chain Extension Reactions.

GİRİŞ

Poli(etilen tereftalat) (PET) / Poli(etilen naftalat) (PEN) karışımları, son yıllarda hem endüstriyel hem de bilimsel araştırmacılar için dikkat çekici bir konu olmuştur. Yapılan çalışmalarda, PET/PEN karışımlarının transesterifikasyonu, karışabilirliği, kristallenmesi, erime davranışı gibi özellikleri incelenmiştir [1-10] .

Bilindiği gibi, PET poliester sınıfına ait, termoplastik ve geri dönüştürülebilir bir polimerdir. İyi kimyasal, fiziksel, mekanik ve bariyer (oksijen ve karbondioksit) özellikleri sayesinde yiyecek ve içecek kapları, lif ve film üretiminde kullanılır [11]. PET'in tekstil, ambalaj, fotoğraf filmi üretimi, audio videoteyp üretimi, elektrik yalıtımı gibi oldukça geniş bir uygulama alanı vardır. Kullanım alanlarının fazla olmasının ve ekonomik oluşunun doğal bir sonucu olarak, her yıl çok miktarda PET atığı oluşmaktadır [12, 13]. Bu sebeple, atık PET'in ekonomik olarak yeniden kullanımına yönelik araştırmalar yapılmaktadır.

PEN ise, düşük oksijen ve karbondioksit geçirimi, sıcak dolum özelliği ve kimyasallara karşı direnç, iyi radyasyon kararlılığı, çift veya tek yönlü yönlenebilirlik gibi üstün özelliklere sahiptir [4-6, 14]. Mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişebilen PEN, performans özelliklerini naftalat grubunun çift halkalı yapısından sağlar. Yapısındaki naftalat varlığı, gerilme mukavemeti ve modül gibi mekanik özellikleri iyileştirir. Bariyer özelliklerinin ve mekanik performansının PET'ten daha iyi olmasına ve daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmasına rağmen, monomer fiyatının yüksek olmasından dolayı, PEN daha pahalı bir polimerdir ve bundan dolayı kullanımı kısıtlıdır.

Bu çalışma ile düşük maliyetli geri kazanılmış PET ile üstün özellikli PEN'i bir araya getirerek her iki polimerin de kullanım alanlarını arttırmak ve bu polimerlerden üretilen malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte, fiziksel olarak

karışamayan ve faz ayrımı oluşturan PET/PEN karışımlarının uyumlulaştırılması için farklı zincir uzatıcıların etkisi incelenmiştir.

Poliesterlerin uyumlaştırılmasında kullanılabilecek çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Karışımı oluşturan polimerlerle benzer kimyasal yapıdaki kopolimerlerin karışıma eklenmesi veya bu kopolimerlerin, polimerlerin fonksiyonel grupları arasında yerinde (*in situ*) oluşturulması bu süreçte giderek önem kazanmaktadır [15-17]. Polimer karışımlarının reaktif olarak uyumlaştırılması işlemi aynı prensibe dayanmaktadır. Buna göre, faz ayrımı oluşturan iki polimer eriyik halde karıştırma işlemi ile transesterifikasyon tepkimelerine girerek daha uyumlu hale gelebilmektedir.

Transesterifikasyon, benzer kimyasal yapılı iki poliesterin yüksek sıcaklıklarda karıştırılması sonucu alkol, karboksil veya ester gruplarının esterleşme tepkimelerine girmesidir. Buna göre transesterifikasyon, alkoliz, asidoliz ve esteroliz tepkimelerini kapsayan ortak bir terimdir. Genellikle kopolimerlerin sentezi için kullanılan transesterifikasyon tepkimeleri sonucunda oluşan kopolimerler, yüzey enerjisini düşürerek sistemde uyumlaştırıcı gibi davranır.

PET ve PEN birimlerinin yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşen transesterifikasyon tepkimelerinin başlangıcında, zincirler blok kopolimerlere dönüştürülür. Bileşen birimleri arasında tekrarlayan birçok yer değiştirme tepkimesi sonunda, rasgele kopolimerler elde edilir. Oluşan kopolimerler, PET ve PEN arasında uyumlaştırıcı gibi davranır ve böylece uyumluluk artar [7]. Literatürde bulunan çalışmalara göre, karıştırma sıcaklığı ve süresi, transesterifikasyon tepkimelerinin verimini belirleyen önemli faktörlerdendir [8]. Yüksek transesterifikasyon seviyelerine ulaşılması için yüksek sıcaklık, uzun süre veya orta sıcaklık gerekmektedir [15]. Ancak bu durum, polimerlerin eriyik karıştırma sırasında ısıl, hidrolitik ve oksidatif bozunmalara maruz kalmasına ve bunun bir sonucu olarak moleküler ağırlıklarının (MA) düşmesine neden olmaktadır. MA'nın düşmesi ise, mekanik özelliklerin düşmesine sebep olur.

PET/PEN karışımlarının uyumlaştırılması sürecinde, transesterifikasyonla birlikte kullanılan diğer bir alternatif yöntem ise; zincir uzatıcıların kullanılmasıdır. Zincir

uzatıcılar, az miktarda kullanılarak yüksek hızda tepkimeler veren düşük moleküler ağırlıklı kimyasallardır. Polimerlerin uç gruplarıyla doğrudan tepkimeye girerek, polimer zincirlerini birbirlerine bağlar ve moleküler ağırlığın artmasını sağlarlar [16]. Zincir uzatıcıların kullanımı basit ve büyük ölçekli üretimler için uygundur ve polimerler bu yolla yüksek verimle yeniden kazanılabilir.

Literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde, geri kazanılmış PET/PEN karışımları üzerine zincir uzatıcı maddelerin etkilerini inceleyen çalışmalara hiç rastlanmazken, PET/PEN karışımlarının zincir uzatımı tepkimeleriyle ilgili olarak sınırlı sayıda çalışmaya ulaşılabilmiştir [7, 9, 10].

Bu çalışma ile geri kazanılmış PET ile hazırlanan PET/PEN karışımlarına zincir uzatıcıların etkisi ilk defa incelenmiştir. Geri kazanılmış PET'in düşük maliyeti ve PEN'in üstün özellikleri bir araya getirilerek, ekonomik ve ekolojik açıdan uygun malzemeler elde edilmiş; geri kazanılmış PET'e kıyasla malzeme özellikleri iyileştirilmiş ve her iki polimerin de uygulama alanlarının artmasına katkı sağlanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, PET, PEN, PET/PEN karışımları, atık PET'in geri kazanımı, intrinsik viskoziteyi arttırmaya yönelik yöntemler, zincir uzatımından bahsedilmiş ve ilgili literatür araştırmalarına yer verilmiştir. Sonrasında ise çalışmada kullanılan deneysel teknikler ve çalışma prensipleri hakkında bilgi verilmiş, çalışmada kullanılan malzemeler ve yöntemler hakkında detaylı bilgiler verildikten sonra deneysel bulgular tartışılmıştır. Son bölümde ise sonuçlar özetlenmiş ve önerilerde bulunulmuştur.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(etilen teraftalat)'ın Özellikleri ve Uygulamaları

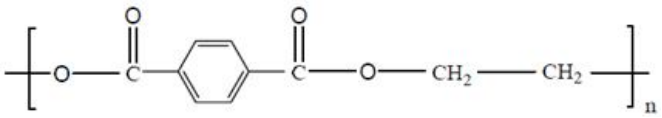
Poli(etilen teraftalat) (PET), sentetik poliesterler sınıfının temel polimerlerinden biridir ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer tutar. İlk olarak J. R. Whinfield ve J. T. Dickson tarafından 1941'de sentezlenen PET, piyasaya ilk defa 1952'de E. I. DuPont de Nemours firması tarafından Mylar ticari adıyla sürülmüştür [17]. Önceleri lif olarak üretilen PET 1970'lerde şişe üretiminde kullanılmıştır. İlerleyen yıllar içerisinde tekstil ürünlerinden, endüstriyel liflere, köpüklere, filmlere ve içecek kaplarına kadar pek çok çeşitli uygulama alanları kazanmıştır. Bu uygulamalar arasında en büyük grubu hala lifler oluştururken; PET temelli filmler, en küçük grubu oluşturur [15].

Tablo 1.1. PET'in ticari isimleri ve üreticileri

Ticari isim	**Üretici Firma**
Arnite	DSM Engineering Plastics
Diolen	ENKA-Glazstoff
Eastapac	Eastman Chemical Company
Hostadur	Farbwerke Hoechst AG
Mylar	E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.
Melinex	Imperial Chemical Industries Ltd.
Rynite	Du Pont de Nemours & Co., Inc.

Düşük üretim maliyeti, oksijen ve karbondioksit gazlarına karşı yüksek gaz bariyerliği, boyanabilirlik, optik berraklık, geri dönüştürülebilirlik, eriyik işleme kolaylığı, yüksek dayanım, ısıl direnç, yüksek darbe dayanımı, iyi sürünme direnci gibi üstün özelliklere sahip olan PET, temelde bu özelliklerini moleküler yapısından alır (Şekil 1.1). Tekrarlayan birimindeki kısa etilen grubu ve *p*-fenilen grubu, PET zincirlerinin düşük

esneklikte olmasını sağlar; esnek olmayan yapı ise, özellikle ısıl özellikler gibi yapıya bağlı özellikleri etkiler [18].



Şekil 1.1. PET'in moleküler yapısı

Termoplastik poliesterler genel olarak dikarboksilli asitlerin ve dialkollerin tepkimesi ile kademeli yöntemle üretilmektedir. PET'in üretimi de, başlangıç tepkimesi, ileri polimerizasyon ve polikondenzasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleşir [18]:

a. Başlangıç Tepkimeleri: PET üretimi için esterifikasyon ve transesterifikasyon (ester değişimi) tepkimesi olmak üzere iki farklı başlangıç tepkimesi söz konusudur. Bu iki temel yaklaşım, başlangıçta kullanılan hammaddelerin farklı olmasına dayanır.

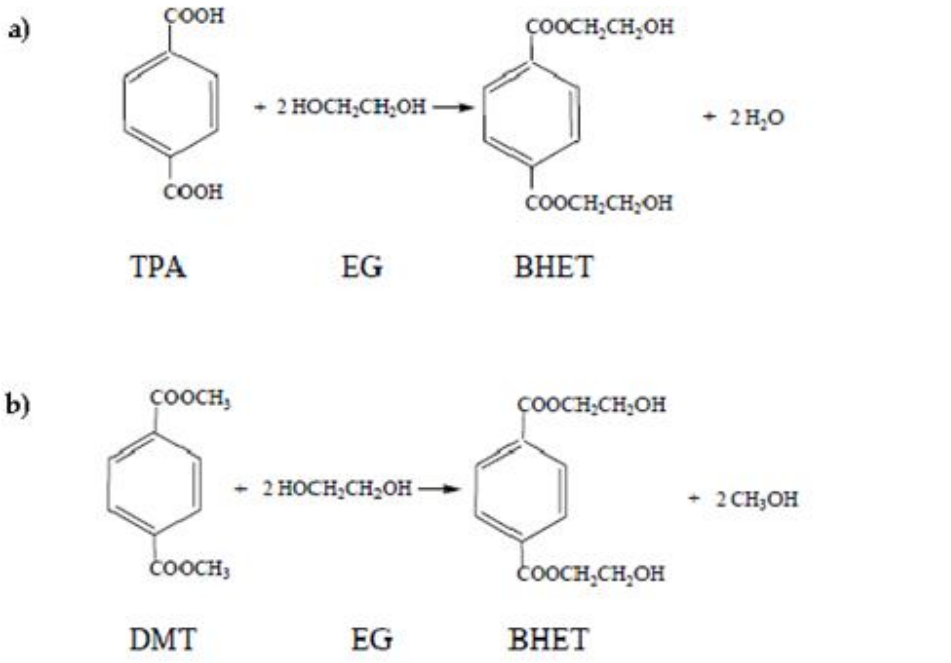
- Esterifikasyon: Saflaştırılmış teraftalik asit (TFA) ve etilen glikol (EG), 240-260 ºC sıcaklık ve 300-500 kPa basınç aralığında tepkimeye sokulur (Şekil 1.2.a).

- Transesterifikasyon: Dimetil teraftalat (DMT) ile EG 150–220 ºC sıcaklık aralığında ve 100 kPa basınç altında tepkimeye sokulur (Şekil 1.2.b). TFA istenilen saflıkta üretilemediği için daha önceki dönemlerde bu yöntem daha yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak gelişen teknolojiyle birlikte, TFA istenilen saflıkta üretilebilmektedir ve bu sebeple DMT temelli üretim terk edilmiştir [18-20].

b. İleri Polimerizasyon: Her iki başlangıç tepkimesinin ürünü de bis(hidroksietil) teraftalattır (BHET). İleri polimerizasyon tepkimeleri, 250–280 ºC sıcaklık aralığında ve 2–3 kPa basınçta gerçekleştirilir. BHET'in polimerizasyon derecesi (PD), 30'ün üzerine çıkacak şekilde polimerleştirilir.

c. Polikondenzasyon: Polikondenzasyon, 270–290 ºC sıcaklık ve 50–100 Pa basınç aralığında gerçekleştirilir (Şekil 1.2.c). Katalizör olarak, antimon (Sb), çinko (Zn) veya kurşun (Pb), asetatları; germanyum (Ge) veya Pb oksitleri, $Ti(OR)_4$ ve organotin bileşikleri kullanılabilir. Polikondenzasyon işleminde PD, 100 civarına

çıkartılır. Bu aşamada üretilen PET, yüksek moleküler ağırlık veya yoğunluk gerektirmeyen uygulamalarda kullanılabilir.



Şekil 1.2. PET'in temel sentez tepkimeleri a) Esterifikasyon b) Transesterifikasyon c) Polikondenzasyon [15]

Yüksek moleküler ağırlık ve/veya viskozite ([η]= 0,7–0,81 $dl.g^{-1}$) gerektiren uygulamalar için ise, katı hal polimerizasyonu kullanılabilir. Tepkimeler, 200-240 ºC sıcaklık aralığında ve 100 kPa basınç altında 5-25 saat boyunca gerçekleştirilir. PD, 150 civarına çıkartılır.

PET'in kullanılacağı alana göre, uygun moleküler ağırlık aralığı belirlenmelidir. Sanayide moleküler ağırlık yerine, PET'in intrinsik veya sınırlayıcı viskozitesinden

yararlanılır [15]. Moleküler ağırlık ve intrinsik viskozite arasındaki ilişki, çözücü ve polimer türü, polimer derişimi, sıcaklık gibi ölçüm koşullarına bağlıdır. Kullanım alanlarına göre tipik intrinsik viskozite aralıkları Tablo 1.2'de verilmiştir. Buna göre, tekstil uygulamalarında kullanılan PET, doğrudan eriyik halde polimerleşme yoluyla elde edilebilirken, lastik kordu ve şişeler gibi yüksek moleküler ağırlık gerektiren uygulamalar için, katı hal polimerizasyonu kullanılmalıdır [21].

Tablo 1.2. Farklı kullanım alanları için PET'in intrinsik viskozite aralıkları [15]

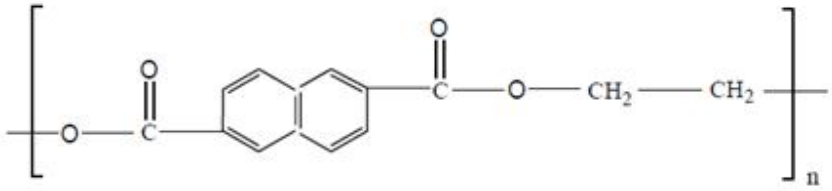
Kullanım alanı	**İntrinsik viskozitesi (dl/g)**
Tekstil	0,55-0,65
Film ve teyp	0,65-0,75
Lastik kordu	1,0
Şişeler	0,70-1,00

Kristallenebilme özelliği olan PET'in yavaş kristallenme kinetiği sergilemesi ve diğer yaygın termoplastik polimerlerden farklı olan reolojik özellikleri, PET'in işleme sürecini ve son ürün özelliklerini etkilemektedir [18]. PET'in amorf veya yarı-kristalin oluşu üretim koşullarına bağlıdır. Erime sıcaklığında bulunan PET, camsı geçiş sıcaklığından (T_g) daha düşük bir sıcaklığa kadar hızla soğutulursa, daha amorf ve saydam bir yapı oluşur. Katı amorf PET camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve daha sonra yavaş bir şekilde soğutulursa % 30 kristal yapıya sahip yarıkristal PET elde edilebilir [22]. Kristallenme koşullarına bağlı olarak farklı biçimlerde düzenlenen PET, amorf (saydam), yönlendirilmiş mezomorfik (saydam), sferülitik olarak kristallenmiş (opak), yönlendirilmiş kristal (saydam) yapılar gibi, çeşitli hallerde elde edilebilir. Buna göre, malzemenin şeffaflığı, boyanabilirliği, depolama kararlılığı ve gaz geçirgenliği gibi özellikleri kristal düzenlenmesine bağlı olarak kontrol edilebilen özelliklerdir. Benzer şekilde, PET'in reolojik özellikleri de polimerin işleme yolu ve son ürün özellikleri açısından önem taşımaktadır. Kondenzasyon polimerleri, düşük polimerizasyon derecesine sahip olmaları sebebiyle genelde düşük eriyik dayanımına sahiptirler. Bu özellik, PET malzemelerin üretim yöntemlerini etkilemektedir. PET lifler

için eriyikten doğrudan şekillendirme mümkün iken, filmler ve şişeler için ani soğutma ile elde edilmiş amorf bir ara ürün üretimi şarttır. Üretilen ara ürün, daha sonra T_g'nin yaklaşık 30 ^oC üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılarak yumuşatılır. Eriyikten, doğrudan çift yönlü gerdirmenin uygulanamamasının nedeni, PET eriyiğinin çift yönlü gerdirmenin uygulanacağı uzunlukta kendi ağırlığını taşıyamamasıdır. Lifler için ise bu durum gözlenmez; çünkü polimer malzeme düşük eriyik dayanımına rağmen, yer çekimi doğrultusunda yönlendirilir [19].

1.2. Poli(etilen naftalat)'ın Özellikleri ve Uygulamaları

Termoplastik bir poliester olan PEN, ilk kez 1948'de ICI bilim insanları tarafından sentezlenmiştir (Şekil 1.3.). Ancak monomer fiyatının pahalılığından kaynaklanan yüksek maliyeti, ticarileşmesinde önemli bir engel olmuştur. PET ve diğer poliesterlerle kıyaslandığında daha üstün özelliklere sahip olan PEN, son otuz yıldır farklı endüstriyel uygulamalar için giderek önem kazanmaktadır (Tablo 1.3.). UV'ye ve kimyasallara karşı direnç, yüksek modül, sıcak işlenebilirlik, gaz ve nem bariyerliği, çift veya tek yönlü yönlenebilme, iyi radyasyon kararlılığı ve düşük oligomer göçü gibi özelliklere sahiptir. Yüksek T_g'si (yaklaşık 121°C) sayesinde kısa sürede enjeksiyonla kalıplanabilir ve daha az ısıl büzülme gösterir [23].



Şekil 1.3. PEN'in moleküler yapısı

PEN, performans gelişimini naftalin grubunun çift halka yapısından sağlar. Yapısındaki naftalat varlığı, PEN zincirine sertlik sağlar ve böylece kimyasal özellikleri, gerilme mukavemeti, modül gibi mekanik özellikleri geliştirir; PET'e kıyasla ($T_{g\ PET} \sim 80^\circ C$) daha yüksek olan T_g'si, daha iyi karbondioksit ve nem bariyeri, UV direnci sağlar. Mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişebilir.

PEN'in 265 °C civarında olan erime sıcaklığı (T_m), yüksek üretim sıcaklıklarını gerekli kılar [15]. Kristallenme eğilimi PET'e kıyasla daha az olan PEN'in kristalin fazı, α ya da β olmak üzere iki temel formda bulunabilir. Her iki form da trikliniktir.

PEN, dimetil-2,6-naftalendikarboksilatın (NDC) veya 2, 6-naftalendikarboksilik asitin (NDA) etilen glikolle polikondensasyon ürünüdür. NDA'ya göre daha yüksek saflıkta ve daha ekonomik olarak üretilebildiğinden hammadde olarak NDC tercih edilir. Düşük moleküler ağırlıklı esterlenmiş bir bileşen elde etmek için; 2,6-naftalendikarboksilik asit ve glikol arasında esterifikasyon tepkimesi yürütülmelidir. Yüksek moleküler ağırlıklı bir PEN ürün ise esterlenmiş bileşenin polikondensasyon tepkimesi ile elde edilebilir.

Kullanım alanları, paketleme, film, mühendislik uygulamaları ve yüksek performans lifleri olarak sınıflandırılabilir: Gıda ve içecek uygulamaları, medikal, kimyasal ve kozmetik sektörlerinde paketlemede kullanılmaktadır. Film uygulamaları, manyetik depolama, fotoğrafik medya, elektrik, elektronik malzemeler, aydınlatma; esnek ambalaj ve hava koşullarına dayanıklı filmler gibi uygulamaları kapsar. Lastik takviyesi, hortum, kayış, yelken bezi, monofilaman uygulamalarında yüksek performans lifi olarak kullanılır.

Tablo 1.3. PET ve PEN'in özelliklerinin karşılaştırılması [15]

Özellik	**Birim**	**PET**	**PEN**
Camsı geçiş sıcaklığı	^oC	80	122
O_2 geçirgenliği	cm^3.mm / [m^2.gün.atm]	2,4	0,6
CO_2 geçirgenliği	cm^3.mm / [m^2.gün.atm]	12,2	2,4
Su buharı geçirgenliği	g.mm / [m^2.gün.atm]	0,7	0,2
Hidroliz dayanımı	h	50	200
Çekme dayanımı	Mpa	45	60
Young modülü	Mpa	3900	5200
360 nm UV absorbansı	%	1	17
Radyasyon dayanımı	MGy	2	11
Mekanik sürekli kullanım sıcaklığı	^oC	105	160
Islak çekme (100 ^oC'de)	%	5	1
Kuru çekme (150 ^oC'de)	%	1,3	0,6

1.3. PET/PEN Karışımları

PET'in birçok alanda üstünlükleri olmasına rağmen, bazı ürünlerin sıcak dolumu esnasında uygulanan koşullara dayanabilmesi için fazladan özel teknoloji gereksindirmesi, nispeten yüksek sayılabilecek oksijen geçirgenliği gibi eksiklikleri sebebiyle bazı alanlarda kullanımı kısıtlıdır. Bu alanlarda PEN çok iyi bir seçenek olabilir; ancak PEN'in ticari uygulamaları yüksek üretim maliyetleri sebebiyle kısıtlıdır. Bu sebeple, PEN'in üstün özellikleri ile PET'in düşük maliyetini karışımlar veya kopolimerizasyon yolu ile bir araya getirerek daha iyi özelliklerdeki malzemeler üretmek, çok sayıda araştırmacının ilgisini çeken bir konu olmuştur. Kopolimerizasyon ile istenen orta düzey malzeme özellikleri elde edilebilir olmasına rağmen, istenen mekanik ve bariyer özelliklerinin elde edilmesi için gerekli olan kristallik, karışım oluşturma yoluyla daha geniş bir bileşim aralığında elde edilebilmektedir. Karışım / kopolimer bileşimi, üründe kullanılan dimetil-2,6-naftalendikarboksilat (NDC) monomerinin mol yüzdesi ile ifade edilebilmektedir. Kopolimerler yalnızca PET ya da PEN ana fazı oluşturduğunda kristallenebilirken, karışımlar % 15-85 NDC aralığında kristallenebilmektedir. Bu nedenle, karışımların kopolimerlere kıyasla daha fazla ticari öneme sahip olmaları beklenmektedir [15].

PET/PEN karışımları ilk olarak 1990'lı yıllarda çalışılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, PET/PEN karışımlarının transesterifikasyonu, karışabilirliği, kristallenmesi, erime davranışı gibi özellikleri incelenmiştir [1-10].

Shi ve Jabarin, eriyik karıştırma işlemi ile hazırlanan PET/PEN karışımlarının transesterifikasyon tepkimelerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonunda elde ettikleri verilere göre, transesterifikasyon tepkimeleri karıştırma sıcaklığı, karıştırma süresi, karışım bileşimi, kullanılan polimerlerin viskoziteleri gibi birçok etkene bağlı olarak değiştiğini bulmuşlardır. Bununla birlikte, belirli bir transesterifikasyon seviyesinden sonra karışım özelliklerinin transesterifikasyonla değişmediğini ve özelliklerin sadece karışım kompozisyonuna bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir [24-27].

PET/PEN karışımlarının endüstriyel olarak kullanılabilir olması için, bu karışımların karışabilirliklerinin iyileştirilmesi veya düşen moleküler ağırlıklarının çeşitli işlemlerle arttırılması gerekmektedir. Karışabilirlik, polimer karışımlarının moleküler düzeyde karışmasını ifade eder. Ancak polimerlerin çoğu bu koşulu sağlamaz; çok az sayıda polimer çifti moleküler seviyede homojen olarak karışabilir. Polimerlerin karışabilirliği hakkındaki ilk sistematik tanımlamayı yapan P. J. Flory'ye göre, iki polimer birbirleriyle ancak etkileşimlerinin serbest karışma enerjisinin negatif olması koşulu ile uyumlu olabilir [28].

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

Bu denklikte,

ΔG: Karışımın Gibbs serbest enerji değişimi,

ΔH: Karışımın entalpi değişimi,

ΔS: Karışımın entropi değişimi,

T: Sıcaklık'tır.

Bu denklikteki karışma koşulunun ($\Delta G < 0$) sağlanması, ΔH'ın $T\Delta S$ değerinden küçük oluşuna veya değerinin olmayışına bağlıdır. Moleküllerin serbestlik derecesi azaldıkça düzenlilik azalır, ΔS pozitif olur. Ancak polimer karışımlarında entropi değişimlerinin oldukça düşük değerler alması sebebi ile $T\Delta S$ değerinin Gibbs serbest enerji değişimine katkısı oldukça düşük düzeydedir. Bu nedenle entalpideki değişim, karışabilirlik için önemli bir parametredir ve karışmanın ekzotermik olduğu karışımlar karışma koşulunu sağlarlar. Polar olmayan polimer sistemlerinde karışma, endotermik ($\Delta H > 0$) bir olaydır ve bu sistemlerde ΔH çok yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında negatif değer alabilir. Bununla birlikte, polimer karışımlarının karışabilirliği bileşenlerin kompozisyonuna, polaritelerinin ve moleküler yapılarının benzerliğine, gruplar veya segmentler arası etkileşimlere (hidrojen bağları, asit-baz, iyon-dipol… vs.) ve çözünürlük gibi

parametrelere de bağlıdır [29, 30]. Bu koşullara bağlı olarak, polar olmayan polimer karışımlarının normal sıcaklıklarda karışması da söz konusu olabilir.

Bununla birlikte, bir karışımın termodinamik olarak kararlı olabilmesi için aşağıdaki koşulu sağlaması gerekmektedir [31]:

$$(\partial^2 \Delta G / \partial \Phi^2)_{T,P} > 0$$

Bu denklemde P basıncı, Φ ise karışım kompozisyonunu (hacim fraksiyonu) ifade eder.

Tüm bu koşullar göz önüne alındığında, karışabilirliğin oldukça sınırlı bir aralıkta elde edilebileceği anlaşılmaktadır. Karışabilirliğin sağlanmadığı karışımlarda, makroskopik düzeyde faz ayrımları, arayüzeyde düşük yapışma ve kararsız morfolojiler gözlenir. Ancak moleküler düzeyde karışamayan bu karışımlar için uyumluluktan söz etmek mümkün olabilir. Uyumluluğun sağlandığı karışımlarda, makroskopik düzeyde faz ayrımları halen mevcuttur ancak bu karışımlarda fazlar birbiri içinde daha iyi dağılmış ve arayüzeydeki yapışma, fiziksel ve kimyasal özellikler nispeten iyileşmiştir.

Polimer karışımlarında karışabilirliğin incelenmesi için pek çok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden biri camsı geçiş sıcaklığının incelenmesidir. Polimer karışımları için tek bir camsı geçiş sıcaklığı karışabilirliği ifade eder. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) gibi yöntemler bu özelliği belirlemekte kullanılabilir. Bununla birlikte, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Kimyasal Analiz için Elektron Mikroskopu (ESCA), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ve Transmisyon Elektron Mikroskopu (TEM) gibi yöntemler ile karışımların morfolojisi incelenerek karışabilirlik değerlendirilebilir. Viskozimetrik ve spektroskopik yöntemler de karışabilirlik çalışmalarında kullanılabilecek alternatif yöntemlerdendir.

PET/PEN karışımları da polimerlerin çoğu gibi karıştırma esnasındaki pozitif serbest enerji değişimi (ΔG) nedeniyle termodinamik olarak karışamaz. Yeterli karışabilirlik sağlanamadığında PET/PEN karışımları genellikle süt beyazı-fildişi renkli opak malzemeler halinde elde edilirler. Bunun sebebi, dağıtılan fazın parçacık boyutunun gelen ışığı dağıtmaya yetecek kadar büyük olmasıdır. Ancak iki faz arasında yeterli

karışma sağlanarak partikül boyutu düşürülürse, şeffaf bir polimer elde edilebilir [15]. Yeterli karışabilirliğin sağlanamaması sebebi ile ara yüzeyde gerçekleşen kötü yapışma, düşük darbe dayanımı ve kopma uzaması gibi zayıf mekanik özelliklere neden olur. Bu sebeplerden dolayı, polimer karışımlarındaki uyumluluk kilit bir öneme sahiptir.

Polimer karışımlarının bileşenleri arasındaki uyumluluğun sağlanması için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu amaçla, polimer karışımlarına benzer kimyasal yapıdaki blok ya da rasgele kopolimerlerin kullanılması giderek daha önemli hale gelmektedir. Kopolimerler sistemde, yüzey enerjisini azaltarak uyumlaştırıcı ajanlar olarak hareket ederler. Bu kopolimerler karışıma eklenebilir veya polimerlerin fonksiyonel grupları arasındaki transesterifikasyon ile yerinde oluşturulabilir [32]. PET ve PEN'in eriyik olarak karıştırılmasına yönelik çalışmalara göre, sıcaklık ve süre eriyik faz içindeki tepkimeleri kontrol altına alan temel etkenlerdendir. Karışımda yeterince yüksek transesterifikasyon seviyesine ulaşabilmek için karıştırma işlemi ya nispeten yüksek sıcaklıklarda ya da daha uzun süreler ve orta sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Ancak bu koşullar, karışımlarda istenmeyen ısıl, hidrolitik ve oksidatif bozunmalara, bunun bir sonucu olarak da moleküler ağırlığının (MA) düşmesi ve karışım özelliklerinin kötüleşmesine neden olabilir [7-9, 15].

Bu sebeplerle, aynı uyumluluğun olumsuz etkiler olmadan elde edilebileceği daha iyi bir yönteme gereksinim duyulmaktadır.

1.4. Atık PET'in Geri Kazanımı

PET şişelerin geri dönüşüm çabaları ilk olarak atık yönetiminin iyileştirilmesi amacıyla gelişen çevresel baskının sonucunda 1977'de gerçekleşmiştir [33]. PET'in doğada bozunması çok yavaş gerçekleşir ve bilindiği kadarıyla PET'in büyük moleküllerini biyolojik olarak parçalayacak mikroorganizmalar bulunmamaktadır [34, 35]. Bunun gibi sebeplerden dolayı, PET'in geri dönüşümünün sağlanması, PET atıkların azaltılmasında en etkili yöntem olarak kabul görmüştür.

PET atıklar, süreç atıkları ve tüketici atıkları olmak üzere iki başlıkta sınıflandırılabilir. Süreç atıkları, malzemenin üretim aşamasında çapaklarının alınması veya üretim hatası

sonucu oluşurken, tüketici atıkları kullanım sonrası oluşur. Bu atıkların değerlendirilmesi dört başlıkta incelenmektedir:

Birincil geri kazanım: Kullanılmış polimerin toplanması, parçalanması, granül haline getirilmesi ve sonra da taze hammaddeye tekrar katılması en çok bilinen mekanik geri kazanım yöntemidir. Bu dönüşüm, PET atıkların taze hammaddeye polimerizasyonun başlangıç aşamasında ya da bis(2-hidroksietil) tereftalat aşamasında eklenmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Ancak yine de kirlilikten kaynaklanan bozunmalar sebebiyle istenilen özellikler elde edilememektedir. Bu yüzden, atığın son derece temiz olması gerekmektedir [36]. Süreç atıkları genelde bu yöntem ile değerlendirilmektedir.

İkincil geri kazanım: Birincil dönüşüme uygun olmayan atıkların, diğer polimerlerle karıştırıldığı ve sonunda daha ucuz, daha düşük kalitede ürünlerin elde edildiği mekanik geri kazanım yöntemidir. Ürünün mekanik özelliği, PET ve diğer polimerlerin birbiri içinde ne kadar homojen dağıldığına bağlıdır. Yöntemin eksikliği, homojenliği sağlamak üzere PET'in erime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında diğer polimerlerin bozunmasıdır.

Üçüncül geri kazanım: Atık polimerlerin hammadde monomerlerine veya ara ürünlerine ya da diğer polimerlerin üretiminde kullanılabilecek hammaddelere dönüştürüldüğü kimyasal geri kazanım yöntemidir. Bunun için atık PET'e piroliz işlemi uygulanabileceği gibi, alkoliz, hidroliz, glikoliz, metanoliz gibi kimyasal tepkimelerle depolimerizasyonu da gerçekleştirilebilir.

Dördüncül geri kazanım: PET atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan ısıdan faydalanıldığı bir enerji kazanım yöntemidir. PET'in yakıldığında yüksek kalori değerlerinin elde edilmesine rağmen çevreye zarar verdiği için tercih edilmemektedir. Yakma esnasında kırkın üzerinde kimyasal madde oluşabilmektedir; yanma gazlarının arıtıldıktan sonra atmosfere verilmesi için ise karmaşık ve kapsamlı arıtma işlemleri gerekmektedir [37].

1.4.1. Atık PET'in geri dönüşüm prosesleri

Atık PET, kimyasal veya mekanik olmak üzere iki ana işleme tabi tutulur.

1.4.1.1. Kimyasal geri dönüşüm

Üçüncül geri kazanım yöntemidir. Atık PET'in kimyasal geri dönüşümü (kemoliz), PET'in monomerlerine tam depolimerizasyonu veya oligomerlerine kısmi depolimerizasyonu ile elde edilir. Bu işlemin en büyük eksikliği ise yüksek maliyetli olmasıdır.

1.4.1.2. Mekanik geri dönüşüm

Mekanik geri dönüşüm süreci; kirleticilerin uzaklaştırılması, parçalama, yıkama, yoğunluktan yararlanarak ayırma, kurutma ve eriyik halde işleme basamaklarından oluşur.

Mekanik geri dönüşümde kirleticilerin uzaklaştırılması büyük önem taşır. Atık PET'te bulunan kirleticiler, yeniden işleme sırasındaki fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerdeki bozulmanın en önemli nedenidir. Atık PET, asit üreten kirleticiler, renk verici/değiştirici kirleticiler, asetaldehit, farklı plastikler ve metal parçalar gibi kirleticiler ile kirletilebilir. Yapıştırıcılardan gelen poli(vinil asetat)'ın bozunması ile oluşan asetik asit, abietik asit ve PVC kaynaklı olan hidroklorik asit, geri dönüşüm sürecini oldukça olumsuz yönde etkilerler. Daha önceki çalışmalarda asitlerin, zincir kesilmesi tepkimeleri için katalizör gibi davrandıkları, hidroklorik asidin çok küçük miktarlarının dahi bozunmada etkili olduğu ve renk değişimine neden olduğu bildirilmiştir. Özellikle atık PET'in yıkama aşamasından gelen su ise, hidrolize neden olmaktadır; ancak etkili bir kurutma ile uzaklaştırılması mümkündür. Renk verici/değiştirici kimyasallar, yapıştırıcılar, etiket kalıntıları, PVC kaynaklı olabilir. Sınıflandırma ve yıkama ile bu türdeki kirleticiler azaltabilir. Asetaldehit, PET ve atık PET üretiminde PET'in bozunma tepkimelerinin yan ürünü olarak oluşmaktadır. Ancak yüksek uçuculuğa sahip bir kimyasaldır, vakum altında işleme, kurutma yöntemleri veya Stabilizörler eklenerek oluşan aldehit miktarı azaltılabilir [38-41].

Kirleticilerin uzaklaştırılması için ilk aşama, atık PET'in PVC, polietilen gibi diğer plastik türlerinden, metal parçalar gibi farklı malzemelerden ayıklanmasıdır. Daha sonra atık PET malzeme rengine göre sınıflandırılır. Sınıflandırma işleminden sonra atık PET öğütülür ve yıkanır. Yıkama için iki yol vardır:

i. Birbirini izleyen iki adımda oluşan sulu yıkama: Önce %2 NaOH çözeltisi ile ve deterjanla 80 ^{o}C'de sıcak yıkama, sonrasında sadece su ile ile soğuk yıkama.
ii. Tetrakloroetilen (TCE) gibi çözücüler ile yıkama.

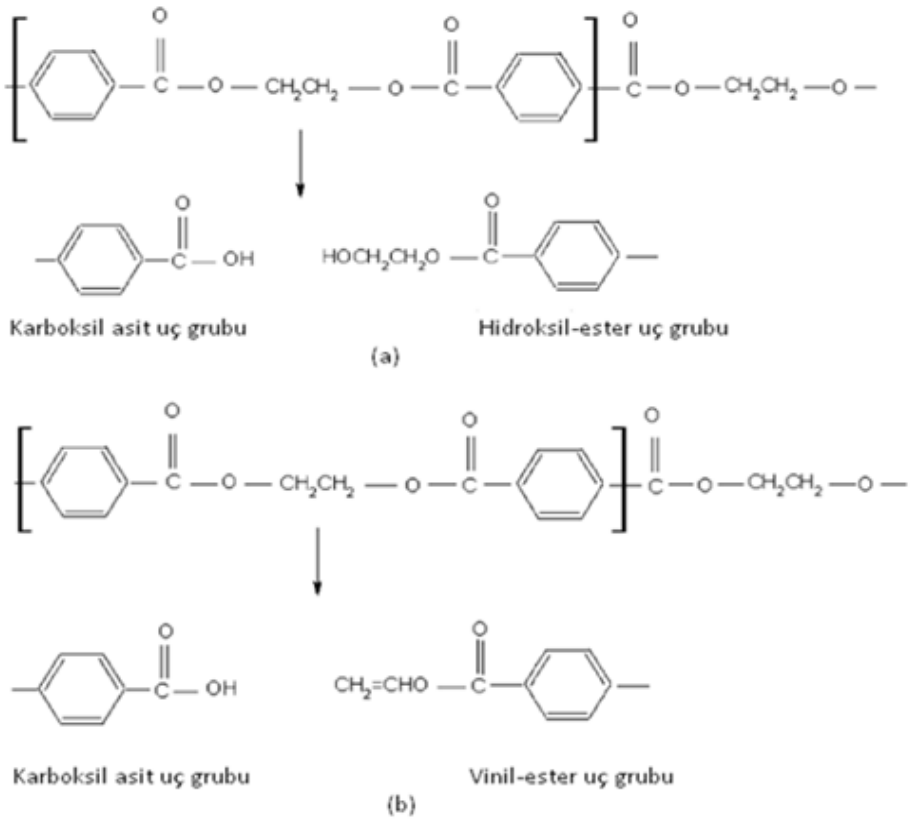
Bu aşamadan sonra, yıkamadan gelen su ve diğer uçucular kurutma işlemi ile uzaklaştırılmalıdır. Hidrolitik bozunmaya neden olan suyun uzaklaştırılması için, 140-170 ^{o}C ve 3-7 saat aralığında kurutma işlemi kullanılır [38, 41]. Atık PET çapakları, son olarak normal bir ekstrüzyon sisteminde işlenerek granüller halinde elde edilir. Diğer yöntemlere kıyasla basit, çevre dostu olan mekanik geri dönüşüm sürecinin bir diğer üstünlüğü ise, düşük yatırım gerektirmesidir. Ancak 280 ^{o}C civarında gerçekleşen ekstrüzyon sonunda, MA ve dolayısıyla [η] azalmaktadır [41].

1.5. İntrinsik Viskoziteyi Arttırmaya Yönelik Yöntemler

Atık PET'in eriyik işlemesi sırasında gerçekleşen ısıl ve hidrolitik bozunmalardan dolayı PET'in MA'sı ve dolayısı ile [η]'i düşer. Hidroliz tepkimeleri sonucu daha kısa PET zincirleri, asit ve hidroksil-ester uç grupları oluşur. PET ester bağlarının ısıl bozunması ise, kısa PET zincirleri, asit ve vinil-ester uç grupları ile sonuçlanır. Su ve PVC'nin varlığı zincir bölünmelerine yol açar [41]. Gerçekleşen ısıl ve hidrolitik bozunma tepkimeleri Şekil 1.4.'te verilmiştir.

Scheirs tarafından yapılan bir çalışmada, ısıl bozunmalar sonucu siklik ve doğrusal yapıdaki oligomerik bileşikler oluştuğu bildirilmektedir. Bu değer saf PET'te % 0,9 iken, atık PET'te % 1,8-3,0 arasında olmaktadır. Oluşan bu ürünler, bozunma tepkimeleri için katalizör gibi davranırlar [38]. Bazı bozunma ürünleri karboksil uçlu

ürünlerin oluşumuna yol açar, ortamdaki toplam karboksil içeriği artar ve bu da ısıl kararlılıkta bir düşüşe neden olur.



Şekil 1.4. PET'in a) hidrolitik bozunma b) Isıl bozunma tepkimeleri [18]

Atık PET'teki bu bozunmaların üstesinden gelmek birçok araştırmanın konusu olmuştur. MA'nın korunması veya iyileştirilmesi amacıyla farklı yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda yoğun kurutmalı ve vakumlu gaz arındırma işlemi yapan vakum sistemleri ile donatılan PET geri dönüşüm ünitelerinde, işleme sırasında var olan ve sonradan oluşan su buharı da dahil olmak üzere, tüm uçucu maddeler sürekli olarak uzaklaştırılarak daha yüksek intrinsik viskoziteli atık PET elde edilmektedir. Stabilizörlerin kullanımı ise, PVC safsızlığının etkisini düşürür ve ısıl kararlılığı da beraberinde getirir. PET işleme stabilizörlerinin çoğu, bütil kalay merkaptit, antimon merkaptit, kurşun ftalat gibi metal temellidir. Organik fosfatların eklenmesi, hidroperoksit gruplarını radikalik olmayan ürünlere ayrıştırarak PET'in kararlılığını sağlar. Stabilizörlerin eksikliği ise, fazladan

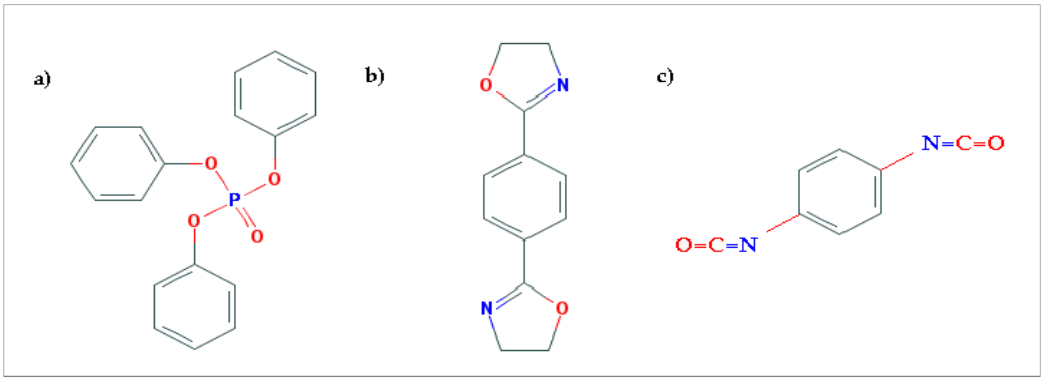
maliyetidir. Katı hal polimerizasyonu (Solid State Polymerization: SSP) da intrinsik viskoziteyi arttırmak amacıyla kullanılabilir. Bu yöntem, atık PET'in T_g'si ve T_m'i arasındaki bir sıcaklığa ısıtıldığı işlemdir. 200-240 ^oC arasında kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşir. Düşük sıcaklıkta çalışılması, bozunma etkilerini azaltarak MA'da artışa yol açar. Katı hal polimerizasyonu yan ürünleri, vakum veya inert gaz ortamında çalışılarak uzaklaştırılır. Ancak endüstriyel ölçekte uygulamak için bu yöntem çok yavaş ve pahalıdır [42].

İntrinsik viskoziteyi arttırmak için kullanılan bir diğer alternatif yöntem ise zincir uzatıcıların kullanılmasıdır. Bu çalışma için tercih edilmiş olan zincir uzatma yöntemi ve zincir uzatıcılar ayrı bir başlık altında incelenecektir [41].

1.5.1. Zincir uzatma tepkimeleri ve zincir uzatıcılar

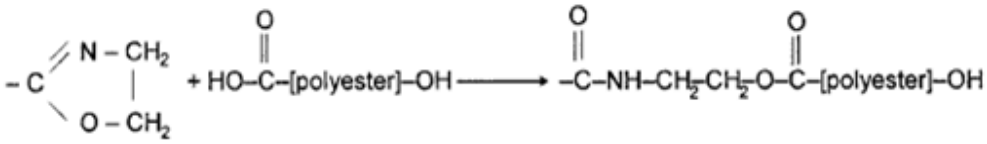
PET'in moleküler ağırlığının arttırılması için alternatif bir yöntem olan zincir uzatma metodu, katı hal polimerizasyonu (SSP) gibi tekniklere göre oldukça basit ve daha ucuzdur; ayrıca bu yöntem ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi işleme ekipmanlarında kolayca uygulanabilir. Zincir uzatma tekniği, basit ve büyük ölçekli üretimler için uygundur ve polimerler bu yolla yüksek verimle yeniden kazanılabilir. Bu amaçla kullanılan ve çok düşük miktarlarda yüksek hızlı tepkimeler veren, ısıl kararlılığa sahip, çift veya çok fonksiyonlu yapıdaki düşük moleküler ağırlıklı kimyasallar, zincir uzatıcılar olarak adlandırılır. Zincir uzatıcılar, poliesterlerin uç gruplarıyla doğrudan tepkimeye girerek, polimer zincirlerini birbirlerine bağlar ve polimerin moleküler ağırlığının artmasını sağlar [16, 43].

Çeşitli zincir uzatıcıların kullanımı ile PET zincirlerinin uzatılmasını konu alan ve zincir uzatıcıların verdikleri tepkimelerin etkili olduğunu bildiren birçok yayın bulunmaktadır. Ayrıca, PET zincirlerinin bu yöntemle uzatıldığı bazı endüstriyel uygulamalar da bulunmaktadır. Diepoksitler, diizosiyanatlar, karboimidler, bis-oksazolinler, dianhidritler ve bis-dihidrooksazinler bu amaçla kullanılan zincir uzatıcılardan bazılarıdır [43]. Bu çalışmada kullanılan zincir uzatıcıların moleküler yapıları Şekil 1.5.'te verilmiştir.



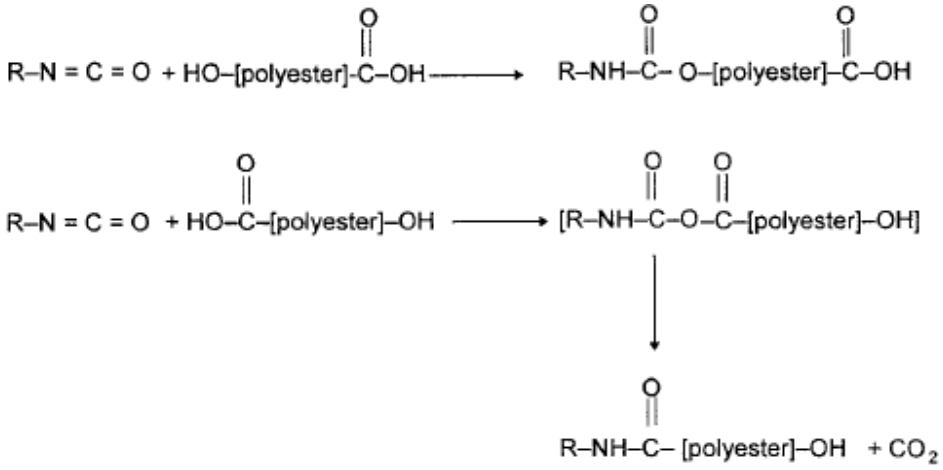
Şekil 1.5. Çalışmada kullanılan zincir uzatıcıların moleküler yapıları: a) Trifenil fosfat (TPP), b) 1,4-fenilen-bis-oksazolin (PBO), c) 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI).

Karboksil gruplarına karşı yüksek bir reaktiviteye sahip olan bis-oksazolinler, kararlı esteramid bağlarının oluşmasını sağlarlar [44]. Bis-oksazolinler ile PET arasında gerçekleşen tepkime Şekil 1.6'da verilmiştir.



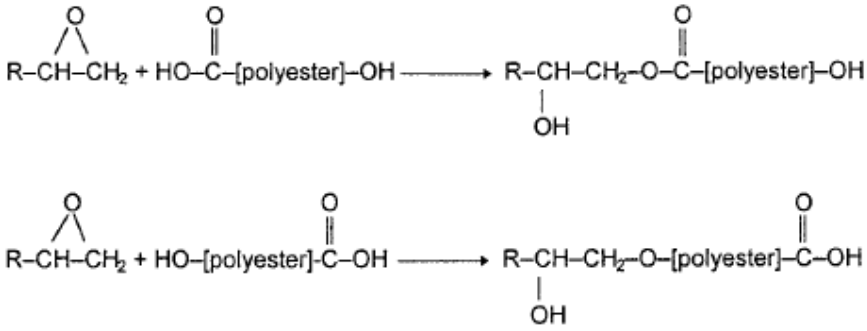
Şekil 1.6. Bis-oksazolinler ile PET arasındaki tepkime [44]

Diizosiyanatlar, PET'in hem hidroksil (tercih edilen), hem de karboksil uç grupları ile tepkime verirler (Şekil 1.7). Hidroksil uç grupları ile girilen tepkime sonunda, üretan grupları oluşur. 250-280 ^{o}C sıcaklık aralığında, oluşan üretan gruplarının ısıl kararlılığı ile ilgili sorunlar yaşanabilir. Karboksil uç grupları ile girilen tepkime sonunda ise, amid grupları oluşur. Diizosiyanatlar, aromatik veya alifatik yapıda bulunabilir. Aromatik diizosiyanatlar, alifatik olanlara kıyasla daha ucuz ve daha düşük ısıl kararlılığa sahiptirler [44].



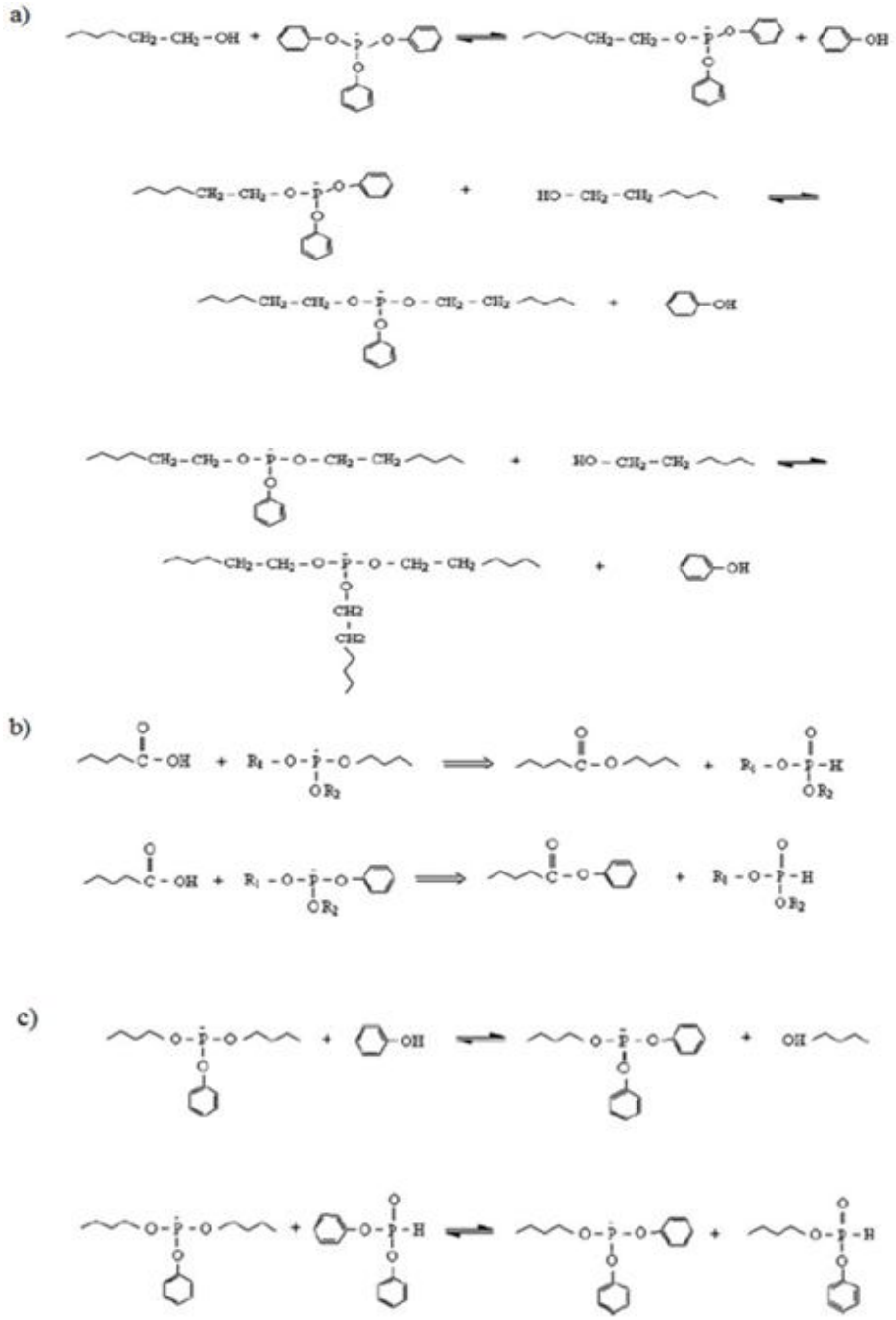
Şekil 1.7. Diizosiyanatlar ile PET arasındaki olası tepkimeler [44]

Diepoksiler, PET'in hem hidroksil (tercih edilen), hem de karboksil uç grupları ile tepkime vererek esterlerin oluşmasını sağlarlar [44]. Diepoksiler ile PET arasındaki olası tepkimeler Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Diepoksiler ile PET arasındaki olası tepkimeler [44]

Trifenil fosfat (TPP), daha önceki çalışmalarda PET, geri kazanılmış PET ve PET/PEN karışımlarının zincirlerinin uzatılmasında etkisi araştırılan bir diğer zincir uzatıcıdır [7, 43]. TPP'nin zincir uzatılmasında etkili olduğu ancak bir süre sonra ısıl bozunmaların gerçekleştiği ve yan ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir [7, 43]. Şekil 1.9'da PET ve TPP arasında gerçekleştiği düşünülen zincir uzatılması ve yan ürün oluşum tepkimeleri verilmiştir.

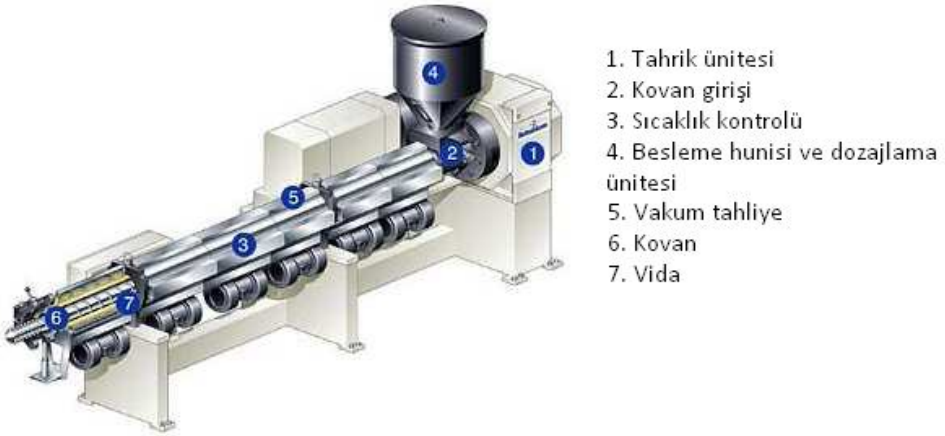


Şekil 1.9. Zincir uzatıcı TPP'nin PET sistemlerinde kullanılması durumunda gerçekleşen tepkimeler a) TPP ve hidroksil uç grupları arasında gerçekleşen MA'nın artmasını sağlayan tepkimeler b) TPP ve karboksil uç grupları arasında gerçekleşen MA'nın artmasını sağlayan tepkimeler c) Zincir uzatılması esnasında oluşan yan ürünler ve PET arasında gerçekleşen, MA'nın düşmesine neden olan bozunma tepkimeleri. [43]

1.6. Kullanılan PET/PEN Karışımları Üretim Yöntemleri

1.6.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, yeterli basınç ve sıcaklık altında akışkan hale getirilmiş polimerik malzemenin, ekstrüder adı verilen cihazlar ile basınç altında bir kalıptan (die), sürekli geçirilerek şekillendirilmesi işlemidir. Bu işleme yöntemi, genel olarak şekillendirme ve/veya eriyik harmanlama amacıyla kullanılmaktadır. Süreç esnasında uygulanacak basınç ve sıcaklık değerleri; kullanılacak kalıbın geometrisine ve malzemenin akış özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [45]. Şekil 1.10.'da tek vidalı bir ekstrüder ve kısımları gösterilmektedir.

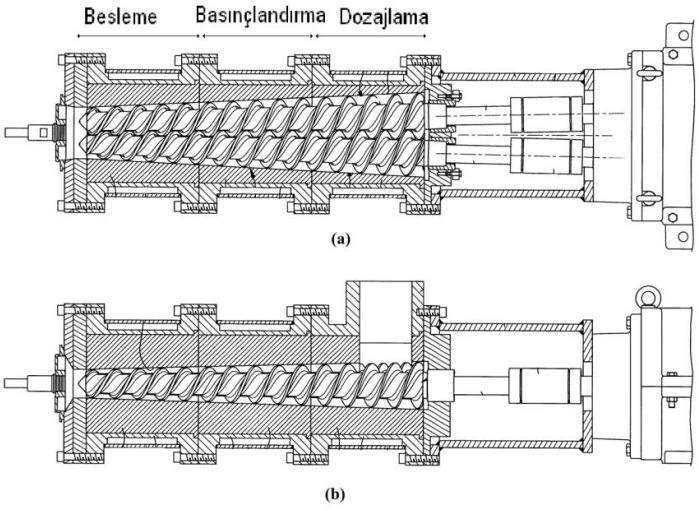


Şekil 1.10. Tek vidalı ekstrüder ve kısımları (Reifenhauser Extrusion)

Bir ekstrüder; kontrol paneli, besleme hunisi, vida, kovan ve kalıp olmak üzere beş ana kısımdan oluşur. Kontrol panelinden kovan sıcaklığı, vida hızı, besleme hızı ayarlanabilirken, ekstrüzyon sırasındaki kalıp basıncı, bölgesel sıcaklıklar ve ekstrüder vida tork değerleri kontrol edilebilir. Granül veya toz halindeki polimer malzeme besleme hunisine elle ya da otomatik doldurma sistemiyle beslenir. Besleme hunisinden kovan girişine geçen polimer, sonsuz vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kalıba doğru hareket ettirilir. Bu sırada kovan etrafındaki elektrikli ısıtıcılar ve polimerin viskoz akışı sırasında aldığı enerji, polimerin erimesini sağlar; böylece polimer malzemeye şekillendirilebilir bir form kazandırılır. Erimiş polimer, vida iletimi ile ekstrüder kalıbına belli basınç altında gelir ve kalıp geometrisinde dışarı çıkar. Kovan

içerisinde bulunan sonsuz vida, polimeri kovan girişinden kalıba doğru taşıyan elemandır. Kalıp çıkısındaki polimer, boyutlandırma elemanından geçirilerek soğutulup katılaştırılır [45, 46].

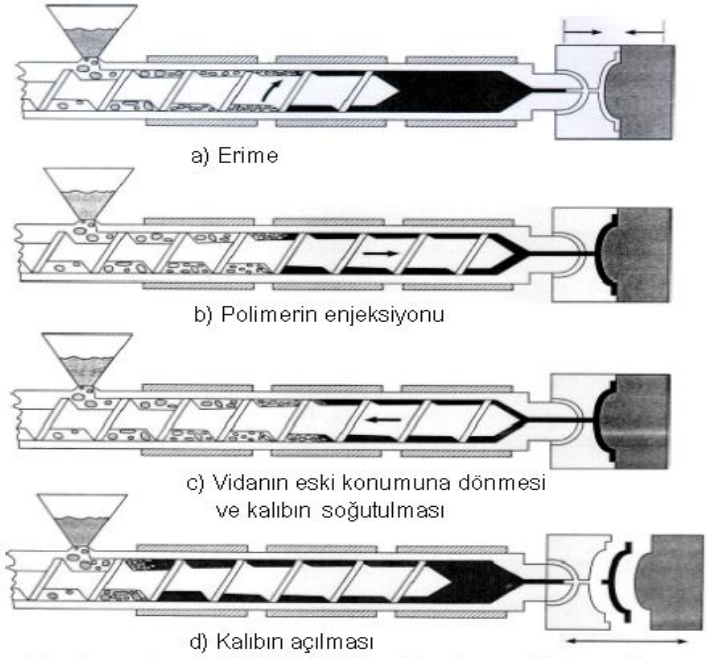
Polimeri kovan girişinden kalıba doğru taşıyan sonsuz vidaların şekilleri, kullanılan polimerlerin türüne veya uygulamaya göre farklılık gösterir. Şekil 1.11.'de çift ve tek vidalı ekstrüderler şematik olarak gösterilmiştir. Normal ekstrüder vidalarında genelde besleme bölgesi, basınçlandırma ve dozajlama bölgesi olmak üzere üç bölge bulunur ve polimer vidanın her bölgesinde farklı işlemlerle karşılaşır. Besleme bölgesi, granüllerin ön ısıtıldığı ve taşındığı kısımdır. Bu bölgede vidanın diş yüksekliği en büyüktür ve polimer besleme bölgesi boyunca granül ya da toz halini korur. Basınçlandırma bölgesi ise polimerin eriyik haline geldiği kısımdır. Basınçlandırma bölgesi boyunca diş yüksekliği dereceli artar ve daha sonra diş yüksekliğinin en küçük, basıncın en yüksek olduğu dozajlama bölgesine geçilir. Dozajlama ünitesi tarafından sağlanan basınç kuvveti sayesinde, erimiş polimerin kalıba doğru geçişi sağlanır.



Şekil 1.11. Ekstruder çeşitleri (a) Çift vidalı ekstruder, (b) Tek vidalı ekstruder [47]

1.6.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, termoplastik malzemelerin sıcaklıkla yumuşayıp soğutulduklarında sertleşmesi yeteneklerini temel alan, termoplastiklerin, bazı elastomer malzemelerin ve makine donanımlarında değişiklikler yapılmak kaydı ile bazı termoset malzemelerin yüksek basınç altında bir kalıp yardımıyla şekillendirilmesi işlemidir [48]. Bu yöntem ile karmaşık geometrideki parçalar üretilebilir.



Şekil 1.12. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesi ve kalıbın soğutulması (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesi

Enjeksiyonlu kalıplamanın işlem basamakları Şekil 1.12.'de verilmiştir. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinde, granül ya da toz halindeki polimer malzeme, ekstrüderdeki gibi bir kovan içerisinde sürekli dönen ve ileri geri hareket edebilen bir vida yardımıyla kalıbın bulunduğu yöne doğru taşınır ve eriyinceye kadar ısıtılır. Eşit derecede dağıtılan ısı ve viskoz akışın etkisiyle oluşan eriyik, istenilen geometriye uygun bir kalıba basınç altında

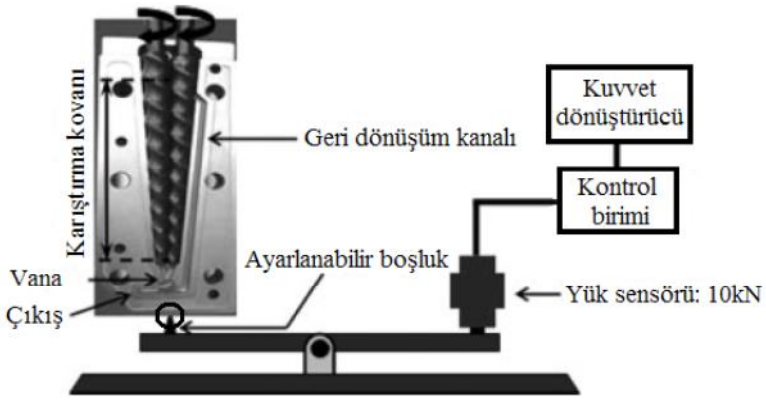
enjekte edilir, kalıba soğutma işlemi uygulanır ve malzeme katılaşıncaya kadar beklenir. Son olarak kalıp açılır ve ürün çıkartılır [49].

1.7. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon teknikleri hakkında teorik bilgiler verilmektedir.

1.7.1. Dikey kuvvet ölçümü

Reaktif harmanlama sürecinde eriyik reolojisinin anlık olarak incelenmesi amacıyla, dikey kuvvet verilerinden yararlanılmıştır (Şekil 1.13). Eriyiğin dikey vidalar ile geri döngü kanalına itilmesi sırasında vidaların kovana uyguladığı kuvvet, ekstrüderde bulunan yük hücresi yardımıyla ölçülebilmektedir. Söz konusu kuvvet, beslenen malzeme miktarı, kovan sıcaklığı, vida hızı ve malzeme viskozitesi ile değişmektedir; ancak malzeme miktarı, sıcaklık ve vida hızı sabit tutulduğunda, dikey kuvvet değerleri malzemenin viskozitesi ile orantılıdır [50]. Dolayısıyla karıştırma süresi boyunca sabit sıcaklık ve vida hızında ölçülen dikey kuvvet, eşit miktarda üretilen malzemelerin eriyik viskozitelerinin karşılaştırılması için bir gösterge niteliğindedir.

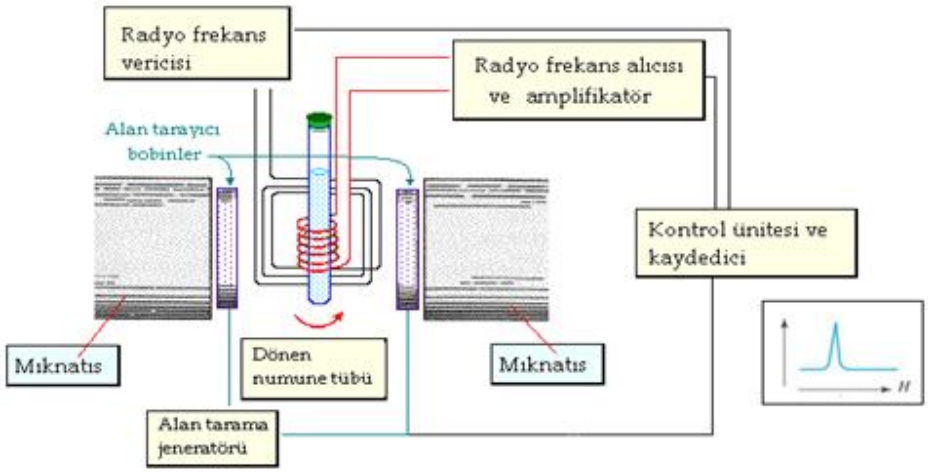


Şekil 1.13. Dikey kuvvet değerlerinin ölçülmesi [50]

1.7.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (H^1-NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, kabaca 4-900 MHz aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına

dayanır. UV, görünür bölge ve IR ışınların absorpsiyonunda atomların dış kabuk elektronları söz konusu iken, NMR'da atomların çekirdekleri devreye girer.



Şekil 1.14. NMR spektroskopi şeması

NMR spektroskopisi, kimyasal yapıların aydınlanması ve absorplayıcı türlerin kantitatif tayinleri için kullanılan güçlü tekniklerden biridir. IR spektrumları gibi, sadece NMR spektrumları da tek başına bir bileşiğin tam olarak teşhisi için çoğu zaman yetersizdir. Fakat başka deneysel verilerle birlikte NMR, saf bileşiklerin ve çok bileşenli karışımların karakterize edilmesinde vazgeçilmez bir araçtır. NMR'da, pik alanları bu pikle ilgili çekirdeklerin sayısı ile orantılıdır. Buna dayanarak, bir karışım içinde tayini istenen bileşiğin, başka bileşiklerin pikleri ile karışmayan bir piki varsa, bu bileşiğin derişiminin doğrudan tayini için bu pikin alanı kullanılabilir [51].

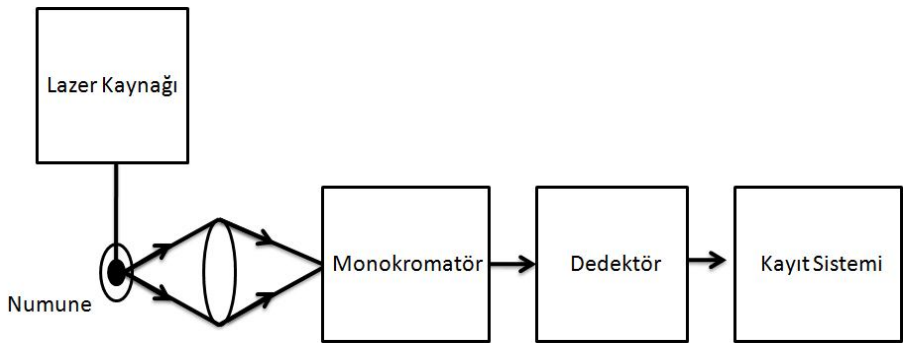
NMR spektrometreleri genel olarak, kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, çok kararlı bir radyo frekans vericisi, radyo frekans alıcısı, kaydedici olmak üzere dört ana bölümden oluşur. Şekil 1.14.'teki gibi iki mıknatısın arasına yerleştirilen numune, daha iyi bir homojen alan elde edebilmek için döndürülür. Manyetik alanda protonlar farklı enerji seviyelerine dağılırlar. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilir. Değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorplanır. Böylece kaybolan enerji

radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafından sinyal olarak kaydedilir [52].

1.7.3. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzeme içindeki fonksiyonel grup türlerinin tanımlanmasında kullanılan spektrofotometrik bir analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra belli atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen örnek spektrumu referans spektrumu ile karşılaştırılarak bileşenler tanımlanır [53].

Moleküler maddeler için kızılötesi absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklanmaktadır [51]. Bir malzemenin kızılötesi spektrumu, numune içinden kızılötesi ışını geçirilerek belirli bir aralıkta her frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenerek oluşturulabilmektedir. FTIR cihazında örnek ve referans malzeme üzerine düşen ışın yoğunlukları dedektör tarafından işlendikten sonra çıkış verisi transmitans ya da absorbans olarak elde edilir (Şekil 1.15.). FTIR analizi ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; yapılardaki fonksiyonel gruplar, iki yapının benzerlikleri ve yapının aromatik ya da alifatik olduğu belirlenebilir [54].

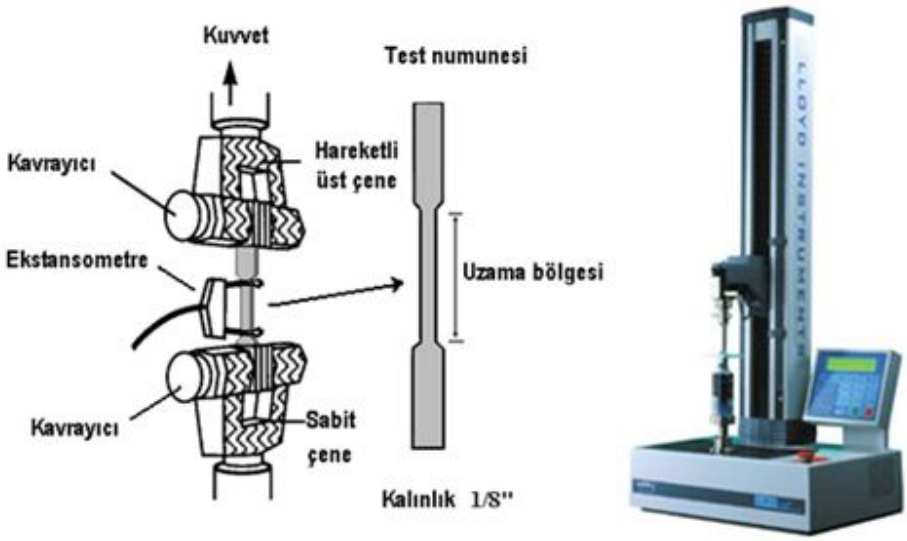


Şekil 1.15. FTIR cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi [53]

İnterferometrik cihazlar, titreşim ve dönme bantlarının olağan dışı yerlerde görünmeleri sonucu, karmaşık spektrumlar veren gaz karışımları ile ilgili çok yüksek ayırma gücü gerektiren çalışmalar; yüksek absorbanslı numunelerin incelenmesinde; zayıf absorpsiyon bantlı çalışmalar; kinetik çalışmalar veya kromatografik analizlerde kolondan çıkan maddelerin belirlenmesi gibi hızlı tarama gerektiren çalışmalar; çok küçük numunelerden kızılötesi verilerinin toplanması; yansıma spektrumlarının elde edilmesi; kızılötesi emisyon çalışmaları gibi kimyasal alanlarda çok iyi performans gösterirler [51].

1.7.4. Çekme testi

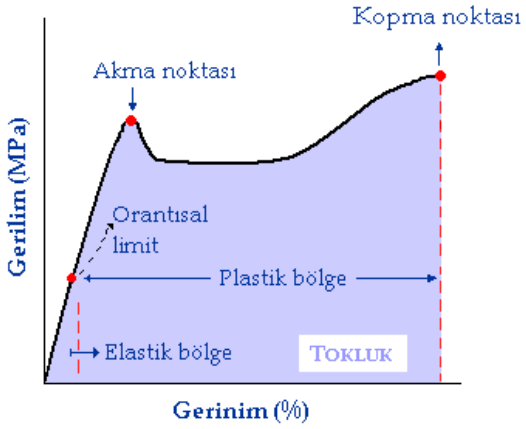
Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir test yöntemidir. Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstansometreden oluşmaktadır. Bununla birlikte, her iki çenenin hareketli olduğu test cihazları da bulunmaktadır. Şekil 1.16.'da tipik bir çekme test cihazı ve bölümleri gösterilmektedir.



Şekil 1.16. Tipik bir çekme test cihazı ve bölümleri (Lloyd Instruments)

Çekme testi esnasında, belirli standartlara göre hazırlanmış papyon örneklere (dogbone) sabit hızla çekme deformasyonu uygulanmaktadır ve malzemenin deformasyona karşı gösterdiği gerilme, uzamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Malzemeye orantısal

limitin altındaki değerlerde kuvvet uygulanması durumunda, uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönebilmektedir (Şekil 1.17.). Orantısal limitin altındaki bu uzamaya elastik deformasyon denmektedir. Uygulanan kuvvet orantısal limitten daha yüksek bir değere ulaştığında ise, plastik deformasyon (kalıcı deformasyon) meydana gelmektedir ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk boyuna geri dönememektedir [55, 56].



Şekil 1.17. Gerilim-Gerinim eğrisi

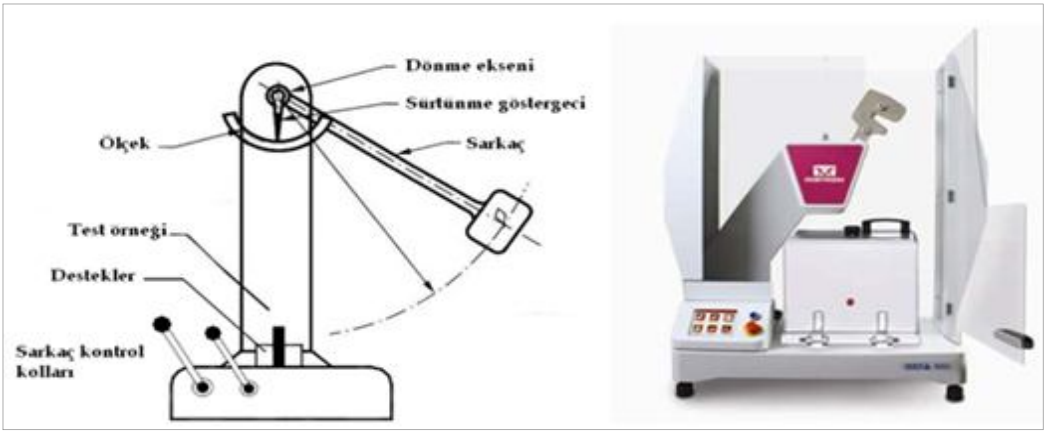
Şekil 1.17'de polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-gerinim eğrisi gösterilmektedir. Birim alana uygulanan kuvvet, gerilmedir. Çekme sırasında malzemeye uygulanan kuvvetin, malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranlanmasıyla hesaplanmaktadır. Gerinim ise malzemenin başlangıç (ilk) uzunluğu ile kopma anındaki (son) uzunluk farkının ilk boya oranlanmasıyla hesaplanmaktadır. Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden yola çıkılarak elde edilen değere elastisite modülü (Young's modülü) denmektedir. Çekme testi esnasında akma, çekme ve kopma olmak üzere üç farklı gerilme tipi görülmektedir. Akma gerilmesi, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin başladığı ve kalıcı uzamanın etkili olduğu gerilmedir. Çekme gerilmesi, malzemeye uygulanan en yüksek gerilmedir. En yüksek plastik sekil değişiminin olduğu, kopmanın gerçekleştiği anda ölçülen gerilime kopma gerilmesi, elde edilen uzama miktarına ise kopma uzaması denilmektedir. Elde edilen eğrinin altında kalan alan ise malzemenin tokluğunu ifade etmektedir [55, 56].

1.7.5. Darbe testi

Darbe testi, malzemenin dinamik yüklere karşı gösterdiği kırılma enerjisinin ölçülmesi için kullanılan bir testtir. Bir yapıya veya elemana uygulanan dış yük, tabii titreşim periyodunun üçte birinden daha kısa zamanda uygulanırsa, bu yüklemeye darbe denir. Cisimlerin darbeye dayanıklılığı malzemenin atom bağları (kohezyon dayanımı) ile yakından ilişkilidir. Hacim, elastikiyet modülü, kuvvetlerin dağılımı ve akma dayanımı bir malzemenin darbe gücünü etkiler. Bir malzemenin yüksek bir darbe dayanımına sahip olabilmesi için, gerilmeler nesne boyunca eşit bir şekilde dağıtılmalıdır. Ayrıca malzeme yüksek bir akma dayanımına, düşük bir elastisite modülüne ve büyük bir hacme sahip olmalıdır.

Plastik sektöründe ani darbelere karşı gösterilen darbe dayanımının ölçülmesi amacıyla, yaygın olarak sarkaçlı darbe testi yöntemleri kullanılmaktadır. Sarkaçlı darbe testi yöntemleri de kendi aralarında Izod darbe testi ve Charpy darbe testi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 1.18'de tipik bir darbe testi cihazı ve bölümleri gösterilmektedir. Bu iki teknikte de test cihazının çalışma prensibi aynı olup, aralarındaki tek fark örneğin yerleştirilme şeklidir. Charpy deney numunesi darbe deney cihazına yatay olarak yerleştirilirken, Izod deney numunesi dikey olarak yerleştirilir. Bununla birlikte her iki test için de numuneler çentikli veya çentiksiz olarak hazırlanabilirler [57].

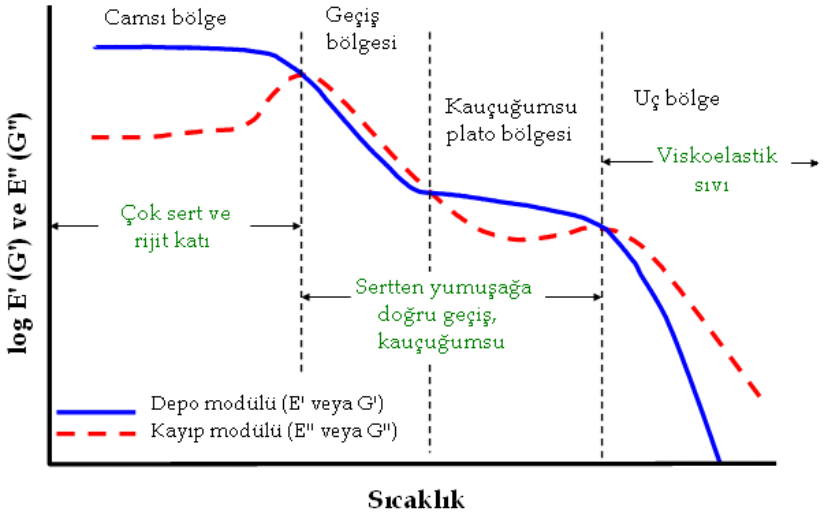
Sarkaçlı darbe testi yöntemlerinde, ucunda farklı büyüklüklerde ağırlık bulunabilen bir çekiç, standartlaştırılmış belirli bir yükseklikten serbest bırakılarak test edilecek numuneye çarptırılır ve numunenin kırılması sağlanır. Numunenin kırılması için harcanan enerji, yani numunenin darbe dayanımı değeri, darbeyi sağlayacak çekicin ilk enerjisi ile darbe sonrası yeni enerjisi arasındaki farktan yararlanarak hesaplanmaktadır [53].



Şekil 1.18. Tipik bir Izod darbe testi cihazı (Instron Ceast 9050 Cihazı)

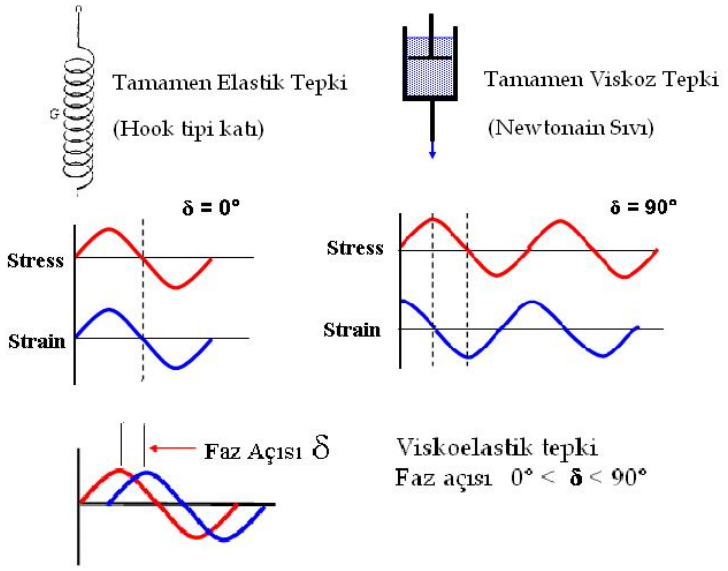
1.7.6. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz, termal ve reolojik analiz yöntemlerinin bir birleşimidir. DMA yöntemi moleküllerin hareketlerinden kaynaklanan hal değişimlerini belirlemek için kullanılır. DMA'da malzemeye uygulanan deformasyon; sinüsoidal, sabit veya basamaklı artış gösteren ya da artmaksızın sabit kalan bir yüklemeyle gerçekleştirilebilir. DMA ile modül, sertlik ve sönümleme özelikleri gibi mekanik özellikler ölçülebildiği gibi, camsı geçiş sıcaklığı ve diğer geçişler, kristallik ve çapraz bağ etkileri gibi ısıl özellikler de ölçülebilmektedir [56, 58].



Şekil 1.19. Tipik amorf bir polimer için viskoelastik spektrum

Viskoelastik malzemeler olan polimerler için Şekil 1.19.'da görüldüğü gibi elastik, viskoz ve viskoelastik davranış olmak üzere geniş bir mekanik davranış aralığı bulunmaktadır. Malzemeye uygulanan dış kuvvet kaldırıldığı zaman, ilk konumuna geri dönebilen malzemeler elastik malzemeler olarak adlandırılırlar. Elastik davranış zamandan bağımsızdır. Malzemeye dış kuvvet uygulandığında gecikmeli olarak şekil değiştiren bir malzeme ise, viskoz bir malzemedir ve viskoz davranış zamana bağlıdır. Viskoelastisite ise, cisimlerin ortak elastik ve viskoz davranışıdır ve iki etkinin toplamı olarak zamana bağlıdır. Elastik ve viskoz davranışlarda, malzemede oluşan son şekil değiştirmeler yükleme hızından bağımsız iken, viskoelastik bir malzemede yavaş yükleme sonucu oluşan şekil değiştirme, hızlı yükleme sonucu oluşandan şekil değiştirmeden daha büyüktür. Polimerlerin mekanik özellikleri, polimerin kullanım alanını doğrudan etkileyeceğinden, mekanik davranışın nasıl değiştiğinin bilinmesi önemlidir. Polimerlerin viskoelastik davranışını anlamak için kullanılan yöntemlerden biri olan dinamik mekanik analiz tekniği, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak gerçekleştirilir.



Şekil 1.20. Uygulanan deformasyona karşı verilen elastik, viskoz ve viskoelastik tepki

DMA'da malzemeye sinüsoidal bir deformasyon uygulanır ve malzemenin verdiği tepki ölçülür. Deformasyon ve verilen tepki arasındaki faz açısı ya da faz kayması, δ belirlenir. Malzemenin elastik veya viskoz özelliği, faz açısını da belirler. Hook tipi katılarda faz açısı sıfırken, Newtonian sıvılarda bu değer 90 derecedir. Kısa sürelerde, yani yüksek frekansta, yapılan yüklemeye verilen tepki Hook tipi katılardakine benzerken; uzun sürelerde, yani düşük frekansta, yapılan yüklemeye verilen tepkiyse Newtonian sıvılardaki gibi viskoz tepkidir (Şekil 1.20).

Aşağıda DMA'daki viskoelastik parametrelerin tanımları verilmiştir:

Kompleks Modül (E^*): Malzemenin deformasyona karşı gösterdiği toplam direnç;

$$E^* = E' + jE'' \tag{1.1}$$

Burada, $j = \sqrt{-1}$,'dir. Kompleks modül, $E^* = E' (1 + j\eta)$ şeklinde de ifade edilebilir. Denkemdeki η , "kayıp faktör" olarak bilinir ve aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir:

$$\eta = \frac{E''}{E} = \tan \delta \tag{1.2}$$

Elastik (depo) Modül (E'): Malzemenin elastisitesinin ölçüsüdür. Malzemenin enerji depolama yetisi olarak da tanımlanabilir ve aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir:

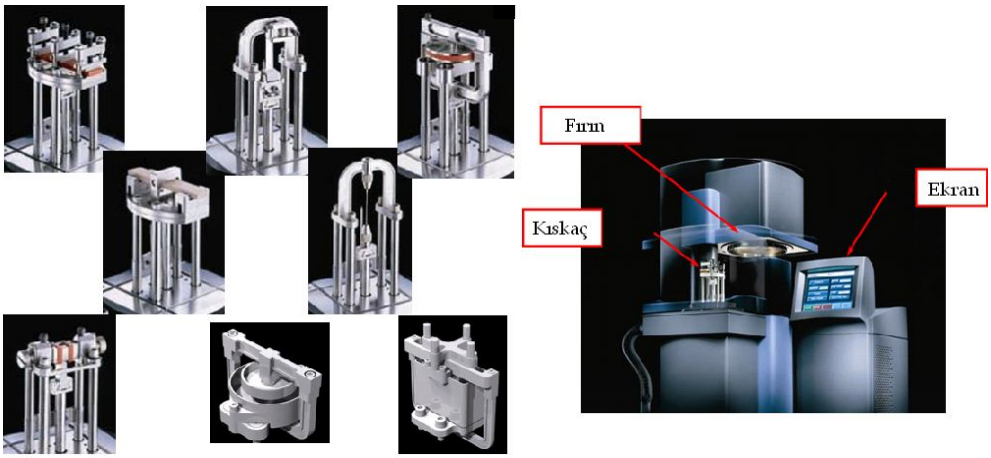
$$E' = (\text{Gerilme / Gerinim}) \cos\delta \tag{1.3}$$

Viskoz (kayıp) Modül: Malzemenin enerjiyi dağıtma yetisidir. Aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir:

$$E'' = (\text{Gerilme / Gerinim}) \sin\delta \tag{1.4}$$

Tan Delta: Malzemenin sönümlemesinin (titreşim, ses…vs. gibi) ölçüsüdür ve aşağıdaki denklikteki gibi ifade edilir:

$$\text{Tan } \delta = E''/E' \tag{1.5}$$



Şekil 1.21. Tipik bir DMA cihazı ve yapılacak analize ve numune özelliklerine göre değişebilen farklı kıskaç türleri (TA Instruments, DMA Q800)

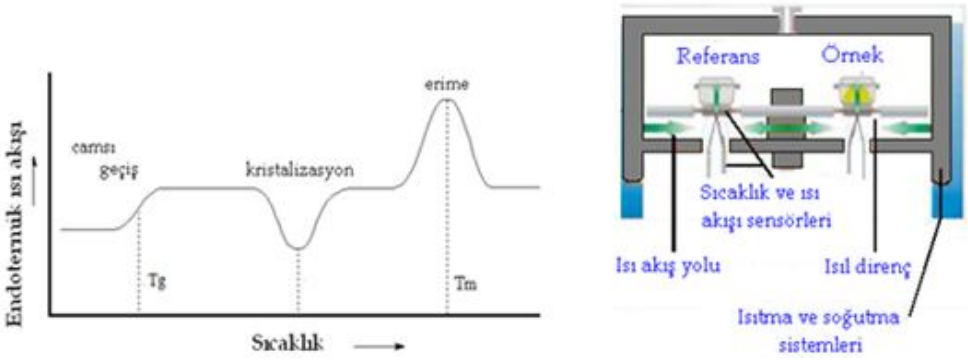
DMA ile sıcaklık ve frekans taraması farklı kıskaç modellerinde ve farklı programlarda yapılabilir (Şekil 1.21). Kürleşme çalışmalarında ve ısıl bozunmaya karşı ısıl kararlılık belirlemede kullanılan dinamik zaman taramasında malzemenin tepkisi sabit bir frekans, genlik ve sıcaklıkta ölçülür. Yüksek ve düşük oranlardaki modül özelliklerinin belirlenmesinde, polimerlerin erime sürecinde kullanılan frekans taramasında malzemenin tepkisi sabit bir sıcaklık ve genlikte, artan frekansa bağlı olarak ölçülür. Dinamik sıcaklık testinde sabit bir frekans ve genlikte sıcaklık doğrusal olarak artırılırken, basamaklı sıcaklık-frekans aralığı taramasında, sıcaklık basamaklı olarak arttılırak sabit bir genlik ve bir frekans aralığında çalışılır.

1.7.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), termal geçişler, ısı kapasitesi, tepkime ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir termal analiz tekniğidir.

Şekil 1.22'de görüldüğü gibi, DSC'de referans ve örneğin yerleştirildiği iki hazne vardır. Referans haznesine genellikle boş kap, örnek haznesine ise örneğin içine yerleştirildiği örnek kabı yerleştirilir. Ardından iki hazne de istenilen sıcaklığa ısıtılır veya soğutulur. Bu yöntemde, numune ile referansın sıcaklığı eşit tutulmaya çalışılır; örnek ile referans

arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe aktarılan enerji miktarı saptanır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yapılan ısıl analiz sonucunda; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Tm), kristallenme sıcaklığı (Tc), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı (%Xc), saflık ve kürlenme sıcaklığı gibi özellikleri hesaplanabilir [59, 60].



Şekil 1.22. DSC analizine ait genel bir termogram ve tipik bir DSC cihazının şematik gösterimi [59]

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. PET ve Atık PET'in Zincir Uzatıcılar ile Tepkimeleri

PET ve atık PET'in zincir uzatılması tepkimeleri için kullanılan çeşitli zincir uzatıcılar mevcuttur. Atık PET'in zincir uzatımı, çift veya çok fonksiyonlu bir zincir uzatıcının eriyik işleme boyunca, PET'in uç gruplarındaki karboksil ve hidroksil uç gruplarıyla tepkimeye girerek zincir kesilmesi tepkimeleri sonunda oluşan kısa PET zincirlerine yeniden katıldığı işlemdir. Reaktif ekstrüzyon ile zincir uzatılması işlemi katı hal polimerizasyonundan daha ucuzdur ve mevcut normal ekstrüzyon sistemine uygulanması daha kolaydır. Ortama eklenen zincir uzatıcılar yan ürün oluşturmazlar ve daha çok tercih edilirler. Matsumura ve Inata daha çok saf PET'in zincir uzatımı üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda, çift veya çok fonksiyonlu zincir uzatıcıların yan ürün vermeden yüksek oranda tepkimeye girdiklerini ve etkili olduklarını belirtmişlerdir. Buna göre diepoksitler, bis-2-oksazolinler ve bis-5,6-dihidro-4*h*-1,3-oksazin gibi zincir uzatıcılar PET'in doğrusal zincir uzatımı tepkimeleri için etkilidirler [41, 61].

Inata ve Matsumura'nın belirttiğine göre, reaktif ekstrüzyon sistemindeki bir zincir uzatıcı ve PET zincirlerinin verebilecegi üç olası durum vardır [61]:

I. Bir zincir uzatıcının bir PET zinciri ile tepkime verdiği bloklaşma tepkimesi
II. Bir zincir uzatıcının iki PET zincirine katıldığı bir bağlanma tepkimesi. Zincir uzatılması için bu olasılığın gerçekleşmesi gereklidir.
III. Zincir uzatıcı molekülün tepkime vermemesi

Tepkime koşulları ve zincir uzatıcı miktarına bağlı olan bloklaşma tepkimesi, bağlama tepkimesi için bir ön adımdır. Bu üç olasılık, yalnızca çift fonksiyonlu zincir uzatıcılar için geçerlidir. Çok fonksiyonlular için ise kontrollü olarak gerçekleşebilir. Aksi halde dallanma ya da çapraz bağlanma tepkimeleri kaçınılmazdır. Zincir uzatımı

tepkimelerinde önemli diğer bir faktör ise uç grupların miktarıdır. Hidroksil ve karboksil uç gruplarının miktarı, MA'nın artmasında/azalmasında önemli bir rol oynar. Uç karboksil grupları, ısıl bozunmanın temel ürünlerindendir; buna göre karboksil içeriğinin artışı, ısıl bozunmanın ve dolayısıyla MA'daki düşüşün bir göstergesi olabilir. Hidroksil içeriğinin artışı ise zincir uzatımındaki artış ile ilişkilendirilmiştir. PET zincir uzatımının esas amacı doğrusal bağlanma elde etmektir. Ancak, çapraz bağlanma ile doğrusal dallanma çoğu kez kaçınılmazdır ve en aza indirgenmeye çalışılmalıdır. Çapraz bağlanma tepkimelerinin peroksi radikallerin oluşumu ile başlatıldığı ileri sürülmüştür; kararsız hidroksiperoksiler ve serbest radikaller, polimer zincirinden hidrojen kopması ile oluşur [62]. Süreç, iki radikalin MA'nın artmasına yol açarak birleşmesi ile sona erer. Inata ve ark. çapraz bağlanmanın ısıl kararlığı arttırdığını belirtmişlerdir. Ancak, atık PET'in zincir uzatımında yoğun çapraz bağlanmadan kaçınılması çok önemlidir. Çünkü yoğun çapraz bağlanma, malzemenin mekanik özelliklerini ve ısıl kararlılığını olumsuz yönde etkileyerek jel oluşumuna sebep olmaktadır [41, 62].

Zincir uzatıcılar, tepkimeye girdikleri PET uç gruplarına göre sınıflandırılabilirler. Karboksil uç grupları ile tepkimeye giren zincir uzatıcılar oldukça etkilidirler. Zincir uzatımına ek olarak karboksil içeriğini düşürür; böylece hidrolitik ve ısıl kararlılığı sağlayarak MA'nın korunmasını sağlarlar. Karboksil uç gruplarıyla tepkime veren uzatıcılara örnek olarak 2,2-bis(2-oksazolin), 2,2-bis(5,6-dihidro-4*h*-1,3- oksazolin), *N,N'*-hekzametilen-bis(2-karbonil 1,2-oksazolin) verilebilir. Bir diğer tip zincir uzatıcı ise hidroksil uçları ile tepkime veren zincir uzatıcılardır. Bunlar eriyik polikondenzasyonu ile elde edilen düşük MA'lı PET'lerde başarılıdırlar; çünkü hidroksil içeriği karboksil uç grupları üzerinde baskındır. Hidroksile karşı reaktif olan zincir uzatıcılar intrinsik viskoziteyi hızlı bir şekilde arttırırlar. Buna örnek olarak 2,2'-bis (3,1-benzoksanin-4-on) verilebilir [39].

Yapılan çalışmalarda zincir uzatıcıların dezavantajlarına da değinilmiştir. Cardi ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, bis(2-oksazolin) (BO) zincir uzatıcısı kullanıldığında oksazolinik halkanın asidik bileşiklere olan ilgisi sebebiyle, yan tepkimeler de gerçekleşebildiği belirtilmiştir [39]. Torres ve ark. belirttiğine göre diizosiyanatlar,

bis-oksazolin veya diepoksitlerden daha etkilidir; ancak diizosiyanatların kullanımı renk değişimine neden olmaktadır. Bisepoksilerin, bis(siklik karboksilik anhidrit) ve diizosiyanatların kullanımı ile dallanma ve/veya daha düşük ısıl kararlılık oluşumunda kaçınılmaz bir artış gözlenmektedir. Çapraz bağlanma ve dallanma, MA'yı arttırmada faydalı olabilir ancak belli bir değerden sonra istenmeyen jel oluşumu gerçekleşir [44, 63].

Piromelitik dianhidrit (PMDA) kararlı, yan tepkimeler vermeyen, tetrafonksiyonel, ekonomik ve ticari olarak elde edilebilen, etkili bir zincir uzatıcı ya da dallanma ajanı olarak bildirilmiştir. Khemani'nin çalışmalarına göre, ağırlıkça % 0,2-0,3 PMDA zincir uzatıcısının kullanımı ile eriyik dayanımında ciddi bir artış gözlenmiştir. Khemani, PMDA ve PET'in uç gruplarının tepkimesi için bir mekanizma önermiştir. Buna göre PMDA'nın, PET hidroksil grupları ile doğrudan tepkimesinin sonucu olarak glikol transferi ve transesterifikasyon tepkimesi gerçekleşir. Khemani aynı zamanda PMDA ve PET arasında bir dallanma tepkimesi şeması da önermiştir. Bu tepkimeler, dallanma ve çapraz bağlanma ile sonuçlanan esterifikasyon ve transesterifikasyon tepkimeleri şeklinde de ilerleyebilir [39]. Carr. ve ark. poliester karışımlarının eriyik karıştırılması boyunca gerçekleşen transesterifikasyon tepkimelerinin dallanmaya, sonraki aşamada çapraz bağlanmaya yol açabileceklerini bildirmişlerdir. Diepoksilerin varlığında gerçekleşen karboksil uç gruplarının esterifikasyonu ve hidroksil uç gruplarının eterifikasyonu, sonraki aşamalarda karboksil ya da epoksi grupları ile tepkimeye girerek dallanma ve çapraz bağlanma oluşumunu arttıran ikincil hidroksillerin oluşumu ile sonuçlanır [39].

Saf PET ve geri kazanılmış PET'in zincir uzatımında kullanılan bir diğer zincir uzatıcı fosfonik ve fosforlu asitlerin bir esteri olan trifenil fosfat (TPP)'dir. Cavalcanti ve ark. yaptığı bir çalışmada TPP, hem saf PET hem de geri kazanılmış PET'in zincir uzatılması tepkimelerinde kullanılmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre, enuygun zincir uzatıcı miktarı %1 olarak belirlenmiştir. Ancak, TPP'nin PET ile verdiği tepkimeler sonunda yan ürünlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan yan ürünlerin aseton ile ekstraksiyonu, bu ürünlerin kararlılıkta oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca elde edilen

sonuçlara göre geri kazanılmış PET, saf PET ile karşılaştırıldığında TPP'ye karşı daha az reaktiftir [43].

Zhang ve ark. yaptığı bir çalışmada ise, bisfenol-A disiyanat (BADCy) zincir uzatıcısının PET zincir uzatımında etkili olabileceği bildirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlara göre, BADCy içeren PET numuneleri, katkısız PET'e göre daha yüksek eriyik viskozitesine ve daha yüksek elastikiyete sahiptir. Ancak, PET'in kristalinitesi ve erime sıcaklıkları azalan zincir hareketliliği sebebiyle daha düşük olarak elde edilmiştir [64].

2.2. PET/PEN Karışımlarının Zincir Uzatıcılar ile Tepkimeleri

Literatürde PET/PEN karışımlarının özelliklerine zincir uzatıcıların etkisinin incelendiği çalışmalar araştırılmış ve belirlenen çalışmalar aşağıda anlatılmıştır. Zincir uzatıcıların, PET/PEN karışımları üzerindeki etkisinin incelendiği sınırlı sayıda çalışmaya rastlanırken, geri kazanılmış PET/PEN karışımlarının üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalara rastlanmamıştır.

Yang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 2,2-bis(1,3-oksazolin) (BOZ)'un PET/PEN karışımlarına etkisi farklı karıştırma koşulları ve farklı bileşimlerde incelenmiştir. Hazırlanan test örneklerine ^{1}H-NMR ve intrinsik viskozite ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada karıştırma süresi ve sıcaklığın artışıyla transesterifikasyon tepkimesi seviyesinin arttığı gözlenmiştir. Reaktif karışımların intrinsik viskozitelerinin ise, ilk başta zincir uzatımı ile bir miktar arttığı; fakat daha sonra ısıl bozunmalar sebebiyle düştüğü gözlenmiştir. PET/PEN karışımın 75/25 bileşiminde % 7,2 olan transesterifikasyon derecesi, zincir uzatıcı olarak BOZ'un eklenmesiyle % 12,6'ya çıkarılmıştır. Farklı karıştırma koşulları ve farklı bileşimlerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre, BOZ'un eklenmesiyle transesterifikasyon derecesinin arttığı açıkça belirlenmiştir [9].

Aynı grubun yaptığı bir başka çalışmada ise, PET/PEN karışımlarına zincir uzatıcı olarak BOZ eklenerek ^{1}H-NMR yardımı ile transesterifikasyon kinetiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, PET/PEN karışımlarının transesterifikasyonu 2. dereceden

ve tersinirdir. NMR verileri farklı bileşimler için incelendiğinde, 275 °C'deki transesterifikasyon hız sabitleri neredeyse sabit kalmaktadır ve bileşimden bağımsızdır. BOZ içeren ve içermeyen karışımlar için çizilen Arrhenius grafiğinden aktivasyon enerjileri hesaplandığında Ae $BOZ_{(+)}$ = 94,0 kJ/mol ve Ae $BOZ_{(-)}$ =168,9 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu da BOZ'un transesterifikasyonu ve dolayısıyla karışabilirliği arttırdığını kanıtlamaktadır [10].

Marcos L. Dias ise çalışmasında, PET/PEN karışımlarında transesterifikasyon tepkimelerine TPP'nin etkisini araştırmıştır [7]. Daha önce Golovoy ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, fosfitten fosfonata dönüşen polimerizasyon artıklarının transesterifikasyonu önlediğini belirtmişlerdir [65]. Dias'ın çalışmasında ise, NMR verilerinden hesaplanan transesterifikasyon derecesi, TPP içeren ve içermeyen karışımlar için birbirine yakın değerler vermiştir. Buna göre, difosfitlerin transesterifikasyonu önemli ölçüde değiştirmediği, ancak bununla birlikte herhangi bir engelleme (inhibition) tepkimesine de neden olmadığı sonucuna varılmıştır [7].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Aşağıdaki tabloda, çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri verilmiştir. Çalışmada kullanılan geri kazanılmış PET, kırpılmış şişe parçaları halindedir. Gk.PET'in normal PET'e kıyasla daha düşük olan özellikleri değerlendirilirken, normal PET'ten farklı olarak ısıl işlem görmüş olduğu ve safsızlıklar içerdiği göz önünde bulundurulmalıdır.

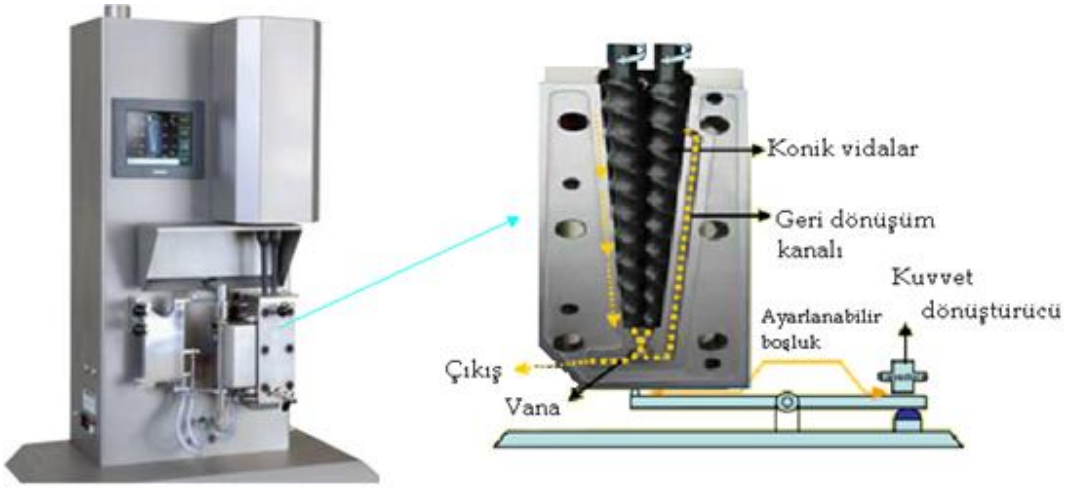
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Firma	Özellikleri
Gk. PET Gk. Poli(etilen teraftalat)	REPET Plastik Sanayi Tic.Ltd.Şti.	T_g 79,6 ^{0}C T_m 235-260 ^{0}C Kırpılmış şişe
PEN Poli(etilen naftalat)	SASA Polyester Sanayi A.Ş.	T_g 132,6^{0}C T_m 250-275 ^{0}C Granül
PBO 1,4-fenilen-bis-oksazolin	DSM	T_m 146 ^{0}C T_b 378 ^{0}C Formül: $C_{12}H_{12}N_2O_2$ MA: 216,24 g/mol Toz
PDI 1,4-fenilen diizosiyanat	Aldrich	T_m 99 ^{0}C T_b 260 ^{0}C Formül: $C_8H_4N_2O_2$ MA: 160,13 g/mol Toz
TPP Trifenil fosfat	Across	T_m 53 ^{0}C T_b 244 ^{0}C Formül: $C_{18}H_{15}O_4P$ MA: 326,28 g/mol Toz

3.2. Karışımların Üretimi ve Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. Karışımların üretimi

Çalışmada, Gk.PET'e öncelikle karışımdaki PEN miktarının etkisini incelemek amacıyla, ağırlıkça % 10-20-30 oranında PEN katılmıştır. PET/PEN karışımı üretiminde kullanılan Gk.PET ve PEN kullanılmadan önce 12 saat boyunca 90 °C'de vakumlu bir etüvde kurutulmuştur. Karışımların hazırlanmasında konik çift vidalı, 15 ml'lik DSM Xplore MC 15 laboratuvar tipi mini ekstrüder (Şekil 3.1) kullanılmıştır. Ekstrüderde soğutma havası girişi ve inört gaz girişi olmak üzere iki hat bulunur. Bu hatların yanı sıra üstten besleme hunisi için ikişer adet ve soğutma ceketi için ise birer adet su giriş çıkış hattı mevcuttur. Kovanın aşağı yönlü hareketini ölçebilen bir yük hücresi ile vida hızına bağlı olarak dikey kuvvetteki değişimi zamana göre kaydedilebilir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan DSM Xplore MC 15 mini ekstrüder

Polimer karışımları ekstrudere üstten, besleme hunisi aracılığı ile beslenmiştir. Karıştırma sıcaklığını belirlemek amacıyla Gk.PET-PEN karışım örnekleri için çeşitli ön denemeler yapılmış ve bu denemeler sonunda elde edilen örneklerin akma dayanımı değerleri esas alınarak karıştırma sıcaklığı 275 °C, karıştırma süresi ise 3 dak. olarak belirlenmiştir. Karışımlar 100 rpm karıştırma hızında hazırlanmıştır. Oksidatif bozunma etkilerini engellemek amacıyla örneklerin hazırlanması, N_2 atmosferinde gerçekleştirilmiştir. PET/PEN karışımlarına PEN miktarının etkisini incelemek üzere

karışım özelliklerini kıyaslamak amacıyla zincir uzatıcı içermeyen PEN numuneleri ve Gk.PET numuneleri de aynı koşullar kullanılarak üretilmiştir. İlk aşamada PET/PEN karışımlarına PEN miktarının etkisini incelemek amacıyla %10, %20, %30 PEN içeren karışımlar hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise en yüksek dikey kuvvet değerini ve mekanik özelikleri veren % 70/30 Gk.PET/PEN karışımına, zincir uzatıcı olarak ağırlıkça % 0,5, % 1 ve % 2 oranlarında PBO, PDI ve TPP eklenmiş ve bu karışımlar da yukarıda anlatılan koşullarda üretilmiştir. Üretilen tüm karışımların bileşim oranları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Numune kodları ve karışım oranları

Numune Kodu	**Bileşen**	**% Bileşim**
PET	Gk.PET	100
PEN	PEN	100
10PEN	Gk.PET/PEN	90/10
20PEN	Gk.PET/PEN	80/20
30PEN	Gk.PET/PEN	70/30
0.5PBO	(Gk.PET/PEN)/PBO	(30PEN) **99,5**/PBO **0,5**
1.0PBO	(Gk.PET/PEN)/PBO	(30PEN) **99,0**/PBO **1,0**
2.0PBO	(Gk.PET/PEN)/PBO	(30PEN) **98,0**/PBO **2,0**
0.5PDI	(Gk.PET/PEN)/PDI	(30PEN) **99,5**/PDI **0,5**
1.0PDI	(Gk.PET/PEN)/PDI	(30PEN) **99,0**/PDI **1,0**
2.0PDI	(Gk.PET/PEN)/PDI	(30PEN) **98,0**/PDI **2,0**
0.5TPP	(Gk.PET/PEN)/TPP	(30PEN) **99,5**/TPP **0,5**
1.0TPP	(Gk.PET/PEN)/TPP	(30PEN) **99,0**/TPP **1,0**
2.0TPP	(Gk.PET/PEN)/TPP	(30PEN) **98,0**/TPP **2,0**

Elde edilen karışımların kalıplanmasında laboratuar tipi mikro enjeksiyon (Şekil 3.2) yöntemi kullanılmıştır. Ekstruderdeki karışım süresi sonunda elde edilen eriyik haldeki malzeme, enjeksiyonlu kalıplama cihazının 275 ℃'ye ayarlanmış haznesine aktarılmıştır. Test numuneleri, eriyik haldeki malzemenin 25 °C sıcaklıktaki kalıba 10 bar basınçta basılması ile üretilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan DSM Xplore mikro enjeksiyon cihazı

3.2.2. Dikey kuvvet ölçümü

Çalışmada, karıştırma süresi boyunca 60., 120., 150. sn olmak üzere üç farklı zamanda dikey kuvvet ölçümü yapılmış ve polimer eriyiklerinin viskoziteleri karşılaştırılmıştır.

3.2.3 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H-NMR)

^{1}H-NMR spektroskopisi yapısal analizde kullanıldığı gibi, absorblayıcı türlerin kantitatif tayininde de kullanılabilmektedir. ^{1}H-NMR spektrumunda elde edilen pikler, ilgili çekirdeklerin sayısı ile orantılıdır ve bir karışım içinde tayini istenen bileşiğin, başka bileşiklerin pikleri ile karışmayan bir piki varsa pik alanı derişim tayini için kullanılabilir [51]. Bu temele dayanarak transesterifikasyon seviyesi aşağıdaki Denklem (3.1) kullanımı ile hesaplanmıştır [7]:

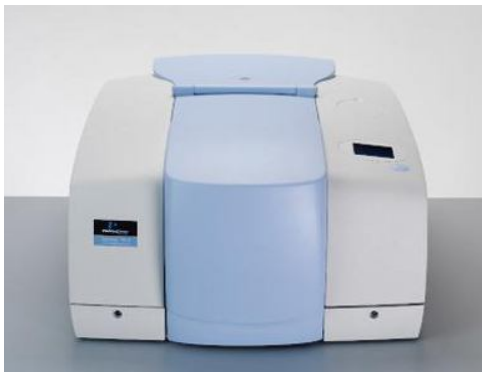
$$\% T = \frac{A^{PET/PEN}}{A^{PET}+A^{PEN}+A^{PET/PEN}} \times 100 \qquad (3.1)$$

Formülde A^{PET}, PET dizileri boyunca iki tereftalat grubu arasında kalan etilen grubuna ait rezonans sinyallerinden, A^{PEN}, PEN dizileri boyunca iki naftalat grubu arasında kalan etilen grubuna ait rezonans sinyallerinden, $A^{PET/PEN}$ ise, transesterifikasyon sonucu bir tereftalat ve bir naftalat grubu arasında kalan etilen grubuna ait rezonans sinyallerinin verdiği piklerin altında kalan bağıl alanlardan elde edilmiştir.

^{1}H-NMR spektroskopisi analizleri, Bruker Avance 500 NMR cihazıyla 500 Mhz, 298 ^{o}K'de gerçekleştirilmiştir. Numuneler, $CDCl_3/CH_3CO_2H$ (döterokloroform / trifloro asetik asit) çözücü karışımı kullanılarak hazırlanmıştır. NMR spektrumları Mestre-C yazılımı ile analiz edilmiştir.

3.2.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)

Polimerlerin yapısındaki bağların, zincir uzatıcı kimyasalların yapısındaki bağların ve karışımların bileşenleri arasında meydana gelen olası etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR analizleri "Perkin Elmer Spectrum 100" markalı cihaz ile 4000–650 cm^{-1} dalga boyları arasında elmas uç kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı

3.2.5. Çekme testi

Üretilen karışımların çekme testleri "Lloyd Instruments-LRX Plus" marka çekme cihazında, 5 kN yük hücresi kullanılarak, 5 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında ASTM D638-10 standartına uygun olarak yapılmıştır. Her bir örnek için en az beş çekme testi yapılarak, test sonuçlarının ortalamaları standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir.

3.2.6. Darbe testi

Tüm örneklerin Izod darbe dayanımı testleri Instron Ceast 9050 cihazı kullanılarak ISO 180 standartına uygun olarak yapılmıştır. Örnekler 5,5 J'luk çekiç ile 3,46 m/sn hızla darbeye maruz bırakılmıştır. Test esnasında çentiksiz numune kullanılmıştır.

3.2.7. Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA testleri Metravib 01dB DMA50 cihazı kullanılarak (Şekil 3.4) gerilme modunda yapılmıştır. Her bir örnek için, tan delta (tanδ), kayıp modülü (E'') ve elastik modülü (E') değerleri ölçülmüştür. Analiz 25 °C'den 200 °C'ye 1 °C/dk ısıtma hızıyla, 15 µm dinamik yer değiştirme ve 1 Hz frekansla kuvvet uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Metravib 01dB DMA 50

3.2.8. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Üretilen örneklerin diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler aşağıda belirtildiği gibi, iki aşamalı olarak ısıtılmıştır. Isıtmalar arasında, ısıl geçmiş etkilerini yok etmek amacıyla 3 dakika bekleme süresi kullanılmıştır.

İlk ısıtma	25 °C ⟶ 300 °C	Isıtma hızı	10 °C/dk (3 dk. bekleme)
Soğutma	300 °C ⟶ 25 °C	Soğutma hızı	10 °C/dk
İkinci ısıtma	25 °C ⟶ 300 °C	Isıtma hızı	10 °C/dk

Sonuçlar cihazın yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş erime sıcaklıkları (T_m), erime entalpileri (ΔH) ve % kristalinite (% X_c) değerleri hesaplanmıştır. % kristalinite değerleri aşağıdaki denklik kullanılarak hesaplanmıştır.

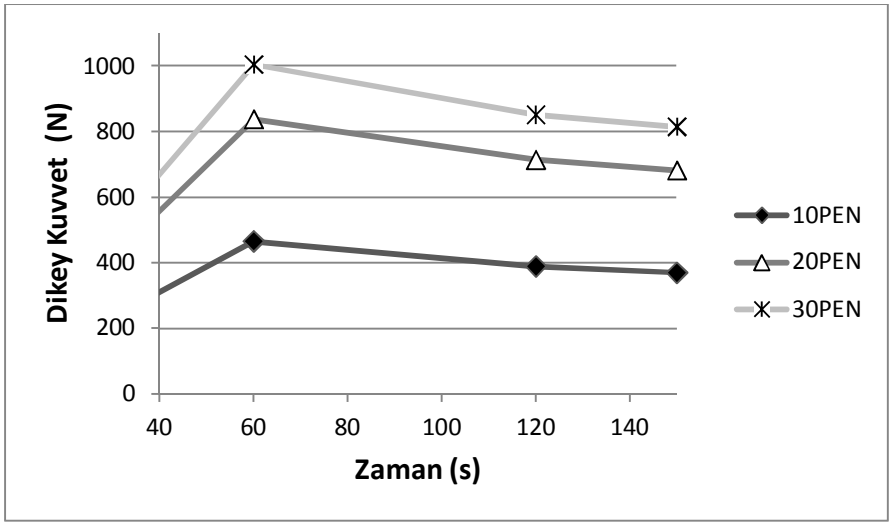
$$\% \, Xcr = \frac{\Delta H_f}{\omega_{matrix} \times \Delta H_{100}} \times 100 \qquad (3.2)$$

Yukarıda denklikte w_{matrix} değeri matristeki Gk.PET (0,7) ve PEN (0,3) oranlarına göre hesaplanmaktadır. ΔH_{100} değeri ise literatürden Gk.PET ve PEN için sırasıyla 135,0 ve 103,4 Kj/g olarak bulunmuştur [8, 66]. ΔH_f değeri ise, matrisin erime entalpileri (ΔH_m) ve kristallenme entalpileri (ΔH_c) arasındaki fark alınarak bulunmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dikey Kuvvet Değerlerinin Karşılaştırılması

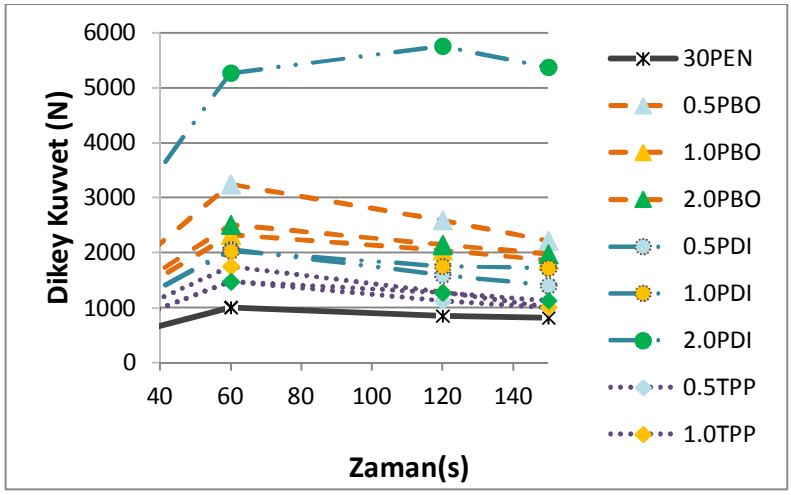
Eriyik viskozitesindeki değişimi incelemek amacıyla, eriyik karıştırma işlemi boyunca karışıma uygulanan dikey kuvvet değerlerini izlemek oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Kuvvet değerlerinin yorumlanması yoluyla, gerçekleşen tepkimeler hakkında ön bilgiler edinmek mümkündür. Marcos L. Dias ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada tork değerlerindeki artışı, zincir uzatma tepkimesi olarak yorumlarken, tork değerlerindeki düşüşü ise ısıl-mekanik bozunma olarak yorumlamışlardır [7].



Şekil 4.1 PET/PEN karışımlarının artan PET içeriğine bağlı olarak değişen dikey kuvvet değerleri

Şekil 4.1'de PET/PEN karışımlarının artan PET içeriğine bağlı olarak değişen dikey kuvvet değerleri verilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde, kompozisyondan bağımsız olmak üzere tüm bileşimlerde eriyik viskozitesi karıştırma zamanıyla bir miktar düşmektedir. Viskozitedeki bu düşüş erimenin aşamalı bir şekilde devam etmesine ve kayma incelmesine bağlanabilir. Ayrıca PEN miktarı arttıkça kuvvet değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu sonuçlara göre, en yüksek dikey kuvvet değeri %30 PEN içeren

karışımda elde edilmiştir. Bu nedenle bu bileşimin kontrol karışımı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

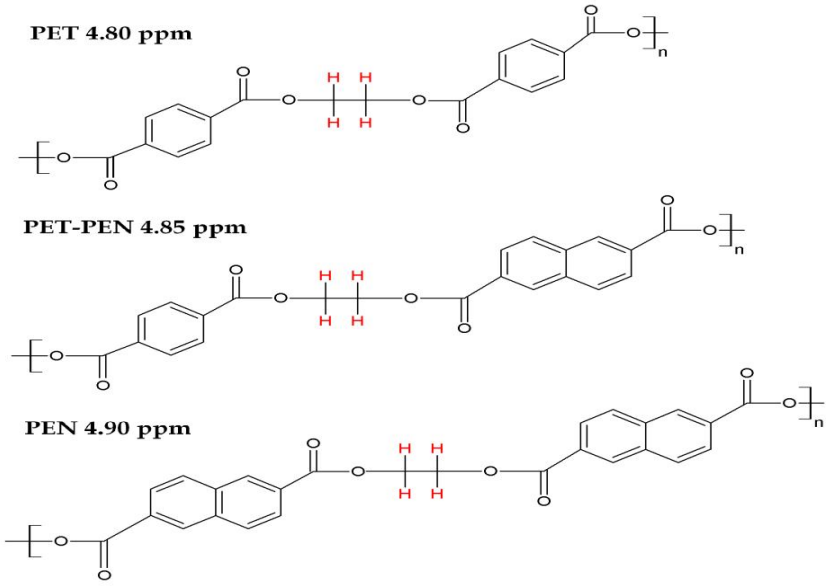


Şekil 4.2. Gk. PET/PEN ve zincir uzatıcı eklenmiş karışımların dikey kuvvet eğrileri

Şekil 4.2'de zincir uzatıcı kullanımı ile hazırlanan PET/PEN karışımlarının zamana bağlı olarak değişen dikey kuvvet değerleri verilmiştir. Zincir uzatıcı içeren karışımların tümünde dikey kuvvet değerleri, zincir uzatıcı içermeyen PET/PEN karışımına kıyasla daha yüksektir. Bunun nedeni, zincir uzatma tepkimelerinin gerçekleşmesi olabilir. Bu tepkimeler, aynı türdeki polimer zincirlerinin birbirine bağlanması şeklinde olabileceği gibi, PET ve PEN zincirlerinin transesterifikasyonu şeklinde de gerçekleşebilir. Dikey kuvvet değerleri, bu tepkimelerle ilgili yalnızca bir ön fikir sunmaktadır. Şekil 4.2 incelendiğinde % 2 PDI içeren karışımın, diğer tüm karışımlara göre çok daha yüksek dikey kuvvet değerleri verdiği ve 2. dakikada kuvvetin maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Bu verilere göre, % 2 PDI içeren karışımda transesterifikasyon, zincir uzatma, çapraz bağlanma veya dallanmış yapıya neden olabilecek tepkimelerin gerçekleştiği söylenebilir. % 2 PDI'dan sonra dikey kuvvet değerlerini yükselten zincir uzatıcı PBO olmuştur. TPP eklenmiş karışım eğrileri incelendiğinde ise, dikey kuvvet değerlerinin PET/PEN karışımına göre çok az arttığı gözlenmektedir.

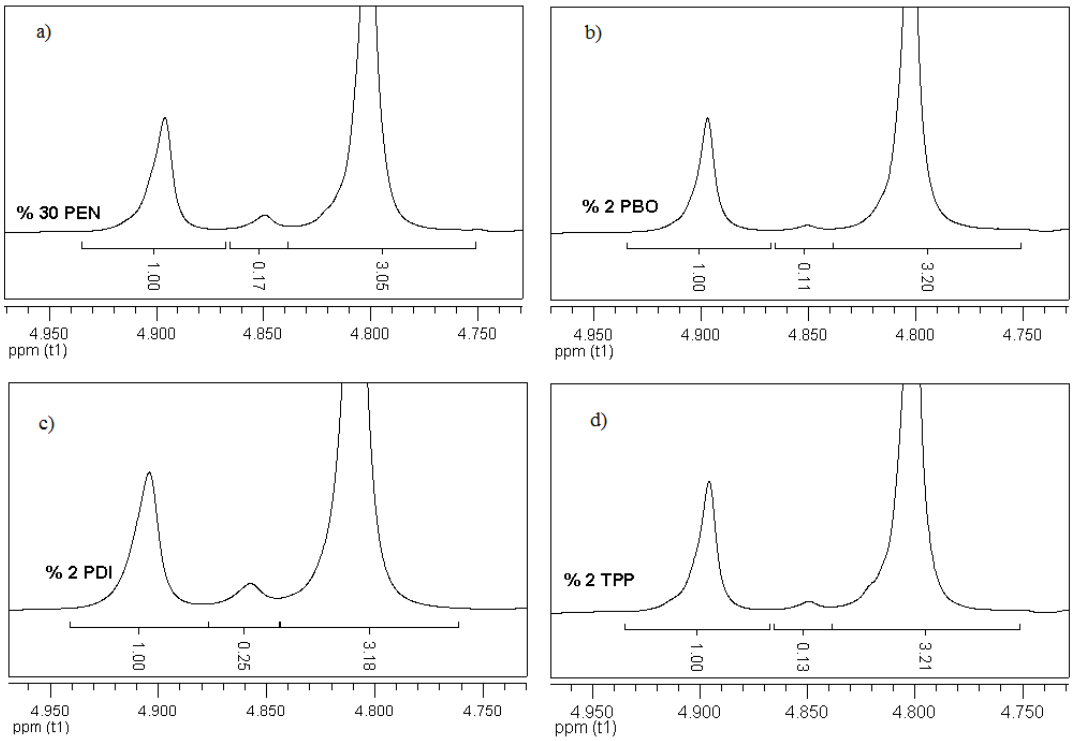
4.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^{1}H-NMR)

Yang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, PET/PEN karışımlarının dizi yapısı ve buna dayanarak da transesterifikasyon, üç farklı türdeki etilen grubuna ait rezonans sinyallerinden kantitatif analiz yapılarak hesaplanabileceği gösterilmiştir [9]. Etilen grubu, Şekil 4.3'te görüldüğü gibi PET/PEN karışımlarında, PET dizileri boyunca iki tereftalat grubu arasında kalırken, PEN'de iki naftalat grubu arasında kalır. Eğer PET ve PEN arasında transesterifikasyon gerçekleşirse, etilen grubu bu kez bir tereftalat ve bir naftalat grubu arasında kalır.



Şekil 4.3. Karışımdaki polimer bileşenlerinin moleküler yapısı

Şekil 4.4'te Gk.PET/PEN ve ağırlıkça %2, farklı türde zincir uzatıcı içeren karışımların NMR spektrumları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, PET'teki etilene ait pik yaklaşık olarak 4,90 ppm'de, PEN'deki etilene ait pik yaklaşık olarak 4,80 ppm'de, transesterifikasyon sonucu ortaya çıkan etilene ait pik ise, yaklaşık olarak 4,85 ppm'de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.4. NMR analizi sonuçları a) 30PEN b) 2.0PBO c) 2.0PDI d) 2.0TPP

NMR spektrumları Mestre-C yazılımı ile analiz edilmiş ve hesaplanan transesterifikasyon seviyeleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Buna göre, zincir uzatıcı içermeyen 30PEN karışımının, çift vidalı ekstrüderde karıştırılarak % 4,03 seviyesinde transesterifikasyon tepkimesi verdiği görülmüştür. Karışıma zincir uzatıcılar eklendiğinde ise, PDI kullanımı ile transesterifikasyon seviyesi 30PEN'e göre %40 artarken, TPP ve PBO kullanımı ile transesterifikasyon seviyesinin azaldığı görülmüştür. Katkısız karışımda gerçekleşen transesterifikasyon tepkimesi, bu karışımın karışabilir olduğunu gösterir. Torres, yaptığı bir çalışmada izosiyanatların geri kazanılmış PET'in transesterifikasyonunda, bis-oksazolin veya diepoksitlere kıyasla daha reaktif olduklarını belirtmiştir [44]. Bu değerlendirme, elde edilen NMR sonuçları ile de uyumludur. Bilindiği gibi, di-izosiyanat grupları hem karboksil hem de hidroksil gruplarına karşı reaktiftir [67, 68]. PDI'nın her iki gruba karşı da reaktif oluşu, PDI'nın transesterifikasyon seviyesini arttırmasını ya da olası dallanma tepkimelerini açıklayabilir. Bununla birlikte, PBO ise, PDI'nın aksine yalnızca karboksilik gruplara karşı reaktiftir [67, 44]. Düşen transesterifikasyon seviyesi bununla ilişkili olabilir. Daha

önce yapılan çalışmalarda, TPP kullanımı ile oluştuğu düşünülen fosforlu yan ürünlerin, bozunma tepkimelerine yol açmasının transesterifikasyon seviyesini düşürmekte de etkili olduğu görülmüştür [43, 69]. Benzer şekilde, TPP kullanımı sonucu transesterifikasyon seviyesinin düşmesi bu bozunma tepkimelerine bağlı olabilir.

Tablo 4.1. 30PEN ve % 2 zincir uzatıcı içeren karışımların transesterifikasyon seviyeleri

Bileşim	**A PET/PEN**	**A PEN**	**A PET**	**% T**
30PEN	0,17	1,0	3,05	4,03
% 2 TPP	0,13	1,0	3,21	2,99
% 2 PBO	0,11	1,0	3,20	2,55
% 2 PDI	0,25	1,0	3,18	5,64

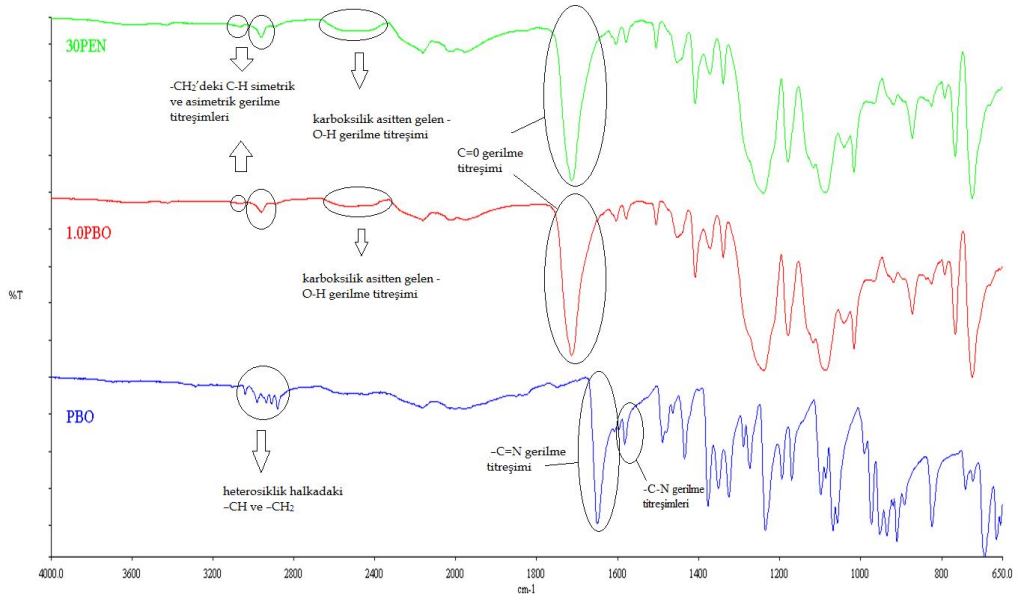
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Polimerlerin ve zincir uzatıcı kimyasalların yapısındaki bağlar ve karışımların bileşenleri arasında meydana gelen olası etkileşimler FTIR tekniğiyle incelenmiştir.

PET'e ait karakteristik pikler; 2960 ve 3054 cm^{-1} (aromatik halkada bulunan -CH_2'deki C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri), 2300-2700 cm^{-1} arasında geniş pik (karboksilik asitten gelen -O-H gerilme titreşimi), 1714 cm^{-1} (karboksilik asitten gelen C=O gerilme titreşimi), 1578-1614 cm^{-1} (fenildeki C=C gerilme titreşimi), 1408 cm^{-1} (fenildeki C-C gerilme titreşimi), 1237-1116 cm^{-1} ve 1016 cm^{-1} (C-O-C'deki C-O bükülme titreşimi), 872 cm^{-1} (C-O bükülme titreşimi) olarak belirlenmiştir.

PEN'e ait karakteristik pikler; 2962 ve 3063 cm^{-1} (-CH_2'deki C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri), 2300-2700 cm^{-1} arasında geniş pik (karboksilik asitten gelen -O-H gerilme titreşimi), 1711 cm^{-1} (C=0 gerilme titreşimi), 1602 cm^{-1} (fenildeki C=C gerilme titreşimi), 1405 cm^{-1} (fenildeki C-C gerilme titreşimi), 1083, 1040 ve 1128 cm^{-1} (C-O-C'deki C-O bükülme titreşimi), 822 cm^{-1} (fenildeki düzlem dışı C-C bükülme veya dönme titreşimi) olarak belirlenmiştir [70-72].

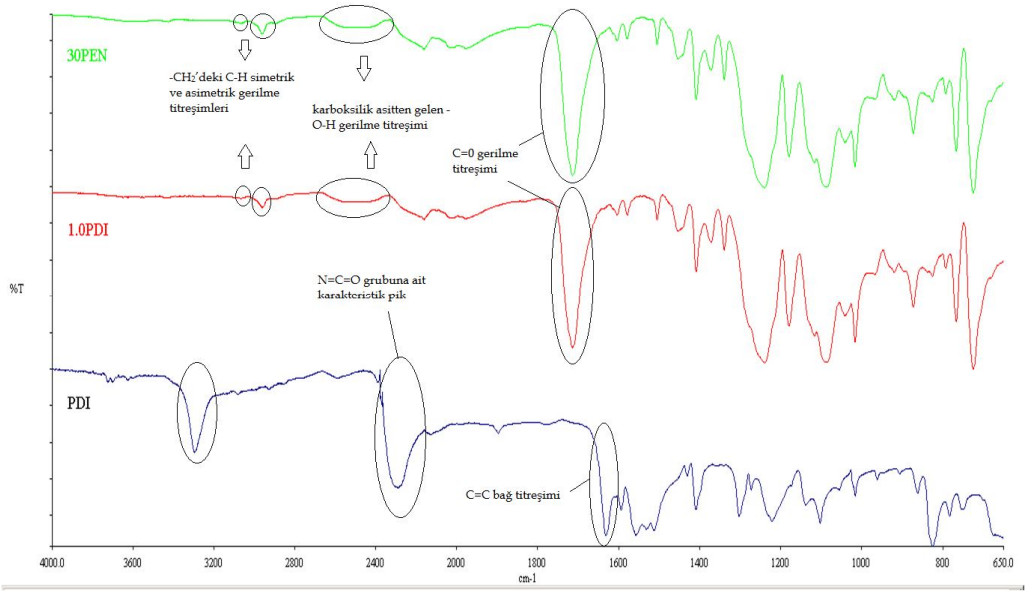
Şekil 4.5'te 30PEN, zincir uzatıcı olarak kullanılan PBO ve 1.0PBO karışımının FTIR spektrumları verilmiştir. PBO için gözlenen karakteristik pikler; 3041, 2981 ve 2880 cm^{-1} (heterosiklik halkadaki –CH ve $–CH_{2)}$, 1650 cm^{-1} (–C=N gerilme titreşimi), 1582 cm^{-1} (-C-N gerilme titreşimleri) olarak belirlenmiştir. Eriyik harmanlama işlemi sonunda, 1650 cm^{-1}'deki –C=N gerilme titreşimi pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bunun nedeni, PBO'nun tepkime sonucu harcanması ve bu yapıların ortadan kalkmış olmasıdır. 1.0PBO örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, piklerin 30PEN'inkine çok benzer olduğu görülmektedir. Ester bazlı polimerlerin FTIR spektrumunda 1750 cm^{-1} civarında bulunan geniş karakteristik pikten dolayı, oluşan üretan (1690-1740 cm^{-1}) gruplarının varlığını belirlemek çok zordur [44].



Şekil 4.5. 30PEN, PBO ve 1.0PBO karışımının FTIR spektrumları

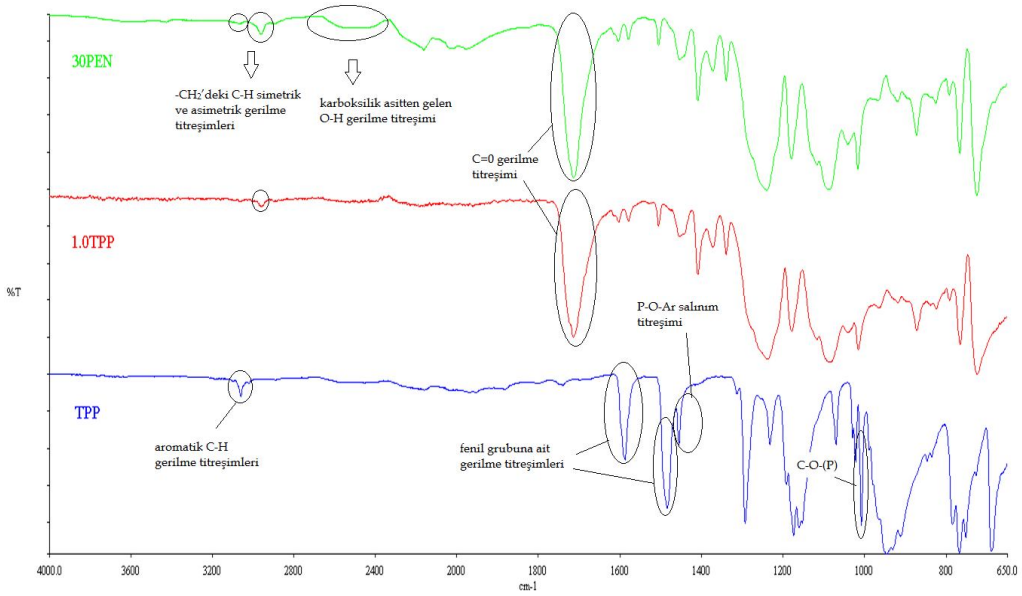
Şekil 4.6'da 30PEN, zincir uzatıcı olarak kullanılan PDI ve 1.0PDI karışımının FTIR spektrumları verilmiştir. PDI için gözlenen karakteristik pikler; 2273-2275 cm^{-1} (NCO grubu), 1630 cm^{-1} (C=C bağ titreşimi), 1593-1510 cm^{-1} (fenil grubu) şeklindedir [68, 71]. FTIR spektrumları incelendiğinde, saf PDI'da 2273-2275 cm^{-1} civarında gözlenen, izosiyanat yapısındaki N=C=O gruplarına ait karakteristik pikin, karışımlarda kaybolduğu görülmüştür. Bunun nedeni, zincir uzatıcı olarak karışımlara eklenen

PDI'nın tepkimeye girmesidir. Literatürde benzer durumun ester bazlı PET/diizosiyanat karışımlarında da görüldüğü rapor edilmiştir [44].



Şekil 4.6. 30PEN, PDI ve 1.0PDI karışımının FTIR spektrumları

Şekil 4.7'de 30PEN, zincir uzatıcı olarak kullanılan TPP ve 1.0TPP karışımının FTIR spektrumları verilmiştir. TPP için gözlenen karakteristik pikler; 3150-3060 cm^{-1} (aromatik C-H gerilme titreşimleri), 1483 cm^{-1} ve 1587 cm^{-1} (fenil grubuna ait gerilme titreşimi), 1455 cm^{-1} (P-O-Ar salınım titreşimi), 1174 cm^{-1} (C-O-(P) gerilme titreşimi), 930 cm^{-1} (P-O-(C) gerilme titreşimi) olarak belirlenmiştir [73]. 1.0TPP karışıma ait spektrum incelendiğinde, karışımda 30PEN'e ait 1976 cm^{-1}, 2025 cm^{-1} ve 2160 cm^{-1} pikleri ile ve TPP'ye ait karakteristik piklerin kaybolduğu görülmektedir. 1.0TPP karışına ait spektrum, 1.0PBO ve 1.0PDI karışımlarına ait spektrumların aksine, 30PEN ile daha az benzeşim göstermektedir.

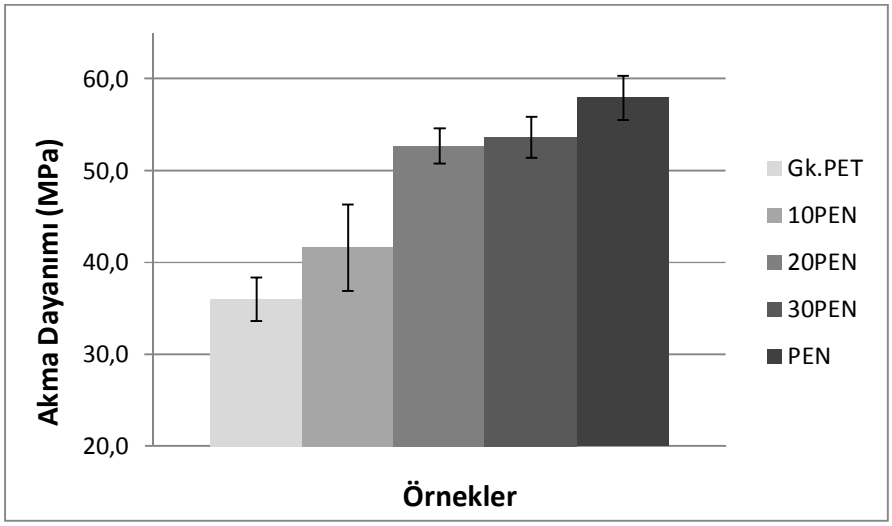


Şekil 4.7. 30PEN, TPP ve 1.0TPP karışımının FTIR spektrumları

4.4. Çekme Testi

Karışımlara yapılan çekme testleri sonucunda elde edilen akma dayanımı grafikleri Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da verilmiştir.

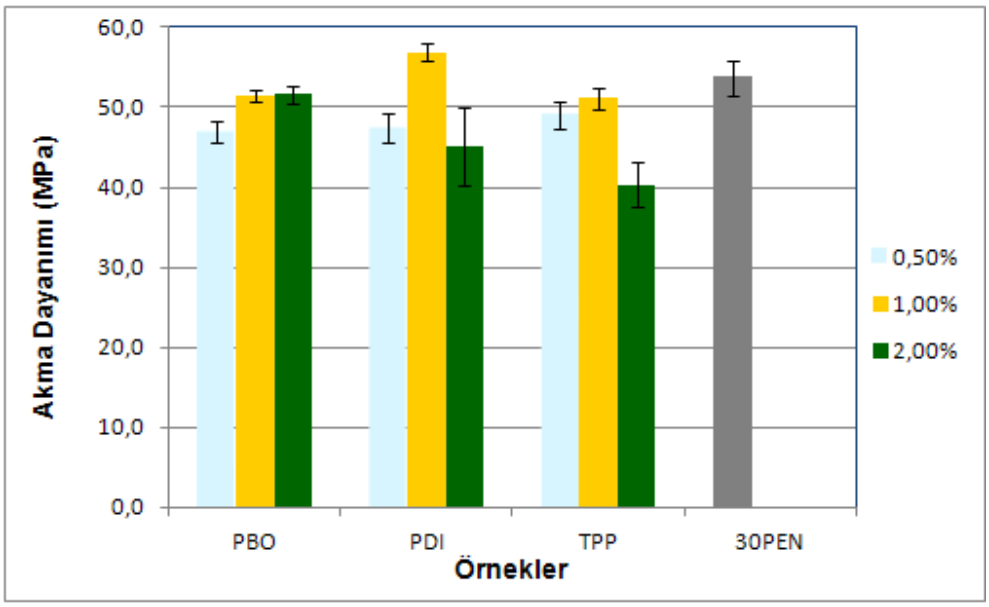
Şekil 4.8'de Gk.PET ve PEN'in akma dayanımı değerleri ve Gk.PET/PEN karışımlarının artan PEN içeriğine bağlı olarak değişen akma dayanımı değerleri verilmiştir. Şekil 4.8. incelendiğinde, Gk.PET'e PEN ilavesinin, akma dayanımını arttırdığı görülmektedir. Gk.PET/PEN karışımlarının akma dayanımı değerleri incelendiğinde, en yüksek akma dayanımının 30PEN karışımında elde edildiği görülmektedir. En yüksek akma dayanımı ve dikey kuvvet değerlerini vermesi sebebiyle bu bileşim, zincir uzatıcı etkisinin inceleneceği karışım olarak seçilmiştir. Bu karışımın seçilmesi ile elde edilecek malzemenin özelliklerinin en yüksek düzeyde iyileştirilmesi amaçlanırken, bu iyileşmeye hem PEN'in hem de zincir uzatıcıların katkı sağlayacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.8. Gk.PET ve PEN'in akma dayanımı değerleri ve Gk.PET/PEN karışımlarının artan PET içeriğine bağlı olarak değişen akma dayanımı değerleri

Şekil 4.9'da ise, farklı tür ve miktardaki zincir uzatıcılar ile hazırlanmış karışımlarının ve karşılaştırma amacıyla 30PEN karışımının akma dayanımı değerleri verilmiştir. En yüksek akma dayanım değerinin % 1 PDI içeren karışımdan elde edildiği görülmektedir. Zincir uzatıcı miktarının etkisi incelendiğinde ise, akma dayanımı için en uygun zincir uzatıcı miktarının % 1 olduğu görülmektedir. Buna göre, zincir uzatıcıların etkili oldukları bir enuygun (optimum) değer olduğu söylenebilir. Zincir uzatıcı miktarı % 2'ye çıkartıldığında ise, PDI ve TPP karışımlarında akma dayanımı değerleri önemli ölçüde düşerken, PBO karışımlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Raffa ve arkadaşları, çalışma koşullarına ve di-izosiyanat miktarına bağlı olarak, sistemde zincir uzatma ve ikincil dallanma tepkimelerinin gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir [67]. % 2 PDI içeren örneklerin akma dayanımındaki düşüşün nedeni, bu tür dallanma tepkimelerinin gerçekleşmesi olabilir. % 2 PDI içeriğinde oldukça yüksek olan dikey kuvvet değerleri de, bu görüşü desteklemektedir. TPP'nin kullanıldığı durumda ise, fosforlu yan ürünlerin oluştuğu ve oluşan bu ürünlerin kimyasal bozunmalara yol açtığı daha önce yapılan çalışmalarda anlatılmıştır [43, 69]. Dias tarafından da belirttiği gibi [7], TPP kullanımının transesterifikasyonu tamamen engellemediği düşünülmektedir; ancak belirli bir seviyeden sonra bozunma etkilerinin giderek daha baskın hale geldiği

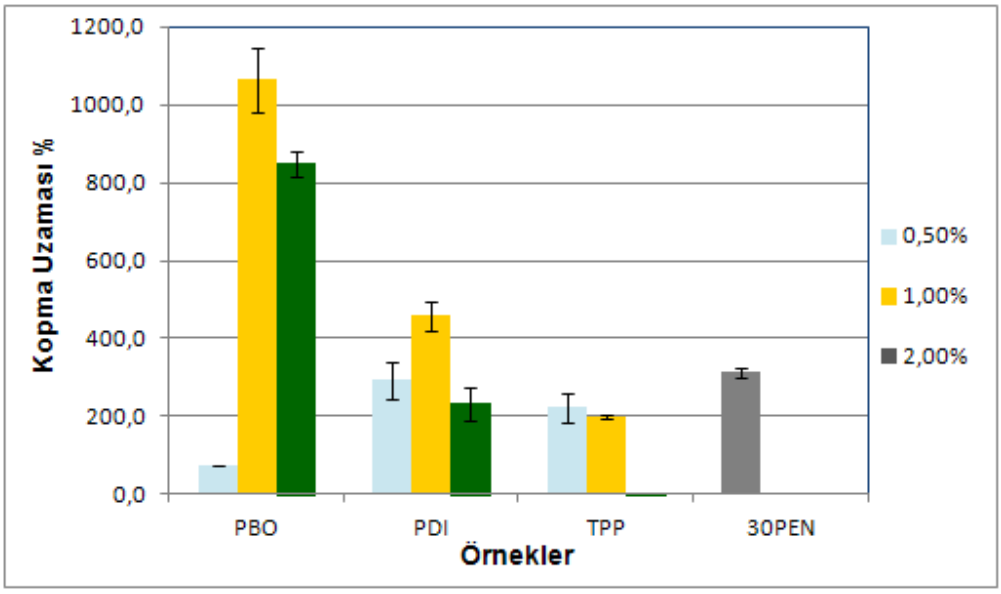
düşünülebilir. Yüksek miktarda PBO içeren karışımların akma dayanımında PDI ve TPP içeren karışımlarda olduğu gibi bir düşüşün olmaması, artan PBO içeriğinin bozunma veya dallanma türü tepkimelere neden olmadığını düşündürmektedir.



Şekil 4.9. Gk.PET/PEN ve zincir uzatıcı içeren karışımların akma dayanımı değerleri

Hazırlanan kompozitlerin % kopma uzaması değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre, % 1-2 PBO ve % 1 PDI içeren karışımların kopma uzaması değerleri, Gk.PET/PEN karışımına göre oldukça artmıştır. % 1 PBO kullanımı ile uzama değerleri Gk.PET/PEN karışımına göre, yaklaşık olarak 2,4 kat artarken, % 2 PBO içeren karışımda yaklaşık 1,7 kat artış elde edilmiştir. Zincir uzatıcı miktarı açısından değerlendirildiğinde, en uygun zincir uzatıcı miktarının, akma dayanımında olduğu gibi % 1 olduğu görülmektedir. PBO zincir uzatıcısının akma dayanımında önemli bir etkisi yokken, kopma uzamasında etkili oluşu, sistemde yürüyen tepkimeler hakkında fikir verebilir. Daha önce yapılan çalışmalar, bis-oksazolin zincir uzatıcılarının polimerlerin hidroksilli uç grupları yerine, karboksilli uç gruplarıyla tepkimeye girdiklerini ve kararlı ester-amit bağları oluşturduklarını göstermektedir [44, 67]. Bu durumda, PBO'nun kullanımı ile transesterifikasyon tepkimelerinin azaldığı ve aynı türdeki polimer zincirlerinin birbiriyle tepkime vermesinin daha baskın olduğu düşünülebilir. Dikey

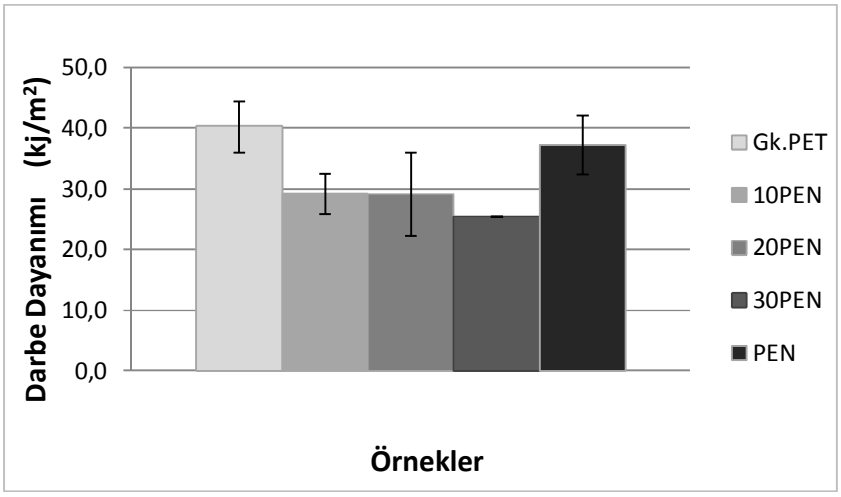
kuvvet değerlerinin PBO kullanımı ile artışı da, bu tepkimeler sonucu molekül ağırlığının artması ile viskozitenin arttırdığı fikrini desteklemektedir. TPP'nin kullanımında ise, kopmada uzama değerleri önemli derecede düşmüştür. TPP miktarı % 2'ye çıkarıldığında ise malzeme uzamadan kopma eğiliminde olmuştur. Bu duruma, daha önce de belirtilen fosforlu yan ürünlerden kaynaklanan bozunma tepkimelerinin neden olmuş olabileceği düşünülebilir.



Şekil 4.10. Gk.PET/PEN ve zincir uzatıcı eklenmiş karışımların kopma uzaması değerleri

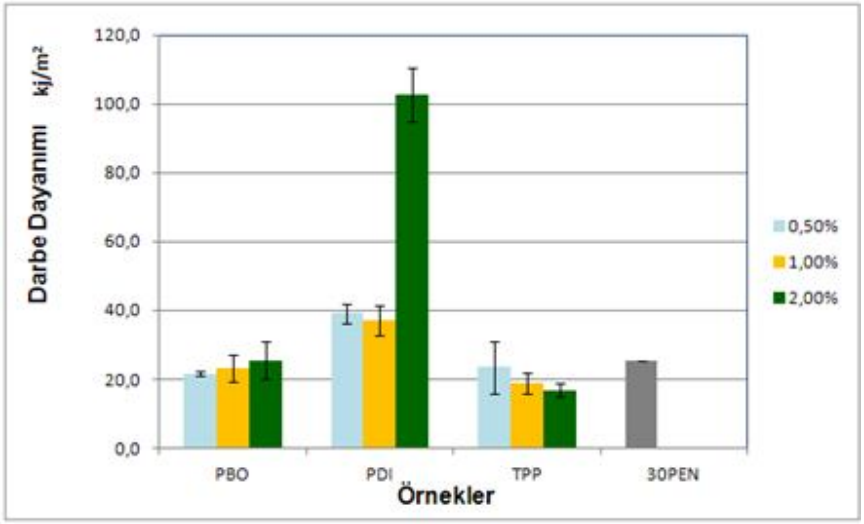
4.5. Darbe Testi

Üretilen karışımların darbe dayanımı değerleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11 incelendiğinde, Gk.PET'e PEN eklenmesi bu polimerlerin saf hallerine göre darbe dayanımı değerinin düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte eklenen PEN miktarının darbe dayanımına önemli bir etkisi olmamıştır.



Şekil 4.11. Gk.PET, PEN ve Gk.PET/PEN karışımlarının darbe dayanımı değerleri

Şekil 4.12'de zincir uzatıcı içeren karışımların darbe dayanımı değerleri verilmiş ve darbe dayanımına zincir uzatıcı türü ve miktarının etkisi incelenmiştir.



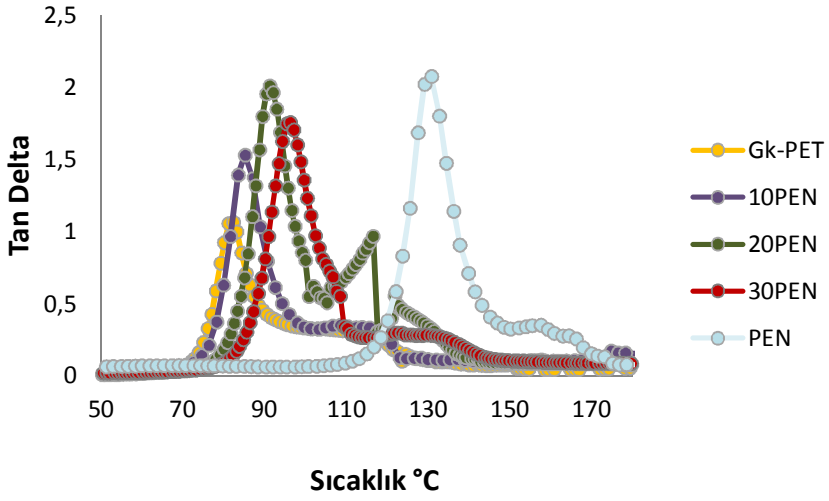
Şekil 4.12. Gk.PET/PEN ve zincir uzatıcı eklenmiş karışımların darbe dayanımı değerleri

Gk.PET/PEN karışımına PDI eklenmesi darbe dayanımı değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır. Kontrol numunesine göre, %1 PDI içeren karışımda darbe dayanımının yaklaşık % 60 oranında arttığı gözlenmiştir. Diğer tüm numuneler test sonunda kırılmışken, 102,5 kj/m^2 darbe dayanımı veren % 2 PDI bileşimindeki örnekler

kırılmamıştır. TPP eklenen karışımlarda ise, TPP miktarının artışı karışımın darbe dayanımını giderek düşürmüştür. Diğer taraftan, PBO'nun eklenmesi önemli bir değişim yaratmamıştır.

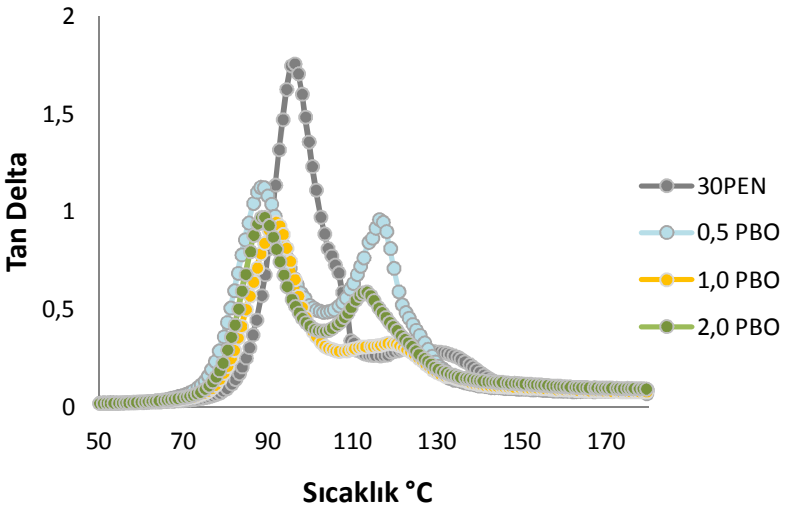
4.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Zincir uzatıcı içermeyen karışımların DMA analizleri sonucunda elde edilen Tan δ değerleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Bilindiği gibi, Tan δ eğrilerinin pik noktası camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. DMA'dan elde edilen değerlere göre Gk.PET'in camsı geçiş sıcaklığı 81 ^{0}C civarındadır. 116 ^{0}C civarında da küçük bir plato gözlenmiştir, bu platonun Gk.PET'in kristallenmesi ya da içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmış olabileceği söylenebilir. Şekil 4.13 incelendiğinde Gk.PET/PEN karışımlarından, 20PEN bileşimindeki karışımın 2 farklı pik verdiği ve bunların Gk.PET ve PEN in camsı geçiş sıcaklıklarına ait olduğu görülmektedir. Buna göre 10PEN ve 30PEN karışımlarının tek bir pik vermesi nedeniyle hazırlanan koşullarda uyumlu oldukları söylenebilir. Bilindiği gibi, normalde uyumlu olmayan PET ve PEN'in karışımları uygun karıştırma süresi ve sıcaklığı kullanıldığında transesterifikasyon tepkimeleri verebilmekte ve bu şekilde uyumlu karışımlar elde edilebilmektedir. Çalışmada kullanılan süreç koşullarında, 10PEN ve 30PEN bileşimi için bu durum sağlanmıştır. Ancak 20PEN bileşiminin iki ayrı pik vermesi sebebiyle, uyumluluğunun iyi olmadığı düşünülmüştür. Bu bileşimin aynı çalışma koşullarında uyumlu olmaması, kullanılan PET'in geri kazanılmış PET olmasından ve bileşiminin kontrol edilememesinden kaynaklanmış olabilir.



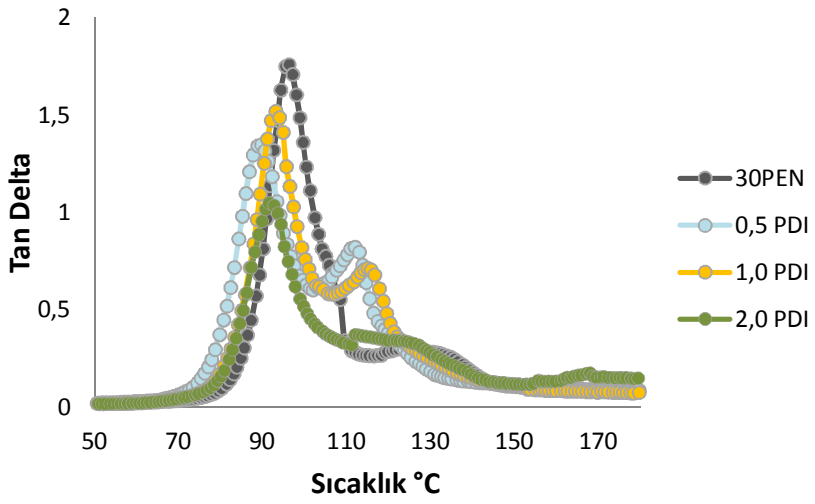
Şekil 4.13. Gk.PET, PEN ve Gk.PET/PEN karışımlarının tan delta eğrileri

Şekil 4.14'te zincir uzatıcı olarak PBO içeren karışımların tan delta eğrileri verilmiştir. Şekil incelendiğinde 0.5 PBO ve 2.0PBO bileşilerinde, iki belirgin pik oluşumu gözlenmektedir. Buna dayanarak, bu bileşimlerde uyumluluğun iyi olmadığı söylenebilir. En iyi uyumluluğun ise 30PEN karışımına benzer bir eğri veren 1.0PBO karışımında olduğu görülmektedir. Buna göre, % 0,5 zincir uzatıcı miktarı kullanıldığında enuygun miktara ulaşılmadığı için DMA'da belirgin iki pik gözlenmiştir. % 1 PBO eklendiğinde ise zincir uzatma ve transesterifikasyon tepkimelerinin daha fazla etkili olduğu ve uyumluluğu arttırdığı düşünülebilir. Ancak PBO, yalnızca karboksilik gruplara karşı reaktif olduğuna göre, artan PBO miktarı ile bir süre sonra polimer zincirlerinin daha çok hidroksilik gruplarının tepkimeye açık kalacağı, bu durumun ise zincir uzatma tepkimelerinin daha zor gerçekleşmesine neden olacağı düşünülmektedir. Bu sebeple, zincir uzatıcı miktarı % 2'ye çıkarıldığında, PET-PET, PEN-PEN tepkimelerinin PET-PEN tepkimesine göre daha baskın olacağı için uyumluluğun iyi olmadığı söylenebilir.



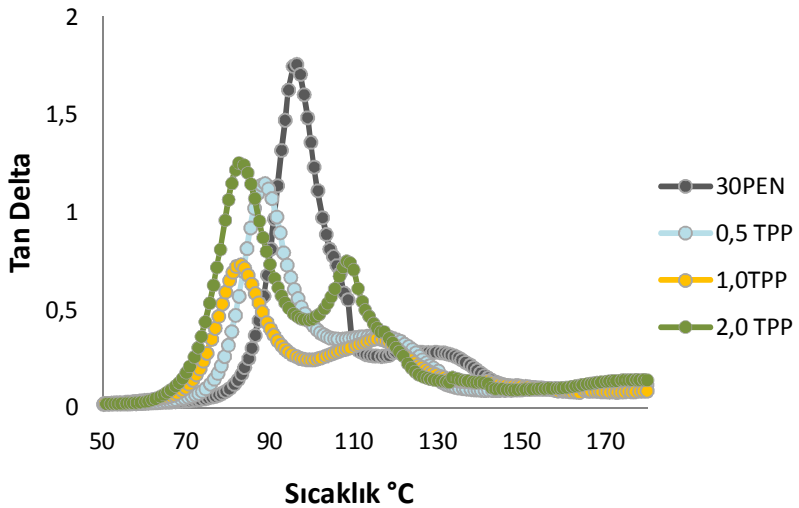
Şekil 4.14. Gk.PET/PEN ve PBO içeren karışımlar için tan delta eğrileri

Şekil 4.15'te zincir uzatıcı olarak PDI içeren karışımların tan delta eğrileri verilmiştir. Şekil 4.15 incelendiğinde % 0,5 ve % 1 PDI içeriğinde, iki belirgin pik oluşumu gözlenmektedir. Buna dayanarak, bu bileşimlerde uyumluluğun iyi olmadığını söylenebilir. Bunun yanında, PBO eklenmiş karışımlara kıyasla, bu bileşimlerde Tg değerlerinin birbirlerine daha fazla yaklaştığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak PDI kullanılması durumunda meydana gelen faz ayrımın PBO kullanılması durumunda daha az gerçekleştiği söylenebilir. PDI içeren karışımlarda ise en iyi karışabilirliğin tek bir pik veren % 2 PDI bileşiminde olduğu belirlenmiştir.

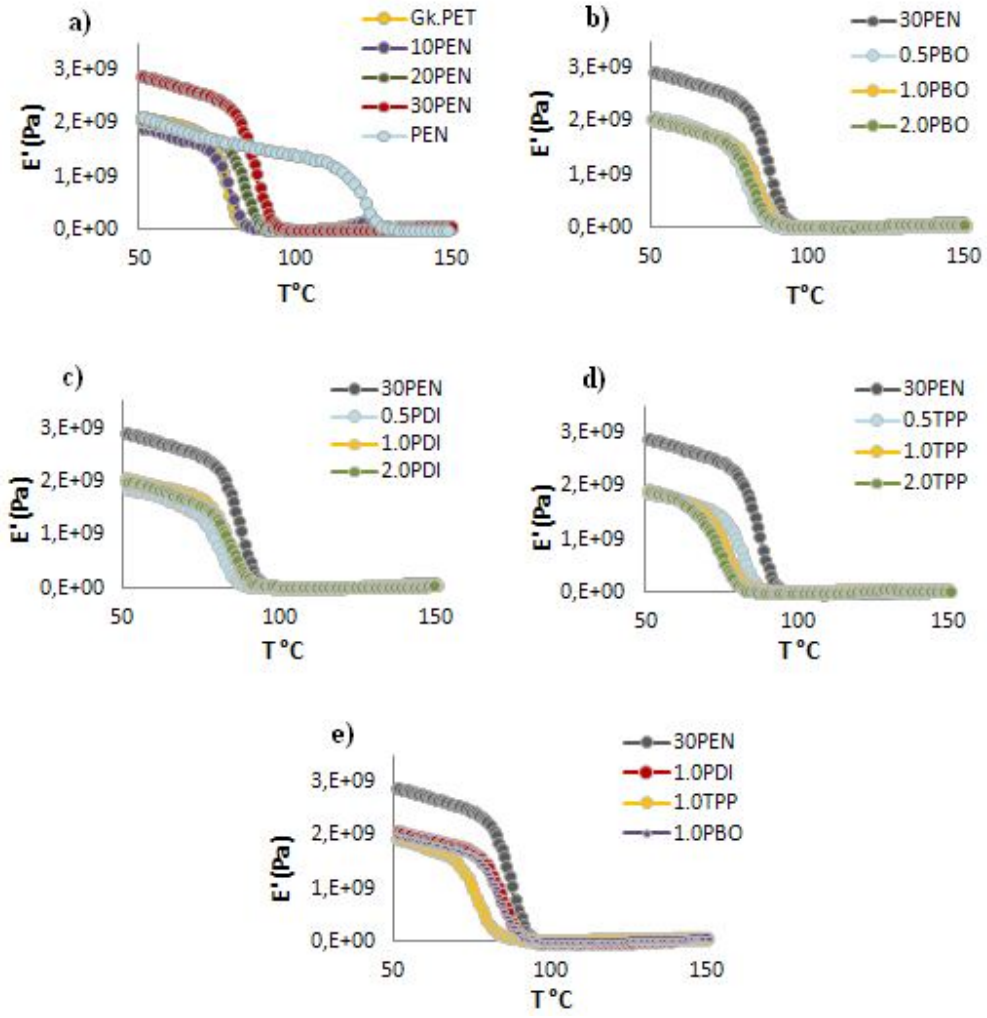


Şekil 4.15. Gk.PET/PEN ve PDI içeren karışımlar için tan delta eğrileri

Şekil 4.16'da zincir uzatıcı olarak TPP içeren karışımların tan delta eğrileri verilmiştir. Şekilde, en iyi karışabilirliğin %30 PEN içeren karışıma benzer bir eğri veren % 0,5 TPP içeriğinde elde edildiği görülmektedir. TPP içeriği arttıkça, iki pik oluşumu belirginleşmektedir ve dolayısıyla faz ayrımının arttığı düşünülmektedir. DMA sonuçları da, daha önce bahsedilen bozunma tepkimelerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.16. Gk.PET/PEN ve TPP içeren karışımlar için tan delta eğrileri



Şekil 4.17. (a) Zincir uzatıcı içermeyen karışımlar (b) PBO (c) PDI (d) TPP içeren karışımlar (e) % 1 Zincir uzatıcı içeren karışımlar ve 30PEN için E' değerleri

DMA analizleri sonucunda elde edilen tüm örneklere ait depo modülü (E') eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir Depo modülü elastik olarak depolanan enerji ile orantılıdır ve tersinirdir. Şekilde görüldüğü gibi tüm örnekler için artan sıcaklıkla depo modülü değerleri azalmaktadır. En büyük azalma camsı geçiş sıcaklığı civarında görülmektedir. En yüksek depo modülü değerleri ise % 70-30 Gk.PET/PEN karışımında elde edilmiştir. Zincir uzatıcıların eklenmesi ile Gk.PET ile benzer depo modulü eğrileri elde edilmiştir. Zincir uzatıcılı karışımların içerisinde en yüksek depo modülü % 1 PDI bileşiminde

gözlenmiştir. Ayrıca, PDI içeren karışımların depo modülleri, PBO ve TPP içerenlere göre biraz daha yüksektir.

4.7 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Hazırlanan tüm örneklerin DSC analizi sonuçları ve DMA'dan elde edilen T_g değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Bilindiği gibi, bazı durumlarda DSC analizinde T_g değerlerini net olarak belirlemek mümkün olmayabilir. Buna karşın DMA analizinde tan delta pikinden Tg değeri daha net bir şekilde belirlenebilmektedir. Yapılan DSC analizlerinde genel olarak tek bir T_g değeri belirlenirken, DMA'da bazı bileşimler için iki adet T_g piki gözlenmiştir. Bu nedenle, Tablo 4.2'deki T_g değerleri verilirken, DMA'dan elde edilen birinci ve ikinci T_g piklerine ait değerler verilmiştir.

Tablo 4.2. Tüm örnekler için DSC sonuçları

Örnek	T_g (°C) *	T_g (°C)**	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Gk.PET	81,2	-	250,7	-	35,2	26,1
PEN	130,8	-	257,0	-	57,2	55,3
10PEN	85,2	-	250,9	27,6	42,9	11,6
20PEN	90,4	116,5	251,3	20,9	30,2	7,2
30PEN	95,4	-	247,5	20,4	29,6	7,3
0.5PBO	87,4	116,3	249,3	19,8	30,3	8,4
1.0PBO	90,2	118,3	251,0	19,3	24,5	4,1
2.0PBO	88,4	113,4	250,2	22,4	31,3	7,1
0.5PDI	89,7	116,3	250,6	17,7	36,7	15,2
1.0PDI	93,1	115,0	251,1	9,8	30,3	16,3
2.0PDI	91,5	-	239,1	20,4	24,7	3,4
0.5TPP	88,4	115,9	248,9	21,6	33,9	9,8
1.0TPP	83,0	115,3	251,3	10,0	39,1	23,2
2.0TPP	82,5	108,2	248,5	17,5	35,7	14,5

* DMA'dan elde edilen birinci T_g değerleri

** DMA'dan elde edilen ikinci T_g değerleri

T_g değerleri incelendiğinde PEN eklenmesi, karışımların T_g değerlerini arttırmıştır. PDI'ın zincir uzatıcı olarak eklenmesi ile Tg değerleri çok fazla değişmezken, en fazla değişim TPP eklenmesi ile elde edilmiştir. TPP eklenmesi T_g değerlerini yaklaşık 7-12 derece kadar düşürmüştür. PBO eklenmesi ise T_g değerlerini yaklaşık 5-7 derece kadar

düşürmüştür. Zincir uzatıcı eklenmesi ile erime sıcaklıkları ise çok fazla değişmemiştir. % kristalinite değerleri incelendiğinde ise Gk.PET'e PEN eklenmesi % kristalinite değerlerini azaltmıştır. Zincir uzatıcılardan % 0,5 ve % 1 PDI eklenmesi karışımın % kristalinite değerlerini arttırmıştır. Bu durum mekanik test sonuçlarıyla da uyumludur. % 1 TPP eklenmesi ise % kristalinite değerlerini PDI'dan daha fazla arttırmıştır. Ancak bu durum akma dayanımı değerleri ile çelişmektedir. Bunun sebebi DSC termogramları ile açıklanabilir. Bu termogramlarda, karışıma TPP eklenmesi ile erime piklerinin şeklinin iki tepeli olduğu belirlenmiştir. Bu durum iki farklı kristal tipinin oluşması ve bu çeşitlerin heterojen bir ortam oluşturması sonucu istenen mekanik dayanımın elde edilememesi şeklinde yorumlanmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile literatürde ilk defa reaktif ekstrüzyon tekniği ile Geri Kazanılmış PET kullanılarak hazırlanan PET/PEN karışımlarının özelliklerine farklı zincir uzatıcıların türünün ve miktarının etkisi incelenmiştir. Çalışmada Gk.PET/PEN karışımlarının hazırlanması, uyumlaştırılması, karakterizasyonu ve hazırlanan karışımlara zincir uzatma tepkimelerinin etkileri incelenmiştir.

Eriyik viskozitesindeki değişimi incelemek amacıyla dikey kuvvet değerleri değerlendirilmiş ve Gk.PET'e PEN eklenmesi ile dikey kuvvet değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Zincir uzatıcı eklenmiş karışımlar incelendiğinde % 2 PDI içeren karışımın, diğer tüm karışımlara göre çok daha yüksek dikey kuvvet değerleri verdiği belirlenmiştir.

Çekme test sonuçları incelendiğinde, en yüksek akma dayanım değerinin %1 PDI içeren karışımdan elde edildiği görülmüştür. Zincir uzatıcı miktarının etkisi incelendiğinde ise akma dayanımı için en uygun zincir uzatıcı miktarının % 1 olduğu belirlenmiştir. % 1-2 PBO ve % 1 PDI içeren karışımların kopma uzaması değerleri, Gk.PET/PEN karışımına göre anlamlı bir şekilde artmıştır. %1 PBO kullanımı ile yaklaşık %240 uzama elde edilirken, bu değer %2 PBO içeren karışımda yaklaşık %170 olmuştur. Gk.PET/PEN karışımına PDI eklenmesi darbe dayanımı değerlerini önemli ölçüde arttırmıştır ve % 2 PDI bileşimindeki örnekler darbe testinde kırılmamıştır. TPP eklenmesi darbe dayanımı değerlerini düşürürken, PBO'nun eklenmesi ise önemli bir değişim yaratmamıştır.

DMA analizinde tan delta değerleri incelendiğinde en iyi karışabilirliğin 30PEN içeren karışımında olduğu görülmüştür. Zincir uzatıcı eklenmiş karışımların tan delta değerleri karşılaştırıldığında % 1 PBO, % 2 PDI ve % 0,5 TPP içeren karışımlarda karışabilirliğin Gk.PET/PEN karışımına benzer olduğu görülmüştür. Karışımların depo modülleri incelendiğinde ise genel olarak zincir uzatıcı eklenmesinin karışımların depo modüllerini düşürdüğü belirlenmiştir. Zincir uzatıcı eklenmiş karışımların DSC sonuçlarında erime

sıcaklıklarının çok fazla değişmediği, Tg değerlerinin ise TPP eklenmiş karışımlarda belirgin olarak düştüğü gözlenmiştir. % kristalinite değerleri incelendiğinde ise Gk.PET'e PEN eklenmesi % kristalinite değerlerini azaltmıştır. Zincir uzatıcılardan % 0,5 ve % 1 PDI eklenmesi karışımın % kristalinite değerlerini arttırmıştır. Bu durum mekanik test sonuçlarıyla da uyumludur. % 1 TPP eklenmesi ise % kristalinite değerlerini PDI'dan daha fazla arttırmıştır. Ancak bu durum akma dayanımı değerleri ile çelişmektedir. Bunun sebebi bu karışımların DSC termogramları ile açıklanmıştır. Bu termogramlarda, karışıma TPP eklenmesi ile erime piklerinin şeklinin iki tepeli olduğu belirlenmiş ve bu durum iki farklı kristal tipinin oluşması şeklinde yorumlanmıştır.

IR spektroskopisi sonuçlarına göre, kullanılan zincir uzatıcıların PET/PEN karışımları ile tepkimeye girdiği belirlenmiştir. PDI ve PBO zincir uzatıcılarının 30PEN spektrumuna benzer spektrumlar vererek polimer yapılarına katıldığı, TPP kullanıldığında ise TPP ve 30PEN'e ait bazı karakteristik piklerin kaybolduğu gözlenmiştir.

Gk.PET/PEN ve farklı türde zincir uzatıcı eklenmiş karışımlara NMR analizi uygulanarak, transesterifikasyon seviyeleri hesaplanmıştır. Buna göre kullanılan zincir uzatıcılardan PDI'nın transesterifikasyon seviyesini arttırdığı bulunmuştur.

Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde çalışmada kullanılan zincir uzatıcıları içinde Gk. PET/PEN karışımları için en etkili zincir uzatıcının PDI olduğu görülmüştür. Bu sonuç, PDI'nın polimerlerin her iki uç grubuna karşı reaktif olması ile açıklanmıştır. TPP kullanımının ise, oluşan fosforlu yan ürünler sebebiyle Gk.PET/PEN karışımları için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. PBO kullanıldığında aynı polimer zincirleri arasındaki tepkimelerin farklı türler arasındaki tepkimelere baskın geldiği, bunun sonucunda uyumluluğun azaldığı sonucuna varılmıştır. Karışımlar için en uygun zincir uzatıcı miktarının ise, %1 olduğuna karar verilmiştir.

Sonuç olarak uygun zincir uzatıcı türü ve miktarı kullanılarak Gk.PET/PEN karışımlarının mekanik ve termal özelliklerin iyileştirilebileceği görülmüştür.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, bu çalışmada kullanılmayan ve geri kazanılmış PET'in zincir uzatımında etkili olduğu bildirilen farklı zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı kimyasalların Gk.PET/PEN karışımları üzerindeki etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Yoshioka T., Morphological study by TEM on uniaxially oriented thin films of PET, *Polymer,* 2003, **44**, 7997–8003.

[2] Bedia E., Structural development and mechanical properties of polyethylene naphthalate-polyethylene terephthalate blends during uniaxial drawing, PEN and their blends, *Polymer,* 2001, **42**, 7299–7305.

[3] Ito M., Uniaxial orientation and tensile properties of poly(ethylene terephthalate) / poly(ethylene-2,6-naphthalate) blends, *Polymer,* 2002, **43**, 3675–3681.

[4] Ida S., Irreversible phase behavior of the ternary blends of poly(ethylene terephthalate) / poly(ethylene-2,6-naphthalate) / poly(ethylene terephthalate- co-ethylene-2,6 -naphthalate), *Appl. Polym Sci*, 2008, **110**, 1814.

[5] Karayannidis G., Synthesis, crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate-co-2,6-naphthalate) with low naphthalate units content, *Polymer*, 2003, **44**, 7801.

[6] Krutphun P., Thermal and crystallization characteristics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends, *Eur Polym. J.*, 2005, **41**, 1561.

[7] Dias M., Transesterification reactions in triphenyl phosphite additivated-poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends, *Polymer Engineering & Science*, 2004, **40**(8), 1777–1782.

[8] Gunes K., Fast in situ copolymerization of PET/PEN blends by ultrasonically-aided extrusion, *Polymer,* 2010, **51**, 1071–1081.

[9] Yang H., Reactive blending of poly(ethylene terephthalate) (PET) / poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN), 1: Effect of mixing conditions on chain structure, *Polymer Engineering & Science*, 2002, **42**(8), 1629–1641.

[10] Yang H., Transesterification kinetics of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends with the addition of 2,2-bis(1,3-oxazoline), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,* 2001, **39**(21), 2607–2614.

[11] Müller A. J., Feijoo J. L., Alvarez M. E., Febles A. C., The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) from beverage bottles, *Polymer Engineering & Science,* 1987, **27**(11), 796–803.

[12] Torres N., Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding, *European Polymer Journal,* 2000, **36**, 2075-2080.

[13] Welle F., Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview, *Resources, Conservation and Recycling,* 2011, **55**, 865– 875.

[14] Schoukens G., Clerck K. D., Thermal analysis and Raman spectroscopic studies of crystallization in poly(ethylene 2,6-naphthalate), *Polymer,* 2005, **46**, 845.

[15] Fu Q., Solid state polymerization, processing and properties of PEN/PET Blends, The Doctor of Philosophy Degree in Engineering Science, The University of Toledo, 2005.

[16] Srithep Y., Processing and Characterization of Recycled Poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, Thermoplastic Elastomer, and/orPoly(butylene adipate-co-terephthalate), *Polym. Eng. Sci.*, 2011, **51**, 1023–1032.

[17] Whinfield J. R., Dickson J. T., Improvements relating to the manufacture of highly polymeric substances, UK Patent 578,079, 1941.

[18] Awaja F., Pavel D., Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 1453–1477.

[19] Gupta V. B., Bashir Z., PET Fibers, Films, and Bottles, Vol.1, Chapter 7, Editors: Fakirov S., *Handbook of Thermoplastic Polyesters,* Wiley-VCH Verlag Gmbh, Weinheim, 2002.

[20] Tomita K., Ida H., Studies on the formation of PET: 2. Rate of transesterification of DMT with ethylene glycol, *Polymer*, 1973, **14**, 55-60.

[21] Jabarin S. A., A course on PET technology, The University of Toledo, 2003.

[22] Kong Y., Hay J. N. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **44**, 623–633, 2003.

[23] Callander D., Properties and applications of poly(ethylene 2,6 -naphthalene), its copolyesters and blends, Editors: Scheirs J., Long T. E., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, England, 323-333, 2003.

[24] Shi Y., Jabarin S. A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **81**, 23-37.

[25] Shi Y., The Doctor of Philosophy, Study on PET/PEN blends: Transesterification reactions and properties, The University of Toledo, Polymer Institute, 1997.

[26] Shi Y., Jabarin S. A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **80**, 2422-2436.

[27] Shi Y., Jabarin S. A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **81**, 11-22.

[28] Flory P. J., Statistical thermodinamics of polymer solutions, *Principles of Polymer Chemistry,* Cornel University Press, New York, 495-519, 1953.

[29] Ramesh S., Yahaya A. H., Arof A. K., *Solid State Ionics*, 2002, **148**, 483-486.

[30] Deanin R. D., Manion M. A., Chapter 1: Compatibilization of polymer blends, Editors: Gabriel O. Shonaike and George P. Simon, Marcel Dekker, *Polymer Blends and Alloys*, Inc., 1999.

[31] Ougizawa T., Inoue T., Chapter 3: Miscibility and interfacial behavior in polymer-polymer mixtures, Editors: Gabriel O. Shonaike and George P. Simon, Marcel Dekker, *Polymer Blends and Alloys,* Inc., 1999.

[32] Pilati F., Fiorini M., Berti C., Chapter 2: Transreactions in condensation polymers, Editors: Stoyko Fakirov, *Wiley/VCH*, 1999, ISBN 3-527-29790-1.

[33] Miller C., Polyethylene terephthalate, *Waste Age*, 2002, **33**(5), 6–102.

[34] Edge M., Hayes M., Mohammadian M., Allen N. S., Jewitt T. S., Brems K., Jones K., Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation., *Polym. Degrad. Stab.,* 1991, **32**(2), 131–53.

[35] Pacia, *Pacia National Plastics Recycling Survey*, http://www.pacia.org.au 2002, 2002.

[36] Sitting M., *Organic and Polymer Waste Reclaiming Encyclopedia*; Noyes Data, Vol. 4, Englewood Cliffs, NJ, 1981.

[37] Bednas M. E., Day M., Ho K., Sander R., Wiles D. M., Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate): 1. The role of flame retardants on products of pyrolysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, **26**(1), 277-289.

[38] Scheirs J., *Polymer recycling, science, technology and application*, John Wiley and Sons Ltd; 1998.

[39] Cardi N., Po R., Giannotta G., Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2-bis(2-oxazoline), *J. Appl. Polym. Sci*, 1993, **50**, 1501–9.

[40] Paci M., La Mantia F. P., Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polym. Degrad. Stab.,* 1998, **61**, 417–20.

[41] Awaja F., Dumitru P., Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 1453–1477.

[42] Karayannidis G. P., Psalida E. A., Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2*-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline), *Journal of Applied Polymer Science,* 2000, **77**, 2206–2211.

[43] Cavalcanti F. N., Teofilo E. T., Rabello M. S., Silva S. M. L., Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite, *Polymer Engineering and Science*, 2007, **47**(12), 2155–2163.

[44] Torres N., Robin J. J., Bountvin B., Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing, *J. Appl Polym Sci.,* 2001, **79**, 1816–24.

[45] Levy S., Carley J., *Plastics Extrusion Technology Handbook*, 2nd ed., Industrial Press, New York, 1989.

[46] Chung C. L., *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.

[47] Nairn J. A., *Polymer characterization, Material Science and Engineering*, 1st ed., University of Utah, Utah, 5473, 2003.

[48] Xanthos M., Todd D. B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New Jersey, 2005.

[49] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.

[50] Ozkoc G., Bayram G., Quaedflieg M., Effects of microcompounding process parameters on the properties of abs/polyamide-6 blends based nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci*., 2008, **107**, 3058–3070.

[51] Skoog D., Holler F., Nieman T., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Harcourt Brace College Publishers, Philadelphia, 1998.

[52] Balcı M., 10982, *Nükleer Manyetik Rezonans*, 1986.

[53] Bower D. I., *An introduction to polymer physics,* 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

[54] Cheremisinoff N. P., *Polymer characterization laboratory techniques and analysis*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1996.

[55] Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical properties of polymers and composites,* 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1994.

[56] Ward I. M., Hadley D. W., *An introduction to the mechanical properties of solid polymers,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Sussex, 2004.

[57] Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2004.

[58] Lin Y., *Polymer viscoelasticity basics, molecular theories and experiments*, 1st ed., World Scientific, London, 2003.

[59] Wunderlich B., *Thermal analysis of polymeric materials*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2005.

[60] Hatakeyama T., Hatakeyama H. L., *Thermal properties of green polymers and biocomposites*, 1st ed., Springer, Dordrecht, 2004.

[61] Inata H., Matsumura S., Chain extenders for polyesters IV. Properties of the polyesters chain extended by 2,2-bis(2-oxazoline), *J. Appl. Polym. Sci*., 1987, **33**, 3069–79.

[62] Paci M., La Mantia F. P., Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate, *Polym Degrad Stab*, 1999, **63**, 11–4.

[63] Inata H, Matsumura S., Chain extenders for polyesters I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end group of polyesters. *J. Appl. Polym. Sci*, 1985, **30**, 3325–37.

[64] Zhang Y., Zhang C., Li H., Du Z., Li C., Chain extension of poly(ethylene terephthalate) with bisphenol-A Dicyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **117**(4), 2003–2008.

[65] Golovoy A., Cheung M. F., Carduner K. R., Rokosz M. J., Control of transesterification in polyester blends**,** *Polym Eng. Sci*., 1989, **29**, 1226.

[66] Liangbin L., A New Mechanism in the Formation of PET Extended-chain Crystal, *Polymer*, 2001, **42**, 2085–2089.

[67] Raffa P., Coltelli M. B., Savi S., Bianchi S., Castelvetro V., Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study, *React. Funct. Polym.,* 2012, **72**, 50–60.

[68] Zhang Y., Guo W., Zhang H., Wu C., Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 1135–1141.

[69] Jacques B., Devaux J., Legras R., Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behaviour, *Polymer,* 1996, **37**, 1189–1200.

[70] Keskin S., Synthesis and characterization of copolymers of diisocyanates and dialcohol, Middle East Technical University, 2006.

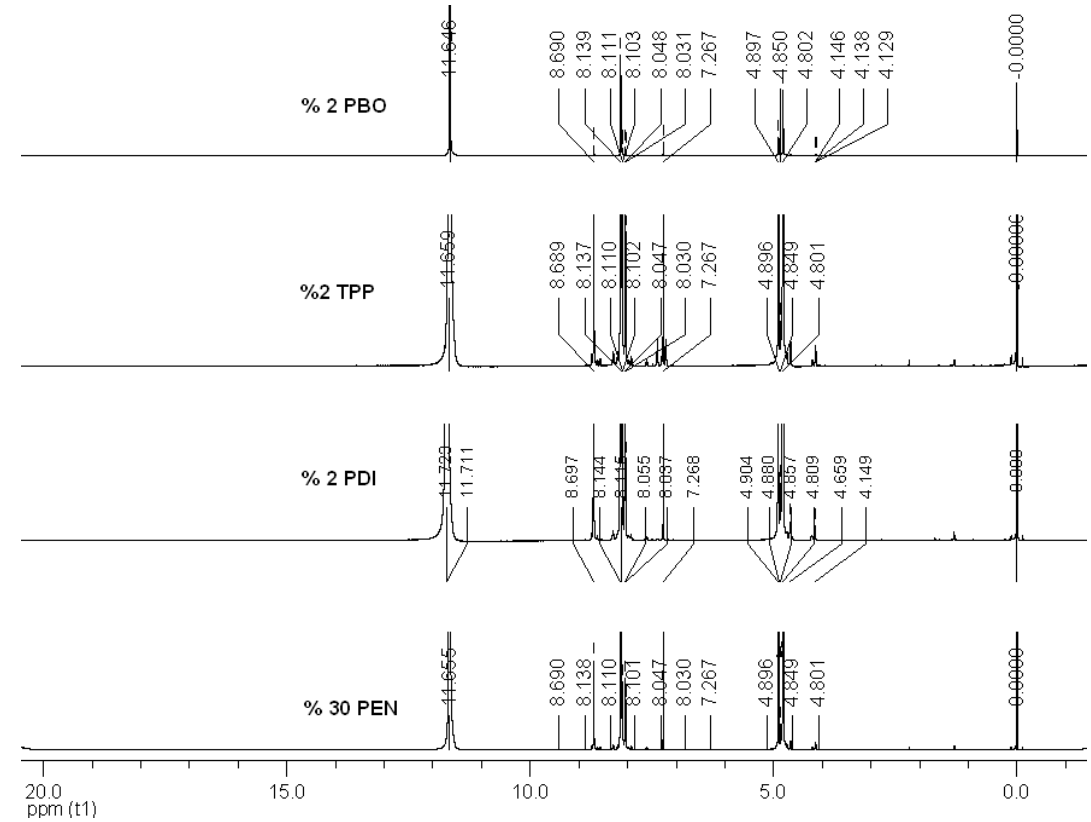
[71] Doğan Ş. K., Biyo-malzeme olarak kullanılabilecek poli(laktik asit), poliüretan polimer karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014.

[72] http://www.chem.ucla.edu/~bacher/spectrocopy/IR1.html (Ziyaret Tarihi: 26 Nisan 2014).

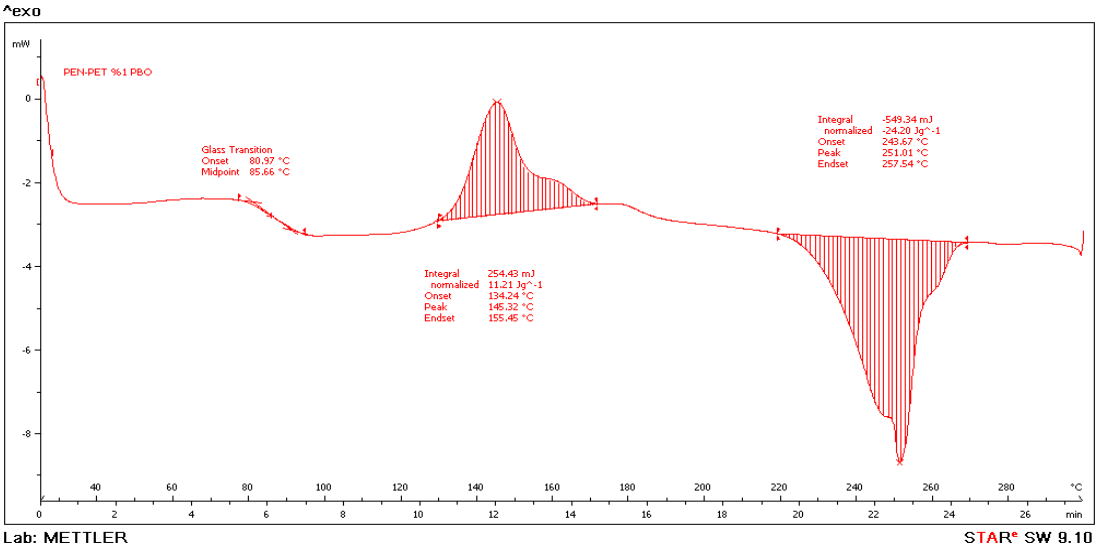
[73] Spencer N. D., *Tailoring surfaces: modifying surface composition and structure for applications in tribology, biology and catalysis*, World Scientific Pub. Co., Singapore, 2011.

EKLER

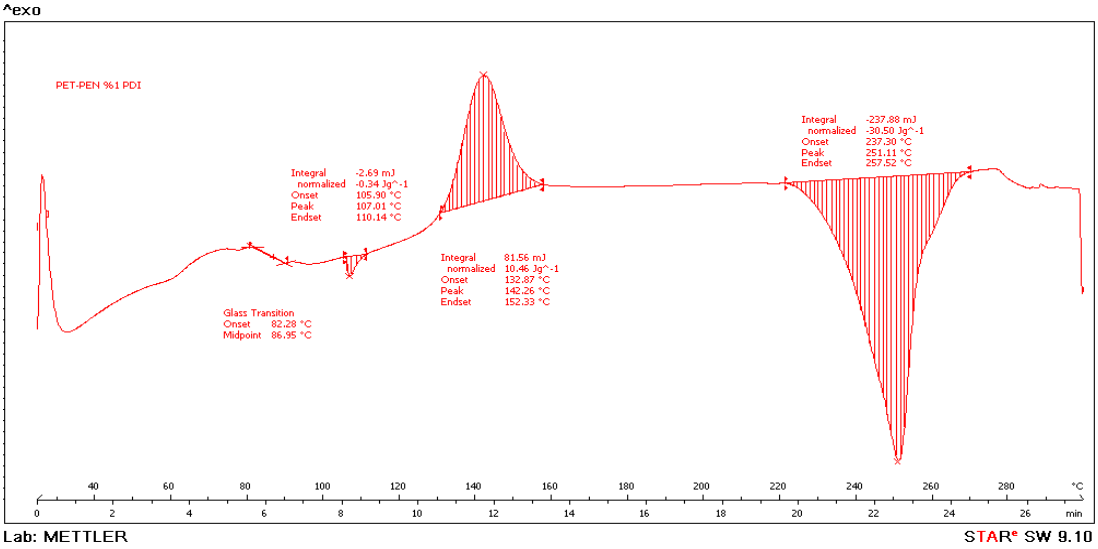
EK.A.



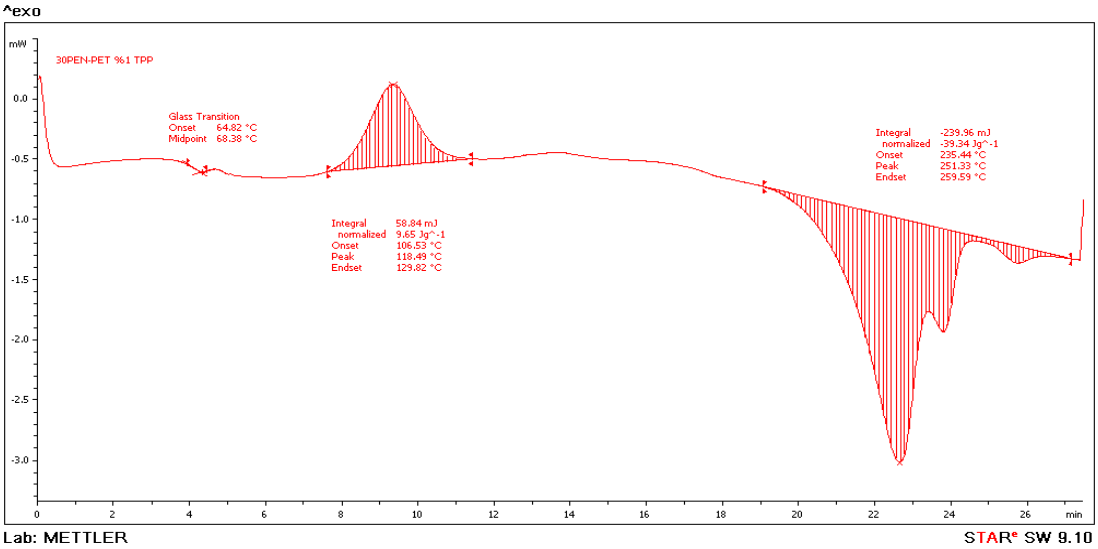
* % 2 Zincir uzatıcı içeren karışımların ve 30PEN'in ^{1}H-NMR spektrumları



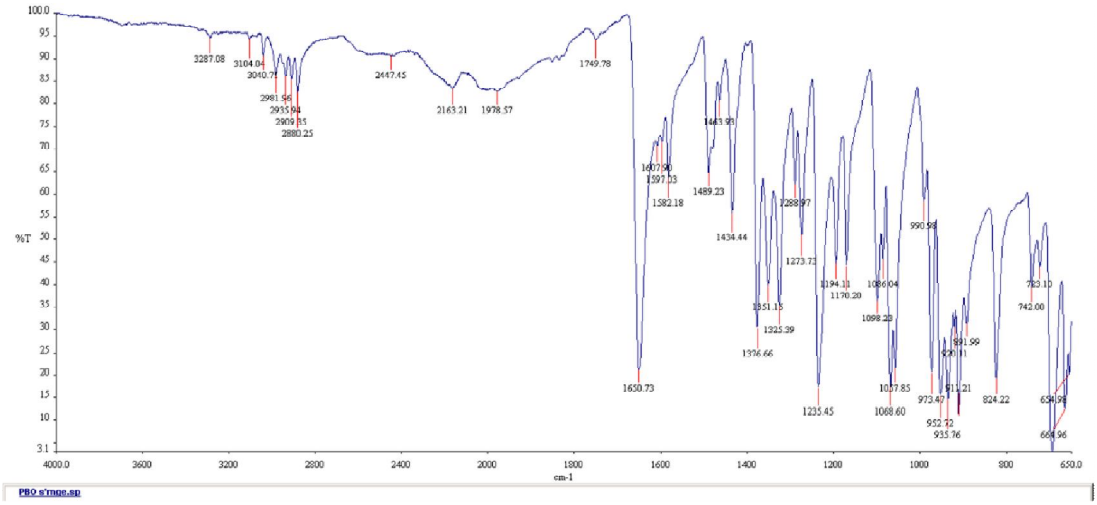
* 1.0PBO karışımının DSC termogramı



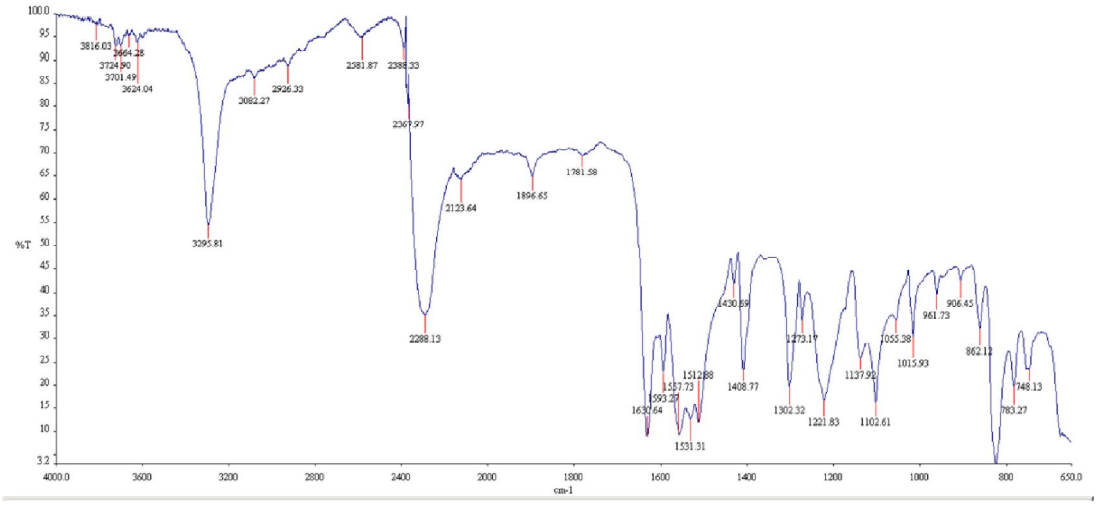
*1.0PBO karışımının DSC termogramı



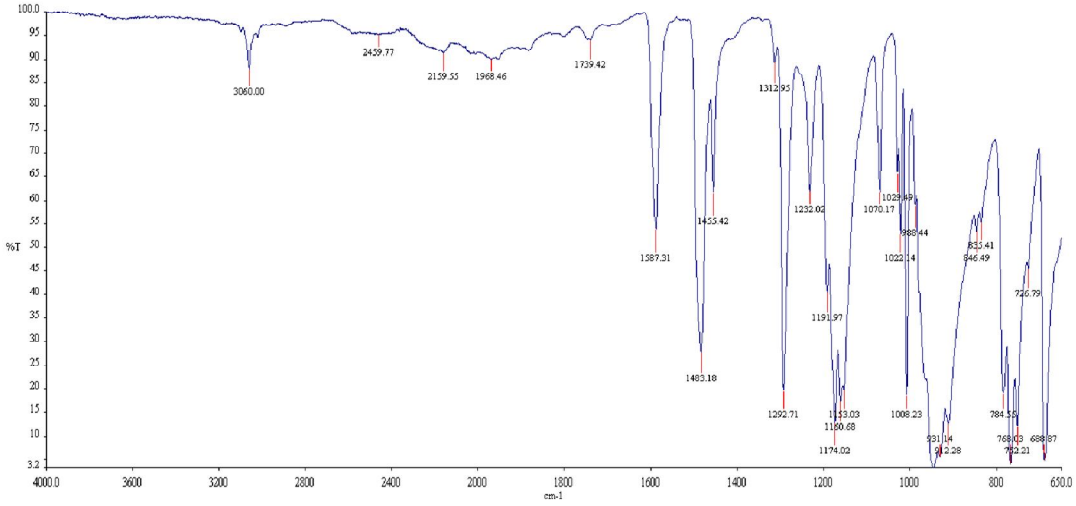
* 1.0TPP karışımının DSC termogramı



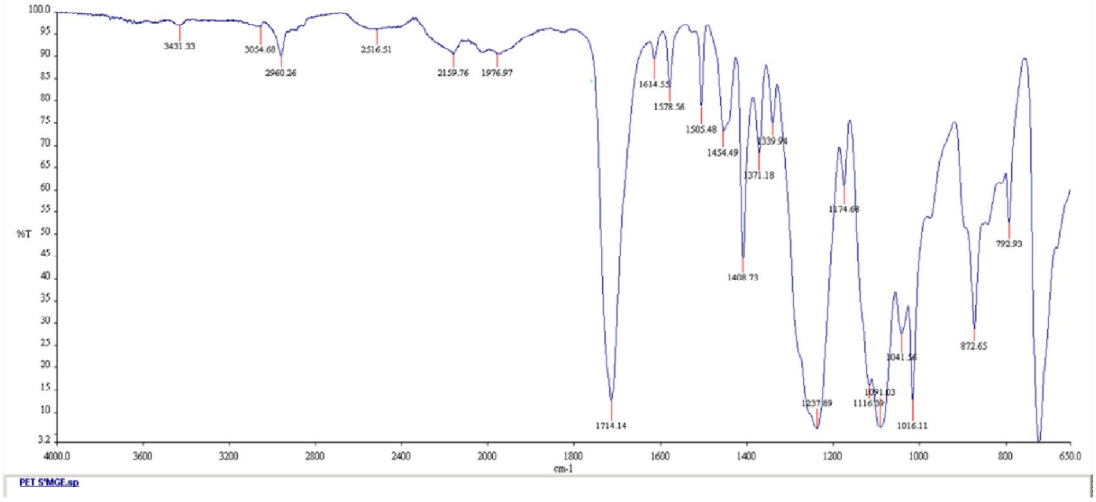
* PBO zincir uzatıcısının FTIR spektrumu



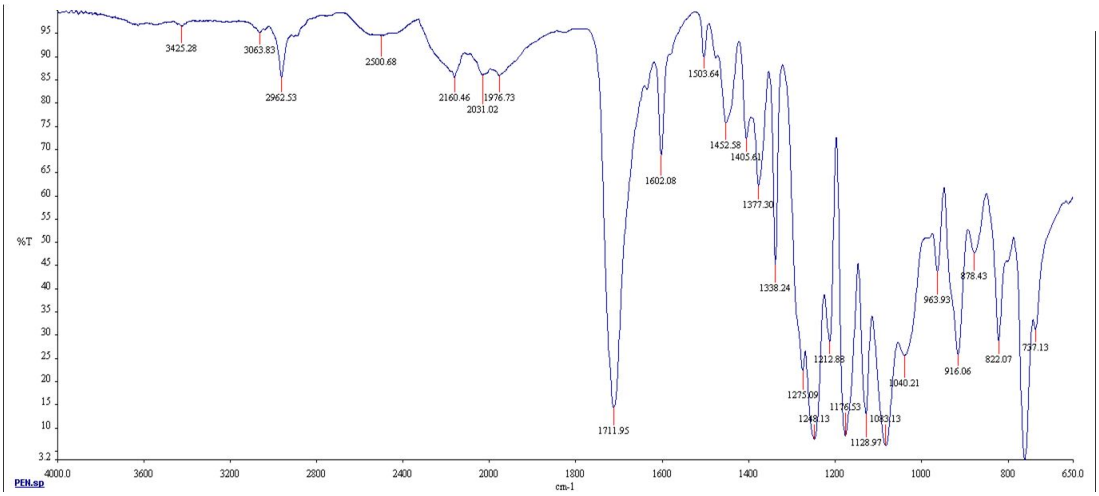
* PDI zincir uzatıcısının FTIR spektrumu



* TPP zincir uzatıcısının FTIR spektrumu



* PET'in FTIR spektrumu



* PEN'in FTIR spektrumu

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Can S.**, Yılmaz N. G. K., Yeşil S., Aytaç A., Studying the effects of different chain extenders on recycled PET/PEN blends, *4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition,* Muğla, 24-27 April 2014.

[2] **Can S.**, Yılmaz N. G. K., Yeşil S., Aytaç A., PBO (1,4 fenilen bis oksazolin) zincir uzatıcısının geri kazanılmış PET/PEN karışımlarının özelliklerine etkisinin incelenmesi, *1. Uluslararası Plastik & Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu ve Ürün Sergisi*, Ankara, Türkiye, 29-31 Mayıs 2013.

[3] **Can S.**, Yılmaz N. G. K., Yeşil S., Aytaç A., PDI (1,4 fenilen diizosiyanat) ve TPP (trifenil fosfat) zincir uzatıcılarının geri kazanılmış pet/pen karışımlarının özelliklerine etkilerinin incelenmesi, *5. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongre ve Sergisi,* Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

ÖZGEÇMİŞ

Simge CAN, 1988 yılında Kocaeli'nde doğdu. Lise öğrenimini Yahya Kaptan Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.