

34477.

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

34477

**POLİESTERLERİN REAKTİF EKSTRÜZYON İLE
GERİ KAZANILMASI**

DOKTORA TEZİ

Tuncer YALÇINYUVA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Kimyasal Teknolojiler Programı)

Danışman: Doç. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ

YATIRIM MENKUL DEĞERLER A.Ş.
KURUMSAL YATIRIM MERKEZİ

MART - 1994

ÖNSÖZ

Bu tezde, lineer bir poliester olan poli(etilen tereftalat) (PET)'in reaktif ekstrüzyon ile geri kazanılması amacıyla su ve istim enjeksiyonu kullanılarak hidrolizi incelenmiş olup deneysel çalışmalar Kanada'da, McGill Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

Doktora çalışmalarım süresince, gerek Kanada'da bulunduğum süre içerisinde çalışmalarımı takip ederek beni yönlendiren ve gerekse tezimin yazılması sırasında bana her türlü yardım ve desteği gösteren tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Saadet Özgümüş'e en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Kanada'da McGill Üniversitesi'nde pratik çalışmalarımı yapabilmek için gerekli bağlantıları kurarak, bana her türlü desteği gösteren Sayın Prof.Dr. Mehmet Ali Gürkaynak'a teşekkürlerimi arz ederim.

McGill Üniversitesi'ndeki pratik çalışmalarımı yürüttüğüm süre boyunca laboratuvar ve ekipman imkanlarından yararlanmamı sağlayan ve çalışmalarım boyunca fikirleriyle katkıda bulunan Sayın Prof.Dr. Musa R.Kamal'a teşekkür ederim.

Doktora tezimin yazılması sırasında her türlü yardım ve ilgilerini esirgemeyen, araştırmalarımın sonuca vardırılmasında büyük desteğini gördüğüm, bilgi ve önerilerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof.Dr. Murat Orbay'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yoğun çalışma dönemimde Fakültedeki yükümü üstlenerek beni destekleyen Kimyasal Teknolojiler anabilim Dalı'ndaki arkadaşlarıma da teşekkür ederim.Çalışmalarım ile ilgili, yurt dışında bulunduğum süre içerisinde maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen Sayın Mahmut Gülten ve ailesine, tezimin yazılması sırasındaki büyük gayret ve yardımlarından dolayı Sayın Levent Ökmen'e şükranlarımı sunarım.

En müstesna teşekkürlerim, Doktora çalışmalarım süresince gösterdiği her türlü özveri, sabır ve katkılarıyla her an yanımda hissettiğim sevgili eşim için olacaktır.

Tuncer Yalçınıyva

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ	VI
ABSTRACT	VII
I. GİRİŞ	1
1.1. Plastik Atık Problemine Getirilen Çözümler	2
1.1.1. Plastik Kullanımının Azaltılması (Source Reduction)	2
1.1.2. Gömme (Landfill)	3
1.1.3. Yakma (İncineration)	3
1.1.4. Kimyasal Geri Kazanma	3
1.1.5. Diğer Metotlar	4
1.2. PET'in Kimyasal Geri Kazanımı	4
1.3. Poliesterlerin ve PET'in Kimyasal Reaksiyonları	6
1.3.1. PET'in Hidrolizi	8
1.3.2. PET'in Alkoliz ve Glikolizi	9
1.4. Reaktif Ekstrüzyon	9
1.4.1. Ekstruderlerin Reaktör Olarak Değerlendirilmesi	13
1.4.2. Ekstruderlerin Sınıflandırılması	15

1.4.2.1.	Tek Vidalı Ekstruderler	17
1.4.2.2.	Çift Vidalı Ekstruderler	18
1.4.3.	Reaktif Ekstrüzyon ile Gerçekleştirilen Kimyasal Reaksiyonlar	21
II.	MATERYAL VE METOT	25
2.1.	Kimyasal Maddeler	25
2.1.1.	Polimerler	25
2.1.2.	Diğer Kimyasal Maddeler	25
2.2.	Proses Ekipmanı	26
2.2.1.	Ekstruder	26
2.2.1.1.	Silindirik Bölümler	26
2.2.1.2.	Boşaltma Kafası Ve Kafa Çıkış Ağızı	28
2.2.1.3.	Vidalar	29
2.2.1.4.	Ekstruder Motoru	34
2.2.2.	Çift Vidalı Volumetrik Besleyici	34
2.2.3.	Enjeksiyon Pompası	36
2.2.4.	Enjeksiyon Valfi	36
2.2.5.	Otoklav	37
2.2.6.	Öğütücü	38
2.2.7.	Kontrol Paneli	38
2.2.8.	Bilgisayar Ve Kontrol Programı	40
2.3.	Deneysel Metotlar	40
2.3.1.	Reaktanların Beslenmesi	40

2.3.2.	Ekstruderin Çalışma İçin Hazırlanması	41
2.3.3.	Ekstruderde Kalma Süresi Tayini	41
2.3.4.	Ekstruderde Kalma Süresi Dağılımı Tayini	42
2.3.5.	İstim Üretimi	44
2.3.6.	Su Ve İstim Enjeksiyonu	44
2.3.7.	Ekstrüzyon Ürünlerinin Toplanması Ve Saklanması	45
2.3.8.	Analizlerde Kullanılan Cihazlar Ve Metotlar	46
2.3.8.1.	Cihazlar	46
2.3.8.1.1.	Differential Scanning Kalorimetresi (DSC)	46
2.3.8.1.2.	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)	47
2.3.8.1.3.	Ultraviyole Spektroskopisi (UV)	47
2.3.8.2.	Metotlar	47
2.3.8.2.1.	Uç Grup Analizi	47
2.3.8.2.2.	DMF-CHCl ₃ Çözücü Sistemi	50
2.3.8.2.3.	DMSO Çözücü Sistemi	50
2.3.8.2.4.	KOH Çözeltisi	50
2.3.8.2.5.	Örnek Hazırlama	50
2.3.8.2.6.	Potansiyometrik Titrasyon Metodu	51
III.	BULGULAR	55
3.1.	1.Silindirik Bölüm Düzenlemesi ve 1. Vida Konfigürasyonu ile Yapılan Denemeler (Deneme 1-4)	55
3.2.	2. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 5-21)	57
3.2.1.	Devrettirme (Resirkülasyon) çalışmaları	58

3.2.2.	Ekstruderde Kalma Süresi Tayini Denemeleri	60
3.2.3.	İstim Enjeksiyonu	60
3.3.	3. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 22)	61
3.4.	2. Silindirik Bölüm Düzenlemesi ve 4. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 23-25)	61
3.5.	5. Vida Konfigürasyonu ile yapılan Denemeler (Deneme 26-27)	64
3.6.	6. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 28-36)	66
3.6.1.	Basınç Kontrol Valfi Ve Yüksek Basınç Uygulamaları	68
3.7.	7. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 37-42)	70
3.8.	Sistem Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi (Deneme 43-62)	75
3.8.1.	Vida Hızının EKS ve Reaksiyon Dönüşümü Üzerine Etkileri	76
3.8.2.	İstim/Polimer Oranının Dönüşüm Üzerine Etkisi	77
3.8.3.	Reaksiyon Sıcaklığının Dönüşüm Üzerine Etkisi	78
3.8.4.	Polimer Besleme Hızının Dönüşüm Üzerine Etkisi	79
3.8.5.	Yüksek Basınç Uygulamaları	79
3.9.	PET'in Reaktif Ekstrüzyon İle Hidrolizinin Kinetiği	82
IV.	TARTIŞMA VE SONUÇ	84
V.	ÖZET VE SUMMARY	110
VI.	KAYNAKLAR	116
VII.	ÖZGEÇMİŞ	121

ÖZ

Poliesterlerin Reaktif Ekstrüzyon İle Geri Kazanılması

Poli(etilen tereftalat) (PET)'in reaktif ekstrüzyon ile geri kazanılması ve başlangıç monomerlerinin veya kullanılabilir ara ürünlerin elde edilmesi amacıyla, çift vidalı ekstruderde, yüksek oranlarda su ve istim beslemesi ile hidrolizi ilk kez incelenmiştir.

Yapılan denemelerde, reaksiyonun reaktif ekstrüzyona uygulanması ve mevcut ekstruder sistemi için prosesin optimizasyonu amacıyla değişik silindirik bölüm düzenlemesi ve vida konfigürasyonları kullanılarak, çeşitli proses parametreleri (vida dönme hızı, polimer besleme hızı, su veya istim/polimer oranı, sıcaklık, basınç) incelenmiştir. Denemelerde ekstruderde kalma süresi ve karboksilik uç grup konsantrasyonları tayin edilmiş ve dönüşüm yüzdeleri belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerden bazıları IR ve DSC analizleriyle karakterize edilmiştir.

Yapılan araştırma sonucunda dönüşüm üzerindeki en etkin parametrenin ekstruderde kalma süresi ve ekstruder iç basıncı olduğu tesbit edilmiş, kullanılan ekstruderin boyut sınırları nedeniyle en çok % 31.6'lık dönüşüme ulaşmakla birlikte, kinetik çalışma verilerinden söz konusu reaksiyonun hızının, otoklavda elde edilenden, beklenildiği gibi bir miktar daha yüksek olduğu ve uygun boyutta sınıai çapta bir ekstruderle çok daha yüksek dönüşümlere ulaşabileceği anlaşılmıştır.

ABSTRACT

Recycling of polyesters with Reactive Extrusion

Reactive extrusion has been applied to hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) in order to recycle wastes and to obtain the monomers or intermediates using a twin screw extruder with high ratios of water or steam injection.

Various barrel section and screw configuration designs have been used and effects of various process parameters such as screw speed, polymer feed rate, water or steam/polymer ratio, temperature and pressure have been investigated. The residence times and molar conversions from carboxylic end group concentrations were determined. Some of the products were characterized by IR and DSC analysis.

The investigations yielded that the most significant parameters for conversion were residence time and the internal pressure of the extruder and kinetic data confirmed that although the maximal conversion obtained in this work was 31.6 % due to dimensional limitations, the rate of hydrolysis was as expected somewhat higher than those obtained at autoclave and much higher conversions could be obtained using industrial extruders with proper barrel lengths.

I. GİRİŞ

Plastik atıkların tüm katı atıklar içerisindeki oranı, özellikle ambalaj sanayiinde plastik malzemelerin kullanımının yaygınlaşması ile günden güne artarak dünya çapında bir krize yol açmaktadır.

Plastiklerin diğer katı atıklar içerisindeki yüzdesi 1960'lardan bu yana % 1'lerden % 7'ye yükselmiştir¹. Bu katı atıkların % 85'i gömülmekte, yaklaşık % 10'u geri kazanılmakta ve geri kalan % 5'i yakılmaktadır (incineration). Gömülen atıkların sadece % 7'si plastiktir. Atık alüminyumun % 27'si geri kazanılırken bu oran kağıt için % 21, plastik için ise sadece % 1'dir. Plastik atıkların toplam katı atıkların içerisindeki yüzdesinin 2000 yılına kadar % 10'lara yükseleceği tahmin edilmektedir^{1,2}.

Problemin hızla büyümesi ilginin plastik atıklar üzerinde yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Plastik atıkların çevreye verdikleri zarar ve doğal bozunmaya karşı gösterdikleri direnç, idari yönetimlerin ve çevreci grupların ilgilerinin plastik atıklar üzerinde yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Tüketici kökenli katı atıkların yaklaşık 1/3'ünün ambalajlama ürünlerinden meydana gelmesi ve bunun % 10'unu plastik atıkların oluşturması paketleme ürünlerinin plastik atık sorununda önemli bir yer tuttuğunu göstermektedir. Ambalajlama ve diğer alanlarda metaller ve cam yerine daha hafif olan plastik malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Yüksek malzeme ve enerji harcamaları yasal düzenlemeler ve çevre bilincinin her geçen gün biraz daha yerleşmesi endüstriyi yeni geri kazanma teknolojileri geliştirmeye yöneltmiştir. Tekrar işleme, enerji geri kazanımı ve kimyasalların geri kazanımı ile plastik atıklardaki değerlerin tekrar elde edilmesi her geçen gün yaygınlaşmaktadır. Plastik atıkların kaynakları üç grupta toplanabilirler³:

- 1- Endüstriyel atıklar
- 2- Evsel atıklar
- 3- Çöpler

Endüstriyel plastik atıklar üfleme ile kalıplama, enjeksiyon ile kalıplama, ekstrüzyon, harmanlama (compounding), tekrar işleme (reprocessing) gibi prosesler esnasında reçine üreticileri tarafından fabrikalarda ortaya çıkmaktadır. Üretim esnasında meydana gelen ve nisbeten temiz ve homojen olan plastik kırıntılar tekrar öğütülerek başlangıç polimerine direkt olarak katılabilirler (primer devreye katma). Bu artıkların bir kısmı daha düşük ürün özellikleri gösteren veya plastik ürünler elde edilmek üzere tekrar işlenebilmektedirler (sekonder devreye katma).

1.1. Plastik Atık Problemine Getirilen Çözümler

1.1.1. Plastik Kullanımının Azaltılması (Source reduction)

Plastik kullanımının azaltılması, katı atık problemine getirilen çözümler içerisinde öncelikli bir yer almaktadır. Bu husus daha az plastik malzeme kullanımı ile tanımlanabilir. Plastik malzemelerin veya ambalajların daha az kullanımının, daha az plastik atık oluşmasına sebep olacağı açıktır. Bu yöndeki çalışmalar nisbeten daha düşük ağırlıklı büyük boyutlu (ürün başına daha az ambalaj malzemesi kullanılan), toplu ambalajlamaya yönelik (bir ambalajda birden fazla ürün içeren) ve geri toplanabilir ambalaj dizaynı seçimlerinde görülmektedir⁴.

1.1.2. Gömme (Landfill)

Katı atıkların gömülmesi, yaygın kullanılan metottur. Ancak gömme masrafları her geçen gün artmakta ve uygun gömme alanları hızla azalmaktadır. Gömme metodu en düşük maliyetli bir atık giderme metodu olmasıyla birlikte belirli şartlar altında katı atıkların gömülmesi toprak ve yüzey sularında kimyasal, ağır metal ve bakteriyolojik

kirlenmeye sebep olmaktadır⁵.

1.1.3. Yakma (İncineration)

Polimer atıkların bir diğer metodu olan yakma, yanabilir atıkların yüksek sıcaklıkta kontrollü yakılmasıyla inert atıklara indirgenmesi olarak tanımlanabilir. Bu metodun esas amacı atık hacminin indirgenmesidir. Yakma ile ağırlıkça % 80 ve hacimce % 90'nın üzerinde azalma sağlanarak, geriye kalan inert atıklar gömülebilirler. Yakma metodu atık plastiklerin yok edilmesi için önerilmekle beraber aynı zamanda bir enerji üretim yöntemidir.

Plastiklerin enerji değeri oldukça yüksektir. 1 lb (453.6 g) polietilen, 20.000 Btu (21 Mj) termal enerji içermektedir² (1 lb 2 numara ile eşdeğer). Geri kazanılan PET şişeler 11.000 Btu/Lb termal enerji değeri içermektedir⁶. Diğer taraftan bu metot CO₂ emisyonunda önemli bir artışa neden olmakta ve HCl, HCN, NO ve organik asitler (plastik atığın tipine göre) gibi farklı toksik, kimyasal yan ürünler meydana getirir. Ayrıca plastiklerin dayanıklılıklarının arttırılmasında kullanılan kurşun ve kadmiyum tuzları küllerde kalarak yine atık problemine sebep olurlar. Aynı zamanda bu metot geri kazanılabilir kaynakların yok edilmesine sebep olmaktadır. Yakma işleminin yapıldığı bölgelerin seçimide ayrı bir problem yaratmaktadır.

1.1.4. Kimyasal Geri Kazanma

Yukarıdaki bilgilerin ışığında, kimyasal geri kazanma atık polimerlerin içerdiği ekonomik değeri tekrar elde edebilmek için en etkili ve önemli çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Kimyasal geri kazanma, polimer atıkların, polimerlerin, monomerlerin, yakıtların veya kimyasalların üretilmesi için tekrar kullanılabilir fraksiyonlara parçalanması olarak tanımlanmaktadır. PET, Naylon ve Poliüretan türü polimerler kolaylıkla depolimerize edilebilirler. Bu polimerlerdeki moleküller arası bağlar, reaktif kimyasal katalizör varlığında uygun ısı ve basınç uygulanarak daha kısa zincirlere kontrollü bir şekilde parçalanırlar. Bu tür polimerlerin transesterifikasyonları (hidroliz,

metanoliz, glikoliz) ile ilgili teknolojiler günümüzde iyi bilinmektedirler.

Ambalajlamada kullanılan plastik maddeler geri kazanma için esas hedefleri oluşturmaktadır. Bunlar: Poli(etilen tereftalat) (PET), (şişe); yüksek yoğunluklu polietilen (HOPE), (cam kavanoz, şişe); düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) (kaplama filmleri ve torbalar); polistiren (PS) (bardak, kutu ve kap); polipropilen (PP) (ev eşyası ve besin ambalajları); polivinil klorür (PVC) (şişe ve kap) ve benzerleridir².

1.1.5. Diğer Metotlar

Plastiklerin ultraviyole (UV)'e maruz bırakılması (foto degradasyon) veya bakteriel etki ile (biyolojik bozunma) parçalanması için çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir.

Işıma ile bozunabilen polimerlerde kimyasal bağlar, güneşten gelen UV ışınları ile bozunabilmektedirler^{7,8,9}. Diğer bir metot polimerin işlenmesinden hemen önce ışıkla aktif hale geçebilen katkıların ilavesidir. Böylece UV ışınması bir seri kimyasal reaksiyonlar başlatarak polimer zincirini küçük parçalara ayırmaktadır.

Biyolojik bozunma polimerlerin, kullanımından sonra mantarlar ve bakteriler gibi mikroorganizmalar tarafından enzimatik olarak parçalanmasıdır. Bu tür polimerlerin üretilmesindeki yöntemlerden biri polimerin işlenmesi sırasında nişasta gibi organik bir malzeme ile harmanlanmasıdır¹⁰. Bir diğer yaklaşım biyolojik olarak bozunabilen zincir bölümlerinin ana polimer zincirine aşılı polimerizasyonu veya kopolimerizasyonu ile katılmasıdır.

1.2. PET'in Kimyasal Geri Kazanımı

Termoplastik yarıkristalin olan poli(etilen tereftalat), yüksek dayanıklılığı olan elyafların (terylene, dacron) ve fotografik filmlerin (malinex, mylar) üretiminde yaygın

bir biçimde kullanılmaktadır. Son yıllarda düşük CO₂ absorpsiyonu, mekanik dayanıklılığı, şeffaf olması, toksik olmayan yapısı, kokuyu etkilememesi gibi bazı özellikleri sebebiyle gıda sanayiinde sıvı ürünlerin şişelenmesinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır¹¹. Bu tür şişelerin pazarı dünya çapında büyümekte olup çalışmalar, şişeleri depozit yöntemi ile geri toplanmasından sonra geri kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır.

1992'de 2 milyon pound'un üzerinde PET üretilmiştir¹². Bu üretimin yaklaşık %75'i gıda endüstrisinde kullanılmıştır. Bu sonuçtan da görüleceği üzere oldukça büyük miktarda PET şişenin tüketim sonrası devrettirilmesiyle kimyasal geri kazanmaya kaynak teşkil edeceği açıktır.

PET atıkların üretimi esnasında taze ham maddeye belirli oranda ilavesiyle primer devreye katma gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, hidroperoksitler ve asetaldehit oluşumu nedeniyle, elde edilen ürünlerin renkli ve düşük mekanik özelliklere sahip oldukları belirtilmektedir^{13,14,15}.

Diğer bir seçenek ise atığın polimerizasyon esnasında, bis(2-hidroksietil) tereftalat kademesinde katılmasıdır. Ancak yine istenilen özellikte ürün elde edilememektedir¹⁶.

PET'in, diğer polimerlerle karıştırılarak, daha düşük kalitede ürünlerin eldesinde de, PET'in erime sıcaklığında diğer ürünlerin bozunması ve homojenliğin sağlanamaması gibi problemler bulunmaktadır. Ancak PET atıkların, % 50 oranında Naylon 6 ile 2 saat ısıtılmasıyla homojen karışımlar elde edildiği¹⁷ ve cam elyafı ile kuvvetlendirilmiş olarak Naylon 6-PET karışımlarından inşaat malzemesi olarak yararlanılabildiği bildirilmektedir¹⁸.

PET atıklardan tekrar şişe veya elyaf üretimi düşük kaliteli ürünler verdiği için, bunların kimyasal durulmaları ile PET'in veya alkid, poliüretan veya doymamış poliester gibi diğer polimerik malzemelerin üretiminde kullanılabilecek ara ürünlerin eldesi, en

iyi yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır.

Geri kazanılmış PET, bir çok farklı alanda kullanılabilir. Coca Cola Co. ve Pepsi Cola Co. firmaları üretim esnasında elde edilen PET kırıntılarının tekrar yeni şişelerin üretiminde kullanılmasını (% 25 devrettirme) gerçekleştirmektedirler. Goodyear (Pepsi Cola Co. için) PET'i temel asit ve alkol monomerlerine depolimerize etmek amacıyla glikoliz prosesini kullanmaktadır. Hoechst Celanese Corp. (Coca Cola Co. ile birlikte PET'in monomerlerine parçalanması amacıyla metanoliz prosesini kullanmaktadırlar^{19,20}.

Geri kazanılmış PET, aynı zamanda yastık ve benzeri eşyalar için dolgu elyafı, poliester köpükler, kayışlar, kaplar ve oto parçaları üretiminde kullanılmaktadır. Geri kazanılan PET, goymamış poliesterlerin veya poliüretan üretiminde kullanılmak üzere poliollerin eldesi için kimyasal olarak başlangıç maddelerine dönüştürülürler.

1.3. Poliesterlerin ve PET'in Kimyasal Reaksiyonları

PET, tereftalik asit veya dimetil tereftalat ile etilen glikolden elde edilen lineer bir poliesterdir. Yüksek molekül ağırlıklı PET'in polimerizasyonu iki kademe gerçekleşmektedir²¹. İlk basamakta bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET) sentez edilir. Alternatif olarak, tereftalik asit BHET'nin sentezinden önce metanol ile dimetil tereftalat vermek üzere esterleştirilir.

İkinci kademe, BHET karışımının yüksek sıcaklıkta, yüksek derecede kristal içeren bir polimer vermek üzere reaksiyona girdiği bir katı faz polimerizasyonudur.

Poliesterler, ester grubunun reaktivitesi nedeniyle normal esterlerle aynı reaksiyonlara girme eğilimindedirler²². Ester grubu su, alkol, asit ve ester gibi polar bileşiklerle kolaylıkla reaksiyona girer. Bu reaksiyonlar sonucunda ester bağları kırılarak polimer zinciri parçalanır. Reaksiyonlar Şekil 1.1'de gösterilmektedir.

Hidroliz



Alkoliz



Asitler ile Reaksiyon



Esterler ile Reaksiyon



Şekil 1.1 Poliesterlerin kimyasal reaksiyonları

R', R'', R''': Alkil ve aril grupları

1.3.1. PET'in Hidrolizi

Poliesterler serbest OH ve COOH gruplarının sayısını arttıracak şekilde hidroliz edilebilirler. Ayrıca asit ve alkalilerle ısıtma ile de poliesterlerin hidrolizi mümkün olmaktadır^{23,24,25}. Hidroliz reaksiyonu, kondenzasyonunun tersi olduğu için kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen tüm polimerler hidroliz edilirler. Dolayısıyla poliamidler, poliesterler, polikarbonatlar, poliüreler ve poliüretanlar hidroliz ile geri kazanılabilirler. Bununla birlikte yukarıda hidroliz edilebildikleri bahsedilen polimerler, normal şartlar altında hidrolize dirençlidirler. Bu sebeple hidroliz reaksiyonları aşırı şartlarda gerçekleştirilmelidir²⁶. Poliesterlerin hidrolize yatkınlıkları yapılarında kullanılan asit ve glikollerin yapılarına bağlıdır. Genellikle daha yüksek glikol ve dikarboksilik asitlere gidildikçe poliesterlerin hidrolize karşı dirençleri artar. PET özellikle hidrolize karşı dirençlidir; seyreltik ve orta kuvvetteki asit çözeltilerine (sıcak) ve kaynayan sodyum karbonat çözeltilerine ve soğuk alkali çözeltilere dayanıklıdır²⁶. PET, sıcak alkali çözeltileri ile hidroliz edilebilirler²⁷. PET, 200°C'de doğrudan yüksek basınçlı istim enjeksiyonu ve amonyum hidroksit ile diamonyum tereftalat ve etilen glikol vermek üzere hidroliz edilebilir²⁸. PET, aynı zaman da sülfirik asit, nitrat asiti ve fosfat asidi gibi konsantre kuvvetli asit çözeltileri ile yüksek basınç ve sıcaklık kullanılmaksızın iyi bir verimle tereftalik asit vermek üzere de hidroliz edilebilir^{29,30}. 280°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda PET, su ile hızlı bir şekilde hidrolize uğrar³¹. Su ile hidroliz reaksiyonu 150-300°C sıcaklıklarda ve basınç altında tereftalik asit (TFA) ve etilen glikol (EG) verecek şekilde gerçekleştirilebilir^{32,33,34}.

Hidroliz reaksiyonları sodyum asetat gibi transesterifikasyon katalizörleri tarafından hızlandırılır^{33,35}. Çeşitli metal bileşikleri (genellikle Li, Na, K, Ti, Zn, Ce, Co, Sn, Pb, Sb, Al, Mn ve Mg'un asetatları) PET'in hidroliz, alkoliz ve glikoliz reaksiyonlarında katalizör olarak incelenmişlerdir^{33,36,37,38}. Araştırmalar transesterifikasyon katalizörleri olarak kullanılan Ti ve Zn bileşiklerinin bu reaksiyonları hızlandırdıklarını açıkça göstermiştir. Titanyum asetatın hem polikondenzasyon hem de bozunma reaksiyonlarını katalizlediği belirlenmiştir. Diğer taraftan çinko asetat hidroliz reaksiyonunu önemli derecede ve buna karşılık polikondenzasyon reaksiyonunu

ise az miktarda hızlandırmaktadır.

Genel olarak poliestерler için basit hidroliz mekanizması şekil 1.1'de gösterildiği gibidir. Çok basit görülen bu temel eşitliğe karşılık poliestерlerin hidrolizi oldukça kompleks bir prosesdir. PET'in hidrolizi ile ilgili pekçok farklı kinetik model önerilmiştir^{33,39,40,41,42,43,44}. Bu çalışmaların bir çoğunda kinetik hesaplamalar, filtrasyon ve IR teknikleri ile izlenen karboksil grubu oluşumuna ve relatif veya intrinsik viskozitenin azalmasına dayanmaktadır.

1.3.2. PET'in Alkoliz ve Glikolizi

Metanoliz ve glikoliz ile PET'in başlangıç monomerlerine dönüştürülmesi mümkündür. PET'in basınç altında metanol ile muamele edilmesiyle dimetil tereftalat (DMT) ve etilen glikol (EG) geri kazanılabilir. Reaksiyon 185°C'de 3 saat içerisinde tamamlanabilir. Bu reaksiyonu transesterifikasyon katalizörleri olup çinko asetat en çok kullanılanıdır^{45,46}. Bis hidroksietil tereftalat (BHET), etilen glikol ve düşük molekül ağırlıklı oligomerler benzer şekilde PET'in etilen glikol ile daha hızlı olarak basınç altında ısıtma ile elde edilebilirler^{36,47,48}.

PET'in glikolizi geçmiş yıllarda PET'in geri kazanılması için en çok kullanılan proseslerden biridir. Diğer taraftan PET'in glikolizi ile elde edilen oligomerik dioller, alkit reçineleri ve poliüretanları üretmek için diasitler ve diizosiyanatlar ile reaksiyona sokulurlar. PET atıklarının glikoliz ürünlerinin, adipik asit ve maleik anhidrit ile poliestер polioller ve doymamış poliestерleri elde etmek üzere gerçekleştirilen poliestерifikasyonu ve poliestерifikasyon kinetiği incelenmiştir^{49,50,51,52}.

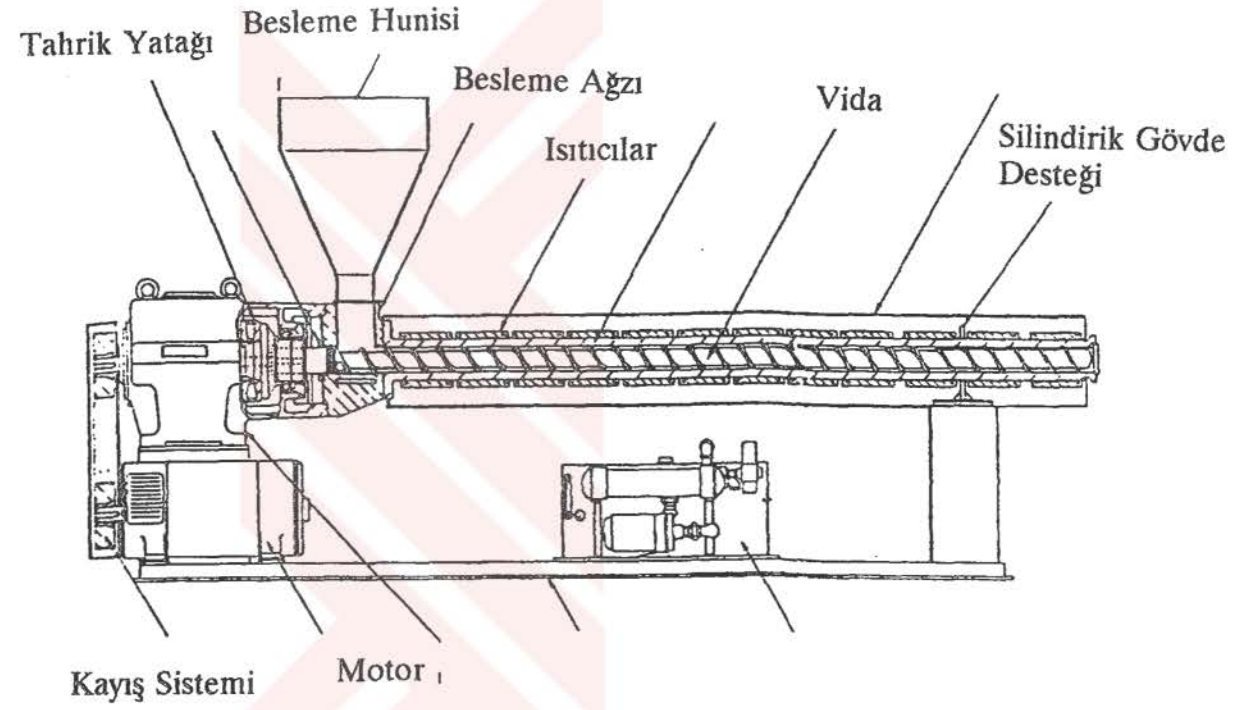
1.4. Reaktif Ekstrüzyon

Reaktif ekstrüzyon; monomerlerin veya polimerlerin, ekstrüzyon prosesi esnasındaki kimyasal reaksiyonları ile ifade edilmektedir⁵³. Burada ekstruder bir işleme

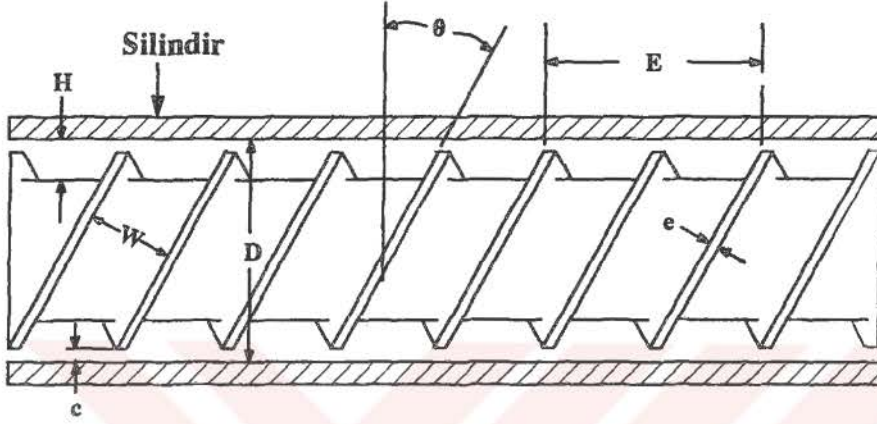
vasıtası olmak yerine genel bir kimyasal reaktör olarak kullanılmaktadır. Bu durumda genel olarak kimyasal reaksiyonlar eriyik polimer fazı içerisinde gerçekleşirler. Reaktif ekstrüzyon prosesinde bir ekstruder, katı, eriyik veya sıvı haldeki reaktan polimer monomerleri ekstruder boyunca taşımak için içerisinde bir veya daha fazla sayıda vida bulunan yatay bir kimyasal reaktör olarak düşünülebilir.

Ekstrüzyon, polimer bir maddenin akıcı bir hale getirilerek belirli bir şekil vermek üzere dar ve şekilli bir kalıptan basınçla geçirilmesi olarak tanımlanır. Polimer işleme endüstrisinde, ekstrüzyon işleminin, boru, tüp, levha ve film üretimi, ekstrüzyonla kaplama, tel veya kablo kaplamaları, elyaf üretimi ve çeşitli profillerin üretimi gibi çok geniş bir tatbikat sahası bulunmaktadır. Ekstruder aynı zamanda enjeksiyon üflemeyle kalıplama, plastiklerin granülasyonu, harmanlama (compounding) ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması (devolatilization) gibi diğer proseslerle bağlantılı olarak kullanılan yardımcı bir ekipmandır.

Ekstrüzyon işlemi, ekstruder adı verilen ve esas olarak bir silindir ve bu silindir içerisinde dönen bir veya daha fazla sayıda vidadan ibarettir. Şekil 1.2'de bir ekstruderin kesiti görülmektedir. Polimer, vidanın bir ucundaki besleme hunisinden (hopper) silindir içerisine beslenmekte ve vidanın dönüşü ile ileri doğru itilirken kısmen silindir üzerindeki ısıtıcılar ve kısmen de vidanın hareketi ile oluşan sürtünme ısı sebebiyle erimekte. Vida sonunda, eriyik haldeki polimer madde silindir ucuna bağlı çıkış ağzından çıkarak soğutulur ve çıkış ağzının tipine göre ürüne arzu edilen şekil verilir. Ekstruder genel olarak; güç kaynağı, tahrik yatağı (thrust bearing), silindirik gövde, vida, kafa çıkış ağzı (die), besleme hunisi, ısıtma ve soğutma sistemi ve kontrol sistemi gibi bölümlerden oluşur. Şekil 1.3'de bir ekstruder vidasının detayları görülmektedir. Ekstruderin silindirik gövdesi genel olarak başlıca, besleme bölgesi, erime ve sıkıştırma bölgesi, ölçme ve pompalama (metering) bölgesi olarak 3 bölüme ayrılır. Ekstruderin çapı (D), uzunluğun çapa oranı (L/D), motor gücü gibi hususlar, ekstruderin özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerdir.



Şekil 1.2 Ekstruderin kesiti



Şekil 1.3 Extruder vidasının geometrik görünüşü

- H: Kanal derinliği, c: Vida dişi ile gövde iç yüzeyi arasındaki mesafe,
W: Kanal genişliği, D: Silindirik gövdenin iç çapı, θ : Helis açısı,
E: Vida dişinin tam bir dönüşte aksel doğrultuda kat ettiği mesafe,
e: Diş kalınlığı.

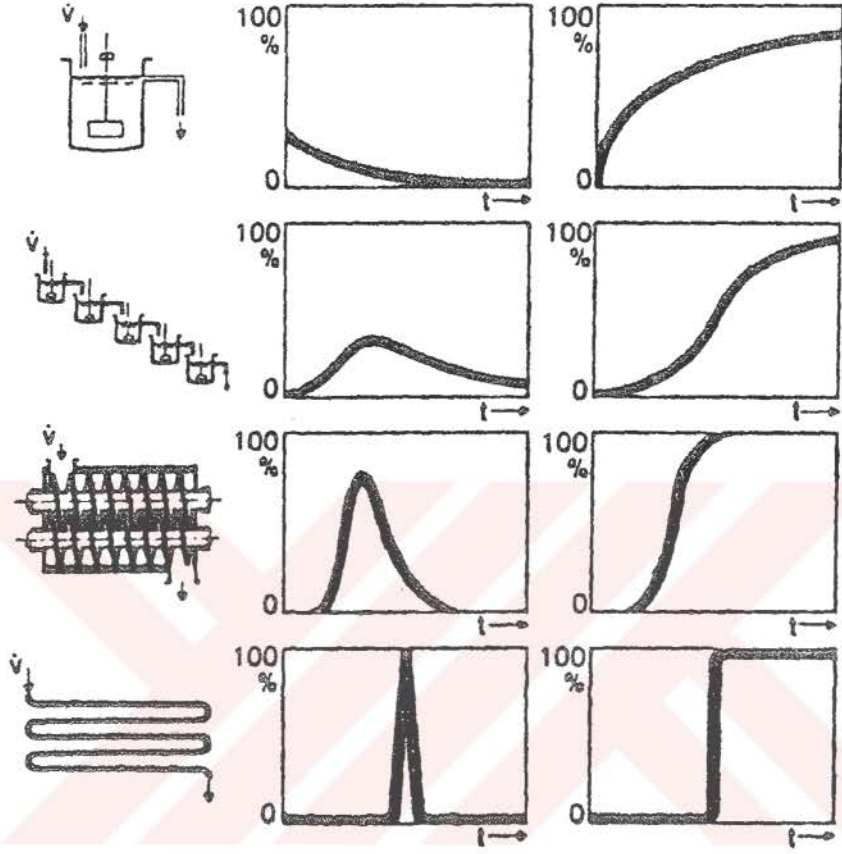
1.4.1. Ekstruderlerin Reaktör Olarak Değerlendirilmesi

Ekstruderler, kimyasal bir reaktör olarak sağladıkları avantajlar nedeniyle geniş bir kullanım alanı bulmuş olup son yıllarda reaktif ekstrüzyona olan ilgi dünya çapında büyük bir artış göstermektedir.

Ekstruderde gerçekleştirilen monomer ve polimerlerin yer aldığı reaktif ekstrüzyon genel olarak kütle polimerizasyonu tekniğine uygun olduğundan bu tekniğin avantajlarını içermekte, proses basitleşmekte, su ve çözücü gibi seyreltici kullanımına gerek duyulmamakta ve dolayısıyla elde edilen son üründe safsızlık bulunmamaktadır. Diğer taraftan yüksek viskoziteli polimerik malzemenin mevcut vida veya vidalar vasıtasıyla kolayca taşınması (conveying) ve etkin bir şekilde karıştırılabilmesi sağlanmaktadır. Ekstrüzyon prosesleri sürekli proses olma özelliğini de göstermekte ve sistemde yapılabilecek modifikasyonlarla (vida düzenlemesi gibi) reaktörde kalma süresi dağılımı hassas bir şekilde kontrol edilebilmekte ve ihtiyaca göre reaktörde kalma süresi dağılımı daraltılarak piston akışlı reaktör tipine yaklaşılabilmektedir (Şekil 1.4). Ekstruderde değişik vida tiplerinin kullanılması, vidalarda ve proses şartlarında yapılan düzenlemelerle basınç altındaki reaksiyonların yapılması mümkün olmaktadır. Reaktif ekstrüzyon; reaktanların ve katkıların ilavesi, eritilmesi, karıştırılması, reaksiyonu, reaksiyona girmemiş monomer veya yan ürünlerin uzaklaştırılabilmesi, sıkıştırma ve şekillendirme yapılabilmesi gibi bir çok reaksiyon kademesini her hangi bir ön işleme gerek duyulmaksızın tek adımda gerçekleştirilebildiği bir proses olma özelliğini taşımaktadır. Ayrıca bu proses, reaksiyon sürelerinin kısa olması dolayısıyla enerji giderlerinin düşük olması gibi bir avantaja da sahiptir.

Bu avantajların yanı sıra reaktif ekstrüzyon yüksek reaksiyon ısılarının giderilmesindeki güçlükler, ısı transfer problemleri, reaktörde kalma süresinin kısa olması, uzun reaksiyon süreleri için yüksek maliyet gerektirmesi gibi dezavantajları da içermektedir.

Bir reaktif ekstrüzyon prosesinde kullanılacak ekstruderin özelliklerinin



Şekil 1.4 Farklı reaktör sistemleri için reaktörde kalma süresi dağılımları

belirlenmesinde ekstruderde kalma süresinin, enerji ihtiyacının ve başlangıç malzemesi ve ürünlerin özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir.

1.4.2. Ekstruderlerin Sınıflandırılması

Ekstruderler yukarıda açıklandığı gibi, kimyasal reaksiyona ve arzu edilen ürün özelliklerine göre farklı şartlarda gerçekleştirilen, sürekli reaktif ekstrüzyon prosesleri için uygun ekipmanlardır. Tek vidalı ekstruderler en basit olanlarıdır. Çift vidalı ekstruderler ise vida özelliklerine göre sınıflandırılırlar.

Vidalı ekstruderler yüksek viskoziteli ürünlerin kolayca taşınması ve karıştırılması avantajını taşırlar. Tek vidalı ekstruderlerde yapılan bir çok kütle polimerizasyonu, uzun ekstruderde kalma zamanı gerektirdiğinden normal, ticari ürünler için reaktif ekstrüzyonda kullanılan ekstruderlerin fiziksel boyutlarının son derece geniş olması şarttır. Genel olarak 1.2-1.8 m vida çapı, 12-18 m vida uzunluğu normaldir.

Tek vidalı reaktörler 500-1000 kg/saat'lik üretimlerde etkindirler ancak pratikte ticari prosesler için üretim 2500-5000 kg/saat mertebesinde olmalıdır⁵⁴.

Tek vidalı reaktörlerde ısı polimer ile ekstruder duvarı arasında ısı iletimi problemi mevcuttur. Bu sorun, iyi bir karışma ile ısı transfer yüzeyleri arttırılacağından, iyileştirilebilir. Ancak ticari üretime yönelik olarak ekstruderin çapının arttırılması bu ısı iletimini negatif yönde etkiler.

Ekstruderde kalma süresi: Araştırmalar, gerekli prosesleri gerçekleştirmek için ekstruderlerin boyutlarının, minimuma indirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Ticari öneme sahip polistirenin (viskozite: 500-10000 poise) üretimi için 3 saat, kalıplama tipinde poliesterlerin polikondenzasyonu için 2 ila 5 saat gerekmektedir. Bu reaksiyon süreleri, çok büyük ekstruderler gerektirmektedir.

Hem ekstruder boyutlarını en aza indirmek, hem de yeterli dönüşümü ve iyi bir ısı transferini elde edebilmek için reaksiyon kinetiğinin iyileştirilmesine çalışılmıştır. Polimer, monomer ve diğer reaktanların ideal karıştırılması polimer reaksiyonlarının hızını etkileyecektir. İyi bir karışma ve ısıtılmış veya soğutulmuş ekstruder iç duvarındaki polimer tabakalarının sürekli sıyırılmasıyla iyi bir ısı transferi de gerçekleşecektir.

Kendi kendini temizleyen (self-wiping) çift vidalı ekstruderlerde, vida dişleri iç içe girebilmekte (intermeshing) ve vidalar kendi kendini temizleyebilir tipte olabilmektedir. Bu tür vidalarla, daha etkin bir taşıma, karıştırma etkisi ve iyi bir ısı iletimi sağlanabilmektedir. Karıştırma etkisiyle yaratılan yeni yüzeyler, polimer reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilemektedir.

Çift vidalı ekstruderler aynı zamanda ekstruderde kalma zamanını azaltarak reaktör boyutlarını minimize etmektedir. Tek vidalı bir ekstruderde polimerlerin polikondenzasyon reaksiyonları için 3 saat gerekirken bu süre çift vidalı ekstruderlerde 30 dakikaya inebilmektedir.

Ekstruderler, polimer besleme hızına bağlı olarak çeşitli doluluk oranlarında çalıştırılabilirler. Besleme hızının azaltılması, malzemenin taşınma etkinliğini azaltmaktadır.

Çift vidalı ekstruderler, hassas bir ekstruderde kalma süresi dağılımı (EKSD) kontrolü sağlarlar. Homojen ve belirli bir molekül ağırlığı dağılımına sahip bir ürünün elde edilmek istendiği durumlarda ekstruderde kalma süresi dağılımı çok önemlidir. Tamamen kendi kendini temizleyen elemanlardan oluşan bir vida düzenlemesi, EKSD'nı minimuma indirerek sistemi piston akışlı şartlara yaklaştırır ve ürünler dar bir molekül ağırlığı dağılımı gösterirler. Reaktif ekstrüzyonda özellikle polikondenzasyon proseslerinde hassas bir sıcaklık kontrolü sağlanmalıdır.

1.4.2.1. Tek Vidalı Ekstruderler

Reaktif ekstrüzyon için temel besleme, polimerik malzemenin katı halde beslenmesidir. Böylece ekstruderin ilk kısmı katı taneciklerin taşınmasına ve eritilmesine ayrılmış olmaktadır. Erimesinden sonra, polimer eriyiği ve reaktanların teması tamamen veya kısmen dolu vida kanallarında gerçekleşir. Reaksiyondan sonra muhtemelen, uçucu ürünlerin uzaklaştığı bir gaz çıkış bölümünden sonra ürün basınç altında ekstrude edilerek kafa çıkış ağzından dışarı alınır.

Tek vidalı ekstruderlerde polimerik malzemenin ekstruder içindeki taşınma mekanizması, katı taneciklerin taşındığı besleme bölgesinde sürtünme kuvvetlerine, eriyik taşıma bölgesinde ise viskoziteye bağlıdır. Dolayısıyla tek vidalı bu tip ekstrüzyon prosesleri büyük oranda malzemenin sürtünme ve viskozite özelliklerine bağlıdır.

Tüm ekstruderlerde eriyik, vidaların dönmesi ile silindirik gövde boyunca vida kanalları içinde, silindirik gövde içinde kayarak sürüklenir (sürüklenme akışı-drag flow). Ekstruderler aynı zamanda, viskoz eriyiği levha veya tel oluşturacak şekilde bir çıkış elemanına doğru basmak amacıyla basınç oluşturmak üzere de kullanılırlar. Proses için gerekli olan bu basınç, kanalda geriye doğru bir basınç akışına (geri akış) sebep olur. Basınç oluşumunun sebebi, malzeme vida ve silindirik gövde iç yüzeyi arasındaki etkileşimdir. Sürüklenme akışı, vida hızına, çapa (D), vida genişliğine, vida derinliğine ve helis açısına bağlıdır. Sürüklenme akışı, eriyiğin vida ve silindirik gövdenin göreceli olarak yer değiştirmesi sonucu meydana gelen hacimsel yer değiştirmeye eşdeğerdir. Basınç akışı, basıncın, eriyik viskozitesinin ve vida kanallarının geometrisinin bir fonksiyonudur. Ekstruder içerisindeki gerçek akış ise sürüklenme ve basınç akışının farkından ibarettir.

Sabit bir vida hızı ve eriyik viskozitesi için, ekstruder içerisindeki polimer akışı ile basınç arasında lineer bir bağıntı vardır. Tek vidalı ekstruderde meydana gelen karışmanın derecesi, sürüklenme ve basınç akışlarının bir sonucudur. Vida kanalları içerisindeki karışma laminer bir tabakalaşma şeklinde gerçekleşir. Tek vidalı

ekstruderlerde iyi bir karışma, homojenlik elde edilebilmesi için değişik tipte vida elemanları kullanılabilir.

1.4.2.2. Çift Vidalı Ekstruderler

Çift vidalı ekstruderler; polimerin işlenmesinde, üstün karıştırma özellikleri sağlanması ve ekstruderdeki kalma süresi dağılımının daha iyi kontrol edilebilmesi nedeniyle polimer işleme endüstrisinde giderek artan bir öneme sahip olmaktadır. Tek vidalı ekstruderler genellikle, besleme hunisinin tam olarak doldurulması suretiyle beslendiklerinden (flood fed), besleme hızı vida hızı ile belirlenmektedir. Çift vidalı ekstruderler ise, genellikle besleme hunisi tam doldurulmaksızın, başka bir deyişle besleme hunisinde birikme olmadan besleme yapıldığından (starve fed), vida hızı ve karıştırma üzerinde, besleme hızından bağımsız olarak daha iyi bir kontrol sağlanmaktadır.

Genel olarak her bir reaktan için, ayrı volümetrik besleyiciler kullanılarak ön karıştırma işleminin gerekliliği ortadan kaldırılır. Çift vidalı ekstruderler, bir vida ile diğeri arasındaki etkileşimle meydana gelen ilave bir karıştırma avantajına sahiptirler. Üretici firmalar tarafından, geniş aralıkta bir karıştırma etkisi sağlamak için çok çeşitli, değiştirilebilir karıştırma elemanları önerilmektedir.

Malzemenin iki vida ve silindir iç duvarı arasındaki bölmeye kapatıldığı geometrik bir konfigürasyon içeren çift vidalı ekstruderler pozitif taşıma özellikleri gösterirler. Bu ekstruderler de bir vidanın dişleri diğer vidanın vida kanalı içerisine yerleşmiş durumdadır. Vida dişleri ve kanallar arasındaki sızdırmazlık pozitif taşıma özelliğini artırır. Bu tip ekstruderle malzemenin sürtünme ve viskozite özelliklerinin, ekstruderdeki taşıma davranışları üzerinde çok az bir etkisi vardır.

Sanayide bir çok tipte çift vidalı ekstruderler mevcuttur. Bu ekstruderler, vida dişlerinin birbiri içerisine geçip geçmemesine bağlı olarak ikiye ayrılırlar:

a) Uyumlu çift vidalı ekstruderler (Intermeshing) b) Uyumlu olmayan çift vidalı ekstruderler (Non intermeshing/Tangential)^{55,56}.

Tam uyumlu olmayan çift vidalı ekstruderlerde bir vidanın dişleri diğer vidanın kanalları içerisine uzanmamakta ve bu ekstruderler kapalı veya yarı kapalı bölümler oluşturamamakta, dolayısıyla pozitif taşıma özelliği göstermemektedirler. Bu tür ekstruderlerde vidalar ve silindirik gövde arasında tam bir sızdırmazlık sağlanamamakta ve bir vida ile diğer vida arasında kolayca geri karışma gerçekleşmektedir.

Tam anlamıyla pozitif taşıma özellikleri gösteren ekstruderlerde vida kanalları tamamen kapalı olmalıdır. Sanayide tam uyumlu ve uyumlu olmayan ekstruderler arasında yer alan, vida dişlerinin birbiri içerisine geçme oranına bağlı olarak farklı uyumluluk derecelerine sahip özelliklerde birçok ekstruder tipi mevcuttur. Kanal bölümleri arasındaki her hangi bir geri sızmanın, pozitif taşıma davranışını olumsuz yönde etkileyeceği aşıkardır.

Çift vidalı ekstruderlerdeki bir diğer sınıflama da, vidaların dönme yönüne göre olan sınıflamadır: a) Eş yönlü çift vidalı ekstruderler (Co-rotating) b) Ters yönlü çift vidalı ekstruderler (Counter-rotating).

Uyumlu ve ters yönlü vida içeren ekstruderlerde yüksek pozitif taşıma özelliği sağlanabilir. Ancak bu aşırı basınç artmasına neden olacağından, yüksek basınç istenmeyen proseslerde vida hızının düşük tutulması gerekmektedir. Çoğu uyumlu ve ters yönlü vidalı ekstruderler düşük vida hızları ile uygulanan profil ekstrüzyonunda kullanılmaktadır. Bu ekstruderlerin sahip olduğu iyi pozitif taşıma özellikleri ile dar bir ekstruderde kalma süresi dağılımı sağlarlar. Bu ise özellikle PVC gibi termal dayanıklılıkları düşük olan malzemeler için önemlidir.

Uyumlu ve eş yönlü ekstruderlerde diş ve kanallar çok yakın olarak birbirleri ile uyum içerisindedirler ve yüksek bir pozitif taşıma özelliği gösterirler. Vidalar, genellikle kendi kendini temizleyen yapıda olup, malzemeyi kolayca bir vidadan diğerine transfer

ederek yüksek hızlarda çalışmaya imkan sağlar. Bu tür ekstruderler öncelikle yüksek kayma oranı gerektiren harmanlama işlemlerinde kullanılır.

Tam uyumlu eş yönlü çift vidalı ekstruderler ile yapılan reaktif ekstrüzyon çalışmalarında değişik diş açıklıklarına (tek, çift ve üç dişli vidalar) ve değişik şekillere sahip vida elemanları kullanılmaktadır (Şekil 1.5). Çift dişli vida elemanları ekstrüzyonda en yaygın kullanıma sahiptir⁵⁶.

Karıştırma genellikle yoğurucu blokları ile gerçekleştirilmektedir. Bu vida elemanları blokların kalınlığına ve yerleşme açlarına bağlı olarak değişik şekillerde olabilmektedir (Şekil 1.6).

Eş yönlü yoğurucu vida elemanları sıkıştırma-genişleme ile özel bir karıştırma etkisi yapmaktadırlar. Reaksiyon karışımı sıkıştırılarak, vidanın tipine göre ileri veya geri yönde itilirler (Şekil 1.7).

Söz konusu vidaların bu karıştırma etkileri, vida kanalları tamamen dolu iken daha etkin olmaktadır. Böylece ekstruderin doluluğu da prosesin kontrol edilmesinde önemli bir faktör olmaktadır. Ekstruderin doluluğu ters vida elemanlarının veya disklerin (Şekil 2.10 B) kullanımı ile sağlanabilir. Disk elemanlarına ilave olarak, valf mekanizmalarının uygulanmasıyla ekstruderdeki doluluk oranı ve basınç kontrol edilebilmektedir. Daha fazla bir karıştırma istenildiği durumlarda kullanılan dişli tip karıştırıcılar, reaktanların ve ekstruder içindeki farklı fazların temasını sağlamaktadır (Şekil 1.8).

Eş yönlü (co-rotating), çift vidalı ekstruderler sürekli reaktif ekstrüzyon prosesleri için en yaygın olarak kullanılan ekstruder tipidir. Bu tip ekstruderlerin reaktif ekstrüzyona uygulanması ile ve özellikleriyle ilgili bir çok çalışma yayınlanmıştır^{55,57,58,59,60}.

1.4.3. Reaktif Ekstrüzyon ile Gerçekleştirilen Kimyasal Reaksiyonlar

Reaktif ekstrüzyonla gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlar 6 grupta toplanırlar:

1- Kütle polimerizasyonu: Monomerler veya düşük molekül ağırlıklı ön polimerler veya monomer-ön polimer karışımlarından yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin üretildiği reaksiyonlardır.

2- Aşı polimerizasyonu: Polimer ve monomerlerden başlayarak aşılınmış polimer veya kopolimer yapılarının elde edildiği reaksiyonlardır.

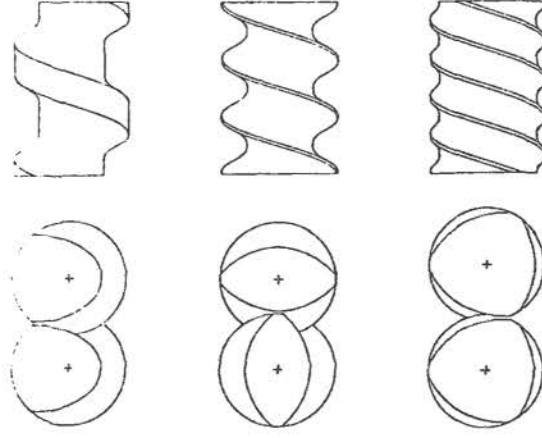
3- Zincirler arası kopolimer oluşumu: İki veya daha fazla polimerden iyonik yada kovalent bağlarla rastgele aşı veya blok kopolimerlerinin üretildiği reaksiyonlardır.

4- Karşıt bağlanma reaksiyonları: Polifonksiyonel bağlama veya dallanma vasıtalarıyla, zincir uzaması yada karşıt bağlanmalarla molekül ağırlığının arttırıldığı polimerizasyon reaksiyonlarıdır.

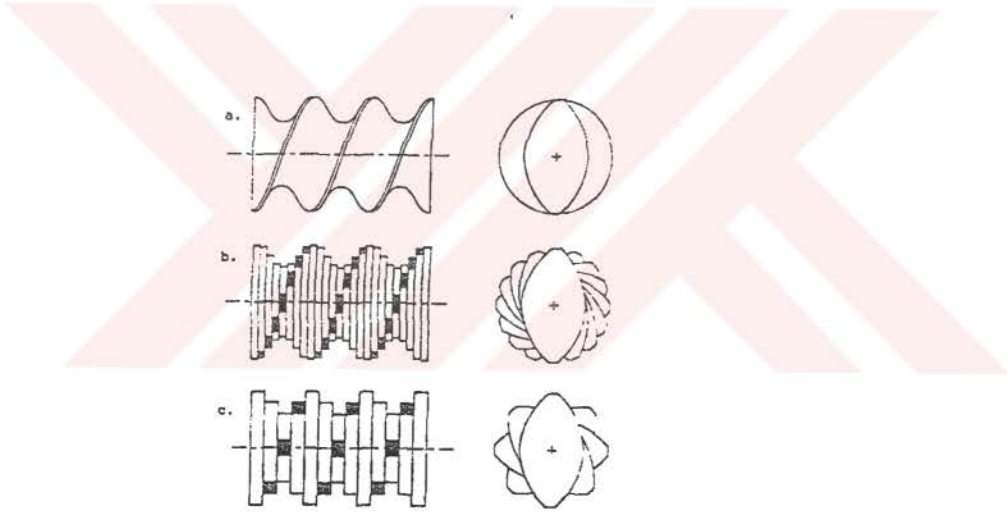
5- Kontrollü bozundurma: Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kontrollü olarak molekül ağırlıklarının azaltılması veya monomerlerin elde edilmesi amacıyla yapılan reaksiyonlardır.

6- Fonksiyonel grup modifikasyonu: Polimer zincirine fonksiyonel grupların, uç grupların veya yan zincirlerin ilave edilmesi yada mevcut fonksiyonel grupların değiştirilmesi amacıyla yapılan reaksiyonlardır. Tablo 1.1'de reaktif ekstrüzyonla yapılan reaksiyonlara ait örnekler görülmektedir⁶¹

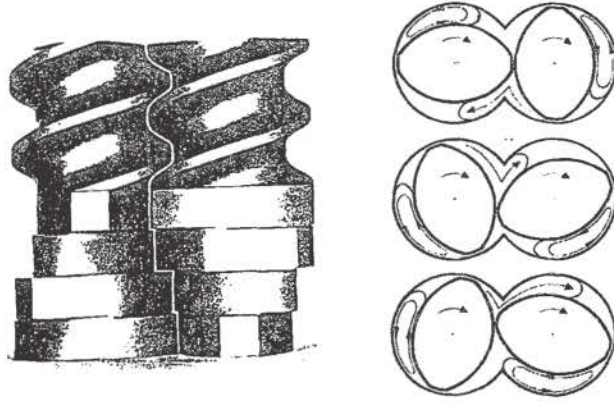
Bütün aromatik poliesterler ekstrüzyon sıcaklıklarında hidrolitik bozunmaya maruz kalırlar⁶². Reaktif ekstrüzyon PET'in intrinsik viskozitesini [] düşürmek amacıyla kullanılmıştır. % 0.191 oranında etilen glikol ile reaksiyon sonucunda 265-273°C'da intrinsik viskozite 0.58'den 0.46 dl/g değerine düşürülmüştür⁶³. Aynı şartlarda etilen glikol ekstrüzyona tabi tutulmuş PET'in intrinsik viskozitesi 0.56 dl/g'a düşmüştür. PET'in su mevcudiyetindeki ekstrüzyonu da intrinsik viskoziteyi düşürmektedir⁶⁴. Ayrıca PET atıkların 220-300°C'daki bir ekstruder içerisinde yapılan sürekli glikolizi de incelenmiştir⁶⁵. Erimiş polimer içerisinde farklı tipteki transesterifikasyon reaksiyonları ekstrüzyon sistemleri kullanılarak araştırılmıştır⁶⁶. Poliüretan atıklar 230°C'daki aşırı ısınmış su buharı ile çift vidalı bir ekstruderde hidroliz edilerek geri kazanılabilen polieter ve diaminlere dönüştürülmüşlerdir²⁶.



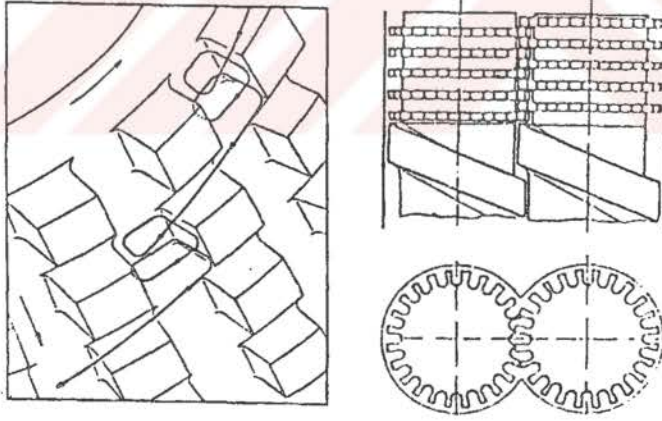
Şekil 1.5 Tek, çift ve üç dişli vida elemanları



Şekil 1.6 Çeşitli yoğurucu tip vida elemanları



Şekil 1.7 Yoğurucu bloklar



Şekil 1.8 Dişli tip karıştırma elemanı

Tablo 1.1 Reaktif Ekstrüzyonla Yapılan Reaksiyonlara Ait Örnekler

Son Ürün	Başlangıç Maddesi	Reaksiyon Tipi
Poliüretan	Poliol + diizosiyanat + diaromatik diamin	Katılma
Poli(etilen tereftalat)	Bis (hidroksietil) tereftalat	Kondenzasyon
Polibutilen tereftalat	Bis (hidroksibutil) tereftalat	Kondenzasyon
Poliamid	Ön kondensat	Kondenzasyon
Poliarylate	Bisfenol A + ftalik asit	Kondenzasyon
Polioksimetilen	Trioksan + komonomer	İyonik polimerizasyon
Blok kopolimer	İzopren, 1.3-butadien + stiren	İyonik blok kopolimerizasyon
Poliamid (naylon 6)	Kaprolaktam	İyonik polimerizasyon
SAN	Stiren + akrilonitril ön polimer	Serbest radikal
Poli(etilen+vinilasetat)	Polietilen + vinil asetat	Radikal aşı polimerizasyonu
Polistiren maleik anhidrit	Polistiren + maleik anhidrid	Radikal aşı polimerizasyonu
Poli(alkil metakrilat)	Metakrilat ester	Radikal polimerizasyonu
Poliol, amin	Poliüretan kırpıntı	Hidroliz
Glikoz	Talaş, saman, asit	Hidroliz
İndoksil	Fenilglisin	Siklizasyon
Tereftalik asit	İzoftalik asit	İzomerizasyon
Potasyum aluminat	Kil + alkali	Tuz oluşumu

II. MATERYAL VE METOT

2.1. Kimyasal Maddeler

2.1.1. Polimerler

Poli(etilen tereftalat) (PET): Hidroliz denemelerinde, ticari adı Kodapak^R 12440 olan, renksiz PET kullanılmıştır. Sözkonusu polimer, karbonatlı içecekler, kozmetik, besin ve su şişeleme ve paketlenmesinde kullanılmaktadır ve üfleme ile kalıplanabilecek niteliktedir. PET, 25 mg ortalama ağırlığa sahip, 2x2.5x3 mm ebatlarında prizmatik, tanecikli yapıdadır. Polimerin diğer özellikleri; sayısal ortalama molekül ağırlığı $M_n=23.000$, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı $M_n=46.000$, kristal erime piki= $252^{\circ}C$ 'dir⁶⁷.

PET-%20 C Siyahı: Ekstrüzyon denemelerinde ekstruderde kalma süresini ölçmek amacıyla, renklendirici olarak ağırlıkça %20 oranında karbon siyahı içeren, ticari adı Kodapak^R 9663 PET olan poli(etilen tereftalat) kullanılmıştır.

2.1.2. Diğer Kimyasal Maddeler

Potasyum Hidroksit: Anachemia Canada Inc. ürünü, "reagent", minimum %85'lik.

Etil Alkol: Anachemia Canada Inc. ürünü, "reagent", % 95 etil alkol, % 5 izopropil alkol ve maksimum % 0.02 H₂O.

Potasyum hidrojen ftalat: Anachemia Canada Inc. ürünü, % 99.95'lik kristalize standart.

Kloroform: Fisher Scientific ürünü, "reagent", maksimum % 0.02 H₂O.

2,6-Dimetilfenol: Aldrich Chemical Company, Inc. ürünü, "reagent", kristalize, %99.8'lik.

Dimetil sülfoksit: Fisher Scientific ürünü, "reagent", %0.1 H₂O.

Tereftalik asit: Aldrich Chemical Company, Inc. ürünü, "teknik", % 98'lik.

Destile Su

2.2. Proses Ekipmanı

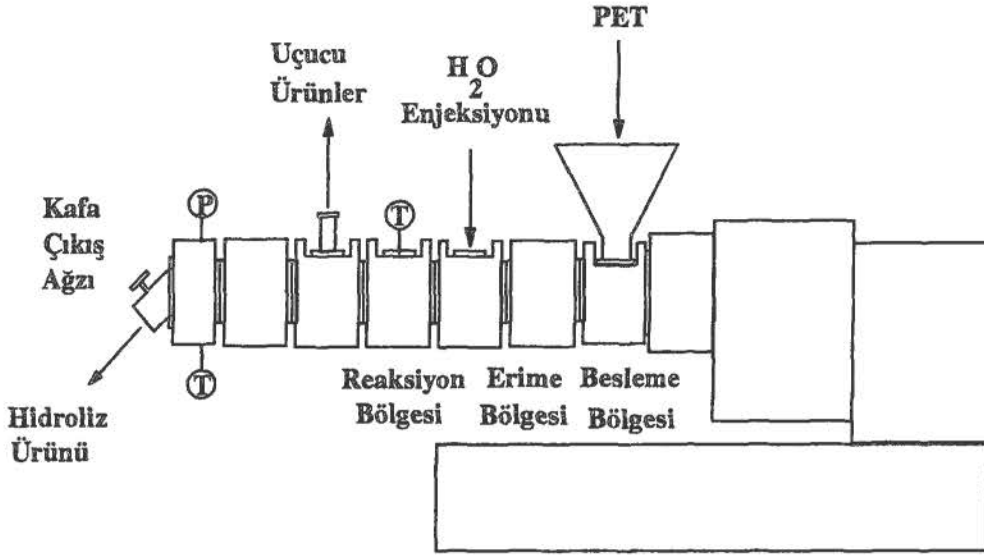
2.2.1. Ekstruder

Deneysel çalışmalarda PET'in hidrolizi, Berstorff ZE25 marka, L/D oranı 28 olan (L/D: uzunluğun çapa oranı), tam uyumlu (fully intermeshing), eş dönümlü (co-rotating) çift vidalı (twin screw) ekstruderde gerçekleştirilmiştir. Extruderin şematik çizimi şekil 2.1 ve 2.2'de ve fotoğrafı şekil 2.3'de gösterilmektedir.

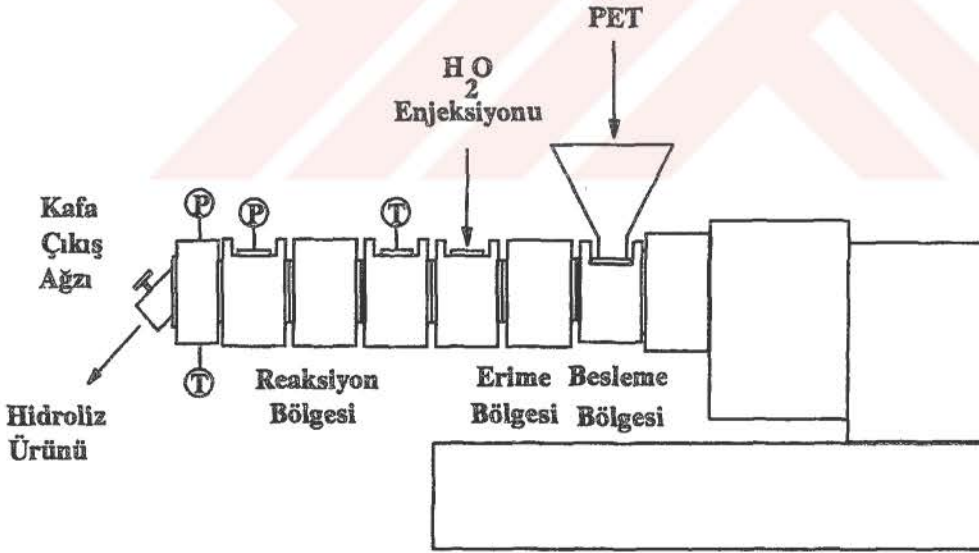
Çift vidalı ekstruder, ayrı ayrı ısıtılıp soğutulmuş işlem sıcaklıklarında kontrol edilebilen altı silindirik bölümden (barrel section) oluşmaktadır. Ekstruder temel olarak uygun vida konfigürasyonunun düzenlenmesiyle, besleme bölümü, erime bölümü, reaksiyon bölümü ve ayırma bölümü olmak üzere dört bölüm halinde düzenlenmiştir. Silindirik bölümlerin ve vida elemanlarının konumlarının değiştirilebilmesi, farklı konfigürasyonlarda çalışmaya imkan tanımıştır.

2.2.1.1. Silindirik Bölümler

Silindirik bölümler yüksek kararlılık, iyi bir ısıtma ve soğutma imkanı yanında



Şekil2.1 Ekstruderin 1. silindirik bölüm düzenlemesi



Şekil2.2 Ekstruderin 2. silindirik bölüm düzenlemesi

ısıtıcı yüzey temasının iyi bir şekilde sağlanması amacıyla silindirik olarak yapılmışlardır. Sistem bir besleme bölümü, üç açık ve bir kapalı olmak üzere 5 silindirik bölüm içermektedir (Şekil 2.1).

Besleme silindiri, aşınmaya karşı dayanıklı paslanmaz çelik malzemedan kalın cidarlı olarak yapılmıştır ve bir su soğutma ceketini içermektedir. Silindir iç çapı, her bir vida boşluğu için 25 mm ve $L/D=3$ 'dür.

Kapalı silindirik bölümler kalın cidarlı bir yapıdadır ve 2.0 kW güçte seramik ısıtıcılarla ısıtılmaktadır. Her bir silindirik bölüm soğutma üfleyicilerine bağlı olan, metal plakalardan yapılmış bir ceket sistemi ile kaplanmıştır.

Açık silindirik bölümler 1.9 kW güçte seramik ısıtıcılar ile ısıtılmakta olup soğutma üfleyicisine bağlı metal ceket içermektedir. Diğer taraftan, üst kısımlarında, uçucu maddelerin ve yan ürünlerin uzaklaştırılması için vakum bağlantısı, reaktan veya katkı enjeksiyonu için enjeksiyon valfi, yada sıcaklık veya basınç ölçmek üzere termal çift (thermocouple) veya basınç dönüştürücü (pressure transducer) takmak amacıyla giriş delikleri içermektedirler. Açık ve kapalı silindirik bölümlerde, silindir iç çapı 25 mm olup $L/D=5$ dir.

Bütün silindirik bölümlerin alt kısımlarında, gövde sıcaklığını ölçmek ve kontrol etmek amacıyla termal çift bağlantıları bulunmaktadır. Silindirik bölümlerin soğutulması, besleme ve kafa bölümü dışında her bir silindirik bölüm için 73 W'lık ayrı soğutma üfleyicileri ile sağlanmaktadır. Tüm silindir bölümler aşınmaya dayanıklı, 54-56 RC gövde ve 60-62 RC yüzey sertliğinde paslanmaz çelik malzemedan yapılmışlardır.

2.2.1.2. Boşaltma Kafası Ve Kafa Çıkış Ağızı

Boşaltma kafası ve kafa çıkış ağızı (die), malzemenin çıkış deliklerine doğru akışını sağlamak üzere tasarlanmıştır. Boşaltma kafasında tek delikli bir çıkış, polimer

erişiminin basınç ve sıcaklığını ölçmek için iki giriş bulunmaktadır. Boşaltma kafasında ayrıca 800 W'lık bir seramik-şerit ısıtıcı mevcuttur. Ekstrüzyon kafa çıkış ağzı ise doğrudan boşaltma kafasına vidalanmıştır ve üzerinde 45° açı ile aşağı doğru gelecek şekilde, 2 mm'lik iki çıkış deliği bulunmaktadır. Kafa çıkış ağzına, çıkış deliklerini açıp kapayarak polimer akışını ve ekstruder içindeki basıncı kontrol etmek üzere iki kontrol valfi (throttle) yerleştirilmiştir. Boşaltma kafası ve kafa çıkış ağzı 54-56 RC sertlikte paslanmaz çelikten yapılmıştır (Şekil 2.4).

2.2.1.3. Vidalar

Çift vidalı ekstruder, birer vida shaftı ve bunların üzerine takılmış, özel proses ihtiyaçları için çeşitli vida elemanlarından meydana gelen toplam iki vida içermektedir.

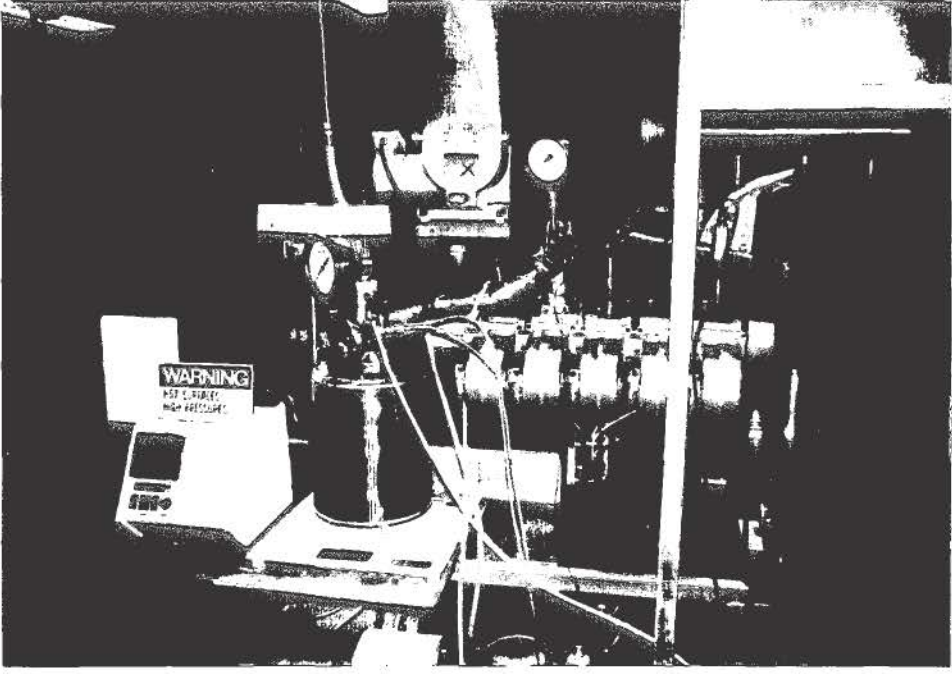
Vida shaftları: Krom-molibden çeliği malzemesinden yapılmışlardır. Shaftlar, vida elemanlarının kolayca takılabilmesi ve en yüksek dönme kuvvetinin en az yorulma ile vida elemanlarına aktarılabilmesi amacı ile kare kesitli olarak imal edilmişlerdir.

Çeşitli Vida Elemanları: Vidalar, aşağıdaki temel elemanların birleşiminden oluşmaktadır:

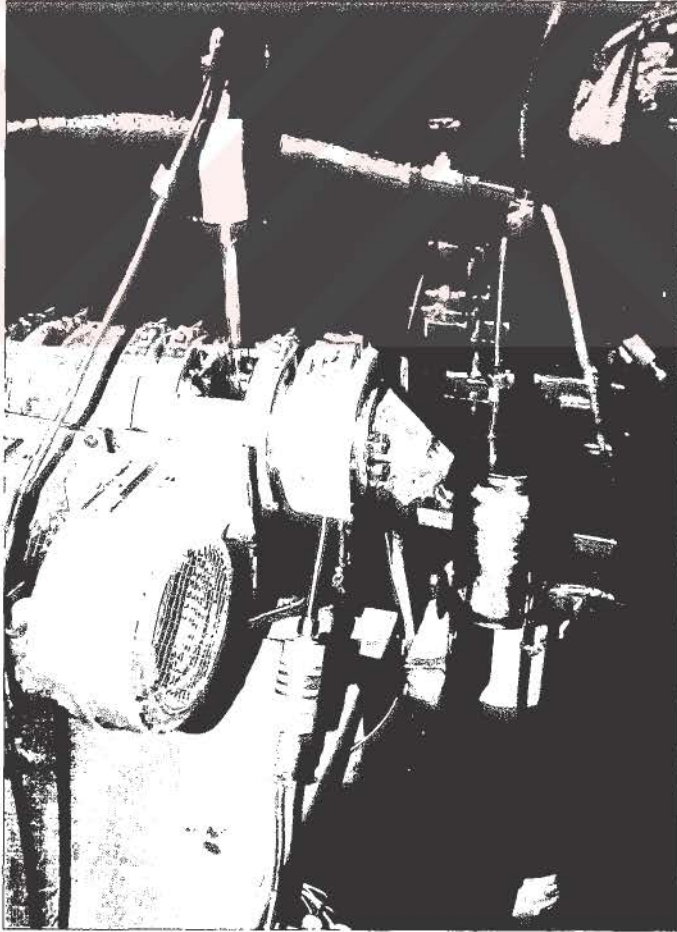
- Nakledici / Taşıyıcı Elemanlar (Conveying / Transporting Elements)
- Yoğurucu Bloklar (High Shear Kneading Blocks)
- Dişli Tip Karıştırıcı Elemanlar (Gear Type Mixing / Toothed Blocks)
- Diskler (Melt Seal Disks / Blisters)

Farklı elemanlar işlenecek malzemeye ve uygun proses ihtiyaçlarına göre, tam bir vidayı oluşturacak şekilde monte edilmişlerdir.

Çalışmalarda kullanılan çift vidalı ekstruderde, 12 değişik vida elemanından toplam 36 çift bulunmaktadır. Aşağıda farklı vida elemanlarının kullanım amaçları ve özellikleri verilmiştir.



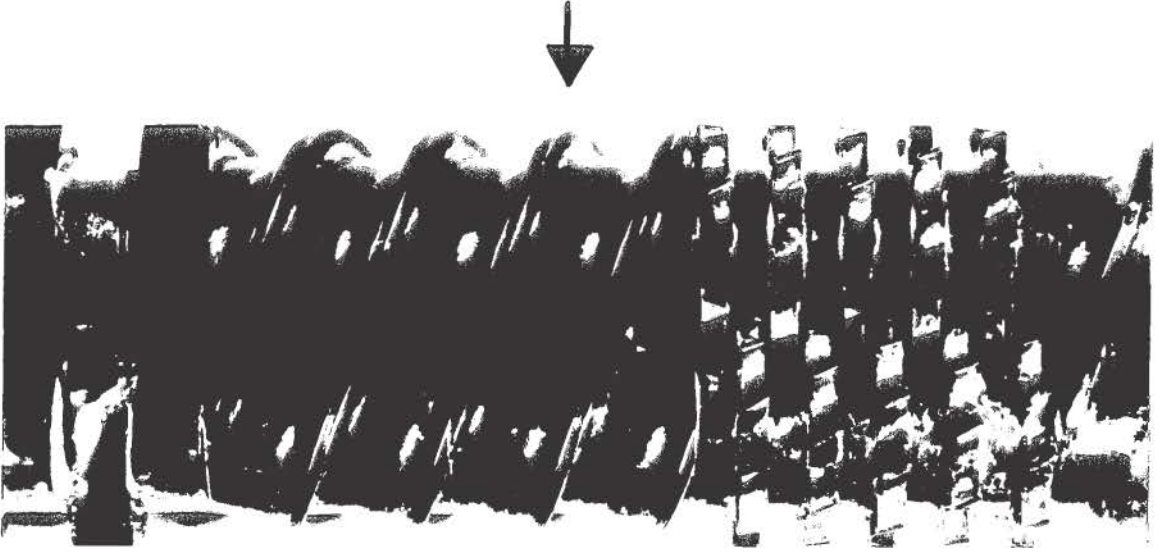
Şekil 2.3 Reaktif ekstrüzyon sistemi



Şekil 2.4 Boşaltma kafası ve kafa çıkış ağzı

Taşıyıcı Elemanlar: Vidalar, besleme, nakil, basınç oluşturma ve uçucu komponentlerin uzaklaştırıldığı gaz çıkış (degassing) bölgelerinde taşıyıcı elemanlar içerirler. Çift dişli (double thread) taşıyıcı elemanlar, kısa mesafelerde yüksek basınç oluşturulması gereken bölgelerde veya ekstruderde kalma süresinin düşük olmasının istenildiği durumlarda kullanılırlar. Sistemde 25 mm ve 37.5 mm olmak üzere iki farklı uzunlukta, kısa ve uzun diş aralıklı taşıma elemanları bulunmaktadır. Bu elemanlar sırasıyla 17.65° ve 25.83° helis açlarına sahiptirler. Ayrıca her iki boyuttaki taşıma elemanlarının normal ve kendi kendini temizleyen (self wiping) olmak üzere iki türü bulunmaktadır. Kendi kendini temizleyen elemanlarda dişler arasındaki vida gövdesi, bir vida dişinin diğer vidanın gövdesini arada boşluk kalmamak üzere tarayabileceği şekilde imal edilmişlerdir. Dolayısıyla bu elemanların olduğu bölümde vidalar birbirlerine tam bir uyumla temas etmekte ve arada boşluk kalmamaktadır. Böylece bu elemanların kullanıldığı bölgelerde geri karışma minimuma inmekte, ekstruderde kalma süresi dağılımı (residence time distribution) piki keskinleşmekte, diğer bir deyişle dağılım daralmakta, ve ekstruderde kalma süresi azalmaktadır. Bunlar dışında bir çift 25 mm uzunluğunda ters taşıma elemanı bulunmaktadır. Bu elemenda vida dişleri normal elemanlara göre ters yönde düzenlenmiştir. Dolayısıyla vida döndüğünde eleman polimeri ters yönde, yani besleme bölgesi yönüne itmektedir. Bu tür elemanlar genellikle disklerden hemen önce veya onların yerine, belli bir bölgede basınç oluşturarak sızdırmazlık sağlamak amacı ile yada akışı geciktirmek amacı ile kullanılırlar. Sistemde kullanılan taşıma elemanları çift dişlidirler yani vidada birim eleman başına iki kanal bulunmaktadır (Şekil 2.5 ve 2.6).

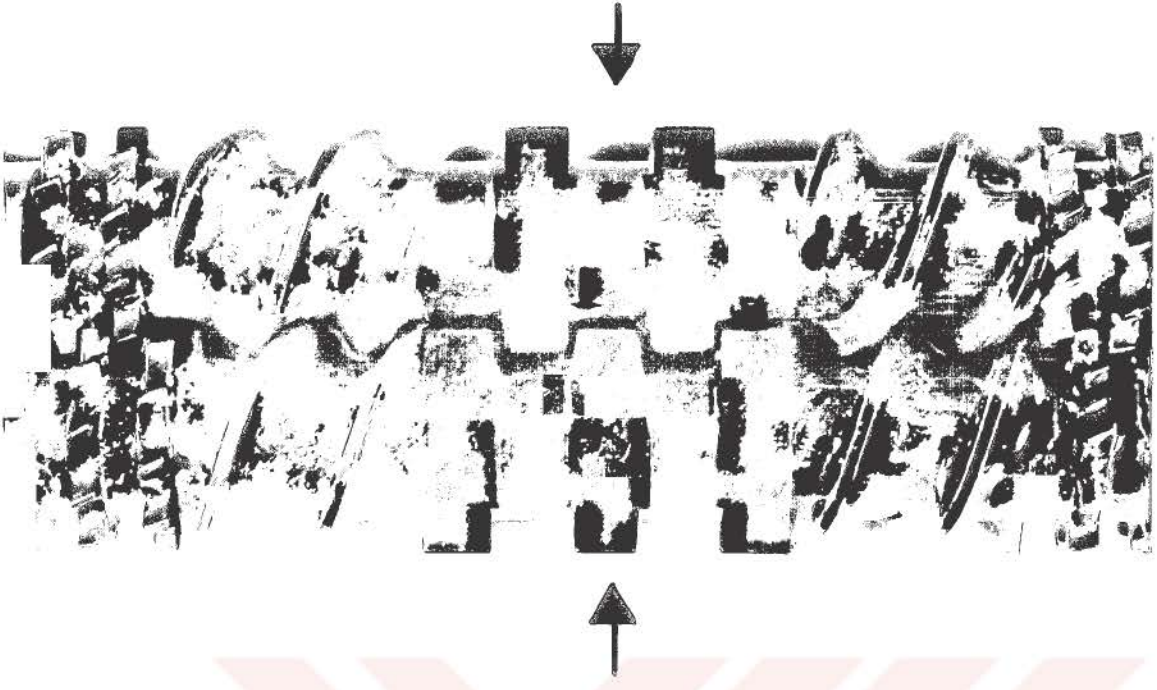
Yoğurma Blokları: Bu elemanlar temel olarak plastikleştirme, karıştırma ve dağıtma amaçları için kullanılırlar. Yoğurma blokları, birbirleri arasında açı farkı olacak şekilde düzenlenmiş beş blok biriminden meydana gelmişlerdir. Eleman uzunluğu 37.5 mm dir ve blok birimleri arasındaki açı farkı 45° ve 90° olmak üzere iki farklı tiptedirler. Bu elemanlar sistemde, açının değişme yönüne göre taşıma etkisi veya geciktirici etki yapmaktadırlar. 45°'lik, bir çift, ters yoğurma bloku bulunmaktadır. 90°'lik bloklar ise hem taşıma hemde geciktirme etkisine sahiptirler (Şekil 2.7 ve 2.8).



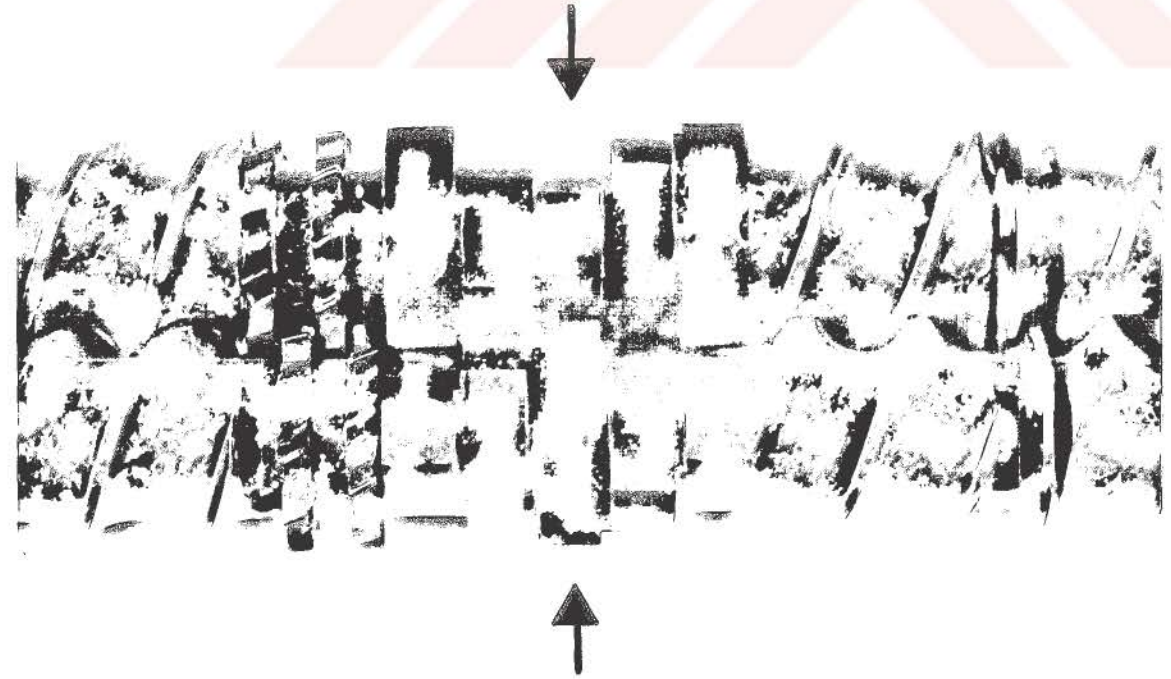
Şekil 2.5 Kısa taşıyıcı vida elemanı



Şekil 2.6 Kendi kendini temizleyen, kısa taşıyıcı vida elemanı



Şekil 2.7 90° açılı yoğurucu blok vida elemanları



Şekil 2.8 45° açılı yoğurucu blok vida elemanları

Dişli Tip Karıştırıcı Elemanlar: Bu karıştırma elemanları özel şekilli asimetrik dişler içermektedirler. Bu elemanlar reaktan ve katkıların, çok düşük konsantrasyonda dahi olsa, polimer içerisinde homojen dağılımını sağlarlar. 15 ve 37.5 mm uzunluğunda iki tipi bulunmaktadır. Bu elemanlardan reaksiyon bölgesinde yararlanılmıştır (Şekil 2.9).

Diskler: Kenar kalınlıkları 1 mm olan disklerdir. Normalde vida kanalları içerisinde akan malzeme disk'e ulaştınca akışa karşı bir dirençle karşılaşır, basınç artar ve malzeme disk kenarları ile silindir duvarı arasındaki 0.22 mm'lik aralıktan geçmeye zorlanır. Reaksiyon bölgesinin başında ve sonunda olmak üzere birer çift kullanılmıştır. Belirli bir bölgede malzemeyi tutabilmek, basıncı artırabilmek ve sızdırmazlık sağlamak amacıyla kullanılırlar (Şekil 2.10).

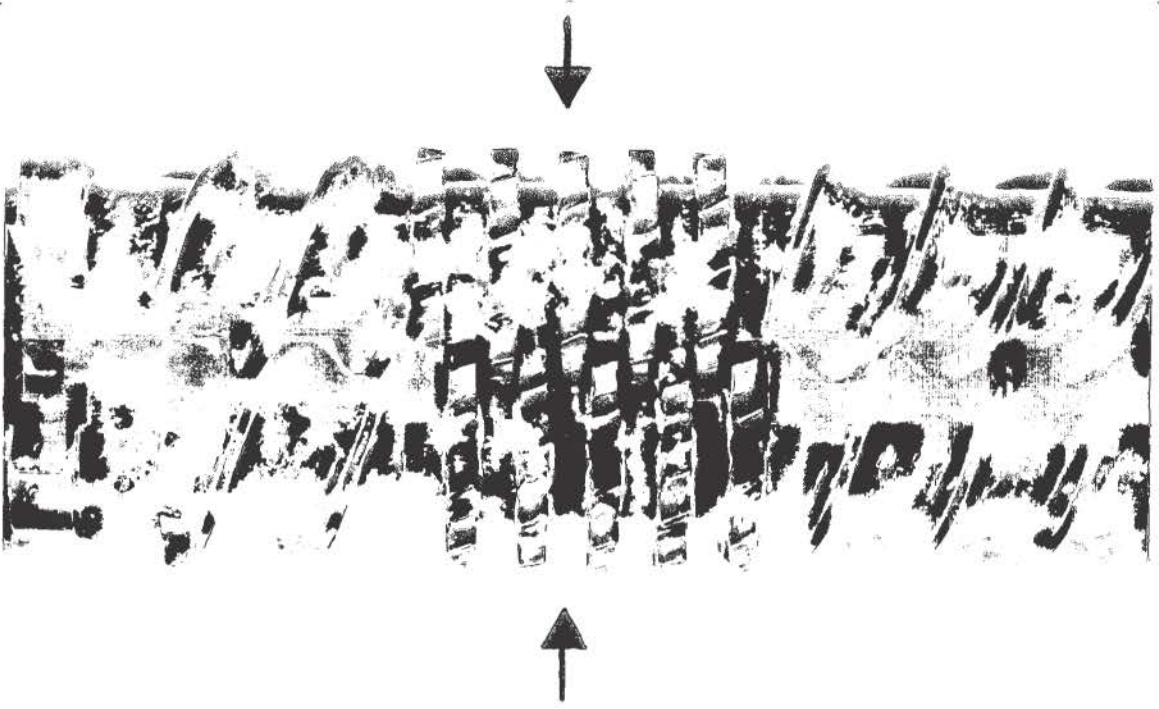
Vida elemanları şaftlara geçirildikten sonra vida uçları ile (Şekil 2.10) şaftta vidalanarak sabitleştirilirler. Toplam vida uzunluğu 745 mm'dir. Tüm vida elemanları 54-56 RC gövde ve 60-62 RC yüzey sertliğinde paslanmaz çelik malzemeden yapılmışlardır.

2.2.1.4. Ekstruder Motoru

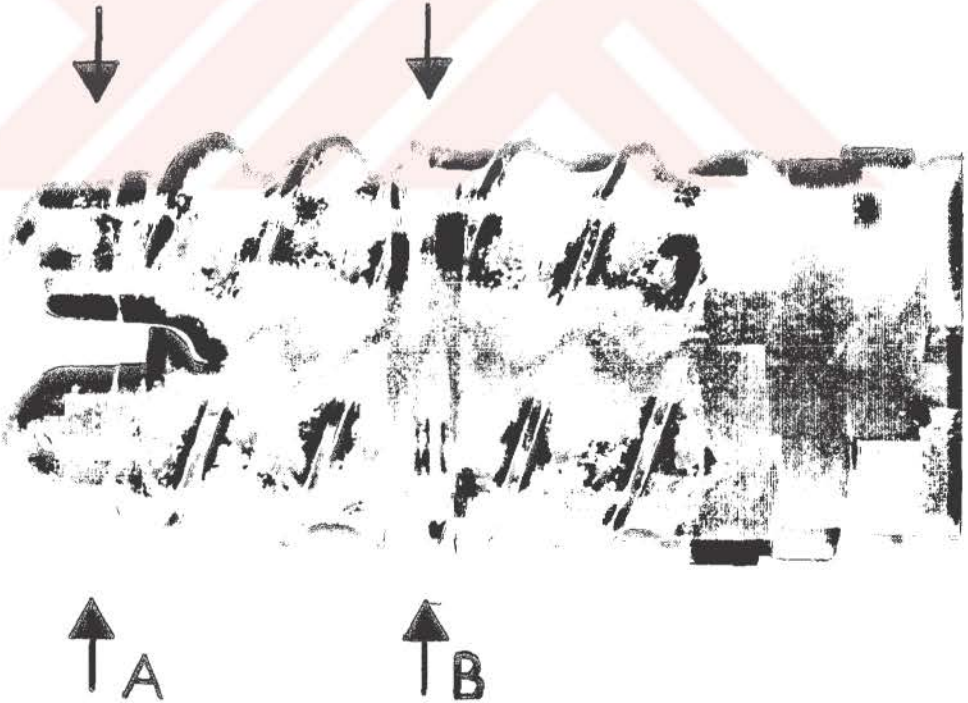
Ekstruder 15 beygir gücünde, 1750 devir/dakikalık, 240 volt girişli, kayışlı tipte bir motor sistemi ile çalıştırılmaktadır. Motor filtreli bir havalandırma sistemi, sıcaklık kontrol sistemi ve hız kontrolü için kullanılan bir takometre içermektedir.

2.2.2. Çift Vidalı Volumetrik Besleyici

Ekstruderin besleme hunisine PET taneciklerin beslenmesinde, K-Tron marka T20 model çift vidalı volumetrik besleyici kullanılmıştır. Söz konusu besleyici, toz yada küçük tanecikli malzemelerin, 1 mm tanecik boyutuna kadar ezilmeden beslenmesi için



Şekil 2.9 Uzun, dişli tip karıştırıcı vida elemanları



Şekil 2.10 A) Vida uç elemanları, B) Diskler

tasarlanmıştır. Üst kısımdaki büyük besleme hunisi, alttaki karıştırıcı besleme kısmına bağlıdır. Bu kısmın altına bağlı iki vida, tanecikleri sabit bir volumetrik hızla besler. Denemelerde polimer besleme hızı, bir kalibrasyon grafiğinden yararlanarak, vidaların dönme hızına bağlı olarak takribiyetle ayarlanmış ve her denemede beslenen miktar ortalama olarak tartımla ayrıca tesbit edilmiştir. Yapılan kalibrasyon çalışmalarında polimer besleyicinin 0.6 kg/saat ila 26 kg/saat besleme hızı ile PET'ı besleyebileceği tesbit edilmiştir.

2.2.3. Enjeksiyon Pompası

Ekstrudere su enjeksiyonunda American LAWE INC.'ın yüksek basınç besleme pompası kullanılmıştır. Pompanın su için, 20°C daki maksimum basıncı 13.789 MPa ve besleme hızı 4.5 kg/saat'dir. Enjeksiyon pompasının besleme hızı, polimer besleme hızının bir fonksiyonu olarak ve pompa üzerindeki, pompa pistonunun yerdeğiştirmesini sağlayan ayar düğmesi ile mm olarak ayarlanabilmektedir. Söz konusu pompa, pozitif yerdeğiştirme esasına göre çalıştığından, basıncın 13.789 MPa'a kadar olduğu ortamlara, belirli miktardaki likidi, aynı besleme hızı ile basabilmektedir.

İstim enjeksiyonu ile yapılan denemelerde ise aynı pompa istim üreticisi olarak kullanılan otoklavdaki su miktarını sabit tutmak için, otoklava su beslemek üzere kullanılmıştır.

2.2.4. Enjeksiyon Valfi

Ekstrudere su ya da istim beslenmesi amacıyla paslanmaz çelik malzemeden yapılmış, sıcaklık ve basınca dayanıklı, iğneli tipte bir enjeksiyon valfi ilave edilmiştir. Uç kısmındaki standart vida sistemi ile üçüncü silindir bölümündeki girişe takılmış olan bu valf, gövdesinde iki giriş deliği içerir. Bu girişlerden biri doğrudan, bakır istim hattı vasıtasıyla otoklava bağlıdır. Diğer delik ise, üzerinde ikinci bir valf bulunan bir boru

sistemiyle yoğunlaştırıcıya bağlanmıştır. Otoklavdan gelen istim, enjeksiyon valfi vasıtasıyla ekstrudere beslenebildiği gibi, besleme hızının belirlenmesi için, ikinci delikten yoğunlaştırıcıya da gönderilebilmektedir.

2.2.5. Otoklav

Denemelerde istim üretmek amacıyla, Parr Instrument Co.'ın 4522 Model, 2 litre hacminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış otoklavı kullanılmıştır (Şekil 2.3). Maksimum çalışma sıcaklığı 350°C, basıncı 13.100 MPa ve çalışma kapasitesi ise 1,5 litredir.

Otoklav sürekli olarak, istim beslemek üzere düzenlenmiş ve otoklavdan alınan istime yaklaşık olarak ağırlıkça eşit miktarda su, enjeksiyon pompası vasıtasıyla otoklava beslenmiştir.

Otoklavın ısıtıcı kısmı, 2 kW güçte olup, 260-300°C sıcaklık aralığı için, sistemin maksimum besleme hızı 1.74 kg/saat'dir ve bu hız, otoklav tamamen boşalana kadar, yaklaşık bir saat korunabilmektedir. Otoklav, su beslemesi ile sürekli bir istim üreticisi olarak kullanıldığında, maksimum besleme hızı 1.38 kg/saat'e düşmektedir.

Otoklavın sıcaklığı, 4842 Model dijital bir sıcaklık kontrol sistemi ile otomatik olarak kontrol edilmektedir. Kontrol amaçlı sıcaklık okumaları, bir boru sistemiyle reaktör içerisine yerleştirilmiş bir termal çift vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Kontrol sistemi, içerisinde 1.5 l su bulunan otoklavı, yaklaşık 45-60 dakikada, 300°C'a ısıtarak, sıcaklığı bu değerde kararlı olarak tutabilmektedir. Basınç okumaları için ise, 0-13.789 MPa basınç aralığında okuma yapan bir basınç ölçer, 316 paslanmaz çelik bir adaptör ile otoklava bağlanmıştır.

Otoklavın kafa kısmında, biri reaktörün üst kısmına açılan, diğeri bir boru vasıtasıyla dibe kadar uzanan iki giriş ve bunlara bağlı iki valf bulunmaktadır.

Bunlardan birincisi, gaz çıkış valfi olup ve çapı 1/4 inch (0.635 cm) olan yaklaşık 1 m'lik bir bakır boru ile ekstruderin enjeksiyon valfına bağlanmıştır. Ekstrudere istim göndermede kullanılan bu bakır boru, ısı kaybını önlemek amacı ile izole edilmiştir. Ayrıca istimin ekstrudere girmeden hemen önceki basınç ve sıcaklığını ölçmek için, istim hattına, enjeksiyon valfindan hemen önce bir basınç ölçer ve bir termal çift takılmıştır. Proses esnasında otoklava soğuk su beslenebilmesi için enjeksiyon pompasıyla otoklav arasına iç yüzeyi teflon ile kaplı bükülebilen bir metal boru bağlanmıştır.

2.2.6. Öğütücü

Ard arda yapılan sirkülasyon denemelerinde ekstruderden alınan ürünler, soğuk halde iken, iri ve kütleli yapıdadırlar. Sözkonusu ara ürün, bir sonraki ekstrüzyon için tekrar ekstrudere beslenmeden önce, öğütücüye gönderilerek küçük taneli hale getirilmiştir. Bu amaçla sözkonusu denemelerde C. W. Brabender Instruments Inc.'ın, Granu-Grinder marka döner bıçaklı öğütücüsü kullanılmıştır. Tane büyüklüğünü ayarlayabilmek, bıçaklarının pozisyonunun değiştirilmesiyle mümkün olmaktadır.

2.2.7. Kontrol Paneli

Çift vidalı ekstruderin proses parametreleri, bir kontrol panelinden takip ve kontrol edilebilmektedir. Kontrol paneli aşağıdaki sistem göstergelerini ve kontrol ünitelerini içermektedir:

Vida hızı kontrolü: Vida hızı, kilitleme sistemi bulunan döner bir düğme vasıtası ile hassas olarak kontrol edilebilmektedir. Vida hızı devir/dakika olarak dijital bir göstergeden okunmaktadır. Ayrıca, vidanın çektiği yük, amper cinsinden bir analog/dijital ampermetre ile gösterilmektedir.

Sıcaklık kontrolü: Sistemde 5 ısıtma/soğutma bölgesi ve bir adet sadece ısıtma bölgesi mevcuttur. Sıcaklık kontrolü için, Eurotherm Model 808 mikroprosesör esaslı dijital bir kontrol edici kullanılmaktadır. Her bir ısıtma bölgesi için, civalı kontaktörler bulunmaktadır. Besleme bölgesi dışındaki diğer 6 silindirik bölümde, metal silindir gövdesi içerisinde birer termal çift vardır. Isıtma yapılan 6 silindirik bölme için kontrol panelinde, dijital göstergeler bulunmakta ve her bölüm için ayrı ayrı sıcaklıklar ve kontrol parametreleri ayarlanabilmektedir. 7. silindirik bölümde eriyik sıcaklığını ölçen bir termal çift ve kontrol panelinde de bu bölümdeki sıcaklığı gösteren Eurotherm 842 dijital eriyik sıcaklık göstergesi bulunmaktadır. Ayrıca istimin ekstrudere gönderildiği boru hattına ve açık silindirik bölmelere yerleştirilen termal çiftler ve bunların bağlı bulunduğu ayrı dijital göstergeler vasıtasıyla, istimin enjeksiyondan önceki sıcaklığı ve ekstruder bölümlerindeki reaksiyon karışımının sıcaklığı ölçülmüştür.

Basınç Ölçümü: Ekstruderde basınç, 2 adet Dynisco PT460E model basınç dönüştürücü (pressure transducer) ile ölçülmüştür. Söz konusu basınç ölçerler 0-34.474 MPa basınç aralığında çalışmaktadırlar ve polimer ile temas eden kısımda basınca duyarlı küçük, düz bir metal diyafram bulunmaktadır (Şekil 2.4). Mevcut basınç dönüştürücülerden biri sürekli olarak 7. silindirik bölümde takılı bulunmakta ve ekstruderden çıkmak üzere olan eriyiğin basıncını ölçmektedir. İkinci basınç ölçer, açık silindirik bölümlerdeki girişlere takılmak suretiyle reaksiyon bölgesindeki basıncın ölçülmesinde kullanılmıştır.

Kontrol panelinde Dynisco Upr 685 model bir dijital basınç göstergesi bulunmaktadır ve bu gösterge, bir şalter sistemiyle her iki basınç ölçer için de kullanılmıştır. Ayrıca basınç göstergesinin yanısıra, aşırı basınç yükselmesi durumunda devreye girmek üzere düzenlenmiş bir yüksek basınç alarmı bulunmakta ve üst basınç sınırı ayarlanabilmektedir.

Polimer ve su besleme hızı kontrolü: Sistemde iki adet A Ktron marka, çift vidalı, volumetrik besleyici bulunmaktadır. Bu iki besleyici için kontrol panelinde birer dijital gösterge ve kontrol edici mevcuttur. Göstergeler, besleyici hızını, besleme vidalarının

dönme hızı olarak, devir/dakika cinsinden vermektedir. Panelde enjeksiyon pompası için de ayrı bir dijital gösterge ve kontrol edici bulunmaktadır. Polimer besleyiciler ve enjeksiyon pompası için herhangi bir hızda besleme yapmak ve besleme hızını belirli bir değerde tutmak mümkündür.

Alarm sistemleri: Kontrol panelinde ayrıca ışıklı ve sesli alarm sistemleri mevcuttur. Çalışma esnasında, proses parametrelerinde, ayarlanmış sınırlar üzerinde değerler kaydedilirse, sistem ışık ve ses ile uyarı sinyalleri vermektedir. Kontrol panelinde, eriyik basıncı, ve motor yükünün sınır üstü değerleri için, ayrıca çalışma esnasında besleyiciler ya da enjeksiyon pompasının durması halinde alarm sistemi devreye girmektedir. Böylece ilgili bölüme ait düğme ışıklı olarak problemin kaynağını göstermektedir. Motor yükünün aşırı artışı durumunda, alarm ile birlikte, sistem vidayı otomatik olarak durdurmaktadır.

2.2.8. Bilgisayar Ve Kontrol Programı

Ekstruder, kontrol paneline bağlı, 486 DX 33MHz model bir kişisel bilgisayar ile birlikte çalıştırılmaktadır. Bilgisayar, GENESIS - SCADA 12 adlı kontrol ve veri kazanma (data acquisition) programını içermektedir. Bu program sayesinde, ekstrüzyon denemeleri esnasında tüm sistem parametreleri bilgisayar ekranında grafik olarak gözlenebilmekte ve denemeye ait veriler zamana bağlı olarak kayıt edilebilmektedir.

2.3. Deneysel Metotlar

2.3.1. Reaktanların Beslenmesi

PET ekstrüzyondan önce, doğrudan ekstruderin çift vidalı besleyicisinin silosuna aktarılmıştır. Ekstrüzyon esnasında PET tanecikler sürekli bir şekilde ve belirli ve sabit bir besleme hızıyla ekstruderin besleme hunisine gönderilmiştir.

Hidroliz denemelerinde, destile su kullanılmıştır. Denemeler esnasında, kabın içerisine yerleştirilen plastik bir hortum vasıtası ile besleme pompasının içersine çekilerek buradan doğrudan ekstrudere ya da otoklava pompalanmıştır.

2.3.2. Ekstruderin Çalışma İçin Hazırlanması

İlk olarak ekstruderin ısıtıcıları açılır ve sistem çalışmaya başladıktan sonra yaklaşık bir saat içerisinde silindir sıcaklıkları istenilen değere ulaşmaktadır. Silindir sıcaklıkları, kararlı halde belirli bir değerde sabit kalmadan vidaları çalıştırmak mümkün olmamaktadır.

Bundan sonra istenilen vida hızı, besleme hızı ve enjeksiyon pompasının hızına ait değerler ayarlanarak vidalar döndürülmeye başlanmış ve polimer beslenmiştir. Sistemin kararlı hale gelmesi için uygulanan şartlara bağlı olarak (vida hızı, polimer besleme hızı vb.) belirli bir süre geçmesi gerekmektedir.

Sistem çalıştığında, öncelikle boş olan vida kanalları erimiş polimerle dolmakta ve bir süre sonra da ekstruderin ucundaki kafa çıkış ağzından, ekstrude edilmiş polimer eriyik akmaya başlamaktadır. Kalıp ağzından birim zamanda çıkan polimer miktarı, besleyiciden ekstrudere birim zamanda beslenen polimer miktarına eşit olduğunda, sistemin kararlı olduğu ve reaksiyon için hazır olduğu kabul edilmiştir.

2.3.3. Ekstruderde Kalma Süresi Tayini

Ekstruderde kalma süresi (EKS), sürekli bir kimya mühendisliği prosesi olan ekstrüzyon için önemli bir parametredir. Polimer malzemenin ekstruder içinde kaldığı süreyi ifade eder. Genel olarak bu süre, malzemenin kalitesine, karıştırmanın derecesine, kimyasal reaksiyonun etkinliğine ve bozunmanın derecesine bağlıdır.

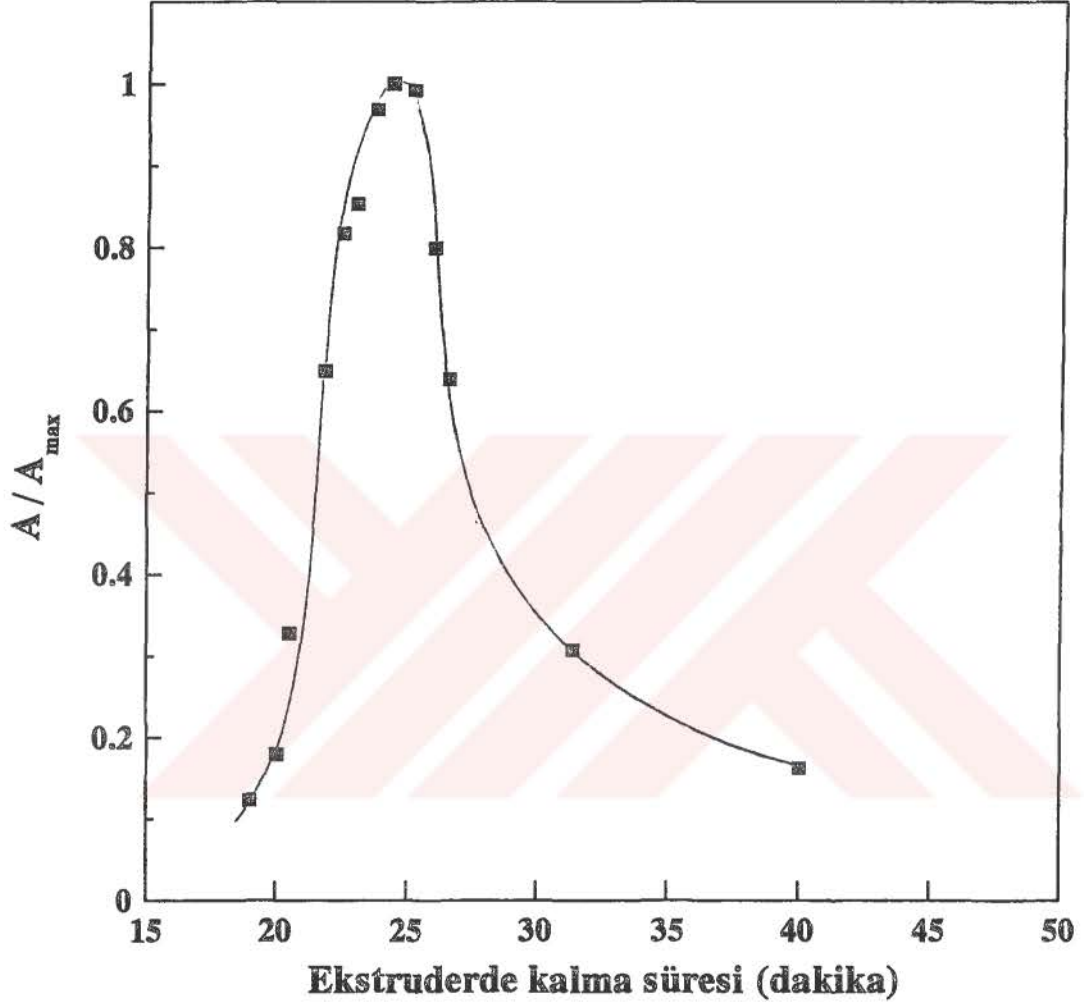
Ekstruderde kalma süresi, reaksiyon zamanını belirleyeceğinden, elde edilecek

dönüşüm açısından önemlidir. Polimer besleme hızı, vida dönme hızı ve vida konfigürasyonu EKS'ni belirleyen başlıca faktörlerdir⁶⁸.

EKS'nin belirlenmesinde renklendirme tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır⁶⁹. Sisteme, ekstrüzyon esnasında, polimer malzeme ile uyumlu bir renklendirici madde ilavesinde, bu renkli malzemenin ekstruder içerisindeki davranışı polimer malzemeninki ile aynı olmaktadır. Çalışmalarda renklendirici olarak, % 20 C siyahı içeren, PET tanecikler kullanılmıştır. Polimerin minimum ekstruderde kalma süresini tespit etmek için 0.1 g ağırlığındaki renklendirici tanecikleri başlangıç anında besleme hunisine ilave edilmiş ve kafa çıkış ağzında ilk renklenme görünene kadar geçen süre ölçülmüştür.

2.3.4. Ekstruderde Kalma Süresi Dağılımı Tayini

Ekstrudere yüklenen polimerin, ekstruder içinde kalma süresi bir dağılım göstermektedir. Ekstrudere belirli bir miktar renklendirici madde ilave edildiğinde, ekstruder çıkış ağzında ilk renklemenin görülmesiyle, rengin tamamen kaybolması arasında bir zaman farkı olduğu gibi, bu sürede üründeki renklendirici konsantrasyonu değişmekte ve bir pik vermektedir. Ekstruderden çıkan ürünlerde, zamana bağlı olarak renklendirici malzemenin tayini için UV spektroskopisi kullanılmıştır⁷⁰. Bu metoda göre ekstrudere 0.1 g'lık renklendirici madde ilavesinden sonra kafa çıkış ağzından her dakikada bir, yaklaşık 1 g'lık örnekler toplanmış, soğuk ve düz bir yüzeyde kalıplanarak, sabit kalınlıkta film haline getirilmiştir. Bu örneklerde, içerdikleri karbon miktarının bir fonksiyonu olarak UV spektroskopisi ile absorpsiyon (A) değerleri ölçülmüştür. Bu değerler maksimum konsantrasyonlu örneğe göre ayarlanarak (A/A_{max}), örneklerdeki karbon içeriği 0 ila 1 arasında bir değere dönüştürülerek, EKSD eğrisi çizilmiştir. Söz konusu incelemede EKSD belirlemesi için şartlar; silindirik bölüm sıcaklıkları: 270°C, vida hızı: 10 devir/dak, besleme hızı: 10 g/dakika'dır ve 6. vida konfigürasyonu kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan çift vidalı ekstruder için PET'a ait EKSD eğrisi şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil 2.11 Ekstruderde kalma süresi dağılımı

Sözkonusu metot, yalnız polimer akışı için ve sistemin EKSD özelliğini belirlemek için yapılmıştır. Aynı teknik reaksiyon şartlarında da denenmiş, düşük dönüşümler için başarılı sonuçlar alınmıştır. Ancak, yüksek dönüşümlerde ürün kırılğan olduğundan ve şeffaf film elde edilemediğinden metot uygulanamamıştır.

2.3.5. İstim Üretimi

Otoklavda istim üretimi, kesikli ve sürekli olmak üzere iki şekilde yapılabilmektedir:

Kesikli çalışmada otoklav yaklaşık 1.5 l su ile doldurulmakta ve ısıtılarak arzu edilen basınç ve sıcaklığa ulaşılmaktadır. Ekstruderde polimer ekstrüzyonu kararlı hale geldikten sonra, otoklav üzerindeki istim çıkış valfı açılarak, doymuş haldeki istim otoklav boşalana kadar sisteme gönderilmektedir.

Sürekli çalışmada ise, otoklav, içindeki su ile birlikte istenilen sıcaklık ve basınçta kararlı hale geldikten sonra, istim, çıkış vanası ve istim borusu ile ekstrudere gönderilmektedir. Aynı zamanda enjeksiyon pompasına bağlı olan ikinci valftan otoklava soğuk su beslenmektedir. Otoklava, birim zamanda alınan istime eşdeğer miktarda su gönderildiğinde, sistem bir süre sonra dengeye gelmekte ve böylece sürekli bir şekilde, belirli bir besleme hızı ile ekstrudere istim beslenmesi mümkün olmaktadır. Sürekli çalışmada soğuk su ilavesi, başlangıçta otoklav sıcaklığını bir miktar düşürmekle birlikte, sistem kısa bir süre sonra dengeye gelmektedir. Ancak kararlı olarak gönderilen maksimum istim debisi kesikli çalışmaya oranla daha azdır.

2.3.6. Su Ve İstim Enjeksiyonu

Sistem kararlı halde ekstrüzyona devam ederken, enjeksiyon noktasından, enjeksiyon pompası vasıtasıyla soğuk su veya otoklav vasıtasıyla istim enjeksiyonu yapılmıştır. Ekstrudere sürekli olarak su veya istim gönderilmeye başlandıktan kısa bir

süre sonra, kafa çıkış ağzından reaksiyona girmemiş olan aşırı istimin çıktığı gözlenmiştir. Aynı zamanda, silindirin enjeksiyon yapılan bölümü (3. silindirik bölüm) ve bu bölümün yanındaki bölümlerde silindir metalinin sıcaklığı enjeksiyon ile birlikte, ayarlanan değerin 2-3°C altına düşmektedir. Ancak, sıcaklık kontrol mekanizması, bu dalgalanmayı yaklaşık 10-15 dakika içersinde dengeleyerek, silindir sıcaklığını başlangıçta ayarlanan değere ulaştırmaktadır. Kafa ağzından çıkan ürünün homojen olması için, sistem, reaksiyon şartlarında, polimerin toplam ekstruderde kalma süresi kadar çalışmaya bırakılmış ve bu noktaya ulaşıldıktan sonra örnek alınmıştır. Eğer uygulanan şartlar için toplam ekstruderde kalma süresi bilinmiyorsa, bu değer renklendirici madde (tracer) kullanılarak tespit edilmiştir. Yapılan ön denemeler, sözkonusu sistem için çalışma şartlarına ulaşıldıktan sonra 30 dakika süre ile bu şartlarda çalışmanın homojen bir ürün elde etmek için yeterli olduğunu göstermiştir.

İstim enjeksiyonunda, sisteme gönderilen istim miktarı, otoklav istim çıkış borusunun bir valf vasıtası ile su soğutmalı bir yoğunlaştırıcıya bağlanması ve otoklavdan çıkan istimin yoğunlaştırılarak tartılması ile belirlenmiştir. Ancak basınç altında gerçekleştirilen denemelerde, istim hattı, yüksek basınçlı bir ortama açıldığından besleme miktarı değişecektir. Basınç altında sisteme ne kadar istim enjekte edildiğini belirlemek için, yoğunlaştırıcıya bağlı istim hattına yerleştirilen bir valf vasıtasıyla, istim hattında ekstruderde oluşturulan basınca eşdeğer bir basınç oluşturulmuş ve ekstruderdeki basınç şartları simüle edilerek, yine tartım yöntemiyle istim miktarı tesbit edilmiştir.

2.3.7. Ekstrüzyon Ürünlerinin Toplanması Ve Saklanması

Ekstrüzyon denemelerinde, istenilen reaksiyon şartları kararlı olarak sağlandıktan sonra, sözkonusu deneme için örnek toplanır. PET'in 260-300 °C sıcaklık aralığında, ekstrüzyon ile hidrolizi sonucunda, ekstruderin kafa çıkış ağzından alınan ürün, şeffaf görünüşte, düşük viskoziteli olup oligomerler, etilen glikol, uçucu bileşikler ve reaksiyona girmemiş sudan oluşmaktadır.

Uçucu reaksiyon ürünleri, 5. silindir bölümünde çıkış deliği kullanılan denemelerde, bu deliğe bağlanan bir boru sistemiyle yoğunlaştırıcıya gönderilerek burada renksiz sıvı olarak elde edilmişlerdir. Çıkış deliği kullanılmayan ve ekstruderin enjeksiyon noktasından sonraki kısmının, tamamen reaksiyon bölgesi olarak kullanıldığı denemelerde ise, kafa çıkış ağzında ayrılan uçucu kısım, ekstruder kafasına takılan bir baca ile filtre içeren bir havalandırma sistemine gönderilmiştir.

Kafa çıkış ağzından akarak ayrılan sıvı ürünler ise, metal bir örnek toplama kabına alınmıştır. Sıcak halde iken düşük viskoziteli ve şeffaf görünümlü olan sıvı faz, soğuduğunda şeffaflığını kaybetmekte, beyaz renkli, mat ve kırılğan bir hal almaktadır. Ürünlerin kırılğanlıkları dönüşüme bağlı olarak değişmektedir. Düşük dönüşüm veya yüksek molekül ağırlığına sahip ürünler, esnek yapıdayken, dönüşüm arttıkça yani molekül ağırlığı düştükçe kırılğan ve toz haline gelebilen bir yapıya sahip olmaktadır. Bu ürünler, analizlerine kadar, iri parçalar halinde, hava ve nem geçirmeyecek şekilde kapatılabilen plastik paketlerde, oda sıcaklığında saklanmışlardır.

2.3.8. Analizlerde Kullanılan Cihazlar Ve Metotlar

2.3.8.1. Cihazlar

2.3.8.1.1. Differential Scanning Kalorimetresi (DSC)

PET'in ve çeşitli dönüşümlerdeki hidroliz ürünlerinin erime noktası aralıkları DSC tekniği ile belirlenmiştir. Reaksiyon ürünü oligomerlerin, değişik molekül ağırlıklı ürün fraksiyonlarının erime aralıklarının bilinmesi, dönüşümün derecesi ve ürünlerin yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir. DSC analizleri Perkin-Elmer, DSC 7 serisi Differential Scanning Kalorimetresi termal analiz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, örnek miktarı ve tipi: toz halindeki 5-6 mg'lık katı faz reaksiyon ürünü, ısıtma hızı: 10°C/dakika, sıcaklık aralığı: 40-250°C seçilerek çalışılmıştır.

2.3.8.1.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)

Bu tezde, FTIR spektroskopisi, değişik dönüşümdeki hidroliz ürünlerinin FTIR spektrumlarının, nihai ürün olan tereftalik asidin FTIR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak incelenmesi ve hidroliz miktarına bağlı olarak oluşan ürünlerin yapısındaki değişikliklerin incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. FTIR ölçümleri Bomem, Michelson 100 marka Fourier Transform Infrared spektroskopi cihazında gerçekleştirilmiştir.

FTIR ölçümleri KBr tablet metoduna göre yapılmıştır. Denemelerde 3 mg toz örnek, % 1 oranında KBr ile seyreltilip öğütüldükten sonra vakum altında preslenerek şeffaf tablet halinde hazırlanmıştır. Spektrumlar 4000 - 500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınmıştır.

2.3.8.1.3. Ultraviyole Spektroskopisi (UV)

Denemelerde ekstruderde kalma süresi dağılımının belirlenmesinde, renklendirici olarak sisteme katılan karbon siyahının, belirli zaman aralıklarında kafa çıkış ağzından alınan ve film haline getirilen örneklerdeki miktarının belirlenmesinde, ultraviyole spektroskopisi kullanılmıştır. Örnek filmlerde 330 nm dalga boyu için absorpsiyon değerleri okunmuş ve bu veriler ekstruderde kalma süresi dağılımı hesaplanmasında kullanılmışlardır. Ultraviyole spektroskopi çalışmalarında Varian, Cary 13, UV görünür scanning spektrofotometresi kullanılmıştır.

2.3.8.2. Metotlar

2.3.8.2.1.Uç Grup Analizi

Titrasyon ile uç grup analizi, poliestерlerin analizi için uygun bir tekniktir. Her bir ester grubunun hidrolitik parçalanmasında bir karboksilik asit grubu oluştuğundan,

reaksiyonun ilerleyişi, örneklerin uygun bir çözücü içerisinde sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltisi kullanılarak titre edilmesi suretiyle izlenmiştir. Burada uygun bir çözücü seçebilme güçlüğü vardır.

PET'daki karboksilik uç grupların tayini için pekçok titrasyon metodu önerilmiştir. Yüksek çözünürlüğe sahip alifatik poliestерler sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltisi ile, kloroform, alkoller, dioksan veya piridin içerisinde, fenolftalein veya diğer indikatörler kullanılarak titre edilmektedirler. Ancak yüksek molekül ağırlıklı PET için bu metotlar uygun değildir. Bununla beraber, molekül ağırlığı $M_n = 3000$ 'in altındaki PET'ler sıcak piridin içerisinde çözünürler^{71,72}.

Yüksek molekül ağırlıklı PET için, fenol kırmızısı indikatörlüğünde, çözücü olarak benzil alkol-kloroform; fenolftalein indikatörlüğünde, anilin; tetrabromofenol mavisi indikatörlüğünde ise fenol-kloroform karışımı kullanılan titrasyon metotları önerilmiştir^{73,74,75}.

PET'daki karboksilik asit uç gruplarının tayininde potansiyometrik titrasyon metotları da uygulanmıştır. Hendrix ve Fester, çözücü olarak nitrobenzen ve izopropanol-su karışımını kullanarak potansiyometrik titrasyon metodunu kullanmışlardır⁷⁶. Maurice ve Huizinga, o-krezol ve kloroform içerisinde gerçekleştirilen bir potansiyometrik titrasyon metodu geliştirmişlerdir⁷⁷. Ayrıca bu son metot bromfenol mavisi kullanılarak da uygulanmıştır.

Tüm bu metotlar bazı dezavantajlar içermektedir. En önemlisi PET'ı çözmek için yüksek sıcaklık uygulanması ve bununda karboksilik asit grup miktarını arttırmasıdır.

Maurice, daha sonra metodunu, naylon 6'daki karboksilik uç grupların tayini için modifiye ederek, çözücü sistemindeki fenolik bileşiği o-krezol'den 2,6-dimetilfenol (DMF)'e değiştirmiştir⁷⁸. DMF-kloroform karışımının yüksek molekül ağırlıklı PET için de mükemmel bir çözücü olduğu (10-30 dakikada çözünmektedir) ve bu ortamda iyi bir

potansiyometrik titrasyon eğrisi elde edildiği gözlenmiştir. Geri soğutucu altında yapılan çözünme işleminde şartlar aşırı olmadığından dört saate kadar karboksilik uç grupta bir artış gözlenmemektedir. Bu metodun tek dezavantajı uzun zaman almasıdır. Bilinen renk indikatörlerinden hiçbiri sözkonusu sistemde çalışmamaktadır. Çözelti yarıkararlı olmakla birlikte, yüksek molekül ağırlıklı polimerler bile, oda sıcaklığında birkaç saat süre ile çözelti içerisinde kalmaktadırlar.

Yüksek molekül ağırlıklı PET, bir seri çözücüde çözünebilmesine rağmen, hidroliz reaksiyonu ilerledikçe meydana gelen oligomerler, meydana gelen karboksilik asit gruplarındaki artışla birlikte daha polar olmakta ve çözünürlükleri azalmaktadır. Dolayısıyla, yüksek dönüşümlerde elde edilen ürünlerin titrasyonu için başka bir çözücü seçilmesi gerekmektedir.

Yapılan ön çalışmalar, DMF-CHCl₃ karışımının, 1.5 mek karboksilik asit/g örnek konsantrasyonuna kadar çözünürlük için uygun olduğunu deneysel olarak göstermiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda, olumlu sonuçlar alınmamıştır.

PET'in hidroliz ürünlerinde, karboksilik asit grubunun potansiyometrik titrasyon ile tayininde, yüksek karboksilik asit konsantrasyonları için, dimetil sülfoksit (DMSO) uygun bir çözücü olarak önerilmiştir⁷⁹. DMSO, monomer olan tereftalik asidi kolayca ve 2 mek karboksilik asit/g örnek ve daha yüksek konsantrasyonlardaki ürünleri çözebilmektedir.

Böylece, DMF-kloroform ve DMSO çözücü sistemleri ile yapılan titrasyonlar sonucunda her tipteki ürünler için iyi sonuçlar elde edilmiştir.

PET'in hidroliz ürünlerinin uç grup analizinde ürün tipine bağlı olarak uygun bir çözücü içerisinde potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

2.3.8.2.2. DMF-CHCl₃ Çözücü Sistemi

Hassas olarak tartılan 1 g örnek, 6 g DMF ve 1.6 g kloroform ilavesi ile şifli kapaklı bir balon içerisine konuldu. Örnek tanecikleri tamamen çözünene kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. Tamamen çözünme genellikle 15 ila 30 dakikada, yüksek konsantrasyonlu örnekler için 1 saat civarında gerçekleşti. Çözünmeden sonra 10 dakika soğutmaya bırakılan örneğe 26 ml kloroform, balon yavaşça çalkalanarak geri soğutucu üzerinden ilave edildi. Titrasyondan önce oda sıcaklığındaki çözelti şeffaf ve sarımsı renkte idi.

2.3.8.2.3. DMSO Çözücü Sistemi

Yüksek dönüşümdeki hidroliz ürünleri için, yaklaşık 0.2 g hidroliz ürünü 50 ml'lik kapaklı bir behere kondu ve 25 ml DMSO ilave edildi. Örnek, magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ve hafifçe ısıtılarak çözüldü ve renksiz çözeltinin titrasyonu oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

2.3.8.2.4. KOH Çözeltisi

Titrasyon çözeltisi olarak 0.1 N etanollü KOH çözeltisi kullanılmıştır. Her kullanımdan önce, potasyum hidrojen ftalat'ın sudaki 0.05 N'lik standart çözeltisi kullanılarak faktör tayini yapılmıştır.

2.3.8.2.5. Örnek Hazırlama

Ekstruder kafa çıkış ağzından alınan sıvı haldeki ürünler, soğutulduktan sonra bir agat havan vasıtasıyla toz haline getirilmiştir. Başlangıç polimerinden analizlerde kullanılmak üzere toz halinde örnek eldesi için polimer tanecikleri küçük metal bir mikserde sıvı azot ilavesiyle öğütülmüşlerdir.

2.3.8.2.6. Potansiyometrik Titrasyon Metodu

Titrasyonlar, Omega marka bir milivoltmetre kullanılmak suretiyle potansiyometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Potansiyometrik titrasyonlarda elektrot olarak, cam uçlu, platin-kalomel referans elektrot kullanıldı.

Örnek çözelti uygun bir hızla karıştırılmaya başlanarak milivolt değerleri kararlı hale geldikten sonra etanollü KOH çözeltisi ile titre edildi. % 2.2 dönüşümlü PET hidroliz ürününe ait örneğin potansiyometrik titrasyon eğrisi şekil 2.12'de verilmiştir.

Çözücü sistemlerin etkilerini belirlemek üzere her iki sistem için de aynı şartlarda şahit titrasyonlar yapıldı. Bu titrasyonlara ait şahit eğrileri şekil 2.13'de verilmiştir.

Hidroliz örneklerinde bulunan karboksilik asit gruplarının miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$C_{COOH}^* = \frac{(V_{Örnek} - V_{Şahit})NF}{m}$$

Burada, C_{COOH}^* : karboksilik asit uç grup konsantrasyonunu (mmol/g örnek), $V_{Örnek}$: örnek titrasyonu için sarf edilen KOH çözeltisinin hacmini (ml), $V_{Şahit}$: şahit titrasyonu için sarf edilen KOH çözeltisinin hacmini (ml), N: KOH çözeltisinin normalitesini, F: KOH çözeltisinin faktörü, m: örnek tartımıdır.

Poli(etilen tereftalat)'ın, tekrar eden biriminde (mol ağırlığı 192 g/mol), iki mol ester bağı bulunmaktadır, diğer bir deyişle, 1 g PET, 10.4 mmol ester bağı içerir. Analiz sonucu reaksiyon dönüşümü cinsinden ifade edilirse, % dönüşüm aşağıdaki formül ile ifade edilebilir:

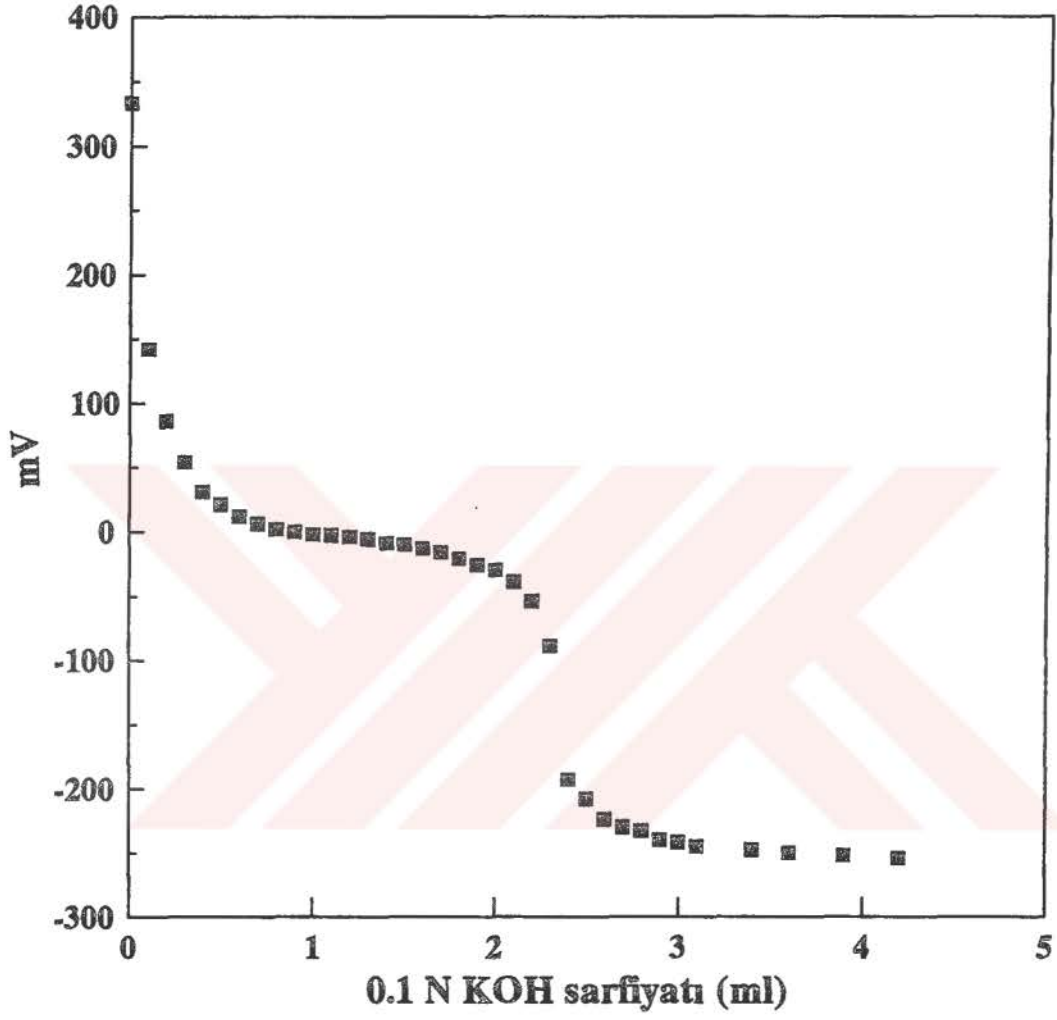
$$\%e = \frac{C_{COOH} - C_{COOH_0}}{C_{EB_0} - C_{COOH_0}} \cdot 100$$

Burada, % e: % dönüşüm, C_{COOH} : karboksilik asit uç grup konsantrasyonunu (mmol/g PET), C_{COOH_0} : başlangıçtaki karboksilik asit konsantrasyonu (mmol/g PET), C_{EB_0} : başlangıçta, PET'da bulunan ester bağı konsantrasyonudur (10.4 mmol/g PET).

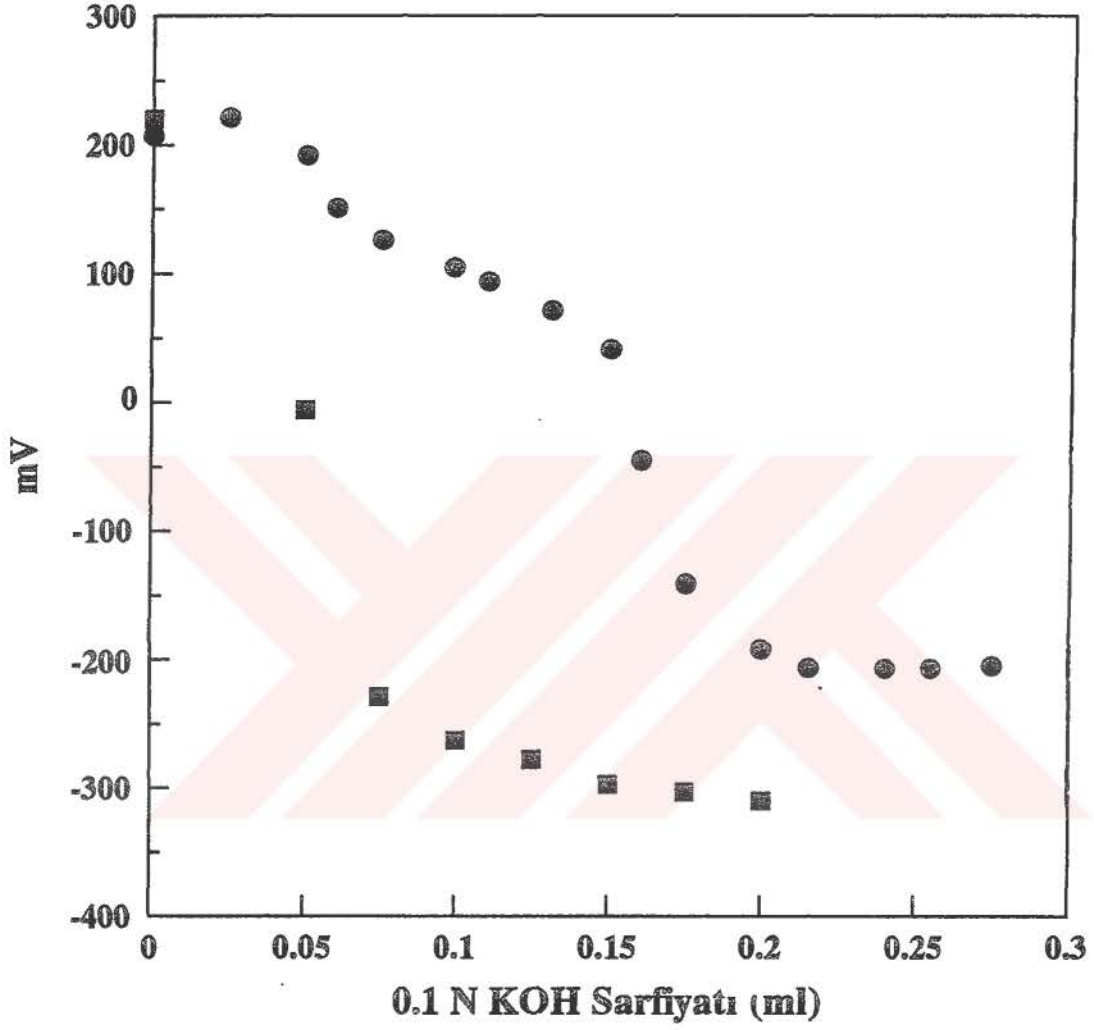
Başlangıç polimerinin, DMF-kloroform çözücü sisteminde yapılan analizinde C_{COOH_0} : 0.0137 mmol/g PET karboksilik asit konsantrasyonu içerdiği tespit edilmiştir.

Ayrıca, yapılan titrasyonlar sonucunda karboksilik asit grubu konsantrasyonları, katı faz ürünü örnek ağırlığı esas alınarak, C^*_{COOH} (mmol/g örnek) olarak hesaplanmaktadır. Bu çalışmada ulaşılan maksimum dönüşüm, % 30 civarında olmuştur. Önceki çalışmalar bu dönüşüm derecesi için PET'in hidroliz reaksiyonunda, uçucu reaksiyon ürünü olan etilen glikol'ün oluşmadığı veya çok az meydana geldiği tespit edilmiştir⁷⁹. Bu durumda, bu çalışmada kullanılan hesaplamalarda, etilen glikol oluşumu ihmal edilmiştir.

Ayrıca, reaksiyon esnasında PET'e katılan su miktarının hesaplamalara katılması ile yapılan düzeltme sonucu, elde edilen % dönüşüm farkı, çalışmalarda ulaşılan en yüksek dönüşüm olan yaklaşık % 30 dönüşüm için bile % 1.6 olarak bulunmuştur. Bu fark, deneysel hatalar kapsamında kabul edilerek ihmal edilmiştir. Böylece analizlerde elde edilen konsantrasyon değerleri C^*_{COOH} (mmol/g örnek), doğrudan % dönüşüm formülünde C_{COOH} değeri yerine konarak hesaplamalar yapılmıştır. Aynı örnekler kullanılarak yapılan analiz sonuçlarında, potansiyometrik titrasyon metodunun tekrar edilebilirliğinin çok iyi olduğu görülmüş ve denemeler sonunda standart sapma en fazla 0.03 olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.12 % 2,2 dönüşümlü hidroliz ürününün, DMF-Kloroform çözücü sistemindeki titrasyon eğrisi



Şekil 2.13 DMSO ve DMF-CHCl₃ için şahit titrasyon eğrileri

- DMSO
- DMF-CHCl₃

III. BULGULAR

3.1. 1.Silindirik Bölüm Düzenlemesi ve 1. Vida Konfigürasyonu ile Yapılan Denemeler (Deneme 1-4)

1. silindirik bölüm düzenlemesinde 3. silindirik bölüm, takılan enjeksiyon valfi ile su veya istim enjeksiyonu için kullanılmıştır. 5. bölümde, uçucu ürünlerin ayrılması için bir çıkış deliği bulunmaktadır. Eriyik halindeki ürünlerin çıkışı ise 7. bölüme (ekstruder kafası) bağlı, kafa çıkış ağzındaki 2 mm çaplı iki çıkış deliğinden dışarı alınmaktadır (Şekil 2.1).

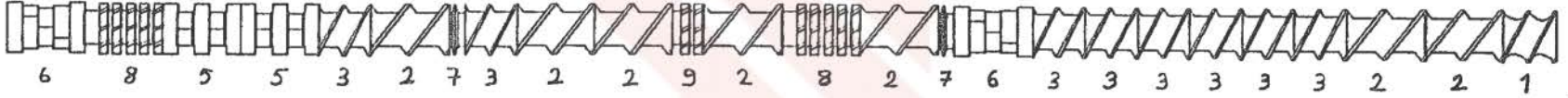
1. Vida Konfigürasyonu: Reaksiyon bölümünün başladığı ilk disk elemanına kadar seçilen vida düzenlemesi, 1. bölümde beslenen polimeri reaksiyon bölgesine taşımak ve bu esnada polimerin yoğrularak ısı ve mekanik karıştırma etkisiyle eritilmesini sağlamak amacıyla taşımaktadır. Bu amaçla kısa ve uzun taşıyıcı elemanların yanı sıra, iki adet düz ve bir adet ters yoğurucu vida elemanı kullanılmıştır. 3. ve 5. bölgelerde birer disk elemanı mevcuttur. Bu vida elemanlarının amacı, silindir iç duvarına çok yakın olması ve sistemi adeta diğer silindir bölümlerine, bir tür sızdırmazlık sağlayarak kapatması ve sistem içerisinde reaksiyon için kapalı bir bölge oluşturmasıdır. 3. bölgede, disk elemanından hemen sonra su enjeksiyonu gerçekleştirilmektedir. 5. silindirik bölgede, diskten hemen sonra çıkış deliği bulunmaktadır ve uçucu ürünler ve su buharı bu bölümde sistemi terk etmektedir. Bu fraksiyon çıkış deliğine bağlanan bir boru sistemiyle, su soğutmalı bir yoğunlaştırıcıya gönderilerek, sıvı halde elde edilmektedir. İkinci diskten sonra , vida tamamen uzun ve kısa taşıyıcı elemanlardan oluşmuştur ve bu elemanlar vasıtasıyla hidroliz edilmiş ürün çıkış ağzına doğru iletilmektedir (Şekil 3.1).

Yukarıda tanımlanan bu ilk sistemde, bir seri ön deneme gerçekleştirilmiştir. Polimerin erime noktasına yakın bir sıcaklıkta yapılan bu ön denemelerde, farklı

Silindirik Bölümler



1. Vida Konfigürasyonu



2. Vida Konfigürasyonu

Şekil 3.1 Ekstrüzyon denemelerinde kullanılan 1. ve 2. vida konfigürasyonları.

Vida elemanları: 1: Kısa tip, kendi kendini temizleyen taşıyıcı eleman; 2: Uzun tip, taşıyıcı eleman; 3: Kısa tip, taşıyıcı eleman; 4: 45° açılı, yoğurucu blok elemanı; 5: 90° açılı, yoğurucu blok elemanı; 6: 45° açılı, ters, yoğurucu blok elemanı; 7: Disk; 8: Uzun tip, dişli karıştırıcı eleman; 9: Kısa tip, dişli karıştırıcı eleman.

polimer besleme hızları, vida hızları ve su oranları kullanılmıştır. Bu denemelere ait şartlar ve sonuçlar tablo 3.1'de görülmektedir.

Tablo 3.1 1. Vida konfigürasyonu ile yapılan denemelere ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida hızı (devir/dakika)	Polimer Besleme Hızı* (g/dak)	Su Enjeksiyonu (%)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
1	250	20	9.9	42	0.134	1.2
2	250	20	10.8	82	0.129	1.1
3	250	40	10.3	80	0.114	1.0
4	250	40	10.3	80	0.095	0.8

* : ölçülen ortalama değer

3.2. 2. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 5-21)

2. Vida Konfigürasyonu: 1. vida konfigürasyonunda, erime bölgesinde bulunan 45° ve 90° açılı düz yoğurma blokları kısa tip taşıyıcı elemanlar ile değiştirilmiştir. Ayrıca reaksiyon bölgesinin son kısmında bulunan 90° açılı yoğurma bloku ve uzun tip, dişli karıştırıcı vida elemanı da taşıyıcı elemanlarla değiştirilmiştir (Şekil 3.1). Taşıyıcı vida elemanları, yoğurucu bloklara oranla basıncı arttırıcı etki yapmaktadır.

Vida düzenlemesindeki bu değişiklik sonucu, birinci disk öncesinde basıncın arttırılması, reaksiyon bölgesindeki malzemenin, buhar basıncının da etkisiyle besleme bölümüne doğru geri sızmasını önleyici etki yapacaktır. Reaksiyon bölgesinin son kısmına yerleştirilen taşıyıcı elemanlar vasıtasıyla oluşan basınç artışının reaksiyonu olumlu yönde etkilemesi amaçlanmıştır.

Çeşitli reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen 5 ve 6. denemeler; devrettirme

çalışmalarına ait denemeler (Deneme 7-9); ekstruderde kalma süresi tayini denemeleri (Deneme 10-21) 2. vida konfigürasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

2. vida konfigürasyonu kullanılarak farklı miktarda su enjeksiyonu ile aynı polimer besleme ve farklı vida hızlarında, farklı su/polimer oranlarında yapılan bu denemelerde tablo 3.2'de görüldüğü gibi kayda değer bir dönüşüm artışı sağlanamamıştır.

Tablo 3.2 2. Vida konfigürasyonu ile yapılan bazı denemelere ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida hızı (devir/dakika)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	Su Enjeksiyonu (%)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
5	240	10	23.8	78	0.116	1.0
6	250	20	23.2	38	0.056	0.4

3.2.1. Devrettirme (Resirkülasyon) çalışmaları

Ekstrüzyonla yapılan reaksiyonlarda, yüksek dönüşüme ulaşmak için devrettirme metodu denenmiştir. Bu çalışmada PET polimeri üç defa üst üste reaksiyona tabi tutulmuştur. Devrettirme denemeleri (Deneme 7, 8 ve 9), 260°C silindirik bölüm sıcaklığında ve su enjeksiyonu ile gerçekleştirilmiştir.

Deneme 7'de, ilk reaksiyon sonucunda kafa çıkış ağzından toplanan ürün soğuduktan sonra, öğütücüde küçük taneciklere parçalandı. 1. devrettirme ürünü olarak elde edilen 2.5 kg'lık ara ürün, ikinci polimer besleyicisine yüklendi. 8. denemede, reaksiyon yaklaşık olarak 1. reaksiyon ile aynı şartlarda gerçekleştirilerek 0.630 kg'lık

2. devrettirme ürünü de elde edildi. Her devrettirmede reaksiyonun dönüşümüne paralel olarak, ürünün viskozitesinde düşme gözlemlendi.

2. devrettirme ürünü de öğütüldükten sonra, çift vidalı polimer besleyici vasıtasıyla 3. reaksiyon için ekstrudere gönderildi. Yapılan ön denemede, ilk iki reaksiyon ile aynı şartlar uygulandığında, reaksiyon bölgesine enjekte edilen suyun, buhar olarak besleme bölgesine geri sızdığı, 2. reaksiyon ürününün, sözkonusu şartlarda 1. diskten önce vida kanallarını doldurup, yeterli basınç oluşturamadığı ve sızdırmazlık sağlayamadığı gözlemlendi. Ayrıca öğütülmüş ürün çok ince tanecikler de içerdiğinden, geri sızan su buharı ile topaklaşarak besleme ağzını tıkadı.

Deneme 9'da, bu problemleri çözmek ve yeterli sızdırmazlık sağlamak üzere reaksiyon şartlarında değişiklik yapılmış ve vida hızı vida kanallarını daha fazla doldurmak ve sızdırmazlığı arttırmak için, 10 devir/dakika'ya indirilmiş ve polimer besleme hızı ise yaklaşık 16.9 g/dakika'ya yükseltilmiş ve su enjeksiyonu azaltılmıştır. Yapılan bu değişikliklerle reaksiyon başarıyla gerçekleştirildi. Deneme şartları ve ürünlere ait analiz sonuçları tablo 3.3 ve şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.3 Devrettirme denemelerine ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Devrettirme Sayısı	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida Hızı (dev/dak)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	Su Enjeksiyonu (%)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
7	1	260	20	10.7	73	0.113	1.0
8	2	260	20	11.0	75	0.190	1.7
9	3	260	10	16.9	50	0.239	2.2

3.2.2. Ekstruderde Kalma Süresi Tayini Denemeleri

Polimer besleme hızı ve vida dönme hızının EKS üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla bir seri deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde su enjeksiyonu yapılmaksızın, 2. vida konfigürasyonu kullanılarak çeşitli besleme ve vida hızlarında, 250°C sıcaklıkta EKS tayin edilmiştir. Deneme 10-13, polimer besleme hızı 10.4g/dakika ve vida hızları 10, 20, 40, 80 devir/dakika olacak şekilde yapılmıştır. Deneme 14-17'de aynı vida hızları için polimer besleme hızı 22.7 g/dakika, deneme 18-21'de ise polimer besleme hızı 46.2 g/dakikadır. Söz konusu denemelere ait sonuçlar şekil 4.2'de görülmektedir.

3.2.3. İstim Enjeksiyonu

Bu aşamadan sonra 1. ve 2. vida tasarımlarında su enjeksiyonu ile yapılan çalışmalarda, reaksiyon 3. ile 5. silindirik bölümler arasındaki kısa bir bölgede gerçekleşmektedir. Ayrıca 250°C civarındaki (polimer erime sıcaklığı) 3. silindirik bölüme su enjeksiyonu yapıldığında, su buharlaşmak için sistemden ısı almakta ve ekstruder içerisindeki polimerin sıcaklığını düşürmektedir. Bu sebeple, su yerine istim enjeksiyonu kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

İstim üretmek amacıyla 2 l'lik bir otoklavdan faydalanılmıştır. İstim beslemesi ile ilgili ön denemeler, 1. silindirik bölüm düzenlemesi ve 2. vida konfigürasyonu ile gerçekleştirildi. 255°C silindirik bölüm sıcaklığı kullanılarak yapılan istim enjeksiyonunda, ilk aşamada enjeksiyonun yapıldığı 3. silindirik bölüm ve bundan sonraki bölümlerde sıcaklık düşmesi gözlemlendi. Enjeksiyonun yapıldığı 3. bölümün sıcaklığı yükselttilerek, enjeksiyondan sonraki bu sıcaklık düşüşü önlenmeye çalışıldı. Ancak sistem bu ilk denemelerde kararsız halde idi. Sisteme gönderilen istimin bir kısmı 5. bölümdeki vida çıkış deliğinden, bir kısmının da 7. bölgedeki kafa çıkış ağzından, reaksiyon ürünleri ile birlikte ayrıldığı gözlemlendi.

Ancak daha sonra istim enjeksiyonu daha kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmiş ve daha iyi sonuçlar beklenen 3. vida konfigürasyonu ile birlikte tekrar uygulanmıştır.

3.3. 3. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 22)

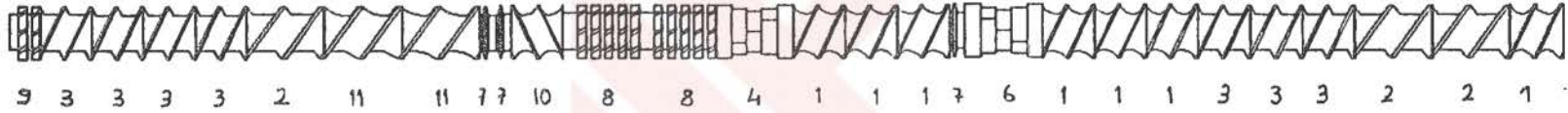
3. Vida konfigürasyonu: 2. vida konfigürasyonu, kendi kendini temizleyen taşıyıcı vida elemanları ile modifiye edilerek 3. vida tasarımı gerçekleştirildi. İlk diske kadar olan erime bölgesinde, kendi kendini temizleyen, kısa taşıyıcı elemanlar kullanılarak basıncın artırılması ve disk bölgesinde iyi bir sızdırmazlık sağlanması amaçlandı. Diskler arasındaki reaksiyon bölgesinde ise ilk önce enjeksiyonla oluşan karışımı ileriye itecek taşıyıcı elemanlar ve sonra reaksiyon bölgesinde iyi bir karıştırma elde etmek için yoğunlaştırıcı ve dişli karıştırıcı elemanlar yerleştirildi(Şekil 3.2).

Deneme 22: Silindirik bölüm sıcaklıkları 260°C'ye ayarlandı. 10 devir/dakika vida hızı ve 10.8 g/dk polimer besleme hızı için 15.1 g/dakika istim beslemesi yapıldı. İstim/polimer oranı 1.4 idi. Enjeksiyon bölgesindeki sıcaklık, başlangıçta 260°C'den 251°C'ye düştü ancak, daha sonra sistem bu düşüşü dengeleyerek tekrar 260°C'ye yükselerek kararlı halde çalışma sağlandı. Reaksiyonun başında, buhar basıncının etkisiyle yükselen reaksiyon bölgesi basıncı (4. silindirik bölüm), kararlı hale ulaşıldıktan sonra 68.9 kPa'da sabit kalmıştır. Bu deneme sonucunda alınan örneğin analizinde dönüşüm 1.2 bulunmuştur.

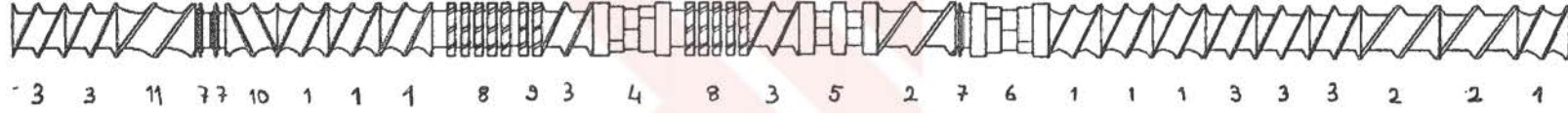
3.4. 2. Silindirik Bölüm Düzenlemesi ve 4. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 23-25)

Ekstruder içerisindeki reaksiyon bölgesini genişletmek amacıyla, silindirik bölümler yeniden düzenlenmiştir. 1. düzenlemedeki (Şekil 2.1), 5. açık silindirik bölüm, 6. kapalı silindirik bölüm ile değiştirilmiş, böylece sistemdeki çıkış deliğinin yeri, 1.

Silindirik Bölümler



3. Vida Konfigürasyonu



4. Vida Konfigürasyonu

Şekil 3.2 Ekstrüzyon denemelerinde kullanılan 3. ve 4. vida konfigürasyonları.

Vida elemanları: 1: Kısa tip, kendi kendini temizleyen taşıyıcı eleman; 2: Uzun tip, taşıyıcı eleman; 3: Kısa tip, taşıyıcı eleman; 4: 45° açılı, yoğurucu blok elemanı; 5: 90° açılı, yoğurucu blok elemanı; 6: 45° açılı, ters, yoğurucu blok elemanı; 7: Disk; 8: Uzun tip, dişli karıştırıcı eleman; 9: Kısa tip, dişli karıştırıcı eleman; 10: Kısa tip, kendi kendini temizleyen, ters taşıyıcı eleman; 11: Uzun tip, kendi kendini temizleyen, taşıyıcı eleman.

silindirik bölüm kadar ileri kaydırılmıştır (Şekil 2.2). Buna uygun olarak vida tasarımında değiştirmek gerekmektedir.

4. *Vida konfigürasyonu* : 1. diske kadar olan erime bölgesi vida konfigürasyonu değiştirilmemiştir. Reaksiyon bölgesi 6. silindirik bölüme kadar genişletilmiştir. Reaksiyon bölgesinin ilk ve orta kısmı iyi bir karıştırma sağlamak üzere taşıyıcı, yoğurucu ve karıştırıcı elemanlardan meydana gelmektedir. Reaksiyon bölgesinin son kısmında ise kendi kendini temizleyen taşıyıcı elemanlar bulunmaktadır. Bu kısmın sonunda, basıncı artırıp iyi bir sızdırmazlık sağlamak amacıyla, bir adet ters taşıyıcı eleman ve ard arda iki disk yerleştirilmiştir(Şekil 3.2). 6. silindirik bölümde reaksiyon bölgesinin sonundaki iki diskten hemen sonra, çıkış deliği bulunmaktadır. Reaksiyon bölgesinde ilerleyen ürünün basıncı artmakta, disklerden hemen sonra, basınç düşerken uçucu ürünler ve su buharı çıkış deliğinden, sıvı haldeki ürünler ise kafa çıkış ağzından ayrılmaktadırlar.

Söz konusu sistemde sıcaklığın ve vida hızının etkisini incelemek için üç deneme yapılmıştır.

Deneme 23: Silindirik bölüm sıcaklığı 260°C, vida hızı 10 devir/dakika, besleme hızı 10.2 g/dakika ve istim/polimer oranı 1.4 alınmıştır. Bu deneme sonucunda % 1.4 dönüşüm elde edilmiştir.

Deneme 24: Deneme 22 ile aynı besleme ve vida hızı ve yaklaşık olarak aynı istim/polimer oranı kullanılarak 280°C silindirik bölüm sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın etkisi sonucunda, bu deneme sonunda % 1.9 dönüşüme ulaşılmıştır.

Deneme 25: Vida hızı etkisinin incelendiği bu denemede, deneme 22 ile aynı şartlarda fakat 10 devir/dakika yerine 20 devir/dakika vida hızı ile gerçekleştirilmiştir. Denemeden elde edilen örneğin analizinde deneme 22'e oranla daha düşük bir dönüşüm (% 1.2) elde edilmiştir. Deneme 23, 24, ve 25'e ait reaksiyon şartları ve analiz sonuçları tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4 Deneme 23, 24, ve 25'e ait şartlar ve sonuçlar.

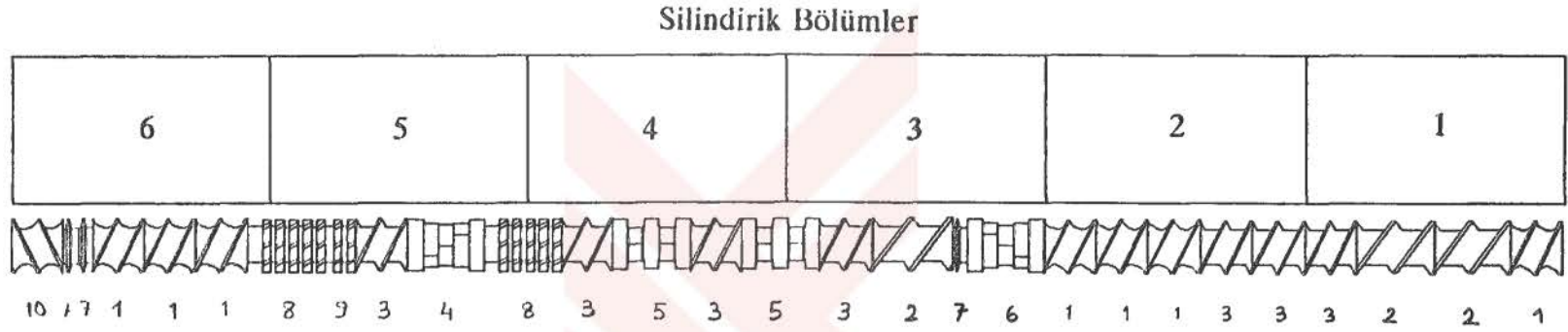
Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida Hızı (dev/dak)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	İstim/Polimer oranı	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
23	260	10	10.2	1.4	0.156	1.4
24	280	10	10.7	1.5	0.207	1.9
25	260	20	10.4	1.6	0.134	1.2

3.5. 5. Vida Konfigürasyonu ile yapılan Denemeler (Deneme 26-27)

5. Vida konfigürasyonu: 4. vida konfigürasyonu ile yapılan çalışmalarda, reaksiyon bölgesini terk eden sıvı ürünün viskozitesinin oldukça düştüğü ve istimin itici etkisiyle, 6. silindirik bölümdeki çıkış borusunun iç duvarında bir film halinde yükselip donarak biriktiği ve çıkış deliğini tıkadığı gözlenmiştir. Böylece 6. bölümdeki çıkış deliğinin kullanılması ve su buharı ve uçucu ürünlerin bu delikten yoğunlaştırıcıya gönderilerek sürekli olarak toplanması mümkün olmamıştır. Bu nedenle 6. silindirik bölgedeki çıkış deliği kapatılmıştır. Reaksiyon bölgesinin sonundaki iki disk daha ileriye taşınarak, 4. vida konfigürasyonu modifiye edilmiş (Şekil 3.3), ekstruderin son kısmının da reaksiyon bölgesi olarak kullanılması sağlanmıştır. 5. konfigürasyonda tüm reaksiyon ürünleri ve istim fazlası sistemi kafa çıkış ağzından terk etmektedir.

5.vida konfigürasyonu ile istim/polimer oranının etkisini incelemek için iki deneme yapılmıştır.

Deneme 26: Bu denemede, şimdiye kadar elde edilen dönüşümler çok düşük olduğundan, dönüşümün yükseltilmesi gayesi ile silindirik bölüm sıcaklığı 300°C olarak seçilmiştir. Ayrıca vida hızı 10 devir/dakika, istim/polimer oranı 1.5 olarak kullanılmıştır.



5. Vida Konfigürasyonu



6. Vida Konfigürasyonu

Şekil 3.3 Ekstrüzyon denemelerinde kullanılan 5. ve 6. vida konfigürasyonları.

Vida elemanları: 1: Kısa tip, kendi kendini temizleyen taşıyıcı eleman; 2: Uzun tip, taşıyıcı eleman; 3: Kısa tip, taşıyıcı eleman; 4: 45° açılı, yoğurucu blok elemanı; 5: 90° açılı, yoğurucu blok elemanı; 6: 45° açılı, ters, yoğurucu blok elemanı; 7: Disk; 8: Uzun tip, dişli karıştırıcı eleman; 9: Kısa tip, dişli karıştırıcı eleman; 10: Kısa tip, kendi kendini temizleyen, ters taşıyıcı eleman.

Söz konusu şartlarda yapılan denemede % 2.2 dönüşüm elde edilmiştir.

Deneme 27: Deneme 26 ile aynı şartlarda ancak istim/polimer oranı 2.4'e yükseltılarak gerçekleştirilen bu deneme sonunda kayda değer bir dönüşüm artışı sağlanamamış ve yine % 2.2 dönüşüm elde edilmiştir.

Söz konusu iki deneme için minimum ekstruderde kalma süresi 8 dakika olarak tesbit edilmiştir.

Tablo 3.5 Deneme 26 ve 27'ye ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida Hızı (dev/dak)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	İstim/Polimer oranı	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
26	300	10	10.0	1.5	0.239	2.2
27	300	10	10.1	2.4	0.244	2.2

3.6. 6. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 28-36)

6. Vida konfigürasyonu: 5. vida konfigürasyonu ile yapılan denemelerden sonra, reaksiyon dönüşümünü arttırmak ve reaksiyon bölgesinde daha iyi bir basınç dağılımı ve karışma sağlamak üzere yeni bir vida konfigürasyonu düzenlenmiştir. Bu 6. vida konfigürasyonunda besleme ve erime kısmı aynen 5. vida konfigürasyonundaki gibi bırakılmıştır. Reaksiyon bölgesi ise, yapılan yeni düzenleme ile üç kısma ayrılmıştır. 1. diskten, kendi kendini temizleyen, ters taşıyıcı vida elemanına kadar olan bölge 1. kısmı, buradan 2. diske kadar olan bölge 2. kısmı ve 2. ile 3. diskler arasındaki bölge ise 3. kısmı oluşturmaktadır. 5. vida konfigürasyonunda 1. ve 2. diskler arasındaki reaksiyon bölgesinde, reaktanlar 1. diskten itibaren vida boyunca ilerledikçe, basınç kademeli olarak artmakta ve 2. disk civarında maksimum değerine ulaşmaktadır. Ancak vidanın ilk kısımlarında basınç son kısımlara oranla daha düşüktür. 6. vida

konfigürasyonunda basıncın reaksiyon bölgesinde daha homojen dağıtılması sağlanmıştır. Reaksiyon bölgesinin ters vida elemanı ve disklerle oluşturulan 3 ayrı kısmı taşıyıcı, yoğurucu disk ve dişli tip karıştırıcı vida elemanlarından oluşmaktadır. 3.silindirik bölümdeki ters vida elemanı ve 2. ve 3. disklerden hemen önce basınç artışı gerçekleşmektedir(Şekil 3.3).

Deneme 28: 6. vida konfigürasyonunu denemek amacıyla 300°C, silindirik bölüm sıcaklığında, istim enjeksiyonu ile yapılan bu denemede vida hızı 10 devir/dk, polimer besleme hızı 9.9 g/dk, istim/polimer oranı 1.6 olarak kullanılmıştır. Analiz sonucunda dönüşüm % 2.2 olarak bulunmuştur.

Deneme 29-32: Söz konusu sistemde, dönüşümü arttırmak amacıyla devrettirme metodu uygulanarak PET, dört defa devrettirilerek (Deneme 29, 30, 31, 32), her kademedeki alınan örneklerin kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. Denemeler, Deneme 28'e benzer şekilde 300°C silindir sıcaklığı, 10 devir/dk vida hızı, yaklaşık 10 g/dk polimer besleme hızı ve 1.6 istim/polimer oranı kullanılarak yapılmıştır. 4 defa, ard arda yapılan devrettirme çalışmalarında, ilk reaksiyon sonunda dönüşüm % 2.2 iken 3. ve 4. devrettirme sonunda dönüşüm 3.6'a yükselmektedir. 4.devrettirmede dönüşümdeki % 0.1'lik azalmanın proses değişkenlerinden ileri gelebileceği düşünülmektedir. Deneme şartları ve sonuçlar tablo 3.6 ve şekil 4.3'de verilmektedir.

Tablo 3.6 Deneme 29, 30, 31 ve 32'e ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Devrettirme Sayısı	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida Hızı (dev/dak)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	İstim/Polimer oranı	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
29	1	300	10	10.2	1.6	0.245	2.2
30	2	300	10	10.2	1.6	0.333	3.1
31	3	300	10	10.0	1.6	0.387	3.6
32	4	300	10	10.1	1.6	0.377	3.5

3.6.1. Basınç Kontrol Valfi Ve Yüksek Basınç Uygulamaları

Reaktif ekstrüzyon ile PET'in hidrolizinde, istim enjeksiyonu ve 6. vida konfigürasyonu ile yapılan devrettirme denemelerinden sonra, reaksiyon dönüşümünün artırılması için, reaksiyonun yüksek basınç altında gerçekleştirilmesi öngörülmüştür. Daha önceki, istim kullanılarak yapılan çalışmalarda, reaksiyon bölgesinde basıncın başlangıçta istim basıncının etkisiyle bir miktar yükselerek 275-480 kPa'a ulaştığı, ancak, enjekte edilen istim kafa çıkış ağzına ulaşmasından ve sürekli olarak sistemi terketmesinden sonra basınç tekrar 70-140 kPa'a düşerek bu değerlerde sabit kaldığı belirlenmiştir.

Reaksiyon bölgesinde basıncın artırılması için kafa çıkış ağzındaki, 2 mm çaplı çıkış deliklerini kontrollü olarak kapatacak şekilde vidalı bir valf sistemi geliştirilmiştir. Bu şekilde, sözkonusu valfin kademeli olarak kapatılmasıyla, çıkış deliklerinin çapı küçültülerek, ekstruder içerisinde basınç artırılabilir.

Bu basınç değeri, kafa çıkış ağzındaki valfin, dolayısıyla çıkış deliklerinin darlığı ile orantılı olarak artmaktadır. Ancak, sistem içerisinde oluşturulabilecek maksimum basınç, polimer besleme hızı, vida hızı ve sıcaklığa bağlı olmaktadır. Belirli reaksiyon şartları için, valf, sistemin kararlı olarak çalışabileceği maksimum basıncın üzerine çıkılacak şekilde fazla kapatılırsa reaksiyon bölgesinde oluşan aşırı basınç, kafa çıkış ağzındaki, çıkış delikleri aşırı kapatılmış olduğundan, 1. disk öncesinde erime bölgesindeki basıncıyenererek, geri sızmaya neden olmakta, reaksiyon bölgesindeki istim besleme bölgesine sızarak, besleme hunisinden sistemi terk etmekte ve sistem içerisinde oluşturulmuş basıncı düşürmektedir. Valf sistemiyle basınç oluşturularak yapılan denemelerde, yeni reaksiyon şartları için, çalışma basıncının belirlenmesinde önce valf kademeli olarak kapatılıp sistem basıncı, yavaş bir şekilde, geri sızma olana kadar yükseltilmiş ve bu sınır basıncı tesbit edildikten sonra reaksiyon, bu değere yakın ancak daha düşük ve kararlı halde çalışmaya imkan veren bir basınçta gerçekleştirilmiştir.

Deneme 33: Basınç kontrol valfi kullanılarak yapılan bu ilk denemede, silindirik bölüm sıcaklığı 270° C, vida hızı 10 devir/dakika, polimer besleme hızı 10.0 g/dakika ve istim/polimer oranı 1.7 olarak kullanılmıştır. 6.vida konfigürasyonu ile yapılan bu denemede, kafa çıkış ağzında bulunan valf bir miktar kapatılarak basınç 1380 kPa'a kadar yükseltilmiş ve bu değerinde kararlı akış sağlanarak örnek alınmıştır. Yapılan örnek analizinde dönüşüm % 9.4 olarak tesbit edilmiştir.

Deneme 34: Deneme 33'de uygulanan şartlar kullanılarak, reaksiyon 300° C silindirik bölüm sıcaklığında tekrarlanmıştır. Bu çalışmada, sistem basıncı ancak 1030 kPa değerine kadar yükseltilebilmiş ve daha yüksek basınçlarda geri sızma olayı gerçekleştirilmiştir. Böylece reaksiyon 1030 kPa basınçta kararlı halde yapılarak örnek alınmıştır. Analiz sonucunda % 10 dönüşüme ulaşıldığı görülmüştür. Deneme 33 ve 34 için toplu sonuçlar Tablo 3.7'de gösterilmektedir.

Deneme 35: Bu denemede 300°C silindirik bölüm sıcaklığı, 10 devir/dakika vida hızı ve 10.1 g/dakika polimer besleme hızı uygulanmıştır. Deneme 34'den farklı olarak bu kez istim/polimer oranı 1.6'dan 2.7'e yükseltilmiştir. Bu şartlar altında çalışıldığında basınç, geri sızma olmaksızın ancak 620 kPa'a yükseltilebilmiş ve sonuçta % 7.4 dönüşüme ulaşılabilmektedir.

Deneme 36: Deneme 36'da bu problemi çözmek ve yüksek istim/polimer oranı ile daha yüksek basınç oluşturabilmek için 2. silindirik bölüm sıcaklığı 300°C'den 265°C'ye indirilmiştir. PET'in erime noktası üzerindeki bu sıcaklık ile polimer eritilmiş, bununla birlikte viskozite yüksek tutularak 1. disk civarında daha iyi bir sızdırmazlık sağlanmıştır. Bu şartlarda yapılan çalışmada 1100 kPa basınca yükselmek mümkün olmuştur. Böylece dönüşümün % 11.3'e çıkarıldığı gözlenmiştir.

Tablo 3.7 Deneme 33, 34, 35 ve 36'a ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida hızı (devir/dakika)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	İstim/Polimer Oranı	Basınç (kPa)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
33	270	10	10.0	1.7	1380	0.987	9.4
34	300	10	10.0	1.6	1030	1.052	10.0
35	300	10	10.1	2.7	620	0.784	7.4
36	300*	10	10.2	2.7	1100	1.189	11.3

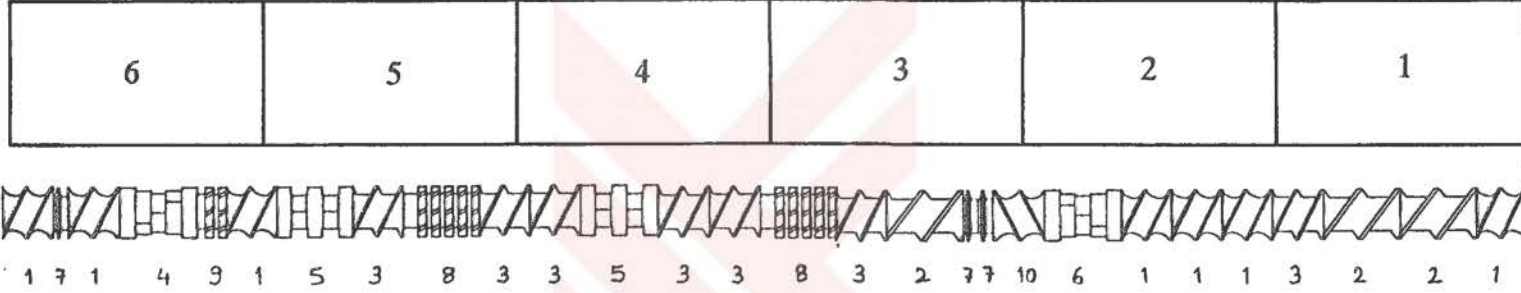
* : 2. silindirik bölüm sıcaklığı 265°C'dir.

3.7. 7. Vida Konfigürasyonu İle Yapılan Denemeler (Deneme 37-42)

7. Vida konfigürasyonu: 6. vida konfigürasyonu ile yapılan çalışmalarda, sistemde daha yüksek basınç oluşturulmasında ve daha yüksek dönüşüme ulaşılmasında karşılaşılan en büyük problemin geri sızma olayı olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon bölgesinde, geri sızma olmaksızın daha yüksek basınçlara ulaşılabilmesini sağlamak için 7. vida konfigürasyonu düzenlenmiştir.

6. vida konfigürasyonunda, erime bölgesinde bulunan 2 adet kısa, taşıyıcı eleman çıkartılmış, yerine ilk diskten hemen önce bir kısa, kendi kendini temizleyen, ters taşıyıcı eleman yerleştirilmiştir. Böylece, erime bölgesi sonunda iyi bir sızdırmazlık sağlamak için, 1. diskten hemen önce iki ters eleman kullanılmış olmaktadır. Yine aynı amaçla, 1. diskten hemen sonra 2. bir disk yerleştirilmiştir. 3. disk reaksiyon bölgesi ve vidanın sonuna yerleştirilmiştir. Reaksiyon bölgesindeki vida elemanları, uzun ve kısa taşıyıcı, yoğurucu blok ve dişli karıştırıcı elemanların bir kombinasyonundan meydana gelmektedir(Şekil 3.4).

Silindirik Bölümler



7. Vida Konfigürasyonu

Şekil 3.4 Ekstrüzyon denemelerinde kullanılan 7. vida konfigürasyonu.

Vida elemanları: 1: Kısa tip, kendi kendini temizleyen taşıyıcı eleman; 2: Uzun tip, taşıyıcı eleman; 3: Kısa tip, taşıyıcı eleman; 4: 45° açılı, yoğurucu blok elemanı; 5: 90° açılı, yoğurucu blok elemanı; 6: 45° açılı, ters, yoğurucu blok elemanı; 7: Disk; 8: Uzun tip, dişli karıştırıcı eleman; 9: Kısa tip, dişli karıştırıcı eleman; 10: Kısa tip, kendi kendini temizleyen, ters taşıyıcı eleman.

Deneme 37: 7. konfigürasyonun etkinliğini denemek üzere, daha önceki denemelere benzer şartlarda çalışılmıştır. 300°C’da, 10 devir/dakika vida hızı, 10.8 g/dakika polimer besleme hızı ve 1.6’lık istim/polimer oranı kullanıldığında basıncın ancak 690 kPa’a kadar yükseltilebildiği, daha yüksek basınçta geri sızmanın gerçekleştiği görülmüştür. Basınç artışı beklenilenden daha düşük kaldığından bu örneğin analizi yapılmamıştır.

Deneme 38: Deneme 37 ile aynı sıcaklık ve vida hızı kullanılmakla birlikte basıncı daha fazla arttırabilmek amacıyla polimer besleme hızı 17.2 g/dakika’ya arttırılırken, istim/polimer oranı 1’e düşürülmüş ve bunun sonucunda basınç kararlı olarak 1170 kPa’a yükseltilebilmiştir. Bu şartlarda elde edilen örneğin analizi yapılmış ve % 9.8 dönüşüme ulaşılmıştır.

Deneme 39: Bu denemede, Deneme 38 ile aynı şartlar uygulanarak yapılan çalışmada, kafa çıkış ağzındaki valf vasıtasıyla basınç, daha fazla yükseltilmeye çalışılmıştır. Ancak geri sızmanın olduğu basınç değerine yaklaşıldıkça, basıncı kararlı halde ve sabit olarak tutmak güçleşmektedir. Bu şartlarda, basınç 1500-1600 kPa değerine kadar yükseltilebilmiş fakat sabit tutulamamıştır. 1520-1650 kPa basınç aralığında alınan örnek analiz edilmiş ve % 11.9 dönüşüm elde edilmiştir. Deneme 37, 38 ve 39’a ait şartlar ve analiz sonuçları Tablo 3.8’de gösterilmektedir.

Tablo 3.8 Deneme 37, 38 ve 39’a ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida hızı (devir/dakika)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	İstim/Polimer Oranı	Basınç (kPa)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
37	300	10	10.8	1.6	690	-	-
38	300	10	17.2	1.0	1170	1.029	9.8
39	300	10	17.2	1.0	1520-1650	1.249	11.9

Deneme 40: Bu çalışma reaksiyon bölgesindeki basınç artışının ekstruderdeki kalma süresi üzerindeki etkiyi belirlemek için yapılmıştır. Deneme şartları; 300°C silindirik bölüm sıcaklığı, 10 devir/dakika vida hızı, 17.5 g/dakika polimer besleme hızı ve 1.1 istim/polimer oranı şeklindedir. Bu şartlar altında basınç kademeli olarak dört değişik değere ayarlanmış ve her bir basınç için EKS testleri yapılmıştır. İlk testte, basınç kontrol valfi tamamen açık tutulmuştur. Reaksiyon bölgesindeki basınç 70 kPa civarındadır. Bu deneme için EKS değeri 6 dak. 17 sn. olarak ölçülmüştür. 2. kademedede 550 kPa, 3. kademedede 830 kPa ve 4. kademedede ise 1240 kPa basınç değerinde çalışılmış ve sırası ile 4 dak. 35 sn. , 4 dak. 23 sn. ve 4 dak. 14 sn.'lik ekstruderde kalma süreleri tesbit edilmiştir. Deneme 40'a ait sonuçlar şekil 4.4'de grafik olarak gösterilmektedir.

Deneme 41: Yüksek basınçlarda meydana gelen kararsız basınç davranışını araştırmak ve daha yüksek basınçlarda çalışabilmek amacıyla gerçekleştirilen deneme 41'de reaksiyon bölgesindeki silindirik bölüm sıcaklıkları 300°C olarak seçilmiş, bununla birlikte, ekstruder kafası bölümünde (7. silindirik bölüm) sıcaklık 320°C'ye yükseltilirken, geri sızmayı önlemek amacıyla, erime bölgesinde (2. silindirik bölüm) sıcaklık 265°C'ye düşürülmüştür.

Tablo 3.9 Deneme 41 için sıcaklık düzenlemesi

Silindirik bölümler:	7	6	5	4	3	2
Sıcaklık (°C):	320	300	300	300	300	265

Bu çalışmada ayrıca, polimer besleme hızı: 16.0 g/dakika, istim/polimer oranı: 1.2 ve vida hızı: 10 devir/dakika olarak kullanılmıştır.

Bu şartlarda, 1580 kPa basınç ile kararlı halde çalışılabilmekle birlikte, bu değer 2400-2890 kPa'ya kadar yükseltilebilmiştir. Bu yüksek basınç değerinde alınan örneğin titrasyonu, tam bir çözünme sağlanamadığından DMF-Kloroform çözücü sistemi ile mümkün olamamış, titrasyon DMSO ile tekrarlandığında % 18.5'lük dönüşüme ulaşıldığı tesbit edilmiştir. 41.deneme için silindirik bölüm sıcaklık düzenlemesi tablo 3.9'da verilmiştir.

Deneme 42: Reaksiyon bölgesindeki ısı ve basınç dağılımını incelemek amacıyla yapılan bu denemede, 2. silindirik bölüm düzenlemesinde (Şekil 2.2) 4. ve 7. silindirik bölümlere birer basınç dönüştürücü yerleştirilmiştir. Ayrıca 4, 6. ve 7. bölümlerde, eriyik sıcaklığını ölçen birer termal çift bulunmaktadır. Sisteme istim göndermede kullanılan, otoklav ile enjeksiyon valfi arasında yer alan istim hattının enjeksiyon valfına yakın kısmında da sisteme gönderilen istimin basınç ve sıcaklığını ölçmek üzere birer basınç ölçer ve termal çift yerleştirilmiştir.

Denemede silindirik bölüm sıcaklıkları 265°C'a ayarlanmış, 10 devir/dakika vida hızı, 15.4 g/dakika besleme hızı ve 1.2 istim/polimer oranı kullanılmıştır. Reaksiyon boyunca sistemde 2890 kPa'a kadar çeşitli basınçlar uygulanmıştır. Bu şartlarda yapılan reaksiyon esnasında sistem basınç altındayken 4. ve 7. bölümdeki basınç dönüştürücüler ve istim hattındaki basınç ölçerler aynı basınç değerini göstermiştir. Sistemde basınç kontrol valfi vasıtasıyla oluşturulan bu basınç, polimer eriyik basıncı değil, sistemde bulunan istimden kaynaklanan buhar basıncıdır.

Başlangıçta, sistemde basınç yokken, ekstrudere giden istim 100°C sıcaklıktadır. Ancak, valf kapatılarak basınç oluşturulduğunda sisteme beslenen istimin sıcaklığı, oluşturulan basınca bağlı olarak, istimin bu basınca karşılık gelen doygunluk sıcaklığına eşit olmaktadır. Dolayısıyla, basınç arttırıldıkça ekstrudere enjekte edilen istimin sıcaklığı artmaktadır.

Sistem sınırlamaları ve geri sızma sebebiyle, ekstrüzyon sisteminde kullanılan silindirik bölüm sıcaklıklarına tekabül eden doygunluk buhar basınçlarına ulaşmak

mümkün olmamıştır (İstim için doygunluk buhar basınçları 260°C için 4690 kPa, 300°C için 8580 kPa). Dolayısıyla ekstruderde oluşturulan basınçlar için, sisteme beslenen istimin sıcaklığı daima silindirik bölüm sıcaklığının altında olmaktadır. Görüleceği üzere, reaksiyon esnasında basıncın arttırılması, reaksiyon kinetiği üzerindeki basınç etkisinin yanı sıra, istim sıcaklığını arttırarak, reaktanların sıcaklığını birbirine yaklaştırmakta ve reaksiyon ortamının sıcaklığını yükseltmektedir.

Deneme 42'de yapılan sıcaklık ölçümlerinde 4. silindirik bölümde ortam sıcaklığının, bölümün nisbeten polimerle dolu olmamasının da etkisiyle silindirik bölüm sıcaklığından yaklaşık 15°C kadar düşük olduğu, ancak 6. bölümde bu sıcaklık farkının 4°C'a, 7. bölümde 1°C'a indiği gözlenmektedir.

Deneme sonucunda istimin, silindirik bölüm sıcaklıklarına kıyasla daha düşük sıcaklıklarda enjekte edildiği ancak, reaksiyon bölgesi boyunca 5, 6. ve 7. silindirik bölümlerde istimin ortam sıcaklığına ulaştığı ve polimer istim karışımının, sistemi, yaklaşık olarak silindirik bölüm metal sıcaklığı ile aynı sıcaklıkta terk ettiği görülmektedir.

3.8. Sistem Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi (Deneme 43-62)

Bu bölümde, çeşitli proses parametrelerinin, sistem ve reaksiyon dönüşümü üzerindeki etkileri kullanılarak 2. silindirik bölüm düzenlemesi ve 7. vida konfigürasyonu incelenmiştir. Söz konusu parametreler; vida hızı, polimer besleme hızı, istim/polimer oranı, reaksiyon basıncı ve sıcaklıktır. Bu bölümde yapılan denemelerin amacı yüksek dönüşüm elde etmek olmayıp, ekstrüzyon sisteminin, PET'in hidrolitik degradasyonu için, sistem parametrelerindeki değişmelere karşı verdiği cevabı ve davranışını ortaya koymaktır. Bu sebeple, kararlı şartlarda bir seri deneme gerçekleştirilmiştir.

3.8.1. Vida Hızının EKS ve Reaksiyon Dönüşümü Üzerine Etkileri

Önceki denemelerde, vida hızının EKS'ni ve dolayısıyla % dönüşümü etkilediği tesbit edilmiş (Deneme 23, 25), bu sebeple yüksek dönüşüm için yapılan çalışmalarda vida hızı 10 devir/dakika olarak kullanılmıştır. Bu bölümde yapılan denemelerde 4 değişik vida hızı (10, 20, 30 ve 40 devir/dakika) incelenmiştir.

Deneme 43-46 için reaksiyon şartları; Silindirik bölüm sıcaklığı 300°C, polimer besleme hızı 15.2 g/dakika, istim/polimer oranı 1.0 şeklindedir. Denemelerde kullanılan en yüksek vida hızı olan 40 devir/dakika için ancak 410 kPa basınç kararlı halde tutulabilmiş ve sonuçları karşılaştırabilmek amacıyla diğer denemelerde de aynı basınç değeri oluşturulmuştur. Denemelerde vida hızı dışındaki tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Deneme 43, 44, 45 ve 46'da sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 devir/dakika vida hızları uygulanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon kinetiği üzerinde oldukça etkin olduğundan dönüşümü mümkün mertebe yüksek tutmak amacıyla 300°C çalışma sıcaklığı seçilmiştir. Reaksiyon bölgesi basıncı 4 deneme için de sabit tutulmuştur. Sistem basıncının, geri sızma ile sınırlı olduğu bilinmektedir (Deneme 33-36). Ayrıca, yapılan ön denemelerde, vida hızı ile geri sızma arasında bir bağlantı olduğu bulunmuş ve yüksek vida hızlarında, geri sızma olayının daha düşük basınçlarda gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Deneme 43-46'a ait şartlar ve sonuçlar tablo 3.10'da gösterilmektedir (Şekil 4.5).

Tablo 3.10 Vida hızının EKS ve reaksiyon dönüşümü üzerine etkileri ile ilgili denemelere ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Vida hızı (devir/ dakika) (°C)	EKS (dakika)	C _{COOH} (mmol/ g/örnek)	Dönüşüm (%)
43	10	4 dak. 40 sn.	0.539	5.0
44	20	3 dak. 20 sn.	0.562	5.3
45	30	3 dak. 19 sn.	0.561	5.3
46	40	3 dak. 15 sn.	0.556	5.2

Beklendiği gibi reaksiyon dönüşümleri düşük olmuştur. Ancak bu denemelerin amacı PET'in hidroliz reaksiyonunda farklı vida hızlarında, aynı şartlar altında yapılan denemeleri mukayese etmektir. Deneme 43-46 yukarıda belirtilen şartlarda gerçekleştirilerek, her deneme için toplanan örnekler analiz edilmiştir. Her deneme için aynı şartlarda minimum ekstruderde kalma süresi tayini de yapılmıştır.

3.8.2. İstim/Polimer Oranının Dönüşüm Üzerine Etkisi

İstim/polimer oranının proses üzerine etkilerini incelemek üzere 4 seri deneme gerçekleştirilmiştir. Aynı deneme şartları için 4 ayrı istim/polimer oranı uygulanmıştır. Deneme 47-50'de 300°C silindirik bölüm sıcaklığı, geri sızmayı önlemek amacıyla 10 devir/dakika gibi düşük bir vida hızı ve 410 kPa basınç uygulanmıştır.

Deneme 47-50'de, söz konusu şartlar altında, 10.0 g/dakika polimer besleme hızı için sırası ile 3.2, 5.1, 12.7 ve 26.4 g/dakika istim beslenmiştir. Bu denemelerin her birinde EKS tayinleri yapılmış ve denemelerde alınan örnekler analiz edilmiştir. Deneme 47-50'e ait şartlar ve sonuçlar tablo 3.11'de gösterilmektedir. İstim/polimer oranının reaksiyon dönüşümüne etkisi ayrıca şekil 4.6'da verilmiştir.

Tablo 3.11 Deneme 47-50'e ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	İstim/ Polimer Oranı	EKS (dakika)	C _{COOH} (mmol/ g örnek)	Dönüşüm (%)
47	0.32	6 dak. 22 sn.	0.577	5.4
48	0.51	5 dak. 50 sn.	0.630	5.9
49	1.27	5 dak. 20 sn.	0.605	5.7
50	2.64	5 dak. 10 sn.	0.567	5.3

3.8.3. Reaksiyon Sıcaklığının Dönüşüm Üzerine Etkisi

Proseste sıcaklığın etkisini, diğer parametrelerden bağımsız olarak incelemek üzere, belirli proses şartlarında, 260-300°C sıcaklık aralığında bir seri deneme gerçekleştirilmiştir. Deneme 51-55'de sırasıyla, 260, 270, 280, 290 ve 300°C silindirik bölüm sıcaklıkları kullanılmıştır. Sıcaklık dışındaki diğer proses parametreleri için tüm denemelerde aynı değerler kullanılmıştır. Bu denemelerde, polimer besleme hızı 15.6 g/dakika, istim/polimer oranı 1.0, vida hızı 20 devir/dakika ve reaksiyon bölgesi basıncı 690 kPa olarak kullanılmıştır. Denemelerde sistem seçilen sıcaklıkta kararlı halde çalıştırıldıktan sonra örnekler alınmış, ardından EKS değerleri tayin edilmiştir. Denemelere ait sonuçlar tablo 3.12 ve şekil 4.7 ve 4.8'de görülmektedir.

Tablo 3.12 Deneme 51-55'e ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	EKS (dakika)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüşüm (%)
51	260	5 dak. 20 sn.	0.465	4.3
52	270	4 dak. 49 sn.	0.508	4.7
53	280	4 dak. 18 sn.	0.601	5.6
54	290	3 dak. 30 sn.	0.694	6.5
55	300	3 dak. 10 sn.	0.767	7.2

Tablo 3.12 ve şekil 4.7, 4.8 incelendiğinde belirli proses şartları için sıcaklık arttırıldıkça reaksiyon dönüşümünün lineer olarak arttığı gözlenmektedir ve dönüşüm arasında lineer bir bağıntı bulunmaktadır. Bu proses için ayrıca kinetik çalışma da yapılmıştır. Diğer taraftan, şekil 4.8'de görüldüğü üzere, sıcaklık arttırıldığında minimum ekstruderde kalma sürelerinin de lineer bir şekilde azaldığı görülmektedir.

3.8.4. Polimer Besleme Hızının Dönüşüm Üzerine Etkisi

Besleme hızının artırılmasının, sabit proses şartları altında dönüşümü nasıl etkilediği deneme 56-58'de incelenmiştir. Tüm denemeler 300°C'da ve 20 devir/dakika vida hızında gerçekleştirilmiştir. Üç farklı polimer besleme oranı kullanılarak (10.6, 15.3, 21.0 g/dakika), sisteme gönderilen istim miktarı, istim/polimer oranı 1.0 olacak şekilde düzenlenmiştir. Sistem basıncı, üç denemede de sabit olarak 410 kPa değerinde ayarlanmıştır. Böylece sabit vida hızı, basınç ve istim/polimer oranında gerçekleştirilen bu denemelerde minimum EKS süreleri tesbit edilmiş ve alınan örneklerin analizleri yapılmıştır. Denemelere ait şartlar ve sonuçlar tablo 3.13 ve şekil 4.9 'da görülmektedir.

Tablo 3.13 Deneme 56, 57 ve 58'e ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	EKS	C _{COOH} (mmol/g/örnek)	Dönüşüm (%)
56	10.6	3 dak. 50 sn.	0.603	5.7
57	15.3	3 dak. 20 sn.	0.562	5.3
58	21.0	3 dak. 10 sn.	0.412	3.8

3.8.5. Yüksek Basınç Uygulamaları

Önceki denemelerde, ekstruder kafa çıkış ağzındaki basınç kontrol valfi vasıtasıyla sistem basıncının artırılmasının reaksiyon dönüşümünü arttırdığı ve reaktif ekstrüzyon prosesi için reaksiyon dönüşümü üzerindeki en etkin parametrenin basınç olduğu gözlenmiştir.

Bu bölümde dönüşümü daha yüksek değerlere çıkarabilmek için 2. silindirik bölüm düzenlemesi ve 7. vida konfigürasyonun kullanıldığı reaksiyon bölgesi basıncını,

mevcut sistem için mümkün olan en yüksek değere çıkartmak üzere deneme 59-62 gerçekleştirilmiştir.

Deneme 59'da, tüm silindirik bölümlerin sıcaklığı 300°C'a ayarlanmıştır. Proses şartları, vida hızı 20 devir/dakika, polimer besleme hızı 41.2 g/dakika, istim/polimer oranı 0.6 olarak düzenlenmiştir. Bu şartlar altında basınç kontrol valfi kısmen kapatılarak basınç arttırılmaya çalışılmış ve basınç 2690 kPa'a kadar yükseltilebilmiştir. Yapılan analiz sonucunda dönüşümün % 11.3'e ulaştığı tesbit edilmiştir. Bu deneme için 2 dakika 3 saniye minimum EKS tesbit edilmiştir.

Yapılan bu ilk denemede dikkat edileceği üzere yüksek basınçlarda geri sızmayı önlemek için yüksek polimer besleme hızı kullanılmıştır. Ancak bu suretle geri sızma önlenmekle birlikte, sistemde oluşturulan yüksek basınç sebebiyle silindirik bölümlerin temas ara yüzeylerinden az miktarda polimer ve istim sızdığı gözlenmiştir. Bu tesbitten sonra, bir sonraki çalışmaya geçmeden önce bütün silindirik bölümler sökülmüş, metal ara yüzeyler temizlenmiş ve tekrar takılarak sıkıştırılmıştır.

Deneme 60-61'de geri sızmayı önlemek amacıyla arttırılan polimer besleme hızının, dönüşümü olumsuz etkilemesinden dolayı, polimer besleme hızı 15.0 g/dakika'ya düşürülmüştür. Aynı zamanda vida hızı 10 devir/dakika'ya düşürülerek hem geri sızmayı önleyici bir etki sağlanmış, hem de ekstruderde kalma süresi arttırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca, erime bölgesinde polimer viskozitesini arttırarak daha iyi bir sızdırmazlık oluşturmak amacıyla erime bölgesi sıcaklığı 265°C olarak ayarlanmış, basınç kontrolünün kararlı olarak sağlanabilmesi için ise kafa bölümü sıcaklığı 340°C'a yükseltilmiştir. Diğer bölümlerde 300°C sıcaklık kullanılmıştır. İstim/polimer oranı 1.0 olarak kullanılmıştır. Bu şartlarda yapılan 60. denemede 3450 kPa basınçta çalışılabilmiş, elde edilen örneğin analizinde % 25.9 dönüşüm elde edilmiştir.

Deneme 61'de ise, Deneme 60'daki şartlar altında, basınç kontrollü olarak 3790 kPa'ya kadar yükseltilebilmiş ve örnek alınarak yapılan analizde dönüşümün % 28.7'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bu şartlarda minimum EKS'nin 4 dakika 16 saniye

olduğu tesbit edilmiştir.

Deneme 62'de vida hızı 10 devir/dakika, besleme hızı 15.6 g/dakika ve istim/polimer oranı 0.8 olacak şekilde çalışılmıştır. Silindirik bölüm sıcaklıkları, erime bölgesinde (2. bölüm) 265°C'a, kafa bölümü (7. bölüm) 360°C'a ayarlanmıştır. Bu şartlarda gerçekleştirilen denemede, basınç mümkün mertebe yükseltilmiştir. Ancak 3500 kPa üzerindeki basınçlarda, valf kullanılarak el ile yapılan basınç kontrolünün oldukça güçleştiği, valf vidasındaki küçük hareketlerine, karşılık basınç değerlerinin dalgalanmalar gösterdiği görülmüştür. Basınç değerlerindeki bu dalgalanmalara rağmen basınç 4480-5170 kPa değerlerine kadar yükseltilmiş ve bu basınç aralığında örnek alınmış ve şimdiye kadarki en yüksek dönüştürme oranı olan % 31.6 değerine ulaşılmıştır. Deneme 59-62'ye ait silindirik bölüm sıcaklıkları tablo 3.14'de, şartlar ve sonuçlar tablo 3.15'de verilmiştir.

Tablo 3.14 Silindirik bölüm sıcaklık düzenlemesi

Silindirik Bölümler	7	6	5	4	3	2
Deneme 59	300	300	300	300	300	300
Deneme 60	340	300	300	300	300	265
Deneme 61	340	300	300	300	300	265
Deneme 62	360	300	300	300	300	265

Tablo 3.15 Deneme 59-62'ye ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Silindirik Bölüm Sıcaklığı (°C)	Vida hızı (devir/dakika)	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	İstim/Polimer Oranı	Basınç (kPa)	C _{COOH} (mmol/g örnek)	Dönüştürme (%)
59	300	20	41.2	0.6	2690	1.192	11.3
60	300*	10	15.0	1.0	3450	2.707	25.9
61	300*	10	15.0	1.0	3790	2.998	28.7
62	300**	10	15.6	0.8	4480-5170	3.297	31.6

3.9. PET'in Reaktif Ekstrüzyon İle Hidrolizinin Kinetiği

Reaktif ekstrüzyon proseslerinde, yapılan kimyasal reaksiyonlar için de, diğer reaktör sistemlerinde olduğu gibi reaksiyon kinetiği incelenmiştir^{80,81,82}. Reaktif ekstrüzyon sürekli bir proses olduğundan, kinetik verilerin elde edilmesi amacıyla, aynı reaksiyon şartlarında reaksiyon süresi değiştirilmekte ve bu farklı süreler için elde edilen ürünlerin dönüşümleri incelenmektedir.

Önceki denemelerde, EKS üzerinde, polimer besleme hızı ve vida devir hızı olmak üzere başlıca iki parametrenin etkisi olduğu tesbit edilmiştir. Polimer besleme hızı, EKS üzerinde, vida dönme hızına göre daha etkin olduğundan ve kinetiği mümkün olduğunca geniş bir zaman aralığı için incelem istediğimizden, bu çalışmada reaksiyon süreleri, reaktan oranları sabit tutulmak üzere, polimer besleme hızlarının değiştirilmesi ile farkedirilmiştir.

Ekstruderde PET'in hidroliz kinetiğini incelemek için 2. silindirik bölüm düzenlemesi ve 7. vida konfigürasyonunda 4 deneme gerçekleştirilmiştir(63-66). Kinetik incelemeye ait tüm denemeler 285°C silindirik bölüm sıcaklığı ve 10 devir/dakika vida dönme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm denemelerde, basınç kontrol valfi ile reaksiyon bölgesi basıncı 1240 kPa'a ayarlanmıştır.

Bu şartlar altında incelenecek hidroliz reaksiyonunda, farklı reaksiyon süreleri elde etmek üzere dört farklı polimer besleme hızı kullanılmıştır (15.5, 21.7, 26.7, 32.8 g/dakika). Her çalışmada ekstrudere gönderilen istim miktarı, istim/polimer oranı 0.7 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Reaksiyon süresinin hesaplanması: 2. silindirik bölüm düzenlemesi (Şekil 2.2) ve 7. vida konfigürasyonu incelenirse, reaksiyonun 3. silindirik bölümde, istim enjeksiyonunun yapıldığı nokta ile kafa çıkış ağzı arasında gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu bölge için reaksiyon zamanı iki aşamada tesbit edilmiştir. İlk olarak, her bir denemede reaksiyon şartlarında renklendirici madde ilavesi ile tüm ekstruder

için 10 saniyede bir alınan örneklerle EKSD incelenmiş ve dağılımın pik noktası tesbit edilmiştir. EKSD analizi her bir deneme için iki kez tekrarlanmış ve bulunan sonuçlar ortalama ekstruderde kalma süresi olarak tesbit edilmiştir.

Görüleceği üzere ilk aşamada elde edilen bu süreler tüm ekstruder içindir. Reaksiyon bölgesi için EKS değerlerini elde etmek üzere, yapılan ikinci kademe EKS testlerinde ise, 3. bölümdeki enjeksiyon valfi sökülerek bölüm ağzı açılmış ve renklendirici madde ilavesi ile besleme ağzından istim enjeksiyonunun yapıldığı bu bölgeye kadar olan EKS değerleri polimer akışındaki renk değişimi incelenerek tesbit edilmiştir. Bu testler de her bir deneme için 3'er kez tekrar edilmiş ve ortalama EKS değerleri bulunmuştur. İlk ve ikinci tesbit edilen EKS değerleri arasındaki fark ortalama reaksiyon süresini vermektedir. Şekil 4.13'de tüm ekstruder için ve reaksiyon bölgesi için belirlenen ortalama EKS değerleri görülmektedir.

Bu şekilde gerçekleştirilen denemelerde alınan örnekler analiz edilerek tekabül eden konsantrasyon değerleri bulunmuştur. Çalışmalara ait şartlar ve analiz sonuçları tablo 3.16'de verilmektedir.

Tablo 3.16 Deneme 63-66'a ait şartlar ve sonuçlar.

Deneme	Polimer Besleme Hızı (g/dak)	EKS	C _{COOH} (mmol/g/örnek)	Dönüşüm (%)
63	15.5	3 dak. 59 sn.	0.917	8.7
64	21.7	3 dak. 25 sn.	0.829	7.9
65	26.7	3 dak. 08 sn.	0.742	7.0
66	32.8	2 dak. 55 sn.	0.653	6.2

Reaksiyon bölgesi için bu sonuçların değerlendirilmesi ve kinetik veriler tartışma ve sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Termoplastik, semikristalin, lineer bir poliester olan poli(etilen tereftalat) elyaf üretiminde (Terylen, Dakron) ve fotoğraf filmlerinde (Malinex, Mylar) yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda PET şişelerin gıda sanayiinde ambalaj malzemesi olarak kullanımı oldukça artmıştır. Günümüzde plastik atıklar, çevreye verdikleri zarar ve doğal bozunmaya gösterdikleri direnç nedeniyle dünya çapında büyüyen bir problem teşkil etmektedir. PET'in kullanımında son yıllarda meydana gelen aşırı artış, plastik atıklar içerisinde önemli bir yer tutmasına neden olmuştur. Söz konusu problemin çözümünde, gömme,yakma gibi metotların çevreye verdikleri zarar günümüzde geri kazanmayı gündeme getirmiştir. PET şişelerin geri kazanılmasında, atık PET'in, hammaddeye ilavesiyle yapılan devreye katma işlemlerinde hidroperoksit ve asetaldehit oluşumu, düşük kaliteli ürünlerin eldesi gibi sakıncalar içermektedir. PET atıkların, kimyasal devrettirme ile polimer, monomer, yakıt ve diğer kimyasalların üretiminde kullanılabilen fraksiyonlara bozundurulması atık problemi için en etkili çözüm olarak önem kazanmaktadır. PET'in kimyasal yöntemle bozundurulması hidroliz, metanoliz ve glikoliz reaksiyonları ile ve genellikle yüksek basınç altında uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmektedir. Reaktif ekstrüzyon ise nisbeten düşük reaksiyon süresi gerektiren sürekli bir proses olması sebebiyle alternatif teşkil etmektedir.

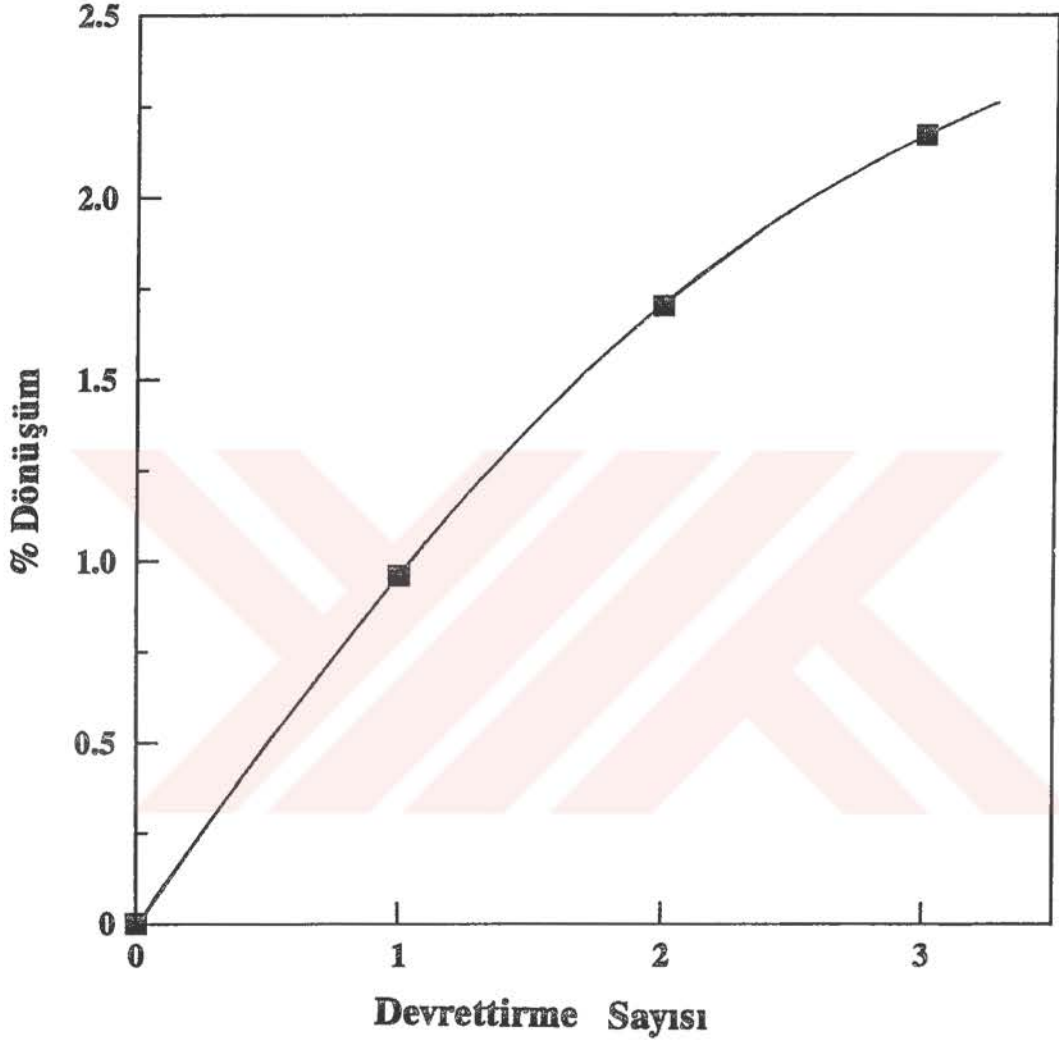
Bu tezle sunulan çalışmalar laboratuvar tipinde bir ekstruderde yapılmıştır. Bu ekstruder, bölümlerin reaktif ekstrüzyona göre düzenlendiği besleme bölgesini takiben erime ve çıkış deliğine kadar sınırlı bir reaksiyon bölgesini içerdiği, vida konfigürasyonunun da sökölüp takılabilen elemanların, başlangıç maddesi ve ara ürünlerin reolijik özelliklerine göre ve bölge ebatlarına göre verim arttırmak için sıralanmasıyla değiştirilebileceği bir sistemdir. Reaksiyonun en ılımlı şartlarda gerçekleşebilirliğini irdelemek için çalışmalara öncelikle, istem yerine su enjeksiyonuyla düşük reaksiyon

sıcaklığında (yaklaşık PET'in erime sıcaklığı) ve kısa reaksiyon bölgesinde başlanmıştır. Bu nedenle öncelikle 1. silindirik bölüm düzenlemesi (Şekil 2.1) buna uygun olarak düzenlenmiş 1. vida konfigürasyonu kullanılmıştır (Şekil 3.1).

Tablo 3.1 incelendiğinde bu şartlar altında reaksiyon dönüşümünün oldukça düşük, %0.8-1.2 civarında olduğu görülmektedir. Söz konusu sistemde, reaksiyon bölgesinin oldukça kısa olması ve suyun, sistemi 5. bölgedeki çıkış deliğinden terketmesi ve ayrıca sıcaklığın da düşük olması sebebiyle elde edilen reaksiyon dönüşümü oldukça azdır. Bununla birlikte, 2. ve 3. denemeler karşılaştırıldığında, söz konusu şartlarda, vida hızının ve su enjeksiyonundaki artışın dönüşüm üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Denemelerde 10 g/dakika polimer besleme hızı için, 20 devir/dakika vida hızında 14 dakika ve 40 devir/dakika vida hızında 8 dakika ekstruderde kalma süresi tespit edilmiştir.

Reaksiyon bölgesinin son kısmına yerleştirilen taşıyıcı elemanlar vasıtasıyla oluşan basınç artışının reaksiyonu olumlu yönde etkilemesi amacıyla 2. vida konfigürasyonu düzenlenmiştir. Böyle bir konfigürasyonun dönüşüm üzerindeki etkisi incelemek amacıyla yapılan denemelerde (Deneme 5, 6) Tablo 3.2'den de görüldüğü gibi önemli ölçüde dönüşüm artışı sağlanamamıştır. Verimi arttırmak için Deneme 7-9 da aynı vida konfigürasyonunda reaksiyon bölgesini veya diğer bir anlamda reaksiyon süresini uzatmak yerine geçebilecek devrettirme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Ancak, elde edilen ürünlerin analiz sonuçları incelendiğinde, 1. devrettirmede (deneme 5) % 1 civarında olan dönüşümün, 3. devrettirme sonunda (Deneme 9) % 2.2'ye yükseldiği görülmektedir. Devrettirme sayısına bağlı olarak, % dönüşüm farkı 2. devrettirme için 0.74, 3. devrettirme için ise 0.47 olacak şekilde gittikçe azalmaktadır. Su enjeksiyonu ile yapılan bu devrettirme denemeleri sonucunda, dönüşümün bir miktar artmasıyla birlikte, devrettirme sayısına bağlı olarak devrettirilen ürünün özellikleri değiştiğinden reaksiyonun çok fazla ilerlemediği görülmekle birlikte ekstrüzyon işlemini gerçekleştirmek güçleşmektedir. Bu sebeple 4. devrettirme yapılmamıştır (Şekil 4.1).

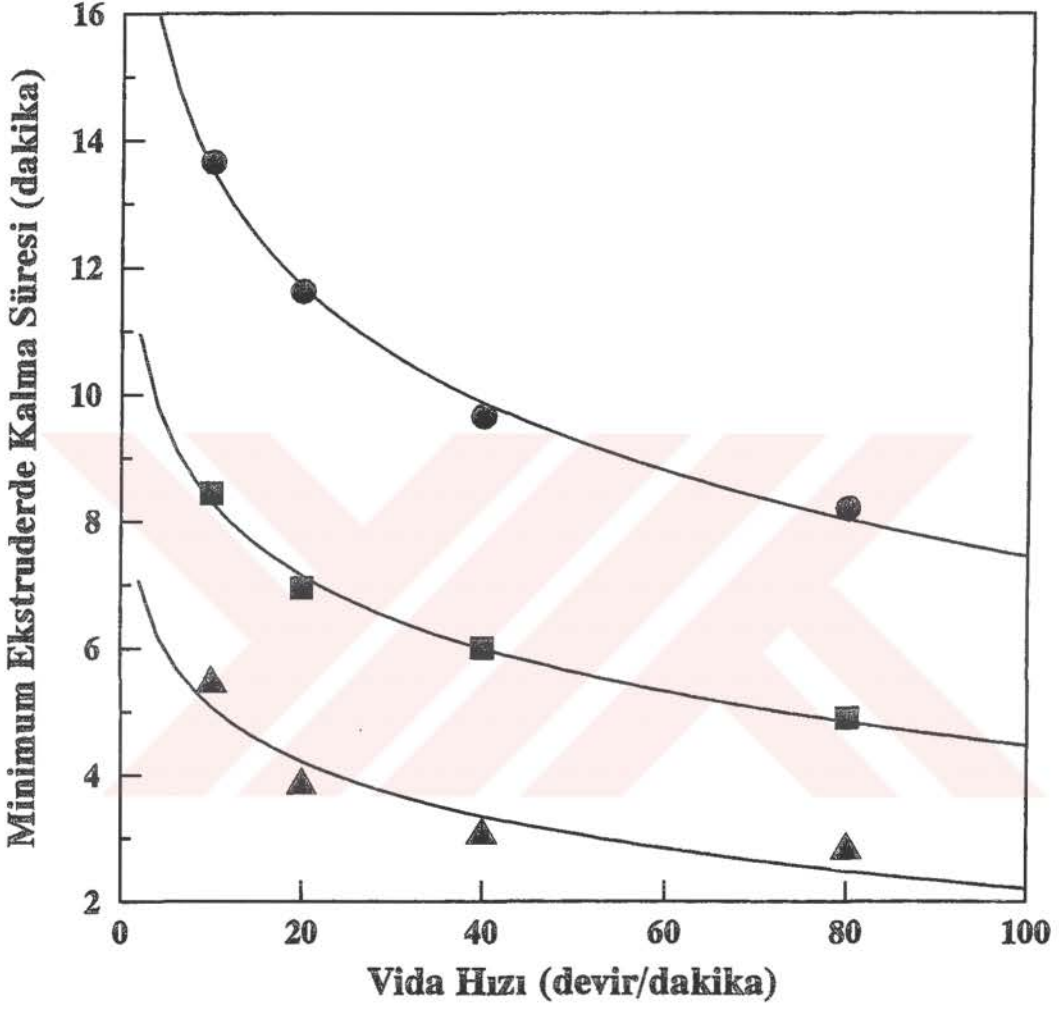


Şekil4.1 Devrettirme ürünlerinin dönüşüm yüzdeleri

Diğer şartlar değiştirilmeden reaksiyonun en etkin parametrelerinden olan ekstruderde kalma sürelerinin, farklı besleme hızları ve vida hızları ile değişimini belirlemek için Deneme 10-21 gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere, polimer besleme hızı ekstruderde kalma süresi üzerinde oldukça etkindir. Örnek olarak 10.4 g/dakika besleme hızı ve 10 devir/dakika vida dönme hızı ile yapılan çalışmada minimum ekstruderde kalma süresi yaklaşık olarak 14 dakika iken besleme hızı 46,2 g/dakikaya yükseltildiğinde 5.5 dakika civarına düşmektedir. Aynı etkinlikte olmamakla birlikte, vida dönme hızı da ekstruderde kalma süresini düşürdüğü gözlenmektedir.

Deneysel bölüm 3.2.3. de belirtildiği gibi, su enjeksiyonu polimerin sıcaklığını düşürdüğünden aynı vida konfigürasyonunda istim enjeksiyonu denenmiş ancak 1. silindirik bölüm düzenlemesiyle kararlı üretim sağlanamamıştır. Daha sonra basınç artırılması, sızdırmazlık sağlanması ve daha iyi karıştırma sağlamak üzere 3. vida konfigürasyonu ile birlikte istim enjeksiyonu denenmiş (Deneme 22) ancak kararlı akış sağlanmasına rağmen dönüşümde beklenen artış gerçekleşmemiştir. Bu aşamaya kadar elde edilen sonuçlar incelenerek, reaksiyon bölgesinin kısa olduğu ve reaksiyonun belirli bir dönüşüme ulaşması için ekstruderde kalma süresinin yeterli olmadığı düşünülerek reaksiyon bölgesini genişletmek için 2. silindirik bölüm düzenlemesi (Şekil 2.2) ve buna uygun 4. vida konfigürasyonu ile (Şekil 3.2) Deneme 23-25 yapılmıştır.

Bunlardan alınan örnekler incelendiğinde sistem sıcaklığı 260°C'den 280°C'ye arttırıldığında, dönüşümün % 1.4'den % 1.9'a yükseldiği görülmüştür. Bu sonuçlar, sıcaklığın reaksiyon hızını arttırdığı ve dolayısıyla benzer şartlar altında daha yüksek reaksiyon dönüşümlerinin elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca denemeler esnasında, minimum ekstruderde kalma süresi tayinleri yapılmış ve deneme 23 ve 24 için 12 dakika, deneme 25 için 18 dakika bulunmuştur. Tablo 3.4 incelendiğinde deneme 23 ve 24 için kullanılan istim/polimer oranları birbirine yakın ve sırası ile 1.4 ve 1.5'dir. Bu iki deneme için diğer şartların aynı olduğu göz önünde bulundurulursa, sıcaklığın ekstruderde kalma süresini fazla etkilemediği görülmektedir.



Şekil 4.2 Farklı besleme ve vida hızları için minimum ekstruderde kalma süreleri.

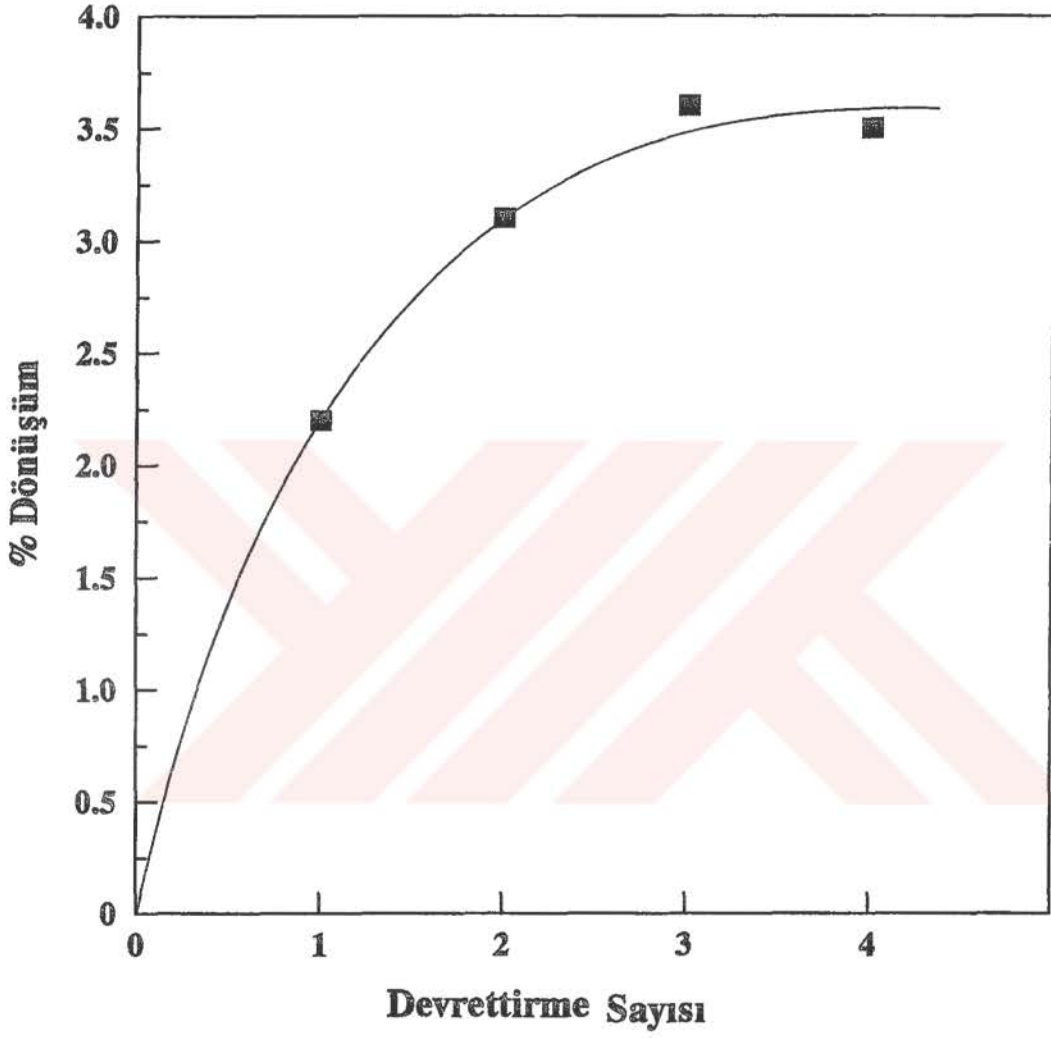
- 10.4 g / dakika
- 22.7 g / dakika
- ▲ 46.2 g / dakika

Deneme 25 de, aynı sistem için vida hızının etkisi incelenmiştir. Deneme 23'deki şartlar uygulanmış, ancak vida hızı 20 devir/dakikaya yükseltilmiştir. Reaksiyon sonucunda, dönüşüm % 1.2'ya düşmüştür. Vida hızının, karıştırma hızını arttırmakla birlikte ekstruderde kalma süresini düşürdüğü ve bunun da reaksiyon dönüşümünde azalmaya sebep olduğu görülmektedir.

4. vida konfigürasyonu ile yapılan çalışmalarda 6. silindirik bölümdeki çıkış deliğinin tıkanması nedeniyle ve reaksiyon bölgesini uzatmak gayesiyle 5. konfigürasyona geçilmiştir. Bu çalışmalarda sıcaklık 300°C'ye çıkarılmış ve istim/polimer oranı 1.5'tan 2.4'e arttırıldığında her iki örnek için de % 2.2 dönüşüm gerçekleştiğinden (Deneme 26-27) bu şartlarda bu oranın etkin olmadığı gözlenmiştir.

6. vida konfigürasyonunda basıncın reaksiyon bölgesinde homojen olarak dağıtımını sağlamak üzere disklerin yerleri değiştirilmiş ve aynı etkiyi gösterebilecek kısa tip, kendi kendini temizleyen ters taşıyıcı eleman ilave edilmiştir. Bu vida konfigürasyonu ile yapılan ön denemede (Deneme 28), yine % 2.2'lik dönüşüm elde edilince, deneme 7-9'da yapıldığı gibi deneme 29-32'de devrettirme işlemi uygulanmıştır. Bu denemeler sonucunda dönüşümün % 3.6'ya ulaştığı tesbit edilmiştir. Tablo 3.6 ve şekil 4.3'de görüldüğü üzere, devrettirme sayısı arttıkça, dönüşüm artışı yavaşlamakta ve sabitleşmektedir.

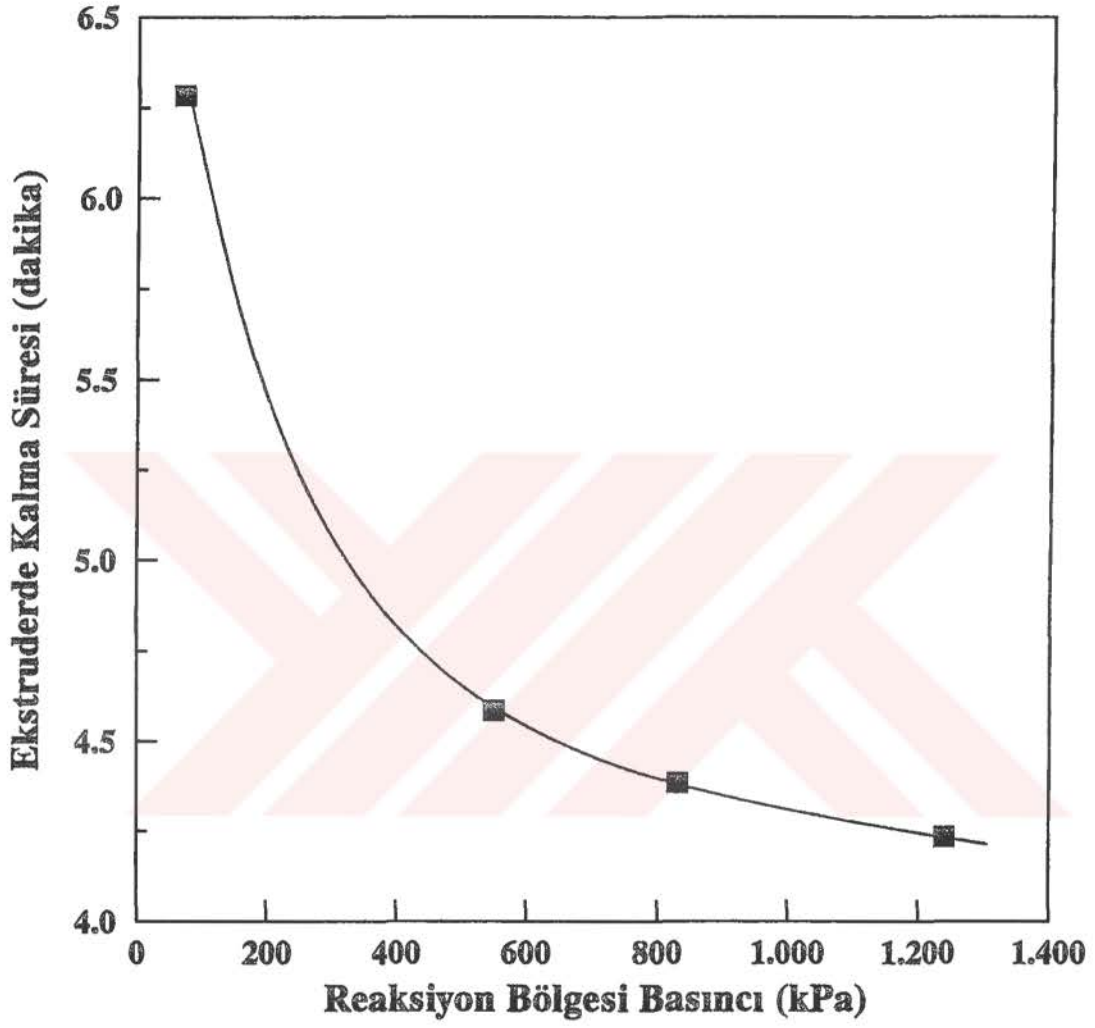
Deneme 33-36'da ise sistem içi basıncın yükseltilmesi için kafa çıkış ağzına vidalı bir valf sistemi takılarak tablo 3.7'den de görüleceği üzere şimdiye kadar erişilemeyen dönüşümler sağlanmıştır. İstim/polimer oranı arttırıldığında, geri sızma nedeniyle daha düşük basınçta kararlı akış sağlanabildiğinden, reaktan oranından beklenenin tersine dönüşümde bir düşüş ortaya çıkmıştır(Deneme 35). Geri sızmayı engellemek için 2.silindirik bölüm sıcaklığı 265°C'a indirilerek deneme tekrarlandığında çok daha yüksek bir basıncın sağlanabildiği ve dönüşümün de beklendiği şekilde yükseldiği görülmüştür (Deneme 36).



Şekil4.3 Devrettirme ürünlerinin dönüşüm yüzdeleri

Dönüşüm üzerine geri sızmanın büyük etkisi bu şekilde ortaya çıktığından yüksek basınçları sağlayabilmek üzere 7. vida konfigürasyonuna geçilmiştir. Bu konfigürasyonda reaksiyon bölgesinin başına kendi kendini temizleyen ters bir taşıyıcı eleman ve diğer bir disk elemanı ilave edilerek geri sızmanın meydana geldiği basınç yükseltilmeye çalışılmıştır. Bu seferde vidanın doluluk oranı önem kazandığından polimer besleme hızı artırılmış ve bir yandan da kafa çıkış ağzı valf ile daraltılmıştır. Bu şekilde % 11.9'luk dönüşüm sağlanmakla birlikte (Deneme 39) basınç sabit tutulamamıştır. Buraya kadar yapılan denemeler basıncın dönüşüm üzerindeki etkinliğini açıkça ortaya koyduğundan ekstruderde kalma süresinin basınca bağlı değişimini incelemek üzere deneme 40 gerçekleştirilmiş ve şekil 4.4'den görüldüğü gibi, basıncın artmasıyla ekstruderde kalma önce hızla düştüğü ancak basıncın daha da artırılmasıyla farklanma göstermediği anlaşılmaktadır. 6.vida konfigürasyonu ile deneme 36'da erime bölgesi sıcaklığının düşürülmesiyle sağlanan dönüşüm yüksekliği nedeniyle 7. vida konfigürasyonu ile bu deneme tekrarlanmıştır (Deneme 41). Bu çalışmada yüksek basınç değerlerine, geri sızma olmaksızın ulaşmak için, erime bölgesinin sıcaklığı, reaksiyon bölgesi sıcaklığına oranla daha düşük tutulmuş (265°C) ve polimer besleme hızının önceki çalışmalara oranla, 10 g/dakika yerine 16 g/dakika gibi daha yüksek bir değer seçilmiştir. Böylece 2400-2800 kPa gibi yüksek basınç değerlerine ulaşmak mümkün olmuştur. Böylece, yüksek basınçlarda, kararlı bir basınç kontrolünün, gerçekleştirilebilmesinin, kafa çıkış bölümünün sıcaklığı ile ilgili olduğunu ve yüksek kafa çıkış bölümü sıcaklıklarının (320°C) valf ile basınç kontrolünü kolaylaştırdığı görülmektedir. Söz konusu şartlarda, basınç 2800 kPa'a kadar geri sızma olmaksızın yükseltilebilmiş ve bunun sonucunda % 18.5'luk bir dönüşüme ulaşılmıştır.

Takip eden çalışmalara ışık tutmak gayesiyle reaksiyon bölgesindeki ısı basınç dağılımının incelendiği (Deneme 42), basınç kaynağının polimer değil de istim olduğu belirlenmiştir. Başlangıçta basınç yokken otoklav sıcaklığı ne olursa olsun ekstrudere giren istimin sıcaklığı düşmektedir. Ancak valf sisteminin kapatılmasıyla basınç yükselmekte ve istimin sıcaklığı da bu basınca tekabül eden doygunluk sıcaklığına artmaktadır. Her ne kadar geri sızma nedeniyle istimin sıcaklığı silindirik bölüm



Şekil 4.4 Deneme 40'a ait ekstruderde kalma süresi - reaksiyon bölgesi basınç değerleri

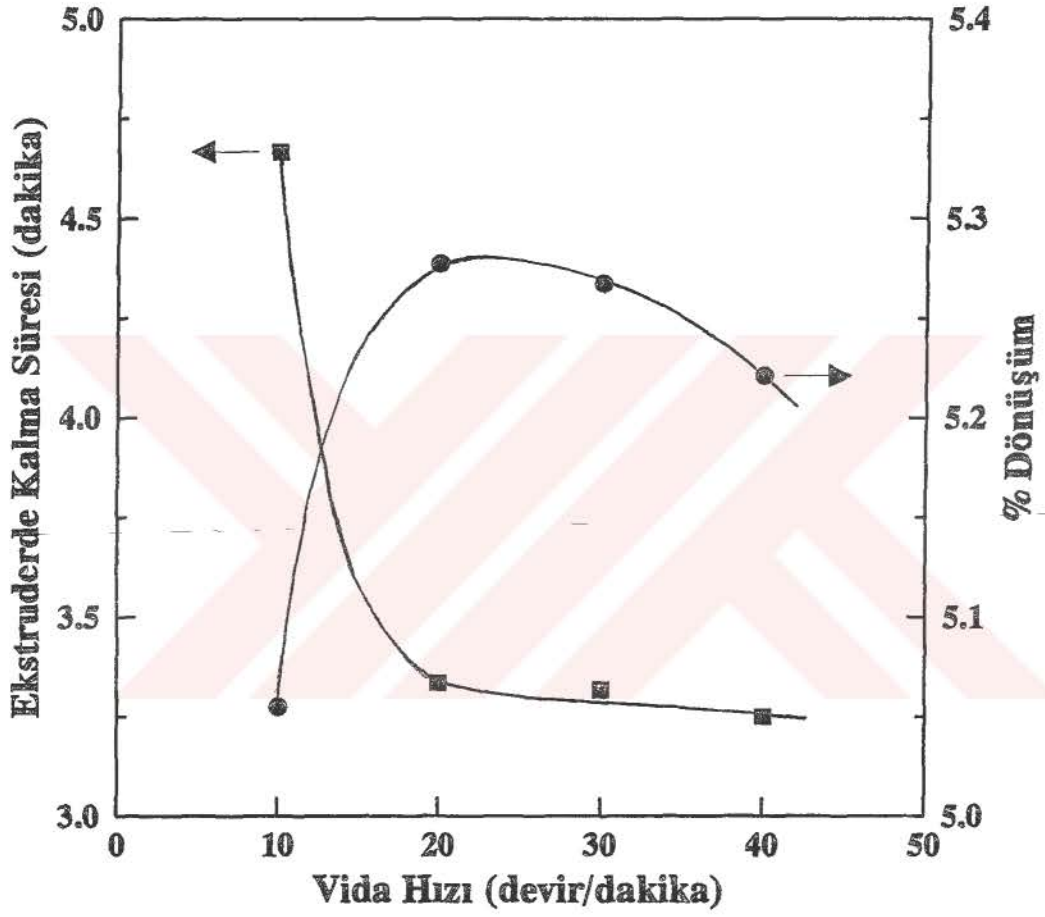
sıcaklığına ulaşamıyorsa da, 4. bölümde istim-metal sıcaklık farkı yaklaşık 15°C iken, 7. bölümde 1°C'a kadar inebilmekte ve sistemi silindirik bölüm sıcaklığında terk etmektedir.

Bu noktaya kadar yapılan denemelerde valf ile destekli 2. silindirik bölüm düzenlemesi ve 7. vida konfigürasyonu ile en olumlu sonuçlar alındığından, bu sistemle vida hızı, polimer besleme hızı, istim/polimer oranı, sıcaklık ve reaksiyon basıncı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

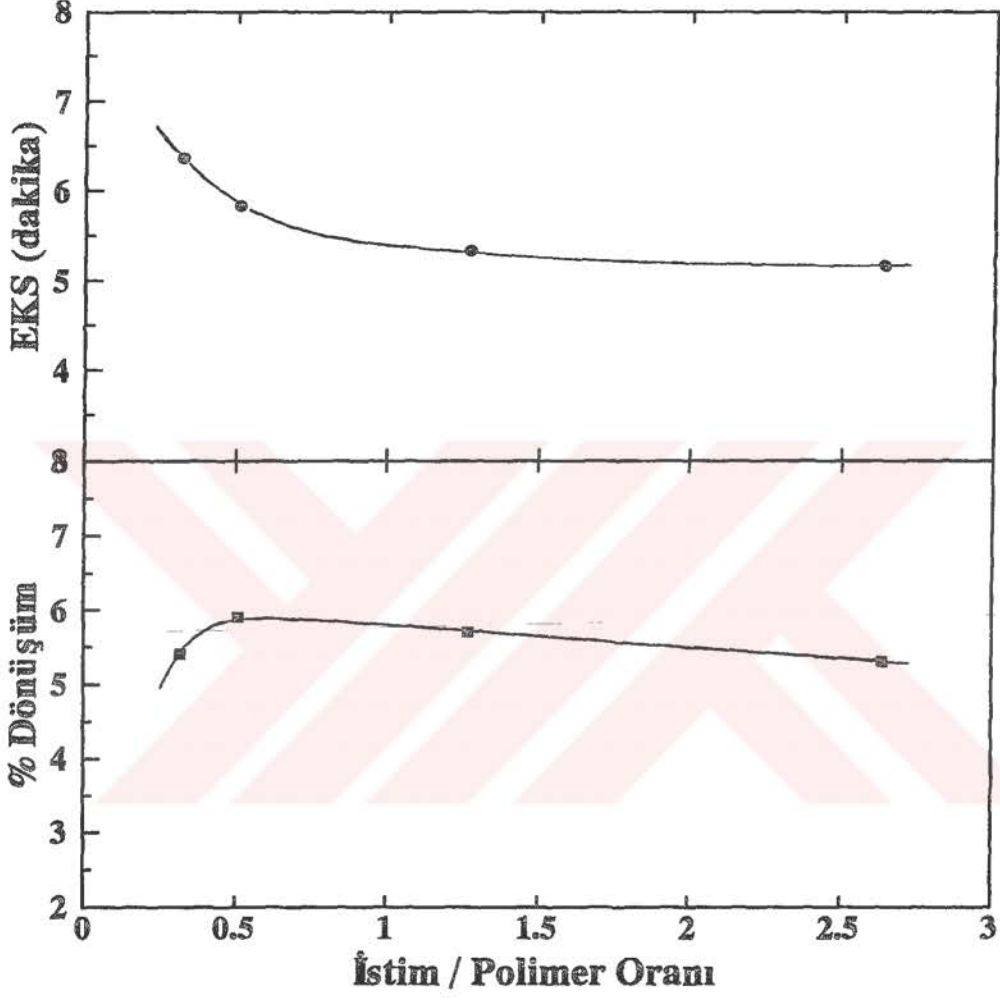
Öncelikle vida hızının değiştirilmesiyle ekstruderde kalma süresi ve dönüşüm üzerine etkiler incelenmiştir (Deneme 43-46). Vida hızı genel olarak proses üzerinde iki türlü etki yapmaktadır: 1) Vida hızı, ekstruderde kalma süresini yani, reaksiyon süresini etkiler 2) Yüksek vida hızları daha iyi bir karışma ve reaktanlar arasında daha iyi temas sağlar. Tablo 3.10 ve şekil 4.5'den görüleceği üzere, deneme 43 ve 44'de vida hızı 10 devir/dakika'dan 20 devir/dakika'ya arttırıldığında, ekstruderde kalma süresi yaklaşık olarak 1 dakika azalmasına rağmen, dönüşüm % 5.0'dan % 5.3'e yükselmiştir. 30 ve 40 devir/dakika vida hızlarının kullanıldığı deneme 45 ve 46'da ise reaksiyon dönüşümü çok az miktarda azalmakla beraber yine de sonuç 10 devir/dakika vida hızı kullanılan 43. denemeden daha yüksektir.

Vida hızındaki değişme, 20 devir/dakika ve üzerindeki vida hızlarında dönüşüm üzerinde fazla bir etki yapmamıştır. Deneme 44, 45 ve 46'a EKS değerleri çok düşük bir azalma ile birlikte birbirine çok yakındır. Tablo 3.11 ve şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, deneme 47-50'de, polimer besleme hızı ve vida hızı sabit tutulmakla birlikte, istim oranının artışı ile ekstruderde kalma süresinde bir azalma meydana gelmektedir. Böylece istim miktarının da, polimer besleme hızı ve vida hızından bağımsız olarak EKS değerini dolayısıyla reaksiyon süresini azalttığı görülmektedir.

Dönüşümün, yüksek istim/polimer oranı için, ortamdaki su konsantrasyonunun fazla olması sebebiyle, daha yüksek olması gerektiği düşünülebilir. Ancak, analiz sonuçları, dönüşümün artan istim/polimer oranı ile azaldığını göstermektedir. Söz



Şekil 4.5 Vida hızının dönüşüm ve EKS üzerine etkisi



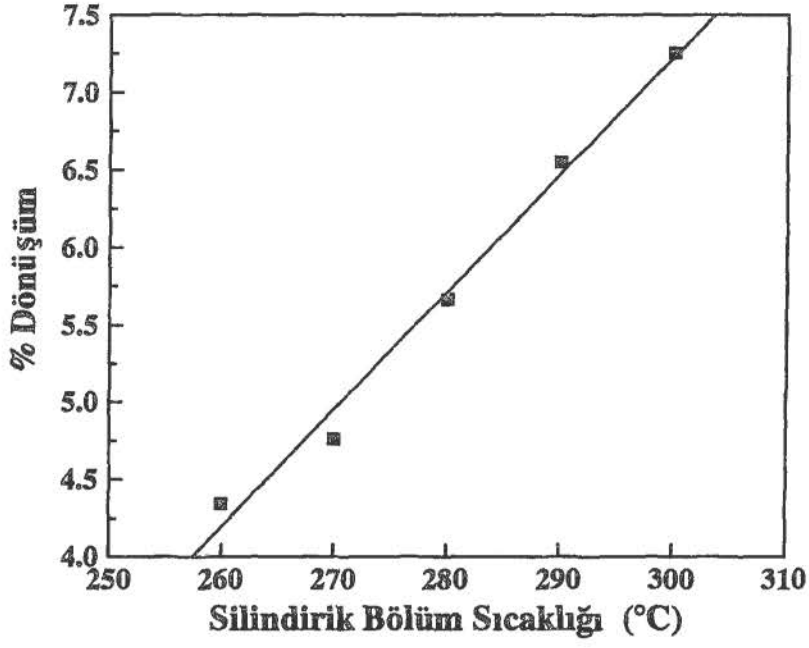
Şekil 4.6 İstim / Polimer Oranının dönüşüm ve EKS üzerine etkileri

konusu deneysel şartlarda istim/polimer oranının, EKS'ne oranla dönüşüm üzerinde daha az etkin olduğu bir gerçektir. Kullanılan istim oranı arttıkça, su buharı habbecikler halinde sıvı polimer ve hidroliz ürünleri içinde dağıldığından, ekstruder içerisindeki reaksiyon karışımının viskozitesi düşmekte ve istim basıncı, karışımı daha kolay olarak kafa çıkış ağzına doğru itmektedir.

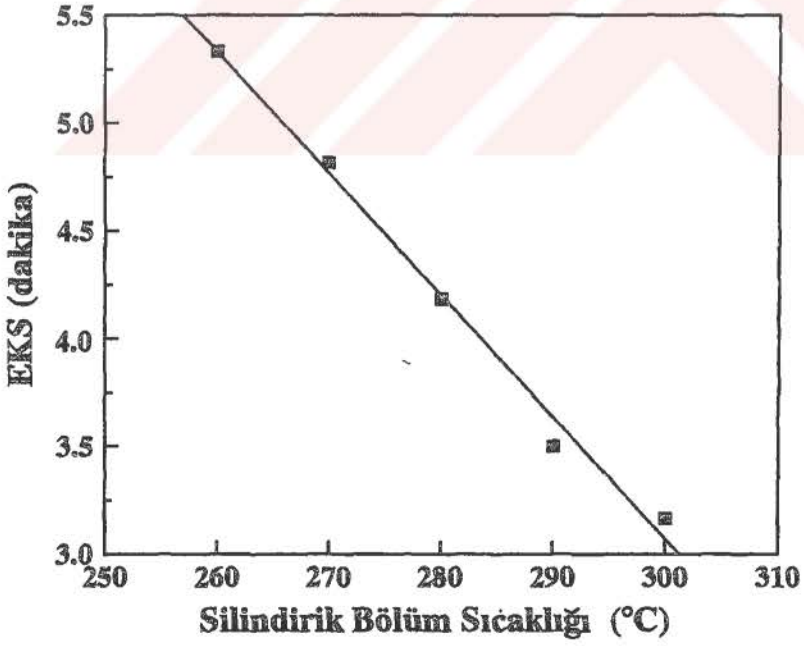
Bu şekilde, çift vidalı ekstruderde sürekli şekilde yapılan PET hidrolizi için, istim/polimer oranının artırılmasının, EKS üzerinde negatif etki yaptığını ve yüksek dönüşümler için yüksek istim/polimer oranı kullanmanın gerekmediği görülmekte ve otoklavda yapılan PET hidroliz denemelerinin aksine⁷⁹, yüksek dönüşümler için, yüksek istim/polimer oranı kullanılması gerekmediği anlaşılmaktadır. Sonuçlardan, istim/polimer oranı 0.32'den 0.51'e artırıldığında dönüşüm bir miktar artmakta, istim/polimer oranı 1 ve 2'nin üzerine artırıldığında dönüşümün giderek azalmakta olduğu görülmektedir. Söz konusu şartlar için, istim/polimer oranının 0.5 civarına kadar dönüşümü artırıcı etki yaptığı, daha yüksek değerler için ise dönüşümün giderek azaldığı gözlenmiştir.

Deneme 51-55'de yapılan çalışmalarda, ekstrüzyon sıcaklığının yükseltilmesinin, reaksiyon dönüşümü üzerindeki etkisi, diğer proses parametreleri sabit tutulmak suretiyle incelenmiş ve sıcaklığın dönüşümü lineer bir şekilde arttırdığı görülmüştür (Tablo 3.2 ve Şekil 4.7). Sonuç olarak, dönüşümü arttırmak için mümkün olan en yüksek sıcaklıkta çalışılması uygun görülmektedir. Aynı denemelerde, EKS değerleri incelendiğinde (Şekil 4.8), sıcaklık arttıkça EKS değerlerinin azaldığı görülmektedir. EKS değerlerindeki bu düşüş, yüksek sıcaklıklarda ürün viskozitesinin azalması ve buhar basıncının etkisiyle reaksiyon karışımının sistemi hızla terk etmesi şeklinde açıklanabilir. Buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda, daha düşük olan reaksiyon süresine rağmen, reaksiyon hızlarının daha yüksek olması, reaksiyon dönüşümünün artmasına sebep olmuştur.

Aynı şartlar altında yapılan denemelerde (Deneme 56-58), polimer besleme hızındaki artışın, ekstruderde kalma süresini ve reaksiyon dönüşümünü düşürdüğü tablo



Şekil 4.7 Sıcaklığın, % dönüşüm üzerine etkisi



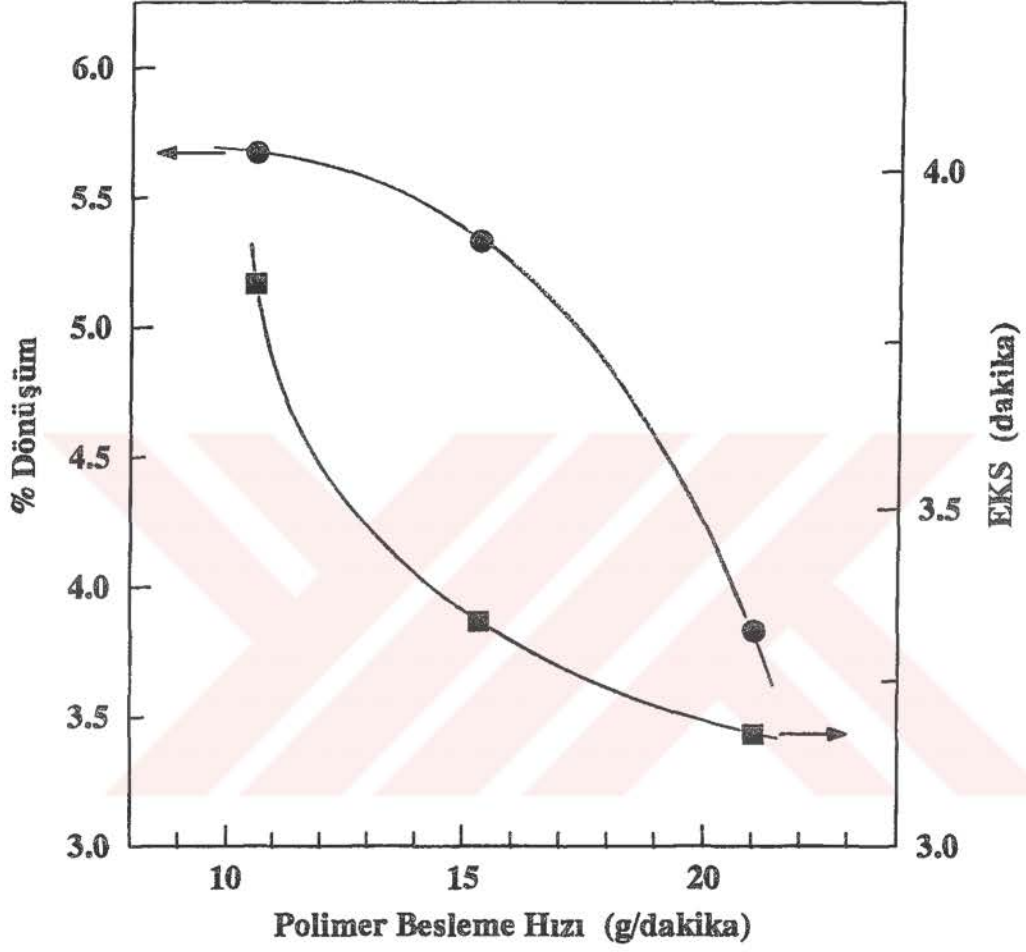
Şekil 4.8 Sıcaklığın, EKS üzerine etkisi

3.13 ve şekil 4.9'dan açıkça görülmektedir. Minimum ekstruderde kalma süresi, şekil 4.9'da da görüleceği üzere başlarda hızla azalmakta, daha yüksek besleme hızlarında bu düşüş yavaşlamaktadır. Buna karşılık reaksiyon dönüşümündeki düşüş ise artan besleme hızlarında, hızlanmaktadır.

Basınç kontrol valfi ile reaksiyon bölgesinde basıncın arttırılmasının, dönüşümü etkin bir şekilde arttırdığı görülmüştür. Ancak basınç arttırılmasında, sistemin geri sızma ile sınırlı olduğu, ayrıca yüksek basınçlarda, valf ile basınç kontrolünün zorlaştığı da tesbit edilmiştir. Mevcut sistem ile, basıncın, sınırlamalar göz önünde bulundurularak alınan önlemlerle yüksek değerlere çıkarılması için, 300°C'da yapılan denemelerde (deneme 59-62), basınç ve dönüşümün arttırılması mümkün olmuştur.

Yüksek basınçta meydana gelen geri sızma olayını önlemek amacıyla , Deneme 59'da yüksek polimer besleme hızı (41.2 g/dakika) ve 0.6 istim/polimer oranı uygulanarak basınç yükseltilmeye çalışılmıştır. Bu yüksek besleme hızı ile basınç kontrolü zorlaşmış ancak buna rağmen basınç 2690 kPa'ya yükseltilebilmiştir. Diğer taraftan, kullanılan yüksek besleme hızı, deneme 56-58'de belirlendiği gibi, EKS değerini ve dolayısıyla dönüşümü düşürücü etki yapmış ve analiz sonucunda ancak % 11.3 dönüşüm elde edilebilmiştir. Daha sonra basıncı yükseltmek amacıyla yapılan deneme 60 ve 61'de besleme hızı 15 g/dakika olarak uygulanmış, vida hızı da yine geri sızmayı önlemek amacıyla düşük (10 devir/dakika) tutulmuştur. Ayrıca deneme 59'dan farklı olarak, erime bölgesinin sıcaklığı, viskoziteyi yükseltip geri sızmayı önlemek amacıyla, deneme 36'daki gibi 265°C'a düşürülmüş ve yüksek basınçlarda daha iyi basınç kontrolü sağlamak üzere deneme 41'e benzer şekilde 7. bölüm sıcaklığı 340°C'a çıkarılmıştır. İstim/polimer oranı 1.0 olarak kullanılmıştır. Bu şartlar altında basınç daha da arttırılarak deneme 60'da 3450 kPa basınçta % 25.9, deneme 61'de 3790 kPa basınçta % 28.7 dönüşüme ulaşılmıştır.

Deneme 62'de 15.6 g/dakika polimer besleme hızı ve 10 devir/dakika vida hızı kullanılarak ve istim/polimer oranı deneme 60 ve 61'e kıyasla biraz daha düşük tutularak (0.8) çalışılmıştır. Basıncı daha yüksek değerlere ulaştırabilmek için basınç



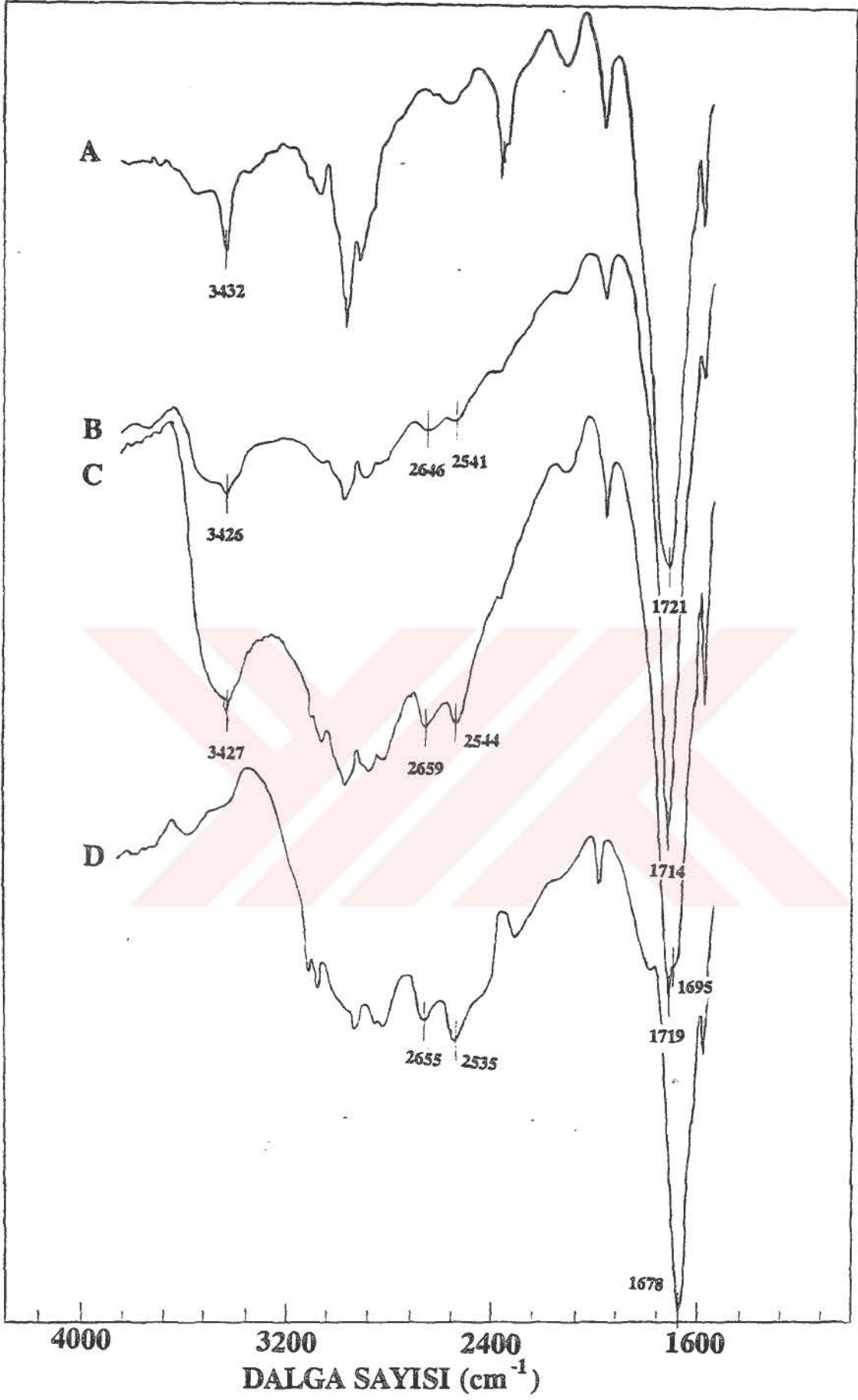
Şekil 4.9 Polimer besleme hızının dönüşüm üzerine etkisi

kontrolünün arttırılabilmesi maksadıyla 7. bölüm sıcaklığı 360°C'a yükseltilmiştir. Bu şartlarda yapılan denemede basınç, geri karışma olmaksızın 4000-5000 kPa mertebesine yükseltilebilmiş ancak basınç sabit bir değerde tutulamamıştır. Bu basınçlarda basınç kontrol valfinin hassasiyeti çok fazla artmakta ve kapatıp açma amacıyla valf vidasına uygulanan hareketler ani basınç yükselme ve alçalmalarına sebep olmaktadır. Bu şartlarda basınçtaki dalgalanmaya rağmen, basınç belirli bir aralıkta tutularak (4480-5170 kPa) örnek alınmış ve yapılan analizde şimdiye kadar ulaşılan en yüksek dönüşüm olan % 31.6 dönüşüm sağlanmıştır.

Bu çalışmada yapılan reaksiyonlar sonucunda elde edilen örnekler, yapılarının aydınlatılması amacıyla, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Diferantial Scanning Kalorimetresi (DSC) analiz teknikleri ile incelenmişlerdir.

Orijinal PET'in ve oligomerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde lineer ve siklik oligomerlerin büyüklükleri ve yapılarına bağlı olarak çeşitli absorpsiyon bantlarında 3-5 cm^{-1} 'lik kaymalar sözkonusu olduğu belirlenmiştir^{83,84}. Ancak PET'in reaktif ekstruzyonunda, DSC analizleri sonuçlarından da gözlenebileceği gibi aynı anda çeşitli oligomerlerin karışımları olduğundan, bu karışımların FTIR spektrumlarından herhangi birinin tanımlanması veya miktarı ile ilgili kesin fikirler ileri sürmek mümkün olamamaktadır. Diğer taraftan, orijinal PET'in ve hidroliz ürünlerinin spektrumlarında (Şekil 4.10) görülen 3450-3430 cm^{-1} aralığındaki, absorplanmış sudaki -OH gruplarının gerilme titreşimlerine ait veya -OH uç gruplarının gerilme titreşimlerine ait bant⁸⁵, TFA'nın FTIR spektrumlarında (Şekil 4.10) yer almamaktadır. Buna göre PET'in hidrolizi ile oluşan oligomerlerin bir kısmının -OH sonlu bileşikler olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde -COOH gruplarının dönüşümle arttığı, 2650 ve 2540 cm^{-1} civarındaki karakteristik piklerden gözlenmektedir⁸⁶. Ayrıca orijinal PET'in IR spektrumundaki

-C=O gruplarına ait gerilme titreşiminden ileri gelen absorpsiyon bandının⁸³ maksimumu 1721 cm^{-1} 'den, düşük dönüşümde 1714 cm^{-1} 'e kaymakta, daha yüksek dönüşümde ise 1719 cm^{-1} 'de pik ve 1695 cm^{-1} 'de omuz şeklinde ikiye bölünerek TFA'deki 1678 cm^{-1} 'deki pike yaklaşmaktadır. Bu da önemli miktarda -COOH



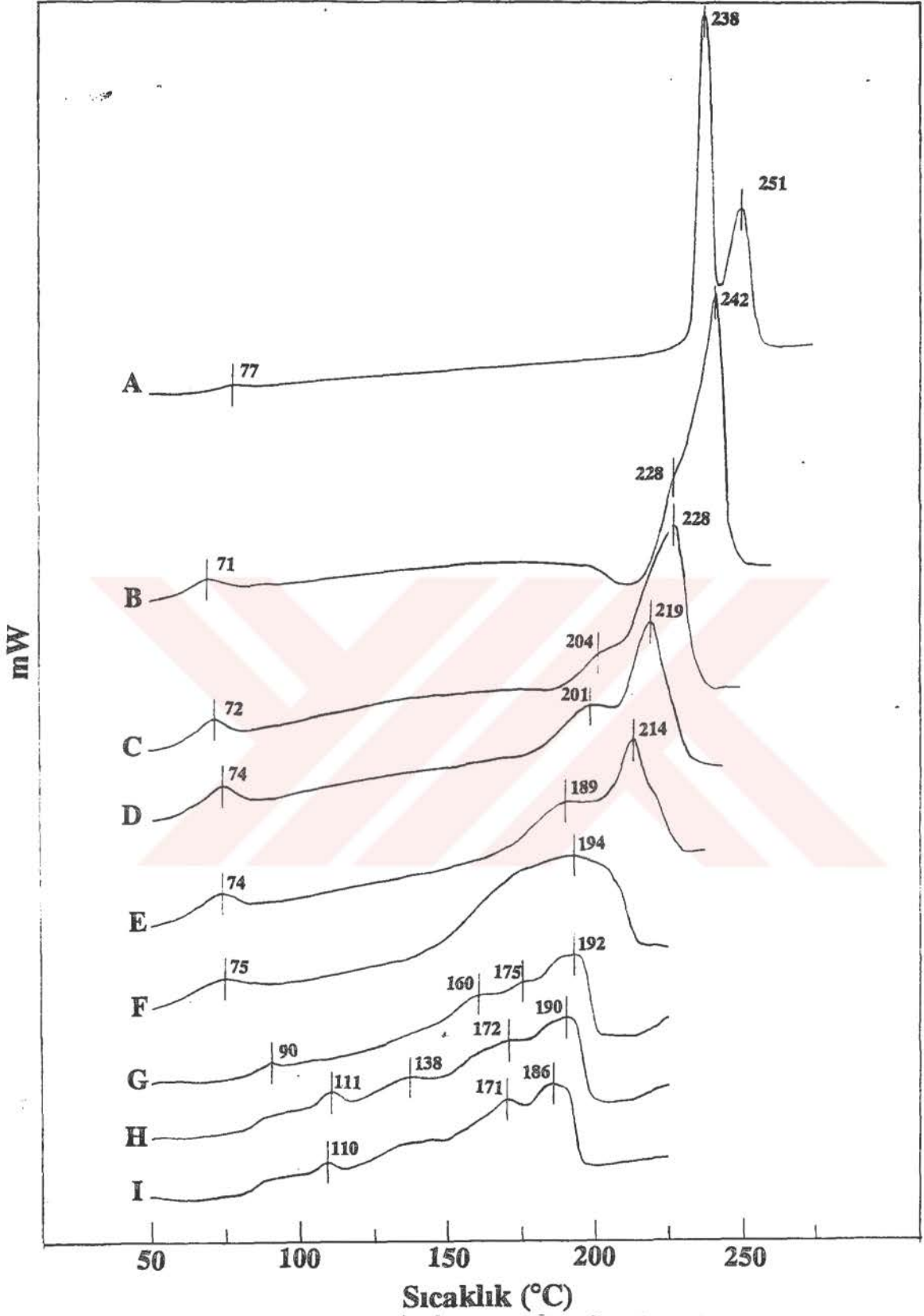
Şekil 4: PET, hidroliz ürünleri ve tereftalik asidin FTIR spektrumları.
A: PET, B: % 11.3 dönüşümlü örnek, C: % 28.7 dönüşümlü örnek,
D: tereftalik asit.

grubunun oluştuğunu göstermektedir⁸⁶.

Şekil 4.11 ve 4.12'de hidrolizlenmemiş PET örneğin ve % 4.6-31.6 oranında dönüşüme uğramış reaktif ekstrüzyon ürünlerinin DSC eğrileri verilmiştir. Hidrolizlenmiş ürünlerde 250°C'ın üzerine çıkıldığında süblimasyon, kabarma ve taşma problemleriyle karşılaşıldığından sadece iki örnek için bu sıcaklığın üzerine çıkılmıştır. Şekil 4.11 incelendiğinde eğrilerde öncelikle orijinal PET örneğinde 77°C'de, diğerlerinde de % 17.4'lük dönüşüme kadar 71-75°C arasında camsı geçiş sıcaklığının piki bazen bariz, bazen de bir omuz şeklinde yer almaktadır.

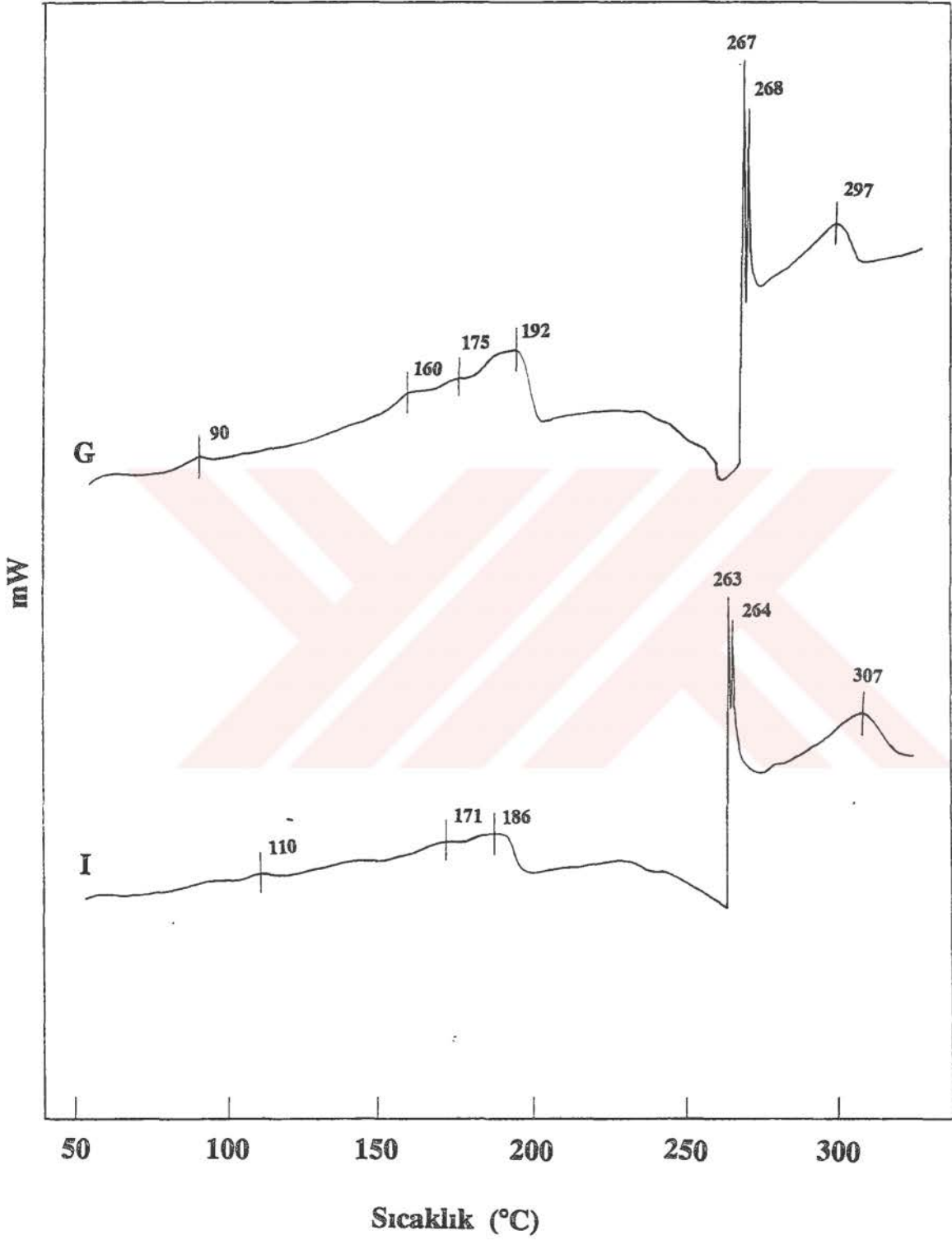
Her ne kadar dönüşüme paralel olarak 71°C'dan 75°C'a doğru hafif bir kayma gözlenmekte ise de benzer çalışma yapanlarda olduğu gibi⁸⁷ bunu yorumlamak mümkün olmamıştır. Orijinal PET'te takip eden 238°C piki baştan itibaren mevcut olan düzenli kristal yapısının erimesine ve 251°C piki de, 5°C/dakika'lık ısıtma hızıyla, ısıtma esnasında reorganizasyona girerek daha yüksek sıcaklıkta eriyen kristal yapıya aittir⁸⁷. % 4.6'luk dönüşümde ise 228°C'da bir omuz ve 242°C'da keskin bir erime piki yer almaktadır. Burada muhtemelen orijinal PET'deki gibi bir reorganizasyon devam ederek iki pik birleşik olarak ortaya çıkmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi bu çalışmadaki sınırlar içerisinde kalan hidroliz reaksiyonunda etilen glikol ayrılmayarak bünyede kalmakta⁷⁹ böylece parçalanmayla bir ucunda hidroksil diğer ucunda karboksil grubu olan oligomerler oluşmaktadır. Ekstruderin ağzından çıktığı anda çok ani soğumaya uğrayan ürünlerde kristalizasyon olayının düşük kalması normaldir. Ayrıca oligomerlerde dönüşüme uğramamış PET'in kristalizasyonunu muhtemelen etkilemektedir.

Kaynaklara göre^{88,89,90} H-(OCH₂CH₂OOCC₆H₅CO)-OH yapısında oligomerlerde n=1, 2, 3 değerlerini aldığı anda bunlar sırasıyla 178, 200-205, 219-223°C'larda eriyerek endotermik pikle verilmektedirler. Dolayısıyla düşük dönüşümlerdeki 228, 219 ve 214°C'lardaki pikler ve 204, 201, 194, 189°C'lardaki omuzlar, bu tip yapıya işaret etmektedir. Daha yüksek dönüşümlerde ise muhtemelen kısmi tereftalik asit ayrılmasıyla ortaya çıkabilecek olan H-(OCH₂CH₂OOCC₆H₅CO)_nOCH₂CH₂OH yapısında bileşiklere ait olduğu düşünülen hidroksil sonlu oligomerlerin mevcut olduğu



Şekil4.4 PET ve hidroliz ürünlerinin DSC eğrileri.

A: PET; B - I: Hidroliz ürünleri (Dönüşüm Yüzdeleri: B: % 4.6, C: %7.6, D: %9.9, E: % 11.3, F: % 17.4, G: % 25.9, H: % 28.5, I: % 31.6).



Şekil 4.12 PET hidroliz ürünlerinin DSC eğrileri
(Dönüşüm yüzdeleri; G: % 25.9, I: % 31.6)

düşünülmektedir. Kaynaklara göre^{89,90} n=1, 2, 3, 4, 5 olması durumunda bu yapıdaki oligomerlerde erime sıcaklıkları sırasıyla 109-110, 173-174, 200-205, 213-216, 218-220°C'larda olmaktadır. Yüksek dönüşümlerde bunlara yakın sıcaklıklarda pikler, bu çalışmada elde edilen eğrilerde görülmektedir. Benzer şekilde bilhassa yüksek dönüşümlerde her iki ucu karboksil sonlu olan HO-OCC₆H₅CO(OCH₂CH₂OOCC₆H₅CO)_n-OH yapıda oligomerler de oluşabilmektedir. Bunların erimeleri de^{89,90} n=1, 2, 3, 4, 5 olması durumunda sırasıyla >360, 280-281, 268-270, 252-255, 233-236°C'larda gerçekleşmektedir. Şekil 4.12'de bu bölgede de piklerin yer aldığı görülmektedir.

Poli(etilen tereftalat)'ın reaktif ekstrüzyon ile hidrolizinin kinetiğini belirli şartlarda yapılan deneme 63-66'da incelenmiştir. Reaksiyon zamanları, tüm ekstruder ve sadece erime bölgesine ait ortalama EKS değerleri tespit edilerek belirlenmiştir. Tablo 3.14'de belirlenen şartlarda gerçekleştirilen bu denemelere ait konsantrasyon ve zaman değerleri aşağıda açıklandığı üzere 1. mertebe hız modeli kullanılarak kinetik hesaplamalar yapılmıştır.

PET'in hidroliz reaksiyonunun hızı karboksilik asit grubu konsantrasyonu cinsinden şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = k \cdot C_{EB} \cdot C_{ISTIM}$$

Burada, C_{COOH} : karboksilik asit uç grup konsantrasyonu (mmol/g PET), t : reaksiyon süresi (dakika), k : reaksiyon hız sabiti (g PET/mol.dakika), C_{EB} : ester bağı konsantrasyonu (mmol/g PET), C_{ISTIM} : istim konsantrasyonu (mmol/g PET) dur.

C_{ISTIM} konsantrasyonu C_{EB} 'na oranla fazla olduğundan ve özellikle düşük dönüşümlerde su konsantrasyonundaki değişim çok az olacağından C_{ISTIM} sabit kabul edilmektedir. Bu durumda hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = (k \cdot C_{ISTİM}) \cdot C_{EB}$$

Her bir ester bağı parçalandığında, bir karboksilik asit grubu olduğundan C_{EB} aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$C_{EB} = C_{EB_0} - C_{COOH}$$

Burada, C_{EB_0} başlangıçta, polimer içerisindeki ester bağı konsantrasyonudur.

C_{EB} eşitlik 4.2'de yerine konarak eşitlik 4.4 elde edilir:

$$\frac{dC_{COOH}}{dt} = (k \cdot C_{ISTİM}) \cdot (C_{EB_0} - C_{COOH})$$

Bu eşitlik, konsantrasyon C_{COOH_0} 'dan C_{COOH} 'a ve süre 0'dan t'ye kadar integre edilirse aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$\ln \left[\frac{(C_{EB_0} - C_{COOH})}{(C_{EB_0} - C_{COOH_0})} \right] = (k \cdot C_{ISTİM}) \cdot t$$

Eşitliğin solundaki kısım dönüşüm (e) cinsinden ifade edilirse,

$$e = \frac{(C_{COOH} - C_{COOH_0})}{(C_{EB_0} - C_{COOH_0})}$$

eşitlik 4.5 aşağıdaki şekilde basitleştirilmiş olur:

$$\ln \left[\frac{1}{1 - e} \right] = (k \cdot C_{ISTİM}) \cdot t$$

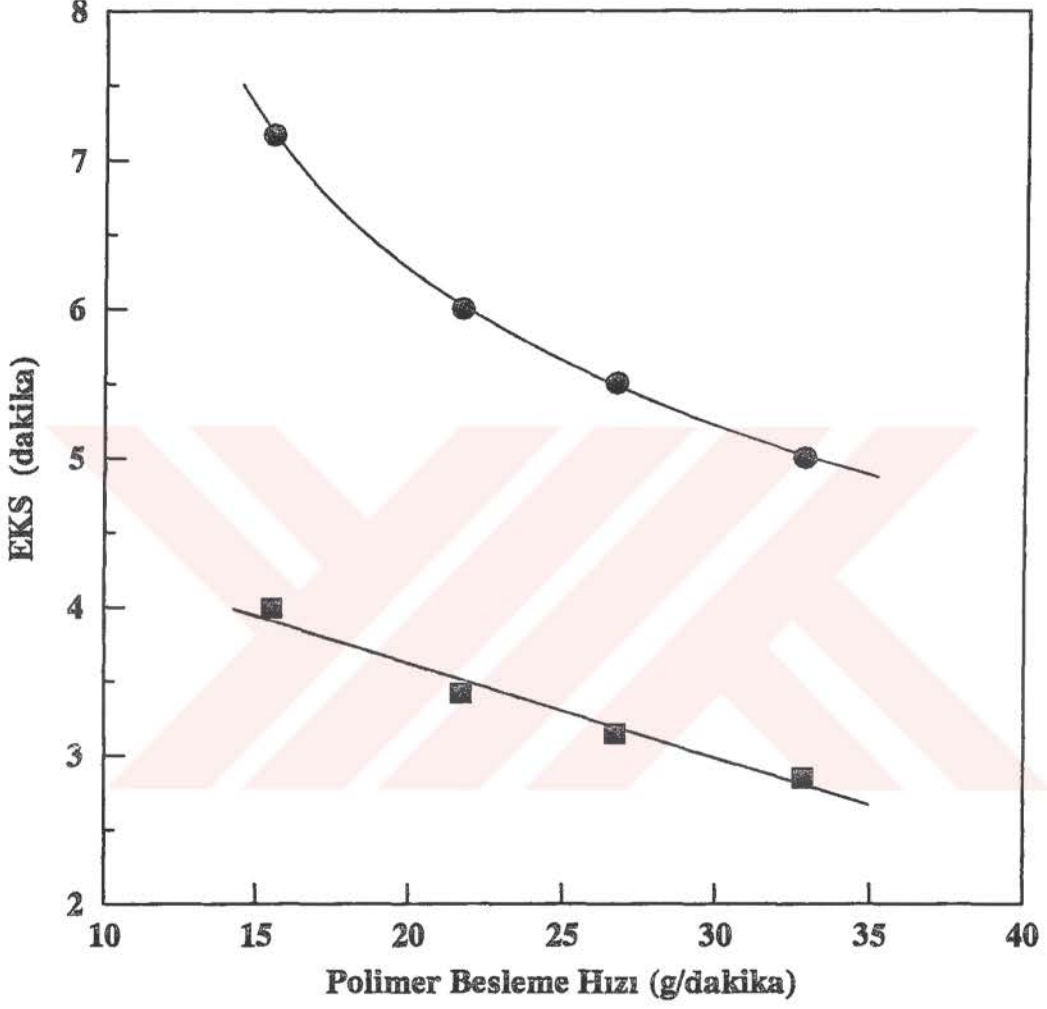
Hız sabiti, $\ln[1/(1-e)]$ ile t arasında çizilen eğrinin eğiminden ($C_{ISTİM} \cdot k$) elde edilir

(şekil 4.14). Kinetik denemelerinde kullanılan 0.7'lik istim/polimer oranı için $C_{\text{istem}} = 0.038$ mol/g PET olduğuna göre $k = 0.595$ g PET/mol.dakika olarak hesaplanmaktadır.

Bu sonuç otoklavda yapılan PET hidroliz denemelerine kıyasla, söz konusu reaksiyonun bir miktar daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak reaktif ekstrüzyon sürekli bir proses olduğundan reaksiyon zamanı, sistemin fiziki boyutlarına bağlı kalmaktadır. Otoklav tipte bir reaktörde süre arzu edildiği oranda uzatılabilirken, ekstruderde böyle bir imkan yoktur. Reaksiyon hızının daha önce bulunandan bir miktar daha yüksek değerde olması, ekstrüzyonda vida sistemi ve özel amaçlı vida elemanları vasıtasıyla daha etkin bir karışmanın meydana gelmesiyle açıklanabilir.

SONUÇ: PET'in reaktif ekstrüzyon ile geri kazanılması amacıyla çift vidalı bir ekstruder kullanılarak su ve istim enjeksiyonu ile yapılan hidrolizinde en etkin parametrelerin ekstruderde kalma süresi ve reaksiyon bölgesi basıncı olduğu, aynı zamanda reaksiyon hızının otoklavdakine oranla bir miktar daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Ekstruderin boyunun kısa olması ve her hangi bir transesterifikasyon katalizörü kullanılmaması sebebiyle, ulaşılan en yüksek dönüşümün yaklaşık % 32 civarında olduğu görülmüştür.

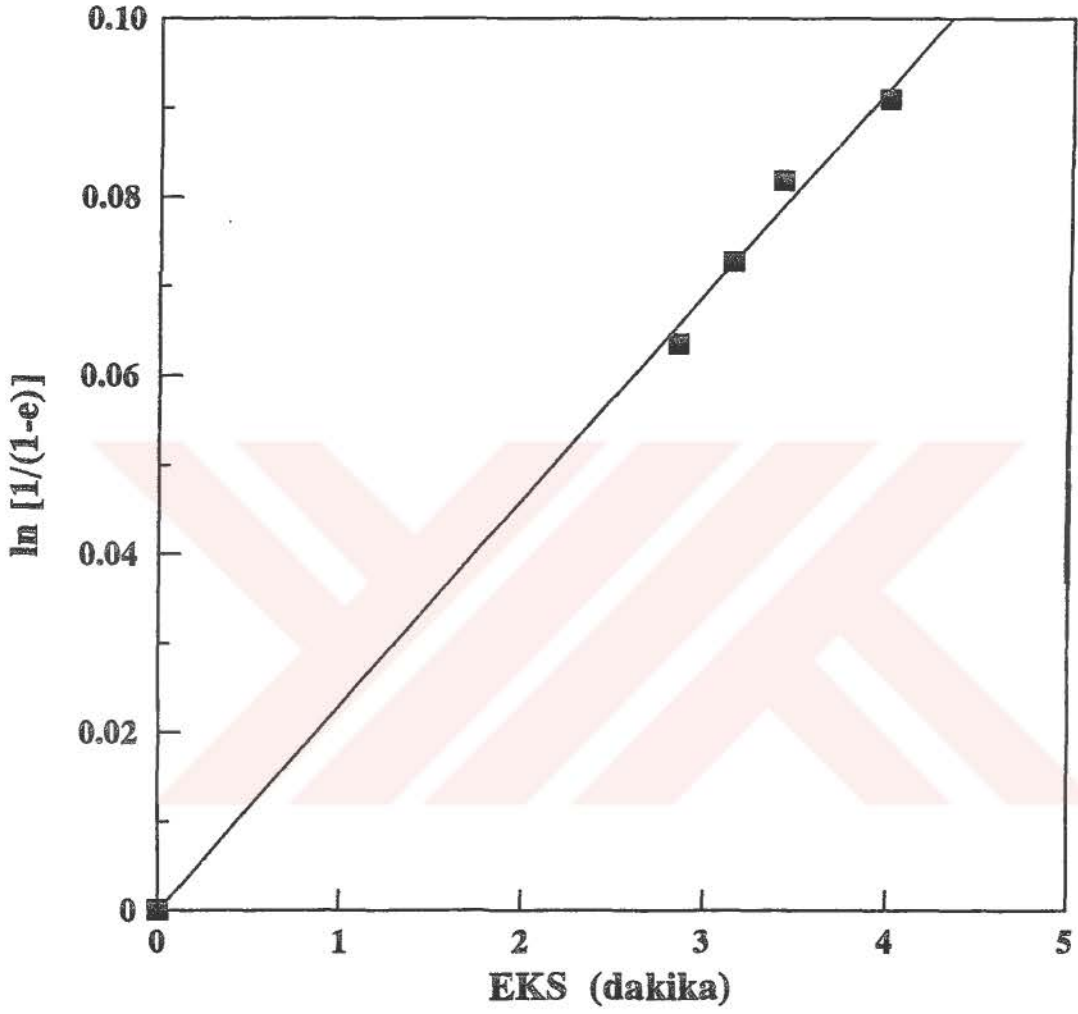
Yapılan çalışmalar doğrultusunda poli(etilen tereftalat) atıklardan yeterli vida uzunluğunda bir ekstruderin kullanılması, katalitik hızlandırıcıların ilavesi ve valf sistemi ile basınç kontrolünde otomasyona gidilebilmesiyle, reaksiyon bölgesinde daha yüksek ve kararlı basınçların oluşturularak daha yüksek reaksiyon dönüşümlerine ulaşılabileceği aşikardır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, uygun özelliklere sahip bir reaktif ekstrüzyon sisteminin, PET atıklardan hammaddelerin geri kazanılmasında sinai çapta kullanılabileceğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.13 Polimer besleme hızının EKS üzerine etkileri

● : Toplam ekstruderde kalma süresi

■ : Reaksiyon bölgesi için ekstruderde kalma süresi



Ş ekil 4.4, PET'in 285°C sıcaklık ve 1240 kPa basınçta ekstruderdeki hidrolizine ait hız verileri.

V. ÖZET

Poliesterlerin Reaktif Ekstrüzyon İle Geri Kazanılması

Termoplastik, yarı kristalin, lineer bir poliester olan PET bilindiği gibi elyaf üretiminde, film sanayiinde ve sıvı gıdaların ambalajlanmasında şişe olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta ancak çevreyi kirleten plastik atıklar da ortaya çıkarmaktadır. Atıkların doğrudan kullanımında şekillendirme esnasında depolimerizasyon ve aset aldehit ve hidroperoksit gibi safsızlıkların oluşabilmesi atıkların değerlendirme çalışmalarını ham maddelerin geri kazanılması üzerinde yoğunlaştırmıştır. Bu gaye ile kullanılan hidroliz, metanoliz ve glikoliz reaksiyonları genellikle otoklavda yüksek basınç ve uzun reaksiyon süreleri gerektirmektedir. Reaktif ekstrüzyon ise nisbeten düşük reaksiyon süresi gerektiren sürekli bir proses olması sebebiyle önemli bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu çalışmada PET'in reaktif ekstrüzyon ile geri kazanılması amacıyla, ısıtma kontrollü 7 ayrı silindirik bölüm içeren, çift vidalı, uzunluğun çapa oranı (L/D) 28 olan, Berstorff marka, kontrollü polimer beslemeli ekstruder sistemi kullanılarak, su ve istim enjeksiyonu ile PET'in hidrolizi incelenmiş ve karboksilik asit uç grup analiziyle, reaksiyonun % dönüşüm miktarları hesaplanmıştır.

Çalışmada kullanılan vidaların, özel amaçlı ve değiştirilebilen küçük vida elemanlarından meydana gelmesi, kullanılan silindirik bölüm düzenlemesine ve farklı silindirik bölümlerde, arzu edilen proses ihtiyaçlarına göre özel vida konfigürasyonu tasarımı çalışmalarını mümkün kılmıştır. Verilere göre, reaksiyon bölgesini genişleterek dönüşümü arttırmak amacıyla, iki farklı silindirik bölüm düzenlemesi ve kademeli olarak geliştirilmiş 7 farklı vida konfigürasyonu kullanılmıştır. Vida konfigürasyonu düzenlemeleri, erime ve reaksiyon bölgelerinde, sızdırmazlık sağlamak ve dönüşümü arttırmak üzere, basıncı yükseltecek tarzda ve reaksiyon bölgesinde reaktanlar arasında

iyi bir karışma sağlayacak şekilde, uygun elemanların gerekli bölgelere yerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Denemelere öncelikle su enjeksiyonu kullanılarak, belirli bir silindirik bölüm düzenlemesi ve vida konfigürasyonu ile başlanmış, bu ön denemelerde reaksiyon dönüşümlerinin düşük kalmasından (yaklaşık % 1) dolayı su yerine istim kullanımına geçilmiştir. Suyu dönüşümü arttırmak amacıyla, devrettirme denemeleri de yapılmış, ilk reaksiyon sonucunda dönüşüm % 1 iken, reaksiyon ürünlerinin 3 kez devrettirilmesi sonucu dönüşümün ancak % 2.2'ye arttırılabildiği gözlenmiştir.

1. silindirik bölüm düzenlemesi ve ilk üç vida konfigürasyonu ile yapılan denemeler sonucunda, ekstruder uzunluğunun, reaksiyon zamanı (EKS) ve dönüşüm üzerinde çok etkin olduğu görülmüş ve bu sistemler ile ancak % 1.2 dönüşüme ulaşıldığından 3. ve 4. bölümlerde yer alan reaksiyon bölgesi, silindirik bölüm düzenlemesinde yapılan bir değişiklikle ekstruder kafa bölümüne kadar uzatılmıştır. 2. silindirik bölüm düzenlemesi ve 4, 5, ve 6. vida konfigürasyonları ile yapılan çalışmalarda sıcaklık, vida hızı, istim/polimer oranı gibi çeşitli proses parametreleri değiştirilerek dönüşüm yükseltmeye çalışılmış, ancak dönüşüm tek reaksiyon sonucunda % 2.2'ye, 3 kez devrettirme sonucunda % 3.6'ya yükseltilebilmiştir.

Ekstruder kafa çıkış ağzına vidalı bir valf sistemi takılarak reaksiyon bölgesi basıncının yükseltilmesiyle, 6. ve 7. vida konfigürasyonlarının kullanıldığı denemeler sonucunda, basıncın reaksiyon dönüşümünde oldukça etkin bir rol oynadığı ve dönüşümün, basınç uygulamasıyla yaklaşık % 12 mertebesine yükseltilebildiği gözlenmiştir. Bunun üzerine bu son sistemde, optimizasyon amacıyla, vida hızının, istim/polimer oranının, reaksiyon sıcaklığının, polimer besleme hızının ve yüksek basıncın dönüşüm üzerindeki etkileri, diğer parametreler sabit tutularak ayrı ayrı incelenmiştir.

Vida hızındaki artış, daha iyi bir karıştırma sağlamakla birlikte, ekstruderde kalma süresini azaltmaktadır. 20 devir/dakikalık vida hızının en yüksek dönüşümü sağladığı, artan vida hızlarında ise dönüşümün EKS'ye bağlı olarak azaldığı

belirlenmiştir. Sabit şartlarda istim/polimer oranı 0.5'e kadar arttırıldığında, dönüşümün yükseldiği, ancak bu değerin üzerindeki oranlarda ortamdaki istim konsantrasyonunun artmasına rağmen, istimin itmesi nedeniyle ekstruderde kalma süresi azaldığından, dönüşüm yavaşça azalmaktadır. Denemelerde uygulanan reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesinin, viskozitedeki düşüğe bağlı olarak EKS'ni azaltmasına rağmen, reaksiyon hızındaki artış nedeniyle dönüşümü lineer bir şekilde arttırdığı gözlenmiştir. Polimer besleme hızı artışı, EKS üzerinde en etkin parametre olduğundan ve EKS'ni düşürdüğünden, reaksiyon dönüşümünü olumsuz yönde etkilemektedir. Yapılan incelemelerde, reaksiyon bölgesi basıncının dönüşüm üzerinde en etkin faktör olduğu tesbit edilmiştir. Ekstruderde basınç artışının, besleme bölgesinde meydana gelen geri sızma olayıyla sınırlı olduğu belirlenmiş, ancak yüksek besleme hızı, düşük vida dönme hızı ve düşük erime bölgesi sıcaklıkları uygulamalarıyla yüksek basınç değerlerine (5170 kPa) ve dolayısıyla % 31.6'lık dönüşüme ulaşılabilmektedir.

IR ve DSC ile hidroliz ürünleri karakterize edilmeye çalışılmış ve bunların hidroksil, karboksil veya her ikisini içeren uç gruplu oligomerlerden oluştuğu anlaşılma ile birlikte oranları belirlenememiştir.

285°C'da yapılan kinetik çalışma ise reaksiyonun hızının otoklavda gerçekleştirilenden beklendiği gibi bir miktar daha yüksek olduğunu göstermiştir. Böylece PET'in hidrolizinde reaktif ekstrüzyon sisteminde en etkin parametrelerin ekstruderde kalma süresi ile reaksiyon bölgesi basıncı olduğu ve ekstruderin boyunun kısa olmasına rağmen yaklaşık % 32'lik dönüşümün elde edilebildiği anlaşılmaktadır ve bu ön çalışma yeterli boyutta bir reaktif ekstrüzyon sisteminin, poli(etilen tereftalat) atıklardan ham maddelerin geri kazanılmasında sinai çapta kullanılabileceğini açıkça göstermektedir

V. SUMMARY

Recycling of Polyesters with Reactive Extrusion

Poly(ethylene terephthalate), a thermoplastic, semi crystalline, linear polyester widely used for films, fibers and beverage bottles causes environmental pollution by littering.

Since primary recycling of PET carries the risk of partial depolymerization and impurities such as hydroperoxides and acetaldehydes much of the work has been devoted to obtaining the raw materials by tertiary recycling, hydrolysis, methanolysis and glycolysis reactions employed with this aim usually need high pressures and long reaction times in autoclaves.

In this work, reactive extrusion has been applied to hydrolysis of PET with water or steam injection using a Berstorff twin screw extruder with temperature controlled 7 separate barrel sections with an L/D of 28 and controlled polymer feed rate and the molar conversions were determined by carboxylic end group analysis.

The possibility of rearranging barrel sections and employing interchangeable screw elements made it possible to design screw configurations according to process demands. Thus, two different barrel section designs in order to increase reaction region to increase the conversion and 7 different screw configurations have been developed in stages in accordance with data from previous reactions. The screw configuration designs have been realized by placing suitable elements in appropriate region of the screw in order to obtain high pressures efficient mixing of the reactants and the reaction section and to prevent back leakage and seal the melting and reaction sections.

In the initial experiments, primary barrel section and screw configuration has been used with water injection and since the yields were very low (approximately 1 %) water injection has been abandoned in favour of steam injection.

Recycling experiments with water has also been carried out but conversion of 1 % from initial reaction has increased to only 2.2 % conversion after two recyclings.

The experiments carried out with initial barrel section design and the first 3 screw configurations have shown that the barrel length and the residence time significantly affected the conversion but since these systems only yielded a maximum of 1.2 % conversion the barrel section has been redesigned to extend the reaction region from 3. and 4. barrel sections up to the barrel head. Works carried out with the secondary barrel design and 4., 5. and 6. screw design have shown that although conversion increase has been attempted by changing process parameters such as temperature, screw speed, steam/polymer ratio. It was found that conversion maximal of 2.2 % with single reaction and 3.6 % with recycling could be obtained.

6. and 7. screw configurations have been used with a throttle added to the extruder die has made it possible to increase the pressure of the reaction region and have shown that pressure has a significant effect on conversion by increasing the conversion up to 12 %. Thus, with this last configuration, the effects of screw speed, steam/polymer ratio, reaction temperature and polymer feed rate have been investigated by keeping the other parameters constant in order to optimize the reactive extrusion.

Increasing screw speed although providing a better mixing effect, decreases extruder residence time. 20 rpm screw speed yielded the highest conversion while increasing beyond this value decrease the conversion due to residence time effects. Conversion also increased with steam/polymer ratio up to 0.5 and decreased above this value slightly in spite of the increasing steam concentrations since steam pressure decreased the residence time.

In creasing the reaction temperature, although residence time decrease due to lower viscosity of the melt, increased conversion linearly due to higher reaction rates. In creases in polymer feed rate significantly decrease the residence time with paralel decrease parameter among these variables was found to be reaction pressure. The maximum presure that could be obtained has been found to be limited by the back leakage but high feed ratio, low screw speed and low melt region temperature yielded quite high values of pressure (5170 kPa) which yielded conversion of 31.6 %.

IR and DSC analysis have been applied to some of the products with the aim of carактерization but although presence of various oligomers containing, hydroxyle, carboxyle end group containing oligomers was confirmed no quantitative determinations were possible.

Kinetic studies carried out at 285°C has shown that the rate of the reaction was as expected somewhat higher than those obtained at otoclaves by previous researches.

Thus, it was found that the most impotent parameters on the hydrolysis of the PET by reactive extrusion were residence time and reaction region pressure and approximately 32 % conversion could be obtained in spide of short barrel lenght and this preliminary work clearly indicates that reactive extrusion systems could be applied to obtained the monomers from PET wastes industrially.

VI. KAYNAKLAR

- 1 Leaversuch, R.D. ed. (1990) : Modern Plastics, Waste Solutions Supplement, 67 (4), 10.
- 2 Voss, D. (1989) : Chem. Eng. Progr., 85 (10), 67.
- 3 Staudinger, J.J.P., ed. (1974) : Plastics and the Environment, Hutchinson of London Co., London.
- 4 Laversuch, R.D., ed. (1990) : Modern Plastics, Waste Solutions Supplement, 67 (4), 21.
- 5 Leidner, J. (1981) : Plastics Waste, M. Dekker, New York.
- 6 Industronics Inc. (1982) : Summary of Test Burn Results, PET Bottles, South Windsor.
- 7 Guillet, J.E., Regulski, T.W., McAneney, T.V. (1974) : Environ. Sci. Technol., 8, 923.
- 8 Albertsson, A.C., Carlsson, S. (1988) : J. Appl. Polym. Sci., 35, 1289.
- 9 Guillet, J.E. (1974) : Plast. Eng., 30 (8), 52.
- 10 Anonymous (1989) : Molten Plastics, 66 (10), 184.
- 11 Eastman hemical Products Inc. (1982) : Kingsport, U.S.A.
- 12 Martino, ed. (1993) : Modern Plastics, 70 (1), 83-93.
- 13 McDawell, J.T., Kinston, N.C. (1965) : U.S.Pat., 3, 222, 299.
- 14 Cudmore, J.G.W. (1986) : 4, 578, 502.
- 15 Stevenson, G.M. (1970) : 3, 501, 420.
- 16 Sitting, M. (1981) : Organic and Polymer Waste Reclaiming Encyclopedia; Noyes Data: Englewood Cliffs, NJ, 41,117.
- 17 Kasper, E., Becker, R. (1979) : Ger. Pat. 137, 311.
- 18 Ivanov, G., Treneva, R., Fakirov, S. (1982) : Plaste Kautsch 29 (2) 93-95.
- 19 Lintsey, K.F. (1989) : Modern Plastics, 66 (6), 170.
- 20 Laversuch, R.D. (1981) : Modern Plastics, 68 (1), 45.

- 21 Nitschke, C.C., Greene, R., ed. (1992) : Modern Plastics Encyclopedia, McGraw Hill, New York, 46-48.
- 22 Korshak, V.V., Vinogradova, S.V. (1965) : Polyesters, Hazard, B.J., tr., Pergamon Press, London, 255-290.
- 23 Lycan, W.H., Adams, R. (1929) : J. Am. Chem. Soc., 51, 625.
- 24 Bradley, T.F. (1931) : Ind. Eng. Chem., 23, 304.
- 25 Barnes, B.E. (1938) : Ing. Eng. Chem., 30, 449.
- 26 Grigat, E. (1978) : Kunststoffe, 68 (5), 281-284.
- 27 Griehl, W. (1953) : Faserforsch. u. Textiltechnik, 4 (9), 390.
- 28 Barna, A.B., Johnsrud, D.R., Lamparter, R.L. (1980) : Chem. Eng., Dec. 1, 50, 51.
- 29 Korshak, V.V., Soboleva, T.A. (1952) : Akat. nauk SSSR, otdel. khim. nauk, 526.
- 30 U.S. Pat. 3, 952, 053 (1976).
- 31 Marshal, J., Todd, A. (1953) : Trans Faraday Soc., 49, 67.
- 32 British Pat. 824, 624 (1959).
- 33 Zimmerman, H., Kim, N.T. (1980) : Polym. Eng. Soc., 20 (10) 680.
- 34 U.S. Pat. 4, 605, 762 (1986).
- 35 Datye, K.V., Raje, H.M., Sharma, N.D. (1984) : Resour Conserv., 11, 117-141.
- 36 Baliga, S., Wong, W.T. (1989) : Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 27, 2071-2082.
- 37 Tomita, K. (1976) : Polymer, 17 (33), 221-224.
- 38 Otton, J., Ratton, S., Vasnev, V.A., Markova, G.D. et al., (1988) : Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 26, 20199-2224.
- 39 Korshak, V.V., Pavlova, S.A. (1950) : Akat. nauk SSSR, otdel. khim. nauk, 276.
- 40 McMahon, W., Birdsall, H.A., Jonson, G.R., Camilli, C.T. (1959) : J. Chem. Eng. Data, 4, 57.
- 41 Golike, R.C., Lasoski, S.W. (1960) : J. Phys. Chem., 64, 895.
- 42 Ravens, D.A.S., Ward, I.M. (1961) : Trans. Faraday Soc., 57, 150.
- 43 Ballara, A., Verdu, J. (1989) : Polym. Degrad. Stab., 26, 361-374.
- 44 Seo, K.S., Cloyd, J.D. (1991) : J. Appl. Polym. Sci., 42, 845-850.

- 45 British Pat. 784, 248 (1957).
- 46 Dimov, K., Terlemezyan, E. (1972) : J. Polym. Sci. Part 1, 10 (11), 3133-3141.
- 47 Petrov, A.A., Eizenshtein, E.M. (1979) : Volokna, 21 (4), 16-18.
- 48 Chen, J.Y., Ou, C.F., Hu, Y.C., Lin, C.C. (1991) : J. Appl. Polym. Sci., 42, 1501-1507.
- 49 Tong, S.N., Chen, D.S., Chen, C.C., Chung, L.Z. (1983) : Polymer, 24 (4), 469.
- 50 Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M. (1987) : J. Appl. Polym. Sci., 34, 235-345.
- 51 Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M. (1988) : J. Appl. Polym. Sci., 35, 775-785.
- 52 Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M. (1989) : J. Appl. Polym. Sci., 38, 1179-1190.
- 53 Brown, S.B., Orlando, C.M. (1988) : Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 14, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 169-189.
- 54 Mack, W.A. (1972) : Chem. Eng., May 15, 99-102.
- 55 Rauvendaal, C.J. (1981) : Polym. Eng. Sci., 21 (16), 1092-1100.
- 56 Xanthos, M., ed. (1992) : Reactive Extrusion, Hanser Publishers, New York.
- 57 Siadat, B., Malone, M., Middleman, S. (1979) : Polym. Eng. Sci., 19(11), 787-794.
- 58 Wielgolinski, L., Nangeroni, J. (1982) : Second International Conference on Reactive Processing of Polymers, Lindt, J.T., ed., The University of Pittsburgh, Pensilvania, 303-3014.
- 59 Nangeroni, J.F., Eise, K., Kidwell, O.S. (1985) : Polymer Process Engineering, 3 (182), 85-95.
- 60 Mack, M.H., Chapman, T.F. (1987) : SPE, Inc. Technical Papers, 136.
- 61 Jackson, S.M., Preiblat, A. (1990) : Plant/Operations Progress, 9 (4), 220.
- 62 Moiseev, V.V., Zaikov, G.E., (1982) : Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media, Plenum Press, New York
- 63 U.S. Pat. 4, 359, 557 (1982).
- 64 U.S. Pat. 3, 808, 302 (1982).
- 65 German (East) Pat. DD 116251 (1975).
- 66 Lamba M., Druz, J., Bouilloux, A. (1986) : New Polym. Mater., Proc. Int. Semin., Martuscelli, E., Marchetta C., eds., VNU Sci. Press, Utrecht. Neth., 33-55.

- 67 Eastman Chemical Co. (1990) : Physical Property Data Sheet Kodapak PET Polyester 12440 (clear).
- 68 Kao, S.V., Allison, G.R. (1984) : Polym. Eng. Sci., 24 (9), 645-651.
- 69 Cassagnau, P., Bert, M., Michael, A., Mijangos, C. (1991) : SPE, Inc. Technical Papers, 857.
- 70 ASTM D 3349-86.
- 71 Baker, W.O., Fuller, C.S., Heiss, J.H. (1941) : J. Am. Chem. Soc., 63, 2142.
- 72 Korte, F., Glet, W. (1966) : J. Polym. Sci., Part B, 4, 685 (1966).
- 73 Pohl, H.A., (1954) : Anal. Chem., 26, 1614.
- 74 Majewska, J., Warzywoda, J. (1962) : Melliand Textilber., 43, 480.
- 75 Chu, T. (1966) : Ko Fen Tzu Tung Hsun, 8, 74; Chem. Abstracts , 65, 20218e (1966).
- 76 Hendrix, H., Fester, W. (1963) : Forschungber. Landes Wordrhein-Westfalen, No. 1156; Shirley Inst., 43, 1795 (1963).
- 77 Maurice, M.J., Huizinga, F. (1960) : Anal. Chim. Acta., 22, 363.
- 78 Maurice, M.J., (1962) : Anal. Chim. Acta., 26, 406.
- 79 Campanelli, J.R., Kamal, M.R., Cooper, D.G. (1993) : J. Appl. Polym. Sci. Vol.48, 443-451.
- 80 Menges, G., Bartilla, T., Heidemeyer, P. (1986) : New Polym. Mater., Proc. Int. Semin., Martuscelli, E., Marchetta C., eds., VNU Sci. Press, Utrecht. Neth., 129-147.
- 81 Bouilloux, A., Druz, J., Lambla, M. (1986) : Polymer Process Engineering, 4 (2-4), 235-251.
- 82 Hagberg, C.G. (1992) : SPE, Inc. Technical Papers, 2-6.
- 83 Grime, D., Ward, M. (1959) : Trans Faraday Soc., 54, 959.
- 84 Miyake, A. (1959) : J. Polym. Sci., 38, 479-498.
- 85 Tadokoro, H., Tatsuka, K., Murahashi, S. (1962) : 59, 413-423.
- 86 Günther, P. (1958) : Berichte Der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 214-219.
- 87 Muller, A.J., Feijoo, J.L., Alvarez, M.E., Febles, A.C. (1987) : Polymer Engineering and Science, 27 (11), 796-803.

- 88 Zahn, H., Krzikalla, R. (1957) : Makromolekulare Chem., 23, 31.
- 89 Zahn, H., Seidel, B. (1959) : Makromolekulare Chem., 29, 70.
- 90 Zalm, H., Borstlap, C., Valk, G. (1963) : Makromolekulare Chem., 64, 18.



VII. ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Gölcük'te doğdum. İlk öğrenimimi Gölcük'te 1975 yılında Piri Reis İlk Okulu'nda, orta öğrenimimi 1980 yılında Barbaros Hayrettin Paşa Lisesi'nde ve yüksek öğrenimimi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'de 1986 yılında tamamladım.

Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans çalışmalarına başladım. 1987 yılında aynı Fakültenin Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'na Araştırma görevlisi olarak atandım. 1988 yılında Yüksek Lisans çalışmalarımı tamamlayarak Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum. 1988 yılında, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde aynı programa Doktora öğrencisi olarak kaydoldum.

Dersler ve Doktora Yeterlilik sınavı aşamalarından sonra, Doktora tezime ilgili pratik çalışmalarımı gerçekleştirmek için, Şubat 1992'de Kanada'daki McGill Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne gittim. Ocak 1994'de çalışmalarımı tamamlayarak ülkeme geri döndüm. Halen aynı görevime devam etmekteyim.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM
DOKÜMANI

DÜZELTMELER

<i>Sayfa</i>	<i>Satır</i>	<i>Yanlış</i>	<i>Doğru</i>
2	9	gösteren veya plastik ürünler	gösteren plastik ürünler
3	2	(Incineration)	(Incineration)
3	10	(1 lb 2 numara ile eşdeğer)	(1 lb 2 numara fuel oil ile eşdeğer)
4	4	(HOPE)	(HDPE)
5	5	şişeleri	şişelerin
5	25	durulmaları	bözündürülmeleri
6	11	goymamış	doymamış
8	14	edilebilirler ²⁷	edilebilir ²⁷
9	5	filtrasyon	titrasyon
14	Şekil 1.4		(ikinci eğriler integral eğrileri göstermektedir)
17	9	sürtümme	sürtünme
21	9	kovelent	kovalent
21	21	[]	[η]
25	9	$M_n = 46.000$	$M_w = 46.000$
51	16	...KOH çözeltisinin faktörü, m: örnek tartımıdır.	...KOH çözeltisinin faktörünü, m: örnek tartımını göstermektedir.
52	3	konsantrasyonudur	konsantrasyonunu göstermektedir.