



FARKLI ÜRETİM YÖNTEMLERİNİN ATIK PET ESASLI ALKİD REÇİNE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ferda ÇAVUŞOĞLU¹, H. Demet ÖZALTUN², Işıl ACAR^{3*}, Gamze GÜÇLÜ⁴

¹ Beykent Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, ferda.cvn@gmail.com,
ORCID: 0000-0003-1401-7607

² İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul,
demet.ozaltun@istanbul.edu.tr, ORCID:0000-0001-7437-947X

³ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, acar@istanbul.edu.tr,
ORCID: 0000-0001-6274-0387

⁴ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, ggüçlü@istanbul.edu.tr,
ORCID: 000-0002-9854-461

Geliş Tarihi:30.10.2018

Kabul Tarihi: 31.03.2020

ÖZ

Alkid reçinelerinin hazırlanması için, tek aşamalı “yağ asidi yöntemi” ve iki aşamalı “monogliseric yöntemi” olmak üzere iki ana üretim yöntemi vardır. Bu çalışmada, atık PET depolimerizasyon ara ürününün alkid reçinesini üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesinde, her iki üretim yöntemi de kullanılmış ve farklı üretim yöntemlerinin reçinenin fiziksel/kimyasal film özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Her iki üretim yönteminde de, atık PET esaslı alkid reçineler, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere benzer yüzey örtü özellikleri göstermiştir. Tüm reçinelerden, yumuşak (~17 könig saniyesi), esnek (~15.000 mL kum), adhezyonu mükemmel (%100), darbe dayanımı yüksek (>200 kg.cm), parlak (125 GU), mükemmel asit, tuz ve çevre dayanımına sahip filmler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, atık PET ara ürünü kullanımına bağlı olarak, her iki üretim yönteminde de termal dayanımın, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre iyileştiği ve yaklaşık 10-15°C daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, her iki üretim yöntemi ile gerçekleştirilen alkid reçine sentezlerinde, hammadde olarak atık PET ara ürünü kullanımı, reçinelerin yüzey örtü özellikleri üzerinde negatif bir etki göstermemiştir. Atık PET ara ürünü kullanımı durumunda, alkid reçinelerin termal dayanım özellikleri, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre bir miktar artmıştır. Bu sonuçlar, muhtemelen alkid reçine sentezinde etilen glükol yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürününün kullanımından kaynaklanmaktadır.

Anahtar kelimeler: Atık PET, Alkid reçine, Monogliseric metodu, Yağ asidi metodu, Yüzey örtü özellikleri, Termal özellikler

THE EFFECT OF DIFFERENT PRODUCTION METHODS ON WASTE PET BASED ALKYDE RESIN PROPERTIES

ABSTRACT

For the preparation of alkyd resins, there are two main production methods, one-step “*fatty acid method*” and two-step “*monoglyceride method*”. In this study, both production methods were used to evaluate waste PET depolymerization intermediate as raw material in alkyd resin production and the effect of different production methods on the physical/chemical film properties and thermal properties of the resin were investigated. In both production methods, waste PET based alkyd resins showed similar surface coating properties with reference alkyd resins not containing waste PET. Soft (~17 köniç seconds), flexible (~15.000 mL sand), having excellent adhesion property (100%), with high impact resistance (> 200 kg.cm), bright (125 GU), with excellent acid, salt and environment resistance films were obtained. In addition, due to the use of waste PET intermediate, it was observed that thermal strength improved in both production methods compared to reference alkyd resins not containing waste PET and shifted up to higher temperatures of about 10-15°C.

As a result, the use of waste PET intermediate as a raw material in alkyd resin syntheses carried out by both production methods did not have a negative effect on the surface coating properties of the resins. In the case of the use of waste PET intermediate, the thermal strength properties of the alkyd resins increased slightly compared to the reference alkyd resins not containing waste PET. These results are probably due to the use of intermediate with larger molecular weight and aromatic structure instead of ethylene glycol in alkyd resin synthesis.

Keywords: *Waste PET, Alkyd resin, Monoglyceride method, Fatty acid method, Surface coating properties, Thermal properties*

1. GİRİŞ

Poli(etilen tereftalat) (PET), tereftalik asit ve genellikle etilen glikolden elde edilen yarı kristalin ve termoplastik özellikte, doymuş lineer bir poliesterdir [1]. PET, başlıca ambalaj ve elyaf sanayinde olmak üzere, fotoğraf filmlerinde, elektrik izolasyonunda ve çeşitli mühendislik ürünlerinde geniş oranda kullanılmaktadır [1, 2]. Günümüzde, PET hafifliği, berraklığı ve seçici gaz geçirgenliği sayesinde, özellikle su ve meşrubat şişesi üretiminde yoğun olarak tercih edilmektedir. Ancak, tek kullanımlık olan su ve meşrubat şişeleri plastik atık problemine sebep olmaktadır [3]. Son yıllarda, PET'in geri kazanımına karşı gittikçe büyüyen ilgi, bu polimerin ambalajlama sahasında, özellikle de şişe olarak geniş oranda kullanılması ile artmıştır [4, 5]. PET, çevreye doğrudan zarar vermeyen ancak atık plastikler içindeki hacmen belirgin varlığına ve atmosferik/biyolojik şartlara karşı olan yüksek direncine bağlı olarak görüntü kirliliği yaratan bir malzemedir [6]. PET atık problemini çözmek için en etkili yol, tek kullanımlık şişelerin geri dönüşümüdür. Geri dönüşüm yöntemlerinden biri, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kimyasal reaksiyonlar ile düşük molekül ağırlıklı maddelere dönüştürülmesidir [4]. “*Kimyasal geri kazanım yöntemi*” olarak isimlendirilen ve günümüzde PET için en çok tercih edilen bu geri dönüşüm prosesinde; PET atıkların, monomer, dimer ya da oligomerlerine dönüştürülmesi sağlanmaktadır [4, 6]. Kimyasal geri kazanım yöntemlerinden olan; glikoliz, hidroliz ve aminoliz reaksiyonları ile atık PET'in depolimerizasyonu sağlanmakta [6] ve elde edilen depolimerizasyon ürünleri (monomer, dimer, oligomer vs.), doymamış poliester [7-9], poliüretan [10-12] ve solvent bazlı veya su bazlı alkid reçine [13-15] gibi diğer

polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Boya endüstrisinde yaygın olarak tercih edilen alkid reçineler; “yağlar” ya da “yağ asitleri” ile modifiye edilmiş poliesterler olup, polihidrik alkoller (gliserol, pentaeritritol vb.) ile dibazik asitlerin (ftalik asit izomerleri vb.) ya da anhidritlerinin arasındaki reaksiyonlar ile “*Monoglisericid (Alkoliz)*” veya “*Yağ asidi*” yöntemleri ile sentezlenebilirler [16].

Bu çalışma kapsamında, atık PET depolimerizasyon ara ürününün alkid reçine üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesinde farklı üretim yöntemlerinin (monoglisericid ve yağ asidi yöntemleri) kullanımının, alkid reçinenin fiziksel/kimyasal film özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle, tek kullanımlık su şişelerinden öğütülerek elde edilen atık PET kırıntılarının glikol fazlasında gerçekleştirilen, atmosferik basınç glikoliz reaksiyonu ile *BHET (bis-2(hidroksietil tereftalat))* monomeri elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, BHET kullanılarak, hem monoglisericid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle, dört komponentli, atık PET esaslı alkid reçineler sentezlenmiştir. %50 yağlı alkidlerin sentezinde; ayçiçek yağı veya ayçiçek yağı asidi, ftalik anhidrit, gliserin ve etilen glikol kullanılmıştır. BHET, atık PET esaslı alkid reçinelerinin sentezinde diol komponenti yerine kullanılmıştır. Ayrıca, karşılaştırma yapmak amacıyla, hem monoglisericid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle atık PET içermeyen referans alkid reçineler de sentezlenmiştir. Alkid formülasyon hesaplamaları “K Alkid Sabiti” sistemine [17] göre yapılmıştır. Sentezlenen alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ile termal özellikleri belirlenmiş ve tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelemiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kimyasal Maddeler

Denemelerde, tek kullanımlık atık su şişelerinden elde edilen, öğütülmüş ve elenmiş 4-8 Mesh aralığında atık PET kırıntıları kullanılmıştır. Monoglisericid yöntemi ile alkid reçine sentezinde, marketten satın alınan “ayçiçek yağı (AY)”; yağ asidi yöntemi ile alkid reçine sentezinde ise, Kayalar Kimya (Türkiye) firması ürünü “ayçiçek yağı asidi (AYA)” kullanılmıştır. Kullanılan diğer tüm kimyasallar, Merck (Almanya) firması ürünü olup sentez saflıktadır.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Atık PET’in depolimerizasyonu

Atık PET’in depolimerizasyonu; mantolu ısıtıcı içine yerleştirilmiş olan; mekanik karıştırıcı, termometre, gaz geçirme borusu ve geri soğutucu içeren beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Atık PET, etilen glikol (EG) (PET/EG mol oranı:1/6) ve katalizör olarak çinko asetat (ZnAc) (PET’e göre ağırlık %1) reaktöre ilave edildikten sonra, sürekli karıştırma ile azot atmosferinde, yaklaşık 1 saat içinde reaksiyon sıcaklığı olan 180-190°C’ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ham depolimerizasyon ürünü, sıcak su ile ekstrakte edilerek fraksiyonlarına ayrılmış ve fraksiyonlama işlemi sonunda, ham depolimerizasyon ürününün ağırlıkça %90’ı oranında “*suda çözünebilen ara ürün, SÇ(+)*” ve %10’u oranında “*suda çözünmeyen ara ürün, SÇ(-)*” elde edilerek vakum etüvünde 40°C’de kurutulmuştur.

2.2.2. Depolimerizasyon ürünlerinin karakterizasyonu

Atık PET’in depolimerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ara ürünlerin, *SÇ(+)* ve *SÇ(-)*, karakterizasyonu amacıyla; asit indisi (AI) ve hidroksil indisi (HI) değerleri, ilgili ASTM standartlarına göre volumetrik yöntemle tayin edilmiştir (ASTM D1639-90 ve ASTM E222-17). Böylece ara ürünlerin karboksil ve hidroksil uç gruplarının miktarı belirlenmiştir. AI değerleri, etanol/toluen karışımında çözülmüş olan örneklerin, 0.1 N metanollü potasyum hidroksit (KOH)

çözeltisiyle titrasyonu ile belirlenmiştir [18]. HI değerleri ise, piridinde çözülmüş olan örneklerin, asetik anhidrit ile asetilasyonu sonrasında, 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisiyle geri titrasyonu ile belirlenmiştir [19].

2.2.3. Alkid reçine sentezi

Atık PET'in glikoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu sonucunda elde edilen *suda çözünebilen ara ürün*, SÇ(+), [PET'in hidroksil sonlu monomeri (BHET: bis(2-hidroksietil tereftalat)] kullanılarak, hem monogliserid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle “*atık PET esaslı alkid reçineler*” sentezlenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla, yine her iki yöntem ile atık PET içermeyen “*referans alkid reçineler*” de sentezlenmiştir. %50 yağlı, dört komponentli alkidlerin hazırlanmasında, sentez yöntemine göre, ayçiçek yağı (AY) veya ayçiçek yağı asidi (AYA) yanı sıra ftalik anhidrit (FA), gliserin (G) ve etilen glikol (EG) kullanılmıştır. BHET, atık PET esaslı alkid reçinelerinin sentezinde %100 oranında diol komponenti yerine kullanılmıştır. Alkid reçine sentez reaksiyonları; ısıtıcı manto içerisine yerleştirilen ve mekanik karıştırıcı, Dean-Stark parçası, gaz geçirme sistemi ve kontakt termometre içeren beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların ilerleyişi, periyodik olarak yapılan AI tayinleri ile izlenmiştir. İstenilen AI değerine ulaşıldığı anda (5-10 mg KOH/g) reaksiyon sonlandırılmıştır.

2.3. Yüzey Örtü Testleri

Sentezlenen tüm alkid reçineler, ksilen ile %60 katı madde oranına seyreltildikten sonra, alkidin ağırlıkça %1'i oranında zirkonyum (Zr) ve %0.1'i oranında kobalt (Co) içerecek şekilde kurutucular ilave edilmiştir. (Kurutucu olarak kullanılan, %6'lık zirkonyum naftenat ve %6'lık kobalt naftenat, *Akpa Kimya* firmasından temin edilmiştir). Takiben 50µ'luk aplikatör kullanılarak, cam ve metal test plakalarına alkid filmler hazırlanmıştır. İlave olarak, yapılacak test standardına göre, *daldırma* ve *döküm* yöntemleri ile cam tüplere ve teneke plakalara da alkid filmler hazırlanmıştır. Tüm filmler öncelikle oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve “*hava kurumalı (H.K.)*” filmler elde edilmiştir. Takiben, oda sıcaklığında kurutulan filmler 150°C'de 1 saat fırınlanmış ve böylece “*fırın kurumalı (F.K.)*” filmler elde edilmiştir. Hem H.K. ve hem de F.K. filmlere, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri uygulanmıştır.

2.3.1. Fiziksel yüzey örtü testleri

Kuruma Zamanı (Derecesi) Testi, Erichsen marka kuruma derecesi tayin sistemi kullanılarak, DIN 53150 standardına göre yapılmıştır. Test sonunda, filmlerin 1-7 arasında derecelendirilen kuruma aşamalarından hangisine ulaştığı belirlenmiştir. *Sertlik Testi*, Sheen marka König sarkacı kullanılarak, DIN 53157 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, könig saniyesi olarak verilmiştir. *Adhezyon (Yapışma) Testi*, Erichsen marka kesici (cross-cut) kullanılarak, ASTM D3359 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, % adhezyon olarak verilmiştir. *Aşınma Dayanımı Testi*, Erichsen marka test aleti (kum testi) kullanılarak, ASTM D968 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, mL kum olarak verilmiştir. *Darbe Dayanımı Testi*, BYK Gardner marka Impact Tester cihazı kullanılarak, ASTM D2794 standardına göre yapılmış ve sonuçlar, kg.cm olarak verilmiştir. *Parlaklık Testi*, Sheen marka Mini Glossmeter (parlaklık ölçer) cihazı kullanılarak, ASTM D523 standardına göre, 60° açıda yapılmış ve sonuçlar, gloss unit (GU) olarak verilmiştir.

2.3.2. Kimyasal yüzey örtü testleri

Su Dayanımı Testi, ASTM D1647 standardına göre yapılmıştır. Teneke plakalar üzerine akıtılarak hazırlanan ve kurutulan filmler, oda şartlarında destile su içeren beherlere daldırılarak 18 saat suda bekletilmiş, takiben plakaların kontrolü; sudan çıkınca, 20 dakika, 2 saat ve 3 saat sonunda göz ile yapılmıştır. *Alkali Dayanımı Testi*, ASTM D1647 standardına göre yapılmıştır. Geniş çaplı ve kısa

boylu cam tüpler üzerine daldırma yöntemi ile hazırlanan ve kurutulan filmler, 0.1 M NaOH çözeltisi içerisine daldırılmış ve belirli zaman aralıkları ile film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir. *Asit Dayanımı Testi*, ASTM D1647 ve ASTM D1308 standartlarına göre yapılmıştır. Cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan filmler, ağırlıkça %3'lük H₂SO₄ içeren beherlere daldırılmış ve belirli zaman aralıkları ile film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir. *Tuz Dayanımı Testi*, ASTM D1647 ve ASTM D1308 standartlarına göre yapılmıştır. Cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan filmler, ağırlıkça %5'lik NaCl içeren beherlere daldırılmış ve belirli zaman aralıkları ile film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir. *Çözücü Dayanımı Testi* için, 1x1 cm boyutlarındaki sarı bezi parçaları, çeşitli çözücüler (metanol, toluen, etil asetat, aseton) içine daldırılmış ve üzerlerindeki fazla çözücü alındıktan sonra cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan film yüzeylerine yerleştirilmiştir. Filmlerin üzeri petri kabı ile kapatılıp oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiş ve film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir [20]. *Çevre Şartları Dayanımı Testi* için, cam plakalar üzerine hazırlanan ve kurutulan filmler, 18 saat oda sıcaklığında destile su içinde, ardından 3 saat derin dondurucuda, -20±2°C'de ve daha sonra 3 saat etüvde +50±2°C'de bekletilmek suretiyle 1 çevrim tamamlanmıştır. Takiben bu işlemler, 10 çevrim olacak şekilde tekrarlanmıştır. Bu süre boyunca, her çevrim sonunda film yüzeyindeki değişiklikler göz ile incelenmiştir [20].

2.3.3. Termogravimetrik analiz, viskozite ölçümleri ve FTIR analizleri

Alkid reçinelerin termogravimetrik analizleri, *Linseis marka STA PT 1750 model* TGA/DTA kombine cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, örneklerin 10°C/dak. hız ile oda sıcaklığından 700°C'ye hava atmosferinde kadar ısıtılması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Alkid reçinelerin viskozite ölçümleri, ASTM D2196 standardına uygun olarak *DV2T model dijital Brookfield RV Viskozimetresi* kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Alkid reçinelerin yapılarının aydınlatılmasında, *Agilent Technologies Cary 630 FTIR spektrofotometresi* kullanılmıştır. Örnekler 1/200 (w/w) oranında KBr ile seyreltilerek ölçümler alınmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Atık PET'in Depolimerizasyonu

Atık su şişelerinden öğütülmüş elek aralığı 4 - 8 Mesh olan atık PET'in glükoliz reaksiyonu ile depolimerizasyonu, Bölüm 2.2.1'de anlatıldığı şekilde; glükol fazlası varlığında, atmosferik basınçta, yüksek sıcaklıkta, ksilen ortamında ve çinko asetat (ZnAc) katalizöründe gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1'de atık PET'in, etilen glükol (EG) ile gerçekleştirilen depolimerizasyonuna ait reaksiyon şartları verilmiştir.

Çizelge 1. Atık PET'in depolimerizasyon reaksiyonu şartları.

PET/EG (mol oranı)	Katalizör (ZnAc) (PET'e göre)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
1/6	ağ. %1	180-190	6

3.2. Depolimerizasyon Ürünlerinin Karakterizasyonu

Atık PET depolimerizasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ara ürünlerin karakterizasyonu, Bölüm 2.2.2'de anlatıldığı şekilde, AI ve HI analizleri ile yapılmıştır. Çizelge 2'de atık PET'in SÇ(+) ve SÇ(-) ara ürünlerine ait HI ve AI değerleri görülmektedir.

Çizelge 2. Atık PET'in glikoliz ara ürünlerinin özellikleri.

Suda çözünen ara ürün, SÇ(+)		Suda çözünmeyen ara ürün, SÇ(-)	
HI (mgKOH/g)	AI (mgKOH/g)	HI (mgKOH/g)	AI(mgKOH/g)
445	< 2	250	< 2

Ara ürünlerinin HI değerleri, SÇ(+) için 445 ve SÇ(-) için 250 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Bu değerler, sırasıyla, PET'in hidroksil sonlu monomerine (BHET: bis(2-hidroksietil tereftalat)) ve dimerine ait hidroksil indisi değerleridir [21]. PET'in glikolizi sonucunda, hidroksil sonlu monomer ve dimerler oluştuğundan, beklenildiği gibi ara ürünlerin AI değerleri de 2 mg KOH/g'in altındadır. Alkid sentez reaksiyonlarında, ağırlıkça %90 oranında elde edilen ve her iki ucu hidroksil sonlu olan SÇ(+) ara ürünü (BHET), formülasyonda diol komponenti yerine kullanılmıştır.

3.3. Alkid Reçine Sentezi

Alkid reçine sentezinde iki yöntem kullanılmaktadır. Tek aşamalı yağ asidi yönteminde, yağ komponenti yerine, monofonksiyonel aktif karboksil grubu ihtiva eden yağ asitleri kullanılmaktadır. Yağ asidi, polihidrik alkol ve dibazik asitten oluşan karışım reaktöre yüklenmekte ve 210-250°C'de istenilen özelliklere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmektedir. İki aşamalı monoglisericid yönteminde ise "alkoliz" ve "esterleşme" olmak üzere iki kademe mevcuttur. Önce yağ ile poliolden 230-240°C'de kısmi esterler hazırlanmakta (alkoliz reaksiyonu), daha sonra geriye kalan hidroksil grupları, 200°C'de dibazik asitle reaksiyona tabi tutulmakta (esterleşme reaksiyonu) ve 230-250°C'de istenilen özelliklere ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilmektedir [22-24].

Her iki yöntem arasındaki farklar, avantajları ve dezavantajları ise şu şekildedir: (I) Yağ asidi yönteminde proses zamanı, monoglisericid yöntemine göre daha kısadır. (II) Yağ asidi yönteminde, doğal ya da sentetik yağ asitleri, monoglisericid yönteminde ise, yağlar başlangıç maddesidir. (III) Yağ asidi yönteminde, ortamda yağ olmadığı için formülasyonda poliolden dengesi değişmemektedir. (IV) Yağ asidi yönteminde, monoglisericid yöntemine göre daha açık renkte ürünler elde edilmektedir. (V) Yağ asitleri yağlara göre daha pahalıdır. (VI) Yağ asitlerinin bileşimindeki doymuş grupların oranı arttığı için kuruma esnasında ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. (VII) Yağ asidi yönteminde, reaksiyonda daha fazla su açığa çıktığı için verim düşmektedir [6, 25].

Bu çalışmada, atık PET'in, atmosferik basınç glikoliz reaksiyonu sonucunda elde edilen SÇ(+) ara ürünü (BHET) kullanılarak dört komponentli ve %50 yağlı atık PET esaslı alkid reçineler, hem "monoglisericid" yöntemiyle, hem de "yağ asidi" yöntemiyle, Bölüm 2.2.3'de anlatıldığı şekilde sentezlenmiştir.

Alkid formülasyon hesaplamaları "K Alkid Sabiti sistemine" göre yapılmıştır. Bu sistem, alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonalliteye dayanmaktadır. K alkid sabiti, toplam mol miktarının asit ekivalenine oranı ($K = m_o / e_A$) olarak ve R değeri ise, baz ekivaleninin asit ekivalenine oranı ($R = e_B / e_A$) olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada, tüm alkid formülasyonlarında, K sabiti 1.01 ve R sabiti 1.06 olarak alınmıştır. Çizelge 3'de "K Alkid Sabiti sistemine" göre, dört komponentli alkid reçine üretiminde kullanılacak muhtemel hammaddelere göre fonksiyonel grup sayıları, asit ve baz ekivalenleri ve mol miktarları simgesel olarak gösterilmiştir [17].

Çizelge 3. Dört komponentli alkid reçine formülasyonu.

Hammaddeler	Asit ekivaleni toplamı (e_A)	Baz ekivaleni toplamı (e_B)	Fonksiyonel grup sayısı (F)	Komponentlerin mol miktarı (m_0)
Yağ Asidi/Yağ	A_1	-	1	A_1
Dibazik Asit	A_2	-	2	$A_2/2$
Poliol	-	B_3 ya da B_4	3 ya da 4	$B_3/3$ ya da $B_4/4$
Diol	-	B_2	2	$B_2/2$

Atık PET'in EG ile glikoliz reaksiyonundan elde edilen ara ürün (BHET) kullanılarak, Çizelge 4'de belirtilen ve iki farklı üretim yöntemiyle sentezlenen 2 adet referans (MREF, YREF) ve 2 adet atık PET esaslı (MPET, YPET) olmak üzere toplam 4 adet alkid reçine, Çizelge 5'de belirtilen formülasyonlar yardımıyla hazırlanmıştır.

Çizelge 4. Alkid reçinelerin sembolleri ve kullanılan hammaddeler.

Alkid Sembolü	Sentez Yöntemi	Komponentler			Yağ/Yağ Asidi
		Diol	Diasit	Poliol	
MREF	Monoglisericid	EG	FA	G	AY
MPET	Monoglisericid	BHET	FA	G	AY
YREF	Yağ asidi	EG	FA	G	AYA
YPET	Yağ asidi	BHET	FA	G	AYA

EG: etilen glikol; BHET: bis(2-hidroksietil)tereftalat; FA: ftalik anhidrit; G: gliserin, AY: ayçiçek yağı; AYA: ayçiçek yağı asidi

Alkid reçinelerin sentezinde kullanılan iki ana üretim yöntemi de bilinen yöntemler olup hâlihazırda üretimde kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı ise, atık PET ara ürününün, bu üretim yöntemleri içerisine hammadde olarak doğru ve başarılı bir şekilde entegre edilmesi ve her iki yöntem ile elde edilen atık PET esaslı alkid reçinelerin yüzey örtü ve termal özelliklerinin birbirleri ve atık PET içermeyen referans alkid reçineler ile karşılaştırmalı olarak incelenmesidir.

3.3.1. Formülasyon hesaplamalarının etkisi

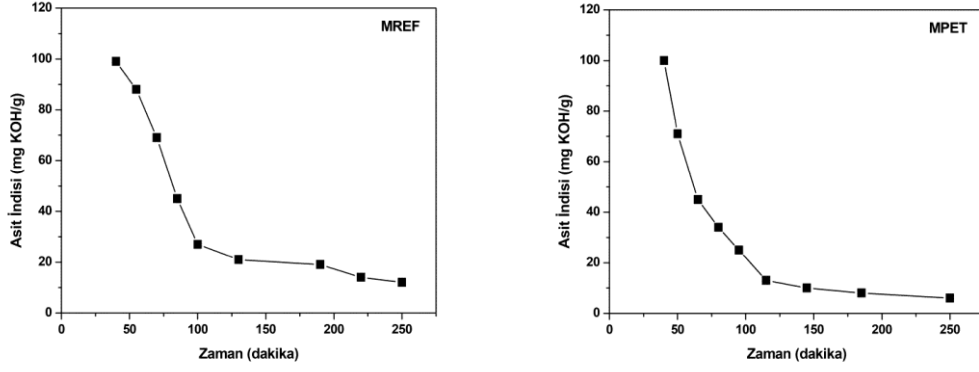
Bilindiği gibi, alkid reçine sentezinde, reçine komponentlerinin miktarlarının belirlenmesi önemli bir aşama olup, reçinenin özellikleri bu aşama ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Çalışmada bu aşama için, mevcut hesaplama sistemlerinden biri olan "K alkid sabiti sistemi" tercih edilmiştir. Bu hesaplama yönteminde, alkid reçineler için, başlangıç miktarlarının belirlenmesi; başlangıç komponentlerin içerdiği; asit ekivaleni, baz ekivaleni ve fonksiyonel grup sayıları esas alınarak hesaplanmakta olup; bu miktarlar, alkidin kaç komponentli olduğuna, kullanılan her bir komponentin (yağ veya yağ asidi, dibazik asit, poliöl, diol) türüne ve alkidin %yağ içeriğine göre değişmektedir. Doğru olmayan formülasyonlarda alkid sentezi mümkün olamamaktadır. Farklı oranlarda ve/veya türlerde fonksiyonel grup içeriğine (-COOH, -OH) sahip atık PET ara ürünlerinin, monoglisericid ve yağ asidi yöntemleri için yapılan hesaplamalar içine dâhil edilmesi ise, sentez için dikkat edilmesi gereken önemli bir süreçtir. Bu doğrultuda, mevcut çalışma kapsamında, her iki yöntem için atık PET ara ürünü içeren alkid şarj hesaplamaları ayrıntılı bir şekilde yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5'de sunulmuştur.

Çizelge 5. Alkid reçinelerinin formülasyonu.

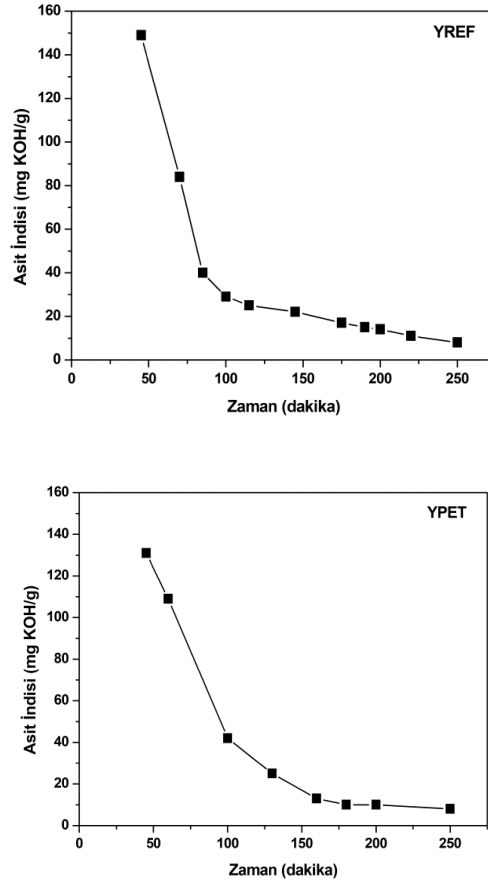
Monoglisericid Yöntemi				
Alkid	Ekivalen ağırlık (E)	Asit ekivaleni (e_A)	Baz ekivaleni (e_B)	Miktar (g)
Referans alkid (MREF)				
Ayçiçek yağı	293	0.1230	-	36.04
Ftalik anhidrit	74	0.3624	-	26.82
Gliserin	31	-	0.3043	9.43
Etilen glikol	31	-	0.0873	2.71
Atık PET esaslı alkid (MPET)				
Ayçiçek yağı	293	0.1350	-	39.56
Ftalik anhidrit	74	0.3504	-	25.93
Gliserin	31	-	0.3283	10.18
Glikoliz ara ürünü (BHET)	126	-	0.0513	6.47
Yağ asidi Yöntemi				
Alkid	Ekivalen ağırlık (E)	Asit ekivaleni (e_A)	Baz ekivaleni (e_B)	Miktar (g)
Referans alkid (YREF)				
Ayçiçek yağı asidi	280	0.1300	-	36.40
Ftalik anhidrit	74	0.3554	-	26.30
Gliserin	31	-	0.4483	13.90
Etilen glikol	31	-	0.0663	2.06
Atık PET esaslı alkid (YPET)				
Ayçiçek yağı asidi	280	0.1410	-	39.48
Ftalik anhidrit	74	0.3444	-	25.49
Gliserin	31	-	0.4813	14.92
Glikoliz ara ürünü (BHET)	126	-	0.0333	4.20

3.3.2. Alkid reçine sentez reaksiyonlarının takibi

Bölüm 2.2.3’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen alkid reçine sentez reaksiyonların ilerleyişi, belirli zaman aralıklarında periyodik olarak yapılan ve Bölüm 2.2.2’de anlatılan AI tayini analizleri ile takip edilmiş, istenilen AI değerine ulaşıldığı anda (5-10 mg KOH/g) reaksiyon sonlandırılmıştır. Şekil 1 ve Şekil 2’de; MREF, MPET, YREF ve YPET reçinelerinin sentez reaksiyonları esnasında zamana bağlı yapılan AI tayin sonuçları yer almaktadır.



Şekil 1. MREF ve MPET alkidlerinin zamana bağlı AI değişimi.

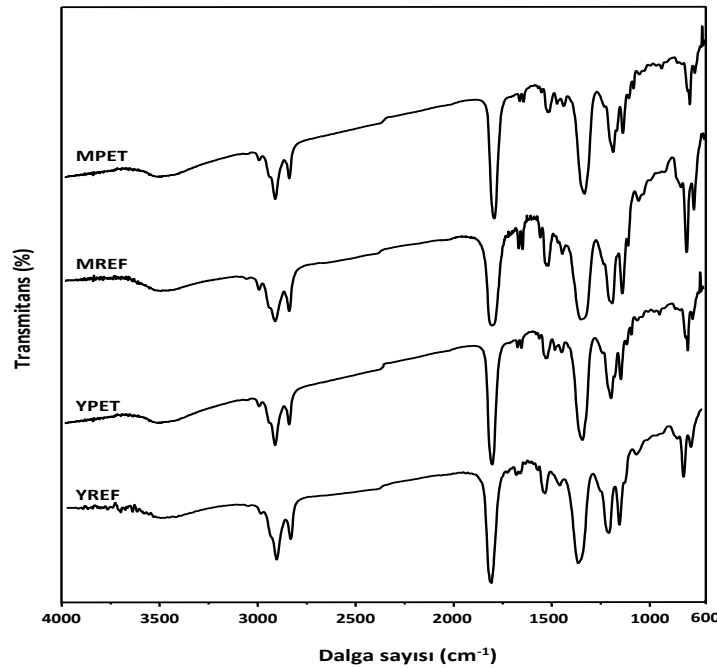


Şekil 2. YREF ve YPET alkidlerinin zamana bağlı AI değişimi.

3.3.3. Alkid reçinelerin viskozite ölçümleri ve FTIR analizleri

Bölüm 2.3.3’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen viskozite ölçümleri sonucunda, atık PET içermeyen referans alkid reçinelerin (MREF, YREF) viskozite değerleri 20.000 cP civarında bulunmuştur. Atık PET esaslı alkid reçinelerin (MPET, YPET) viskozite değerleri ise 25.000 cP civarındadır. Bu sonuçlara göre, beklenildiği gibi, alkid reçine sentezinde, etilen glikol yerine diol komponenti olarak daha yüksek molekül ağırlıklı bir ara ürününün kullanımı ile viskozite değerlerinin bir miktar arttığı görülmektedir.

Bölüm 2.3.3’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilen FTIR analizi sonunda elde edilen tüm alkid reçinelere ait FTIR spektrumları Şekil 3’de toplu olarak sunulmuştur.



Şekil 3. MPET, MREF, YPET ve YREF alkidlerinin FTIR spektrumları.

Sentezlenen tüm alkid reçinelere ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 3500 cm^{-1} ’de OH gruplarına atfedilen gerilme titreşimi geniş ve yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. 2925 cm^{-1} ’de ve 2850 cm^{-1} ’de, sırasıyla metilen gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine atfedilen pikler yer almaktadır. 1670-1820 cm^{-1} bölgesinde ise, C=O gerilme titreşimine atfedilen keskin bir pik görülmektedir. Bu pikler yanı sıra, 1455 cm^{-1} ’de CH_2 bükülme titreşimine atfedilen pik; 1360 cm^{-1} ve 1140 cm^{-1} ’de ester C-O-C grubuna atfedilen pikler; 1200 cm^{-1} ’de C-O gerilme titreşimine atfedilen keskin bir pik, 1070 cm^{-1} ’de doymamış aromatik düzlem deformasyonuna atfedilen pik ve 630-800 cm^{-1} bölgesinde aromatik halka C-H bükülmesine atfedilen pikler gözlenmektedir. Bütün bu pikler, alkid reçine yapısında gözlenen tipik piklerdir ve alkid yapısının oluştuğunu net bir şekilde göstermektedir [26-30].

3.4. Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri

Fiziksel yüzey örtü özellikleri, Bölüm 2.3.1'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tüm alkid filmlerin, havada benzer bir kuruma davranışı sergileyerek, 24., 52. ve 96. saatlerin sonunda, sırasıyla 4., 5. ve 6. kuruma derecesine, 150°C'de 1 saat fırınlama sonunda ise, 7. kuruma derecesine ulaştığı gözlenmiştir. Hem atık PET esaslı alkid filmlerin hem de referans alkid filmlerin sertlik değerlerinin, havada kuruma esnasında 16-18 köniğ saniyesi civarında kaldığı, fırınlama ile bu değerlerin 27-30 köniğ saniyesi civarına yükseldiği gözlenmiştir. Tüm alkid filmlerin aşınma dayanımı test sonuçları da beklenildiği gibi, sertlik testi sonuçları ile uyumlu olup, H.K. filmler için, 14.000-16.000 mL kum civarında, F.K. filmler için ise 8.000-10.000 mL kum civarında belirlenmiştir. H.K. ve F.K. tüm alkid filmler, mükemmel adhezyon (%100) ve darbe dayanımı (>200 kg.cm) göstermiştir. Parlaklık ölçümleri sonunda da H.K. ve F.K. tüm alkid filmlerin 125 GU değeri civarında parlaklık değeri gösterdiği gözlenmiştir.

3.5. Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

Kimyasal yüzey örtü özellikleri, Bölüm 2.3.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Destile su ile yapılan su dayanımı testi sonuçları H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 6'da toplu olarak sunulmuştur. Çizelge 6'dan görüldüğü gibi, alkid filmlerin tümü suya dayanıklıdır. Tüm filmler, 18 saat suda bekletilip sudan çıkarıldığında önce beyazlama göstermiş ancak sudan çıkarıldıktan belli bir süre sonra şeffaf hale gelmiştir. H.K. filmlerde bu süre 3 saat iken, F.K. filmlerde bu süre 20 dakikaya inmiştir.

Çizelge 6. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin su dayanımı.

Su Dayanımı (H.K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
18 saat sonra	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama
18 saat + 3 saat sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Su Dayanımı (F.K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
18 saat sonra	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama	Beyazlama
18 saat + 20 dakika sonra	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

0.1 M NaOH kullanılarak yapılan alkali dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 7'de toplu olarak sunulmuştur.

Çizelge 7. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin alkali dayanımı.

Alkali Dayanımı (H.K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
1 saat	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
6 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Alkali Dayanımı (F.K.)				
15 dakika	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
3 saat	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Yüksek oranda yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma	Kısmi yüzeyden ayrılma
20 saat	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı	Film yüzeyden tamamen ayrıldı

Bilindiği gibi, alkid reçinelerin en zayıf özellikleri alkali dayanımlarıdır. Çizelge 8’de verilen sonuçlar incelendiğinde, beklenildiği gibi tüm alkid filmlerin alkali çözeltisinden etkilendiği görülmektedir. H.K. referans alkid filmlerde ilk 1 saat içinde yüksek oranda yüzeyden ayrılma, H.K. atık PET esaslı alkid filmlerde ise bu süre sonunda kısmi yüzeyden ayrılma gözlenmiştir. F.K. filmlerde de benzer şekilde, referans alkid filmlerde 3 saat sonunda yüksek oranda yüzeyden ayrılma, atık PET esaslı alkid filmlerde ise bu süre sonunda kısmi oranda yüzeyden ayrılma gözlenmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere, her ne kadar tüm alkid filmler alkali çözeltisinden etkilenmiş olsa da, atık PET esaslı alkid filmlerin, alkali çözeltisinden etkilenmeleri, referans reçineye göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu sonuç, muhtemelen alkid reçine sentezinde etilen glikol yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürünün kullanımından kaynaklanmakta olup, alkid filmlerin özelliklerini bir miktar da olsa geliştirmiştir. Bununla birlikte, alkid filmlerin tamamen yüzeyden ayrılması, H.K. filmlerde 6 saat sonunda, F.K. filmlerde ise 20 saat sonunda gözlenmiştir. Bu sonuçlar da, fırınlama ile alkali dayanımının bir miktar arttığını göstermektedir.

%3'lük H₂SO₄ kullanılarak yapılan asit dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için, Çizelge 8’de; %5’lik NaCl kullanılarak yapılan tuz dayanım testi sonuçları da, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 9’da toplu olarak sunulmuştur. %3'lük H₂SO₄ kullanılarak yapılan asit dayanımı testi ve %5’lik NaCl kullanılarak yapılan tuz dayanım testi sonuçları incelendiğinde, H.K. ve F.K. tüm alkid filmlerinin asit ve tuz dayanımlarının mükemmel olduğu ve 96 saat sonunda H.K. ve F.K. hiçbir filmde etkilenme olmadığı görülmektedir. Bilindiği gibi, genel olarak, alkid reçinelerin asit ve tuz dayanımları yüksektir. Bu çalışmada da tüm alkid filmler, mükemmel asit ve tuz dayanımı göstermiştir. Alkid reçine sentezinde, etilen glikol komponenti yerine, atık PET ara ürünü kullanımının, bu özellikler üzerinde herhangi negatif bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 8. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin asit dayanımı.

Asit Dayanımı (H.K. ve F. K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Çizelge 9. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin tuz dayanımı.

Tuz Dayanımı (H.K. ve F. K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
96 saat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Aseton, toluen, metanol ve etil asetat kullanılarak yapılan çözücü dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 10’da toplu olarak sunulmuştur. H.K. ve F.K. filmlerin çözücü dayanımı testi sonuçları incelendiğinde; H.K. referans alkid filmlerin; çözücülerden, iz oluşumu ve/veya kabarma şeklinde etkilendiği, H.K. atık PET esaslı alkid filmlerin ise etkilenmediği

gözlenmiştir. Takiben fırınlama ile referans alkid filmlerin çözücü dayanımlarının iyileştiği ve fırınlama sonunda tüm alkid filmlerin mükemmel çözücü dayanımı gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 10. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin çözücü dayanımı.

Çözücü Dayanımı (H.K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
Aseton	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Metanol	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Kabarma	İz oluşumu	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Çözücü Dayanımı (F.K.)				
Aseton	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Toluen	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Metanol	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok
Etil asetat	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

Çevre dayanımı testi sonuçları, H.K. ve F.K. alkid filmler için Çizelge 11’de toplu olarak sunulmuştur. Çizelge 11’de verilen sonuçlar incelendiğinde, hem H.K. ve hem de F.K. tüm alkid filmlerin çevre dayanımlarının 10 çevrim sonunda mükemmel olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 11. Hava kurumalı (H.K.) ve fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin çevre dayanımı.

Çevre Dayanımı (H.K. ve F. K.)	MREF	YREF	MPET	YPET
10 çevrim sonunda	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok	Etkilenme yok

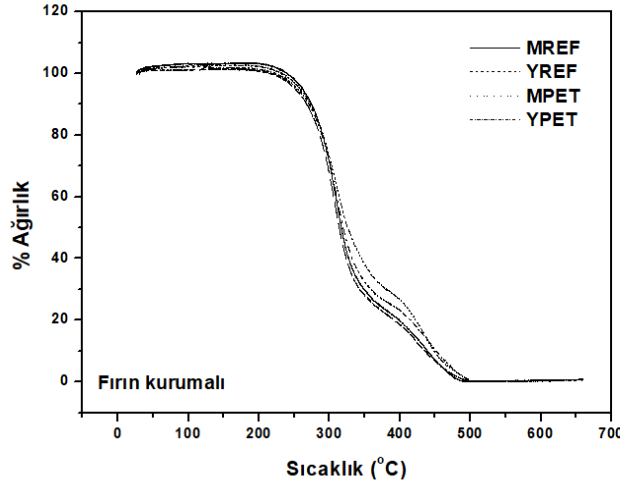
1 çevrim; cam plaka üzerindeki alkid filmlerin; 18 saat oda sıcaklığında destile su içinde, 3 saat derin dondurucuda, $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ’de ve 3 saat etüvde $+50\pm 2^{\circ}\text{C}$ ’de bekletilmesi suretiyle tamamlanmıştır.

3.6. Termal Özellikler

F.K. tüm alkid filmlerin termal özellikleri, Termogravimaterik analiz (TGA) yöntemi ile Bölüm 2.3.3’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve elde edilen TGA eğrileri Şekil 4’de sunulmuştur. Alkid filmlerin TGA eğrilerinden elde edilen sıcaklık - %ağırlık kaybı değerleri de Çizelge 12’de sunulmuştur.

Çizelge 12. Fırın kurumalı (F.K.) alkid filmlerin sıcaklık - % ağırlık değerleri.

F.K. Alkidler	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)							
	% 20	% 30	% 40	% 50	% 60	% 70	% 80	% 90
MREF	290	301	309	317	328	349	399	439
YREF	286	297	306	314	323	343	391	435
MPET	291	303	315	326	345	380	422	449
YPET	289	301	311	320	332	359	415	451



Şekil 4. F.K. alkid filmlerin TGA eğrileri.

Şekil 4’de sunulan TGA eğrileri ve Çizelge 12 incelendiğinde; genel olarak tüm alkid filmlerin benzer bir termal davranış gösterdiği görülmektedir. MREF, YREF, MPET ve YPET filmler için %90 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerleri 439, 435, 449 ve 451°C olup, bu değerlerden görüldüğü üzere, referans alkid filmlerde (MREF: 439°C ve YREF: 435°C) nihai termal dayanım açısından sentez yöntemleri arasında bir fark gözlenmemiştir. Bununla birlikte, alkid formülasyonunda, diol komponenti olarak etilen glikol yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürünün kullanımı durumunda (MPET: 449°C ve YPET: 451°C), her iki sentez yönteminde de nihai termal dayanımın, atık PET içermeyen referans alkide göre bir miktar arttığı gözlenmiştir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, atık PET depolimerizasyon ara ürününün, alkid reçine sentezinde kullanılarak değerlendirilmesinde farklı üretim yöntemleri kullanımının, alkid filmlerin yüzey örtü özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, atık PET depolimerizasyon (glikoliz) ara ürünü olan BHET, monoglisericid ve yağ asidi yöntemleriyle sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerinin formülasyonlarında (MPET, YPET) diol komponenti yerine kullanılmıştır. Ayrıca, karşılaştırma yapmak amacıyla, hem monoglisericid yöntemiyle hem de yağ asidi yöntemiyle atık PET içermeyen referans alkid reçineler (MREF, YREF) de sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm alkid reçinelerinden hazırlanan filmlerin, fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri ve TGA analizleri yapılarak tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelemiş ve ayrıntılı olarak aşağıda sunulmuştur.

Fiziksel ve Kimyasal Yüzey Örtü Özellikleri

- Her iki sentez yönteminde de, atık PET ara ürünü içeren ve içermeyen alkidlerden yumuşak, esnek, adhezyonu mükemmel ve parlak filmler elde edilmiştir.
- Bilindiği gibi, alkid reçineler genellikle iyi asit, tuz ve çevre dayanımına sahiptir. Bu doğrultuda, beklenildiği gibi, referans alkid filmler mükemmel asit, tuz ve çevre dayanımı göstermiştir. Atık PET esaslı alkid filmlerde de mükemmel sonuçlar elde edilmiş olup, atık PET ara ürünü kullanımı bu özellikleri negatif yönde etkilememiştir.

- Fırınlama sonunda, alkid filmlerin yüzey örtü özelliklerinde bir kayıp olmamış, aksine, su ve çözücü dayanımları daha da iyileşerek mükemmel hale gelmiş ve düşük olan alkali dayanımları da bir miktar gelişme göstermiştir.

Termal Özellikler

- Genel olarak, atık PET içermeyen referans alkid filmler birbirine benzer bir termal davranış göstermiş olup, her iki üretim yönteminde de, referans alkid filmlerin nihai termal dayanımları açısından bir fark gözlenmemiştir.
- Atık PET ara ürünü içeren atık PET esaslı alkid filmlerde ise, yine birbirine benzer bir termal davranış gözlenmekle beraber, atık PET ara ürünü kullanımına bağlı olarak, her iki üretim yönteminde de nihai termal dayanım referans alkidlere göre bir miktar artmıştır.

4.1. Çalışmanın Önemi ve Literatürdeki Yeri

Atık PET ara ürünlerinin, “K alkid sabiti sistemi”ne uygun bir şekilde adapte edilerek doğru formülasyonların belirlenmesi alkid reçine sentezi için gerekli ve zor bir aşamadır. Her iki yöntem için de, bunun başarıyla sağlanabilmesi ve atık PET ara ürününün diol komponenti yerine kullanımı ile sentezlenen reçinelerin yüzey örtü özelliklerinin ve termal dayanımlarının, atık PET içermeyen reçineler ile aynı ve/veya daha iyi olması, atık PET’in geri kazanılarak değerlendirilmesi, böylece atık bir ürünün alkid reçine hammaddelerinden birinin yerine ikame edilmesi açısından önemlidir.

Çalışma grubumuz tarafından daha önce yapılan ve atık PET glikoliz ara ürünü [13], eş zamanlı hidroliz-glikoliz ara ürünü [14, 31] aminoliz/aminoglikoliz ara ürünleri [15, 23, 32] ve hidroliz ara ürünleri [33] kullanılarak yapılan sentetik ve su bazlı alkid reçine sentez çalışmalarında sadece yağ asidi metodu kullanılmıştır. Literatürde, saflaştırılmış atık PET ara ürünlerinin (SÇ(+)) ve SÇ(-)) alkid reçine sentezinde kullanımı ile ilgili olarak çalışma grubumuzun çalışmaları dışında ayrıntılı bir çalışma yer almamakta olup, atık PET’in doğrudan üretime katıldığı ya da depolimerizasyon ürünlerinin saflaştırılmadan kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada ise, saflaştırılmış atık PET depolimerizasyon ara ürünü kullanılarak, hem yağ asidi yöntemi ve hem de monogliserid yöntemi ile sentezlenen atık PET esaslı alkid reçinelerin yüzey örtü ve termal özellikleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiş olup, literatürde atık PET esaslı alkidler için böyle karşılaştırmalı bir çalışma da mevcut değildir.

4.2. Sayısal Verilere Dayalı Hedefler, Endüstriyel Uygulamalara Işık Tutacak Öneriler

Alkid reçine sentezinde atık PET kullanımının, çevresel olduğu kadar ekonomik kazanımları da söz konusudur. Alkid reçinenin sahip olduğu üstün özelliklerden taviz verilmeksizin, reçine ana komponentlerinden birinin yerine atık bir ürün kullanımı, piyasadaki belli bir ücret karşılığı temin edilen ticari hammadde yerine çok daha ucuza temin edilebilen atık PET şişenin ikame edilmesi açısından önemlidir. Bu durum, toplam atık miktarının azaltılması açısından dikkate değerdir ve atık PET şişelerin, ekonomik bir değere dönüştürülerek geri kazanımı önemli bir kazanımdır. Ayrıca, boya sanayindeki yüksek üretim kapasiteleri temel alındığında, boya bağlayıcısı olarak kullanılan alkid reçinelerin sentezinde atık PET kullanımının, ciddi bir ekonomik kazanç getireceği de görülmektedir.

Bu çalışmada, atık PET atmosferik basınç glikoliz ara ürünü, alkid reçinesi sentezinde kullanılan diol komponenti yerine kullanılmıştır. Kullanılan alkid formülasyonuna ve yağ yüzdesine göre farklılık göstermesine rağmen, diol komponentinin miktarı toplam alkid reaksiyon şarjının ağırlıkça %15-30’larına kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla 1 ton alkid reçinesi üretiminde, 150-300 kg atık PET ara ürünü kullanmak mümkün olabilecektir. Bu rakam özellikle hacimsel olarak ciddi oranda kirlilik oluşturan atık PET şişelerin geri kazanımı açısından oldukça önemlidir. Büyük ölçeklerde yapılan

üretimlerde, her 1 tonluk şarjda kullanılan 150-300 kg'lık diol miktarı yerine atık PET kullanımı, hem atık PET şişelerin büyük oranda geri kazanılarak değerlendirilmesine, hem de prosesin ekonomikliğine katkıda bulunacaktır.

4.3. Sonuçlar

Bu çalışmada, atık PET depolimerizasyon ara ürününün, alkid reçine sentezinde kullanılarak değerlendirilmesinde farklı üretim yöntemleri kullanımının, alkid filmlerin yüzey örtü özellikleri ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Her iki üretim yönteminde de, atık PET esaslı alkid reçineler, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere benzer yüzey örtü özellikleri göstermiştir. Tüm reçinelerden, yumuşak (~17 könig saniyesi), esnek (~15.000 mL kum), adhezyonu mükemmel (%100), darbe dayanımı yüksek (>200 kg.cm), parlak (125 GU), mükemmel asit, tuz ve çevre dayanımına sahip filmler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, atık PET ara ürünü kullanımına bağlı olarak, her iki üretim yönteminde de termal dayanımın, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre iyileştiği ve yaklaşık 10-15°C daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, her iki üretim yöntemi ile gerçekleştirilen alkid reçine sentezlerinde atık PET ara ürünü kullanımı, reçinelerin yüzey örtü özellikleri üzerinde negatif bir etki göstermemiştir. Bir başka ifadeyle, reçinenin mevcut özellikleri değişmeksizin atık bir ürünün reçine yapısına dâhil edilmesi mümkün olmuştur. Atık PET ara ürünü kullanımı durumunda, alkid reçinelerin termal dayanım özellikleri, atık PET içermeyen referans alkid reçinelere göre bir miktar artmıştır. Bu sonuçlar, muhtemelen alkid reçine sentezinde, etilen glikol komponenti yerine daha büyük molekül ağırlıklı ve aromatik yapıda bir ara ürünün kullanımından kaynaklanmaktadır.

Alkid formülasyonlarında atık PET ara ürünü kullanımının yüzey örtü özellikleri üzerinde negatif bir etkisi olmaması ve bunun yanı sıra termal dayanım özelliklerini ise bir miktar arttırması dolayısıyla, her iki üretim yönteminin de atık PET ara ürünün değerlendirilmesi için uygun olduğu görülmektedir. Alkid reçinelerinin boya sektöründe bağlayıcı komponent olarak sıklıkla tercih edilmesi; atık PET geri kazanım ürünlerinin hem monogliseric yöntemi hem de yağ asidi yöntemi ile yapılan alkid reçine üretimine uygun olması ve bu yaklaşım ile yukarıda bahsedildiği gibi, hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli kazanımlar olduğu göz önüne alındığında; bu çalışmanın boya sanayine, atık yönetimine, teknolojiye ve bilimsel literatüre katkısı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Farah, S., Kunduru, K. R., Basu, A., Domb, A. J., (2015), Molecular Weight Determination of Polyethylene Terephthalate. In: Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites. pp. 143-165. William Andrew Publishing: New York
- [2] Farahat, M.S., (2002), Mechanical characteristics of modified unsaturated polyester resins derived from poly(ethylene terephthalate) waste, Polym. Int., 51, 183-189
- [3] Pimpan, V., Sirisook, R., Chuayjuljit, S.,(2003), Synthesis of unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: effect of type of glycol on characteristics of unsaturated polyester resin, J. Appl. Polym. Sci., 88, 788-792

- [4] Nikles, D.E., Farahat, M.S., (2005), New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review, *Macromol. Mater. Eng.*, 290, 13-30
- [5] Geyer, R, Jambeck, J.R., Law, K.L.,(2017), Plastics, production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv*, 3 (7), e1700782
- [6] Paszun, D., Spychaj, T.,(1997), Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1373-1383
- [7] Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M.,(1987), Unsaturated polyester resins from poly(ethylene terephthalate) waste: Synthesis and characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 194-198
- [8] Suh, D.J., Park, O.O., Yoon, K.H., (2000), The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions, *Polym.*, 41, 461-466
- [9] Öztürk, Y., Güçlü, G.,(2004), Unsaturated polyester resins obtained from glycolysis products of waste PET”, *Polym. – Plast. Tech. Eng.*, 43, 1539-1552
- [10] Kacperski, M., Spychaj, T., (1999), Rigid polyurethane foams with poly (ethylene terephthalate)/triethanolamine recycling products, *Polym. Adv. Tech.*, 10, 620-624
- [11] Shamsi, R., Abdouss, M., Sadeghi, G.M., Taromi, F.A.,(2009), Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes, and evaluation of their thermal and mechanical properties, *Polym. Int.*, 58, 22-30
- [12] 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
- [13] Ertaş, K., Güçlü, G., (2005), Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET, *Polym. – Plast. Tech. Eng.*, 44, 783-794
- [14] Güçlü, G., (2010), Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications, *Polym. Bull.*, 64, 739-748
- [15] Acar, I., Bal, A., Güçlü, G., (2012), The use of intermediates obtained from aminoglycolysis of waste PET for synthesis of water-reducible alkyd resin, *Canadian J. Chem.*, 91, 357-363
- [16] Saravari, O., Phapant, P., Pimpan, V., (2005), Synthesis of water-reducible acrylic-alkyd resins based on modified palm oil, *J. App. Polym. Sci.*, 96, 1170-1175
- [17] Patton, T.C., (1962), *Alkyd Resin Technology*, John Wiley and Sons, New York
- [18] ASTM D1639-90, (1996), Standard test method for acid value of organic coating materials, ASTM International, West Conshohocken, PA
- [19] ASTM E222-17, (2017), Standard test methods for hydroxyl groups using acetic anhydride acetylation, ASTM International, West Conshohocken, PA

- [20] 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
- [21] Brandrup, J., Immergut, E.H., (1989), *Polymer Handbook*, Third edition, Wiley, New York
- [22] Jones, F.N., (2003), Alkyd resins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2, 429-446
- [23] Acar, I., Bal, A., Güçlü, G., (2009), Atık PET'in eşzamanlı glikoliz-aminoliz reaksiyonundan elde edilen ara ürünlerin alkid reçinelerinin üretiminde kullanımı, *Katı Atık ve Çevre Dergisi*, 76, 38-45
- [24] Bulak, E., (2011), Atık poli(etilen tereftalat)'ın aminolizi ve aminoliz ürünlerinin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- [25] Yürekli, Ş.,(1995), *Reçine ve Boya Teknolojisi*, 1.Cilt, Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul
- [26] Duce, C., Della Porta, V., Tiné, M. R., Spepi, A., Ghezzi, L., Colombini, M. P., & Bramanti, E.,(2014), FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 130, 214-221
- [27] Hayes, P. A., Vahur, S., Leito, I.,(2014), ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 133, 207-213
- [28] <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>
- [29] <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html>
- [30] Ploeger, R., Scalarone, D., Chiantore, O., (2008), The characterization of commercial artists' alkyd paints, *J. Cult. Herit.*, 9(4), 412-419
- [31] Güçlü, G., Orbay, M., (2009), Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles, *Prog. Org. Coat.*, 65, 362-365
- [32] 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
- [33] 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