

PVC esaslı CTP kesme atığı dolgulu malzemelerin termal özelliklerinin incelenmesi

Arzu Özüyağlı¹, Cem Mehmetlioğlu², Akın Akıncı^{3*}

03.07.2015 Geliş/Received, 09.10.2015 Kabul/Accepted

ÖZ

Bu çalışmada, PVC üretiminde kullanılan CaCO₃ dolgu malzemesi yerine, sanayi atığı kullanılması sonucu termal özelliklerdeki değişim araştırılmıştır. Kullanılan sanayi atığı CTP boru üretiminden sulu kesim sırasında çıkmakta ve SiO₂, cam elyaf ve polyester reçine içermektedir. Sulu çamur halinde filtre presten çıkan atık fabrikadan alındıktan sonra kurutma ve eleme işlemleri uygulanarak toz formuna getirilmiştir. Numuneler PVC, CTP atık tozu ve prosese yardımcı maddeler mikserde karıştırılarak ekstrüzyon yöntemi ile profil şeklinde üretilmiştir. Atık toz PVC'ye oranla ağırlıkça %5-%70 oranlarında dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Kalsit (CaCO₃) katkılı ve katkısız PVC numuneleri de benzer proses parametreleri kullanılarak üretilmiştir. Üretilen numuneler, seramik krozeler kullanılarak DTA-TG analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PVC, atık, kalsit, termal özellik

Investigation of thermal properties of GRP cutting waste filled PVC based materials

ABSTRACT

CaCO₃ as a filler has been used in the PVC. In this study, industrial waste was used instead of CaCO₃ and were investigated changes in the thermal properties. Used in cutting waste was emerged during the produced in GRP pipe production from wet cutting. PVC, GRP waste powder and process aids were mixed then produced in extrusion system for polymer matrix composite production. Thirteen different weight (%5-%70) percentages of cutting waste as a filler were reinforced to PVC. CaCO₃ reinforced and pure PVC were produced in extrusion system to make comparison. All PVC samples were evaluated through DTA-TG analysis.

Keywords: PVC, waste, calcite, thermal property

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 ASAŞ Alüminyum Sanayi ve Ticaret A.Ş. İstiklal Mah. Kışla Alanı Mevkii, Küçücek, Akyazı - arzu.ozuyagli@asasalu.com.tr

2 Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya - cemmalioglu@gmail.com

3 Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya - akinci@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polivinil klorür (PVC) toz şekli ile kullanılan, beyaz veya açık sarı renkli bir polimer hammaddesidir. PVC dünyada üretilen termoplastiklerin %30'unu oluşturmaktadır. PVC ürünlerin üretim prosesi yöntemleri genel olarak ekstrüzyon, kalenderleme ve enjeksiyon yönteminden oluşmaktadır. Kristalin malzeme içeriği, %2-10 arasında değişmesine rağmen PVC amorf malzeme olarak bilinmektedir [1]. Son 30 yılda hızla büyüyen PVC marketi levha, boru yağmur suyu ürünleri ve diğer profillerden oluşmaktadır. PVC rijit ürün halini alabilmek için ısıya ihtiyaç duymaktadır. Fakat PVC, ısıyla birlikte bozunmaya uğramaktadır. Bu nedenle rijit PVC üretilirken ısı stabilizatörleri yardımcı malzeme olarak katılmaktadır. Rijit PVC uygulamalarında kalsiyum-çinko (Ca-Zn) stabilizatörleri yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

PVC 100°C' nin üzerindeki sıcaklığa ısıtıldığında bozulmaktadır. Bozulma ile PVC yapısından, HCl gazı açığa çıkmaktadır. Sıcaklık yükselmesi ile yapıda bozulma çok hızlı gerçekleşmektedir. Eğer ortamda oksijen varsa, bozulma reaksiyon hızını arttırtı gözlenmiştir [3]. Bozulma reaksiyonunda, PVC malzemede renk değişimi meydana gelmektedir. Renk değişimi önce sarı, daha sonra kahverengi sonunda ise siyah olarak gözlenmiştir [4].

Seung Lee'ye göre PVC malzemelerde 250-400°C arasında PVC prolize uğramakta ve küçük hidrokarbonlarla birlikte hidrojen klorür (HCl) açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyon endotermik bir reaksiyondur. Ani olarak ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Ayrıca 600°C' nin altında ekzotermik reaksiyon meydana gelmektedir bu reaksiyon yanma reaksiyonudur [5].

Loay'a göre saf PVC'ye proliz yapılmıştır ve 200-350°C arasında HCl gazı açığa çıkmıştır. Ayrıca metan (CH₄), benzen (C₆H₆), karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), su buharı (H₂O), etan (C₂H₆), eten (C₂H₄), stiren (C₈H₈), toluen (C₇H₈) ve propen (C₃H₆) önemli miktarlarda açığa çıkmıştır. Benzen CO ile birlikte düşük bir sıcaklıkta (200°C) ortaya çıkmaya başlamaktadır. Dehidroklorinasyon aşamasında benzen şeklinde hidrokarbonların bir bölümü HCl ile birlikte salınmaktadır [6].

Malzemenin sıcaklık artışı ile yapısında meydana gelen değişimleri gözlemlenmek için diferansiyel termal analiz ve termo gravimetri analizleri kullanılmaktadır. Malzeme yapısındaki su kaybı gibi ağırlık değişimleri termo gravimetri (TG) analizi kullanılır. Ekzotermik ya da endotermik gibi reaksiyonların sonucunda ki sıcaklık değişimlerinin tespiti ise diferansiyel termal analiz

(DTA) cihazı ile yapılmaktadır. Malzemenin termal davranışını anlamak için bu yöntemler sonucu belirlenen ağırlık kaybı ve reaksiyon sıcaklıkları analiz etmek gereklidir [7].

Bu çalışmada sürekli elyaf sarma prosesi ile polyester, cam elyaf ve kum (SiO₂) kullanarak CTP boru üretimi sırasında çıkan kesme atıklarının, PVC kompozit üretiminde CaCO₃ dolgusu yerine dolgu malzemesi olarak kullanımı ile üretilen malzemelerin termal özellikleri araştırılmaktadır. Kesme atıkları farklı oranlarda PVC ile ekstrüzyon cihazında üretilmiş ve bu ürünlere DTA-TG analizleri yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

2.1. PVC Kompozitin Üretimi (Production of PVC Composites)

CTP kesme atığı kek halinde Subor Boru San ve Tic. A.Ş.'den alınmıştır. Kek halindeki bu atık 90°C' de kurutulmuştur. Kurutulan atık, 500µm boyutundaki titreşimli elekte, 10 dakika elenerek tane boyut sınıflandırılması yapılmıştır. Numune üretiminde, matris malzemesi olarak tane boyutu 40 mikron altı olan PVC kullanılmıştır. Partikül formundaki PVC, SİNTAŞ Plastik ve Metal San. Tic. A.Ş. 'den temin edilmiştir. Akdeniz Kimya San. Tic. A.Ş. 'den temin edilen akropan (Ca/Zn) stabilizatör olarak kullanılmıştır. PVC ürünlerde, yapının renginin beyaz olmasına yardımcı olarak kullanılan Titanyum dioksit (TiO₂) hammaddesi ise Sayman Kimyevi Maddeler San. ve Tic. A.S. 'den temin edilmiştir.

Karşılaştırma yapılabilmesi açısından katkı ilavesi yapılmadan saf PVC numune de üretilmiştir. Saf PVC üretimi için 100 g PVC'ye, %3,5 akropan, %1 titanyum dioksit eklenerek karışım hazırlanmıştır. Kompozit üretimi için, saf PVC karışımının içerisine farklı oranlarda (%5-%5-%10-%15-%20-%25-%30-%35-%40-%45-%50-%60-%70) CTP kesme atığı ilave edilerek kompozisyonlar hazırlanmıştır. Geleneksel kalsitli numune üretimi için, saf PVC karışımına, %30 kalsit katkısı ilave edilmiştir. Hazırlanan tüm karışımlar, 120° C'ye kadar PVC mikseri kullanılarak 30 dk. Karıştırılmış, soğutulmuş ve 24 saat dinlendirilmiştir. Mikserlenen karışımlar laboratuvar tipi çift vidalı ekstrüzyon hattına beslenmiştir. Proses parametreleri, deneme yanılma yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir.

2.2. DTA-TG Analizi (DTA-TG Analysis)

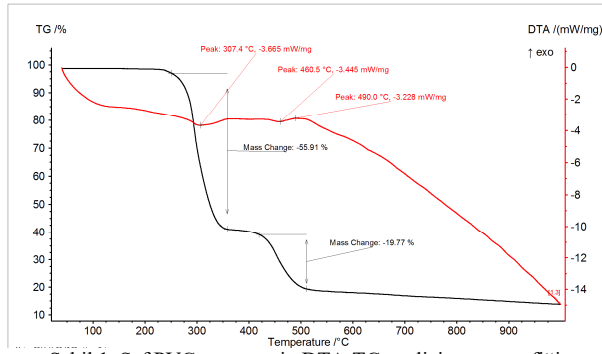
Numunelerden seramik alümina (Al₂O₃) krozelere sığacak şekilde parçalar alınmış ve krozeye konulmuştur.

Tüm numunelere DTA-TG analizi NETZSCH marka STA 449F1 model cihazında, 0° ile 1000° C sıcaklıklar arasında azot (N) ortamında yapılmıştır. Isıtma hızı, 10 C°/dk, referans malzemesi ise Al₂O₃ seçilmiştir [8].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

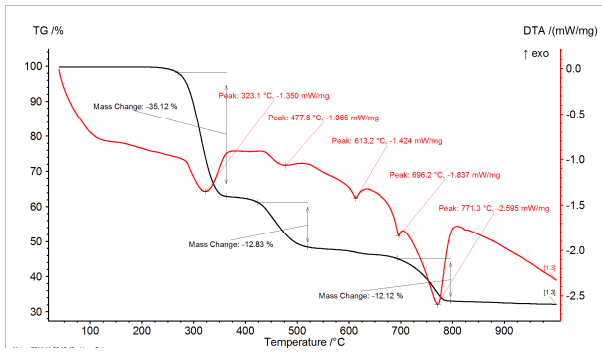
3.1. DTA-TG Analizi (DTA-TG Analysis)

Saf PVC numunenin DTA-TG analizi Şekil 1’de verilmektedir. Farklı oranlarda kesme atığı içeren PVC matrisli kompozitlerin DTA-TG analiz sonuçları benzer çıkmıştır. %5, %35 ve %70 katkılı numunelerin DTA-TG analizleri Şekil 2-4 arasında verilmektedir. Kalsit katkılı numunenin DTA-TG analizi ise Şekil 5’te verilmektedir.



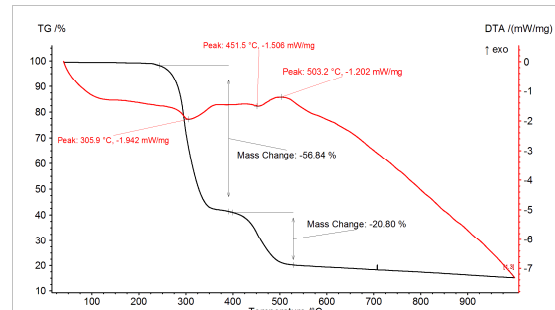
Şekil 1. Saf PVC numunenin DTA-TG analizi sonuç grafiği

Şekil 1’deki grafikte görüldüğü gibi 300°C ve 350°C civarında endotermik reaksiyon ve ani ağırlık kaybı meydana gelmiştir. %50,91 ağırlık kaybı oluşmuştur. Araştırmalara göre bu reaksiyon ve ağırlık kaybı PVC prolizi ile açıklanabilmektedir. PVC bozunması sonucu HCl, CH₄, CO, CO₂, H₂O ve C₃H₆ gibi gazların önemli miktarlarda açığa çıktığı söylenebilmektedir. 490°C ve 550°C civarında oluşan ekzotermik reaksiyonu ise yanma reaksiyonu olduğu düşünülmektedir [3-8]. %19,77 ağırlık kaybı oluşmuştur.

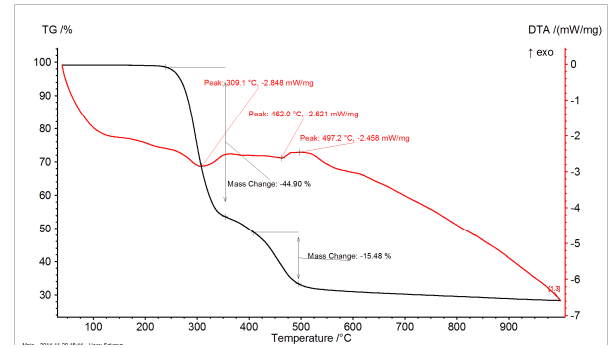


Şekil 2. Kalsit katkılı PVC numunenin DTA-TG analizi sonuç grafiği

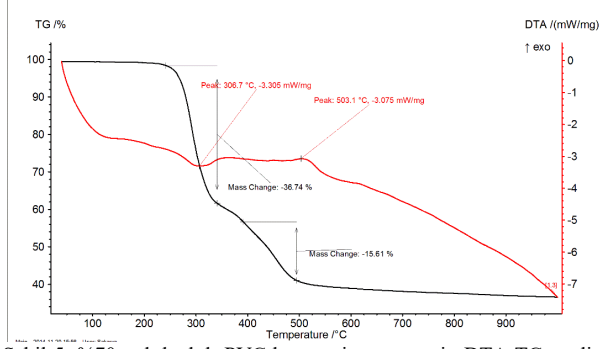
Şekil 2’de görüldüğü gibi 260°C ve 370°C civarında endotermik reaksiyon ve ani ağırlık kaybı meydana gelmiştir. %35,12 ağırlık kaybı oluşmuştur. Ağırlık kaybının saf PVC’ye oranla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin kalsit katkısı olduğu düşünülmektedir. Araştırmalara göre bu reaksiyon ve ağırlık kaybı PVC prolizi ile açıklanabilmektedir. 470°C ve 510°C civarında oluşan ekzotermik reaksiyonu ise yanma reaksiyonu olduğu düşünülmektedir [3-8]. %12,83 ağırlık kaybı oluşmuştur ve kalsit katkısının yanma sonucu oluşan ağırlık kaybını azalttığı görülmektedir. Kalsit katkısı olduğu için 610-690°C civarında oluşan endotermik reaksiyonun bağlı nemin bünyeden uzaklaştığı düşünülmektedir. 800°C civarında oluşan endotermik reaksiyonun ise kalsinasyon reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. %12,12 kadar ağırlık kaybı oluşmuştur. Ağırlık kaybının ise CO₂ çıkışından olduğu düşünülmektedir [9].



Şekil 3. %5 atık katkılı PVC kompozit numunenin DTA-TG analizi sonuç grafiği



Şekil 4. %35 atık katkılı PVC kompozit numunenin DTA-TG analizi sonuç grafiği



Şekil 5. %70 atık katkılı PVC kompozit numunenin DTA-TG analizi sonuç grafiği

Şekil 3-5 arasında görüldüğü gibi 290 °C ile 380 °C arasında endotermik reaksiyon ve ani ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Şekil 3'teki ağırlık kaybı %56,84 olarak bulunmuştur. Şekil 4'teki ağırlık kaybı %44,90 olarak bulunmuştur. Şekil 5'teki ağırlık kaybı ise %36,74 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre atık katkısı arttıkça 290 °C ve 380 °C civarında oluşan ağırlık kaybı ekzotermik reaksiyonu ise yanma reaksiyonu olduğu düşünülmektedir [3-8]. %5 atık katkılı numunedeki bu sıcaklıklar arasındaki ağırlık kaybı %20,8 olup saf PVC ile benzer ağırlık kaybına uğramıştır. %35 atık katkılı numune %15,48 ve %70 atık katkılı numune ise %15,61 ağırlık kaybına uğramıştır. Atık katkısının yanma sonucu oluşan ağırlık kaybını %5 oranında azalttığı görülmektedir.

4. GENEL SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Atık katkılı, kalsit atkılı ve katkısız PVC numunede benzer DTA-TG sonuçları elde edilmiştir.

260°C ve 380°C sıcaklıklarında endotermik reaksiyon ve ani ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Araştırmalara göre bu reaksiyon ve ağırlık kaybı PVC prolizi ile açıklanabilmektedir.

Atık katkısı arttıkça 290°C ve 380°C sıcaklıklarında oluşan ağırlık kaybı azalmaktadır.

500°C ve 590°C sıcaklıklarında oluşan ekzotermik reaksiyonun yanma reaksiyonu olduğu düşünülmektedir.

%20 atık katkısından sonra numunelerde yanma sonucu oluşan ağırlık kaybının %5 oranında azaldığı görülmektedir.

Kalsit katkılı numunede 800°C sıcaklığından kalsinasyon görülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yazarlar, çalışmaya desteklerinden dolayı Sanayi Tezleri Programı (SAN-TEZ) 0116.STZ.2013-1 numaralı proje kapsamında Türkiye Cumhuriyeti Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-006) ve SUBOR Boru Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ne teşekkür ederler.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] W. V. Titow, "PVC technology", New York, Springer Science & Business Media, pp. 10-18, 1984.
- [2] R. H. Burgess, "Manufacture and processing of PVC", Massachusetts, CRC Press, pp. 1-174, 1981.
- [3] A. E. Avcı, "Analysis Of Uv Induced Dehydrochlorinated Pvc", Doctoral Dissertation, Department of Chemistry and the Institute of Engineering and Science, Bilkent University, Ankara, Turkey, 2003.
- [4] L. Nass, "Encyclopedia of PVC, Second Edition: Compounding Processes", Product Design and Specifications, New York: CRC Press, 1992.
- [5] L. Gye-Seung, "Recycling EAF dust by heat treatment with PVC", Minerals engineering, , cilt 20, no. 8, pp. 739-746, 2007.
- [6] L. Saeed, "Pyrolysis and combustion of PVC, PVC-wood and PVC-coal mixtures in a two-stage fluidized bed process", Fuel Processing Technology, cilt 85, no 14, pp. 1565-1583, 2004.
- [7] J. Cazes, "Analytical instrumentation handbook", Boca Raton, CRC Press, pp. 491-503, 2004.
- [8] P. V. McKinney "DTA evidence for physical orientation (crystallinity) in PVC", Journal of Applied Polymer Science, cilt 11, no 7, pp. 1189-1197, 1967.
- [9] M. A. Centeno, "Thermal analysis of monument patina containing hydrated calcium oxalates", Thermochimica Acta, cilt 512, no. 1, pp. 5-12 , 2011.