T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ATIK PET ARA ÜRÜNLERİNDEN ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ

Ferda ÇAVUŞOĞLU

DANIŞMAN
Prof. Dr. Işıl ACAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 9.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Işıl ACAR(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve hazırlanmasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım tez danışmanım sayın Prof. Dr. Işıl ACAR'a her şey için çok teşekkür ederek minnettarlığımı sunarım.

Çalışmalarıma yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle büyük emeği geçen sayın Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ'ye; fikir ve deneyimlerini benimle paylaşarak her zaman destek olan sevgili hocam Doç. Dr. Şahika Sena BAYAZİT başta olmak üzere beraber çalıştığım tüm iş arkadaşlarıma; laboratuvar çalışmalarımda ve tez yazım aşamasında yardımlarını eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım Dr. Nesrin OĞUZ ve Araş. Gör. Demet ÖZALTUN'a çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca göstermiş oldukları maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan, bugünlere gelmemi sağlayan canım aileme; her konuda olduğu gibi doktora çalışmalarım sırasında da desteğini hiç eksik etmeyen, göstermiş olduğu sabır ve anlayış için değerli eşim Samir ÇAVUŞOĞLU'na en içten duygularımla teşekkür ederim.

Doktora eğitimim sırasında BİDEB-2228B programı ile beni maddi açıdan destekleyen TÜBİTAK'a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Çok severek çalıştığım akademik hayatın bir bireyi olmaktan mutluluk duyuyor ve üzerimde emeği geçen tüm hocalarıma sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Temmuz 2019 Ferda ÇAVUŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
TABLO LİSTESİ ..... **xvii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xxvi**
ÖZET ..... **xxviii**
SUMMARY ..... **xxxi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. PLASTİK MALZEMELER 3
2.1.1. Plastik Malzemelerin Tanımı ve Özellikleri 3
2.1.2. Plastik Malzemelerin Sınıflandırılması 3
2.1.3. Plastik Malzemelerin Geri Dönüşümü 5
2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET) 8
2.2.1. PET'in Kimyasal Yapısı ve Özellikleri 8
2.2.2. PET Üretim Yöntemleri 9
2.2.2.1. Dimetil Tereftalat'tan PET Üretimi 9
2.2.1.2. Tereftalik Asit'ten PET Üretimi 11
2.2.3. PET Atıkların Geri Kazanımı 12
2.2.4. Geri Kazanım Yöntemleri 12
2.2.4.1. Primer Geri Kazanım 13
2.2.4.2. Sekonder Geri Kazanım 13
2.2.4.3. Tersiyer Geri Kazanım 14
2.2.4.4. Kuaterner Geri Kazanım 18
2.2.5. Geri Kazanıılmış PET (RPET)'in Kullanım Alanları 19
2.2.6. PET Atıkların Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar 20
2.3. ALKİD REÇİNELER 30
2.3.1. Alkid Reçine Tanımı ve Genel Bilgiler 30
2.3.2. Alkid Reçinelerin Özellikleri 33
2.3.3. Alkid Reçinelerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 34

2.3.3.1. Polioller 34
2.3.3.2. Dikarboksilik (Dibazik) asitler 36
2.3.3.3. Yağlar ve yağ asitleri 38
2.3.4. Alkid Reçinelerin Üretim Yöntemleri 41
2.3.4.1. Monogliserid (Alkoliz) Yöntemi 42
2.3.4.2. Yağ Asidi Yöntemi 43
2.3.5. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması 44
2.3.5.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandurma 44
2.3.5.2. Yağ Yapısına Göre Sınıflandırma 46
2.3.6. Alkid Reçinelerin Formülasyon Hesabı 47
2.3.7. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları 49
2.3.8. Alkid Reçinelerin Modifikasyonları 50
2.3.8.1. Üretan Modifiye Alkid Reçineleri 51
2.3.8.2. Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri *52*
2.3.8.3. Fenolik Modifiye ve Amino Modifiye Alkid Reçineleri 52
2.3.8.4. Vinil Modifiye Alkid Reçineleri 53
2.3.8.5. Silikon Modifiye Alkid Reçineleri 54
2.3.8.6. Epoksi Modifiye Alkid Reçineler (Epoksi Esterler) 54
2.4. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİ 56
2.4.1. Poliüretan Reçineler 56
2.4.1.1. Poliüretan Reçinelerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 59
2.4.1.2. Poliüretan Reçinelerin Sınıflandırılması 63
2.4.1.3. Üretan Modifiye Alkid Reçineler (Üretan Alkidler, Uralkidler, Üretan Yağları) 63
2.4.1.4. Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Özellikleri 64
2.4.2. Üretan Modifiye Alkid Reçineler ile İlgili Yapılan Çalışmalar 65
2.5. BOYA 72
2.5.1. Boya Bileşenleri 73
2.5.1.1. Bağlayıcılar 74
2.5.1.2. Pigmentler 75
2.5.1.3. Çözücüler 78
2.5.1.4. Katkı Maddeleri 80
2.5.2. Boya Üretimi 82
2.5.3. Boya ile ilgili Yapılan Çalışmalar 84
3. MALZEME VE YÖNTEM 87

3.1. KİMYASAL MADDELER 87
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER, ANALİZLER, TEST YÖNTEMLERİ VE CİHAZLAR 88
3.2.1. Atık PET'in Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Reaksiyonları ile Depolimerizasyonu 89
3.2.2. Atık PET Depolimerizasyon Ham Ürünlerinin Fraksiyonlara Ayrılması ve Depolimerizasyon Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi 91
3.2.3. Atık PET Depolimerizasyon Ara Ürünlerinin Karakterizasyonu 92
3.2.3.1. Asit İndisi (AI) Tayini 92
3.2.3.2. Hidroksil İndisi (HI) Tayini 93
3.2.3.3. Teorik Molekül Ağırlığının Hesaplanması 94
3.2.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 94
3.2.4. Atık PET Ara Ürünü İçermeyen "Referans Alkid Reçine" ve Atık PET Ara Ürünü İçeren "Atık PET Esaslı Alkid Reçine" Sentezi 95
3.2.5. Referans Alkid Reçine - TDI Modifikasyonu ile "Referans Üretan Modifiye Alkid Reçine" Sentezi ve Optimum NCO/OH Oranının Belirlenmesi 97
3.2.6. Atık PET Esaslı Alkid Reçine - TDI Modifikasyonu ile "Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine" Sentezi 98
3.2.6.1. İzosiyanat Tayini 99
3.2.6.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) 100
3.2.7. Referans ve Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine Filmlerinin Hazırlanması 100
3.2.8. Referans ve Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine Filmlerinin Yüzey Örtü Testlerinin ve Termal Analizlerinin Yapılması 102
3.2.8.1. Fiziksel Yüzey Örtü Testleri 102
3.2.8.2. Kimyasal Yüzey Örtü Testleri 108
3.2.8.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 111
3.2.9. Referans ve Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine İçeren Boya Formülasyonlarının Hazırlanması 112
3.2.9.1. Disperser 114
3.2.10. Hazırlanan Boyaların Yaş ve Kuru Boya Testlerinin Yapılması 115
3.2.10.1. Yaş Boya Testleri 115
3.2.10.2. Kuru Boya Testleri 119
3.2.10.3. Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri 119
4. BULGULAR 123
4.1. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYONU, ARA ÜRÜNLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU 123

4.1.1. Birinci Grup Çalışma (Deneme 1-4) 123
4.1.1.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (180°C) 123
4.1.1.2. Deneme 1-4 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları 124
4.1.1.3. Deneme 1-4 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri 125
4.1.2. İkinci Grup Çalışma (Deneme 5-8) 127
4.1.2.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (200°C) 127
4.1.2.2. Deneme 5-8 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları 127
4.1.2.3. Deneme 5-8 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri 129
4.1.3. Üçüncü Grup Çalışma (Deneme 9-12) 130
4.1.3.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (220°C) 130
4.1.3.2. Deneme 9-12 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları 131
4.1.3.3. Deneme 9-12 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri 132
4.1.4. Dördüncü Grup Çalışma (Deneme 13-16) 134
4.1.4.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (240°C) 134
4.1.4.2. Deneme 13-16 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları 134
4.1.4.3. Deneme 13-16 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri 136
4.2. ALKİD REÇİNELERİN SENTEZİ VE ANALİZLER 137
4.2.1. Alkid Reçine Formülasyon Hesaplamaları 137
4.2.2. Referans Alkid Reçine Sentezi 139
4.2.2.1. REF A Reçinesi Formülasyonu 139
4.2.2.2. REF A Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 140
4.2.3. Atık PET Esaslı Alkid Reçinelerin Sentezi 141
4.2.3.1. PET A1 Reçinesi Formülasyonu 141
4.2.3.2. PET A1 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 142
4.2.3.3. PET A2 Reçinesi Formülasyonu 143
4.2.3.4. PET A2 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 144
4.2.3.5. PET A3 Reçinesi Formülasyonu 144
4.2.3.6. PET A3 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 145
4.2.3.7. PET A4 Reçinesi Formülasyonu 146
4.2.3.8. PET A4 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 147
4.2.3.9. PET A5 Reçinesi Formülasyonu 148
4.2.3.10. PET A5 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 149
4.2.3.11. PET A6 Reçinesi Formülasyonu 150
4.2.3.12. PET A6 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 151

4.2.3.13. PET A7 Reçinesi Formülasyonu 152
4.2.3.14. PET A7 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi 153
4.3. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN SENTEZİ, ANALİZLER VE TESTLER 154
4.3.1. Üretan Modifiye Alkid Reçine Şarj Hesaplamaları 154
4.3.2. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 156
4.3.2.1. REF ÜA 1/1 Reçinesi Sentezi 156
4.3.2.2. REF ÜA 1/1 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 157
4.3.2.3. REF ÜA 1/1 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 157
4.3.2.4. REF ÜA 1/1 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 159
4.3.2.5. REF ÜA 1/2 Reçinesi Sentezi 161
Atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), TDI ile 1/2 NCO/OH oranında modifiye 161
4.3.2.6. REF ÜA 1/2 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 162
4.3.2.7. REF ÜA 1/2 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 162
4.3.2.8. REF ÜA 1/2 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 164
4.3.2.9. REF ÜA 1/3 Reçinesi Sentezi 166
4.3.2.10. REF ÜA 1/3 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 167
4.3.2.11. REF ÜA 1/3 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 167
4.3.2.12. REF ÜA 1/3 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 169
4.3.3. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu 172
4.3.3.1. ÜA1 Reçinesi Sentezi 172
4.3.3.2. ÜA1 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 173
4.3.3.3. ÜA1 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 173
4.3.3.4. ÜA1 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 175
4.3.3.5. ÜA2 Reçinesi Sentezi 177
4.3.3.6. ÜA2 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 178
4.3.3.7. ÜA2 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 178
4.3.3.8. ÜA2 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 180
4.3.3.9. ÜA3 Reçinesi Sentezi 182
4.3.3.10. ÜA3 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 183
4.3.3.11. ÜA3 Reçinesi FTIR Analizi 183
4.3.3.12. ÜA3 Reçinesi TGA Analizi ve Yüzey Örtü Testleri 183
4.3.3.13. ÜA4 Reçinesi Sentezi 184

4.3.3.14. ÜA4 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 185
4.3.3.15. ÜA4 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 185
4.3.3.16. ÜA4 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 187
4.3.3.17. ÜA5 Reçinesi Sentezi 189
4.3.3.18. ÜA5 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 190
4.3.3.19. ÜA5 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 190
4.3.3.20. ÜA5 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 192
4.3.3.21. ÜA6 Reçinesi Sentezi 194
4.3.3.22. ÜA6 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 195
4.3.3.23. ÜA6 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 195
4.3.3.24. ÜA6 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 197
4.3.3.25. ÜA7 Reçinesi Sentezi 199
4.3.3.26. ÜA7 Reçinesi İzosiyanat Miktarı 200
4.3.3.27. ÜA7 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri 200
4.3.3.28. ÜA7 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri 202
4.4. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNE ESASLI BOYA FORMÜLASYONLARININ HAZIRLANMASI VE BOYA TESTLERİ 204
4.4.1. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boya Hazırlanması ve Test Edilmesi 205
4.4.1.1. BREF Boyasının Formülasyonu 205
4.4.1.2. BREF Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri 207
4.4.1.3. BREF Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri 207
4.4.1.4. BREF Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri 209
4.4.1.5. BREF Boyasının TGA Analizi 211
4.4.2. Atık PET Ara Ürünü İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boya Hazırlanması ve Test Edilmesi 212
4.4.2.1. B1 Boyasının Formülasyonu 212
4.4.2.2. B1 Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri 214
4.4.2.3. B1 Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri 214
4.4.2.4. B1 Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri 216
4.4.2.5. B1 Boyasının TGA Analizi 218
4.4.3.1. B2 Boyasının Formülasyonu 219
4.4.3.2. B2 Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri 220
4.4.3.3. B2 Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri 221
4.4.3.4. B2 Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri 223

4.4.3.5. B2 Boyasının TGA Analizi 225
4.4.4.1. B3 Boyasının Formülasyonu 226
4.4.4.2. B3 Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri 227
4.4.4.3. B3 Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri 228
4.4.4.4. B3 Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri 229
4.4.4.5. B3 Boyasının TGA Analizi 232
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 233
5.1. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYONU 233
5.1.1. Atık PET'in Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Reaksiyonları ile Depolimerizasyon Denemeleri 235
5.1.2. Depolimerizasyon Ara Ürünlerinin Elde edilmesi ve Karakterizasyonu 236
5.1.2.1. Ara Ürünlerin Dağılımı 236
5.1.2.2. Ara Ürünlerin Bileşimi 239
5.1.2.3. Ara Ürünlerin Teorik Molekül Ağırlıkları 241
5.1.2.4. Ara Ürünlerin DSC Analizi 245
5.2. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNE SENTEZİ 247
5.2.1. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi ve Optimum NCO/OH Oranının Belirlenmesi 248
5.2.1.1. Referans Reçinelerin İzosiyanat Miktarının Belirlenmesi 249
5.2.2. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi 250
5.2.2.1. Atık PET Esaslı Reçinelerin İzosiyanat Miktarının Belirlenmesi 251
5.2.3. Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin FTIR Analizi 252
5.2.4. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri 255
5.2.4.1. Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri 256
5.2.4.2. Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri 257
5.2.5. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri 258
5.2.5.1. Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri 259
5.2.5.2. Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri 262
5.2.6. Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi 269
5.2.6.1. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Termal Özellikleri 269
5.2.6.2. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Termal Özellikleri 270
5.3. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNE ESASLI BOYA HAZIRLANMASI 272
5.3.1. Referans ve Atık PET İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Yaş Boya Özellikleri 273
5.3.2. Referans ve Atık PET İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Kuru Boya Özellikleri 275

5.3.3. Referans ve Atık PET İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Ev Kimyasallarına Dayanım Özellikleri 279
5.3.4. Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Termal Özelliklerinin Belirlenmesi 287
6. KAYNAKLAR 293
ÖZGEÇMİŞ 301

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: PET'in molekül yapısı……...…….. 8
Şekil 2.2: BHET oluşum reaksiyonu……...……. 10
Şekil 2.3: BHET'den PET oluşum reaksiyonu……..... 11
Şekil 2.4: TFA ile EG'nin kondenzasyon polimerizasyonu ile PET üretimi…..…….. 11
Şekil 2.5: PET'in hidroliz reaksiyonu……...… 15
Şekil 2.6: PET'in glikoliz reaksiyonu……..…. 16
Şekil 2.7: PET'in alkoliz reaksiyonu…… 16
Şekil 2.8: PET'in aminoliz ve amonoliz reaksiyonları……. 17
Şekil 2.9: PET şişelerin geri kazanım döngüsü……. 19
Şekil 2.10: Poliester glyptal reçinesi……. 31
Şekil 2.11: Pentaeritritol, ftalik anhidrit, benzoik asit ve yağ asidi esaslı alkid reçinesi…….. 32
Şekil 2.12: Palm-Oil (Hurma yağı), gliserol, ftalik anhidrit esaslı alkid reçinesi……. 32
Şekil 2.13: Gliserin, Pentaeritritol ve Trimetilol Propan'ın kimyasal yapısı……..... 35
Şekil 2.14: Etilen Glikol, Propilen Glikol ve Dietilen Glikol'ün kimyasal yapısı…..... 36
Şekil 2.15: Ftalik Anhidrit, Maleik Anhidrit ve İzoftalik Asit'in kimyasal yapısı…… 36
Şekil 2.16: Süksinik Asit, Adipik Asit ve Sebazik Asit'in kimyasal yapısı……..... 37
Şekil 2.17: Trigliserid oluşum reaksiyonu……...……. 38
Şekil 2.18: Peroksit teorisine göre kuruma mekanizması……. 41
Şekil 2.19: Hidroperoksit teorisine göre kuruma mekanizması…… 41
Şekil 2.20: Monogliserid oluşum reaksiyonu……..…. 42
Şekil 2.21: İzosiyanat ve alkol grubunun reaksiyonu ile üretan yapısının oluşumu…… 56
Şekil 2.22: Poliüretan oluşum reaksiyonu şematik gösterimi……..... 57
Şekil 2.23: TDI ve EG'den poliüretan oluşum reaksiyonu…….. 57
Şekil 2.24: 2,4-TDI ve 2,6-TDI yapısal formülleri……... 59
Şekil 2.25: 4,4'-MDI'nın yapısal formülü…… 60

Şekil 2.26: 1,6-HDI'nın yapısal formülü……. 60
Şekil 2.27: Polimerik MDI'nın yapısal formülü……..……..... 61
Şekil 2.28: Poliester Poliol ve Polieter Poliol'ün yapısal formülleri…… 62
Şekil 2.29: Üretan modifiye alkid reçine sentezi…….. 63
Şekil 3.1: Yüksek basınç reaktörü (otoklav)…….…… 89
Şekil 3.2: Sıcak su ekstraksiyonu ile SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin ayrılması…….. 91
Şekil 3.3: Hidroksil indisi tayini için kullanılan sistem…… 93
Şekil 3.4: Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC)……... 94
Şekil 3.5: Alkid reçine sentez sistemi……... 96
Şekil 3.6: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) cihazı ve pres……. 100
Şekil 3.7: Seyreltilmiş üretan modifiye alkid reçine…… 101
Şekil 3.8: Kuruma derecesi tayin sistemi……..... 103
Şekil 3.9: König sarkacı……... 104
Şekil 3.10: Cross-cut kesici……. 105
Şekil 3.11: Adhezyon testi sonuçlarının sınıflandırılması…… 105
Şekil 3.12: Aşınma dayanımı test cihazı……..... 106
Şekil 3.13: Darbe dayanımı test cihazı…….. 107
Şekil 3.14: Glossmetre test cihazı……. 108
Şekil 3.15: Asit dayanımı ve alkali dayanımı testlerinin uygulanması……..... 109
Şekil 3.16: Çözücü dayanımı testinin uygulanması…….. 110
Şekil 3.17: Çevre dayanımı testi aşamaları……..... 110
Şekil 3.18: Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)…… 111
Şekil 3.19: Laboratuvar tipi disperser……... 114
Şekil 3.20: Yoğunluk kabı (Density cup)…….……..... 116
Şekil 3.21: Brookfield viskozimetresi…….. 116
Şekil 3.22: DIN cup ile akış süresi tayini……. 117
Şekil 3.23: Grindometre ile tanecik büyüklüğü tayini…….. 118
Şekil 3.24: Örtücülük tayini…….. 119
Şekil 3.25: Ev kimyasallarına dayanım testi……. 121
Şekil 4.1: Deneme 2, 3, 4 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri…….. 126
Şekil 4.2: Deneme 2, 3, 4 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri …… 126
Şekil 4.3: Deneme 6, 7, 8 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri…….. 129
Şekil 4.4: Deneme 6, 7, 8 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.…… 130

Şekil 4.5: Deneme 10, 11, 12 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri..... 133
Şekil 4.6: Deneme 10, 11, 12 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri..... 133
Şekil 4.7: Deneme 14, 15, 16 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri..... 136
Şekil 4.8: Deneme 14, 15, 16 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri..... 137
Şekil 4.9: REF A reçinesinin asit indisi değişimi..... 140
Şekil 4.10: PET A1 reçinesinin asit indisi değişimi..... 142
Şekil 4.11: PET A2 reçinesinin asit indisi değişimi..... 144
Şekil 4.12: PET A3 reçinesinin asit indisi değişimi..... 146
Şekil 4.13: PET A4 reçinesinin asit indisi değişimi..... 148
Şekil 4.14: PET A5 reçinesinin asit indisi değişimi..... 150
Şekil 4.15: PET A6 reçinesinin asit indisi değişimi..... 152
Şekil 4.16: PET A7 reçinesinin asit indisi değişimi..... 154
Şekil 4.17: REF ÜA 1/1 reçinesinin % NCO değişimi..... 157
Şekil 4.18: REF ÜA 1/1 reçinesinin FTIR spektrumu..... 158
Şekil 4.19: REF ÜA 1/1 reçine filminin TGA eğrisi..... 158
Şekil 4.20: REF ÜA 1/2 reçinesinin % NCO değişimi..... 162
Şekil 4.21: REF ÜA 1/2 reçinesinin FTIR spektrumu..... 163
Şekil 4.22: REF ÜA 1/2 reçine filminin TGA eğrisi..... 163
Şekil 4.23: REF ÜA 1/3 reçinesinin % NCO değişimi..... 167
Şekil 4.24: REF ÜA 1/3 reçinesinin FTIR spektrumu..... 168
Şekil 4.25: REF ÜA 1/3 reçine filminin TGA eğrisi..... 168
Şekil 4.26: ÜA1 reçinesinin % NCO değişimi..... 173
Şekil 4.27: ÜA1 reçinesinin FTIR spektrumu..... 174
Şekil 4.28: ÜA1 reçine filminin TGA eğrisi..... 174
Şekil 4.29: ÜA2 reçinesinin % NCO değişimi..... 178
Şekil 4.30: ÜA2 reçinesinin FTIR spektrumu..... 179
Şekil 4.31: ÜA2 reçine filminin TGA eğrisi..... 179
Şekil 4.32: ÜA3 reçinesinin % NCO değişimi..... 183
Şekil 4.33: ÜA3 reçinesinin FTIR spektrumu..... 184
Şekil 4.34: ÜA4 reçinesinin % NCO değişimi..... 185
Şekil 4.35: ÜA4 reçinesinin FTIR spektrumu..... 186
Şekil 4.36: ÜA4 reçine filminin TGA eğrisi..... 186
Şekil 4.37: ÜA5 reçinesinin % NCO değişimi..... 190

Şekil 4.38: ÜA5 reçinesinin FTIR spektrumu…….. 191
Şekil 4.39: ÜA5 reçine filminin TGA eğrisi……. 191
Şekil 4.40: ÜA6 reçinesinin % NCO değişimi……..... 195
Şekil 4.41: ÜA6 reçinesinin FTIR spektrumu…….. 196
Şekil 4.42: ÜA6 reçine filminin TGA eğrisi……. 196
Şekil 4.43: ÜA7 reçinesinin % NCO değişimi……..... 200
Şekil 4.44: ÜA7 reçinesinin FTIR spektrumu…….. 201
Şekil 4.45: ÜA7 reçine filminin TGA eğrisi……. 201
Şekil 4.46: BREF boya filminin TGA eğrisi…… 211
Şekil 4.47: B1 boya filminin TGA eğrisi……..... 218
Şekil 4.48: B2 boya filminin TGA eğrisi……..... 225
Şekil 4.49: B3 boya filminin TGA eğrisi……..... 232
Şekil 5.1: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin %NCO değişimi……... 250
Şekil 5.2: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin %NCO değişimi…… 251
Şekil 5.3: Toluen 2,4 Diizosiyanat (TDI)'ın FTIR spekturumu……... 252
Şekil 5.4: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin FTIR spektrumları……..... 253
Şekil 5.5: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin FTIR spektrumları..... 254
Şekil 5.6: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrileri…….. 269
Şekil 5.7: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrileri…… 271
Şekil 5.8: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin TGA eğrileri…… 287

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Bazı yağ asitlerinin bileşimi……..…... 38
Tablo 2.2: Alkidlerdeki yağ yüzdesinin sınıflandırılması……..… 44
Tablo 2.3: Okside olabilen alkid reçineler…….. 46
Tablo 2.4: Okside olamayan alkid reçineler……..... 47
Tablo 2.5: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu simgesel gösterimi…… 48
Tablo 2.6: Dört komponentli alkid reçinesi formülasyonu hesabı……. 49
Tablo 2.7: Modifiye edilmiş alkid reçinelerin özellikleri……..... 51
Tablo 2.8: Miktarsal ve ekonomik açıdan boya girdilerinin boya içindeki yüzde payları…….. 73
Tablo 2.9: Boya hammaddelerinin türlerine göre dağılımı…… 74
Tablo 2.10: Yaygın olarak kullanılan organik ve anorganik pigmentler……..... 76
Tablo 2.11: Bazı tipik dolgu maddeleri……..... 77
Tablo 2.12: Sanayide kullanılan bazı çözücüler ve özellikleri……..... 80
Tablo 3.1: Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyon şartları, besleme kompozisyonları ve depolimerizasyon ham ürünlerinin sembolleri……..... 90
Tablo 3.2: Sentezlenen alkid reçinelerin sembolleri ve kullanılan komponentler…….. 95
Tablo 3.3: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin sembolleri, komponentleri ve modifikasyon oranları……..... 97
Tablo 3.4: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sembolleri, komponentleri ve modifikasyon oranları……..…….. 98
Tablo 3.5: Hazırlanan boyaların sembolleri ve içerdiği bağlayıcı reçine komponentler…….. 112
Tablo 4.1: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları..... 124
Tablo 4.2: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….…….. 126
Tablo 4.3: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….…….. 126

Tablo 4.4: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri…….. 126
Tablo 4.5: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları..... 128
Tablo 4.6: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….…….. 128
Tablo 4.7: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….. 128
Tablo 4.8: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri…….. 129
Tablo 4.9: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları…… 131
Tablo 4.10: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….. 132
Tablo 4.11: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….. 132
Tablo 4.12: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri…….. 132
Tablo 4.13: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları……. 135
Tablo 4.14: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…….. 135
Tablo 4.15: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri…… 135
Tablo 4.16: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri…….. 136
Tablo 4.17: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu……. 138
Tablo 4.18: REF A reçinesinin formülasyonu…… 139
Tablo 4.19: PET A1 reçinesinin formülasyonu…….. 141
Tablo 4.20: PET A2 reçinesinin formülasyonu…….. 143
Tablo 4.21: PET A3 reçinesinin formülasyonu…….. 145
Tablo 4.22: PET A4 reçinesinin formülasyonu…….. 147
Tablo 4.23: PET A5 reçinesinin formülasyonu…….. 149
Tablo 4.24: PET A6 reçinesinin formülasyonu…….. 151

Tablo 4.25: PET A7 reçinesinin formülasyonu…….. 153
Tablo 4.26: REF ÜA 1/1 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……... 159
Tablo 4.27: REF ÜA 1/1 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri…….. 159
Tablo 4.28: REF ÜA 1/1 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları…….. 160
Tablo 4.29: REF ÜA 1/1 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları…….. 160
Tablo 4.30: REF ÜA 1/1 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 160
Tablo 4.31: REF ÜA 1/1 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 161
Tablo 4.32: REF ÜA 1/1 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……..... 161
Tablo 4.33: REF ÜA 1/1 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları……. 161
Tablo 4.34: REF ÜA 1/2 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……... 164
Tablo 4.35: REF ÜA 1/2 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri…….. 164
Tablo 4.36: REF ÜA 1/2 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları…….. 165
Tablo 4.37: REF ÜA 1/2 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 165
Tablo 4.38: REF ÜA 1/2 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 165
Tablo 4.39: REF ÜA 1/2 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 166
Tablo 4.40: REF ÜA 1/2 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……..... 166
Tablo 4.41: REF ÜA 1/2 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları……. 166
Tablo 4.42: REF ÜA 1/3 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……... 169
Tablo 4.43: REF ÜA 1/3 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri…….. 169
Tablo 4.44: REF ÜA 1/3 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları…….. 170
Tablo 4.45: REF ÜA 1/3 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 170
Tablo 4.46: REF ÜA 1/3 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 170
Tablo 4.47: REF ÜA 1/3 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 171
Tablo 4.48: REF ÜA 1/3 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……..... 171
Tablo 4.49: REF ÜA 1/3 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları……. 171
Tablo 4.50: ÜA1 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……..... 175
Tablo 4.51: ÜA1 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……... 175
Tablo 4.52: ÜA1 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları……... 176
Tablo 4.53: ÜA1 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 176
Tablo 4.54: ÜA1 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları…… 176
Tablo 4.55: ÜA1 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 177
Tablo 4.56: ÜA1 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları…… 177
Tablo 4.57: ÜA1 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları…….. 177

Tablo 4.58: ÜA2 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……..... 180
Tablo 4.59: ÜA2 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……... 180
Tablo 4.60: ÜA2 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları……... 181
Tablo 4.61: ÜA2 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 181
Tablo 4.62: ÜA2 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 181
Tablo 4.63: ÜA2 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 182
Tablo 4.64: ÜA2 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……. 182
Tablo 4.65: ÜA2 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları…….. 182
Tablo 4.66: ÜA4 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……..... 187
Tablo 4.67: ÜA4 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……... 187
Tablo 4.68: ÜA4 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları……... 188
Tablo 4.69: ÜA4 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 188
Tablo 4.70: ÜA4 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 188
Tablo 4.71: ÜA4 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 189
Tablo 4.72: ÜA4 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……. 189
Tablo 4.73: ÜA4 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları…….. 189
Tablo 4.74: ÜA5 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……..... 192
Tablo 4.75: ÜA5 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……... 192
Tablo 4.76: ÜA5 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları……... 193
Tablo 4.77: ÜA5 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 193
Tablo 4.78: ÜA5 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 193
Tablo 4.79: ÜA5 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 194
Tablo 4.80: ÜA5 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……. 194
Tablo 4.81: ÜA5 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları…….. 194
Tablo 4.82: ÜA6 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……..... 197
Tablo 4.83: ÜA6 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……... 197
Tablo 4.84: ÜA6 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları……... 198
Tablo 4.85: ÜA6 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 198
Tablo 4.86: ÜA6 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 198
Tablo 4.87: ÜA6 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 199
Tablo 4.88: ÜA6 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……. 199
Tablo 4.89: ÜA6 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları…….. 199
Tablo 4.90: ÜA7 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları……..... 202

Tablo 4.91: ÜA7 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……... 202
Tablo 4.92: ÜA7 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları……... 203
Tablo 4.93: ÜA7 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 203
Tablo 4.94: ÜA7 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları……. 203
Tablo 4.95: ÜA7 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları……..... 204
Tablo 4.96: ÜA7 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları……. 204
Tablo 4.97: ÜA7 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları…….. 204
Tablo 4.98: BREF boyasının pigment pastası bileşimi…….. 206
Tablo 4.99: BREF boyasının formülasyonu……... 206
Tablo 4.100: BREF boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları……... 207
Tablo 4.101: BREF boyasının kuruma derecesi testi sonuçları…….. 208
Tablo 4.102: BREF boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları……. 208
Tablo 4.103: BREF boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları……. 208
Tablo 4.104: BREF boyasının çevre dayanımı testi sonuçları……..... 209
Tablo 4.105: BREF boyasının alkali dayanımı testi sonuçları……..... 209
Tablo 4.106: BREF boyasının asit dayanımı testi sonuçları……... 210
Tablo 4.107: BREF boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları……... 210
Tablo 4.108: BREF boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları……..... 210
Tablo 4.109: BREF boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları……... 210
Tablo 4.110: BREF boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları…... 211
Tablo 4.111: B1 boyasının pigment pastası bileşimi…….. 213
Tablo 4.112: B1 boyasının formülasyonu…….. 213
Tablo 4.113: B1 boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları……..... 214
Tablo 4.114: B1 boyasının kuruma derecesi testi sonuçları……... 215
Tablo 4.115: B1 boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları……..... 215
Tablo 4.116: B1 boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları…….. 215
Tablo 4.117: B1 boyasının çevre dayanımı testi sonuçları……. 216
Tablo 4.118: B1 boyasının alkali dayanımı testi sonuçları……. 216
Tablo 4.119: B1 boyasının asit dayanımı testi sonuçları……..... 217
Tablo 4.120: B1 boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları…… 217
Tablo 4.121: B1 boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları……..... 217

Tablo 4.122: B1 boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları……... 217
Tablo 4.123: B1 boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları…… 218
Tablo 4.124: B2 boyasının pigment pastası bileşimi…….. 219
Tablo 4.125: B2 boyasının formülasyonu…….. 220
Tablo 4.126: B2 boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları……. 220
Tablo 4.127: B2 boyasının kuruma derecesi testi sonuçları……... 221
Tablo 4.128: B2 boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları……..... 222
Tablo 4.129: B2 boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları…….. 222
Tablo 4.130: B2 boyasının çevre dayanımı testi sonuçları……. 222
Tablo 4.131: B2 boyasının alkali dayanımı testi sonuçları……. 223
Tablo 4.132: B2 boyasının asit dayanımı testi sonuçları……..... 224
Tablo 4.133: B2 boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları…… 224
Tablo 4.134: B2 boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları……..... 224
Tablo 4.135: B2 boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları……... 224
Tablo 4.136: B2 boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları…… 225
Tablo 4.137: B3 boyasının pigment pastası bileşimi……..…… 226
Tablo 4.138: B3 boyasının formülasyonu…….…. 227
Tablo 4.139: B3 boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları……..... 227
Tablo 4.140: B3 boyasının kuruma derecesi testi sonuçları……... 228
Tablo 4.141: B3 boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları……..... 228
Tablo 4.142: B3 boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları…….. 229
Tablo 4.143: B3 boyasının çevre dayanımı testi sonuçları……. 229
Tablo 4.144: B3 boyasının alkali dayanımı testi sonuçları……. 230
Tablo 4.145: B3 boyasının asit dayanımı testi sonuçları……..... 230
Tablo 4.146: B3 boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları…… 230
Tablo 4.147: B3 boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları……..... 231
Tablo 4.148: B3 boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları…….. 231
Tablo 4.149: B3 boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları……... 231
Tablo 5.1: Glikoliz ara ürünlerinin ağırlıkça % dağılım oranları……... 236

Tablo 5.2: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz ara ürünlerinin ağırlıkça % dağılım oranları……. 237
Tablo 5.3: Glikoliz SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin asit ve hidroksil indisi sonuçları……... 239
Tablo 5.4: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin asit ve hidroksil indisi sonuçları……. 240
Tablo 5.5: Glikoliz denemelerinde elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri…… 242
Tablo 5.6: Eş zamanlı hidoliz-glikoliz denemelerinde elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri……... 243
Tablo 5.7: Ara ürünlerin DSC eğrilerinde gözlenen erime tepeleri……..... 245
Tablo 5.8: PET oligomerlerinin erime sıcaklıkları……..... 245
Tablo 5.9: Suda çözünen ara ürünlerin muhtemel oligomer dağılımı……..... 246
Tablo 5.10: Suda çözünmeyen ara ürünlerin muhtemel oligomer dağılımı……... 247
Tablo 5.11: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin zamana bağlı %NCO değerleri……... 249
Tablo 5.12: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin zamana bağlı %NCO değerleri……... 251
Tablo 5.13: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……. 256
Tablo 5.14: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin kimyasal yüzey örtü özellikleri……. 257
Tablo 5.15: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin bileşiminde yer alan ara ürünler…… 259
Tablo 5.16: Atık PET esaslı üetan modifiye alkid reçine filmlerinin kuruma dereceleri……. 260
Tablo 5.17: Üretan modifiye alkid reçine flmlerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri……. 261
Tablo 5.18: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin alkali (0.1 M NaOH) dayanımı test sonuçları…… 263
Tablo 5.19: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin alkali (%3'lük NaOH) dayanımı testi sonuçları……... 264
Tablo 5.20: Reçine filmleri için alkali dayanımı testi toplu sonuçları……... 265

Tablo 5.21: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin asit (%3'lük H_2SO_4) dayanımı testi sonuçları……... 266
Tablo 5.22: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin tuz (%5'lik NaCl) dayanımı testi sonuçları…….. 266
Tablo 5.23: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin su dayanımı testi sonuçları……... 267
Tablo 5.24: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin çözücü dayanımı testi sonuçları……... 268
Tablo 5.25: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin çevre dayanımı testi sonuçları……... 268
Tablo 5.26: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar…… 270
Tablo 5.27: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar……..... 271
Tablo 5.28: Boya bileşimlerinde bağlayıcı olarak kullanılan üretan modifiye alkid reçinelerin bileşimi ve oranları…… 273
Tablo 5.29: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boyaların yaş boya özellikleri…….. 273
Tablo 5.30: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin kuruma derecesi test sonuçları……... 275
Tablo 5.31: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin fiziksel kuru boya özellikleri……. 276
Tablo 5.32: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin çözücü dayanımı test sonuçları…….. 278
Tablo 5.33: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin çevre dayanımı testi sonuçları……... 279
Tablo 5.34: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin alkali (0,1 M NaOH) dayanımı testi sonuçları…… 280
Tablo 5.35: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin alkali (%3'lük NaOH) dayanımı testi sonuçları……... 281
Tablo 5.36: Boya filmleri için alkali dayanımı testi toplu sonuçları……..... 282
Tablo 5.37: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin asit dayanımı testi sonuçları…….. 283

Tablo 5.38: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin soğuk destile su dayanımı testi sonuçları…….. 283
Tablo 5.39: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin sıcak destile su dayanımı testi sonuçları…… 284
Tablo 5.40: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin sabun ve deterjan dayanımı testi sonuçları……... 284
Tablo 5.41: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin içecek dayanımı test sonuçları……... 285
Tablo 5.42: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin sirke dayanımı test sonuçları..... 286
Tablo 5.43: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin etil alkol dayanımı test sonuçları..... 286
Tablo 5.44: Üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar..... 288

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
e_A	: Asit ekivaleni toplamı
e_B	: Baz ekivaleni toplamı
E	: Ekivalen ağırlık
F	: Fonksiyonel grup sayısı
F	: Çözelti faktörü
F_{av}	: Fonksiyonalite sistemi
K	: Alkid sabiti (m_o/e_A)
M_{av}	: Ortalama molekül ağırlığı sistemi
M_n	: Teorik molekül ağırlığı
M_v	: Viskozite ortalama molekül ağırlığı
m_o	: Komponentlerin mol miktarı toplamı
N	: Çözelti normalitesi
P	: İhtimaliyet sistemi
R	: Baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı (e_B/e_A)
S	: Örnek için çözelti sarfiyatı
$S_ş$	: Şahit için çözelti sarfiyatı
$S_ö$	: Örnek için çözelti sarfiyatı
t	: Triol ekivaleni
T	: Örnek miktarı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
U	: Monobazik asit ekivaleni
W	: Tartım miktarı

Kısaltmalar	Açıklama
AI	: Asit indisi
AN	: Asit indisi sistemi
ASTM	: Amerikan test ve malzeme kurumu
BHET	: Bis (2-hidroksietil) tereftalat
DMT	: Dimetil tereftalat
DEG	: Dietilen glikol
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DPG	: Dipropilen glikol
EG	: Etilen glikol
FA	: Ftalik anhidrit
FK	: Fırın kurumalı
FTIR	: Fouirer dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
GU	: Parlaklık birimi (gloss unit)
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HK	: Hava kurumalı
HI	: Hidroksil indisi
MDI	: 4,4 difenil metan diizosiyanat
MEK	: Metil etil keton
MW	: Ortalama molekül ağırlığı
NCO	: İzosiyanat grubu
PET	: Polietilen tereftalat
SÇ(+)	: Suda çözünebilen fraksiyon
SÇ(-)	: Suda çözünmeyen fraksiyon
SOFA	: Soya yağı asidi
TDI	: Toluen 2,4 diizosiyanat
TEG	: Trietilen glikol
TFA	: Tereftalik asit
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TOFA	: Ağaç yağı asidi
TMP	: Trimetilol propan
WS	: White spirit
ZnAc	: Çinko asetat

ÖZET

ATIK PET ARA ÜRÜNLERİNDEN ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNESİ ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Ferda ÇAVUŞOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Işıl ACAR

Bu tez çalışmasında, kullanılmış PET şişe atıklarının dipropilen glikol (DPG) ile eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile elde edilen ara ürünlerin, üretan modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanımının incelenmesi ve bu reçinelerin boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalar kapsamında, özetlenmiş şekilde dört aşamalı bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada, atık PET şişelerinin parçalanıp öğütülmesiyle elde edilen PET kırpıntılarının, çinko asetat katalizörü varlığında, DPG ile (PET:DPG mol oranı 1:1) glikoliz ve eşzamanlı hidroliz-glikolizi gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon denemelerinde herbir sıcaklık değerinde (180, 200, 220, 240^{o}C) dört farklı su miktarı (0, 1, 3 ve 5 mol H_2O) kullanılmıştır. Takiben, depolimerizasyon ham ürünlerinin sıcak su ile ekstraksiyonu yapılmış, suda çözünmeyen SÇ(-) ve suda çözünebilen SÇ(+) fraksiyonları ayrılarak ara

ürünler elde edilmiştir. Atık PET depolimerizasyon ara ürünlerinin karakterizasyonu için; asit ve hidroksil indisi tayin yöntemleri ve *Diferansiyel Taramalı Kalorimetre* (DSC) cihazı kullanılmıştır.

İkinci aşamada, farklı miktar ve türde depolimerizasyon ara ürünleri kullanılarak, %50 yağlı dört komponentli atık PET esaslı alkid reçinelerin ve karşılaştırma amaçlı olarak, ticari monomerler ile, atık PET ara ürünü içermeyen referans alkid reçinenin sentezi gerçekleştirilmiştir. Referans alkid reçine sentezinde, ağaç yağı asidi (TOFA), trimetilol propan (TMP), ftalik anhidrit (FA) ve dipropilen glikol (DPG) kullanılmıştır. Atık PET esaslı alkid reçine sentezlerinde ise, depolimerizasyon ara ürünleri; diol ve/veya dibazik asit komponenti yerine kısmen veya tamamen kullanılmıştır.

Üçüncü aşamada, referans alkid reçinenin, toluen diziosiyanat (TDI) ile farklı oranlarda (NCO:OH; 1:1, 1:2 ve 1:3) gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları sonunda, üretan modifiye alkid reçinelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve reçine filmlerinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü ve termal özelliklerine göre optimum NCO/OH oranı belirlenmiştir. Takiben, atık PET esaslı alkid reçinelerin belirlenen optimum modifikasyon oranında (NCO:OH; 1:1), TDI ile reaksiyonları gerçekleştirilerek, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Reçinelerin karakterizasyonları için, *Fourier Transform Infrared Spektroskopisi* (FTIR) kullanılmıştır. Hazırlanan tüm referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri test edilmiş ve termal davranışları *Termogravimetrik Analiz* (TGA) yöntemi ile incelenmiştir.

Dördüncü ve son aşamada, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçlarına göre uygun olan üretan modifiye alkid reçineler seçilerek, referans ve atık PET esaslı sentetik boyaların üretiminde bağlayıcı komponent olarak kullanılmışlardır. Hazırlanan sentetik boyaların yaş ve kuru boya özellikleri test edilmiş ve termal davranışları *Termogravimetrik Analiz* (TGA) yöntemi ile incelenmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, depolimerizasyon ara ürünlerinden yola çıkılarak sentezlenen PET esaslı polimerik bağlayıcı kullanımının, boyanın nihai özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve atık PET ara ürünü kullanımının herhangi bir olumsuz etkiye sebep olmadığı, aksine bazı özelliklerin referans boyaya göre daha üstün olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin, sentetik boya üretiminde bağlayıcı komponenet olarak kullanımının uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tez çalışmaları sonunda, hem değerli bir atık olan PET şişelerin geri kazanımı sağlanmış, hem de boya formülasyonları için ucuz hammadde temini mümkün olmuştur. Bu açıdan değerlendirildiğinde, elde edilen sonuçlar atık yönetimi odaklı, çevreci ve ekonomik olup, boya sektörü açısından da önemlidir.

Temmuz 2019, 335 sayfa.

Anahtar kelimeler: Atık PET, hidroliz-glikoliz, üretan modifiye alkid reçinesi, sentetik boya.

SUMMARY

PRODUCTION OF URETHANE MODIFIED ALKYD RESIN FROM WASTE PET INTERMEDIATES

Ph.D. THESIS

Ferda ÇAVUŞOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Işıl ACAR

In this thesis, it is aimed to investigate the usage of the intermediates obtained from the simultaneous hydrolysis-glycolysis reactions of the post-consumer PET bottle wastes with dipropylene glycol (DPG) for the production of urethane-modified alkyd resins and to use these resins as binders in the paint formulations. Within the scope of the studies conducted for this purpose, a four-stage study was summarized.

In the first stage, the PET flakes obtained by grinding of post-consumer PET bottles, glycolysis and simultaneous hydrolysis-glycolysis reactions were carried out with DPG (the mole ratio of PET to DPG is 1:1) in the presence of zinc acetate as catalyst. Four different amounts of water (0, 1, 3 ve 5 mol H_2O) were studied at each depolymerization temperature (180, 200, 220, 240^oC). Subsequently, depolymerization products were extracted with hot

water, the water-insoluble WIF (-) and water-soluble WSCF (+) fractions were separated to obtain intermediate products. The characterization of waste PET depolymerization intermediates was made by using acid and hydroxyl value analysis methods and *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) device.

In the second stage, the reference alkyd resin with four components, which does not contain the waste PET intermediate, was synthesized with the commercial monomers in order to make a comparison. Then, the synthesis of waste PET based alkyd resins were carried out using different amounts and types of depolymerization intermediates. Four-component reference alkyd resins, having an oil content of about 50%, were synthesized by using tall oil fatty acid (TOFA), trimethylol propane (TMP), phthalic anhydride (PA) and dipropylene glycol (DPG). For synthesis of waste PET based alkyd resins, depolymerization products were used instead of (partial or complete) diol and/or dibasic acid component.

In the third step, different modification ratios (NCO:OH; 1:1, 1:2 and 1:3) were applied to the reference alkyd resin with toluene diisociyanate (TDI) and the synthesis of the reference urethane modified alkyd resins were realized. Accordingly, the optimum NCO/OH ratio was determined to the physical and chemical surface coating test results and thermal properties of the modified reference alkyd resins. After the optimum modification rate (NCO:OH; 1:1) was determined, the waste PET based alkyd resins were modified with TDI to produce urethane modified alkyd resins and their structures were examined with *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). The physical and chemical surface coating properties of all urethane modified alkyd resin films were tested and thermal behaviors were analyzed by *Thermogravimetric Analysis* (TGA) technique.

In the fourth and final stage, urethane modified alkyd resins were chosen from the synthesized resins according to the physical and chemical surface coating test results. Then, they were used as binder components in the production of synthetic paint formulations. Wet and dry paint properties of all prepared synthetic paints were tested and thermal behaviors were analyzed by *Thermogravimetric Analysis* (TGA) technique.

When all the results are evaluated, the effect of PET based polymeric binder synthesized from depolymerization intermediates on the properties of dye is investigated and in contrast to negative effects, some properties were found to be better than references. Therefore, urethane

modified alkyd resins have been found to be suitable for the manufacture of synthetic paint systems.

At the end of the thesis studies, it was possible to obtain recycling of PET raw materials which are valuable wastes and also to supply cheap raw materials for paint formulations. When evaluated from this point of view, the results are waste management oriented, environmentalist and economical and important in terms of paint sector.

July 2019, 335 pages.

Keywords: Waste PET, hydrolysis-glycolysis, urethane modified alkyd resin, synthetic paint.

1. GİRİŞ

Poli(etilen tereftalat) (PET)'ın, tek kullanımlık ambalaj malzemelerinin üretiminde, özellikle de su ve gazlı içecek şişelenmesinde kullanımının artmasıyla beraber ortaya çıkan plastik atık problemi, son 40 yıldır dünyanın önemli bir gündem maddesidir. Atmosferik ve biyolojik şartlara yüksek direnç gösteren PET atıkların; toksik olmamasına rağmen doğada uzun bir süre bozunmadan kalması, PET esaslı ambalaj malzeme atıklarının hacimce çok büyük boyutlara ulaşması, görüntü kirliliği yanı sıra çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Son yıllarda, bu kirliliğin boyutu giderek artmakta, nehirlerde ve denizlerde görülen mikroplastik atıklar ve okyanuslarda yüzen dev plastik adaları çevreyi ve canlı hayatını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir.

Günümüzde, plastik atık probleminin çözümü için, öncelikli olarak atık oluşumunun azaltılması hedeflenmiştir. Bununla birlikte, mevcut PET atıkların tekrar kullanılabilir ve/veya geri kazanılabilir özellikte olması da geri kazanım yöntemlerinin önemini ortaya koymaktadır. Halihazırda PET'i de içeren atık plastiklerin geri kazanımında uygulanan kimyasal geri kazanım yöntemi ile atık bir üründen değerli kimyasalların üretilebilmesi mümkündür ve bu sayede hem ekolojik ve hem de ekonomik olan bu geri kazanım yöntemi hala geçerliliğini korumaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında; PET atıkların, dipropilen glikol (DPG) ve su çifti ile gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları sonunda elde edilen saflaştırılmış depolimerizasyon ara ürünleri, atık PET esaslı alkid reçinelerin sentezinde, diol ve/veya diasit komponentinin yerine kısmen veya tamamen kullanılmıştır. Daha sonra, alkid reçinelerin, toluen diizosiyanat (TDI) ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve böylece atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler sentezlenmiştir. Hazırlanan üretan modifiye alkid reçine filmlerinin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ve termal davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre seçilen üç adet atık PET esaslı üretan modifiye alkid alkid reçine ve bir adet atık PET içermeyen referans üretan modifiye alkid reçine, solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı komponent olarak kullanılmıştır. Hazırlanan solvent bazlı boyaların, yaş boya testleri, fiziksel kuru boya testleri ve ev kimyasallarına dayanım testleri gerçekleştirilerek ürün özellikleri belirlenmiş, atık PET depolimerizasyon ara ürünlerinden

yola çıkılarak sentezlenen PET esaslı polimerik bağlayıcıların, boya formülasyonlarında kullanımının boya özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında, atık PET ara ürünlerinin, solvent bazlı boya sistemlerinde yer alan sentetik polimerik bağlayıcıların formülasyonlarında kullanımı ile boyanın nihai özelliklerinden taviz verilmeden, mevcut boya sistemleri ile uyumlu ve/veya daha üstün özellikli boya formülasyonları hazırlanmıştır. Böylece, hem PET atıkların değerlendirilerek geri kazanılması, hem de boya hammaddelerinin daha ucuz olarak temin edilmesi için alternatif bir çözüm ortaya konulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PLASTİK MALZEMELER

2.1.1. Plastik Malzemelerin Tanımı ve Özellikleri

Günümüzde, birçok alanda metallerle ve seramiklerle rekabet edebilen değerli mühendislik malzemeleri haline gelmiş olan ve önemini gün geçtikçe arttıran plastikler, 19. yy sonlarında *J. Hyatt* tarafından keşfedilmiş olan "*sentetik polimerik malzemeler*"dir. Bir başka ifadeyle; plastikler, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonları sonucunda oluşan yüksek molekül ağırlıklı "*sentetik makro moleküller*"dir [Akkurt, 1991; Güler ve Çobanoğlu, 1997].

Plastiklerin başlıca özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli şekillere girebilmeleridir. Bu doğrultuda plastik terimi, "*istenilen biçimi alabilen*" anlamına gelen yunanca "*plastikos*" sözcüğünden gelmektedir [Güler ve Çobanoğlu 1997].

Plastikler; petrokimya sanayinde, petrol esaslı ürünleri hammadde olarak kullanarak, çeşitli kimyasal dönüşümler ile elde edilmektedir. Plastiklerin, hafif olmaları, paslanmaz ve korozyona uğramaz olmaları, yüksek ısı ve elektrik izolasyonu sağlamaları, kolay hasara uğramamaları, nispeten esnek ve yumuşak olmaları, kolay şekillendirilebilmeleri ve ekonomik olmaları gibi üstün özellikleri vardır. Plastiklerin bu üstün özellikleri doğrultusunda; gıda, ulaşım, sağlık, yalıtım, ambalaj ve tekstil gibi birçok teknolojik alanda kullanıımı da gün geçtikçe artmaktadır [Çetinel, 2000; Ahrabi ve diğ., 2012].

2.1.2. Plastik Malzemelerin Sınıflandırılması

Farklı kimyasal yapı ve uygulama özelliklerine sahip olan polimer esaslı plastik malzemeler; monomer bileşimine, üretim yöntemlerine, termal özelliklerine ve morfolojik yapılarına göre sınırlandırılmaktadır [Laurence, 2015].

Üretim yöntemi ve monomer bileşimi dikkate alındığında, ana zincir omurgası doğal polimerlerden türetilmiş olan plastikler "*yarı sentetik*" olarak sınıflandırılırken, ana zincir

omurgası sentetik polimerlerden türetilmiş olan plastikler ise "*tam sentetik*" olarak sınıflandırılmaktadır [Güler ve Çobanoğlu 1997].

Polimerik esaslı plastik malzemelerin, ısı karşısında gösterdiği davranışlar (termal özellikler) da diğer önemli bir parametredir. Isı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen, düzgün zincir yapılarına sahip malzemeler "*termoplastik*" olarak, ısı ile eritilemeyen ve yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunan, çapraz bağlı zincir yapılarına sahip malzemeler ise "*termoset*" olarak sınıflandırılmaktadır. PP (polipropilen), PE (polietilen), PET (polietilen tereftalat), PVC (polivinil klorür) ve PS (polistiren) termoplastik grubuna girerken; fenol formaldehit, melamin formaldehit, epoksi, silikon ve doymamış poliester reçineler ise termoset özellik gösterirler [Savaşçı ve diğ. 2002, Bulak, 2011].

Plastik malzemeler, yapılarındaki zincirlerin birbirlerine göre olan durumuna göre de, "*amorf*" veya "*yarı kristal*" olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Bu morfolojik farklılık, malzeme tasarımından nihai ürün elde edilene kadar geçen süreçte ve kullanım aşamasında son derece önemli ve belirleyicidir [Laurence, 2015].

Amorf malzemelerde, polimerik yapı içerisinde her polimer zinciri birbirinden bağımsız olarak gelişigüzel bir şekilde yer almaktadır. Yarı kristal malzemelerde ise, polimer zincirlerinin tamamının belli bir düzende yer aldığı kristalin yapılar ile düzensiz amorf yapılar polimerik yapı içerisinde bir arada bulunmaktadır. Bu morfolojik farklılığa bağlı olarak, termal analizlerde, yarı kristal yapılar için hem "*erime sıcaklığı (T_m)*" ve hem de "*camsı geçiş sıcaklığı (T_g); (polimer zincirlerinin hareket etmeye başladığı sıcaklık)*" gözlenirken; amorf yapılar için sadece "*camsı geçiş sıcaklığı (T_g)*" gözlenmektedir. Bu iki sıcaklık değeri, plastik malzemelerin kullanılacağı sıcaklık aralığını belirlemektedir. Örneğin, amorf yapıdaki plastik malzemeler T_g sıcaklığının altında kullanılırken, yarı kristal yapıdaki plastik malzemeler ise T_g ve T_m sıcaklıkları arasında kullanılmaktadır [Laurence, 2015].

Mühendislik plastikleri ise, yüksek sıcaklıklara, kimyasal maddelere, darbeye, aleve karşı dayanıklı olan plastikler grubudur. Performans plastikleri olarak adlandırılan ve daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan "*yüksek performanslı ve süper termal dirençli*" plastikler grubu da, mühendislik plastikleri içinde yer almaktadır. Cam elyaf, cam veya karbon fiber gibi katkı maddelerinin karışımlarıyla hazırlanan bu plastiklerin, kullanım amacına yönelik olarak formülasyonları da değişkenlik göstermektedir [Savaşçı ve diğ., 2002].

2.1.3. Plastik Malzemelerin Geri Dönüşümü

Günümüzde, dünyada üretilen petrolün %4'ü plastik malzemelerin üretiminde, elde edilen plastik malzemeler de çeşitli sektörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [Ahrabi ve diğ., 2012, Pehlivan ve diğ., 2004].

1950'de dünya çapında, yılda sadece 2 milyon ton plastik üretimi varken o zamandan bu yana, yıllık üretim yaklaşık 200 kat artmış ve 2015 yılında, plastik üretimi yaklaşık 407 milyon tona ulaşmıştır. Kümülatif değerlere bakıldığında ise, 2015 yılı itibariyle 1950'den beri dünyada toplam 7.8 milyar ton plastik üretilmiştir [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

2015 yılı itibari ile plastik üretiminin sektörlere göre dağılımı; %36 ambalajlama, %16 inşaat, %12 tekstil, %10 kişisel kullanım ürünleri, %7 taşımacılık, %4 elektrik/elektronik ve %15 diğer sektörler şeklindedir [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

Dünyada plastik üretiminin polimer türüne göre dağılımı ise: %20 LDPE (alçak yoğunluklu polietilen), %19 PP (polipropilen), %15 poliftalamid lifleri, %14 HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen), %11 PET (polietilen tereftalat), %6 PS (polistiren), %7 PU (poliüretan), %5 PVC (poli vinil klorür) ve %4 diğer polimerlerdir [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

Günümüzde, plastik malzeme kullanımının hayatımızın her alanına girmesine bağlı olarak artan plastik üretimi, plastik atık miktarının da artmasına sebep olmuştur. 2015 yılı itibarı ile sektörlere göre atık üretimi, %46 ambalajlama, %13 tekstil, %12 kişisel kullanım ürünleri, %6 taşımacılık, %4 elektrik/elektronik, %4 inşaat ve %14 diğer sektörler şeklindedir [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

2010 yılı verilerine göre kişi başına düşen plastik atık miktarı, ABD'de 0.34 kg, AB ülkelerinde ortalama 0.1-0.2 kg ve Türkiye'de 0.21 kg'dır. Yılda tüketilen toplam plastik miktarı açısından değerlendirildiğinde, 2010 yılı itibarı ile nüfusu en fazla olan Çin, yılda yaklaşık 60 milyon ton ile en fazla plastik atık üreten ülke olmuştur. Çin'i, 38 milyon ton ile ABD, 14.5 milyon ton ile Almanya ve 12 milyon ton ile Brezilya takip etmektedir. Bununla birlikte yılda tüketilen toplam plastik miktarı, AB ülkelerinde ortalama 1-5 milyon ton ve

Türkiye'de 5.6 milyon ton'dur [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

Plastik malzemeler, atmosferik ve biyolojik koşullara yüksek dayanımları sebebiyle doğada uzun süre bozunmadan kalabilmekte, bu durum ise atık problemini beraberinde getirmektedir. Plastik atık problemi 1980'li yıllardan itibaren, ülkelerin ciddi bir gündem maddesi olmuştur. Plastiklerin, özellikle ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanımına bağlı olarak meydana gelen ambalaj atıkları, yoğunluklarının düşük olması nedeniyle, ağırlıkça olmasa bile hacimsel olarak çok büyük oranlara ulaşmakta, buna bağlı olarak da, katı atıklar içerisinde yer alan plastiklerin önemli bir kısmını ambalaj malzemeleri oluşturmaktadır. Örneğin, Batı Avrupa'da plastik atıklar toplam katı atıkların içerisinde ağırlıkça sadece %8-10'luk bir paya sahip olmasına rağmen bu oran hacimsel olarak %30 civarındadır [Acar, 2003; Bulak 2011, Kıralp ve diğ. 2007, Akovalı ve diğ. 1998].

Son 40 yılda, plastik atık problemine karşı; (I) atıkların kaynağında önlenmesi, (II) atık oluşturan malzemelerin kullanımının azaltılması, (III) atıkların uygun depolama alanlarına gömülmesi (landfill), (IV) atıkların yakılması şeklinde geleneksel çözümler ortaya konulmuştur. Tüketici kaynaklı (post-consumer) plastik atıklar; diğer değerli atıklar ile birlikte, çöp boşaltma sahalarında depolanmış, uygun gömme alanlarına gömülmüş veya yakılmıştır. Geleneksel yöntemler; düşük maliyetli olmasına rağmen, mevcut gömme alanlarının dolması, yeni gömme alanlarının bulunmasında problem yaşanması, geri kazanılabilir kaynakların yok edilmesinin meydana getirdiği ekonomik kayıplar ve yarattığı çevre ve görüntü kirliliği açısından, günümüzde giderek önemini kaybetmiştir [Acar, 2003; Bulak, 2011, Tuna, 2011, Çetinel, 2000; Ahrabi ve diğ., 2012].

Bu doğrultuda, çevre koruma bilincinin giderek artması ve geri kazanılabilir kaynakların değerlendirilerek hem ekonomik hem de çevresel kazanımların elde edilmesi amacıyla, son 10 yılda atık plastiklerin yeniden kullanımı (reuse) ve kimyasal geri kazanımı/dönüşümü (recycling) önem kazanmıştır [Acar, 2003; Bulak, 2011].

Geri dönüşüm, kullanım sonrası değerlendirilebilir atık malzemelerin çeşitli yöntemler ile tekrar üretim sürecine dâhil edilmesidir. Cam, metal, plastik, kâğıt gibi değerlendirilebilir atıklar çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilerek hammaddeye veya yeni bir ürüne dönüştürülebilmektedir. Değerlendirilebilir atıkların kaynağında toplanması, sınıflandırılması,

fiziksel ve kimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye dönüştürülmesi, atıkların birtakım işlemlerden geçirildikten sonra ikinci bir hammadde olarak üretim sürecine sokulması gibi prosesler geri kazanım olarak adlandırılır [Kıralp ve diğ., 2007, Bulak, 2011].

Ancak, dünya çapında genel olarak bakıldığında, tüm değerli atıklarda olduğu gibi, plastik atıkların geri dönüşümünü de sağlamak kolay değildir. 2010 yılı itibarı ile yeterince yönetilemeyen, çöplüklerde veya açık, kontrolsüz atık depolama alanlarındaki plastik atıkların miktarı Türkiye'de %16 civarında olup, bu değer dünya çapında yanlış yönetilen plastik atıkların %1.53'üne tekabül etmektedir. Yanlış yönetilen atıklar nihayetinde; iç su yolları, atık su çıkışları ve rüzgâr veya gelgitlerle taşınma yoluyla okyanuslara kadar ulaşabilmektedir. 2015 yılı verilerine bakıldığında, tüm dünyada atılan plastiklerin %19.5'i geri dönüştürülmekte, %25.5'i yakılmakta ve %55'i gömülmekte veya çöp sahalarına atılmaktadır. Bugün, dünya çapında, geri dönüştürülen plastiğin %20'si hala kullanımdadır [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

2010 yılı verilerine göre Türkiye'de yılda 5.6 milyon ton plastik atık üretilmektedir. Ülkemizde, kişi başına düşen plastik atık miktarı ise, günde 0.21 kg'dır [Geyer ve diğ., 2017; Jambeck ve diğ., 2015; Rithcie ve Roser, 2019].

Türkiye'deki katı atıklar içerisinde, plastikler, ağırlıkça %5-9, hacimce ise %15-20 oranında bulunmaktadır. Türkiye'de tüketilen termoplastiklerin geri kazanımının, PE için %40, PVC için %10, PP için %10 ve PS için ise %20 civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir. [Güler ve Çobanoğlu, 1997; Öztürk, 2001; Sevencan ve Vaizoğlu, 2007].

2014 yılı verilerine bakıldığında, ülkemizde oluşan belediye atığı miktarı toplam 27 milyon tondur. Belediye atıklarının, %6'sı geri kazanım, %64'ü düzenli depolama ve %30'u ise vahşi depolama (kontrolsüz, çöplük) yöntemiyle yönetilmektedir. Belediyelerde toplanan geri kazanılabilir atıkların; %40.7'si kağıt karton, %30'u plastik, %10.9'u cam, %9.7'si metal, %2'si ahşap ve %6.7'si kompozittir [Dünya Çevre Günü, Türkiye Raporu, Haziran 2018].

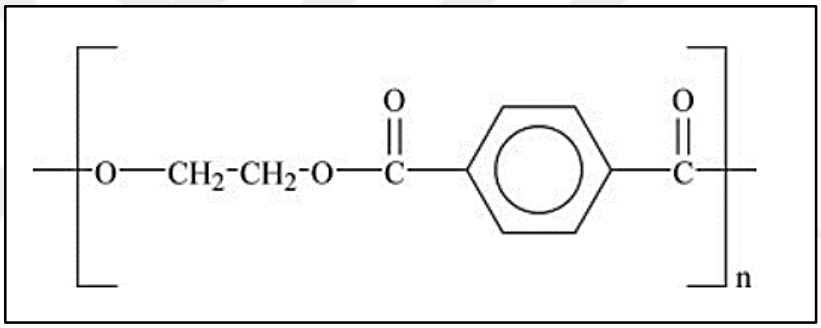
2018 yılı itibarıyla, Türkiye'de toplam 8.612.000 ton plastik tüketilmektedir. 1.800.000 ton plastik ambalaj piyasaya sürülmekte ve bunun sadece 384.000 tonu toplanmaktadır. Tüketilen plastiğin ağırlıkça %20.9'u ambalaj malzemesi atığıdır ve bu atıkların da sadece %21.3'ü toplanmaktadır. Sonuç olarak, tüketilen plastik atıkların sadece %4.46'sı toplanmaktadır [Dünya Çevre Günü, Türkiye Raporu, Haziran 2018].

2.2. POLİETİLEN TEREFTALAT (PET)

2.2.1. PET'in Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Polietilen tereftalat (PET); tereftalik asit (TFA) veya dimetil tereftalat (DMT) ile etilen glikol (EG) monomerlerinden kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen, yarı kristalin ve termoplastik özellikte, doymuş lineer bir poliesterdir.

Kristalizasyon ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak; PET'in erime sıcaklığı 250-267^{o}C, camsı geçiş sıcaklığı 69-115^{o}C ve bozunma sıcaklığı da 283-306^{o}C civarındadır. 175^{o}C'ye kadar kullanışlı, asitlerden etkilenmeyen, alkalilere karşı duyarlı bir polimerdir [Baysal, 1981; Acar, 2003; Torlakoğlu, 2008; Tsao ve DeVoe, 2009; Akgün, 2016; Thomas ve diğ, 2018]. PET'in molekül yapısı [McKeen, 2006] Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: PET'in molekül yapısı.

Mükemmel kimyasal dayanım, üstün aşınma dayanımı, çevresel koşullarına yüksek dayanım, mükemmel elektrik yalıtımı, boyutsal kararlılık, düşük gaz (su buharı, oksijen ve karbondioksit) geçirgenliği, düşük su absorpsiyonu PET'in belirgin özellikleridir.

Şeffaflık, yüksek ışık geçirgenliği, iyi renk stabilitesi, yüzey parlaklığı, düşük koku ve tat adsorpsiyonu, diğer polimerlere nazaran daha estetik bir görünüm, ekonomiklik, kolay işlenebilirlik, toksik olmayan doğası ve geri kazanım özelliği de PET'in karakteristik özellikleri arasında yer almaktadır.

PET; çekme, gerilme ve kopma direncinin yüksek olmasına bağlı olarak yüksek mekanik dayanım göstermektedir. Kristalin PET'in yoğunluğu, 1.455 g/cm^3 iken amorf PET'in yoğunluğu ise, 1.33 g/cm^3'tür [Acar, 2003; Bal, 2015; Zhou ve diğ., 2019, Thomas ve diğ. 2018].

Yapısında kısa etilen ve p-fenilen gruplarının bulunmasından dolayı PET zincirinin bükülebilirliği düşüktür. Zincir bükülmezliği PET'in camsı geçiş sıcaklığı gibi yapısına bağımlı özelliklerini önemli derecede etkilemektedir [Anabal, 2007].

1940'lı yıllarda polimerlerin keşfedilmesi ve 1950'li yıllarda ise pek çok polimerin ticari önem kazanması ile birlikte PET de, pek çok sanayi alanında uygulama sahası bulmuştur. Günümüzde, özellikle, ambalaj ve teksil endüstrisi başta olmak üzere, inşaat, taşımacılık, otomotiv ve elektrik/elektronik sektörlerinde ve çeşitli mühendislik ürünlerinin imalatında geniş oranda kullanılmaktadır [Kent, 1992; Thomas ve diğ, 2018].

PET; cam elyafı, karbon elyafı, asbest ve bor elyafı ile desteklendiğinde, üstün özelliklere sahip mühendislik malzemeleri elde edilmektedir. Bu malzemeler de, genellikle, bot gövdesi, otomobil kumanda paneli, basınca dayanıklı aletler ve spor eşyalarının üretiminde kullanılmaktadır [Savaşçı ve diğ., 2002; Acar, 1996].

2.2.2. PET Üretim Yöntemleri

PET ticari olarak; dimetil tereftalat (DMT) veya tereftalik asit (TFA) ile etilen glikol (EG)'ün kondenzasyon polimerizasyonu sonucu iki farklı yöntem ile elde edilmektedir.

Birinci Yöntem: Dimetil Tereftalat'tan PET Üretimi

Klasik yöntem olarak da bilinmektedir. DMT ile EG arasındaki ester değişim reaksiyonları şeklinde kesikli olarak iki aşamada gerçekleştirilmektedir.

İkinci Yöntem: Tereftalik Asit'ten PET Üretimi

TFA'in EG ile doğrudan esterleşmesi şeklinde tek aşamada gerçekleştirilmektedir.

Bu iki yöntem ile ilgili ayrıntılar ve reaksiyonlar [Güçlü, 1995; Acar, 1996; Acar; 2003; Sinha ve diğ., 2010; Bulak, 2011; Bal, 2015; Akgün, 2016; Büyükyonga, 2016; Thomas, 2018] aşağıda sunulmuştur.

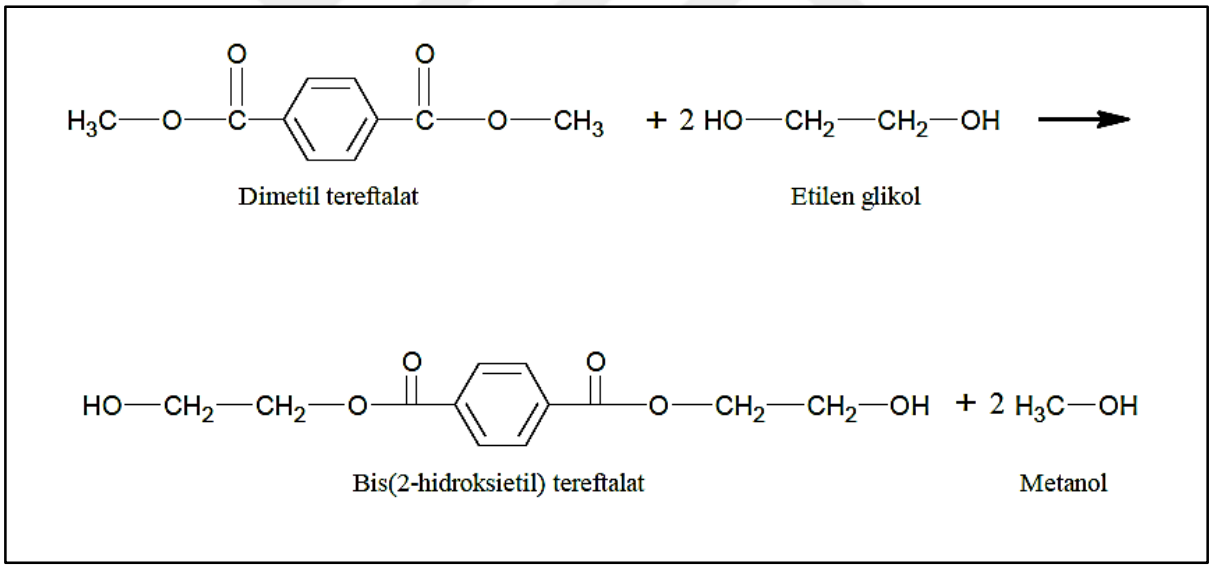
2.2.2.1. Dimetil Tereftalat'tan PET Üretimi

PET'in üretimi iki kademede gerçekleştirilmektedir. Birinci kademede, ön kondenzasyon ürünü (BHET) hazırlanmakta, ikinci kademede ise poliesterifikasyon ilerlemekte ve PET elde edilmektedir.

TFA'in yeterli derecede saf olarak üretilemediği dönemlerde kullanılan ve günümüzde geçerliliğini yitirmiş olan eski bir yöntemdir. Üretim aşamasında, BHET yanısıra diğer ana ürün olarak metanol açığa çıktığı için, geri dönüşüm sistemi ve safsızlaştırma işlemleri gerekmektedir.

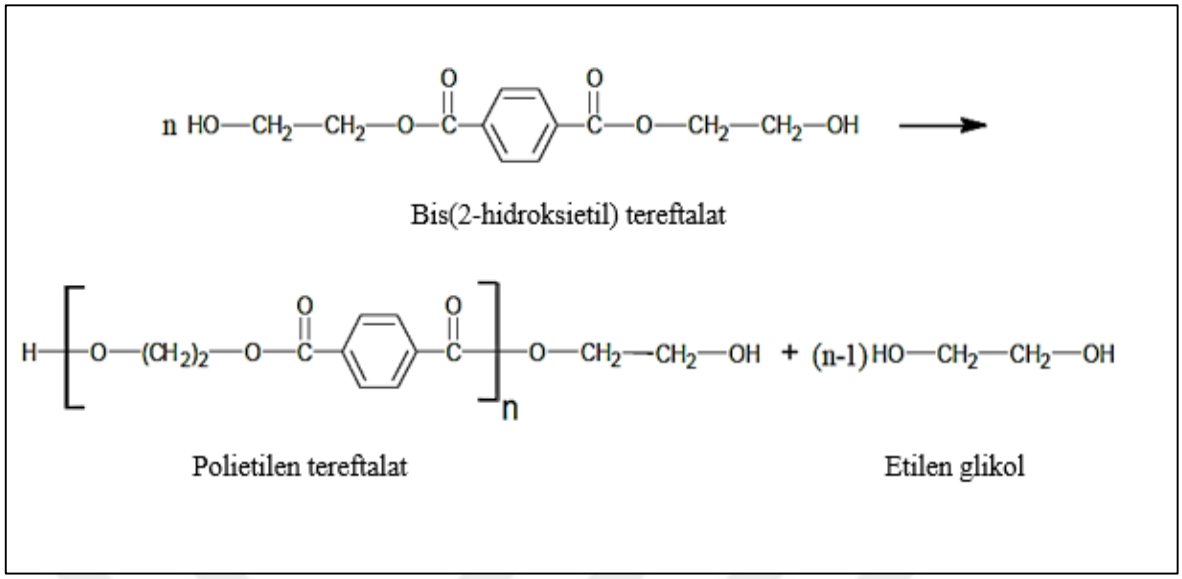
Kesikli olarak çalışılan bu üretim yöntemi, *(I) ester değişimi* ve *(II) polikondenzasyon* olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir.

Birinci aşamada, 150-160°C'de ısıtmalı ve karıştırıcılı bir reaktörde azot atmosferi altında eritilen DMT; mol başına 0.5-1 mol arasında EG fazlası ile bazik katalizörler (çinko, kalsiyum, magnezyum, mangan asetatlar) varlığında 150-200°C'de reaksiyona tabi tutulmakta ve ester değişimi reaksiyonu gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonunda, metanol destilasyonla uzaklaştırılarak bis-(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) elde edilmektedir. BHET oluşum reaksiyonu Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: BHET oluşum reaksiyonu.

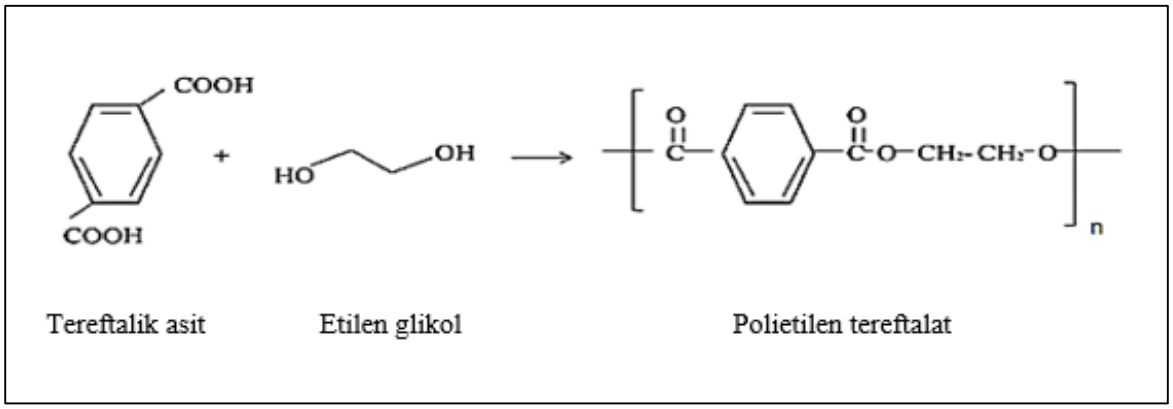
İkinci aşamada, elde edilen ara ürün (BHET), yüksek sıcaklıklara ısıtılabilen reaktöre gönderilerek, iyi bir karıştırma ile reaksiyona devam edilmektedir. Azot atmosferi altında sıcaklık 250°C'nin üzerine çıkarılmakta ve EG fazlası destillenerek uzaklaştırılmaktadır. Son olarak basınç düşürülmekte ve sıcaklık 270-280°C'de iken vakum altında polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. BHET'den PET oluşum reaksiyonu Şekil 2.3'de gösterilmiştir



Şekil 2.3: BHET'den PET oluşum reaksiyonu.

2.2.1.2. Tereftalik Asit'ten PET Üretimi

PET; TFA ve EG kullanılarak tek aşamalı bir proses ile üretilmektedir. TFA'nın düşük çözünürlüğe sahip olması nedeniyle reaksiyon sıcaklığı 220-260°C'da tutulmaktadır. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak çıkan su sürekli olarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Poliesterifikasyon tamamlandıktan sonra, basınç düşürülüp sıcaklık yükseltilmekte ve EG fazlası destilasyon ile uzaklaştırılmaktadır. TFA ile EG'nin kondenzasyon polimerizasyonu ile PET üretimi reaksiyonu Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4: TFA ve EG'nin kondenzasyon polimerizasyonu ile PET üretimi.

Bu yöntem, TFA saflığının istenilen düzeyde olmaması sebebiyle uzun yıllar kullanılamamıştır. Daha sonra TFA'in yeterli oranda saflaştırılması sağlanabildiğinde ilk kez Amerika'da TFA ve EG'den PET üretimi gerçekleştirilmiştir [Saçak, 2002].

2.2.3. PET Atıkların Geri Kazanımı

Çok yönlü mühendislik plastiklerinden biri olan PET'in, mükemmel termal ve mekanik dayanımı, şeffaflığı, düşük gaz geçirgenliği, toksik olmayan doğası, üretiminin düşük maliyetli ve kolay olması, bu polimerin çoğunlukla ambalaj sanayiinde, özellikle içecek şişeleri ve folyolar gibi atık üretimi hızlı olan uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasına sebep olmaktadır.

Gün geçtikçe, gazlı içeceklerin ambalajlanmasında kullanılan tek kullanımlık şişelerin tüketimindeki artışa bağlı olarak, atık PET miktarı da hızla artmakta ve böylece PET ambalaj atıkları, tüm plastik atıklar içerisinde oldukça önemli bir paya sahip olmaktadır.

Atık PET ambalajlar, çevreye doğrudan zarar vermemesine rağmen, atık plastikler içindeki belirgin varlığı ve biyolojik şartlara karşı olan yüksek direncinden dolayı ciddi çevre sorunlarına neden olmakta, görüntü kirliliği yaratmakta ve atık bertarafı açısından zorluklara yol açmaktadır. Gerekli önlemler alınmadıkça, plastiklerin uygun olmayan bertarafı sonucunda, çevresel etkilerin 2050 yılına kadar en az %200 oranında büyüyeceği tahmin edilmektedir. Bu doğrultuda, dünya çapında üretilen plastik malzemelerden biri olan PET ambalajlarının, tüketici sonrası geri dönüşüm yöntemleri önem kazanmış ve plastik atıkların, ekosisteme doğrudan deşarjlarının engellenmesi hedeflenmiştir [Saravari ve diğ. 2011; Castro ve diğ., 2018; Grause ve diğ., 2011; Cakic ve diğ., 2012].

Atık plastiklerin geri dönüşümü için; ana hatları ile "fiziksel (mekanik)" ve "kimyasal" olmak üzere iki ana yaklaşım söz konusudur. Fiziksel yaklaşım, plastik atıkların; doğrudan, karıştırma, eritme, granülasyon vb. aşamaları içeren basit fiziksel işlemlerle ele alındığı ve üretim sürecine tekrar dâhil edildiği bir yaklaşımdır. Kimyasal yaklaşımda ise, plastik atıklar kimyasal bozunma yöntemleri ile işlenmekte ve değerli ürünler elde edilmektedir. Kimyasal yöntem, atık plastikten sürdürülebilir yakıt üretilmesi, yüksek ürün verimi ve minimum atık sağlaması nedeniyle daha başarılı bir yöntemdir [Zhou ve diğ., 2019].

2.2.4. Geri Kazanım Yöntemleri

Çevresel olduğu kadar ekonomik sebeplerle de desteklenen geniş ölçekli PET geri kazanımı, cam, kâğıt ya da metal gibi diğer geleneksel malzemelerin geri kazanımına benzer şekildedir. Ancak; gömme, yakma ve atma gibi geleneksel yöntemler yanı sıra, PET'i de içeren plastik

atıkların değerlendirilerek geri kazanımı/dönüşümü için dört ana yöntem bulunmaktadır [Güçlü, 1995; Acar, 1996; Acar; 2003; Karayannidis ve Achilias, 2007; Sinha ve diğ., 2010; Bulak, 2011; Thomas, 2018; Forrest, 2019].

- Primer Geri Kazanım (Birincil devreye katma)
- Sekonder Geri Kazanım (İkincil devreye katma)
- Tersiyer Geri Kazanım (Üçüncül devreye katma)
    - Piroliz
    - Kimyasal geri kazanım
- Kuaterner Geri Kazanım (Dördüncül devreye katma)

Plastik atıkların; polimer, monomer, yakıt veya kimyasal üretiminde tekrar kullanılabilir hale getirildiği, tersiyer devreye katma (kimyasal geri kazanım) günümüzde PET için en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmaya devam etmektedir [Bulak, 2011].

2.2.4.1. Primer Geri Kazanım

Tüketici öncesi endüstriyel hurda PET atıkların (genellikle üretim hatası ürünlerin) üretim esnasında taze hammaddeye belirli oranda ilavesi ile gerçekleştirilir. Atıklar temiz ve tek tiptir. Primer geri kazanımda, PET atıkların ham maddeye ilavesi, polimerizasyonun başlangıç veya BHET kademesinde gerçekleştirilmektedir. Renkli ve mekanik dayanımı düşük ikinci kalitede ürünler elde edilmektedir [Güçlü, 1995; Acar, 2003; Sinha ve diğ., 2010].

2.2.4.2. Sekonder Geri Kazanım

Kullanılmış plastiklerin toplanması, parçalanması, granül haline getirilmesi ve sonra da üretime tekrar katılması ile en çok bilinen mekanik geri kazanım yöntemidir. PET atıklar yıkanıp yabancı maddelerden arındırılarak granül hale getirilmekte ve endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, primer geri kazanıma uygun olmayan atıklar diğer polimerlerle karıştırılarak daha düşük kaliteli ve ucuz ürünlere şekillendirilmektedir. Elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri, PET ve diğer polimerlerin birbirleri içinde homojen dağılmalarına bağlıdır. Ancak PET'in yüksek erime sıcaklığı sebebiyle yeterli homojenlik sağlanamaması ve yüksek sıcaklıklarda diğer polimerin bozunması gibi problemlerden dolayı, sekonder geri kazanım fazla tercih edilmemektedir [Karayannidis ve Achilias, 2007; Acar, 2003; Sinha ve diğ., 2010].

2.2.4.3. Tersiyer Geri Kazanım

PET; su, alkol, asit, glikol ve amin gibi bazı reaktiflerin varlığında depolimerize edilerek çok çeşitli değerli ürünler elde edilebilen bir poliesterdir. Tersiyer geri kazanım ise, PET'in bu özelliği kullanılarak, PET atıklardan kimyasal hammadde üretimi için kullanılan bir değerlendirme yöntemidir [Cakic ve diğ., 2012].

Tersiyer geri kazanım; *(I) kimyasal geri kazanım (solvoliz)* ve *(II) piroliz* olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmaktadır. Solvoliz yönteminde, çözücülerin yardımıyla bozunma gerçekleştirilirken; piroliz yönteminde, oksijensiz ortamda ısı ile bozunma gerçekleştirilmektedir [Bulak, 2011].

- ***Kimyasal Geri Kazanım***

Kimyasal geri kazanımında kullanılan başlıca yöntemler; *Hidroliz, Glikoliz, Alkoliz (Metanoliz), Amonoliz, Aminoliz*'dir. Bu yöntemlerin yanı sıra, proseslerin birbirleri ile eş zamanlı olarak yürütüldüğü; *eş zamanlı hidroliz-glikoliz, eş zamanlı aminoliz-glikoliz (aminoglikoliz), eş zamanlı hidroliz-aminoliz* reaksiyonları da mecvuttur. Bu yöntemler, depolimerizasyon reaksiyonları ile polimeri meydana getiren monomer ve oligomerlerin elde edildiği ve tekrar polimer üretiminde kullanıldığı çevreci yöntemlerdir. PET atıklar, hidroliz, glikoliz, alkoliz, aminoliz reaksiyonları ile depolimerize edilmekte, depolimerizasyon sonunda da; DMT, TFA, EG, BHET gibi monomerler, dimerler, trimerler ve oligomer karışımları elde edilmektedir. Geri dönüştürülen fonksiyonel değerli ara ürünlerin tümü, çeşitli polimerik reçinelerin (alkid reçine, poliüretan reçine, doymamış poliester reçine) üretiminde hammadde olarak kullanılabilmekte ve böylece PET'in geri dönüşümü tamamlanmaktadır [Tuna, 2011; Zhou ve diğ., 2019].

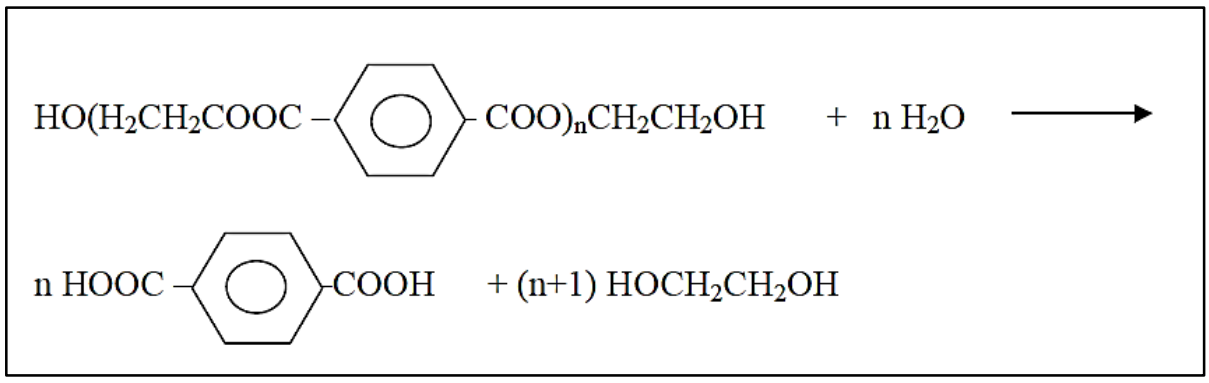
Bu prosesler ile ilgili ayrıntılar ve reaksiyonlar [Paszun ve Spychaj, 1997; Güçlü, 1995; Acar, 1996; Acar, 2003; Karayannidis ve Achilias, 2007; Sinha ve diğ., 2010; Torlakoğlu, 2008; Güçlü, 2010; Bulak, 2011; Güçlü, 2015a; Al-Sabagh, ve diğ., 2016; Thomas, 2018; Forrest, 2019] aşağıda sunulmuştur.

PET'in Hidrolizi: Hidroliz reaksiyonu kondenzasyonun tersi olduğu için, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen tüm polimerler hidroliz edilebilmektedir. Dolayısıyla, teorik olarak, kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilmiş PET; monomerlerine (TFA, EG) ayrıştırılabilmektedir. Bununla birlikte, normal şartlarda PET hidrolize karşı oldukça

dirençlidir. Ancak, 280^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve basınç altında, su ile hızlı bir şekilde hidrolize uğradığı bilinmektedir.

PET'in hidrolizi, sadece su ile "nötral" şartlarda yapılabildiği gibi, asit katalizörleri (mineral asitler) kullanılarak "asidik" şartlarda veya baz katalizörleri (NaOH) kullanılarak "bazik" şartlarda gerçekleştirilebilmektedir. *Nötral hidroliz*, su ya da su buharı kullanılarak, 1-4 MPa basınç altında 200-300^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. *Asidik hidroliz* reaksiyonlarında, fosforik asit veya nitrik asit kullanımı mümkün olsa da sülfirik asit kullanılması ile daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. *Alkali hidroliz* ise, genellikle ağırlıkça %4-20'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile gerçekleştirilmektedir. Kuvvetli asit veya baz varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, sıcaklık 200^{o}C'nin altına indirilebilmekte ancak korozyon problemi ve EG'ün asitten ayrışma problemleri yaşanmaktadır.

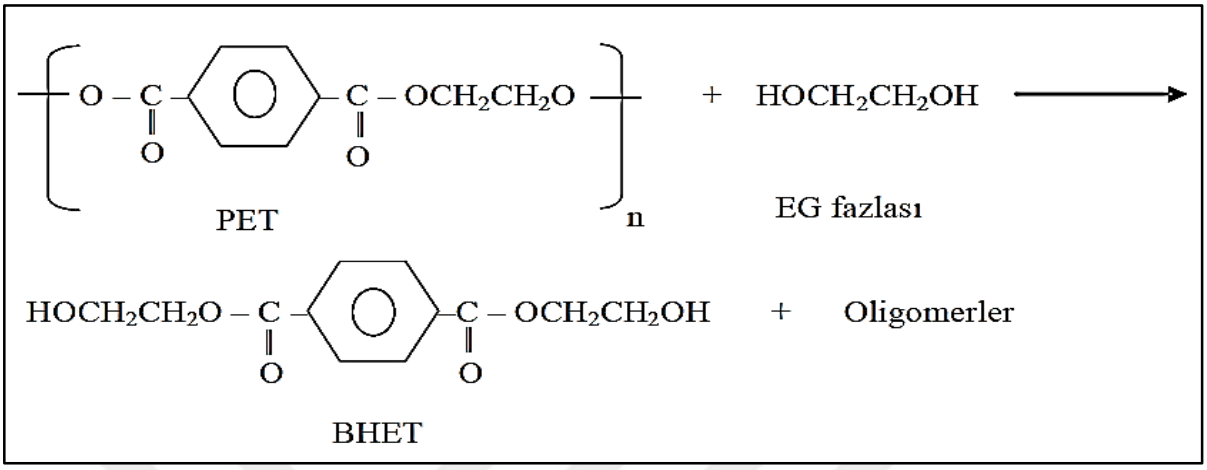
Hidroliz işleminin en büyük avantajı, PET'in bu yöntemle ağ. %40 kirliliğe kadar geri kazanılabilmesidir. Ancak, glikoliz ile karşılaştırıldığında, PET'in hidrolitik depolimerizasyonu oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Dolayısıyla hidrolizin en büyük dezavantajı, tam bir depolimerizasyonun gerçekleşmesi için uzun sürelere ihtiyaç duyulmasıdır. PET'in hidroliz reaksiyonu, Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: PET'in hidroliz reaksiyonu.

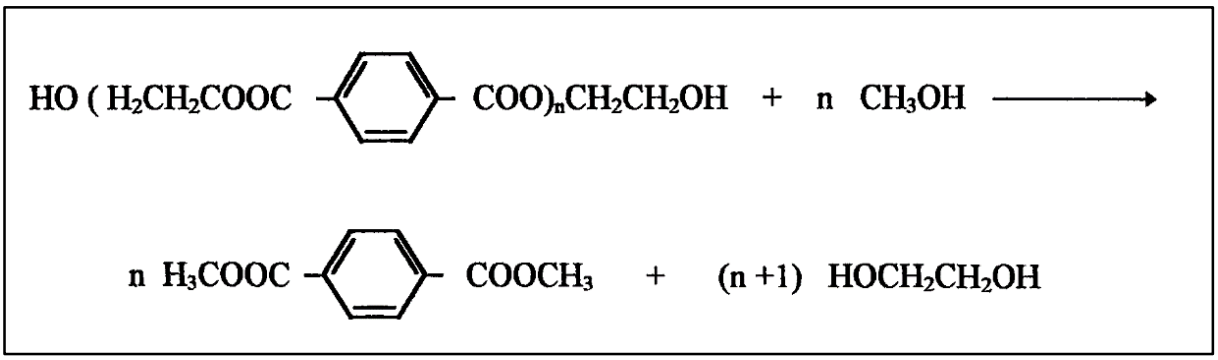
PET'in Glikolizi: Önemli kimyasal geri kazanım yöntemlerinden biri olan glikoliz, PET için geniş ölçekte kullanılan ticari bir prosestir. PET'in, EG ile reaksiyonu (0.5-8 saat; 180-250^{o}C) sonucunda; BHET, EG ve düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin eldesi mümkün olmaktadır. Glikoliz reaksiyonlarında, EG'ün yanı sıra propilen glikol (PG) ve dipropilen glikol (DPG) de kullanılmaktadır. PET miktarının ağ. %0.5'i oranında katalizör (genellikle çinko asetat) ilave

edilmektedir. PET'in glikolizi sonucunda, BHET monomeri ve oligomerleri ortaya çıkmaktadır. PET'in glikoliz reaksiyonu, Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: PET'in glikoliz reaksiyonu.

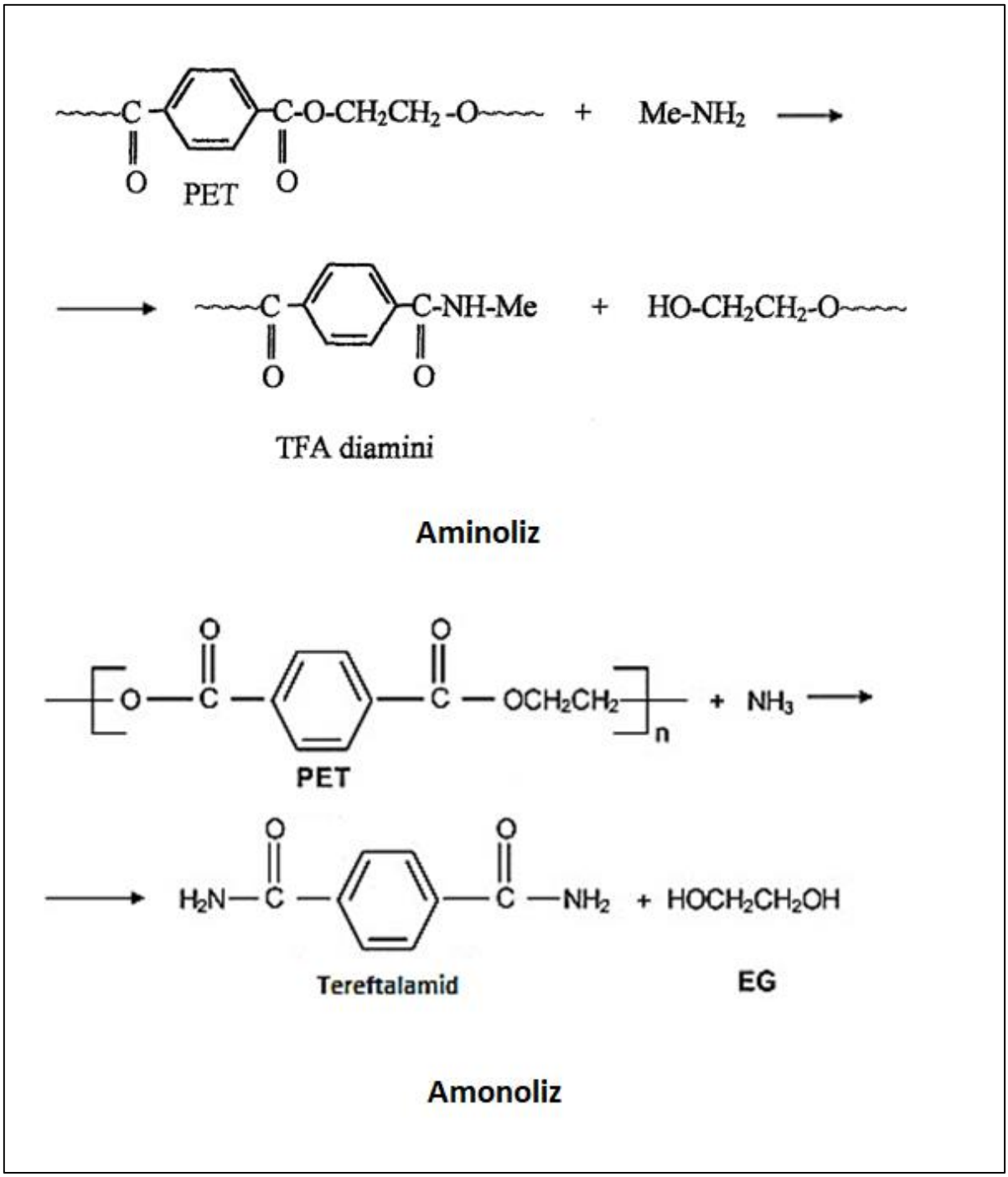
PET'in Alkolizi: Atık PET'in çeşitli alkollerle reaksiyonu ile gerçekleştirilen bir geri kazanım prosesidir. Alkol olarak metanol kullanıldığında metanoliz adını almaktadır. Alkoliz reaksiyonu, katalizör (çoğunlukla çinko asetat) varlığında, PET'in 185ºC'de metanol ile ısıtılması ile yüksek kalitede olmayan DMT ve EG elde edilmesi ile gerçekleştirilmektedir. PET'in alkoliz reaksiyonu, Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: PET'in alkoliz reaksiyonu.

PET'in Aminolizi ve Amonolizi: Aminoliz, farklı aminler ($R\text{-}NH_2$) kullanılarak PET atıklarının depolimerize edilmesi şeklinde gerçekleştirilen bir geri kazanım prosesidir. PET aminolizi proseslerinde, çoğunlukla polimer, toz ya da elyaf formundadır. Reaksiyon genellikle primer aminlerin sulu çözeltilerinde gerçekleştirilir. En çok tercih edilen primer

aminler; 20-100˚C aralığında kullanılabilen; metilamin, etilamin ve etanolamindir. PET'in aminoliz ve amonoliz reaksiyonları Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: PET'in aminoliz ve amonoliz reaksiyonları.

Amonoliz reaksiyonunda ise, EG ortamında PET'in sulu NH_3 ile reaksiyonundan TFA amidleri elde edilmektedir. Bu proses, 2 MPa basınç altında ve 120-180˚C sıcaklık aralığında

1-7 saatte gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon verimi %90'ın üzerindedir ve ürün saflığı %99'dan az olmamaktadır. Başka bir çalışmaya göre; EG ortamında ve NH_3 varlığında, daha düşük basınçta, 70˚C'de gerçekleştirilen reaksiyonda, ağırlıkça %0.05 oranında çinko asetat katalizörü kullanılmasıyla elde edilen TFA amidi verimi yaklaşık %87 olmuştur.

PET'in Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz reaksiyonunda ise, su ve glikolün bir arada kullanılması ile hidroliz ve glikoliz reaksiyonları eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Başlangıçta kullanılan su ve glikol miktarlarına bağlı olarak da farklı oligomerlerin karışımından oluşan ürünler elde edilmektedir.

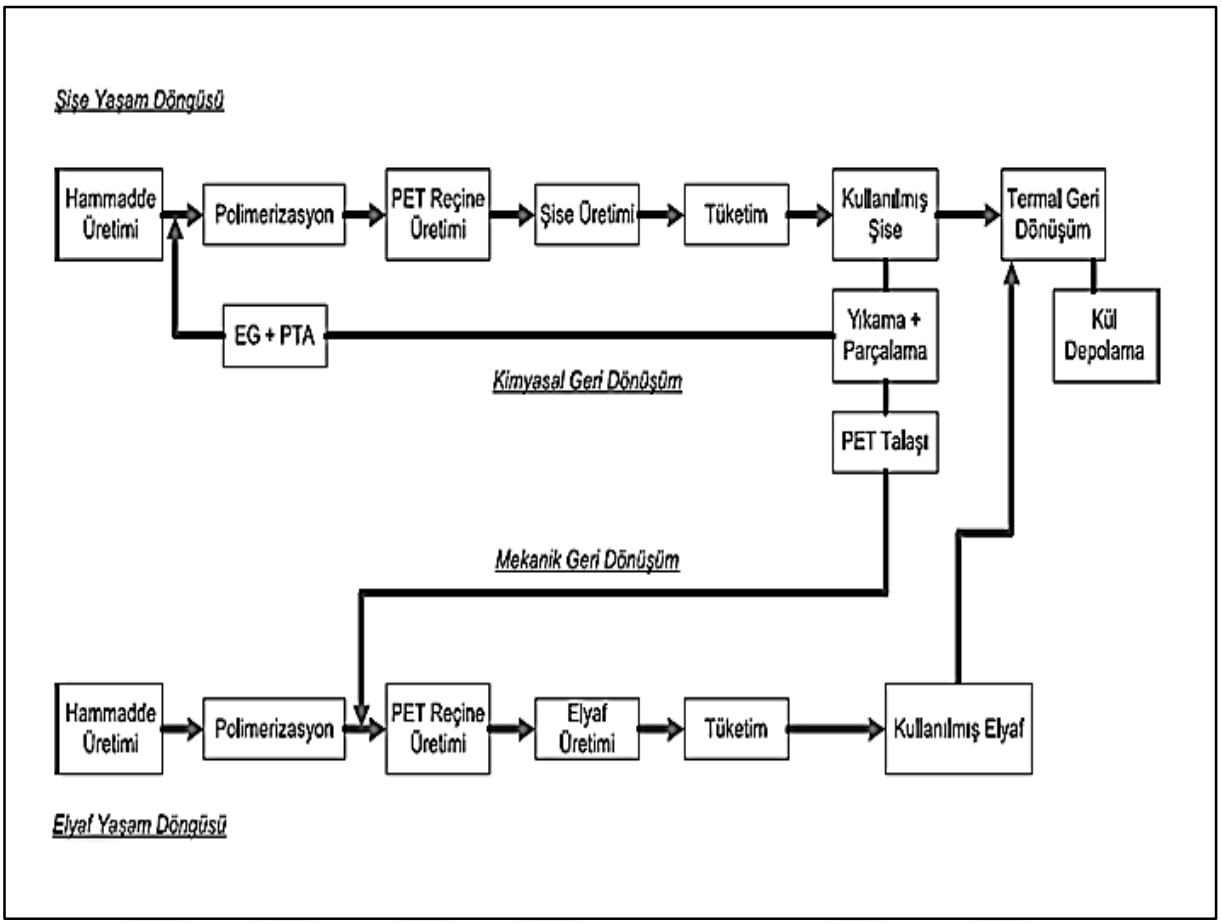
- ***Piroliz***

Kimyasal geri kazanım yöntemlerinden biri olan pirolizde; oksijensiz veya oksijeni az ortamda ısıtma ile fiziksel ve kimyasal bozundurma sonucu monomerlerin veya yakıt gazlarının üretimi gerçekleşir. PET'in genel piroliz mekanizmasına göre; ester bağlarının rastgele bölünmesi ile ilk kademede vinil esterler ve karboksilli asitler oluşmaktadır. İkinci kademede ise, (700^{o}C civarında) yan reaksiyonlar ile oluşan ürünlerin sayısı artmakta ve karbonmonoksit, karbondioksit, asetaldehit, benzen, etilen ve benzoik asit gibi ürünler oluşmaktadır. Sıcaklığın 900^{o}C'ye yükselmesi ile de oluşan ürünlerin sayısı azalmakta, karbonmonoksit ve karbondioksit ana ürünleri oluşmaktadır. Piroliz yöntemi, uzun ısıtma süreleri gerektirmesi, reaksiyon ürünlerinin alınmasının güç olması ve yüksek viskozite gibi problemler oluşturması nedeniyle çok tercih edilmemektedir [Paszun ve Spychaj, 1997; Güçlü, 1995; Acar, 1996; Acar, 2003; Karayannidis ve Achilias, 2007; Sinha ve diğ., 2010; Torlakoğlu, 2008; Güçlü, 2010; Bulak, 2011; Güçlü, 2015a; Thomas, 2018; Forrest, 2019].

2.2.4.4. Kuaterner Geri Kazanım

Enerji geri kazanımı olarak da isimlendirilmektedir. PET atıkların yakılması sonucunda ortaya çıkan ısının çeşitli enerji türlerine çevrilerek kullanıldığı bir geri kazanım yöntemidir. Ancak, yakma esnasında çok sayıda kimyasal madde oluştuğundan, yanma gazlarının arıtılarak atmosfere verilmesi gerekmektedir. Farklı şekillerde değerlendirilebilir değerli bir malzeme olan PET atıkların yakılması, günümüzde hem ekonomik hem de çevresel açıdan pek tercih edilmemektedir [Acar, 1996; Acar, 2003; Sinha ve diğ., 2010].

Atık PET şişelerin geri kazanım döngüsünde yer alan aşamalar [Tayyar ve Üstün, 2010] şematik olarak, Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9: PET şişelerin geri kazanım döngüsü.

2.2.5. Geri Kazanılmış PET (RPET)'in Kullanım Alanları

Geri kazanılmış PET'in kullanım alanları ana hatlarıyla aşağıda sıralanmıştır [Tayyar ve Üstün, 2010].

- İkincil plastik ürünlerin imalatında hammadde olarak kullanılmaktadır.
- Yalıtım malzemesi olarak, otomotiv sektöründe kompozit malzeme (araba parçaları, tamponlar, paneller) üretiminde ve tekstil sektöründe elyaf dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.
- Plastik torba, marley, pis su borusu, sera örtüsü, çeşitli amaçlı bantlar, dolgu malzemeleri, kartvizit, halı, kumaş, giysi, döşemelik, yumurta kartonları, temizleme bezleri ve boya fırçası kılları üretiminde kullanılmaktadır.

2.2.6. PET Atıkların Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde, PET atıkların kimyasal olarak geri kazanımı (hidroliz, glikoliz, eş zamanlı hidroliz-glikoliz, aminoliz, aminoglikoliz, eş zamanlı aminoliz-hidroliz, eş zamanlı aminoliz-glikoliz) ile ilgili çok sayıda çalışma yer almaktadır.

Bu çalışmalar; genel olarak, kullanılan başlangıç maddelerinin türünün ve/veya oranının değiştirilmesi, başlangıç maddelerinin tek tek veya birlikte kullanımı, farklı basınç, sıcaklık ve sürelerde çalışılması, farklı türlerde ve oranlarda katalizörlerin kullanılması ile ilgilidir. Değişen parametreler doğrultusunda, atık PET depolimerizasyon ürünlerinin bileşimleri, dağılımları ve oranları da değişmektedir.

PET'in depolimerizasyonu ile elde edilen monomerik/dimerik veya oligomerik depolimerizasyon ürünlerinin; sentetik alkid reçine, su bazlı alkid reçine, poliüretan reçine, doymamış poliester reçine, epoksi ester ve epoksi reçine gibi diğer polimerlerin üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalar da mevcuttur.

Atık PET'in geri kazanımı ile ilgili mevcut çalışmaların kısa bir özeti aşağıda sunulmuştur.

Öztürk ve Güçlü tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada, atık PET şişe kırpıntılarının atmosferik basınçta, PET/EG mol oranı 1/6 olacak şekilde 190-220^{o}C'de 6 saat boyunca glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, benzer reaksiyon koşullarında propilen glikol (PG), dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve 1/1 mol oranında hazırlanan PG-TEG karışımları kullanılarak PET/glikol mol oranı 1/2.5 olacak şekilde glikoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen depolimerizasyon ara ürünleri, doymamış poliester reçinelerinin üretiminde kullanılmış ve reçinelerin film özellikleri incelenmiştir [Öztürk ve Güçlü, 2004].

Ertaş ve Güçlü tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, atık PET şişe kırpıntılarının atmosferik basınçta gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonlarında, 1/2, 1/4 ve 1/6 olarak belirlenen PET/EG mol oranlarında, 190^{o}C'de 6 saat süreyle, çinko asetat katalizörlüğünde çalışılmıştır. Elde edilen glikoliz ara ürünlerinin bir kısmı saflandırılmıştır. Saflandırma aşamasında, elde edilen ürün karışımı sıcak su ile ekstrakte edilerek, hem reaksiyona girmeden kalan EG fazlası uzaklaştırılmış, hem de reaksiyon ürünü, "suda çözünmeyen ara ürün (SÇ-)" ve "sıcak suda çözünüp soğukta kristallenen ara ürün (SÇ+)" şeklinde tanımlanan fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Uzun yağlı alkid reçinelerinin sentezinde, atık PET glikoliz ürünleri, hem saflandırılarak hem de saflandırılmadan diol komponenti yerine kullanılmıştır. Takiben, sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin; kuruma süresi, sertlik, aşınma direnci, su direnci, alkali direnci ve termal oksidatif bozunma direnci gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Tüm alkid reçineler, yüksek alkali direnç göstermiştir ve fırınlanmış alkid filmlerin, havada kurutulmuş alkid filmlere oranla daha iyi performansa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, atık PET esaslı alkid reçinelerin, referans reçineye göre daha yüksek termal oksidatif bozunma direncine sahip olduğu da görülmüştür [Ertaş ve Güçlü, 2005].

Torlakoğlu ve Güçlü tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada; atık PET, atmosferik basınçta ve 195^{o}C'de propilen glikol (PG) ve dipropilen glikol (DPG) kullanılarak glikoliz reaksiyonu ile depolimerize edilmiştir. Reaksiyonlar, 1/2 olarak belirlenen PET/Glikol mol oranında, refluks sıcaklığında, 6 saat süreyle ve çinko asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ara ürünler saflandırılmadan, kısa yağlı alkid reçinelerinin sentezinde kullanılmıştır. Takiben sentezlenen reçineler üre ve melamin-formaldehit reçineleri ile farklı oranlarda harmanlanarak alkid-amino reçineleri üretilmiş ve reçinelerin yüzey örtü özellikleri incelenmiştir [Torlakoğlu ve Güçlü, 2009].

Güçlü ve Orbay tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, atık PET kırpıntılarının eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonu yüksek basınçta gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonunda, PET/EG/H_2O mol oranı 1/1/7 olacak şekilde, çinko asetat katalizörlüğünde, 180^{o}C'de 3 saat süreyle ksilen içerisinde çalışılmıştır. Reaksiyon sonrasında elde edilen ara ürünler sıcak su ile ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Elde edilen ara ürünler, dört komponentli uzun yağlı alkid reçinelerinin sentezinde kullanılmıştır. Atık PET esaslı alkid reçine ile birlikte, etilen glikol, ayçiçek yağı asidi, gliserin ve ftalik anhidrit kullanılarak sentezlenen referans alkid reçinelerin film özellikleri ve termal bozunma kararlılıkları araştırılmıştır. Çalışmada, atık PET esaslı alkid reçinelerin fiziksel özelliklerinin (kuruma süreleri, dayanıklılıkları ve aşınma dirençleri) ve termal kararlılıklarının, referans alkid reçineye göre daha iyi olduğu gözlenmiştir [Güçlü ve Orbay, 2009].

Güçlü 2010 yılında yaptığı bir çalışmada, su ile seyreltilebilir atık PET esaslı alkid reçineler sentezleyerek kaplama uygulamalarını incelemiştir. Bu amaçla öncelikle, atık PET'in eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonu yüksek basınçta gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonunda, PET/EG/H_2O mol oranı 1/1/10 olacak şekilde, çinko asetat katalizörlüğünde,

170^{o}C'de 1.5 saat süreyle ksilen içerisinde çalışılmıştır. Reaksiyon sonrasında elde edilen ara ürünler sıcak su ile ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Ara ürünler, orta yağlı su ile seyreltilebilir alkid reçinelerinin sentezinde kullanılmıştır. Dört komponenentli alkid reçineleri, dibazik asit (*referans alkid için ftalik anhidrit; PET esaslı alkid için atık PET depolimerizasyon ürünü*), gliserin, yağ asidi ve diol (*referans alkid için glikol; PET esaslı alkid için atık PET depolimerizasyon ürünü*) kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan alkid reçinelerin film özelikleri ve termal bozunma kararlılıkları incelenmiştir. PET esaslı alkid reçinelerin, kurutma süresi, sertlik ve termal kararlılıklarının referans alkid reçineye göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Tüm reçinelerin, alkali, asit, tuz çözeltisi ve suya 24 saate kadar dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Tüm reçine filmler, organik çözücülere karşı iyi direnç göstermiştir. PET esaslı reçineler ile referans reçinelerin her ikisinin de aynı kimyasal film özelliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir [Güçlü, 2010].

Acar ve Orbay tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in dietanolamin (DEtA) kullanılarak gerçekleştirilen aminoglikoliz reaksiyonları sonunda elde edilen ara ürünler, poliüretan reçine sentezinde kullanılmıştır. Çalışmada tam bir depolimerizasyonun gerçekleşmesi için gerekli ekivalen miktarın 0.5 ila 2 katı arasında DEtA kullanılarak çinko asetat katalizörlüğünde ve 220^{o}C'de çalışılmıştır. Eş zamanlı aminoglikoliz-hidroliz denemelerinde ise, 15 ila 60 ml su varlığında tam bir depolimerizasyonun gerçekleşmesi için gerekli ekivalen miktarın 0.1 ila 1 katı arasında DEtA kullanılarak ve çinko asetat katalizörlüğünde ve 170-190^{o}C'de çalışılmıştır. Elde edilen depolimerizasyon ara ürünleri poliüretan reçine sentezinde diol komponenti olarak kullanılmıştır. Sentezlenen reçinelerin, atık PET içermeyen 1,4 bütandiol (BDO) esaslı poliüretan reçinelerden daha iyi film özellikleri gösterdiği gözlenmiştir [Acar ve Orbay, 2011].

Acar ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in aminoglikoliz ara ürünleri kullanılarak, suyla seyreltilebilen alkid reçine sentezi gerçekleştirilmiştir. Amin miktarını azaltmak amacıyla alkidlerin nötralizasyonunda amin uç gruplarına sahip PET'in aminoglikoliz ürünleri kullanılmıştır. Bu amaçla, öncelikle, atık PET'in, PET/EG/dietilamin (DEA) mol oranı, 1/2/1 ve 1/1/2 olacak şekilde, yüksek basınç altında, 220^{o}C'de, 3 saat süreyle, çinko asetat katalizörlüğünde ve ksilen ortamında gerçekleştirilen aminoglikoliz reaksiyonları sonucunda elde edilen ve fraksiyonlarına ayrılan depolimerizasyon ürünleri, orta yağlı su ile seyreltilebilir alkid reçinelerinin sentezinde kullanılmıştır. %50 yağ içeriğine sahip

alkid formülasyonu; gliserin (G), etilen glikol (EG), yağ asidi (FA), ftalik anhidrit (PA) ya da aminoglikoliz depolimerizasyon ürünleri ile hazırlanmıştır. Hazırlanan alkid reçinelerinin fiziksel ve kimyasal film özellikleri ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Yüzey örtü test sonuçlarına göre, atık PET esaslı alkid reçinelerin özelliklerinin, referans reçinelerin özellikleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Suyla seyreltilebilen alkid reçine sentezi için atık PET kullanımı, alkid reçine özelliklerinde herhangi bir negatif etkiye neden olmamıştır. Suyla seyreltilebilen alkid reçineleri hazırlanmasında yüzey özelliklerinde herhangi bir kayıp olmadan, amin bileşiğinin formülasyonda %10 yerine %5 oranında kullanılabildiği, dolayısıyla, aminoglikoliz ürünü kullanıldığında daha az miktarda amin bileşiğinin yeterli olduğu görülmüştür. Alkid reçinelerin tümünde yüksek asit, su, tuz ve çözücü (aseton, metanol, toluen, etil asetat) direnci olduğu tespit edilmiştir. Alkid reçinelerin TGA eğrileri incelendiğinde, reçinelerin tümünün hemen hemen aynı termal davranışını gösterdikleri ancak alkid formülasyonunda ftalik anhidrit yerine, büyük aromatik moleküller içeren aminoglikoliz ürünlerinin kullanımı durumunda alkid reçinenin termal direncinin geliştiği gözlenmiştir [Acar ve diğ., 2013a].

Acar ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir diğer çalışmada, atık PET'in aminoglikolizi için, dietilamin (DEA) ve EG kullanılmıştır. Ksilen varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen denemelerde PET/DEA/EG mol oranları 1/2/0, 1/2/1, 1/1/2, 1/1/1 olacak şekilde çalışılmıştır. Çinko asetat katalizörlüğünde, 220ºC'de ve yüksek basınçta otoklav sisteminde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ara ürünlerin, DSC analizi, titrimetrik fonksiyonel grup analizleri ve teorik molekül ağırlığı hesaplamaları ile ayırntılı olarak ara ürün içeriğini oluşturan monomer/dimer/oligomer dağılımları belirlenmiştir [Acar ve diğ., 2013b].

Bulak ve Acar tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in aminoliz, eş zamanlı aminoliz-hidroliz ve aminoglikoliz reaksiyonları sonunda elde edilen depolimerizayon ara ürünleri, dört komponentli alkid reçinesi sentezinde diol komponenti yerine kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle; aminoliz, aminoglikoliz ve eş zamanlı aminoliz-hidroliz reaksiyonları, PET/dietilamin (DEA), PET/trietanolamin (TEtA) ve PET/dietilamin/H_2O mol oranları sırasıyla 1/1, 1/1 ve 1/1/0.8 olacak şekilde ve ksilen ortamında gerçekleştirilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonları, 220ºC'de ve yüksek basınçta yapılmıştır. Reaksiyonlar sonrasında elde edilen ara ürünler, sıcak su ile ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Tüm reaksiyonlara ait suda çözünmeyen ara ürünler, orta yağlı

sentetik alkid reçinelerinin sentezinde kullanılmıştır. Atık PET içermeyen alkid reçineler, ftalik anhidrit (FA), soya yağı asidi (SOFA), gliserin ve etilen glikol (EG) kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen alkid reçinelerden hazırlanan, hem hava kurumalı hem de fırın kurumalı filmlerin, yüzey örtü özellikleri ve termal özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, özellikle eş zamanlı aminoliz-hidroliz ürünü olmak üzere tüm atık depolimerizasyon ara ürünlerinin, hem hava kurumalı hem de fırın kurumalı olan alkid reçine esaslı boya bağlayıcılarının üretimine uygun olduğu bulunmuştur [Bulak ve Acar, 2014].

Tuna ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in hidrolizi, yüksek basınçta, 1/5, 1/10, 1/20 PET/H_2O mol oranlarında çalışılarak 200-230^oC'de, 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonrasında elde edilen ürünler, sıcak su ile ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Saflandırılmış ürünler kullanılarak uzun yağlı alkid reçineler sentezlenmiştir. Uzun yağlı atık PET esaslı alkid reçineler ile atık PET içermeyen referans alkid reçineler; ftalik andhidrit (PA), pentaeritritol (PE), soya yağı asidi (SOFA) ve etilen glikol (EG)'den hazırlanmıştır. Bu reçinelerden hazırlanan filmlerin yüzey örtü özellikleri ve termal kararlılıkları incelenmiştir. Atık PET esaslı alkid reçinelerin; kuruma zamanı, sertlik, alkali direnci ve termal oksidatif bozunma direnci gibi özelliklerinin, referans reçineye göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma, kullanılmış atık su şişelerinden elde edilen PET'in hidroliz ürünlerinin, alkid reçinelerinin üretimi için uygun olduğunu göstermektedir [Tuna ve diğ., 2013].

Çam ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in EG ile glikolizinden elde edilen BHET'in, epoksi ester reçinelerinin üretiminde bisfenol A yerine kullanımı denenmiştir. Bu çalışmada, atık PET'in glikolizinde, etilen glikol (EG) kullanılmış ve farklı PET/EG mol oranlarında (1/1, 1/1.5, 1/5, 1/10) çalışılmıştır. Reaksiyonlar 225-250°C'de ve çinko asetat katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Glikoliz reaksiyonları sonrasında elde edilen ham ürünlerin sıcak su ile yıkanarak ekstrakte edilmesi ile sıcak suda çözünebilen ve çözünmeyen ara ürünler ayrılmıştır. Elde edilen hidroksil sonlu PET ara ürünleri, epoksi reçinesi sentezinde kullanılmış ve %40 ve %50 yağlı epoksi esterler elde edilmiştir. %40 yağlı epoksi ester reçinesi, üre-formaldehit ve melamin formaldehit reçineleri ile modifiye edilerek, epoksi ester-amino reçinesi elde edilmiştir. Takiben, modifiye edilmiş reçinelerin film özellikleri incelenmiştir. Filmlerin, mükemmel adhezyon, su dayanımı ve tuzlu su dayanımı gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte, atık PET esaslı epoksi ester

reçinesinin modifiye edilmesi ile birlikte filmlerin, sertlik, darbe dayanımı, alkali ve asit dayanımı özelliklerinin önemli ölçüde geliştirildiği belirlenmiştir. Sonuç olarak atık PET şişelerin glikoliz ürünlerin oldukça iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip modifiye edilmiş epoksi ester amino reçine üretimi için uygun olduğu ortaya konulmuştur [Çam ve diğ., 2015].

Akgün tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in, atmosferik basınçta PET/diol mol oranı 1/3 olacak şekilde, 1,3-propadiol (1,3 PDO) ile glikoliz reaksiyonları, çinko asetat katalizörlüğünde, atmosferik basınçta ve 220-250°C'de, 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen depolimerizasyon ara ürünleri, su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle, ağaç yağı asidi (TOFA), ftalik anhidrit (FA), trimetilol propan (TMP) ve 1,3 PDO kullanılark %50 yağlı referans alkid reçine, diol komponenti yerine atık PET ara ürünü kullanılarak da atık PET esaslı alkid reçineler sentezlenmiştir. Takiben, akrilik kopolimerin alkid reçineye ekivalen miktarının %0, %20, %40, %60, %80 ve %100 oranlarında akrilik kopolimer içeren, akrilik modifiye alkid reçineler sentezlenmiştir. Daha sonra, akrilik modifiye alkid reçine, farklı oranlarda yardımcı solvent (IPA) içinde çözünmüş ve farklı oranlarda su ile seyreltilmiştir. Böylece, % ağırlıkça nihai katı madde oranı IPA ve suya göre sırasıyla 70/50, 70/60 ve 80/60 olan su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçineler elde edilmiştir. Alkid reçine filmlerin yüzey örtü ve termal özelliklerinin belirlenmesinden sonra, sentezlenen reçineler su bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanılmıştır [Akgün, 2016].

Büyükyonga tarafından 2016 yılında yapılan benzer çalışmada da, atık PET'in glikoliz reaksiyonları, 1,3 PDO yerine, dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve dipropilen glikol (DPG) kullanılarak, PET/glikol mol oranları 1/3 olacak şekilde çinko asetat katalizörlüğünde, atmosferik basınçta ve 220-250°C'de, 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Takiben bir önceki çalışma ile benzer şekilde çalışılarak atık PET esaslı su ile seyreltilebilen akrilik modifiye alkid reçine esaslı boya formülasyonları hazırlanmış, yaş ve kuru boya özellikleri incelenmiştir [Büyükyonga, 2016].

Bal ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, atık PET'in glikoliz ürünlerinin epoksi reçine sentezinde kullanımı ve elde edilen atık PET esaslı epoksi reçinenin de ticari epoksi reçine ile birlikte belli oranda karıştırılarak, sentetik boya üretiminde bağlayıcı komponenti olarak kullanımı ile ilgili bir çalışma da literatürde yer almaktadır [Bal ve diğ., 2017].

Ünlü tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada, kullanılmış su şişelerinden elde edilen PET kırpıntılarının atmosferik basınçta ve glikol fazlasında EG ile glikoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve BHET elde edilmiştir. Takiben; ayçiçek yağı asidi, ftalik anhidrit, pentaeritritol ve etilen glikol kullanılarak dört komponentli "referans alkid reçine" ve EG yerine BHET kullanılarak da dört komponentli "atık PET esaslı reçine" sentezlenmiştir. Sentezlenen her iki reçine de, solvent bazlı boya sistemlerinde bağlayıcı komponenti olarak ilk defa kullanılmıştır. Hazırlanan boyalara, yaş boya ve kuru boya testleri uygulanarak fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve özellikleri referans boya ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir [Ünlü, 2017].

Son yıllarda PET'in glikolizi için, metal asetatlar, titanyum-fosfat, katı süperasitler, metal oksit, karbonat, sülfat ve benzeri gibi çok miktarda katalizör geliştirilmiştir. Bu katalizörlerin varlığında, yüksek PET dönüşümü ve yüksek BHET seçiciliği elde edilmiştir.

Yue ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada, iyonik sıvılar katalizör olarak kullanarak PET'in glikolizi gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvı olarak, 1-bütil-3-metilimidazolyum'un klorür bromür, hidroksil ve bikarbonat bileşikleri; [Bmim]Cl, [Bmim]Br, [Bmim]OH ve [Bmim]HCO_3 katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörler birbiri ile karşılaştırıldığında, PET'in glikolizinde en yüksek katalitik aktivitenin [Bmim]OH'de olduğu görülmüştür. Ana glikoliz ürününün, BHET monomeri olduğunu doğrulamak için FT-IR, HNMR ve DSC kullanılmıştır. PET'in dönüşümüne, katalizör miktarı, glikoliz süresi, reaksiyon sıcaklığı, EG dozu ve BHET verimi gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, sıcaklık değişimi ve reaksiyon süresinin PET'in depolimerizasyonu üzerinde güçlü etkisinin olduğunu göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığı 150°C'den 190°C'ye yükseldiğinde, PET dönüşümünde ve BHET veriminde büyük bir artış gözlenmiştir. PET / EG: 1/10 (m/m) optimum koşulları altında, 0.1 g (ağırlıkça % 5) [Bmim]OH katalizörü, kullanıldığında, 190°C sıcaklık ve 2 saat reaksiyon süresi şartlarında, PET'in dönüşümü ve BHET verimi, sırasıyla %100 ve %71.2 olarak elde edilmiştir [Yue ve diğ., 2011].

Pardal ve Tersac tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada; PET gliokolizinde kullanılan glikollerin karşılaştırmalı olarak reaktivitesi incelenmiştir. Bu amaçla, dietilen glikol (DEG), dipropilen glikol (DPG), gliserol (Gly) ile bu glikollerin karışımları ile gerçekleştirilen PET glikoliz reaksiyonlarının izotermal kinetiğinin, *220°C'de kataliz edilmemiş ve 190°C'de katalize edilmiş olmak üzere*, iki deneysel prosedürle izlenmesi için deneysel bir cihaz

kurulmuştur. PET glikoliz hızı; katalizör olsun veya olmasın, çalışma koşullarına (solvolitik sistemin kimyasal bileşimi, sıcaklık, kimyasal formül, katalizör miktarı ve glikoliz reaktifi / PET oranı gibi) büyük ölçüde bağlıdır. Bu çalışmanın en şaşırtıcı sonucu ise, katalize edilmemiş koşullarda, ortamın kimyasal reaktivite üzerindeki dramatik etkisi ve TBT katalizörünün kimyasal reaktivite üzerindeki etkisinin DPG için DEG'den çok daha yoğun olması gibi görünmektedir [Pardal ve Tersac, 2006].

Karayannidis ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, kaplama olarak kullanılan alkid reçinelerin üretimi için, atık PET'in, dietilen glikol (DEG) ile glikolizi gerçekleştirilmiştir. DEG ile PET reaksiyonu sonucunda, başlıca üç ana oligomeri içeren "oligoester dioller" üretilmiştir. DEG / PET'in molar oranındaki artış, depolimerizasyonun daha iyi gerçekleşmesine ve daha düşük moleküler ağırlığa sahip oligomerlerin miktarında artışa sebep olmuştur. Üretilen oligoester diolleri, doymamış polyester reçineleri oluşturmak için; maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve propilen glikol ile reaksiyona tabi tutulmuş ve daha sonra stiren ile karıştırılmıştır. Reaksiyonu ortam sıcaklığında gerçekleştirmek için, benzoil peroksit / amin başlatıcı sistemi kullanılarak kürlenmiştir. Bu sistemin, kürlenme kinetiği incelenmiş ve glikolize edilmiş ürünlerden elde edilen sonuçlar ile referans alkid reçine karşılaştırılmıştır. Üretilen reçinelerin sertleşme özellikleri, DEG / PET'in ilk molar oranının yanı sıra, ilk başlatıcı konsantrasyonuna göre incelenmiştir. DEG yerine, glikolize PET ürünler kullanılması, daha kısa sürede tamamlanan daha yüksek kürlenme oranları vermiştir. Son olarak, reçinelerin mekanik özellikleri (kopma noktasındaki gerilme dayanımı ve uzama) geleneksel reçineyle karşılaştırılabilir olduğu gözlenmiştir [Karayannidis ve diğ., 2005].

Cakic ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, atık PET şişelerinin glikoliz reaksiyonu ile depolimerize edilmesi ve elde edilen glikoliz ürünlerinin poliüretan sentezinde kullanımı denenmiştir. PET glikolizinde glikol olarak, propilen glikol (PG), trietilen glikol (TEG) ve polietilen glikol (PEG400), farklı PET/glikol oranlarında kullanılmıştır. Glikoliz reaksiyonlarında, PET'in ağırlıkça %0.5'i kadar çinko asetat katalizörü kullanılmıştır. Elde edilen glikoliz ürünleri ile birlikte izoforon diizosiyanat (IPDI), dimetilol propiyonik asit (DMPA) ve etilen diamin (EDA) kullanılarak, poliüretan dispersiyonları hazırlanmıştır. Ürünlerin karakterizasyon testlerinde elde edilen sonuçlara göre, düşük PET/glikol molar orana sahip poliüretan dispersiyonlarının daha düşük termal stabiliteye sahip oldukları görülmüştür. Bu durumun yapı içerisinde yer alan fazla miktardaki aromatiklikten

kaynaklandığı anlaşılmıştır. PET glikoliz ürünlerinden elde edilen poliüretan filmlerinin, iyi yapışma ve parlaklık özellikleri gösterdiği görülmüştür. Ayrıca poliüretan filmlerinin inşaat, metal ve polimer endüstrilerinde kaplama uygulamaları için önemli bir gelişmeye sabep olduğu rapor edilmiştir [Cakic ve diğ, 2012].

Mansour ve Ikladious tarafından, 2002 yılında yapılan çalışmada, atık PET, transesterifikasyon katalizörü olan çinko asetat varlığında, 1,4-bütandiol (BD) ve trietilen glikol (TEG) ile depolimerize edilmiştir. Glikoliz ürünlerinin yapıları, elementel analiz, GPC, HNMR, CNMR, DSC ve kütle spektrum teknikleri ile analiz edilmiştir. 1,4-bütandiol kullanılarak elde edilen glikoliz ürünlerinin, ağırlıklı olarak, bis-(2 hidroksibütil tereftalat) monomeri (BHBT) ve dimerlerinden oluştuğu, TEG kullanılan depolimerizasyonlarda ise n = 1-3 için; TEG - (TPA - TEG)$_n$ ürünleri oluştuğu görülmüştür [Mansour ve Ikladious, 2002].

Castro ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, enzimatik kataliz yoluyla PET depolimerizasyonunu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, *Humicola insolens kütinaz (HiC)* ve *Candida antarktika lipaz B (CAL*B) tarafından kataliz edilen PET oligomerlerinin hidroliz ve glikolizi karşılaştırmalı olarak analiz edilmiş ve reaksiyon ürünlerinin ve oranlarının tamamen farklı profilleri gösterdiği gözlenmiştir. Daha sonra, çeşitli su ve etilen glikol konsantrasyonlarında gerçekleştirilen eş zamanlı olarak hidroliz-glikoliz reaksiyonları sonucunda, reaksiyon ortamındaki esterleştirilmiş ürünlerin, mono(2-hidroksietiltereftalat) (MHET) ve bis(2-hidroksietil tereftalat) (BHET), dereceli olarak artışı ile reaksiyon ortamı daha organik hale gelmiştir. PET yüzeyinde hidroliz ve glikoliz reaksiyonları sırasında oluşan erozyon paternlerinin de farklı olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, enzimatik PET depolimerizasyonunda, PET oligomerlerinin hidrolizinin, glikolizlerinden 3 kat daha hızlı olduğu, ürün bileşiminin su ve etilen glikol konsantrasyonları ile ayarlanabileceği ve yüzey erozyonu desenlerinin hidroliz ve glikoliz reaksiyonları sırasında farklı olduğu rapor edilmiştir [Castro ve diğ, 2018].

Literatür özetinin genel değerlendirilmesi:

Literatürde yer alan ve yukarıda özeti sunulan atık PET ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, atık PET'in depolimerizsyonu ile ilgili yapılmış pek çok çalışma olduğu görülmektedir. Bu çalışmalar aşağıdaki gibi gruplandırılabilmektedir.

(I) Kullanılan başlangıç maddelerinin türünün ve/veya oranının değiştirildiği çalışmalar.

- Glikoliz denemelerinde farklı türde glikoller (EG, DEG, TEG, PG, DPG, 1,3 PDO, 1,4 BDO) ve/veya glikol karışımları kullanılarak, farklı PET/glikol oranlarında çalışılmıştır.
- Glikol karışımlar kullanıldığında, glikollerin türleri ve karışım oranları farklandırılmıştır.
- Hidroliz denemelerinde farklı PET/su oranları denenmiştir.
- Aminoliz ve aminoglikoliz denemelerinde farklı aminler ve hidroksi aminler kullanılarak, farklı PET/amin ve farklı PET/hidroksi amin oranlarda çalışılmıştır.

(II) Başlangıç maddelerinin birlikte kullanıldığı eş zamanlı reaksiyonlar ile ilgili çalışmalar.

- Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde farklı türlerde glikoller, farklı su/glikol oranları denenmiştir.
- Eş zamanlı aminoliz-glikoliz (aminoglikoliz) denemelerinde farklı türlerde glikoller ve primer aminler veya hidroksiaminler kullanılarak, farklı amin/glikol oranları denenmiştir.
- Eş zamanlı aminoliz-hidroliz denemelerinde farklı türlerde aminler, farklı su/amin oranları denenmiştir.

(III) Farklı basınçlarda ve sıcaklıklarda yapılan çalışmalar.

- Depolimerizyonlarda, atmosferik basınç veya yüksek basınçta çalışılmıştır.
- 180 - 240^{o}C aralığında yer alan farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır.

(IV) Farklı türlerde ve oranlarda katalizörlerin kullanılması ile ilgili çalışmalar.

(V) Enzimatik depolimerizasyon çalışmaları.

(VI) Atık PET depolimerizasyon ürünlerinin farklı şekillerde değerlendirildiği çalışmalar.

- Doymamış poliester reçine, sentetik alkid reçine, su bazlı alkid reçine, poliüretan reçine, epoksi ve epoksi ester reçine sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, literatürde yer alan atık PET ile ilgili makaleler/çalışmalar arasında, su-DPG çifti ile çalışılan eş zamanlı hidroliz-glikoliz çalışmasına rastlanmamıştır. Tez kapsamında PET depolimerizasyonu için su-DPG çifti ilk defa kullanılarak geniş bir PET/glikol/su oranında ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

2.3. ALKİD REÇİNELER

2.3.1. Alkid Reçine Tanımı ve Genel Bilgiler

Uzun yıllar boyunca, poliasit ve poliollerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan poliester reçineler boya endüstrisinde kullanılmıştır. Bu ürünler, bileşimine ve kullanımına göre "*Alkidler, Poliesterler, Gliseroller, Gliseroftalikler, Yağsız Poliesterler*, *Glyptal*" gibi farklı şekillerde adlandırılmıştır [Deligny ve Tuck, 2001].

Yaygın bir şekilde kullanılan "Alkid" terimi, ilk defa 1914 yılında *Kienle* tarafından ortaya konulmuştur. Yağ ile modifiye edilmiş poliesterler olarak tanımlanan alkid reçinesinin ismi, poliester polimerini yapmak için kullanılan alkol ve asit monomerlerinin isimlerinden türetilmiş, kendisini meydana getiren başlangıç maddeleri olan ‘asit’ ve ‘alkol’ kelimelerinin kısaltmasıyla ilişkilendirilmiştir.

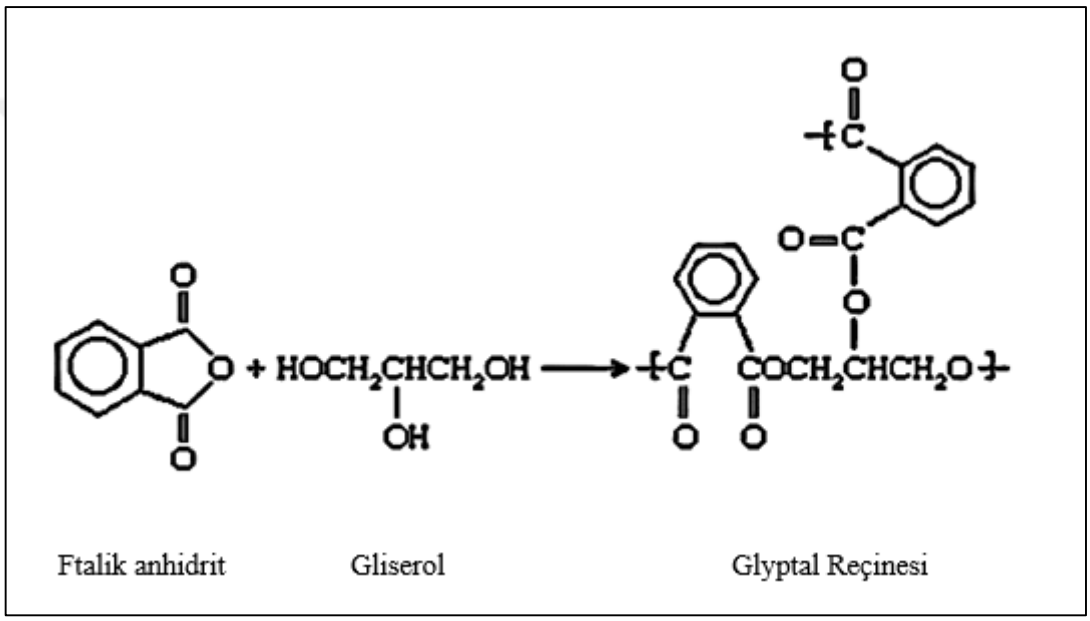
Bu isim “alcohol” kelimesinin “al” hecesi ile “acid” kelimesinin “cid” hecesinin birleşmesi ve fonetik değişmesinden meydana gelmiştir [Deligny ve Tuck, 2001, Ploeger ve diğ., 2008, Payne, 1954; Kalıpçı, 1984].

Poliester reçineleri, poliollerle poliasitlerin tepkimesi sonucunda ester bağları üzerinden büyüyerek oluşan polimerlerin genel adıdır. Omurgaları aynı biçimde olmasına karşın, yapılarında yağ asitleri de bulunan alkid reçinelerinden farkını vurgulamak için, saf poliester reçinelerine “*yağsız poliester reçineleri*”de denir. Yağsız poliester reçinelerinin içerdiği poliol ve poliasitler, doymamışlık içeriyorlarsa “*Doymamış poliester reçineleri*”; içermiyorlarsa “*Doymuş poliester reçineleri*” olarak adlandırılırlar.

Alkid reçineleri ise, polioller, poliasitler ve tek fonksiyonlu yağ asiti veya yağların tepkimesi (kondenzasyon polimerizasyonu) sonucunda elde edilirler. Poliol ve poliasitlerin oluşturduğu poliester omurgası üzerine tek fonksiyonlu yağ asitlerinin eklenmesiyle oluşan bir yapıya sahiptirler [www.kansaialtan.com]. Bir başka ifadeyle, alkid yapısı, çok dallı bir polimerin bulunduğu ana poliester omurgası ve daha esnek bir polimer oluşturarak çapraz bağlama miktarını azaltmaya yardımcı olan yağ asitlerini içermektedir [Ploeger ve diğ., 2008].

Alkol ve asitten oluşan alkid ismi, genellikle gliserol gibi bir alkol ve bir dikarboksilik asit veya bunun bir anhidriti (örneğin, ftalik anhidrit) arasındaki bir polimerizasyon reaksiyonuna dayanan reçinenin kimyasal kökenini belirtmektedir.

Örneğin; gliserol ve ftalik anhidrit, "polyester glyptal" oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Orijinal alkidler, Glyptal adı altında satılan gliserol (**gly**cerol) ve ftalik asit (**phthal**ic acid) bileşikleridir. Ftalik anhidrit ve gliserol kullanılarak gerçekleşen **Glyptal** reçinesi sentez reaksiyonu [Encyclopeida Brittanicca] Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

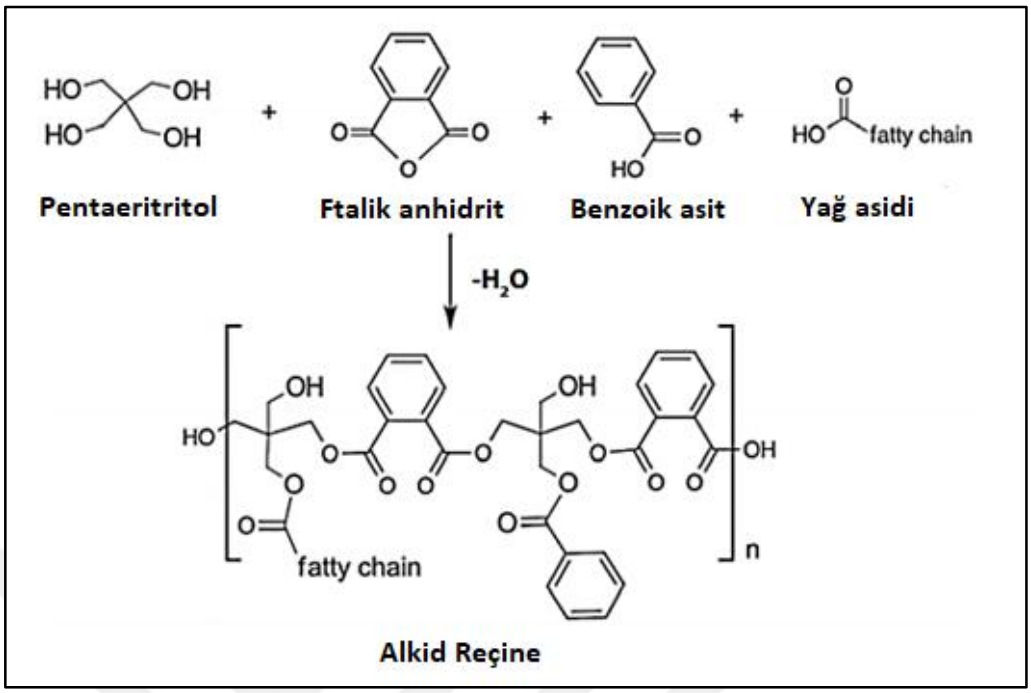


Şekil 2.10: Poliester glyptal reçinesi.

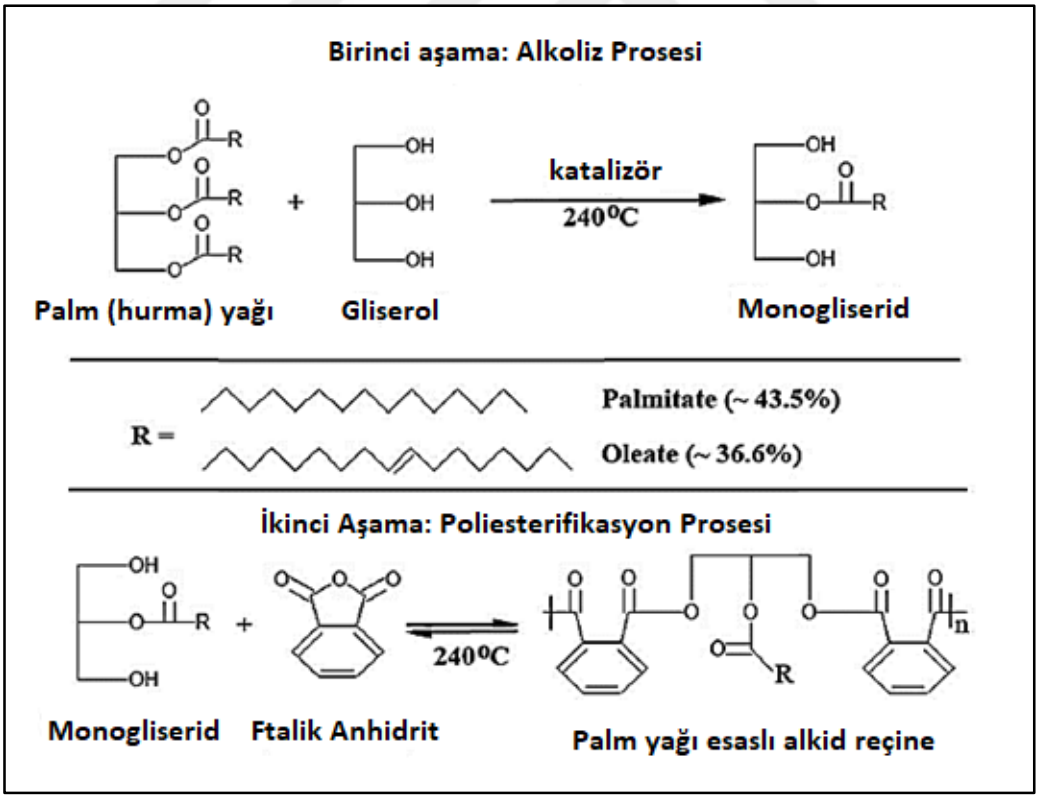
Alkid reçinelerin ana zincirlerinde yinelenen ester bağları bulunur ve bir poliester reçinesidir. Poliester ve alkid reçinelerin her ikisi de polikondenzasyon reçineleridir ve aynı grup bağlayıcılarıdır [Paksoy, 1999]. Doymamış poliesterlerden çift bağların bulunduğu yer açısından ayrılırlar. Doymamış poliesterlerde çift bağlar ana zincir üzerinde, alkid reçinelerinde ise yan gruplardadır [Saçak, 2010].

Pentaeritritol, ftalik anhidrit, benzoik asit ve yağ asidinden meydana gelen, tipik bir alkid reçinenin polikondenzasyon reaksiyonu Şekil 2.11'de, gösterilmiştir [Sonnati ve diğ., 2004].

Palm-oil (hurma yağı) yağı bazlı alkid reçinesinin sentetik ütretim yolu (alkoliz - polyesterleşme işlemi) ise Şekil 2.12'de gösterilmiştir [Ong ve diğ, 2015].



Şekil 2.11: Pentaeritritol, ftalik anhidrit, benzoik asit ve yağ asidi esaslı alkid reçinesi.



Şekil 2.12: Palm-oil (Hurma yağı), gliserol, ftalik anhidrit esaslı alkid reçinesi.

İlk alkid reçinesini sentezleyen *Kienle*, alkid reçinelerini, "uzun", "orta" ve "kısa" yağlı olmak üzere üç ayrı grupta sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırma, günümüzde hala kullanılmaktadır. Alkid reçinelerinin tam ölçekli ticari üretimi; 1933'te General Electric'de başlamış ve 1935'ten sonra diğer şirketler tarafından da üretime geçilmiştir. Ticarileşme başladıktan kısa bir süre sonra, alkid reçineler, eski moda yağlı boyalarda yağların yerine bağlayıcı olarak kullanılmış, çok daha iyi kaplama özellikleri sergilemiştir [Torlakoğlu, 2008]. Takiben, alkid reçineleri, boyalar için bağlayıcı olarak 1930'larda piyasaya sürülmüştür. Birçok polimer ile uyumluluğu ve oldukça geniş formülasyon özelliklere sahip olmaları sayesinde, kaplama malzemelerinin çoğunun üretimini uygun hale getirmiştir [Hofland, 2012].

2.3.2. Alkid Reçinelerin Özellikleri

Çoğu ticari polimere göre, alkid reçineler, viskoz, işlemesi zor olan malzemelerdir. Çoğu zaman işleme zorluğu, reçinenin organik bir çözücüde çözünmesiyle giderilmektedir [Jones, 2003].

Alkid reçineler; uzun ömürlü, esnek, parlak, ısıya dirençli, fiyatları orta düzeyde ve elektriksel özellikleri iyidir. Daha çok otomobil, elektrik ve elektronik alanında farklı parçaların yapımında ve kaplanmasında kullanılmaktadırlar [Bulak, 2014].

Alkid reçinelerin bir başka önemli özelliği de, yağ uzunluğunun değiştirilebilmesi ve stiren, vinil toluen, silikon, akrilik monomerler ve izosiyanatlar gibi birtakım polimerlerle uyumlu olmaları sayesinde, geniş bir uygulama yelpazesine sahip reçinelerin üretilebilmesidir. Bu sayede; alkid reçineler, boya ve vernik sanayiinde geniş aralıkta çeşitlenen malzemelerinin üretilmesinde uygulama alanı bulmaktadır. Örneğin, şeffaf ve yarı saydam boyaların, yol işaret boyalarının, antikorozif boyaların, nitroselülozik vernik/boyaların, iki bileşenli izosiyanat kaplamaların; metal uygulama ve rulo kaplamalar için fırınlanan emayelerin üretiminde tercih edilmektedirler [Hofland, 2012].

Boya ve kaplama endüstrisinde alkid reçineler, bağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bağlayıcılar, boyanın uygulandığı yüzeyde film oluşturarak; boyanın sertlik, esneklik, darbe dayanımı, çizilme dayanımı gibi fiziksel özellikleri ile su, çözücü, alkali ve asit dayanımı gibi kimyasal özellikleri üzerine de etki etmektedir. Ayrıca; bağlayıcılar boyanın kuruma şeklini (mekanizmasını) ve kuruma süresini de belirlemektedir [Bulak, 2014].

2.3.3. Alkid Reçinelerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Alkidler, yağ veya yağ asitleri ile poliol ve poliasitlerin kondenzasyon ürünü polimerlerdir. Yağ ile modifiye edilmiş poliesterler olarak da tanımlanabilirler. Üretiminde kullanılan başlıca komponentleri; "polioller", "dikarboksilik asitler" ve "yağ ya da yağ asitleri"dir [Güçlü, 2016].

2.3.3.1. Polioller

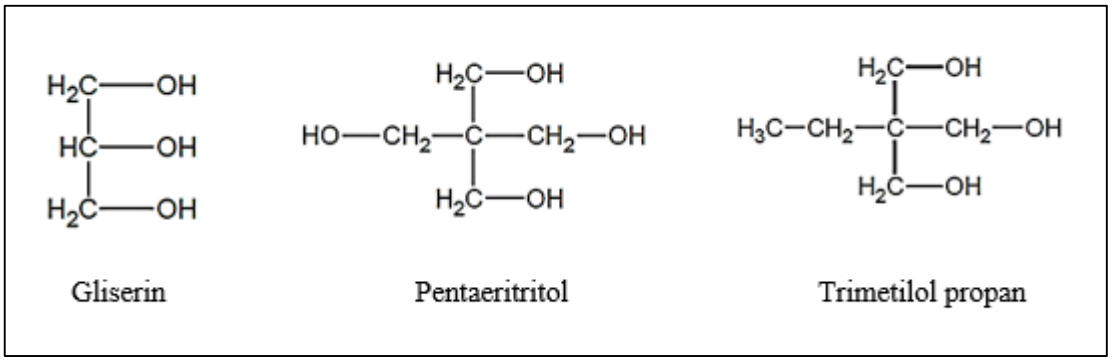
Alkid reçinelerin hazırlanmasında polialkol (poliol) olarak kullanılan çeşitli kimyasal bileşenlerdir. Gliserin, pentaeritritol (PENTA), trimetilol propan (TMP), trimetilol etan (TME), neopentil glikol (NPG), etilen glikol (EG), propilen glikol (PG) ve dietilen glikol (DEG), alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan önemli poliollerdir.

Gliserin (Gliserol): İki adet primer, bir adet sekonder hidroksil grubuna sahip bir trioldür. Alkid reçinesinin yapısında esneklik sağlamak için kullanılmaktadır. Pentaeritritole göre daha ucuz, esnek ve düşük viskoziteli ürünler vermektedir. [Paksoy, 1999; Deligny ve Tuck, 2001; Güçlü, 2016]. Gliserin'in kimyasal yapısı Şekil 2.13'de gösterilmiştir

Pentaeritritol: PENTA olarak da adlandırılan pentaeritritol'ün kimyasal yapısında dört adet hidroksil grubu bulunmaktadır ve tüm gruplarının reaktivitesi aynıdır. Gliserinden sonra, en çok kullanılan, çapraz bağ oluşturan bir polioldür. Yüksek viskoziteli, hızlı kuruyan ve suya dayanımı yüksek olan ürünler oluşturmaktadır. Reçineye; üstün adhezyon, parlaklık ve renk kazandırmasının yanı sıra hava şartlarına ve kimyasallara karşı dayanıklılık da sağlamaktadır. Kısa yağlı alkid reçinesi üretiminde kullanıldığında, jelleşme eğilimi artabileceğinden genellikle uzun yağlı alkid formülasyonlarında tercih edilmektedir [Deligny ve Tuck, 2001; Tuna, 2011; Büyükyonga, 2016]. Pentaeritritol'ün kimyasal yapısı Şekil 2.13'de gösterilmiştir

Trimetilol propan: TMP olarak kısaltılan trimetilol propan, kimyasal yapısında reaktivitesi çok yüksek olan üç adet primer hidroksil grubuna sahiptir. Genellikle kısa ve orta yağlı alkid reçinelerinin sentezinde ve özellikle üretan alkid formülasyonlarında kullanılmaktadır. TMP içerikli alkid reçineler; hava şartlarına, UV ışınlarına ve ısıya maruz kaldıkları zaman renk ve parlaklık özelliklerini korumaktadırlar. Su ve alkaliye karşı dayanıklıdırlar. Çözücüsüz proseslerde, TMP ve PENTA, gliserine göre daha başarılı sonuçlar vermektedir [Deligny ve

Tuck, 2001; Tuna, 2011; Güçlü, 2016]. Trimetilol propan'ın kimyasal yapısı Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Gliserin, Pentaeritritol ve Trimetilol Propan'ın kimyasal yapısı.

Trimetilol etan: TME olarak kısaltılan trimetilol etan, TMP ile benzer özelliklere sahiptir. TME kullanıldığında, alkid filmlerinin ısıl dayanımında TMP'ye göre hafif bir iyileşme sağlanmaktadır [Deligny ve Tuck, 2001].

Neopentil glikol: NPG olarak kısaltılan neopentil glikol, poliester endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, ancak alkid reçine endüstrisinde daha az bilinen bir dioldür. Merkez karbon atomunu koruyan iki tane metil grubu ile hidrolize karşı çok iyi direnç göstermeleri nedeniyle NPG ile üretilen alkid reçineleri dış koşullara karşı çok iyi dayanım özellikleri göstermektedir [Deligny ve Tuck, 2001]. Su bazlı alkid reçine sentezlerinde, hidroliz önemli bir problem olduğundan, NPG, izoftalik asit ile birlikte tercih edilen bir polioldür [Kurt, 2012].

Dipentaeritritol: Altıgen işlevli bu alkol, çok uzun yağlı alkid reçinelerinin (%80-90) oluşumunu mümkün kılar ve genellikle yüksek katılı alkidlerde kullanılmaktadır. PENTA ile karşılaştırıldığında, kurumada iyileşme sağlamakta, ancak eter bağı bulundurması nedeniyle dış direnci azaltmaktadır.

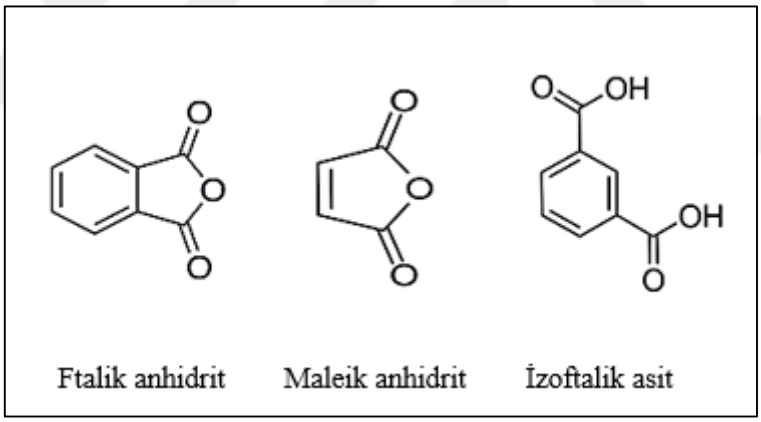
Glikoller: Alkid reçinelerinin üretiminde en çok kullanılan glikoller; EG, PG ve DEG'dür. Üretimde kullanılan glikolün, hidroksil grupları arasındaki zincir uzunluğu arttıkça daha düşük viskoziteli, yumuşak ve esnek ürünler elde edilmektedir [Tuna, 2011; Deligny ve Tuck, 2001]. Çeşitli glikollerin kimyasal yapıları Şekil 2.14'de gösterilmiştir.

$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	Etilen glikol
$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	Propilen glikol
$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$	Dietilen glikol

Şekil 2.14: Etilen Glikol, Propilen Glikol ve Dietilen Glikol'ün kimyasal yapısı.

2.3.3.2. Dikarboksilik (Dibazik) asitler

Dikarboksilik asitler içerisinde çok tercih edilen aromatik asitler; ftalik asit izomerleri (izoftalik asit, tereftalik asit, trimellitik anhidrit) ve ftalik anhidrittir. Doymamış grup içeren, maleik anhidrit ve fumarik asit de alkid reçinelerinin üretiminde kullanılan önemli dikarboksilik asitlerdir [Güçlü, 2016]. Doymamış grup içeren çeşitli dibazik asitlerin kimyasal yapıları Şekil 2.15'de gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Ftalik Anhidrit, Maleik Anhidrit ve İzoftalik Asit'in kimyasal yapısı.

Ftalik anhidrit: Alkid reçine ve poliester üretiminde çok kullanılan bir hammaddedir. Anhidrit yapısında olduğu için, reaksiyon esnasında daha az su çıkışına neden olmakta ve proses kolaylığı sağlamaktadır. Aynı zamanda ucuz olmasından dolayı maliyeti de düşürmektedir [Akgün, 2016; Güçlü, 2016].

Doymamış dibazik asitler: Ftalik anhidrit yanı sıra, maleik anhidrit, maleik asit ve fumarik asit, alkid reçinesi üretiminde kullanılan doymamış dibazik asitlerdir. En yaygın kullanılan ise, maleik anhidrittir. Doymamış grup içeren maleik anhidritten hazırlanan reçinenin, erime noktasını oldukça yükseltir. Alkid reçinesi üretiminde kullanılan ftalik anhidritin %10'u

yerine maleik anhidrit kullanılırsa, ürünün kuruma hızı, film sertliği, renk kalitesi, alkali ve suya karşı dayanıklılığı artmaktadır. Maleik anhidrit ve fumarik asit; doymamış yağın çifte bağları ile Diels-Alder katılma reaksiyonu vererek yüksek viskoziteli ve çabuk kuruyan alkid elde edilmesini sağlamaktadır [Tuna, 2011; Güçlü, 2016].

İzoftalik asit: Alkid reçinelerin film sertliğini, ısı ve alkali dayanımını arttıran dibazik asittir. Yüksek viskozite ve daha çabuk kuruma sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Erime noktasının yüksek, çözünürlüğünün düşük olması ve yüksek reaksiyon sürelerine neden olması en önemli dezavantajlarındandır [Tuna, 2011; Kurt, 2012; Güçlü, 2016].

Tereftalik asit; Çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle, çözünürlüğü daha yüksek olan dimetil tereftalat daha çok tercih edilmektedir.

Trimellitik anhidrit: Orta ve uzun yağlı alkid reçinelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Trimellitik anhidrit ile hazırlanan alkid reçineler, daha hızlı kuruma ve daha sert film oluşturma özelliğine sahip olmaktadır.

Benzoik Asit: Alkid reçine zincirlerinde, zincir durdurucu olarak etki gösterdiğinden molekül ağırlığı kontrolü için kullanılmaktadır. Benzoik asit kullanıldığında, elde edilen reçine filmlerinin ilk kuruması hızlı olmakta ve reçine dış şartlarda film parlaklığını uzun süre korumaktadır [Tuna, 2011].

Doymuş Alifatik Asitler: Süksinik, sebazik ve adipik asit gibi doymuş yapıdaki alifatik asitler de, alkid reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır [Güçlü, 2016]. Doymuş grup içeren çeşitli dibazik asitlerin molekül ve yapı formülleri Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

$HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOH$	Süksinik Asit
$HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$	Adipik Asit
$HOOC\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOH$	Sebazik Asit

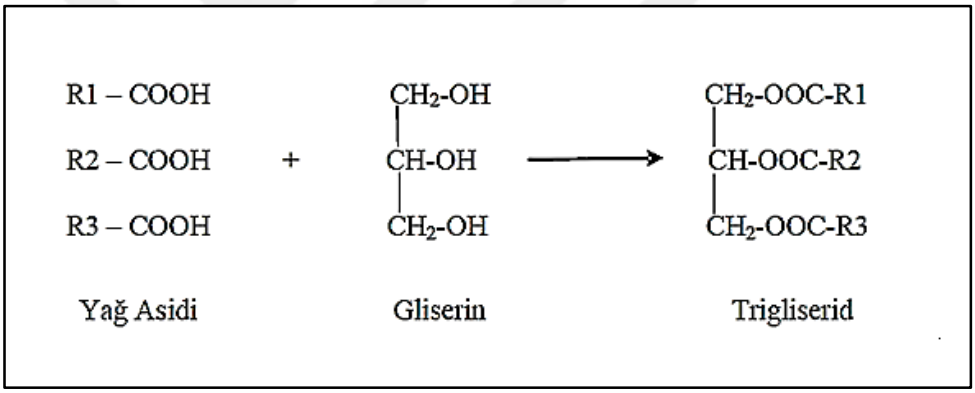
Şekil 2.16: Süksinik Asit, Adipik Asit ve Sebazik Asit'in kimyasal yapısı.

Süksinik, sebazik ve adipik asit gibi alifatik asitlerin kullanımı ile elde edilen lineer polimerlerin filmleri esnek ve daha az rijit olarak elde edilmektedir. Alifatik asitlerin

karboksil grupları arasındaki karbon zincirinin uzunluğu arttıkça, gliserinle daha yumuşak ürünler vermektedir. Genellikle, alkid reçinelerine plastifiyan özellik kazandırmak için kullanılmaktadırlar [Tuna, 2011; Güçlü, 2016].

2.3.3.3. Yağlar ve yağ asitleri

Sıvı ve katı yağlar (tereyağı, soya fasulyesi yağı veya ayçiçek yağı) günlük yaşamın bir parçasıdır. Yağlar, katı ve sıvı yağlar olarak ikiye ayrılsa da, her ikisi de aynı temel organik yapıyı paylaşmaktadır. Yağlar; gliserin ile yağ asitlerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan trigliseridlerdir ve alkali varlığında ısıtıldıklarında, gliserin ve yağ asitlerinin karışımını verirler. Yağ asidi ve gliserin arasında gerçekleşen trigliserid oluşum reaksiyonu Şekil 2.17'de; bazı yağ asitlerinin bileşimi de Tablo 2.1'de gösterilmiştir [Güçlü, 2015b; Güçlü, 2016; Deligny ve Tuck, 2001].



Şekil 2.17: Trigliserid oluşum reaksiyonu.

Tablo 2.1: Bazı yağ asitlerinin bileşimi.

Yağ asidi	Karbon sayısı	Tipi	Formül
Laurik	12	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{10}$-COOH
Myristik	14	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{12}$-COOH
Palmitik	16	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH
Stearik	18	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH
Araşit	20	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{18}$-COOH
Oleik	18	Doymamış	CH_3 -$(CH_2)_7$ CH=CH$(CH_2)_7$ –COOH
Rikinoleik	18	Doymamış	CH_3-$(CH_2)_4$-CHOH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Linoleik	18	Doymamış	CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Linolenik	18	Doymamış	C_2H_5-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Oleostearik	18	Doymamış	$(CH)_3$-$(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Likonik	18	Doymamış	CH_3-$(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_4$-CO-$(CH_2)_2$-COOH

Yağ asitleri, yapılarına göre aşağıdaki gibi iki ana grupta sınıflandırabilmektedir [Paksoy, 1999; Bulak, 2011; Güçlü 2016].

- *İçerdikleri doymamış grup (çifte bağ) miktarına göre sınıflandırma*
  - Kuruyan yağlar
  - Yarı kuruyan yağlar
  - Kurumayan yağlar
- *İçerdikleri çifte bağların pozisyonuna göre sınıflandırma*
  - İzole çifte bağ içeren yağ asitleri (Linoleik asit)
  - Konjuge çifte bağ içeren yağ asitleri (Elostearik asit)

İçerdikleri doymamış grup (çifte bağ) miktarına göre sınıflandırma: Yağ asitleri yapılarında doymuş ve doymamış gruplar içermektedir. Yağın içerdiği yağ asitlerinin yapısı, yağın özelliklerini belirlemektedir.

Doymuş ve doymamış grupları içeren yağ asitlerindeki doymuş grupların oranı fazla ise yağ katı halde, doymamış grupların oranı yüksek ise yağ sıvı halde bulunmaktadır. Yağ asitlerinin yapısındaki doymamış grupların miktarı arttıkça, yağın kuruma özelliği de artmaktadır [Ünlü, 2017; Bulak, 2011; Güçlü, 2016]. Bu sınıflandırma şekli, yağın havada kuruyabilme (film oluşturabilme) yeteneğini göstermekte olup yağ asidinin bileşimi ile ilişkilidir.

Yağ asitleri içerdikleri doymamış grup (çifte bağ) miktarına göre de, "kuruyan yağlar", "yarı kuruyan yağlar" ve "kurumayan yağlar" olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Doymamışlığın ölçüsü, "*İyot İndisi (II)*" değeri ile ifade edilmektedir. İyot indisi, 100 gram yağa katılabilen halojenin iyot cinsinden gram miktarıdır. Dolayısıyla, II değeri, alkid reçinenin hazırlanma aşamasında kullanılan yağ asitlerinin içermiş olduğu çifte bağları yani doymamışlık özelliklerini göstermekte ve buna bağlı olarak kuruma özelliğini belirlemektedir.

Bir yağ asidindeki toplam çifte bağ sayısı yani II değeri Wijs metodu ile titrasyon yapılarak belirlenmektedir. Yüksek iyot indisi, fazla doymamış bağı, düşük iyot indisi ise daha az doymamış bağı gösterir. Yağların iyot indisi değerlerinden yararlanarak, aşağıdaki listeye göre yağın hangi grupta yer aldıkları belirlenebilmektedir [Jones, 2003].

- ✓ Kuruyan yağlar için II > 130'dur. (bezir, keten tohumu yağı)
- ✓ Yarı kuruyan yağlar için II = 90-130'dur. (ayçiçek, soya, kenevir, mısır yağı)
- ✓ Kurumayan yağlar için II < 90'dır. (koko, hint, palm (hurma) yağı, zeytinyağı)

İçerdikleri çifte bağların pozisyonuna göre sınıflandırma: Yağ asitlerinin içermiş oldukları çifte bağların pozisyonuna göre yapılan sınıflandırmada ise; (I) izole çifte bağ içeren yağ asitleri (linoleik asit) ve (II) konjuge çifte bağ içeren yağ asitleri (elostearik asit) olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

Yağ asidinin ana karbon zincirindeki çifte bağlar (doymamış gruplar) arasında bir veya daha fazla metil grubu varsa, "*izole çifte bağ*" durumu söz konusudur. Eğer çifte bağlar arasında metil grubu yoksa "*konjuge çifte bağ*" durumu söz konusudur. Çifte bağların büyük bölümü, konjuge yapıda ise kuruma hızı artmakta, izole yapıda ise kuruma hızı azalmaktadır. Kuruma çifte bağ üzerinden gerçekleşir ve çifte bağ sayısı arttıkça kuruma hızı artmaktadır.

Sonuç olarak, yağların yapısında bulunan yağ asitlerinin türü yağın özelliklerini etkilemekte, yağların kuruma özellikleri de katı ya da sıvı halde olmalarına, trigliserid molekülünde çifte bağlı yağ asitlerinin bulunup bulunmamasına ve çifte bağ sayısına bağlı olmaktadır [Ünlü, 2017; Bulak, 2011; Güçlü, 2016].

Alkid reçinelerinin kuruma özelliği de, doğal olarak, kullanılan yağ ya da yağ asidinin kimyasal yapısına bağlıdır. Doymamış grupların miktarı ve kullanılan yağ veya yağ asitlerinin miktarı; elde edilen filmin özelliklerini, özellikle de kuruma özelliğini önemli derecede etkilemektedir.

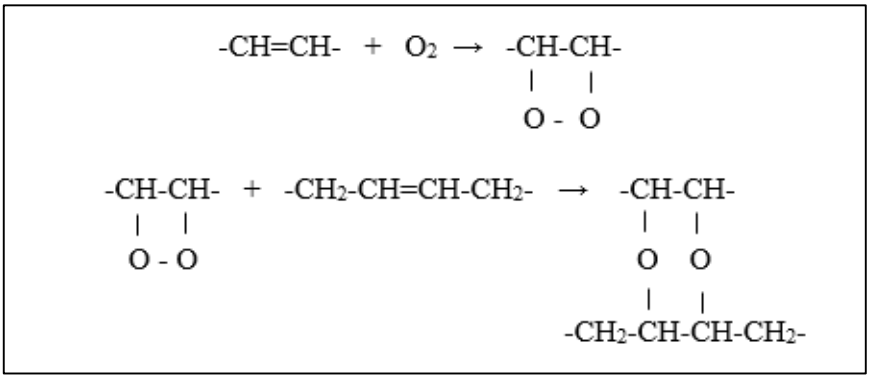
Alkid reçine filmlerinin kuruması; hava oksijeninin çifte bağa veya çifte bağa komşu aktif metilen grubuna katılması ile gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak kuruma mekanizması; "peroksit teorisi" ve "hidroperoksit teorisi" olmak üzere iki farklı teori ile açıklanmaktadır.

- ***Peroksit Teorisi***

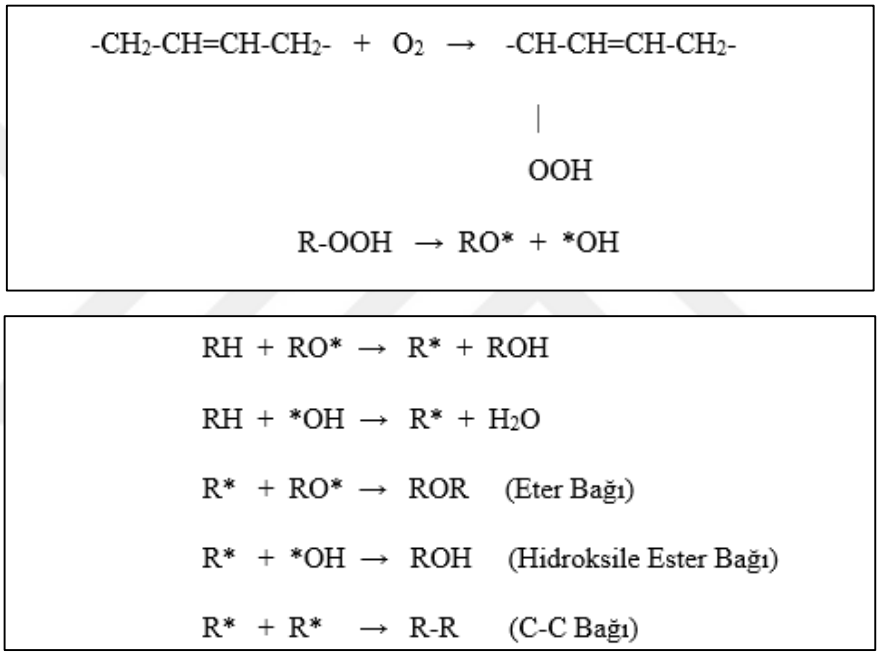
Peroksit teorisine göre kuruma mekanizması; Şekil 2.18'de gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir. Oluşan peroksit, diğer bir yağ asidi zincirine bağlanmaktadır.

- ***Hidroperoksit Teorisi***

Hidroperoksit teorisine göre kuruma mekanizması, Şekil 2.19'da gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir. Oluşan hidroperoksit, radikallere ayrışmakta, oluşan radikaller de diğer zincirlerle reaksiyon vermektedir. Bu bağların oluşmasıyla, polimer molekülleri üç boyutlu bir sistem ve dolayısıyla bir jel meydana getirmektedir [Güçlü, 2016].



Şekil 2.18: Peroksit teorisine göre kuruma mekanizması.



Şekil 2.19: Hidroperoksit teorisine göre kuruma mekanizması.

2.3.4. Alkid Reçinelerin Üretim Yöntemleri

Alkid reçineleri; başlangıç hammaddesi olarak yağ veya yağ asidi kullanımına bağlı olarak, iki farklı yöntem ile üretilmektedir [Güçlü, 2016]. Bu yöntemler;

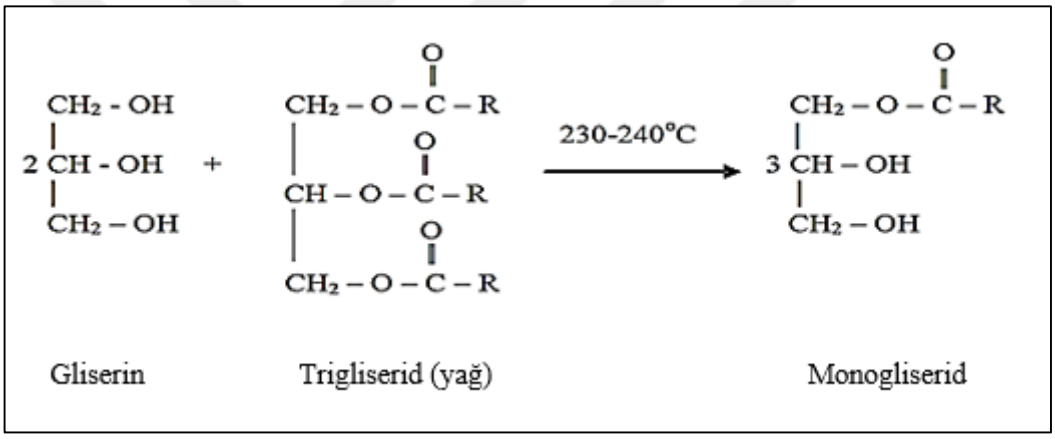
(I) *yağ ile başlayan ve "alkoliz" ile "esterleşme" olmak üzere iki kademede gerçekleşen "monogliserid (alkoliz) yöntemi*" ve,

(II) *yağ asidi ile başlayan ve tek kademede gerçekleşen "yağ asidi yöntemi"*dir.

2.3.4.1. Monogliserid (Alkoliz) Yöntemi

Monogliserid yönteminde üretim; "alkoliz" ve "esterleşme" olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir.

Alkoliz Aşaması: Yağlar, esterifikasyon işlemini gerçekleştirecek aktif gruplara sahip olmadıkları için, dibazik asit veya polibazik asit ile doğrudan reaksiyon verememektedirler. Bu nedenle, yağlar önce polihidrik alkol ile 230-240°C'de katalizör eşliğinde, alkoliz reaksiyonuna tabi tutularak aktif duruma getirilmekte, böylece yağ ve poliol arasında gerçekleşen ester değişim (transesterifikasyon) reaksiyonu ile monogliserid (kısmi esterler) hazırlanmaktadır [Güçlü, 2016; Bulak, 2011]. Monogliserid üretimi ile ilgili reaksiyon denklemi Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20: Monogliserid oluşum reaksiyonu.

Yağların alkolizinde, genellikle bazik karakterli katalizörler veya metal tuzları kullanılmaktadır. En çok kullanılan bazik katalizörler; Pb-IV-oksit, Pb-II-asetat, sodyum hidroksit, lityum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum asetattır. Katalizörler, yağa göre %0.1-0.01 oranında kullanılmaktadır ve kullanılan katalizörlerin çeşidi, reaksiyon performansını etkilemektedir [Mecit, 2001; Yürekli, 1995; Tahmaz, 2013].

Alkoliz aşamasının tamamlandığı, yağın metanolde çözünmemesine karşılık, oluşan monogliseridin hacminin iki katı kadar metanolde çözünmesiyle anlaşılmaktadır.

Esterleşme Aşaması: İkinci aşamada; yağ ve poliolden bir önceki aşamada elde edilen monogliserid'in serbest OH grupları, polibazik asit veya mono asitlerle reaksiyona girerek polikondenzasyon ürünlerini oluşturmaktadır. Bu aşamada, alkoliz reaksiyonunu takiben,

sıcaklık hemen 180-200^{o}C'ye düşürülmekte ve dibazik asit ilavesi yapılmaktadır. Daha sonra sıcaklık tekrar 230-250°C'ye çıkarılmakta ve bu sıcaklıkta ürün istenilen özelliklere (istenilen asit indisi değeri) ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmektedir [Yürekli, 1995; Bulak, 2011; Ünlü, 2017].

2.3.4.2. Yağ Asidi Yöntemi

Yağ asidi yönteminde, monofonksiyonel aktif karboksil grubu içeren yağ asitleri kullanılır. Yağ asidi, poli alkol ve dibazik asitten oluşan karışım aynı anda reaktöre yüklenir ve azot ortamında sürekli olarak karıştırılarak 210-250°C'de istenilen özelliklere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilir. Alkoliz aşaması gerektirmeyen bu yöntemde, tüm hammaddeler reaksiyona girerek polikondenzasyon tek kademede gerçekleşir. Sentezlenen alkid reçinenin molekül dağılımı çok geniş olmaktadır [Bulak, 2011; Tahmaz, 2013].

Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır [Paszun ve Spychaj, 1997].

Avantajları:

(I) Reçine tek aşamada üretilmektedir.
(II) Proses zamanı daha kısadır.
(III) Doğal ya da sentetik yağ asitleri kullanılabilmektedir.
(IV) Poliol seçimi mümkündür.
(V) Ortamda yağ olmadığı için formülasyonda poliol dengesi değişmemektedir.
(VI) Açık renkte ürünler elde edilmektedir.
(VII) Performansı yüksek ürünler elde edilebilmektedir.

Dezavantajları:

(I) Yağ asitleri yağlara göre daha pahalıdır.
(II) Yağ asitlerinin bileşimindeki doymuş grupların oranı arttığı için kuruma esnasında ısıya ihtiyaç duyulmaktadır.
(III) Asit grubu içermesi nedeniyle depolama tanklarının paslanmaz çelikten veya aside dayanıklı malzemeden yapılması gerekmektedir.
(IV) Reaksiyonda daha fazla su açığa çıktığı için verim düşmektedir.

Alkid reçinesi üretiminde her iki yöntemde de herhangi bir çözücü kullanılabilmekte veya kullanılmamaktadır.

Çözücüsüz olarak çalışıldığında, sistemde akışkanlık sadece sıcaklığın yükselmesiyle sağlanırken, çözücülü (azeotropik) sistemde; toplam şarjın ağırlıkça %3-10'u oranında ortama ilave edilen aromatik çözücü; hem akışkanlığı, hem de su ile azeotrop oluşturarak suyun ortamdan uzaklaştırılmasını sağlanmaktadır. Refluks altında çalışıldığı için, çözücünün sistem içerisine devr-i daimi ile çözücü yoğunlaşarak tekrar reaktöre geri dönmekte, böylece, hem oluşan su buharının sürüklenmesi hem de ortamın karışmasına katkı sağlanmaktadır.

Monogliserid yönteminde, çözücü reaksiyon ortamına monogliserid oluşum kademesinden sonra, yağ asidi yönteminde ise başlangıçta ilave edilmektedir. Çözücünün kullanılması daha açık renkli homojen ürünler elde edilmesini ve uçucu madde kayıplarının azalmasını sağlamaktadır [Güçlü, 1995].

2.3.5. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması

Alkid reçineler; (I) yağ miktarına (yağ uzunluğuna) göre, (diğer bir deyişle reçine içindeki yağ veya trigliserid eşdeğeri ya da yağ asitlerinin ağırlık yüzdesi) ve (II) yağın yapısına (cinsine, türüne) göre sınıflandırılmaktadır. Bu iki faktörün değiştirilmesi, son özellikler ve reçinelerin nihai uygulamaları üzerinde büyük bir etki yaratmaktadır.

2.3.5.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandurma

Kullanılan yağ asitinin çeşidi ve molekül büyüklüğü alkid reçinelerinin özelliklerini önemli oranda etkilemektedir. Alkid reçinedeki yağın miktarına (yüzdesine) "*yağ uzunluğu"* denir.

Avrupa'da standartlaştırılmış yağ uzunluk sınıflamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa ve ABD'de kullanılan yağ uzunluk aralıkları Tablo 2.2'de gösterilmiştir [Jones, 2003].

Tablo 2.2: Alkidlerdeki yağ yüzdesinin sınıflandırılması.

Yağ uzunluğu	Avrupa (DIN 55 945)	ABD
Kısa yağlı alkidler	< 40	< 45
Orta yağlı alkidler	40 – 60	45 – 55
Uzun yağlı alkidler	60 – 70	55 – 70
Çok uzun yağlı alkidler	> 70	> 70

Yağ oranı (yağ yüzdesi, yağ miktarı, yağ uzunluğu) %56-70 arasında olanlar "uzun yağlı" alkidler, yağ oranı % 35-45 arası olanlar "kısa yağlı" alkidler ve % 46-55 arası olanlar ise

“orta yağlı” alkidler olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır. Çok uzun yağlı (%70'den fazla) alkid reçineleri de üretilmekte ve farklı kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır [Ploeger ve diğ., 2008].

Keten tohumu, soya, aspir ve hint yağı gibi kuruyan ve yarı-kuruyan yağlar; yağlı asit bileşimleri ve düşük maliyetleri nedeniyle uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yağ asidi kısmı, reçineye çapraz bağlanma potansiyeli, esneklik, çözücülerle uyumluluk ve çözünürlüğün kontrolü dahil olmak üzere reçineye birçok önemli özellik kazandırmaktadır [Ploeger ve diğ., 2008].

Kısa yağlı alkid reçineler, yüksek sıcaklık ve sararmalara karşı dayanıklı filmler oluşturmaktadır. Genellikle, fırın kurumalı ve selülozik reçine kombinasyonlarında tercih edilmektedir. Ayrıca selülozik reçineyle kombine edilmiş kısa yağlı alkid reçineler, mobilya sektörü başta olmak üzere boya endüstrisinde büyük bir kullanım alanına sahiptir. Kısa yağlı kuruyan alkidler, hızlı uygulanabilme, havada iyi kuruyabilme, esneklik, yüksek adhezyon, sağlamlık, parlaklık ve parlaklığı koruyabilme özelliğine sahiptirler. Fırınlama sonunda, kısa yağlı alkidler, uzun yağlı alkidlerden daha dayanıklı, daha sert, parlak ve renk dayanıklılığı yüksek ürünler verirler. Metal kabinlerde ve oyuncak kutularda kullanılmaktadırlar [Yürekli, 1995; Bulak, 2011; Güçlü, 2016].

Orta yağlı alkid reçineler; genellikle sanayi boyalarında, hava ve fırın kurumalı boyalarda, radyatör ve korozyon boyalarında tercih edilmektedir. Diğer bağlayıcılarla kombine edilerek kullanılmaları en önemli özellikleridir. Nadiren selülozik reçineler ile de kombine edildikleri uygulamaları mevcuttur. Bu tipteki reçinelerin sertliği ve aşınma dayanımı, uzun yağlı alkidlere göre daha yüksektir. Genellikle, çiftlik araçları ve makine boyalarında, araba cilasında, mobilya cilasında, metal parça, veranda ve güverte boyalarında kullanılmaktadırlar [Yürekli, 1995; Bulak, 2011; Güçlü, 2016].

Uzun yağlı alkid reçineler; elastiklik, çok iyi yayılabilme özelliği sebebiyle, kolay sürülebilirlik özelliği göstermektedir. Buna karşılık, yüksek oranda yağ içermeleri nedeni ile filmin kuruması ve sertleşmesi uzun zaman almaktadır. Sararma ve parlaklık gibi özellikler kullanılan yağın türüne bağlı olarak değişmektedir. Genellikle dekoratif boyalarda tercih edilmektedirler. Uzun yağlı alkid reçinelerin fırça ile uygulama özellikleri iyidir. Büyük ölçüde, tekne boyaları, çelik cilaları, iç ve dış mimari ürünlerde boya yapımında

kullanılmaktadırlar. Ayrıca lateks boya sistemlerine de katkı olarak ilave edilmektedirler [Yürekli 1995; Bulak, 2011; Güçlü, 2016].

2.3.5.2. Yağ Yapısına Göre Sınıflandırma

Alkid reçineleri, üretiminde kullanılan yağın yapısına göre farklı gerçekleşen kuruma mekanizması ile film oluşturmakta, dolayısıyla kuruma şekillerine göre "*(I) okside olabilen alkid reçineleri ve (II) okside olmayan alkid reçineleri"* olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar.

- Okside olabilen alkid reçineleri

Oksidasyonla kuruyan alkid reçinelerinin yapısında, kuruyan ve yarı kuruyan yağ/yağ asitleri yer almaktadır. Doymamış gruplar içeren yağ veya yağ asitleri kullanıldığında, hava oksidasyonu ile film oluşturarak kurumaktadır. İki ya da daha fazla çifte bağa sahip yağ asitleri, havadaki oksijenle reaksiyona girerek çapraz bağ oluşturmaktadır. Doymamış gruplar konjuge ise (C-C) şeklinde, konjuge değil ise (C-O-C) şeklinde bağ oluşturmakta, konjuge doymamış gruplar, alkid reçinin performansını ve film özelliğini iyileştirmektedir. Genelde bu tip alkidlerin, yağ uzunluğu %45'in üzerindedir [Yürekli, 1995; Bulak, 2011; Güçlü, 2016]. Tablo 2.3'de okside olabilen reçinelere ait özellikler gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Okside olabilen alkid reçineler.

Yağ uzunluğu	Yağ ve yağ asitleri	Sertleşme	Kullanım
%45-60 arası	-Bezir yağı, soya yağı, çiçek yağı, safran yağı, dehidrate hint yağı, ağaç yağı -Çin yağı (kısmen kendi başına, genellikle diğer yağlar ile karıştırılarak) -Bu yağların asitleri	Hava kurumalı	Dekoratif boya, vernik ve baskı mürekkeplerinde
%45'den az		-NCO grupları ile -Amino ve fenolik reçineleri ile -Nitro selüloz -Katalist eşliğinde oksidasyon ile	- Endüstriyel boyalarda - Selülozik boyalarda - Poliüretan boyalarda - Verniklerde - Fırın kurumalı boyalarda

- Okside olmayan alkid reçineleri

Kurumayan yağ/yağ asitlerini içeren ve oksidasyonla film oluşturmayan alkidlerdir. Yapılarında yer alan doymuş yapıdaki yağ asitleri hava oksijeni ile polimerleşemedikleri için, okside olmayan alkid reçineleri; amino reçineleri, üre-formaldehit reçineleri, nitro selüloz gibi başka polimerlerle modifiye edilerek, performansları yüksek filmler oluşturmaktadır. Bu tür

reçineler, fırın kurumalı boyalarda ve izosiyanat esaslı sertleştiricilerle sertleştirilen iki bileşenli boyalarda kullanılmaktadır. Okside olmayan alkid reçineleri, genel olarak plastifiyan olarak görev yapmaktadırlar. Genellikle yağ uzunluğu %45'in altındadır [Yürekli, 1995; Bulak, 2011; Güçlü, 2016]. Tablo 2.4'de okside olmayan reçinelere ait özellikler gösterilmiştir.

Tablo 2.4: Okside olmayan alkid reçineler.

Yağ uzunluğu	Yağ ve yağ asitleri	Sertleşme	Kullanım
% 40-60	Koko yağı, hint yağı, kısa zincirli yağ asitleri ve sentetik kurumayan yağ asit karışımları sık sık kullanılır	Sertleşmez	Diğer reçine sistemleri için plastifiyan olarak kullanılır.
% 45'den az		-Amino ve fenolik reçineler ile modifikasyonla -NCO grupları ile -Nitroselüloz	-Metal dekoratif ve endüstriyel boyalarda reaktif plastifiyan olarak -Poliüretan ve selülozik boya ve verniklerde

Alkid reçinelerin performansları; film oluşturma şartlarına, oluşan filmin özelliklerine, yağın çeşidine ve uzunluğuna (%yağ miktarı) bağlıdır. Yağ uzunluğu fazla ise alkid reçinesi, daha çok yağın özelliklerini taşımakta olup, yağ uzunluğu kısa ise poliester zincirinin özelliklerine sahip olmaktadır.

Alkid reçine esaslı bir boyanın nerede ve ne şekilde uygulanacağına karar verilirken, yağ çeşidi ve alkid reçinesindeki yağın uzunluğu çok önemlidir. Ayrıca yağ uzunluğu; alkid reçinesinin uygun fiyatlı çözücülerde çözünürlüğünü, pigmentasyonunu, renk kalıcılığını, sağlamlığını, esnekliğini, parlaklığını ve kurumasını etkilemektedir [Yürekli, 1995].

2.3.6. Alkid Reçinelerin Formülasyon Hesabı

Alkid reçinelerin formülasyonunu belirlemek için farklı sistemler kullanılmaktadır [Patton, 1962].

I. Başlangıçtaki ortalama fonksiyonalite sistemi (Fav); alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanmaktadır.
II. İhtimaliyet sistemi (P); jellenmede reaksiyona giren moleküller arasında dalların birbirine bağlanma ihtimaliyetine dayanmaktadır.
III. Asit indisi sistemi (AN); alkidin jel noktasındaki asit indisine dayanmaktadır.

IV. Ortalama molekül ağırlığı sistemi (Mav); jel noktasındaki ortalama molekül ağırlığına dayanmaktadır.

V. Alkid sabiti (K) sistemi; alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteyi ifade etmektedir.

Alkid reçinelerinin bileşimlerini belirlemek için tez kapsamında, "K Alkid sabiti sistemi" kullanılmıştır. K alkid sabiti, toplam mol miktarının asit ekivalenine oranı ve R değeri ise, baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı olarak tanımlanmaktadır.

Tablo 2.5'de "K alkid sabiti" sistemine göre, dört komponentli alkid reçine üretiminde kullanılabilecek muhtemel hammaddelere göre fonksiyonel grup sayıları, asit ve baz ekivalenleri ve mol miktarları simgesel olarak gösterilmiştir [Patton, 1962].

Tablo 2.5: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu simgesel gösterimi.

Hammaddeler	**Asit ekivaleni toplamı (e_A)**	**Baz ekivaleni toplamı (e_B)**	**Fonksiyonel grup sayısı (F)**	**Komponentlerin mol miktarı (m_o)**
Monobazik asit	A_1	-	1	A_1
Dibazik Asit	A_2	-	2	$A_2/2$
Poliol (triol veya tetrol)	-	B_3 veya B_4	3 veya 4	$B_3/3$ veya $B_4/4$
Diol	-	B_2	2	$B_2/2$

Tabloda yer alan kısaltmalaraın açıklamaları aşağıda sunulmuştur.

e_A : Asit ekivaleni toplamı

e_B : Baz ekivaleni toplamı

F : Fonksiyonel grup sayısı

m_o : Komponentlerin mol miktarı toplamı

K : Alkid sabiti (m_o/e_A)

R : Baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı (e_B/e_A)

u : Monoasit ekivaleni

t : Triol ekivaleni

Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra elde edilen dört komponentli alkid reçine formülasyonu ise Tablo 2.6'da gösterilmiştir.

Tablo 2.6: Dört komponentli alkid reçinesi formülasyonu hesabı.

Hammaddeler	$\mathbf{e_A}$	$\mathbf{e_B}$	**F**	$\mathbf{m_o}$
Monoasit (A_1)	u	-	1	u
Dibazik asit (A_2)	$\frac{1}{1+R} - u$	-	2	$\frac{1}{2\,(1+R)} - \frac{u}{2}$
Triol (B_3)	-	t	3	$\frac{t}{3}$
Diol (B_2)	-	$\frac{R}{1+R} - t$	2	$\frac{R}{2\,(1+R)} - \frac{t}{2}$
	$\frac{1}{1+R}$	$\frac{R}{1+R}$		$m_o = \frac{u}{2} - \frac{t}{6} + \frac{1}{2}$

$$K = \frac{m_o}{e_A} = K = \frac{\left[{}^{u}/_{2} - {}^{t}/_{6} + {}^{1}/_{2}\right]}{{}^{1}/_{(1+R)}}$$

$$t = 3u + 3 - \left[\frac{6K}{(1+R)}\right]$$

2.3.7. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları

Alkid reçineler; mimari, endüstriyel ve özel amaçlı tüm kaplama kategorilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Jones, 2003]. Başlıca kullanım alanlarına örnek olarak, matbaa mürekkepleri ve vernikleri, ahşap malzemeler için dekoratif boya ve vernikleri, hava kurumalı ve fırın kurumalı endüstriyel boya ve vernik imalatları, metal dekoratif boyaları, mobilya boya ve vernikleri verilebilmektedir.

Alkid reçineleri, çoğunlukla reçinelerin bağlayıcı olarak işlev gördüğü, kaplanmış nesneye yapışan sert ve sürekli bir film oluşturan yüzey kaplamalarında (boyalar, vernikler) kullanım

alanı bulmaktadır. Alkid reçineleri, organik kaplamaların önemli bir kısmında, birincil bağlayıcı olarak veya bir katkı maddesi olarak yer almaktadır [Jones, 2003].

Boya endüstrisinde kullanılan bağlayıcılar içerisinde, alkid reçinelerinin önemli bir paya sahip olmasının başlıca nedenleri, fabrikasyon şartları ve hammadde fiyatlarının uygun oluşu, pahalı olmayan organik çözücülerde çözünmesi, depolama stabilitelerinin yüksek olması ve istenilen özelliklerin elde edilebilmesi için modifikasyon kolaylığı gibi avantajlara sahip olmalarıdır. Amino reçineleri, fenolik reçineler, nitroselüloz, poliüretan ve epoksi reçineleri, vinil monomerleri ile uygunluk sağlayarak performansları yüksek ürünler oluşturmaktadırlar [Yürekli, 1995].

2.3.8. Alkid Reçinelerin Modifikasyonları

Alkid reçinelerinin zayıf olan alkali dayanımlarının iyileştirilmesi için ya da farklı uygulamalarda kullanılmak üzere reçineye istenilen özelliklerin kazandırılması amacıyla çeşitli modifikasyonlar yapılabilmektedir. Böylece, alkid reçineleri, çeşitli katkı maddeleri ile karıştırılarak ya da farklı kimyasallar ile reaksiyona tabi tutularak modifiye edilebilmekte ve istenilen özelliklere sahip reçinelerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir [Saçak, 1998].

Modifikasyon işlemi iki farklı yöntem ile yapılabilmektedir. Birinci yöntemde; alkid reçine, modifikasyon için kullanılacak olan kimyasal madde ile harmanlama işlemine tabi tutulurken, ikinci yöntemde ise alkid reçine ve modifiye edici arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon, modifiye edici ile alkid reçinenin içerdiği serbest fonksiyonel gruplar arasında olabileceği gibi, alkid reçinenin sentezi aşamasında modifiye edicin ilavesi durumunda modifiye edici ve alkid reçine kompoentleri arasında da olabilmekte ya da modifiye edici reçine komponenetlerinden birinin yerini almaktadır. Böylece, tek aşamada modifiye ürünlerin doğrudan sentezlenmesi sağlanabilmektedir.

Alkid reçineleri; stiren, vinil toluen, metil metakrilat, akrilonitril, fenolikler, benzoik asit ve türevleri, epoksi, silikonlar ve izosiyanatlarla modifiye edilebilmektedir [Saçak, 1998].

Birçok bileşen ile modifiye edilebilen alkid reçineleri, modifiye edildiği bileşenlere göre "*üretan modifiye alkid reçineler, akrilik modifiye alkid reçineler, fenolik modifiye alkid reçineler, vinil modifiye alkid reçineler, silikon modifiye alkid reçineler* ve *epoksi modifiye alkid reçineler*" şeklinde isimlendirilmektedir [Holmberg, 2006].

Modifiye edilmiş alkid reçinelerin genel özellikleri [Paksoy, 1999] Tablo 2.7'de gösterilmiştir.

Tablo 2.7: Modifiye edilmiş alkid reçinelerin özellikleri.

Alkid reçine tipi	Avantajları	Dezavantajları
Üretan modifiye	Çabuk kuruma, iyi elastikiyet ve yapışma, aşınmaya, suya ve kimyasallara daha iyi dayanıklılık	Sararma yatkınlığı (keten/soya yağı alkidlerine göre nispeten daha az)
Akrilik modifiye	Çabuk kuruma, yüksek sabunlaşma direnci, artan yapışma karakteri, daha iyi atmosferik korozyon direnci	Düşük solvent direnci, düşük çizilme direnci
Fenolik modifiye	Çabuk kuruma, sert film, daha iyi kimyasal dayanıklılık, iyi yapışma ve daha iyi parlaklık	Sararmaya yatkınlık, daha az atmosferik korozyon dayanıklılığı, muhtemel kırılganlık
Vinil modifiye	Çabuk kuruma, yüksek sabunlaşma direnci, artan yapışma karakteri	Düşük solvent direnci, düşük çizilme direnci
Silikon modifiye	Uzun süreli yüksek sıcaklık direnci, sararma, atmosferik korozyon ve kimyasallara karşı direnç, sert film oluşturma ve iyi aşınma dayanımı	Yüksek fırınlama sıcaklığı, daha yüksek fiyat
Epoksi modifiye	Yüksek elastikiyet, parlaklık, yapışma, alkali ve asitlere karşı iyi direnç, daha yüksek aşınma dayanımı	Alifatiklerde, aromatiklerde ve alkollerde sınırlı çözünme, tebeşirlenme

2.3.8.1. Üretan Modifiye Alkid Reçineleri

Üretan alkidler, uralkidler veya üretan yağları olarak da adlandırılmaktadır. Diizosiyanatlı (genellikle TDI) alkid reçineleridir. TDI, alkidlerin hazırlanmasında kullanılan ftalik anhidritin kısmen veya tamamen yerine geçmektedir.

Uralkidlerin başlıca iki avantajı, alkid kaplamalardan daha iyi aşınma dayanımı ve daha iyi hidroliz dayanımıdır. Dezavantajları ise, özellikle TDI kullanıldığında, filmlerin renginin zamanla koyulaşması ve alkidlerden biraz daha pahalı olmalarıdır. Uralkidler, alifatik diizosiyanatlarla sentezlendiğinde, renklerinin zamanla koyulaşması azalmakta fakat bu da maliyeti arttırmaktadır [Acar, 1996; Wicks, 1992].

Üretan modifiye alkid reçinelerine Bölüm 2.4'de ayrıntılı olarak değinilmiştir.

2.3.8.2. Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri

Akrilik monomerleri, ester (CH_2=CR-COOR') veya asit (CH_2=CR-COOH) grubu içeren vinil monomerleri olup, katılma yoluyla polimerleşmektedir. Reçinenin fiziksel ve mekanik özellikleri monomerin kimyasal özelliklerine, zincir boyunun uzunluğuna, yan grupların büyüklüklerine ve özelliklerine bağlıdır. Akrilonitril, metakrilonitril, akrilamid, metakrilamid, akrilik ve metakrilik asit, metil akrilat kullanılan bazı akrilik monomerlerdir.

Bu reçinelerden yapılan boyalar genellikle son derece saydam ve berrak olup, her türlü hava koşullarına karşı dirençlidir. Akrilik esaslı reçineler esnek, yüksek sıcaklıkta kolay sararmayan, suya, kimyasallara ve alkalilere karşı yüksek dirence sahiptirler. Ayrıca oldukça parlak ve mekanik özellikleri çok iyi olan boyalar elde edilebilmektedir.

Akrilik reçinelerinde tek bir monomerden yapılan polimerler (homopolimerler) çok az kullanılmaktadır. Genellikle reçineye istenilen özellikleri kazandırabilmek amacıyla birden fazla monomer kullanılarak kopolimerler yapılmaktadır [Gündüz, 2005].

Alkid reçinesinin akrilik kopolimer ile yapılan modifikasyonunda, alkid reçinesi 110-120°C'ye kadar ısıtılıp kopolimer ilavesi yapılmakta, daha sonra, sıcaklık 190-200°C'ye yükseltilmekte ve modifikasyon reaksiyonunun tamamlanması sağlanmaktadır [Saravari ve diğ., 2005; Akgün, 2016].

Akrilik kopolimer modifikasyonu ile; çok hızlı kuruma, mükemmel kimyasal, su ve alkali dayanımı, renk kararlılığı ve böylece dış ortam şartlarına dayanıklılık özelliklerinde iyileşme gibi avantajlar elde edilirken; akrilik kopolimer çeşidi ve modifikasyon miktarına bağlı olarak özelliklerde farklılıklar gözlenmektedir [Deligny ve Tuck, 2001].

2.3.8.3. Fenolik Modifiye ve Amino Modifiye Alkid Reçineleri

Alkid reçinelerin, fenolik ve amino reçineler ile reaksiyonundan oluşan ürünlerde, fenolik ve amino reçine yapısında yer alan serbest metilol grupları sıcaklığın yükselmesi ile kendi aralarında kondenzasyon reaksiyonu vermektedir.

Melamin formaldehit ve üre formaldehit, fırın boyalarda kullanılan en önemli amino reçineleridir. Amino reçineler, aynı zamanda asit sertleştiricili boya sistemlerinde de kullanılır.

Fırın boyalarda; karboksil ve hidroksil gruplarının sayısı çok önemli olup, alkid reçinenin molekül ağırlığı, hava kurumalı sistemlerde kullanılan alkid reçinelerin molekül ağırlığından daha düşüktür. Bu çeşit modifikasyonlarda kullanılmak üzere hazırlanan alkid reçinelerin asit indisi 15-25 mg KOH/g ve hidroksil indisi 80-140 mg KOH/g aralığında tercih edilmektedir. Melamin formaldehit kullanıldığı zaman reçine veya boya yaklaşık 120^{o}C'de 1/2 saat fırınlanarak sertleştirilmekte, fenol formaldehit reçinesi kullanıldığı zaman ise fırın sıcaklığı 180-200°C civarında tutulmaktadır. Genellikle amino reçineleri bütillendirilerek kullanılmakta, böylelikle alkid reçine ile uyumluluğu artmaktadır.

Genellikle, amino reçine miktarının artması, filmin sertliğini, kimyasal dayanımı ve renk kalıcılığını arttırmaktadır. Buna karşılık, alkid reçine miktarı arttırıldığında ise, filmin esnekliği ve yapışma özelliği artmaktadır [Yürekli, 1995].

2.3.8.4. Vinil Modifiye Alkid Reçineleri

Vinil-akrilik polimerlerin avantajları ve alkid reçinesinin pigment ıslatma performansı, uygulama kolaylığı gibi avantajları birleştirildiği zaman üstün özelliklere sahip polimerler elde etmek mümkündür. Homo veya kopolimerleri ile yapılan boyaların dış hava şartlarına karşı dayanımları ve kimyasal dayanıklılığı oldukça iyidir.

Alkid reçinesi, vinil grubu içeren bir monomer ile modifiye edildiği zaman, hızlı kuruyan, uygulandığı yüzeye iyi yapışma özelliği gösteren, renk kalıcılığı ve parlaklığı çok iyi olan ürünler elde edilmektedir.

Vinil homopolimerlerinin molekül ağırlığı (100.000), alkid reçinelerin molekül ağırlığına (10.000) göre oldukça yüksek olduğundan, fiziksel olarak birbirleri ile karıştırılması mümkün değildir. Vinil homopolimerlerin molekül ağırlıklarının fazla olması, alkid reçinelerinde bulanıklığa neden olurlar ve boya filmi ısı etkisi ile yumuşama gösterir ki bu da boyalarda istenmeyen bir özelliktir.

Vinil modifiye alkid reçinelerinin üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır:

- Doymamış yağ veya yağ asitleri, bir vinil monomeri (örn: stiren) ile reaksiyona tabi tutulmaktadır. Molekül ağırlığını kontrol etmek için uygun bir zincir transfer ajanı, serbest radikal oluşturabilmek için de ditersiyer butil peroksit veya benzoil peroksit

gibi bir başlatıcı eklenmekte ve 120-150°C'de oluşan kopolimer ürünü, alkid reçinesi modifikasyonunda kullanılmaktadır.

- Öncelikle, %35-45 yağ uzunluğuna ve 20-25 g /mg KOH asit indisi değerine sahip bir alkid reçine hazırlanmakta, takiben %70 katı madde olacak şekilde seyreltilmiş alkid reçine 130-150°C'ye ısıtılarak, monomer-başlatıcı-zincir transfer ajanı karışımı, reçine üzerine yavaş yavaş ilave edilmektedir [Yürekli, 1995].

2.3.8.5. Silikon Modifiye Alkid Reçineleri

Silikon reçineleri siloksan adı verilen silisyum ve oksijen atomlarının yan yana dizilmesiyle meydana gelen bir omurga zincirden oluşmaktadır. Silikon polimerlerinin ısıl kararlılığı ve oksitlenmeye karşı direnci yüksektir. Organik maddelerle uyumu ve çözünürlüğü düşüktür. Silikon reçineler, yapıştırıcılar ve boya sanayide geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Silikon-alkid kopolimerini sentezlemek için; alkid reçinesi önce 100-200ºC civarına ısıtılmakta, daha sonra silikon reçinesi eklenmektedir. Reaksiyon sıcaklığı 160-170ºC'dir. Metanol çıkışını hızlandırmak için azot ortamında çalışılmaktadır. Silikon-alkid kopolimerlerinde, genellikle %25-30 oranında silikon bulunur. Pentaeritritol ve kuruma özellikli yağ asitleri bulunduran, özellikle de uzun yağlı alkidler bu amaç için kullanılmaktadır. Silikonlu alkidler iyi derecede renk tutma ve parlaklık özelliğine sahiptirler [Gündüz, 2005].

2.3.8.6. Epoksi Modifiye Alkid Reçineler (Epoksi Esterler)

Yapılarındaki iki veya daha fazla yüksek reaktifliğe sahip oksiran halkaları diğer adıyla epoksi grupları içeren çapraz bağlı oligomerlere ya da polimerlere "epoksi reçineler" denir.

Epoksi esterleri ise, epoksi reçineleri ile doymuş ve doymamış yağ asitleri arasındaki reaksiyon sonucu elde edilirler [Çam, 2015].

Epoksi esterler, düşük maliyetlerinden dolayı epoksi kaplamalar yerine korozyon önleyici boyalarda kullanılırlar. Metale çok iyi yapışma, korozyana karşı mükemmel direnç ve ucuz olmaları gibi avantajlarının yanında çok fazla epoksi bileşeni olduğu durumlarda dökülme ve epoksideki bisfenol A bileşeninin UV ışığındaki bozulmaya olan duyarlılığından dolayı parlaklık kaybı olabilmektedir [Deligny ve Tuck, 2001].

Epoksi modifiye alkid reçinesi sentezinin esası, alkid reçinesinin üretimi için gerekli olan poliolün uygun bir epoksi reçine ile kısmen değiştirilmesine dayanmaktadır. Modifiye reçinelerin elde edilmesinin bir başka yolu ise; epoksi reçinenin, alkid reçine ile kimyasal olarak bağlanmasıdır.

Beklendiği gibi, nihai ürünün özelliklerinde, modifikasyon için kullanılan reçineye doğru bir kayma gerçekleşmektedir. Modifikasyon sonunda; adhezyonda iyileşme, yüksek sabunlaşma direnci ve sertlik sağlanması yanı sıra, eğer epoksi reçinesi olarak aromatik eter tipleri kullanılmışsa, ışık haslığında bozulmalar gözlenmektedir [Goldschmidt ve Streitberger, 2003]

Epoksi modifiye alkid reçineleri çoğunlukla su bazlı sistemlerde kullanılmaktadır. Bu konuda literatürde çok sayıda patent bulunmaktadır. Su ile dağıtılabilir epoksi modifiye alkid reçineler; yağ (veya yağ asidi), polihidrik alkol, monobazik asit, polibazik asit (veya anhidrit), polioksi alkilen glikol ve epoksi bileşiği kullanılarak; bir, iki veya üç aşamada sentezlenebilmektedir [Meltzer, 1981].

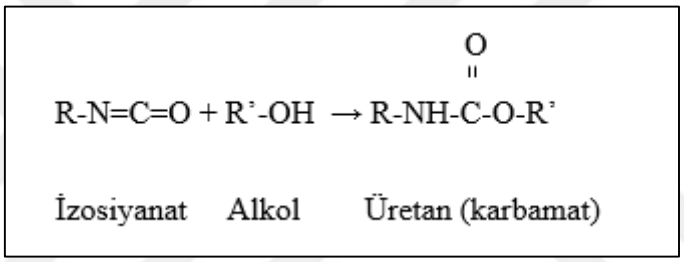
Suda dağıtılabilir epoksi modifiye alkid reçine sentezi ile ilgili bir patent çalışmasında gerçekleştirilen sentez şu şekilde özetlenmiştir.

Öncelikle, epoksi reçinesi ve keten tohumu yağ asitleri, reaktöre yüklendikten sonra karbondioksit atmosferi altında karıştırılarak 220°C'ye ısıtılmış ve reaksiyona 85 asit değeri elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Takiben, bu noktada gliserin ve dimetilol propiyonik asit ortama ilave edilmiş ve reaksiyon karışımının sıcaklığı, yaklaşık 180°C'ye düşürülmüştür. Isıtmaya devam edilerek reaktörün sıcaklığı, 30 dakikada tekrar 200°C'ye yükseltilmiş ve ftalik anhidrit karıştırma ile ortama eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 220°C'ye yükseltilmiş ve asit değeri 58 olan bir epoksi modifiye alkid reçinesi oluşana kadar bu sıcaklıkta tutulmuştur. Reaktörden çıkarılan ve oda sıcaklığına soğutulan reçinenin; n-propoksi propanolde saydam, parlak, berrak bir dispersiyonu hazırlanmıştır. Takiben; pH ayarı yapılmıştır. Elde edilen, nihai dispersiyonun; pigment, inorganik dolgu maddeleri ve çeşitli katkılar gibi diğer geleneksel boya bileşenleri ilave edilerek; stabil, berrak, film oluşturucu bir kompozisyon sağlamak üzere herhangi bir oranda su içinde dağıtılabildiği gözlenmiştir [Philips ve Casshie, 1969].

2.4. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİ

İzosiyanatlar, aktif hidrojen bileşikleri ile özellikle alkoller ve fenoller ile kolaylıkla reaksiyona girebilmekte ve üretan (karbamat) yapısını ouşturmaktadırlar. Bu sayede, alkid reçinede yer alan serbest -OH grupları ile -NCO grupları içeren bileşiklerin reaksiyonu ile üretan (karbamat) (NHCOO) esaslı yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluşturabilmektedirler.

Üretan modifiye alkid reçineleri, alkid reçine formülasyonlarında yer alan ftalik anhidritin kısmen veya tamamen yerine TDI'nın geçmesiyle hazırlanabildiği gibi, serbest –OH grubu içeren alkid reçinelerin TDI ile sonradan reaksiyona tabi tutulması ile de hazırlanabilmektedir [Wicks, 1992; Acar, 1996]. İzosiyanat ve alkol grubunun reaksiyonu ile üretan yapısının oluşumu Şekil 2.21'de gösterilmiştir.

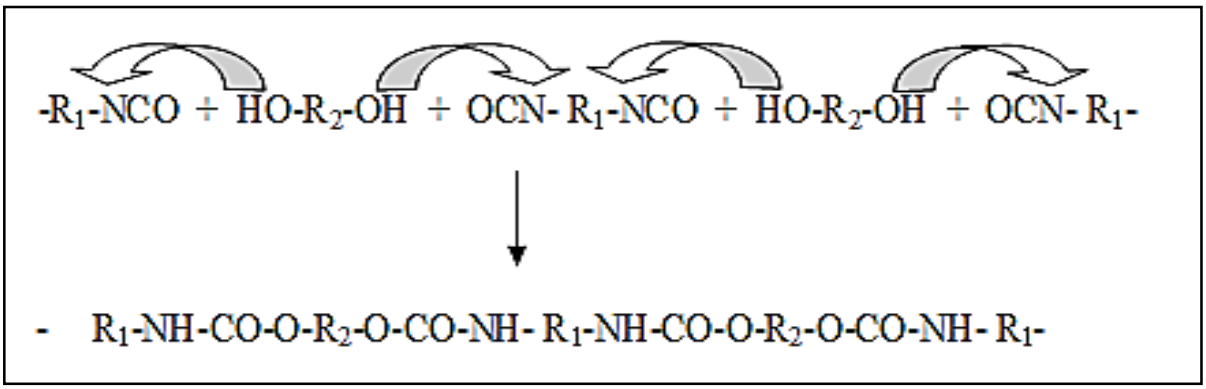


Şekil 2.21: İzosiyanat ve alkol grubunun reaksiyonu ile üretan yapısının oluşumu.

Bu sebeple, tezin bu bölümünde, üretan modifiye alkid reçineler ile ilgili kısımdan önce, poliüretan reçineler ile ilgili olarak genel ve özet bir bilgi sunulmuştur.

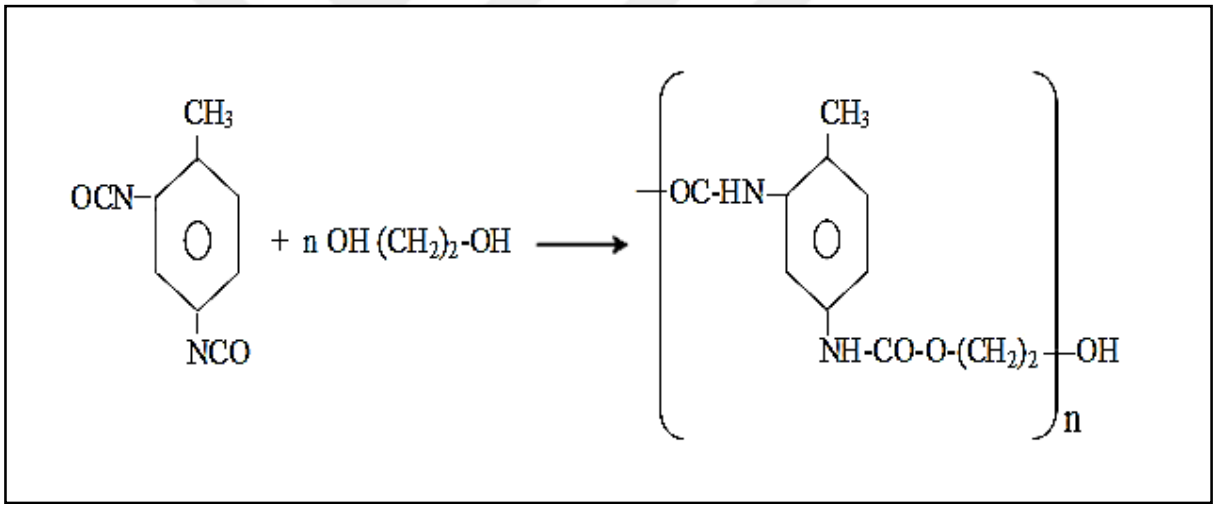
2.4.1. Poliüretan Reçineler

Poliüretanlar, izosiyanat grubu içeren (-N=C=O) monomerlerle poliollerin reaksiyonu ile oluşmakta, reaksiyon sonunda izosiyanat ve alkol grupları üretan bağını (-NH-COO-) meydana getirmektedirler [Gündüz, 2005]. Bir başka ifadeyle, diol ve diizosiyanatlar olmak üzere iki komponentden sentezlenen ve karbamatlar olarak da bilinen polimerlerdir [Saçak, 2002]. Poliüretan reçine esaslı boyaların yapımında, yüksek moleküllü polioller, hidroksil bağı içeren alkidler, polieterler, poliesterler, izosiyanat monomerleri veya gruplarıyla sonlanmış polimerler veya oligomerler kullanılmaktadır. İyi nitelikte bir poliüretan bileşiği elde edebilmek için, ikinci bileşenin yüksek molekül ağırlıklı olması gerekmektedir [Gündüz, 2005]. Zincirli bir glikolün, diizosiyanatla verdiği reaksiyon [Güçlü, 2016] Şekil 2.22'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.22: Poliüretan oluşum reaksiyonu şematik gösterimi.

2,4-toluen diizosiyanat (TDI) ve etilen glikol (EG) kullanıldığında meydana gelen poliüretan oluşum reaksiyonu da [Güçlü, 2015b; Güçlü 2016; Civan ve diğ., 2016] Şekil 2.23'de gösterilmiştir.



Şekil 2.23: TDI ve EG'den poliüretan oluşum reaksiyonu.

Bu reaksiyonlar ile yüksek moleküler yapı ortaya çıkar ancak yapı lineerdir ve çapraz bağlanma meydana gelmemiştir. Bu şekilde elde edilen poliüretanlar, boya üretiminde bağlayıcı olarak kullanılamazlar. Ancak üç veya daha fazla sayıda hidroksil grubu taşıyan alkoller ya da polihidroksilli bileşikler kullanılırsa, az ya da çok dallanmış ve çapraz bağlarla bağlanmış bir yapı elde edilebilmektedir. Bu nedenle, genellikle yüksek moleküllü polikondenzasyon ürünleri kullanılmaktadır. Poliesterler, polieterler ve bunların karışımları izosiyanatlarla poliüretan oluşturmak üzere reaksiyon vermektedir.

Zincirdeki metil grubu sayısındaki artış, poliüretanların erime noktalarını düşürmekte, halkalı yapılar ise erime noktalarını yükseltmektedir. İzosiyanatlar su ile tepkimeye girerek karbamik asit oluşturmakta ve karbamik asitler de, ileri tepkimeyle şişirme ajanı olarak etkiyen diamin ve karbondioksite dönüşmektedir. Bu özellikten yararlanarak, başlangıçta polimerizasyon ortamına konacak az orandaki su yardımıyla poliüretan köpükler üretilmektedir. Çapraz bağlı poliüretan kaplama, köpük ve elastomerlerinin üretimi, başlangıçta fazlaca diizosiyanat kullanılarak gerçekleştirilmekte ve aşırı diizosiyanat, üretan hidrojenleriyle tepkimeye girerek çapraz bağlar oluşturmaktadır. Çapraz bağlanma; gliserol, pentaeritritol gibi polioller kullanılarak da sağlanabilmektedir [Saçak, 1998].

Reaksiyonda kullanılacak izosiyanat grubu içeren bileşik, di veya polifonksiyonel, alifatik, aromatik veya siklo alifatik karakterde bir ön polimer olabilmektedir. İzosiyanat komponentinin seçimi ve bunların kendi aralarında uygun kombinasyonda kullanılması ile kuruma özelliği, sertliği, elastikiyeti, atmosferik korozyon, aşınma ve kimyasal dayanımı gibi istenilen tüm özelliklere sahip geniş bir yelpazede boya filmleri elde edilebilmektedir [Yürekli, 1995; Paksoy, 1999].

NCO/OH>1 olması durumunda; sistemde fazla miktarda bulunan NCO grupları hava rutubetiyle sertleşerek üre yapısını oluşturmaktadır. Bu sistemler genelde sert, çözücülere ve kimyasallara karşı dayanıklı filmler meydana getirmektedirler. NCO/OH<1 olması durumunda ise; sistemde fazla miktarda hidroksil grubu mevcuttur. Elastik ve iyi yapışan filmler meydana gelmekte fakat bu filmler diğer etkenlere karşı daha az dayanıklılık göstermektedir.

Poliüretan üretiminde, izosiyanat bileşenine ilave edilecek solventin, NCO grubuyla reaksiyona girecek OH grubu içermemesi gerekmektedir. Bu sebeple alkoller tercih edilmemektedir. Genellikle, su içermeyen esterler; % 98'lik etil veya butil asetat, etil glikol asetat, ketonlar; metil etil keton, metil izobutil keton, siklohekzanon, tri(tetra)klor etilen kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, su içermemesi şartıyla, ksilen ve toluen karışımı solvent olarak ilave edilebilmektedir [Paksoy, 1999].

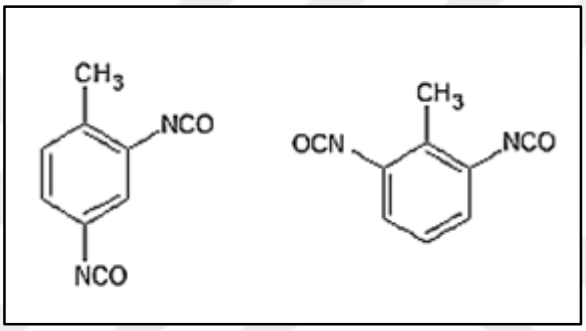
Poliüretan reçineler; sertlik, yüksek aşınma ve kimyasal dayanım gibi özellikleri sebebiyle, elyaflar, yapıştırıcılar, köpükler, elastomerler ve boya bağlayıcıları üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, mekanik, ısı ve ses yalıtımında da çeşitli uygulamalarına

rastlanmaktadır. Son ürünün özellikleri, kullanılan hammaddelerin cinsine, oranına, aktif grupların özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [Civan ve diğ., 2016; Güçlü, 2016].

2.4.1.1. Poliüretan Reçinelerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

İzosiyanatlar

Toluen diizosiyanat (TDI): Aromatik poliüretanların sentezinde kullanılan, toluen diizosiyanat (TDI) önemli bir başlangıç maddesidir [Paksoy, 1999]. Sanayide en çok kullanılan izosiyanat olan TDI'nın ticari şekli, orto ve para izomerlerinin bir karışımıdır. Karışımın %80'i 2,4-TDI, %20'si 2,6-TDI şeklindedir. Az da olsa %65-%35'lik karışımlar da bulunmaktadır [Gündüz, 2005]. TDI'ın 2,4 ve 2,6 izomerlerinin yapısal formülleri Şekil 2.24'de gösterilmiştir.

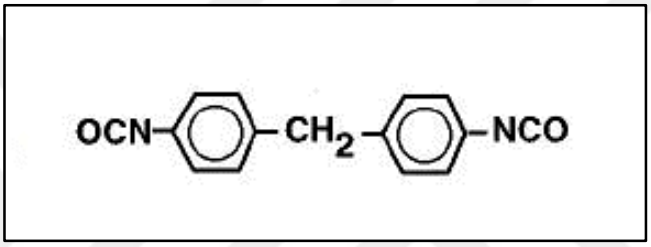


Şekil 2.24: 2,4-TDI ve 2,6-TDI yapısal formülleri.

TDI yapısında olan diizosiyanatlarda para konumundaki izosiyanat grubu orto grubundan daha kolay tepkimeye girer. Bunun sebebi, metil grubunun orto pozisyonundaki izosiyanat grubuna yarattığı sterik engellemedir. Buna bağlı olarak; para pozisyonunda NCO grubu içeren 2,4-TDI, 2,6-TDI'dan 8 kat daha reaktiftir ve ortamdaki hidroksil grupları ile düşük sıcaklıklarda reaksiyona girmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise sterik engellemenin etkisi azalmaktadır [Gündüz, 2005]. Aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha aktiftirler. Aromatik halkaya bağlı ikinci bir NCO grubunun bulunması, birinci grubun reaktivitesini yükseltmektedir. Aromatik yapıdaki bir diizosiyanat bileşiğinin reaktivitesi, mono izosiyanata oranla 6 kat daha yüksektir [Güçlü, 2015b; Gündüz, 2005].

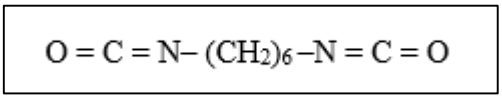
Boya sistemlerinde, başlangıç maddesi olarak TDI kullanımı fiyat avantajı sağlamakta ancak, atmosferik şartlar altında, sınırlı parlaklık ve sarılaşma eğilimi önemli dezavantajları arasında yer almaktadır. Aromatik yapıdaki TDI sararan ürünlerin oluşumuna neden olduğu için genellikle sararmanın önemli olmadığı astar boyaların üretiminde kullanılmaktadır [Paksoy, 1999].

Metilen difenil diizosiyanat (MDI): 4,4'-metilen bis(fenil izosiyanat) veya difenilmetan 4,4-diizosiyanat olarak da bilinmektedir. Sahip olduğu NCO grupları aynı reaktiviteyi göstermektedir ve TDI'ya göre reaktivitesi 2-2.5 kat daha düşüktür. MDI'nın tercih edilme nedeni, fiziksel ve mekanik özelliklerden daha çok, TDI'ya göre zehirli etkisinin çok daha az olmasıdır. Oda sıcaklığında uzun depolama süresinde dimerizasyon eğilimi göstermektedir. Dimerleşme ve polimerleşme özelliği gösteren MDI, saflaştırılmış monomer ve polimer halinde olmak üzere iki şekilde satılmaktadır. MDI'nın büyük bir kısmı, difenilmetan 4,4 diizosiyanat (4,4'-MDI) olup, içinde az miktarda 2,2' izomeri de bulunmaktadır. MDI genellikle solventsiz poliüretanlarda, bir ve iki komponentli sistemlerde kullanılmaktadır [Paksoy, 1999; Gündüz, 2005]. 4,4 MDI'nın yapısal formülü Şekil 2.25'de gösterilmiştir



Şekil 2.25: 4,4'-MDI'nın yapısal formülü.

Hekzametilen diizosiyanat (HDI): Poliüretan sentezinde kullanılan bir diğer diizosiyanat ise alifatik yapıya sahip HDI'dır. Reaktivitesi aromatiklere göre daha düşüktür ve sert olmayan ürünler meydana getirmektedir. Aromatiklere göre daha az sararma özelliği göstermektedir [Güçlü, 2015b]. 1,6-HDI'nın yapısal formülü Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



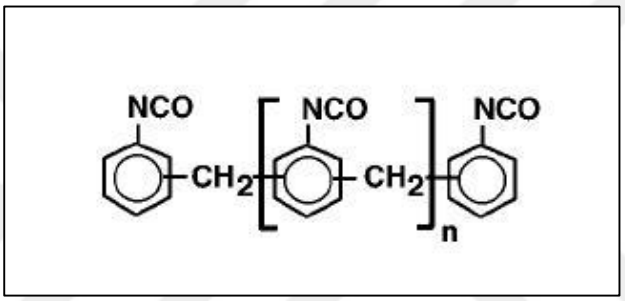
Şekil 2.26: 1,6-HDI'nın yapısal formülü.

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izaosiyanatlardan daha pahalıdır ve renk kararlılığı, dış dayanıklılık vermek üzere kullanılmaktadırlar. Yüzey örtü maddelerinde kullanılan başlıca alifatik izosiyanatlar, HDI yanı sıra, izopren diizosiyanat, bis(4-izo-siyanosikloheksil)metan, tetrametil-m-ksilen diizosiyanat ve izopropenil dimetilbenzil izosiyanat'tır [Acar, 1996].

Bunların dışında; triizosiyanatlar, poliizosiyanatlar ve kapatılmış diizosiyanatlar da, poliüretan sentezinde kullanılan hammaddelerdir.

İkiden fazla izosiyanat grubu bulunduran triizoiyanatlar, karşıt bağ/çapraz bağ yapıcı (sertleştirici) olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Üç izosiyanat grubu bulunduran triizosiyanat; bir diizosiyanat (örneğin TDI) ile üç hidroksil grubu bulunduran bir alkol (örneğin TMP) arasındaki tepkime ile elde edilmektedir.

Polimerik izosiyanatlar: Polimer halinde bulunan izosiyanatlardan polimerik-MDI'lar, poliaminlerin fosgenle reaksiyona tabi tutulmasından elde edilmektedir ve fonksiyonel grup sayıları 2.5-3 arasında değişmektedir. İzosiyanat miktarı ve molekül ağırlıkları arttıkça viskoziteleri de artmaktadır [Gündüz, 2005]. Polimerik MDI'nın yapısal formülü Şekil 2.27'de gösterilmiştir.



Şekil 2.27: Polimerik MDI'nın yapısal formülü.

Tek kutulu boya üretiminde; -izosiyanat grubu çok reaktif olduğu için- polimerin ucundaki NCO gruplarının geçici olarak kapatılması gerekmektedir. İzosiyanat bileşiği, monofonksiyonel aktif H bileşiği (blokaj maddesi) ile reaksiyona tabi tutulur. Alkoller, fenoller, laktamlar, hidroksil aminler, aromatik triazoller, bisülfat bileşikleri bu amaç için kullanılan bazı kimyasallardır. Bu madde grupları içinde en yaygın olarak kullanılanlar ise; fenoller, dallı alkoller, metil etil keton oksim ve Ɛ–kaprolaktamdır [Gündüz, 2005]. Bloke edilmiş ya da kapatılmış izosiyanatlar ile hazırlanan yüzey örtü maddeleri, fırınlandıklarında izosiyanat grupları tekrar serbest hale geçmekte ve böylece karşıt bağlanma gerçekleşmektedir [Acar, 1996].

Polioller

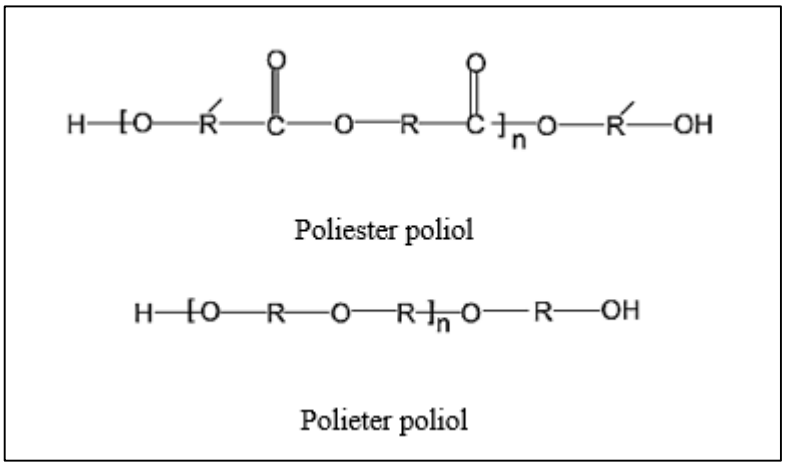
Poliüretan üretiminde poliol komponenti olarak; poliester, polieter, glikol ve hint yağı gibi hidroksil grubu içeren bileşikler kullanılabilmektedir [Paksoy, 1999]. Kullanılan poliolün kimyasal yapısı, zincir uzunluğu ve fonksiyonel grup sayısı poliüretan reçinenin özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Poliüretan reçine üretiminde poliol olarak kullanılan fonksiyonel hidroksil grubu taşıyan reçineler, değişik özellik ve yapıda olabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan reçineler aşağıda listelenmiştir [Gündüz, 2005].

(I) Kuruyan ve kurumayan yağlarla hazırlanmış alkid reçineler

(II) Hidroksil fonksiyonlu akrilik esaslı polimerler

(III) Poliester polioller: Poliüretan boya sanayiinde, "doymuş poliesterler" poliol komponenti olarak kullanılabilmektedir. Oldukça esnek boya yapmak için alifatik düz zincirli poliester tercih edilmektedir. Ftalik anhidrit ve izoftalik asit kullanılarak elde edilen poliesterler, poliüretan boyaya ısıl dayanıklılık ve sertlik kazandırmaktadır.

(IV) Polieter polioller: Poliüretan sanayiinde kullanılan poliollerin yaklaşık %90'ı polieter poliolleri olmasına rağmen, boya sanayiinde kullanımı çok yaygın değildir. Elde edilen boyaların yumuşak, dış etkilere karşı dayanımlarının düşük ve su geçirgenliklerinin fazla olması daha az kullanılmalarına neden olmaktadır. Poliester poliol ve polieter poliol'ün yapısal formülleri [Akindoyo ve diğ., 2016] Şekil 2.28'de gösterilmiştir.



Şekil 2.28: Poliester Poliol ve Polieter Poliol'ün yapısal formülleri.

2.4.1.2. Poliüretan Reçinelerin Sınıflandırılması

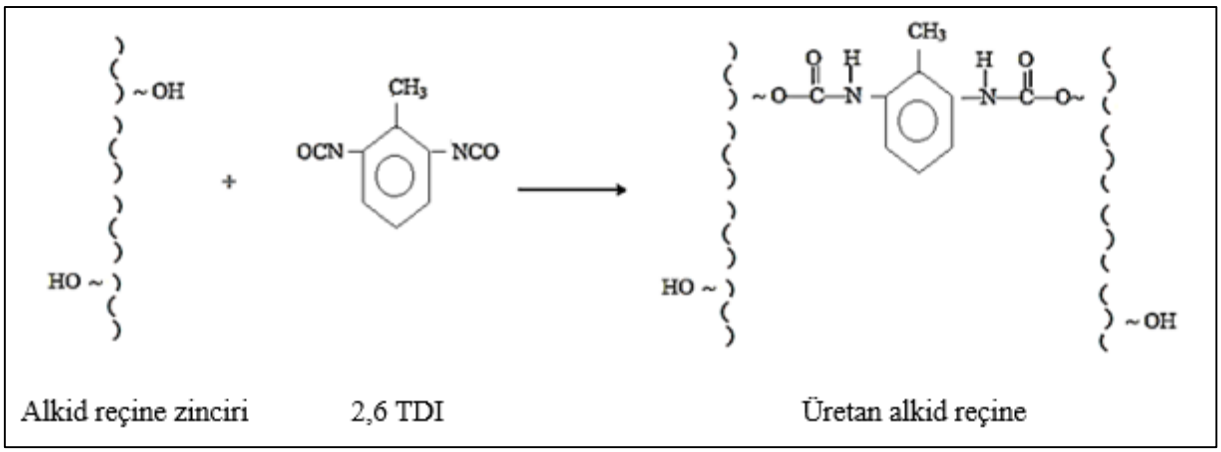
Poliüretan reçineler, tek ve çift komponentli olarak, boya ve vernik sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Elde edilen son ürünün özellikleri, kullanılan hammaddelerin cinsine, oranına, aktif grupların özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [Güçlü, 2015b].

Poliüretan reçineler; hazırlanma şekillerine ve kuruma özelliklerine göre dört ayrı grupta sınıflandırılmaktadır.

1. Bir komponentli üretan modifiye alkid reçineleri (uralkidler, üretan alkidler, üretan yağları)
2. Bir komponentli atmosferik nem ile sertleşen poliüretan reçineler
3. Bir komponentli bloke edilmiş poliüretan reçineler
4. İki komponentli poliol fonksiyonlu poliüretan reçineler

2.4.1.3. Üretan Modifiye Alkid Reçineler (Üretan Alkidler, Uralkidler, Üretan Yağları)

Boya ve verniklerin performanslarını ve özelliklerini yükseltmek amacıyla, reaktif gruplara sahip izosiyanat grupları ile alkid reçineler modifiye edilmektedir [Yürekli, 1995]. Üretan (karbamat) (NHCOO) bağlarını oluşturmak üzere, yüksek reaktiviteye sahip bir izosiyanat bileşiği ile serbest -OH grupları içeren bir alkid reçine, oda sıcaklığında reaksiyona tabi tutularak yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluşturabilmektedirler [Güçlü, 2016]. Üretan modifiye alkid reçineye ait sentez reaksiyonu şematik olarak Şekil 2.29'da gösterilmiştir.



Şekil 2.29: Üretan modifiye alkid reçine sentezi.

Primer -OH gruplarının reaktivitesi, sekonder -OH gruplarının reaktivitesinden daha yüksek olduğundan, üretan modifiye alkid reçine üretiminde kullanılacak alkid reçinenin sentezinde,

primer -OH grupları içeren poliol ya da poliol karışımları kullanılmaktadır. Bu sayede, NHCOO grupları ile -OH gruplarının reaksiyon hızı artmış, dolayısıyla düşük sıcaklıklarda da performans yükselmiş olacaktır.

Üretan modifiye alkid reçinelerden elde edilen filmlerin; hızlı kuruma özelliği, kimyasal etkilere karşı yüksek dayanımı, ahşap yüzeylerde parlak film oluşturması, düşük molekül ağırlıklı alkoller hariç alışılmış çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olması, diğer filmler üzerine uygunluk göstermesi ve sağlam/sert filmler oluşturması gibi avantajları vardır.

Bunun yanı sıra; sararma eğilimlerinin yüksek olması, açık renkli ve beyaz boyalar için uygun olmaması, renk kalıcılığı ve fırça uygulanabilirlik özelliklerinin zayıf ve akışkanlığının düşük olması bazı dezavantajlarındandır [Güçlü 2015b, Civan ve diğ., 2016].

Üretan modifiye alkid reçinelerde renk kalıcılığı, kullanılan alkid reçinenin içerdiği yağ çeşidine ve kullanılan izosiyanatın aromatik veya alifatik olmasına bağlı olmaktadır. Kullanılan izosiyanat aromatik yapılı ise filmde sararma ortaya çıkmakta, alifatiklerde böyle bir durum gözlenmemektedir. Ayrıca, alkid reçinede kullanılan yağ veya yağ asitleri, konjuge veya konjuge olmayan çifte bağlar içeriyorsa da üretan alkid film sararmaktadır. Özellikle konjuge bağ içeren yağlar kullanıldığında sararma daha çok; okside olmayan, kurumayan yağ ve yağ asitleri kullanıldığında ise sararma daha az olmaktadır. Sararmanın hiç olmaması için, poliester veya akrilik esaslı bağlayıcılar, alifatik yapılı izosiyanat ile birlikte kullanılmaktadır [Yürekli, 1995].

2.4.1.4. Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Özellikleri

- ✓ NCO/OH mol oranı < 1 olması durumunda (hidroksil miktarı daha fazla ise), reçineden üretilen boya uygulandığı yüzeyde çok iyi yapışma özelliği göstermektedir fakat boyanın alkali duyarlılığı ise daha fazla olmaktadır.
- ✓ Yağ ve poliol oranının yüksek olması durumunda, reçinenin pigment ıslatma özelliği artarken, film sertlikleri ve alkali dirençleri de düşmektedir.
- ✓ Formülasyonunda, izosiyanat oranı fazla ise, daha sert filmler ve kimyasal direnci daha iyi olan boyalar üretilebilmektedir.
- ✓ İzosiyanat oranı %26'dan daha az ise reçine alifatik çözücülerde, %26'nın üstünde ise aromatik çözücülerde çözünmektedir.

- ✓ Yapıda, üç veya daha fazla fonksiyonlu poliol, iki veya üç fonksiyonlu izosiyanat, konjuge çifte bağ içeren yağ var ise, reçinenin ve bu reçineden elde edilen boyanın ısı dayanımı, kimyasal ve su direnci yüksek olmaktadır.

Üretan modifiye alkid reçineler, diğer modifiye alkid reçineler ile karşılaştırıldığında;

- ✓ Daha hızlı kuruma özelliği göstermeleri ve kuruma zamanının kısa olması,
- ✓ Nemden daha az etkilenmesi, su dayanımının yüksek olması,
- ✓ Kurumada düşük derecelerde yüksek performans göstermesi,
- ✓ Ahşap yüzeylerde çok parlak film oluşturması,
- ✓ Alışılmış çözücülerde iyi çözünmesi,
- ✓ Yüksek gerilme kuvveti ve elektrik direncine sahip olması,
- ✓ Diğer filmler ile uygunluk göstermesi gibi avantajları vardır [Yürekli, 1995].

Üretan modifiye alkid reçinelerin genel olarak kullanım yerleri; deniz boyaları ve vernikleri, tek komponentli parke vernikleri, astar boyaları ve anti korozif boyalardır. Günümüzde uralkidler inşaat boyalarında ve çoğu verniklerde de yaygın bir şekilde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. İyi aşınma özelliği ve yüksek sabunlaşma direnci gösteren uralkidler, mobilya, ahşap işleri ve zeminler için şeffaf kaplamalarda tercih edilmektedir. Ayrıca bakım boyalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Uralkidlerin, alkid kaplamalara göre iki temel avantajı, (I) üstün aşınma ve (II) hidrolize karşı olan dirençleridir. Aromatik izosiyanat kullanıldığında filmlerin düşük renk koruyuculuğu da dezavantajları olarak gösterilmektedir. Alifatik diizosiyanatlarla yapılan uralkidler ise, daha iyi renk tutuşuna sahiptir, ancak daha pahalı ve daha düşük T_g değerine sahiptirler [Wicks, 2005].

2.4.2. Üretan Modifiye Alkid Reçineler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde yer alan üretan modifiye alkid reçineler (uralkidler, üretan yağları) ile ilgili mevcut çalışmaların kısa bir özeti aşağıda sunulmuştur.

Güner ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada, ayçiçek yağı esaslı üretan yağlarını, üç farklı tür izosiyanat komponenti kullanarak elde etmişler ve son ürünlerin film özellikleri üzerinde izosiyanat bileşeninin tipi ve miktarının etkisini incelemişlerdir.

Kullanılan izosiyanat komponentleri; *(I) toluen diziosiyanat (TDI), (II) hekzametilen diizosiyanat (HMDI)* ve *(III) poli(1,4 butandioI) toluen 2,4 diizosiyanat (PBTDI)* sonlu ön polimerdir. Polimerler, dört ayrı izosiyanat/yağ oranında hazırlanmıştır. Ticari olarak satılan ayçiçek yağı ve keten tohumu yağı esaslı alkid reçine örnekleri de karşılaştırma amaçlı hazırlanmıştır. Sonuçlar, üretan yağlarının film özelliklerinin ve viskozite değerlerinin izosiyanatın tipine ve miktarına bağlı olduğunu göstermiştir. Üretan yağı içerisindeki izosiyanat içeriğinin artırılması, yüksek viskoziteye sebep olmuştur. Karşılaştırma amacıyla yapılan ve aynı yağ içeriğine sahip PBTDI esaslı örnekler ise, en yüksek viskozite değerini göstermiştir. Polimerlerin viskoziteleri, bazı film özelliklerini etkilemiştir. Örneğin, yüksek polimer viskozitesi, kısa kuruma zamanına sebep olmuştur. Çalışmada ayrıca, kuruma zamanı, esneklik, yapışma, sertlik, su, alkali ve asite karşı direnç gibi film özellikleri de incelenmiştir. Üretan yağlarının ve alkid reçinelerin alkali ve su dayanımları karşılaştırıldığında, üretan yağlarının yapısına bağlı olarak daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür [Güner ve diğ., 2002].

Ling ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, bitkisel yağlardan yeni poli(alkid-üretan)'lar sentezleyerek özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma, *(I)monogliseridlerin hazırlanması, (II) alkid diollerin hazırlanması ve (III) poli(alkid-üretan) (PAU)* sentezi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Palmiye, soya ve ayçiçek yağının trigliseridleri, glikoliz prosesi ile monogliseridlerine dönüştürülmüştür. Takiben, alkid diol olarak isimlendirilen yeni poliollerin elde edilmesi için farklı yağlardan türetilen monogliseridler, monogliserid / ftalik anhidrit oranı 2/1 olacak şekilde ftalik anhidrit ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Polioller, beş yeni poli(alkid-üretan) (PAU) üretimi için, 4,4'metilendifenil diizosiyanat (MDI) ile muamale edilmiş ve böylece, "palm yağı esaslı (POPAU)", "soya yağı esaslı (SOPAU)", "ayçiçek yağı esaslı (SFPAU)", "palm-soya yağı esaslı (POSOPAU)", ve "palm-ayçiçek yağı esaslı (POSFPAU)" poli(alkid-üretan)'lar elde edilmiştir. Monogliseridlerin, alkid diollerin ve poliüretan alkidlerin sentezi, FTIR, H-NMR, C-NMR spektroskopileri ve TGA ile konfirme edilmiş, morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Ayrıca, viskozite, çözünürlük, iyot indisi, jel içeriği, kuruma zamanı, adhezyon, darbe dayanımı, kalem sertliği, kimyasal dayanım ve su dayanımı testleri de yapılmıştır. Sonuç olarak, sentezlenen palm yağı esaslı PAU'nun, 270^{o}C'de ve azot atmosferinde, sadece %5 kütle kaybı ile iyi bir termal stabilite gösterdiği; ayçiçek yağı esaslı PAU'nun, üstün kuruma özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Genel olarak,

tüm poli(alkid-üretan)'ların iyi mekanik performans ve kimyasal dayanım gösterdiği ifade edilmiştir [Ling ve diğ., 2014].

Saravari ve Praditvatanakit tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada, hint/jatropha yağı karışımı esaslı üretan alkidler hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Çalışmada; hint yağı, jatropha yağı ile interesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş ve daha sonra elde edilen ürün, üretan alkid elde edilmek üzere TDI ile muamele edilmiştir. Elde edilen üretan alkidlere TGA, FTIR ve NMR analizleri yapılmıştır. Hazırlanan hint yağı-jatropha yağ esaslı üretan alkidin, ticari üretan alkidlere göre daha düşük viskozite, sertlik ve molekül ağırlığı değerlerine ve daha yüksek kuruma süresine sahip olduğu, fakat film özelliklerinin büyük ölçüde benzer olduğu görülmüştür. Mükemmel darbe dayanımına sahip ve esnekliği oldukça yüksek filmler elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada, filmlerin mükemmel asit ve su dayanımı gösterdikleri de rapor edilmiştir [Saravari ve Praditvatanakit, 2013].

Velayutham ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada; gliserol, ftalik anhidrit ve oleik asit ile sentezlenen poliolleri kullanarak poliüretan (PUR) kaplamaları hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Denemelerde, %99,5 saflıkta oleik asit ve gliserol, ftalik anhidrit, TDI (80/20; 2,4-TDI/2,6-TDI) ve çözücü olarak toluen kullanılmıştır. Çalışmada, (*I) poliester poliol sentezi ve (II) poliüretan ön polimer sentezi* şeklinde iki aşamada çalışılmış ve böylece, %28, %40 ve %65 oranlarında oleik asit içeren, Alk28, Alk40 ve Alk65 asit poliolleri sentezlenmiştir. Polioller, PUR kaplama oluşturulması için aromatik bir izosiyanat (TDI) ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Poliollerin oleik asit içeriğinin ve çeşitli NCO/OH oranlarının, PUR kaplamanın fiziksel özellikleri üzerinde etkisi araştırılmıştır. PUR kaplamaların kuruma süresi, adhezyon, kalem sertliği, çözücü dayanımı ve korozyon/kimyasal dayanımı gibi özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, Poliol Alk28'den elde edilen kaplamaların, Alk40 ardından en iyi genel özellikleri sergilediği gözlenmiştir. Alk65'ten olan PUR kaplamaların daha yumuşak olduğu belirlenmiştir. NCO/OH oranı arttıkça, tüm kaplamaların mekanik ve anti korozif özelliklerinde artışlar olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, bu çalışmalar sonunda, istenilen performansa sahip formülasyonların tasarlanması ile bu malzemelerin etkin bir yüzey kaplama bileşeni olarak kullanımının umut verici olduğu gözlenmiştir [Velayutham ve diğ., 2009].

Athawale ve Nimbalkar, 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, emülsifiye hava kurumalı üretan alkid sentezlemişlerdir. Su bazlı poliüretan dispersiyonunun sentezinde, "akrilamido

tersiyer bütan sülfonik asit (ATBS)", ticari olarak temin edilebilen dimetil propiyonik asit (DMPA) yerine kullanılmıştır. Çalışmada, ayrıca, keten tohumu yağı, balık yağı, trietilamin, etilen diamin, gliserol, ftalik anhidrit, maleik anhidrit, N-metil-2-pirolidon, dibütil kalay dilaurat, azobisizobütironitril, dimetilol propiyonik asit ve izopren diizosiyanat (IPDI) kullanılmıştır. Çalışmada, *(I) yağ modifiye poliester sentezi, (II) poliüretan dispersiyon sentezi, (III) akrilat modifiye sulu poliüretan dispersiyonların sentezi* yapılacak şekilde üç aşamada çalışılmıştır. FTIR analizi, partikül büyüklüğü analizi, viskozite, H-NMR, termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilen, üretan alkidlerin film özellikleri (kuruma zamanı, yapışma, esneklik, kalem sertliği, çizilme sertliği, darbe dayanımı, kimyasal/çözücü direnci gibi) belirlenmiştir. Çalışma sonunda, ATBS esaslı poliüretan dispersiyonların, DMPA anionomer ile hazırlananlara göre daha iyi termal, kimyasal ve kaplama özellikleri gösterdiği gözlenmiştir [Athawale ve Nimbalkar, 2010].

Athawale ve Kolekar tarafından 2000 yılında yapılan bir çalışmada; hint yağı, gliserol ve farklı dibazik asitler kullanılarak sentezlenen hidroksil sonlu alkidler, hem uralkid hem de polibütil metakrilat (PBMA) ile iç içe geçmiş polimer ağ yapılarının (IPN) geliştirilmesi için kullanılmıştır. Çalışmada, hem dimetil tereftalat içeren uralkid (UA-D) ve ftalik anhidrit içeren uralkid (UA-P) hompolimer yapılar sentezlenmiş hem de, ağırlıkça %40-60 ve %60-40 oranlarında UA-D/PBMA ve UA-P/PBMA içeren IPN yapılar sentezlenmiştir. IPN'deki uralkid konsantrasyonu arttıkça, tüm IPN'lerde sertlikteki düşüş ile birlikte şişme, yoğunluk ve uzamada kademeli olarak bir artış gözlenmiştir. Şişme, toluen ve metil etil keton (MEK) içerisinde, suya göre nispeten daha belirgindir. Çalışma; *(I) hidroksil sonlu hintyağı alkidlerinin sentezi, (II) uralkid ağlarının sentezi (UA) ve (III) iç içe geçmiş polimer ağlarının sentezi* olmak üzere üç aşamada gerçekleşmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı ölçümleri, iç içe geçmiş yapının oluştuğunu kanıtlamıştır. IPN'nin yapısı ve faz morfolojisi SEM ve DSC kullanılarak karakterize edilmiştir. Her iki IPN yapıda da faz ayrımı gözlenmiştir. UA-P/PBMA IPN yapının özellikle mekanik özelliklerin geliştirilmesi açısından daha uyumlu olduğu görülmüştür. PBMA'nın uralkid ile iç içe geçmesi, IPN sistemin çözücü dayanımını artırmıştır. IPN yapıların termal özellikleri üretan alkid omurgasında yer alan asidik kısımdan bağımsızdır. Sonuç olarak, çalışmada sentezlenen IPN sistemlerin, potansiyel olarak kaplama ve kauçuk endüstrisinde kullanılabilmelerini mümkün kılacak iyi çözücü dayanımı, sertlik, uzama (esneklik), çekme dayanımı ve mükemmel genel film özellikleri gösterdiği ifade edilmiştir [Athawale ve Kolekar, 2000].

Bakare ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada, kauçuk tohumu yağı bazlı poliüretanların sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, biyobazlı poliüretanlar, yenilenebilir bir kaynak olan kauçuk tohumu yağından (RSO) sentezlenmiştir. Bu amaçla, öncelikle RSO monogliseridi hazırlanmış ardından, RSO monogliseridi üretan bazlı ön-polimerin sentezi için kullanılmıştır. RSO monogliseridlerin sentezi için; 1 mol RSO, 3 mol gliserol ve katalizör (%0.1 CaO) kullanılarak, 230^{o}C'de 3.5 saat boyunca, azot atmosferinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Takiben RSO monogliseridinden, DBTD katalizörlüğünde, 30^{o}C'de ve 6 saatte 4 adet RSO bazlı ön polimerin sentezi gerçekleştirlmiştir. Bu ön-polimerlerin daha sonra oda sıcaklığında yaklaşık 8 saat ve daha sonra da 70 °C'de 24 saat daha kürlenmesi sağlanmıştır. Farklı diizosiyanatlarla (TDI ve HMDI) ve farklı NCO/OH oranlarında (1.02 ve 1.5) sentezlenen RSO bazlı üretan yağları; TDPU1.02, TDPU1.50, HMPU1.02, and HMPU1.50 olarak isimlendirilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen üretan yağlarının özellikleri kullanılan diizosiyanatın tipine ve NCO/OH molar oranlarına bağlı olduğu bulunmuştur. Alifatik bazlı RSO poliüretanların termal özelliklerinin, aromatik bazlı poliüretanlarınkinden daha iyi olduğu gözlenmiştir. En yüksek stabilitenin, 500^{o}C'de %11,4 kalıntı ve 253^{o}C başlangıç dekompozisyon sıcaklığı ile NCO / OH oranı 1.50 olan alifatik bazlı bir RSO poliüretan ile sağlandığı ifade edilmiştir [Bakare ve diğ., 2008].

Mecit ve Akar, 2001 yılında yaptıkları bir çalışmada, atık PET'den üretan yağ verniklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. (I) Birinci aşamada öncelikle, glikolize yağ elde edilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen glikoliz reaksiyonunda, gliserin ve soya yağı 240^{o}C'de, %.0.3 kurşun asetat varlığında reaksiyona tabi tutulmuş ve glikoliz ürününün bileşiminin yaklaşık, %40 monogliserid, %40 digliserid ve %5 gliserin olduğu bulunmuştur. (II) İkinci aşamada, atık PET, diol fazlası ile depolimerize edilerek, hidroksil sonlu oligomerler elde edilmiştir. Depolimerizasyon reaksiyonları, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiş, farklı glikol tiplerinin (EG, DEG, PEG 200, DEG/gliserin) ve katalizör (kurşun asetat) miktarının (0-0.1-0.3-0.6 g) ürün bileşimi ve verimindeki etkisi incelenmiştir. (III) Üçüncü aşamada ise, depolimerize edilmiş PET ürünlerinin glikolize edilmiş yağ ile transesterifikasyonu ve üretan yağı elde etmek için toluen diizosiyanatla (TDI) reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, depolimerize PET ve glikolize yağ karıştırılıp, 230^{o}C'de 3 saat azot altında reaksiyona tabi tutulmuş ve 60^{o}C'ye soğutulduktan sonra 2 saat boyunca TDI ilavesi yapılmıştır. Elde edilen üretan yağı, white spirit ile %60 katı maddeye seyreltilmiştir. Karşılaştırma amaçlı ticari üretan yağı sentezi için

de; soya yağı, pentaeritritol, gliserol ve kurşun okteat karıştırılarak 240^{o}C'ye ısıtılmış ve monogliserid elde edilinceye kadar reaksiyona devam edilmiştir. Daha sonra 55^{o}C'ye soğutulmuş ve yavaş yavaş TDI ilave edilmiştir. Karışım, oda sıcaklığında white spirit ile %60 uçucu olmayan içeriğe getirilmiştir. Elde edilen üretan yağların; sertlik, kuruma zamanı, yapışma gibi fiziksel özellikleri incelenmiş ve ticari ürünle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan yöntemin atık PET kullanımı açısından önemli olduğu ve bu şekilde üretilen verniklerin ticari ürünlere göre fiyatlarının daha düşük olduğu görülmüştür [Mecit ve Akar, 2001].

Saravari ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada, atık PET şişelerden üretan yağlarının sentezini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, atık PET şişeler, azot ortamında PET / PG ağırlıkça oranı 37.5 / 62.5 olacak şekilde, propilen glikol ile glikolize edilmiştir. Glikolize ürünler, 458-844 aralığında ortalama molekül ağırlığına sahip oligomerik diollerden oluşmaktadır. Daha sonra bu ürünler, üretan yağları elde etmek için, soya yağı ve TDI ile, OH/NCO oranı 1/1 ila 1/0.7 oranlarında olacak şekilde; bir blokaj maddesi varken ve yokken reaksiyona tabii tutulmuştur. Tüm sentezlenen üretan yağları, sarımtırak, şeffaf, düşük viskoziteli ve düşük molekül ağırlıklıdır. Hazırlanan filmlere; sertlik, esneklik, yapışma, su, asit ve alkali dayanım testleri uygulanmıştır. Tüm üretan yağların filmleri iyi sertlik ve yapışma, aynı zamanda mükemmel su ve asit direnci göstermiş, sadece alkali dayanımları bir miktar düşük çıkmıştır. Esneklik, aşınma gibi fiziksel özellikleri ve kimyasallara karşı dayanımları incelendiğinde, sentezlenen üretan yağların ticari olanlara göre daha düşük esnekliğe ve daha düşük aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca izosiyanat/hidroksil oranı ve bloke edici ajan varlığının kurutma süresi ve üretan yağlarının molekül ağırlıkları üzerinde önemli etkileri olduğu da gözlemlenmiştir. Daha düşük bir diizosiyanat içeriği ve bir bloke edici ajanın varlığı, daha yüksek viskozite, daha yüksek moleküler ağırlık ve daha kısa kuruma süresi ile sonuçlanmıştır [Saravari ve diğ., 2004].

Saravari ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada, palmiye yağı (hurma yağı) ve atık PET şişelerden üretan yağlarının sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla öncelikle, atık PET şişeleri, azot ortamında PET/PG ağırlıkça oranı 37.5 / 62.5 olacak şekilde depolimerize edilmiş, ortalama molekül ağırlığı 240-1107 olan oligomerik diollerden oluşan glikolize ürün elde edilmiştir. Üretan yağı elde etmek için ise; OH / NCO oranı 1/1 ve 1/0.8 olacak şekilde çalışılmıştır. Bazı reaksiyonlarda blokaj maddesi olarak metanol ilave edilmiş

bazılarında ilave edilmemiştir. Glikolize ürün ve hurma yağı; karıştırıcı, termometre, refluks kondansatörü ve azot gazı girişi ile donatılmış 500 mL'lik 4 boyunlu yuvarlak tabanlı cam reaktörde karıştırılmış ve azot atmosferi altında 200°C'ye ısıtılmıştır. Ardından katalizör olarak CaO eklenmiş ve sıcaklık daha sonra 245°C'ye yükseltilmiştir. Ortamdan alınan 1 kısım numune, 2 kısım etanolde çözünene kadar reaksiyon bu sıcaklıkta tutulmuştur. Takiben, karışım 50°C'ye soğutulmuş ve daha sonra; ksilen, TDI ve kurutucu yavaşça ilave edilmiştir. Üretan yağını elde etmek için karışım 2 saat 75-80°C'de ısıtılmıştır. Tüm sentezlenen üretan yağlarının düşük molekül ağırlıklı ve hafif sarımsı şeffaf sıvılar olduğu görülmüştür. Hazırlanan filmlere; sertlik (mekanik çizik testi), esneklik (konik mandrel test cihazı), yapışma (enine kesik bant tekniği), su dayanımı (ıslak aşınma fırçalama), asit ve alkali testleri uygulanmıştır. Tüm üretan yağ filmleri iyi sertlik, mükemmel esneklik ve yüksek darbe dayanımı göstermiştir. Ayrıca, su ve asit dayanımları da oldukça iyi, sadece alkali dayanımları bir miktar düşük çıkmıştır. Sentezlenen üretan yağların yapışma özelliği ticari üretan yağ ile kıyaslandığında daha iyi olduğu görülmüştür ve renkleri Gardner çözelti standartlarının renkleri ile kıyaslanarak belirlenmiştir. Ayrıca, izosiyanat grubu/hidroksil oranının ve bloke edici ajan varlığının kuruma süresi ve sentezlenmiş üretan yağlarının molekül ağırlıkları üzerinde önemli etkileri olduğu gözlenmiştir. Daha düşük izosiyanat içeriği ya da bloke edici madde varlığı; daha yüksek viskozite ve molekül ağırlığı ve daha kısa kurutma süresi sağlamıştır [Saravari ve diğ., 2007].

Literatür özetinin genel değerlendirilmesi:

Literatürde yer alan üretan modifiye alkid reçineler ile ilgili olan çalışmalar incelendiğinde; yukarıda ayrıntılı bir şekilde sunulduğu üzere; farklı yağlar veya yağ karışımları, farklı izosiyanat bileşikleri, farklı izosiyanat miktarları, farklı NCO/OH oranları ve farklı izosiyanat/yağ oranlarında çalışıldığı, ve üretan modifiye alkid reçine sentezinde monogliserid yöntemi tercih edildiği gözlenmiştir. Alkid-oleik asit esaslı poliollerin veya biyobazlı poliüreatan ön polimerlerin sentezi ardından da üretan alkid reçinelerin hazırlanması, emülsifiye hava kurumalı üretan alkid reçine üretilmesi ve hem uralkid hem de polibütil metakrilat içeren iç içe geçmiş polimer ağ yapılarının (IPN) geliştirildiği çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Literatürde, atık PET kullanılan ve üretan alkid reçine (üretan yağı) elde edilen sadece 3 adet çalışma mevcut olup bu çalışmalarda izlenen yol ve deneysel prosedürler tez çalışmasından

tamamen farklıdır. Mevcut çalışmaların ilkinde, atık PET'in farklı dioller ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyolarında elde edilen ürünler, glikolize edilmiş yağ ile transesterifikasyona tabi tutulmakta ardından TDI ile muamale edilerek üretan yağları elde edilmektedir. Bir diğer çalışma grubu tarafından yapılan birbirine benzer iki diğer çalışmada da, PET'in PG ile depolimerizasyonu sonunda elde edilen oligomerik dioller, yağ ve ardından TDI ile muamale edilerek monogliserid yöntemiyle üretan yağları sentezlenmiştir.

Tez çalışmasında ise, atık PET'in glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonu sonunda elde edilen *ham ürünler* fraksiyonlarına ayrılmış ve depolimerizasyon *ara ürünleri* elde edilmiştir. Daha sonra, ara ürünler, alkid fromülasyonlarında diol ve/veya diasit komponenti yerine kullanılarak, *atık PET esaslı alkid reçineler* sentezlenmiştir. Takiben, sentezlenen alkid reçinelerin, TDI modifikasyonu ile *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler* sentezlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında da, *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineleri* içeren *boya formülasyonları* hazırlanmıştır. Karşılaştırma yapmak amacıyla, atık PET ara ürünü içermeyen *referans üretan modifiye alkid reçine* ve *referans üretan modifiye alkid reçine* içeren *boya formülasyonları* da hazırlanmıştır.

2.5. BOYA

Boya; bağlayıcı, pigment, çözücü ve katkı maddelerinden oluşan bir "dispersiyon sistemi"dir. Dispersiyon sistemler, en az iki maddenin oluşturduğu kararlı karışımlar olup, bu maddelerden biri toz ve/veya damlacıklar halinde diğeri içinde homojen bir şekilde dağılmış bulunmaktadır [Acar, 2017].

Küresel ekonomideki iyileşmelere ve endüstrileşmenin hızlı bir şekilde artış göstermesine paralel olarak, boya sektöründe de üretim ve talep artış göstermiştir. Yapılan çeşitli ekonomik analizlere göre, küresel boya pazarının ekonomik ve ticari değerinin 2010-2030 yılları arasında, yılda ortalama %3.5 büyümesi beklenmektedir. Dünya ölçeğinde boya üretimi miktar bazında yaklaşık 51 milyon tondur ve bu değerin %55'ini dekoratif boyalar %45'ini ise sanayi boyaları oluşturmaktadır. Türkiye Avrupa'nın en büyük 5. boya üreticisi olarak Dünya pazarının yaklaşık %2'sine sahip olmasının yanı sıra, giderek artan üretimi ve teknolojik alt yapısı ile kendi bölgesinde uluslararası boyutlu sektörel bir güç olma hedefi doğrultusunda ilerlemektedir [Turkcoat, 2018].

Türk Boya Sanayi, 2014 yılı sonunda, 300 dolayındaki üreticisi, 807.000 tonluk üretimi ve 1.42 milyar Avro'luk ticari hacmiyle Türk Kimya Sanayinin en önemli kollarından biri haline gelmiştir. Boya sanayi, ürünlerinin inşaat ve imalat sanayilerine girdi olması nedeniyle, diğer sanayi kollarını önemli derecede etkileyen bir yapıdadır [Tunçgenç, 2015].

2.5.1. Boya Bileşenleri

Boya üretilirken kullanılacak bileşenlerin seçimi, boyanın stabilitesini (raf ömrü), uygulama özelliklerini, temizlenmesini, bertarafını ve en önemlisi uygulandığı ürünün performansını etkilemektedir. Boya formülleri, genellikle aşağıdaki gibi dört ana bileşenden oluşmaktadır [Talbert, 2008].

1. Reçine (bağlayıcı)
2. Pigmentler
3. Çözücüler
4. Katkı ve dolgu maddeleri

Boyanın kaliteli ve uzun ömürlü olması için kaliteli ham maddeler kullanılması ve kuralına uygun üretim aşamalarından geçmesi gerekmektedir. Boyalar, su bazlı ve solvent bazlı olarak üretilebilmektedir. Boyayı oluşturan ham maddelerin boya içindeki paylarına ilişkin tahmini bilgiler Tablo 2.8'de gösterilmiştir [Paksoy, 1999].

Tablo 2.8: Miktarsal ve ekonomik açıdan boya girdilerinin boya içindeki yüzde payları.

Boya hammaddesi	Miktar (%)	Ekonomik Değer (%)
Bağlayıcı	29.5	31.7
Pigment	18.7	45.9
Dolgu	12.3	3.5
Katkılar	6	9
Çözücü	27.4	15.5
Su	10.6	-
Toplam	100	100

Boyayı oluşturan bileşenlerin türlerine ait örnekler Tablo 2.9'da gösterilmiştir [ISO, 2004].

Tablo 2.9: Boya hammaddelerinin türlerine göre dağılımı.

1. Yağlar	2. Bağlayıcılar	3. Kurutucular	4. Katkı Ajanları	5. Solventler	6. Pigmentler
1. Keten yağı	1. Reçineler	1. Kobalt oktoat	1. Çökme önleyici ajanlar	1. Petrol solventleri	1. Beyaz kapatıcılık özelliği
2. Soya yağı	2. Ester gum	2. Kurşun oktoat	2. Kabuk önleyici ajanlar	2. Aromatik solventler	olan pigmentler
3. Odun yağı	3. Pentaresin	3. Manganesium oktoat	3. Viskozite yükseltici ajanlar	(benzol, toluol, ksilol)	(titandioksit, çinko oksit)
4. Balık yağı	4. Kumaron reçineler	4. Kalsiyum oktoat	4. Yüzme önleyici ajanlar	3. Alkoller, esterler ve	2. Beyaz dolgu pigmentleri
5. Susuz Hint yağı	5. Saf fenolik reçineler	5. Zirkonyum oktoat	5. Kuruma önleyici	ketonlar (aseton, etil	(kalsiyum korbonat,
6. Ayçiçek yağı	6. Modifiye fenolik reçineler		inhibitörler	acetat, butil acetat, etil	magnezyum silikat,
7. Doymuş ve doymamış yağ	7. Maleik reçineler		6. Yüzey düzeltici ajanlar	alkol, butil alkol)	alüminyum silikat)
asitleri	8. Alkid reçineler		7. Köpük önleyici ajanlar		3. Siyah pigmentler
	9. Üre reçineleri		8. Pigment ezici ajanlar		4. Kırmızı pigmentler
	10. Melamine reçineler		9. Koruyucu ajanlar		5. Bordo pigmentler
	11. Vinyl reçineler		10. Küf-mantar önleyici ajanlar		6. Mavi pigmentler
	12. Petrol reçineleri		11. Sarkma önleyici ajanlar		7. Sarı pigmentler
	13. Epoksi reçineler		12. Parlaklık artırıcı ajanlar		8. Turuncu pigmentler
	14. Poliester reçineler		13. Matlaştırıcı ajanlar		9. Yeşil pigmentler
	15. Polistiren reçineler		14. Penetrasyon ajanları		10. Kahverengi pigmentler
	16. Akrilik reçineler		15. Su bazlı boyalar için		11. Metalik pigmentler
	17. Silikon reçineler		ıslatma ajanı		12. Özel amaçlı pigmentler
	18. Kauçuk esaslı reçineler		16. Yüksek ısıya dayanıklı		
	19. Klorlu reçineler		ajanlar		
	20. Uretan alkid		17. Emülsiyon film yapıcı		
			ajanlar		

2.5.1.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar, boyada bulunan bileşenleri bir arada tutan, yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincirli moleküllerdir. Boyalarda bağlayıcı olarak; çeşitli reçine karışımları, polimerler veya reçine oluşturmak için reaksiyona girecek malzemeler kullanılmaktadır. Kullanılan reçine veya reçine kombinasyonu, boya malzemesinin ve kullanılan kimyasalların formülasyonunu, dolayısıyla boya filminin sertliğini/yumuşaklığını, parlaklığını ve kuruma özelliklerini etkilemektedir. Bağlayıcı, uygulandığı yüzeyi dış etkilerden korumakta ve yüzeyde düzgün bir film oluşmasını sağlamaktadır [Talbert, 2008; Bal, 2015].

Boya bağlayıcıları, dönüştürülebilir ve dönüştürülemeyen bağlayıcılar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilmektedir. Dönüştürülebilir boyalar; polimerize edilmemiş veya kısmen polimerize edilmiş halde kullanılan ve substrata uygulandıktan sonra katı bir film oluşturmak için reaksiyona giren (polimerizasyon) malzemelerdir. Dönüştürülemeyen boyalar ise, substrat yüzeyinde yapışmış film bırakmak için, kaplama uygulandıktan sonra buharlaşan bir ortamda, dağılmış veya çözünmüş polimerize bağlayıcılara dayanmaktadır [Talbert, 2008].

Dönüştürülebilir bağlayıcılar arasında; yağlar, yağ reçineli vernikler, alkidler, amino reçineler, epoksi reçineler, fenolik reçineler, poliüretan reçineler ve termoset akrilikler yer almaktadır. Selüloz, nitroselüloz, klorlu kauçuk ve vinil reçineler gibi dönüştürülemeyen reçineler ise, genellikle, modern endüstriyel uygulamaların çoğu için uyumlu olmayan düşük katı, yüksek solvent içerikli kaplamalarda kullanılmaktadır [Talbert, 2008].

2.5.1.2. Pigmentler

Pigmentler; malzemeler için renk, opaklık, dayanıklılık, mekanik mukavemet ve korozyona karşı koruma gibi belirli özellikleri sağlamak için boya içinde dağıtılmış katı maddelerdir [Talbert, 2008]. Boyalara örtücülük, dayanıklılık sağlamasının yanı sıra, zararlı ışık dalgalarını yansıtma, kirlilik ve gazların film içine geçişini önleme gibi özellikleri kazandırmasından dolayı koruyucu nitelikte bir malzemedir [Bal, 2015].

Pigmentler, partikül büyüklüğü 0.05-10 μm aralığında değişen, inorganik veya organik yapıda malzemelerdir. Organik pigmentler, özellikle dekoratif amaçlar için kullanılırken, inorganik pigmentler genel olarak koruyucu özellik kazandırmak için tercih edilmektedir. Dolgu maddeleri de, boya özelliklerini değiştirmek için pigmentlerle birlikte kullanılmaktadır.

Pigmentler, fiziksel, kimyasal yapı ve optik özellikler bakımından büyük farklılıklar göstermektedirler. Boyaya; rengin yanı sıra örtücülük, koruyuculuk (antikorozif) ve dayanıklılık gibi özellikler de kazandırmaktadırlar. Pigmentlerin boyaya kazandırdığı özellikler doğrudan pigmentin kimyasal yapısı ile ilgili olup; renk, tanecik boyutu, taneciğin yapısı, yüzey alanı gibi özellikler pigmentin kristal yapısı tarafından belirlenmektedir. "Kırılma indisi" ve "tanecik boyutu" örtme gücüne etki eden iki önemli değişkendir [Ünlü, 2017]. Kırılma indisi (kırınım indisi); ışığın boşluktaki hızının madde içindeki hızına olan oranıdır [Öner, 2014; Bal, 2015]. Örtücülük, pigmentin kırılma indisi ile doğrudan ilişkili olup, pigmentin kırılma indisi arttıkça örtücülüğü dolayısıyla kullanıldığı boyanın yüzeyi örtme gücü de artmaktadır [Hare, 1994].

Pigmentler, tekdüze bir görünüm sağlamak için bağlayıcı içerisinde homojen olarak dağıtılmalı (disperse edilmeli), kararlı dispersiyonlar oluşturmalı (askıda kalabilmeli) ve herhangi bir çökme meydana geldiğinde eski hallerine geri dönmeleri (dağılmaları) kolay olmalıdır. Boya karıştırılırken, pigmentler mekanik bir şekilde ortama ilave edilmeli ve pigmentler bu işleme karşı dayanıklı olmalıdır.

Oldukça geniş bir aralıkta renk skalası sağlamak için çok çeşitli renklendirme maddeleri kullanılabilmektedir. Kullanılan pigmentlerin sayısı ve miktarı, hazırlanacak olan boyanın rengine, raf ömrüne ve diğer birçok film özelliğine bağlı olmaktadır [Talbert, 2008].

En çok kullanılan pigment titanyum dioksittir. Son yıllarda, dekoratif boya pazarında TiO_2'nin çok tercih edilmesinin sebebi, güçlü renkler üzerinde beyaz ve pastel tonların kullanılabilmesine olanak sağlamasıdır. Titanyum dioksitin kristal yapısı itibariyle "*rutil*" ve "*anatas*" olmak üzere iki çeşidi vardır. "Rutil" daha sıkı molekül yerleşimine sahip olduğu için yoğunluğu ve kırılma indisi daha yüksektir. Rutil'in kırılma indisi 2.76 iken, anatas'ın kırılma indisi 2.55'dir. Buna göre, rutil tipinin anatas tipe göre örtme gücü %20-30 daha fazladır [Ünlü, 2017].

Renkli pigmentler, organik ve inorganik pigmentler olmak üzere iki gruba ayrılır. Boya endüstrisindeki materyallerin kullanımına yönelik mevzuata göre, toksik etkisi olan inorganik pigmentlerin yerine, daha az toksik olan pigmentler kullanılmaktadır. Bu nedenle, birkaç endüstriyel bileşimin dışında; kromat, oksit, karbonat, kurşun gibi pigmentler büyük ölçüde modifiye edilmiştir. Kromatların tüm formlarının da boyalardan nihai olarak çıkartılması beklenmektedir [Lambourne ve Strivens, 1999]. Yaygın olarak kullanılan bazı organik ve anorganik pigmentler Tablo 2.10'da gösterilmiştir.

Tablo 2.10: Yaygın olarak kullanılan organik ve anorganik pigmentler.

Renk	**Organik**	**İnorganik**
Siyah	Anilin siyahı	Karbon siyahı Bakır karbonat Mangan dioksit
Sarı	Nikel azo sarısı	Kurşun, çinko ve baryum kromat Kadmiyum sülfür Demir oksitler
Mavi/Mor	Ftalosiyanin mavisi İndantren mavisi Karbazol moru	Prusya mavisi Kobalt mavisi
Kırmızı	Toluidin kırmızısı	Kırmızı demir oksit Kadmiyum seleniti Kırmızı kurşun Krom kırmızı
Beyaz	-	Titanyum dioksit Çinko oksit Antimon oksit Kurşun karbonat
Yeşil	Ftalosiyanin yeşili	Krom oksit

Boyalarda; parlaklık, renk şiddeti, metalik renklerin geçirgenliği, renk ağarması, korozyona karşı direnç, sertlik, esneklik, gerilme gibi mekanik özelliklerin sağlanması pigmentlere ve pigmentlerin boyadaki konsantrasyonuna bağlıdır. Pigmentleri topaklanma yapmadan ortamda tutabilecek uygun dispersantların kullanılması, boyada istenilen yüzey özelliklerinin elde edilmesinde çok önemlidir [Öner, 2014; Bal, 2015].

Dolgu maddeleri (Ekstenderler): Hacim artışı sağlayan dolgu maddeleri; boyaya, daha iyi film oluşturma, hava etkilerine karşı dayanımı artırma, gerçek pigment için bir dayanak oluşturma, çabuk çökmeyi önleme ve rutubetin geçiş hızını azaltma gibi birçok özellik kazandırmaktadır. Bu avantajlarına ek olarak, gerçek pigmentlerden daha ucuz olmalarından dolayı boyanın nihai ürün maliyetini de düşürmektedirler [Toraman, 2016].

Genel olarak bilinen inorganik dolgu maddelerinin listesi [Lambourne ve Strivens, 1999] Tablo 2.11'de gösterilmiştir.

Tablo 2.11: Bazı tipik dolgu maddeleri.

Kimyasal doğası	Türleri
Baryum sülfat	Doğal baryum sülfat Yapay baryum sülfat
Kalsiyum karbonat	Kireç taşı Kalsit Çöktürülmüş kireç taşı
Kalsiyum sülfat	Alçı taşı Anhidrit Çöktürülmüş kalsiyum sülfat
Silikat	Silika Kil Talk Mika

Batı Avrupa'da mineral dolgu olarak, %80-90 oranında kalsiyum karbonat (kalsit, tebeşir, kireçtaşı tozları, dolomit, çöktürülmüş kalsiyum karbonat ve yüzeyi kaplanmış karbonatlar) kullanılmaktadır. Çoğunlukla yüksek beyazlığa sahip ve ortalama tane boyutu 2-5 μm olan kalsitler ($CaCO_3$), daha sonra sırası ile talk, kaolin (kalsine kaolen dâhil), silis (SiO_2), barit ($BaSO_4$) ve mika tercih edilmektedir [Toraman, 2016].

Barit: Barit genellikle beyaz renklidir; fakat sarı, esmer, pembe, açık yeşil, açık mavi, gri ve siyah renkli olanlarına da rastlanmaktadır. Kimyasal bileşimi $BaSO_4$ şeklinde olup, %65.70 BaO, %34.30 SO_3 içerir ve baryum oranı %58.8'dir.

Kalsiyum Karbonat: Kalsit; kimyasal formülü $CaCO_3$, kristal tane boyutu 1 mm-10 cm arasında olan ve kireçtaşının yapıtaşı olan bir mineraldir. Saf olanların bileşiminde, %56 CaO, %44 CO_2 ve beraberinde birlikte bulunduğu kayaç ve minerallere bağlı olarak az da olsa Mg, Fe, Mn, Zn, Sr, Cu, Pb, Co, Ba, Cr ve As bulunabilir.

Mikronize kalsit ise; boya sektörünün pek çok alanında son ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini artırıcı fonksiyonel takviye edici malzeme olarak kullanılmaktadır.

Talk: Talk, hidratlanmış magnezyum silikadan oluşan ve doğada bulunan en yumuşak minerallerden biridir. Kimyasal formülü $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ ya da $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$'dir. Teorik olarak %63.5 SiO_2, %31.7 MgO ve %4.8 H_2O içerir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır ancak ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşip katılaşmakta ve asitlerden etkilenmemektedir.

Kaolen: Önemli bir kil minerali olan kaolinit; sahip olduğu üstün fiziksel, kimyasal, reolojik ve elektrokinetik özellikleri nedeniyle birçok sektörde, çeşitli amaçlar için tercih edilen endüstriyel hammaddelerden biridir.

Mika: Genel olarak; saydam, ince tabakalara bölünebilen ve çok kolay dilimlenebilen yapraksı silikat grubuna verilen isimdir. Formülü FeO(OH) olan bir demir bileşiğidir. Yapısı, iğne biçiminde billurlar ya da tabakalar halindedir. Genellikle feldspat içerisinde yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Kâğıt kadar ince olabilen bu tabakalar sert ve çok yüksek ısıya da dayanıklıdır.

Dolgu amacıyla kullanılan endüstriyel mineraller (dolgu maddeleri); ucuz olmalarının yanında sahip oldukları fiziksel ve fiziko-kimyasal özellikleri ile boyanın performans ve kalitesine önemli katkılar sağlamaktadırlar.

2.5.1.3. Çözücüler

Çözücüler, uygulamadan önce boyayı akıcı hale getirmek için kullanılan saf veya bir sıvıyla karışık halde bulunan kimyasallardır. Çözücüleri veya diğer maddeleri kimyasal olarak değiştirmeden çözen, dağıtabilen (askıda tutabilen) veya ekstrakte edebilen maddelerdir. Malzemelerin işlenmesini, uygulanmasını, temizlenmesini veya ayrılmasını sağlarlar. Benzer benzeri çözer ilkesi doğrultusunda, boya formülasyonlarında da, çözünen madde ile çözücünün benzer kimyasal özelliklere sahip olması gerekmektedir [Talbert, 2008].

Genellikle, çoğunlukla, pek çok boya sisteminde çözücü olarak çeşitli organik hidrokarbonlar tercih edilse de günümüzde, su bazlı boyalar da önem kazanmıştır. Hâlihazırda, solvent ve su bazlı boyaların oranları %60-%40 civarında değişmektedir. Su, inorganik (karbon içermeyen) olarak tanımlanan bir çözücüdür. Su bazlı sistemlerde; bazı bileşenler için, gerçek bir çözücü olarak hareket etmesine rağmen, su, ana film oluşturucu için uygun ya da iyi bir çözücü olmayabilir. Örneğin, dekoratif emülsiyon boyalarında bu durum söz konusudur. Bu gibi durumlarda sıklıkla, bileşimin adlandırılmasında, sulu fazın esas alınması yaygındır. Çünkü su, film için bir çözücü olmasa da, ortamda dağıtıcı fazın ana bileşeni olarak bulunmaktadır [Lambourne ve Strivens, 1999].

Çözücüler, bağlayıcıları (reçine komponenti) çözmek ve/veya boya viskozitesini ayarlamak için eklenen uçucu sıvılardır ve uygulama alanında iyi çalışan bir buharlaştırma oranına sahip olmalıdırlar. Boyaların viskozitesi, depolama ve uygulama metotları ile uyumlu olmalıdır. İdeal bir çözücü, toksik olmamalı, düşük maliyetli olmalı ve kabul edilebilir bir kokuya sahip olmalıdır [Talbert, 2008].

Ayrıca çözücüler, boyayı oluşturan değişik organik bileşenlerin birbiri içinde çözünmelerini, boya filminin yüzeyinin düzgünleşmesini, kuruma zamanını ve yüzeye yapışma kuvvetini etkilemektedir [Gündüz, 2005]. Genelde, belirli bir reçine için çözücü seçerken, çözünürlük parametresi, maliyet, boya viskozitesi ve kurutma gibi kriterler göz önünde bulundurulmalıdır. Birincil çözücü ile seyreltici karışımı, reçine çözünürlük aralığının %80'inde bir ortalamayla karışım oluşturmalıdır.

Çözücünün buharlaşma hızı oldukça önemlidir ve boyanın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde etkileri söz konusudur. Yavaş buharlaşan çözücüler; uzun kuruma sürelerine, kesikli yüzey kaplama işlemlerine veya yaş filmin akma-sarkma yapmasına dolayısıyla boya uygulanan yüzeyin bazı kısımlarının ince, bazı kısımlarının kalın olmasına sebep olabilmektedir. Yüksek buharlaşma oranları da; yeterli zaman olmadan çözücünün uçmasına, dolayısıyla, akış ve film bütünlüğünde sorunlara neden olabilmektedir. Yaygın olarak sanayide kullanılan bazı çözücülerin özellikleri Tablo 2.12'de gösterilmiştir [Gündüz, 2005; Talbert, 2008].

Tablo 2.12: Sanayide kullanılan bazı çözücüler ve özellikleri.

Çözücü	Özgül ağırlık	Kaynama noktası (°C)	Buharlaşma oranı*	Alevlenme noktası
Aseton	0.79	56	944	-18
Bütil asetat	0.88	125	100	23
Bütil alkol	0.88	118	36	35
Etil asetat	0.90	77	480	-4.4
Etil alkol	0.79	79	253	12
Etilen glikol monoetileter	0.93	135	24	49
Metil etil keton	0.81	80	572	-7
Metil izobütil keton	0.83	116	164	13
Toluen	0.87	150-200	-18	4.4
Ksilen	0.87	138-144	73	17-25

*Buharlaşma oranı değerleri bütil asetata dayalıdır; bu değerler, saf çözücüler içindir ve çözünmüş katı veya seyrelticiler mevcut olduğunda daha düşük olacaktır.

Boya bileşimlerindeki çözücüler, birkaç çözücünün uygun oranlarda karıştırılmaları ile de kullanılabilir. Örneğin alkid reçinelerinde, hafif nafta veya mineral çözücüler, n-bütanol, glikol veya esterle belirli oranlarda karıştırılarak kullanılabilmektedir. Çözücüler çeşitli boyalarda kullanılmadan önce kokusu, çözünürlüğü, buharlaşma hızı, korozyon, alevlenme noktası, toksitite gibi özelliklerine bakılarak karar verilmelidir [Gündüz, 2005].

2.5.1.4. Katkı Maddeleri

Katkı maddeleri, özel etkiler sağlamak için genellikle küçük miktarlarda (%1 oranında) boyaya eklenen kimyasallardır. Tipik boya katkı maddeleri, yaş veya kuru boyanın özellikleri üzerine etkilerine göre sınıflandırılabilmektedir [Talbert, 2008].

Katkı maddeleri; boyada çökme, topaklanma, kaymak oluşumu gibi istenmeyen bazı özelliklerin oluşumunu engellerken, aynı zamanda boyaya istenilen bir takım özellikleri de kazandırmaktadır. Örneğin; yayılmayı arttırıcılar, film oluşturucular ve kurutucular ile, uygulama esnasında daha düzgün film oluşturulması sağlanmaktadır. Bu tür katkı maddeleri boyanın kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir [Bal, 2015].

Katkı maddeleri ile boyaların özellikleri değiştirilebilmektedir. Viskozite, köpürme, kabuklanma, pigment dispersiyonu, stabilite, esneklik/sertlik, parlaklık, UV direnci, ateşe dayanıklılık, bakteri direnci ve daha birçok özellik katkı maddeleri ile ayarlanabilmektedir. En çok kullanılan katkı maddeleri; kurutucular, ıslatıcı ve dispersiyon katkıları, köpük

kesiciler, reoloji düzenleyici katkılar, kıvamlaştırıcılar, biyositler, katalizör ve inhibitörler, mor ötesi (UV) stabilizörleri ve matlaştırıcılardır [Bal, 2015].

Kurutucular; çeşitli organik asitlerin (oktoik ve naftanik asit vb.) ve metallerin (kobalt, kurşun, mangan, kalsiyum, çinko vb.) reaksiyonu sonucu oluşan tuzlardır (kobalt naftenat, kurşun okteat vb.). Kurutucular; bağlayıcıdaki okside olabilen çift bağları uyararak oksijen alıp açılmalarını sağlamakta ve polimerizasyonu dolayısıyla kurumayı hızlandırmaktadırlar [Gündüz, 2005].

Islatıcılar; boyaların raf ömrü, pigment bağlama gücü ve parlaklığı üzerinde direkt olarak etkilidir. Islatıcılar; yüzey gerilimini düşürerek, pigmentlerin bağlayıcı içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamakta ve dispersiyon kalitesini yükseltmektedir. Ayrıca, depolanma sırasında pigmentlerin birbirleri ile birleşmelerini de engelleyerek kararlılığı sağlamaktadırlar. Islatıcıların boyada kullanım oranı % 0.5 ile % 2 arasında değişmektedir [Bekircan, 2007; Bal, 2015; Elgin ve Saraç, 2016]. Sonuç olarak, dipersiyon katkıları; üretim esnasında boyadaki katkı maddelerinin süreçle uyumluluğunu ve üretimden sonra da kararlı bir şekilde kalmasını sağlamaktadır.

Yüzey katkıları olarak da; kabuklaşmayı önleyiciler kullanılmaktadır. Bu katkılar, boya içindeki metal kurutucularla kompleks oluşturarak, onları geçici olarak bloke etmekte ve yaş boyanın oksidasyonunu yavaşlatmaktadırlar. Uçucu olmalarından dolayı ise uygulandıktan sonra yüzeyden kolay bir şekilde ayrılmaktadırlar. Genellikle oksimler ve fenol türevleri bu amaçla kullanılmaktadır [Ünlü, 2017].

Köpük kesiciler; boyanın içeriğinde bulunan ıslatıcı, emülsifiyan ve diğer yüzey gerilimi düşürücü katkılar karıştırılma sırasında köpüklenmeye sebep olabilmektedir. Köpüklenme, boyanın estetik görünümünde ve koruyucu özelliğinde negatif etkilere neden olduğundan, köpük oluşumunu engelleyici, bazı silikon yağları veya yağlarla reaksiyona tabi tutulmuş yüzey aktif maddelerden elde edilen çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır [Bal, 2015].

Kıvamlaştırıcılar; boyanın önemli bir bileşeni olup, genel olarak selülozik eterler ve özellikle hidroksi etil selüloz (HEC) bu amaçla en çok kullanılan kimyasal maddelerdir [Elgin ve Saraç, 2016].

Tampon ve nötralizasyon ajanları; dispersiyon, emülsiyon ajanı ve kıvamlaştırıcılar (poliüretan (PUR) esaslı kıvamlaştırıcılar hariç) üzerinde de etkilidirler. Nötralizasyon ajanı olarak aminler, kostik ve potasyum hidroksit kullanılmaktadır [Elgin ve Saraç, 2016].

Reoloji düzenleyici katkılar (kalınlaştırıcılar); pigment ve dolgu maddelerinin dibe çökmesini engellemekte ve boyanının homojen olmasına katkı sağlayarak, daha kolay uygulanmasını sağlamaktadırlar.

Biyositler; boyalarda bakteri oluşumunu engellemek için kullanılan maddelerdir.

UV stabilizörleri; boyanın güneş ışınlarından etkilenmemesi için ve yüzeyde oluşabilecek sararmaları engellemek için kullanılan maddelerdir.

Matlaştırıcı katkılar; yüzeyleri özel işlem görmüş, çok küçük taneli silika pigmentlerdir. Boya yüzeyini mikroskobik ölçülerde kabalaştırarak filme matlık kazandırmaktadırlar [Bal, 2015].

2.5.2. Boya Üretimi

Bir boya sisteminde, çözünme gerçekleşmeksizin bir dispersiyon meydana gelmekte ve bu dispersiyon stabil halde kalmaktadır. Belirli tane büyüklüğünde olan katı partikül, sıvı faz içerisinde homojen bir şekilde dağılmış halde yani dispersiyon halinde bulunmaktadır. Bağlayıcı da, disperse edilmiş pigment partikülünü sararak kolloidal yapıyı oluşturmaktadır. Boya üretimi aşağıda gösterildiği gibi beş ana kısımdan oluşmaktadır;

1. İlk karıştırma (pasta hazırlama)

2. Pre-Dispersiyon (ön dispersiyon)

3. Öğütme (ıslak ezilme/son dispersiyon, pasta ezme)

4. Son karıştırma (renk ve viskozite ayarı)

5. Bitirme işlemleri (filtrasyon, kalite kontrol ve dolum)

İlk karıştırma (Boya pastasının hazırlanması); daha sonraki aşamalarda yer alan "dispersiyon" ve "ıslak öğütme/ezme" aşamaları için, pigmentin uygun kıvamda bir pasta haline getirilmesi amacıyla, yeteri kadar bağlayıcıyla karıştırılması işlemidir. Bu aşamada elde edilen, pigment ve bağlayıcıdan oluşan karışıma pasta adı verilmektedir.

Pre-Dispersiyon; pigment partiküllerinin bağlayıcı içerisinde homojen olarak tamamen dağıtılması ile dispersiyonun sağlandığı aşamadır. Genellikle yüksek devirli disperse ediciler (dissolver, disperser) kullanılır ve böylece boya pastasının, standardına uygun belirli bir incelikte dispersiyonu elde edilir. Başlangıçta pigmentin yaklaşık 20-50 μ olan tane büyüklüğü, bu aşamada 5-10 μ'luk bir boyuta ulaşmaktadır.

Öğütme; Öğütme işleminin amacı, pigmentleri reçine ve çözücüden oluşan taşıyıcı madde içerisinde dağıtmaktır. Pigmentin boya içinde dibe çökmeden durabilmesi için, pigment tanelerinin mikron mertebesinde olması gerekmektedir. Pigment yoğunluğunun, reçinenin birkaç katı olması sebebiyle, pigment taneciklerini boya içinde askıda tutabilmek oldukça zor bir işlemdir. Bunu sağlamak için yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır.

Öğütme işlemi; *ıslatma, ezme ve dağıtma* olmak üzere üç farklı işlemi içerir ve bu işlemler birbirleri ile karışarak ilerlemektedir. *Islatma,* pigment yüzeyindeki hava ve su gibi moleküllerin yüzeyden uzaklaştırılması ve pigment yüzeyine reçine moleküllerinin değmesinin sağlanmasıdır. *Ezme,* pigment tanelerinin/topakcıklarının parçalanarak daha küçük tanelere ayrılmasıdır. *Dağıtma* ise, parçalanmış pigment taneciklerinin taşıyıcı madde içinde çöktürmeden düzgün bir şekilde dağıtılmasıdır.

Son karıştırma (Renk ve viskozite ayarı); dispersiyonu tamamlanan pastanın, varsa son ilavelerinin katılarak boya formülünün tamamlanması ve renk komponentleri kullanılarak istenen renge ulaşılması aşamasıdır. Bir başka deyişle, ezme makinesinden alınan ezilmiş pastanın, diğer maddelerle karıştırılarak renk ve viskozitesinin ayarlanmasıdır. Pigmentlerin ve dolguların kararlı dispersiyonları olan pigment pastalarına uygun eklemelerin yapılabildiği boyaların elde edilmesi sürecidir.

Bitirme işlemleri (Filtrasyon, kalite kontrol ve dolum); Boyanın süzülmesi, kutulara doldurulması ve ambalajlanması aşamalarını içermektedir. Üretimi tamamlanmış olan boya, boşaltım esnasında viskozitesine göre uygun filtreden geçirilir ve boyanın içerisinde yer alan istenmeyen tanecikler/safsızlıklar, uygun mikron boyutundaki filtrelerden süzme yapılarak uzaklaştırılmaktadır. Son olarak da fiziksel özelliklerin ve performans gereksinimlerinin belirlenmesi için testler yapılarak, boyanın yaş ve kuru boya özellikleri belirlenmekte ve standartlar ile uygunlukları karşılaştırılmaktadır [Acar, 2017].

2.5.3. Boya ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde, atık PET ara ürünü içeren veya içermeyen üretan modifiye alkid reçinelerden yola çıkılarak yapılan boya üretimi ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte, atık PET esaslı alkid reçine, atık PET esaslı akrilik modifiye alkid reçine ve atık PET esaslı epoksi reçinelerin, su ve solvent bazlı boya sistemlerinde bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı az sayıda çalışma (4 adet) mevcut olup bu çalışmalar da İÜC, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda gerçekleştirilmiştir.

Anabilim dalımızda gerçekleştirilmiş olan az sayıdaki mevcut çalışmaların kısa özetleri aşağıda yer almaktadır.

Akgün tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada, kullanılmış şişelerin parçalanıp öğütülmesi ile elde edilen atık PET parçalarının, 1,3-propandiol (1,3 PDO) ile atmosferik basınç altında PET/glikol mol oranı 1/3 olacak şekilde glikolizi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ham ve saflaştırılmış atık PET ürünleri, su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin sentezinde kullanılmıştır. Elde edilen modifiye alkid reçineler de, bağlayıcı komponenti olarak su bazlı boya üretiminde kullanılmıştır. Atık PET esaslı alkid reçinelerin sentezinde, depolimerizasyon ürünleri (SÇ+, SÇ-, ham depolimerizasyon ürünü) diol komponenti yerine kullanılmış ve karşılaştırma yapabilmek için atık PET içermeyen referans alkid reçine de sentezlenmiştir. Hazırlanan tüm su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri test edilmiş ve termal davranışları termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Hazırlanan su bazlı boyaların, yaş boya ve kuru boya testleri yapılmış, atık PET ara ürünlerinin su ile seyreltilebilir alkid reçinelerinde ve su bazlı boya sistemlerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, atık PET'in 1,3 PDO ile yapılan glikoliz reaksiyonlarında elde edilen tüm ürünlerin, su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine ve su bazlı boya sistemlerinin üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir [Akgün, 2016; Acar ve diğ., 2017].

Büyükyonga tarafından 2016 yılında tarafından yapılan bir çalışmada, kullanılmış şişelerin parçalanıp öğütülmesi ile elde edilen atık PET parçalarının, dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve dipropilen glikol (DPG) olmak üzere üç farklı glikol ile glikolizi gerçekleştirilmiştir. PET/glikol mol oranları 1/3 olacak şekilde, çinko asetat katalizörlüğünde,

220-250^{o}C'de gerçekleşen reaksiyonlar sonunda elde edilen glikoliz ara ürünleri, su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçinelerinin üretiminde kullanılmıştır. Elde edilen modifiye alkid reçineler de bağlayıcı komponenti olarak su bazlı boya üretiminde kullanılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için, atık PET içermeyen referans alkid reçineler üç farklı glikol ile sentezlenmiştir. Hazırlanan tüm su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine filmlerinin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri test edilmiş ve hazırlanan su bazlı boyaların, yaş boya ve kuru boya testleri yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, atık PET'in, DEG, TEG, DPG ve bu glikollerin karışımları ile yapılan tüm glikoliz ürünlerinin, su ile seyreltilebilir akrilik modifiye alkid reçine ve su bazlı boya sistemlerinin üretimi için uygun olduğu görülmüştür [Büyükyonga, 2016; Acar ve diğ., 2017].

Bal ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada; öncelikle, kullanılmış şişelerin parçalanıp öğütülmesi ile elde edilen atık PET parçalarının, PET/EG mol oranı 1/6 olacak şekilde 180-190^{o}C'de glikolizini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra, reaksiyon ürünleri, saflaştırılarak SÇ+ ve SÇ- ara ürünleri elde edilmiş ve karakterizasyonları için, uç grup analizleri (asit indisi, hidroksil indisi) volumetrik olarak yapılmıştır. Takiben, atık PET esaslı epoksi reçinesi sentezi için, atık PET'in SÇ+ ürünü, bisfenol-A ve epiklorhidrin (ECH) ile reaksiyona tabi tutulmuş ve elde edilen atık PET esaslı epoksi reçine (Ep-PET), farklı miktarlarda ticari epoksi reçine (Ep-Tic) ile karıştırılarak boya formülasyonlarında kullanılmıştır. Hazırlanan Ep-PET-50 boyası, ağırlıkça %50 Ep-PET - %50 Ep-Tic ve Ep-PET-70 boyası da ağırlıkça %70 Ep-PET - %30 Ep-Tic içermektedir. Atık PET içermeyen referans boyanın ve atık PET esaslı boyaların yüzey örtü test yöntemleri ile tüm yaş ve kuru boya özellikleri belirlenmiştir. Boya formülasyonundaki atıkPET esaslı epoksi reçinesi oranının arttırılmasının, hazırlanan boyaların yaş boya ve kimyasal ve fiziksel kuru boya film özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmadığı görülmüştür [Bal ve diğ., 2017].

Ünlü tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada, önclikle tek kullanımlık PET su şişelerinin öğütülmesiyle elde edilen atık PET kırpıntılarının, atmosferik basınçta ve glikol fazlasında EG kullanılarak glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Takiben, saflaştırılarak elde edilen SÇ+ fraksiyonu, alkid reçine formülasyonunda diol komponenti yerine kullanılarak, atık PET esaslı alkid reçine ve karşılaştırma yapabilmek amacı ile atık PET içermeyen referans alkid reçine sentezlenmiştir. Sentezlenen reçineler sentetik boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanılarak iki adet boya hazırlanmıştır.

Her iki boyanın da yaş boya ve fiziksel ve kimyasal kuru boya film özellikleri belirlenerek atık PET kullanımının boya üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür [Ünlü, 2017].

Literatür özetinin genel değerlendirilmesi:

Litratürde yer alan ve yukarıda özeti sunulan boya üretimi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, atık PET içeren veya içermeyen üretan modifiye alkid reçine esaslı boya formülasyonları ile ilgili herhangi bir çalışma olmadığı görülmektedir. Yukarıda özeti sunulan ve Anabilim Dalımız bünyesinde daha önce yapılan atık PET ara ürünü içeren reçinelerin bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı boya üretimi ile ilgili çalışmalar ise, tez çalışmasından tamamen farklıdır. Mevcut çalışmalarda, atık PET esaslı "sentetik alkid reçine", "su bazlı akrilik modifiye alkid reçine" ve "epoksi reçine" sentezlenerek boya formülasyonlarında kullanılmıştır. Tez çalışmasında ise, "atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine" içeren boya formülasyonları hazırlanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Atık PET'in depolimerizasyonu için yapılan glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, tek kullanımlık post-consumer su şişelerinden elde edilen, elek aralığı 8-10 mesh ve viskozite ortalama molekül ağırlığı (Mv) 37.000 olan atık PET kırpıntıları kullanılmıştır. Ayrıca, glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, glikol olarak *Merck* ürünü dipropilen glikol (DPG) ve katalizör olarak *Merck* ürünü çinko asetat (ZnAc) kullanılmıştır.

Alkid reçinelerinin sentezinde kullanılan, ağaç yağı asidi (tall oil fatty acid, TOFA) (iyot indisi 155, asit indisi değeri 195 mg KOH/g) *Arizona Chemical* ve *GENÇ Boya* firmalarından temin edilmiştir. Granül halinde olan trimetilol propan (TMP) ve ftalik anhidrit (FA) sırasıyla, *Perstorp* ve *Sigma-Aldrich* firmalarından sağlanmıştır. Alkidlerin seyreltilmesi işleminde kullanılan çözücüler; metil etil keton (MEK) ve white spirit (WS) *Merck* ürünüdür.

Asit indisi ve hidroksil indisi tayinlerinde kullanılan; piridin, asetik anhidrit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve fenolftalein *Merck* ürünü olup, "pure" ve/veya "extra pure" saflığındadır. İzosiyanat tayininde kullanılan; bromfenol mavisi, dibütil amin, izopropil alkol, hidroklorik asit, toluen, toluen 2,4 diizosiyanat (TDI) *Sigma-Aldrich* firmasından temin edilmiştir. Kuru toluen hazırlamak için kullanılan 0.5 nm boyutunda moleküler elek ise *Merck* ürünüdür.

Boya formülasyonlarında kullanılan ve solvent bazlı boya sistemleri için uygun DISPERBYK-108 kodlu dispersiyon ve ıslatma ajanı *BYK* ürünüdür. Dolgu maddesi olarak kullanılan benton, *Boysan Boya* firmasından temin edilmiştir. Titanyum dioksit (TiO_2) *Balmumcu Kimya* ürünü, bütil glikol ve soya lestini ise *Sigma Aldrich* ürünüdür. Turuncu ve sarı renkli "Eisenoxydgelb 920" ve "Eisenoxydrot 130F" kodlu pigmentler *Bayer* ürünüdür.

Alkid reçine ve boyalarda kurutucu olarak kullanılan, %6'lık zirkonyum naftenat ve %6'lık kobalt naftenat *Akpa Kimya* firmasından temin edilmiştir.

Reaksiyonlarda ve testlerde çözücü olarak kullanılan; aseton, etanol, metanol, toluen, ksilen ve etil asetat *Merck* ürünüdür. Denemelerde ve analizlerde, su olarak destile su kullanılmıştır.

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER, ANALİZLER, TEST YÖNTEMLERİ VE CİHAZLAR

Bu tez çalışması kapsamında, aşağıda başlıklar halinde özetlenen 10 grup çalışma yapılmıştır.

1. Atık PET'in glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonu
2. Atık PET depolimerizasyon "*ham ürünlerinin*" fraksiyonlara ayrılması ve depolimerizasyon "*ara ürünlerinin*" elde edilmesi
3. Atık PET depolimerizasyon "*ara ürünlerinin*" karakterizasyonu
4. Atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine"* ve atık PET ara ürünü içeren "*atık PET esaslı alkid reçine*" sentezi
5. Referans alkid reçine-TDI modifikasyonu ile "*referans üretan modifiye alkid reçine"* sentezi ve optimum NCO/OH oranının belirlenmesi
6. Atık PET esaslı alkid reçine-TDI modifikasyonu ile "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine"* sentezi
7. *Referans* ve *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine* filmlerinin hazırlanması
8. *Referans* ve *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine* filmlerinin yüzey örtü testlerinin ve termal analizlerinin yapılması
9. *Referans* ve *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine* içeren boya formülasyonlarının hazırlanması
10. Hazırlanan boyaların yaş ve kuru boya testlerinin yapılması

Bu çalışmalara ait deneysel yöntemler, analizler, test yöntemleri ve kullanılan cihazlar aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

3.2.1. Atık PET'in Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Reaksiyonları ile Depolimerizasyonu

Atık PET'in depolimerizasyonu için gerçekleştirilen glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, atık su şişelerinden elde edilmiş ve öğütülmüş elek aralığı 4 - 8 Mesh ve viskozite molekül ağırlığı (Mv) 37.000 olan atık PET kırpıntıları kullanılmıştır. Reaksiyonlar, dipropilen glikol (DPG) kullanılarak, farklı su oranlarında, yüksek sıcaklık ve basınçta, ksilen ortamında ve çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir.

Depolimerizasyon reaksiyonlarında, Şekil 3.1'de görülen "*Berghof marka BR-1000 model*" yüksek basınç reaktörü (otoklav) kullanılmıştır.

Yüksek basınç reaktörü (otoklav), paslanmaz çelikten (316 TI) yapılmış olup, maksimum 200 bar/2.900 psi basınç ve maksimum 300ºC sıcaklığa dayanıklı, 1700 mL kapasiteli silindirik bir gövde ve başlık kısmından oluşmaktadır. Otoklavın başlık bölümünde bulunan bir karıştırıcı ile sürekli ve sabit hızda karıştırma sağlanabilmektedir. Otoklavın başlık bölümü ayrıca, sıcaklık kontrolü için thermocouple, basınç kontrolü için manometre ve emniyet supabı içermektedir. Otoklavın ısıtılması dikey elektrikli bir fırında gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.1: Yüksek basınç reaktörü (otoklav).

Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonları, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 180ºC, 200ºC, 220ºC ve 240ºC olmak üzere dört farklı reaksiyon sıcaklığında ve farklı su miktarlarında gerçekleştirilmiştir. Her bir sıcaklık için; su miktarı 0, 1, 3 ve 5 mol olacak şekilde çalışılmıştır.

Atık PET'in, glikoliz ve eş zamanlı hidroliz glikoliz denemelerinde; hesaplanan miktarlarda, atık PET, DPG, destile su, ksilen (250 mL) ve katalizör olarak ZnAc (PET'e göre ağırlıkça %1) yüksek basınç reaktörüne yüklenmiş, takiben sürekli karıştırma (350 rpm) sağlanarak istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, her 10 dakikada bir sıcaklık ve basınç değerleri kontrol edilmiştir. Depolimerizasyon sonunda ısıtıcı kapatılarak, sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra, oda sıcaklığında reaktör açılarak ham depolimerizasyon ürünü alınmıştır.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen, atık PET'in depolimerizasyon reaksiyon şartları, besleme kompozisyonları ve depolimerizasyon ham ürünlerinin sembolleri Tablo 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyon şartları, besleme kompozisyonları ve depolimerizasyon ham ürünlerinin sembolleri.

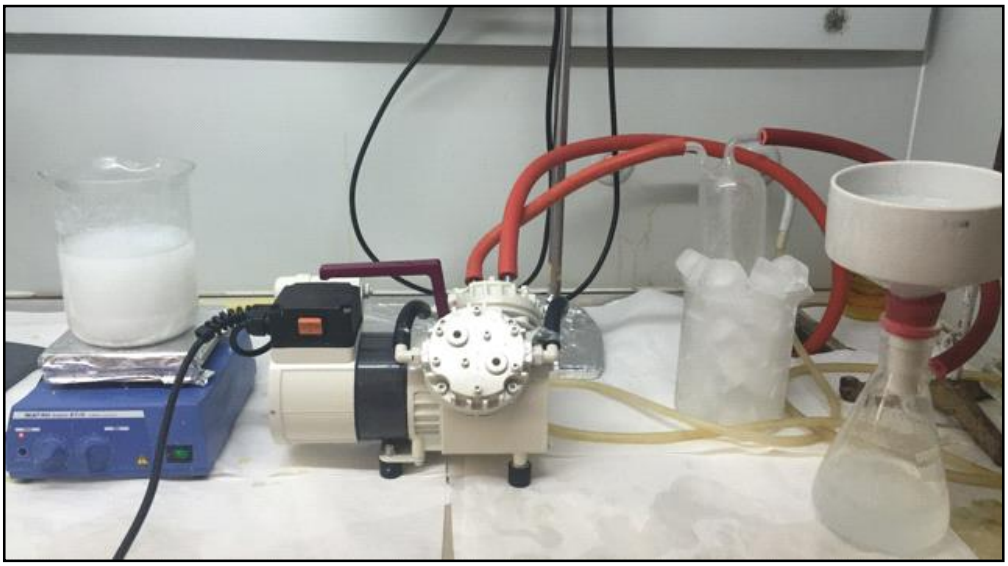
Deneme No		Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	Depolimerizasyon ham ürünü
1	1. grup	180	1 / 1	0 mol	DP-180-0
2		180	1 / 1	1 mol	DP-180-1
3		180	1 / 1	3 mol	DP-180-3
4		180	1 / 1	5 mol	DP-180-5
5	2. grup	200	1 / 1	0 mol	DP-200-0
6		200	1 / 1	1 mol	DP-200-1
7		200	1 / 1	3 mol	DP-200-3
8		200	1 / 1	5 mol	DP-200-5
9	3. grup	220	1 / 1	0 mol	DP-220-0
10		220	1 / 1	1 mol	DP-220-1
11		220	1 / 1	3 mol	DP-220-3
12		220	1 / 1	5 mol	DP-220-5
13	4. grup	240	1 / 1	0 mol	DP-240-0
14		240	1 / 1	1 mol	DP-240-1
15		240	1 / 1	3 mol	DP-240-3
16		240	1 / 1	5 mol	DP-240-5

Atık PET'in, glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları (depolimerizasyonu) ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur.

3.2.2. Atık PET Depolimerizasyon Ham Ürünlerinin Fraksiyonlara Ayrılması ve Depolimerizasyon Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi

Depolimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ham depolimerizasyon ürünleri, sıcak su ile yıkama yapmak suretiyle ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlara ayrılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen fraksiyonlar (ara ürünler), bir nuçe erleni ve vakum pompası kullanılarak sıcak süzme ile birbirinden ayrılmıştır.

Yaklaşık 4 L 100^{o}C sıcaklıkta su ile yapılan sıcak ekstraksiyon aşamasında, sıcak suda çözünmeyen ve süzgeç kâğıdının üzerinde kalan katı kısım "*sıcak suda çözünmeyen ara ürün SÇ(-)*" olarak ayrılmıştır. Süzüntüde kalan çözünmüş kısım ise, erlenlere alınarak buzdolabında +4^{o}C'de 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda dolaptan çıkarılan erlenlerde oluşan kristaller bir nuçe erleni ve vakum pompası vasıtasıyla soğuk süzme ile ayrılarak "*sıcak suda çözünen ancak 4^{o}C'ye soğutmakla kristallenen ara ürün SÇ(+)*" elde edilmiştir. Elde edilen tüm ara ürünler, vakum etüvünde en az bir hafta kalacak şekilde 40^{o}C'de kurutulmuştur. Şekil 3.2'de sıcak su ekstraksiyonu ile SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin birbirinden ayrılması görülmektedir.



Şekil 3.2: Sıcak su ekstraksiyonu ile SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin ayrılması.

3.2.3. Atık PET Depolimerizasyon Ara Ürünlerinin Karakterizasyonu

Atık PET'in ham depolimerizasyon ürünlerinin sıcak su ekstraksiyonu ile elde edilen SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünleri kurutulup öğütüldükten sonra bu ürünlerin yapısal ve ısıl karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) fonksiyonel uç gruplarına sahip ara ürünlerin fonksiyonel grup içerikleri, *asit indisi (AI)* ve *hidroksil indisi (HI)* tayini ile ASTM standartlarına göre volumetrik olarak belirlenmiştir. Takiben, tüm SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin ısıl karakterizasyonları için Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemi kullanılarak ara ürünlerin ısıl davranışları ve erime sıcaklıkları belirlenmiştir.

Ayrıca, kurutulmuş ve öğütülmüş SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin tartımları alınarak, ara ürünlerinin "ağırlıkça % dağılımı" belirlenmiştir. AI ve HI değerleri kullanılarak, ara ürünlerin" teorik molekül ağırlığı değerleri (Mn)" de belirlenmiştir.

Asit indisi ve hidroksil indisi tayin yöntemleri, teorik molekül ağırlığı hesaplama yöntemi ve DSC cihazı ile ilgili bilgiler aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.2.3.1. Asit İndisi (AI) Tayini

Ara ürünlerin -COOH grup içerikleri; asit indisi tayini yöntemi ile ASTM D-1639 standardına göre volumetrik olarak yapılmıştır.

İlgili ASTM standardına göre, ara ürünler, yaklaşık 0.25 g alınarak 20 mL piridinde çözülmüştür. Bu çözelti, fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N metanollü potasyum hidroksit (KOH) ile titre edilmiştir.

Titrasyon sonunda, KOH sarfiyatına bağlı olarak ara ürünlerinin asit indisi (AI) değerleri mg KOH/g cinsinden aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

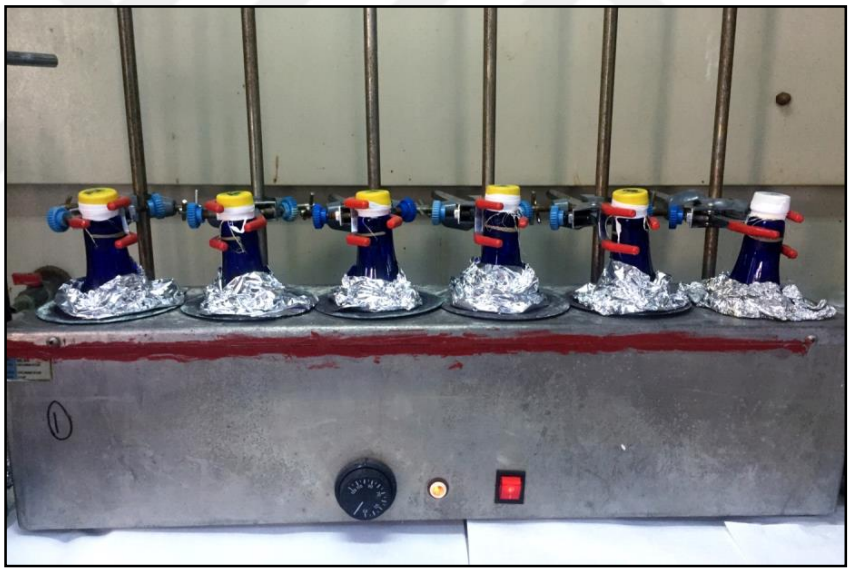
$$AI\ (mg\ KOH/g) = \frac{56.1\ x\ S\ x\ N\ x\ F}{T}$$

S: Çözelti (KOH) sarfiyatı (mL); N: Çözelti (KOH) normalitesi; F: Çözelti (KOH) faktörü; T: Örnek miktarı (g)

3.2.3.2. Hidroksil İndisi (HI) Tayini

Ara ürünlerin -OH grup içerikleri; hidroksil indisi tayini yöntemi ile ASTM E-222 standardına göre, geri (back) titrasyon yöntemi ile volumetrik olarak yapılmıştır.

İlgili ASTM standardına göre; kapaklı cam şişeler içerisine yaklaşık 0.25 g tartılmış olan ara ürünlerin üzerine, 18 mL asetik anhidrit ve 142 mL piridinin karıştırılması ile taze olarak hazırlanmış olan *asetillendirme reaktifinden* 25 mL eklenmiştir. Şişelerin kapakları kapatılarak, kaynama sıcaklığında bulunan su banyosunda 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda su banyosundan alınan şişeler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, şişeler şilifli kapaklı erlenlere boşaltılmış ve fenolftalein indikatörlüğünde 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile titre edilmiştir. Ara ürün içermeyen *şahit deneme* (blank) için de aynı işlemler yapılmıştır. Tüm ürünler için çift örnek çalışılmıştır. Hidroksil indisi tayini için kullanılan sistem Şekil 3.3'de sunulmuştur.



Şekil 3.3: Hidroksil indisi tayini için kullanılan sistem.

Yapılan titrasyonlar sonucunda elde edilen NaOH sarfiyatına bağlı olarak örneklerin hidroksil indisi (HI) değerleri mg KOH/g cinsinden aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$HI\ (mg\ KOH/g) = \frac{56.1\ x\ (S_Ş - S_ö)\ x\ N\ x\ F}{T}$$

$S_Ş$: Şahit için çözelti (NaOH) sarfiyatı (mL); $S_ö$: Örnek için çözelti (NaOH) sarfiyatı (mL); N: Çözelti (NaOH) normalitesi; F: Çözelti (NaOH) faktörü; T: Örnek miktarı (g)

3.2.3.3. Teorik Molekül Ağırlığının Hesaplanması

Tüm ara ürünlere ait asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) değerleri kullanılarak, ara ürünlerin teorik molekül ağırlıkları (M_n) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$Teorik\ molekül\ ağırlığı\ (M_n) = \frac{56100}{(AI + HI)/2}$$

3.2.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Depolimerizasyon ara ürünlerinin ısıl özelliklerini (ısıl davranışlarını ve erime sıcaklıklarını) belirlemek amacıyla DSC analizleri yapılmıştır.

DSC analizlerinde, Şekil 3.4'de görülen "*SETARAM marka DSC 131 model*" Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır. Analizlerde, yaklaşık 20 mg örnek alınarak, 0-400°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk. ısıtma hızıyla ve azot ortamında çalışılmıştır.



Şekil 3.4: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı (DSC).

Atık PET ara ürünlerinin, AI ve HI değerleri, ağırlıkça % dağılımı, teorik molekül ağırlığı değerleri ve DSC analiz sonuçları ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur.

3.2.4. Atık PET Ara Ürünü İçermeyen "Referans Alkid Reçine" ve Atık PET Ara Ürünü İçeren "Atık PET Esaslı Alkid Reçine" Sentezi

Bu aşamada, 1 adet atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine"* ve 7 adet atık PET ara ürünü içeren, "*atık PET esaslı alkid reçine"* olmak üzere toplam 8 adet farklı alkid reçine sentezlenmiştir.

Dört komponentli ve yaklaşık %50 yağ içerikli alkid reçine formülasyonlarının hazırlanmasında, "*K alkid sabiti sistemi*" kullanılmıştır. K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır.

Referans alkid reçine; ağaç yağı asidi (TOFA), ftalik anhidrit (FA), trimetilpropan (TMP) ve dipropilenglikol (DPG) kullanılarak sentezlenmiştir. Atık PET esaslı alkid reçinelerde ise; TOFA ve TMP yanı sıra, atık PET depolimerizasyon ara ürünleri diol veya diasit komponenti yerine belli oranlarda kullanılmıştır.

Sentezlenen tüm alkid reçinelerin sembolleri ve kullanılan komponentler Tablo 3.2.'de sunulmuştur.

Tablo 3.2: Sentezlenen alkid reçinelerin sembolleri ve kullanılan komponentler.

Alkid Reçine	Yağ asidi	Poliol komponenti	Diasit Komponenti	Diol komponenti
REF A	TOFA	TMP	FA	DPG
PET A1	TOFA	TMP	FA	Deneme 8 SÇ(+) ürünü
PET A2	TOFA	TMP	% 90 FA + % 10 Deneme 8 SÇ(-) ürünü	DPG
PET A3	TOFA	TMP	% 85 FA + % 15 Deneme 8 SÇ(-) ürünü	DPG
PET A4	TOFA	TMP	% 70 FA + % 30 Deneme 8 SÇ(-) ürünü	DPG
PET A5	TOFA	TMP	% 95 FA + % 5 Deneme 12 SÇ(-) ürünü	DPG
PET A6	TOFA	TMP	% 90 FA + % 10 Deneme 12 SÇ(-) ürünü	DPG
PET A7	TOFA	TMP	% 85 FA + % 15 Deneme 12 SÇ(-) ürünü	DPG

Alkid reçinelerin hazırlanmasında, ısıtıcı manto içerisine yerleştirilmiş 500 mL'lik beş boyunlu cam reaktör kullanılmıştır. Reaktörün orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarına ise; gaz geçirme borusu, termometre, Dean-Stark parçası ve geri soğutucu bağlanmıştır.

Yağ asidi, poliol, dibazik asit, diol komponentleri ve katalizör (toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i oranında metanolde çözünmüş KOH) ile çözücü olarak ksilen (toplam şarjın ağırlıkça %8'i oranında) reaktöre yüklendikten sonra, ısıtıcı açılmış ve sürekli karıştırma (200-250 rpm) ile reaksiyona başlanmıştır. 160-170^{o}C civarında başlayan su çıkışı ardından sıcaklık yükseltilmiş ve reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresince ısıtıcı manto yardımı ile 200±20°C aralığında sabit tutulmuştur. Alkid reçine sentez sistemi Şekil 3.5'de sunulmuştur.



Şekil 3.5: Alkid reçine sentez sistemi.

Alkid reçine sentez reaksiyonları, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde yapılan *asit indisi (AI) tayini* ile takip edilmiştir. Bu amaçla, kondenzasyon reaksiyonunun başlamasıyla meydana gelen su çıkışı ardından başlamak suretiyle, belirli zaman aralıklarında reaktörden yaklaşık 1'er ml örnekler alınmış ve asit indisi değeri 40±2 mg KOH/g aralığına düşene kadar reaksiyonlara devam edilmiştir. Bu değere ulaşıldıktan sonra, ısıtıcı kapatılarak reaksiyon sonlandırılmış ve sistem oda sıcaklığına soğutulduktan sonra reçineler kaplara alınmıştır.

Tüm alkid reçinelerin sentezi ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur

3.2.5. Referans Alkid Reçine - TDI Modifikasyonu ile "Referans Üretan Modifiye Alkid Reçine" Sentezi ve Optimum NCO/OH Oranının Belirlenmesi

Üretan modifiye alkid reçine sentezi için optimum modifikasyon oranını belirlemek üzere, öncelikle, atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), toluen 2,4 diizosiyanat (TDI) ile farklı NCO/OH mol oranlarında (1/1, 1/2, 1/3) reaksiyona tabi tutularak, 3 adet "*referans üretan modifiye alkid reçine*" sentezlenmiştir.

Sentezlenen referans üretan modifiye alkid reçinelerin sembolleri, komponentleri ve modifkasyon oranları Tablo 3.3'de sunulmuştur.

Tablo 3.3: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin sembolleri, komponentleri ve modifikasyon oranları.

Referans üretan modifiye alkid reçine	Poliol koponenti	İzosiyanat komponenti	NCO/OH mol oranı
REF ÜA 1/1	REF A	TDI	1 / 1
REF ÜA 1/2	REF A	TDI	1 / 2
REF ÜA 1/3	REF A	TDI	1 / 3

Referans alkid reçinenin, farklı oranlarda (NCO/OH mol oranları: 1/1, 1/3, 1/5) TDI ile gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları; ısıtıcı manto içine yerleştirilmiş 500 mL'lik beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Cam reaktör sisteminin orta boynuna mekanik karıştırıcı, diğer boyunlarına ise; gaz geçirme borusu, termometre, geri soğutucu ve damlatma hunisi bağlanmıştır. Hesaplanan miktarda reçine, reaktöre yüklenmiş ve ısıtıcı manto çalıştırılmıştır. Sıcaklık 40^{o}C'ye ulaştığında, hesaplanan miktarda TDI, sürekli karıştırma altında damlatma hunisi yardımıyla sisteme damla damla ilave edilmeye başlanmıştır. TDI ilavesi boyunca reaksiyon sıcaklığı, 40^{o}C±5 civarında sabit tutulmuştur. Reaksiyon başlangıcında 150±10 rpm olan karıştırma hızı, reaksiyon boyunca artan viskozite ile 100±10 rpm değerine kadar düşmüştür. Reaksiyonun ilerleyişi belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerin izosiyanat grup içeriklerinim volumetrik olarak belirlendiği *izosiyanat tayini* ile takip edilmiştir. İzosiyanat tayini, Bölüm 3.2.6.1.'de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Sentezlenen referans üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal ve termal özellikleri FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) ve TGA (Termogravimetik analiz) yöntemleri kullanılarak belirlenmiş, takiben reçinelerden hazırlanmış filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz ve test sonuçlarına göre, en iyi performansı gösteren referans üretan modifiye alkid reçine, dolayısıyla optimum NCO/OH oranı belirlenmiştir.

Referans üretan modifiye alkid reçinelerine ait; izosiyanat tayini, FTIR, TGA analiz sonuçları ve fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur.

3.2.6. Atık PET Esaslı Alkid Reçine - TDI Modifikasyonu ile "Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine" Sentezi

Belirlenen optimum NCO/OH mol oranı (1 / 1) kullanılarak, daha önce sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin TDI ile modifikasyonu ile 7 adet "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine"* sentezlenmiştir.

Sentezlenen atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sembolleri, komponentleri ve modifkasyon oranları Tablo 3.4'de sunulmuştur.

Tablo 3.4: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sembolleri, komponentleri ve modifikasyon oranları.

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine	Poliol koponenti	İzosiyanat komponenti	NCO/OH mol oranı
ÜA1	PET A1	TDI	1 / 1
ÜA2	PET A2	TDI	1 / 1
ÜA3	PET A3	TDI	1 / 1
ÜA4	PET A4	TDI	1 / 1
ÜA5	PET A5	TDI	1 / 1
ÜA6	PET A6	TDI	1 / 1
ÜA7	PET A7	TDI	1 / 1

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin, NCO/OH mol oranı 1/1 olacak şekilde TDI ile yapılan reaksiyonlarında da, referans üretan modifiye alkid reçine sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi kullanılmış ve aynı reaksiyon şartlarında çalışılmıştır.

Sentezlenen atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal ve termal özellikleri FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi), TGA (Termal Gravimetik Analiz) yöntemleri kullanılarak belirlenmiş, takiben reçinelerden hazırlanmış filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir.

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerine ait; izosiyanat tayini, FTIR, TGA analiz sonuçları ve fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur.

İzosiyanat tayin yöntemi, FTIR cihazı, üretan modifiye alkid reçine filmlerinin hazırlanması, yüzey örtü testleri ve TGA cihazı ile ilgili bilgiler aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.2.6.1. İzosiyanat Tayini

Alkid reçine ile TDI arasındaki modifikasyon reaksiyonun ilerleyişini takip etmek amacıyla, izosiyanat (-NCO) gruplarının tayini, ASTM D 2572 standardına göre volumetrik olarak yapılmıştır.

İlgili ASTM standardına göre; belirli zaman aralıklarıyla reaktörden alınan yaklaşık 1'er ml'lik örnekler erlenlere alınarak tartılmış ve üzerlerine 25 mL kuru toluen eklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Takiben, erlenlere 25 mL dibütilamin çözeltisi ilave edilerek 15 dk. bekletilmiştir. Daha sonra, erlenlere 100 mL saf izopropil alkol ilave edilerek, brom fenol mavisi indikatöründen 5-6 damla damlatılmış ve örnekler 0.1 N HCl ile titre edilmiştir. Örnek içermeyen *şahit* için de aynı işlemler yapılmıştır. Yapılan titrasyonlar sonucunda elde edilen HCl sarfiyatına bağlı olarak, örneklerin % NCO içerikleri aşağıda görülen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\%\ NCO = \frac{(Sş - Sö)\ x\ N\ x\ F\ x\ 0.042}{W}\ x\ 100$$

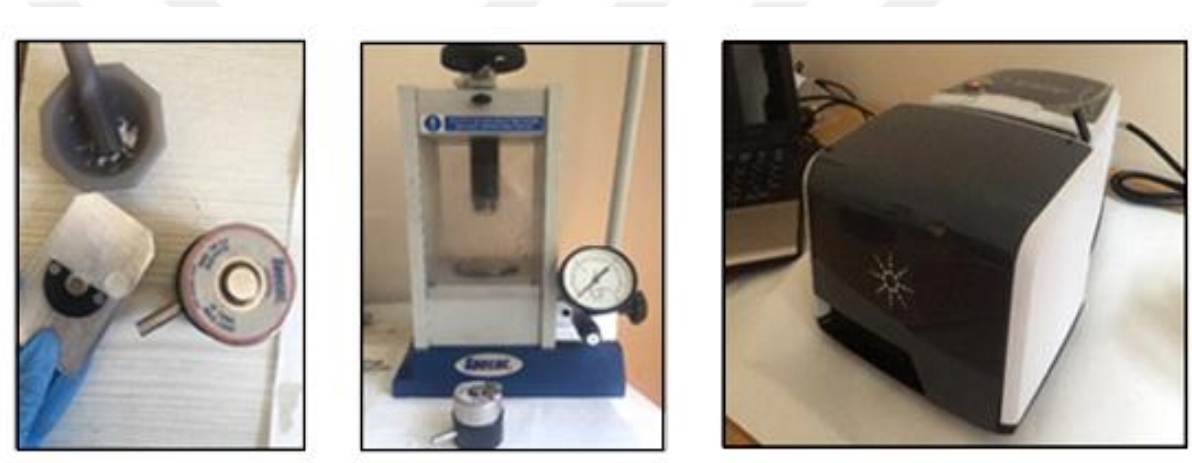
Sş: Şahit için çözelti (HCl) sarfiyatı (mL); $S_ö$: Örnek için çözelti (HCl) sarfiyatı (mL);
N: Çözelti (HCl) normalitesi; F: Çözelti (HCl) faktörü; T: Örnek miktarı (g)

3.2.6.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır.

FTIR analizleri, Şekil 3.6'da görülen, *"Agilent Marka Cary 630 model"* FTIR cihazı ve *"Graseby Specac*" marka manuel hidrolik pres kullanılarak yapılmıştır.

Ölçümler için, örnekler, potasyum bromür (KBr) ile 1/200 oranında karıştırılarak akik havanda öğütülüp seyreltildikten sonra hidrolik pres yardımı ile 1 cm çapında tabletler olarak basılmıştır.



Şekil 3.6: Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) cihazı ve pres.

3.2.7. Referans ve Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine Filmlerinin Hazırlanması

Referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testlerinin gerçekleştirilebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, farklı yüzeylere (cam plaka, metal plaka, teneke plaka, geniş cam tüp), farklı yöntemler ile (aplikatör ile, döküm tekniği ile, daldırma tekniği ile) reçine filmleri hazırlanmıştır.

Reçine filmlerinin hazırlanması için, öncelikle tüm reçineler ksilen ile ağırlıkça %70 reçine (ağ.%65 katı madde) içerecek şekilde seyreltilmiştir. Bu amaçla, sentez reaksiyonları sonrasında, reaktör sisteminde bulunan üretan modifiye alkid reçineler tartılmış ve toplam reçine miktarı üzerinden hesaplanan miktarda ksilen sürekli karıştırma ile yavaş yavaş reaktör

sistemine ilave edilmiştir. Şekil 3.7'de seyreltilmiş üretan modifiye alkid reçine görülmektedir.

Seyreltme işlemi sonrasında, film hazırlamak üzere, seyreltilmiş üretan modifiye alkid reçinelerin üzerine, ağırlıkça %0.1 Co ve %1 Zr içerecek şekilde hesaplanan miktarlarda %6'lık kobalt naftenat ve %6'lık zirkonyum naftenat kurutucularından ilave edilmiştir.



Şekil 3.7: Seyreltilmiş üretan modifiye alkid reçine.

Kurutucu ilave edilen reçineler iyice karıştırıldıktan sonra, 50 µ'luk aplikatör kullanılarak, ilgili standartlara göre; 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plakalara reçine filmleri hazırlanmıştır. Bazı testler için ise, teneke plakalar üzerine "döküm (akıtma) tekniği" ve geniş cam tüpler (çap x yükseklik: 3 x 12 cm) üzerine de "daldırma tekniği" kullanılarak reçine filmleri hazırlamıştır. Takiben filmler 2 saat süre ile 110°C'de fırınlanmış ve "*fırın kurumalı (FK)*" filmler elde edilmiştir.

Ayrıca, üretan modifye alkid reçinelerin havada kuruma davranışını incelemek üzere, cam plakalar üzerine bir seri daha 50 µ'luk filmler hazırlanarak havada kurumaları sağlanmış ve "*hava kurmalı (HK)*" filmler elde edilmiştir.

3.2.8. Referans ve Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine Filmlerinin Yüzey Örtü Testlerinin ve Termal Analizlerinin Yapılması

Üretan modifiye alkid reçinelerinden hazırlanmış fırın kurumalı (FK) tüm filmlerin fiziksel yüzey örtü özellikleri*; (I) kuruma derecesi (kuruma zamanı), (II) sertlik, (III) adhezyon (yapışma), (IV) aşınma dayanımı, (V) darbe dayanımı ve (VI) parlaklık* testleri ile belirlenmiştir. Filmlerin kimyasal yüzey örtü özelliklerini belirlemek için ise; *(I) su dayanımı, (II) asit dayanımı, (III) alkali dayanımı, (IV) tuz dayanımı, (V) çözücü dayanımı ve (VI) çevre dayanımı* testleri yapılmıştır. Hava kurumalı (HK) filmlere ise, sadece *kuruma derecesi testi* uygulanmıştır. Üretan modifiye alkid reçinelerine ait; TGA analiz sonuçları ve fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur. Fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test yöntemleri ile TGA cihazı ile ilgili bilgiler aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.2.8.1. Fiziksel Yüzey Örtü Testleri

- ✓ **Kuruma Derecesi Testi**

Kuruma derecesi test yönteminde, Şekil 3.8'de görülen *Erichsen marka 415/E model kuruma derecesi tayin sistemi* ile DIN 53 150 standardına uygun olarak ölçümler yapılmıştır.

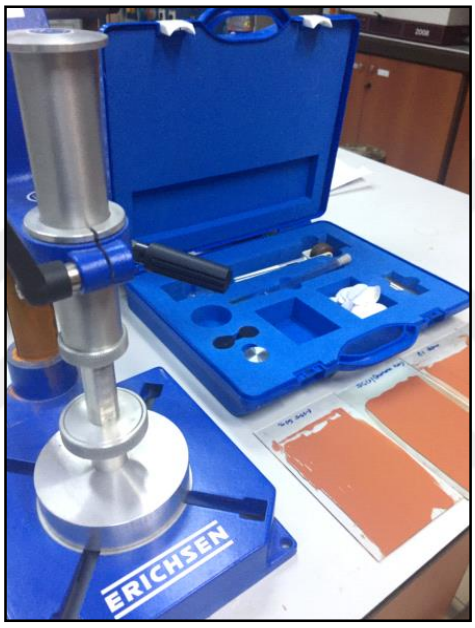
Kuruma derecesi testine başlamadan önce, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plakalar üzerine hazırlanan filmlerin parmakla dokunma kontrolü yapılıp filmin ele yapışıp yapışmadığı test edilmiştir. *Dokunma kuruması (dry to touch)* adı verilen ele yapışma aşaması geçildikten sonra, kuruma derecesi testine başlanmış ve ilgili standarda göre aşağıdaki aşamalar uygulanmıştır.

1. Kuruma Derecesi: 0.2 mm çapında polistiren kürecikler, cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine yukarıdan bırakılmış ve 10 saniye sonra bir fırça yardımıyla yüzeyden süpürülmüştür. Kürecikler film yüzeyine yapışmadan ve iz bırakmadan kolaylıkla süpürülebiliyorsa filmin "1. kuruma derecesi"ne ulaştığı kabul edilmiştir.

2. Kuruma Derecesi: Cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine, kraft kâğıdı yerleştirilmiş ve üzerine 2 g'lık metal ağırlık konularak 60 saniye boyunca 5 g/cm^2'lik basınç uygulanmıştır. Süre sonunda metal ağırlık kaldırılmış ve film yüzeyi incelenmiştir. Kraft

kâğıdının film yüzeyine yapışmadan ayrılması durumunda, filmin "2. kuruma derecesi"ne ulaşıldığı kabul edilmiştir.

3. Kuruma Derecesi: Cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine, kraft kâğıdı yerleştirilmiş ve üzerine 20 g'lık metal ağırlık konularak 60 saniye boyunca 50 g/cm^2'lik basınç uygulanmıştır. Süre sonunda metal ağırlık kaldırılmış ve film yüzeyi incelenmiştir. Kraft kâğıdının film yüzeyine yapışmadan ayrılması durumunda, filmin "3. kuruma derecesi"ne ulaşıldığı kabul edilmiştir.



Şekil 3.8: Kuruma derecesi tayin sistemi.

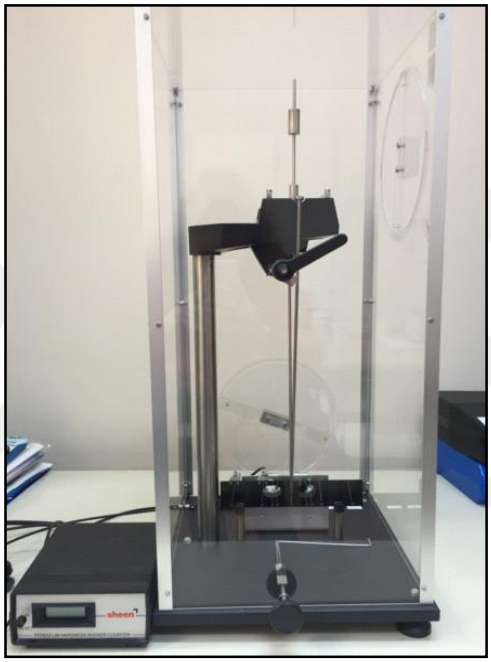
4. ve 5. Kuruma Derecesi: Cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine, kraft kâğıdı yerleştirilmiş ve test sisteminin manivela kolu ayarlanarak 60 saniye boyunca 500 g/cm^2'lik basınç uygulanmıştır. Süre sonunda metal ağırlık kaldırılmış ve film yüzeyi incelenmiştir. "4. kuruma derecesi"ne ulaşıldığında kraft kâğıdı film yüzeyine yapışmamış fakat iz bırakmıştır. "5. kuruma derecesi"ne ulaşıldığında ise, kraft kâğıdı film yüzeyine hem yapışmamış hem de izi kalmamıştır.

6. ve 7. Kuruma Derecesi: Cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine, kraft kâğıdı yerleştirilmiş ve test sisteminin manivela kolu ayarlanarak 60 saniye boyunca 5000 g/cm^2'lik basınç uygulanmıştır. Süre sonunda metal ağırlık kaldırılmış ve film yüzeyi incelenmiştir. "6. kuruma derecesi"ne ulaşıldığında kraft kâğıdı film yüzeyine yapışmamış fakat iz bırakmıştır.

"7. kuruma derecesi"ne ulaşıldığında ise, kraft kâğıdı film yüzeyine hem yapışmamış hem de izi kalmamıştır.

✓ **Sertlik Testi**

Sertlik test yönteminde, Şekil 3.9'da görülen *Sheen marka König Sarkacı* ile DIN 53 157 standardına uygun olarak ölçümler yapılmıştır. Teste başlamadan önce cihaz kalibre edilmiş ve standart cam ile cihazın validasyonu sağlanmıştır.



Şekil 3.9: König sarkacı.

König sarkacı, iki parlatılmış tungsten karbür bilyesi olan bir sarkaç ve plakanın yerleştirildiği tablası olan bir destekten oluşmaktadır. İki parlatılmış tungsten karbür bilye, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plaka üzerine hazırlanmış film yüzeyine yerleştirilerek 6° açı ile salınıma bırakılmış ve sarkacın 3°'lik açıyı aşamadığı ana kadar geçen süre ölçülerek, filmin sertliği "könig saniyesi" cinsinden cihaza bağlı dijital ekrandan okunmuştur. Testin doğruluğunun tespiti ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilebilmesi için, sertlik testi cam plaka üzerinde hazırlanmış film yüzeyinde üç ayrı noktadan ölçüm alınarak tekrarlanmış ve ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

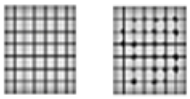
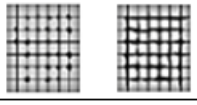
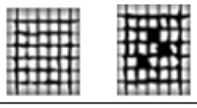
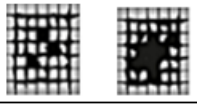
✓ **Adhezyon (Yapışma) Testi**

Adhezyon (yapışma) test yönteminde, Şekil 3.10'da görülen *Erichsen marka GS 10 model kesici (cross-cut)* ile ASTM D 3359-76 standardına uygun olarak ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.10: Cross-cut kesici.

Bu test, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plaka üzerine hazırlanan filmin, 6 bıçaklı cross-cut kesici kullanılarak enine ve boyuna çizilmesi ile film yüzeyinde kareler (6 x 6 = 36 adet kare) oluşturulması ve takiben yüzeyin bir fırça ile süpürülmesi şeklinde uygulanmıştır. Sonuçlar, film yüzeyi süpürüldükten sonra, yüzeyde bozulmadan kalan kareler sayılarak, ilgili standarda göre, "*% adhezyon*" olarak verilmiştir (Şekil 3.11).

Kesik görüntüsü	Tanımlama	Sınıflandırma
	kayıp yok (%100 adhezyon)	0
	< %5 kayıp	1
	%5-15 kayıp	2
	%15-35 kayıp	3
	%35-65 kayıp	4
	> %65 kayıp	5

Şekil 3.11: Adhezyon testi sonuçlarının sınıflandırılması.

✓ **Aşınma Dayanımı Testi**

Aşınma dayanımı (falling sand, düşen kum) test yönteminde, Şekil 3.12'de görülen, ASTM D 968-05 standardına uygun çalışan, *Erichsen marka 2511-11 model test cihazı* kullanılmıştır.

Cihaz bir huni, bir boru (91,5 cm boyunda, 29 mm iç çapında) ve filmin uygulandığı plakanın yerleştirileceği bir bölme içermektedir. Borunun bitim noktası ile film yüzeyi arasındaki mesafe 3.5 cm'dir. Plakanın yerleştirildiği bölmenin altında, film yüzeyinin ayrıntılı bir şekilde görülebilmesi için, aydınlatma amacıyla bir lamba bulunmaktadır.



Şekil 3.12: Aşınma dayanımı test cihazı.

Bu test yönteminde; huni içerisine doldurulan sert kum (25 nolu elekten geçen, 30 nolu elek üzerinde kalan) huni ve plaka arasında yer alan boru vasıtasıyla 45^{o} açı ile, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine yer çekimi etkisiyle serbest düşmeye bırakılarak akıtılmıştır.

Sonuçlar filmler üzerine akıtılan kumların, film yüzeyinde yaklaşık 4 mm çapında bir boşluk açması için gerekli kumun hacim miktarı olarak "*mL kum*" cinsinden verilmiştir.

✓ **Darbe Dayanımı Testi**

Darbe dayanımı test yönteminde, Şekil 3.13'de görülen ve ASTM D 2794-69 standardına uygun olarak çalışan *BYK Gardner impact tester cihazı* kullanılmıştır.

Cihaz, film kaplı plakanın yerleştirildiği taban, üzerinde yükseklik değerleri işaretli silindirik boru ve 2 adet harici silindirik standart çelik ağırlık (1 ve 2 kg) içermektedir.



Şekil 3.13: Darbe dayanımı test cihazı.

Düşme yüksekliği (cm) x ağırlık (kg) = Darbe kuvveti (kg.cm)

Bu test yönteminde, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde hazırlanan film kaplı metal plaka, cihazın tabanına ters olarak yerleştirilmiş, takiben standart çelik ağırlık (1 kg) boru vasıtasıyla metal plaka üzerine farklı yüksekliklerden serbest düşmeye bırakılmıştır. Bu işleme, film yüzeyinde bir deformasyon meydana gelineceye kadar devam edilmiştir.

1 kg'lık ağırlık ile deformasyon gözlenmediği durumda ise, 2 kg'lık ağırlık kullanılarak test tekrarlanmış ve deformasyon gözlendiği anda test sonlandırılmıştır.

Test sonucunda, kullanılan standart ağırlığın değeri ve ağırlığın düşürülme yüksekliğine göre, darbe dayanımı değeri, aşağıdaki eşitlik ile, "*kg.cm*" olarak belirlenmiştir.

✓ **Parlaklık Testi**

Parlaklık test yönteminde, Şekil 3.14'de görülen ve ASTM D 523 standardına uygun çalışan *Sheen marka mini glossmetre cihazı* kullanılmıştır.

Cihaz, ölçüm almaya başlamadan önce standart siyah plaka ile kalibre edilmiş, ardından 60° açı ile Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plaka üzerine hazırlanan film yüzeyine ışık gönderilerek yansıyan ışığın şiddeti ölçülmüştür. Sonuçlar, cihaz göstergesinde "*gloss unit (GU)*" olarak okunmuştur.

Standart test yöntemine göre; parlaklık değerleri, parlak yüzey örtü maddelerinde en az 80 GU, yarı mat boyalarda en az 70 GU, mat boyalarda ise en çok 10 GU olmalıdır.



Şekil 3.14: Glossmetre test cihazı.

3.2.8.2. Kimyasal Yüzey Örtü Testleri

✓ **Su Dayanımı Testi**

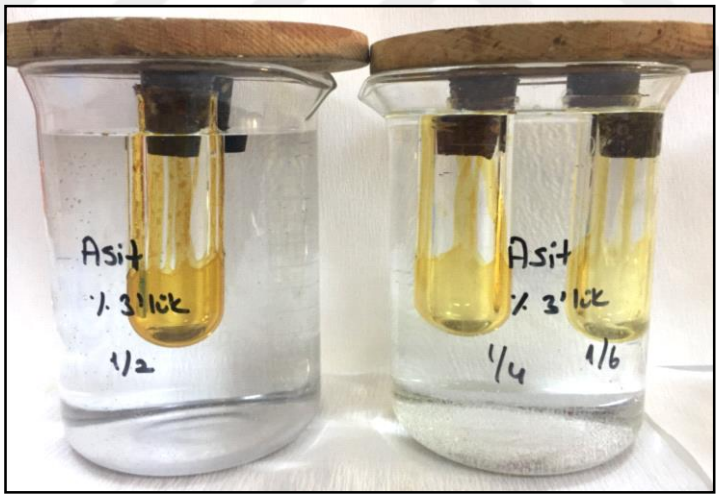
Su dayanımı testi, ASTM 1647-89 standardına göre yapılmıştır. Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde, teneke plakalara akıtılarak döküm tekniği ile hazırlanan filmler, destile su içeren beherler içerisinde 18 saat bekletilmiş ve sudan çıkarılmıştır. Takiben, plakalar sudan çıkarıldığı ilk anda, 20 dakika sonra, 1 saat sonra ve 2 saat sonra olmak üzere göz ile incelenerek, film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.

✓ **Asit Dayanımı Testi**

Asit dayanımı testi, ASTM D 1647-89 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde, geniş cam tüpler üzerine daldırma yöntemi ile hazırlanan filmler, ağırlıkça %3'lük H_2SO_4 çözeltisi içeren beherlere daldırıldıktan sonra, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile (0.5., 1., 2., 3., 5., 6., 24. 48. ve 72. saatler) çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir. Asit dayanımı testinin uygulanması, Şekil 3.15'de sunulmuştur.

✓ **Alkali Dayanımı Testi**

Alkali dayanımı testi, ASTM D 1647-89 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde, geniş cam tüpler üzerine daldırma yöntemi ile hazırlanan filmler, NaOH çözeltisi içeren beherlere daldırıldıktan sonra, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile (0.5., 1.,2., 3., 5., 6., 24. 48. ve 72. saatler) çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.



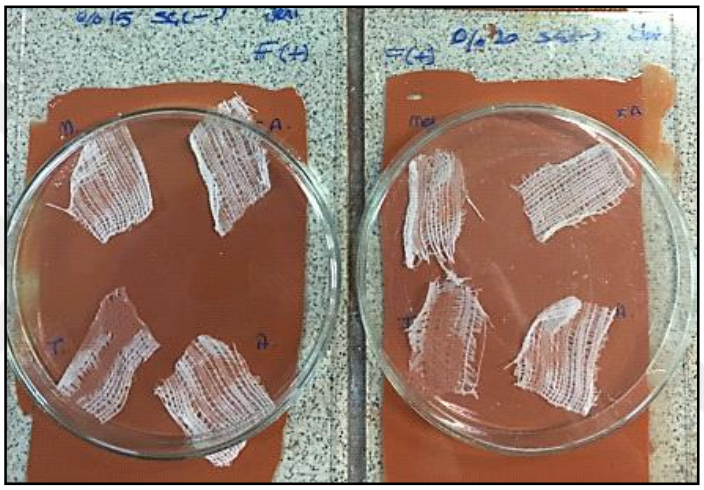
Şekil 3.15: Asit dayanımı ve alkali dayanımı testlerinin uygulanması.

Bu test yönteminde iki farklı konsantrasyonda (0.1 M NaOH ve ağırlıkça %3'lük NaOH) alkali çözeltisi kullanılmıştır.

Öncelikle, filmlerin 0.1 M NaOH çözeltisine dayanımları incelenmiş, 0.1 M NaOH çözeltisine dayanım gösteren filmler için alkali dayanımı testi, ağırlıkça %3'lük NaOH kullanılarak tekrar uygulanmıştır. Alkali dayanımı testinin uygulanması, Şekil 3.15'de sunulmuştur.

✓ **Çözücü Dayanımı Testi**

Çözücü dayanımı testinde, 1x1 cm ebatlarında kesilen gazlı bez parçaları; aseton, metanol, toluen ve etil asetat çözücülerinin içine daldırılmıştır. Çözücü emdirilmiş gazlı bezler çözücü fazlası alındıktan sonra, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plakalar üzerine hazırlanmış film yüzeylerine yerleştirilmiştir. Takiben filmlerin üzeri petri kabı ile kapatılmış ve bu şekilde oda sıcaklığında 30 dk. bekletilmiştir. Bu süre sonunda filmin yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir [Mizutani ve diğ., 2006]. Çözücü dayanımı testinin uygulanması Şekil 3.16'da sunulmuştur.



Şekil 3.16: Çözücü dayanımı testinin uygulanması.

✓ **Çevre Dayanımı Testi**

Çevre dayanımı testi (*wet-dry and heat cycle test*), birbirini takip eden ve farklı çevre şartlarını simule eden üç aşamada gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.17: Çevre dayanımı testi aşamaları.

Birinci aşamada; Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde cam plakalar üzerine hazırlanan filmler 18 saat oda sıcaklığında destile su içeren beherlere daldırılarak bekletilmiş ve bu süre sonunda

filmler beherlerden çıkarılmıştır. İkinci aşamada, aynı filmler, -20±2°C'de derin dondurucuda 3 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda derin dondurucudan çıkarılmıştır. Üçüncü aşamada, aynı filmler, 50±2°C'ye ayarlı etüvde 3 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda etüvden çıkarılmıştır. Bu üç aşamanın art arda gerçekleştirilmesi ile bir çevrim tamamlanmıştır. Her çevrim sonunda film yüzeyleri göz ile incelenmiş ve film yüzeylerinde bir değişim gözleninceye kadar çevrimler tekrarlanmıştır [Mizutani ve diğ., 2006]. Film yüzeylerinde bir değişim gözlenmediği durumda ise, test 10 çevrim yapılarak sonlandırılmıştır. Bu aşamalar, Şekil 3.17'de şematize edilmiştir.

3.2.8.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin ve boya filmlerinin termal özelliklerini belirlemek amacıyla TGA analizleri yapılmıştır. Ölçüm alınacak örnekler plakalara hazırlanmış ve kurumuş filmlerden kazınarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.18: Termal Gravimetrik Analiz cihazı (TGA).

TGA analizleri, Şekil 3.18'de görülen "*Linseis marka STA PT 1750 model* TGA/DTA kombine cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Platin kroze içerisine 10-20 mg aralığında tartılan örnekler cihaza yerleştirilmiş ve hava atmosferinde (hava akış hızı: 6 mL/dk.) çalışılmıştır. Ölçümler, örneklerin 10ºC/dk. hız ile oda sıcaklığından 650ºC'ye kadar ısıtılması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.9. Referans ve Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçine İçeren Boya Formülasyonlarının Hazırlanması

Bu aşamada, daha önce sentezlenen referans ve atık PET esaslı üretan mofiye alkid reçinelerinin bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı 4 adet boya hazırlanmıştır. Hazırlanan boyaların sembolleri ve içerdiği bağlayıcı reçine komponentleri Tablo 3.5'de sunulmuştur.

Tablo 3.5: Hazırlanan boyaların sembolleri ve içerdiği bağlayıcı reçine komponentler.

Hazırlanan Boya	Bağlayıcı Komponent Olarak Kullanılan Üretan Modifiye Alkid Reçine
BREF	REF ÜA 1/1
B1	ÜA1
B2	ÜA7
B3	ÜA4

Boya formülasyonlarının hazırlanması için; sentezlenen üretan modifiye alkid reçineler, boya formülasyonunda yer alan diğer hammaddeler ile birlikte, yüksek hızda çalışan *dissolver (disperser)*'de belirlenen oranlarda karıştırılarak, homojen hale getirilmiştir.

Boya hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; sentezlenen üretan modifiye alkid reçine, ıslatıcı, benton, pigment ve titanyum dioksit kullanılarak, "*pigment pastası*" hazırlanmıştır. Bu aşamada, gerekli bileşenler belirli oranlarda, disperser cihazının karıştırma haznesine yüklendikten sonra, 2000 rpm (devir/dakika) (çevresel hız 4.19 m/s) hızda 5 dk., 4000 rpm hızda (çevresel hız 8.37 m/s) 5 dk. ve 6000 rpm hızda (çevresel hız 12.56 m/s) 5 dk. karıştırılmıştır.

İkinci aşamada ise, hazırlanan pigment pastası, sentezlenen üretan modifiye alkid reçine, bütil alkol, soya lesitini, benton ve ıslatıcı belirli oranlarda disperser cihazının karıştırma haznesine yüklendikten sonra, 1000 rpm hızda (çevresel hız 2.1 m/s) 5 dk., 5000 rpm hızda (çevresel hız 10.46 m/s) 15 dk., 8000 rpm hızda (çevresel hız 16.75 m/s)15 dk. ve 9000 rpm hızda (çevresel hız 18.84 m/s) 15 dk. karıştırılmıştır.

İkinci aşama sonunda elde edilen homojen boya dispersiyonları kaplara alınarak, dinlendirilmeye bırakılmıştır. 24 saat dinlendirilen boyalar önce göz ile incelenerek; boyada çökme, jellenme, kabuk oluşumu olup olmadığı kontrol edilmiş takiben ksilen ile %70 katı maddeye seyreltilen boyaların yaş boya ve kuru boya özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan tüm üretan modifiye alkid reçine esaslı boyalara; "yaş boya testleri", "kuru boya testleri" ve "ev kimyasallarına dayanım testleri" uygulanmıştır.

Yaş boya testleri kapsamında; yaş haldeki boyanın genel özelliklerini belirleyen; *katı madde miktarı tayini, yoğunluk tayini, viskozite tayini, akış süresi tayini, tanecik büyüklüğü tayini ve örtücülük tayini* testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonları herhangi bir işleme tabi tutulmadan yaş halde kullanılmıştır.

Kuru boya testleri kapsamında, boya filmlerinin fiziksel dayanım özelliklerini belirleyen; *kuruma derecesi, adhezyon, sertlik, parlaklık, aşınma dayanımı, darbe dayanımı* testleri ile, kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen *çözücü dayanımı, çevre dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.8.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standartlarına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plakalara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

Ev kimyasallarına dayanım testleri kapsamında ise, boya filmlerinin diğer kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen *alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sıcak ve soğuk destile su dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı, deterjan çözeltisi dayanımı, etil alkol dayanımı, sirke dayanımı ve içecek dayanımı* testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standardına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plakalara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

Ayrıca, boya filmlerinin termal dayanımlarının belirlenmesi için, Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde TGA analizleri de gerçekleştirilmiştir.

Üretan mofiye alkid reçine esaslı boya formülasyonları, kurutucu oranları, boya filmlerinin hazırlanması, yaş boya testleri, kuru boya testleri, ev kimyasallarına dayanım testleri ve TGA analizi ile ilgili deneysel veriler ve sonuçlar, "Bulgular" ve "Tartışma ve Sonuç" Bölümlerinde sunulmuştur.

Üretan mofiye alkid reçine esaslı boyaların hazırlanmasında kullanılan, disperser cihazı ile yaş boya testleri, kuru boya testleri ve ev kimyasallarına dayanım testleri ile ilgili bilgiler aşağıda sunulmuştur.

3.2.9.1. Disperser

Üretan mofiye alkid reçine esaslı boya formülasyonlarının hazırlanmasında, *Yökeş marka VBR-12 model laboratuvar tipi disperser* kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan karıştırıcı disk çapı 4 cm'dir. Laboratuvarda kullanılan disperser Şekil 3.19'da sunulmuştur.



Şekil 3.19: Laboratuvar tipi disperser.

3.2.10. Hazırlanan Boyaların Yaş ve Kuru Boya Testlerinin Yapılması

3.2.10.1. Yaş Boya Testleri

Hazırlanan tüm boyaların önce, *(I) katı madde miktarları* belirlenmiş ardından, %70 katı madde olacak şekilde ksilen ile seyreltilmiştir. Takiben, seyreltilmiş boyaların, ilgili standartlara göre, *(II) yoğunluk tayini, (III) viskozite tayini, (IV) akış süresi tayini, (V) tanecik büyüklüğü tayini ve (VI) örtücülük tayini* gibi yaş boya testleri uygulanmıştır.

Katı madde miktarı tayini ve yaş boya test sistemlerine ait ayrıntılar aşağıda sunulmuştur.

✓ **Katı Madde Miktarı Tayini**

Katı madde miktarı, ASTM D 1259 standardına uygun olarak tayin edilmiştir. Petri kabına, bir miktar boya alınarak hassas terazide "ilk tartım" alınıştır (M_1). Tartımı alınan boya, 110°C sıcaklığındaki etüve yerleştirilmiş ve içerdiği çözücüler tamamen buharlaşıp tartım sabitlenene kadar etüvde bekletilmiştir. Bu süre zarfında, belli aralıklarla boyanın tartımı kontrol edilmiştir. Boya ağırlığı sabit tartıma geldiğinde, bir başka ifadeyle son iki tartım arasında fark olmadığında kaydedilen tartım "son tartım" (M_2)'dir. Tartım sonuçlarına göre, katı madde miktarı, "*ağırlıkça %*" olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$\%\, Katı\ Madde\ Miktarı = \left[1 - \frac{M_1 - M_2}{M_1}\right] x\ 100$$

✓ **Yoğunluk Tayini**

Yoğunluk tayini, ISO 2811 standardına uygun olarak, Şekil 3.20'de görülen, 50 cm^3 hacimli *BYK marka çelik yoğunluk kabı (density cup)* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, yoğunluk kabının kapaklı şekilde darası alınmış, takiben viskozite kabı boya ile tamamen doldurularak kapatılmış ve kapak üzerinde bulunan delikten taşan fazla boya temizlenip tekrar tartım alınmıştır. Tartım sonuçlarına göre yoğunluk, "g/cm^3" olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{Yoğunluk}\ (g/cm^3) = \frac{(\text{Dolu tartım} - \text{Boş tartım})}{\text{Kabın hacmi}}$$



Şekil 3.20: Yoğunluk kabı (density cup).

✓ **<u>Viskozite Tayini</u>**

Viskozite tayini, ASTM D 2196 standardına uygun olarak, Şekil 3.21'de görülen *Brookfield DV2T model Döner Viskozimetre* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.21: Brookfield viskozimetresi.

Viskozite tayininde öncelikle, viskozite değerine uygun *spindle* (mil) seçilerek cihaza monte edilmiştir. Ölçümler; oda sıcaklığında (20-25^{o}C), viskozite değeri ve kullanılan mile göre cihazın özel yazılımı kullanılarak ayarlanan uygun hız değerinde yapılmıştır. Ölçüm sonucu, cihazın ekranında "*centipoise, cP*" cinsinden okunmuştur.

✓ **Akış Süresi Tayini**

Akış süresi tayininde, ISO 2431 standardına uygun olarak, Şekil 3.22'de görülen *BYK marka DIN Cup (akış kabı)* kullanılmıştır.

Akış deliği (orifiz) parmakla kapatılan ve sehpası üzerinde duran DIN Cup, karıştırılan ve hava kabarcığı içermeyen boya ile tamamen doldurulmuş ve orifizden parmak çekildiği anda kronometre çalıştırılmıştır. Devamlı ve kesintisiz boya akışı sona erdiğinde ve boya damlamaya başladığında kronometre durdurulmuş, akış kabının boşalması için geçen süre, saniye olarak tespit edilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve her bir boya için farklı orifiz çapına (6 mm ve 8 mm) sahip DIN Cup'lar kullanılarak en az 2 adet ölçüm alınmıştır. Sonuçlar, "*saniye*" olarak verilmiştir.



Şekil 3.22: DIN cup ile akış süresi tayini.

✓ **Tanecik Büyüklüğü Tayini**

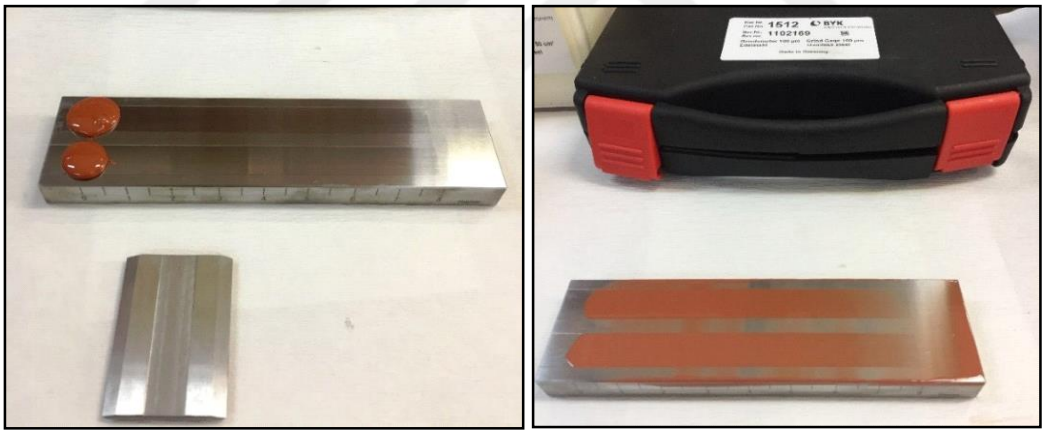
Tanecik büyüklüğü tayini, ASTM D 1210-05 standardına uygun olarak, Şekil 3.23'de görülen *BYK marka Grindometre* kullanılarak yapılmıştır.

Grindometre, 5 x 20 x 1 cm (en x boy x derinlik) boyutlarında dikdörtgen şeklinde çelik bir bloktur. Bu çelik blok üzerinde, yüzey boyunca uzanan ve derinliği sıfırdan kademeli olarak artan iki adet oyuk bulunmaktadır. Oyuklardan birinin derinliği *mikron* olarak, diğerinin ise

hegman olarak ölçeklendirilmiştir. Tayin yapılmadan önce ölçümü alınacak numuneye uygun oyuk derinliğine sahip (100, 50, 25 veya 15 μm) grindometre seçilmiştir.

Yatay bir yüzey üzerine kaymayacak şekilde yerleştirilen grindometrenin üzerindeki oyukların derin kenarına, 1'er mL boya damlatılmış ve aplikatör dik konumda iken sabit bir hızla çekilerek boyanın oyuk üzerinde derin yönden sıfır noktaya doğru yayılması sağlanmıştır. Grindometrede oluşan film değişik açılardan göz ile incelenmiş ve boya filminde homojen görüntünün kaybolup, noktalanmanın yoğun olarak başladığı bölgeye karşılık gelen ölçek değeri, boyanın tanecik büyüklüğü olarak kabul edilmiştir. Sonuçlar, "*mikron (μ)* ve *Hegman (NS)*" cinsinden verilmiştir.

Hegman ölçeği veya "Natinal Standard" ölçeği "NS" olarak kısaltılmaktadır. Bu ölçek, tanecik büyüklüğü azaldıkça artan ve 0 ila 8 sayıları arasında derecelenen bir skala ile ifade edilmektedir. Bu iki birim (ölçek) arasında; 0 Hegman = 100 mikron; 4 Hegman = 50 mikron ve 8 Hegman = 0 mikron şeklinde bir ilişki vardır.



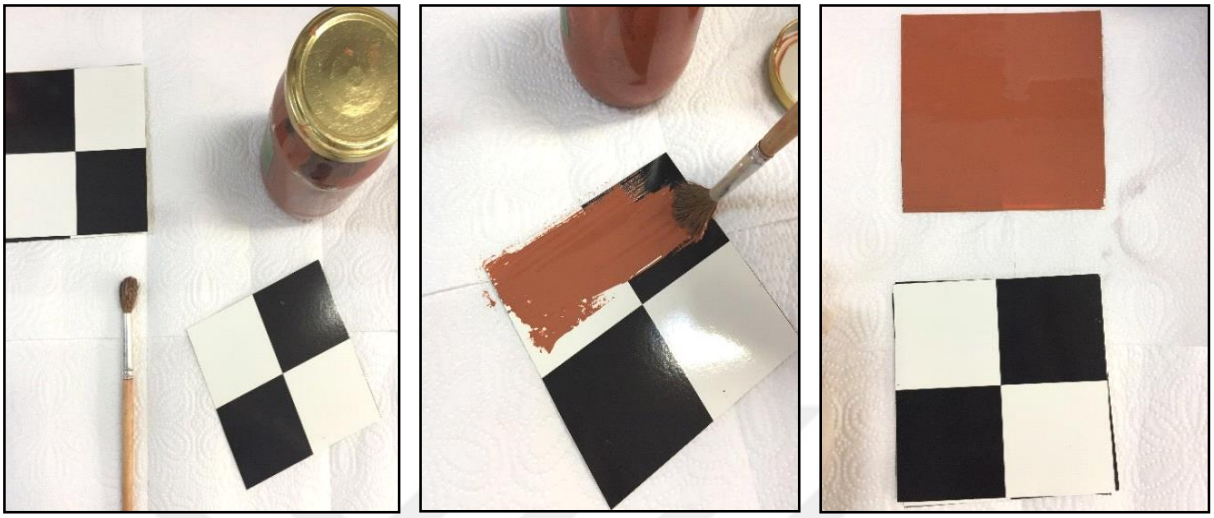
Şekil 3.23: Grindometre ile tanecik büyüklüğü tayini.

- ✓ **<u>Örtücülük Tayini</u>**

Yaş boyaların örtücülük tayini, ISO 6504 standardına uygun olarak, Şekil 3.24'de görülen, *BYK marka örtücülük kartı (zebra kâğıdı)* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu test yönteminde; öncelikle 10.6 cm x 10.6 cm ebatlarında kare şeklinde kesilen örtücülük kartlarının tartımı (boş tartım) alınmıştır. Takiben, yüzey alanı ve ağırlığı belli örtücülük kartı üzerindeki siyah-beyaz kareler artık belli olmayacak şekilde, kart yüzeyine fırça yardımıyla

boya sürülmüş ve boyalı kartın tartımı (dolu tartım) alınmıştır. Tartım sonuçlarına (boyalı ve boyasız tartımlar) göre, örtücülük, "g/cm^2" olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.



Şekil 3.24: Örtücülük tayini.

3.2.10.2. Kuru Boya Testleri

Hazırlanan üretan modifiye alkid reçine esaslı boyalar, %70 katı madde olacak şekilde ksilen ile seyreltildikten sonra, kuru boya testlerinin yapılabilmesi için, öncelikle Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde ilgili standartlara göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plakalara 100 µ'luk boya filmleri hazırlanmıştır. Takiben, hazırlanan filmlere, Bölüm 3.2.8'de anlatıldığı şekilde fiziksel yüzey örtü testleri (*kuruma derecesi (kuruma zamanı), sertlik, adhezyon, aşınma dayanımı, darbe dayanımı ve parlaklık testleri*) uygulanmıştır.

Ayrıca, boya filmlerine, bir seri kimyasal dayanım testi içeren "*ev kimyasallarına dayanım testleri"* de uygulanmıştır.

Ev kimyasallarına dayanım testleri ile ilgili ayrıntılar aşağıda sunulmuştur.

3.2.10.3. Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri

Ev kimyasallarına dayanım testi, ASTM D1308-02 standardına göre uygulanmıştır. Bu test kapsamında yer alan; *sıcak ve soğuk destile su dayanımı, alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı ve deterjan çözeltisi dayanımı* testleri "daldırma yöntemi" ile gerçekleştirilmiştir. *Etil alkol dayanımı, sirke dayanımı ve içecek (çay, kahve, kola) dayanımı* testleri ise "spot test yöntemi" ile gerçekleştirilmiştir.

✓ **Sıcak ve Soğuk Destile Su Dayanımı Testi**

Daldırma yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında cam plakalar üzerine hazırlanan 100 μ'luk boya filmleri; oda şartlarında, soğuk test için *soğuk destile su (20°C)* içeren beherlere, sıcak test için ise *sıcak destile su (80°C)* içeren beherlere daldırılmıştır. Beherlerde bekletilen filmler, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.

✓ **Alkali Çözeltisi Dayanımı Testi**

Daldırma yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 μ'luk boya filmleri; oda şartlarında, ağırlıkça *%3'lük NaOH* ve *0.1 M NaOH çözeltisi* içeren beherlere daldırılmıştır. Beherlerde bekletilen filmler, 72 saat boyunca, belirli zaman aralıkları ile filmler çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.

✓ **Asit Çözeltisi Dayanımı Testi**

Daldırma yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 μ'luk boya filmleri; oda şartlarında, ağırlıkça *%3'lük H_2SO_4 çözeltisi* içeren beherlere daldırılmıştır. Beherlerde bekletilen filmler, 72 saat boyunca, belirli zaman aralıkları ile filmler çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.

✓ **Sabun Çözeltisi Dayanımı Testi**

Daldırma yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 μ'luk boya filmleri, oda şartlarında, *25g/3L derişiminde hazırlanmış arap sabunu çözeltisi* içeren beherlere daldırılmıştır. Beherlerde bekletilen filmler, 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.

✓ **Deterjan Çözeltisi Dayanımı Testi**

Daldırma yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 μ'luk boya filmleri, oda şartlarında *5g/5L derişiminde hazırlanmış sıvı bulaşık deterjanı çözeltisi* içeren beherlere daldırılmıştır. Beherlerde bekletilen filmler 72 saat boyunca belirli zaman aralıkları ile çözeltiden çıkarılarak film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir.

✓ **Etil Alkol Dayanımı Testi**

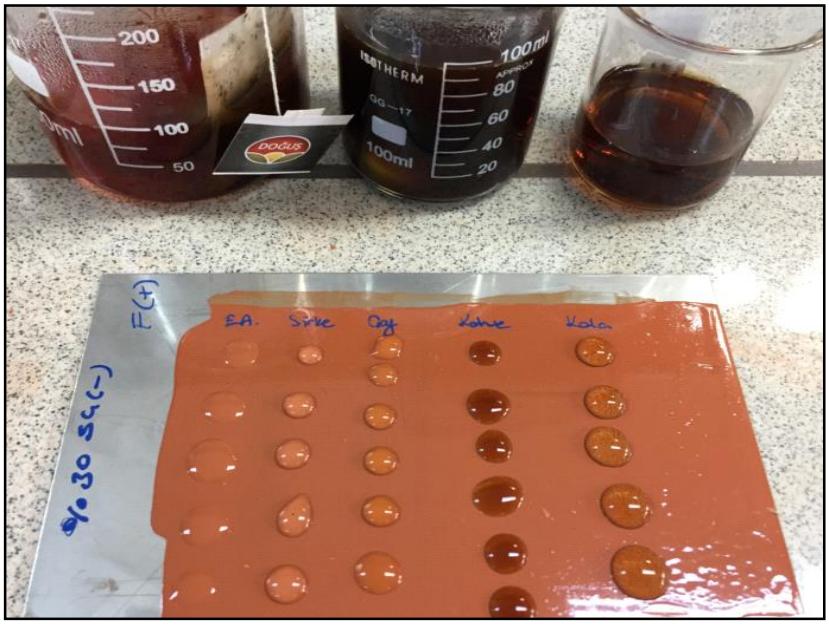
Spot test yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 µ'luk boya filmleri üzerine, 1 mL *hacimce %50'lik etil alkol* damlatılmış ve ardından saat camı ile kapatılmıştır. Belirli zaman aralıkları ile damlalar silinmiş ve film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir. Spot olarak uygulanan ev kimyasallarına dayanımı testi Şekil 3.25'de sunulmuştur.

✓ **Sirke Dayanımı Testi**

Spot test yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 µ'luk boya filmleri üzerine, 1 mL *ağırlıkça %3'lük asetik asit* damlatılmış ve ardından saat camı ile kapatılmıştır. Belirli zaman aralıkları ile damlalar silinmiş ve film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir. Spot olarak uygulanan ev kimyasallarına dayanımı testi Şekil 3.25'de sunulmuştur.

✓ **İçecek Dayanımı Testi**

Spot test yöntemi kullanılan bu testte, 10 x 15 cm boyutlarında metal plakalar üzerine hazırlanan 100 µ'luk boya filmleri üzerine, 1'er mL *çay, kahve ve kola* içecekleri damlatılmıştır.



Şekil 3.25: Ev kimyasallarına dayanım testi.

Testte kullanılan çay, 1 adet poşet çayın 100 mL kaynamış destile suda 5 dk. demlenmesi ile hazırlanmıştır. Kahve, 2.5 g kahvenin 100 mL kaynamış destile suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Kola içeceği ise hiçbir işlem görmeden, satın alındığı şekilde kullanılmıştır.

İçecekler plakaya damlatıldıktan hemen sonra üzerleri saat camı ile kapatılmıştır. Belirli zaman aralıkları ile damlalar silinmiş ve film yüzeyindeki değişiklikler gözlenmiştir. Spot olarak uygulanan ev kimyasallarına dayanımı testi Şekil 3.25'de sunulmuştur.

4. BULGULAR

4.1. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYONU, ARA ÜRÜNLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Tez çalışması kapsamında, üretan modifiye alkid reçine sentezlerinde, ham madde olarak kullanılmak üzere, öncelikle atık PET'in DPG ile depolimerizasyonları, Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde, glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile gerçekleştirilmiş, elde edilen ham depolimerizasyon ürünleri, Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde, sıcak su ile ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlarına (ara ürünlere) ayrılmış, takiben Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde karakterize edilmiştir.

Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonları, ZnAc katalizörlüğünde, ksilen ortamında, yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen, atık PET'in depolimerizasyon reaksiyon şartları, besleme kompozisyonları ve depolimerizasyon ham ürünlerinin sembolleri ise, Bölüm 3'de, Tablo 3.1'de toplu olarak sunulmuştur.

Diğer değişkenler sabit tutularak, farklı sıcaklık ve farklı su miktarlarında yapılan 16 adet depolimerizasyon reaksiyonu aşağıda 4 grup çalışma şeklinde sınıflandırılmıştır. Bu 4 grup çalışma aşağıda ayrıntılı olarak sunulmuştur.

4.1.1. Birinci Grup Çalışma (Deneme 1-4)

4.1.1.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (180^{o}C)

1. grup çalışma kapsamında, atık PET'in depolimerizasyonu için, **180^{o}C**'de, 1 adet glikoliz (Deneme 1) ve 3 adet eş zamanlı hidroliz-glikoliz (Deneme 2, Deneme 3, Deneme 4) reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu grupta gerçekleştirilen tüm denemelerde, Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde çalışılmıştır.

Deneme 1: Glikoliz denemesinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 68.5 mL DPG, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 180^{o}C sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Deneme 2, Deneme 3, Deneme 4: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 68.5 mL DPG, farklı miktarlarda su, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Deneme 2'de 18 mL (1 mol), Deneme 3'de 54 mL (3 mol) ve Deneme 4'de 90 mL (5 mol) su kullanılmıştır. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 180^{o}C sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Depolimerizasyonlar boyunca, her 10 dakikada bir sıcaklık ve basınç değerleri kontrol edilmiş ve 3 saat sonunda ısıtıcı kapatılmıştır. Sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ham depolimerizasyon ürünü alınmıştır.

4.1.1.2. Deneme 1-4 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları

Denemelerde elde edilen ham ürünler, Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde 100^{o}C sıcaklığındaki su ile 4 defa ekstrakte (1 L x 4) edilerek, "*sıcak suda çözünen ancak 4^{o}C'ye soğutmakla kristallenen [SÇ(+)] ara ürün*" ve "*sıcak suda çözünmeyen [SÇ(-)] ara ürün*" elde edilmiştir. Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları.

Deneme No	Sıcaklık (^{o}C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	SÇ(-) oranı (ağ. %)	SÇ(+) oranı (ağ. %)
1	180	1 / 1	0	100	0
2	180	1 / 1	1	97	3
3	180	1 / 1	3	97	3
4	180	1 / 1	5	97	3

Ara ürünlerin karakterizasyonları; Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde; asit indisi (AI), hidroksil indisi (HI), teorik molekül ağırlığı (M_n) hesaplanması ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin, AI ve HI değerleri Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de, M_n değerleri Tablo 4.4'de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
1	180	1 / 1	0	6	425
2	180	1 / 1	1	25	122
3	180	1 / 1	3	34	90
4	180	1 / 1	5	90	1

Tablo 4.3: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

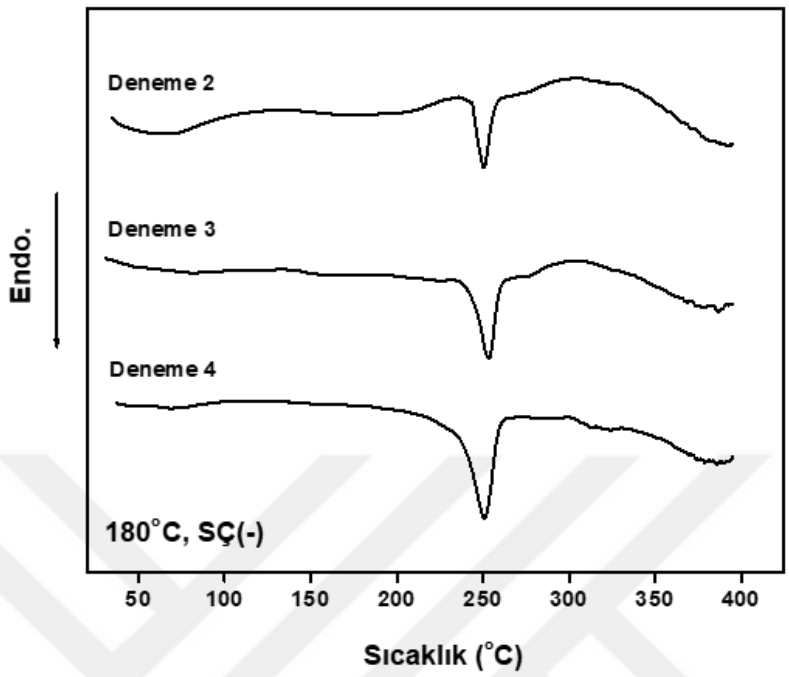
Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
1	180	1 / 1	0	Ürün yok	Ürün yok
2	180	1 / 1	1	233	183
3	180	1 / 1	3	314	131
4	180	1 / 1	5	351	85

Tablo 4.4: Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri.

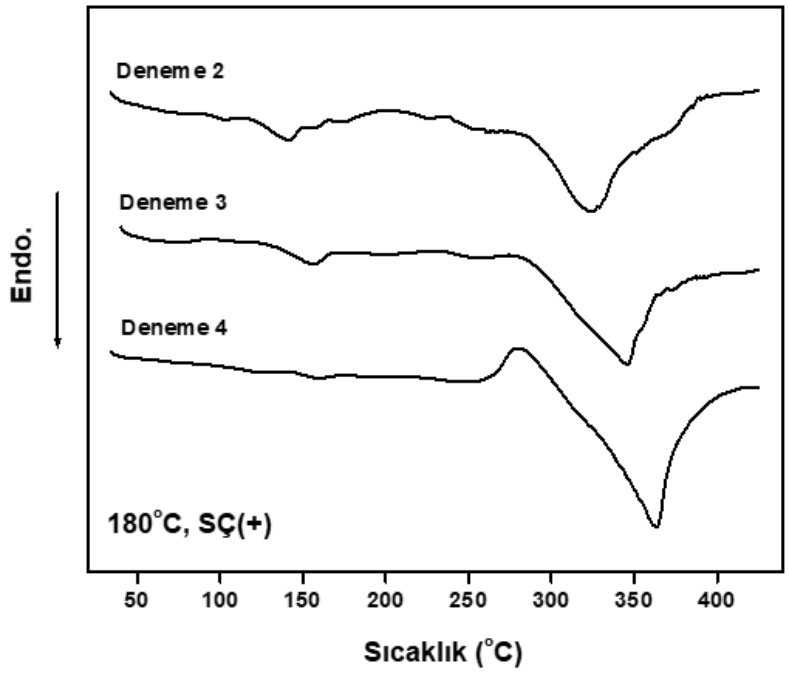
Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Teorik molekül ağırlığı (M_n)	
				SÇ(-)	SÇ(+)
1	180	1 / 1	0	260	-
2	180	1 / 1	1	763	270
3	180	1 / 1	3	905	252
4	180	1 / 1	5	1233	257

4.1.1.3. Deneme 1-4 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri

Deneme 1, 2, 3, 4 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin DSC analizleri Bölüm 3.2.3.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.1: Deneme 2, 3, 4 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.



Şekil 4.2: Deneme 2, 3, 4 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.

4.1.2. İkinci Grup Çalışma (Deneme 5-8)

4.1.2.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (200ºC)

2. grup çalışma kapsamında, atık PET'in depolimerizasyonu için, **200ºC**'de, 1 adet glikoliz (Deneme 5) ve 3 adet eş zamanlı hidroliz-glikoliz (Deneme 6, Deneme 7, Deneme 8) reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu grupta gerçekleştirilen tüm denemelerde, Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde çalışılmıştır.

Deneme 5: Glikoliz denemesinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 68.5 mL DPG, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 200ºC sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Deneme 6, Deneme 7, Deneme 8: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 68.5 mL DPG, farklı miktarlarda su, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Deneme 6'da 18 mL (1 mol), Deneme 7'de 54 mL (3 mol) ve Deneme 8'de 90 mL (5 mol) su kullanılmıştır. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 200ºC sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Depolimerizasyonlar boyunca, her 10 dakikada bir sıcaklık ve basınç değerleri kontrol edilmiş ve 3 saat sonunda ısıtıcı kapatılmıştır. Sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ham depolimerizasyon ürünü alınmıştır.

4.1.2.2. Deneme 5-8 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları

Denemelerde elde edilen ham ürünler, Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde 100ºC sıcaklığındaki su ile 4 defa ekstrakte (1 L x 4) edilerek, "*sıcak suda çözünen ancak 4ºC'ye soğutmakla kristallenen [SÇ(+)] ara ürün*" ve "*sıcak suda çözünmeyen [SÇ(-)] ara ürün*" elde edilmiştir. Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları Tablo 4.5'de sunulmuştur.

Tablo 4.5: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	SÇ(-) oranı (ağ. %)	SÇ(+) oranı (ağ. %)
5	200	1 / 1	0	85	15
6	200	1 / 1	1	90	10
7	200	1 / 1	3	84	16
8	200	1 / 1	5	59	41

Ara ürünlerin karakterizasyonları; Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde; asit indisi (AI), hidroksil indisi (HI), teorik molekül ağırlığı (M_n) hesaplanması ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin, AI ve HI değerleri Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de, M_n değerleri Tablo 4.8'de sunulmuştur.

Tablo 4.6: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
5	200	1 / 1	0	5	276
6	200	1 / 1	1	94	145
7	200	1 / 1	3	328	67
8	200	1 / 1	5	499	0

Tablo 4.7: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

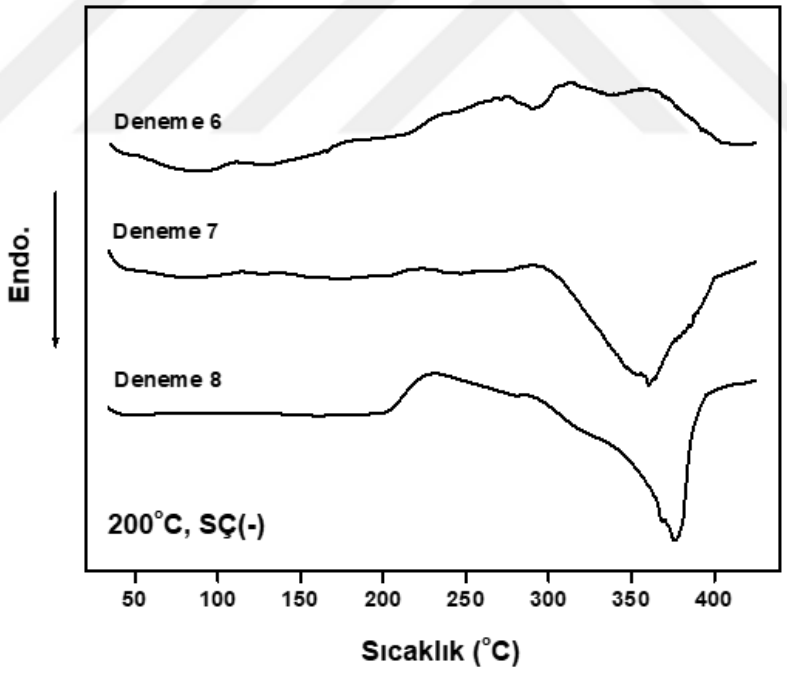
Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
5	200	1 / 1	0	4	123
6	200	1 / 1	1	264	146
7	200	1 / 1	3	250	239
8	200	1 / 1	5	235	236

Tablo 4.8: Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri.

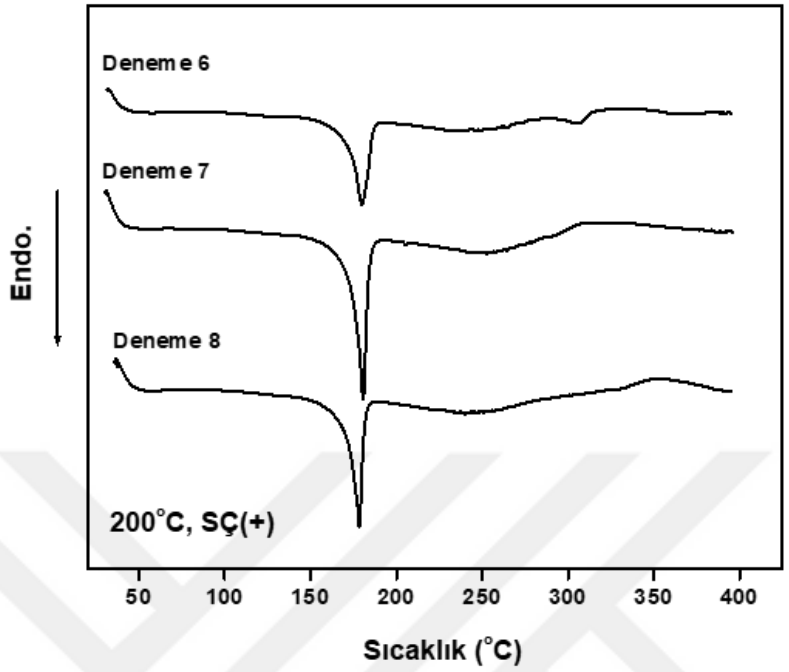
Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Teorik molekül ağırlığı (M_n)	
				SÇ(-)	SÇ(+)
5	200	1 / 1	0	399	883
6	200	1 / 1	1	469	274
7	200	1 / 1	3	284	229
8	200	1 / 1	5	225	238

4.1.2.3. Deneme 5-8 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri

Deneme 5, 6, 7, 8 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin DSC analizleri Bölüm 3.2.3.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de sunulmuştur.



Şekil 4.3: Deneme 6, 7, 8 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.



Şekil 4.4: Deneme 6, 7, 8 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.

4.1.3. Üçüncü Grup Çalışma (Deneme 9-12)

4.1.3.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (220ºC)

3. grup çalışma kapsamında, atık PET'in depolimerizasyonu için, **220ºC'**de, 1 adet glikoliz (Deneme 9) ve 3 adet eş zamanlı hidroliz-glikoliz (Deneme 10, Deneme 11, Deneme 12) reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu grupta gerçekleştirilen tüm denemelerde, Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde çalışılmıştır.

Deneme 9: Glikoliz denemesinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 68.5 mL DPG, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 220ºC sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Deneme 10, Deneme 11, Deneme 12: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 68.5 mL DPG, farklı miktarlarda su, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Deneme 10'da 18 mL (1 mol), Deneme 11'de 54 mL (3 mol) ve Deneme 12'de 90 mL (5 mol) su kullanılmıştır. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 220^{o}C sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Depolimerizasyonlar boyunca, her 10 dakikada bir sıcaklık ve basınç değerleri kontrol edilmiş ve 3 saat sonunda ısıtıcı kapatılmıştır. Sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ham depolimerizasyon ürünü alınmıştır.

4.1.3.2. Deneme 9-12 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları

Denemelerde elde edilen ham ürünler, Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde 100^{o}C sıcaklığındaki su ile 4 defa ekstrakte (1 L x 4) edilerek, "*sıcak suda çözünen ancak 4^{o}C'ye soğutmakla kristallenen [SÇ(+)] ara ürün*" ve "*sıcak suda çözünmeyen [SÇ(-)] ara ürün*" elde edilmiştir. Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları Tablo 4.9'da sunulmuştur.

Tablo 4.9: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları.

Deneme No	Sıcaklık (^{o}C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	SÇ(-) oranı (ağ. %)	SÇ(+) oranı (ağ. %)
9	220	1 / 1	0	93	7
10	220	1 / 1	1	98	2
11	220	1 / 1	3	84	16
12	220	1 / 1	5	90	10

Ara ürünlerin karakterizasyonları; Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde; asit indisi (AI), hidroksil indisi (HI), teorik molekül ağırlığı (M_n) hesaplanması ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin, AI ve HI değerleri Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'de, M_n değerleri Tablo 4.12'de sunulmuştur.

Tablo 4.10: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

Deneme No	Sıcaklık (°C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
9	220	1 / 1	0	5	35
10	220	1 / 1	1	105	74
11	220	1 / 1	3	396	145
12	220	1 / 1	5	642	0

Tablo 4.11: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

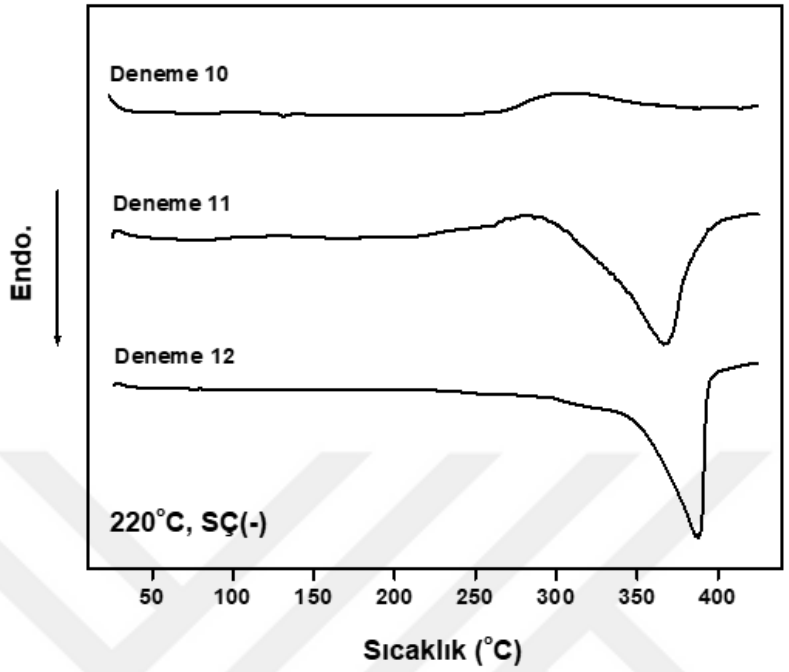
Deneme No	Sıcaklık (°C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
9	220	1 / 1	0	16	176
10	220	1 / 1	1	269	115
11	220	1 / 1	3	262	170
12	220	1 / 1	5	284	323

Tablo 4.12: Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri.

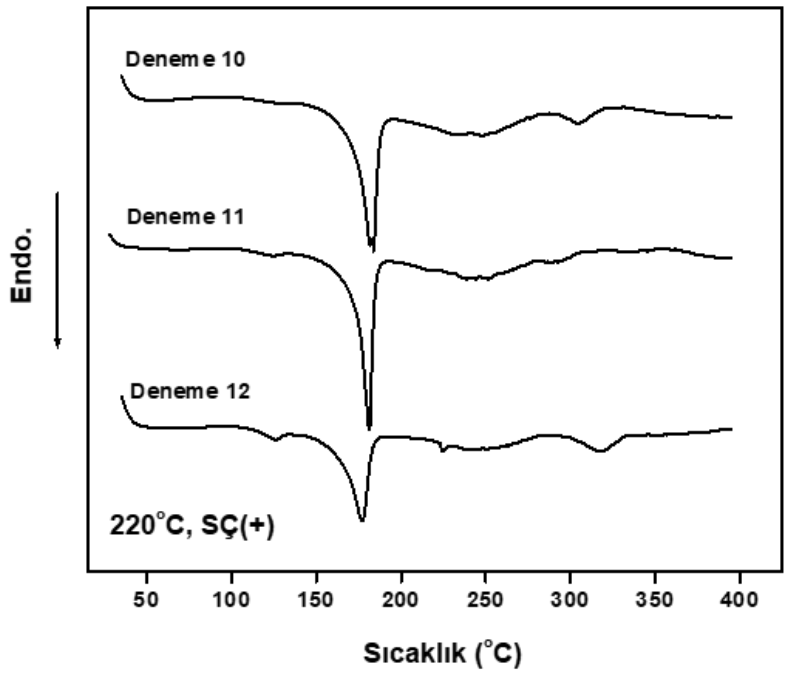
Deneme No	Sıcaklık (°C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Teorik molekül ağırlığı (M_n)	
				SÇ(-)	SÇ(+)
9	220	1 / 1	0	2805	584
10	220	1 / 1	1	627	292
11	220	1 / 1	3	207	260
12	220	1 / 1	5	175	185

4.1.3.3. Deneme 9-12 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri

Deneme 9, 10, 11, 12 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin DSC analizleri Bölüm 3.2.3.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.5: Deneme 10, 11, 12 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.



Şekil 4.6: Deneme 10, 11, 12 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.

4.1.4. Dördüncü Grup Çalışma (Deneme 13-16)

4.1.4.1. Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Denemeleri (240ºC)

4. grup çalışma kapsamında, atık PET'in depolimerizasyonu için, **240ºC**'de, 1 adet glikoliz (Deneme 13) ve 3 adet eş zamanlı hidroliz-glikoliz (Deneme 14, Deneme 15, Deneme 16) reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu grupta gerçekleştirilen tüm denemelerde, Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde çalışılmıştır.

Deneme 13: Glikoliz denemesinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 65.8 mL DPG, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 240ºC sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Deneme 14, Deneme 15, Deneme 16: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 100 g atık PET, 65.8 mL DPG, farklı miktarlarda su, 250 mL ksilen ve ZnAc (PET'e göre ağ. %1), yüksek basınç reaktörüne (otoklav) yüklenmiştir. Deneme 14'de 18 mL (1 mol), Deneme 15'de 54 mL (3 mol) ve Deneme 16'da 90 mL (5 mol) su kullanılmıştır. Hammaddeler otoklava yüklendikten sonra, 240ºC sıcaklığa yaklaşık 30 dk. içinde ulaşılmış ve depolimerizasyona bu sıcaklıkta 3 saat devam edilmiştir.

Depolimerizasyonlar boyunca, her 10 dakikada bir sıcaklık ve basınç değerleri kontrol edilmiş ve 3 saat sonunda ısıtıcı kapatılmıştır. Sıcaklık ve basınç düşüşü sağlandıktan sonra reaktör açılarak ham depolimerizasyon ürünü alınmıştır.

4.1.4.2. Deneme 13-16 Ara Ürünlerinin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonları

Denemelerde elde edilen ham ürünler, Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde 100ºC sıcaklığındaki su ile 4 defa ekstrakte (1 L x 4) edilerek, "*sıcak suda çözünen ancak 4ºC'ye soğutmakla kristallenen [SÇ(+)] ara ürün*" ve "*sıcak suda çözünmeyen [SÇ(-)] ara ürün*" elde edilmiştir. Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları Tablo 4.13'de sunulmuştur.

Tablo 4.13: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin ağırlıkça % oranları.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	SÇ(-) oranı (ağ. %)	SÇ(+) oranı (ağ. %)
13	240	1 / 1	0	100	0
14	240	1 / 1	1	92	8
15	240	1 / 1	3	83	17
16	240	1 / 1	5	80	20

Ara ürünlerin karakterizasyonları; Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde; asit indisi (AI), hidroksil indisi (HI), teorik molekül ağırlığı (M_n) hesaplanması ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin, AI ve HI değerleri Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'de, M_n değerleri Tablo 4.16'da sunulmuştur.

Tablo 4.14: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
13	240	1 / 1	0	9	181
14	240	1 / 1	1	70	152
15	240	1 / 1	3	262	134
16	240	1 / 1	5	524	241

Tablo 4.15: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(+) ara ürünlerinin asit indisi ve hidroksil indisi değerleri.

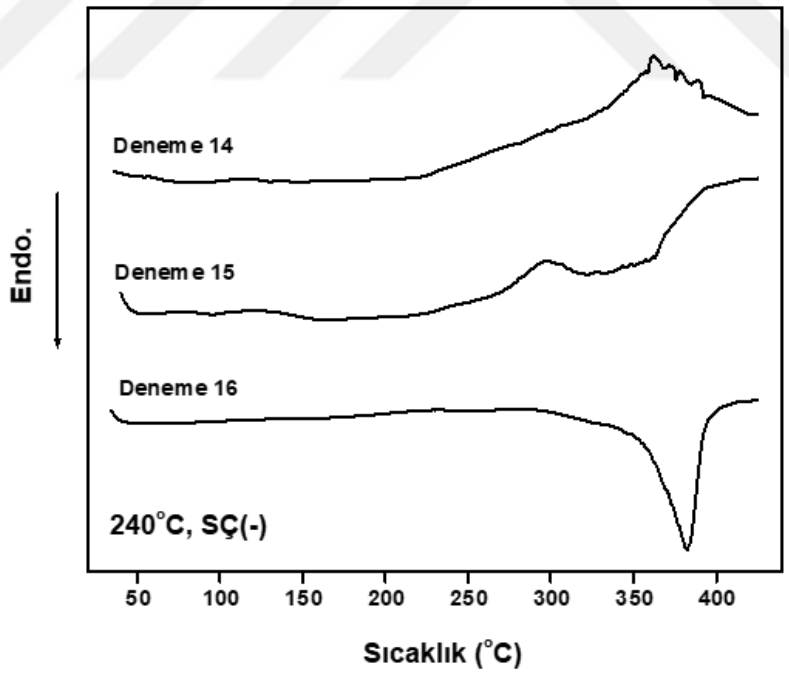
Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Asit indisi (mg KOH/g)	Hidroksil indisi (mg KOH/g)
13	240	1 / 1	0	Ürün yok	Ürün yok
14	240	1 / 1	1	247	162
15	240	1 / 1	3	234	117
16	240	1 / 1	5	243	155

Tablo 4.16: Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri.

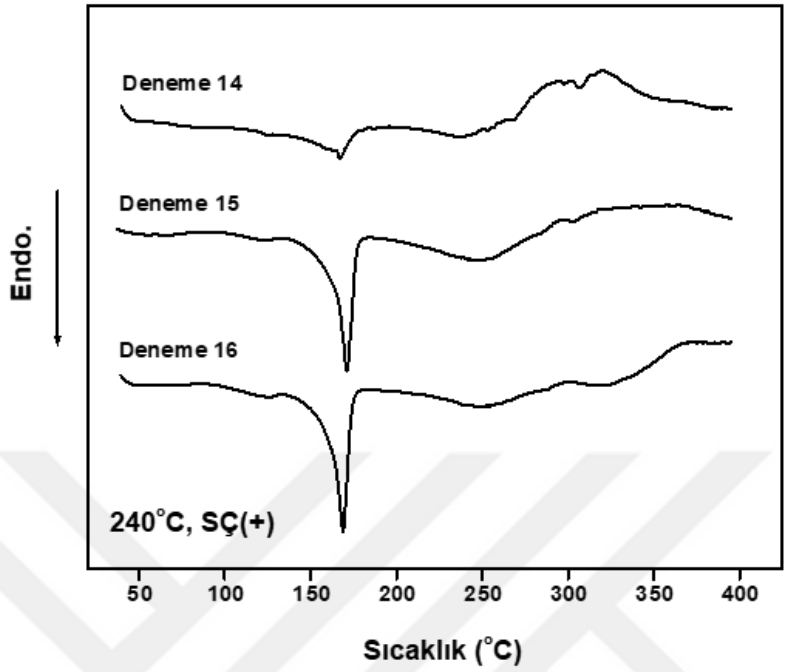
Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı (mol)	Teorik molekül ağırlığı (M_n)	
				SÇ(-)	SÇ(+)
13	240	1 / 1	0	591	-
14	240	1 / 1	1	505	274
15	240	1 / 1	3	283	320
16	240	1 / 1	5	147	282

4.1.4.3. Deneme 13-16 Ara Ürünlerinin DSC Analizleri

Deneme 13, 14, 15, 16 SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin DSC analizleri Bölüm 3.2.3.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.7: Deneme 14, 15, 16 SÇ(-) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.



Şekil 4.8: Deneme 14, 15, 16 SÇ(+) ara ürünlerine ait DSC eğrileri.

4.2. ALKİD REÇİNELERİN SENTEZİ VE ANALİZLER

Bu aşamada, 1 adet atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine"* ve 7 adet atık PET ara ürünü içeren, "*atık PET esaslı alkid reçine"* olmak üzere toplam 8 adet farklı alkid reçine, Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde sentezlenmiş ve sentezlenen tüm alkid reçinelerin sembolleri ve kullanılan komponentler, Bölüm 3'de Tablo 3.2'de toplu olarak sunulmuştur.

4.2.1. Alkid Reçine Formülasyon Hesaplamaları

Alkid reçinelerin kompozisyonlarını belirlemek için, **(1)** Başlangıçtaki Ortalama Fonksiyonalite Sistemi (F_{av}); **(2)** İhtimaliyet Sistemi (P) ; **(3)** Asit İndisi Sistemi (AN); **(4)** Ortalama Molekül Ağırlığı Sistemi (M_{av}) ve **(5)** K Alkid Sabiti Sistemi olmak üzere beş ayrı formülasyon hesaplama yöntemi bulunmaktadır.

Bu tez kapsamında, "K Alkid sabiti sistemi" kullanılmıştır. K Alkid sabiti sistemi, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonaliteye dayanmaktadır.

Tablo 4.1'de "K alkid sabiti" sistemine göre, dört komponentli alkid reçine üretiminde kullanılabilecek muhtemel hammaddelere göre fonksiyonel grup sayıları, asit ve baz ekivalenleri ve mol miktarları simgesel olarak gösterilmiştir [Patton, T.C., 1962].

Tablo 4.17: Dört komponentli alkid reçine formülasyonu.

Hammaddeler	**Asit ekivaleni toplamı (e_A)**	**Baz ekivaleni toplamı (e_B)**	**Fonksiyonel grup sayısı (F)**	**Komponentlerin mol miktarı (m_o)**
Monobazik asit	A_1	-	1	A_1
Dibazik Asit	A_2	-	2	$A_2/2$
Poliol (triol veya tetrol)	-	B_3 ya da B_4	3 ya da 4	$B_3/3$ ya da $B_4/4$
Diol	-	B_2	2	$B_2/2$

Alkid reçine formülasyon hesaplamalarında, "R: baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı (e_B/e_A)", "u: monobazik asit ekivaleni", "t: triol ekivaleni", "e: ekivalen", "e_A: asit ekivaleni toplamı", "e_B: baz ekivaleni toplamı", "m_o: komponentlerin mol miktarı toplamı", "K: alkid sabiti (m_o/e_A)", "F: fonksiyonel grup sayısı", "E: ekivalen ağırlık" ve "W: tartım" olarak sembolize edilmiştir. Bu çalışmada; monobazik asit olarak TOFA, dibazik asit olarak FA, poliol (triol) olarak TMP ve diol olarak DPG kulanlmıştır.

	e_A	e_B	F	m_o
Monobazik asit	U	-	1	u
Dibazik asit	(1/(1+R))-u	-	2	(1/(2+2R))-(u/2)
Triol	-	t	3	t/3
Diol	-	(R/(1+R))-t	2	(R/(2+2R))-(t/2)

$R = \frac{e_B}{e_A}$ ve $K = \frac{m_o}{e_A}$ olmak üzere, $K = \frac{u/2 - t/6 + 1/2}{1/(1+R)}$; $t = 3u + 3 - \frac{6K}{1+R}$ olarak düzenlenmiştir.

Takiben, belirli K ve R değerlerinde, u değerleri değiştirilerek, aşağıda belirlenen formüllere göre, istenilen yağ yüzdesine sahip alkid formülasyonlarında, A_1, A_2, B_3 ve B_2 değerleri elde edilmiştir.

$A_1 = u$	$A_2 = [1/(1+R)] - u$
$B_3 = 3 + 3u - [6K/(1+R)]$	$B_2 = [(R+6K)/(u+R)]-3-3u$

4.2.2. Referans Alkid Reçine Sentezi

Atık PET'in depolimerizasyon ara ürünleri ile sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin özelliklerini karşılaştırabilmek amacıyla, öncelikle atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine*" sentezlenmiştir.

Sentezlenen "referans alkid reçine (REF A)" aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.2.2.1. REF A Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli, atık PET içermeyen "**REF A**" kodlu referans alkid reçine; TOFA, FA, TMP ve DPG kullanılarak sentezlenmiştir.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. REF A için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.18'de sunulmuştur.

Tablo 4.18: REF A reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	**%**	**W**	**E**	**e_o**	**e_A**	**e_B**	**F**	**m_o**
TOFA	46.2	42	280	0.1500	0.1500	-	1	0.1500
FA	25.6	23.32	74	0.3151	0.3151	-	2	0.1576
TMP	23	20.88	45	0.4640	-	0.4640	3	0.1547
DPG	5.2	4.75	67	0.0709	-	0.0709	2	0.0355

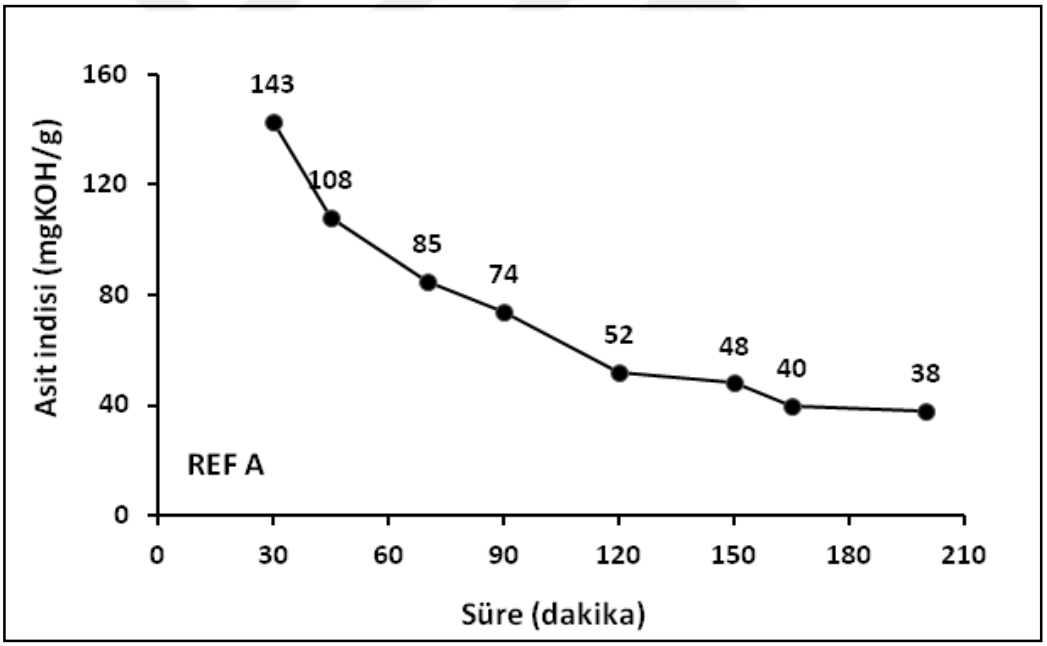
Tablo 4.18'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 6 katı olacak şekilde hammadde miktarları (252 g TOFA, 140 g FA, 125.8 g TMP ve 28.5 g DPG) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 43.68 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.546 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.2. REF A Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.9'da sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (162^{o}C) reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 200-215°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.9: REF A reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 20 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3. Atık PET Esaslı Alkid Reçinelerin Sentezi

Atık PET'in depolimerizasyonları ile elde edilen farklı fonksiyonalitede ara ürünler, alkid reçine formülasyonlarında, dibazikasit komponenti veya diol komponenti yerine tamamen veya belirli oranlarda kullanılarak 7 adet "*atık PET esaslı alkid reçine"* sentezlenmiştir.

Sentezlenen "atık PET esaslı alkid reçineler (PET A1, PET A2, PET A3, PET A4, PET A5, PET A6, PET A7)" aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.2.3.1. PET A1 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A1**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, FA, TMP ve diol komponentinin yerine ağırlıkça %100 oranında "***DP-200-5 SÇ(+) kodlu Deneme 8 SÇ(+) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-200-5 SÇ(+) kodlu **Deneme 8 SÇ(+)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 200ºC'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünen, bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 235 mg KOH/g ve HI değeri de 236 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A1 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.19'da sunulmuştur.

Tablo 4.19: PET A1 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	%	W	E	E_o	e_A	e_B	F	m_o
TOFA	46.51	44.8	280	0.1600	0.1600	-	1	0.1600
FA	20.31	19.56	74	0.2643	0.2643	-	2	0.1322
TMP	23.08	22.23	45	0.4940	-	0.4940	3	0.1647
Deneme 8 SÇ(+) ürünü (%100)	10.10	9.73	237.71	0.0409	-	0.0409	2	0.0205

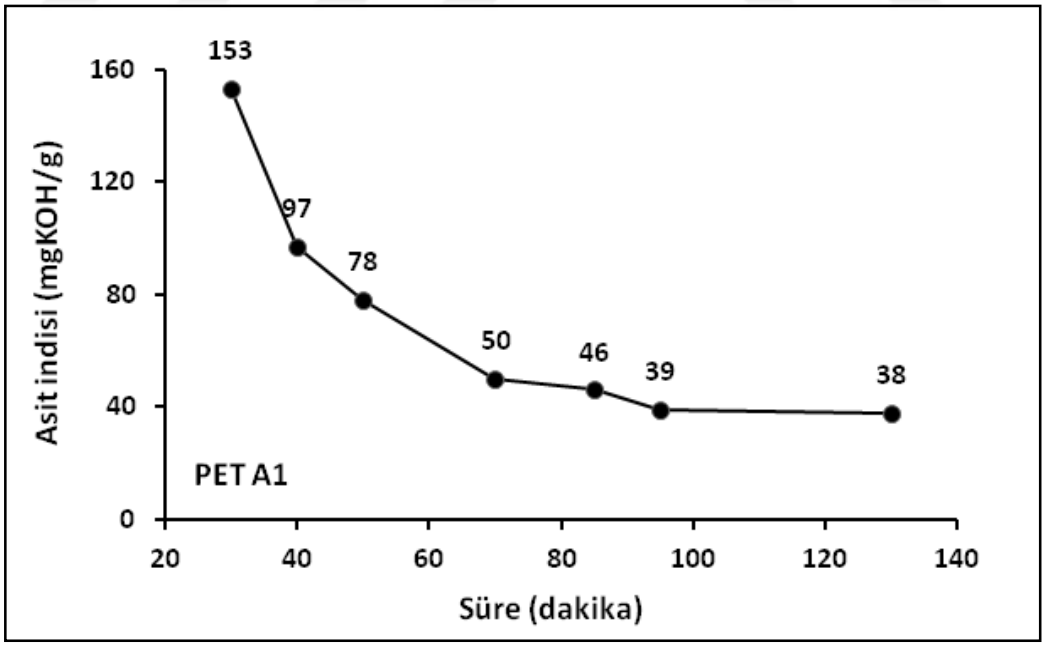
Tablo 4.19'da görülen formülasyona göre belirlenen oranların 1.7 katı olacak şekilde hammadde miktarları (76.16 g TOFA, 33.3 g FA, 38 g TMP ve 16.5 g Deneme 8 SÇ(+) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 13.12 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.164 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.2. PET A1 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.10'da sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (178^{o}C), AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 210-230°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (37.8 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.10: PET A1 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 12.4 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3.3. PET A2 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A2**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, TMP, DPG, formülasyon için gerekli miktarın ağırlıkça %90'ı oranında FA ve diasit komponentinin ağırlıkça %10'u oranında "***DP-200-5 SÇ(-) kodlu Deneme 8 SÇ(-) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-200-5 SÇ(-) kodlu **Deneme 8 SÇ(-)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 200^{o}C'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünmeyen, iki ucu da karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 499 mg KOH/g ve HI değeri de 0 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A2 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.20'de sunulmuştur.

Tablo 4.20: PET A2 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	**%**	**W**	**E**	**E_o**	**e_A**	**e_B**	**F**	**m_o**
TOFA	46.75	43.40	280	0.1550	0.1550	-	1	0.1550
FA (%90)	22.24	20.65	74	0.2791	0.2791	-	2	0.1396
TMP	23.21	21.55	45	0.4790	-	0.4790	3	0.1597
DPG	4.04	3.75	67	0.0559	-	0.0559	2	0.0280
Deneme 8 SÇ(-) ürünü (%10)	3.76	3.49	112.46	0.0310	0.0310	-	2	0.0155

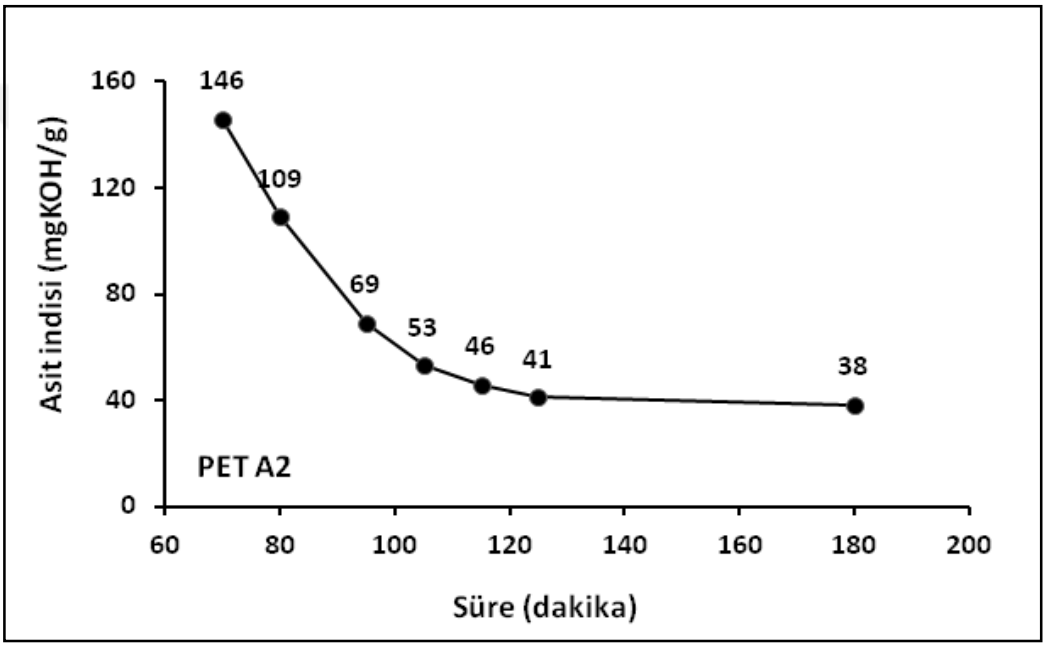
Tablo 4.20'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 2 katı olacak şekilde hammadde miktarları (86.8 g TOFA, 41.3 g FA, 43.1 g TMP, 7.5 g DPG ve 6.98 g Deneme 8 SÇ(-) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 15.01 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.187 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.4. PET A2 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.11'de sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (175^{o}C), AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 200-235°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (37.5 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.11: PET A2 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 23.5 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3.5. PET A3 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A3**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, TMP, DPG, formülasyon için gerekli miktarın ağırlıkça %85'i oranında FA ve diasit komponentinin ağırlıkça %15'i oranında "***DP-200-5 SÇ(-) kodlu Deneme 8 SÇ(-) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-200-5 SÇ(-) kodlu **Deneme 8 SÇ(-)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 200^{o}C'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak

gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünmeyen, iki ucu da karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 499 mg KOH/g ve HI değeri de 0 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A3 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.21'de sunulmuştur.

Tablo 4.21: PET A3 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	**%**	**W**	**E**	**E_o**	**e_A**	**e_B**	**F**	**m_o**
TOFA	47.61	44.80	280	0.1600	0.1600	-	1	0.1600
FA (%85)	20.39	19.19	74	0.2593	0.2593	-	2	0.1297
TMP	23.62	22.23	45	0.4940	-	0.4940	3	0.1647
DPG	2.91	2.74	67	0.0409	-	0.0409	2	0.0205
Deneme 8 SÇ(-) ürünü (%15)	5.47	5.15	112.46	0.0458	0.0458	-	2	0.0229

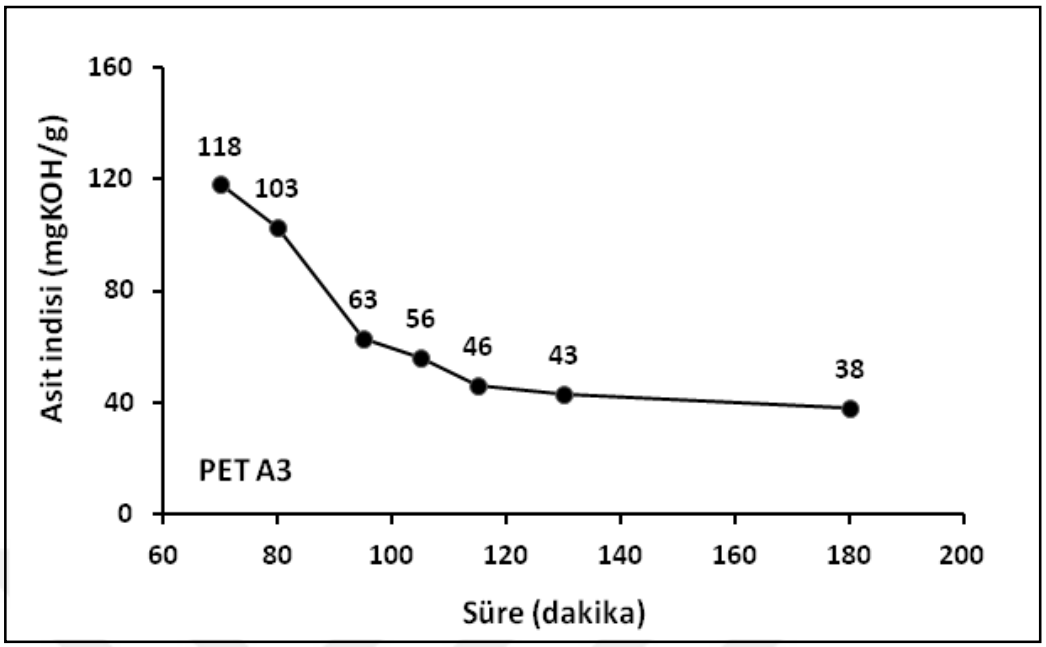
Tablo 4.21'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 2 katı olacak şekilde hammadde miktarları (86.8 g TOFA, 38.4 g FA, 44.5 g TMP, 5.5 g DPG ve 10.3 g Deneme 8 SÇ(-) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 14.8 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.186 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.6. PET A3 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.12'de sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (175^{o}C), AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 215-235°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (37.4 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.12: PET A3 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 77 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3.7. PET A4 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A4**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, TMP, DPG, formülasyon için gerekli miktarın ağırlıkça %70'i oranında FA ve diasit komponentinin ağırlıkça %30'u oranında "***DP-200-5 SÇ(-) kodlu Deneme 8 SÇ(-) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-200-5 SÇ(-) kodlu **Deneme 8 SÇ(-)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 200^{o}C'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünmeyen, iki ucu da karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 499 mg KOH/g ve HI değeri de 0 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A4 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.22'de sunulmuştur.

Tablo 4.22: PET A4 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	%	W	E	E_o	e_A	e_B	F	m_o
TOFA	46.73	44.80	280	0.1600	0.1600	-	1	0.1600
FA (%70)	16.49	15.81	74	0.2136	0.2136	-	2	0.1068
TMP	23.19	22.23	45	0.4940	-	0.4940	3	0.1647
DPG	2.86	2.74	67	0.0409	-	0.0409	2	0.0205
Deneme 8 SÇ(-) ürünü (%30)	10.73	10.29	112.46	0.0915	0.0915	-	2	0.0458

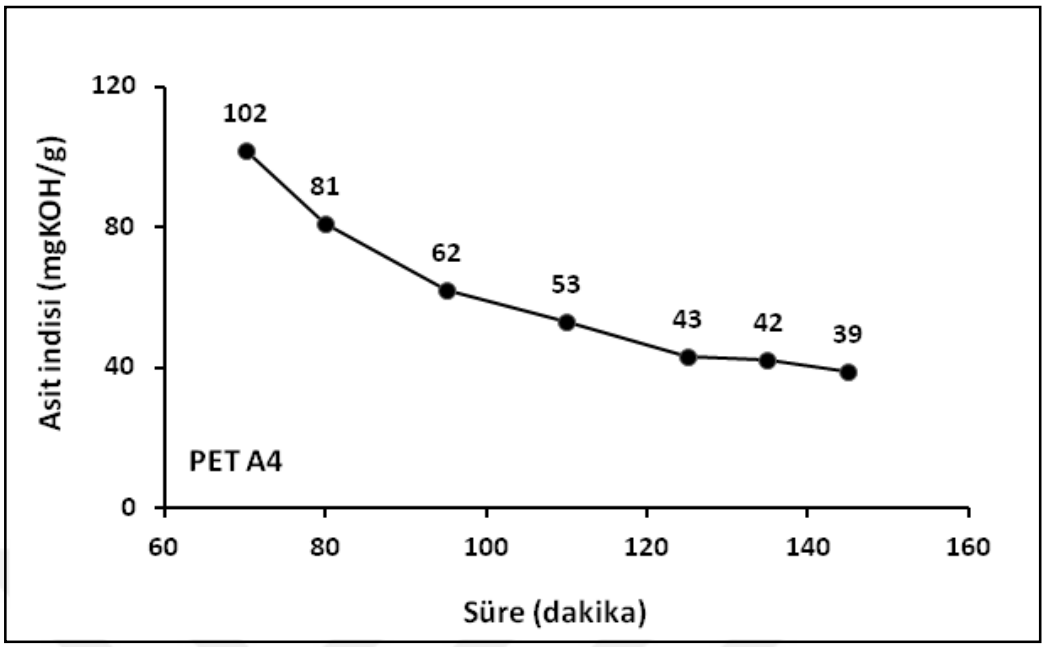
Tablo 4.22'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 2.5 katı olacak şekilde hammadde miktarları (112 g TOFA, 39.53 g FA, 55.58 g TMP, 6.85 g DPG ve 25.73 g Deneme 8 SÇ(-) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 19.18 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.24 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.8. PET A4 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.13'de sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (165^{o}C), asit AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 200-220°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (38.6 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.13: PET A4 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 37.5 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3.9. PET A5 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A5**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, TMP, DPG, formülasyon için gerekli miktarın ağırlıkça %95'i oranında FA ve diasit komponentinin ağırlıkça %5'i oranında "***DP-220-5 SÇ(-) kodlu Deneme 12 SÇ(-) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-220-5 SÇ(-) kodlu **Deneme 12 SÇ(-)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 220^{o}C'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünmeyen, iki ucu da karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 642 mg KOH/g ve HI değeri de 0 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A5 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.23'de sunulmuştur.

Tablo 4.23: PET A5 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	%	W	E	E_o	e_A	e_B	F	m_o
TOFA	47.26	43.40	280	0.1550	0.1550	-	1	0.1550
FA (%95)	23.73	21.80	74	0.2946	0.2946	-	2	0.1473
TMP	23.46	21.55	45	0.4790	-	0.4790	3	0.1597
DPG	4.08	3.75	67	0.0559	-	0.0559	2	0.0280
Deneme 12 SÇ(-) ürünü (%5)	1.47	1.35	87.38	0.0155	0.0155	-	2	0.0078

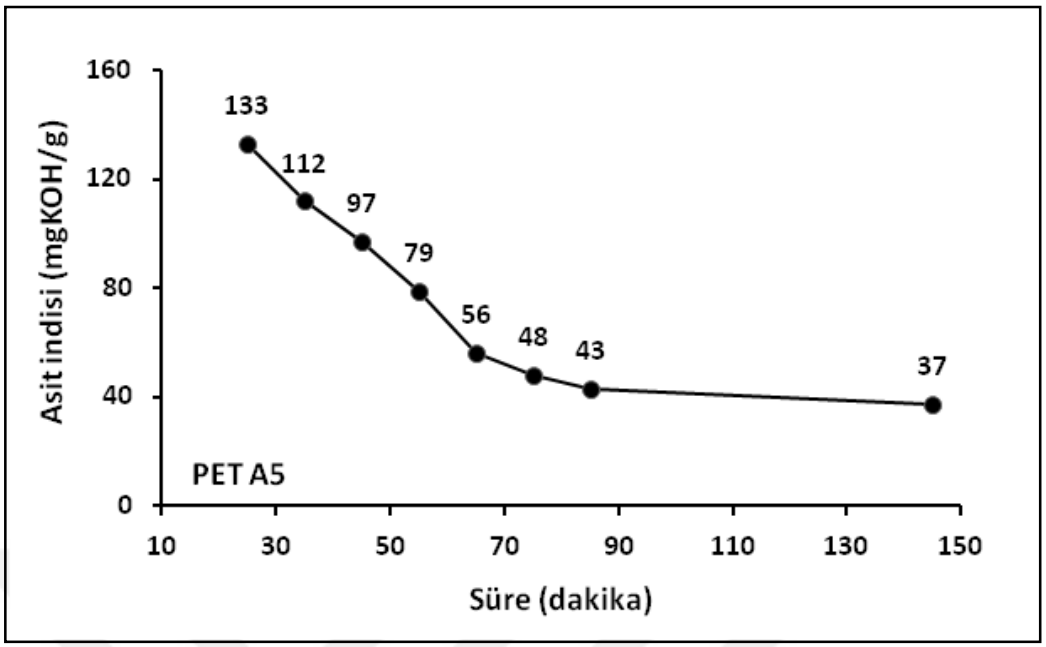
Tablo 4.23'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 2 katı olacak şekilde hammadde miktarları (86.8 g TOFA, 43.6 g FA, 43.1 g TMP, 7.5 g DPG ve 2.7 g Deneme 12 SÇ(-) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 14.7 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.184 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.10. PET A5 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.14'de sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (170^{o}C), AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 200-235°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (37.1 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.14: PET A5 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 40.3 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3.11. PET A6 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A6**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, TMP, DPG, formülasyon için gerekli miktarın ağırlıkça %90'ı oranında FA ve diasit komponentinin ağırlıkça %10'u oranında "***DP-220-5 SÇ(-) kodlu Deneme 12 SÇ(-) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-220-5 SÇ(-) kodlu **Deneme 12 SÇ(-)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 220^{o}C'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünmeyen, iki ucu da karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 642 mg KOH/g ve HI değeri de 0 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A6 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.24'de sunulmuştur.

Tablo 4.24: PET A6 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	%	W	E	E_o	e_A	e_B	F	m_o
TOFA	47.14	43.40	280	0.1550	0.1550	-	1	0.1550
FA (%90)	22.43	20.65	74	0.2791	0.2791	-	2	0.1396
TMP	23.42	21.55	45	0.4790	-	0.4790	3	0.1597
DPG	4.07	3.75	67	0.0559	-	0.0559	2	0.0280
Deneme 12 SÇ(-) ürünü (%10)	2.94	2.71	87.38	0.0310	0.0310	-	2	0.0155

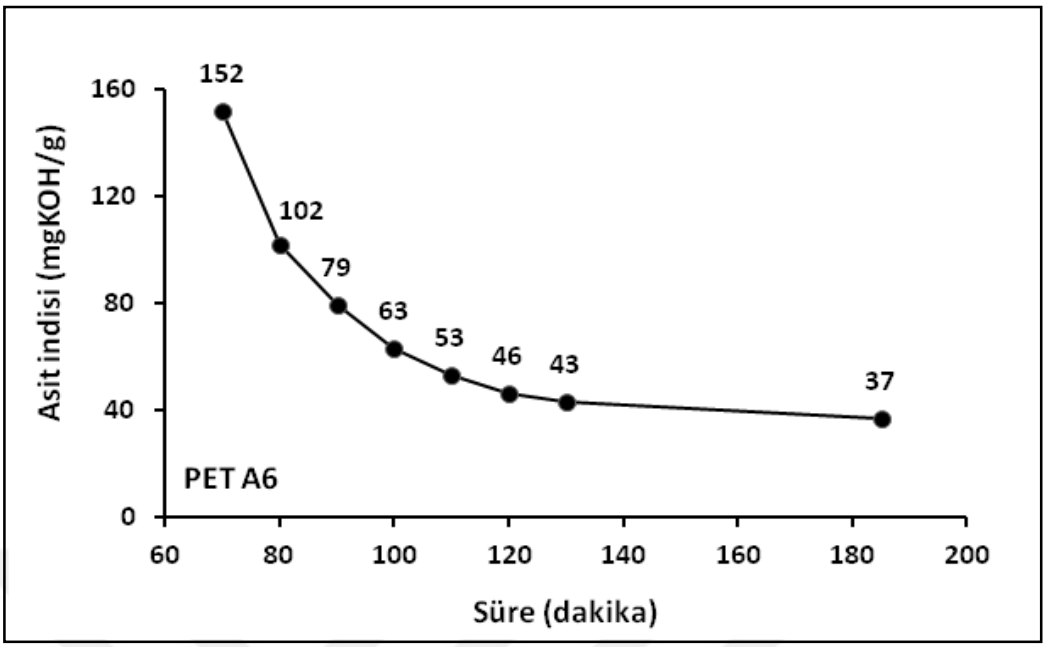
Tablo 4.24'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 2 katı olacak şekilde hammadde miktarları (86.8 g TOFA, 41.3 g FA, 43.1 g TMP, 7.5 g DPG ve 5.42 g Deneme 12 SÇ(-) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 14.7 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.184 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.12. PET A6 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.15'de sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (175^{o}C), AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 200-235°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (37.3 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.15: PET A6 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 27.5 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.2.3.13. PET A7 Reçinesi Formülasyonu

Dört komponentli ve %50 yağ içerikli atık PET ara ürünü içeren "**PET A7**" kodlu atık PET esaslı alkid reçine; TOFA, TMP, DPG, formülasyon için gerekli miktarın ağırlıkça %85'i oranında FA ve diasit komponentinin ağırlıkça %15'i oranında "***DP-220-5 SÇ(-) kodlu Deneme 12 SÇ(-) ürünü***" kullanılarak sentezlenmiştir.

DP-220-5 SÇ(-) kodlu **Deneme 12 SÇ(-)** ürünü, Bölüm 3, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de görüldüğü gibi, 220^{o}C'de, 1/1 molar oranında PET/DPG ve 5 mol su kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonunda elde edilen suda çözünmeyen, iki ucu da karboksil sonlu ara üründür. AI değeri 642 mg KOH/g ve HI değeri de 0 mg KOH/g'dır.

K sabiti değeri 1.07 ve baz ekivalenin asit ekivalenine oranı olan R değeri de 1.15 olarak alınmıştır. PET A7 için hazırlanan alkid formülasyonunun detayları Tablo 4.25'de sunulmuştur.

Tablo 4.25: PET A7 reçinesinin formülasyonu.

Hammaddeler	%	W	E	E_o	e_A	e_B	F	m_o
TOFA	47.04	43.40	280	0.1550	0.1550	-	1	0.1550
FA (%85)	21.14	19.51	74	0.2636	0.2636	-	2	0.1318
TMP	23.36	21.55	45	0.4790	-	0.4790	3	0.1597
DPG	4.06	3.75	67	0.0559	-	0.0559	2	0.0280
Deneme 12 SÇ(-) ürünü (%15)	4.4	4.06	87.38	0.0465	0.0465	-	2	0.0233

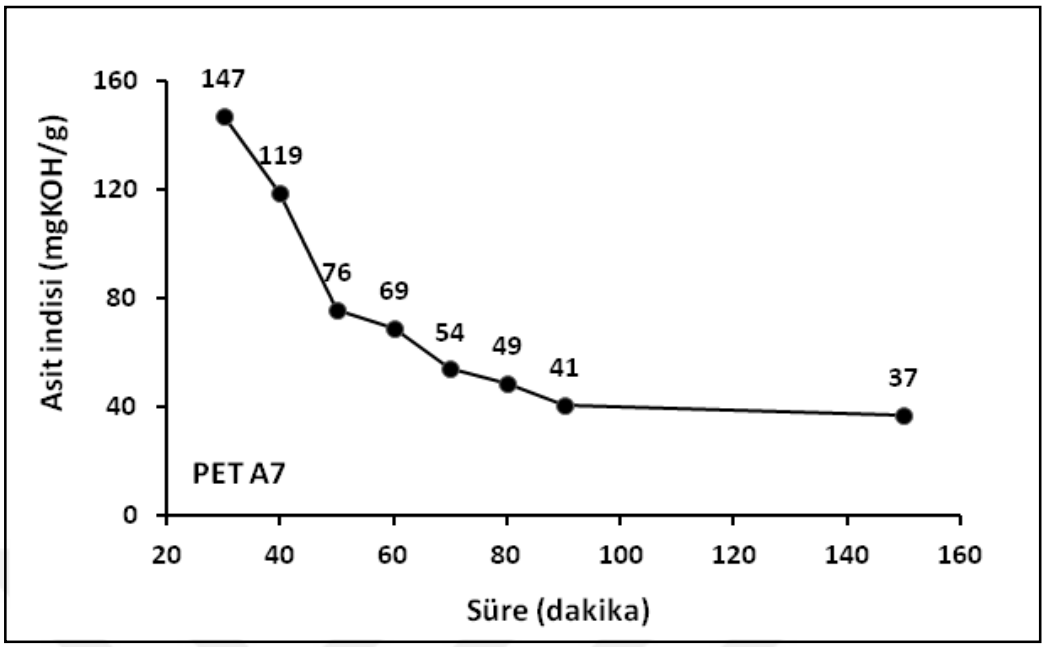
Tablo 4.25'de görülen formülasyona göre belirlenen oranların 2 katı olacak şekilde hammadde miktarları (86.8 g TOFA, 39.02 g FA, 43.1 g TMP, 7.5 g DPG ve 8.12 g Deneme 12 SÇ(-) ürünü) hesaplanmış ve cam reaktöre yüklenmiştir.

Toplam şarjın ağırlıkça %8'i olacak şekilde 14.76 g ksilen ve katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %0.1'i olacak kadar 0.187 g KOH bir miktar metanolde çözülerek cam reaktöre yüklenmiş ve sentez reaksiyonu sürekli karıştırma ile azot atmosferinde Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.14. PET A7 Reçinesi Asit İndisi ve Hidroksil İndisi

Reçine sentez reaksiyonu takibi, Bölüm 3.2.3.1'de anlatıldığı şekilde, asit indisi (AI) tayini ile yapılmıştır. Reaksiyon sırasındaki AI değişimini gösteren grafik Şekil 4.16'da sunulmuştur.

Asit indisi tayini için, reaksiyon sırasında ilk su çıkışının olduğu anda (170^{o}C), AI tayini için reaktörden ilk örnek alınmıştır. Ardından 200-240°C sıcaklık aralığında, AI istenilen değere ulaşılıncaya kadar reaksiyona devam edilmiştir. AI değeri yaklaşık 38-40 mg KOH/g aralığına ulaştığında (37.2 mg KOH/g) ısıtıcı kapatılarak reaksiyona son verilmiştir.



Şekil 4.16: PET A7 reçinesinin asit indisi değişimi.

Sentezlenen referans alkid reçinenin hidroksil indisi (HI) değeri de Bölüm 3.2.3.2'de anlatıldığı şekilde tayin edilmiş ve 31.6 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.3. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNELERİN SENTEZİ, ANALİZLER VE TESTLER

Bu aşamada, atık PET ara ürünü içermeyen referans alkid reçine, TDI ile farklı NCO/OH mol oranlarında (1/1, 1/2, 1/3) reaksiyona tabi tutularak, 3 adet "*referans üretan modifiye alkid reçine*" Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde sentezlenmiş ve sentezlenen reçinelerin sembolleri ve kullanılan komponentler, Bölüm 3'de Tablo 3.3'de toplu olarak sunulmuştur.

Ayrıca, atık PET ara ürünü içeren atık PET esaslı alkid reçineler, TDI ile optimum NCO/OH mol oranında (1/1) modifiye edilerek 7 adet "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine*", Bölüm 3.2.6'da anlatıldığı şekilde sentezlenmiş ve sentezlenen reçinelerin sembolleri ve kullanılan komponentler, Bölüm 3'de Tablo 3.4'de toplu olarak sunulmuştur.

4.3.1. Üretan Modifiye Alkid Reçine Şarj Hesaplamaları

Şarj hesaplamalarından önce, modifikasyonda kullanılan TDI'ın NCO grup içeriği, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, volumetrik olarak belirlenmiştir.

İlgili ASTM standardına göre yapılan titrasyonda, TDI'den alınan 0.1138 g örnek için sarfiyat ($S_Ö$) 11 mL ve şahit denemede sarfiyat ($S_Ş$) 25.4 mL olarak bulunmuştur. Çözeltinin (titrant) (HCl) normalitesi (N) 0.1 mol/L ve faktörü (F) 0.914'dür. Titrasyonda elde edilen değerler kullanılarak yapılan hesaplamalarda, kullanılan TDI'nın içerdiği NCO miktarı; deneysel olarak KOH ekivaleni cinsinden 648.83 mg KOH/g ve NCO ekivaleni cinsinden 485.75 mg NCO/g olarak bulunmuştur.

$$TDI'ın\ NCO\ miktarı_{deneysel} = \frac{56.1\ x\ (25.4 - 11\ )\ x\ 0.914\ x\ 0.1}{0.1138} = 648.83\ mg\ KOH/g$$

veya

$$TDI'ın\ NCO\ miktarı_{deneysel} = \frac{42\ x\ (25.4 - 11\ )\ x\ 0.914\ x\ 0.1}{0.1138} = 485.75\ mg\ NCO/g$$

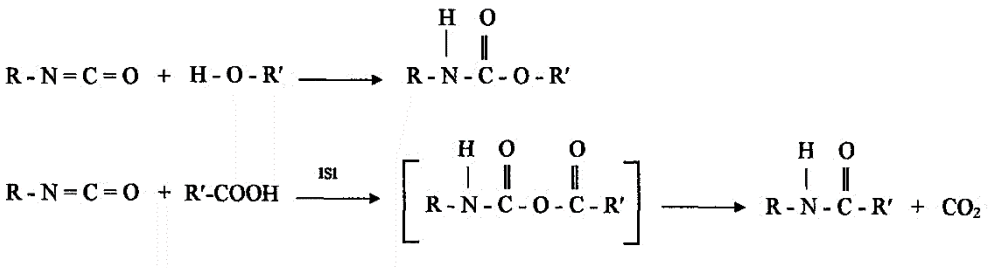
veya

$$TDI'ın\ NCO\ miktarı_{deneysel} = \frac{0.042\ x\ (25.4 - 11)\ x\ 0.914\ x\ 0.1}{0.1138}\ x\ 100 = \%\ 48.58$$

2,4-TDI'nın moleküler ağırlığı 174.16 g/mol ve bir moldeki NCO (42 g/mol) grup sayısı 2 olduğundan, teorik olarak hesaplanan 1 mol TDI'daki %NCO grup içeriği ise, %48.23'dür.

$$TDI'ın\ NCO\ miktarı\ _{teorik} = \frac{100\ x\ (2\ x\ 42)}{174.16} = \%\ 48.23$$

-NCO grupları; -OH ve -COOH gruplarının her ikisi ile de kolaylıkla reaksiyona girmektedir. İlk reaksiyon yüksek sıcaklıklarda tersinirdir, ikinci reaksiyonun hzlı yürümesi için ise ısı gerekmektedir [Wicks, 1992; Acar, 1996].



Bu sebeple, yapılan izosiyanat miktarı hesaplamalarında, sentezlerde kullanılan TDI'nın içerdiği -NCO grup miktarının (648.83 mg KOH/g) yanı sıra, alkid reçinesinin içerdiği toplam fonksiyonel grup miktarı (OH + COOH = HI +AI; mg KOH/g) da hesaba katılmış ve belirli

miktardaki alkid reçinesi için, 1/1 NCO/OH mol oranında gerekli olan izosiyanat (TDI) miktarı aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{\text{Alkid miktarı } (g)}{\text{TDI'ın NCO grup miktarı } (mg\ KOH/g\ ekivaleni) \Big/ \text{Alkid'in fonk.grup miktarı } (mg\ KOH/g\ ekivaleni)}$$

4.3.2. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu aşamada; öncelikle optimum modifikasyon oranını (NCO/OH mol oranını) belirlemek üzere, atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), toluen 2,4 diizosiyanat (TDI) ile farklı NCO/OH mol oranlarında (1/1, 1/2, 1/3) modifiye edilerek, 3 adet "*referans üretan modifiye alkid reçine*" sentezlenmiştir.

Tüm referans üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal ve termal özellikleri FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi), TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemleri kullanılarak belirlenmiş, takiben reçinelerden hazırlanmış filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz ve test sonuçlarına göre, en iyi performansı gösteren referans üretan modifiye alkid reçine, dolayısıyla optimum NCO/OH oranı belirlenmiştir.

Referans üretan modifiye alkid reçineler (REF ÜA 1/1, REF ÜA 1/2 ve REF ÜA 1/3) ile ilgili bulgular, aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.3.2.1. REF ÜA 1/1 Reçinesi Sentezi

Atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**REF ÜA 1/1"** kodlu referans üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

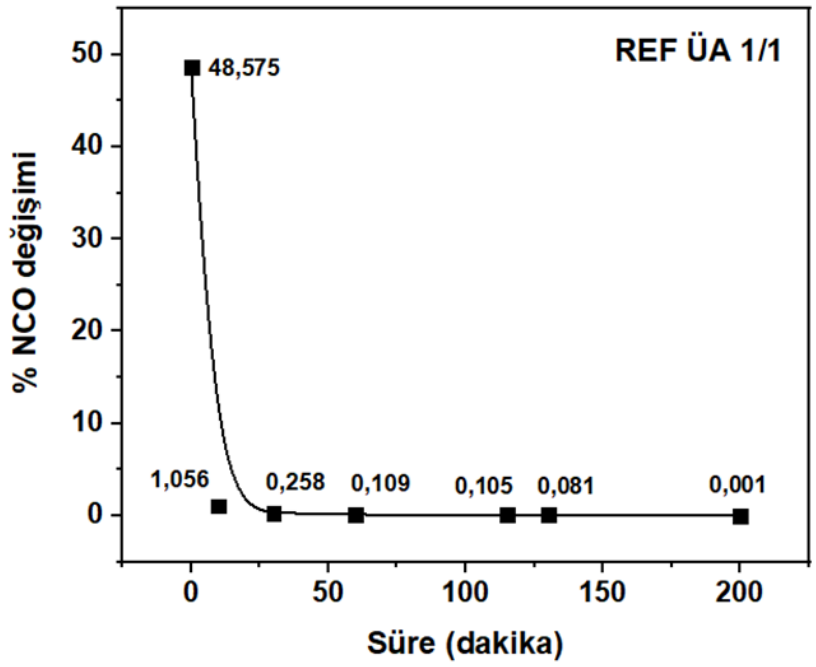
TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve REF A reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 38 (HI) + 20 (AI) = 58 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 118 g REF A reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{118}{648.83/58} = 10.5\ g \Longrightarrow \frac{10.5}{1.21} = 8.7\ mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 118 g REF A reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 10.5 g (8.7 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40ºC'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.2. REF ÜA 1/1 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

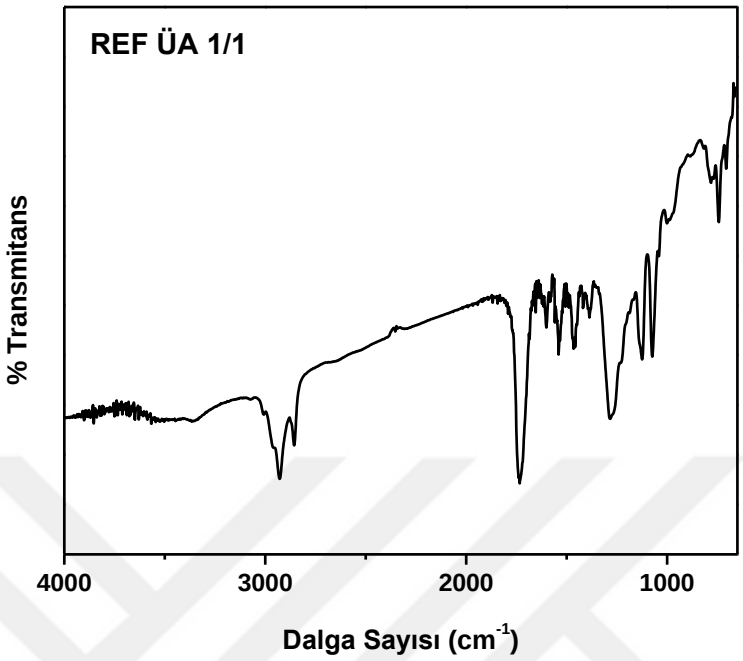
Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.17'de sunulmuştur.



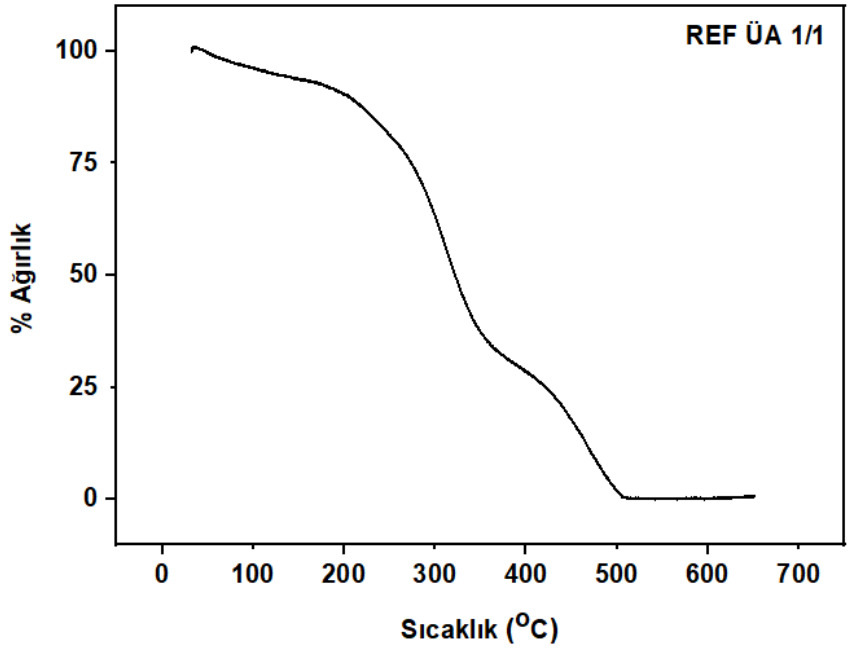
Şekil 4.17: REF ÜA 1/1 reçinesinin % NCO değişimi.

4.3.2.3. REF ÜA 1/1 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

REF ÜA 1/1 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir. Bu analizlerde elde edilen, REF ÜA 1/1 reçinesine ait FTIR spektrumu ve REF ÜA 1/1 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da sunulmuştur.



Şekil 4.18: REF ÜA 1/1 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.19: REF ÜA 1/1 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.2.4. REF ÜA 1/1 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

REF ÜA 1/1 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. REF ÜA 1/1 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.26: REF ÜA 1/1 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
1 saat	Dokunma kuruması
2 saat	2. kuruma derecesi
3 saat	2. kuruma derecesi
4 saat	3. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
20 saat	4. kuruma derecesi
22 saat	5. kuruma derecesi
44 saat	6. kuruma derecesi
48 saat	6. kuruma derecesi
72 saat	6. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.27: REF ÜA 1/1 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	179 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	6000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm §
Parlaklık	116 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

§ Çok ince çatlak gözlenmiştir.

Tablo 4.28: REF ÜA 1/1 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.29: REF ÜA 1/1 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.30: REF ÜA 1/1 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
5 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat	Çözeltide sararma	Çözünme başladı
48 saat	Çözeltide sararma	Film yüzeyinde kabarcıklanma
72 saat	Çözeltide sararma	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Tablo 4.31: REF ÜA 1/1 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.32: REF ÜA 1/1 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.33: REF ÜA 1/1 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.2.5. REF ÜA 1/2 Reçinesi Sentezi

Atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), TDI ile 1/2 NCO/OH oranında modifiye edilerek, "**REF ÜA 1/2"** kodlu referans üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

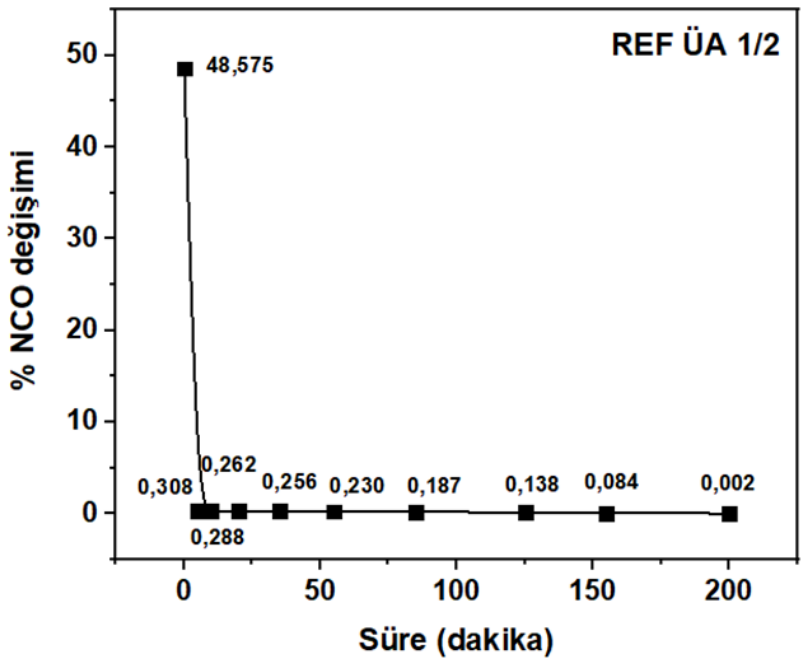
TDI için daha önce deneysel olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve REF A reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 38 (HI) + 20 (AI) = 58 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 121 g REF A reçinesi için, 1/2 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı} = \frac{121}{648.83/58} = 10.8\ g \Longrightarrow \frac{10.8}{2} = 5.4\ g \Longrightarrow \frac{5.4}{1.21} = 4.5\ mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 121 g REF A reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 5.4 g (4.5 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40°C'de izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.6. REF ÜA 1/2 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.20'de sunulmuştur.

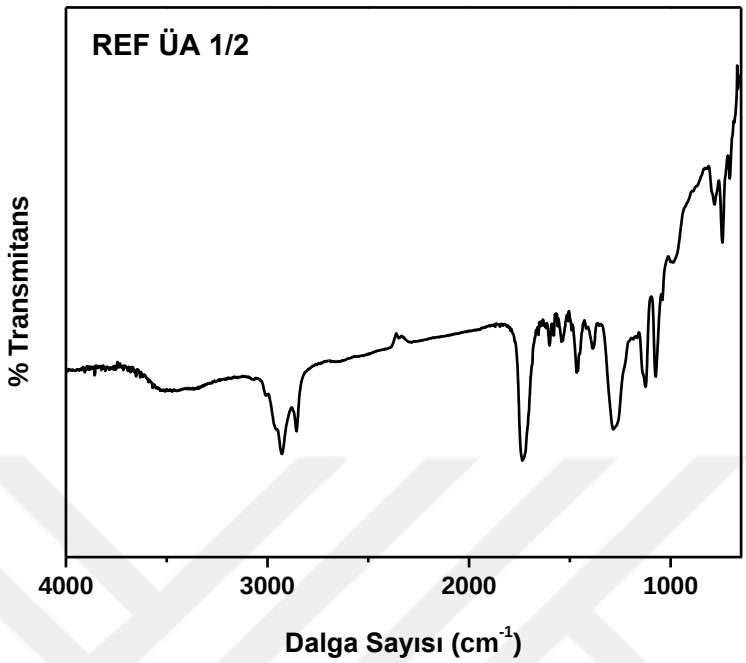


Şekil 4.20: REF ÜA 1/2 reçinesinin % NCO değişimi.

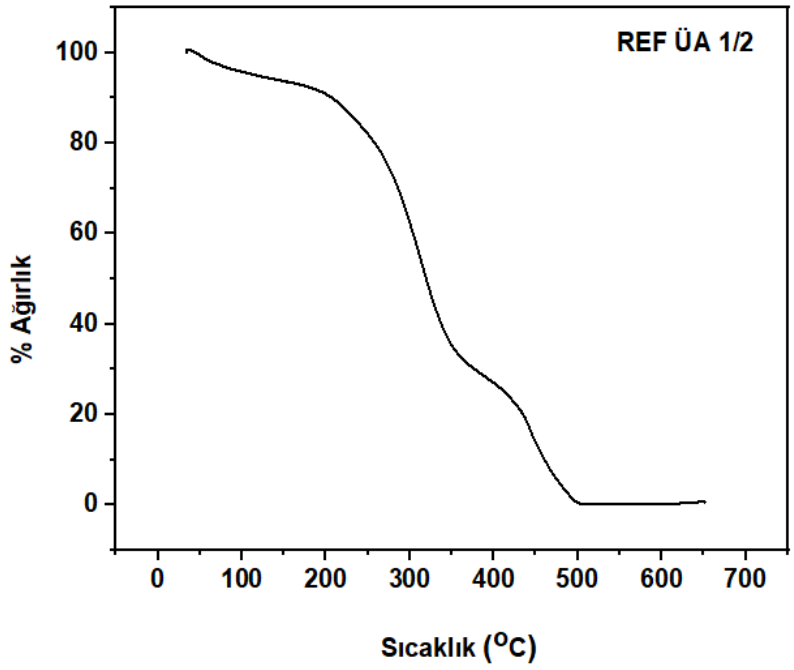
4.3.2.7. REF ÜA 1/2 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

REF ÜA 1/2 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, REF ÜA 1/2 reçinesine ait FTIR spektrumu ve REF ÜA 1/2 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de sunulmuştur.



Şekil 4.21: REF ÜA 1/2 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.22: REF ÜA 1/2 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.2.8. REF ÜA 1/2 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

REF ÜA 1/2 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. REF ÜA 1/2 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.34: REF ÜA 1/2 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
4 saat	Dokunma kuruması
5 saat	Dokunma kuruması
7 saat	1. kuruma derecesi
20 saat	3. kuruma derecesi
22 saat	3. kuruma derecesi
44 saat	4. kuruma derecesi
46 saat	4. kuruma derecesi
48 saat	5. kuruma derecesi
72 saat	5. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.35: REF ÜA 1/2 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	128 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	5000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	100 kg.cm
Parlaklık	121 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.36: REF ÜA 1/2 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Renkte hafif açılma
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.37: REF ÜA 1/2 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.38: REF ÜA 1/2 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH
15 dakika	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok
45 dakika	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok
1.5 saat	Etkilenme başladı
2 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
3 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
4 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
5 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
6 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Tablo 4.39: REF ÜA 1/2 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.40: REF ÜA 1/2 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.41: REF ÜA 1/2 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.2.9. REF ÜA 1/3 Reçinesi Sentezi

Atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), TDI ile 1/3 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak, "**REF ÜA 1/3"** kodlu referans üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

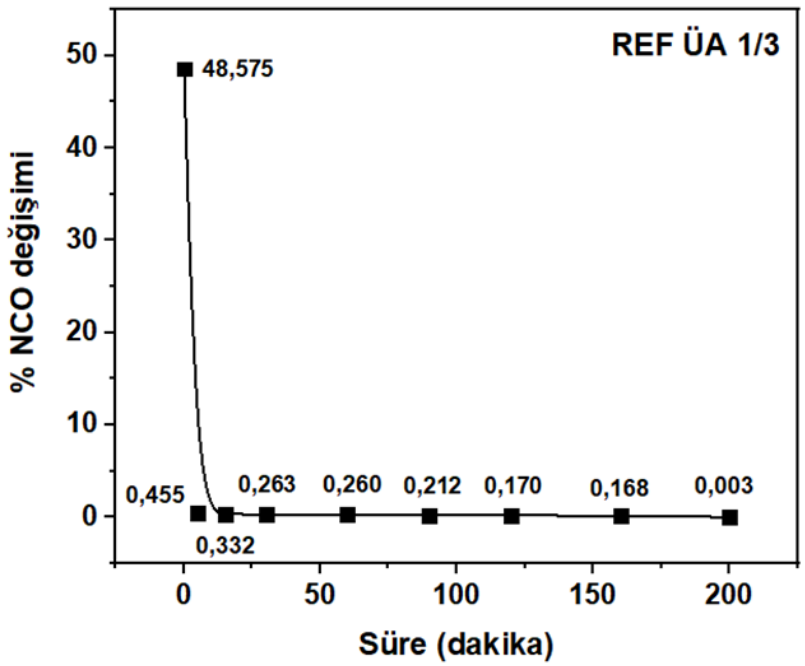
TDI için daha önce deneysel olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve REF A reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 38 (HI) + 20 (AI) = 58 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 122 g REF A reçinesi için, 1/3 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı} = \frac{122}{648.83/58} = 10.9\ g \Longrightarrow \frac{10.9}{3} = 3.6\ g \Longrightarrow \frac{3.6}{1.21} = 3\ mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 122 g REF A reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 3.6 g (3 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40^{o}C'de izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.10. REF ÜA 1/3 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.23'de sunulmuştur.

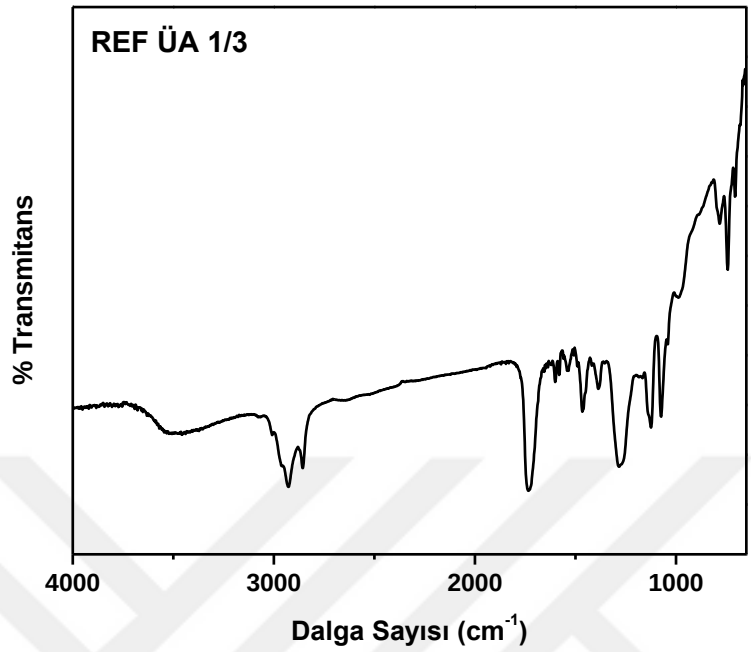


Şekil 4.23: REF ÜA 1/3 reçinesinin % NCO değişimi.

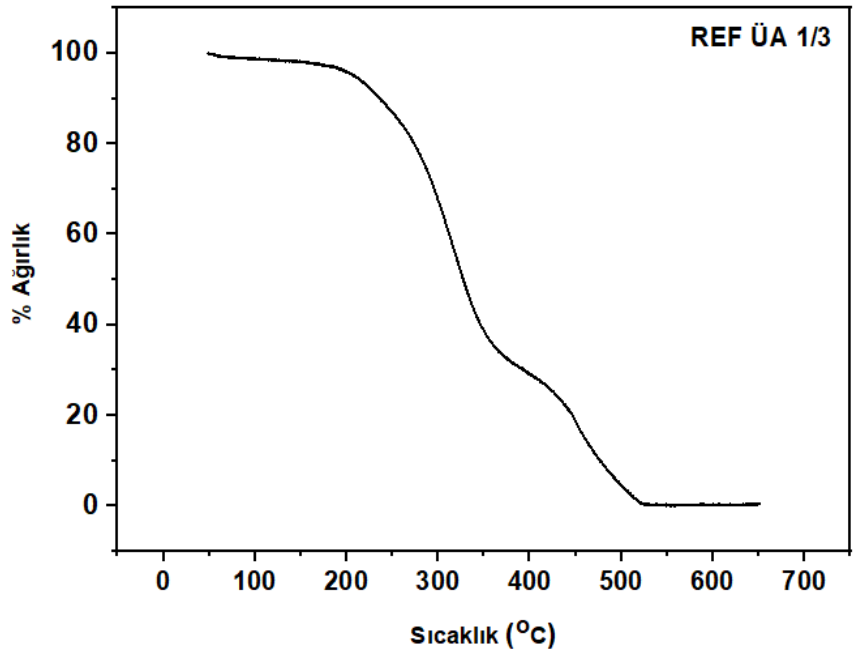
4.3.2.11. REF ÜA 1/3 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

REF ÜA 1/3 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, REF ÜA 1/3 reçinesine ait FTIR spektrumu ve REF ÜA 1/3 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de sunulmuştur.



Şekil 4.24: REF ÜA 1/3 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.25: REF ÜA 1/3 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.2.12. REF ÜA 1/3 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

REF ÜA 1/3 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. REF ÜA 1/3 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.42: REF ÜA 1/3 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
4 saat	Dokunma kuruması
7 saat	Dokunma kuruması
20 saat	2. kuruma derecesi
44 saat	3. kuruma derecesi
46 saat	3. kuruma derecesi
48 saat	3. kuruma derecesi
72 saat	4. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.43: REF ÜA 1/3 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	109 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	4000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	75 kg.cm
Parlaklık	119 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.44: REF ÜA 1/3 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Renkte hafif açılma
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.45: REF ÜA 1/3 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.46: REF ÜA 1/3 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH
15 dakika	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok
45 dakika	Etkilenme yok
1 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
1.5 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
2 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma
3 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Tablo 4.47: REF ÜA 1/3 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.48: REF ÜA 1/3 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.49: REF ÜA 1/3 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.3. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu aşamada, belirlenen optimum NCO/OH mol oranı (1/1) kullanılarak, daha önce sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin TDI ile reaksiyonu sonucunda 7 adet "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine"* sentezlenmiştir.

Tüm atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal ve termal özellikleri FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi), TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemleri kullanılarak belirlenmiş, takiben reçinelerden hazırlanmış filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir.

Tüm analiz ve test sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenerek üretan alkid reçine sentezinde atık PET ara ürünü kullanımı için en uygun ara ürün ve oranı belirlenmiştir. Elde edilen analiz ve test sonuçlarına göre, en iyi performansı gösteren atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler boya formülasyonlarında bağlayıcı komponent olarak kullanılmıştır.

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler (ÜA1, ÜA2, ÜA3, ÜA4, ÜA5, ÜA6 ve ÜA7) ile ilgili bulgular, aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.3.3.1. ÜA1 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A1**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA1"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A1 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 37.8 (HI) + 12.4 (AI) = 50.2 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 135.7 g PET A1 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

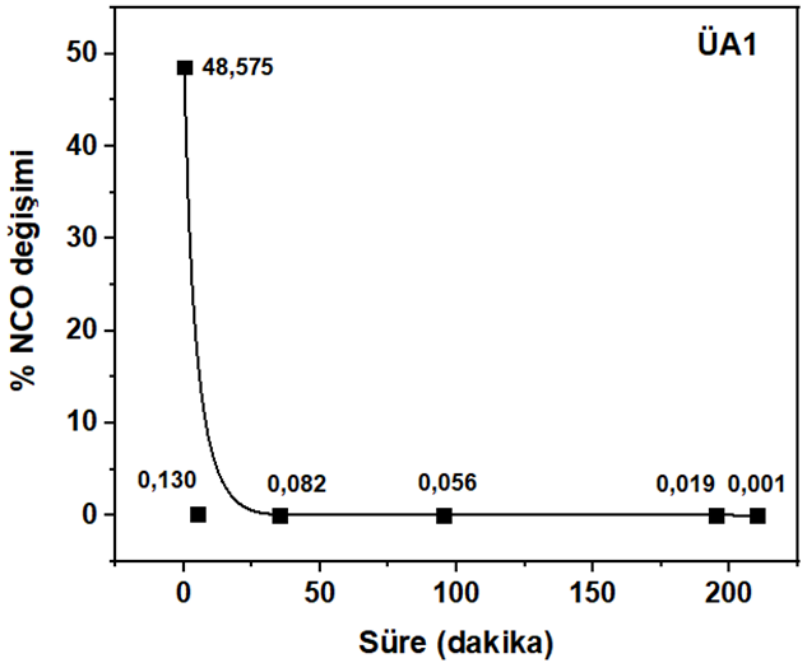
$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{135.7}{648.83/50.2} = 10.5\,g \Longrightarrow \frac{10.5}{1.21} = 8.68\,mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 135.7 g PET A1 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 10.5 g (8.7 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI

modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40°C'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.2. ÜA1 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.26'da sunulmuştur.

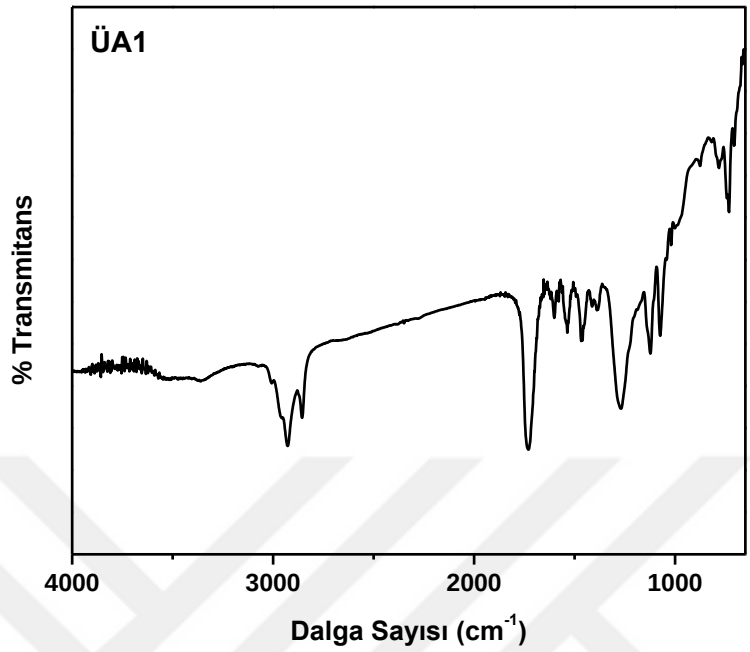


Şekil 4.26: ÜA1 reçinesinin % NCO değişimi.

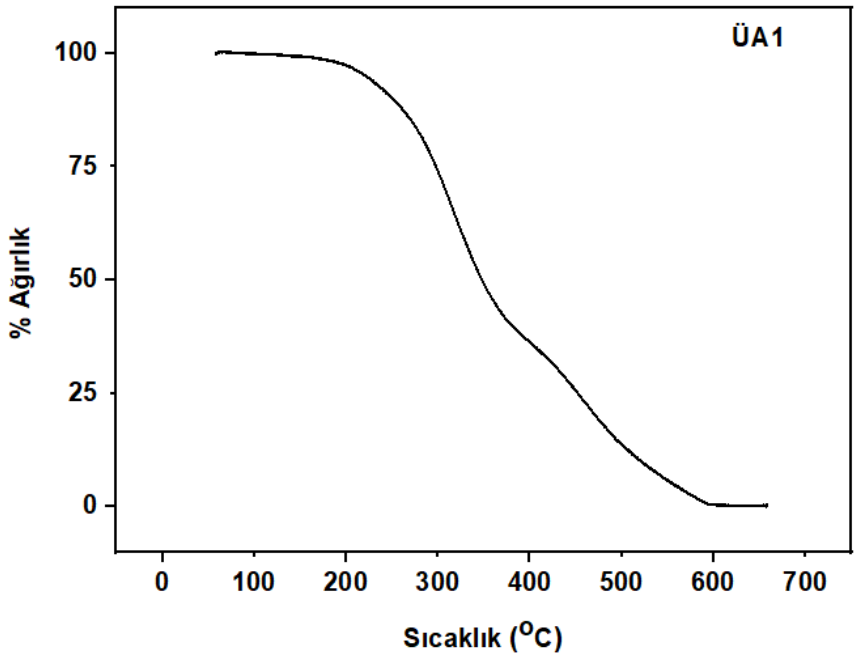
4.3.3.3. ÜA1 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

ÜA1 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, ÜA1 reçinesine ait FTIR spektrumu ve ÜA1 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de sunulmuştur.



Şekil 4.27: ÜA1 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.28: ÜA1 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.3.4. ÜA1 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

ÜA1 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. ÜA1 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.50: ÜA1 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
50 dk	Dokunma kuruması
1 saat	1. kuruma derecesi
2 saat	2. kuruma derecesi
3 saat	3. kuruma derecesi
4 saat	3. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
20 saat	4. kuruma derecesi
24 saat	4. kuruma derecesi
44 saat	5. kuruma derecesi
46 saat	5. kuruma derecesi
48 saat	5. kuruma derecesi
72 saat	6. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.51: ÜA1 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	157 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	7000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm
Parlaklık	111 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.52: ÜA1 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.53: ÜA1 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.54: ÜA1 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
45 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme başladı
1.5 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
2 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
3 saat	Etkilenme yok	Filmde çözünme
4 saat	Etkilenme yok	Filmde çözünme
5 saat	Etkilenme yok	Filmde çözünme
6 saat	Etkilenme yok	Filmde çözünme
24 saat	Etkilenme yok	Film tamamen çözündü
30 saat	Film yüzeyinde kabarma	-
48 saat	Film yüzeyinde kabarma	-
72 saat	Film yüzeyinde kabarma, renkte açılma	-

Tablo 4.55: ÜA1 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.56: ÜA1 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.57: ÜA1 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16°C'de buzdolabı + 3 saat 50°C'de etüv = 1 çevrim

4.3.3.5. ÜA2 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A2**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA2"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

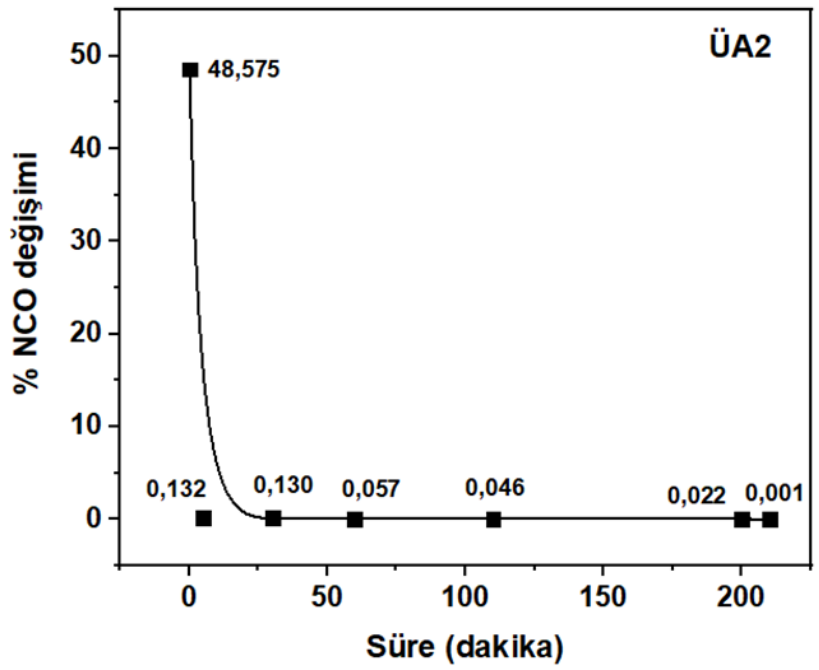
TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A2 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 37.5 (HI) + 23.5 (AI) = 61 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 176.57 g PET A2 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{176.57}{648.83/61} = 16.6\,g \Longrightarrow \frac{16.6}{1.21} = 13.72\,mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 176.57 g PET A2 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 16.6 g (13.7 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40ºC'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.6. ÜA2 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.29'da sunulmuştur.

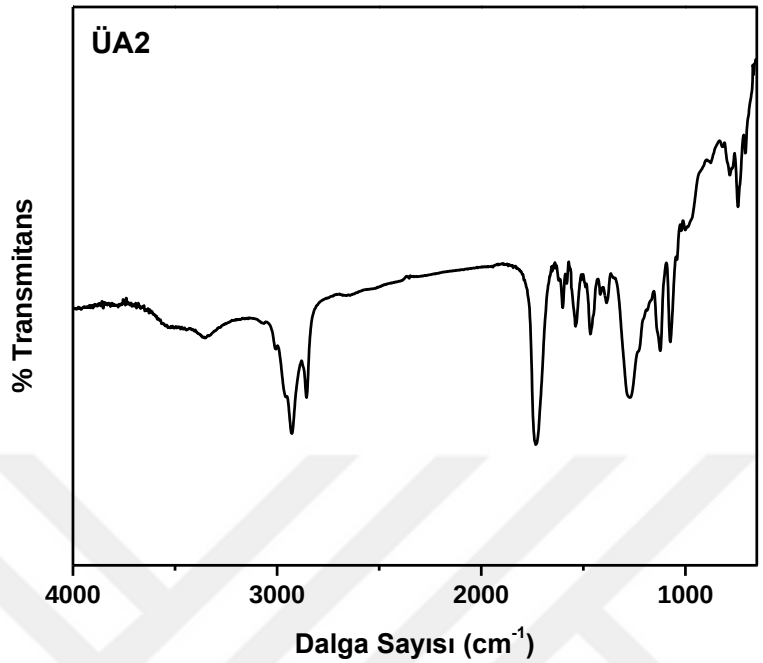


Şekil 4.29: ÜA2 reçinesinin % NCO değişimi.

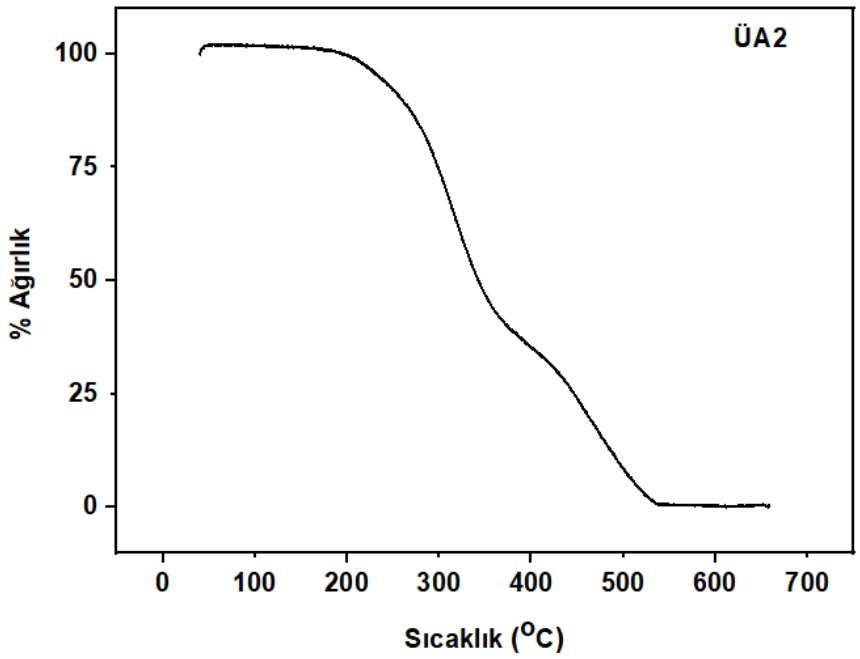
4.3.3.7. ÜA2 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

ÜA2 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, ÜA2 reçinesine ait FTIR spektrumu ve ÜA2 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de sunulmuştur.



Şekil 4.30: ÜA2 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.31: ÜA2 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.3.8. ÜA2 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

ÜA2 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. ÜA2 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.58: ÜA2 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
1 saat	Dokunma kuruması
2 saat	Dokunma kuruması
3 saat	2. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
20 saat	3. kuruma derecesi
24 saat	4. kuruma derecesi
44 saat	4. kuruma derecesi
48 saat	5. kuruma derecesi
72 saat	6. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.59: ÜA2 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	186 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	5000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm
Parlaklık	115 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.60: ÜA2 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.61: ÜA2 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.62: ÜA2 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Filmde matlaşma, kısmi buruşma
5 saat	Etkilenme yok	Filmde çözünme
6 saat	Etkilenme yok	Filmde çözünme
24 saat	Etkilenme yok	Filmde incelme
30 saat	Etkilenme yok	Filmde incelme
48 saat	Film yüzeyinde az buruşma	Film yüzeyden tamamen ayrıldı
72 saat	Film kenarlarında az kabarma	-

Tablo 4.63: ÜA2 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.64: ÜA2 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.65: ÜA2 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.3.9. ÜA3 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A3**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA3"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A3 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 37.4 (HI) + 77 (AI) = 114.4 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 178.26 g PET A3 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

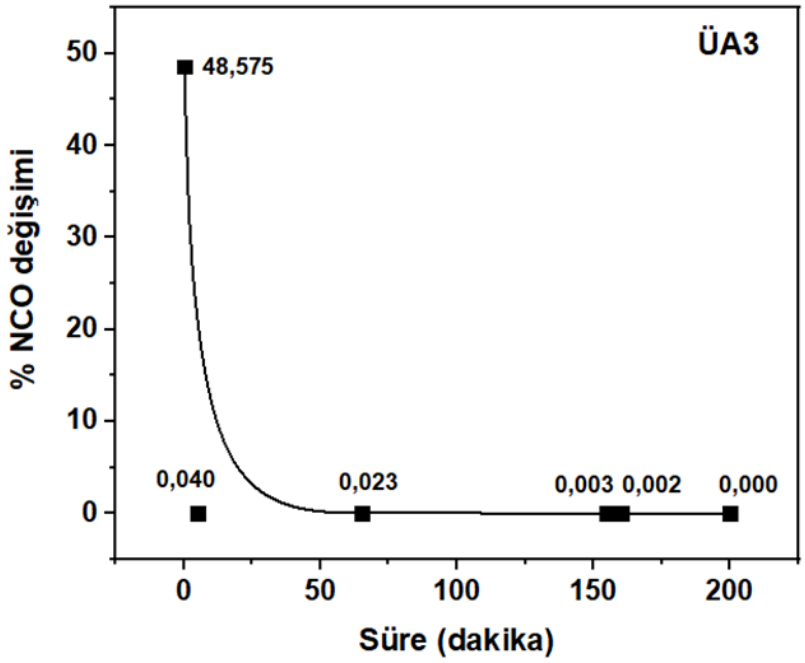
$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{178.26}{648.83/114.4} = 31.43\ g \Longrightarrow \frac{31.43}{1.21} = 25.98\ mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 178.26 g PET A3 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 31.43 g (25.98 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI

modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40°C'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.10. ÜA3 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.32'de sunulmuştur.



Şekil 4.32: ÜA3 reçinesinin % NCO değişimi.

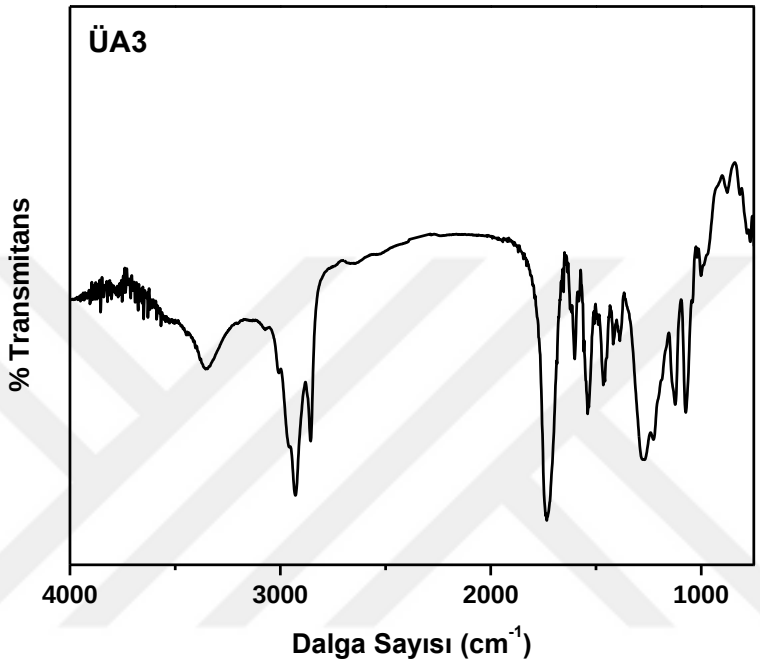
4.3.3.11. ÜA3 Reçinesi FTIR Analizi

ÜA3 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu belirlenmiştir. ÜA3 reçinesine ait FTIR spektrumu Şekil 4.33'de sunulmuştur.

4.3.3.12. ÜA3 Reçinesi TGA Analizi ve Yüzey Örtü Testleri

ÜA3 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmıştır.

Ancak, ÜA3 reçinesine kurutucu ilavesinden sonra istenilen kalitede reçine filmleri elde edilemediği için (heterojen ve bozuk film yüzeyleri elde edilmiştir), ÜA3 reçine filmlerine TGA analizi ve yüzey örtü testleri uygulan(a)mamıştır.



Şekil 4.33: ÜA3 reçinesinin FTIR spektrumu.

4.3.3.13. ÜA4 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A4**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA4"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

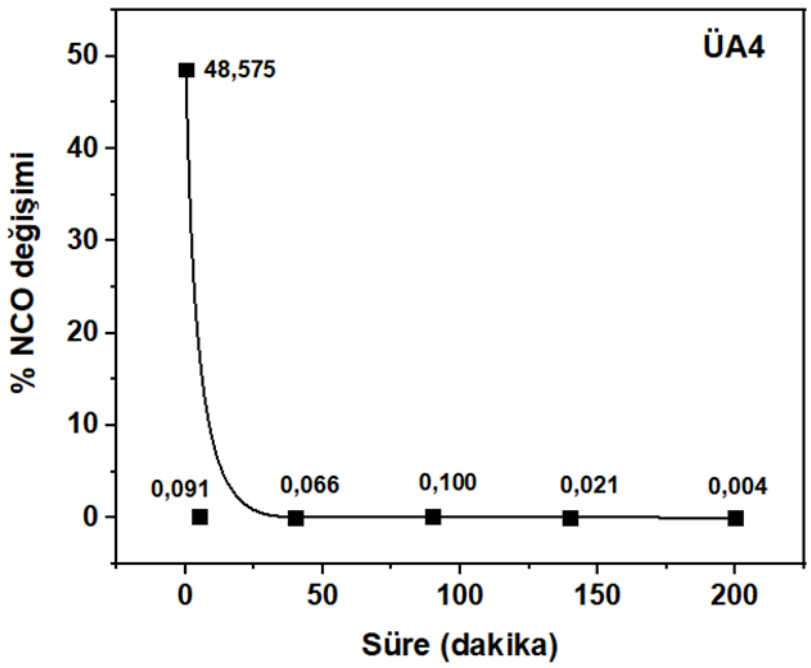
TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A4 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 38.6 (HI) + 37.5 (AI) = 76.1 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 207 g PET A4 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{207}{648.83/76.1} = 24.28\ g \Longrightarrow \frac{24.28}{1.21} = 20.1\ mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 207 g PET A4 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 24.3 g (20.1 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40ºC'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.14. ÜA4 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.34'de sunulmuştur.

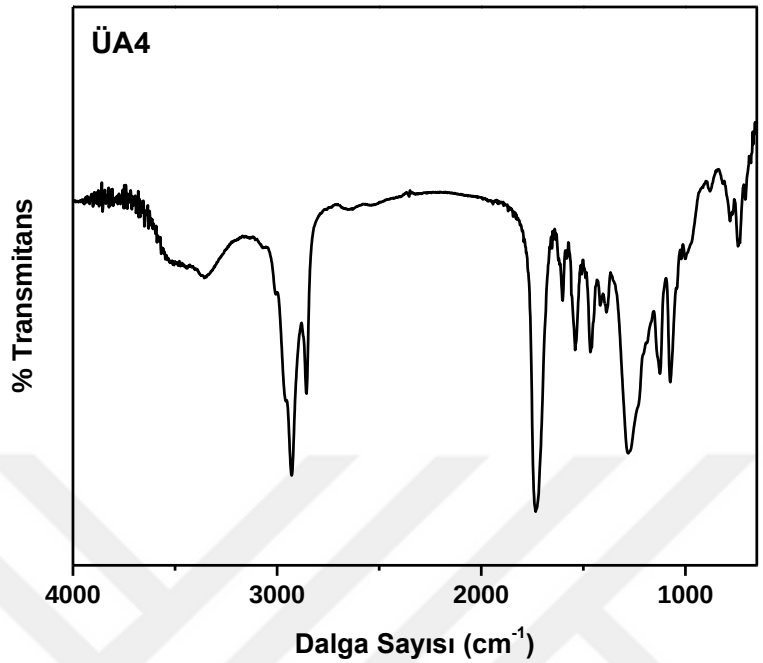


Şekil 4.34: ÜA4 reçinesinin % NCO değişimi.

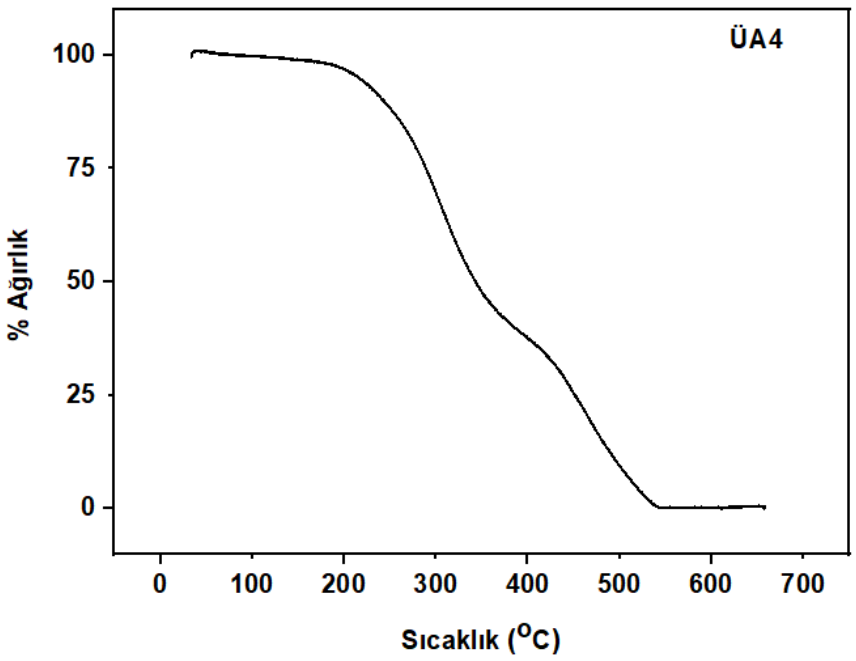
4.3.3.15. ÜA4 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

ÜA4 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, ÜA4 reçinesine ait FTIR spektrumu ve ÜA4 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da sunulmuştur.



Şekil 4.35: ÜA4 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.36: ÜA4 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.3.16. ÜA4 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

ÜA4 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. ÜA4 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.66: ÜA4 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
3 saat	Dokunma kuruması
4 saat	Dokunma kuruması
5 saat	1. kuruma derecesi
7 saat	1. kuruma derecesi
20 saat	2. kuruma derecesi
24 saat	2. kuruma derecesi
44 saat	2. kuruma derecesi
48 saat	2. kuruma derecesi
72 saat	3. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.67: ÜA4 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	203 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	4000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm §
Parlaklık	110 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

§ Çok ince çatlak gözlenmiştir.

Tablo 4.68: ÜA4 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.69: ÜA4 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Çok az iz var
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.70: ÜA4 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
15 dakika	Etkilenme yok	Zayıf çözünme
30 dakika	Etkilenme yok	Filmde matlaşma, çözünme
45 dakika	Etkilenme yok	Filmde kısmi çözünme
1 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi çözünme
1.5 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi çözünme
2 saat	Etkilenme başladı	Filmde kısmi çözünme
3 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Filmde kısmi çözünme
4 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Filmde akma/çözünme
5 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Film yüzeyden tamamen ayrıldı
6 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	-
24 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	-

Tablo 4.71: ÜA4 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.72: ÜA4 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.73: ÜA4 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.3.17. ÜA5 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A5**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA5"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

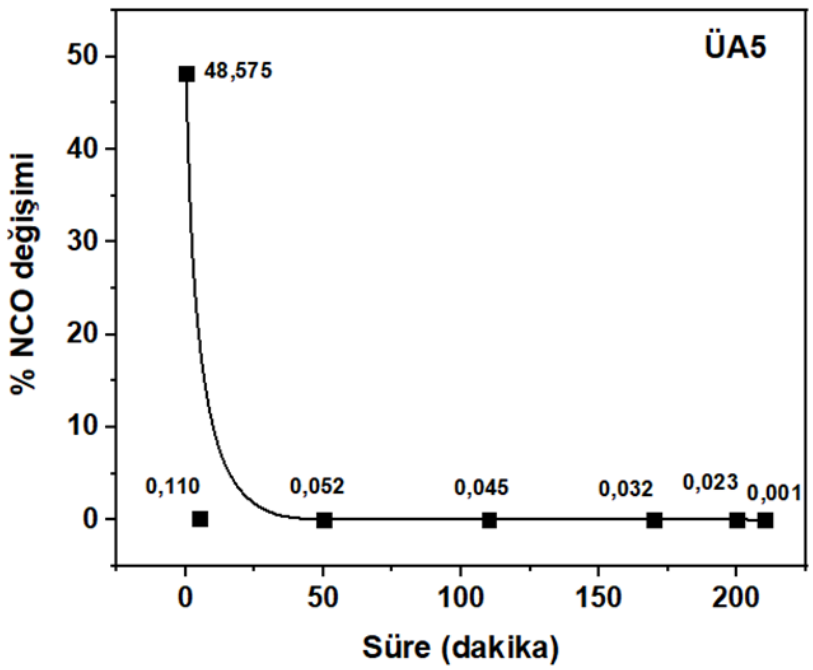
TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A5 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 37.1 (HI) + 40.2 (AI) = 77.3 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 147.73 g PET A5 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{147.73}{648.83/77.3} = 17.6\,g \Longrightarrow \frac{17.6}{1.21} = 14.56\,mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 147.73 g PET A5 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 17.6 g (14.56 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40ºC'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.18. ÜA5 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.37'de sunulmuştur.

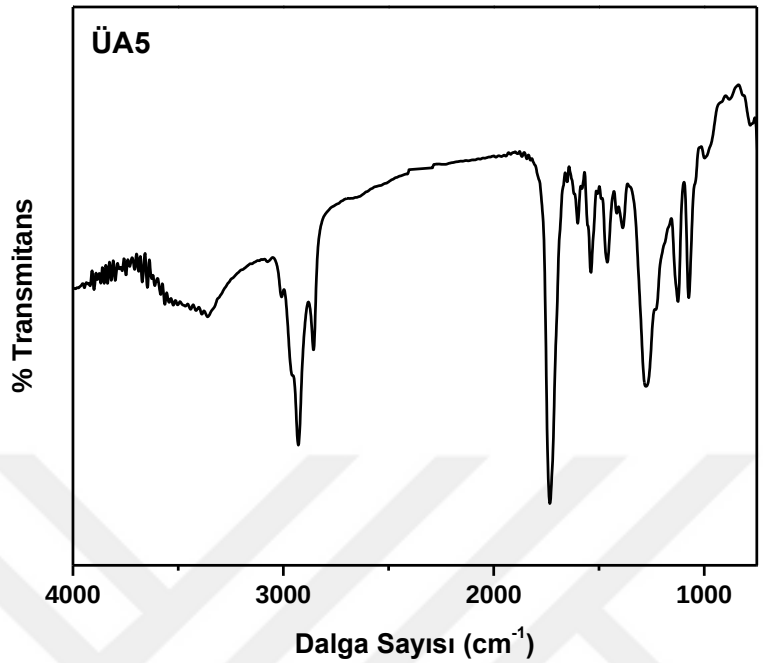


Şekil 4.37: ÜA5 reçinesinin % NCO değişimi.

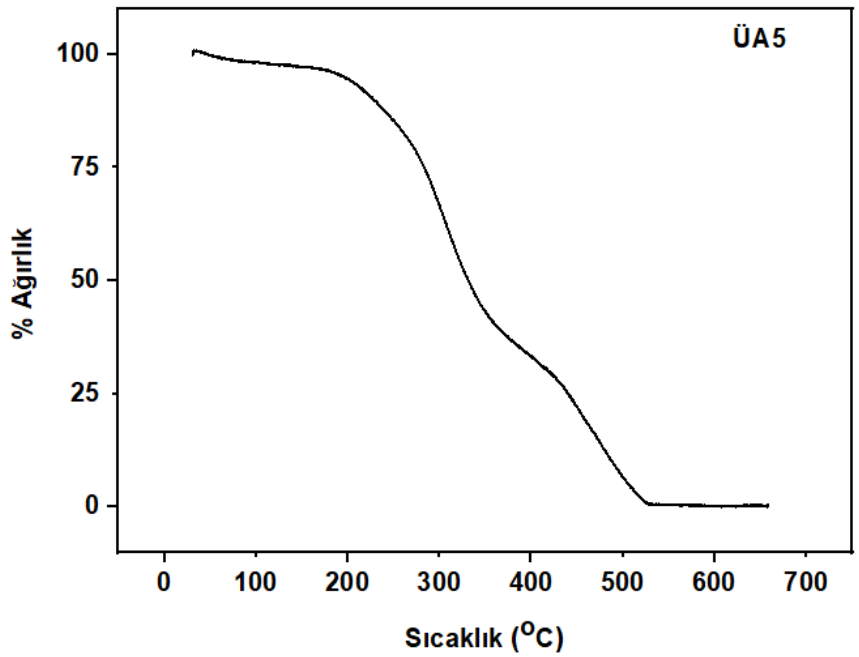
4.3.3.19. ÜA5 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

ÜA5 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, ÜA5 reçinesine ait FTIR spektrumu ve ÜA5 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da sunulmuştur.



Şekil 4.38: ÜA5 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.39: ÜA5 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.3.20. ÜA5 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

ÜA5 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. ÜA5 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.74: ÜA5 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
50 dakika	Dokunma kuruması
1 saat	1. kuruma derecesi
2 saat	2. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
20 saat	4. kuruma derecesi
24 saat	4. kuruma derecesi
44 saat	5. kuruma derecesi
48 saat	5. kuruma derecesi
72 saat	6. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.75: ÜA5 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	250 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	4000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm
Parlaklık	132 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.76: ÜA5 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.77: ÜA5 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Filmde kabarma
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Filmde kabarma

* 30 dakika sonra

Tablo 4.78: ÜA5 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.5 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
3 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma, filmde kabarma
4 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi kabarma
5 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi kabarma
6 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi çözünme
24 saat	Filmde matlaşma	Filmde kısmi çözünme
30 saat	Filmde matlaşma, yüzeyde kabarma	Filmde kısmi çözünme
48 saat	Filmde matlaşma, yüzeyde kabarma	Film yüzeyden tamamen ayrıldı
72 saat	Filmde matlaşma, kenarlarda kabarma	-

Tablo 4.79: ÜA5 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.80: ÜA5 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.81: ÜA5 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.3.21. ÜA6 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A6**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA6"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

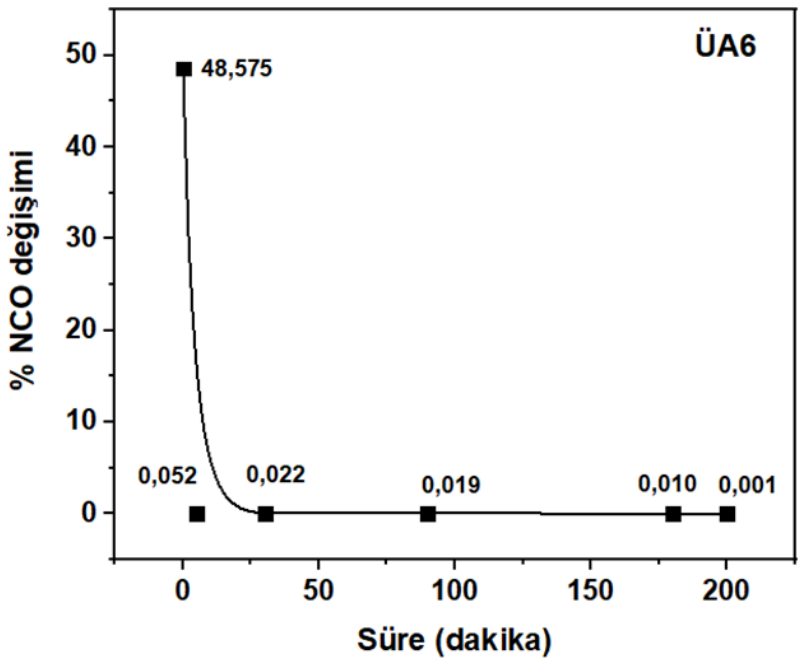
TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A6 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 37.3 (HI) + 27.5 (AI) = 64.8 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 175.22 g PET A6 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{175.22}{648.83/64.8} = 17.5\,g \Longrightarrow \frac{17.5}{1.21} = 14.5\,mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 175.22 g PET A6 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 17.5 g (14.5 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40ºC'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.22. ÜA6 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.40'da sunulmuştur.

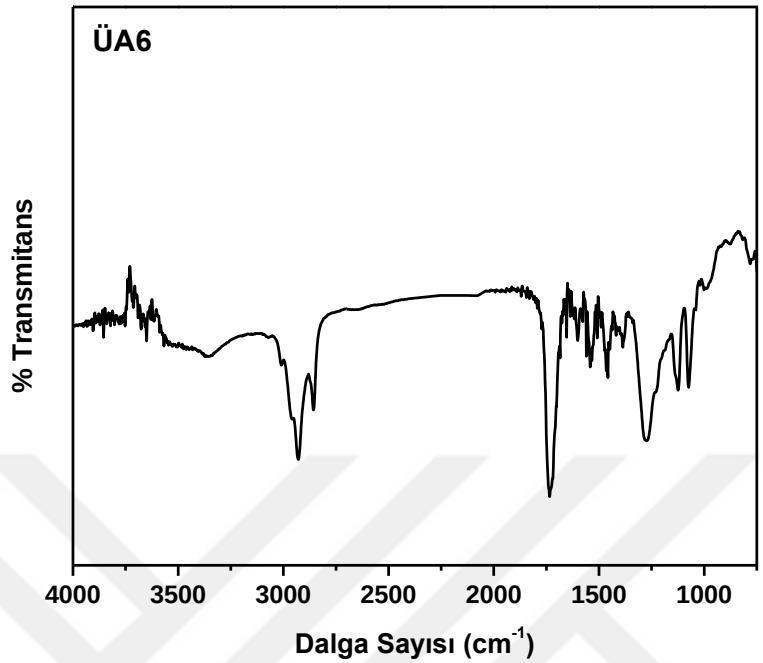


Şekil 4.40: ÜA6 reçinesinin % NCO değişimi.

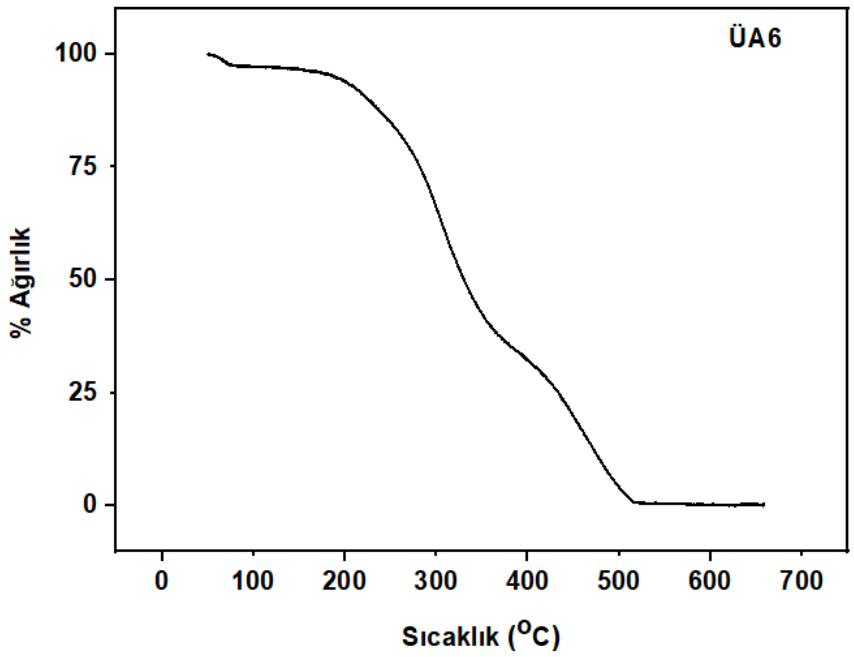
4.3.3.23. ÜA6 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

ÜA6 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, ÜA6 reçinesine ait FTIR spektrumu ve ÜA6 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de sunulmuştur.



Şekil 4.41: ÜA6 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.42: ÜA6 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.3.24. ÜA6 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

ÜA6 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. ÜA6 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.82: ÜA6 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
50 dakika	Dokunma kuruması
1 saat	Dokunma kuruması
2 saat	1. kuruma derecesi
3 saat	2. kuruma derecesi
4 saat	3. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
20 saat	4. kuruma derecesi
24 saat	4. kuruma derecesi
44 saat	5. kuruma derecesi
48 saat	5. kuruma derecesi
72 saat	5. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.83: ÜA6 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	183 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	5500 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm §
Parlaklık	109 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

§ Çok ince çatlak gözlenmiştir.

Tablo 4.84: ÜA6 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.85: ÜA6 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Filmde kabarma
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.86: ÜA6 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1.5 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme başladı
4 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi kabarma
6 saat	Etkilenme yok	Filmde kısmi kabarma
24 saat	Filmde matlaşma	Filmde matlaşma
30 saat	Filmde matlaşma, yüzeyde kabarma	Filmde matlaşma
48 saat	Filmde matlaşma, yüzeyde kabarma	Filmde incelme
72 saat	Filmde matlaşma, kenarlarda kabarma	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Tablo 4.87: ÜA6 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.88: ÜA6 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.89: ÜA6 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.3.3.25. ÜA7 Reçinesi Sentezi

Atık PET esaslı alkid reçine (**PET A7**), TDI ile 1/1 NCO/OH oranında reaksiyona tabi tutularak "**ÜA7"** kodlu atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlenmiştir.

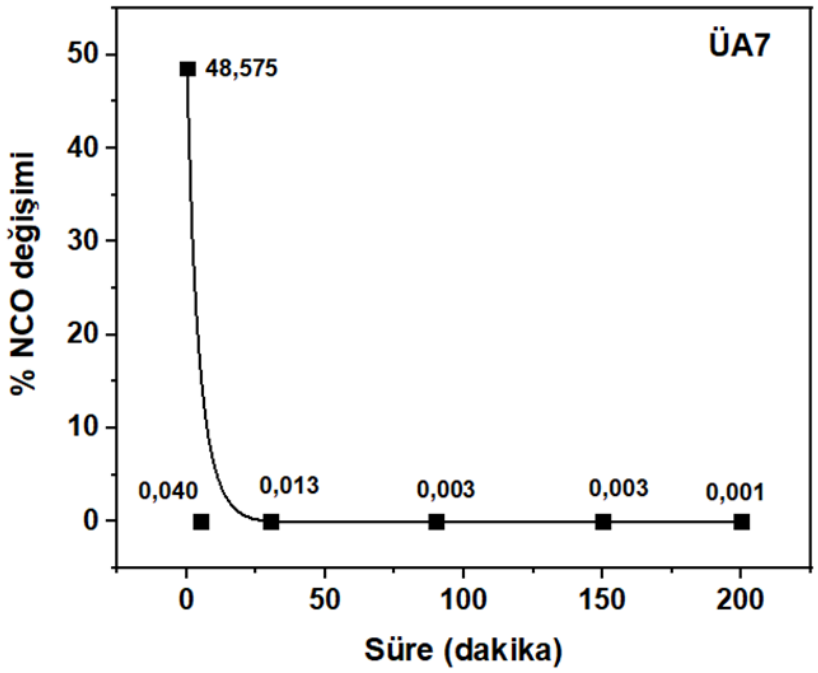
TDI için daha önce deneysel ve teorik olarak belirlenen NCO grup miktarı; 648.83 mg KOH/g ve PET A7 reçinesi için; toplam fonksiyonel grup miktarı; 37.2 (HI) + 31.6 (AI) = 68.8 mg KOH/g'dır. İzosiyanat yoğunluğu; 1.21 g/cm^3'tür. Bu durumda, 171.1 g PET A7 reçinesi için, 1/1 NCO/OH oranında gerekli izosiyanat (TDI) miktarı aşağıda hesaplanmıştır.

$$\text{İzosiyanat miktarı } (g) = \frac{171.1}{648.83/68.8} = 18.14\,g \Longrightarrow \frac{18.14}{1.21} = 15\,mL$$

Yapılan şarj hesabı sonunda, 171.1 g PET A7 reçinesi cam reaktöre tartılmış ve hesaplanan miktarda, 18.14 g (15 mL) TDI damlatma hunisine ilave edilmiştir. Takiben, alkid-TDI modifikasyon reaksiyonu sürekli karıştırma altında, azot atmosferinde ve 40ºC'de, izosiyanat miktarı sıfırlanıncaya kadar, Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.26. ÜA7 Reçinesi İzosiyanat Miktarı

Modifikasyon reaksiyonu, Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde, izosiyanat (NCO) gruplarının tayini ile takip edilmiş ve reaksiyon boyunca zamana bağlı olarak % NCO oranındaki değişimi gösteren grafik, Şekil 4.43'de sunulmuştur.

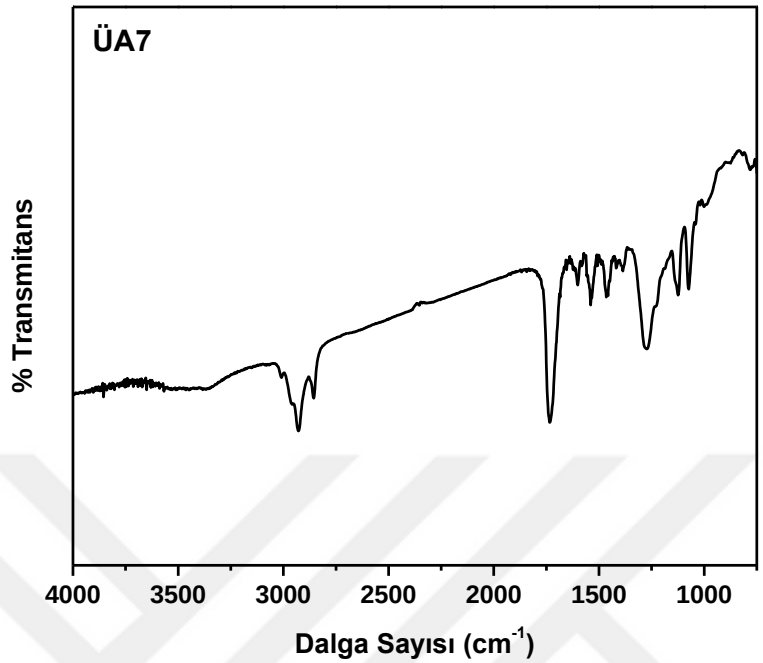


Şekil 4.43: ÜA7 reçinesinin % NCO değişimi.

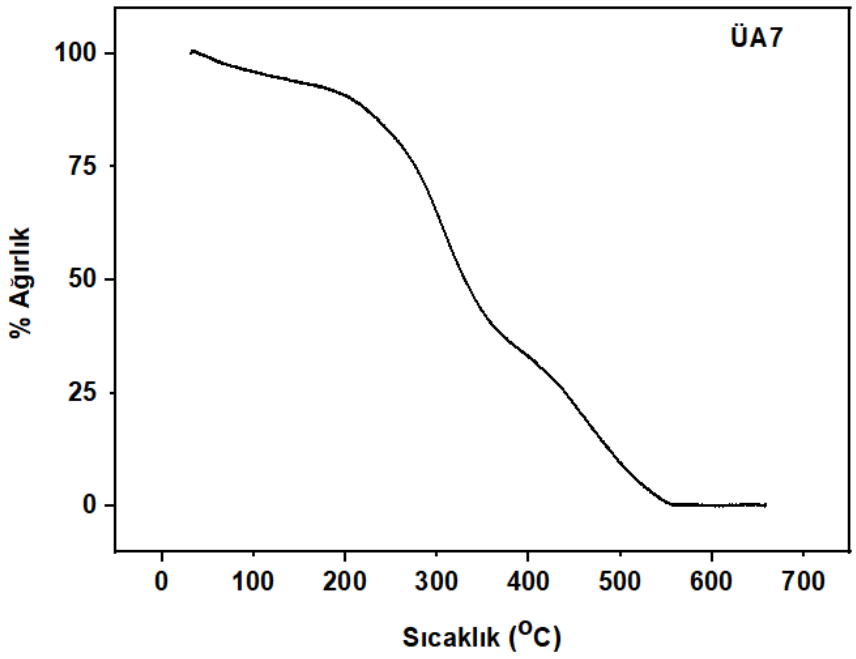
4.3.3.27. ÜA7 Reçinesi FTIR ve TGA Analizleri

ÜA7 reçinesinin, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan FTIR analizi ile yapısal karakterizasyonu ve Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde yapılan TGA analizi ile de termal davranışları belirlenmiştir.

Bu analizlerde elde edilen, ÜA7 reçinesine ait FTIR spektrumu ve ÜA7 reçine filmine ait TGA eğrisi, sırasıyla Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'de sunulmuştur.



Şekil 4.44: ÜA7 reçinesinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.45: ÜA7 reçine filminin TGA eğrisi.

4.3.3.28. ÜA7 Reçinesi Yüzey Örtü Testleri

ÜA7 reçinesinin yüzey örtü özelliklerinin belirlenebilmesi için, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmış ve Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.8.2'de anlatıldığı şekilde fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri yapılmıştır. ÜA7 reçinesinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları aşağıda tablolar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.90: ÜA7 reçinesinin kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi*
20 dakika	Dokunma kuruması
50 dakika	1. kuruma derecesi
1 saat	2. kuruma derecesi
2 saat	3. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
20 saat	4. kuruma derecesi
24 saat	5. kuruma derecesi
44 saat	6. kuruma derecesi
48 saat	6. kuruma derecesi
72 saat	6. kuruma derecesi

* Hava kurumalı filmlere uygulanmıştır.

Tablo 4.91: ÜA7 reçinesinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*	Sonuç
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	260 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	4000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm §
Parlaklık	112 GU (gloss unit)

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır.

§ Çok ince çatlak gözlenmiştir.

Tablo 4.92: ÜA7 reçinesinin su dayanımı testi sonuçları.

Ölçüm Zamanı	Sonuç
Sudan çıkarıldığı anda*	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 20 dakika sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 1 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf
Sudan çıkarıldıktan 2 saat sonra	Etkilenme, değişiklik yok, film şeffaf

* 18 saat destile suda bekletildikten sonra

Tablo 4.93: ÜA7 reçinesinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok

* 30 dakika sonra

Tablo 4.94: ÜA7 reçinesinin alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük (ağ.) NaOH
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
5 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
48 saat	Etkilenme yok	Filmde çatlak oluşumu, renkte açılma
72 saat	Etkilenme yok	Filmde çatlak oluşumu, renkte açılma

Tablo 4.95: ÜA7 reçinesinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük (ağ.) H_2SO_4**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.96: ÜA7 reçinesinin tuz dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%5'lik (ağ.) NaCl**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.97: ÜA7 reçinesinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.4. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNE ESASLI BOYA FORMÜLASYONLARININ HAZIRLANMASI VE BOYA TESTLERİ

Bu aşamada, daha önce sentezlenmiş ve fiziksel/kimyasal yüzey örtü testleri ile TGA analizleri gerçekleştirilmiş atık PET esaslı üretan mofiye alkid reçinelerin elde edilen sonuçlarına göre; en iyi performansı gösteren 2 adet (ÜA1, ÜA7) ve en yüksek oranda diasit komponenti içeren 1 adet reçine (ÜA4) seçilmiştir.

Takiben, seçilen ÜA1, ÜA7 ve ÜA4 kodlu, atık PET esaslı üretan mofiye alkid reçinelerin, bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı, 3 adet solvent bazlı "*atık PET ara ürünü içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya formülasyonu (B1, B2, B3)*" hazırlanmıştır.

Ayrıca, karşılaştırma yapabilmek amacıyla, atık PET ara ürünü içermeyen referans üretan modifiye alkid reçinenin (REF ÜA 1/1) bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı, 1 adet solvent bazlı "*referans üretan modifiye alkid reçine esaslı boya formülasyonu (BREF)*" hazırlanmıştır.

Hazırlanan tüm solvent bazlı boyaların sembolleri ve içerdiği bağlayıcı reçine komponentleri, Bölüm 3, Tablo 3.5'de toplu olarak sunulmuştur.

Üretan modifiye alkid reçine esaslı boyaların (BREF, B1, B2 ve B3) hazırlanması ve test edilmesi ile ilgili bulgular, aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur

4.4.1. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boya Hazırlanması ve Test Edilmesi

Referans üretan modifiye alkid reçine (**REF ÜA 1/1**), "**BREF**" kodlu solvent bazlı boya formülasyonunda bağlayıcı komponent olarak kullanılmış ve bu boya Bölüm 3.2.9'da anlatıldığı şekilde iki aşamada hazırlanmıştır.

Takiben, ksilen ile ağırlıkça %70 katı maddeye seyreltilen referans boyanın (BREF); yaş boya ve kuru boya özellikleri, Bölüm 3.2.10'da anlatıldığı şekilde yapılan standart testler ile belirlenmiştir.

Bu amaçla, hazırlanan BREF boyasına "yaş boya testleri" ve BREF boyasından hazırlanmış filmlere de "kuru boya testleri (fiziksel yüzey örtü testleri)" ve "ev kimyasallarına dayanım testleri" (kimyasal yüzey örtü testleri)" uygulanmıştır.

Ayrıca BREF boyasının termal özellikleri, TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

BREF boyası ile ilgili açıklamalar aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.4.1.1. BREF Boyasının Formülasyonu

BREF boyasının hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; %65 (ağ.) katı maddeye seyreltilen referans üretan modifiye alkid reçine (REF ÜA 1/1), ıslatıcı, benton, pigment ve titanyum dioksit kullanılarak, "*pigment pastası*" hazırlanmıştır. Bu amaçla, 14.4 g REF ÜA 1/1 reçinesi, 0.00432 g ıslatıcı, 0.036 g benton, 2.88 g TiO_2 ve 2.88 g pigment disperserin karıştırma haznesine yüklenmiştir. Boya pastasının bileşenleri, dispersere yüklendikten sonra, 2000 rpm (devir/dakika) hızda 5 dk. ve 4000 rpm hızda 5 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 6000 rpm hızda 10 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son kademede, çevresel hız 12.56 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

BREF boyası için pigment pastası bileşimi, Tablo 4.98'de sunulmuştur.

Tablo 4.98: BREF boyasının pigment pastası bileşimi.

Komponent	Miktar (g)	% oran (ağ.)
REF ÜA 1/1 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	14.40	71.29
TiO_2	2.88	14.26
Pigment	2.88	14.26
Benton	0.036	0.18
Islatıcı	0.00432	0.02
TOPLAM	20.20	100

İkinci aşamada; hazırlanan 20.2 g pigment pastası üzerine, 85 g REF ÜA 1/1 reçinesi, 2.02 g. bütil alkol, 0.43 g soya lesitini, 0.244 g benton ve 0.244 g ıslatıcı ilave edilir. Daha sonra, 1000 rpm hızda 5 dk., 5000 rpm hızda 15 dk. 8000 rpm hızda 15 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 9000 rpm hızda 15 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son iki kademede, çevresel hız 16.75 m/s ve 18.84 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

BREF boyasının formülasyonu, Tablo 4.99'da sunulmuştur.

Tablo 4.99: BREF boyasının formülasyonu.

Komponent	Miktar (g)	% oran (ağ.)
BREF Pigment Pastası	20.20	18.68
REF ÜA 1/1 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	85.00	78.60
Butil Alkol	2.02	1.87
Soya Lesitini	0.43	0.40
Benton	0.244	0.23
Islatıcı	0.244	0.23
TOPLAM	108.14	100

4.4.1.2. BREF Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri

Yaş boya testleri kapsamında; Bölüm 3.2.10.1'de anlatıldığı şekilde, yaş haldeki BREF boyasının genel özelliklerini belirleyen; *katı madde miktarı tayini, yoğunluk tayini, viskozite tayini, akış süresi tayini, tanecik büyüklüğü tayini ve örtücülük tayini* testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonları herhangi bir işleme tabi tutulmadan yaş halde kullanılmıştır.

BREF boyasının yaş boya test sonuçları, Tablo 4.100'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 4.100: BREF boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları.

Yaş Boya Testleri*	**Sonuçlar**
Katı madde miktarı (ağ.) §	% 75
Dinamik viskozite	33270 cP
Yoğunluk	1.07 g/cm^3
Örtücülük	0.0269 g/cm^2
Akış süresi (DIN Cup, 8 mm/21^{o}C)	42.03 saniye
Tanecik büyüklüğü (100μ'luk grindometre)	7.5 Hegman / 6.25 μ

* Yaş boyaya oda şartlarında uygulanmıştır. § Katı madde tayini yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir.

4.4.1.3. BREF Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri

Kuru boya testleri kapsamında, BREF boya filmlerinin fiziksel dayanım özelliklerini belirleyen; *kuruma derecesi, adhezyon, sertlik, parlaklık, aşınma dayanımı, darbe dayanımı* testleri ve kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *çözücü dayanımı, çevre dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.10.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standartlarına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

BREF boyasının, kuru boya test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Tablo 4.101: BREF boyasının kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi
1.5 saat	Dokunma kuruması
2 saat	Dokunma kuruması
3 saat	1. kuruma derecesi
4 saat	2. kuruma derecesi
7 saat	3. kuruma derecesi
24 saat	4. kuruma derecesi
48 saat	5. kuruma derecesi
72 saat	5. kuruma derecesi

* Hava kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.102: BREF boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları.

Kuru Boya Testleri (Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri)*	Sonuçlar
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	66 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	18000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	50 kg.cm
Parlaklık	84 GU (gloss unit)

*Fırın kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.103: BREF boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Filmde kabarma
Metanol	Filmde az kabarma
Toluen	Filmde çok kabarma

*30 dakika sonra

Tablo 4.104: BREF boyasının çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Sonuç
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

4.4.1.4. BREF Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri

Ev kimyasallarına dayanım testleri kapsamında, BREF boya filmlerinin kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sıcak ve soğuk destile su dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı, deterjan çözeltisi dayanımı*, *etil alkol dayanımı, sirke dayanımı ve içecek dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.10.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standardına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

BREF boyasının ev kimyasallarına dayanım test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur

Daldırma Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.105: BREF boyasının alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük NaOH
45 dakika	Etkilenme yok	Filmde kabarcıklanma
1 saat	Etkilenme yok	Filmde kabarcıklanma
1.5 saat	Etkilenme yok	Filmde kabarcıklanma
2 saat	Etkilenme yok	Filmde kabarcıklanma
3 saat	Etkilenme yok	Filmde buruşma, kabarma
4 saat	Etkilenme yok	Yüzeyden kısmi ayrılma
5 saat	Etkilenme yok	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma
6 saat	Film yüzeyinde küçük kabarıklıklar	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma
24 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Film yüzeyden çözünerek ayrıldı
48 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	-

Tablo 4.106: BREF boyasının asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük H_2SO_4 (ağ.)**
72 saat	Etkilenme yok

Tablo 4.107: BREF boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Soğuk destile su (Oda sıcaklığı 25ºC).**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.108: BREF boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sıcak destile su (80ºC)**
15 dakika	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok
48 saat	Etkilenme yok
72 saat	Etkilenme yok*

*Film yüzeyi sağlam ancak yüzeyde kısmen damlacık şeklinde küçük kabarıklar

Tablo 4.109: BREF boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları.

Zaman	**Sabun Çözeltisi**	**Deterjan Çözeltisi**
72 saat sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

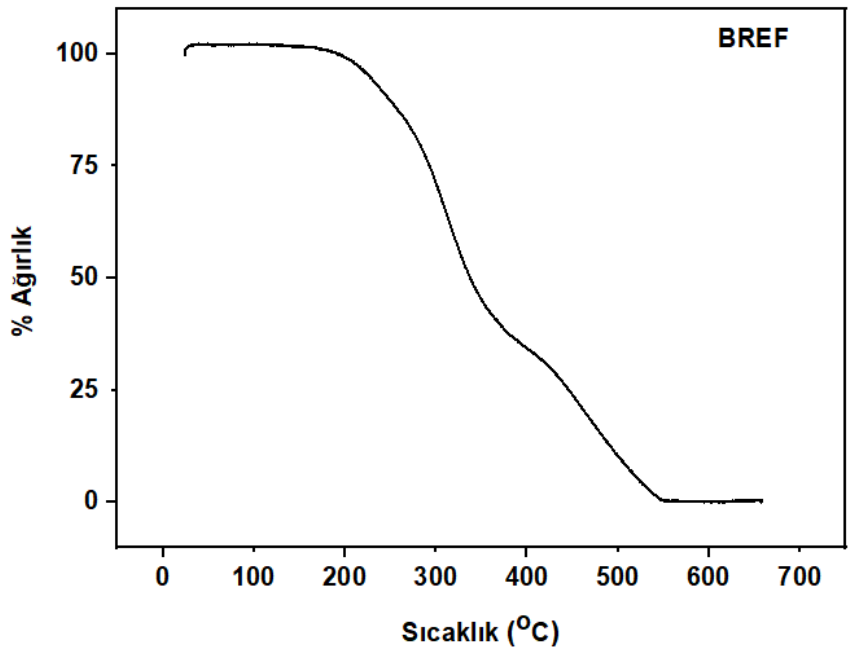
Spot Test Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.110: BREF boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları.

Zaman	İçecek Testi			Sirke CH_3COOH %3'lük (ağ.)	C_2H_5OH %50'lik (v)
	Çay	Kahve	Kola		
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.4.1.5. BREF Boyasının TGA Analizi

BREF boya filminin termal özellikleri TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. BREF boya filmine ait TGA eğrisi Şekil 4.46'da sunulmuştur.



Şekil 4.46: BREF boya filminin TGA eğrisi.

4.4.2. Atık PET Ara Ürünü İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boya Hazırlanması ve Test Edilmesi

Atık PET içeren üretan modifiye alkid reçineler (**ÜA1, ÜA7, ÜA4**), "**B1**", "**B2**" ve "**B3**" kodlu solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı komponent olarak kullanılmış ve bu boyalar, Bölüm 3.2.9'da anlatıldığı şekilde iki aşamada hazırlanmıştır.

Takiben, ksilen ile ağırlıkça %70 katı maddeye seyreltilen atık PET esaslı boyaların (B1, B2, B3); yaş boya ve kuru boya özellikleri, Bölüm 3.2.10'da anlatıldığı şekilde yapılan standart testler ile belirlenmiştir.

Bu amaçla, hazırlanan B1, B2 ve B3 boyalarına "yaş boya testleri" ve bu boyalardan hazırlanmış filmlere de "kuru boya testleri (fiziksel yüzey örtü testleri)" ve "ev kimyasallarına dayanım testleri" (kimyasal yüzey örtü testleri)" uygulanmıştır.

Ayrıca B1, B2 ve B3 boyalarının termal özellikleri, TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

B1, B2 ve B3 boyaları ile ilgili açıklamalar aşağıda ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

4.4.2.1. B1 Boyasının Formülasyonu

B1 boyasının hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; %65 (ağ.) katı maddeye seyreltilen atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine (ÜA1), ıslatıcı, benton, pigment ve titanyum dioksit kullanılarak, "*pigment pastası*" hazırlanmıştır. Bu amaçla, 22.01 g ÜA1 reçinesi, 0.0066 g ıslatıcı, 0.055 g benton, 4.4 g TiO_2 ve 4.4 g pigment, disperserin karıştırma haznesine yüklenmiştir. Boya pastasının bileşenleri, dispersere yüklendikten sonra, 2000 rpm (devir/dakika) hızda 5 dk. ve 4000 rpm hızda 5 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 6000 rpm hızda 10 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son kademede, çevresel hız 12.56 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

B1 boyası için pigment pastası bileşimi, Tablo 4.111'de sunulmuştur.

Tablo 4.111: B1 boyasının pigment pastası bileşimi.

Komponent	Miktar (g)	% oran (ağ.)
ÜA1 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	22.01	71.30
TiO_2	4.40	14.25
Pigment	4.40	14.25
Benton	0.055	0.18
Islatıcı	0.0066	0.02
TOPLAM	30.88	100

İkinci aşamada; hazırlanan 30.88 g pigment pastası üzerine, 130 g ÜA1 reçinesi, 3.1 g. bütil alkol, 0.66 g soya lesitini, 0.375 g benton ve 0.375 g ıslatıcı ilave edilir. Daha sonra, 1000 rpm hızda 5 dk., 5000 rpm hızda 15 dk. 8000 rpm hızda 15 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 9000 rpm hızda 15 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son iki kademede, çevresel hız 16.75 m/s ve 18.84 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

B1 boyasının formülasyonu, Tablo 4.112'de sunulmuştur.

Tablo 4.112: B1 boyasının formülasyonu.

Komponent	Miktar (g)	% oran (ağ.)
B1 Pigment Pastası	30.88	18.67
ÜA1 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	130	78.60
Butil Alkol	3.1	1.87
Soya Lesitini	0.66	0.40
Benton	0.375	0.40
Islatıcı	0.375	0.23
TOPLAM	108.14	100

4.4.2.2. B1 Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri

Yaş boya testleri kapsamında; Bölüm 3.2.10.1'de anlatıldığı şekilde, yaş haldeki B1 boyasının genel özelliklerini belirleyen; *katı madde miktarı tayini, yoğunluk tayini, viskozite tayini, akış süresi tayini, tanecik büyüklüğü tayini ve örtücülük tayini* testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonları herhangi bir işleme tabi tutulmadan yaş halde kullanılmıştır.

BREF boyasının yaş boya test sonuçları, Tablo 4.113'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 4.113: B1 boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları.

Yaş Boya Testleri*	**Sonuçlar**
Katı madde miktarı (ağ.) §	% 75
Dinamik viskozite	50400 cP
Yoğunluk	1.08 g/cm^3
Örtücülük	0.0158 g/cm^2
Akış süresi (DIN Cup, 8 mm/21^{o}C)	49.09 saniye
Tanecik büyüklüğü (100μ'luk grindometre)	8 Hegman / 0 μ

*Yaş boyaya oda şartlarında uygulanmıştır. § Katı madde tayini yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir.

4.4.2.3. B1 Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri

Kuru boya testleri kapsamında, B1 boya filmlerinin fiziksel dayanım özelliklerini belirleyen; *kuruma derecesi, adhezyon, sertlik, parlaklık, aşınma dayanımı, darbe dayanımı* testleri ve kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *çözücü dayanımı, çevre dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.10.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standartlarına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

B1 boyasının, kuru boya test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Tablo 4.114: B1 boyasının kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi
2 saat	Dokunma kuruması
3 saat	Dokunma kuruması
4 saat	1. kuruma derecesi
5 saat	1. kuruma derecesi
7 saat	2. kuruma derecesi
24 saat	3. kuruma derecesi
48 saat	3. kuruma derecesi
72 saat	4. kuruma derecesi

*Hava kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.115: B1 boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları.

Kuru Boya Testleri (Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri)*	Sonuçlar
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	48 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	21000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	100 kg.cm
Parlaklık	84 GU (gloss unit)

*Fırın kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.116: B1 boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Aseton	Etkilenme yok
Etil asetat	Filmde az kabarma
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Filmde kabarma ve yüzeyden ayrılma

*30 dakika sonra

Tablo 4.117: B1 boyasının çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Sonuç
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16^{o}C'de buzdolabı + 3 saat 50^{o}C'de etüv = 1 çevrim

4.4.2.4. B1 Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri

Ev kimyasallarına dayanım testleri kapsamında, B1 boya filmlerinin kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sıcak ve soğuk destile su dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı, deterjan çözeltisi dayanımı*, *etil alkol dayanımı, sirke dayanımı ve içecek dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.10.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standardına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

B1 boyasının ev kimyasallarına dayanım test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur

Daldırma Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.118: B1 boyasının alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük NaOH
1.5 saat	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
2 saat	Etkilenme yok	Çözünme, film renginde açılma
4 saat	Etkilenme yok	Yüzeyden kısmi ayrılma
6 saat	Etkilenme yok	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma
22 saat	Etkilenme yok	Filmin büyük bir kısmı yüzeyden çözünerek ayrıldı
24 saat	Etkilenme yok	-
30 saat	Film yüzeyi sağlam, yüzeyde pürüzlülük	-
48 saat	Film yüzeyi sağlam, yüzeyde pürüzlülük	-
72 saat	Film yüzeyi sağlam, yüzeyde pürüzlülük	-

Tablo 4.119: B1 boyasının asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	%3'lük H_2SO_4 (ağ.)
72 saat	Etkilenme yok

Tablo 4.120: B1 boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Soğuk destile su (Oda sıcaklığı 25ºC).
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.121: B1 boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Sıcak destile su (80ºC)
15 dakika	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok
48 saat	Etkilenme yok*
72 saat	Etkilenme yok*

*Film yüzeyi sağlam ancak yüzeyde kısmen küçük kabarıklar

Tablo 4.122: B1 boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları.

Zaman	Sabun Çözeltisi	Deterjan Çözeltisi
72 saat sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

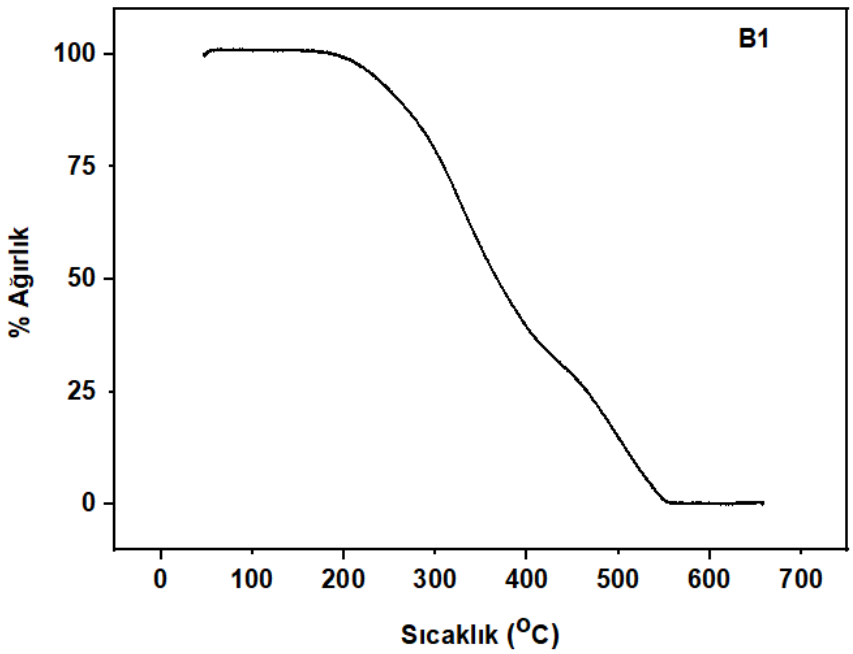
Spot Test Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.123: B1 boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları.

Zaman	İçecek Testi			Sirke CH_3COOH %3'lük (ağ.)	C_2H_5OH %50'lik (v)
	Çay	Kahve	Kola		
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.4.2.5. B1 Boyasının TGA Analizi

B1 boya filminin termal özellikleri TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. B1 boya filmine ait TGA eğrisi Şekil 4.47'de sunulmuştur.



Şekil 4.47: B1 Boya Filminin TGA eğrisi.

4.4.3.1. B2 Boyasının Formülasyonu

B2 boyasının hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; %65 (ağ.) katı maddeye seyreltilen atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine (ÜA7), ıslatıcı, benton, pigment ve titanyum dioksit kullanılarak, "*pigment pastası*" hazırlanmıştır. Bu amaçla, 22.01 g ÜA7 reçinesi, 0.0066 g ıslatıcı, 0.055 g benton, 4.4 g TiO_2 ve 4.4 g pigment, disperserin karıştırma haznesine yüklenmiştir.

Boya pastasının bileşenleri, dispersere yüklendikten sonra, 2000 rpm (devir/dakika) hızda 5 dk. ve 4000 rpm hızda 5 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 6000 rpm hızda 10 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son kademede, çevresel hız 12.56 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

B2 boyası için pigment pastası bileşimi, Tablo 4.124'de sunulmuştur.

Tablo 4.124: B2 boyasının pigment pastası bileşimi.

Komponent	**Miktar (g)**	**% oran (ağ.)**
ÜA7 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	22.01	71.30
TiO_2	4.40	14.25
Pigment	4.40	14.25
Benton	0.055	0.18
Islatıcı	0.0066	0.02
TOPLAM	30.88	100

İkinci aşamada; hazırlanan 30.88 g pigment pastası üzerine, 130 g ÜA7 reçinesi, 3.1 g. bütil alkol, 0.66 g soya lesitini, 0.375 g benton ve 0.375 g ıslatıcı ilave edilir. Daha sonra, 1000 rpm hızda 5 dk., 5000 rpm hızda 15 dk. 8000 rpm hızda 15 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 9000 rpm hızda 15 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son iki kademede, çevresel hız 16.75 m/s ve 18.84 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

B2 boyasının formülasyonu, Tablo 4.125'de sunulmuştur.

Tablo 4.125: B2 boyasının formülasyonu.

Komponent	Miktar (g)	% oran (ağ.)
B2 Pigment Pastası	30.88	18.67
ÜA7 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	130	78.60
Butil Alkol	3.1	1.87
Soya Lesitini	0.66	0.40
Benton	0.375	0.40
Islatıcı	0.375	0.23
TOPLAM	108.14	100

4.4.3.2. B2 Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri

Yaş boya testleri kapsamında; Bölüm 3.2.10.1'de anlatıldığı şekilde, yaş haldeki B2 boyasının genel özelliklerini belirleyen; *katı madde miktarı tayini, yoğunluk tayini, viskozite tayini, akış süresi tayini, tanecik büyüklüğü tayini ve örtücülük tayini* testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonları herhangi bir işleme tabi tutulmadan yaş halde kullanılmıştır.

B2 boyasının yaş boya test sonuçları, Tablo 4.126'da toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 4.126: B2 boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları.

Yaş Boya Testleri*	Sonuçlar
Katı madde miktarı (ağ.) §	% 75
Dinamik viskozite	66800 cP
Yoğunluk	1.08 g/cm^3
Örtücülük	0.0310 g/cm^2
Akış süresi (DIN Cup, 8 mm/21^{o}C)	104 saniye
Tanecik büyüklüğü (100µ'luk grindometre)	7.5 Hegman / 6.25 µ

*Yaş boyaya oda şartlarında uygulanmıştır. § Katı madde tayini yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir.

4.4.3.3. B2 Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri

Kuru boya testleri kapsamında, B2 boya filmlerinin fiziksel dayanım özelliklerini belirleyen; *kuruma derecesi, adhezyon, sertlik, parlaklık, aşınma dayanımı, darbe dayanımı* testleri ve kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *çözücü dayanımı, çevre dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.10.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standartlarına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

B2 boyasının, kuru boya test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Tablo 4.127: B2 boyasının kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi
1 saat	Dokunma kuruması
1.5 saat	Dokunma kuruması
2 saat	1. kuruma derecesi
3 saat	2. kuruma derecesi
4 saat	3. kuruma derecesi
5 saat	3. kuruma derecesi
7 saat	4. kuruma derecesi
24 saat	4. kuruma derecesi
28 saat	5. kuruma derecesi
48 saat	6. kuruma derecesi
72 saat	7. kuruma derecesi

* Hava kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.128: B2 boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları.

Kuru Boya Testleri (Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri)*	**Sonuçlar**
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	20 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	45000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	200 kg.cm
Parlaklık	32 GU (gloss unit)

*Fırın kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.129: B2 boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	**Sonuç**
Aseton	Filmde kabarma
Etil asetat	Filmde kabarma
Metanol	Etkilenme yok
Toluen	Filmde çok kabarma

*30 dakika sonra

Tablo 4.130: B2 boyasının çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sonuç**
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16^{o}C'de buzdolabı + 3 saat 50^{o}C'de etüv = 1 çevrim

4.4.3.4. B2 Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri

Ev kimyasallarına dayanım testleri kapsamında, B2 boya filmlerinin kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sıcak ve soğuk destile su dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı, deterjan çözeltisi dayanımı*, *etil alkol dayanımı, sirke dayanımı ve içecek dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.10.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standardına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

B2 boyasının ev kimyasallarına dayanım test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur

Daldırma Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.131: B2 boyasının alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük NaOH
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
7 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok
22 saat	Etkilenme yok	Tabaka halinde yüzeyden kısmi ayrılma
24 saat	Etkilenme yok	Tabaka halinde yüzeyden kısmi ayrılma
28 saat	Etkilenme yok	Film yüzeyden tamamen ayrıldı
48 saat	Etkilenme yok	-
72 saat	Etkilenme yok	-

Tablo 4.132: B2 boyasının asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**%3'lük H_2SO_4 (ağ.)**
72 saat	Etkilenme yok

Tablo 4.133: B2 boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Soğuk destile su (Oda sıcaklığı 25ºC).**
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.134: B2 boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**Sıcak destile su (80ºC)**
15 dakika	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok
48 saat	Etkilenme yok
72 saat	Etkilenme yok*

*Film yüzeyi sağlam ancak yüzeyde kısmen damlacık şeklinde küçük kabarıklar

Tablo 4.135: B2 boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları.

Zaman	**Sabun Çözeltisi**	**Deterjan Çözeltisi**
72 saat sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

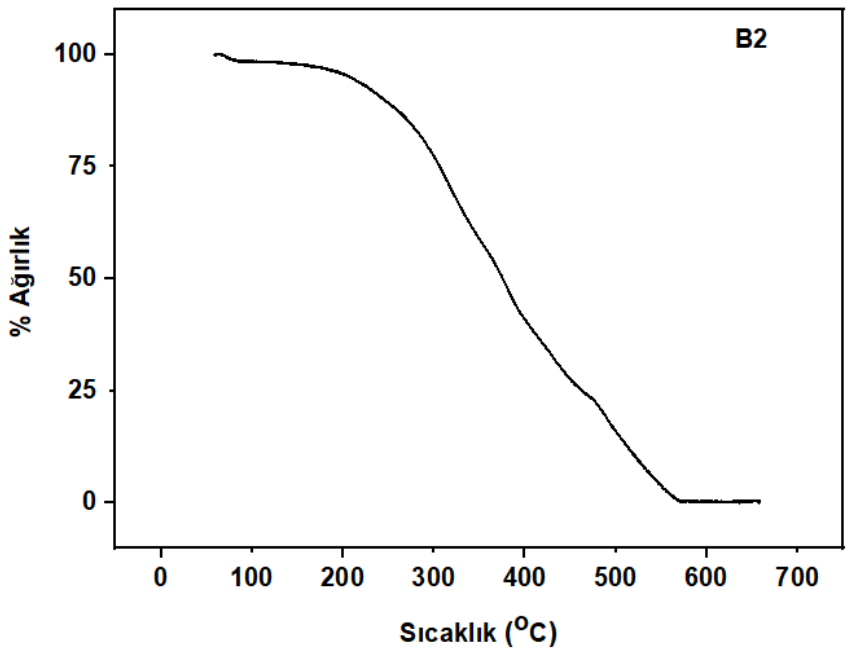
Spot Test Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.136: B2 boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları.

Zaman	İçecek Testi			Sirke CH_3COOH %3'lük (ağ.)	C_2H_5OH %50'lik (v)
	Çay	Kahve	Kola		
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.4.3.5. B2 Boyasının TGA Analizi

B2 boya filminin termal özellikleri TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. B2 boya filmine ait TGA eğrisi Şekil 4.48'de sunulmuştur.



Şekil 4.48: B2 boya filminin TGA eğrisi.

4.4.4.1. B3 Boyasının Formülasyonu

B3 boyasının hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; %65 (ağ.) katı maddeye seyreltilen atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine (ÜA4), ıslatıcı, benton, pigment ve titanyum dioksit kullanılarak, "*pigment pastası*" hazırlanmıştır. Bu amaçla, 22.01 g ÜA4 reçinesi, 0.0066 g ıslatıcı, 0.055 g benton, 4.4 g TiO_2 ve 4.4 g pigment, disperserin karıştırma haznesine yüklenmiştir. Boya pastasının bileşenleri, dispersere yüklendikten sonra, 2000 rpm (devir/dakika) hızda 5 dk. ve 4000 rpm hızda 5 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 6000 rpm hızda 10 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son kademede, çevresel hız 12.56 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

B3 boyası için pigment pastası bileşimi, Tablo 4.137'de sunulmuştur.

Tablo 4.137: B3 boyasının pigment pastası bileşimi.

Komponent	**Miktar (g)**	**% oran (ağ.)**
ÜA4 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	22.01	71.30
TiO_2	4.40	14.25
Pigment	4.40	14.25
Benton	0.055	0.18
Islatıcı	0.0066	0.02
TOPLAM	30.88	100

İkinci aşamada; hazırlanan 30.88 g pigment pastası üzerine, 130 g ÜA4 reçinesi, 3.1 g. bütil alkol, 0.66 g soya lesitini, 0.375 g benton ve 0.375 g ıslatıcı ilave edilir. Daha sonra, 1000 rpm hızda 5 dk., 5000 rpm hızda 15 dk. 8000 rpm hızda 15 dk. olmak üzere karıştırma hızı kademeli olarak arttırılarak karıştırılmış ve nihayetinde 9000 rpm hızda 15 dk. daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son iki kademede, çevresel hız 16.75 m/s ve 18.84 m/s olup, tam bir dispersiyonun gerçekleşmesi için yeterlidir.

B3 boyasının formülasyonu, Tablo 4.138'de sunulmuştur.

Tablo 4.138: B3 boyasının formülasyonu.

Komponent	Miktar (g)	% oran (ağ.)
B3 Pigment Pastası	30.88	18.67
ÜA4 reçinesi (%65 katı maddeye seyreltilmiş)	130	78.60
Butil Alkol	3.1	1.87
Soya Lesitini	0.66	0.40
Benton	0.375	0.40
Islatıcı	0.375	0.23
TOPLAM	108.14	100

4.4.4.2. B3 Boyasına Uygulanan Yaş Boya Testleri

Yaş boya testleri kapsamında; Bölüm 3.2.10.1'de anlatıldığı şekilde, yaş haldeki B3 boyasının genel özelliklerini belirleyen; *katı madde miktarı tayini, yoğunluk tayini, viskozite tayini, akış süresi tayini, tanecik büyüklüğü tayini ve örtücülük tayini* testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonları herhangi bir işleme tabi tutulmadan yaş halde kullanılmıştır.

B3 boyasının yaş boya test sonuçları, Tablo 4.139'da toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 4.139: B3 boyasının yaş boya testlerinin toplu sonuçları.

Yaş Boya Testleri*	Sonuçlar
Katı madde miktarı (ağ.) §	% 72
Dinamik viskozite	9960 cP
Yoğunluk	1.08 g/cm^3
Örtücülük	0.0140 g/cm^2
Akış süresi (DIN Cup, 8 mm/21^{o}C)	33.82 saniye
Tanecik büyüklüğü (100µ'luk grindometre)	5.5 Hegman / 31.25 µ

*Yaş boyaya oda şartlarında uygulanmıştır. § Katı madde tayini yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir.

4.4.4.3. B3 Boyasına Uygulanan Kuru Boya Testleri

Kuru boya testleri kapsamında, B3 boya filmlerinin fiziksel dayanım özelliklerini belirleyen; *kuruma derecesi, adhezyon, sertlik, parlaklık, aşınma dayanımı, darbe dayanımı* testleri ve kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *çözücü dayanımı, çevre dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.8.1 ve Bölüm 3.2.10.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standartlarına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

B3 boyasının, kuru boya test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Tablo 4.140: B3 boyasının kuruma derecesi testi sonuçları.

Zaman	Kuruma derecesi
4 saat	Dokunma kuruması
5 saat	1. kuruma derecesi
7 saat	2. kuruma derecesi
24 saat	3. kuruma derecesi
48 saat	3. kuruma derecesi
72 saat	4. kuruma derecesi

*Hava kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.141: B3 boyasının fiziksel kuru boya testlerinin toplu sonuçları.

Kuru Boya Testleri (Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri)*	Sonuçlar
Kuruma derecesi	7. kuruma derecesi
Sertlik	47 könig saniyesi
Aşınma dayanımı	20000 mL kum
Adhezyon	% 100
Darbe dayanımı	100 kg.cm
Parlaklık	83 GU (gloss unit)

*Fırın kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 4.142: B3 boyasının çözücü dayanımı testi sonuçları.

Çözücü*	Sonuç
Aseton	Kabarma ve çatlama
Etil asetat	Filmde az kabarma
Metanol	Filmde çok az kabarma
Toluen	Filmde kabarma ve yüzeyden ayrılma

*30 dakika sonra

Tablo 4.143: B3 boyasının çevre dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Sonuç
10 çevrim sonunda*	Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16^{o}C'de buzdolabı + 3 saat 50^{o}C'de etüv = 1 çevrim

4.4.4.4. B3 Boyasına Uygulanan Ev Kimyasallarına Dayanım Testleri

Ev kimyasallarına dayanım testleri kapsamında, B3 boya filmlerinin kimyasal dayanım özelliklerini belirleyen; *alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sıcak ve soğuk destile su dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı, deterjan çözeltisi dayanımı, etil alkol dayanımı, sirke dayanımı ve içecek dayanımı* testleri, Bölüm 3.2.10.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu testler için, seyreltilmiş boya formülasyonlarına belirli oranlarda kurutucuların ilavesinden sonra, ilgili ASTM standardına göre, 10 x 15 cm (en x boy) boyutlarındaki cam ve metal plaklara 100 μ'luk boya filmleri hazırlanmıştır.

B3 boyasının ev kimyasallarına dayanım test sonuçları aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Daldırma Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.144: B3 boyasının alkali dayanımı testi sonuçları.

Zaman	0.1 M NaOH	%3'lük NaOH
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok
45 dakika	Etkilenme yok	Çözeltide sararma
1 saat	Etkilenme yok	Filmde kabarma
1.5 saat	Filmde bölgesel kabarma	Çözeltide sararma, filmde kabarma
2 saat	Filmde bölgesel kabarma	Çözeltide sararma, filmde kabarma
3 saat	Filmde bölgesel kabarma	Çözeltide sararma, filmde kabarma
4 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma
5 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma
6 saat	Yüzeyden büyük oranda ayrılma	Film yüzeyden tamamen ayrıldı.
7 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	-

Tablo 4.145: B3 boyasının asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	%3'lük H_2SO_4 (ağ.)
72 saat	Etkilenme yok

Tablo 4.146: B3 boyasının soğuk destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Soğuk destile su (Oda sıcaklığı 25ºC).
72 saat sonunda	Etkilenme yok

Tablo 4.147: B3 boyasının sıcak destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	Sıcak destile su (80ºC)
15 dakika	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok
6 saat	Etkilenme yok
24 saat	Etkilenme yok
48 saat	Etkilenme yok
72 saat	Etkilenme yok*

* Film yüzeyi sağlam ancak yüzeyde kısmen damlacık şeklinde küçük kabarıklar

Tablo 4.148: B3 boyasının sabun ve deterjan çözeltilerine karşı dayanımı test sonuçları.

Zaman	Sabun Çözeltisi	Deterjan Çözeltisi
72 saat sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok

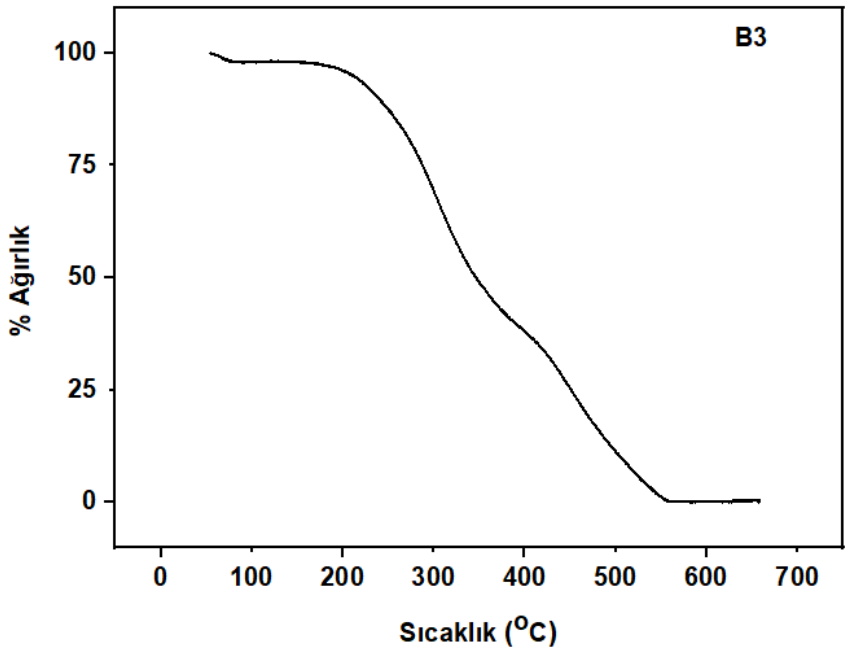
Spot Test Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 4.149: B3 boyasının; içecek, sirke ve etil alkol dayanımı testi sonuçları.

Zaman	İçecek Testi			Sirke CH_3COOH %3'lük (ağ.)	C_2H_5OH %50'lik (v)
	Çay	Kahve	Kola		
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
30 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
2 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
4 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

4.4.4.5. B3 Boyasının TGA Analizi

B3 boya filminin termal özellikleri TGA (Termogravimetik Analiz) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. B3 boya filmine ait TGA eğrisi Şekil 4.49'da sunulmuştur.



Şekil 4.49: B3 boya filminin TGA eğrisi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında; solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı reçine olarak kullanılmak üzere, atık PET şişelerden yola çıkılarak "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler*" sentezlenmiş ve atık PET depolimerizasyon ara ürünü kullanımının, reçine ve boya filmlerinin yüzey örtü özellikleri ile termal davranışları üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu amaçla; öncelikle atık PET şişe kırpıntılarının, DPG kullanılarak yüksek basınçta glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonları gerçekleştirilmiş, depolimerizasyon ham ürünlerinin saflaştırılması ile de depolimerizasyon ara ürünleri elde edilmiştir. Daha sonra, elde edilen farklı fonksiyonaliteye sahip ara ürünler, alkid reçine formülasyonlarında sahip oldukları fonksiyonel grup içeriklerine göre diol veya diasit komponentlerinin tamamının veya bir kısmının yerine kullanılarak "*atık PET esaslı alkid reçineler*" sentezlenmiştir. Bu aşamada, karşılaştırma yapmak amacıyla, aynı şartlarda atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçineler*" de sentezlenmiştir. Takiben sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin TDI ile reaksiyonu sonunda da "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler*" sentezlenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla, atık PET ara ürünü içermeyen referans alkid reçineden de "*referans üretan modifiye alkid reçine*" sentezlenmiştir. Son olarak da, sentezlenen atık PET esaslı ve referans üretan modifiye alkid reçineler, solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı reçine olarak kullanılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmaları; "**atık PET'in depolimerizasyonu**", "**üretan modifiye alkid reçine sentezi**" ve "**üretan modifiye alkid reçine esaslı boya hazırlanması**" şeklinde 3 ana başlık altında özetlemek mümkündür.

Bu çalışmalar, aşağıda her bir ana başlık altında kısaca özetlenmiş, takiben elde edilen tüm sonuçlar ayrıntılı bir şekilde değerlendirilerek sunulmuştur.

5.1. ATIK PET'İN DEPOLİMERİZASYONU

Tez çalışmalarının ilk aşamasında; atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sentezinde hammadde olarak kullanılmak üzere, farklı fonksiyonalitede atık PET depolimerizasyon ürünlerinin elde edilmesi amacıyla;

(I) atık PET'in glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonları,

(II) atık PET depolimerizasyon "ham ürünlerinin" fraksiyonlara ayrılması ve depolimerizasyon "ara ürünlerinin" elde edilmesi,

(III) atık PET depolimerizasyon ara ürünlerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla; Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde, atık PET glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemeleri, atık su şişelerinden elde edilmiş ve öğütülmüş elek aralığı 4 - 8 Mesh ve viskozite molekül ağırlığı (Mv) 37.000 olan atık PET kırpıntıları ve DPG kullanılarak, yüksek sıcaklık ve basınçta, ksilen ortamında ve çinko asetat (ZnAc) katalizörlüğünde otoklavda gerçekleştirilmiştir. Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonlarında, PET/DPG mol oranı 1/1 olacak şekilde, 180^{o}C, 200^{o}C, 220^{o}C ve 240^{o}C olmak üzere dört farklı reaksiyon sıcaklığında ve farklı su miktarlarında, her bir sıcaklık için; su miktarı 0, 1, 3 ve 5 mol olacak şekilde çalışılmıştır.

Depolimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ham depolimerizasyon ürünleri, Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı şekilde sıcak su ile yıkama yapmak suretiyle ekstrakte edilerek saflandırılmış ve fraksiyonlara ayrılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen fraksiyonlar (ara ürünler), bir nuçe erleni ve vakum pompası kullanılarak sıcak süzme ile birbirinden ayrılarak "*sıcak suda çözünmeyen ara ürün SÇ(-)*" ve "*sıcak suda çözünen ancak 4^{o}C'ye soğutmakla kristallenen ara ürün SÇ(+)*" elde edilmiştir. Elde edilen tüm ara ürünler, vakum etüvünde en az bir hafta kalacak şekilde 40^{o}C'de kurutulup öğütülmüş ve bu ürünlerin yapısal ve ısıl karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) fonksiyonel uç gruplarına sahip ara ürünlerin fonksiyonel grup içerikleri, Bölüm 3.2.3'de anlatıldığı şekilde, *asit indisi (AI)* ve *hidroksil indisi (HI)* tayini ile ASTM standartlarına göre volumetrik olarak belirlenmiştir. Takiben, tüm SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin ısıl karakterizasyonları için Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemi kullanılarak ara ürünlerin ısıl davranışları ve erime sıcaklıkları belirlenmiştir.

Ayrıca, kurutulmuş ve öğütülmüş SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin tartımları alınarak, ara ürünlerinin "ağırlıkça % dağılımı" belirlenmiştir. AI ve HI değerleri kullanılarak, ara ürünlerin "teorik molekül ağırlığı değerleri (Mn)" de belirlenmiştir.

5.1.1. Atık PET'in Glikoliz ve Eş Zamanlı Hidroliz-Glikoliz Reaksiyonları ile Depolimerizasyon Denemeleri

Bilindiği gibi, kimyasal geri kazanım amacıyla atık PET'in hidroliz, glikoliz, alkoliz, aminoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonu mümkündür. Atık PET'in depolimerize edilmesi için, hidroliz reaksiyonlarında su, glikoliz reaksiyonlarında çeşitli glikoller, alkoliz reaksiyonlarında metanol ve aminoliz reaksiyonlarında da çeşitli amin bileşikleri (primer aminler, hidroksi aminler, amonyak vb.) başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır.

Atık PET'in depolimerizasyonunda kullanılan başlangıç maddelerine (su, glikol, metanol, amin), depolimerizasyon reaksiyonunun türüne (hidroliz, glikoliz, alkoliz, aminoliz) ve reaksiyon şartlarına (sıcaklık, basınç, katalizör türü ve oranı) bağlı olarak elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin bileşimi ve dağılımı da değişmektedir. Depolimerizasyon reaksiyonları sonunda, PET'i oluşturan monomerler elde edilebildiği gibi, dimerler, trimerler ve farklı fonksiyonalitede oligomer karışımları da elde edilebilmektedir.

Bu doğrultuda, literatürde atık PET'in depolimerizsyonu ile ilgili yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar, kullanılan başlangıç maddelerinin türünün ve/veya oranının değiştirilmesi, başlangıç maddelerinin birlikte kullanımı (eş zamanlı reaksiyonlar), farklı basınçlarda (atmosferik basınç veya yüksek basınç) ve sıcaklıklarda (180 - 240^{o}C aralığında yer alan farklı sıcaklıklar) çalışılması, farklı türlerde (çinko asetat, kobalt asetat, kurşun asetat, mangan asetat vb.) ve oranlarda katalizörlerin kullanılması ile ilgilidir.

Atık PET'in glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile gerçekleştirilen depolimerizasyonu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, literatürde farklı reaksiyon şartlarında yapılan çok sayıda çalışmanın yer aldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda, glikol komponenti olarak çoğunlukla etilen glikol, dietilen glikol ve dipropilen glikol olmak üzere, trietilen glikol, tetraetilen glikol, 1,3 propandiol, 1,2 propandiol (propilen glikol) ve 1,4 bütandiol ya da bu glikollerin çeşitli oranlarda karışımları kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında ise, atık PET'in depolimerizasyonunu sağlamak için gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, daha önce literatürde birlikte kullanılmamış olan "*dipropilen glikol (DPG) - su*" çifti ile ilk defa çalışılmıştır.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen, atık PET'in depolimerizasyon reaksiyon şartları, besleme kompozisyonları ve depolimerizasyon ham ürünlerinin sembolleri, Bölüm 3'de, Tablo 3.1'de sunulmuştur.

DPG-su çifti ile yapılan depolimerizasyon denemelerinde, dört farklı sıcaklık değerinin (180^{o}C, 200^{o}C, 220^{o}C, 240^{o}C) ve sabit PET/DPG mol oranında (1/1) kullanılan farklı su miktarlarının (0, 1, 3, 5 mol), elde edilen depolmerizasyon ara ürünlerinin bileşimi ve dağılımı üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Denemelerde, PET'in tekrarlanan birimi esas alınarak, teorik olarak 100 g PET'i tamamen depolimerize etmek için gerekli olan DPG miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmış ve tekrarlanan birim cinsinden 1'e 1 mol oranında çalışılmıştır.

PET zincirinde tekrarlanan birimin molekül ağırlığı 192 g/mol, DPG mol ağırlığı 134.17 g/mol ve DPG yoğunluğu 1.02 g/cm^3 olduğundan;

100 g PET için gerekli DPG miktarı: $\frac{100\ x\ 134.17}{192}$ = 69.88 g ➔ $\frac{69.88}{1.02}$ = 68.5 mL olarak bulunmuştur.

5.1.2. Depolimerizasyon Ara Ürünlerinin Elde edilmesi ve Karakterizasyonu

5.1.2.1. Ara Ürünlerin Dağılımı

Atık PET'in depolimerizasyon ham ürünlerinin sıcak su ekstraksiyonu ile gerçekleştirilen fraksiyonlama işlemi sonunda saflaştırılarak birbirinden ayrılan ve kurutulan SÇ(+) ve SÇ(-) glikoliz ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz ara ürünlerinin ağırlıkça % dağılım oranları sırasıyla Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de sunulmuştur.

Tablo 5.1: Glikoliz ara ürünlerinin ağırlıkça % dağılım oranları.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	Depolimerizasyon ham ürünü	Ara ürünlerin % dağılım oranı (ağ.)	
					SÇ(-)	SÇ(+)
1	180	1 / 1	0 mol	DP-180-0	100	0
5	200	1 / 1	0 mol	DP-200-0	85	15
9	220	1 / 1	0 mol	DP-220-0	93	7
13	240	1 / 1	0 mol	DP-240-0	100	0

Tablo 5.1'de sunulan glikoliz reaksiyon ürünleri incelendiğinde; sabit PET/DPG mol oranında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolimerizasyon denemelerinde, SÇ(-) ara ürünlerinin, SÇ(+) ara ürünlere kıyasla daha yüksek oranda elde edildiği görülmektedir. En düşük depolimerizasyon sıcaklığı olan 180ºC'de, %100 oranında SÇ(-) ara ürünü elde edilmiştir. Sıcaklığın kademeli olarak 200ºC ve 220ºC'ye yükseltilmesiyle ise, sırasıyla %15 ve %7 oranında SÇ(+) ara ürünü oluşumu gözlenmiştir. 240ºC'de yapılan depolimerazasyon sonunda da, 180ºC reaksiyonlarına benzer şekilde %100 oranında SÇ(-) ara ürünü elde edilmiştir.

SÇ(-) ara ürünlerine göre daha düşük molekül ağırlıklı monomer/dimer/oligomer karışımlarından oluşan SÇ(+) ara ürünlerinin, daha yüksek oranda parçalanmanın gerçekleştiği depolimerizasyon reaksiyonlarında elde edilmesi beklenmektedir. Buna bağlı olarak, 180ºC'de gerçekleştirilen depolimerizasyon reaksiyonlarında parçalanmanın belli bir oranda kaldığı, sıcaklık arttırıldıkça parçalanmanın daha etkin bir biçimde gerçekleştiği, ancak sıcaklık 240ºC'ye çıkarıldığında depolimerizasyon reaksiyonu ile eş zamanlı olarak gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarından dolayı nispeten daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler elde edildiğini söylemek mümkündür.

Tablo 5.2: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz ara ürünlerinin ağırlıkça % dağılım oranları.

Deneme No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	Depolimerizasyon ham ürünü	Ara ürünlerin % dağılım oranı (ağ.)	
					SÇ(-)	SÇ(+)
2	180	1 / 1	1 mol	DP-180-1	97	3
3	180	1 / 1	3 mol	DP-180-3	97	3
4	180	1 / 1	5 mol	DP-180-5	97	3
6	200	1 / 1	1 mol	DP-200-1	90	10
7	200	1 / 1	3 mol	DP-200-3	84	16
8	200	1 / 1	5 mol	DP-200-5	59	41
10	220	1 / 1	1 mol	DP-220-1	98	2
11	220	1 / 1	3 mol	DP-220-3	84	16
12	220	1 / 1	5 mol	DP-220-5	90	10
14	240	1 / 1	1 mol	DP-240-1	92	8
15	240	1 / 1	3 mol	DP-240-3	83	17
16	240	1 / 1	5 mol	DP-240-5	80	20

Tablo 5.2'de sunulan eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyon ürünleri incelendiğinde; glikoliz reaksiyonlarına benzer şekilde, sabit PET/DPG mol oranında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tüm depolimerizasyon denemelerinde, SÇ(-) ara ürünlerinin, SÇ(+) ara ürünlerine kıyasla daha yüksek oranda elde edildiği görülmektedir. Aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolimerizasyon denemeleri birbiri ile karşılaştırıldığında ise; 200^{o}C ve üzerindeki depolimerizasyon denemelerinde genel eğilimin, depolimerizasyonda kullanılan su miktarı arttırıldıkça, düzenli bir şekilde olmasa da, SÇ(+) ara ürünlerinin oranının artışı yönünde olduğu görülmektedir.

180^{o}C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda (deneme 2, 3, 4) su miktarının arttırılmasının depolimerizasyon sonunda elde edilen ara ürünlerin % oranları üzerinde bir etkisi olmamış, bu denemelerde %97 oranında SÇ(-) ve %3 oranında SÇ(+) ara ürünleri elde edilmiştir. Sonuçlar, sadece DPG kullanılan reaksiyon (deneme 1) ile kıyaslandığında, suyun hidrolitik etkisi görülmekte ancak su miktarının arttırılmasının ara ürün oranları üzerinde net bir etkisi gözlenmemektedir. Nispeten düşük bir depolimerizasyon sıcaklığı olan 180^{o}C'de suyun hidrolitik etkisinin depolimerizyon üzerine katkısı gerçekleşmekte ancak bu katkı düşük mertebede kalmaktadır.

Sıcaklığın 200^{o}C olduğu depolimerizasyon reaksiyonlarında, su miktarı arttırıldıkça, SÇ(-) ara ürünü oranlarında, kademeli bir azalma ve buna bağlı olarak SÇ(+) ara ürünü oranlarında ise kademeli bir artma gözlenmiş olup, özellikle 5 mol su kullanılan deneme 8'de, SÇ(+) ara ürünü %41 ve SÇ(-) ara ürünü %59 oranında elde edilmiştir. Bu durum, glikoliz reaksiyonu yanı sıra artan su miktarı ile suyun baskın hidrolitik etkisine bağlı olarak parçalanmanın etkin bir şekilde arttığını göstermektedir.

Sıcaklığın kademeli olarak, 220 ve 240^{o}C'lere arttırılması sonucunda ise, SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin oranları belli bir mertebede (SÇ(-) ara ürünü için ortalama %85 civarında, SÇ(+) ara ürünü için ortalama %15 civarında) sabit kalmıştır.

Literatürde yer alan ve daha önce gerçekleştirilen depolimerizasyon denemelerinde gözlendiği gibi, 200^{o}C civarındaki sıcaklıklar, depolimerizasyon reaksiyonlarında daha etkin parçalanmalara yol açmakta, buna karşılık sıcaklık 225 ve 250^{o}C'lere yükseltildikçe, depolimerizasyon reaksiyonlarında bir miktar geri dönüş (oluşan monomerlerin yeniden polimerizasyonları) gözlenmektedir. Bu doğrultuda, burada elde edilen sonuçlar beklenilen

sonuçlardır ve 200^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolimerizyonlarda, parçalanma artan su miktarına rağmen belli bir mertebede sabit kalmaktadır. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen geri dönüşlerin (yeniden polimerizasyon reaksiyonlarının), suyun baskın hidrolitik etkisinin önüne geçtiğini göstermektedir.

5.1.2.2. Ara Ürünlerin Bileşimi

Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonları sonucunda, monomer, dimer ve/veya monomer/dimer/oligomer karışımından oluşan ara ürünler elde edilmektedir. Elde edilen ara ürünler sahip oldukları hidroksil ve karboksil gruplarına göre, çeşitli polimerlerin (alkid, poliüretan, epoksi vb.) üretiminde ham madde olarak kullanılabilmektedir. Örneğin, hidroksil uç gruplu ara ürünler, başka bir polimerin sentezinde hammadde olarak poliol komponenti yerine, karboksil uç gruplu ara ürünler ise poliasit komponenti yerine kullanılabilmektedir. Dolayısıyla atık PET ara ürünlerinin fonksiyonel grup içeriklerinin belirlenmesi gereklidir.

Tez çalışması kapsamında da, daha önce ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı üzere, ara ürünlerin serbest –OH son grup içerikleri hidroksil indisi tayini ile serbest –COOH son grup içerikleri de asit indisi tayini ile ilgili standartlara göre belirlenmiştir.

Yapılan depolimerizasyon denemelerinde elde edilen glikoliz ara ürünlerinin asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) değerleri Tablo 5.3'de, eş zamanlı hidroliz-glikoliz ürünlerinin asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) değerleri de Tablo 5.4'de sunulmuştur.

Tablo 5.3: Glikoliz SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin asit ve hidroksil indisi sonuçları.

D. No	Sıcaklık (^{o}C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	Depolim. ham ürünü	Asit indisi (AI)		Hidroksil indisi (HI)	
					mg KOH/g			
					SÇ(-)	SÇ(+)	SÇ(-)	SÇ(+)
1	180	1 / 1	0 mol	DP-180-0	6	Ürün yok	425	Ürün yok
5	200	1 / 1	0 mol	DP-200-0	5	4	276	123
9	220	1 / 1	0 mol	DP-220-0	5	16	35	176
13	240	1 / 1	0 mol	DP-240-0	9	Ürün yok	181	Ürün yok

Glikoliz denemelerinde elde edilen SÇ(-) ara ürünlerinin AI ve HI değerleri incelendiğinde; genel olarak, deneme 1, 5, 13'de çoğunlukla hidroksil sonlu ara ürünler elde edildiği görülmekte olup, glikoliz reaksiyonlarında bu beklenilen bir sonuçtur. AI ve HI indisi

değerlerinin nispeten düşük olduğu deneme 9 ürününde ise yine hidroksil gruplarının bir miktar baskın olduğu gözlenmektedir.

Glikoliz denemelerinde elde edilen SÇ(+) ara ürünleri incelendiğinde ise; benzer şekilde hidroksil sonlu ara ürünler elde edildiği görülmektedir.

Tablo 5.4: Eş zamanlı hidroliz-glikoliz SÇ(-) ve SÇ(+) ara ürünlerinin asit ve hidroksil indisi sonuçları.

D. No	Sıcaklık (ºC)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	Depolim. ham ürünü	Asit indisi (AI)		Hidroksil indisi (HI)	
					mg KOH/g			
					SÇ(-)	SÇ(+)	SÇ(-)	SÇ(+)
2	180	1 / 1	1 mol	DP-180-1	25	233	122	183
3	180	1 / 1	3 mol	DP-180-3	34	314	90	131
4	180	1 / 1	5 mol	DP-180-5	90	351	1	85
6	200	1 / 1	1 mol	DP-200-1	94	264	145	146
7	200	1 / 1	3 mol	DP-200-3	328	250	67	239
8	200	1 / 1	5 mol	DP-200-5	499	235	0	236
10	220	1 / 1	1 mol	DP-220-1	105	269	74	115
11	220	1 / 1	3 mol	DP-220-3	396	262	145	170
12	220	1 / 1	5 mol	DP-220-5	642	284	0	323
14	240	1 / 1	1 mol	DP-240-1	70	247	152	162
15	240	1 / 1	3 mol	DP-240-3	262	234	134	117
16	240	1 / 1	5 mol	DP-240-5	524	243	241	155

Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen SÇ(-) ara ürünlerinin AI ve HI değerleri incelendiğinde; PET/glikol/su mol oranı 1/1/1 ve 1/1/3 olan ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tüm denemelerde (deneme 2, 3, 6, 7, 10, 11, 14 ve 15) elde edilen ürünlerin, glikoliz ve hidroliz reaksiyonlarının eş zamanlı gerçekleşmesi sebebiyle, beklenildiği gibi, hem hidroksil hem de karboksil grupları içerdiği görülmektedir.

1 mol su kullanılan deneme 2, 6 ve 14'de hidroksil sonlu ürünlerin nispeten daha fazla olduğu, deneme 10'da ise karboksil sonlu ürünlerin daha fazla olduğu görülmektedir. 3 mol su kullanılan deneme 7, 11 ve 15'de ise, artan su oranı sebebiyle, glikoliz yanı sıra hidrolizin daha baskın hale geldiği ve elde edilen ürünlerin karboksil grup içeriğinin daha fazla olduğu

gözlenmektedir. 3 mol kullanılan deneme 3'de ise, muhtemelen sıcaklığın daha düşük olmasına bağlı olarak hidroksil grup içeriği bir miktar daha fazladır.

PET/glikol/su mol oranı 1/1/5 olan ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerde ise (deneme 4, 8 ve 12) iki ucu karboksil sonlu ara ürünler elde edilmiştir. Deneme 16 ürünü ise, çoğunlukla bir ucu hidroksil bir ucu karboksil içeren oligomerlerden oluşmaktadır.

Reaksiyon sıcaklıklarına göre bir değerlendirme yapıldığında ise; 180^{o}C denemelerinde (deneme 2, 3, 4), parçalanmanın düşük oranda kalmasına bağlı olarak, düşük AI ve HI değerleri elde edilmiştir. Sıcaklığın 200^{o}C olduğu denemelerde (deneme 6, 7, 8), parçalanma bir miktar artarak, AI değeri daha yüksek olan ara ürünler elde edilmiştir. 220^{o}C denemelerinde (deneme 10, 11, 12), AI ve HI değerlerinin 200^{o}C ürünlerine benzer bir mertebede kaldığı gözlenmektedir. Sıcaklığın 240^{o}C olduğu denemelerde ise (deneme 14, 15, 16), 180, 200 ve 220^{o}C ürünlerine birbirine kıyasla daha yüksek HI indisi değerleri elde edilmiştir.

Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen SÇ(+) ara ürünlerinin AI ve HI değerleri incelendiğinde; tüm sıcaklıklarda ve tüm PET/glikol/su oranlarında yapılan denemelerde, çoğunlukla bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu ara ürünler elde edilmiştir. Hemen hemen tüm ara ürünlere ait AI ve HI değerleri, bir miktar dalgalanma olmasına rağmen benzer mertebelerde seyretmektedir.

5.1.2.3. Ara Ürünlerin Teorik Molekül Ağırlıkları

Bu aşamada öncelikle, elde edilen SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerinin AI ve HI değerleri ile %SÇ(-) ve %SÇ(+) değerleri kullanılarak toplam AI ve HI değerleri hesaplanmıştır. Takiben, Bölüm 3.2.3.3'de anlatıldığı gibi, teorik molekül ağırlıkları, hem ara ürünler için hem de toplam ürün için hesaplanarak bulunmuştur.

Glikoliz denemelerinde elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri Tablo 5.5'de ve eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri de Tablo 5.6'da sunulmuştur.

Tablo 5.5: Glikoliz denemelerinde elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri.

D. No	T (°C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	SÇ(-) (%)	SÇ(+) (%)	Ara Ürün	AI	HI	M_n
1	180	1 / 1	0 mol	100	0	SÇ(-)	6	425	260
						SÇ(+)	-	-	-
						Toplam	**6**	**425**	**260**
5	200	1 / 1	0 mol	85	15	SÇ(-)	5	276	399
						SÇ(+)	4	123	883
						Toplam	**5**	**253**	**435**
9	220	1 / 1	0 mol	93	7	SÇ(-)	5	35	2805
						SÇ(+)	16	176	584
						Toplam	**6**	**156**	**695**
13	240	1 / 1	0 mol	100	0	SÇ(-)	9	181	591
						SÇ(+)	-	-	-
						Toplam	**9**	**181**	**591**

Glikoliz denemelerinde elde edilen hidroksil sonlu depolimerizasyon ürünlerinin toplam molekül ağırlıkları incelendiğinde, depolimerizasyon sıcaklığı arttırıldıkça, molekül ağırlığı değerlerinin bir miktar arttığı gözlenmiştir. Depolimerizasyon sıcaklığı arttırıldıkça parçalanmanın da artması ve daha düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilmesi beklenmesine karşın az da olsa molekül ağırlığındaki bu artış, muhtemelen 180°C ve 200°C sıcaklıkta yapılan depolimerizasyonlarda, etkin bir parçalanmanın meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Nitekim 220°C ve 240°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen depolimerizasyonlarda beklenen bu eğilim net bir şekilde gözlenmekte, molekül ağırlığı değeri 695'den 591'e düşmektedir.

Ara ürünlere göre bir kıyaslama yapıldığında ise; glikoliz denemelerinde elde edilen SÇ(+) ara ürünlerinin (deneme 5 ve 9) molekül ağırlıklarının, eş zamanlı hidroliz glikoliz denemelerine oranla parçalanmanın nispeten daha düşük olması sebebiyle bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir.

SÇ(-) ara ürünlerinde ise, 220°C'de gerçekleştirilen deneme 9 ürünü hariç, eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen ara ürünlerin molekül ağırlığı değerleri ile benzer mertebede sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, artan sıcaklıkla parçalanmanın artması ve buna bağlı olarak daha düşük molekül ağırlıklı ara ürünler elde edilmesi beklenirken, tam

tersi bir durum gözlenmiş olması, muhtemelen depolimerizasyon ile eş zamanlı olarak gerçekleşmesi muhtemel yeniden polimerizasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.6: Eş zamanlı hidoliz-glikoliz denemelerinde elde edilen depolimerizasyon ürünlerinin teorik molekül ağırlığı değerleri.

D. No	T (°C)	PET/DPG mol oranı	Su miktarı	SÇ(-) (%)	SÇ(+) (%)	Ara Ürün	AI	HI	M_n
2	180	1 / 1	1 mol	97	3	SÇ(-)	25	122	763
						SÇ(+)	233	183	270
						Toplam	**31**	**124**	**724**
3	180	1 / 1	3 mol	97	3	SÇ(-)	34	90	905
						SÇ(+)	314	131	252
						Toplam	**42**	**91**	**840**
4	180	1 / 1	5 mol	97	3	SÇ(-)	90	1	1233
						SÇ(+)	351	85	257
						Toplam	**98**	**4**	**1107**
6	200	1 / 1	1 mol	90	10	SÇ(-)	94	145	469
						SÇ(+)	264	146	274
						Toplam	**111**	**145**	**438**
7	200	1 / 1	3 mol	84	16	SÇ(-)	328	67	284
						SÇ(+)	250	239	229
						Toplam	**316**	**95**	**274**
8	200	1 / 1	5 mol	59	61	SÇ(-)	499	0	225
						SÇ(+)	235	236	238
						Toplam	**438**	**144**	**193**
10	220	1 / 1	1 mol	98	2	SÇ(-)	105	74	627
						SÇ(+)	269	115	292
						Toplam	**108**	**75**	**613**
11	220	1 / 1	3 mol	84	16	SÇ(-)	396	145	207
						SÇ(+)	262	170	260
						Toplam	**375**	**149**	**214**
12	220	1 / 1	5 mol	90	10	SÇ(-)	642	0	175
						SÇ(+)	284	323	185
						Toplam	**606**	**32**	**176**
14	240	1 / 1	1 mol	92	8	SÇ(-)	70	152	505
						SÇ(+)	247	162	274
						Toplam	**84**	**269**	**317**
15	240	1 / 1	3 mol	83	17	SÇ(-)	262	134	283
						SÇ(+)	234	117	320
						Toplam	**257**	**131**	**289**
16	240	1 / 1	5 mol	80	20	SÇ(-)	524	241	147
						SÇ(+)	243	155	282
						Toplam	**468**	**224**	**162**

Eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemelerinde elde edilen hidroksil ve karboksil sonlu depolimerizasyon ürünlerinin toplam AI, HI değerleri ve toplam molekül ağırlıkları incelendiğinde, 180^{o}C'de gerçekleştirilen denemelerde etkin bir parçalanmanın olmamasına bağlı olarak daha düşük AI ve HI değerleri ve dolayısıyla nispeten daha yüksek molekül ağırlığı değerleri elde edilmiştir. Depolimerizasyon sıcaklığı arttırıldıkça, artan parçalanma ile toplam AI ve HI değerlerinin de beklenildiği gibi arttığı; 200, 220 ve 240^{o}C'de gerçekleştirilen denemelerde, molekül ağırlığı değerlerinin artan parçalanma doğrultusunda azaldığı gözlenmiştir.

Tüm sıcaklık gruplarında yapılan depolimerizayonlarda, artan su oranına bağlı olarak hidrolizin baskın etkisinden dolayı karboksil son gruplarının oranı artmış dolayısıyla AI değerleri HI değerlerine göre daha fazla artış göstermiştir. 200, 220 ve 240^{o}C'de gerçekleştirilen denemelerde, beklenildiği gibi, artan su miktarı ile artan parçalanmaya bağlı olarak depolimerizasyon ürünlerinin molekül ağırlıklarının azaldığı görülmüştür. Ancak 180^{o}C'de gerçekleştirilen denemelerde tam tersi bir davranış gözlenmiş olması, muhtemelen depolimerizasyon için nispeten düşük olan 180^{o}C sıcaklıkta etkin bir parçalanmanın meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır.

Ara ürünlere göre bir kıyaslama yapıldığında ise; eş zamanlı-hidroliz glikoliz denemelerinde elde edilen SÇ(+) ara ürünlerinin molekül ağırlıklarında, ufak dalgalanmalar olmakla birlikte benzer olan AI ve HI değerlerine bağlı olarak benzer molekül büyüklüğüne sahip, bir ucu hidroksil ve bir ucu karboksil sonlu oligomerik ürünler elde edilmiştir.

SÇ(-) ara ürünlerinde ise; genel olarak, her bir sıcaklık deneme grubunda (200-220-240^{o}C), artan su miktarı ile artan parçalanmaya bağlı olarak, molekül ağırlıklarının kendi içinde azalan bir oranda [200^{o}C'de 469-225 arası; 220^{o}C'de 627-175 arası ve 240^{o}C'de 505-147 arası] değiştiği gözlenmiştir. 180^{o}C deneme grubunda ise, yukarıda da bahsedildiği gibi, depolimerizasyon sıcaklığının nispeten düşük olması sebebiyle [763-1233 arası] tam tersi bir eğilim gözlenmiştir.

5.1.2.4. Ara Ürünlerin DSC Analizi

Depolimerizasyon ara ürünlerinin ısıl özelliklerini (ısıl davranışlarını ve erime sıcaklıklarını) belirlemek amacıyla, Bölüm 3.2.3.4'de anlatıldığı şekilde DSC analizleri yapılmıştır.

DSC ölçümlerinden elde edilen ve 4. Bölümde verilen DSC eğrilerinde gözlenen erime tepeleri Tablo 5.7'de özetlenmiştir.

Tablo 5.7: Ara ürünlerin DSC eğrilerinde gözlenen erime tepeleri.

Deneme No	**Ara ürün**	**Keskin tepeler (ºC)**	**Diğer yayvan ve küçük tepeler, omuzlar (ºC)**
D2, D3, D4	180ºC SÇ(-)	250	175, 275, 315
	180ºC SÇ(+)	325, 345, 360	140, 160
D6, D7, D8	200ºC SÇ(-)	335, 360, 375	130, 215, 280, 290
	200ºC SÇ(+)	180	240-250, 300
D10, D11, D12	220ºC SÇ(-)	>360	-
	220ºC SÇ(+)	175-180	125, 240-245, 290, 305, 315
D14, D15, D16	240ºC SÇ(-)	>350	-
	240ºC SÇ(+)	165-170	125, 145, 220

DSC eğrilerinden elde edilen erime sıcaklıkları ile literatürde verilen monomer, dimer ve oligomerlere ait erime sıcaklıklarının karşılaştırılması suretiyle ara ürün dağılımı ve bileşimi hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Tablo 5.8'de literatürde bulunan PET oligomerlerinin erime sıcaklıkları gösterilmiştir [Brandrup ve Immergut, 1966].

Tablo 5.8: PET oligomerlerinin erime sıcaklıkları.

Formül	**N**	**Erime sıcaklıkları (ºC)**
$HOOCC_6H_4COOCH_2CH_2OOCC_6H_4CO)_nOH$	1	>360
	2	280 - 281
	3	268 - 270
	4	252 - 255
	5	233 - 236
$HOCH_2CH_2OOCC_6H_4CO)_nOCH_2CH_2OH$	1	109 - 110
	2	173 - 174
	3	200 - 205
	4	213 - 216
	5	218 - 220
$HOCH_2CH_2OOCC_6H_4CO)_nOH$	1	178
	2	200 - 205
	3	219 - 223

Bölüm 4.1'de verilen DSC eğrilerinde de görüldüğü gibi, tüm ara ürünler keskin bir erime tepesi (piki) yanı sıra, küçük ve yayvan erime tepeleri ve omuzları da içermektedir. Bu durum, elde edilen ara ürünlerin, ağırlıklı olarak bir tür oligomer içerdiğini ancak bunun yanında daha az miktarda başka oligomerik yapıları da içeren bir karışım olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 5.7'de sunulan ara ürünlere ait erime tepeleri, Tablo 5.8'de sunulan ve literatürde yer alan PET oligomerlerine ait erime tepeleri ile karşılaştırılarak ara ürünlerin içerdiği PET oligomerleri belirlenmiş ve elde edilen muhtemel oligomer dağılımları SÇ(+) ürünleri için Tablo 5.9'da, SÇ(-) ara ürünleri için ise Tablo 5.10'da sunulmuştur.

Tablo 5.9: Suda çözünen ara ürünlerin muhtemel oligomer dağılımı.

Oligomerler	**n**	**Suda çözünen ara ürünler**			
		180ºC SÇ(+) D2, D3, D4	**200ºC SÇ(+) D6, D7, D8**	**220ºC SÇ(+) D10, D11, D12**	**240ºC SÇ(+) D14, D15, D16**
HOOC - ~~ - COOH	1	*	*	*	
	2	*	*	*	
	3				
	4		*	*	
	5		*	*	*
HO - ~~ - OH	1			*	*
	2	*		*	*
	3				
	4				
	5				*
HO - ~~ - COOH	1		*	*	*
	2		*		
	3				*

Tablo 5.9'da verilen, eş zamanlı hidroliz-glikoliz SÇ(+) ara ürünlerinin oligomer dağılımı incelendiğinde; iki ucu da karboksil sonlu olan oligomerlerin 200ºC ve 220ºC başta olmak üzere tüm depolimerizasyon denemelerinde oluştuğu, iki ucu hidroksil sonlu oligomerlerin ise ağırlıklı olarak yüksek sıcaklıklardaki depolimerizasyon denemelerinde oluştuğu ve son olarak bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu ürünlere sahip oligomerlerin 200ºC, 220ºC ve 240ºC'deki depolimerizasyon denemelerinde oluştuğu görülmüştür.

Tablo 5.10: Suda çözünmeyen ara ürünlerin muhtemel oligomer dağılımı.

Oligomerler	n	Suda çözünmeyen ara ürünler			
		180ºC SÇ(-) D2, D3, D4	200ºC SÇ(-) D6, D7, D8	220ºC SÇ(-) D10, D11, D12	240ºC SÇ(-) D14, D15, D16
HOOC - ~~ - COOH	1	*	*	*	*
	2	*	*		
	3	*			
	4	*			
	5				
HO - ~~ - OH	1		*		
	2	*			
	3				
	4		*		
	5				
HO - ~~ - COOH	1				
	2				
	3				

Tablo 5.10'da verilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz SÇ(-) ara ürünlerinin oligomer dağılımı incelendiğinde; iki ucu da karboksil sonlu olan oligomerlerin tüm depolimerizasyon denemelerinde oluştuğu, iki ucu hidroksil sonlu oligomerlerin ise ağırlıklı olarak düşük sıcaklıklardaki (180-200ºC) depolimerizasyon denemelerinde oluştuğu ve son olarak depolimerizasyon denemelerinin hiçbirinde bir ucu hidroksil bir ucu karboksil sonlu ürünlere sahip oligomerlerin oluşmadığı gözlenmiştir.

5.2. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNE SENTEZİ

Tez çalışmalarının bu aşamasında; atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sentezi için;

(I) Atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine"* ve atık PET ara ürünü içeren "*atık PET esaslı alkid reçine*" sentezi,

(II) Referans alkid reçine-TDI modifikasyonu ile "*referans üretan modifiye alkid reçine"* sentezi ve optimum NCO/OH oranının belirlenmesi,

(III) Atık PET esaslı alkid reçine-TDI modifikasyonu ile "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine"* sentezi,

(IV) *Referans* ve *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine* filmlerinin hazırlanması,

(V) *Referans* ve *atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine* filmlerinin yüzey örtü testlerinin ve termal analizlerinin yapılması gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla, öncelikle, Bölüm 3.2.4'de anlatıldığı şekilde, dört komponentli ve yaklaşık %50 yağ içerikli olmak üzere, 1 adet atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine"* ve 7 adet atık PET ara ürünü içeren, "*atık PET esaslı alkid reçine"* olmak üzere, toplam 8 adet farklı alkid reçine sentezlenmiştir.

Referans alkid reçine; ağaç yağı asidi (TOFA), ftalik anhidrit (FA), trimetilpropan (TMP) ve dipropilenglikol (DPG) kullanılarak sentezlenmiştir. Atık PET esaslı alkid reçinelerde ise; TOFA ve TMP yanı sıra, atık PET depolimerizasyon ara ürünleri diol veya diasit komponenti yerine belli oranlarda kullanılmıştır.

Mekanik karıştırıcı, gaz geçirme borusu, termometre, Dean-Stark parçası ve geri soğutucu içeren cam reaktör siteminde sürekli karıştırma altında gerçekleştirilen alkid sentez reaksiyonlarında, 160-170^{o}C civarında başlayan su çıkışı ardından reaksiyona 200±20°C aralığında devam edilmiş ve istenilen asit indisi değerine (40±2 mg KOH/g) ulaşınca reaksiyon sonlandırılmıştır.

5.2.1. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi ve Optimum NCO/OH Oranının Belirlenmesi

Üretan modifiye alkid reçine sentezi için optimum modifikasyon oranını belirlemek üzere, öncelikle, atık PET içermeyen referans alkid reçine (REF A), toluen 2,4 diizosiyanat (TDI) ile farklı NCO/OH mol oranlarında (1/1, 1/2, 1/3) reaksiyona tabi tutularak, 3 adet "referans üretan modifiye alkid reçine (REF ÜA 1/1, REF ÜA 1/2, REF ÜA 1/3)" Bölüm 3.2.5'de anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir.

Mekanik karıştırıcı, gaz geçirme borusu, termometre, geri soğutucu ve damlatma hunisi içeren cam reaktör sisteminde gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarında, reaktörde bulunan referans alkid reçinenin sıcaklığı 40^{o}C'ye ulaştığında, TDI ilavesine başlanmış ve sürekli karıştırma

altında gerçekleştirilen TDI ilavesi boyunca sıcaklık 40^{o}C±5 civarında sabit tutulmuştur. Reaksiyonun ilerleyişi, belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerin izosiyanat grup içeriklerinin volumetrik olarak belirlendiği ve Bölüm 3.2.6.1'de anlatıldığı şekilde *izosiyanat tayini* ile takip edilmiştir.

Tüm referans üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal ve termal özellikleri FTIR ve TGA yöntemleri kullanılarak belirlenmiş, takiben reçinelerden hazırlanmış filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz ve test sonuçlarına göre, en iyi performansı gösteren referans üretan modifiye alkid reçine, dolayısıyla optimum NCO/OH oranı, 4. Bölümde ayrıntılı olarak sunulduğu üzere, 1/1 olarak belirlenmiştir.

5.2.1.1. Referans Reçinelerin İzosiyanat Miktarının Belirlenmesi

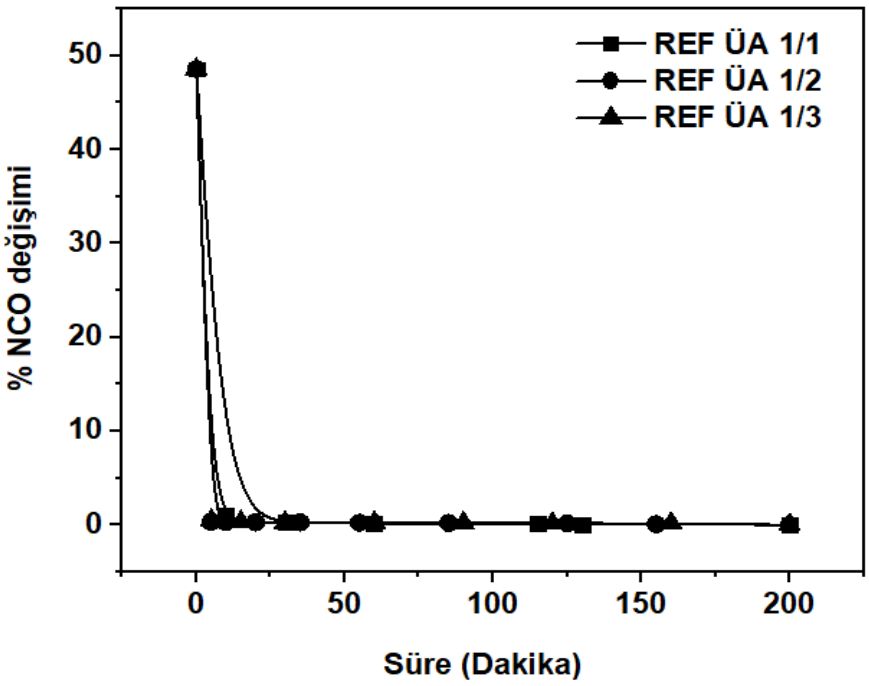
Üretan modifiye alkid reçine sentezlerinde kullanılan TDI'nın teorik %NCO grup içeriği %48.23 olarak hesaplanmış, deneysel olarak da %48.575 olarak bulunmuştur.

Referans üretan modifiye alkid reçinelerin sentez reaksiyonları esnasında reaktörden alınan örneklerin -NCO grup içerikleri, izosiyanat tayinleri sonucunda belirlenmiş ve reaksiyon süresince meydana gelen %NCO değişimleri hesaplanmıştır.

Referans üretan modifiye akid reçinelerin zamana bağlı %NCO değerleri Tablo 5.11'de özetlenmiş ve %NCO değişimi – zaman grafikleri de Şekil 5.1'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 5.11: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin zamana bağlı %NCO değerleri.

REF ÜA 1/1		**REF ÜA 1/2**		**REF ÜA 1/3**	
Süre (dakika)	**%NCO**	**Süre (dakika)**	**%NCO**	**Süre (dakika)**	**%NCO**
0	48.575	0	48.575	0	48.575
-	-	5	0.308	5	0.455
10	1.056	10	0.288	15	0.332
-	-	20	0.262	-	-
30	0.258	35	0.256	30	0.263
60	0.109	55	0.230	60	0.260
-	-	85	0.187	90	0.212
115	0.105	125	0.138	120	0.170
130	0.081	155	0.084	160	0.168
200	0.001	200	0.002	200	0.003



Şekil 5.1: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin %NCO değişimi.

Referans üretan modifiye alkid reçinelere ait verilen Tablo 5.11 ve Şekil 5.1 incelendiğinde, beklenildiği gibi, TDI'nın oda sıcaklığında dahi çok reaktif olması sebebiyle, t_o anında %48.575 olan %NCO içeriğinin, TDI ve alkid reçine arasında gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak çok hızlı bir şekilde düştüğü, ilk yarım saatte %0.25 civarına indiği ve yaklaşık 3.5 saat içerisinde -NCO gruplarının tümünün reaksiyona girdiği görülmektedir.

Bu sonuçlar alkid reçinenin içerdiği serbest –OH grupları (ve –COOH grupları) ile TDI'nın içerdiği -NCO grupları arasında reaksiyonun gerçekleştiğini net bir şekilde göstermektedir.

5.2.2. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Sentezi

Optimum modifikasyon oranı belirlendikten sonra, daha önce sentezlenen tüm atık PET esaslı alkid reçineler, NCO/OH mol oranı 1/1 olacak şekilde TDI ile modifiye edilerek atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler sentezlenmiştir.

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sentezinde de, referans üretan modifiye alkid reçine sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi kullanılmış ve aynı reaksiyon şartlarında çalışılmıştır.

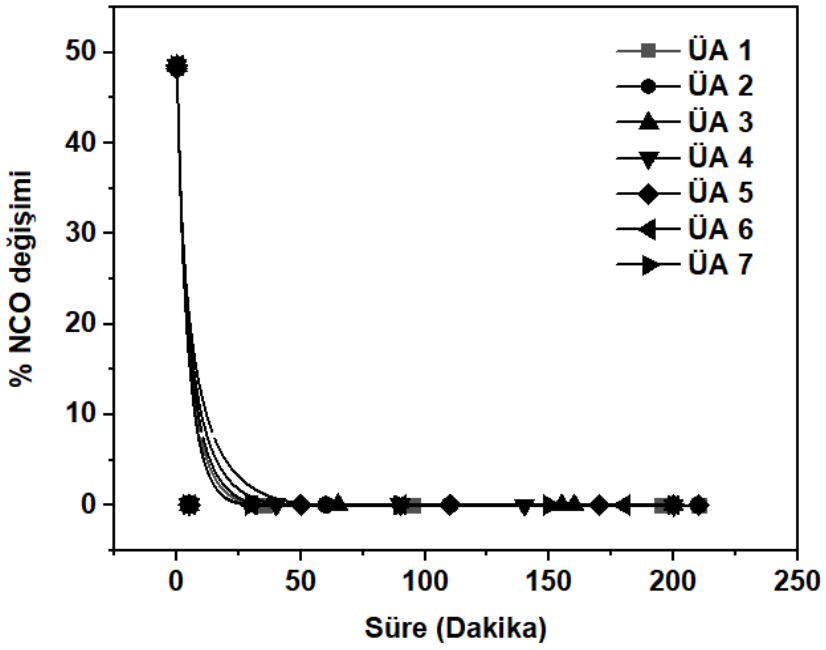
5.2.2.1. Atık PET Esaslı Reçinelerin İzosiyanat Miktarının Belirlenmesi

Sentez reaksiyonlarının ilerleyişi, reaksiyonlar esnasında reaktörden alınan örneklerin izosiyanat tayinleri ile -NCO grup içeriklerinin belirlenmesi ve reaksiyon süresince meydana gelen %NCO değişimlerinin hesaplanması ile takip edilmiştir.

Atık PET esaslı üretan modifiye akid reçinelerin zamana bağlı %NCO değerleri Tablo 5.12'de özetlenmiş ve %NCO değişimi – zaman grafikleri de Şekil 5.2'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 5.12: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin zamana bağlı %NCO değerleri.

ÜA1		ÜA2		ÜA3		ÜA4		ÜA5		ÜA6		ÜA7	
t dk.	NCO %	t dk.	NCO %	t dk.	NCO %	t dk.	NCO %	t dk.	NCO %	t dk.	NCO %	t dk.	NCO %
0	48.575	0	48.575	0	48.575	0	48.575	0	48.575	0	48.575	0	48.575
5	0.130	5	0.132	5	0.040	5	0.091	5	0.110	5	0.052	5	0.040
35	0.082	30	0.130	-	-	40	0.066	-	-	30	0.022	30	0.013
-	-	60	0.057	65	0.023	-	-	50	0.052	-	-	-	-
95	0.056	110	0.046	-	-	90	0.100	110	0.045	90	0.019	90	0.003
-	-	-	-	155	0.003	140	0.021	-	-	-	-	150	0.003
-	-	-	-	160	0.002	-	-	170	0.032	-	-	-	-
195	0.019	-	-	-	-	-	-	-	-	180	0.010	-	-
-	-	200	0.022	200	0.001	200	0.004	200	0.023	200	0.001	200	0.001
210	0.001	210	0.001	-	-	-	-	210	0.001	-	-	-	



Şekil 5.2: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin %NCO değişimi.

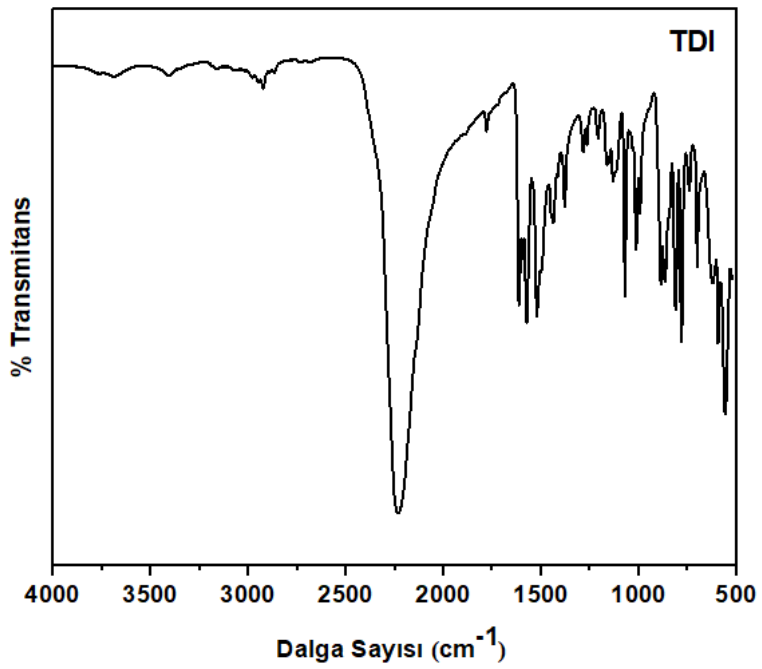
Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelere ait verilen Tablo 5.12 ve Şekil 5.2 incelendiğinde, referans üretan modifiye alkid reçinelere benzer şekilde, oda sıcaklığında çok reaktif olan TDI'nın, t_o anında %48.575 olan %NCO içeriğinin, TDI ve alkid reçine arasında gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak çok hızlı bir şekilde düştüğü, ilk 30-60 dakikada, içerdiği başlangıç maddelerinin miktarlarına bağlı olarak, %0.013-0.082 aralığına indiği ve yaklaşık 3.5 saat içerisinde -NCO gruplarının tümünün reaksiyona girdiği görülmektedir.

Bu sonuçlar, alkid reçinenin içerdiği serbest –OH grupları (ve –COOH grupları) ile TDI'nın içerdiği -NCO grupları arasında reaksiyonun gerçekleştiğini net bir şekilde göstermektedir.

5.2.3. Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin FTIR Analizi

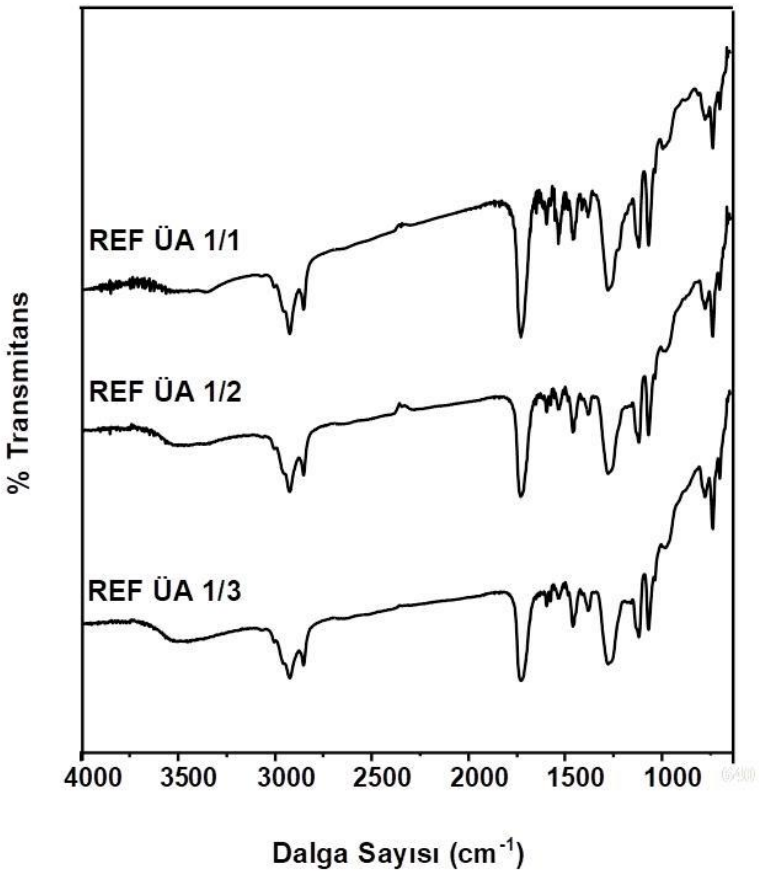
Alkid reçineler ile TDI'nın reaksiyonu ile elde edilen üretan modifiye alkid reçinelerin yapısal karakterizasyonları, Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir.

Üretan modifiye alkid reçine sentezinde, ham madde olarak kullanılan TDI'nın FTIR spektrumu Şekil 5.3'de sunulmuştur.



Şekil 5.3: Toluen 2,4 Diizosiyanat (TDI)'ın FTIR spekturumu.

Referans üretan modifiye alkid reçinelerin ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin 4000-600 cm^{-1} aralığında FTIR spektrumları da toplu olarak Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de sunulmuştur.

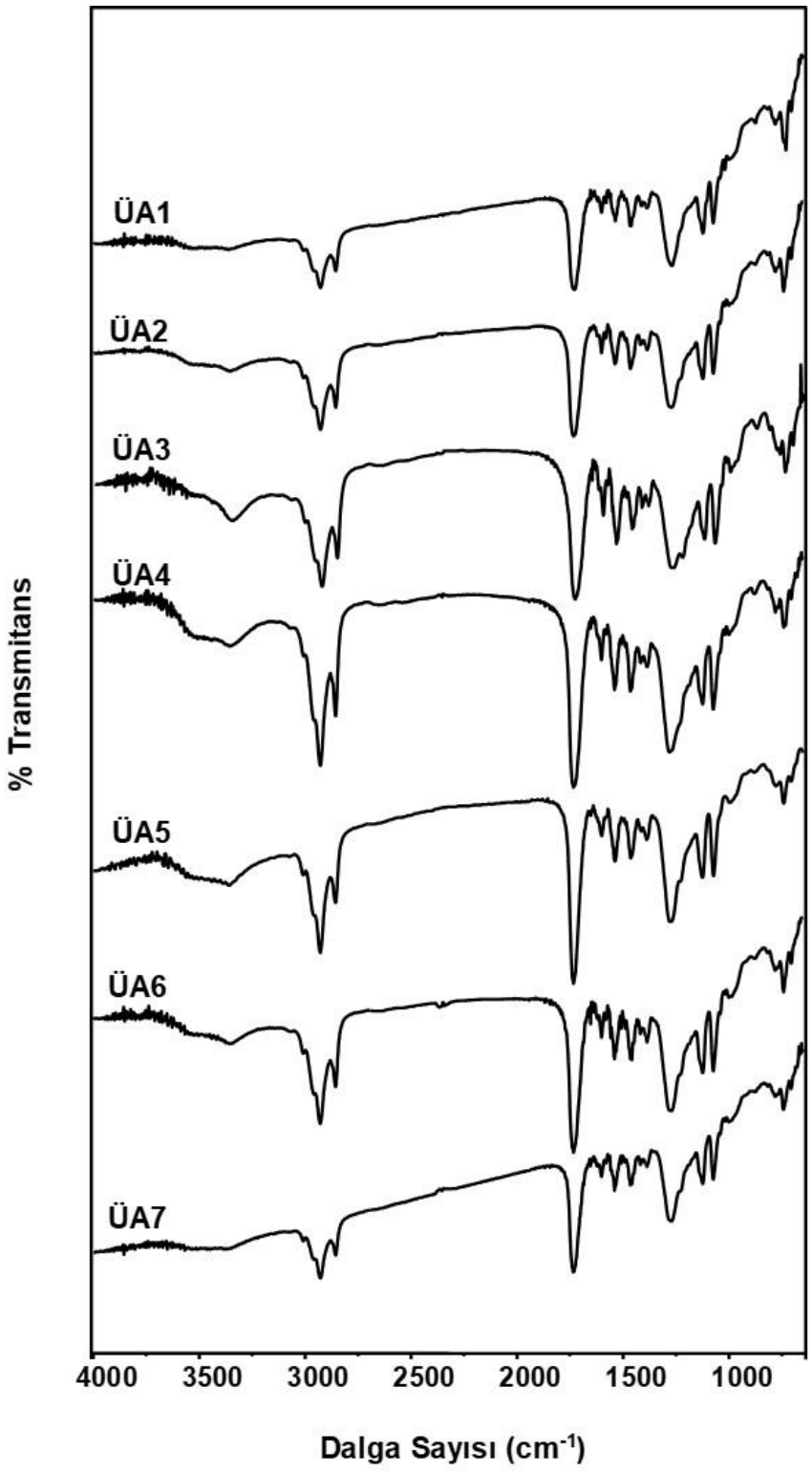


Şekil 5.4: Referans üretan modifiye alkid reçinelerin FTIR spektrumları.

TDI'nın FTIR spektrumu (Şekil 5.3) incelendiğinde, 2250 cm^{-1}'de izosiyanat (-N=C=O) grubunun gerilme titreşimine atfedilen oldukça kuvvetli ve keskin absorpsiyon tepesinin (Sadtler, 2004; Sahil, 2012; Güner 2002, Eksik ve Erciyes, 2010) yer aldığı görülmektedir.

Referans (Şekil 5.4) ve atık PET esaslı (Şekil 5.5) tüm üretan modifiye alkid reçinelerin FTIR spektrumlarında ise -N=C=O grubuna ait bu keskin tepenin kaybolduğu net bir şekilde görülmektedir.

Bu durum, alkid reçinelerin serbest -OH grupları ile TDI'nın -NCO gruplarının tamamının reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.5: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin FTIR spektrumları.

Hem referans hem de atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3355 cm^{-1}'de üretan bağlarına ait -NH gerilme tepesi, 2850-3000 cm^{-1} bölgesinde alifatik C-H bağının gerilme titreşimine ait tepeler, 1730 cm^{-1}'de üretan bağına ait karbonil (-C=O) grubunun titreşimine atfedilen tepe, 1534 cm^{-1}'de -NH deformasyon tepesi, 1599 cm^{-1}'de -NH bükülme titreşimine ait tepe ve 1386-1278 cm^{-1} bölgesinde amid II bandına ait -CN gerilme titreşimine atfedilen tepe gözlenmektedir. FTIR spektrumlarında gözlenen bu tepeler, literatürdeki üretan-alkid reçineler ile ilgili daha önce yapılmış makalelerde yer alan FTIR spektrumlarında da gözlenmekte olup üretan yapısına ait karakteristik tepelerdir (Athawale ve Pillay, 2001; Saravari ve Ptaditvatanakit, 2013; Saravari ve diğ., 2007; Saravari ve diğ., 2004, Ling ve diğ., 2014, Bakare ve diğ., 2008; Marlina ve diğ., 2017).

Tüm referans ve atık PET esaslı üretan alkid reçinelerin FTIR spektrumlarında gözlenen üretan yapısına ait karakateristik tepelerin mevcudiyeti, üretan alkid yapısının oluştuğunu net bir şekilde göstermektedir.

Sonuç olarak, tüm üretan alkid reçine FTIR spektrumlarında, hem izosiyanat grubuna atfedilen tepenin kaybolması hem de karakteristik üretan tepelerinin gözlenmiş olması, alkid reçine ile TDI arasındaki reaksiyonun gerçekleştiğini ve üretan yapısının oluştuğunu göstermektedir.

5.2.4. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri

Referans üretan modifiye alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerinin belirlenmesi için, öncelikle ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde reçine filmleri hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0.1 Co ve %1 Zr içerecek şekilde kurutucu içeren reçine filmleri, 2 saat süre ile 110°C'de fırınlanmış ve "*fırın kurumalı (FK)*" filmler hazırlanmıştır. Ayrıca, reçinelerin havada kuruma davranışını incelemek üzere, hazırlanan bir seri reçine filmlerinin de havada kurumaları sağlanmış ve "*hava kurmalı (HK)*" filmler elde edilmiştir. Takiben, hazırlanan fırın kurumalı reçine filmlerine, Bölüm 3.2.8'de anlatılan yüzey örtü testleri uygulanmıştır.

5.2.4.1. Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri

Farklı NCO/OH modifikasyon oranına sahip referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel yüzey örtü test sonuçları karşılaştırmalı olarak topluca Tablo 5.13'de topluca sunulmuştur.

Tablo 5.13: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri	**Referans Üretan Modifiye Alkid Reçine**		
	REF ÜA 1/1	**REF ÜA 1/2**	**REF ÜA 1/3**
Kuruma derecesi (HK) (72 saat sonunda)	6	5	4
Kuruma derecesi (FK) (110^{o}C'de 2 saat)	7	7	7
Sertlik* (König saniyesi)	179	128	109
Aşınma dayanımı* (mL kum)	6000	5000	4000
Adhezyon* (%)	100	100	100
Darbe dayanımı* (kg.cm)	200 §	100	75
Parlaklık* (GU, gloss unit)	116	121	119

HK: Hava kurumalı, FK: Fırın kurumalı, *Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır. § Çok ince çatlak gözlenmiştir.

Referans reçine filmlerinin öncelikle havada kuruma takibi yapılmıştır (tablo verilmemiştir). Havada oldukça yavaş kuruyan REF ÜA 1/1; REF ÜA 1/2 ve REF ÜA 1/3 reçine filmlerinin, dokunma kuruması (dry to touch) aşamasını; sırasıyla, 1 saat, 4 saat ve 5 saat sonra geçtikleri gözlenmiştir. Bu filmlerin, 24; 48 ve 72 saat havada bekletilmeleri sonunda ise; sırasıyla, (5., 3. ve 2.); (6., 5. ve 3.) ve (6., 5. ve 4.) kuruma derecelerine ulaştığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, havada yavaş kuruyan ve 72 saat sonunda en fazla 4. kuruma drerecesine ulaşabilen tüm referans reçine filmleri; fiziksel kuruma özellikleri test edilmeden önce, 100^{o}C'de 2 saat fırınlanmış ve böylece 7. kuruma derecesine ulaşmaları sağlanmıştır.

Genel olarak, referans alkid reçinelerin TDI ile farklı oranlarda gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları sonunda elde edilen üretan modfiye alkid reçinelerden, mükemmel adhezyonu olan, sert ve parlak filmler elde edilmiştir.

Bununla birlikte; 1/1, 1/2 ve 1/3 NCO/OH mol oranlarında olacak şekilde sentezlenen üretan modifiye alkid reçinelerde, -NCO grup miktarının -OH grup miktarına oranla azalması ile sertlik, aşınma ve darbe dayanımı değerlerinin bir miktar düştüğü görülmektedir. Beklenildiği

gibi, üretan modifiye alkid reçine sentezinde birbirine ekivalen oranda -OH ve -NCO grubu kullanımı en iyi sonucu vermektedir.

Sonuç olarak, referans üretan modfiye alkid reçineler arasında, 179 könig saniyesi sertlik, 6000 mL kum aşınma dayanımı, 200 kg.cm darbe dayanımı ve %100 adhezyon ile en iyi fiziksel yüzey örtü test sonuçları REF ÜA 1/1 reçinesinde gözlenmiştir.

5.2.4.2. Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

Farklı NCO/OH modifikasyon oranına sahip referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin kimyasal yüzey örtü test sonuçları karşılaştırmalı olarak topluca Tablo 5.14'de topluca sunulmuştur.

Tablo 5.14: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin kimyasal yüzey örtü özellikleri.

Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri	**Referans Üretan Modifiye Alkid Reçine**		
	REF ÜA 1/1	**REF ÜA ½**	**REF ÜA 1/3**
Alkali dayanımı 0,1 M NaOH	24 saat sonunda Çözeltide sararma	1.5 saat sonunda Etkilenme başladı	1 saat sonunda Yüzeyden kısmi ayrılma
	72 saat sonunda Çözeltide sararma	6 saat sonunda Film yüzeyden tamamen ayrıldı	3 saat sonunda Film yüzeyden tamamen ayrıldı
Alkali dayanımı Ağ. %3'lük NaOH	24 saat sonunda Çözünme başladı	Test yapılmadı	Test yapılmadı
	72 saat sonunda Film yüzeyden tamamen ayrıldı		
Asit dayanımı Ağ. % 3'lük H_2SO_4	72 saat sonunda EY	72 saat sonunda EY	72 saat sonunda EY
Tuz dayanımı Ağ. % 5'lik NaCl	72 saat sonunda EY	72 saat sonunda EY	72 saat sonunda EY
Su dayanımı*	18 + 2 saat sonunda EY	18 + 2 saat sonunda EY	18 + 2 saat sonunda EY
Çözücü dayanımı	30 dakika sonra EY	30 dakika sonra EY	30 dakika sonra EY
Çevre dayanımı**	10 çevrim sonunda EY	10 çevrim sonunda EY	10 çevrim sonunda EY

EY: Etkilenme yok

*18 saat destile suda bekletilip sudan çıkarıldığı anda, 20 dk. sonra, 1 saat sonra ve 2 saat sonra

**18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

Tablo 5.14 incelendiğinde, referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin genel olarak kimyasal yüzey örtü özelliklerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Tüm filmlerin; asit, tuz, su, çözücü ve çevre dayanımları mükemmeldir.

Alkali dayanımı test sonuçları incelendiğinde ise; 0.1 M NaOH çözeltisi ile yapılan testlerde, REF ÜA 1/1 reçine filminin 72 saat süresince alkali çözeltisine dayandığı, diğer referans reçine filmlerinin ise, 1 - 1.5 saat içinde etkilenmeye başladığı, REF ÜA 1/2 reçine filminin 6 saat sonunda, REF ÜA 1/3 reçine filminin ise 3 saat sonunda tamamen yüzeyden ayrıldığı görülmektedir.

0.1 M NaOH çözeltisine dayanım gösteren REF ÜA 1/1 reçine filmi için daha derişik olan ağ. % 3'lük NaOH çözeltisi ile tekrar alkali dayanımı testi uygulanmış, dayanımları düşük olan diğer reçine filmlerine ise bu test uygulanmamıştır. Bu test sonucunda, REF ÜA 1/1 reçine filminin, 24 saat sonunda etkilenmeye başladığı ve 72 saat sonunda da tamamen yüzeyden ayrıldığı görülmüştür.

Genel olarak alkali dayanımları ile ilgili sonuçlar topluca değerlendirildiğinde, alkali dayanımlarının zayıf olduğu bilinen alkid reçinelerinin, üretan modifikasyonu ile alkali dayanımlarının bir miktar arttığı söylenebilir. Özellikle NCO/OH oranının 1/1 olduğu referans reçine için, alkali dayanımı literatüre göre oldukça iyidir.

Sonuç olarak, farklı modifikasyon oranlarına sahip referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, REF ÜA 1/1 reçinesini yüzey örtü özellikleri açısından performansının en iyi olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlar doğrultusunda, TDI ile yapılacak olan atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine sentezlerinde, optimum modifikasyon molar oranı (NCO/OH) 1/1 olarak belirlenmiştir.

5.2.5. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Yüzey Örtü Özellikleri

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerinin belirlenmesi için, öncelikle Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı şekilde, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak, reçine filmleri hazırlanmıştır.

Ağırlıkça %0.1 Co ve %1 Zr oranlarında kurutucu içeren reçine filmleri, 2 saat süre ile 110°C'de fırınlanmış ve "*fırın kurumalı (FK)*" filmler hazırlanmıştır.

Ayrıca, reçinelerin havada kuruma davranışını incelemek üzere, hazırlanan bir seri reçine filmlerinin de havada kurumaları sağlanmış ve "*hava kurmalı (HK)*" filmler elde edilmiştir.

Takiben, hazırlanan fırın kurumalı reçine filmlerine, Bölüm 3.2.8'de anlatılan yüzey örtü testleri uygulanmıştır.

5.2.5.1. Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri

"Atık PET esaslı alkid reçinelerin" (PET A1, PET A2, PET A3, PET A4, PET A5, PET A6, PET A7), optimum NCO/OH mol oranında (1/1) TDI ile reaksiyonu sonucunda sentezlenen "atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin" (ÜA1, ÜA2, ÜA3, ÜA4, ÜA5, ÜA6, ÜA7) bileşiminde kullanılan ara ürünler Tablo 5.15'de özetlenmiştir.

Tablo 5.15: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin bileşiminde yer alan ara ürünler.

Reçine	**Üretan modifiye alkid reçine sentezinde kullanılan atık PET esaslı alkid reçinenin içerdiği ara ürün**		**Ara ürünün AI ve HI** (mg KOH/g)	
	Diasit komponenti	**Diol komponenti**		
ÜA1	-	%100 Deneme 8 SÇ(+) ürünü	235	236
ÜA2	% 90 FA + % 10 Deneme 8 SÇ(-) ürünü	-	499	0
ÜA3	% 85 FA + % 15 Deneme 8 SÇ(-) ürünü	-	499	0
ÜA4	% 70 FA + % 30 Deneme 8 SÇ(-) ürünü	-	499	0
ÜA5	% 95 FA + % 5 Deneme 12 SÇ(-) ürünü	-	642	0
ÜA6	% 90 FA + % 10 Deneme 12 SÇ(-) ürünü	-	642	0
ÜA7	% 85 FA + % 15 Deneme 12 SÇ(-) ürünü	-	642	0

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin öncelikle havada kuruma dereceleri belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.16'da topluca sunulmuştur.

Takiben, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine (ÜA1, ÜA2, ÜA4, ÜA5, ÜA6, ÜA7) filmlerinin fiziksel yüzey örtü test sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 5.17'de topluca sunulmuştur.

ÜA3 reçinesine kurutucu ilavesinden sonra istenilen kalitede reçine filmleri elde edilemediği için (heterojen ve bozuk film yüzeyleri), ÜA3 reçine filmine yüzey örtü testleri ve TGA analizi uygulan(a)mamıştır.

Tablo 5.16: Atık PET esaslı üetan modifiye alkid reçine filmlerinin kuruma dereceleri**.**

Zaman	Üretan Modifiye Alkid Reçine						
	REF ÜA 1/1	**ÜA1**	**ÜA2**	**ÜA4**	**ÜA5**	**ÜA6**	**ÜA7**
20 dk	-	-	-	-	-	-	DK
50 dk	-	DK	-	-	DK	DK	1
1 saat	DK	1	DK	-	1	DK	2
2 saat	2	2	DK	-	2	1	3
3 saat	2	3	2	DK	2	2	3
4 saat	3	3	2	DK	2	3	3
5 saat	3	3	2	1	2	3	3
7 saat	3	3	3	1	3	3	3
20 saat	4	4	3	2	4	4	4
22 saat	5	4	4	2	4	4	4
24 saat	5	4	4	2	4	4	5
44 saat	6	5	4	2	5	5	6
46 saat	6	5	4	2	5	5	6
48 saat	6	5	5	2	5	5	6
72 saat	6	6	6	3	6	5	6
Fırınlama	7	7	7	7	7	7	7

DK: Dokunma kuruması

Tablo 5.16'da görüldüğü gibi, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin havada kurumaları oldukça yavaştır. Tüm reçine filmlerinin havada kuruma derecelerinin en üst sınır olan 7. kuruma derecesinin altında kaldığı, 72 saat sonunda ÜA1, ÜA2, ÜA5 ve ÜA7 reçine filmlerinin 6. kuruma derecesine, ÜA6 reçine filminin 5. kuruma derecesine ve ÜA4 reçine filminin de 3. kuruma derecesine ulaştığı görülmektedir. Her ne kadar, havada kuruma hızı genel olarak düşük olsa da, reçine filmlerinin kuruma hızları kendi aralarında karşılaştırıldığında, ÜA7 reçine filminin, daha hızlı kuruduğu, tablodan net bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte, 110^{o}C'de 2 saat fırınlama sonunda, tüm filmler 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır.

Tablo 5.15'e göre üretan modifiye alkid reçineler birbiri ile karşılaştırıldığında; bir ucu -OH bir ucu -COOH sonlu oligomerin %100 oranında diol komponenti yerine kullanımının (ÜA1) ve iki ucu -COOH sonlu oligomerin %5, %10 ve %15 oranında diasit komponenti yerine kullanımının (ÜA2, ÜA5, ÜA6, ÜA7), nihai ürünün havada kuruma hızı açısından benzer davranışlara sebep olduğu görülmektedir. Havada, nispeten daha yavaş kuruyan ÜA4 reçinesinde ise, iki ucu -COOH sonlu oligomer, diasit komponenti yerine %30 oranında kullanılmıştır.

Tablo 5.17: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin fiziksel yüzey örtü özellikleri.

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine	Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri*					
	Kuruma derecesi	Sertlik (König saniyesi)	Aşınma dayanımı (mL kum)	Adhezyon (%)	Darbe dayanımı (kg.cm)	Parlaklık (GU, gloss unit)
REF ÜA 1/1	7	179	6000	100	200 §	116
ÜA1	7	157	7000	100	200	111
ÜA2	7	186	5000	100	200	115
ÜA4	7	203	4000	100	200 §	110
ÜA5	7	250	4000	100	200	132
ÜA6	7	183	5500	100	200 §	109
ÜA7	7	260	4000	100	200 §	112

* Fırın kurumalı filmlere uygulanmıştır. § Çok ince çatlak gözlenmiştir.

Tablo 5.17 incelendiğinde, farklı atık PET ara ürünleri ve oranlarında sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin, NCO/OH 1/1 mol oranında, TDI ile modifikasyonları sonunda elde edilen üretan modfiye alkid reçinelerden, genel olarak, mükemmel adhezyonu olan, sert ve darbe dayanımı yüksek parlak filmler elde edilmiştir. Üstelik ÜA5 ve ÜA7 reçine filmlerinin sertlikleri, 240 olan standart cam plakanın sertliğinden daha yüksektir.

Darbe dayanımı testi, filmlerin darbeye karşı dayanımın ölçmekte olup, bir film ne kadar esnek ise darbeye karşı esneyerek o oranda dayanım göstermektedir. Sert filmlerin sertlikleri orantısında darbe dayanımları da azalmaktadır. Reçine filmlerinin darbe dayanımı testleri sonuçları incelendiğinde, muhtemelen film sertliği ve esnekliği arasındaki bu ters orantı doğrultusunda, bazı reçine filmlerinde, test standartlarının içinde kalmak koşuluyla, çok ince çatlak gözlenmiş olmakla beraber, sonuç olarak tüm filmlerin darbe dayanımları mükemmeldir.

Aşınma dayanımı testi, filmlerin aşınma dirençleri yanı sıra esneklikleri hakkında da fikir vermekte olup, sert ve esnek olmayan filmlerde aşınma dayanımının sertlikle orantılı olarak azalması beklenmektedir. Reçine filmlerinin aşınma dayanımı test sonuçları incelendiğinde, beklenildiği gibi, sertlik arttıkça aşınma dayanımı değerleri de düşmekte olup, sonuçlar ortalama 4000-7000 ml kum mertebe değerindedir. Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmleri arasında en yüksek aşınma dayanımı değeri, ÜA1 reçine filminde 6000 ml kum olarak elde edilmiştir.

Reçine filmlerinin tümünün %100 adhezyon sonucu ile mükemmel bir adhezyon gösterdiği görülmektedir.

Uygulanan standart test yöntemine göre parlaklık değerleri; parlak yüzey örtü maddelerinde en az 80, yarı mat boyalarda en az 70, mat boyalarda ise en çok 10 gloss olmalıdır. Bu doğrultuda sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm reçine filmlerinin 100-130 gloss aralığında ölçülen değerleri ile parlak olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, atık PET depolimerizasyon ara ürünlerinden sentezlenen alkid reçinelerin üretan modifiye alkid reçine sentezinde kullanılmasının, fiziksel yüzey örtü özelliklerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı, aksine referans reçineye göre bazı atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin sertlik ve aşınma dayanımı özelliklerinin belirgin derecede iyileştiği görülmektedir.

5.2.5.2. Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine (ÜA1, ÜA2, ÜA4, ÜA5, ÜA6, ÜA7) filmlerinin kimyasal yüzey örtü (alkali dayanımı, asit dayanımı, tuz dayanımı, su dayanımı, çözücü dayanımı ve çevre dayanımı) test sonuçları karşılaştırmalı olarak topluca aşağıdaki tablolarda sunulmuştur.

Tablo 5.18'de üretan modifiye alkid reçine filmlerinin, 0.1 M NaOH çözeltisi ile yapılan, Tablo 5.19'da ise, ağ. %3'lük NaOH çözeltisi ile yapılan alkali dayanımı test sonuçları topluca sunulmuştur.

Tablo 5.18 incelendiğinde, ÜA7 reçine filminin 72 saat boyunca 0.1 M NaOH çözeltisinden hiçbir şekilde etkilenmediği görülmektedir. Bununla birlikte, genel olarak diğer reçine filmlerinde de ilk 18 saat sonunda herhangi bir etkilenme gözlenmemiştir. Sadece ÜA4

reçine filminin, diğerlerinden farklı olarak, 2 saat sonunda, alkali çözeltisinden etkilenmeye başladığı, 24 saat sonunda ise tamamen yüzeyden ayrıldığı görülmektedir.

REF ÜA 1/1, ÜA1, ÜA5 ve ÜA6 reçine filmlerinin 24-30 saat sonunda ve ÜA2 reçinesinin de 48 saat sonunda etkilenmeye başladığı, 72 saat sonunda hiçbir filmde; kabarma, sararma ve/veya matlaşma dışında herhangi bir etki meydana gelmediği, reçine filmlerinin bütünlüklerinin bozulmadığı gözlenmiştir.

Tablo 5.18: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin alkali (0.1 M NaOH) dayanımı test sonuçları**.**

Zaman	**REF ÜA 1/1**	**ÜA1**	**ÜA2**	**ÜA4**	**ÜA5**	**ÜA6**	**ÜA7**
1 saat	EY	EY	EY	EY	EY	EY	EY
2 saat	EY	EY	EY	**Etkilenme başladı**	EY	EY	EY
3 saat	EY	EY	EY	Yüzeyden kısmi ayrılma	EY	EY	EY
4 saat	EY	EY	EY	‘‘	EY	EY	EY
5 saat	EY	EY	EY	‘‘	EY	EY	EY
6 saat	EY	EY	EY	‘‘	EY	EY	EY
7 saat	EY	EY	EY	‘‘	EY	EY	EY
18 saat	EY	EY	EY	‘‘	EY	EY	EY
24 saat	**Çözeltide sararma**	EY	EY	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	**Filmde matlaşma**	**Filmde matlaşma**	EY
30 saat	‘‘	**Film yüzeyinde kabarma**	EY	-	Filmde matlaşma, yüzeyde kabarma	Filmde matlaşma, yüzeyde kabarma	EY
48 saat	‘‘	‘‘	**Film yüzeyinde az buruşma**	-	‘‘	Filmde matlaşma, kenarlarda kabarma	EY
72 saat	**Çözeltide sararma**	**Film yüzeyinde kabarma Renkte açılma**	**Film kenarlarında az kabarma**	-	**Filmde matlaşma, kenarlarda kabarma**	**Filmde matlaşma, kenarlarda kabarma**	EY

EY: etkilenme yok

0.1 M NaOH ile yapılan alkali dayanımı test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, ÜA1, ÜA2, ÜA5 ve ÜA6 reçine filmlerinin alkali dayanımlarının, REF ÜA 1/1 referans reçine filmi ile benzer olduğu, ÜA7 reçine filminin ise alkali dayanımının referans reçineye göre belirgin bir şekilde artarak iyileştiği görülmektedir.

Sonuç olarak, üretan modifiye alkid reçine sentezinde atık PET ara ürünü kullanımının, alkali dayanımı özelliği üzerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı, referans reçinee benzer sonuçlar elde edildiği ve hatta diasit komponenti yerine %15 oranında iki ucu karboksil sonlu oligomer kullanılarak sentezlenen ÜA7 reçinesinde alkali dayanımının belirgin derecede iyileştiği görülmektedir.

Bu test sonucunda elde edilen olumlu sonuçlar doğrultusunda, alkali dayanımı testi, ağ.%3'lük NaOH çözeltisi ile tekrarlanmıştır.

Tablo 5.19: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin alkali (%3'lük NaOH) dayanımı testi sonuçları.

Zaman	REF ÜA 1/1	ÜA1	ÜA2	ÜA4	ÜA5	ÜA6	ÜA7
30 dk	EY	EY	EY	**Filmde matlaşma çözünme**	EY	EY	EY
45 dk	EY	EY	EY	Filmde kısmi çözünme	EY	EY	EY
1 saat	EY	**Etkilenme başladı**	EY	"	EY	EY	EY
2 saat	EY	Çözeltide sararma	EY	"	**Çözeltide sararma**	EY	EY
3 saat	EY	Filmde çözünme	EY	"	Çözeltide sararma, filmde kabarma	**Etkilenme başladı**	EY
4 saat	EY	"	**Filmde matlaşma kısmi buruşma**	Filmde akma /çözünme	Filmde kısmi kabarma	Filmde kısmi kabarma	EY
5 saat	EY	"	Filmde çözünme	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	**"**	"	EY
6 saat	EY	"	"	-	Filmde kısmi çözünme	"	EY
24 saat	**Çözünme başladı**	**Film tamamen çözündü**	Filmde incelme	-	"	Filmde matlaşma	EY
48 saat	Film yüzeyinde kabarcıklanma	-	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	-	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	Filmde incelme	**Filmde çatlak oluşumu, renkte açılma**
72 saat	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	-	-	-	-	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	**Filmde çatlak oluşumu, renkte açılma**

EY: etkilenme yok

Tablo 5.19 incelendiğinde, atık PET esaslı reçine filmlerinin bir kısmının (ÜA1, ÜA2, ÜA5 ÜA6), yaklaşık 1-4 saat sonunda %3'lük alkali çözeltisinden etkilenmeye başladığı görülmüştür. Bu filmlerin yüzeyden tamamen ayrılması; ÜA1 reçine filmi için 24 saat, ÜA2 ve ÜA5 reçine filmleri için 48 saat sonunda gözlenmiştir. Referans reçine (REF ÜA 1/1) ve ÜA6 reçine filmlerinin yüzeyden tamamen ayrılması ise 72 saat sonunda gerçekleşmiştir. %3'lük NaOH çözeltisine oldukça dayanıklı olan ÜA7 reçine filminin ise, 48 saat sonunda bir miktar etkilenmeye başladığı ancak 72 saat sonunda filmde renk açılması ve çatlak oluşumu dışında büyük bir etki oluşmadığı, film bütünlüğünün bozulmadığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, atık PET esaslı ÜA7 reçine filminin, %3'lük NaOH çözeltisi ile yapılan alkali dayanımı testinde en iyi sonucu verdiği, hatta atık PET içermeyen referans reçine filmine göre alkali dayanımının belirgin derecede iyileştiği görülmektedir.

Aşağıdaki tabloda her iki alkali testine ait sonuçlar toplu olarak özet şeklinde sunulmuştur.

Tablo 5.20: Reçine filmleri için alkali dayanımı testi toplu sonuçları.

Reçine	**0.1 M NaOH**		**%3 NaOH**	
	Etkilenme başlangıcı t_o	**Filmin yüzeyden tamamen ayrılması/çözünmesi** t_{son}	**Etkilenme başlangıcı** t_o	**Filmin yüzeyden tamamen ayrılması/çözünmesi** t_{son}
REF ÜA 1/1	24 saat	> 72 saat	24 saat	72 saat
ÜA4	2 saat	24 saat	30 dakika	5 saat
ÜA1	30 saat	> 72 saat	1 saat	24 saat
ÜA5	24 saat	> 72 saat	2 saat	48 saat
ÜA6	24 saat	> 72 saat	3 saat	72 saat
ÜA2	48 saat	> 72 saat	4 saat	48 saat
ÜA7	> 72 saat	> 72 saat	48 saat	> 72 saat

Tablo 5.20'de reçine filmlerinin 0.1 M NaOH ve %3'lük NaOH çözeltilerinden etkilenmeye başladığı ilk an (t_o) ve filmin yüzeyden tamamen ayrılması/çözünmesi için geçen toplam süre (t_{son}) değerlerine göre bir sıralama yapılmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi, atık PET esaslı reçine filmlerinin alkali dayanımı için ÜA4 < ÜA1 < ÜA5 ≅ ÜA6 ≅ ÜA2 < ÜA7 şeklinde bir sıralama yapılabilmektedir.

Genel olarak, atık PET esaslı reçinelerin bir kısmının referans reçine ile benzer bir davranış gösterdiği, ÜA7 reçinesinin ise referans reçineye göre her iki alkali çözeltisinde de çok daha iyi bir alkali dayanımı gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, atık PET ara ürünlerinin üretan modifiye alkid reçine formülasyonunlarında kullanılmasının, reçine filmlerinin alkali dayanımı özelliklerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı ve hatta bazı reçinelerde alkali dayanımını arttırdığı net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 5.21'de üretan modifiye alkid reçine filmlerinin, ağ. % 3'lük H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan asit dayanımı test sonuçları, Tablo 5.22'de ise, ağ. %5'lik NaCl çözeltisi ile yapılan tuz dayanımı test sonuçları topluca sunulmuştur.

Tablo 5.21: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin asit (%3'lük H_2SO_4) dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**REF ÜA 1/1**	**ÜA1**	**ÜA2**	**ÜA4**	**ÜA5**	**ÜA6**	**ÜA7**
72 saat	EY	EY	EY	EY	EY	EY	EY

EY: etkilenme yok

Tablo 5.22: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin tuz (%5'lik NaCl) dayanımı testi sonuçları.

Zaman	**REF ÜA 1/1**	**ÜA1**	**ÜA2**	**ÜA4**	**ÜA5**	**ÜA6**	**ÜA7**
72 saat	EY	EY	EY	EY	EY	EY	EY

EY: etkilenme yok

Tablo 5.21 ve Tablo 5.22 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin tümünün 72 saat boyunca, %3'lük H_2SO_4 çözeltisinden ve %5'lik NaCl çözeltisinden hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm reçine filmlerinin mükemmel dayanım gösterdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, atık PET ara ürünlerinin üretan modifiye alkid reçine formülasyonlarında kullanılması, reçinelerin asit ve tuz dayanımlarını olumsuz olarak etkilememiştir.

Tablo 5.23'de üretan modifiye alkid reçine filmlerinin, destile su ile yapılan su dayanımı test sonuçları, Tablo 5.24'de çözücü dayanımı test sonuçları ve Tablo 5.25'de çevre dayanımı test sonuçları topluca sunulmuştur.

Tablo 5.23: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin su dayanımı testi sonuçları.

Reçine	Zaman			
	Sudan çıkınca*	**20 dakika sonra**	**1 saat sonra**	**2 saat sonra**
REF ÜA 1/1	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf
ÜA1	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf
ÜA2	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf
ÜA4	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf
ÜA5	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf
ÜA6	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf
ÜA7	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf	DY, şeffaf

DY: değişiklik yok, *18 saat destile suda bekletildikten sonra

Su dayanımı testinin sonuçları, ilgili standarda göre, filmin beyazlaması/ bulanıklaşması ya da şeffaf kalması şeklinde verilmektedir. Tablo incelendiğinde, referans reçine filminin ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinde değişiklik yoktur, filmler şeffaf olarak kalmıştır.

Sonuç olarak, filmlerin, test standartlarında verilen değerlendirme skalasına göre, sudan etkilenmediği, üretan modifiye alkid reçine formülasyonlarında atık PET ara ürünü kullanılmasının olumsuz bir etkiye neden olmadığı görülmektedir.

Tablo 5.24: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin çözücü dayanımı testi sonuçları.

Reçine	Çözücü*			
	Metanol	**Toluen**	**Aseton**	**Etil Asetat**
REF ÜA 1/1	EY	EY	EY	EY
ÜA1	EY	EY	EY	EY
ÜA2	EY	EY	EY	EY
ÜA4	Çok az iz var	EY	EY	EY
ÜA5	EY	Filmde kabarma	EY	Filmde kabarma
ÜA6	EY	Filmde kabarma	EY	EY
ÜA7	EY	EY	EY	EY

* 30 dakika sonra; EY: etkilenme yok

Tablo 5.24'de, üretan modifiye alkid reçine filmlerinin; metanol, toluen, aseton ve etil asetat çözücülerine olan dayanımları topluca sunulmuştur. Tablo incelendiğinde; REF ÜA 1/1, ÜA1, ÜA2 ve ÜA7 reçine filmlerinde çözücülerden hiçbir şekilde etkilenme olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, ÜA5 reçine filminin, 30 dakika sonunda toluen ve etil asetat çözücülerinden, ÜA6 reçine filminin ise toluen çözücüsünden hafif bir şekilde etkilenerek filmlerde kabarma meydana geldiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak, atık PET ara ürünü içeren reçine filmleri ile referans reçine filmlerin ufak farklanmalar dışında, genel olarak benzer bir davranış gösterdiği, atık PET içeren ÜA1, ÜA2 ve ÜA7 reçine filmlerinin ise çözücü dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir.

Tablo 5.25'de üretan modifiye alkid reçine filmlerinin; çevre dayanımı test sonuçları topluca sunulmuştur.

Tablo 5.25: Üretan modifiye alkid reçine filmlerinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Çevrim	**REF ÜA 1/1**	**ÜA1**	**ÜA2**	**ÜA4**	**ÜA5**	**ÜA6**	**ÜA7**
10 çevrim sonunda	EY	EY	EY	EY	EY	EY	EY

Çevre dayanımı testinde, reçine filmlerinin değişen çevre koşullarına karşı dayanımının hızlandırılmış olarak belirlenmesi amacıyla, birbirini takip eden 10 çevrim uygulanmıştır. Her bir çevrimde; filmler 18 saat oda sıcaklığında destile suda, takiben 3 saat -16ºC'de buzdolabında ve ardından 3 saat 50ºC'de etüvde bekletilmiş ve değişen çevre şartlarına karşı filmlerde herhangi bir etkilenme olmadığı gözlenmiştir.

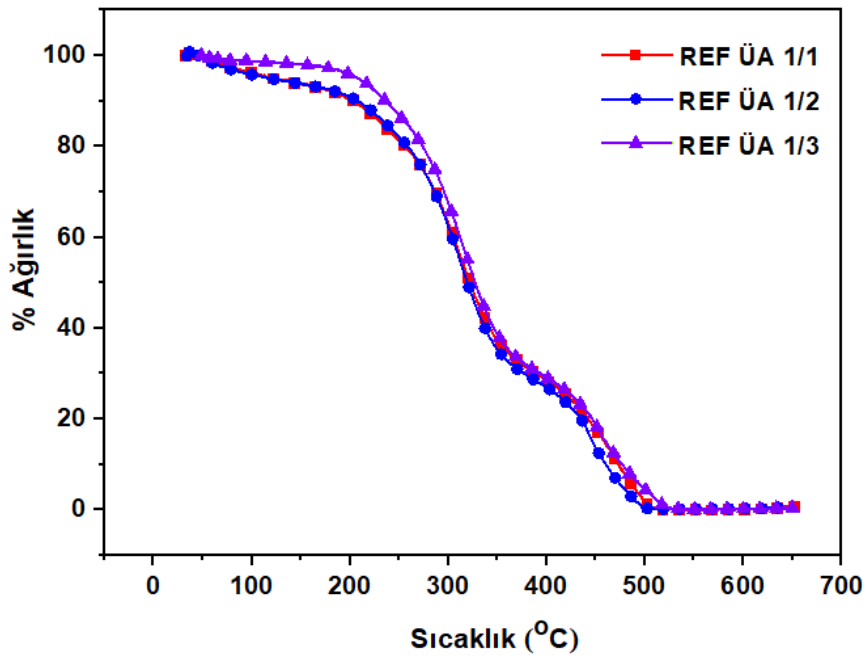
Sonuç olarak tüm reçine filmlerinin çevre dayanımlarının mükemmel olduğu ve atık PET ara ürünü kullanımının, reçinelerin çevre dayanımına negatif bir etkisi olmadığı görülmektedir.

5.2.6. Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

5.2.6.1. Referans Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Termal Özellikleri

Atık PET içermeyen referans üretan modifiye alkid reçinelerin. Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen TGA analizlerinde elde edilen TGA grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.6'da sunulmuştur.

Her bir reçine filmi için TGA eğrilerinden elde edilen ve belirli %ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar da belirlenerek Tablo 5.26'da sunulmuştur.



Şekil 5.6: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrileri.

Tablo 5.26: Referans üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen %ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar.

Ağırlık Kaybı (%)	Sıcaklık ºC		
	REF ÜA 1/1	REF ÜA 1/2	REF ÜA 1/3
10	203	207	236
20	255	257	270
30	286	285	295
40	306	304	311
50	323	319	326
60	342	337	346
70	387	377	391
80	443	435	446
90	473	461	475
99	506	499	518

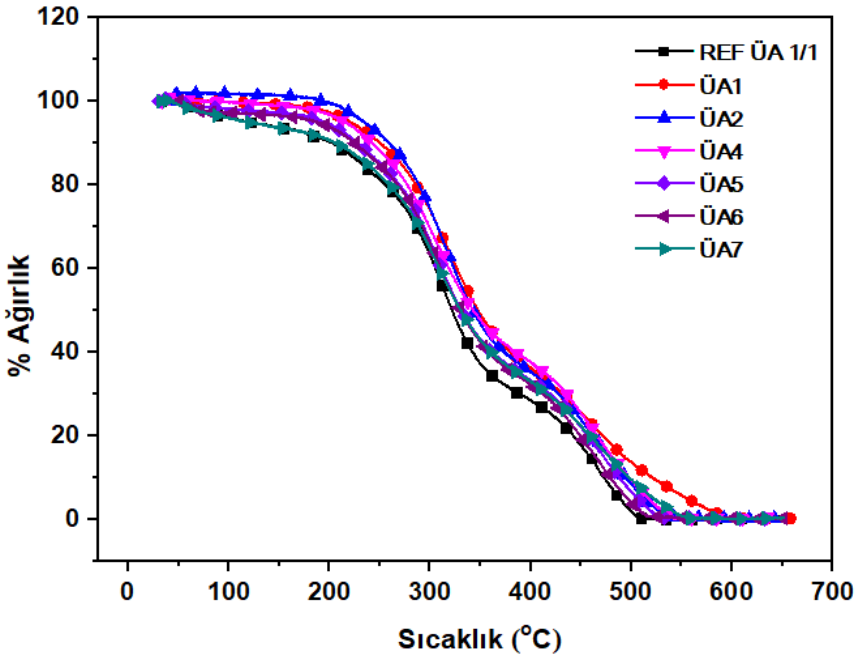
Şekil 5.6 ve Tablo 5.26 incelendiğinde, beklenildiği gibi, referans üretan modifiye alkid reçinelerin birbirine benzer termal davranış gösterdiği görülmektedir. Referans reçinelerin, tüm ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerleri birbirine çok yakındır.

Referans reçinelerin nihai termal oksidatif dayanımlarının da aynı şekilde birbirine yakın olduğu görülmektedir. %99 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklıklar, REF ÜA 1/1 reçinesi için 506ºC, REF ÜA 1/2 reçinesi için 499ºC ve REF ÜA 1/3 reçinesi için 518ºC olarak bulunmuştur.

5.2.6.2. Atık PET Esaslı Üretan Modifiye Alkid Reçinelerin Termal Özellikleri

Atık PET esaslı referans üretan modifiye alkid reçinelerin. Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen TGA analizlerinde elde edilen TGA grafikleri, referans reçine (REF ÜA 1/1) ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.7'de sunulmuştur.

Her bir reçine filmi için TGA eğrilerinden elde edilen ve belirli %ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar da belirlenerek, referans reçineye ait değerler ile birlikte Tablo 5.27'de sunulmuştur.



Şekil 5.7: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrileri.

Tablo 5.27: Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen %ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar.

Ağırlık Kaybı (%)	Sıcaklık (ºC)						
	REF ÜA 1/1	ÜA1	ÜA2	ÜA4	ÜA5	ÜA6	ÜA7
10	203	249	259	244	227	226	207
20	255	286	288	278	270	269	261
30	286	306	308	300	293	293	288
40	306	327	323	319	312	309	310
50	323	348	343	343	332	331	331
60	342	379	377	385	361	360	360
70	387	431	428	436	417	412	418
80	443	471	463	467	456	450	460
90	473	519	498	500	489	479	500
99	506	591	543	541	531	521	552

Şekil 5.7 ve Tablo 5.27 incelendiğinde, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin birbirine benzer termal davranış gösterdiği görülmektedir. Atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin, hemen hemen tüm ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerleri birbirine çok yakındır.

Bununla birlikte, nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, atık PET esaslı tüm üretan modifiye alkid reçinelerin, referans reçineye göre daha yüksek termal dayanıma sahip oldukları görülmüştür. %99 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklıklar; REF ÜA 1/1 reçinesinde 506^{o}C iken; ÜA1 reçinesi için 591^{o}C, ÜA2 reçinesi için 543^{o}C, ÜA4 reçinesi için 541^{o}C, ÜA5 reçinesi için 531^{o}C, ÜA6 reçinesi için 521^{o}C ve ÜA7 reçinesi için 552^{o}C'dir.

En yüksek termal dayanımı gösteren ÜA1 reçinesinde, %99 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık referans reçinenin %99 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklığın 85^{o}C üzerindedir.

Üretan modifiye alkid reçine sentezinde, atık PET SÇ(+) ara ürününün %100 oranında diol komponenti yerine kullanımının (ÜA1 reçinesi), atık PET SÇ(-) ara ürünlerinin %5 - %30 oran aralığında diasit komponenti yerine kullanımına (ÜA2, ÜA4, ÜA5, ÜA6, ÜA7) kıyasla termal dayanım açısından daha üstün sonuç verdiği görülmektedir. Bu durum muhtemelen ara ürününün %100 oranında kullanılmasına bağlı olarak gözlenmektedir.

Sonuç olarak, üretan modifiye alkid reçine sentezinde, atık PET ara ürünlerinin kullanımının termal dayanımları belirgin bir ölçüde arttırdığı görülmektedir.

5.3. ÜRETAN MODİFİYE ALKİD REÇİNE ESASLI BOYA HAZIRLANMASI

Referans üretan modifiye alkid reçine (REF ÜA 1/1) ve seçilmiş atık PET içeren üretan modifiye alkid reçinelerin (ÜA1, ÜA7, ÜA4), solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanıldığı 4 adet boya (BREF, B1, B2, B3), Bölüm 3.2.9'da anlatıldığı şekilde iki aşamada hazırlanmıştır. Ksilen ile %70 katı maddeye seyreltilen boyaların (BREF, B1, B2, B3); yaş boya özellikleri, kuru boya özellikleri ve ev kimyasallarına dayanım özellikleri Bölüm 3.2.10'da anlatıldığı şekilde yapılan standart testler ile belirlenmiş, termal özellikleri de Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde TGA analizleri ile incelenmiştir.

Hazırlanan tüm boya bileşimlerinde bağlayıcı olarak kullanılan üretan modifiye alkid reçinelerin bileşimi ve oranları Tablo 5.28'de özetlenmiştir.

Tablo 5.28: Boya bileşimlerinde bağlayıcı olarak kullanılan üretan modifiye alkid reçinelerin bileşimi ve oranları.

Boya	Bağlayıcı	Boya formülasyonunda BAĞLAYICI komponent olarak kullanılan "üretan modifiye alkid reçine bileşimi"			Üretan modifiye alkid reçine sentezinde kullanılan "alkid reçine bileşimi"			
		Poliol	İzosiyanat	NCO/OH mol oranı	Yağ asidi	Triol	Diasit	Diol
BREF	***REF ÜA 1/1***	***REF A***	TDI	1 / 1	TOFA	TMP	FA	DPG
B1	***ÜA1***	***PET A1***	TDI	1 / 1	TOFA	TMP	FA	%100 Deneme 8 SÇ(+) ürünü AI 235, HI 236
B2	***ÜA7***	***PET A7***	TDI	1 / 1	TOFA	TMP	%85 FA + %15 Deneme 12 SÇ(-) ürünü AI 642, HI 0	DPG
B3	***ÜA4***	***PET A4***	TDI	1 / 1	TOFA	TMP	%70 FA + %30 Deneme 8 SÇ(-) ürünü AI 499, HI 0	DPG

* AI ve HI değerlerinin birimleri mg KOH/g'dır.

5.3.1. Referans ve Atık PET İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Yaş Boya Özellikleri

Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı solvent bazlı boyaların, tüm yaş boya özellikleri karşılaştırmalı olarak topluca Tablo 5.29'da sunulmuştur.

Tablo 5.29: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boyaların yaş boya özellikleri.

Yaş boya testleri*	BREF	B1	B2	B3
Katı madde miktarı (% ağ.) [§]	% 75	% 75	% 75	% 72
Dinamik viskozite (cP)	33270	50400	66800	9960
Yoğunluk (g/cm^3)	1.07	1.08	1.08	1.08
Örtücülük (g/cm^2)	0.0269	0.0158	0.0310	0.0140
Akış süresi (saniye) (DIN Cup, 8 mm/21^{o}C)	42.03	49.09	104	33.82
Tanecik büyüklüğü [Hegman (NS) /µ] (100µ'luk grindometre)	7.5 / 6.25	8 / 0	7.5 / 6.25	5.5 / 31.25

* Yaş boyaya oda şartlarında uygulanmıştır. [§]Katı madde tayini yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.29 incelendiğinde, atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boyaların ve referans boyanın hepsinin yoğunluk değerlerinin aynı mertebede (1.07-1.08 g/cm^3) olduğu görülmektedir.

Atık PET esaslı B1 (0.0158 g/cm^2) ve B3 (0.0140 g/cm^2) boyalarının örtücülük bakımından referans ve B2 boyasından daha üstün oldukları görülmektedir. B2 (0.0310 g/cm^2) boyası ise, örtücülük açısından referans boyanın (0.0269 g/cm^2) bir miktar gerisinde kalmış olmasına rağmen birbirine yakın değerlere sahiptir.

Atık PET esaslı B1 ve B2 boyalarının dinamik viskozite değerleri (50400 cP ve 66080 cP) birbirine benzer mertebede olup, BREF (33270 cP) boyasından daha yüksektir. B3 boyasının viskozitesi ise, 9960 cP ile en düşük değerdedir.

Akış süreleri incelendiğinde, viskozite değerleri arttıkça, akış sürelerinin de doğal olarak arttığı görülmektedir. BREF, B1 ve B3 boyalarının akma süreleri; sırasıyla, 42.03, 49.09 ve 33.82 saniye olarak bulunmuştur. B2 boyasının en yüksek viskozite değerine ve en uzun akma süresine (104 saniye) sahip olduğu belirlenmiştir.

Tanecik büyüklükleri açısından incelendiğinde, BREF ve B2 boyalarının tanecik büyüklüklerinin aynı olduğu (7.5 NS), B1 boyasının 8 NS ve B3 boyasının da 5.5 NS olduğu görülmektedir.

NS ölçeği tanecik büyüklüğü azaldıkça artan bir skalada ifade edildiğine göre, en ince partiküllerin B1 boyasında olduğu, diğer boyaların ise benzer tanecik büyüklüğüne sahip olduğu görülmektedir. B2 boyasının referans boya ile aynı mertebede ezilme inceliğine sahip olduğu ve B3 boyasının da tanecik büyüklüğü açısından en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, solvent bazlı boya üretiminde, atık PET içeren üretan modifiye alkid reçinesinin bağlayıcı olarak kullanımının boyanın yaş boya özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı ve atık PET esaslı reçinenin boya formülasyonunda farklı ara ürünler şeklinde ve farklı oranlarda yer almasının boyanın hemen hemen tüm yaş boya özellikleri üzerinde olumlu yönde katkısı olduğu gözlenmektedir.

5.3.2. Referans ve Atık PET İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Kuru Boya Özellikleri

Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı solvent bazlı boya filmlerinin öncelikle havada kuruma dereceleri belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 5.30'da topluca sunulmuştur.

Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı solvent bazlı boya filmlerinin (BREF, B1, B2, B3) fiziksel kuru boya özellikleri Tablo 5.31'de, çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 5.32'de ve çevre dayanımı test sonuçları da Tablo 5.33'de karşılaştırmalı olarak topluca sunulmuştur.

Tablo 5.30: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin kuruma derecesi test sonuçları.

Zaman	Boya			
	BREF	**B1**	**B2**	**B3**
1 saat	-	-	DK	-
1.5 saat	DK	-	DK	-
2 saat	DK	DK	1	-
3 saat	1	DK	2	DK
4 saat	2	1	3	DK
5 saat	2	1	3	1
7 saat	3	2	4	2
24 saat	4	3	4	3
28 saat	4	3	5	3
48 saat	5	3	6	3
72 saat	5	4	7	4
Fırınlama	7	7	7	7

DK: Dokunma kuruması

Tablo 5.30'da görüldüğü gibi, atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin havada kurumaları oldukça yavaştır. 24 saat sonunda, BREF ve B2 boya filmlerinin 4. kuruma derecesine ulaştığı, B1 ve B3 boya filmlerinin ise 3. kuruma derecesine ulaştığı görülmektedir.

72 saat sonunda ise, atık PET içeren B2 boya filminin, havada kuruma derecelerinin en üst sınırı olan 7. kuruma derecesine ulaştığı, referans BREF boya filminin 5. kuruma derecesine, B1 ve B3 boya filmlerinin ise 4. kuruma derecesinde kaldığı görülmektedir. Her ne kadar, havada kuruma hızı genel olarak düşük olsa da, reçine filmlerinin kuruma hızları kendi aralarında karşılaştırıldığında, B2 boya filminin daha hızlı kuruduğu tablodan net bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte, 110^{o}C'de 2 saat fırınlama sonunda, diğer boya filmleri de (BREF, B1, B3) 7. kuruma derecesine ulaşmaktadır.

Sonuç olarak, boya formülasyonlarında atık PET içeren üretan modifiye alkid reçinenin bağlayıcı komponent olarak kullanılması, B1 ve B3 boyaların kuruma dereceleri üzerinde herhangi bir negatif etkiye sebep olmamış, kuruma hızları ve nihai kuruma dereceleri BREF boyası ile benzer olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, atık PET içeren üretan modifiye alkid reçinenin bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı B2 boya formülasyonunda atık PET ara ürünü kullanımı boya filminin havada kuruma hızını arttırmış ve boyanın nihai kuruma derecesini belirgin bir şekilde iyileştirmiştir.

Tablo 5.31: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin fiziksel kuru boya özellikleri.

Kuru Boya Testleri (Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri)*	**Boya**			
	BREF	**B1**	**B2**	**B3**
Kuruma derecesi	7	7	7	7
Sertlik (könig saniyesi)	66	48	20	47
Aşınma dayanımı (mL kum)	18000	21000	45000	20000
Adhezyon (%)	100	100	100	100
Darbe dayanımı (kg.cm)	50	100	200	100
Parlaklık (GU, gloss unit)	84	84	32	83

*Fırın kurumalı boya filmlerine uygulanmıştır.

Tablo 5.31 incelendiğinde, genel olarak, nispeten yumuşak, adhezyonu mükemmel, aşınma dayanımları yüksek olan orta mat/parlak filmler elde edildiği görülmektedir.

Boya formülasyonlarında bağlayıcı komponent olarak kullanılan, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin içerdiği atık PET ara ürünlerinin bileşimine ve oranına bağlı olarak (Tablo 5.28), boya filmlerinin sertlikleri 20-48 könig saniyesi aralığında elde edilmiştir. Her

üç boya filminin de 66 könig saniyesi sertlik değerine sahip olan BREF boya filmine göre daha esnek olduğu görülmektedir.

Yumuşak ve nispeten esnek olan atık PET esaslı boya filmlerinin darbe dayanımları, esneklikleri oranında artmaktadır. Aynı sertlik değerine (47-48 könig saniyesi) sahip B1 ve B3 boya filmlerinde gözlenen darbe dayanımı değerleri (100 kg.cm) de aynıdır. 20 könig saniyesi ile en düşük sertlik değerine ve en yüksek esnekliğe sahip olan B2 boya filminde, beklenildiği gibi, darbe dayanımı değeri de 200 kg.cm değerine yükselmiştir. Atık PET içermeyen BREF boya filmi ise 50 kg.cm değeri ile en düşük darbe dayanımı değerine sahiptir.

Aşınma dayanımı testi sonuçları, beklenildiği gibi, darbe dayanımı sonuçlarına benzer şekilde, film sertliği ile ters orantılı olarak değişmektedir. Aynı sertlik değerine (47-48 könig saniyesi) sahip B1 ve B3 boya filmlerinde gözlenen aşınma dayanımı değerleri (21000-20000 mL kum) de aynıdır. 20 könig saniyesi ile en düşük sertlik değerine ve en yüksek esnekliğe sahip olan B2 boya filminde, beklenildiği gibi, aşınma dayanımı değeri de 45000 mL kum değerine yükselmiştir. Atık PET içermeyen BREF boya filmi ise 18000 mL kum değeri ile en düşük aşınma dayanımı değerine sahiptir.

Reçine filmlerinin tümünün %100 adhezyon sonucu ile mükemmel bir adhezyon gösterdiği görülmektedir.

Parlaklık test sonuçları incelendiğinde, B1 ve B3 boya filmlerinin BREF boya filmi ile aynı parlaklık değerine (83-84 GU, gloss unit) sahip olduğu görülmektedir. Standartlarda, parlak yüzey örtü maddelerinde, parlaklık değerinin en az 80 olması gerektiği ifade edilmekte olup, bu doğrultuda BREF, B1 ve B3 boya filmlerinin parlak filmler olduğu görülmektedir. En düşük parlaklık değeri ise 32 GU (gloss unit) değeri ile B2 boya filminde edilmiştir. Hem diğer atık PET esaslı boya filmlerinden hem de referans boya filminden daha düşük bir değere sahip olan B2 boya filminin standartlara göre yarı mat özellik gösterdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, boya formülasyonlarında atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin bağlayıcı olarak kullanılmasının, kuru boya özeliklerinde (fiziksel yüzey örtü özelliklerinde) olumsuz bir etkiye neden olmadığı, aksine referans boyaya göre özellikle aşınma ve darbe dayanımı gibi fiziksel kuru boya özelliklerinin belirgin derecede iyileştiği görülmektedir.

Tablo 5.32: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin çözücü dayanımı test sonuçları.

Boya	Çözücü*			
	Aseton	**Etil Asetat**	**Metanol**	**Toluen**
BREF	EY	Filmde kabarma	Filmde az kabarma	Filmde çok kabarma
B1	EY	Filmde az kabarma	EY	Filmde kabarma ve yüzeyden ayrılma
B2	Filmde kabarma	Filmde kabarma	EY	Filmde çok kabarma
B3	Kabarma ve çatlama	Filmde az kabarma	Filmde çok az kabarma	Filmde kabarma ve yüzeyden ayrılma

EY: Etkilenme yok, * 30 dakika sonra

Tablo 5.32'deki sonuçlar incelendiğinde, boya filmlerinin tümünün etil asetat çözücüsünden bir miktar ve toluen çözücüsünden ise oldukça fazla etkilendiği görülmektedir.

Çözücü dayanımı testinde, alifatik yapıda bir çözücü olan etil asetat kullanıldığında, tüm boya filmlerinde az miktarda kabarma gözlendiği; aromatik yapıda bir çözücü olan toluen kullanıldığında ise BREF ve B2 boya filmlerinde çok etkin bir kabarma; B1 ve B3 boya filmlerinde ise kabarmanın yanı sıra yüzeyden ayrılmanın da meydana geldiği görülmektedir.

Çözücü dayanımı testinde, alifatik yapıda olan aseton ve metanol çözücüleri kullanıldığında, BREF ve B1 boya filmlerinin asetondan hiç etkilenmediği, B1 ve B2 boya filmlerinin de metanolden hiç etkilenmediği gözlenmiştir. Bunların dışında diğer filmlerde sadece kabarma ve çok az çatlama gözlenmiştir.

Sonuç olarak, tüm boya filmlerinin alifatik çözücülerden daha az ve aromatik çözücüden daha fazla olmak üzere etkilendiği, atık PET esaslı boya filmleri ile referans boya filminin benzer özellikler gösterdiği görülmektedir. Bu durum, boya formülasyonunda bağlayıcı olarak atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine kullanımının, boya filminin çözücü dayanımı özelliği üzerinde negatif bir etkisi olmadığını net bir şekilde göstermektedir.

Tablo 5.33: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin çevre dayanımı testi sonuçları.

Çevrim sayısı*	BREF	B1	B2	B3
10	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

*18 saat oda sıcaklığında destile su + 3 saat -16ºC'de buzdolabı + 3 saat 50ºC'de etüv = 1 çevrim

Tablo 5.33 incelendiğinde, çevre dayanımı testi kapsamında gerçekleştirilen 10 adet çevrim (18 saat destile su, oda sıcaklığı, + 3 saat etüv, 50ºC + 3 saat buzdolabı, -18ºC = 1 çevrim) sonunda, boya filmlerinin hiçbir şekilde etkilenmediği gözlenmiştir.

Boya filmlerinin çevre dayanımlarının hızlandırılmış bir şekilde belirlendiği bu test yönteminde, ani ve keskin bir şekilde sürekli değişen çevre şartlarına karşı, referans (BREF) ve atık PET esaslı (B1, B2, B3) boya filmlerinde herhangi bir etkilenme olmadığı, tüm boya filmlerinin çevre dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir.

Bu durum, boya formülasyonunda bağlayıcı olarak atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine kullanımının, boya filminin çevre dayanımı özelliği üzerinde negatif bir etkisi olmadığını net bir şekilde göstermektedir.

5.3.3. Referans ve Atık PET İçeren Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Ev Kimyasallarına Dayanım Özellikleri

Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı solvent bazlı boyaların, "daldırma yöntemi" ile yapılan ev kimyasallarına dayanım testleri (alkali çözeltisi dayanımı, asit çözeltisi dayanımı, sıcak ve soğuk destile su dayanımı, sabun çözeltisi dayanımı, deterjan çözeltisi dayanımı) sonuçları Tablo 5.34 - Tablo 5.40'da; "spot yöntem" ile yapılan ev kimyasallarına dayanım testleri (içecek dayanımı, etil alkol dayanımı, sirke dayanımı) sonuçları Tablo 5.41 - Tablo 5.43'de karşılaştırmalı olarak topluca sunulmuştur.

Daldırma Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 5.34'de üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin, 0.1 M NaOH çözeltisi ile yapılan, Tablo 5.35'de ise, ağ. %3'lük NaOH çözeltisi ile yapılan alkali dayanımı test sonuçları topluca sunulmuştur.

Tablo 5.34: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin alkali (0.1 M NaOH) dayanımı testi sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
1 saat	EY	EY	EY	EY
1.5 saat	EY	EY	EY	**Filmde bölgesel kabarma**
2 saat	EY	EY	EY	"
3 saat	EY	EY	EY	"
4 saat	EY	EY	EY	Yüzeyden kısmi ayrılma
5 saat	EY	EY	EY	"
6 saat	**Film yüzeyinde küçük kabarıklıklar**	EY	EY	Yüzeyden büyük oranda ayrılma
7 saat	"	EY	EY	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**
24 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	EY	EY	-
48 saat	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	**Film yüzeyi sağlam, yüzeyde pürüzlülük**	EY	-
72 saat	-	**Film yüzeyi sağlam, yüzeyde pürüzlülük**	EY	-

EY: Etkilenme yok

0.1 M NaOH ile yapılan alkali dayanımı test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, alkali çözeltisine en iyi dayanımı gösteren atık PET esaslı B2 boya filminin, 72 saat sonunda alkali çözeltisinden hiçbir şekilde etkilenmediği görülmektedir.

Diğer atık PET esaslı B1 boya filminin de, ilk 24 saat alkali çözeltisinden hiçbir şekilde etkilenmediği, 48 saat sonunda yüzeyde pürüzlülük oluşumu ile etkilenmenin başladığı, 72 saat sonunda ise film yüzeyinde film bütünlüğünün hala korunduğu gözlenmiştir.

Bununla birlikte, alkali dayanımı en düşük olan atık PET esaslı B3 boya filminin, 1.5 saat sonunda alkali çözeltisinden etkilenmeye başladığı ve 7 saat sonunda da filmin yüzeyden tamamen ayrıldığı görülmüştür.

Atık PET ara ürünü içermeyen BREF boya filminin ise, 6 saat sonunda bir miktar etkilenmeye başladığı ve 48 saat sonunda da filmin yüzeyden tamamen ayrıldığı görülmüştür.

Sonuç olarak, 0.1 M NaOH çözeltisi ile yapılan alkali dayanımı testinde, atık PET esaslı B2 boya filminin mükemmel, B1 boya filminin ise mükemmele yakın sonuç verdiği görülmektedir.

Atık PET içermeyen BREF referans boya filmi ile karşılaştırıldığında, B1 ve B2 boya filmlerinin alkali dayanım özelliklerinin, atık PET ara ürünü kullanımı ile belirgin derecede iyileştiği görülmektedir.

Bu test sonucunda elde edilen olumlu sonuçlar doğrultusunda, alkali dayanımı testi, ağ.%3'lük NaOH çözeltisi ile tekrarlanmıştır.

Tablo 5.35: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin alkali (%3'lük NaOH) dayanımı testi sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
15 dk	EY	EY	EY	EY
45 dk	**Filmde kabarcıklanma**	EY	EY	**Çözeltide sararma**
1 saat	"	EY	EY	Filmde kabarma
1.5 saat	"	**Çözeltide sararma**	EY	Çözeltide sararma, filmde kabarma
2 saat	"	Çözünme, film renginde açılma	EY	"
3 saat	Filmde buruşma, kabarma	"	EY	"
4 saat	Yüzeyden kısmi ayrılma	Yüzeyden kısmi ayrılma	EY	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma
5 saat	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma	"	EY	"
6 saat	"	Çözünme, yüzeyden kısmi ayrılma	EY	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı.**
22 saat	"	**Filmin büyük bir kısmı yüzeyden çözünerek ayrıldı**	Tabaka halinde yüzeyden kısmi ayrılma	-
24 saat	**Film yüzeyden çözünerek ayrıldı**	-	"	-
28 saat	-	-	**Film yüzeyden tamamen ayrıldı**	-

EY: Etkilenme yok

Tablo 5.35 incelendiğinde, %3'lük NaOH çözeltisine en iyi dayanımı gösteren atık PET esaslı B2 boya filminin alkali çözeltisinden 22 saat sonunda etkilenmeye başladığı ve 28 saat sonunda ise yüzeyden tamamen ayrıldığı görülmektedir.

Diğer atık PET esaslı B1 boya filminin ise, alkali çözeltisinden 1.5 saat sonunda bir miktar etkilenmeye başladığı ve 22 saat sonunda ise filmin büyük bir oranda çözünerek yüzeyden ayrıldığı gözlenmiştir.

Atık PET esaslı B3 boya filmi ile atık PET içermeyen referans BREF boya filmleri ise benzer alkali dayanım özelliği göstermiştir. BREF ve B3 boya filmleri ilk 45 dakika sonunda alkali çözeltisinden etkilenmeye başladığı ve 4 saat sonunda her iki filmin de yüzeyden kısmi ayrılma gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, boya filmlerinin yüzeyden tamamen ayrılması ise, B3 boya filmi için 6 saat, BREF boya filmi için ise 24 saat olarak gözlenmiştir.

Sonuç olarak, atık PET esaslı B2 boya filminin, %3'lük NaOH çözeltisi ile yapılan alkali dayanımı testinde en iyi sonucu verdiği, hatta atık PET içermeyen referans reçine filmine göre alkali dayanımının belirgin derecede iyileştiği görülmektedir.

Aşağıdaki tabloda her iki alkali testine ait sonuçlar toplu olarak özet şeklinde sunulmuştur.

Tablo 5.36: Boya filmleri için alkali dayanımı testi toplu sonuçları.

Boya	**0.1 M NaOH**		**%3 NaOH**	
	Etkilenme başlangıcı t_o	**Filmin yüzeyden tamamen ayrılması/çözünmesi** t_{son}	**Etkilenme başlangıcı** t_o	**Filmin yüzeyden tamamen ayrılması/çözünmesi** t_{son}
BREF	6 saat	28 saat	45 dakika	24 saat
B3	1.5 saat	7 saat	45 dakika	6 saat
B1	48 saat	> 72 saat	1.5 saat	22 saat
B2	> 72 saat	> 72 saat	22 saat	28 saat

Tablo 5.36'da boya filmlerinin 0.1 M NaOH ve %3'lük NaOH çözeltilerinden etkilenmeye başladığı ilk an (t_o) ve filmin yüzeyden tamamen ayrılması/çözünmesi için geçen toplam süre (t_{son}) değerlerine göre bir sıralama yapılmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi, atık PET esaslı boya filmlerinin alkali dayanımı için B2 > B1 > B3 şeklinde bir sıralama yapılabilmektedir.

Genel olarak, B2 boyasının ise referans boyaya göre her iki alkali çözeltisinde de çok daha iyi bir alkali dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, atık PET ara ürünlerinin üretan modifiye alkid reçine esaslı boya formülasyonunlarında kullanılmasının, boya filmlerinin alkali dayanımı özelliklerinde olumsuz bir etkiye neden olmadığı ve hatta B1 ve B2 boyasında alkali dayanımını arttırdığı net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 5.37'de üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin, ağ. %3'lük H_2SO_4 çözeltisi ile yapılan asit dayanımı testi sonuçları, Tablo 5.38'de soğuk destile su ile yapılan su dayanımı testi sonuçları, Tablo 5.39'da sıcak destile su ile yapılan su dayanımı testi sonuçları ve Tablo 5.40'da arap sabunu ve bulaşık deterjanı ile yapılan sabun ve deterjan dayanımı testi sonuçları topluca sunulmuştur.

Tablo 5.37: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin asit dayanımı testi sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
24 saat	EY	EY	EY	EY
48 saat	EY	EY	EY	EY
72 saat	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

Tablo 5.37 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin tümünün, ağ. %3'lük H_2SO_4 çözeltisinden, 72 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm boya filmlerinin mükemmel asit dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.38: : Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin soğuk destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
24 saat	EY	EY	EY	EY
48 saat	EY	EY	EY	EY
72 saat	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

Tablo 5.38 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin tümünün, 25^{o}C'de soğuk destile sudan, 72 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm boya filmlerinin mükemmel soğuk destile su dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.39: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin sıcak destile su dayanımı testi sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
24 saat	EY	EY	EY	EY
48 saat	EY	EY*	EY	EY
72 saat	EY*	EY*	EY*	EY*

EY: Etkilenme yok, * Film yüzeyi sağlam ancak yüzeyde kısmen damlacık şeklinde küçük kabarıklar

Tablo 5.39 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı tüm boya filmlerinin, 80^{o}C'de sıcak destile sudan, 24 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği görülmektedir. Bununla birlikte, 48 saat sonunda B1 boya filminin, 72 saat sonunda da referans dahil tüm boya filmlerinin yüzeylerinde kısmen damlacık şeklinde küçük kabarıklar meydana gelmesine rağmen film bütünlüklerinin bozulmadığı, film yüzeylerinin sağlam kaldığı görülmüştür. Bu durumda, tüm boya filmlerinin sıcak destile su dayanımlarının iyi olduğu söylenebilir.

Tablo 5.40: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin sabun ve deterjan dayanımı testi sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
24 saat	EY	EY	EY	EY
48 saat	EY	EY	EY	EY
72 saat	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

Tablo 5.40 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin tümünün, 25g/3L'lik arap sabunu ve 5g/5L'lik bulaşık deterjanı çözeltilerinden, 72 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm boya filmlerinin mükemmel sabun ve deterjan dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, atık PET ara ürünlerini içeren üretan modifiye alkid reçinelerin boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanımı, boyaların asit, soğuk-sıcak destile su, sabun ve deterjan dayanımlarını olumsuz olarak etkilememiştir.

Spot Test Yöntemi ile Yapılan Testler

Tablo 5.41'de üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin çay, kahve ve kola ile yapılan içecek dayanımı testi sonuçları, Tablo 5.42'de ağ. %3'lük asetik asit ile yapılan sirke dayananımı testi sonuçları ve Tablo 5.43'de hacimce %50'lik etil alkol ile yapılan alkol dayanımı testi sonuçları topluca sunulmuştur.

Spot test yönteminde, hazırlanan test reaktifi bir pipet yardımıyla film yüzeyine 1 mL damlatılarak belirli süre aralıkları ile 4 saat boyunca film yüzeyleri gözle incelenmiştir.

Tablo 5.41: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin içecek dayanımı test sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
1 saat	EY	EY	EY	EY
2 saat	EY	EY	EY	EY
3 saat	EY	EY	EY	EY
4 saat	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

Tablo 5.41 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin tümünün; 1 adet poşet çayın 100 mL kaynamış destile suda 5 dk. demlenmesi ile hazırlanmış çaydan, 2.5 g kahvenin 100 mL kaynamış destile suda çözünmesiyle hazırlanmış kahveden ve satın alınan kola içeceğinden, 4 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm boya filmlerinin mükemmel içecek dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.42: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin sirke dayanımı test sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
1 saat	EY	EY	EY	EY
2 saat	EY	EY	EY	EY
3 saat	EY	EY	EY	EY
4 saat	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

Tablo 5.42 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin tümünün, ağ. %3'lük CH_3COOH çözeltisinden, 4 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm boya filmlerinin mükemmel sirke dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.43: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin etil alkol dayanımı test sonuçları.

Zaman	BREF	B1	B2	B3
1 saat	EY	EY	EY	EY
2 saat	EY	EY	EY	EY
3 saat	EY	EY	EY	EY
4 saat	EY	EY	EY	EY

EY: Etkilenme yok

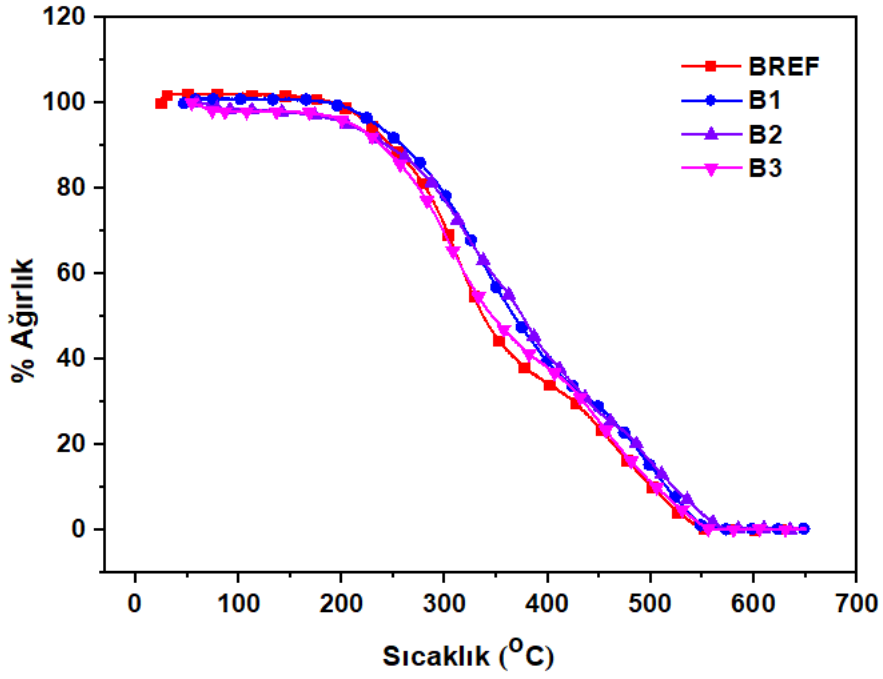
Tablo 5.43 incelendiğinde, referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin tümünün, hacimce %50'lik C_2H_5OH çözeltisinden, 4 saat boyunca hiçbir şekilde etkilenmediği, tüm boya filmlerinin mükemmel etil alkol dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Sonuç olarak, atık PET ara ürünlerini içeren üretan modifiye alkid reçinelerin boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanımı, boyaların içecek, sirke ve etil alkol dayanımlarını olumsuz olarak etkilememiştir.

5.3.4. Üretan Modifiye Alkid Reçine Esaslı Boyaların Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boyaların, Bölüm 3.2.8.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen TGA analizlerinden elde edilen TGA grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.8'de sunulmuştur.

Her bir reçine filmi için TGA eğrilerinden elde edilen ve belirli %ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar da belirlenerek Tablo 5.44'de sunulmuştur.



Şekil 5.8: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin TGA eğrileri.

Tablo 5.44: Referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen %ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar.

Ağırlık Kaybı (%)	Sıcaklık (°C)			
	BREF	B1	B2	B3
10	248	259	245	238
20	281	296	290	275
30	300	320	319	298
40	317	343	346	319
50	338	368	375	347
60	368	397	401	388
70	425	442	441	435
80	463	483	486	467
90	501	515	522	505
98	549	556	569	555

Şekil 5.8 ve Tablo 5.44 incelendiğinde, referans ve atık PET içeren üretan modifiye alkid reçine esaslı boya filmlerinin birbirine benzer termal davranış gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, özellikle B1 ve B2 boya filmlerinin, hemen hemen tüm ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerlerinin birbirine yakın ve diğer boya filmlerinden (BREF, B3) bir miktar yüksek olduğu da gözlenmiştir. Örneğin, %50 ağırlık kaybına gelen sıcaklık değerleri, BREF, B1, B2, B3 boya filmleri için sırasıyla; 338°C, 368 °C, 375°C ve 347 °C'dir.

Nihai termal oksidatif bozunma sıcaklıkları incelendiğinde ise, atık PET esaslı tüm üretan modifiye alkid reçine esaslı boyaların, referans boyaya göre daha yüksek termal dayanıma sahip oldukları görülmüştür. %98 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklıklar; BREF boyasında 549°C iken; B1 boyası için 556°C, B2 boyası için 569°C ve B3 boyası için 555°C'dir.

En yüksek termal dayanımı gösteren B2 boyasında %98 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık referans reçinenin %98 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklığının 20°C üzerindedir.

Tablodan görüldüğü gibi, boya filmlerinin nihai termal dayanımı için B2 > B1 ≅ B3 > BREF şeklinde bir sıralama yapılabilmektedir.

Üretan modifiye alkid reçine sentezinde (Tablo 5.28), asit indisi 642 mg KOH/g olan atık PET SÇ(-) ara ürününün %15 oranında diasit komponenti yerine kullanımının (B2 boyası-ÜA7 reçinesi) en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Asit indisi 235 mg KOH/g ve hidroksil indisi 236 mg KOH/g olan atık PET SÇ(+) ara ürününün %100 oranında diol komponenti yerine kullanımı (B1 boyası-ÜA1 reçinesi) da termal dayanımı, DPG esaslı referans boyaya göre bir miktar arttırmaktadır. Benzer şekilde, asit indisi 499 mg KOH/g olan atık PET SÇ(-) ara ürününün %30 oranında diasit komponenti yerine kullanımı (B3 boyası-ÜA4 reçinesi) durumunda da termal dayanım referans boyaya göre bir miktar daha yüksek elde edilmektedir.

Sonuç olarak, atık PET ara ürünlerinin kullanımı ile sentezlenen üretan modifiye alkid reçinelerin, solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanımı, termal dayanımlar üzerinde herhangi bir olumsuz etkiye sebep olmamış, aksine boyaların termal dayanımlarını belirgin bir ölçüde arttırmıştır. Muhtemelen, bu durum, nispeten uzun zincirli oligomerik birimlerin yapıya girmesinden kaynaklanmaktadır.

5.4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı olarak kullanılmak üzere, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçineler sentezlenmiştir. Bu amaçla aşağıda özetlenen şekilde üç ana grup çalışma gerçekleştirilmiştir.

1. grup çalışmalarda; atık PET, dipropilen glikol ve su çifi ile yüksek basınçta gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonları ile depolimerize edilmiştir. 4 adet glikoliz ve 12 adet eş zamanlı hidroliz-glikoliz denemesinin gerçekleştirildiği depolimerizasyon aşamasında, sabit PET/DPG oranında (1/1 mol oranında), 3 farklı su miktarı ile 4 farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Elde edilen depolimerizasyon ham ürünleri, sıcak su ile ekstrakte edilerek saflaştırılmış ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Suda çözünen ve çözünmeyen özellikte elde edilen fonksiyonel ara ürünler, asit indisi, hidroksil indisi ve DSC analizleri ile karakterize edilmiştir. Ağırlıkça % ürün dağılımı yanı sıra, ara ürün içerisindeki monomer/dimer/oligomelerin yaklaşık bileşimi de DSC analizi yardımıyla belirlenmiş ve ara ürünlerin teorik molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

2. grup çalışmalarda; öncelikle, atık PET ara ürünü içermeyen "*referans alkid reçine*" ve atık PET ara ürünü içeren "*atık PET esaslı alkid reçine*" sentezleri gerçekleştirilmiştir. Referans alkid reçine-TDI modifikasyonu ile "*referans üretan modifiye alkid reçine*" sentezi gerçekleştirilmiş ve farklı modifikasyon oranları denenerek optimum NCO/OH mol oranı "1/1" olarak belirlenmiştir. Takiben, atık PET ara ürünleri, sahip oldukları fonksiyonel grup içeriklerine göre, dört komponentli, %50 yağlı alkid reçine formülasyonlarında, diol veya diasit komponenti yerine kısmen vaya tamamen kullanılmıştır. Böylece, farklı oranlarda çeşitli hidroliz-glikoliz ara ürünleri kullanılarak sentezlenmiş atık PET esaslı alkid reçinelerin, TDI ile gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonları ile 7 adet "*atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine*" ve 1 adet "*referans üretan modifiye ailkid reçine"* sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm sentezlenen referans ve atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerden, filmler hazırlanarak yüzey örtü testleri ve termal analizleri yapılmıştır.

3. grup çalışmalarda ise, test ve analiz sonuçlarına göre, referans reçine ve performansı yüksek çıkan 2 adet atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine ile ara ürün içeriği diğerlerine göre daha yüksek olan 1 adet atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine seçilmiştir. Seçilen referans ve atık PET esaslı ve reçinelerin boya formülasyonlarında

bağlayıcı komponent olarak kullanılmasıyla da toplamda 4 adet solvent bazlı boya hazırlanmış ve bu boyaların yaş boya testleri, kuru boya testleri, ev kimyasallarına dayanım testleri ile termal analizleri gerçekleştirilerek, performansları belirlenmiştir.

Bölüm 2.2.6.'da sunulan "PET Atıkların Geri Kazanımı ile İlgili Yapılan Çalışmalar"; Bölüm 2.4.2.'de "Üretan Modifiye Alkid Reçineler ile İlgili Yapılan Çalışmalar" ve Bölüm 2.5.3.'de sunulan "Boya ile İlgili Yapılan Çalışmalar" kısımlarında ayrıntılı bir şekilde ifade edildiği gibi, literatürde, atık PET kullanılan ve üretan alkid reçine (üretan yağı) elde edilen sadece üç adet çalışma mevcut olup bu çalışmalarda izlenen yol ve deneysel prosedürler bu tez çalışmasından tamamen farklıdır. Mevcut çalışmaların ilkinde, atık PET'in farklı dioller ile gerçekleştirilen glikoliz reaksiyolarında elde edilen ürünler, glikolize edilmiş yağ ile transterifikasyona tabi tutulmakta ardından TDI ile muamale edilerek üretan yağları elde edilmektedir. Bir diğer çalışma grubu tarafından yapılan birbirine benzer iki diğer çalışmada da, PET'in propilen glikol depolimerizasyonu sonunda elde edilen oligomerik dioller, yağ ve ardından TDI ile muamale edilerek monogliserid yöntemiyle üretan yağları sentezlenmiştir.

Tez çalışmasının literatürde yer alan diğer benzer çalışmalardan farklı ve özgün yanları aşağıda sıralanmıştır.

- ✓ Atık PET'in depolimerizasyonunu sağlamak için gerçekleştirilen eş zamanlı hidroliz-glikoliz reaksiyonlarında, daha önce literatürde birlikte kullanılmamış olan "*dipropilen glikol (DPG) - su*" çifti ile ilk defa çalışılmıştır.
- ✓ Depolimerizasyon ürünleri için uygun fonksiyonel grup özelliklerini sağlayabilmek için, geniş bir sıcaklık aralığında, farklı su mol oranlarında ve yüksek basınçta çalışılmıştır.
- ✓ Depolimerizasyon ham ürünleri saflaştırılarak kullanılmıştır.
- ✓ Üretan modifiye alkid reçine hazırlanması için kullanılacak alkid reçine sentezinde literatürde daha çok tercih edilen monogliserid yöntemi yerine yağ asidi yöntemi kullanılmıştır.
- ✓ Üretan modifiye alkid reçine sentezinde, optimum NCO/OH oranı 1/1 olarak belirlenmiştir.
- ✓ Atık PET içeren üretan modifiye alkid reçinelerin bağlayıcı komponent olarak kullanıldığı solvent esaslı boya formülasyonları ilk defa hazırlanmıştır.

Bu tez kapsamında hazırlanan atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin ve boyaların tüm sonuçları değerlendirildiğinde; üretan modifiye alkid reçinelerin sentezinde, atık PET hidroliz-glikoliz ara ürünlerinin kullanımının, reçine ve boya filmlerinin fiziksel/kimyasal yüzey örtü ve termal özellikleri üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmadığı, aksine PET içermeyen referans boyalar ile benzer, uyumlu ve/veya daha üstün sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Farklı atık PET ara ürünleri ve oranlarında sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin, NCO/OH 1/1 mol oranında, TDI ile modifikasyonları sonunda elde edilen üretan modifiye alkid reçinelerden, genel olarak; mükemmel adhezyonu olan, sert ve darbe dayanımı yüksek parlak filmler elde edilmiş olup, atık PET ara ürünlerininin kullanımı, sertlik ve aşınma dayanımı özelliklerini belirgin derecede iyileştirmiştir. Bu filmler; mükemmel asit, tuz, su ve çevre şartları dayanımı göstermiş olup, mükemmele yakın çözücü dayanımına sahiptir. Atık PET ara ürünlerinin kullanımı alkali dayanımı özelliklerini de bir miktar iyileştirmiştir. Termal özellikler incelendiğinde, üretan modifiye alkid reçine sentezinde, atık PET ara ürünlerinin kullanımının termal dayanımları bir miktar arttırdığı görülmüştür.

Solvent bazlı boya üretiminde, atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin bağlayıcı olarak kullanımının, boyanın hemen hemen tüm yaş boya özellikleri üzerinde olumlu yönde katkısı olduğu gözlenmiştir. Boya formülasyonlarında atık PET ara ürünü içeren üretan modifiye alkid reçinelerin kullanımı, referans boyaya göre boya filminin havada kuruma hızını arttırmış, boyanın nihai kuruma derecesini ve özellikle aşınma, darbe dayanımı gibi fiziksel kuru boya özelliklerinin belirgin derecede iyileştirmiştir. Mükemmel asit, su, tuz, çevre dayanımı ve mükemmele yakın çözücü dayanımı gösteren boya filmlerinin, ev kimyasallarına dayanım özellikleri mükemmel olup, alkali dayanımları da bir miktar iyileşmiştir. Termal özellikler incelendiğinde, boya formülasyonlarında atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçine kullanımının termal dayanımları bir miktar arttırdığı görülmüştür.

Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen atık PET esaslı üretan modifiye alkid reçinelerin, solvent bazlı boya formülasyonlarında bağlayıcı komponent olarak kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür. Bu durum, hızlı bir şekilde atığa dönüşen tek kullanımlık PET su şişe atıklarının kimyasal olarak geri kazanımı ile yeniden değerlendirilmesi ve bağlayıcı sentezinde kullanılacak ucuz hammaddelerin üretimi açısından değerlendirildiğinde, hem çevreci ve hem de ekonomik yönden avantajlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Acar, I., 1996, *Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Acar, I., 2003, *Polietilen Tereftalat (PET)'in Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünlerle Modifikasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Acar, I., 2017, *Boya Üretimi, Lisans Ders Notları,* Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul Üniversitesi.

Acar, I., Bal, A. Güçlü, G., 2013a, The Use of Intermediates Obtained from Aminoglycolysis Of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) for the Synthesis of Water-Reducible Alkyd Resin, *Canadian J. Chem*., 91, 357-363.

Acar I., Bal, A., Güçlü G. 2013b, The Effect of Xylene as Aromatic Solvent to Aminoglycolysis of Postconsumer PET Bottles, *Polym. Eng. Sci*., 53, 2429-2438.

Acar, I., Orbay, M., 2011, Aminoglycolysis of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) with Diethanolamine (DEA) and Evaluation of the Products as Polyurethane Surface Coating Materials, *Polym. Eng. Sci*., 51, 746-754.

Acar, I., Güçlü, G., Akgün, N., Büyükyonga, Ö.N., Şaduman, T., *Atık PET Şişelerin Glikoliz Ara Ürünlerinden Su ile Seyreltilebilir Akrilik Modifiye Alkid Reçinesi Üretimi*, TÜBİTAK Projesi, Proje No: 214M660, Nisan 2015-Nisan 2017.

Ahrabi, A.Z., Bilici, İ., Bilgesü, A., 2012, PET Atıkları Kullanılarak Kompozit Malzeme Üretiminin Araştırılması, *Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 27, No 3, 467-471.

Anabal, F.Y., 2007, *PET Atıklarının Endüstride Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Akgün, N., 2016, *Atık PET'in 1,3-Propandiol Glikoliz Ürünlerinden Su Bazlı Akrilik Modifiye Alkid Reçinelerin Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Akindoyo, J.O., Beg,, M.D.H., Ghazali, S., Islam, M.R., Jeyaratnama, N., Yuvaraj, A.R., 2016, Polyurethane Types, Synthesis And Applications – A Review, *RSC Adv*., 6, 114453–114482.

Akkurt S., 1991, *Plastik Malzeme Bilgisi*, Birsen Yayınevi, İstanbul.

Akovalı, G., Bernardo, C.A., Leidner, J., Utracki, L.A., Xanthos, M., 1998, *Frontiers n the Science and Technolgy of Polymer Recycling- NATO ASI Series*, Series E: Applied Scinec, Vol: 351, Kluwer Academic Publishers, London.

Al-Sabagh, A. M., Yehia, F. Z., Eshaq, G., Rabie, A. M., & ElMetwally, A. E., 2016, Greener Routes for Recycling of Polyethylene Terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 53-64.

Athawale, V., Kolekar, S., 2000, Uralkyd and Poly(Butyl Methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks, *J. Appl. Polym. Sci*., 75 (6), 825-832.

Athawale, V.D., Pillay, P.S., 2001, Interpenetrating polymer networks based on uralkyd–butylmethacrylate, *Reactive & Functional Polymers*, 50, 1–8.

Athawale, V.D., Nimbalkar, R.V., 2010, Emulsifyable Air Drying Urethane Alkyds, *Prog. Org. Coat.*, 67 (1), 66-71.

Bakare, I.O., Pavithran, C., Okieimen, F.E., Pillai, C.K.S., 2008, Synthesis and Characterization of Rubber-Seed-Oil-Based Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109 (5), 3292-3301.

Bal, K., 2015, *Atık PETin Glikoliz Ara Ürünlerinden Epoksi Esaslı Boya Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bal, K., Ünlü, K., Acar, I., Güçlü, G., 2017, Epoxy-Based Paints from Glycolysis Products of Postconsumer PET Bottles: Synthesis, Wet Paint Properties and Film Properties, *J. Coat. Tech. Res.*, 14 (3) 747–753.

Baysal, B., 1981, *Polimer Kimyası*, ODTÜ, Ankara.

Bekircan., E.A., 2007, *Su Bazlı Boyalarda Süreç Koşullarının Dağılımı, Kalitesine ve Boya Özelliklerine Etkileri,* Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bulak, E., 2011, *Atık Poli(Etilen Tereftalat)'ın Aminolizi ve Aminoliz Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bulak, E., Acar, I., 2014, The Use of Aminolysis, Aminoglycolysis and Simultaneous Aminolysis-Hydrolysis Products of Waste PET for Production of Paint Binder, *Polym. Eng. Sci.*, 54, 2273-2281.

Brandrup, J., Immergut, E.H., (Editors), 1966, *Polymer Handbook*, 1st edition., Interscience Publishers/John Wiley & Sons, New York.

Büyükyonga, Ö.N., 2016, *Atık PET'in Farklı Glikoliz Ürünlerinden Su Bazlı Akrilik Modifiye Alkid Reçinelerin Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Cakic, S., Ristic, I., Cincovic, M., Nikolic, N., Ristic, O., Stojiljkovic, D., Jaroslava, B-S., 2012, Glycolyzed Products from PET Waste and their Application in Synthesis of Polyurethane Dispersions, *Prog. Org. Coat.*, 74 (1) 115–124.

Castro, A.M., Carniel, A., Sirelli, L., Dias, M.L., Menezes, S.M.C., Junior, L.S.C., Honoratod, H.A., 2018, Enzyme-Catalyzed Simultaneous Hydrolysis-Glycolysis Reactions Reveals Tunability on PET Depolymerization Products, *Biochem. Eng. J.*, 137, 239–246.

Civan F., Özaltun D., Acar I., Güçlü G., 2016, Üretan Modifiye Alkid Reçineler, *Turkcoat Magazine (Boyatürk)*, Ağustos-Eylül 2016, Sayı 65, 18-26.

Çakır, D., 2009, *Alkid Reçinesi Üretimi Atıksu Profili ve Arttırılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çam, Ç., Bal, A., Güçlü, G., 2015, Synthesis and Film Properties of Epoxy Esters Modified with Amino Resins from Glycolysis Products of Postconsumer PET Bottles, *Polym. Eng. Sci.*, 55, 2519-2525.

Çetinel H., 2000, *Polietilen ve Polipropilenin Mekanik Özelliklerinin İncelemesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 2, Sayı 3, 79-87.

Deligny, P., Tuck, N., Editor: Oldring, P.K.T., 2001, *Alkyds & Polyesters in Resins for Surface Coatings*, Volume 2, 2nd Edition, Jhon Wiley and Sons, London, ISBN: 978-0471978954.

Dünya Çevre Günü Türkiye Raporu, Haziran 2018, TMMOB, Çevre Mühendisleri Odası, http://www.cmo.org.tr/resimler/ekler/0d4a5b926c005a6_ek.pdf.

Elgin, C., Saraç, A., 2016, *Su Bazlı Yapı Son Kat Boyaları ve Beklentiler*, Turkchem Kimya Sanayi Haber Portalı, 08 Aralık 2016.
http://www.turkchem.net/su-bazli-yapi-son-kat-boyalari-ve-beklentiler.html

Eksik, O., Erciyes, T., 2010, Bitkisel Yağların Yeni Bir Yöntemle Homopolimerizasyonu, *İTÜDergisi/D, Mühendislik,* Cilt:9, Sayı:4, 97-102, Ağustos.

Encyclopeida Brittanicca web sayfası, Online Ansiklopedi, https://www.britannica.com/, [Son erişim tarihi: Mayıs 2019].

Ertaş, K., Güçlü, G., 2005, Alkyd Resins Synthesized from Glycolysis Products of Waste PET, *Polym-Plast. Tech. Eng.*, 44: 783–794.

Forrest, M.J., 2019, *Recycling of Polyethylene Terephthalate*, 2nd Edition, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin.

Geyer, R, Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017, Plastics, Production, Use, and Fate of all Plastics Ever Made, *Science Advances*, 3 (7), e1700782, DOI: 10.1126/sciadv.1700782.

Goldschmidt A., Streitberger, H.-J., 2003, *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*, Vincentz Network, Hannover, Germany, ISBN: 3-87870-798-3.

Grause, G., Handa, T.,Kameda, T., Mizoguchi, T., Yoshioka, T., 2011, Effect of Temperature Management on the Hydrolytic Degradation of PET in a Calcium Oxide Filled Tube Reactor, *Chem. Eng. J.*, 166, 523–528.

Güçlü, G., 1995, *PET Atıklardan Glikoliz ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi ve Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Güçlü, G., 2010, Alkyd Resins based on Waste PET for Water-Reducible Coating Applications, *Polym. Bull*., 64:739–748.

Güçlü, G., 2015a, *Plastiklerin Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Ders Notları*, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Programı, İstanbul Üniversitesi.

Güçlü, G., 2015b, *Boya ve Bileşenleri, Lisans Ders Notları*, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul Üniversitesi.

Güçlü, G., 2016, *Boya Bağlayıcıları ve Reçine Üretim Teknolojileri, Yüksek Lisans Ders Notları*, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Programı, İstanbul Üniversitesi.

Güçlü, G., Orbay, M. 2009, Alkyd Resins Synthesized from Postconsumer PET Bottles, *Prog. Org. Coat.*, 65, 362-365.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997, *Plastikler*, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 46, 1.baskı, Ankara, ISBN: 975-8088-51-3.

Gündüz, G., 2005, *Boya Bilgisi*, Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, ISBN: 975-395-829-3

Güner, F.S., Gümüsel, A., Calica, S., Erciyes, A.T., 2002, Study of Film Properties of Some Urethane Oils, *J. Coat. Tech*., 74 (929), 55-59.

Hare, C.H., 1994, *Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition*, Technology Publishing Company, Pittsburgh, PA, ISBN: 978-0938477907.

Hofland, A., 2012, Alkyd Resins: from down and out to Alive and Kicking, *Prog. Org. Coat*., 73, 274– 282.

Holmberg K.,, Editor: Tracton, A.A., 2005, *Alkyd Resins in Coatings Technology Handbook*, Third Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, ISBN 978-1574446494.

İstanbul Sanayi Odası, 2004, *Avrupa Birliği'ne Tam Üyelik Sürecinde İstanbul Sanayi Odası Meslek Komiteleri Sektör Stratejileri Geliştirme Projesi*, Kimya Sektörü, 1. Baskı, İstanbul, ISBN 975-512-879-4, www.iso.org.tr/file/Kimya-119.pdf

Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R, Law, K.L., 2015, Plastic Waste inputs from Land into the Ocean, *Science*, 347(6223), 768-771, DOI: 10.1126/science.1260352.

Jones, F.N. 2003, *Alkyd resins* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Kalıpçı, A., 1984, *Bazı Doymamış Yağ Asidi ile Modifiye Edilmiş Hint Yağından Alkid Reçinesi Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kansai Altan web sitesi, www.kansaialtan.com [Son erişim tarihi: Mayıs 2019].

Karayannidis, G.P., Achilias, D.S., Sideridou, I.D., Bikiaris, D.N., 2005, Alkyd Resins Derived from Glycolized Waste Poly(Ethylene Terephthalate), *Eur. Polym. J*., 41, 201–210.

Karayannidis, G.P., Achilias, D.S., 2007, "Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate)", *Macromol. Mater. Eng*., 292, 128-146.

Kent, J.A., 1992, *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, Van Nostrand Reinhold Company, Ninth Edition, New York, ISBN 978-94-011-7691-0.

Kıralp, S., Özkoç, G., Erdoğan, S., Çamurlu, P., Baydemir, T., Doğan, M., *Plastikler*, ODTU Yayıncılık, Ankara, ISBN 978-9944-344-10-4.

Kurt, İ., 2012, *Nanopartikül Katkılı Su ie Seyreltilebilen Alkid Reçinelerinin Üretimi ve Film Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lambourne, R., Strivens, T.A., 1999, *Paint and Surface Coatings*, Second Edition, Woodhead Publishing Ltd., England, UK, ISBN: 1-884207-73-1.

Laurance, W.M.K., 2015, *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, Third Edition, A volume in Plastic Design Library, 1-41, 141-211.

Ling, J.S., Issam, A.M., Ghazali, A., Khairuddean, M., 2014, Novel Poly(Alkyd-Urethane)s from Vegetable Oils: Synthesis and Properties, *Ind. Crops Products*, 52, 74-84.

Marlina, Saiful, Rahmi, Saleha, S., Nurman, S., 2017, Synthesis and Characterization New PolyurethaneMembrane From Hydroxylated Rubber Seed Oil, *Oriental Journal of Chemistry*, 33, 1, 199-206 [www.orientjchem.org].

Mansour, S.H., Ikladious, N.E., 2002, Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol, *Polymer Testing*, 21, 497–505.

McKeen, L.W., 2006, *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide*, Elsevier Inc., USA, ISBN: 978-0-323-37126-1.

Mecit, O., 2001, *Atık Poli(Etilen Tereftalat)'tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Mecit, O., Akar, A., 2001, Synthesis of Urethane Oil Varnishes from Waste Poly(Ethylene Terephthalate), *Macromol. Mater. Eng*., 286 (9), 513-515.

Meltzer, Y.L., 1981, *Water Soluble Polymers: Developments since 1978*, Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, USA.

Mizutani T., Arai, K., Miyamoto, M., Kimura, Y., 2006, Application of Silica-Containing Nano-Composite Emulsion to Wall Paint: A New Environmentally Safe Paint of High Performance, *Prog. Org.Coat*.,55, 276-283.

Ong, H.R., Khan ,Md. M. R., Ramli, R., Rahman, Md. W., Yunus, R.M., 2015, Tailoring base catalyzed synthesis of palm oil based alkyd resin through CuO nanoparticles, *RSC Adv*., 5, 95894–95902.

Öner, M., 2014, Pigment Dispersiyonunda Blok Kopolimerlerin Kullanımı, *Turkcoat Magazine (Boyatürk)*, Haziran-Temmuz 2014, Sayı 52.
http://www.boyaturk.com/Haber/Pigment-Dispersiyonunda-Blok-Kopolimerlerin-Kullan.html

Öztürk M., 2001, *Plastikler ve Geri Kazanılması*, YTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

Öztürk Y., Güçlü G. 2004, "Unsaturated Polyester Resins obtained from Glycolysis Products of Waste PET", *Polym. Plast. Technol. Eng*., 43, 1539-1552.

Paksoy, A.S., 1999, *Boya El Kitabı*, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul, ISBN: 975-395-314-3.

Pardal, F., Tersac, G., 2006, Comparative Reactivity of Glycols in PET Glycolysis, *Polym. Degrad. Stabil.*, 91, 2567-2578.

Paszun, D., Spychaj, T. 1997, Chemical Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate*), Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1373-1383.

Patton, T.C., 1962, *Alkyd Resin Technology*, John Wiley and Sons, New York.

Payne, H.F., 1954, *Organic Coating Technology*, Vol 1, John Wiley & Sons Inc., New York.

Pehlivan, E., Ünal, S., Tunçsiper, B., 2004."*Plasitk Ambalaj Malzemelerinin Hayatımızdaki Yeri ve Bunların Geri Kazanılması ve Azaltımında Çağdaş Yöntemler*", Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Sempozyumu, Mersin, 114-128.

Philips, G., ve Casshie, T.R., 1969, Water-dispersible epoxy-modified alkyd resin and process therefor, *United States Patent*, US3427266A.

Ploeger, R., Scalarone, D., Chiantore, O., 2008, The Characterization of Commercial Artists Alkyd Paints, *J.Cultural Heritage*, 9, 412-419.

Ritchie, H., Roser, M., 2019, "*Plastic Pollution*", Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: 'https://ourworldindata.org/plastic-pollution' [Online Resource].

Saçak, M., 1998, *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.

Saçak, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 2.Baskı, Ankara.

Saçak, M., 2010, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, 2.Baskı, Ankara.

Sahil, K., Prashant, B., Akanksha, M., Premjeet, S., Devashish, R., 2012, Interpretation of Infra Red Spectra, *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences*, 1 (1), 174-200, Jan – Mar 2012, [www.ijpcsonline.com].

Sadtler, W.W., 2004, *The Sadtler Handbook of Infrared Spectra*, Published by Bio-Rad Laboratories, Inc., Informatics Division, 1978-2004, USA.

Saravari, O., Vessabutr, B., Pimpan, V., 2004, Synthesis of Urethane Oils from Waste Poly(Ethylene Terephthalate) Bottles, J. *Appl. Polym. Sci*., 92 (5), 3040 –3045.

Saravari, O., Phapant, P., Pimpan, V., 2005, Synthesis Of Water- Reducible Acrylic–Alkyd Resins Based On Modified Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci*., 96, 1170–1175.

Saravari, O, Pathomwattanasak, K., Pimpan, V., 2007, Synthesis of Urethane Oils from Palm Oil and Waste PET Bottles, *J. Appl. Polym. Sci*., 105 84), 1802–1807.

Saravari, O., Potiyaraj, P., Phunphoem, S., 2011, Preparation of Urethane Oils from Microwave-Assisted Glycolyzed Products of Waste PET Bottles, *Energy Procedia*, 9, 491–497.

Saravari, O., Praditvatanakit, S., 2013, Preparation and Properties of Urethane Alkyd Based on a Castor Oil/Jatropha Oil Mixture, *Prog. Org. Coat*., 76 (4), 698-704.

Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N, Akovalı, G., 2002, *Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, PAGEV Yayınları, İstanbul, ISBN 975-6816-02-8.

Sevencan, F., Vaizoğlu, S., 2007, PET ve Geri Dönüşümü, Derleme/Review Article, *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6 (4) : 307-312.

Sinha, V., Patel, M.R., Patel, J.V., 2010, PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review, *J. Polym. Environ*., 18, 8-25.

Sonnati, M.O., Leclair, A., Romand, A., Choule, O., Coggio W.D., Florent, N., October 2014, Development of Low-Color Alkyd Resins with High Content of Biobased Succinic Acid, *Paint & Coatings Industry*, 22-30, [www.pcimag.com].

Tahmaz, M., 2013, *Organo Kil İçeren Uzun Yağlı Alkid Reçinelerinin Hazırlanması ve Film Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Talbert, R., 2008, *Paint Tenchnology Handbook*, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, ISBN: 978-1-57444-703-3.

Tayyar, A.E., Üstün, S., 2010, Geri Kazanılmış PET'in Kullanımı, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi***,** Cilt 16, Sayı 1, 53-62.

Thomas, S., Rane, A.V., Kanny, K., Abitha VK, Thomas, M.G. (Editors), 2018, *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, Elsevier, William Andrew, Applied Science Publishers, India, ISBN: 978-0-12-811361-5.

Toraman, Ö.Y., 2016, *Boyada Kullanılan Mineral Dolgu Maddeleri*, Turkchem Kimya Sanayi Haber Portalı, 25 Temmuz 2016.
http://www.turkchem.net/boyada-kullanilan-mineral-dolgu-maddeleri.html

Torlakoğlu, A., 2008, *Atık PET'ten Üretilen Kısa Yağlı Alkid Reçinelerinin Amino Reçineleri İle Modifikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Torlakoğlu, A., Güçlü G. 2009, Alkyd-Amino Resins Based on Waste PET for Coating Applications, *Waste Manag*., 29, 350-354.

Tuna, Ö., 2011, *Atık PET'in Hidroliz Ürünlerinin Alkid Reçinelerinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tuna Ö., Bal A., Güçlü G., 2013, Investigation of The Effect of Hydrolysis Products of Post-Consumer PET Bottles on the Properties of Alkyd Resins, *Polym. Eng. Sci*., 53, 176-182.

Tunçgenç, M., 2015, *Boya Sanayisinin Dayandığı Bilimsel ve Teknolojik Temeller*, Türk Boya Sanayisi Raporu, İzmir.
http://www.kmo.org.tr/resimler/ekler/2e64676b5be4266_ek.pdf

Türkiye'de ve Dünya'da Boya Sanayi, 2018, Preview 2018-PaintİstanbulTurkcoat, 20 - 21 Mart 2018 InterContinental Hotel Istanbul.
http://www.turkcoat-paintistanbul.com/uploads/files/Paintistanbul_Turkcoat_2018_Preview.pdf

Tsaoi C.-W., DeVoe, D.L., 2009, Bonding of Thermoplastic Polymer Microfluidics, *Microfluid Nanofluid*., 6, 1–16.

Ünlü, K., 2017, *Kullanılmış PET Su Şişelerinin Glikoliz Ara Ürünlerinden Alkid Esaslı Sentetik Boya Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Velayutham,T.S., Majid, W.H.A., Ahmad, A.B., Kang, G.Y., Gan, S.N., 2009, Synthesis and Characterization of Polyurethane Coatings Derived from Polyols Synthesized with Glycerol, phthalic anhydride and oleic acid, *Prog. Org. Coat*., 66 (4), 367-371.

Wicks, Z.W. Jr, Jones, F.N., Pappas, S.P., (1992), *Organic Coating Science and Technology*, Volume 1, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, USA, ISBN: 0-471-61406-8

Wicks, D.A.,Wicks, Z.W. Jr., 2005, Autoxidizable Urethane Resins, *Prog. Org. Coat*., 54 (3), 141–14.

Yue, Q.F., Wang, C.X., Zhang, L.N., Ni, Y., Jin, Y.X., 2011, Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Using Basic Ionic Liquids as Catalysts, *Polym. Degrad. Stabil*., 96, 399-403.

Yürekli, Ş., 1995, *Reçine ve Boya Teknolojisi*, 1.Cilt, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul, ISBN: 975-95077-0-6.

Zhou, X., Wang, C., Fang, C., Yu, R., Li, Y., Lei, W., 2019, Structure and Thermal Properties of Various Alcoholysis Products from Waste Poly(Ethylene Terephthalate), *Waste Manag.*, 85, 164–174.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ferda Civan Çavuşoğlu
Doğum Yeri	Erciş
Doğum Tarihi	05.06.1990
Uyruğu	☒ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	-
E-Posta Adresi	ferda.cvn@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	25.06.2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	Yıldız Teknik Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimya Mühendisliği Programı

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı

Makale ve Bildiriler

Yayınlanan Makaleler

Civan, F., Özaltun, D. H., Kipçak, E., Akgün, M., "The Treatment of Landfill Leachate over Ni/Al_2O_3 by Supercritical Water Oxidation", Journal of Supercritical Fluids, 100, 7-14, 2015.

Civan F., Özaltun D., Acar I., Güçlü G., "Üretan Modifiye Alkid Reçineleri", Turkcoat Magazine, Ağustos-Eylül 2016 dönemi, Sayı 65, ss.18-26, 2016.

Ulusal veya Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

Civan Çavuşoğlu F., Acar I., "Characterization of Intermediates Obtained from Depolymerization of Waste PET with DPG and Water", 3. International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC2018), Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, September 17-19 2018.

Civan Çavuşoğlu F., Bayazit Ş.S., Salam M.A., "Crystal Violet Adsorption on Nanoclays Modified by Two Different Materials", 3. International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC2018), Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, September 17-19 2018.

Kıpçak, E., **Çavuşoğlu, F.**, Özaltun, D., Akgün, M., "The Treatment of Landfill Leachate by Supercritical Water Oxidation with The Use of Ni/Al_2O_3 Catalyst", International Conference on Energy and Thermal Engineering, Yıldız Technical University, İstanbul, April 25-28 2017.

Kıpçak, E., Özaltun, D., **Çavuşoğlu, F.**, Akgün, M., "Hydrogen and Fuel Gas Production from Isobutanol over Pt/Al_2O_3 Catalyst by Supercritical Water Gasification", International Conference on Energy and Thermal Engineering, Yıldız Technical University, İstanbul, April 25-28 2017.

Kıpçak, E., Özaltun, D., **Çavuşoğlu, F.**, Akgün, M., "Catalytic Gasification of Methanol at Supercritical Water Conditions", International Conference on Energy and Thermal Engineering, Yıldız Technical University, İstanbul, April 25-28 2017.

Civan F., Özaltun D., Acar I., Güçlü G., "Atık PET Esaslı Alkid Reçinelerinin Sentezinde Kullanılan Farklı Üretim Yöntemlerinin Film Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi.", 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İYTE, İzmir, 23-26 Ağustos 2016.

Civan, F., Şentürk, S., Özaltun, D., Kıpçak, E., Akgün, M.,"Deterjan Fabrikası Atık Suyunun Süperkritik Su Oksidasyonu Yöntemi ile Arıtımı", 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İYTE, İzmir, 23-26 Ağustos 2016.

Özaltun, D., **Civan, F.**, Kıpçak, E., Akgün, M., "Süperkritik Su Ortamında Etanolden Hidrojen Üretiminde Pt/Al_2O_3 Katalizörünün Etkisi", 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İYTE, İzmir, 23-26 Ağustos 2016.

Civan, F. ve Akgün, M., "Çöp Sızıntı Suyunun Ni/Al_2O_3 Katalizörü Kullanılarak Süperkritik Su Oksidasyonuyla Arıtımı", 11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir, 2-5 Eylül 2014.