



Atık Balyalama İplerinden Poliüretan Üretimi

İbrahim BİLİCİ^{1,*}

¹İbrahim BİLİCİ: Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030, ÇORUM

Özet

Günümüzde üretim yöntemleri kadar üretilen maddelerin atıklarından oluşan kirliliklerin giderilme yöntemleri de önemli konuların başında gelmektedir. Bu atıkların bertaraf edilmesinin yanı sıra mevcut kaynakların da ekonomik ve ekolojik olarak daha verimli kullanılmasını gerektirmektedir. Dünyada tüketilen en önemli plastik maddelerden biri olan polyester esaslı polimerler için birçok geri kazanım yöntemi bulunmaktadır. Bunlar temel olarak fiziksel ve kimyasal geri kazanım yöntemleridir. Kimyasal geri kazanım yöntemleri de glikoliz, aminoliz, metanoliz, hidroliz gibi yöntemlerden oluşmaktadır.

Makale Bilgisi

Başvuru: 10/04/201X
Düzeltilme: 22/09/201X
Kabul: 30/09/201X

Anahtar Kelimeler

Gerici dönüşüm
Balyalama ipi
Glikoliz
Poliüretan

Keywords

Recycling
Bale Fiber
Glycolysis
Polyurethane

Polyurethane Production from Waste Bale Fibers

Abstract

Nowadays, the methods of eliminating the pollution from wastes of the materials produced as much as the production methods are important. This requires efficiently use of sources economically and ecologically. Polyester based polymers, which is one of the most important consumed plastic materials in the world, have lots of number of recycling methods. Basically it is called chemical and physical recycling. Chemical recycle methods include glycolysis, aminolysis, methanolysis, hydrolysis and etc..

In this study aromatic polyester polyols produced from bale fiber wastes via glycolysis method. Zinc Acetate used as a catalysts and diethylene glycol used for the glycolysis reaction and moiety of glycol investigated as an experimental parameter. Polyurethane material produced via obtained polyol and TDI (Toluene di Isocyanate) reaction. Obtained polyurethane material investigated via FTIR and TGA and compared with the commercial polyurethane. As a result, it has been decided that glycolysis is usable and applicable method for the waste bale fibers.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polyester bazlı tüketim malzemelerinin 2012 yılına oranla % 5,2 artarak 2017 sonunda yaklaşık 19,1 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Bunların % 84'ünü alkolsüz ve gazlı içecek kutuları oluşturduğu belirtilmektedir [1]. Kalanı ise polyester bazlı atık malzemelerdir. Polyester malzemelerin kimyasal geri dönüşümü karbon ayak izi için olduğu kadar ekonomik olarak da oldukça önemli bir işlemdir [2]. Yapılan araştırmalarda polyester malzemelerden elde edilen ürünlerin ham petrolden elde edilen ürüne göre enerji miktarını %84 ve sera gazlarını da % 71 azalttığını göstermiştir [3]. Gerici dönüşümün yadsınamaz bir gerçek olduğu bu durumda polyester malzemeler için birçok geri dönüşüm yöntemleri mevcuttur. Bunları fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayırmak mümkündür [4-6]. Mekanik yöntem; flakeler haline getirilen polyester bazlı malzemelerin yıkanıp ayıklandıktan sonra dolgu malzemeleri olarak kullanılması işlemidir [7-9].

Kimyasal geri kazanım yöntemleri ise nispeten pahalı bir metot olmasına karşın elde edilen ürünler oldukça geniş kullanım alanları barındırmaktadır. Glikol ile yapılan geri dönüşüm glikoliz, su ile yapılan hidroliz, amonyak ile yapılan aminoliz gibi isimler almaktadır [10-12].

Glikoliz reaksiyonu kimyasal geri dönüşüm yöntemlerinin en çok kullanılanlarının başında yer almaktadır ve üretilen polyesterlerde kullanılan glikol grubuna göre de çeşitlilik göstermektedir [13-15]. Glikoliz işlemi sırasında di etilen glikol, propilen glikol, neopentil glikol gibi farklı glikoller kullanılabilir [13, 16].

Bunların arasında en yaygın kullanılan glikol türü dietilen glikoldür [17]. Reaksiyonlar mikro dalga [17, 18] ya da konvansiyonel reaktörlerde [17] gerçekleştirilebilir. Katalizör olarak çeşitli metal tuzları [12, 19] kullanılabilir. Katalizörsüz ortamda ise reaksiyon süresinin uzun olduğu belirtilmektedir [13, 14, 20, 21].

Yapılan çalışmada atık olarak görülen ve yurtdışına hammadde olarak satılan bu balyalama iplerinin ekonomik ve ekolojik olarak daha verimli değerlendirilmesi için ön araştırma yapılmıştır. Çalışmada kimyasal geri dönüşüm yöntemlerinden glikoliz yöntemi seçilmiş ve glikol tipi olarak da dietilen glikol kullanılmıştır. Atık balyalama iplerinden glikoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen poliollerden FTIR yapısı ile OH ve asit sayıları analiz edilerek uygun görülen ürün için TDI tepkimesi ile poliüretan elde edilmiştir. Üretilen poliüretan FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir.

2.MATERYAL VE METOT (MATERIAL and METHOD)

Kullanılan kimyasal ve cihazlar

Yapılan çalışmada Ay-San Plastik A.Ş. den temin edilen atık balyalama ipleri kullanılmıştır. Dietilen glikol (DEG) Aklar Kimya dan temin edilmiştir ve ticari saflıktadır. Ticari poliöl ve TDI (tolüen diizosiyanat) İşbir Sünger Sanayi A.Ş.'den KOH, piridin, ftalik anhidrit ve çinko asetat (% 99) ise Aldrich Chemical Co.'dan temin edilmiştir.

Deneyel Çalışma

Üç farklı oranda DEG kullanılmış olup isimlendirme tablo 1 de verilmiştir.

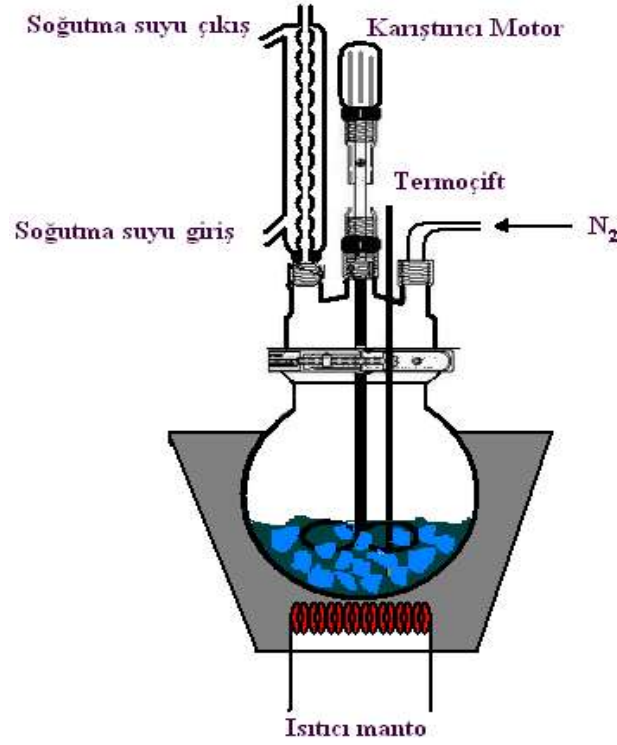
Tablo 1: Kullanılan glikol oranları ve adlandırma

Dietilen Glikol Miktarı (g)	Atık Balya ip (g)	% Oran (w:w)	Adlandırma
320	320	1:1	DEG10
385	462	1:2	DEG20
345	865	1:2,5	DEG25
325	978	1:3,0	DEG30

Poliöl üretimi için azot atmosferinde geri soğutuculu, beş boyunlu, 2000 mL'lik bir reaktör kullanılmış ve glikoliz reaksiyonu 220 °C de gerçekleştirilmiştir Şekil 1.

Elde edilen glikollerdeki asit ve hidroksil sayıları ASTM D4662-03 standartlarına göre belirlenmiştir. DEG ürünlerinden asit sayısı ve hidroksil sayısı bakımından poliüretan sentezi için en uygun olan ürün seçilerek Rcy-PU olarak adlandırılan poliüretan elde edilmiştir

Elde edilen glikoliz ürünleri ve poliüretanlar Thermo Scientific / Nicolet IS10 FTIR ve 10°C/dak hızla Mettler – Toledo / DSC 1 / 700 DSC ile analiz edilmiştir.



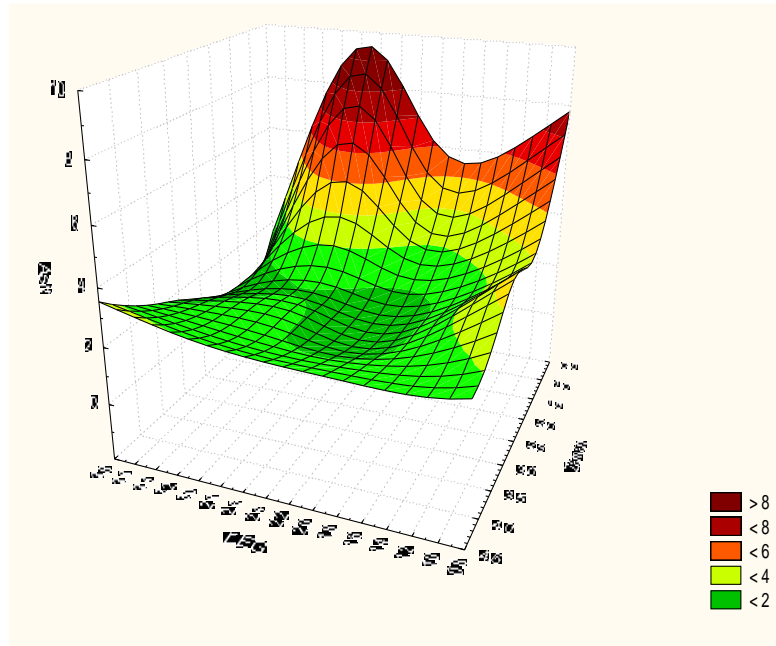
Şekil 1. Glikoliz deney düzeneği

3. SONUÇLAR (RESULTS)

Elde edilen poliollerin asit sayıları Şekil 3 ve Tablo 2 de verilmiştir. Asit sayısı ticari poliüretan kullanımında ticari polioller için yaklaşık 2 mg KOH/g numune olarak ve hidroksil sayısı da 300 mg KOH/g numune olarak belirtilmektedir. Tablo 2 ve Şekil 3'de görüldüğü üzere bu değere en yakın parametre değerlerini DEG 10 karşılamaktadır.

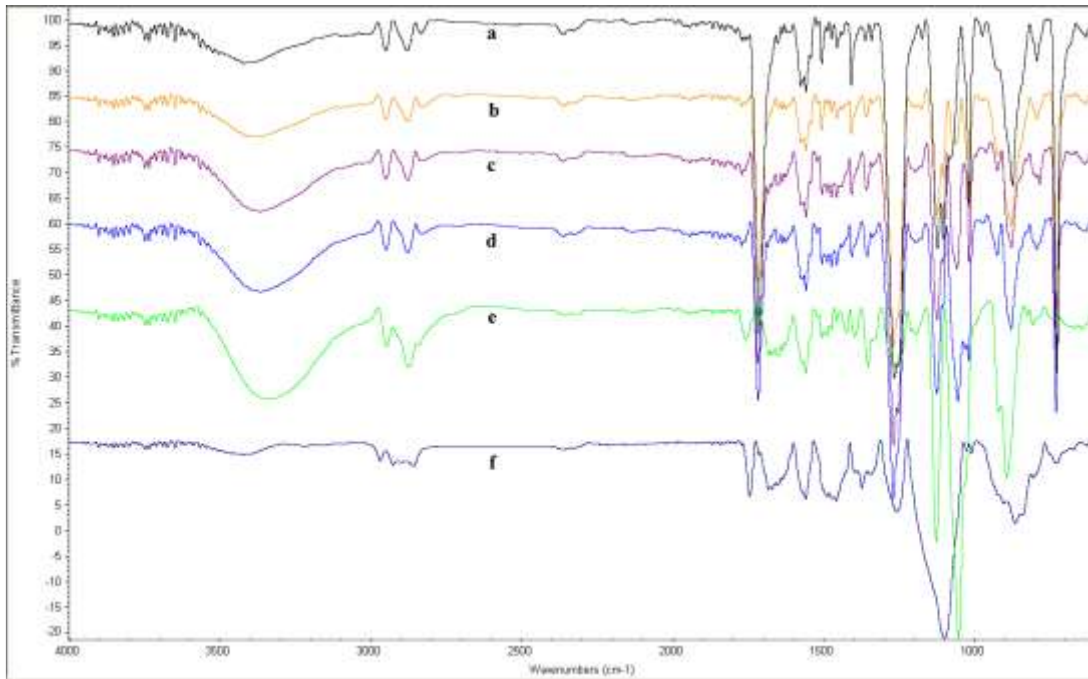
Tablo 2. Glikoliz ürünlerinin reaksiyon süresine bağlı asit sayıları ve hidroksil sayıları

Numune Adı	Reaksiyon Süresi (saat)	Asit Sayısı (mg KOH/g numune)	Hidroksil Sayısı (mg KOH/g numune)
DEG10	1	5,65	589
	2	3,39	
	3	4,15	
	4	2,71	
DEG20	1	2,33	945
	2	1,51	
	3	1,07	
	4	2,2	
DEG25	1	9,06	988
	2	2,45	
	3	2,64	
	4	2,23	
DEG30	1	1,54	1224
	2	1,21	
	3	1,94	
	4	2,68	



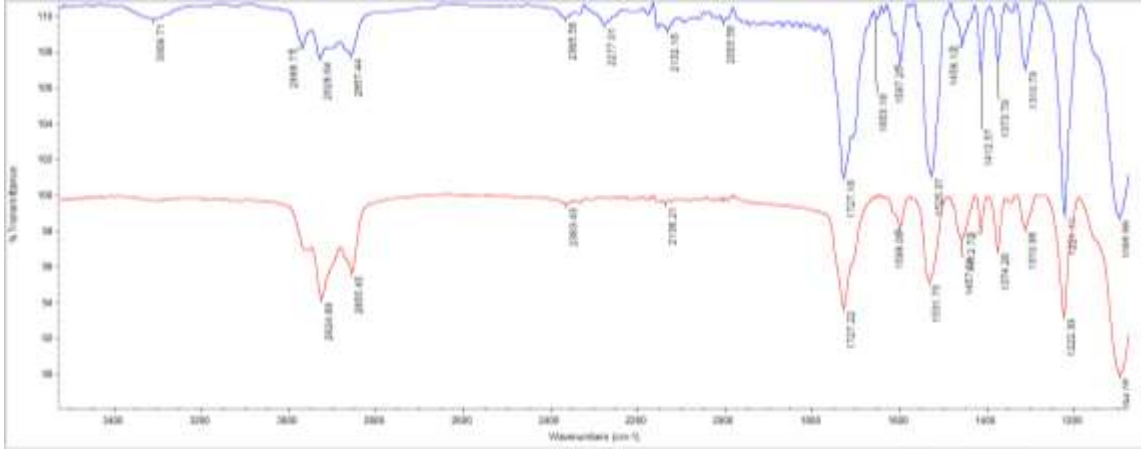
Şekil 3. Asit sayısının reaksiyon süresi ve DEG oranı ile değişimi

Şekil 4’de verilen FTIR grafiklerinde elde edilen poliollerin, glikol oranının artmasıyla 3378 cm^{-1} ’de görülen karakteristik OH pikinin arttığı görülmektedir. Bu artış aynı zamanda Tablo 2 de verilen OH sayılarının artmasıyla da desteklenmektedir. $2850\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$ da ise alifatik gruplu C–H gerilmeleri ve $1080\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ de ise DEG oranına bağlı olarak C–O–C gerilmeleri bulunmaktadır.

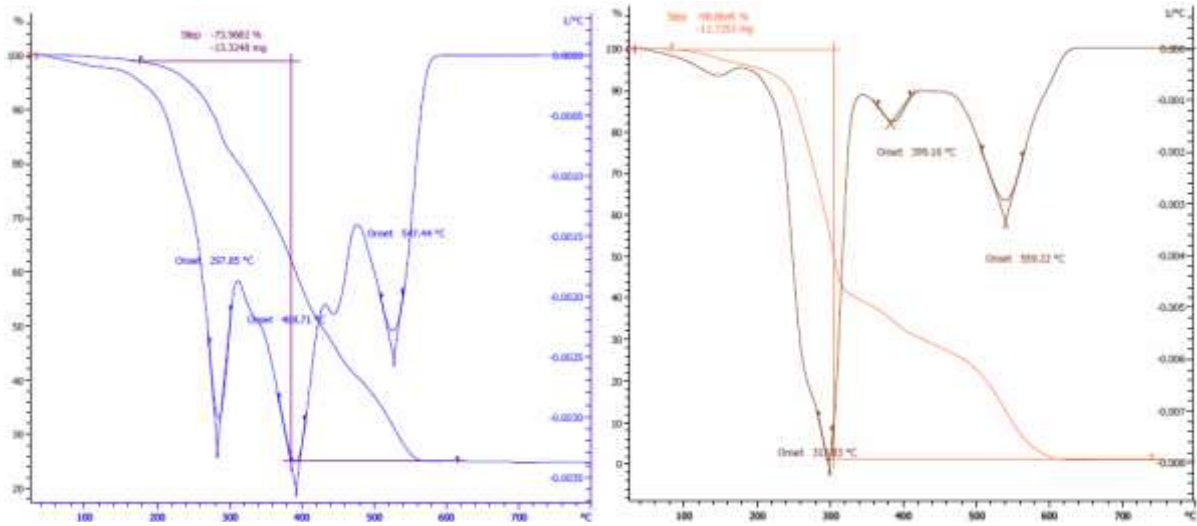


Şekil 4. FTIR sonuçları a: DEG10, b: DEG20, c: DEG25, d: DEG 30 e: Dietilen Glikol, f: ticari poliöl

Şekil 5 de atık balyalama iplerinden elde edilen Rcy-PU ile ticari poliüretanda ise 2925 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} ’de metil ve metilen simetrik gerilmesi, 1727 cm^{-1} de üretan içindeki karbonil gruplarının gerilmesi ve 1530 cm^{-1} etrafında ise karakteristik N–H amid gurubu eğilme titreşimleri görülmektedir.



Şekil 5. DEG10 ürününden elde edilen poliüretan (üstte) ve ticari polüretan (altta) FTIR analizlerinin karşılaştırması



Şekil 6. Ticari poliüretan ve balyalama iplerinden elde edilen ürün ile üretilen poliüretanın TGA analizi.

Rcy-PU ile ticari poliüretanın TGA sonuçları arasında benzerlikler bulunmakla beraber ticari poliüretanda yaklaşık %98 kütle kaybı gerçekleşirken bu oran geri dönüştürülmüş üründen elde edilende %78 olarak tayin edilmiştir. Şekil 6'da Rcy-PU'da ticari poliüretanda olduğu gibi klasik 3 adet pik görülmektedir, zaten bağ yapılarının uygunluğu FTIR analizi ile de belirtilmiştir. Bu kütle kayıplarından ilki üretan gruplarından ikinci ve üçüncü kütle kayıpları da ester gruplarından kaynaklı bozunmalardır. 300 °C ye kadar olan bu ilk bozunma ticari poliüretana göre %50 daha azdır. Bu da geri dönüştürülen ürün içerisindeki hidroksil sayıları ile alakalı bir durumdan ve %üretan/%ester oranından kaynaklanmaktadır ve FTIR analizi ile de orantılıdır. Bozunma sıcaklıkları bağ yapılarına bağlı olarak birkaç °C daha düşüktür. Dolayısıyla Rcy-PU ürününde üretan çapraz bağları ticari ürüne göre daha düşüktür. 600°C den sonra bozunma her iki poliüretan da tamamlanmış olup Rcy-PU'da bir miktar karbonize ürünün kaldığı tespit görülmektedir.

4. YORUM (CONCLUSION)

Yapılan çalışmada atık balya iplerinden glikoliz yöntemi ile polioli elde edilerek başarılı bir şekilde poliüretan sentezlenmiştir. Sentezlenen poliüretanlar FTIR ve TGA ile karakteri edilmiş ve birbirleri ile paralel sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlenen poliüretan hammaddesi atık malzeme olması sebebiyle ekonomik ve ekolojik olarak değerlendirilebileceği ortaya konmuştur. Glikolizle elde edilen polioli için polimerleşme derecesi, viskozite gibi daha detaylı analizler ve farklı polioli/izosiyanat oranı için daha uygun

ve ticarileşme şansı yüksek poliüretan malzemeler atık balya iplerinden kolaylıkla üretilebilecek kapasiteye sahiptir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma MUH19002.15.001 no lu Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri birimi tarafından desteklenmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Web erişimi, 02/02/2017, <https://www.ihs.com/products/polyethylene-terephthalate-resins-chemical-economics-handbook.html>.
2. Tawfik, M.E. and S.B. Eskander, "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products", **Polymer Degradation and Stability**, 95, 187-194, 2010
3. Web erişimi, 05/02/2017, http://www.napcor.com/PET/landing_petrecycling.html
4. Welle, F., "Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview", **Resources, Conservation and Recycling**, 55, 865-875, 2011
5. Soroudi, A. and I. Jakubowicz, "Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review", **European Polymer Journal**, 49, 2839-2858, 2013
6. Al-Sabagh, A.M., et al., "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate", **Egyptian Journal of Petroleum**, 25, 53-64, 2016
7. Pickering, S.J., "Recycling technologies for thermoset composite materials—current status", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 37, 1206-1215, 2006
8. Komly, C.-E., et al., "Multiobjective waste management optimization strategy coupling life cycle assessment and genetic algorithms: Application to PET bottles", **Resources, Conservation and Recycling**, 69, 66-81, 2012
9. Kang, D.H., et al., "An exploratory model for predicting post-consumer recycled PET content in PET sheets", **Polymer Testing**, 30, 60-68, 2011
10. Awaja, F. and D. Pavel, "Recycling of PET", **European Polymer Journal**, 41, 1453-1477, 2005
11. Shukla, S.R. and A.M. Harad, "Aminolysis of polyethylene terephthalate waste", **Polymer Degradation and Stability**, 91, 1850-1854, 2006
12. López-Fonseca, R., et al., "Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts", **Polymer Degradation and Stability**, 95, 1022-1028, 2010
13. Pardal, F. and G. Tersac, "Reactivity of polyesters in glycolysis reactions: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit", **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2809-2812, 2006
14. Yamaye, M., et al., "Chemical recycling of polyesters. One-pot–two-step conversion of poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) and poly(tetramethylene terephthalate), producing the corresponding hydroxamic acids and hydrazides", **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2014-2021, 2006
15. Beauson, J., et al., "Recycling of shredded composites from wind turbine blades in new thermoset polymer composites", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 90, 390-399, 2016
16. Kathalewar, M., et al., "Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings", **Progress in Organic Coatings**, 76, 147-156, 2013

17. Roy, P.K., et al., "Tertiary recycling of poly(ethylene terephthalate) wastes for production of polyurethane–polyisocyanurate foams", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1, 1062-1069, 2013
18. Pingale, N.D. and S.R. Shukla, "Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste", **European Polymer Journal**, 44, 4151-4156, 2008
19. Imran, M., et al., "Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis", **Polymer Degradation and Stability**, 98, 904-915, 2013
20. Pardal, F. and G. Tersac, "Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases", **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2840-2847, 2006
21. Pardal, F. and G. Tersac, "Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: Effect of temperature, catalyst and polymer morphology", **Polymer Degradation and Stability**, 92, 611-616, 2007