



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ TİCARİ PLASTİKLERİN BOZUNMA
KİNETİKLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Begüm ARDA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Yard. Doç. Dr. Işıl ACAR
Eylül, 2011**

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ TİCARİ PLASTİKLERİN BOZUNMA
KİNETİKLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Begüm ARDA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Yard. Doç. Dr. Işıl ACAR
Eylül, 2011**

İSTANBUL

2601090099 Öğrenci numaralı Begüm Arda tarafından hazırlanan bu çalışma 27 / 09 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



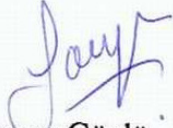
Yard. Doç. Dr. Işıl Acar (Danışman)

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü



Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü



Doç. Dr. Gamze Güçlü

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü



Doç. Dr. Hüseyin Deligöz

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü



Yard. Doç. Dr. Aliye Arabacı

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin **13304** numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek, tez çalışmalarımın yürütülmesi ve başarıyla tamamlanması esnasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Yard.Doç. Dr. Işıl ACAR'a en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Ayça BAL'a ve tedarik sürecim esnasında yardımlarını esirgemeyen Cemil DİNDAR'a teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarım ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında inançları ve destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ve Engin ZENGİN'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Eylül, 2011

Begüm ARDA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	2
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. POLİMERLER	2
2.1.1. Polimerizasyon Sentez Yöntemleri	3
2.1.2. Katılma (zincir) Polimerizasyonu	3
2.1.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu	3
2.1.2.2. İyonik Polimerizasyon	3
2.1.3. Kondenzasyon (adım) Polimerizasyonu	4
2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri	4
2.1.4.1. Kütle Polimerizasyonu.....	4
2.1.4.2. Çözelti Polimerizasyonu	5
2.1.4.3. Emülsiyon Polimerizasyon	5
2.1.4.4. Süspansiyon Polimerizasyon	5
2.2. TERMOPLASTİK VE TERMOSET POLİMERLER.....	6
2.2.1. Termoplastik ve Termoset Polimerlerin Şekillendirilmesi.....	7
2.2.1.1. Ekstrüzyon	7
2.2.1.2. Enjeksiyon.....	8
2.2.1.3. Şişerek Kalıplama.....	8
2.2.1.4. Vakum Şekillendirme	8
2.2.1.5. Dönerek Kalıplama	9
2.2.2. Termoplastik ve Termoset Polimerlerde Kullanılan Katkı Maddeleri	9
2.2.2.1. Antioksidanlar	9
2.2.2.2. Antistatik Ajanlar.....	10

2.2.2.3. Birleştirici Ajanlar.....	10
2.2.2.4. Dolgu Maddeleri	10
2.2.2.5. Isıl Stabilizörler.....	10
2.2.2.6. Kaydırıcılar	10
2.2.2.7. Kalıp Salıcı Ajanlar.....	11
2.2.2.8. Koruyucu Ajanlar.....	11
2.2.2.9. Köpük Yapıcılar.....	11
2.2.2.10. Plastikleştiriciler	11
2.2.2.11. Renklendiriciler	12
2.2.2.12. UV Stabilizörler.....	12
2.2.2.13. Viskozite Düşürücüler.....	12
2.2.2.14. Yanmazlık Veren Maddeler	12
2.2.3. Termoplastik ve Termoset Polimerlerin Isıl Özellikleri	12
2.2.3.1. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı.....	12
2.2.3.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	13
2.2.3.3. Maksimum Kullanım Sıcaklığı.....	14
2.2.3.4. Bozunma Sıcaklığı	14
2.2.3.5. Isıl İletkenlik	15
2.2.3.6. Isı Kapasitesi	15
2.2.3.7. Isıl Genleşme	15
2.2.4. Termoplastik ve Termoset Polimerlerin Isıl Bozunması	15
2.3. POLİETİLEN (PE)	16
2.3.1. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	17
2.3.2. Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE).....	17
2.3.3. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE).....	17
2.4. POLİ(ETİLEN TEREF TALAT) (PET).....	18
2.5. POLİSTİREN (PS).....	18
2.6. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ	19
2.6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	19
2.6.2. Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler	23
2.6.2.1. Isıtma Hızının Etkileri	24
2.6.2.2. Fırın Atmosferinin Etkileri	24
2.6.2.3. Reaksiyon Isısı Etkisi.....	25
2.6.2.4. Numune Kabı Etkisi.....	25
2.6.3. Diferensiyel Termal Analiz (DTA).....	27
2.6.4. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	29
2.6.5. Kinetik Modeller	30
2.6.5.1. Kissinger Modeli	33

2.6.5.2. Flynn-Wall-Ozawa Modeli	33
2.6.5.3. Coats Redfern Modeli	33
2.7. TERMOPLASTİK POLİMERLERİN ISIL BOZUNMASI İLE İLGİLİ	
YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	36
2.7.1. Poli(etilen teraftalat) (PET) ve Polistiren (PS) ile İlgili Çalışmalar	36
2.7.2. Polietilen (PE) ile İlgili Çalışmalar	37
3. MALZEME VE YÖNTEM	41
4. BULGULAR.....	43
4.1. PLASTİK ÖRNEKLERİN TGA EĞRİLERİ	43
4.2. PLASTİK ÖRNEKLERİN DTG EĞRİLERİ	49
4.3. KISSINGER VE FWO MODELLERİNİN UYGULANMASI.....	52
4.3.1. Kissinger Modeli ile Elde Edilen Grafikler.....	52
4.3.2 Flynn-Wall-Ozawa Modelleri ile Elde Edilen Grafikler.....	58
4.3.3. Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa Modelleri ile Elde Edilen Tablolar	64
4.4. COATS REDFERN MODELİNİN UYGULANMAS.....	69
4.4.1. Coats Redfern Modeli ile Elde Edilen Grafikler	69
4.4.2. Coats Redfern Modeli ile Elde Edilen Tablolar	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	78
5.1. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR.	90
ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Polimerin camsı geçiş sıcaklığı	14
Şekil 2.2	: Tek basamaklı kütle kaybını gösteren TG eğrisi	22
Şekil 2.3	: İki basamaklı kütle kaybını gösteren TG eğrisi.....	23
Şekil 2.4	: TG eğrisi üzerinde partikül büyüklüğü etkisi.....	26
Şekil 2.5	: Simultane TG ve DTG eğrileri	27
Şekil 4.1	: 310E kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri	43
Şekil 4.2	: 312E kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri	44
Şekil 4.3	: 352E kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri	44
Şekil 4.4	: 4101G kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri	45
Şekil 4.5	: MF3713 kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri	45
Şekil 4.6	: F0554S kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri.....	46
Şekil 4.7	: F04660 kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri.....	46
Şekil 4.8	: CF05S kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri.....	47
Şekil 4.9	: APE_BORU kodlu atık plastiğin TGA eğrileri.....	47
Şekil 4.10	: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin TGA eğrileri	48
Şekil 4.11	: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin TGA eğrileri	48
Şekil 4.12	: (a) 310 E ve (b) 312 E kodlu plastik örneklerin DTG eğrileri	49
Şekil 4.13	: (a) 352 E ve (b) 4101G kodlu plastik örneklerin DTG eğrileri.....	49
Şekil 4.14	: (a) MF3713 ve (b) F0554kodlu plastik örneklerin DTG eğrileri	50
Şekil 4.15	: (a) F04660 ve (b) CF05S kodlu plastiklerin DTG eğrileri.....	50
Şekil 4.16	: (a) APS_BORU ve (b) APET_ŞİŞE kodlu atık plastiklerin DTG eğrileri ..	51
Şekil 4.17	: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin DTG eğrileri	51
Şekil 4.18	: 310E kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri	52
Şekil 4.19	: 312E kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri	53
Şekil 4.20	: 352E kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri	53
Şekil 4.21	: 4101G kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri	54
Şekil 4.22	: MF3713 kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri	54
Şekil 4.23	: F0554S kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri	55
Şekil 4.24	: F04660 kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri.....	55
Şekil 4.25	: CF05S kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri.....	56
Şekil 4.26	: APE_BORU kodlu atık plastiğin Kissinger grafikleri.....	56
Şekil 4.27	: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin Kissinger grafikleri	57
Şekil 4.28	: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Kissinger grafikleri	57
Şekil 4.29	: 310E kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri	58
Şekil 4.30	: 312E kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri	59
Şekil 4.31	: 352E kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri	59
Şekil 4.32	: 4101G kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri	60
Şekil 4.33	: MF3713 kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri	60
Şekil 4.34	: F0554S kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri.....	61
Şekil 4.35	: F04660 kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri.....	61

Şekil 4.36	: CF05S kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri.....	62
Şekil 4.37	: APE_BORU kodlu plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri.....	62
Şekil 4.38	: APET_ŞİŞE kodlu plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri.....	63
Şekil 4.39	: APS_BARDAK kodlu plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri	63
Şekil 4.40	: 310E kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri	70
Şekil 4.41	: 312E kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri	70
Şekil 4.42	: 352E kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri	71
Şekil 4.43	: 4101G kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri.....	71
Şekil 4.44	: MF3713 kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri.....	72
Şekil 4.45	: F0554S kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri	72
Şekil 4.46	: F04660 kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri	73
Şekil 4.47	: CF05S kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri	73
Şekil 4.48	: APE_BORU kodlu atık plastiğin Coats Redfern grafikleri	74
Şekil 4.49	: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin Coats Redfern grafikleri.....	74
Şekil 4.50	: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Coats Redfern grafikleri	75

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Termoplastiklerin 2001 yılı itibariyle dünya tüketim değerleri	6
Tablo 3.1	: Tez kapsamında kullanılan plastiklerin özellikleri	42
Tablo 4.1	: 310E kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	64
Tablo 4.2	: 312E kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	64
Tablo 4.3	: 352E kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	65
Tablo 4.4	: 4101G kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	65
Tablo 4.5	: MF3713 kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	66
Tablo 4.6	: F0554S kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	66
Tablo 4.7	: F04660 kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	67
Tablo 4.8	: CF05S kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	67
Tablo 4.9	: APE_BORU kodlu atık plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	68
Tablo 4.10	: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	68
Tablo 4.11	: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları	69
Tablo 4.12	: 310E ve 312E kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları	75
Tablo 4.13	: 352E ve 4101G kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları	76
Tablo 4.14	: MF3713 ve F0554S kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları	76
Tablo 4.15	: F04660 ve CF05S kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları	76
Tablo 4.16	: APE_BORU ve APET_ŞİŞE kodlu atık plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları	77
Tablo 4.17	: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları	77
Tablo 4.18	: DTG maksimum pik sıcaklıkları	81
Tablo 4.19	: Belirli % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerleri.....	81
Tablo 4.20	: Tüm plastik örneklerin farklı kinetik modeller kullanılarak hesaplanan E_a değerleri	81

SEMBOL LİSTESİ

PE	: polietilen
PET	: poli(etilen tereftalat)
PS	: polistiren
LDPE	: alçak yoğunluklu polietilen
MDPE	: orta yoğunluklu polietilen
HDPE	: yüksek yoğunluklu polietilen
BİOPE	: biyolojik bozunabilen madde katkılı polietilen
APE	: atık polietilen
APET	: atık poli(etilen tereftalat)
APS	: atık polistiren
TGA	: termogravimetrik analiz
DTG	: diferensiyel termogravimetrik analiz
DTA	: diferensiyel termal analiz
DSC	: diferensiyel taramalı kalorimetrik analiz
α	: dönüşüm
β	: ısıtma hızı
E_a	: aktivasyon enerjisi
n	: reaksiyon mertebesi
R	: gaz sabiti
A	: arrhenius faktörü

ÖZET

ÇEŞİTLİ TİCARİ PLASTİKLERİN BOZUNMA KİNETİKLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, farklı özelliklere sahip, polietilen (PE), poli(etilen tereftalat) (PET) ve polistiren (PS) gibi çeşitli ticari plastiklerin bozunma davranışları ve bozunma kinetikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Bu amaçla, çeşitli firmalardan temin edilen, alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), nişasta katkılı polietilen (BİOPE)] gibi katkılı veya katkisız özellikte ticari plastik hammaddeler ve PE boru, PET şişe ve PS bardak gibi tüketici tarafından bir kere kullanılıp atılmış çeşitli atık plastikler kullanılmıştır.

Plastik malzemelerin TGA analizleri, “Linseis marka, STA PT 1750 model” Termogravimetrik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Alumina kroze içerisine yerleştirilen yaklaşık 10 mg plastik örnekler, 0.1 L min^{-1} hava atmosferinde, farklı ısıtma hızlarında (10, 20, 30 ve 40°C/dak.) 25°C ’den 650°C ’ye kadar ısıtılmış ve malzemenin ısı karşısında gösterdiği davranışlar belirlenmiştir.

Seçilen ticari plastiklerin bozunma davranışları farklı ısıtma hızları ile test edilmiş ve plastiklerin bozunma sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Saf ve atık plastiklerin bozunma davranışları birbirleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Bozunma prosesi aktivasyon enerjileri de *Kissinger*, *Flynn-Wall-Ozawa* ve *Coats-Redfern* modelleri ile hesaplanmıştır. Buna ek olarak, molekül ağırlığı ve polimer yapısında katkı maddesinin varlığı ya da yokluğunun bozunma davranışı üzerine etkisi de incelenmiştir. Plastik örneklerin, termal bozunma reaksiyon değişkenlerini hesaplamak için uygulanan her üç model de uygundur.

Elde edilen sonuçlara göre, farklı özelliklere sahip ticari polietilen örneklerin, ortalama aktivasyon enerjileri 132 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Nişasta esaslı biyolojik bozunabilen PE örneğin aktivasyon enerjisi de 104 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Atık PE boru, atık PET şişe ve atık PS bardak için yapılan kinetik hesaplamalar sonucunda da, bu plastiklerin ortalama aktivasyon enerjileri, sırasıyla, 136, 130 ve 45 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

SUMMARY

INVESTIGATIONS OF DEGRADATION KINETICS OF VARIOUS COMMERCIAL PLASTICS WITH THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS METHOD

In this study, thermal oxidative degradation kinetics of various commercial plastics, which have different characteristics such as polyethylene (PE), poly(ethylene terephthalate) (PET) and polystyrene (PS), have been investigated with Thermogravimetric Analysis (TGA).

To this purpose, various commercial plastics which provided from different firms such as low-density polyethylene (LDPE), medium density polyethylene (MDPE), high-density polyethylene (HDPE), starch based polyethylene (BIOPE) and post-consumer waste plastics such as PE tube, PET bottle and PS cup were used.

Thermal oxidative degradation experiments were carried out in “Linseis, STA PT 1750”. Experiments were conducted in dynamic condition at different heating rates of 10, 20, 30 and 40°C min⁻¹. Constant heating rates were used between 25 and 650°C. Air flow rate was maintained at 0.1 L min⁻¹ and sample weights were approximately 10 mg in all runs. Then thermal behaviors of plastic materials have been determined.

Degradation behaviors of the selected commercial plastics were tested with different heating rates and the degradation temperatures of the plastics were compared. Degradation behaviors of pure and waste plastics were examined by comparing with each other. The activation energy of the degradation processes were also calculated with the Kissinger *Flynn-Wall-Ozawa* and *Coats-Redfern* models. In addition, the influence of molecular weight and presence or absence of additive in polymer structure on the degradation behavior was also discussed. All three models, which can apply to calculate the thermal degradation reaction parameters, are also suitable for selected plastic materials.

According to the results, the average activation energy of the commercial polyethylene samples with different characteristics was determined as 132 kJ mol⁻¹. Activation energy of starch based biodegradable PE sample was also determined as 104 kJ mol⁻¹. At the end of the kinetic calculations for waste PE pipe, waste PET bottle and waste PS cup, the average activation energies were calculated as 136, 130 and 45 kJ mol⁻¹, respectively.

1. GİRİŞ

Günlük hayatımızın birer parçasını oluşturan polimerik malzemeler gibi çeşitli modern endüstri ürünlerinin temel girdileri “*endüstriyel hammaddeler*” veya “*ticari hammaddeler*” olarak tanımlanmaktadır. Çoğunlukla, polimerik malzemelerin sentezinde kullanılan endüstriyel hammaddelerin ana kaynağı olan petrol, doğada yaygın olarak bulunan ve işlenmiş ürün haline getirilmesi nispeten kolay olan bir yer altı zenginliğidir. Özellikle, 2. Dünya Savaşı sonrasında, petrolün enerji sağlaması yanında sanayiye hammadde olarak da girmesi ile gelişen petrokimya sanayi, kimyasal maddeler üretiminin %40’ını gerçekleştirmektedir. Dolayısıyla, 2. Dünya savaşıdan sonra ticari hammadde kavramı, üretimi ve kullanımı önem kazanmıştır ve günümüzde halen önemi artmaya devam etmektedir [1].

Polimerik malzemelerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce, insanlar giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonra, polimerik malzemeler günlük hayatımızın her alanında (otomotiv ve havacılık, elektrik-elektronik, inşaat, ambalaj, tekstil, fotoğrafçılık, zirai sektörler vs.) kullanılmaya başlanmıştır [1].

Yeni bir ürün tasarlanırken, ürünün sentezi, şekillendirilmesi ve kullanım şartları gibi son noktaya kadar geçireceği tüm aşamaların düşünülmesi, çevresel etkilerin göz önüne alınması ve tasarımın buna göre yapılması gerekmektedir. Özellikle tek kullanımlık plastik ürünler üretilirken, bu şekilde tasarlanmalı ve kullanım esnasındaki çevresel etkiler belirlenmelidir. Her ne kadar pek çok plastik malzeme, fiziksel, kimyasal ve biyolojik şartlara karşı dayanıklı olsa da, şekillendirme esnasında pek çok direnç ile karşı karşıya gelmekte, dolayısıyla etki eden kuvvetler oranında çeşitli bozunmalar gözlenmektedir. Dolayısıyla malzemenin bozunmaksızın şekillendirilebilmesi için, bozunma şartlarının ve bozunma limitlerinin önceden belirlenmiş olması gerekmektedir.

Bununla birlikte, çevre kirliliği, geri dönüşüm, geri kazanım, bozunma gibi kavramlarla ilgili yapılan geliştirme ve iyileştirme çalışmaları gün geçtikçe önem kazanarak devam etmekte ve buna bağlı olarak, çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturan ticari plastiklerin bozunması, son yıllarda daha çok gündem oluşturmaktadır.

Plastik malzemelerin termal davranışlarının incelenerek modellenmesi, bozunma davranışlarının belirlenmesi, yukarıda bahsedildiği gibi, hem çevresel kaygılar sebebiyle, hem de malzemenin tasarımı, şekillendirilmesi ve tüketici tarafından kullanımı aşamalarında gerekli olacağından önemlidir.

Tez çalışması kapsamında, çeşitli ticari plastiklerin bozunma kinetikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla çeşitli firmalardan temin edilen saf ticari plastik hammaddeler ve çeşitli şekillerde şekillendirilmiş ve bir kere kullanıldıktan sonra atılmış çeşitli atık plastiklerin termal bozunmaları TGA cihazı yardımıyla incelenmiştir. Ayrıca, farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen TGA ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak, *Kissinger*, *Flynn-Wall-Ozawa* ve *Coats Redfern* modelleri yardımıyla, aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLER

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır ve çok anlamına gelen -poly- ve tanecik anlamına gelen -meros- kelimelerinden türetilmiştir [2]. Makromolekül adı verilen bir polimer molekülünde, monomer adını verdiğimiz küçük birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen çok daha fazlası birbirine doğrusal veya çapraz olarak bağlanmıştır. Genellikle, pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin molekül ağırlığı ortalama 5.000-250.000 civarındadır [1].

2.1.1. Polimerizasyon Sentez Yöntemleri

Polimerler, monomerlerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla meydana gelir ve monomer adını verdiğimiz moleküller, polimerizasyon reaksiyonları üzerinden birbirine bağlanırlar. Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır. Bu reaksiyonlar, “*katılma (zincir) polimerizasyonu*” ve “*kondenzasyon (adım) polimerizasyonu*” olarak isimlendirilirler [3].

2.1.2. Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda, monomer molekülleri aktif bir merkeze, birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında, ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve reaksiyona girmemiş monomerler bulunur [1].

2.1.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Bu yöntemde, çiftleşmemiş elektrona sahip olan serbest radikaller vasıtasıyla katılma polimerizasyonu başlatılır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışık gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilirler [1].

2.1.2.2. İyonik Polimerizasyon

Katılma polimerizasyonu, iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleşebilir. İyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre, “*katyonik katılma polimerizasyonu*” ve “*anyonik katılma polimerizasyonu*” olmak üzere iki başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Katyonik merkezlere örnek olarak “*karbonyum*” verilebilir. Monomere bir proton aktarılması ile ilk katyonik aktif merkez oluşur. Anyonik polimerizasyonda, zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler. Anyonik merkezlere örnek olarak ise “*karbonyon*” verilebilir. Anyonik polimerizasyonun başlama adımında yaygın kullanılan kimyasallardan birisi n-bütillityumdur [2].

2.1.3. Kondenzasyon (adım) Polimerizasyonu

Adım polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiri ile reaksiyona girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer, polimerizasyon reaksiyonunun sonlarına doğru elde edilir.

Kondenzasyon reaksiyonlarının genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Kondenzasyon reaksiyonlarına katılan moleküllerde, genellikle -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon reaksiyonu sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller açığa çıkarak ortamdaki ayrılır [2].

2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri

Ticari polimerlerin önemli bir kısmı, radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden üretilmektedir. Radikalik katılma polimerizasyonu reaksiyonları genellikle ekzotermik olduklarından polimerizasyonun gerçekleştiği reaktörler veya kaplar ısınır. Bu nedenle açığa çıkan reaksiyon ısısının sistemden sürekli uzaklaştırılması gerekir. Polimer çözeltilerinin viskoziteleri de çok yüksektir. Yüksek viskozite, hem ısı aktarımını sınırlandırır hem de sistemin karıştırılmasını zorlaştırır [3]. Dolayısıyla, büyük ölçeklerde üretim yapılan endüstriyel sistemlerde, aşılması gerekli öncelikli iki sorun yeterli ısı aktarımının sağlanması ve yüksek viskozitenin giderilmesidir. Bu amaçla polimerlerin sentezlerinde kullanılabilecek çeşitli teknikler/yöntemler geliştirilmiştir [3].

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler; “*kütle polimerizasyonu*”, “*çözelti polimerizasyonu*”, “*süspansiyon polimerizasyonu*” ve “*emülsiyon polimerizasyonu*” dur.

2.1.4.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışık vb. polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştiği tekniktir. Bu teknik, daha çok sıvı monomerlerin veya polimerizasyon sıcaklığında eriyen monomerlerin polimerizasyonuna elverişlidir. Kütle polimerizasyonu, diğer polimerizasyon tekniklerine kıyasla uygulama kolaylığı, ekonomikliğı, polimerizasyon hızının

yüksekliği, dönüşümün yüksekliği, temiz polimer eldesi ve polimerin doğrudan işlenebilmesi noktalarında üstündür [3].

2.1.4.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çoğunlukla yüksek viskozite ve ısı aktarımı sorunları ile karşılaşılın kütle polimerizasyonundaki bu sorunları giderme yöntemlerinden birisi, polimerizasyon reaksiyonunu, monomeri çözen bir sıvı ortamında yürütmektir. Başlangıçta reaksiyon ortamında, monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Reaksiyon ortamında kullanılan çözücü, hem başlatıcıyı hem de monomeri çözdüğü için, reaksiyon ortamı homojendir. Çözelti polimerizasyonu, ısı aktarım kolaylığı, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü kolaylığı ve ürünün doğrudan kullanımı gibi avantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra, mol kütesinin düşmesine neden olan çözücüye zincir transferi, bozunmaya neden olabilen çözücünün polimerden uzaklaştırılması ve çözücünden kaynaklanan çevre kirliliği gibi dezavantajları da bulunmaktadır [3].

2.1.4.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmaktadır ve polimerizasyon su ortamında gerçekleşmektedir. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu iki önemli nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Ayrıca ısı aktarımı kolaylığı, düşük viskozite, sıcaklık kontrolü kolaylığı, organik çözücü kullanılmaması ve nispeten emniyetli olması gibi avantajları bulunmaktadır. Ancak misel yapıcının uzaklaştırılma zorluğu önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır [3].

2.1.4.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda da polimerizasyon ortamı sudur. Ancak, çoğu monomer suda çözünmediği için su ile karıştırıldığında, ayrı fazlar meydana gelir. Süspansiyon polimerizasyonunda, iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Ayrıca ortama, monomer damlalarının birleşmesini engelleyen stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir [3].

Stabilizör ve reaktör tipi, su/monomer oranı ve monomer tipi, zaman ve sıcaklık, karıştırma hızı, başlatıcı derişimi ve diğer katkılar süspansiyon polimerizasyonunu etkileyen faktörlerdir [1]. Süspansiyon polimerizasyonun ısı aktarımı kolaylığı, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü kolaylığı, ürünün doğrudan kullanımı, tanecik boyutunun emülsiyon polimerizasyonuna nazaran daha küçük olması, organik çözücü kullanılmaması, kütle ve çözelti polimerizasyonuna göre daha emniyetli olması gibi avantajları bulunmaktadır [1-3].

2.2. TERMOPLASTİK VE TERMOSET POLİMERLER

Termoplastik tanımı ısı etkisi ile eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Polietilen (PE), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC), ve polipropilen (PP) termoplastik davranışlı ticari polimerlerden bazılarıdır. Bu tip polimerlerde, polimer zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir ancak çapraz bağ gözlenmemektedir [1-3].

Günlük eşya ve malzemelerin yapımında en fazla kullanılan polimerler PE, PS, PVC ve PP termoplastikleridir. Bu polimerlere “*temel plastikler*” adı verilir. PE günümüzde en fazla tüketilen termoplastiktir [1-3].

Tablo 2.1 : Termoplastiklerin 2001 yılı itibariyle dünya tüketim değerleri [2]

Termoplastik	Tüketim (%)
Polietilen	34
Polipropilen	20
Polivinilklorür	17
Polistiren	5
Diğerleri	24

Termoset polimerler, polimer zincirleri arasında yoğun çapraz bağlar bulunan polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeni ile ısı ile eritilemezler ve yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunurlar. Ticari üretimi yapılan önemli termoset

polimerler, doymamış poliestерler, alkidler, epoksiler, fenol-formaldehit ve melamin-formaldehit polimerlerdir.

Termoset polimerler, üstün elektrik yalıtımı, yüksek sertlik, alevlenmeye dayanım, yüzey parlaklığı, üstün ses yalıtımı, kimyasallara direnç, yüksek ısı absorpsiyonu gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler zincirler arası yoğun çapraz bağların sonucudur [1].

2.2.1. Termoplastik ve Termoset Polimerlerin Şekillendirilmesi

Üretilen polimer granülleri, eritilerek şekillendirilir ve kullanılabilir bir malzeme haline getirilebilir. Termoplastikler daha çok, “*ekstrüzyon*”, “*enjeksiyon*”, “*şişirerek kalıplama*”, “*vakum şekillendirme*” ve “*dönerek kalıplama*” adları verilen yöntemlerle işlenerek son ürüne dönüştürülürler. Bu yöntemlerin bazıları ile termosetler ve elastomer karakterli polimerler de şekillendirilebilmektedir [2].

Termoplastikler ve termosetlerin şekillenme farklılıkları incelenmiştir. Termoplastikler genelde kalıplanmadan önce toz ve granül halindedir ve eritilerek kalıplanırlar. Termosetler ise genelde düşük mol kütleli sıvı, toz ya da hamur şeklinde şekillendirilirler. Termoplastiklerin kalıplanmaları sırasında ileri kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmezken, termosetler kalıplama sırasında gerçekleşen ileri polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu sertleşir. Termoplastiklerin kalıplanması sırasında şekillenme yöntemine bağlı olarak belli düzeyde zincir yönlenmeleri gerçekleşebilir. Termosetlerde zincir yönlenmeleri önemsizdir [2].

Ayrıca, termoplastiklerden yapılmış malzeme atıkları da toplanmakta ve öğütülerek küçük parçalar haline getirildikten sonra eritilerek yeniden şekillendirilmektedir. Bu da ikinci bir bozunma sürecinin başlangıcı anlamına gelmektedir.

2.2.1.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon yöntemi, günümüzde, polimerlerden belli geometrilerde sürekli ürünlerin hazırlanmasında yararlanılan önemli ve yaygın bir yöntem olmuştur. Ekstrüzyon işlemi, genel anlamda, akışkan haline getirilen bir maddenin amaca uygun şekilde hazırlanmış bir kalıptan, basınç altında sürekli geçirilerek biçimlendirilmesidir.

Ekstrüzyon, “*düz levha ekstrüzyonu*” ve “*tubular boru ekstrüzyonu*” olmak üzere ikiye ayrılır. İki veya daha fazla fakat farklı reçinelerden tek bir ürün elde etme prosesine de “*ko-ekstrüzyon*” işlemi adı verilir [3].

Termoplastikler, ekstrüzyonla şekillendirilmeye en uygun polimerlerdir. PE, PVC ve PP gibi polimerler ekstrüzyonla şekillendirilen önemli ticari polimerlerdir. PE, özellikle boru, hortum ve film yapımında kullanılır. Yumuşak ve esnek ürünlerde, alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), sert ürünlerde de yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) uygundur [3].

2.2.1.2. Enjeksiyon

Enjeksiyon, sıcaklık yardımı ile eritilmiş plastik hammaddenin bir kalıp içine enjekte edilerek şekillendirilmesi ve soğutularak kalıptan çıkarılmasını içeren bir yöntemidir. Enjeksiyon yöntemi, termoplastiklerin yanında, kauçukların ve kompozitlerin şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. Termoplastikler özellikle erimiş hallerinde yüksek akış hızları ile kaliteli ürünler meydana getirirler [2]. Enjeksiyon yöntemi ile gözlük çerçeveleri, plastik tabak, kaşık, çatal ve bıçaklar, oyuncaklar vb. ürünler elde edilmektedir [2].

2.2.1.3. Şişirerek Kalıplama

Şişirerek kalıplama, içi boş kapların ve parçaların üretilmesinde kullanılır. Önceden şekillenmiş yumuşak bir polimer parçası, kalıp boşluğuna alınır ve hava basılarak kalıp iç yüzeyinin şeklini alması sağlanır. “Enjeksiyon şişirerek kalıplama” daha küçük şişelerin, “ekstrüzyon şişirerek kalıplama” ise büyük şişelerin üretiminde kullanılır [2].

2.2.1.4. Vakum Şekillendirme

Vakum kalıplama yöntemi, özellikle film veya ince levha halindeki termoplastik polimerin şekillendirilmesine uygundur. Yöntem, “*polimerin ısıtılıp yumuşatılması*”, “*kalıp üzerinde vakumla şekillendirilmesi*” ve “*parçanın kalıptan alınması*” şeklinde üç adıma ayrılır. Büyük paneller, otomobil iç kısımlarında kullanılan bazı parçalar, işaret levhaları vb. bu yöntemle elde edilen malzemelerdir [2].

2.2.1.5. Dönerek Kalıplama

Dönerek kalıplama, içinde boşluk bulunan parçaların üretildiği diğer bir polimer işleme yöntemidir. Genellikle toz halindeki termoplastikler kullanılır. Plastikleştirici katılarak boya kıvamına getirilir (plastisol) ve kalıplamaya alınır [2].

2.2.2. Termoplastik ve Termoset Polimerlerde Kullanılan Katkı Maddeleri

Polimerik malzemelere istenilen özelliklerin kazandırılması amacıyla kullanılan katkı maddeleri aşağıda listelenmiştir [3].

- Antioksidanlar
- Antistatik ajanlar
- Birleştirici ajanlar
- Dolgu maddeleri
- Isıl stabilizörler
- Kaydırıcılar
- Kalıp salıcı ajanlar
- Koruyucu ajanlar
- Köpük yapıcılar
- Plastikleştiriciler
- Renklendiriciler
- UV stabilizörler
- Viskozite düşürücüler
- Yanmazlık veren maddeler.

2.2.2.1. Antioksidanlar

Polimerler, oksidasyona karşı oldukça hassas maddelerdir. Polimerizasyon işlemi sırasında polimerizasyon koşulları nedeniyle veya son kullanım esnasında oluşan oksitlenme polimerik yapıyı bozar. Isı, UV, rasyasyon, ozon, mekanik tarhiş vb. gibi dış etkilerin katkısı ile oluşan oksidasyon sonucu, polimerin rengi değişir, kolay kırılğan hale gelir. Antioksidanlar polimerin oksidasyonunu önlemek veya yavaşlatmak için kullanılan ajanlardır [3].

2.2.2.2. Antistatik Ajanlar

Antistatik ajanlar kaydırıcı gibi ya sürtünmeyi azaltarak statik yüklenmeyi önlerler ya da iletken bir kanal oluşturarak yükün atmosfere iletilmesini sağlarlar [3].

2.2.2.3. Birleştirici Ajanlar

Bu ajanlar, organik polimerler ile inorganik dolgu maddeleri birlikte kullanıldıkları durumda, aralarında uyumu sağlamak amacı ile kullanılırlar. Örneğin alumina, kil benzeri dolgu maddeleri ile desteklenen poliester, polietilen gibi organik polimerlere bu birleştirici ilave edilir [3].

2.2.2.4. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri, polimerik malzemenin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek ve maliyeti azaltmak amacıyla polimere katılan maddelerdir. Kullanılan dolgu maddesinin yapısına göre elastik modül artabilir. Dolgu maddesi ile polimerin boyutsal kararlılığı artar, çarpma, yırtılma ve aşınma direnci artar, sürtünme azalır. Camsı ve yüksek kristalin polimerlerde ise dolgu maddelerinin mekanik özellikler üzerine önemli bir katkısı yoktur [3].

2.2.2.5. Isıl Stabilizörler

Polimerlerin ısıl bozunmalarını yavaşlatmak veya önlemek için kullanılan ajanlardır. Baryum/kadmiyum (Ba/Cd) ve kalay/antimon (Sn/Sb) sıkça kullanılan ısıl stabilizörlerdir [3].

2.2.2.6. Kaydırıcılar

“İç kaydırıcılar” ve “dış kaydırıcılar” olmak üzere iki çeşit kaydırıcı tipi bulunmaktadır. Dış kaydırıcılar, polimerin işlenmesi sırasında, eryiklerin metal yüzeyinden ayrılmasını sağlayıp, eriyiğin yüzey boyunca hareketini kolaylaştırır. İç kaydırıcılar ise, polimer molekülleri arasında yer alarak, polimerik eriyiklerin akış özelliklerini arttırırlar. Genel anlamda kaydırıcılar, ürünlerin kalıplanmasında çökmeyi azaltırlar, erimiş kütlenin tirbülansını düşürürler ve çatlama kırılma problemlerini de ortadan kaldırır [3].

2.2.2.7. Kalıp Salıcı Ajanlar

Kalıp salıcı maddeler, polimerlerin kalıplanması işleminde, polimer eriyiklerin kalıp yüzeyine yapışmamasını ve dolayısıyla ürünün kalıptan ayrılmasını kolaylaştırmak için kullanılırlar [3].

2.2.2.8. Koruyucu Ajanlar

Polimerik malzemeler katkı maddeleri ilavesi ile işlenme sırasında yapıya karışan safsızlıklar sonucu kolaylıkla biyolojik bozunmaya uğrayabilirler. Polimerik malzemeleri, mikrobiyal atıklardan korumak için kullanılan antimikrobiyal ajanlar genellikle kalay, arsenik, bakır ve quartener alüminyum tuzlarıdır [3].

2.2.2.9. Köpük Yapıcılar

Köpük eldesi için köpük yapıcı ajanlar kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşit köpük yapıcı vardır. Fiziksel köpük yapıcı olarak gazlar veya sıvılar kullanılır. Kimyasal köpük yapıcılar ise, ısıtıldıklarında kimyasal reaksiyon veya bozunma sonucu gaz oluşturan köpük yapıcılarıdır [3].

2.2.2.10. Plastikleştiriciler

Günümüzde yaygın olarak kullanılan plastiklerin bir bölümünün camsı geçiş sıcaklığı (T_g) oda sıcaklığının üzerindedir. T_g 'nin altındaki polimerler camsı ve kırılmandır. Bu sıcaklığın üzerinde ise genellikle, kauçuğumsu davranış gösterirler ve çarpma dirençleri yüksektir. Selülozikler, viniller, akrilikler vb. polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını düşürmek yani yumuşatmak amacıyla plastikleştiriciler kullanılır. PVC'nin 80°C olan T_g değeri, plastikleştirici ilavesi ile 0°C ye kadar düşürülebilir [3].

Plastikleştiriciler, yüksek kaynama noktasına sahip organik sıvılar veya düşük erime noktası gösteren katılardır. Polimer sentezi sırasında kullanılan plastikleştiriciler; “iç plastikleştiriciler”, işlenme esnasında polimer yapısına ilave edilenler ise “dış plastikleştiriciler” dir. Bir plastikleştiriciden toksik olmaması, yanmaz olması, ve etkisini uzun süre devam ettirebilmesi beklenmektedir. Dioktilftalat, dibutilsebakat, butilbenzilftalat plastikleştiricilere örneklerdir [1-3].

2.2.2.11. Renklendiriciler

Polimerik malzemelerin renklendirilmesi amacıyla boyalar ve pigmentler kullanılmaktadır. Boyaların bulundukları ortamlarda çözünme özellikleri nedeni ile pigmentler daha çok kullanılırlar. Pigmentler bulundukları ortamda çözünmezler ve organik ve inorganik olmak üzere iki çeşit pigment bulunmaktadır [3].

2.2.2.12. UV Stabilizörler

Birçok polimer, yapılarında bozunmaya neden olan yüksek UV ışık absorpsiyon bölgeleri içerirler. PE ve PP gibi hidrokarbon polimerlerde böyle bölgeler yoktur ve bu polimerler UV ışınlarına karşı kararlıdır. Ancak bu polimerlerde de yapılarına üretimleri ve işlenmeleri sırasında katılan, ısı oksidasyon ürünü hidroperoksit, karbonil veya olefinik gruplar veya metalik safsızlıklar absorpsiyon bölgeleri oluşturarak malzemenin bozunmasına neden olur. UV stabilizörler bu etkiyi azaltmak veya önlemek amacı ile kullanılır. Hidroksibenzofenonlar, hidroksifenilbenzotrioller, akrilik esterler vb. UV stabilizörlere örneklerdir [2-3].

2.2.2.13. Viskozite Düşürücüler

Eklendiği sıvının viskozitesini azaltan maddelerdir. Bu maddelerin plastik endüstrisinde en önemli uygulamaları vinil plastisollerdir. Bunlar plastikleştirici düzeyini arttırmadan, viskoziteyi azaltmak için kullanılırlar. Etoksillenmiş yağ asitleri viskoziteyi düşürücülere örnek olarak verilebilir [3].

2.2.2.14. Yanmazlık Veren Maddeler

Polimerler farklı yanma özelliklerine sahiptirler ve farklı sıcaklık ve hızda yanarlar. Yanmazlık veren maddeler ile yanmayı azaltmak veya önlemek amaçlanmaktadır [3].

2.2.3. Termoplastik ve Termoset Polimerlerin Isıl Özellikleri

2.2.3.1. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı “kristal”, “yarı kristal” ya da “amorfe” olmasıyla yakından ilişkilidir.

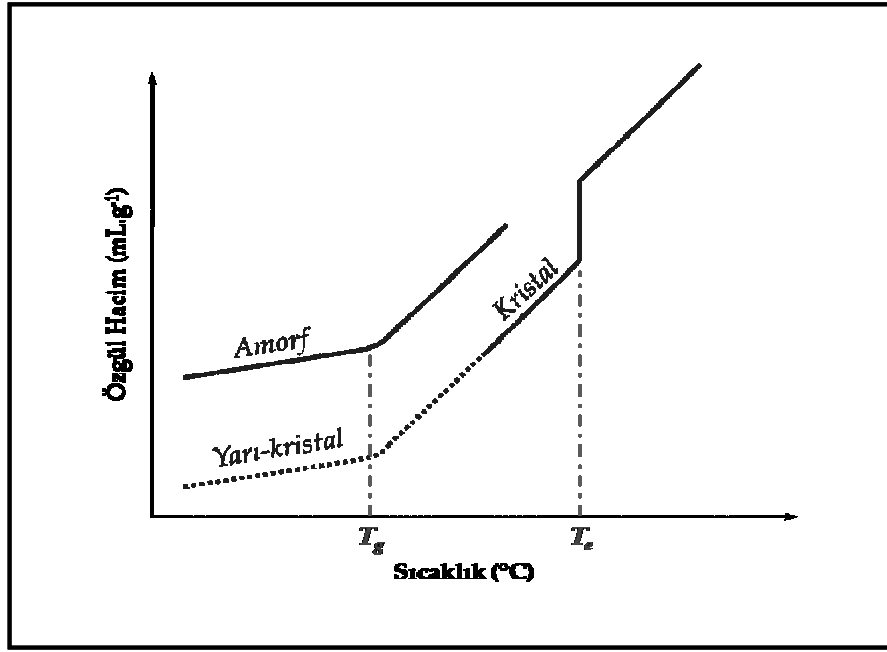
Amorf polimerler, yeterinde düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında, camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polivinil klorür, akrilikler, polikarbonat ve polibütadien amorf polimerlere örneklerdir.

Yarı kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler, camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) altında, amorf polimerler gibi kırılgandır. Kırılganlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde ise yumuşama ile esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına (T_e) kadar bu özelliklerini korurlar ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak, viskoz bir sıvı haline gelirler. PE, PP, ve poliamidler yarı kristal polimerlere örneklerdir [1].

Tam kristal polimerler ise serttirler, camsı geçiş göstermezler ve belli bir erime sıcaklığında erirler.

2.2.3.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar; öteleme ve titreşim gibi atom hareketlerini sürdürürler. Ancak zincirler eğilip bükülme hareketi yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri dışardan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında ise amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip bükülme hareketleri yapabilmeleri için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu anlamda camsı geçiş sıcaklığı zincir hareketinin başladığı sıcaklıktır [1].



Şekil 2.1: Polimerin camsı geçiş sıcaklığı [4]

Şekil 2.1’de doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarıkristal polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları üzerinde yumuşadıkları, yarı kristal polimerlerin belli bir sıcaklıkta eridikleri görülmektedir. Amorf polimerler de kağıuçuşumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntü alırlar. Bu ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim, özgül ısınma ısısı gibi bazı özelliklerinde değişme gözlenmektedir [1-3].

2.2.3.3. Maksimum Kullanım Sıcaklığı

Polimerlerden yapılan malzemeler, sertliklerini ve şekillerini ancak T_g dolayına kadar koruyabilirler. Polimerlerden yapılan ürünlerin, özelliklerini kaybettiği ve işlevlerini yapamadığı en düşük sıcaklığa ise “maksimum kullanım sıcaklığı” adı verilir [1].

2.2.3.4. Bozunma Sıcaklığı

Polimerler yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, öncelikle polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Polimerin bozunmaya başladığı sıcaklığa “ısıl bozunma sıcaklığı” denir [1].

2.2.3.5. Isıl İletkenlik

Isıl iletkenlik, ısı enerjisinin bir malzeme içerisinde hareket yeteneğini gösteren bir kavramdır. Isıyı fazla absorblayan maddelerin ısı iletkenlik değeri düşüktür. Polimerler, zincirlerindeki atom hareketiyle fazla miktarda ısı absorbsiyonu yapabildikleri için ısıyı iyi iletmezler [1].

2.2.3.6. Isı Kapasitesi

Isı kapasitesi, maddelerin çevreden ısıyı absorblayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve bir maddenin sıcaklığını 1°C yükseltmek için verilmesi gereken ısı miktarı şeklinde tanımlanır [1].

2.2.3.7. Isıl Genleşme

Polimerler ısıtıldıklarında, zincirler üzerinde bulunan atomların titreşimleri artarak birbirlerinden uzaklaşırlar ve sonuçta polimerde genleşme gözlenir. Polimerlerin ısı etkisi ile hacimlerinin artması sebebiyle, bu tür polimerik malzemelerin tasarımında, ısı iletkenlik oranları göz önünde bulundurulmalıdır [1].

2.2.4. Termoplastik ve Termoset Polimerlerin Isıl Bozunması

Polimerlerin genel özelliklerindeki her türlü olumsuz değişim “*bozunma*” adı altında incelenmektedir. Polimer zincirlerinin daha kısa zincirlere parçalanması, en sık karşılaşılan bozunmadır. Polimer zincirlerinin daha küçük parçalara ayrılması polimerin mol kütlesini düşürür ve polimerik ürün bir noktadan sonra kullanılmaz hale gelir.

Polimerlerin ısı iletkenliği bir kimyasal bozunmadır. Kimyasal bozunma, polimer özelliklerini geriletme yanında bozunmayı zincirleme sürdürerek polimerin kullanım ömrünü azaltır. Isı polimerlerin en fazla karşılaştığı enerji türlerinden birisidir. Çoğu polimeri şekillendirilmesi ve üretimi belli sıcaklıklarda yapılır. Ve bu nedenle polimerlerin ısı iletkenlikleri kaçınılmazdır [2].

Polimere verilen fazla enerji kimyasal bağların yapacağı bükülme, gerilme, titreşim türü hareketlerle karşılanır ve polimer içerisine dağıtılır. Polimer kendisine verilen enerjinin tamamını bu hareketler ile absorbladığında, polimer zincirlerinde kimyasal bağ

kırılmaları gözlenmez. Ancak verilen enerjinin fazla olması veya hızlı bir şekilde polimere yüklenmesi durumunda, polimer enerjinin tamamını absorblayamaz ve enerji yığılması bazı bölgelerde kimyasal bağları kırarak düzeye ulaşır ve sonuçta polimer zincirindeki kimyasal bağlar kopar [1-3].

Isıl bozunma sonucu; “*zincir parçalanması*”, “*depolimerizasyon*”, “*zincir içi transfer*” gibi radikaller üzerinden ilerleyen ısıl bozunma reaksiyonları meydana gelebilir. Bunların yanında polimerler, kimyasal yapılarına bağlı olarak radikalik mekanizma dışında da ısıl bozunmaya uğrayabilmektedir [2].

2.3. POLİETİLEN (PE)

Polietilen, etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Termoplastikler içerisinde en fazla tüketilen ticari polimerdir.

Polietilenin endüstriyel üretiminin başlama tarihi 1939’dur. İlk üretimi yapılan PE, zincirlerindeki yoğun dallanmalar nedeniyle düşük yoğunluktadır. 1957’de “Ziegler-Natta” katalizörleri kullanılarak, koordinasyon polimerizasyonu üzerinden 1-10 atm gibi düşük basınçlarda, yüksek yoğunluklu PE sentezlenmiştir. Daha sonra da orta yoğunluklu PE üretilmesi ile PE üretiminde önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Bu üç farklı PE türü nedeniyle, günümüzde, kristalleri ve mol kütleleri farklı değişik özelliklerde PE çeşitleri üretilir ve kullanılır [2].

Polietilen düşük fiyatlı, kimyasallara dayanıklı, farklı yöntemlerle işlenebilen ve farklı yoğunluklarda üretilen bir polimerdir. Uygulama sahaları arasında; ev eşyası, oyuncak, boru, hortum, tüp ve şişe gibi malzemeler yer almaktadır. Bunun yanında en önemli kullanım yeri, polimerik film üretimidir. Genellikle, ambalaj filmi, sera örtüsü, alışveriş poşetleri gibi ürünler PE filmlerden yapılır [5].

Polietilenin genel özellikleri; mükemmel kimyasal direnç, nem emilimi olmaması, hafiflik, mükemmel yalıtkanlık özelliği göstermesi ve yüksek darbe dayanımına sahip olmasıdır [5].

2.3.1. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

LDPE'nin özellikleri, genel olarak, yüksek darbe dayanımı, zayıf UV dayanımı, yarısaydam ve çok esnek şeklinde özetlenebilir [6]. LDPE'nin yoğunluğu 0,910-0,940 g/cm³ aralığındadır. Hemen hemen hiç kırılmayan bir yapısı vardır. Bu durum LDPE'yi güçlü kılar. Tamamen esnek, yarı saydam veya opak şekillerde bulunabilir. Yüksek oksidasyon şartlarına maruz kalmadığı sürece, oda sıcaklığında tepki göstermez [6]. LDPE, yüksek yoğunluklu PE olan HDPE'ye göre daha dallı bir yapı sergiler. Bu nedenle, moleküller arası bağları daha zayıftır. Yüksek esneklik ve düşük gerilme dayanımı özelliği gösterir [2].

LDPE, yaygın olarak çeşitli konteyner üretiminde, şişeleri yıkamada, boru üretiminde, bilgisayar parçaları için plastik çanta yapımında, laboratuvar malzemeleri şekillendirmede kullanılır [6].

2.3.2. Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)

Yoğunluğu 0,930-0,948 gr/cm³ aralığındadır. LDPE'ye göre fiziksel dayanımı iki kat daha yüksektir. Bu nedenle işlenmesi daha zordur [7]. Son yıllarda üreticiler MDPE ihtiyaçlarını karşılamak ve maliyeti düşürmek amacıyla LDPE-MDPE karışımını kullanmaya ve üretimine başlamışlardır [7].

2.3.3. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

HDPE'nin özellikleri, genel olarak, zayıf UV dayanımı, yarısaydam ve katı şeklinde özetlenebilir [7]. Yoğunluğu 0,940-0,960 gr/cm³ olup geniş kullanım alanına sahip bir plastiktir. Radikal polimerizasyonu veya koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilir. HDPE %90 oranında kristal haldedir. Ana zincirde en az 200 karbon atomu bulunmaktadır. LDPE'ye göre çok daha sert bir yapıya sahiptir [7].

HDPE kalıp çekme, kaplama gibi birçok şekillenme yöntemlerine ve elektriksel uygulamalara elverişlidir [7]. HDPE'nin darbe ve çekme dayanımları yüksektir ve bu özelliği de mekanik özelliklerinin iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Gerektiğinde bazı katkı maddelerinin kullanımı ile bu özellik daha da iyileştirilebilmektedir [7]. HDPE, bidon, varil, beyaz eşya, elektronik eşyalarda ve suya dayanıklı depo ve tekne yapımlarında kullanılabilmektedir.

2.4 POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) (PET)

PET, düşük maliyet ve yüksek performans özelliği ile endüstriyel anlamda önemli bir polimerdir. Isıl dayanım, yüksek erime sıcaklığı gibi iyi fiziksel özellikleri ile PET şeffaf bir yapıya sahiptir. Tekstil iplikleri, filmler, gıda ambalaj materyelleri, plastik şişeler, otomobillerde kullanılan mühendislik plastikleri ve elektronik malzemeler, PET'in kullanım alanlarını oluşturmaktadır. PET'in fiziksel özellikleri, kristallik derecesine ve polimer zincirlerinin oryantasyon derecesine bağlıdır. Örneğin, şişe yapımında kullanılan PET, yüksek bariyer özelliğine sahiptir. Bu nedenle PET iyi bir gaz ve nem bariyeri olarak kullanılabilir. PET, ısıtılmasına bağlı olarak amorf veya yarı kristal olabilmektedir [8].

Polar ve moleküller arası çekim kuvveti yüksek olan PET, moleküllerinin lineer yapıda olması nedeni ile yüksek sıcaklıklarda kırılmaya karşı dayanıklıdır. Erime noktası, kristalizasyon derecesi ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak 235°C ve 260°C arasında değişmektedir [9].

PET'in en önemli kullanım avantajı geri dönüşebilir olmasıdır. Atık PET'ler yeniden değerlendirilebilmektedir ve bu da ticari anlamda büyük bir avantaj oluşturmaktadır.

PET'in bozunması üzerine yapılan çalışmalar, bu polimerin 750-800°C aralığındaki sıcaklıklara kadar bozunmadan kalabildiğini göstermektedir [9]

2.5. POLİSTİREN (PS)

Polistiren kolay işlenebilen ve özellikleri iyi olan bir termoplastiktir. Mükemmel termal ve boyutsal stabilitesi, iyi elektriksel özellikleri, yüksek kırılma katsayısı ve çekme direnci vardır. Polistiren, stirenin serbest radikal veya iyonik başlatıcılar kullanılarak katılma polimerizasyonu ile ve kütle veya süspansiyon yöntemleri ile elde edilen, amorf yapıda bir termoplastiktir [2]. Polistirenin amorf yapıda olması, kristal yapıya sahip PE ve PP gibi plastiklere göre kalıplama esnasında çekme (shrinkage) miktarının çok az olmasına sebep olur [10]. Kristal yapıda olmadığından, camsı yapıdan eriyik hale geçerken az enerji harcanır. Kristalizasyon enerjisinin olmaması, hızlı ısıtılıp soğutulmasını, dolayısıyla hızlı kalıplanma avantajını sağlar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, viskoelastik eriyik şeklinde ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama metodları ile düşük

enerji kullanılarak, bozulmadan kolayca kalıplanabilir. İstenirse köpük olarak şekillendirilebilir. Kullanım sıcaklık aralığı -70 ila 70°C arasındadır. Polimer işleme sıcaklık aralığı ise $180-200^{\circ}\text{C}$ 'dir. Yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunma gözlenir [2-10]

PS, iyi kimyasal dayanım, su dayanımı ve yüksek darbe ve gerilme direncine sahiptir. Asit, alkali ve tuzlara karşı üstün bir direnç gösterir. Düşük fiyat ve işleme kolaylığı gibi avantajları vardır. Oldukça sert, kırılğan ve parlaktır. Ancak mekanik özellikler polistirenin üretimi esnasındaki şartlara bağlıdır. UV-ışınları polistirenin bozunmasına neden olur ve özelliğinden dolayı uzun süreli dış kullanımlara uygun değildir. Dış ortamda, UV-ışınları ve nem etkisiyle belli bir süre sonra parlaklığını kaybeder, rengi sararır ve mekanik özellikleri de zayıflar. Polistirenin ısı iletkenliği diğer polimerlerle kıyaslandığında çok düşüktür. Köpük polistirenin iletkenliği ise normal polistirenden üç kat daha azdır [2, 10].

Tek kullanımlık bardak, tabak ve ambalaj malzemelerinde sıklıkla kullanılır. İzolasyon malzemesi olarak tercih edilir. Polistirenden, yoğurt kapları, mücevher kutuları, plastik yiyecek kapları, oyuncak, teyp bantları, mutfak aletleri, röle parçaları, elbise askıları yapılır. Çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın olarak kullanılırlar [2, 10].

PS'in bozunması üzerine yapılan çalışmalar, bu polimerin $400-450^{\circ}\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklara kadar bozunmadan kalabildiğini göstermektedir [11-12].

2.6. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Termal analiz, fiziksel bir özelliğin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir reaksiyonda absorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları, “*Termogravimetrik Analiz (TGA)*”, “*Diferansiyel Termal Analiz (DTA)*” ve “*Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)*” yöntemleridir.

2.6.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri, maddelerin kütle veya kütle değişiminin, sıcaklık, zaman veya her ikisine bağlı olarak ölçülmesinde kullanılır. Bu ölçüm yönteminde, sıcaklık değişimi, analiz edilen maddenin kütlede bir değişime sebep olmalıdır. Kütle değişimi de

süblimleşme, buharlaşma, dekompozisyon, kimyasal reaksiyon ve manyetik ve elektriksel dönüşümler ile meydana gelir [13].

Termogravimetrik analizin en iyi yanı, polimerlere uygulanabilmesidir. Polimerlerin termogramları, parçalanma mekanizmaları hakkında çok iyi ipuçları verir. Her polimerin kendine has bir parçalanma karakteristiği olduğundan, bu termogramlar, bazen polimer numunelerinin tanınmalarında kullanılabilirler [5].

Termal analiz yöntemleri ve özellikle termogravimetri yöntemi ile katı faz kinetik parametrelerinin araştırılmasında model madde olarak, kalsiyum karbonat seçilmiştir. Kalsiyum karbonatın kolay bozunması ve gerçekleşecek olan reaksiyonun önceden bilinebilmesi nedeniyle, model bileşik olarak tercih edilmektedir.

Freeman ve Carroll, vakum altında, kalsiyum karbonatın termal parçalanma reaksiyonunu incelemişler ve reaksiyon mertebesini 0,4 ve reaksiyon aktivasyon enerjisini ise 163 kJ/mol olarak bulmuşlardır [14].

Coats ve Redfern de yaptıkları çalışmada, kalsiyum karbonat bileşiğini model olarak kullanmışlardır. Reaksiyon mertebesini 0,46 ve aktivasyon enerjisini ise 216 kJ/mol olarak belirlemişlerdir [15]. Bu bileşik ile yapılan çalışmaların fazla olmasının nedeni endüstriyel kullanım alanının oldukça geniş olmasıdır [15].

Polimerin analizi, mutlak kütle kaybı içeren metotlar ile yapılabilir ise, bu her zaman bir avantaj oluşturmaktadır. Bu yöntemde ana prensip, termal denge içerisindeki gaz komponentlerinin meydana getirdiği sürekli ısınma ve sabit gaz buharının, diğer test haznesine transferi şeklinde gerçekleşmesidir [5].

Bir kimyasal maddenin Termogravimetrik Analizi (TGA) aşağıdaki sırayla gerçekleştirilir.

- Numune preparatının hazırlanması
- Saf gaz akışının ayarlanması
- Dengenin sağlanması

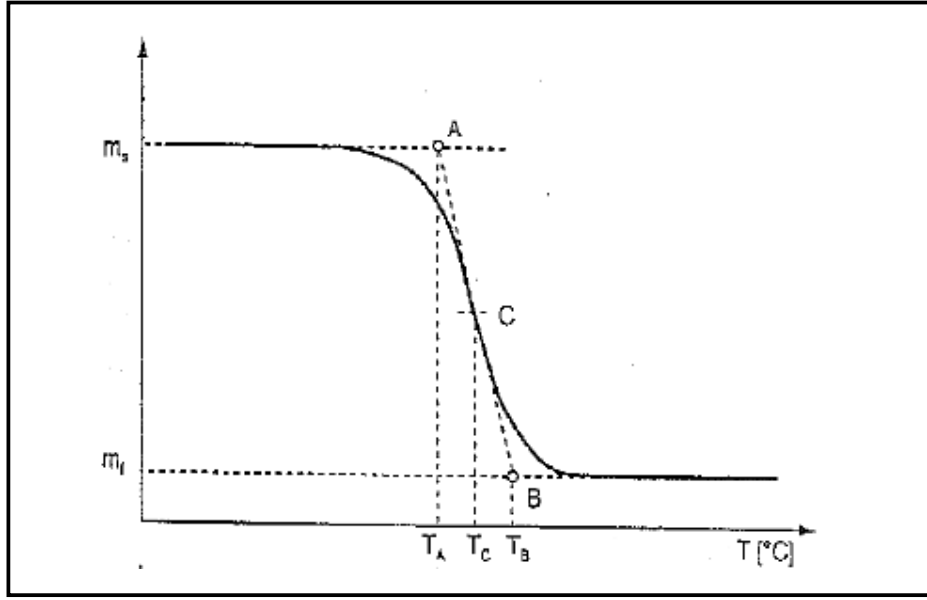
- Otomatik olarak numune ağırlığının ölçülmesi (miligram olarak)
- Sıcaklık programının seçilmesi [13].

Bu yöntemde, numunenin kütlesinin veya kütlesindeki değişimin, sıcaklığa ya da zamana göre ölçümü gerçekleştirilmektedir. Numune, genel olarak, sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Sıcaklık programı seçimi, numune hakkında istenen bilgiye bağlı olarak belirlenir [13].

Termogravimetri, bir maddenin sabit veya doğrusal hızda ısıtılmasıyla ağırlığının sürekli olarak belirlendiği bir tekniktir [16]. TGA analizinde, öncelikle analizi yapılacak olan numune, bir platin veya alümina kroze içerisinde tartılır. Tartımı belirlenmiş olan kroze, TGA cihazı içerisinde yüksek sıcaklıklara çıkabilen fırın içerisine yerleştirilir ve hassas terazi yardımıyla sistem dengeye getirilir. İnert gaz akışı veya hava ortamında ve sabit veya doğrusal bir ısıtma hızında gerçekleştirilen analizlerde, sıcaklık değişimini ve kütle değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem vasıtasıyla “termogramlar” elde edilir.

Meydana gelen kütle değişimi ile sıcaklık arasında çizilen termogram eğrisi, başlangıçtaki orijinal numune, oluşan ara madde ve kalan madde bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi verir [16].

Numunenin kütlesi, analiz için gerekli yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca, numune hazırlanırken kirlenme oranının en aza indirgenmesi gerekmektedir. Numunenin morfolojisi, reaksiyon difüzyon değerini, reaksiyon sıralamasını ve numune içerisindeki ısı transferini etkileyebilir. Dolayısıyla, ısı transfer süreci ve benzer difüzyonlar kütle kayıp oranlarını etkileyebilmektedir [16].



Şekil 2.2: Tek basamaklı kütle kaybını gösteren TG eğrisi [13].

Şekil 2.2’de, *ISO11358*’e göre uyarlanmış, tek basamaklı kütle kaybını gösteren tipik eğrinin değerlendirilmesi görülmektedir. Burada,

A (başlangıç noktası) : TG eğrisinin maksimum eğimine çizilen teğet ile kütle azalma başlangıcının kesişimi.

B (bitiş noktası) : TG eğrisinin maksimum eğimine çizilen teğet ile reaksiyon sonrası kütle azalmasının sona erişimin kesişimi.

C (merkez noktası) : TG eğrisi ile A ve B noktaları arasındaki grafiğin yatay koridanatının kesişimi.

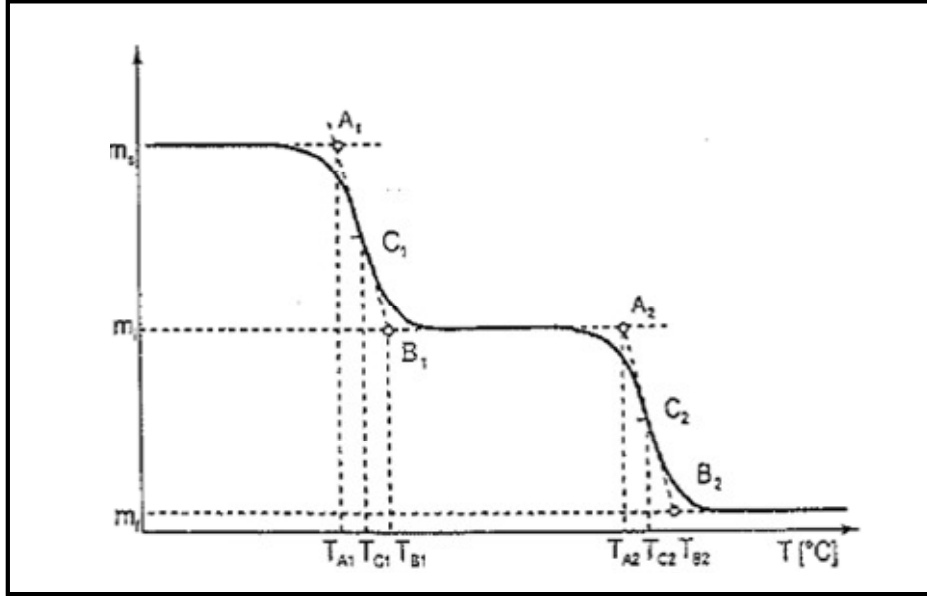
T_A/t_A (başlangıç sıcaklık noktası/zaman): Sıcaklık/başlangıç sıcaklığı

T_B/t_B (bitiş sıcaklık noktası/zaman): Sıcaklık/bitiş sıcaklığı

T_C/t_C (orta nokta sıcaklığı/zaman): Sıcaklık/orta nokta sıcaklığı

m_s : (başlangıç kütlesi): Isınma öncesi kütle

m_f : (bitiş kütlesi): Son sıcaklığa ulaşma sonrası kütle



Şekil 2.3: İki basamaklı kütle kaybını gösteren TG eğrisi [13].

Şekil 2.3’de, *ISO11358*’e göre uyarlanmış iki basamaklı kütle kaybının TG eğrileri görülmektedir. Burada,

$$M_{L1} = \frac{m_s - m_i}{m_s} \times 100 \quad [\%]$$

$$M_{L2} = \frac{m_i - m_f}{m_s} \times 100 \quad [\%]$$

M_{L1} : Birinci kütle kaybı.

M_{L2} : İkinci kütle kaybı.

2.6.2. Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler

Termogravimetrik analizi etkileyen başlıca faktörler,

- Isıtma hızı,
- Fırın atmosferi,
- Reaksiyon ısısı,

- Numune kabı,
- Numunenin fiziksel özellikleri ve yerleştirilme şeklidir.

Bu nedenle termogravimetrik analizlerden tekrarlanabilir sonuçlar alınması oldukça güçtür. İyi sonuçlar almak çok emek ve tecrübeyi gerektirir [13].

2.6.2.1. Isıtma Hızının Etkileri

Yapılan araştırmalara göre, ısıtma hızının yüksek olması, termal olayın başlangıç sıcaklığı (T_i), bitiş sıcaklığı (T_s) ve sıcaklık aralığı (T_s-T_i)'nin daha büyük değerlerde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Özellikle, ekzotermik olaylarda, açığa çıkan ısı enerjisinin etkisi ile ilgili sıcaklık değerlerinde gerçekleşen kayma miktarı daha büyük olmaktadır [17].

Aynı örnek için yapılan TG analizlerinde, yüksek ısıtma hızı için gerçekleşen kütle kaybı yüzdesi, düşük ısıtma hızı için gerçekleşen kütle kaybı yüzdesine göre daha düşük bulunur. Düşük ısıtma hızı tercih edilerek, seçilen örnek üzerinde gerçekleşen termal olayın tamamlanmasına, oluşan uçucu ürünün katı üründen tam olarak ayrılmasına zaman tanınmaktadır [17]. Biri diğerini izleyen ardışık fiziksel veya kimyasal iki olayın gerçekleştiği TG analizlerinde, düşük ısıtma hızı kullanımı, diyagramlardaki termal olayların daha net ayırt edilebilmesini sağlamaktadır [17].

2.6.2.2. Fırın Atmosferinin Etkileri

TG analiz yönteminde, fırın atmosferi hava, inert gaz veya reaktif gaz olabilir. Genellikle inert gaz kullanımı tercih edilir. Bunun nedeni inert gazın, ortamda meydana gelen gazları uzaklaştırması ve soğuma sağlamasıdır. Reaktif gaz, TG diyagramında farklılaşmaya neden olabilmektedir [17].

Parçalanma ürünlerinin fırın atmosferinde kalması, kısmi basınç sebebiyle parçalanmaların daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olur. Bundan dolayı fırın atmosferi, devamlı olarak inert bir gazla temizlenir. Bunun sonucu parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [17]. Ayrıca bir organik madde fırında oksijen

atmosferinde ısıtılırsa “*oksitlenme (yanma)*”, oksijensiz atmosferde ısıtılırsa “*piroliz*” olayı meydana gelir [17].

2.6.2.3. *Reaksiyon Isısı Etkisi*

Reaksiyon ısısı, üzerinde çalışılan maddenin yapısından gelen bir özellik olduğundan değiştirilemez. Ancak etkisi değiştirilebilir. Bir endotermik işlem, bir ekzotermik işlemden daha yavaş gerçekleşir. Ekzotermik bir işlemde, numune ölçülen sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta olabilir. Bu da $(T_s - T_i)$ değerini çok büyütür. Bu değer çok büyümesi bazı reaksiyonları karıştırabilir [17]. Ayrıca, endotermik reaksiyonlarda numunenin ısıtma hızı düşük tutulur. Bu sayede absorblanan ısı etrafa dağılma fırsatı bulur [17].

2.6.2.4. *Numune Kabı Etkisi*

Numune kabı (kroze) etkisi termogravimetrik analizde çok önemlidir. Bunun nedenleri;

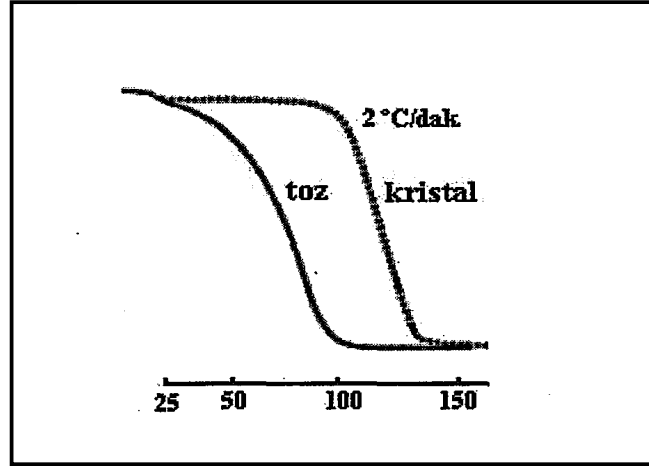
- Kroze, beklenmedik bir reaksiyonu katalizleyerek olması gereken bir reaksiyonu karıştırabilir veya yok edebilir.
- Kroze, meydana gelen gazlardan bazılarını absorblayabilir.

Bunların gerçekleştiği tekrarlanamayan kütle kayıplarından anlaşılabilir [17].

Termogravimetri çalışmalarında dikkat edilecek en önemli faktörlerden birisi de, seçilen örnek kütesidir. Termal iletkenliği düşük olan örnek ile çalışılması durumunda, bu faktör daha fazla önem kazanmaktadır. Termal iletkenliği düşük örneklerde, hücreye verilen ısı enerjisinin iletimi güç olmakta ve meydana gelen bazı olaylar kaydedilememektedir [17].

Numunenin miktarı, parça büyüklüğü ve numune kabına yerleştirilmesi genel olarak farklı ısınmalara neden olur. Büyük parçaların dış kısımları hızlı ısınırken, iç kısımları yavaş ısınır. Bunun sonucu numunenin dış kısımları bozunurken, iç kısımları sağlam kalır. Böylece termal parçalanma aralığı büyür ve olayın inanılabilirliği azalır. Küçük parçacıklar bu olayın meydana gelmesini azaltır [17].

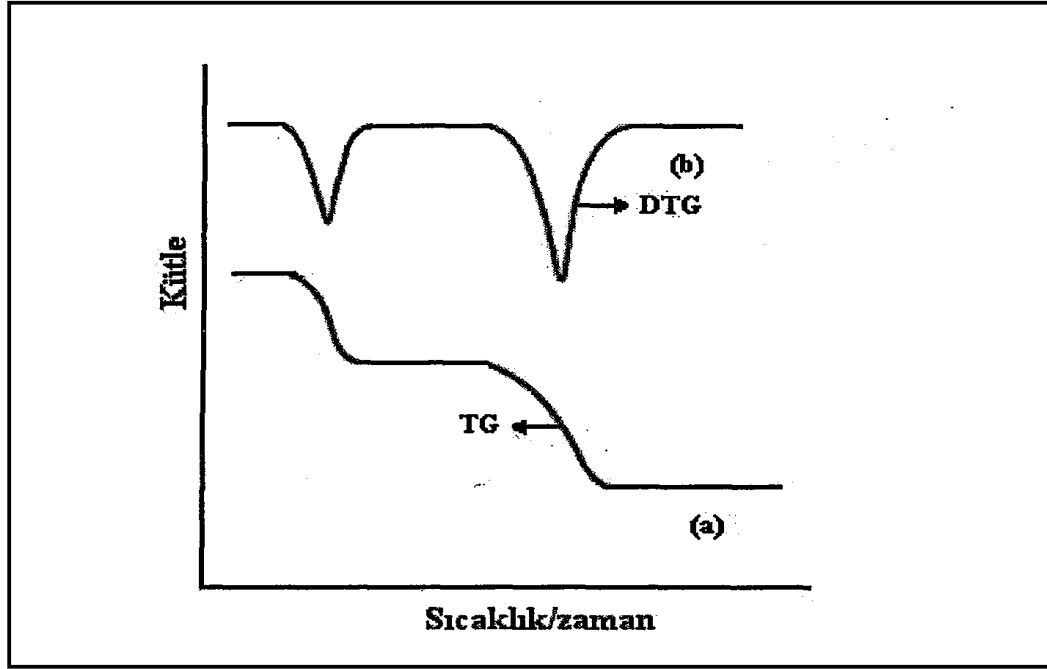
Tüm diğer parametrelerin aynı olduğu toz ve kristal haldeki $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ örneği için alınmış TG eğrilerinin verildiği şekilde (Şekil 2.4), kristal örneğin dehidrasyon reaksiyonunun, toz örneğe göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir [18, 19].



Şekil 2.4: TG eğrisi üzerinde partikül büyüklüğü etkisi [18]

Termogravimetrik analize alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de, kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere “*Derivative (Türev) Termogravimetrik Analiz (DTG)*” eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. TG eğrilerinde, kütle değişimi (m), zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak verilirken, DTG eğrilerinde, kütle kaybı değişim hızı (dm/dt), zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak verilir.

Kütle değişikliği, numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da bulunduğu ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşum TGA eğrilerinde basamak şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur [12]. DTG eğrilerindeki pik maksimum noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zaman ve sıcaklığa karşılık gelmektedir [18, 19].



Şekil 2.5: Simultane TG ve DTG eğrileri [18]

Şekil 2.5’de, ardışık reaksiyonların varlığını ve karakterini açıklamaya yarayan TG ve DTG diyagramları görülmektedir. Dört farklı örnek için yapılan TG analiz sonuçları incelendiğinde, dört farklı örneğe ait TG diyagramları arasında görünüşte ciddi bir fark bulunmazken, farklı DTG diyagramları, dört örneğin farklı reaksiyon türü ile değişime uğradığını açık olarak göstermektedir [18, 19].

DTG diyagramları, ardışık reaksiyonların varlığını okumanın yanında diyagramda gözlenen pik dönüm noktası ve alanından yararlanılarak reaksiyon başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ile toplam kütle kaybı miktarı bilgilerini elde etmekte de kullanılır. Bu nedenle TG diyagramlarından yararlanılarak, DTG diyagramlarının oluşturulması ve değerlendirilmesi büyük önem taşır [17].

2.6.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA yönteminde, numune ve inert olan referans madde içeren her iki kroze de aynı sıcaklık programı uygulanır ve iki kroze arasındaki potansiyel farkı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Kütle değişimini temel alan TG ve DTG diyagramları, kütle değişiminin gerçekleşmediği fiziksel veya kimyasal olayların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla bu tür olayların açıklanmasında “*diferansiyel termal analiz*” (DTA) yöntemi kullanılır. DTA metodunda, numune ile birlikte bir referans madde, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve her ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıcaklık programı genel olarak numune ve referansın, bir arada ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu uygulamada, cihazın sıcaklığı düzenli olarak artırılır. Bundan sonra numunenin sıcaklığı ile referansın sıcaklığı arasındaki fark devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece bir diferansiyel termogram elde edilir [17, 19].

DTA pikleri, sıcaklığın artması ile maddede meydana gelen fiziksel değişimlerden ve maddenin girdiği kimyasal reaksiyonlardan ileri gelmektedir. Termogramlarda gözlenen bu pikler çeşitli ekzotermik ve endotermik olaylar vasıtasıyla meydana gelir. Örnek olarak, erime sırasında madde ortamdan ısı alır. Madde bu aşamada ısı absorplar ve sıcaklığı düşer. Bunun sonucunda endotermik pikler gözlenir. Ayrıca, birçok amorf polimer, karakteristik bir sıcaklığa kadar ısıtıldığı zaman, içinde mikrokristaller meydana gelmeye başlar. Bunun sonucu olarak madde ısı verir ve ekzotermik pikler gözlenir.

DTA cihazında, numune ve referans krozelerini yerleştirmek için iki ayrı bölme bulunur. Numune içeren krozenin yerleştirildiği bölmeye ait termal çiftin çıkış potansiyeli bir mikrobilgisayara bağlıdır. Bu bilgisayar, numune sıcaklığını düzenli bir şekilde programlanan hıza göre yükseltirken, fırına giren akım şiddetini de kontrol eder.

Numunede meydana gelen kimyasal reaksiyon, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda, numune ile referans krozesi arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Dolayısıyla numune içeren krozenin sıcaklığı ve referans içeren kroze sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkı sürekli olarak kaydedilir. Ve bu şekilde DTA termogramları elde edilmiş olur. Bu cihazlarda düşük veya yüksek basınçlarda çalışma kolaylıkları vardır [20].

Madde miktarı ve ısıtma hızı gibi etkenler, DTA diyagramları üzerinde etkilidir. Araştırmacılar 0,25 mg ve 2,5 mg kütlelerinde iki adet PE film örneğinin, 5°C/dk, 10°C/dk ve 20 °C/dk ısıtma hızları kullanarak DTA diyagramlarını almışlardır. 0,25 mg

olarak tartılan PE film örneğinde, erime sıcaklığı, ısıtma hızından çok az etkilenmiş, 413-415°K değerleri arasında sabit kalmıştır. Buna karşın 2,5 mg olarak tartılan PE film örneğinde, erime sıcaklığı, ısıtma hızının artmasına bağımlı olarak 415-423°K aralığında farklı değerler almıştır [20].

DTA çalışmalarında, ölçüm alınacak numune, tüm madde bileşimini temsil etmeli ve homojen olmalıdır. Genellikle örneğin toz halinde olması tercih edilmektedir. Yüzey ve bozunma reaksiyonları, partikül büyüklüğünden fazla etkilenirken, faz dönüşüm olayları ise etkilenmemektedir [20].

Analizi yapılacak maddenin, termal iletkenliğini iyileştirmek, numuneyi belli bir hacme getirmek ve gereğinden büyük olan pik alanını küçültmek amacıyla, numune ile birlikte kroze içerisine seyreltici madde yerleştirilebilir. Bu seyreltici madde, numunede değişimin gerçekleştiği sıcaklık bölgesine karşı inert olmalıdır [20].

DTA eğrileri, hem nitel ve hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözleendiği ve şekli, numune bileşiminin belirlenmesinde kullanılabilir. Pik alanı ise reaksiyon ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır [20].

DTA'nın kullanımı, TG'den daha yaygındır. Çünkü yukarıda da bahsedildiği gibi, sadece kütle değişimi içeren reaksiyonlarla sınırlı değildir.

2.6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC tekniği, malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC cihazı, biri referans, diğeri ise numunenin yerleştirildiği iki ısıtıcı, sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücre ve ısı akışını kontrol eden bir bilgisayar içerir. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans, analiz boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır [13].

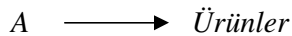
DSC cihazı, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salınan enerji miktarını ölçer. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de ana numune ve referans örnekleri bulunur. DTA'dan farklı olarak, DSC'deki numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir [13].

DSC tekniğinin altında yatan temel prensip, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışı farkıdır. DSC analizine tabi tutulan numune, faz değiştirme gibi fiziksel bir dönüşüme gidiyorsa, numuneyi referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha çok ısı akışı olacaktır. Daha az veya daha çok ısı akışı, işlemin endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişir. Örneğin, katı bir numune eriyip sıvı hale geçiyorsa, referansla aynı oranda sıcaklık artışına sahip olması için, numune ısıtılmalı ve numuneden daha fazla ısı akışı gerçekleştirilmelidir. Bunun sebebi, katı halden sıvı hale geçerken numune tarafından gerçekleştirilen ısı emilimidir. Numune ve referans arasındaki ısı akış değişimi kontrol edilerek, DSC yöntemi ile faz değişimi sırasında yayılan veya emilen ısı miktarı ölçülebilir [17].

DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve reaksiyon ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından ölçülebilir [13].

2.6.5. Kinetik Modeller

Polimerlerin bozunma kinetiği genellikle bilinen temel kinetik denklem ile ifade edilir.



genel denklemi ile tanımlanan bir reaksiyon için hız denklemi;

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \quad (2.1)$$

Burada;

k : reaksiyon hız sabiti

n : reaksiyon mertebesi

a : reaksiyona giren maddenin başlangıç konsantrasyonu

x : seçilen t zamanında reaksiyona giren madde konsantrasyonu

buna göre hız ifadesi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \quad (2.2)$$

α : dönüşüm

t : zaman

$k(T)$: hız sabiti

$f(\alpha)$ ise, dönüşümün fonksiyonu olup α aşağıda tanımlanmıştır.

$$\alpha = \frac{w_i - w_t}{w_i - w_s} \quad (2.3)$$

w_i : başlangıç madde kütlesi

w_t : t anındaki madde kütlesi

w_s : son madde kütlesi

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ile ilişkisi, $k(T)$, Arrhenius eşitliği ile ifade edilir.

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

k hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı (2.2) denkleminde ifade edilmiştir. Dolayısıyla, (2.4) eşitliği, (2.2) eşitliğinde yerine konulduğunda (2.5) eşitliği elde edilir [21].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} * f(\alpha) \quad (2.5)$$

E_a : Aktivasyon enerjisi

A : Üstel faktor

R : Gaz sabiti

$f(\alpha)$: Dönüşüm fonksiyonu

En basit ve sıklıkla kullanılan $f(\alpha)$ denklemi (2.6) da görülmektedir.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.6)$$

n : reaksiyon derecesi

Buradan (2.6) eşitliği, (2.5) eşitliğinde yerine konulduğunda (2.7) eşitliği elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (2.7)$$

Termal analiz yapılan maddede, lineer sıcaklık artışı sağlamak için programlanan ısıtma hızı β ile ifade edilir.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.8)$$

(2.8) eşitliğinden elde edilen $dt = \frac{dT}{\beta}$ formülü (2.2) eşitliğinde yerine konulduğunda, (2.9) bağıntısı elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) * f(\alpha) \quad (2.9)$$

Ve buradan aşağıda görülen (2.10) temel bağıntısı elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (2.10)$$

Elde edilen temel bağıntıdan yola çıkılarak kinetik parametrelerin belirlenmesinde birçok yöntem geliştirilmiştir [21]. Bu amaçla, Kissinger, Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern ve Kissinger-Akahira-Sunose gibi çeşitli kinetik modeller kullanılabilmektedir.

Yapılan tez çalışmasında, çeşitli ticari plastiklerin bozunma kinetikleri, “*Kissinger modeli*”, “*Flynn-Wall-Ozawa modeli*” ve “*Coats-Redfern modeli*” kullanılarak incelenmiştir. Takip eden kısımda ise, bu modellerin ayrıntılı açıklamaları verilmektedir.

2.6.5.1. Kissinger Modeli

Bozunma prosesinin aktivasyon enerjisi, Kissinger modeli ile tayin edilebilir.

Kissinger denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] + \ln \left[n(1 - \alpha)^{n-1} - \frac{E_a}{RT} \right] \quad (2.11)$$

β ısıtma hızı ve T maksimum reaksiyon oranına (dönüşüm) karşılık gelen, termal oksidatif bozunma eğrisinin bükülme noktasındaki sıcaklıktır [21].

Kissinger denklemi yardımıyla, $1/T$ değeri ile $\ln (\beta/T^2)$ değeri arasında çizilen grafikten, aktivasyon enerjisi (E_a) ve E_a/R değerleri hesaplanır [21].

2.6.5.2. Flynn-Wall-Ozawa Modeli

Bu modelde, “*Doyle*” yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşıma göre (2.10) numaralı temel bağıntı, değişkenler esas alınarak aşağıdaki gibi düzenlenir [22].

$$\frac{d\alpha}{d(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} e^{e^{-\frac{E_a}{RT}}} dt \quad (2.12)$$

Termal reaksiyon başlangıcı T_i ve herhangi bir anda T sıcaklığı için kütle dönüşüm kesri değerleri için sırası ile 0 ve α integral sınır aralığı belirlenerek,

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^T e^{e^{-\frac{E_a}{RT}}} dt = \phi \quad (2.13)$$

bağıntısı yazılır. Bu bağıntının sağ tarafındaki integrasyon, Doyle tarafından $p(\frac{E_a}{RT})$ fonksiyonu ile tanımlanmıştır [22-23].

$$\frac{E_a}{R} p(\frac{E_a}{RT}) = \int_0^T e^{e^{-\frac{E_a}{RT}}} dt \quad (2.14)$$

Doyle'e göre; $E/RT > 20$ olması durumunda aşağıdaki açılım yazılabilmektedir [22].

$$\ln p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cong -5,331 - 1,05178 \frac{E_a}{RT} \quad (2.15)$$

Buna göre;

$$\ln \beta = \frac{\ln A E_a}{R g(\alpha)} - 5,331 - 1,05178 \frac{E_a}{RT} \quad (2.16)$$

elde edilir.

Bir termal dönüşüm reaksiyonu için, farklı β ısıtma hızlarında TG eğrileri alınır. Farklı β ısıtma hızlarında, aynı α dönüşüm kesrinin gerçekleştiği reaksiyon sıcaklığı T belirlenir. Ve son denkleme göre (2.16), $1/T$ değişimine karşı, $\ln \beta$ değişim değerleri grafiği hazırlanır [23].

Elde edilen doğrusal değişim grafiği eğimi, $-1,05178 \frac{E_a}{R}$ olup, buradan reaksiyon aktivasyon enerjisi hesaplanır [22-23].

2.6.5.3. Coats Redfern Modeli

Bu model de, bir integral metoddur ve termal degradasyon mekanizmasını içerir. Asimptotik yaklaşımlar kullanılmıştır ($2RT/E \ll 1$).

$$\frac{\ln f(\alpha)}{T^2} = \frac{\ln A E_a}{\beta R} - \frac{E_a}{RT} \quad (2.17)$$

$\frac{\ln f(\alpha)}{T^2}$ ile $1/T \cdot 10^3$ arasında çizilen garfikten, aktivasyon enerjisine (E_a) ulaşılır. Buradaki eğim ise, $-\frac{E_a}{R}$ dir [24].

Reaksiyon mertebesi 1'den farklı olduğunda ($n \neq 1$ için)

$$\ln \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - 2 \frac{RT}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \right] \quad (2.18)$$

Reaksiyon mertebesi 1 olduğunda ($n=1$ için)

$$\ln \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - 2 \frac{RT}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \right] \quad (2.19)$$

Coats Redfern modeline göre, her bir β ısıtma hızı için, TG eğrileri çizilir. α dönüşüm kesirlerinin gerçekleştiği, T reaksiyon sıcaklıkları belirlenir. Termal dönüşüm reaksiyon mertebesi 1 ve 1'den farklı değerleri için, $1/T$ değişimine karşı, (2.18) ve (2.19) da verilen eşitliklerdeki, ilgili logaritmik bağıntı terim değerleri hesaplanır ve değişim grafikleri hazırlanır. Regrasyon analiz sonuçlarına göre en uygun reaksiyon mertebesi belirlenir. Belirlenen reaksiyon mertebesi için elde edilen doğru denklemde, eğim $-E_a/R$ ye eşitlenerek aktivasyon enerjisi hesaplanır [19, 25].

2.7. TERMOPLASTİK POLİMERLERİN ISIL BOZUNMASI İLE İLGİLİ YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Çeşitli Ticari Plastiklerin Bozunma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile İncelenmesi isimli tez kapsamında incelenmiş olan plastikler, Poli(etilen tereftalat) (PET), Polistiren (PS) ve Polietilen (PE) olduğundan, Bölüm 2.7.1.'de ve Bölüm 2.7.2.'de, bu plastiklerin, literatürde mevcut olan termal bozunmaları ile ilgili çalışmalar aşağıda kısa bir özet olarak sunulmuştur.

2.7.1. Poli(etilen tereftalat) (PET) ve Polistiren (PS) ile İlgili Çalışmalar

Yuan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, silikat ile modifiye edilmiş PET nanokompozitinin termal bozunmasını incelenmiştir. Bu çalışmada, PET ve PET/silikat nanokompozitinin termal bozunmaları, farklı sıcaklıklarda hava ve azot ortamında Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa modellerini kullanılarak karşılaştırılmıştır. Azot ortamında gerçekleşen bozunmanın daha yavaş olduğu ve hava ortamında PET/silikat nanokompozitinin oksidatif termal bozunma derecesinin, saf PET'e daha yakın olduğu görülmüştür [8].

Vassiliou ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PET/asit modifiye çok tabakalı nanotüp (MWCNT's) nanokompozitlerinin, aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için termal bozunma kinetikleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Friedman kinetik modelleri kullanılmıştır. Saf PET'in, 223,5 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve PET/MWCNT nanokompozit içeriği %1'e çıkarıldığında, aktivasyon enerjisinin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür [9].

Wu ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, saf poli(etilen tereftalat) (PET)'in ve farklı oranlarda fosfor içeren PET'in, piroliz aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için termogravimetrik analizleri (TG) hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Fosfor içeren ve içermeyen PET'in aktivasyon enerjileri, Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aktivasyon enerjileri arasında çok büyük fark olmadığını göstermiştir [20].

Yu-Zhong Wang ve arkadaşları, fosfor içerikli kopoliesterlerin, termal bozunma davranışlarını belirlemek üzere, hava atmosferinde ve 10 ile 40°C/dak. arasında değişen çeşitli ısıtma hızlarında, konvensiyonel dinamik termogravimetrik analiz yöntemini kullanmışlardır. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Friedman modellerini kullanmışlardır. Sonuçlar, hava ortamında gerçekleşen dekompozisyon reaksiyonlarında, kopoliester yapısındaki fosfor yan gruplarının varlığının aktivasyon enerjisi azaltma eğiliminde olduğunu göstermiştir. [26].

Faravelli ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, polistirenin termal bozunması ayrıntılı bir şekilde incelenerek, kinetik model geliştirilmeye çalışılmıştır. Polistirenin termal bozunması ve uçucu ürün dağılımı, farklı basınç ve sıcaklık koşullarında elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir [11].

Wilkie ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, polistiren nanokompozitlerinin termal davranışı incelenmiştir. Bu çalışmada, kil varlığının polistiren nanokompozitlerin termal bozunması üzerindeki etkileri TGA/FTIR (Termogravimetrik Analiz/Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) ve GC/MS (Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir [12].

Serge ve arkadaşları, saf polistiren (PS) ve kütle polimerizasyonu ile hazırlanmış polistiren/montmorillonit (PS/MMT) nanokompozitinin termal davranışını incelemişlerdir. Yapıya kil ilavesi ile daha yüksek aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. PS'nin termal bozunma dayanımının, kil ilavesi ile arttığı sonucuna ulaşılmıştır [27].

2.7.2. Polietilen (PE) ile İlgili Çalışmalar

Young-Shin Cho ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Polietilenin termal bozunma kinetiğini, Kissinger denklemi kullanarak incelemişlerdir. Bu çalışmada, alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ve çapraz bağlı polietilen (XLPE) üzerinde çalışmışlardır. Değişken ortam gazlarında, XLPE'nin DSC analizleri ile erime sıcaklığı belirlenmiştir. Ayrıca, DSC eğrilerinden, XLPE'nin, 230°C'de okside olduğu ve hızla bozunduğu görülmüştür. Metalik safsızlıklar içerdiğinde oksidasyon reaksiyonu meydana geldiği

ve daha düşük sıcaklıkta okside olduğu belirlenmiştir. Takiben, XLPE'nin farklı atmosferik ortamlarda (N_2 ve O_2) TG termogramları incelenmiştir. Birinci aşamada, N_2 gazı varlığında, ikinci aşamada (N_2 ye göre daha düşük sıcaklıkta) ise O_2 varlığında ağırlık kayıpları ve bozunma sıcaklıkları gözlenmiştir. FTIR spektrumları ile karakterize edilen PE örneklerin karbonil gruplarının, oksidasyon reaksiyonu ile şekillendiği rapor edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, oksijen saldırısı ile serbest radikaller kolayca şekil değiştirmektedir. Bu durum da ağırlık kaybı hızına ivme kazandırmaktadır. Oksijenli ortamda bozunmanın oksidasyon prosesi ile sürekli olarak meydana geldiği ve bununla beraber hızlı bir kütle kaybı olduğu sonucuna varılmıştır [5].

Aboulkas ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada da, polietilen (PE) ve Polipropilen (PP)'in termal bozunma davranışları incelenmiştir. Piroliz kinetiğinin ve mekanizmasının belirlendiği bu çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polipropilen (PP)'in aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve piroliz reaksiyon modelleri non-izotermal olarak incelenmiştir. Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose and Flynn-Wall-Ozawa modelleri ile aktivasyon enerjileri tayin edilmiştir. Takiben dönüşüm modelleri, Coats-Redfern and Criado eşitlikleri kullanılarak belirlenmiştir [7].

Vrandedic ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, farklı molekül ağırlıklarına sahip olan poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(etilen oksit) (PEO)'in termal bozunmaları kinetik olarak incelenmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter-DSC) ve dinamik termogravimetri (TG) tekniklerinden faydalanılmış, non-izotermal bozunma kinetik analizleri Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose ve Friedman modelleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak, ısıtma hızı ile bozunma oranı ve molekül ağırlığı arasındaki ilişki, örneklerle ortaya konulmuştur [22].

Wong ve Lam tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, polietilen/polipropilen (PE/PP) harmanlarının termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri kullanılarak incelenmiştir. DSC tekniği ile farklı karışım oranlarında PE ve PP içeren PE/PP harmanlarının erime ve kristallenme davranışları incelenmiştir. TGA tekniği ile ise, PE/PP harmanlarının bozunma sürecindeki davranışları incelenmiştir. Sonuçlar, PE/PP

harmanlarının indüksiyon süresine sıcaklığın etkisinin, Arrhenius denkleminin uygun bir şekilde olduğunu göstermiştir [28].

Piiraja ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, alçak yoğunluklu polietilenin (LDPE) termal bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Bu çalışmada, 450-525°C aralığında çalışılmış ve bozunma hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki belirlenmiştir. Poşietilenin tamamen bozunması ile gaz ürünlere ve waks türevi hidrokarbonlara parçalanması sağlanmıştır. Sıcaklığın yükseltilmesi ve temas süresinin uzatılması, hidrokarbon gaz ürünlerin verimini artırırken, waks tipi ürünlerin molekül ağırlığında düşüşe sebep olmuştur [29]

Bir diğer çalışmada, etilen vinil asetat (EVA), etilen vinil 3-5 dinitrobenzoat (EVDNB) ve etilen vinil alkol (EVAL) gibi, etilenin çeşitli vinil türevleri ile hazırlanan kopolimerlerinin termal bozunmaları, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG) ile hem izotermal şartlarda, hem de azot atmosferinde dinamik şartlarda incelenmiştir. Bozunma aktivasyon enerjileri (E_A), Kissinger ve Flynn-Wall modelleri ile tayin edilmiştir. Çalışmada, EVDNB kopolimeri EVA kopolimeri ile karşılaştırıldığında, termal dayanımının daha düşük olduğu görülmüştür. EVAL kopolimerinin ise en dayanıklı kopolimer olduğu belirlenmiştir. Bu kopolimerlerin ağırlık kayıpları iki aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşama polivinil ester ve polivinil alkol bozunması, ikinci aşama da ise PE bozunması gözlenmiştir [30].

Poli(etilen tereftalat) (PET)'in PET harmanlarının ve PET kopolimerlerinin termal bozunma davranışı ve karakteristikleri hakkında da çok sayıda termal bozunma çalışması mevcuttur [31-44]. Ayrıca, Poliesterlerin bozunması [46-50] ya da poliolefinlerin çeşitli şartlarda bozunması [51-52] ile ilgili çeşitli çalışmalar da literatürde bulunmaktadır.

Yapılan kaynak araştırmasından elde edilen sonuçları toplu olarak değerlendirdiğimizde, çeşitli plastiklerin bozunma davranışları ile ilgili çalışmaların mevcut olduğu görülmektedir. Ancak, yapılan çalışmalarda genelde saf plastik malzemeler kullanılmıştır. Bu çalışmada ise, daha geniş ölçekli bir tarama yapılarak, hem ticari hammadde olarak kullanılan çeşitli saf plastiklerin, hem de tüketici tarafından

kullanıldıktan sonra atılmış olan atık plastiklerin bozunma davranışları karşılaştırmalı olarak incelenecektir. Literatürde bu kapsamda geniş karşılaştırmalı bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmada kapsamında, çeşitli firmalardan temin edilmiş ticari saf plastiklerin [(Alçak yoğunluklu Polietilen (LDPE), Orta yoğunluklu Polietilen (MDPE), Yüksek yoğunluklu Polietilen (HDPE) ve biyolojik bozunabilen PE] termal davranışları ve bozunma kinetikleri, molekül ağırlıklarındaki farklanmalara ya da katkıya ya da katkısız olmaları durumuna göre TGA tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, tüketici tarafından kullanıldıktan sonra atılmış olan atık plastiklerin [Polietilen (PE), Polistiren (PS) ve Poli(etilentereftalat) (PET)] bozunma davranışları da benzer şekilde Termogravimetrik Analiz yöntemiyle incelenmiştir. Ticari plastiklerin geniş bir skalada termal davranışlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesi şeklinde gerçekleştirilecek olan böyle geniş kapsamlı bir çalışma literatürde mevcut değildir ve bu da çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır.

Özet olarak, tez çalışması kapsamında, çeşitli ticari plastiklerin bozunma kinetikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla çeşitli firmalardan temin edilen saf ticari plastik hammaddeler ve tüketici tarafından kullanılıp atılmış çeşitli atık plastiklerin termal bozunmaları TGA cihazı yardımıyla incelenmiştir. Farklı ısıtma ve soğutma hızlarında gerçekleştirilecek olan ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Coats-Redfern kinetik modelleri yardımıyla, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri, birbirleri ve literatürdeki değerler ile karşılaştırmalı olarak incelenerek değerlendirilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, çeşitli firmalardan temin edilmiş ticari plastiklerin ve tüketici tarafından kullanıldıktan sonra atılmış olan atık plastiklerin bozunma davranışları Termogravimetrik Analiz yöntemi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla plastik malzemelerin, TGA analizleri “*Linseis marka, STA PT 1750 model*” Termogravimetrik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Alumina kroze içerisine yerleştirilen yaklaşık 10 mg örnekler sisteme sürekli olarak 0.1 l/dak hızı ile hava gönderilirken, farklı ısıtma hızlarında (10°C/dak. 20°C/dak. 30°C/dak. 40°C/dak.) 25°C’den 650°C’ye kadar ısıtılmış ve malzemenin ısı karşısında gösterdiği davranışlar belirlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak, *Kissinger eşitliği*, *Flynn-Wall-Ozawa* ve *Coast Redfern* modelleri yardımıyla, her bir malzemenin aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve literatürdeki veriler ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Bu çalışmada, çeşitli firmalardan temin edilmiş ticari plastik olarak; farklı yoğunluklarda ve farklı katkıları içeren Polietilen (PE) kullanılmıştır. Tüketici tarafından kullanıldıktan sonra atılmış olan atık plastik olarak da, Poli(etilen tereftalat) (PET) şişe, Polistiren (PS) bardak ve Polietilen (PE) boru kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan plastiklerin özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan plastiklerin özellikleri

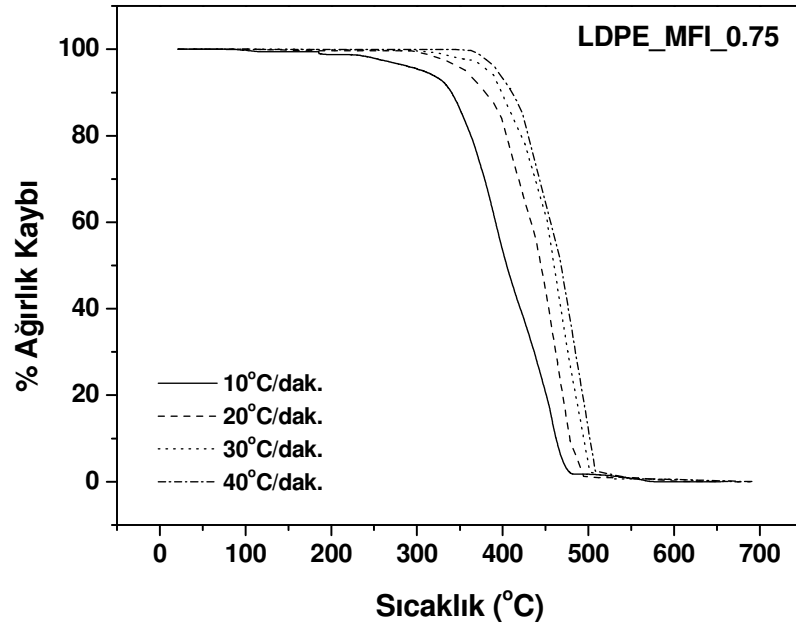
Kodu	Ticari Kodu	Yoğunluk g/cm ³	Eriyik Akış Hızı (MFR) (2,16 kg/ 190°C) g/10 dak.	Türü	Katkı Maddesi
LDPE_MFI_0.75	310 E	0,924	0,75	LDPE	Katkı yok
LDPE_MFI_0.75_K	312 E	0,923	0,75	LDPE	Slip, Antiblock
LDPE_MFI_1.0_K	4101 G	0,912	1,0	LDPE	Slip, Antiblock
LDPE_MFI_2.0_K	352 E	0,925	2,0	LDPE	Erucamide Slip, Antiblock
MDPE_MFI_0.1_K	MF3713	0,937	0,1	MDPE	Antioksidant and stabilizer
HDPE_MFI_0.05	F0554	0,954	0,05	HDPE	Katkı yok
HDPE_MFI_0.7	F04660	0,961	0,7	HDPE	Katkı yok
		g/cm ³ (23°C)	(5 kg/160°C) g/10 dak.		
BİOPE	MATER BI CF05S	1,23	4	Biyolojik bozunabilen PE	Katkı yok
ATIK PLASTİKLER					
Kodu	Görünüm	Türü	Kullanım yeri		
APE_BORU	Renkli, sarı	PE	Doğalgaz borusu		
APET_ŞİŞE	Şeffaf	PET	Kırpılmış su şişesi		
APS_BARDAK	Opak, beyaz	PS	Tek kullanımlık köpük bardak		

4. BULGULAR

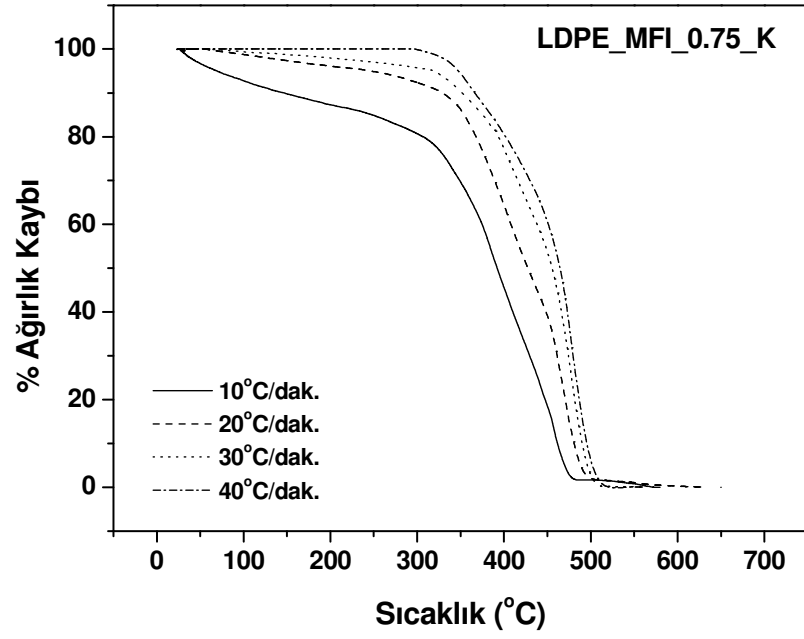
Linseis marka, STA PT 1750 model Termogravimetrik Analiz cihazı ile gerçekleştirilen TGA analizlerine ait termogramlar aşağıda sunulmuştur. Tüm denemelerde “*Alumina kroze*” kullanılmıştır. Kroze içerisine yerleştirilen yaklaşık 10 mg örnekler, sisteme sürekli olarak 0.1 l/dak hızı ile hava gönderilirken, farklı ısıtma hızlarında (10°C/dak. 20°C/dak. 30°C/dak. 40°C/dak.) 25°C’den 650°C’ye kadar ısıtılmıştır.

4.1. PLASTİK ÖRNEKLERİN TGA EĞRİLERİ

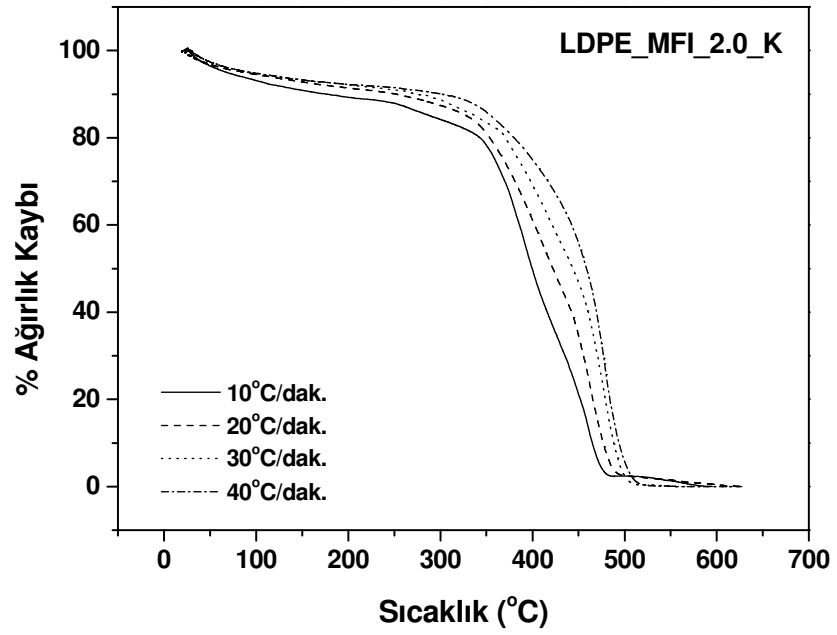
Tez kapsamında, termal bozunma denemeleri gerçekleştirilen tüm plastiklerin, farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA eğrileri, toplu olarak Şekil 4.1-Şekil 4.11’de verilmiştir.



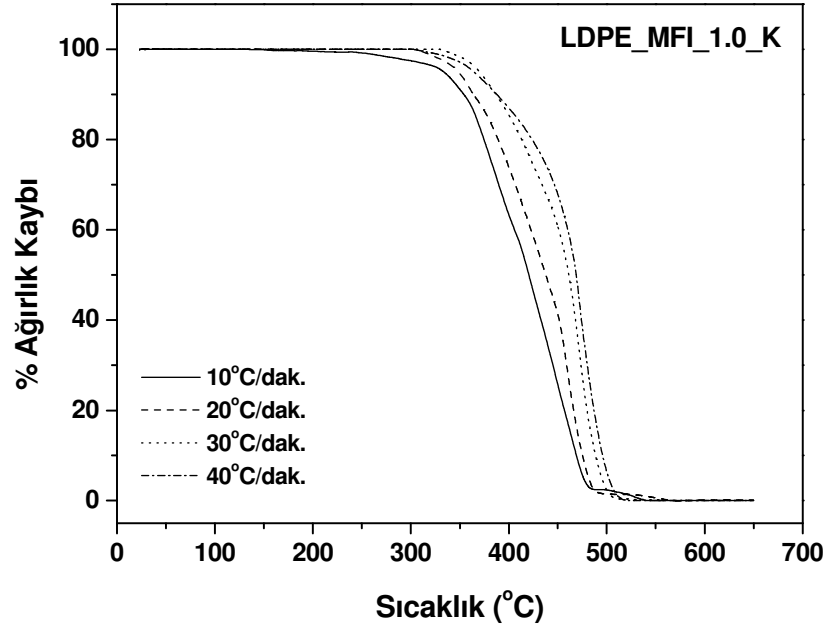
Şekil 4.1: 310E kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



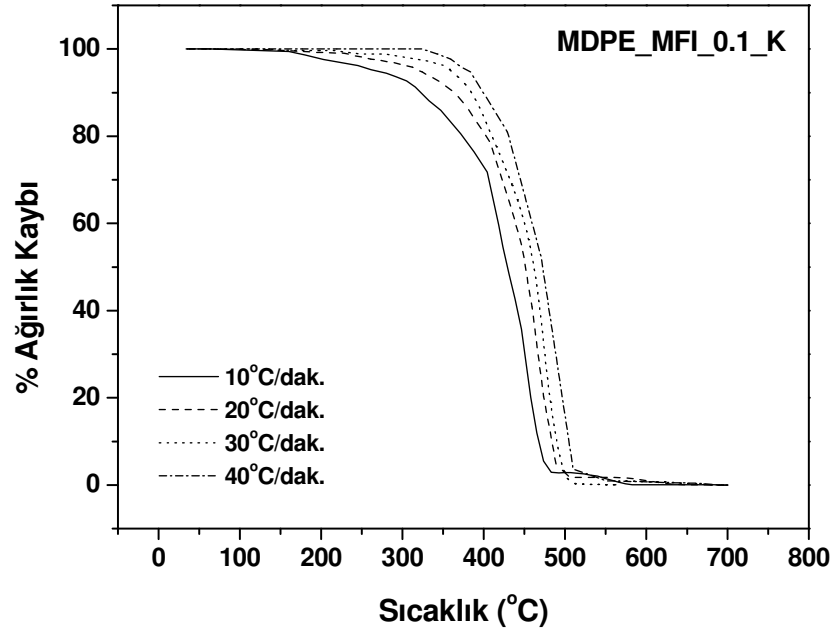
Şekil 4.2: 312E kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



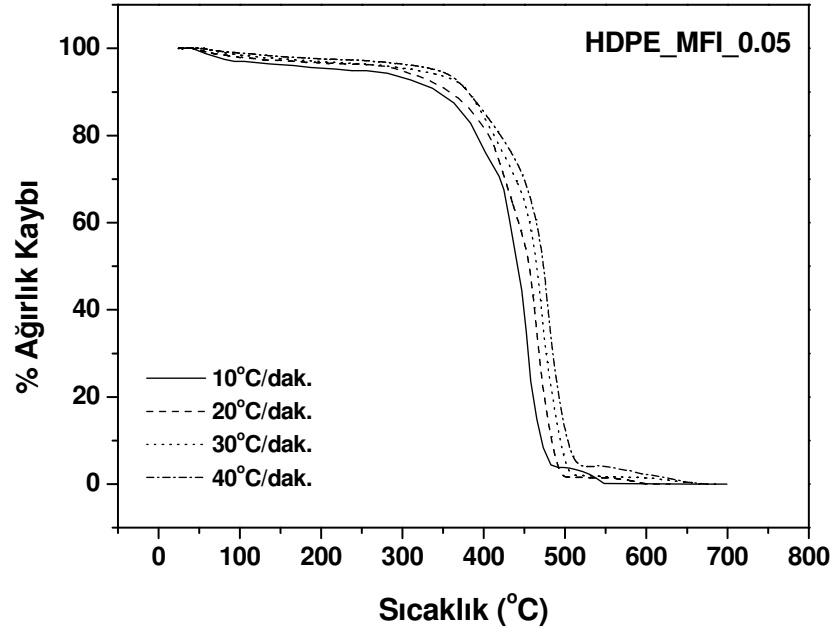
Şekil 4.3: 352E kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



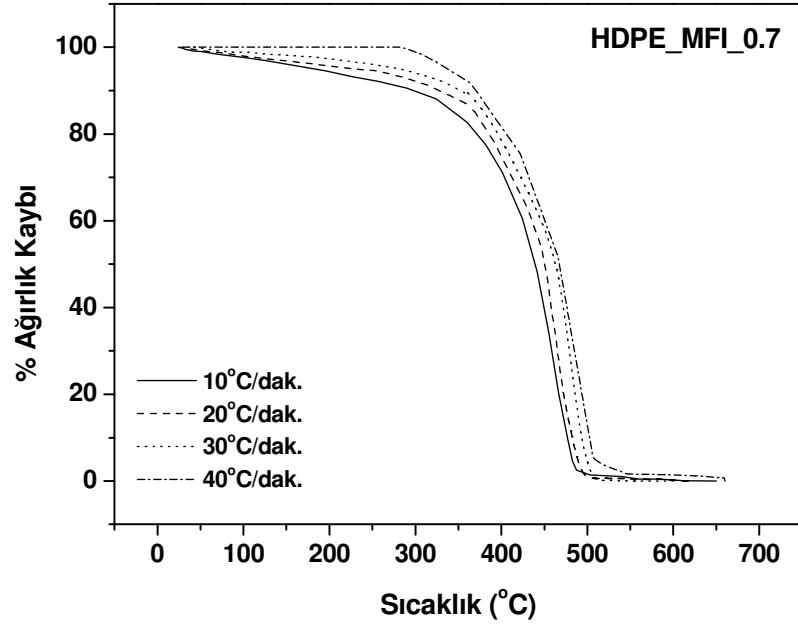
Şekil 4.4: 4101G kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



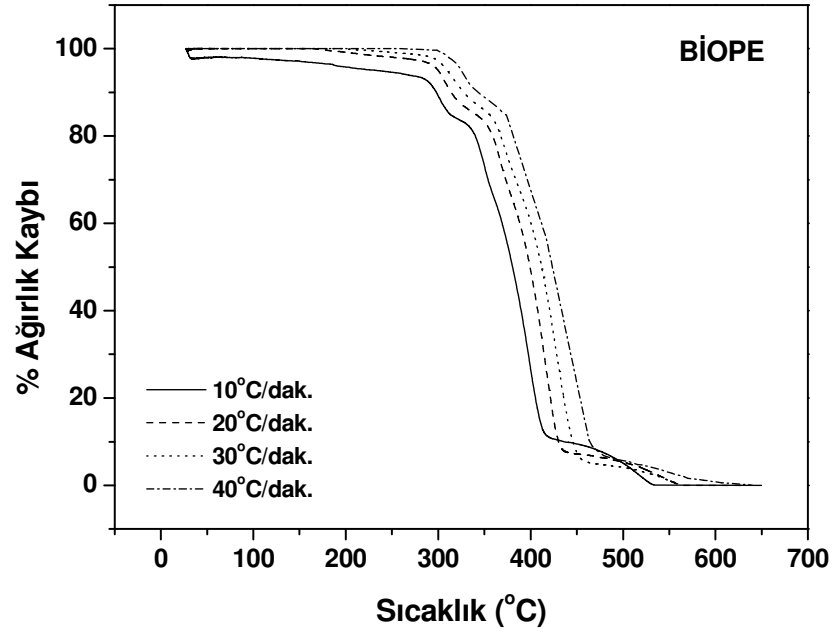
Şekil 4.5: MF3713 kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



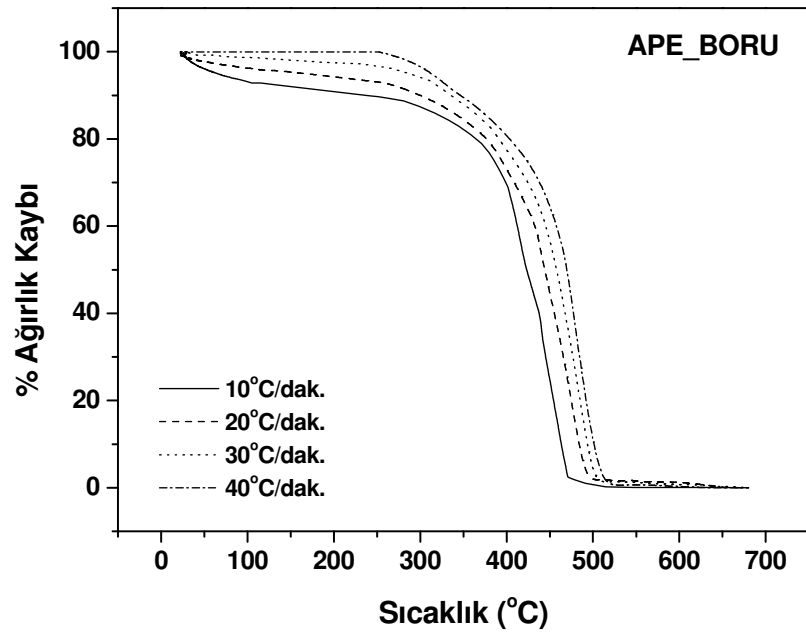
Şekil 4.6: F0554S kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



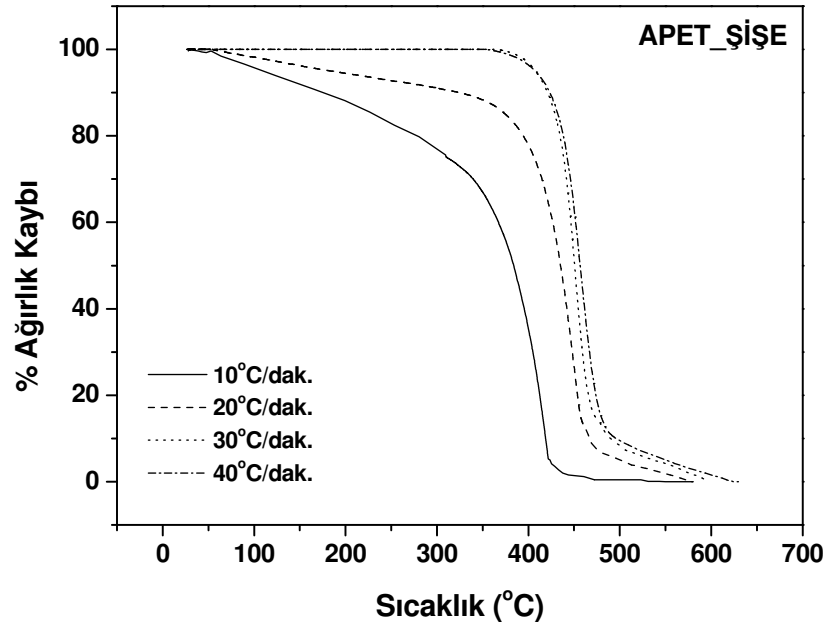
Şekil 4.7: F04660 kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



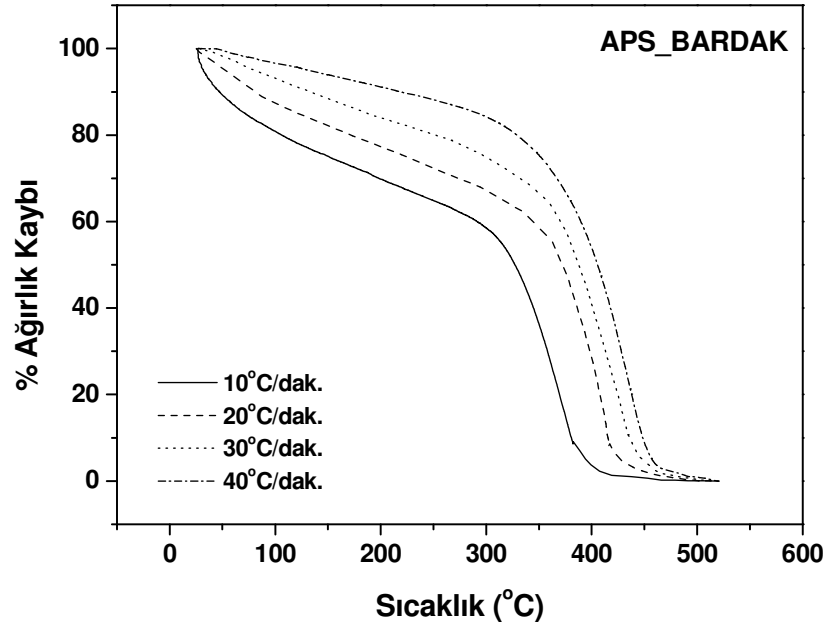
Şekil 4.8: CF05S kodlu ticari plastiğin TGA eğrileri



Şekil 4.9: APE_BORU kodlu atık plastiğin TGA eğrileri



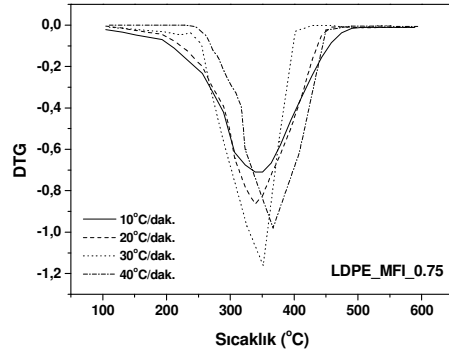
Şekil 4.10: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin TGA eğrileri



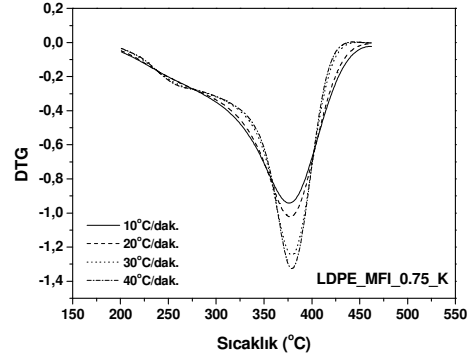
Şekil 4.11: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin TGA eğrileri

4.2. PLASTİK ÖRNEKLERİN DTG EĞRİLERİ

Termal bozunma denemeleri gerçekleştirilen tüm plastiklerin, farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramlarından türetilen DTG eğrileri, toplu olarak Şekil 4.12-Şekil 4.17’de verilmiştir.

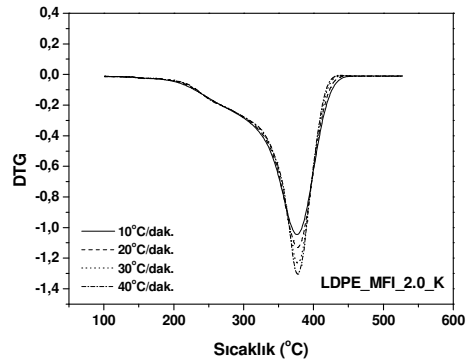


(a)

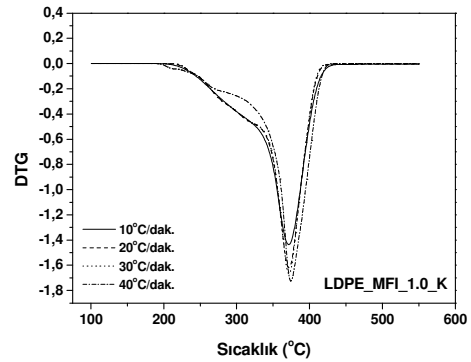


(b)

Şekil 4.12: (a) 310 E ve (b) 312 E kodlu plastik örneklerin DTG eğrileri

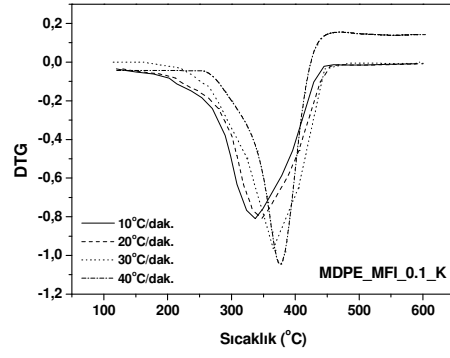


(a)

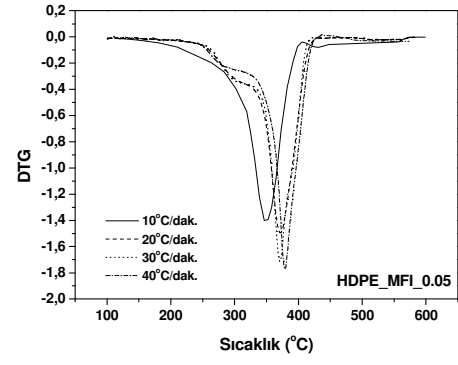


(b)

Şekil 4.13: (a) 352 E ve (b) 4101G kodlu plastik örneklerin DTG eğrileri

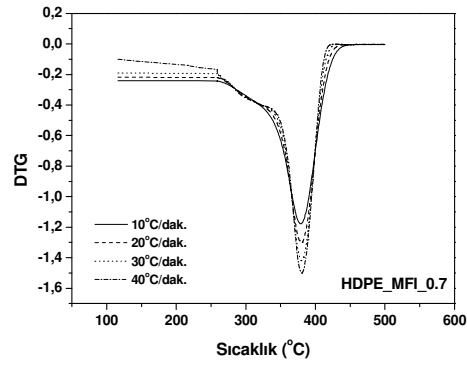


(a)

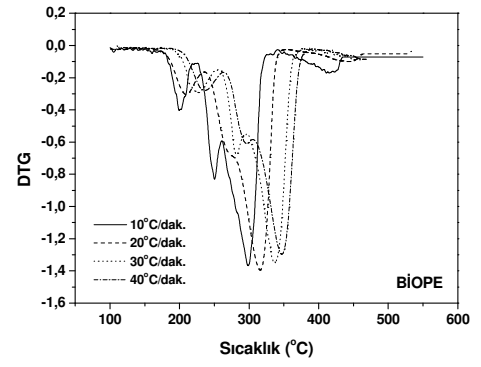


(b)

Şekil 4.14: (a) MF3713 ve (b) F0554 kodlu plastik örneklerin DTG eğrileri

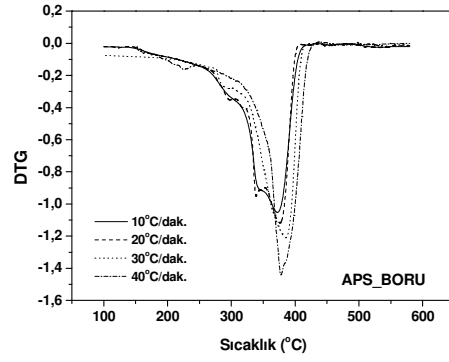


(a)

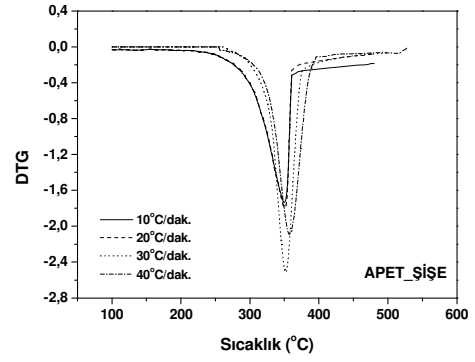


(b)

Şekil 4.15: (a) F04660 ve (b) CF05S kodlu plastiklerin DTG eğrileri

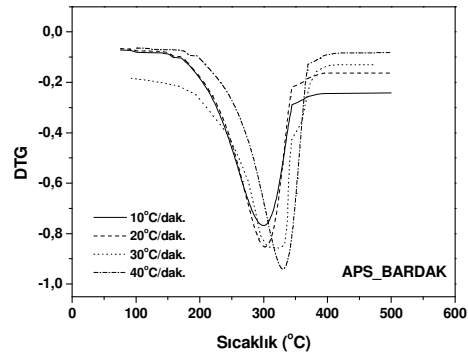


(a)



(b)

Şekil 4.16: (a) APS_BORU ve (b) APET_ŞİŞE kodlu atık plastiklerin DTG eğrileri



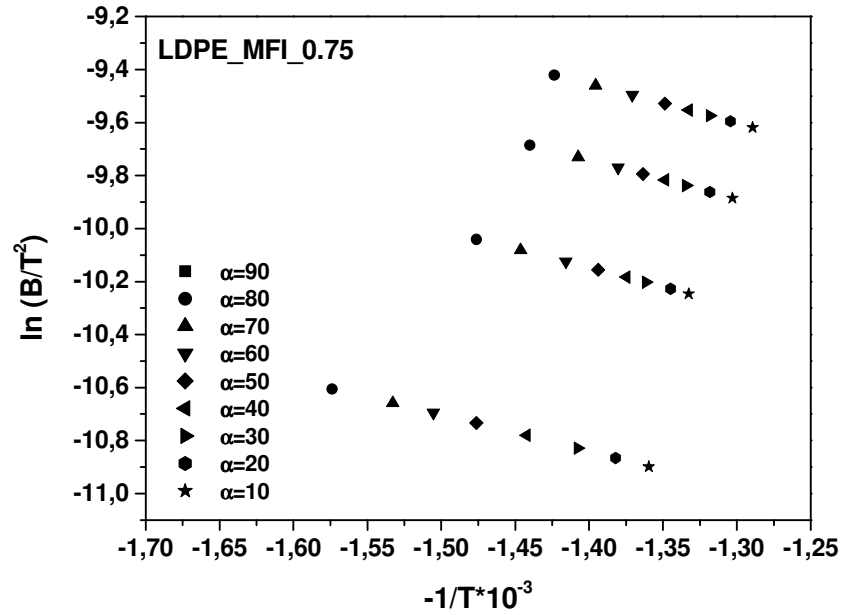
Şekil 4.17: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin DTG eğrileri

4.3. KISSINGER VE FLYNN-WALL-OZAWA MODELLERİNİN UYGULANMASI

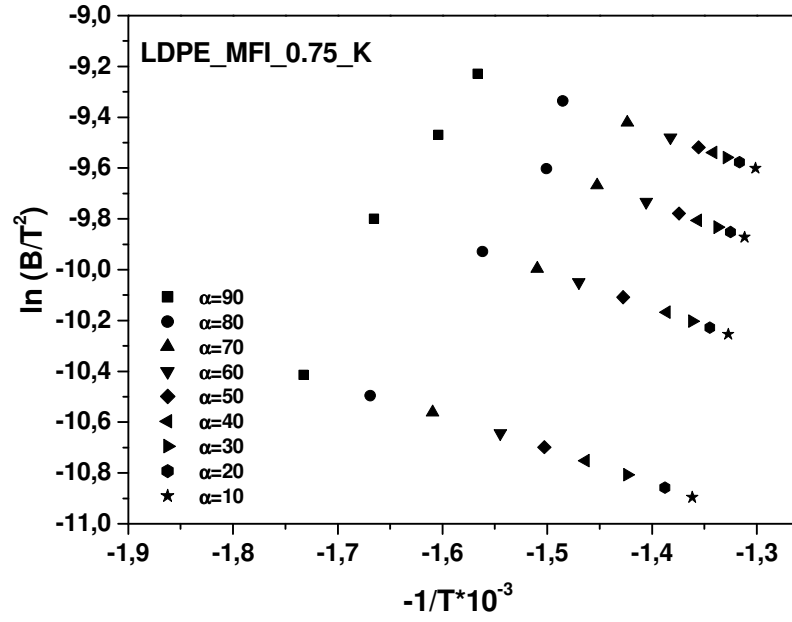
Tüm plastik örnekler için elde edilmiş olan TGA grafikleri üzerinde, farklı ısıtma hızları ve dönüşümlerde okunan sıcaklık değerlerine göre, Bölüm 2.6.5.'de verilen eşitlikler kullanılarak Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemleri uygulanmıştır. Kinetik modellerin uygulanması ile elde edilen grafikler ve grafikler yardımıyla hesaplanan değerler aşağıda sunulmuştur.

4.3.1. Kissinger Modeli ile Elde Edilen Grafikler

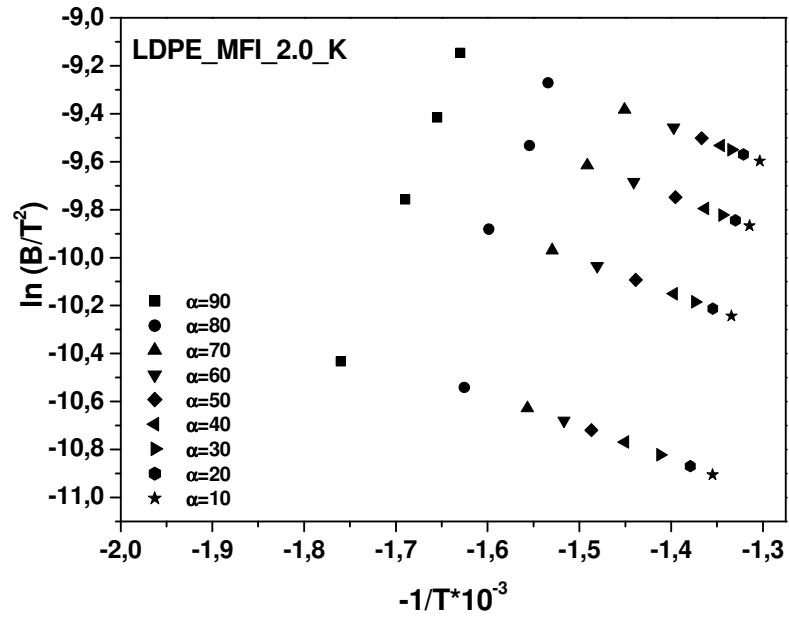
Kissinger modeli kullanılarak çizilen, tüm plastik örneklerle ait grafikler Şekil 4.18-Şekil 4.28'de verilmiştir.



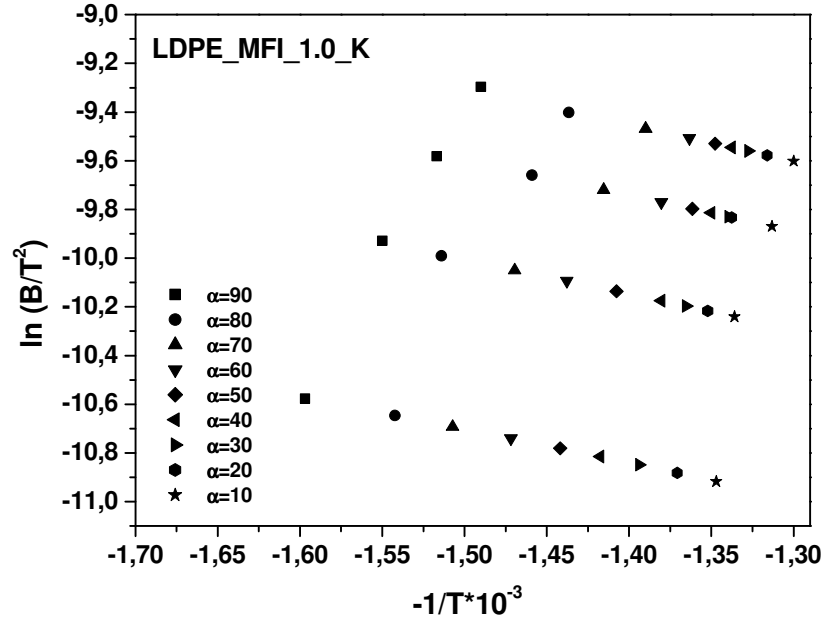
Şekil 4.18: 310E kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



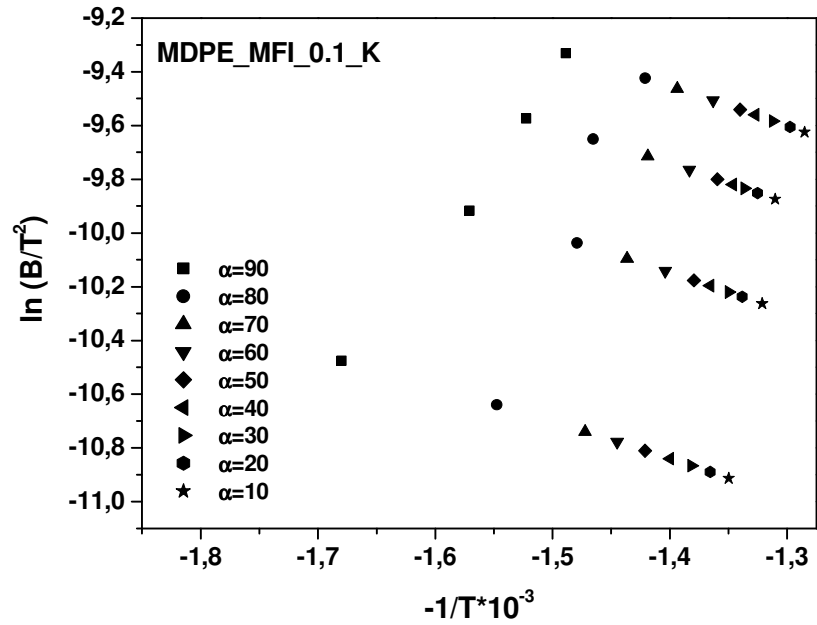
Şekil 4.19: 312E kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



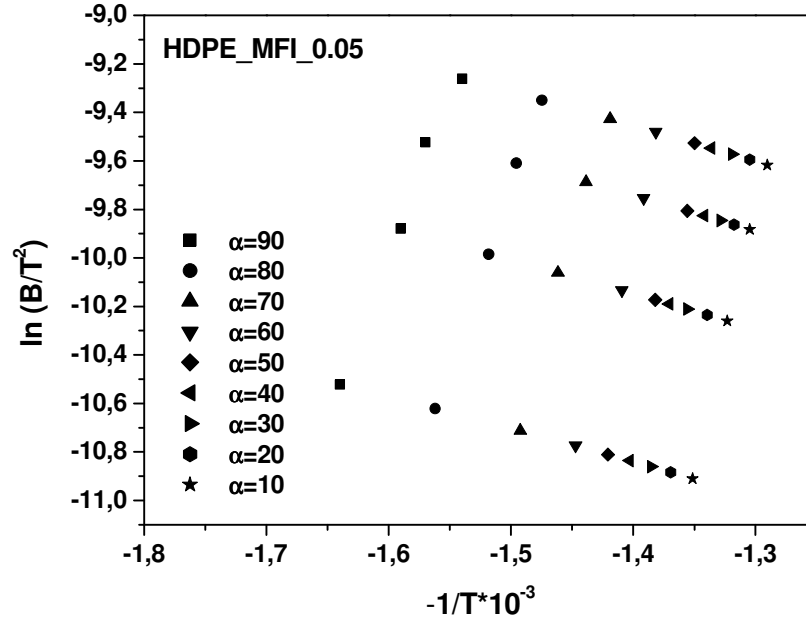
Şekil 4.20: 352E kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



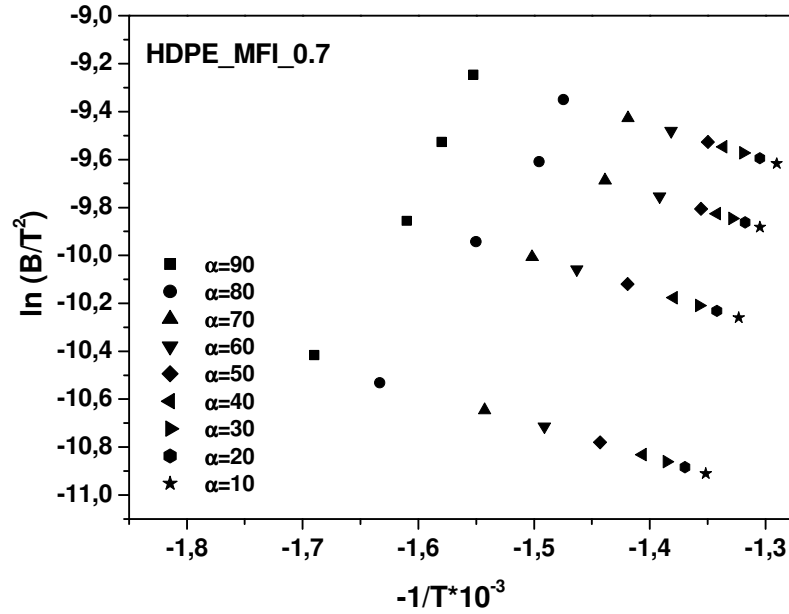
Şekil 4.21: 4101G kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



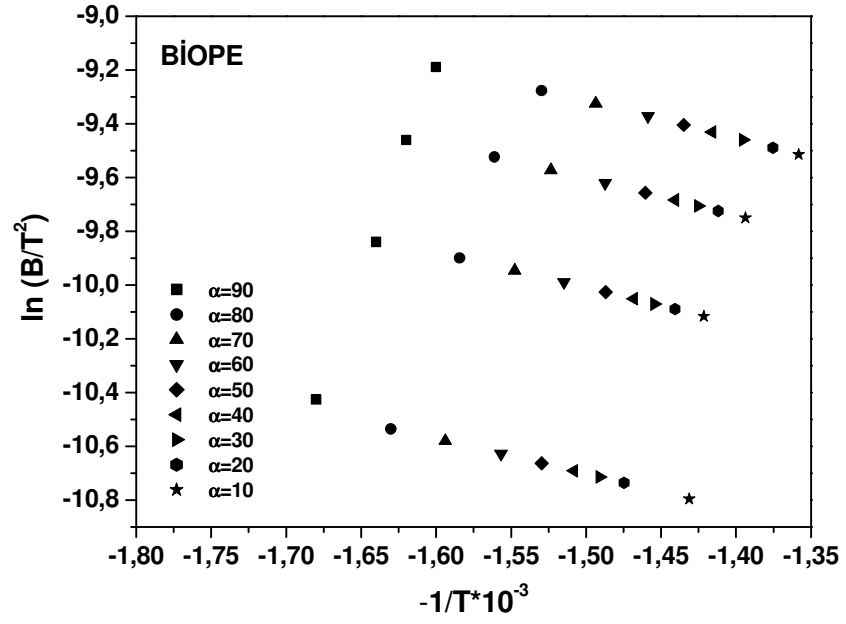
Şekil 4.22: MF3713 kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



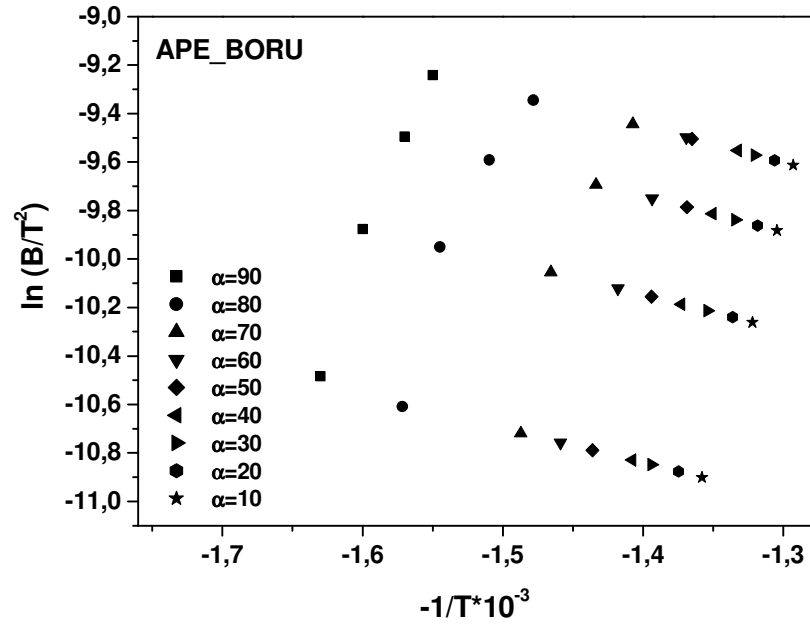
Şekil 4.23: F0554S kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



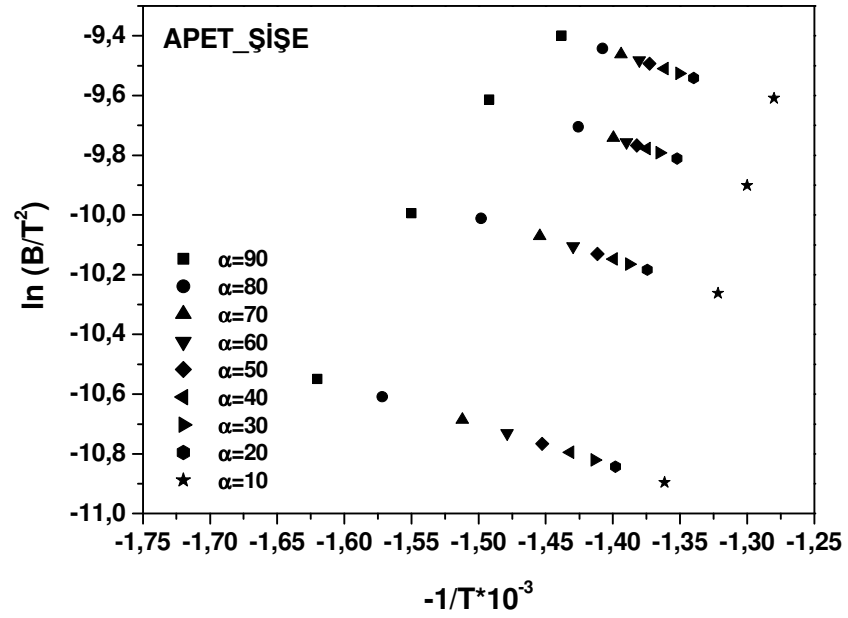
Şekil 4.24: F04660 kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



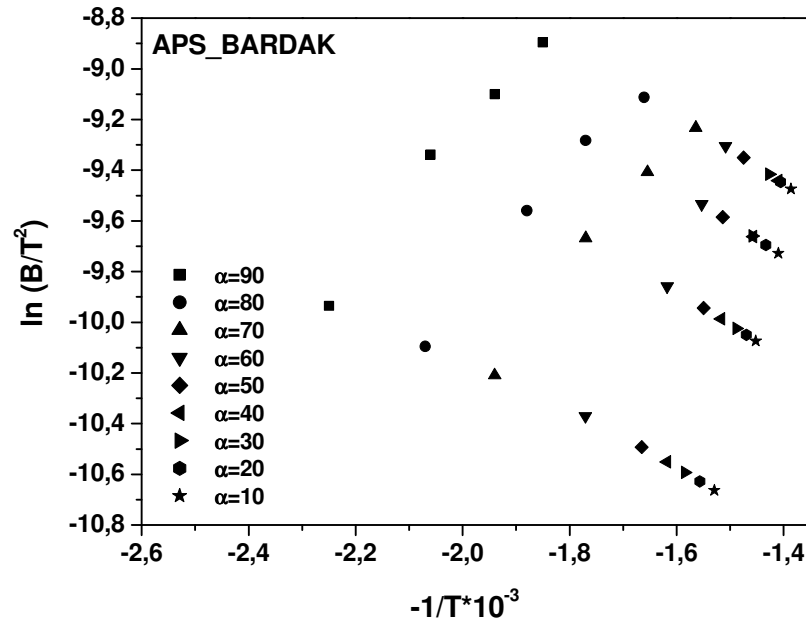
Şekil 4.25: CF05S kodlu ticari plastiğin Kissinger grafikleri



Şekil 4.26: APE_BORU kodlu atık plastiğin Kissinger grafikleri



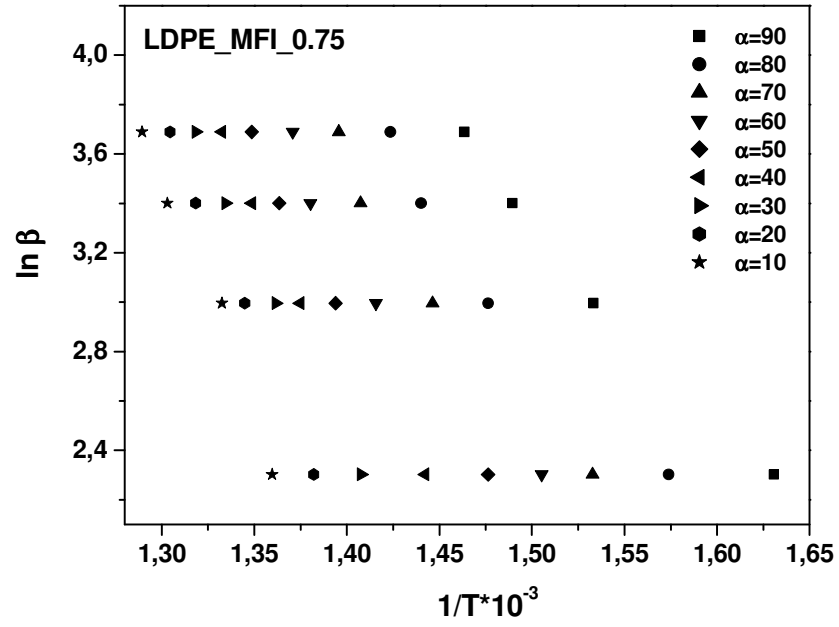
Şekil 4.27: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin Kissinger grafikleri



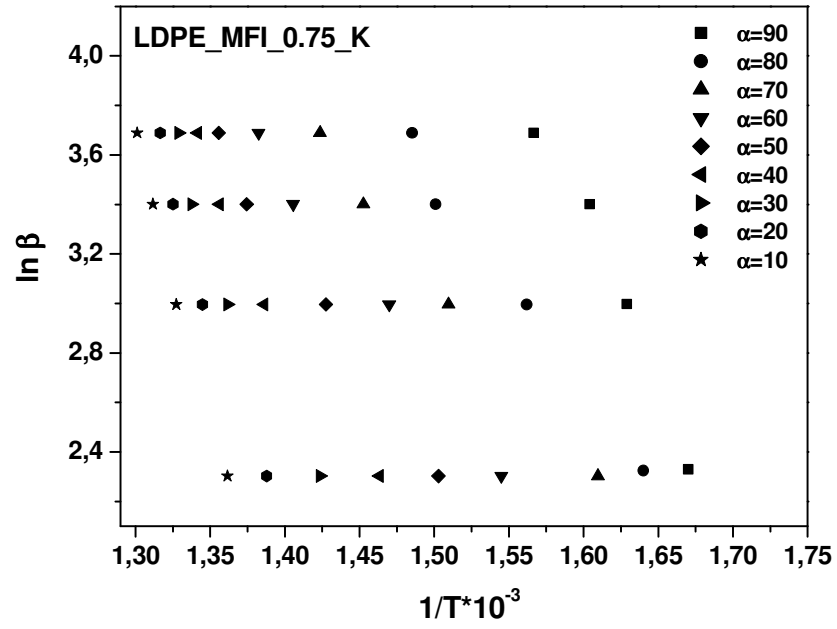
Şekil 4.28: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Kissinger grafikleri

4.3.2. Flynn-Wall-Ozawa Modeli ile Elde Edilen Grafikler

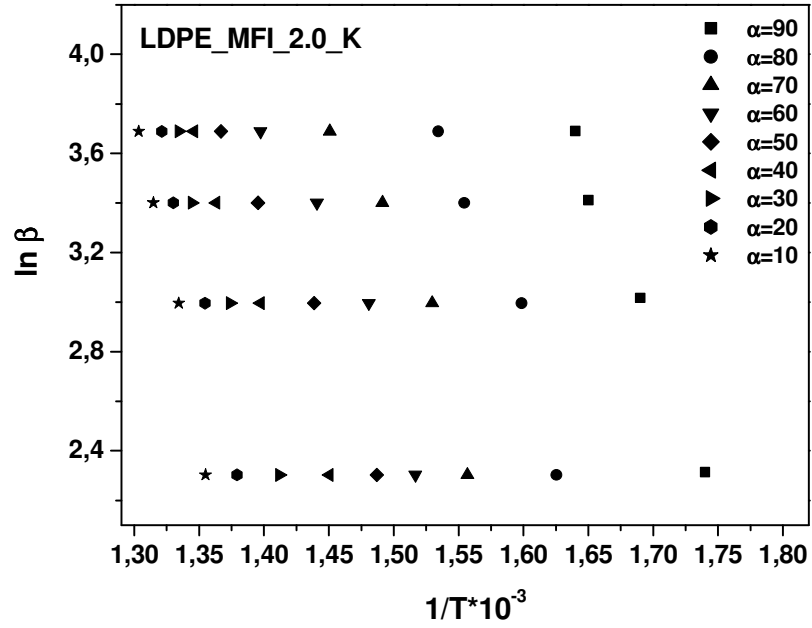
Flynn-Wall-Ozawa modeli kullanılarak çizilen, tüm plastik örneklerle ait grafikler Şekil 4.29-Şekil 4.39’da verilmiştir.



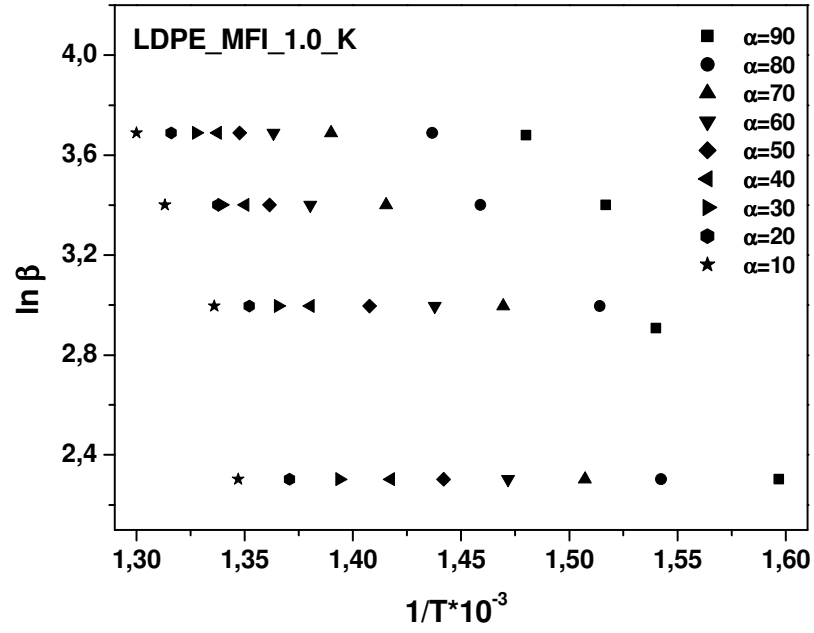
Şekil 4.29: 310E kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



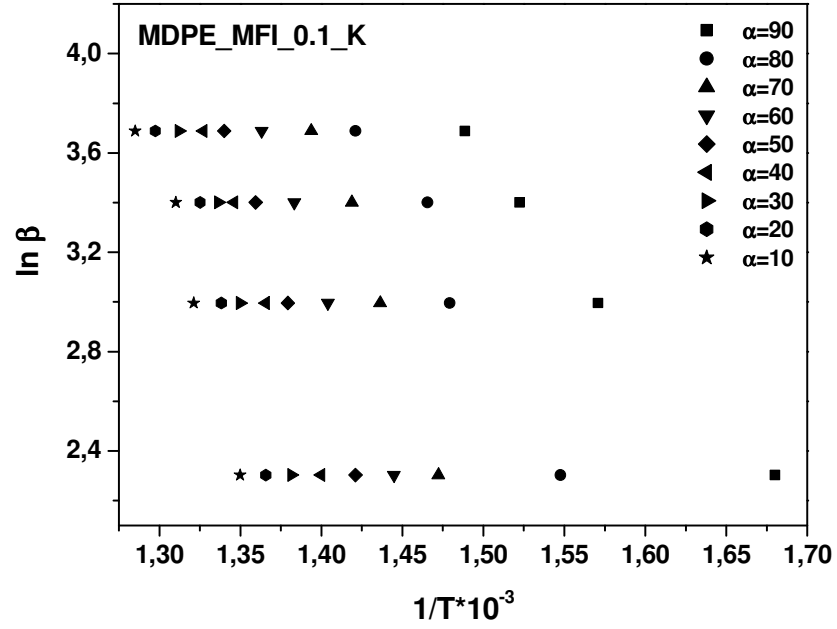
Şekil 4.30: 312E kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



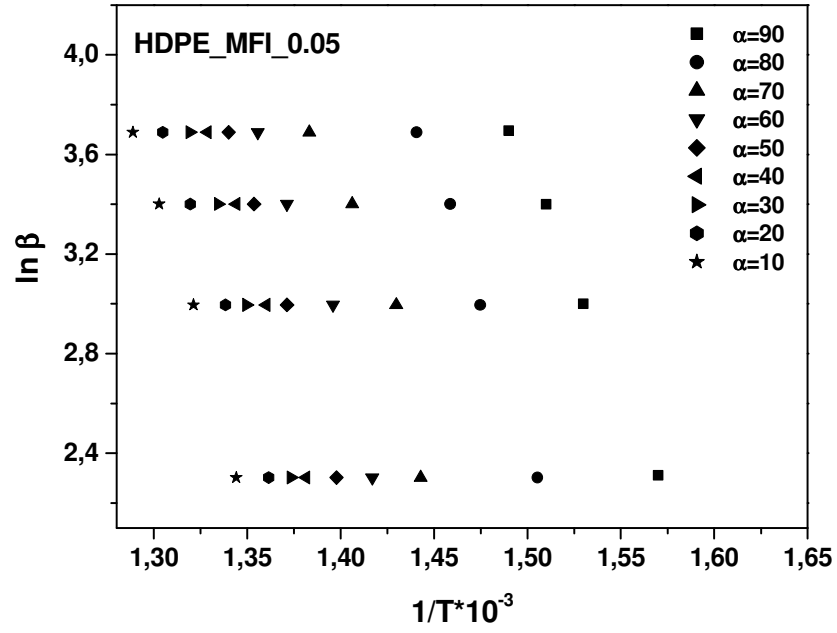
Şekil 4.31: 352E kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



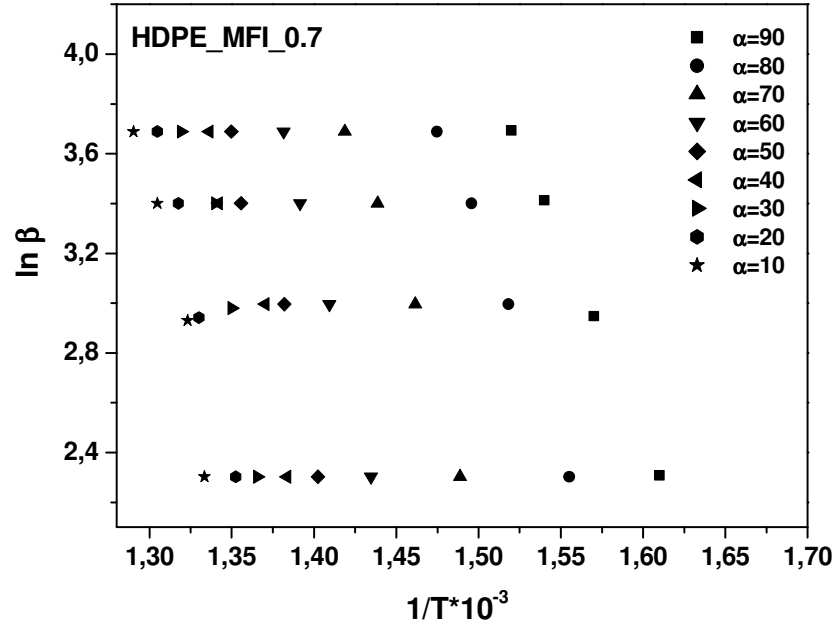
Şekil 4.32: 4101G kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



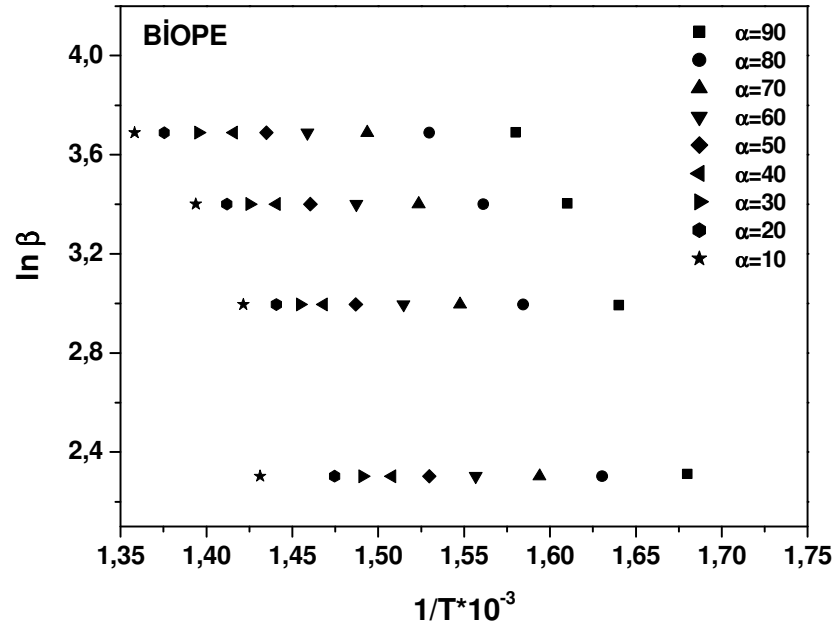
Şekil 4.33: MF 3713 kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



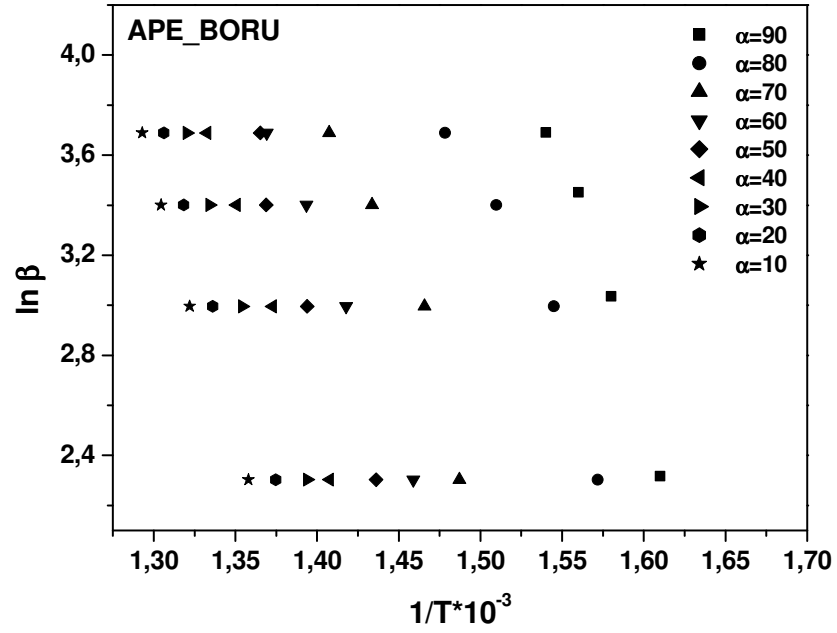
Şekil 4.34: F0554S kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



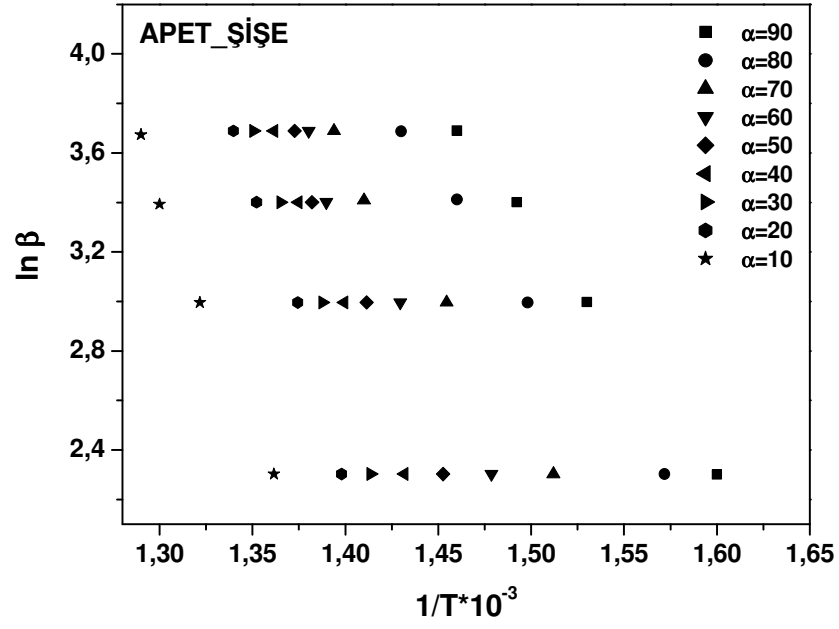
Şekil 4.35: F04660 kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



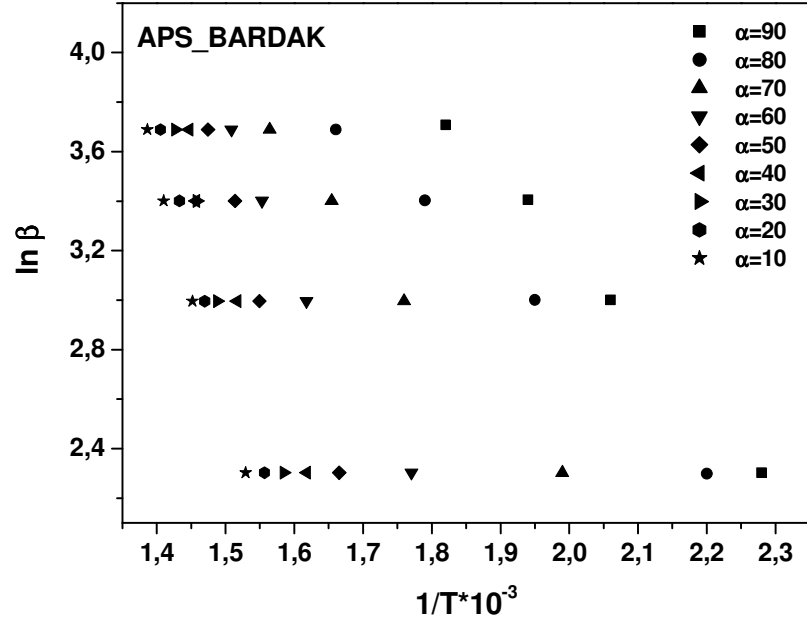
Şekil 4.36: CF05S kodlu ticari plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



Şekil 4.37: APE_BORU kodlu plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



Şekil 4.38: APET_ŞİŞE kodlu plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri



Şekil 4.39: APS_BARDAK kodlu plastiğin Flynn-Wall-Ozawa grafikleri

4.3.3. Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa Modelleri ile Elde Edilen Tablolar

Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) modelleri kullanılarak hazırlanan, tüm plastik örneklere ait Tablolar, Tablo 4.1 - Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.1: 310 E kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	57	0,9942	0,1	64	0,9957	23
0,2	62	0,9816	0,2	70	0,9864	23
0,3	68	0,9832	0,3	76	0,9874	24
0,4	69	0,9756	0,4	76	0,9817	23
0,5	75	0,9831	0,5	83	0,9871	25
0,6	91	0,9899	0,6	97	0,9920	28
0,7	116	0,9995	0,7	122	0,9996	33
0,8	134	0,9989	0,8	139	0,9990	37
0,9	146	0,9895	0,9	150	0,9912	39
<i>Ort E_a = 91 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 97 kJ/mol</i>			

Tablo 4.2: 312E kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	58	0,9922	0,1	56	0,9852	24
0,2	59	0,9635	0,2	58	0,9939	23
0,3	50	0,9978	0,3	58	0,9984	21
0,4	57	0,9940	0,4	65	0,9959	22
0,5	64	0,9954	0,5	72	0,9967	25
0,6	79	0,9855	0,6	87	0,9959	21
0,7	103	0,9811	0,7	110	0,9887	31
0,8	144	0,9913	0,8	149	0,9925	40
0,9	177	0,9969	0,9	180	0,9973	29
<i>Ort E_a = 88 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 93 kJ/mol</i>			

Tablo 4.3: 352E kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	82	0,9998	0,1	75	0,9939	22
0,2	107	0,9704	0,2	112	0,9753	22
0,3	93	0,9790	0,3	99	0,9890	32
0,4	83	0,9625	0,4	90	0,9710	28
0,5	83	0,9925	0,5	90	0,9944	27
0,6	97	0,9988	0,6	103	0,9991	28
0,7	131	0,9956	0,7	136	0,9963	23
0,8	178	0,9923	0,8	181	0,9933	30
0,9	207	0,9931	0,9	208	0,9939	34
<i>Ort $E_a=118$ kJ/mol</i>			<i>Ort $E_a=122$ kJ/mol</i>			

Tablo 4.4: 4101G kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	104	0,9973	0,1	104	0,9838	21
0,2	88	0,9802	0,2	95	0,9784	30
0,3	81	0,9753	0,3	88	0,9911	27
0,4	85	0,9777	0,4	92	0,9749	28
0,5	102	0,9801	0,5	108	0,9841	31
0,6	128	0,9967	0,6	133	0,9972	23
0,7	157	0,9947	0,7	161	0,9956	27
0,8	198	0,9690	0,8	200	0,9824	33
0,9	213	0,9981	0,9	214	0,9814	35
<i>Ort $E_a=128$ kJ/mol</i>			<i>Ort $E_a=133$ kJ/mol</i>			

Tablo 4.5: MF3713 kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	59	0,9998	0,1	57	0,9970	21
0,2	83	0,9781	0,2	89	0,9829	29
0,3	139	0,9915	0,3	143	0,9928	25
0,4	131	0,9989	0,4	136	0,9991	26
0,5	132	0,9989	0,5	137	0,9991	23
0,6	149	0,9980	0,6	153	0,9983	26
0,7	158	0,9865	0,7	162	0,9884	27
0,8	160	0,9721	0,8	164	0,9760	27
0,9	170	0,9779	0,9	174	0,9808	28
<i>Ort E_a = 131 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 135 kJ/mol</i>			

Tablo 4.6: F0554S kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	94	0,9872	0,1	100	0,9991	35
0,2	170	0,9968	0,2	172	0,9972	31
0,3	169	0,9462	0,3	171	0,9701	30
0,4	170	0,9838	0,4	173	0,9858	30
0,5	188	0,9987	0,5	191	0,9989	32
0,6	207	0,9919	0,6	209	0,9929	35
0,7	203	0,9957	0,7	205	0,9962	34
0,8	190	0,9939	0,8	193	0,9946	32
0,9	196	0,9947	0,9	198	0,9954	32
<i>Ort E_a = 177kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 179 kJ/mol</i>			

Tablo 4.7: F04660 kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	134	0,9963	0,1	122	0,9997	26
0,2	134	0,9970	0,2	138	0,9980	26
0,3	153	0,9903	0,3	157	0,9917	28
0,4	203	0,9992	0,4	204	0,9993	35
0,5	190	0,9822	0,5	192	0,9840	32
0,6	201	0,9983	0,6	202	0,9828	34
0,7	233	0,9989	0,7	234	0,9993	38
0,8	236	0,9941	0,8	236	0,9960	39
0,9	247	0,9780	0,9	243	0,9817	39
<i>Ort E_a = 192 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 192 kJ/mol</i>			

Tablo 4.8: CF05S kodlu ticari plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	78	0,9986	0,1	84	0,9923	21
0,2	107	0,9923	0,2	111	0,9937	22
0,3	107	0,9942	0,3	112	0,9953	21
0,4	108	0,9933	0,4	113	0,9946	21
0,5	112	0,9966	0,5	117	0,9973	22
0,6	115	0,9953	0,6	120	0,9962	22
0,7	109	0,9862	0,7	115	0,9888	21
0,8	104	0,9720	0,8	110	0,9774	21
0,9	127	0,9817	0,9	132	0,9787	23
<i>Ort E_a = 107 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 113 kJ/mol</i>			

Tablo 4.9: APE_BORU kodlu atık plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	127	0,9924	0,1	130	0,9907	31
0,2	108	0,9654	0,2	113	0,9713	21
0,3	126	0,9618	0,3	131	0,9678	23
0,4	118	0,9967	0,4	124	0,9973	22
0,5	139	0,9849	0,5	144	0,9871	25
0,6	142	0,9988	0,6	147	0,9990	25
0,7	144	0,9989	0,7	148	0,9990	25
0,8	155	0,9972	0,8	159	0,9976	26
0,9	163	0,9981	0,9	167	0,9983	27
<i>Ort E_a = 136 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 140 kJ/mol</i>			

Tablo 4.10: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	91	0,9996	0,1	87	0,9997	29
0,2	87	0,9877	0,2	94	0,9916	31
0,3	94	0,9822	0,3	90	0,9864	28
0,4	99	0,9917	0,4	106	0,9985	32
0,5	127	0,9951	0,5	132	0,9958	23
0,6	150	0,9982	0,6	154	0,9985	27
0,7	169	0,9945	0,7	172	0,9950	29
0,8	182	0,9937	0,8	184	0,9945	31
0,9	153	0,9998	0,9	148	0,9972	24
<i>Ort E_a = 128 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 130 kJ/mol</i>			

Tablo 4.11: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Kissinger ve FWO modelleri ile hesaplanmış kinetik katsayıları

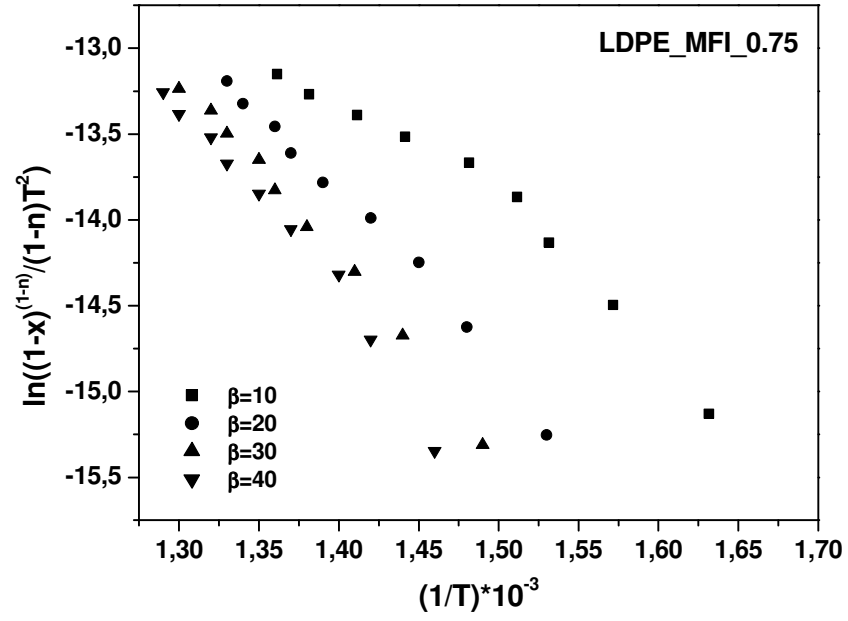
<i>Kissinger</i>			<i>Flynn-Wall-Ozawa</i>			
α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	α (dönüşüm)	E_a (kJ/mol)	r^2	E_a/RT
0,1	22	0,9942	0,1	25	0,9988	24
0,2	20	0,9934	0,2	21	0,9987	23
0,3	22	0,9935	0,3	26	0,9988	21
0,4	33	0,9937	0,4	41	0,9958	20
0,5	50	0,9891	0,5	57	0,9922	21
0,6	45	0,9995	0,6	60	0,9879	21
0,7	62	0,9892	0,7	69	0,9911	23
0,8	65	0,9957	0,8	72	0,9967	24
0,9	68	0,9982	0,9	76	0,9986	24
<i>Ort E_a = 43 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 50 kJ/mol</i>			

4.4. COATS REDFERN MODELİNİN UYGULANMASI

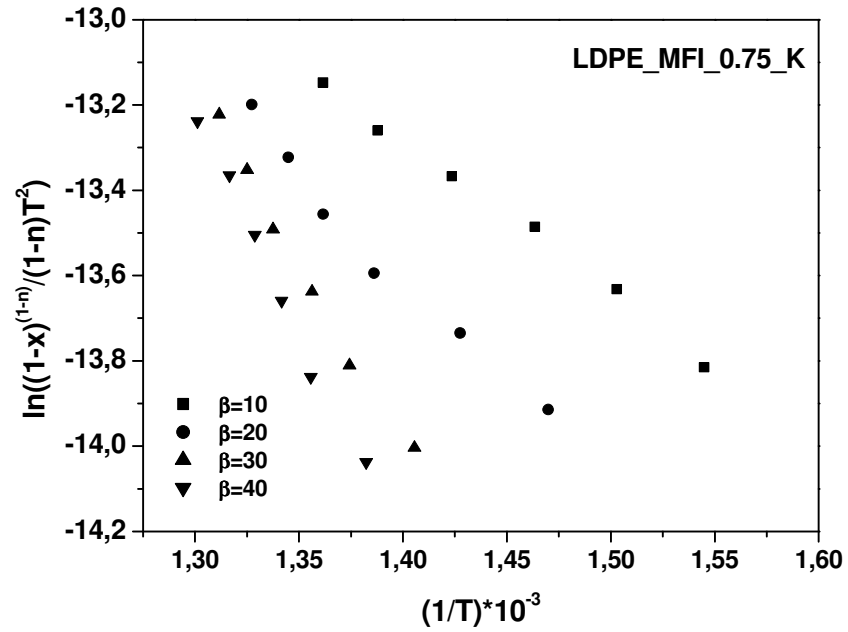
Tüm plastik örnekler için elde edilmiş olan TGA grafikleri üzerinde, farklı ısıtma hızları ve dönüşümlerde okunan sıcaklık değerlerine göre, ayrıntıları Bölüm 2.6.5.'de verilen eşitlikler kullanılarak, Coats Redfern modeli uygulanmıştır. Kinetik modelin uygulanması ile elde edilen grafikler ve grafikler yardımıyla hesaplanan değerler aşağıda sunulmuştur.

4.4.1. Coats Redfern Modeli ile Elde Edilen Grafikler

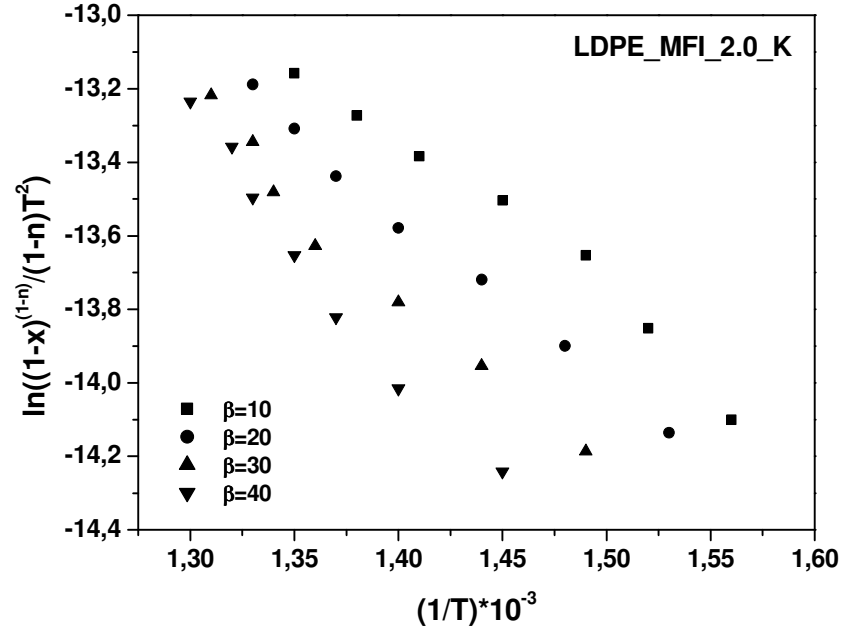
Coats Redfern modeli kullanılarak çizilen, tüm plastik örneklerle ait grafikler Şekil 4.40- Şekil 4.50'de verilmiştir.



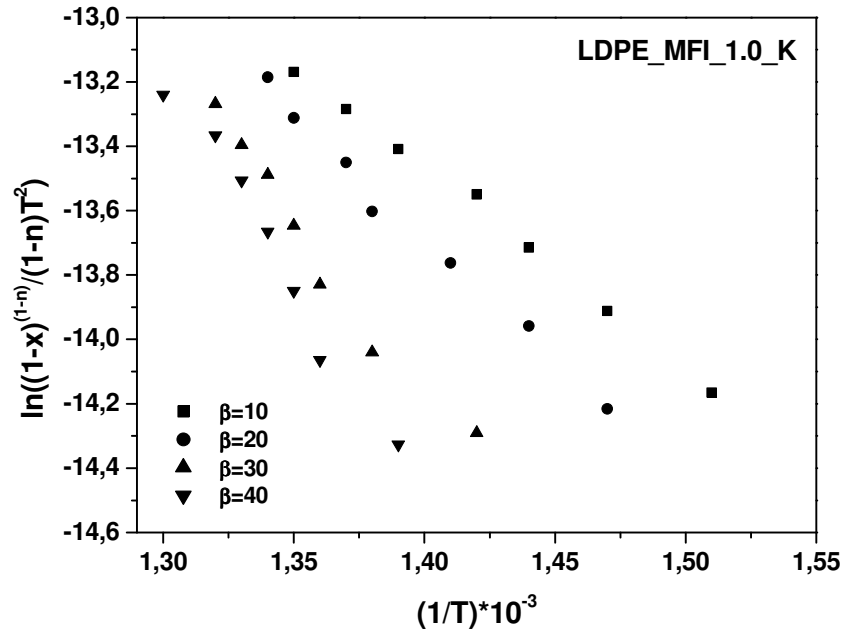
Şekil 4.40: 310E kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



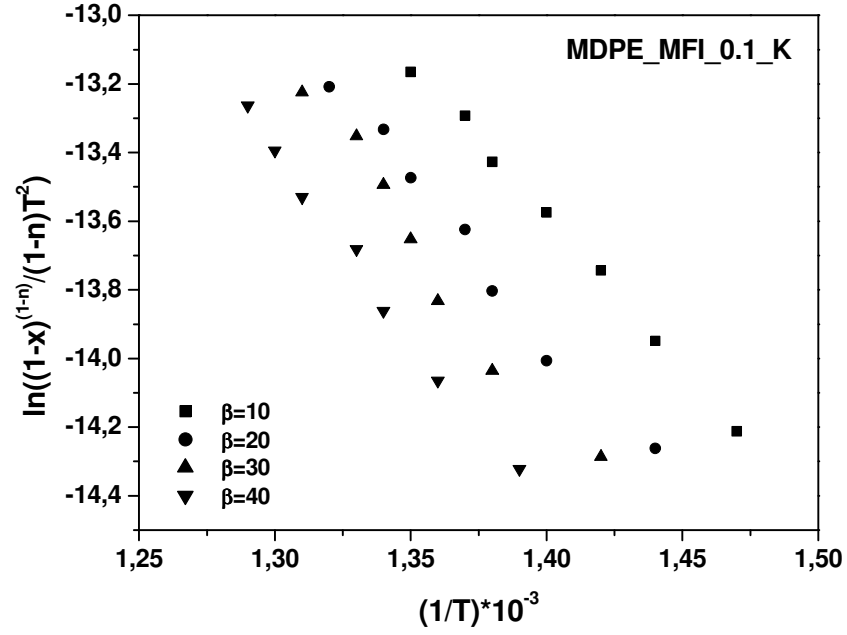
Şekil 4.41: 312E kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



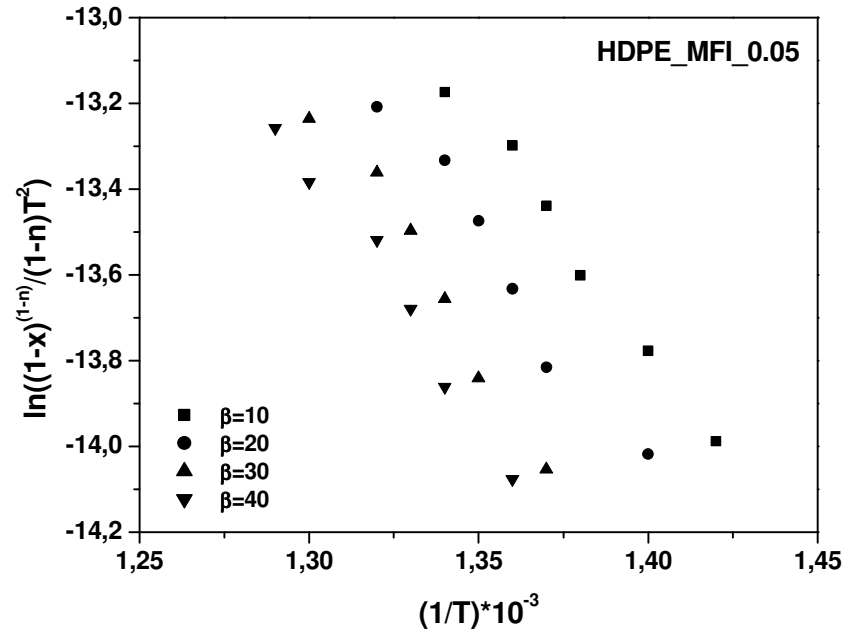
Şekil 4.42: 352E kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



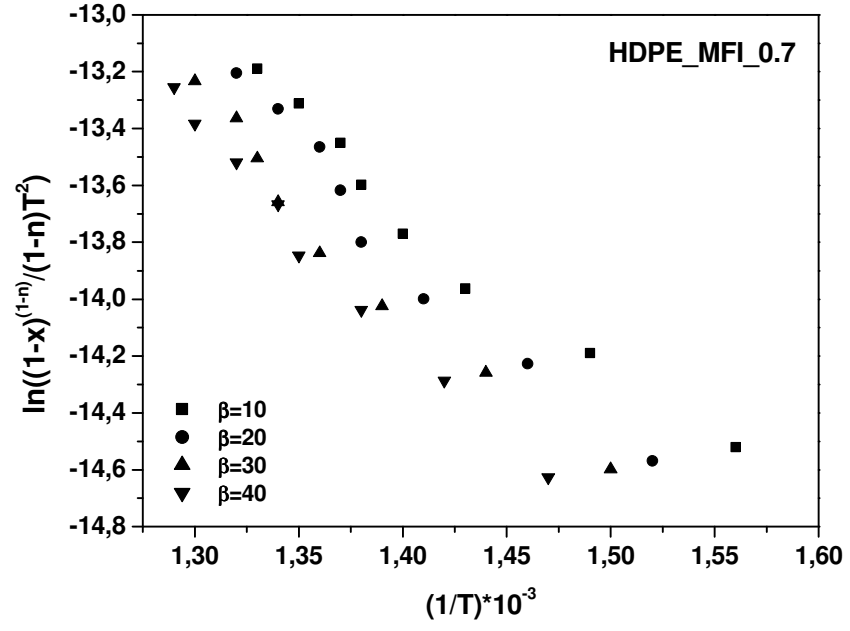
Şekil 4.43: 4101G kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



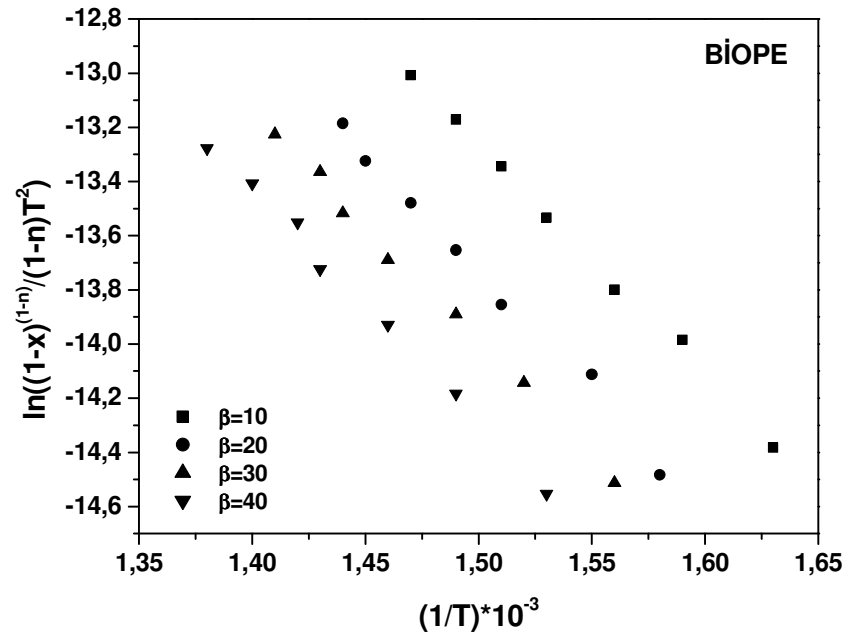
Şekil 4.44: MF3713 kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



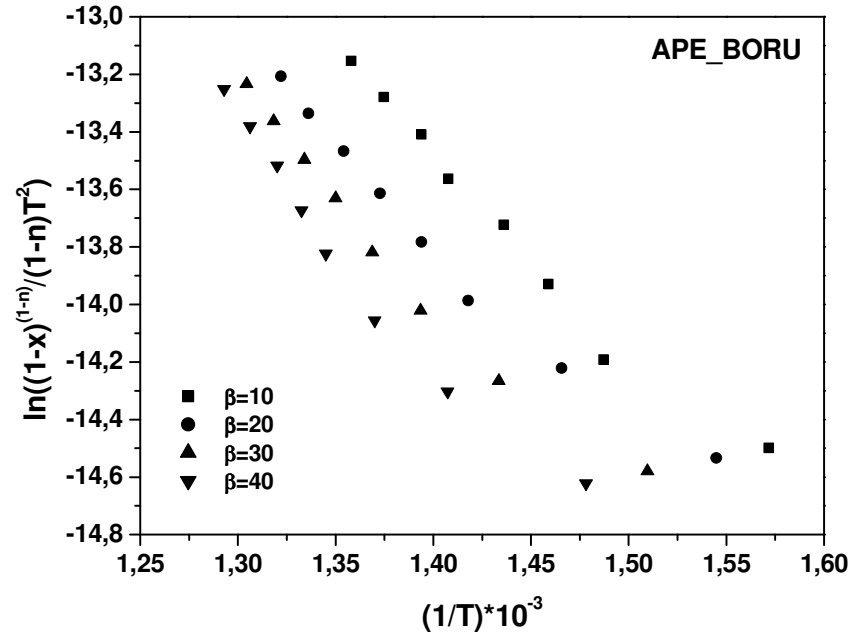
Şekil 4.45: F0554S kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



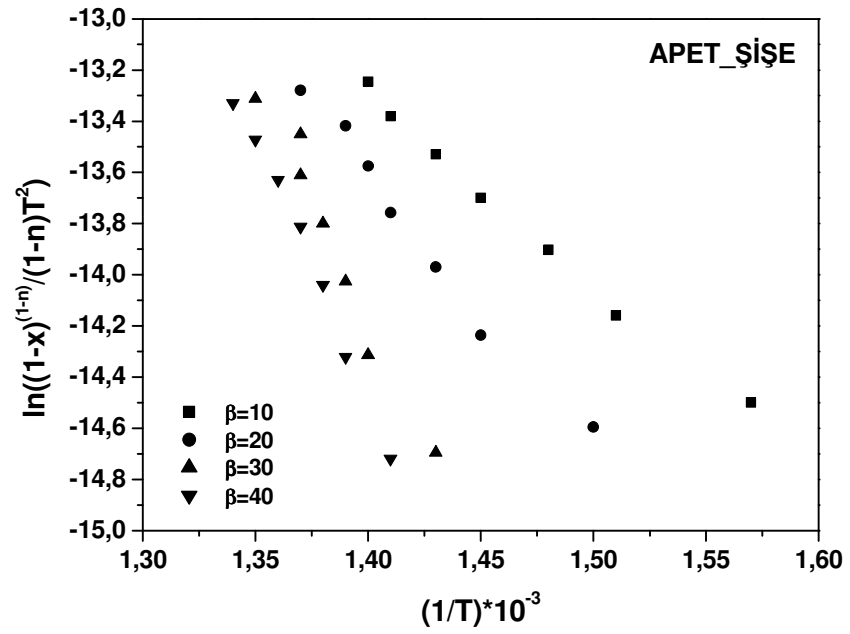
Şekil 4.46: F04660 kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



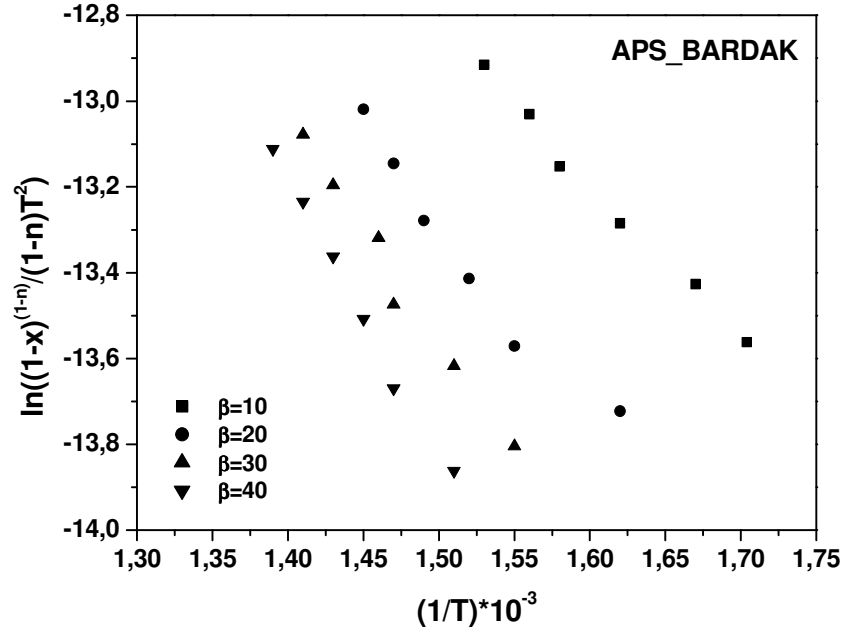
Şekil 4.47: CF05S kodlu ticari plastiğin Coats Redfern grafikleri



Şekil 4.48: APE_BORU kodlu atık plastiğin Coats Redfern grafikleri



Şekil 4.49: APET_ŞİŞE kodlu atık plastiğin Coats Redfern grafikleri



Şekil 4.50: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Coats Redfern grafikleri

4.4.2. Coats Redfern Modeli ile Elde Edilen Tablolar

Coats Redfern modeli kullanılarak hazırlanan Tablolar Tablo 4.12 - Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.12: 310E ve 312E kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Coats Redfern</i> 310E			<i>Coats Redfern</i> 312E		
β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2	β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2
10	83	0,9877	10	68	0,9949
20	84	0,9986	20	81	0,9949
30	93	0,9984	30	78	0,9938
40	97	0,9993	40	92	0,9851
<i>Ort E_a = 89 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a = 80 kJ/mol</i>		

Tablo 4.13: 352E ve 4101G kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Coats Redfern</i> 352E			<i>Coats Redfern</i> 4101G		
β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2	β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2
10	99	0,9949	10	102	0,9873
20	108	0,9994	20	116	0,9971
30	118	0,9993	30	130	0,9911
40	124	0,9879	40	136	0,9884
Ort E_a= 112 kJ/mol			Ort E_a= 121 kJ/mol		

Tablo 4.14: MF3713 ve F0554S kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Coats Redfern</i> MF3713			<i>Coats Redfern</i> F0554S		
β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2	β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2
10	125	0,9999	10	158	0,9960
20	141	0,9873	20	159	0,9915
30	137	0,9942	30	166	0,9869
40	154	0,9985	40	191	0,9894
Ort E_a= 139 kJ/mol			Ort E_a= 169 kJ/mol		

Tablo 4.15: F04660 ve CF05S kodlu ticari plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Coats Redfern</i> F04660			<i>Coats Redfern</i> CF05S		
β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2	β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2
10	173	0,9993	10	80	0,9993
20	189	0,9981	20	86	0,9953
30	194	0,9892	30	100	0,9880
40	206	0,9999	40	108	0,9975
Ort E_a= 191 kJ/mol			Ort E_a= 93 kJ/mol		

Tablo 4.16: APE_BORU ve APET_ŞİŞE kodlu atık plastiklerin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Coats Redfern</i>			<i>APET_ŞİŞE</i>		
<i>APE_BORU</i>			<i>APET_ŞİŞE</i>		
β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2	β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2
10	132	0,9978	10	86	0,9968
20	125	0,9950	20	102	0,9984
30	134	0,9960	30	168	0,9892
40	136	0,9854	40	170	0,9892
<i>Ort E_a= 132 kJ/mol</i>			<i>Ort E_a= 131 kJ/mol</i>		

Tablo 4.17: APS_BARDAK kodlu atık plastiğin Coats Redfern modeli ile hesaplanmış kinetik katsayıları

<i>Coats Redfern</i>		<i>APS_BARDAK</i>
β (°C/dak)	E_a (kJ/mol)	r^2
10	30	0,9954
20	35	0,9758
30	43	0,9911
40	54	0,9968
<i>Ort E_a= 40 kJ/mol</i>		

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı, farklı özelliklere sahip, polietilen (PE), polistiren (PS) ve poli(etilen tereftalat) (PET) gibi çeşitli ticari plastiklerin bozunma davranışlarını ve bozunma kinetiklerini Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile belirlemektir.

Bu amaçla, çeşitli firmalardan temin edilen, katkılı veya katkısız özellikte ticari plastik hammaddelerin [*alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), nişasta katkılı polietilen (BİOPE)*] ve tüketici tarafından bir kere kullanılıp atılmış çeşitli atık plastiklerin (*PE boru, PET şişe ve PS bardak*) termal bozunma davranışları, TGA cihazı yardımıyla incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak, *Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa* ve *Coats-Redfern* eşitlikleri yardımıyla, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Yeni bir ürün tasarlarken, ürünün sentezi, şekillendirilmesi ve kullanım şartları gibi son noktaya kadar geçireceği tüm aşamaların düşünülmesi, çevresel etkilerin göz önüne alınması ve tasarımın buna göre yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, çevre kirliliği, geri dönüşüm, geri kazanım, bozunma gibi kavramlarla ilgili yapılan geliştirme ve iyileştirme çalışmaları gün geçtikçe önem kazanarak devam etmekte ve buna bağlı olarak, çevre kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturan ticari plastiklerin bozunması, son yıllarda daha çok gündem oluşturmaktadır. Plastik malzemelerin termal davranışlarının incelenerek modellenmesi, bozunma davranışlarının belirlenmesi, yukarıda bahsedildiği gibi, hem çevresel kaygılar sebebiyle, hem de malzemenin tasarımı, şekillendirilmesi ve tüketici tarafından kullanımı aşamalarında önemlidir.

Plastik malzemelerin pek çoğu yüksek ısı kararlılıkları, yüksek erime noktaları ve yüksek bozunma sıcaklıkları sebebiyle tercih edilmektedir. Ancak bu durum, plastik malzemelerin diğer plastiklerle harmanlanması veya şekillendirmesi aşamalarında sorun yaratabilmektedir. Plastik malzemelerin dayandığı nihai sıcaklıklar, onların şekillendirilebilirliklerini ve işlenebilirliklerini sınırlandırır. Dolayısıyla, yeni bir ürün tasarlarken, ürünün sentezi, şekillendirilmesi ve kullanım şartları gibi son noktaya kadar geçireceği tüm aşamaların düşünülmesi, çevresel etkilerin göz önüne alınması ve

tasarımın buna göre yapılması gerekmektedir. Özellikle tek kullanımlık plastik ürünler üretilirken, bu şekilde tasarlanmalı ve kullanım esnasındaki çevresel etkiler belirlenmelidir. Her ne kadar pek çok plastik malzeme, fiziksel, kimyasal ve biyolojik şartlara karşı dayanıklı olsa da, şekillendirme esansında pek çok direnç ile karşı karşıya gelmekte, dolayısıyla etki eden kuvvetler oranında birtakım bozunmalar gözlenmektedir. Dolayısıyla malzemenin bozunmaksızın şekillendirilebilmesi için, bozunma şartlarının ve bozunma limitlerinin önceden belirlenmiş olması gerekmektedir.

Plastik malzemelerin ya da polimerlerin bozunması son yıllarda, plastik atıkların yönetimi ile ilgili çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen çok sayıdaki araştırmanın temelini oluşturmaktadır. Polimerlerin bozunma kinetikleri konusundaki çalışmalar, bozunma proseslerinin modellenmesi için önemlidir. Her ne kadar polimerlerin bozunması çalışmalarında genellikle inert atmosfer tercih edilse de, oksijen ortamı da aynı oranda önemlidir. Polimerlerin, termal oksidatif bozunması, polimerin gerçek atmosferik şartlar altında nasıl davranacağı hakkında önemli ve pratik bilgiler sağlar.

Polietilen (PE), polistiren (PS) ve poli(etilentereftalat) (PET) gibi çeşitli ticari plastiklerin ısı karşısında gösterdikleri davranışlar birbirinden oldukça farklıdır. Maddenin saf olması ya da çeşitli katkı maddeleri içermesi de termal davranışı üzerinde etkili olan parametrelerden bir tanesidir. Tez kapsamında, öncelikle farklı molekül ağırlıklarında ve farklı eriyik akış hızı (MFR) değerlerinde, katkılı ve katkısız polietilen hammaddelerin termal bozunma davranışları TGA yöntemi ile belirlenmiştir. Bu şekilde, farklı molekül ağırlıklarının ve MFR değerlerinin, plastiklerin bozunma davranışları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca kullanılan katkı maddelerinin bozunma üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Malzemenin belirli ısıtma hızlarında ısıtılması suretiyle meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri tespit edilmiş ve elde edilen TGA eğrileri birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Takiben çeşitli firmalardan temin edilmiş diğer ticari plastiklerin (LDPE, MDPE, HDPE, BİOPE) ve tüketici tarafından kullanıldıktan sonra atılmış olan atık plastiklerin (PE, PS, PET) bozunma davranışları, TGA yöntemi ile benzer şekilde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Konu ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında, literatürde çeşitli plastiklerin bozunma davranışları ile ilgili çalışmaların yer aldığı görülmektedir. Ancak, yapılan bu çalışmalarda, tek bir plastik malzeme üzerinde çalışılmış ve genellikle saf plastik malzemeler kullanılmıştır. Bu çalışmada ise, geniş ölçekli bir tarama yapılarak, hem ticari hammadde olarak kullanılan çeşitli saf plastiklerin, hem de tüketici tarafından kullanıldıktan sonra atılmış olan atık plastiklerin bozunma davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir ki bu çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Bu şekilde edilmiş olan verilerin, diğer bilimsel ve sanayi ölçekli araştırmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, plastik malzemelerin termal davranışlarının incelenerek modellenmesi, bozunma davranışlarının belirlenmesi, yukarıda da bahsedildiği gibi, hem çevresel kaygılar sebebiyle, hem de malzemenin tasarımı, şekillendirilmesi ve tüketici tarafından kullanımı aşamalarında önem teşkil etmektedir. Termal bozunma davranışlarının belirlenmesi, hem plastik malzemelerin sentezi ve şekillendirilmesi ve hem de kullanımı ve kullanım sonrası aşamalarında yön gösterici olacaktır. Bu tez çalışmasında elde edilen ve sunulan sonuçlar gerek bilimsel literatüre, gerekse de ülkemizdeki atık geri kazanımı yönündeki çevresel çalışmalara katkıda bulunacaktır.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen, TGA sonuçlarına bakıldığında, ısıtma hızı arttırıldıkça, tüm plastik malzemelerin TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü ısıtma hızı arttırıldığında, istenilen sıcaklıklara ulaşma süresi, doğru orantılı olarak azalacaktır. Bu sonuç DTG eğrilerinde de net bir şekilde görülmektedir ve ısıtma hızı arttırıldıkça DTG eğrilerine ait maksimum pik sıcaklıkları da artmaktadır. DTG eğrilerinden okunan ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıkları gösteren pik sıcaklıkları, tüm plastik örnekleri için Tablo 4.18’de verilmiştir. Tablodaki değerlere bakıldığında, ısıtma hızı arttırıldığında, genel olarak, tüm plastik örneklerin DTG maksimum pik sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı net olarak görülmektedir.

Tablo 4.18: DTG maksimum pik sıcaklıkları

<i>Isıtma Hızı</i>	<i>Ticari Plastik Örneklerin Ticari Kodları</i>								<i>Atık Plastikler</i>		
<i>°C/dak</i>	<i>310E</i>	<i>312E</i>	<i>352E</i>	<i>4101G</i>	<i>MF3713</i>	<i>F0554S</i>	<i>F04660</i>	<i>CF05S</i>	<i>PE</i>	<i>PET</i>	<i>PS</i>
10	332	324	341	334	316	347	372	287	334	337	289
20	360	349	352	348	353	361	356	294	344	352	329
30	383	360	369	364	364	379	371	302	356	371	336
40	395	353	379	371	379	382	380	311	372	382	358

Tüm plastik örneklerin TGA grafiklerinden elde edilen verilerden hazırlanan ve belirli % ağırlık kayıplarına ya da başka bir deyişle bozunma yüzdelere karşılık gelen sıcaklıklar Tablo 4.19’da toplu olarak verilmiştir. Tablo 4.19 incelendiğinde, beklenildiği gibi, saf veya atık tüm plastik örneklerin bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.19: Belirli % ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklık değerleri*

<i>% Ağırlık kayıpları</i>												
<i>Kodu</i>	<i>Ticari Kodu</i>	<i>10</i>	<i>20</i>	<i>30</i>	<i>40</i>	<i>50</i>	<i>60</i>	<i>79</i>	<i>80</i>	<i>90</i>	<i>Nihai bozunma sıcaklığı</i>	
		<i>Sıcaklık (°C)</i>										
LDPE_MFI_0.75	310 E	340	362	379	391	404	420	437	450	462	654	
LDPE_MFI_0.75_K	312 E	145	304	348	374	392	410	429	447	461	580	
LDPE_MFI_1.0_K	4101G	170	342	369	386	399	416	435	452	465	627	
LDPE_MFI_2.0_K	352 E	353	375	390	406	420	432	444	456	469	650	
MDPE_MFI_0.1_K	MF3713	322	373	406	419	431	441	451	459	468	700	
HDPE_MFI_0.05	F0554	342	391	420	433	442	451	455	461	471	629	
HDPE_MFI_0.7	F04660	292	370	399	424	440	450	460	466	477	621	
BİOPE	CF05S	298	340	354	369	381	390	398	405	426	620	
APE_BORU	-	233	363	399	412	423	437	444	454	463	680	
APET_ŞİŞE	-	223	363	388	403	415	425	434	442	461	580	
APS_BARDAK	-	46	106	197	292	327	345	358	369	381	520	

* : 10 °C/dak. ısıtma hızında yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre

Aşağıda tüm plastik örneklerinin 10 °C/dak. hızla ısıtma sonucunda elde edilen TGA eğrilerinden elde edilen değerlere göre (Tablo 4.19), bozunma davranışları ile ilgili açıklamalar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Katkılı ve katkısız alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) örneklerine ait TGA ve DTG grafikleri birlikte incelendiğinde, yoğunluklarına ve içerdikleri katkı maddelerine bağlı olarak tek kademede gerçekleşen ve nispeten birbirlerinden farklılıklar gösteren bozunma davranışına sahip oldukları gözlenmektedir. MFR değeri 0.75 g/10 dak. olan katkısız LDPE örneği, ile MFR değeri 0.75 g/10 dak. olan katkılı LDPE örneği karşılaştırıldığında, katkısız LDPE örneğinin, katkılı olan karşılığına göre, bozunma başlangıç sıcaklığının daha yüksek olduğu, bir başka deyişle termal dayanımının daha yüksek olduğu görülmektedir. Katkılı örnek, %20'luk bozunma değerine, 304°C'de ulaşırken, katkısız örnek bu değere 362°C'de ulaşmaktadır. Yaklaşık %60 bozunma değerine kadar, katkılı örneğin bozunma dayanımının daha düşük olduğu ve daha hızlı bozunduğu ancak %60 bozunma değerine ulaştıktan sonra her iki örneğin benzer bozunma davranışı içine girdiği görülmektedir. %90 bozunma değerlerine bakıldığında ise, her iki örneğin de hemen hemen aynı nihai sıcaklık değerine ulaştığı net bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum, muhtemelen, katkılı LDPE örneğinin içerdiği katkı maddesinin daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, %60 dönüşüm civarına kadar katkı maddesinin tamamen bozunduğu ve bu bozunma değerinden sonra ise her iki LDPE örneğinin standart PE bozunma davranışı gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. %100 bozunmanın gerçekleştiği nihai sıcaklıklar ise katkısız örnek için 654°C iken, katkılı örnekte 580°C'dir. Nihai bozunma sıcaklıkları arasındaki bu farklanma bize, katkısız LDPE örneğinin katkılı muadiline nazaran daha yüksek termal dayanıma sahip olduğunu göstermektedir.

Katkılı LDPE örnekleri kendi aralarında karşılaştırılmış ve farklı MFR değerlerine sahip PE örneklerin bozunma davranışları incelenmiştir. Bilindiği gibi, yüksek molekül ağırlıklı polimerler, akmaya karşı direnç gösterirler ve böylece düşük eriyik akış hızına (MFR değerine) sahip olurlar. Düşük molekül ağırlıklı polimerler ise daha kolay akarlar ve eriyik akış hızları (MFR değerleri) daha yüksek olur. Burada birbirleri ile karşılaştırılan LDPE polimerlerinin, MFR değerleri, "ASTM D 1238" ve "ISO 1133" standartlarına göre, 190°C ve 2.16 kg değerleri için hesaplanmış olup, MFR birimi

10 dakika içinde orifizden geçen gram madde miktarı olarak verilmiştir. MFR değeri 0.75 g/10 dak. olan katkılı LDPE örneği, MFR değerleri 1 ve 2 g/10 dak. olan diğer iki LDPE örneğine kıyasla daha çabuk bozunmaya başlamaktadır. 0.75 g/10 dak MFR değerine sahip katkılı örnek, %20'lik bozunma değerine, 304°C'de ulaşırken, 1.0 g/10 dak MFR değerine sahip katkılı örnek bu değere 342°C'de ve 2.0 g/10 dak MFR değerine sahip katkılı örnek de 375°C'de ulaşmaktadır. Yaklaşık %60 bozunma değerine kadar, bu üç örneğin bozunma sıcaklıkları arasındaki farklanma devam ederken %60 bozunma değerine ulaştıktan sonra her üç örneğin de belirli bozunma yüzdelerine karşılık olarak hemen hemen aynı bozunma sıcaklıklarına ulaştığı görülmektedir. %100 bozunmanın gerçekleştiği nihai sıcaklıklara bakıldığında ise, MFR değerlerindeki, 0.75, 1.0 ve 2.0 g/10 dak. artış sırasında, örneklerin nihai bozunma sıcaklıklarının 580, 627 ve 650°C olduğu gözlenmektedir.

0.1 g/10 dak. MFR değerine sahip katkılı MDPE örneğinin bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, %20 bozunmaya karşılık gelen ilk bozunma başlangıç sıcaklığının 373°C ve %90 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklığının da 468°C olduğu gözlenmiştir. HDPE'nin bozunma davranışının, LDPE örneklerine benzer şekilde gerçekleştiği ve bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları dışında belirgin bir farklanmanın olmadığı görülmektedir.

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) örnekleri birbirleri ile kıyaslandığında, 0.05 g/10 dak. MFR değerine sahip katkısız HDPE örneğinin %20 bozunmaya karşılık gelen bozunma başlangıç sıcaklığının 391°C ve 0.7 g/10 dak. MFR değerine sahip katkısız HDPE örneğinin sıcaklığının da 370°C olduğu gözlenmiştir. Diğer PE örneklerine benzer şekilde HDPE örneğinde de yaklaşık %50 bozunma değerine kadar sıcaklıklar arasında gözlenen farklanma, bu bozunma değerinden sonra gözlenmemiş ve her iki örnek de yaklaşık aynı sıcaklık değerlerinde aynı bozunma % değerlerine ulaşmıştır.

Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) örnekleri birbirleri ile kıyaslandığında, 0.75 g/10 dak. MFR değerine sahip katkısız LDPE örneğinin %20 bozunmaya karşılık gelen bozunma başlangıç sıcaklığı, 362°C, 0.1 g/10 dak. MFR değerine sahip katkılı MDPE örneğinin sıcaklığı, 373°C ve 0.05 g/10 dak. MFR değerine sahip katkısız HDPE örneğinin

sıcaklığı da 391°C'dir. Bozunma başlangıç sıcaklıkları LDPE<MDPE<HDPE sırasında değişmektedir. En düşük molekül ağırlığına sahip LDPE örneğinin diğerlerine göre daha çabuk bozunmaya başlaması, daha küçük moleküllere sahip olması ve bu sebeple daha kolay bozunması sebebiyle beklenen bir sonuçtur.

Nişasta esaslı biyolojik bozunabilir ticari hammadde olan PE (BİOPE) örneğinin TGA eğrilerinden de görüldüğü gibi, bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, genel olarak %10 bozunmaya karşılık gelen ilk bozunma başlangıç sıcaklığının 280-290°C aralığında olduğu ve %100 bozunmanın gerçekleştiği nihai sıcaklığının da yaklaşık 620°C civarında olduğu gözlenmiştir. BİOPE'nin bozunma davranışı, beklenildiği gibi içerdiği nişasta komponentinden dolayı, diğer PE örneklerden farklı şekilde, üç kademeyle gerçekleşmekte ve daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır. Birinci bozunma kademesinde muhtemelen nişastaya ait bozunma eğrisi, ikinci kademeyle polietilen-nişasta kopolimerine ve üçüncü kademede ise polietilene ait bozunma eğrisi gözlenmektedir. Kopolimer yapısında gözlenmesi muhtemel olan geniş molekül ağırlığı dağılımının bozunma davranışı üzerindeki etkisi, TGA ve DTG eğrilerinde net bir şekilde gözlenmektedir.

Atık plastik örneklerin bozunma davranışları incelendiğinde, elde edilen bozunma sıcaklık aralıklarının, literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekillendirilmemiş ve şekillendirilmemiş PE örnekler karşılaştırıldığında, bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıklarında belirgin farklanmalar gözlenmemiştir. Aynı durum şekillendirilmiş PET ve PS örneklere ait değerler literatürdeki PET ve PS değerleri ile karşılaştırıldığında da görülmektedir.

Tüm plastik örneklerin bozunma kinetiklerinin belirlenmesinde uygulanan Kissinger modeli için $\ln(\beta/T^2)$ ile $-1/T \cdot 10^{-3}$ arasında çizilen grafiklerin r^2 değerlerinin 0.9700 değerinin üzerinde olduğu, Flynn-Wall-Ozawa modeli uygulandığı durumda ise, $\ln(\beta)$ ile $-1/T \cdot 10^{-3}$ arasında çizilen grafiklerin r^2 değerlerinin 0.9800 değerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, tüm plastik örneklere ait kinetik verilere topluca bakıldığında, tüm α dönüşüm değerlerinde, Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri ile elde edilmiş veriler ile çizilmiş grafiklerin, doğrusallığa uyumluluklarının mükemmel olduğu ve bu kinetik modellerin, tüm örnekler için uygulanabilir oldukları

görülmüştür. Ayrıca Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ile elde edilen E_a/RT değerlerinin, Doyle tarafından ifade edilen $E_a/RT > 20$ kabulüne uygun olduğu da görülmektedir.

Coats Redfern modeli ile elde edilmiş kinetik verilerin ve $\ln((1-x)^{(1-n)})/(1-n)T^2$ ile $1/T \cdot 10^{-3}$ arasında çizilen dönüşüm grafiklerinin, diğer iki kinetik model ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tüm mertebe kabulleri için, bütün ısıtma hızlarında, r^2 değerleri yaklaşık 0.9800'in üzerinde bulunmuştur ki bu da, Coats Redfern modeli ile elde edilen verilerin %98'in üzerinde uyumluluk gösterdiği anlamına gelmektedir. Bu kinetik model ile aynı mertebe kabulünde, ısıtma hızı arttıkça aktivasyon enerjisinin her zaman düzenli olarak değişmediği görülmektedir. Dolayısıyla, Coats Redfern kinetik modeli ile reaksiyon mertebesi belirlenmesinde, tüm kabul edilen mertebeler için, kinetik verilerin, kinetik model kabullerine uygun düştüğü ve kabul edilen çok sayıda farklı mertebe için regresyon analiz sonuçları arasında belirgin fark bulunmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple, termal bozunma reaksiyon mertebesi için 0,2 ve 0,4 değerlerinin uygun olduğu belirlenmiş ve tüm kinetik hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır.

Tablo 4.20: Tüm plastik örneklerin farklı kinetik modeller kullanılarak hesaplanan E_a değerleri

<i>Kodu</i>	<i>Ticari Kodu</i>	<i>Kissinger Modeli</i>	<i>Flynn-Wall-Ozawa Modeli</i>	<i>Coats- Redfern Modeli</i>	<i>Ortalama</i>
<i>Activasyon Enerjisi (E_a) (kJ/mol)</i>					
LDPE_MFI_0.75	310 E	91	97	89	92
LDPE_MFI_0.75_K	312 E	88	93	80	87
LDPE_MFI_1.0_K	4101G	118	122	112	117
LDPE_MFI_2.0_K	352 E	128	133	121	127
MDPE_MFI_0.1_K	MF3713	131	135	139	135
HDPE_MFI_0.05	F0554	177	179	169	175
HDPE_MFI_0.7	F04660	192	192	191	192
BİOPE	CF05S	107	113	93	104
APE_BORU		136	140	132	136
APET_ŞİŞE		128	130	131	130
APS_BARDAK		43	50	40	44

Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Coats Redfern kinetik modelleri ile hesaplanan tüm plastik örneklerine ait aktivasyon enerjileri Tablo 4.20’de toplu olarak görülmektedir. Tez kapsamında bozunma kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Coats Redfern kinetik modellerinin herbiri farklı bir yaklaşımı esas almaktadır. Dolayısıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerinin aynı olması beklenmemelidir. Her üç kinetik model ile hesaplanan E_a değerlerinin birbirleri ile uyumlu olmaları, tezde kullanılan plastik örnekler için, her üç yöntemin de kullanılabileceğini göstermektedir.

Aşağıda tüm plastik örneklerinin kinetik modeller ile hesaplanan E_a değerleri (Tablo 4.20) ile ilgili açıklamalar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji eşiğini ifade eder. Dolayısıyla, pratik olarak, bu eşik değerinin düşük olması reaksiyonun nispeten daha kolay gerçekleşeceğini, yüksek olması ise reaksiyonun gerçekleşmesinin zor olacağını gösterir. Ayrıca, polimerik yapıdaki malzemelerin pek çok alanda dayanımlarının yüksek olması, molekül ağırlıklarındaki yüksek olması ve molekül ağırlığı dağılımının dar olması gibi parametrelere de bağlıdır.

LDPE, MDPE ve HDPE örneklerinin, her üç kinetik modelden hesaplanan E_a değerlerinin ortalamaları, birbirleri ile karşılaştırıldığında, beklenildiği gibi, molekül ağırlığındaki artışa paralel olarak E_a değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Bu değer, LDPE için 92 kJ/mol, MDPE için, 135 kJ/mol ve HDPE için 192 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, bu plastik örneklerin termal dayanımlarının LDPE<MDPE<HDPE sırasında arttığı görülmektedir.

Nişasta esaslı biyolojik bozunabilir PE (BİOPE) örneğinin sahip olduğu E_a değeri, her üç kinetik modelin ortalaması olarak, 104 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği gibi, içerdiği kolay bozunabilir nişasta içeriğinden dolayı, hemen hemen tüm PE plastik örneklerinden, nispeten daha düşük E_a değerine sahiptir ve dolayısıyla bu plastik örnekte termal bozunma daha çabuk başlamakta ve daha çabuk bitmektedir. Bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları da diğer PE örneklere göre daha düşüktür.

Doğal gaz borusu olarak kullanılmış olan, şekillendirilmiş, atık PE boru ile yapılan çalışmalar sonucunda, üç kinetik modele göre ortalama 136 kJ/mol E_a değeri hesaplanmıştır. Benzer şekilde, kullanıldıktan sonra atılmış olan, şekillendirilmiş PET şişe ve PS bardak ürünlerinin de, üç kinetik modele göre ortalama E_a değerleri, sırasıyla, 130 kJ/mol ve 44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu E_a değerleri literatürde verilen değerler ile uyumludur.

5.1. SONUÇLAR

- Isıtma hızı arttırıldıkça, beklenildiği gibi, tüm plastik malzemelerin TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Isıtma hızı arttırıldığında, istenilen sıcaklıklara ulaşma süresi, doğru orantılı olarak azalmaktadır. Bu sonuç DTG eğrilerinde de net bir şekilde görülmektedir ve ısıtma hızı arttırıldıkça, DTG eğrilerine ait maksimum pik sıcaklıkları da artmaktadır.
- Aynı MFR değerine sahip katkısız ve katkılı LDPE örnekleri karşılaştırıldığında, katkısız LDPE örneğinin, katkılı olan karşılığına göre, bozunma başlangıç sıcaklığının daha yüksek olduğu, bir başka deyişle termal dayanımının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, muhtemelen, katkılı LDPE örneğinin içerdiği katkı maddesinin daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasından kaynaklanmaktadır.
- Farklı MFR değerlerine sahip, katkılı, katkısız LDPE, MDPE ve HDPE örnekleri kendi aralarında karşılaştırıldığında benzer bozunma davranışı gösterdikleri ve bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları dışında belirgin bir farklanmanın olmadığı görülmektedir.
- Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) örnekleri birbirleri ile kıyaslandığında, Bozunma başlangıç sıcaklıkları LDPE<MDPE<HDPE sırasında değişmektedir. En düşük molekül ağırlığına sahip LDPE örneğinin diğerlerine göre daha çabuk

bozunmaya başlaması, daha küçük moleküllere sahip olması ve bu sebeple daha kolay bozunması sebebiyle beklenen bir sonuçtur.

- Nişasta esaslı biyolojik bozunabilir ticari hammadde olan PE (BİOPE) örneğinin TGA eğrilerinden de görüldüğü gibi, BİOPE'nin bozunma davranışı, beklenildiği gibi içerdiği nişasta komponentinden dolayı, diğer PE örneklerden farklı şekilde, üç kademedede gerçekleşmekte ve daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır. Birinci bozunma kademesinde muhtemelen nişastaya ait bozunma eğrisi, ikinci kademedede polietilen-nişasta kopolimerine ve üçüncü kademede ise polietilene ait bozunma eğrisi gözlenmektedir.
- Atık plastik örneklerin bozunma davranışları incelendiğinde, elde edilen bozunma sıcaklık aralıklarının literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir.
- Şekillendirilmemiş ve şekillendirilmemiş plastik örnekler karşılaştırıldığında, bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıklarında belirgin farklanmalar gözlenmemiştir.
- Tüm plastik örnekler için kinetik verilere topluca bakıldığında, tüm α dönüşüm değerlerinde, Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri ile elde edilmiş veriler ile çizilmiş grafiklerin, doğrusallığa uyumluluklarının mükemmel olduğu ve bu kinetik modellerin, tüm örnekler için uygulanabilir oldukları görülmüştür.
- Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ile elde edilen sonuçların, E_a/RT değerlerinin Doyle tarafından ifade edilen, $E_a/RT > 20$ kabulüne uygun olduğu da görülmektedir.
- Coats Redfern modeli ile elde edilmiş kinetik verilerin ve çizilen dönüşüm grafiklerinin de, diğer iki kinetik model ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, Coats Redfern modeli ile elde edilen verilerin %98'in üzerinde uyumluluk gösterdiği de görülmektedir.

- Tez kapsamında bozunma kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Coats Redfern kinetik modeller ile hesaplanan E_a değerlerinin birbirleri ile uyumlu olmaları, tezde kullanılan plastik örnekler için, her üç yöntemin de kullanılabileceğini göstermektedir.
- LDPE, MDPE ve HDPE örneklerinin, her üç kinetik modelden hesaplanan E_a değerlerinin ortalamaları birbirleri ile karşılaştırıldığında, beklenildiği gibi, molekül ağırlığındaki artışa paralel olarak E_a değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, bu plastik örneklerin termal dayanımlarının LDPE<MDPE<HDPE sırasında arttığı görülmektedir.
- Nişasta esaslı biyolojik bozunabilir PE (BİOPE) örneğinin sahip olduğu E_a değeri, PE plastik örneklerinden nispeten daha düşük olup, bu plastik örnekte termal bozunma daha çabuk başlamakta ve daha çabuk bitmektedir. Bozunma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları da diğer PE örneklerine göre daha düşüktür.
- Atık plastik örnekler için hesaplanan E_a değerlerinde kayda değer bir faklanma gözlenmemiştir.

“Çeşitli Ticari Plastiklerin Bozunma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile İncelenmesi” başlıklı yüksek lisans tez çalışmasında elde edilen ve sunulan sonuçların, gerek bilimsel literatüre, gerek plastik sanayiye, gerekse de ülkemizdeki atık geri kazanımı yönündeki çevresel çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Çalışmanın devamında, plastik örnek sayısı ve çeşidi arttırılarak, termogravimetrik analizlere devam edilmesi ve plastiklerin kinetik davranışlarının, Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Coats Redfern kinetik modellerinin yanı sıra, diğer kinetik modeller ile de modellenmesi ve bozunma kinetiklerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. SAÇAK, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8640-27-5.
2. SAÇAK, M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8895-82-6.
3. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap kitapevi, Ankara.
4. www.polimernedir.com, son erişim tarihi: Temmuz 2011.
5. CHOA, Y-S., SHIM, M-J.; KIM, S-W., 1998, Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation. *Materials Chemistry and Physics, Materials Science Communication*, 52, 94-97.
6. PSOMIADOU, E., ARVANITOYANNIS, I., BILIADERIS, CG., OGAWA, H., KAWASKI, N., 1997, Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carbohydrate Polymers*, 33, 4, 227-242.
7. ABOULKAS, A., EL HARFI, K., EL BOUADILI A., 2010, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion Management*, 51, 7, 1363-1369.
8. YUAN, X., LI, C., GUAN, G., XIAO, Y., ZHANG, D., 2008, Thermal Degredation of Poly(ethylene terephthalate)/ Fibrous Silicate Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2, 466-475.
9. VASSILOU, AA., CHRISSAFIS, K., BIKIARIS, DN., 2010, Thermal degradation kinetics of in situ prepared PET nanocomposites with acid-treated multi-walled carbon nanotubes. *J Therm Anal Calorim*, 100, 1063-1071.
10. KILIÇ, F., 2007, Atık şişirilmiş polistirenin kimyasal geri kazanımı. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
11. FARAVELLI, T., PINCIROLI, M., PISANO, F.,BOZZANO, G., DENTE, M., RANZI, E., 2001, Thermal degradation of polystyrene. *Journal of Analytical Applied. Pyrolysis*, 60, 103-121.
12. JANG, BN., WILKIE, CA., 2005, The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. *Polymer*, 46, 2933-2942.
13. EHRENSTEIN, GW., RIEDEL, G., TRAWIEL, P., 2004, Thermal Analysis of Plastics, GERMANY, 3-446-22673-7.
14. LIU, NA., FAN, WC., 1999, Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation. *Thermochimica Acta*, 338, 1-2, 85-94.

15. EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R., ABBASI, MH., 2008, Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 1, 217-221.
16. SKOOG, DA., LEARY, JJ., 1992, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., Saunders College Publishing, New York.
17. YILDIZ, A., GENÇ, Ö., *Enstürmental Analiz*, 1993, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 975-491-028-6.
18. WENDLANDT, WW., 1964, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley-Interscience, New York.
19. ÇILGI, GK., 2004, Bazı mermerlerin termal bozunma kinetiği. *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
20. WU, B.; WANG, Y-Z.; WANG, X-L.; YANG, K-K.; JIN, Y-D.; ZHAO, H., 2002, Kinetics of thermal oxidative degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 76, 3, 401-409.
21. ACAR, I., POZAN, GS., OZGÜMÜŞ, S., 2008, Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2747–2755.
22. DOYLE, CD., 1964, Integral Methods of Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Die Makromolekulare Chemie*, 80, 2, 220-224.
23. VRANDEDIC, NS.; ERCEG M.; JAKIC, M.; KLARIC, I., 2010, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. *Thermochimica Acta*, 498, 1-2, 71-80.
24. COATS, AW., REDFERN, JP., 1964, Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 201, 68-69.
25. COATS, AW., REDFERN, JP., 1963, Thermogravimetric Analysis, A review. *Analyst*, 88, 906-924.
26. WANG, D-Y WANG, Y-Z, WANG, J-S., CHEN, D-Q., ZHOU Q., YANG B., LI, W-Y., 2005, Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 1, 171-176.
27. BOURBIGOT, S., GILMAN, JW., WILKIE, CA., 2004, Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 3, 483-492.
28. WONG, AC-Y.; LAMB, F., 2002, Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. *Polymer Testing*, 21, 6, 691-696.

29. PIROJA, E., LIPPMAA, H., 1989, Thermal degradation of polyethylene. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 27, 1, 305-309.
30. FERNANDEZ, MD.; FERNANDEZ, MJ., 2008, Thermal decomposition of copolymers from ethylene with some vinyl derivatives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2), 447-454.
31. MASUDA, T., MIWA, Y., TAMAGAWA, A., MUKAI, SR., HOSHIMITO, K., IKEDA, Y., 1997, Degradation of waste poly(ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue. *Polymer Degradation and Stability*, 58, 3, 315-320.
32. VILLAIN, F., COUDANE, J., VERT, M., 1995, Thermal degradation of polyethylene terephthalate: study of polymer stabilization. *Polymer Degradation and Stability*, 49, 3, 393-397.
33. CHIU, SJ., CHENG, WH., 1999, Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 63, 3, 407-412.
34. LACOMTE, HA., LIGGAT, JJ., 2006, Degradation mechanism of diethylene glycol units in a terephthalate polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 4, 681-689.
35. ZHAO, H., WANG, Y-Z., WANG, D-Y., W-U, B., CHEN, D-Q., WANG, X-L., YANG, K-K., 2003, Kinetics of thermal degradation of flame retardant copolyesters containing phosphorus linked pendent groups. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 1, 135-140.
36. BOTHELLO G., QUEIROS, A., LIBERAL, S.; GIJSMAN, P., 2001, Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 74, 1, 39-48.
37. HOLLAND, BJ., HAY, JN., 2002, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 436, 1835-1847.
38. SAHA, B., GHOSHAL, AK., 2005, Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles. *Chemical Engineering Journal*, 111, 1, 39-43.
39. GIRIJA, BG., SAILAJA, RRN., MADRAS, G., 2005, Thermal degradation and mechanical properties of PET blends. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 1, 147-153.
40. MONTAUDO, G., PUGLISI, C., SAMPERI, F., 1993, Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. *Polymer Degradation and Stability*, 42, 1, 13-28.

41. VILLIAIN, F., COUDANE, J., VERT, M., 1994, Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products. *Polymer Degradation and Stability*, 43, 3, 431-440.
42. SEO, KS., CLOYD, JD., 1991, Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melts. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 3, 845-850.
43. GULLON, IM., ESPERANZA, M., FONT, R., 2001, Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58/59, 635-650.
44. WANG, X-S., LI, X-G., YAN, D., 2000, Thermal decomposition kinetics of poly(trimethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 69, 3, 361-372.
45. LI, XG., 1999, High-Resolution Thermogravimetry of Cellulose Esters. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 573-578.
46. JABARIN, SA., 1984, In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; MARK, H F., Ed.; Wiley Interscience: New York, Vol. 12, p 25.
47. MADORSKY, SL., 1964, In *Thermal Degradation of Organic Polymers*; Wiley Interscience, New York, p 272.
48. SEO, KS., CLOYD, J. D. 1991, In *Kinetics of Hydrolysis and Thermal Degradation of Polyester Melts*; FORNES, RE., GIBERT, RD., MARK, HF., Eds.; *Polymer and Fiber Science: Recent Advances*. Wiley-VCH: New York, p 17.
49. TATE, S., NARUSAWA, H., 1996, Thermal degradation and melt viscosity of ultra-high-molecular-weight poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 37,9, 1583-1587.
50. KHEMANI, KC., 2000, A novel approach for studying the thermal degradation, and for estimating the rate of acetaldehyde generation by the chain scission mechanism in ethylene glycol based polyesters and copolyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 67, 1, 91-99.
51. ONU, P., VASILE, C., CIOCILTEU, E., IOJOIU, E., DARIE, H., 1999, Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 1-2, 145-153.
52. KAMINSKY, W., HARTMAN, F., 2000, New Pathways in Plastics Recycling. *Angewandte Chemie, International Edition*, 39, 2, 331-333.

ÖZGEÇMİŞ

2009 yılı haziran ayında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimyasal Teknolojiler ana bilim dalında yüksek lisans yapmaya başladım. Yüksek lisansım esnasında 1 yıl boyunca bir plastik firmasının ihracat bölümünde çalışarak satış mühendisliği tecrübesi edindim. Hedefim: Eğitim geçmişime uygun bir departmanda çalışarak mühendislik bilgimi ve becerimi sergilemektir. Begum ARDA