



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

ATIK PET' DEN SİLİKON MODİFİYE ALKİD-FENOLİK REÇİNE
ESASLI FIRIN BOYA ÜRETİMİ

Mümin EVREN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Işıl ACAR

Haziran, 2018

İSTANBUL

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 52712 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım ilk günden bugüne tam 10 yıl boyunca bıkmadan, usanmadan sonsuz enerjisi ile hedeflerime ulaşabilmem için beni her zaman motive etmiş ve yönlendirmiş, hayata ve bilime bakış açımı değiştirmiş çok değerli ve vizyoner bilim insanı danışman hocam Prof. Dr.Gamze Güçlü' ye sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Bir ekibin parçası olmayı gösteren, yetki ve sorumluluk almamda pay sahibi olan, fikirlerimi her zaman dinleyerek kendi fikirlerini benimle paylaşan ve yol gösteren değerli hocam Prof.Dr.Işıl Acar'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince tecrübelerini benimle paylaşan, yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof.Dr.Gülten Gürdağ, Prof.Dr.Saadet Pabuccuoğlu, Prof.Dr.Hüseyin Deligöz, Prof.Dr.Tülin Banu İyim, Doç.Dr.Serkan Emik ve Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı'nda görev yapan tüm hocalarıma ve laboratuvarda birlikte zevkle çalıştığım tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu gruru ve onuru yaşamamda asıl pay sahibi olan annem Zekiye Evren ve babam Rasim Evren' e bir kez daha teşekkür ederim.

Ve son olarak yükek lisansımız sayesinde tanışarak evlendiğimiz, gerek eğitim gerekse hayata dair tüm konularda birlikte düşünebildiğimiz, bana her daim destek olmuş sevgili eşim Sibel Evren ve de asıl teşekkürü hakeden, doktora çalışmalarım süresince kendisiyle geçireceğim vakitten çalmama izin vererek en büyük fedakarlığı gösteren, küçücük bir çocuk olmasına rağmen beni anlayan ve tüm masumiyetiyle bana desteğini hissettiren ve güç veren biricik oğlum Göktuğ Evren' e teşekkür ederim.

Haziran, 2018

Mümin EVREN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	İV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİL LİSTESİ	X
TABLO LİSTESİ.....	XIII
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	XVI
ÖZET	XVIII
SUMMARY.....	XX
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİETİLEN TEREFTLAT (PET)	3
2.1.1. Plastikler.....	3
2.1.2. Plastiklerin Kullanımı	3
2.1.3. Plastik Atıklar ve Plastiklerin Geri Kazanımı	5
2.1.4. PET ve Özellikleri.....	6
2.1.5. PET'in Üretimi.....	7
2.1.5.1. Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi	7
2.1.5.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi.....	9
2.1.6. PET'in Kullanım Alanları	10
2.1.7. PET'in Geri Kazanım Yöntemleri.....	11
2.1.7.1. Primer Devreye Katma	11
2.1.7.2. Sekonder Devreye Katma	12
2.1.7.3. Tersiyer Devreye Katma	12
2.1.7.4. Kuaterner Devreye Katma	14
2.1.8. Atık PET'in Geri Kazanımı ile İlgili Çalışmalar	14

2.2. ALKİD REÇİNELERİ	17
2.2.1. Alkid Reçineler ve Özellikleri.....	17
2.2.2. Alkid Reçinelerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	19
2.2.2.1. Polioller (Polihidrik Alkoller)	19
2.2.2.2. Dibazik Asitler	20
2.2.2.3. Trigliseridler (Yağlar) ve Yağ Asitleri	21
2.2.2.4. Kurutucular	24
2.2.3. Alkid Reçinelerin Üretimi	25
2.2.3.1. Alkoliz (Monogliserid) Yöntemi.....	26
2.2.3.2. Yağ Asidi Yöntemi.....	26
2.2.3.3. Alkid Reçinesi Üretiminde Çalışma Koşulları.....	27
2.2.4. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması	28
2.2.4.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma	28
2.2.4.2. Yağın Çeşidine Göre Sınıflandırılması.....	28
2.2.5. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları	29
2.2.6. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları.....	29
2.2.7 Alkid Reçinelerinin Modifikasyonu.....	31
2.2.7.1. Alkid Reçinelerinin Fenolik ve Amino Reçineler ile Modifikasyonu.....	32
2.2.7.2. Alkid Reçinelerinin Vinil Bileşikleri ile Modifikasyonu	33
2.2.7.3. Üretan Modifiye Alkid Reçineleri	33
2.2.7.4. Silikon Modifiye Alkid Reçineleri	34
2.2.7.5. Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri	35
2.2.8. Alkid Reçinelerin Modifikasyonu ile İlgili Çalışmalar.....	35
2.2.9. Atık PET’den Alkid Reçineleri Üretimi ile İlgili Çalışmalar	37
2.2.10. Fenolik Reçineler	40
2.2.10.1. Kalevi Katalizörlerle Hazırlanan Fenolik Reçineler	41
2.2.10.2. Asit Katalizörlerle Hazırlanan Fenolik Reçineler	42
2.2.11. Silikon Reçineler	43
2.3. BOYALAR.....	44
2.3.1. Boyanın Tarihçesi	46
2.3.2. Boyanın Komponentleri	46
2.3.2.1. Bağlayıcılar	46

2.3.2.2. <i>Pigmentler</i>	47
2.3.2.3. <i>Çözücüler</i>	48
2.3.2.4. <i>Katkılar</i>	48
2.3.3. Boyaların Sınıflandırılması	49
2.3.4. Film Oluşumu.....	50
3. MALZEME VE YÖNTEM	51
3.1. KİMYASAL MADDELER	51
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER	51
3.2.1. Atık PET'in Hidrolizi.....	51
3.2.2. Alkid Reçinelerin Hazırlanması	53
3.2.3. Silikon Bileşiğinin Modifikasyonu	54
3.2.4. Fenolik Reçinelerin Hazırlanması	54
3.2.5. Alkid Reçinelerin Silikon Bileşiği İle Modifikasyonu.....	55
3.2.6. Silikon Modifiye Alkid-Fenolik Reçine (Si-mod-Alkid/FR) Karışımlarının Hazırlanması Ve Reçine Filmlerinin Oluşturulması	55
3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN YÖNTEM VE CİHAZLAR	56
3.3.1. Yöntemler.....	56
3.3.1.1. <i>Asit İndisi (AI) Tayini</i>	56
3.3.1.2. <i>Hidroksil İndisi (OHI) Tayini</i>	56
3.3.1.3. <i>Katı Madde Miktarı Tayini</i>	57
3.3.2. Cihazlar	57
3.3.2.1. <i>Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR)</i>	57
3.3.2.2. <i>Termogravimetrik Analiz (TGA)</i>	57
3.3.2.3. <i>Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)</i>	58
3.3.3. Reçine Filmlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri.....	58
3.3.3.1. <i>Kuruma Derecesi Tayini</i>	59
3.3.3.2. <i>Sertlik Testi</i>	60
3.3.3.3. <i>Adhezyon (Yapışma) Testi</i>	60
3.3.3.4. <i>Aşınma Dayanımı Tayini</i>	61
3.3.3.5. <i>Darbe Dayanımı Tayini</i>	61
3.3.3.6. <i>Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı Tayini</i>	62
3.3.3.7. <i>Su Dayanımı Tayini</i>	62

3.3.3.8. Çözücü Dayanımı Tayini	63
3.3.3.9. Çevre Şartlarında Dayanım Testleri	63
4.BULGULAR	64
4.1. ATIK PET'İN HİDROLİZİNE AİT DENEMELER	64
4.1.1. Deneme 1.....	64
4.1.2. Deneme 2.....	65
4.1.3. Deneme 3.....	67
4.1.4. Deneme 4.....	69
4.2. ALKİD REÇİNELERİN SENTEZLENMESİNE AİT DENEMELER.....	70
4.2.1. Deneme 5.....	71
4.2.2. Deneme 6.....	72
4.2.3 Deneme 7.....	73
4.3. SİLİKON BİLEŞİĞİNİN MODİFİKASYONUNA AİT DENEMELER.....	75
4.3.1. Deneme 8.....	75
4.4. FENOLİK REÇİNELERİN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER	76
4.4.1. Deneme 9.....	76
4.5. ALKİD REÇİNELERİNİN SİLİKON BİLEŞİĞİ İLE MODİFİKASYONUNA AİT DENEMELER.....	77
4.5.1. Deneme 10.....	77
4.5.2. Deneme 11.....	77
4.5.3. Deneme 12.....	78
4.6. SİLİKON MODİFİYE ALKİD-FENOLİK REÇİNE KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI.....	78
4.7. ALKİD-FENOLİK REÇİNE FİMLERİNİN YÜZEY ÖRTÜ TESTLERİ.....	79
4.7.1. Deneme 13 (Si-mod-Alkid/FR Fimlerinin Fırınlama Sıcaklığının ve Süresinin Belirlenmesi)	79
4.7.2. Deneme 14.....	80
4.7.3. Deneme 15.....	81
4.7.4. Deneme 16.....	82
4.7.5. Deneme 17.....	84
4.7.6. Deneme 18.....	86
4.7.7. Deneme 19.....	87

4.7.8. Deneme 20.....	88
4.7.9. Deneme 21.....	89
4.7.10. Deneme 22.....	90
4.7.11. Deneme 23.....	92
4.7.12. Deneme 24.....	94
4.7.13. Deneme 25.....	96
4.7.14. Deneme 26.....	98
4.7.15. Deneme 27.....	100
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	103
5.1. ATIK PET' İN HİDROLİZİ	103
5.2. MSB İLE MODİFİKASYONUN ALKİD/FR REÇİNE FİLMLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ	106
5.2.1. Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri	106
5.2.2. Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Kimyasal Özellikleri.....	107
5.3. ATIK PET'İN HİDROLİZ ÜRÜNLERİNİN KULLANILMASININ Sİ-MOD-ALKİD/FR FİLMLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	108
5.3.1. Si-Mod-Alkid/FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri	108
5.3.2. Si-Mod-Alkid/FR Filmlerinin Kimyasal Özellikleri.....	109
5.3.3. Alkid Reçine Filmlerinin Termal Davranışları	112
5.4. SONUÇ	113
KAYNAKLAR.....	114
ÖZGEÇMİŞ	124

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Dünya ve Avrupa Birliği Plastik Üretimi [6].....	4
Şekil 2.2: PET'in Bileşenleri.....	6
Şekil 2.3: Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan PET Üretimi.....	8
Şekil 2.4: BHET' den PET Üretimi.....	9
Şekil 2.5: Doğrudan Tereftalik Asitten PET Üretimi.....	10
Şekil 2.6: PET'in Kullanım Alanları [18].....	11
Şekil 2.7: PET'in Hidrolizi.....	13
Şekil 2.8: Alkid Reçine Sentezi.....	18
Şekil 2.9: Gliserin ve Pentaeritritol Gösterimi.....	19
Şekil 2.10: Trimetil Propan Gösterimi.....	19
Şekil 2.11: EG, PG ve DEG Gösterimi.....	20
Şekil 2.12: Yaygın Olarak Kullanılan Polifonksiyonel Asitler.....	20
Şekil 2.13: Trigliserid Oluşum Reaksiyonu.....	21
Şekil 2.14: Kuruma İndisi Formülasyonu.....	22
Şekil 2.15: Linoleik Asit Gösterimi.....	23
Şekil 2.16: Elastearik Asit Gösterimi.....	23
Şekil 2.17: Peroksit ve Hidroperoksit Teorileri.....	23
Şekil 2.18: Geçiş Metallerinin Hidroperoksit Oluşturması.....	24
Şekil 2.19: Geçiş Metallerinin Oksijen Taşıyıcı Olarak Etkisi.....	25
Şekil 2.20: Monogliserid Oluşum Reaksiyonu.....	26
Şekil 2.21: Alkid Reçinesi Üretimi Reaktörü [74].....	27
Şekil 2.22: Fenolik Alkid Reçine Reaksiyonu [65].....	32
Şekil 2.23: Kopolimerlerde Kullanılan Silikon Türevleri [13].....	34
Şekil 2.24: Hidroksimetilasyon.....	40
Şekil 2.25: Metilen Köprüsü.....	41
Şekil 2.26: Eter Oluşumu.....	41
Şekil 2.27: Resol Yapısı.....	42
Şekil 2.28: Asidik Ortamda Fenol-Formaldehit Reaksiyonu.....	42
Şekil 2.29: Novalak Yapı.....	43

Şekil 2.30: Silikon.....	43
Şekil 2.31: Silanolden Suyun Ayrılışı.....	44
Şekil 3.1: Otoklav.....	52
Şekil 3.2: Hidroliz Ürünlerinin Fraksiyonlarına Ayrılması.....	53
Şekil 3.3: Alkid Reçine Sentezi Sistemi.....	54
Şekil 3.4: Silikon Bileşiğinin Modifikasyonu.....	54
Şekil 3.5: Fenolik Reçine Sentez Sistemi.....	55
Şekil 3.6: Reçine Filmlerinin Aplikatör Kullanılarak Hazırlanması.....	56
Şekil 3.7: Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR) Cihazı.....	57
Şekil 3.8: Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı.....	58
Şekil 3.9: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı.....	58
Şekil 3.10: Kuruma Derecesi Tayin Sistemi.....	60
Şekil 3.11: Sertlik Derecesi Ölçüm Sistemi (König Sarkacı).....	60
Şekil 3.12: Adhezyon Testi Uygulaması.....	61
Şekil 3.13: Aşınma Dayanım Test Sistemi.....	61
Şekil 3.14: Darbe Dayanımı Cihazı.....	62
Şekil 3.15: Alkali, Asit ve Tuz Dayanım Test Sistemi.....	62
Şekil 3.16: Su Dayanımı Test Sistemi.....	63
Şekil 3.17: Çözücü Dayanımı Test Sistemi.....	63
Şekil 4.1: 1/20 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	65
Şekil 4.2: 1/20 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	65
Şekil 4.3: 1/30 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	66
Şekil 4.4: 1/30 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	67
Şekil 4.5: 1/40 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	68
Şekil 4.6: 1/40 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	68
Şekil 4.7: 1/50 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	70
Şekil 4.8: 1/50 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.....	70
Şekil 4.9: Ref-A Asit İndisi Değişim Grafiği.....	72
Şekil 4.10: 30HÜ-A Asit İndisi Değişim Grafiği.....	73
Şekil 4.11: 15HÜ-A Asit İndisi Değişim Grafiği.....	75
Şekil 4.12: Z-6018 ve Maleik Asit Formülasyonları.....	75
Şekil 4.13: 70-Ref-A/30-FR Filminin TGA Grafiği.....	84
Şekil 4.14: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin TGA Grafiği.....	86
Şekil 4.15: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (180°C, 3sa).....	92

Şekil 4.16: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (180°C, 3sa).....	94
Şekil 4.17: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (120°C, 1sa).....	96
Şekil 4.18: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (120°C, 1sa).....	98
Şekil 4.19: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (Havada Kurumalı).....	100
Şekil 4.20: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (Havada Kurumalı).....	102
Şekil 5.1: SÇ(-) Fraksiyonların DSC Grafikleri.....	105
Şekil 5.2: SÇ(+) Fraksiyonların DSC Grafikleri.....	105

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Yağların Sınıflandırılması.....	22
Tablo 2.2: Alkid Reçine Formülasyonu.....	30
Tablo 2.3: Bazı Maddelerin Kırınım İndisleri [150].....	47
Tablo 4.1: Deneme 1’de Elde Edilen Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.....	64
Tablo 4.2: Atık PET Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.....	66
Tablo 4.3: Atık PET Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.....	68
Tablo 4.4: Atık PET Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.....	69
Tablo 4.5: Ref-A Reçinesinin Formülasyonu.....	71
Tablo 4.6: 30HÜ-A Reçinesinin Formülasyonu.....	72
Tablo 4.7: 15HÜ-A Reçinesinin Formülasyonu.....	74
Tablo 4.8: Si-Mod-Alkid/FR Reçinelerinin Simgeleri ve Bileşimleri.....	79
Tablo 4.9: Alkid/FR Reçinelerinin Simgeleri ve Bileşimleri.....	79
Tablo 4.10: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kuruma Derecesi.....	80
Tablo 4.11: 80-Ref-A/20-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	80
Tablo 4.12: 80-Ref-A/20-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	80
Tablo 4.13: 80-Ref-A/20-FR Filminin Su Dayanımı.....	81
Tablo 4.14: 80-Ref-A/20-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	81
Tablo 4.15: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	81
Tablo 4.16: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	81
Tablo 4.17: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Su Dayanımı.....	82
Tablo 4.18: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	82
Tablo 4.19: 70-Ref-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	82
Tablo 4.20: 70-Ref-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	83
Tablo 4.21: 70-Ref-A/30-FR Filminin Su Dayanımı.....	83
Tablo 4.22: 70-Ref-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	83
Tablo 4.23: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	84
Tablo 4.24: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	84
Tablo 4.25: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Su Dayanımı.....	85
Tablo 4.26: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	85

Tablo 4.27: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları....	85
Tablo 4.28: 60-Ref-A/40-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	86
Tablo 4.29: 60-Ref-A/40-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	86
Tablo 4.30: %60 RefA-%40 F Filminin Su Dayanımı.....	87
Tablo 4.31: 60-Ref-A/40-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	87
Tablo 4.32: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	87
Tablo 4.33: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	87
Tablo 4.34: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Su Dayanımı.....	88
Tablo 4.35: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Çözücü Dayanımı.....	88
Tablo 4.36: 50-Ref-A/50-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	88
Tablo 4.37: 50-Ref-A/50-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	89
Tablo 4.38: 50-Ref-A/50-FR Filminin Su Dayanımı.....	89
Tablo 4.39: 50-Ref-A/50-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	89
Tablo 4.40: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.....	89
Tablo 4.41: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.....	90
Tablo 4.42: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Su Dayanımı.....	90
Tablo 4.43: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Çözücü Dayanımı.....	90
Tablo 4.44: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (180°C, 3sa).....	91
Tablo 4.45: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (180°C, 3sa).....	91
Tablo 4.46: %70 SM%15SÇ(-)A -%30 F Filminin Su Dayanımı (180°C, 3sa).....	91
Tablo 4.48: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım 202 Sonuçları (180°C,3sa).....	92
Tablo 4.49: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (180°C, 3sa).....	92
Tablo 4.50: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı(180°C, 3sa).....	93
Tablo 4.51: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (180°C, 3sa).....	93
Tablo 4.52: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (180°C, 3sa).....	93
Tablo 4.53: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (180°C,3sa).....	93
Tablo 4.54: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (120°C, 1sa).....	94
Tablo 4.55: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (120°C, 1sa).....	95
Tablo 4.56: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (120°C, 1sa).....	95
Tablo 4.57: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (120°C, 1sa).....	95

Tablo 4.58: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (120°C,1sa).....	95
Tablo 4.59: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (120°C, 1sa).....	96
Tablo 4.60: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (120°C, 1sa).....	96
Tablo 4.61: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (120°C, 1sa).....	97
Tablo 4.62: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (120°C, 1sa).....	97
Tablo 4.63: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (120°C,1sa).....	97
Tablo 4.64: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (Havada Kurumalı)....	987
Tablo 4.65: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (Havada Kurumalı).....	98
Tablo 4.66: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (Havada Kurumalı).....	99
Tablo 4.67: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (Havada Kurumalı)...	99
Tablo 4.68: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (Havada Kurumalı).....	99
Tablo 4.69: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (Havada Kurumalı)..	100
Tablo 4.70: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (Havada Kurumalı).....	100
Tablo 4.71: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (Havada Kurumalı).....	101
Tablo 4.72: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (Havada Kurumalı)...	101
Tablo 4.73: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (Havada Kurumalı).....	101
Tablo 5.1: Atık PET'in Hidroliz Ürünlerinin Dağılımları, AI ve OHI Sonuçları.	103
Tablo 5.2: Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri.	106
Tablo 5.3: Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Çözücü Dayanımı Sonuçları.....	107
Tablo 5.4: Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Su Dayanımı Sonuçları.....	107
Tablo 5.5: 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri.	108
Tablo 5.6: 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Çözücü Dayanımı Sonuçları.	110
Tablo 5.7: 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Su Dayanımı Sonuçları.	111
Tablo 5.8: 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Çevre Şartlarına Dayanım Testi Sonuçları.	111
Tablo 5.9: 180°C'de 3 Saat Fırınlanan 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin TGA Eğrilerinden Elde Edilen ve Belli Ağırlık Kayıplarına Karşılık Gelen Sıcaklıklar.	112

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
e	: Ekvale
e_A	: Asit Ekvale
e_B	: Baz Ekvale
F	: Fonksiyonel Grup Sayısı
F	: Çözeltinin Faktörü
K	: Alkid Sabiti (m_0/e_A)
m₀	: Komponentlerin Mol Miktarı Toplamı
N	: Çözelti Normalitesi
R	: Baz Ekvale
S	: Çözeltinin Sarfiyatı
S_ö	: Örnek İçin Çözelti Sarfiyatı
S_s	: Şahit İçin Çözelti Sarfiyatı
t	: Triol Ekvale
u	: Monoasit Ekvale

Kısaltmalar	Açıklama
AI	: Asit İndisi
BHET	: Bis(2-hidroksietil tereftalat)
DEG	: Dietilen Glikol
DPG	: Dipropilen Glikol
EG	: Etilen Glikol
FR	: Fenolik Reçine
G	: Gliserin
H₂SO₄	: Sülfirik Asit
HÜ – A	: Hidroliz Ara Ürün Alkid Reçinesi
KOH	: Potasyum Hidroksit
MSB	: Modifiye Silikon Bileşiği
NaCl	: Sodyum Klorür

NaOH	: Sodyum Hidroksit
OHI	: Hidroksil İndisi
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen Tereftalat
PG	: Propilen Glikol
PVC	: Polivinilklorür
Ref-A	: Referans Alkid Reçinesi
SÇ (+)	: Suda Çözünen
SÇ (-)	: Suda Çözünmeyen
Si-mod-Alkid	: Silikon Modifiye Alkid
TEG	: Trietilen Glikol
TFA	: Tereftalik Asit
TMP	: Trimetil Propan
TPT	: Tetraisopropil Peroksit
TOFA	: Ağaç Yağ Asidi
ZnAc	: Çinko Asetat

ÖZET

ATIK PET' DEN SİLİKON MODİFİYE ALKİD-FENOLİK REÇİNE ESASLI FIRIN BOYA ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Mümin EVREN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

II. Danışman : Prof. Dr. Işıl ACAR

Bu tez çalışması kapsamında, atık PET' in hidroliz ara ürünlerinin fırın boya sistemlerinde bağlayıcı olarak kullanılan alkid reçine üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca Alkid/Fenolik reçine filmleri silikon bileşiği (maleik asit ile modifiye edilmiş Z-6018) (MSB) ile modifiye edilerek film özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Birinci aşamada, 8-10 mesh elek aralığına sahip atık PET parçacıkları, 200°C sıcaklıkta PET/H₂O oranları molce 1/20, 1/30, 1/40, 1/50 olacak şekilde çinko asetat katalizörlüğünde hidroliz reaksiyonları ile depolimerize edilmişlerdir. Elde edilen hidroliz ürünleri kaynama sıcaklığındaki destile su ile ekstrakte edilerek suda çözünen (SÇ+) ve suda çözünmeyen (SÇ-) fraksiyonlarına ayrılmışlardır.

İkinci aşamada, ağaç yağ asidi, ftalik anhidrit, gliserin ve etilen glikol kullanılarak %40 yağlı dört komponentli referans alkid reçine sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, silikon bileşiği (Z-6018) maleik asit ile modifiye edilerek alkid reçinelerinin MSB ile modifikasyonu sağlanmıştır.

Üçüncü aşamada, hidroliz ara ürünleri alkid reçine sentezinde belli oranlarda ftalik anhidrit yerine kullanılmıştır. Atık PET' den başlayarak üretilen alkid reçineleri de MSB ile modifiye fenolik reçine ile karıştırılmıştır.

Hazırlanan tüm alkid reçineleri, fenolik reçine (resol) ile karıştırılmış ve reçine filmlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve termal davranışları incelenmiştir.

Sonuç olarak, MSB ile modifikasyonun filmlerin çözücü dayanımı, su dayanımı, sertlik gibi bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Alkid reçine sentezinde hidroliz ara ürünlerinin kullanımının filmlerin kuruma özelliklerini önemli derecede geliştirdiği, alkali dayanımı, su dayanımı ve çevre koşullarına dayanımı arttırdığı tespit edilmiştir. Tez çalışmaları sonucunda, bağlayıcı rolündeki alkid reçinelerin sentezlenmesinde kullanılan atık PET hidroliz ürünlerinin hem fırın boya sistemlerinde hem de hava kurumalı boyalarda kullanılabileceği belirlenmiştir.

Haziran 2018, 146 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Atık PET, Hidroliz, Alkid, Silikon Modifiye, Resol, Fırın Boya.

SUMMARY

PRODUCTION OF SILICONE MODIFIED ALKYD-PHENOLIC RESIN BASED BAKING ENAMELS FROM WASTE PET

Ph.D. THESIS

Mümin EVREN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ

Co-Supervisor : Prof. Dr. Işıl ACAR

In this study, it was aimed to evaluate the hydrolysis intermediates of waste PET in the production of alkyd resin that is used as a binder in oven paint systems. In addition, purpose of this thesis is to improve the film properties by modifying the alkyd/phenolic resin films with silicone compound (maleic acid modified with Z-6018) (MSB).

First, the waste PET particles having a mesh size of 8-10 mesh were depolymerized by hydrolysis reactions on zinc acetate catalyst as PET / H₂O ratios of 1/20, 1/30, 1/40, 1/50 at 200 °C. The obtained hydrolysis products were separated into water-soluble (SÇ+) and water-insoluble (SÇ-) fractions by extracting with distillate water at boiling temperature.

In the second step, reference alkyd resin having %40 oily 4 component was synthesized by using wood oil acid, phthalic anhydride, glycerin and ethylene glycol. After this process, the silicone compound (Z-6018) was modified with maleic acid to modify the alkyd resins with MSB.

After this stage, hydrolysis intermediates have been substituted phthalic anhydride in certain rates in the alkyd resin production. Alkyd resins from waste PET were stirred with phenolic resin modified with MSB.

All prepared alkyd resins were mixed with phenolic resin (resol) and chemical and physical properties and thermal behaviors of the resin films were investigated.

As a result, it is observed that modifying with MSB improves some physical and chemical properties such as solvent strength, water resistance, hardness. Furthermore, it is found that using hydrolysis intermediates in the syntheses of alkyd resins improves the drying properties of the films to a considerable extent and increases the resistance to alkali, water and environmental conditions. Consequently, it is determined that waste PET hydrolysis intermediates that are used to synthesize the alkyd resins as a binder, are suitable for both oven paint systems and air dry paints

June 2018, 146 Pages.

Keywords: Waste PET, Hydrolysis, Alkyd, Silicone Modified, Resol, Baking Paint.

1. GİRİŞ

Çevre kirliliğinin günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmesi ucuz, hafif, sağlam, kolay şekillendirilebilmesi gibi nedenlerle yaygın kullanım alanı bulunan plastiklerin atık duruma geldikten sonra yeniden değerlendirilmelerini vazgeçilmez kılmaktadır. Ambalaj sektörü plastiklerin en fazla kullanım alanı bulunduğu sektör olup polietilen tereftalat (PET)'de bu sektörde en fazla kullanılan plastiktir. Bu nedenle 20. Yüzyılın ikinci yarısından itibaren kullanımı sürekli ve hızlı bir şekilde artış gösteren plastiklerin, özellikle de PET atıklarının geri kazanımı hem çevresel hem de ekonomik nedenlerle önem arz etmektedir.

Kullanım sonrası PET'in geri kazanımı; fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal reaksiyonlar ile atık PET'in depolimerizasyonu sağlanarak PET ana bileşenlerine ayrılabilen ve elde edilen monomer ya da oligomerler alkid reçine, doymamış poliester reçine, poliüretan reçine üretiminde kullanılabilir. Kimyasal geri kazanım ile kaliteli madde üretiminde kullanılacak hammadde ihtiyacı karşılanabildiğinden, bu yöntem en önemli geri kazanım yöntemi olarak değerlendirilmektedir.

Alkid reçine filmlerinin termal dayanımları yüksek, çözücü dayanımları iyi, parlaklık ve renk kalıcılıklarının yüksek olması ve diğer reçineler ile modifiye edilerek istenilen özelliklere uygun yapılar elde edilebilmesi alkid reçinelerinin kullanımını arttırmakta, boya sanayinde en çok kullanılan bağlayıcı olmalarını sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında da atık PET'in 200°C sıcaklıkta hidrolizi gerçekleştirilerek, hidroliz ürünlerinin alkid reçine sentezinde kullanımı sağlanmıştır. PET' in hidrolizi molce 1/20, 1/30, 1/40, 1/50 PET/H₂O oranlarında çalışılarak gerçekleştirilmiştir. Hidroliz sonucu elde edilen ham ürünler saflaştırılarak, suda çözünen (SÇ+) ve suda çözünmeyen (SÇ-) fraksiyonlarına ayrılmıştır. Hidroliz ürünlerinin karakterizasyonları gerçekleştirilerek, alkid reçine sentezinde belirli oranlarda ftalik anhidrit yerine kullanımı sağlanmıştır. Atık PET'den başlayarak üretilen alkid reçine filmlerinin özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için atık PET içermeyen referans alkid reçine sentezi gerçekleştirilmiştir. Referans alkid reçineleri fenolik reçine ile karıştırılmadan önce, maleik asit ile modifiye edilmiş Z-6018 (MSB) ve MSB ile modifikasyonun film özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Alkid reçineleri farklı oranlarda

fenolik reçine ile karıştırılmış, farklı sıcaklık ve sürelerde fırınlanmışlardır. Böylece film oluşumu için en uygun karışım oranı, sıcaklık ve süre tespit edilmiştir. Hidroliz ürünlerinden başlayarak sentezlenen Alkid/Fenolik reçineler MSB ile modifiye edilerek, bu filmlere fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri uygulanmış, termal davranışları incelenmiştir.

Tezin Genel Kısımlar Bölümü'nde plastikler ile giriş yapılarak PET, alkid reçineleri ve boyalar hakkında bilgi verilmiş ve bu konular ile ilgili kaynak araştırması sunulmuştur. Malzeme ve Yöntem Bölümü'nde PET'in hidrolizi, hidroliz ürünlerinin saflaştırılması ve karakterizasyonunda kullanılan yöntem ve cihazlar, alkid reçine sentezi, silikon bileşiğinin modifikasyonu, fenolik reçine sentezi, alkid reçinelerin modifikasyonu, filmlere uygulanan fiziksel ve kimyasal yüzey örtü testleri , TGA analizleri hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular Bölümü'nde tez süresince gerçekleştirilen denemelerin detaylı anlatımları verilmiş olup Tartışma ve Sonuç Bölümü'nde ise bulgular bir arada ve karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİETİLEN TEREFTLAT (PET)

2.1.1. Plastikler

Polimer, monomer adı verilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerin polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu hafif, sağlam, kolay şekillendirilebilen, uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimerler plastik, kauçuk, lif, yapıştırıcı ve boya üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadırlar [1-4].

Polimerlere özelliklerini iyileştirmek üzere antioksidan, plastikleştirici, alev geciktirici, renklendirici gibi çeşitli katkı ve dolgu maddeleri karıştırılarak plastik işleme karışımı oluşturulur. Bu karışımlara uygun fiziksel yöntemlerle istenilen şekil verilerek plastik adı verilen malzemeler elde edilir [1-4].

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranış ve çözücü etkileşimine göre termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılırlar. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal ya da dallanmış yapıda olup zincirler arasında çapraz bağ gözlemlenmez. Bu sayede ısı ile eritilerek tekrar şekillendirilebilirler. Termoset polimerlerin zincirleri ise birbirlerine yoğun çapraz bağlar ile bağlanmış olup erimez ve çözünmez polimerlerdir [1-4].

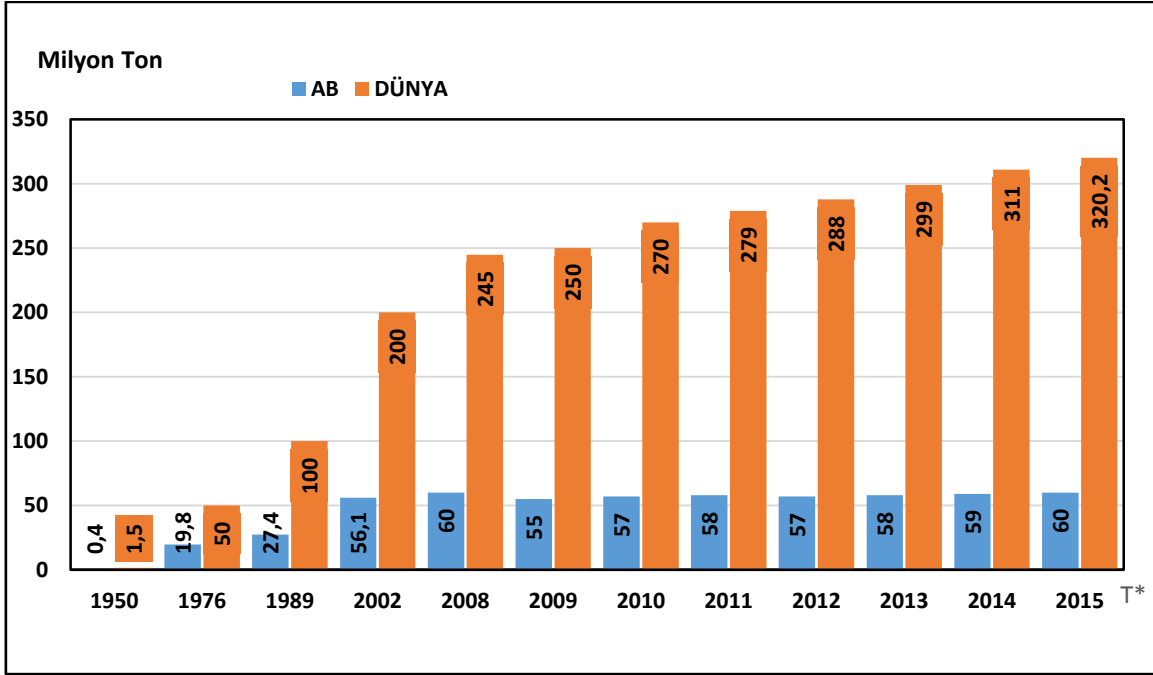
2.1.2. Plastiklerin Kullanımı

Plastikler sağlam yapıda olmaları, hafif olmaları, istenilen şekli verilmelerinin kolay oluşu, ucuz olmaları, atık duruma geldikten sonra geri kazanımlarının yapılarak tekrar kullanılma imkânlarının olması sayesinde günümüzde kullanım alanları artmış ve artmaya devam etmektedir. Plastikler bu üstün özellikleri sayesinde demir, tahta, cam gibi malzemelerin yerini alarak geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır [5].

Polietilen, polipropilen, polistiren, polietilen tereftalat gibi termoplastikler ambalajlarda, fotoğraf filmlerinde, manyetik bantlarda, otomobil parçalarında, içecek şişelerinde kullanım alanı bulmaktadırlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit, poliüretan

polimerleri de termosetler grubunda yer alıp paketlenme malzemeleri, yalıtım malzemeleri, ayakkabı tabanları, tampon, çamurluk gibi araba parçalarında kullanılmaktadırlar [1-4].

Dünyada ve Türkiye’de plastik üretimi ve tüketimi yıllar itibariyle artış göstermektedir. 1950’li yıllarda 1,7 milyon ton olan plastik üretimi 1990’larda 86 milyon tona, 2015 yılında 320 milyon tona ulaşmıştır. Aynı zaman diliminde Avrupa ülkelerinde de plastik üretimi 400 bin tondan 60 milyon tona ulaşmıştır [6].



Şekil 2.1: Dünya ve Avrupa Birliği Plastik Üretimi [6].

Plastikler elektrik-elektronik sanayinde, otomotiv sanayinde, tekstil ürünlerinde, ev eşyalarında, tarımda, inşaatla kullanılmaktadırlar. Çevresel faktörler göz önünde bulundurulduğunda termoplastik ürünlerin tekrar kullanılabilir olması termoplastiklerin termoset ürünlere göre kullanımını arttırmıştır [7].

Polietilen (PE) büyük torbalarda, ambalaj sanayinde tüpler, şişeler, variller ve bidonlarda, çeşitli borularda, inşaat ve endüstriyel filmlerde kullanılmaktadır.

Polivinilklorür (PVC) inşaat ve yapı sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Kapı ve pencere imalatında, elektrik kablolarında, tesisat malzemelerinde, boru üretiminde kullanılmaktadır.

Polikarbonatlar sert plastiklerdir. Ses CD’lerinde sağlık alanında lens ve gözlük üretiminde, trafik lambalarında kullanılmaktadır.

Polipropilen kimyasal dayanımı yüksek, hafif, erime sıcaklığı oldukça yüksek bir polimerdir. Laboratuvar malzemesi üretiminde, şişelerde, mutfak ürünlerinde kullanılmaktadır.

Polistiren köpükler ambalajlarda, ses ve ısı yalıtımında kullanılmaktadır [8].

Polietilen tereftalat (PET) hafif, sağlam, ucuz olması ile yiyecek ve içecek paketlemesinde, oyuncaklarda, su borularında sıklıkla kullanılmaktadır [8].

2.1.3. Plastik Atıklar ve Plastiklerin Geri Kazanımı

Plastiklerin cam, metal, tahta gibi maddelere göre ucuz olmaları, fiziksel ve kimyasal dayanımlarının yüksek olmaları, üretimlerinin ve şekillendirilebilmelerinin kolay, taşınmalarının daha ucuz olması gibi etkenler üretimlerini ve kullanımlarını arttırmaktadır. Kullanım alanları hızla artış gösteren plastiklerin tüketimi de artmakta, atık plastikler oluşmaktadır.

Plastiklerin doğal ortamda bozunma sıcaklıklarının yüksek olması, UV ışınlarına ve diğer çevresel faktörlere karşı dirençlerinin yüksek olması, biyolojik bozunmalarının zor olması doğada uzun süre bozunmadan kalmalarına sebep olmaktadır. Plastik atıklar, fabrikalarda plastik üretimi sonucu oluşan endüstriyel plastik atıklar ve günlük yaşamda kullanım sonrası oluşan şehirselle plastik atıklar olarak sınıflandırılabilirler.

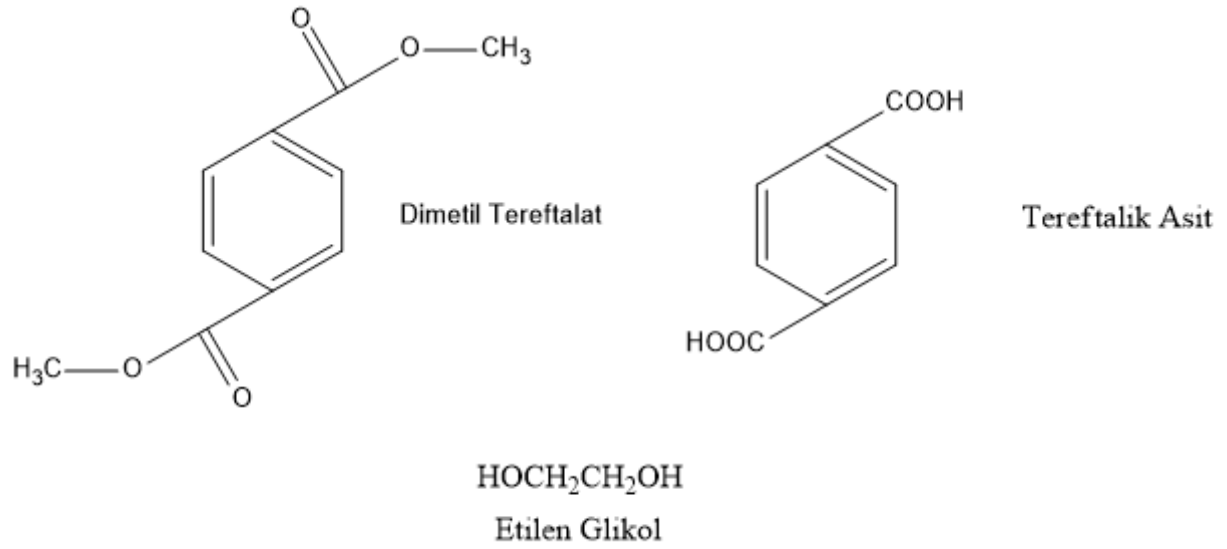
Plastik atıkların çevresel ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurulduğunda geri kazanımlarının sağlanması zorunlu hale gelmiştir. Termoplastiklerin tekrar kullanımının mümkün oluşu nedeniyle termosetlerin yerine kullanımı konusunda yaptırımlar uygulanabilmektedir. Plastiklerin geri kazanımı ile plastik atıkların depolama sorunu kalkmakta, doğaya atılmamakta ve çevre kirlenmesinin önüne geçilmekte, petrole dayalı hammadde gereksinimi azalmakta ve böylece ekonomiye ve çevreye duyarlılık sağlanmaktadır.

Plastik atıkların geri kazanımı; mekaniksel geri kazanım, enerji olarak geri kazanım ve kimyasal olarak geri kazanım olmak üzere üç yöntem ile gerçekleştirilebilmektedir [8-9].

Plastikler içerisinde PET 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren geliştirilerek kullanımı sürekli artış göstermiştir. Çevresel faktörler göz önüne alındığında PET'in en önemli özelliklerinden birinin de tamamen geri dönüştürülebilir hale gelmesidir. Tüm plastikler gruplarının geri dönüşüm oranı % 59 iken bu oran PET ambalajlarda % 66'dır. [10-11].

2.1.4. PET ve Özellikleri

Poliesterler, ana zincirleri üzerinde fonksiyonel ester grupları bulunduran polimerlerdir. Etilen glikol ile tereftalik asit ya da dimetil tereftalat'ın kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polietilen tereftalat (PET) en önemli ticari poliesterdir [1-4].



Şekil 2.2: PET'in Bileşenleri.

Kondenzasyon tepkimelerinde -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplar bulunduran iki molekül birleşerek H₂O, NH₃, HCl gibi küçük moleküllerin çıkışı olur. Kondenzasyon polimerizasyonunda polimer zincirlerinin büyümesi adım adım ve yavaş bir şekilde gerçekleşir [12].

PET termoplastik yapıda olup 265 °C' de erir. Camsı geçiş sıcaklığı 80°C'dir. 175°C'ye kadar kullanışlıdır. Asitten etkilenmemekle birlikte alkaliden etkilenmektedir [13].

PET yüksek fiziksel ve kimyasal dayanıma sahiptir. Hafiftir. Su absorpsiyonu, gaz geçirgenliği düşüktür. Şeffaflık, parlaklık ve düzgün yüzey, iyi ışık geçirgenliği gibi özellikleri bulunmaktadır. İnsan sağlığına zararlı etkileri yoktur. Bu özellikleri ile ambalaj üretiminde kullanılabilir. [14].

PET kolay işlenebilmesi, sağlam yapıda olması, kırılma olmaması, taşınımının kolay olması, içindeki sıvıyı koruyabilmesi gibi özellikleriyle 1990'lı yılların ikinci yarısıyla birlikte önemi anlaşılmış ve kullanımı yıllar itibariyle artış göstermiştir [14].

PET' in camsı geçiş sıcaklığının düşük oluşu PET'e sıcak dolum yapılabilmesinin önüne geçer. Sıcak dolum yapılabilmesi için kalıp içinde kristallendirme ya da PET'in sıcaklık dayanımı yüksek bir polimer ile modifikasyonu yapılmaktadır [15].

2.1.5. PET'in Üretimi

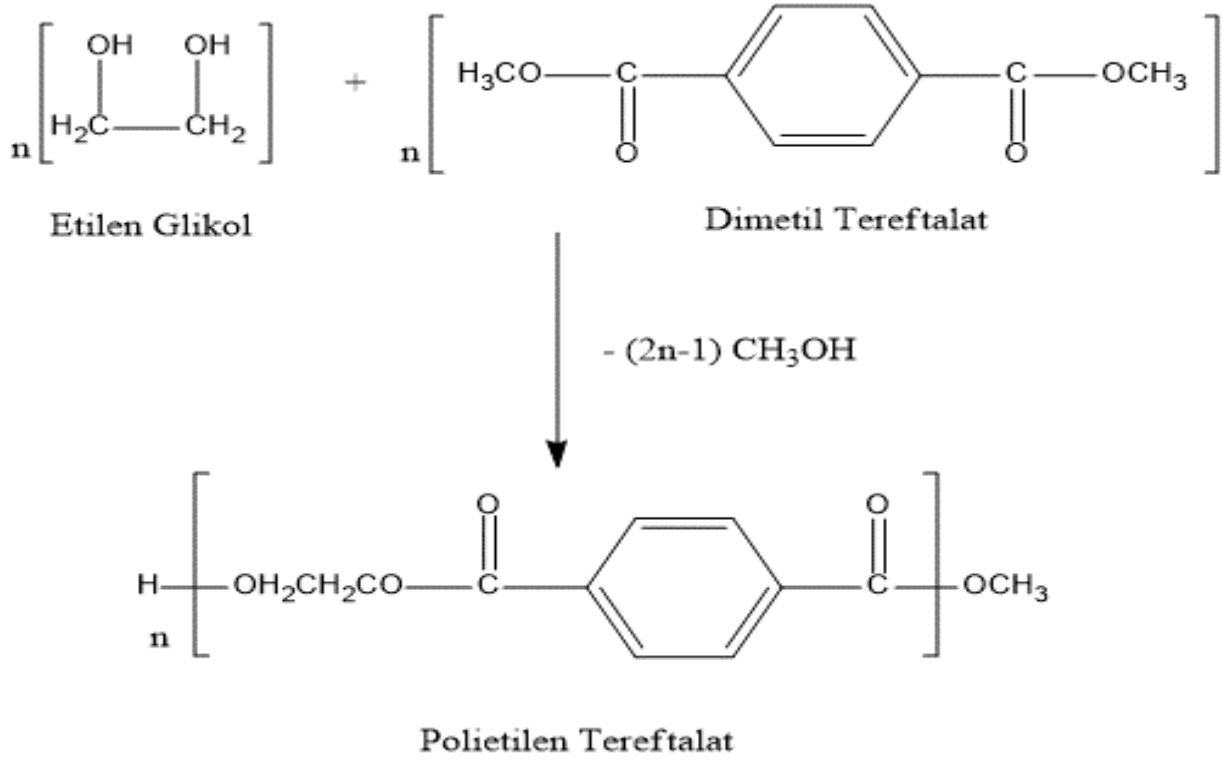
Termoplastik poliesterler iki kademedeki dikarboksilli asitlerle dialkollerin reaksiyonu sonucu üretilebilmektedirler. İlk olarak polimerizasyon derecesi 1-10 arasında sayısal ortalama molekül ağırlığı 100-200 arasında olan ön kondenzasyon ürünleri hazırlanır. Bunun için dikarboksilli asit dialkollerin fazlasıyla reaksiyona sokulur. Polikondenzasyon reaksiyonu devam ederken başlangıç maddelerine göre ortamdan su ya da alkol çıkışı gerçekleşerek denge poliesterifikasyon lehinde ilerler. Sayısal ortalama molekül ağırlığı 10.000, polimerizasyon derecesi 100'ün üzerine çıkar.

PET üretiminde dimetil tereftalattan ve tereftalik asitten gerçekleştirilen iki yöntem kullanılmaktadır [16].

2.1.5.1. Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan Üretimi

PET' in kesikli olarak dimetil tereftalattan üretimi üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu yöntem tereftalik asit istenilen saflığa ulaştırılamadığı için kullanılmıştır. İlk olarak dimetil tereftalat 160°C'ye ısıtılarak eritilir.

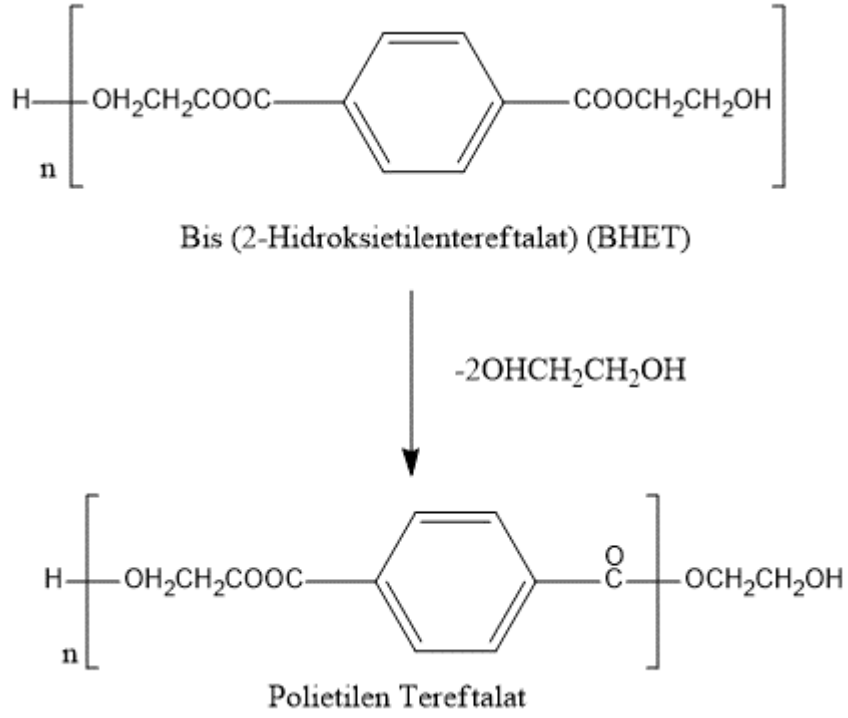
İkinci aşamada poliesterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. 160°C'de eritilen dimetil tereftalatın bulunduğu reaktöre etilen glikol ilave edilerek karıştırılır ve 150°C - 200°C'de reaksiyona sokulur. Dimetil tereftalat etilen glikol molce 1/1, 2/1 oranında kullanılarak katalizör varlığında karıştırılır. Hafif bazik katalizörler kullanılmaktadır. Sıcaklık artışı dimetil tereftalat'ın süblimasyonuna neden olacağından reaksiyon başlangıcında ısı kontrolü ile sıcaklık düşük tutulmaktadır. Ester değişim reaksiyonu sonucu metanol ve ara ürün bis(2-hidroksietil tereftalat) (BHET) oluşmaktadır. Metanol destillenerek uzaklaştırılır [15, 17].



Şekil 2.3: Klasik Metodla Kesikli Olarak Dimetil Tereftalattan PET Üretimi.

Üçüncü ve son aşamada polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Ara ürün bis(2-hidroksietil tereftalat) (BHET) 300°C 'de azot atmosferinde karıştırılır. Ester değişim hızını arttırmak için kullanılan etilen glikol fazlası 250°C 'de destillenmektedir. $270\text{-}280^\circ\text{C}$ 'de polikondenzasyon reaksiyonu ile PET üretilmektedir. Ürün soğutularak reaktörden alınır ve granül hale getirilir.

Reaksiyonun ilerleyişi viskozite kontrolü ile takip edilir ve reaksiyonun sonlandırılması istenilen viskozite değerine ulaşarak gerçekleştirilir [16-17].



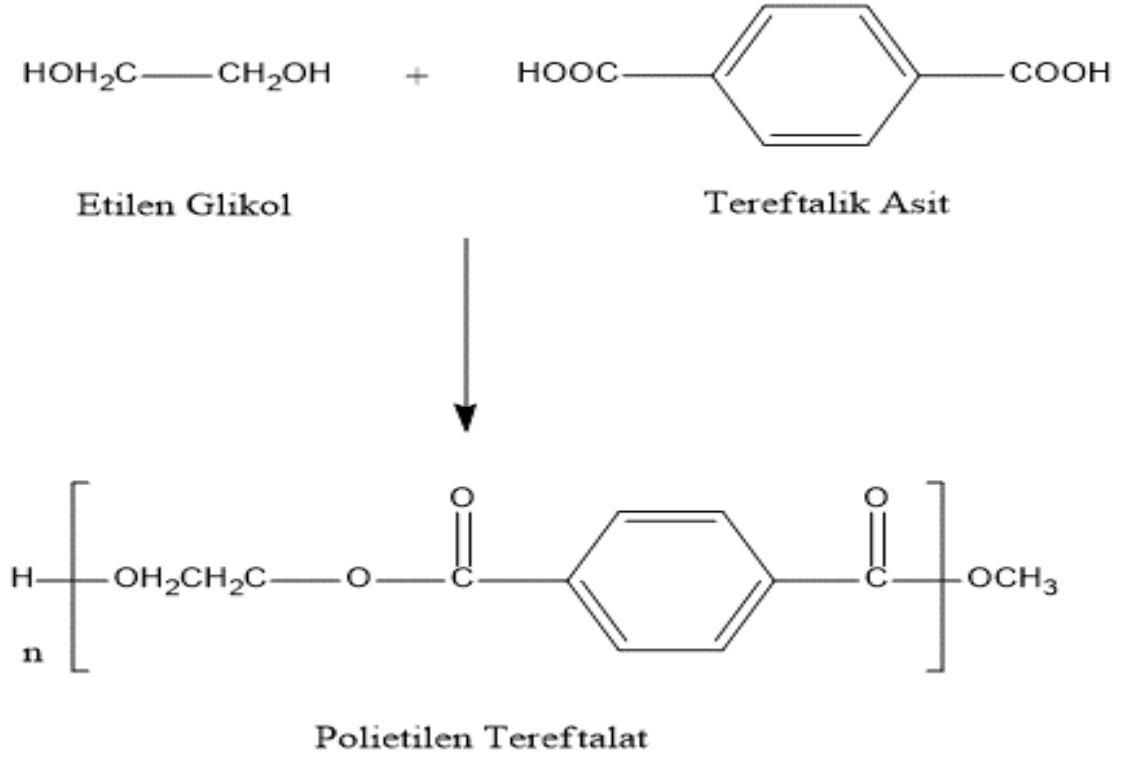
Şekil 2.4: BHET' den PET Üretimi

2.1.5.2. Doğrudan Tereftalik Asitten Üretimi

Tereftalik asit istenilen saflığa uzun yıllar getirilemediğinden bu yöntemden faydalanılamamıştır. Tereftalik asit kuvvetli hidrojen bağlarına sahip olduğundan kaynama noktası fraksiyonlu destilasyon için yüksektir. Dimetil tereftalat destilasyon ile saflaştırılabilir. Zamanla tereftalik asidin saflaştırılması sağlanarak ilk kez Amerika'da tereftalik asitten doğrudan poli(etilen tereftalat) üretimi gerçekleştirilmiştir [1].

Bu yöntemde PET üretimi etilen glikol ile tereftalik asidin kondenzasyon reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmektedir.

Tereftalik asidin çözünürlüğü düşük olduğundan yüksek sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 220-260°C'de tutulmaktadır. Reaksiyon süresince oluşan su ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Esterifikasyonun tamamlanması ile basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve ortamda bulunan etilen glikolün fazlası destilasyon ile uzaklaştırılmaktadır[6].



Şekil 2.5: Doğrudan Tereftalik Asitten PET Üretimi.

2.1.6. PET'in Kullanım Alanları

PET' in 1950'li yıllarda geliştirilmesi ile birlikte kullanımı bu zamana dek sürekli artmıştır. PET kullanımının artmasının nedenlerinin başında geri kazanımının mümkün olması gelmektedir.

PET, en hafif ambalaj malzemesi olması, kolay bozunabilen gıdaları daha uzun süre koruyabilmesi, dayanıklılığı, su ve ısı geçirmezliği ve kolay sterilizasyon özellikleri ve yenilikçi çözümler sunmasıyla her türlü ticari ve endüstriyel kullanım için ideal bir ambalaj malzemesidir.

PET, film ya da iplik haline getirilerek tekstil sektöründe kullanılmaktadır. Film halinde dayanıklılığı ile elektrik izolasyon bantları, dayanıklı ambalaj bantları, ses kayıt bantlarında kullanılmaktadır. Cam elyafı ile desteklenen PET borularda, otomobillerde, spor aletlerinde kullanılmaktadır [17-19].



Şekil 2.6: PET'in Kullanım Alanları [18].

2.1.7. PET'in Geri Kazanım Yöntemleri

Geri kazanım, atıkların fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yeniden işlenerek kullanılması ya da yakılarak enerji elde edilmesidir.

Çevresel ve ekonomik faktörler geri kazanımı mümkün olan PET'in tekrar kullanımını zorunlu kılmaktadır. Geri kazanım sonucu elde edilen ikincil ürünler elyaf, levha, mühendislik plastikleri ve şişelerde kullanılmaktadır.

PET ve diğer plastiklerin sağlıklı bir şekilde geri kazanımı için ilk olarak plastikleri cam ve metal gibi diğer atıklardan kaynağında ayrı toplamak, atıkları sıkıştırarak hacim/ağırlık oranını düşürmek ve sınıflandırarak işlemek gerekmektedir [20].

PET şişelerde bulunan etiketteki yapışkan madde artıkları, PET'in iyi kurutulmaması ile nemli kalması sonucu yeniden üretimde hidrolize neden olması, ısı ve oksitlenme PET'in geri kazanımını zorlaştırmakta, geri kazanım ürünlerinde dayanım ve estetik problemleri oluşturmaktadır. Bu nedenle PET atıklar geri kazanım süreci öncesi, etiket yapıştırıcılarından, kâğıt ve diğer kirleticilerden arındırılarak çok iyi temizlenmesi, renklerine göre ayrılması gerekmektedir [2].

PET' in geri kazanımında dört ana yöntem mevcuttur.

1. Primer Devreye Katma
2. Sekonder Devreye Katma
3. Tersiyer Devreye Katma
4. Kuaterner Devreye Katma

2.1.7.1. Primer Devreye Katma

PET atıkların diğer atıklardan ayrıştırılarak toplanması, parçalanması, granül haline getirilmesi sonucu üretim aşamasında hammaddeye ilave edilerek karıştırılmasıdır. Ancak bu

prosesle hidroperoksit ve asetaldehit oluşması nedeniyle renkli ve mekanik özellikleri düşük son ürünler elde edilmektedir [21-23].

PET atığın polimerizasyon reaksiyonu esnasında bis(2-hidroksietil)tereftalat kademesinde reaksiyon ortamına katılması diğer bir yöntemdir. Ancak PET atıklarda kalan kâğıt etiket, PVC gibi safsızlıklar atığın istenilen temizlikte olmamasına sebebiyet vermekte, istenilen özellikte ürün elde edilememektedir [21,24].

2.1.7.2. Sekonder Devreye Katma

PET atıkların diğer polimerlerle karıştırılarak kalitesi daha düşük ürün eldesidir. Bu yöntemle birincil dönüşüme uygun olmayan atıklar kullanılmaktadır. Sekonder dönüşümde son ürünün mekanik özellikleri komponentlerin birbiri içinde dağılımına bağlıdır. PET'in erime sıcaklığı yüksek olduğu için diğer polimerler bu sıcaklıkta bozunmaya başlamakta ve homojenlik sağlanamamaktadır. Ancak PET atıklar ağırlığının yarısı kadar Naylon-6 içerisinde 2 saat ısıtıldığında homojen karışımlar elde edilebilmekte ve bu ürünler cam elyafı ile kuvvetlendirilerek inşaat sektöründe kullanılmaktadır [25]. Ayrıca, yapılan kaynak araştırmasında, son yıllarda, atık PET' in polietilen (PE), polikarbonat (PC) gibi diğer polimerlerle homojen karışımlarının hazırlanmasına yönelik çalışmaların mevcut olduğu, görülmüştür [15].

2.1.7.3. Tersiyer Devreye Katma

Kimyasal geri kazanım yöntemidir. PET depolimerizasyon ile oligomer ya da monomerlerine kadar parçalanır. Elde edilen ara ürünler diğer polimerlerin üretiminde hammadde olarak kullanılır. Kimyasal geri kazanımda kullanılan prosesler piroliz, alkoliz, glikoliz, aminoliz ve hidrolizdir [17].

- *PET'in Pirolizi*

İlk aşamada polimer zincirinde bulunan ester bağları rastgele bölünerek vinil esterler ve karboksilli asitler oluşmaktadır. İkinci aşamada dekarboksilasyon ve diğer yan reaksiyonlar sonucu karbondioksit, karbonmonoksit, etilen, benzen, asetaldehit, benzoik asit gibi ürünler oluşmaktadır. Sıcaklık 900°C'ye yükseldiğinde bu ürünler azalmakta, karbonmonoksit ve karbondioksit ara ürünü oluşmaktadır [26]. 400-500°C'lerde ise karbonmonoksit ve karbondioksit ile birlikte süstitüye aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler çıkmaktadır [27-28]. Bununla birlikte yarı yarıya karbon bakiye oluşması, organik

madde miktarının fazla olması, karışımın rafinasyon problemleri prosesin ekonomik olmadığını göstermektedir [29].

Piroliz reaksiyonlarında ısı iletkenliğinin düşüklüğü, ısıtma süresinin uzun oluşu, karbon bakiyesinin ekipmanlara yapışması ve viskozite yüksekliği pirolizin dezavantajlarıdır [30].

- *PET'in Alkolizi*

Alkoliz prosesinde metanol ile çalışılarak yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta PET' in dimetil tereftalat ve etilen glikol'e bozunması sağlanır.

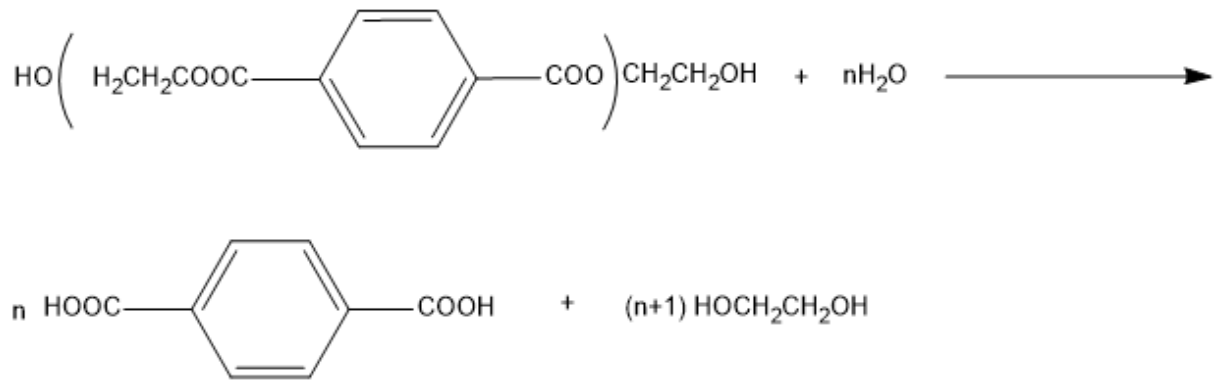
- *PET'in Glikolizi*

Glikol olarak etilen glikol (EG), propilen glikol (PG) ve dipropilen glikol (DPG) kullanarak çinko asetat katalizörlüğünde PET' in BHET, EG ve diğer oligomerlere parçalanmasıdır. Reaksiyon 0,5-8 saat arasında sürebilmektedir. 180-250°C sıcaklık aralığında çalışılmaktadır [29].

- *PET'in Hidrolizi*

Hidroliz reaksiyonu kondenzasyon polimerizasyonunun tersi olup 200-250°C sıcaklıkta, 1,4-2 Mpa basınç altında suyun fazlası kullanılarak gerçekleştirilir. Hidroliz reaksiyonu ile depolimerize olan PET, tereftalik asit ve etilen glikol verecek şekilde parçalanır. Reaksiyonun gerçekleşmesi için uzun sürelere ihtiyaç duyulması dezavantaj oluşturmaktadır [30].

PET'in hidrolizi reaksiyon şartlarına göre nötral, asidik, ya da alkali olarak gerçekleştirilebilir. Sulu ortamda yüksek sıcaklık ve basınçta suyun fazlası kullanılarak nötral hidroliz, yüksek sıcaklıklara gerek duymaksızın sülfat asidi, fosforik asit, nitrik asit kullanımıyla asidik hidroliz ve son olarak alkali şartlarda 210-250°C sıcaklıklarda sodyum hidroksit, potasyum hidroksit kullanarak alkali hidroliz gerçekleştirilebilir [15-16].



Şekil 2.7: PET'in Hidrolizi.

2.1.7.4. Kuaterner Devreye Katma

Çevresel ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurulduğunda çok fazla tercih edilmemekle birlikte, PET atıkların yakılması sonucu ısı enerjisinin elde edilmesi yöntemidir [29-30].

2.1.8. Atık PET'in Geri Kazanımı ile İlgili Çalışmalar

PET' in geri kazanımı çevresel ve ekonomik etkiler nedeniyle gün geçtikçe artan bir önem sahiptir. Yapılan kaynak araştırmasında kimyasal yöntemler kullanılarak PET'in geri kazanımı konusunda pek çok çalışmanın mevcut olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Brown ve O'Brein, Pusztaszeri, Sharma ve arkadaşları, asidik hidroliz üzerine yaptıkları çalışmalarda fosforik asit, nitrik asit yerine derişik sülfirik asit ile çalışmışlardır [31-33].

Pustaszeri PET'in depolimerizasyonunun en ekonomik ve verimli şartlarının belirlenmesi üzerine yaptığı çalışmada sülfirik asit konsantrasyonunun minimum ağırlıkça %87 olması durumunda reaksiyona ilave ısı verilmesine gerek duyulmadığını, reaksiyonun atmosferik basınçta 5 dakikalık sürede gerçekleştiğini belirtmiştir [32].

Yoshioka ve arkadaşları hidroliz reaksiyonunu derişik asit yerine seyreltilmiş sülfirik asit kullanarak 150°C'de 1-6 saat aralığında zamana ve asit konsantrasyonuna bağılı olarak PET'in bozunmasını incelemişlerdir. % 66,7'ye seyreltilmiş asit kullanıldığında asidin fazlasına ihtiyaç duyulmuştur. Araştırmacılar, bu çalışma ile korozyon problemi ve atık inorganik tuz problemini azaltmaya çalışmışlardır [34].

Yoshioka ve arkadaşları diğer bir çalışmalarında, PET'in hidrolizini 70-100°C'de, 72 saatte, 7-13 M nitrik asit kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Hidroliz ile tereftalik asit (TFA) ve etilen glikol (EG) oluşurken eş zamanlı olarak elde edilen glikolü okside ederek oksalik asit elde etmişlerdir [35].

Yoshioka ve arkadaşlarına ait bir başka çalışmada ise, atık PET'in hidrolizi atmosferik basınçta 3-9 M sülfirik asit katalizörlüğünde 150-190°C reaksiyon sıcaklığında, 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda, TFA ve etilen glikol (EG) elde edilmiş, artan sülfirik asit konsantrasyonunun EG verimini arttırdığı tespit edilmiştir [36].

Campanelli ve arkadaşları, PET'in hidrolizi üzerine sıcaklık, basınç ve katalizör etkisini incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklar denenerek yapılan çalışmada 265°C'nin hidroliz reaksiyonu

için uygun sıcaklık olduğunu gözlemlemişlerdir [37]. 265°C'deki hidroliz reaksiyonu için çinko asetat katalizör kullanımının ise reaksiyon hız sabitinin arttırdığını belirlemişlerdir [38].

Kao ve arkadaşları, PET'in hidrolizini KOH kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Alkali hidroliz ile PET' in depolimerizasyonunda, KOH oranının artışının EG oluşumunu hızlandığını belirlemişlerdir [39].

Wan ve arkadaşları, PET'in hidrolizini alkali ortamda potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde 120-140-160°C'de 1.7, 2.9 ve 4.6 atm basınç altında gerçekleştirmişler, depolimerizasyon veriminin potasyum hidroksit ve PET konsantrasyonlarına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir [40].

Karayannidis ve Achilias yaptıkları çalışmalarda, PET'in hidrolizini sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak incelemişlerdir. 3 saat süren reaksiyonlarda 90°C'de ağırlıkça %83'lük sülfirik asit çözeltisi ile çalışıldığında en iyi sonuçların alındığı görülmüştür. Hidroliz veriminin reaksiyon sıcaklığı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Sülfirik asit konsantrasyonunun %76'nın altına inmesinin reaksiyon süresini uzattığı tespit edilmiştir [41].

Karayannidis ve arkadaşları, alkali hidrolizi otoklavda sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde 120-200°C'de ve 110-120 °C'de potasyum hidroksit (KOH) ortamında gerçekleştirerek TFA elde etmişlerdir [42].

Kosmidis ve arkadaşları da, alkali hidroliz üzerine yaptıkları çalışmada atmosferik basınçta 70-95°C'de ağırlıkça %5-15 sodyum hidroksit konsantrasyonlarında PET parçacık boyutu, katalizör PET oranı, PET konsantrasyonu gibi birçok farklı reaksiyon parametresini incelemişlerdir. Hız sabitinin parçacık boyutuyla ters orantılı olduğunu, NaOH konsantrasyonuna bağlı olduğunu ve katalizör miktarının karekökü ile orantılı olduğunu gözlemlemişlerdir [43].

Güçlü ve arkadaşları, 2003 yılında yaptıkları nötral hidroliz ve eş zamanlı glikoliz, nötral hidroliz çalışmalarını ksilen ortamında gerçekleştirmişlerdir. Ksilen içerisinde farklı su oranları, farklı katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonda daha az su, daha düşük sıcaklık ve basınç ile daha yüksek verim sağlamışlardır [44-45].

Güçlü ve arkadaşları diğer bir çalışmalarında, PET'in glikolizini incelemişlerdir. 130-245°C'de çinko asetat katalizörlüğünde etilen veya propilen glikol kullanarak farklı PET/glikol oranlarında çalışmışlardır. En iyi sonuçların ksilen ortamında EG kullanılarak

220°C’de gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Glikoliz sonucu molce %80 bis(2-hidroksietil tereftalat) monomeri ve molce %20 dimer elde etmişlerdir. Ksilen varlığı depolimerizasyon reaksiyonunda dönüşümü arttırmış, glikol fazlasının ksilen fazına geçmesi nedeniyle reaksiyona girmeden kalan glikolün ortamdan kolaylıkla uzaklaşması sağlanmıştır [46].

Kaynak araştırmasında depolimerizasyon reaksiyonları için en uygun katalizörü belirlemek üzere çalışmalar yapıldığı görülmüştür.

Baliga ve Wong, PET’in glikolizini etilen glikol kullanarak 190°C’de, katalizör olarak dört farklı metal asetat (kurşun (Pb), çinko (Zn), kobalt (Co), mangan (Mn) asetat) kullanarak gerçekleştirmiş ve çinko asetatın en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir [47].

Kao ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada, sodyum (Na), bakır (Cu), kobalt (Co), mangan (Mn) ve çinko (Zn) asetatlarını kullanırken, Lopez-Fonseca ve arkadaşları ise, çinko asetat, sodyum karbonat, sodyum bikarbonat, sodyum sülfat ve potasyum sülfat kullanmışlardır. Her iki çalışmada da, çinko asetat katalizörünün en aktif katalizör olduğu belirlenmiştir [48-49].

Goje ve Mishra, PET’in glikolizinde 1 atm basınç altında farklı sıcaklıklar, tanecik boyutları, farklı reaksiyon süreleri ve farklı katalizör miktarlarında çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada çinko asetat katalizörlüğünde PET tanecik boyutunun azalması, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin artmasıyla depolimerizasyon veriminin arttığını belirlemişlerdir [50].

Mansour ve Ikladious 2002 yılında yaptıkları çalışmada, PET in glikolizini yine çinko asetat katalizörlüğünde etilen glikol yerine 1,4-bütandiol (BD) ve trietilen glikol (TEG) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Glikoliz sonucu, bis-(hidroksibütül tereftalat) monomeri ve dimer oluşmuştur. Glikoliz ürünlerinin asit indislerinin düşük ve tereftalat oligoesterlerinin miktarlarının az olduğu gözlemlenmiştir [51].

Shukla ve Harad, ağır metal katalizörleri yerine çevreci sodyum sülfat katalizör kullanarak PET’ in glikolizini gerçekleştirmiş bis(2-hidroksietilen tereftalat) (BHET) monomeri elde etmişlerdir [52].

Shukla ve Harad, 2008 yılında etanolamin fazlasıyla kullanımı yaygın ve ucuz asetik asit, sodyum asetat ve potasyum sülfat gibi katalizörlerle PET’in aminolizini gerçekleştirmiş bis(2-hidroksietilen)tereftalamid (BHETA) elde etmişlerdir [53].

Goje ve arkadaşları, çinko asetat katalizörlüğünde tetrahidrofuran ortamında PET’in glikolitik aminolizini gerçekleştirerek kinetik modellemeler yapmışlardır [54].

Tawfik ve Eskander, PET' in aminolizini dibütil kalayoksit (DBKO) katalizörü ile etanolamin (EA) varlığında 190°C'de gerçekleştirmiş BHETA elde etmişlerdir [55].

Mittal ve arkadaşları, amonyum tuzunu katalizör olarak kullanarak oda sıcaklığında sulu metilamin ve sulu amonyak ile PET'in aminolizini gerçekleştirmiş, katalizör kullanımının PET' in depolimerizasyonunu arttırdığını belirtmişlerdir [56].

Scheirs, glikoliz yerine metanoliz ile renkli PET şişelerin de geri kazanılabileceğini, reaksiyon maliyetinin daha yüksek olmasına rağmen kirlilikler ile geri kazanım yapılabilmesinin mümkün olmasının metanolizi avantajlı kıldığını belirtmişlerdir [57].

Atık PET'in fiziksel işlemlerle ufaltılarak PET taneciklerinin fenolik reçineler, akrilonitri-bütadien-stiren, polikarbonat gibi polimerlerle harmanlanması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Uygun çalışma şartlarının sağlanarak uygun katalizör ve katkı maddelerinin kullanılarak, harmanlama yöntemi ile de istenilen özelliklerde plastik malzemelerin üretilebileceği bildirilmiştir [58-61].

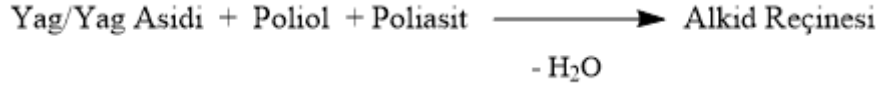
Acar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, depolimerizasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen ürünün kompozisyonunu incelemişlerdir. Atık PET' in aminoglikolitik bozunmasını etilen glikol ve dietilen amin kullanarak gerçekleştirmişlerdir. PET'in depolimerizasyonu eş zamanlı aminoliz-glikoliz reaksiyonu ile ksilenli ve ksilensiz ortamda denenmiştir. Denemeler sonucu oluşan karboksil, hidroksil ve amin uç gruplarına sahip oligomer karışımları elde edilmiştir. Ksilen kullanımının glikoliz reaksiyonunu baskın hale getirdiği, reaksiyon ortamında viskoziteyi düşürerek karıştırma kolaylığı ve suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı oligomer eldesini sağladığını gözlemlemişlerdir [62].

2.2. ALKİD REÇİNELERİ

2.2.1. Alkid Reçineler ve Özellikleri

Reçineler boyanın uygulandığı yüzeye yapışmasını sağlayan bağlayıcı maddelerdir. Alkid reçineleri ve boya bağlayıcısı olarak kullanılan diğer reçineler (poliester reçineler, fenolik reçineler, poliüretan reçineler, epoksi reçineler, selülozik reçineler, poliakrilat reçineler ve silikon reçineler) ayrıca boyanın fiziksel ve kimyasal dayanımları, kuruma süreleri üzerinde de etkilidirler [63].

Alkid reçineleri, dibazik asitler, polioller ve monobazik yağ asitlerinden üretilen poliester reçineleridir. Alkid reçineleri kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Doymamış poliester reçinelerin yağ ve yağ asitleri ile modifiye edilmiş halleridirler [64].



Şekil 2.8: Alkid Reçine Sentezi.

Reçineler doğal veya sentetik yapıda olup alkid reçineleri sentetik reçinelerdendir. Alkid reçineleri kısa dallı düz poliester zincirli dirler. Poliester kısım alkid reçinenin sertliğini sağlar. Alkid reçinede bulunan yağ ve yağ asitleri ise reçinenin esneklik, yapışma ucuz çözücülerde çözünme özelliklerini ve pigment ıslatma özelliklerini iyileştirir.

Alkid reçinelerde bulunan doymamış çifte bağlar filmin kurumasında etkili olup, hava ortamında oksidasyonla kurumasını sağlayabilirler.

Alkid reçinenin özellikleri yapısında bulunan doymamış gruplar ve yağ/yağ asitleri tarafından belirlendiğinden, hammadde bileşenleri değiştirilerek istenilen özelliklere uygun reçine sentezlenebilmektedir [65].

Alkid bazlı kopolimerin parlaklığı yüksek, renk kalıcılığı, çözücü dayanımı iyi, ısı kararlılığı yüksektir. Bununla birlikte alkid reçinelerin su, asit ve alkali dayanımları zayıftır. Alkid reçinelerin dezavantajları modifikasyona imkân sağlayan yapıları sayesinde modifiye edilerek giderilmektedir. Alkid reçineler modifikasyona uygun yapıları sayesinde modifiye edilerek esnek ya da sert, hızlı ya da yavaş kuruyan filmler elde edilebilir, atmosfer şartlarına uyum sağlayacak dayanıklılığa ulaştırılabilirler [66].

Alkid ilk olarak 1847'de Berzelius tarafından tartarik asitle gliserinin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. İlk alkid erimeyen, çözünmeyen, açık renkli, kırılğan yapıdadır. 1853 ve 1856 yıllarında ise gliserinin kondenzasyon ürünlerinin reçineleri hazırlanmıştır.

1927 yılından itibaren ticari uygulamaları artmış, dayanıklı filmler elde edilmiştir. Böylece günümüze dek modifikasyonları ile birlikte yüzey örtü maddeleri olarak kullanılmışlardır [67].

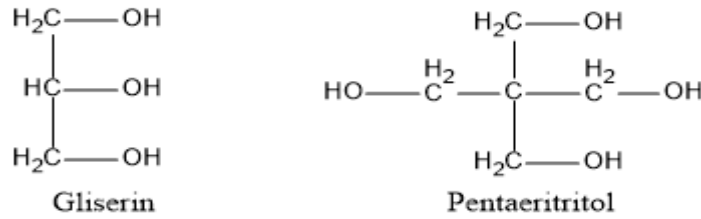
2.2.2. Alkid Reçinelerin Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

2.2.2.1. Polioller (Polihidrik Alkoller)

Gliserin, pentaeritritol, trimetilol propan (TMP), etilen glikol (EG), propilen glikol(PG), dietilen glikol (DEG) alkid reçine üretiminde kullanılan başlıca poliollerdir.

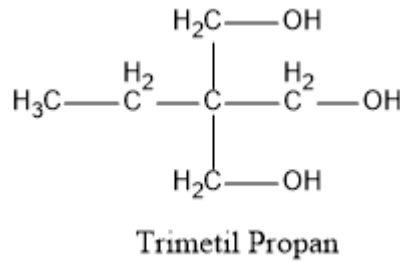
Gliserin: Yapısında iki adet sekonder bir adet primer hidroksil grubu bulunduran gliserin lineer yapısı ile reçineye esneklik katmaktadır. Pentaeritritol' e göre ucuzdur. Pentaeritritol bulunduran reçineye göre daha esnek ve viskozitesi düşük filmler elde edilir [63,65].

Pentaeritritol; yapısında 4 adet aktif primer hidroksil grubu bulundurması sayesinde çapraz bağlı yapılara neden olur. Çapraz bağlanmış yapıların kuruması hızlı, viskozitesi ve dayanımı yüksektir. Pentaeritritol çapraz bağlanması sayesinde reçineye sertlik, parlak görünüm ve dayanıklılık kazandırır. Ancak pentaeritritolün kısa yağlı alkid reçine üretiminde kullanımı jelleşme sorununa neden olabilmektedir. Bu yüzden orta ve uzun yağlı alkid üretiminde kullanılmaktadır [68].



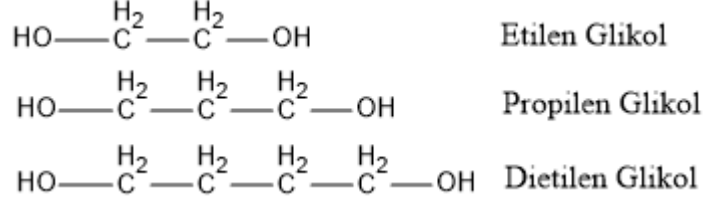
Şekil 2.9: Gliserin ve Pentaeritritol Gösterimi.

Trimetil propan (TMP); reaktivitesi yüksek ve eşit 3 adet primer hidroksil grubuna sahiptir. Bu sayede alkide sağlamlık kazandırır. Kısa ve orta yağlı alkid üretiminde kullanılan TMP alkidin ısı kararlılığını artırır. Alkidi UV ışınlarına, atmosfer şartlarına karşı korur. Renk kalıcılığı sağlar. Çözücü kullanılmadığında gliserin yerine pentaeritritol ve TMP tercih edilir [65].



Şekil 2.10: Trimetil Propan Gösterimi.

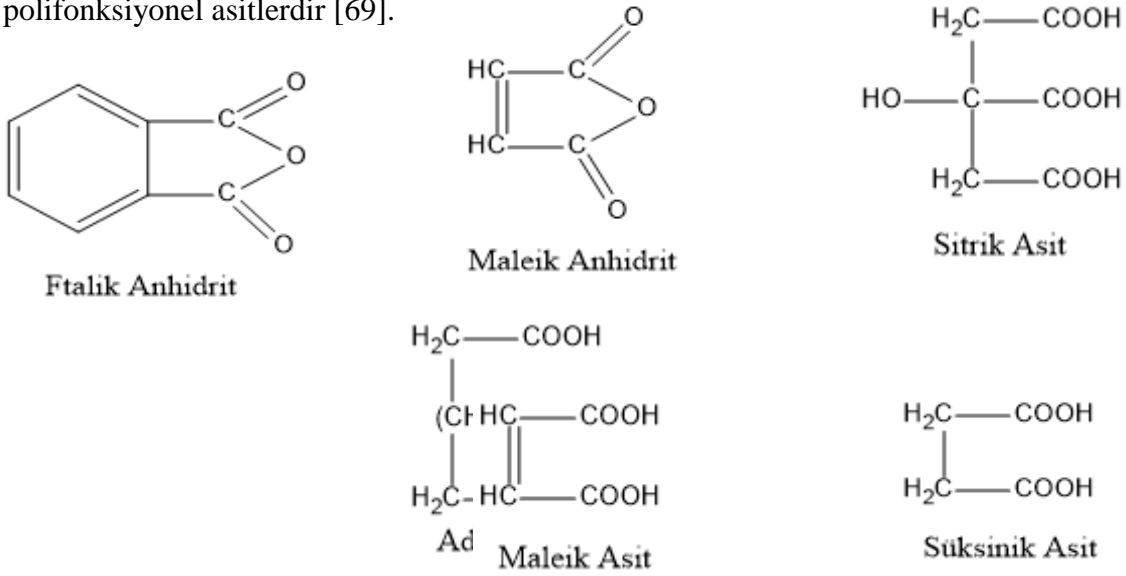
Glikoller; etilen glikol (EG), propilen glikol (PG), dietilen glikol (DEG) en çok kullanılanlarıdır. Lineer yapıdaki zincirin uzamasıyla reçinenin esnekliği artar, sertliği azalır [63,65].



Şekil 2.11: EG, PG ve DEG Gösterimi.

2.2.2.2. Dibazik Asitler

Ftalik asit izomerleri olan ftalik anhidrit ve isoftalik asit, başta olmak üzere maleik asit, maleik anhidrit, fumarik asit, benzoik asit, sitrik asit, süksinik asit, sebazik asit alkid üretiminde kullanılan belli başlı polifonksiyonel asitlerdir [69].



Şekil 2.12: Yaygın Olarak Kullanılan Polifonksiyonel Asitler.

Ftalik Anhidrit; anhidrit yapıda olması sayesinde alkid üretimi sırasında daha az su çıkışına neden olur. Proses kolaylığı sağlayan bu özelliği ve ucuz olması sayesinde alkid reçine üretiminde en çok tercih edilen polifonksiyonel asittir. Ayrıca alkidin yapısında ftalik anhidridin bulunması yapıya ekstra sağlamlık, sertlik ve kararlılık kazandırır [70].

İzoftalik Asit; Yapının viskozitesini yükseltir ve kuruma süresini kısaltır. Ayrıca filmin alkali dayanımını artırır, ısıl kararlılık sağlar. Sert filmler elde edilir. Reaksiyon süresini uzatmaktadır [71].

Tereftalik Asit; Çözünürlüğü dimetil tereftalta göre düşüktür. Reçine sentezinde dimetil tereftalat tercih edilir.

Trimellitik anhidrit; Tüm alkid reçinelerinde kullanılarak kuruma hızını artırır ve daha sert film oluşumunu sağlar.

Maleik Asit; Yapısında doymamış gruplar bulundurmaktadır. Alkid reçinenin erime noktasını yükseltir.

Benzoik Asit; Reaksiyonun ilerleyişini durdurmada görev alır ve böylece alkid reçinenin molekül ağırlığının istenilen seviyelerde kalmasını sağlar. Hızlı kuruma ve parlaklık sağlar.

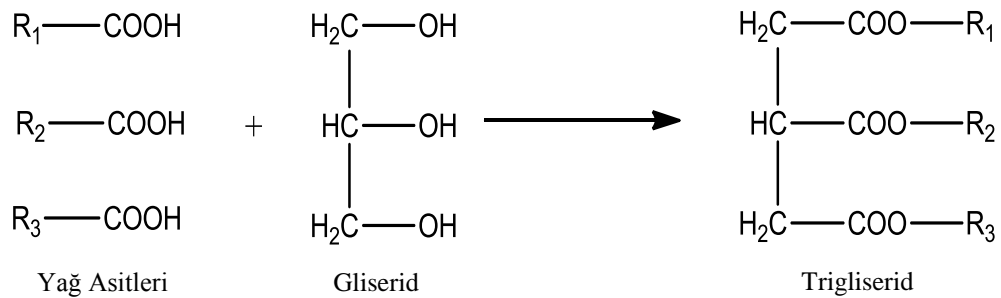
Adipik Asit; Düz zincirli reçine üretiminde kullanılır ve filme esneklik kazandırır.

Maleik Anhidrit; Alkid reçinenin bileşenlerinden olan doymamış yağ asitlerinde bulunan çifte bağlar ile yapısında bulunan çifte bağlar sayesinde Diels-Alder katılma reaksiyonuna girerek reçinenin kurumasını hızlandırır, viskozitesi yüksek ürün elde edilmesini sağlar. Alkid reçinede ftalik anhidritin dayanımı daha iyi, daha sert filmler elde edilir [65].

2.2.2.3. Trigliseridler (Yağlar) ve Yağ Asitleri

Yağlar veya yağ asitleri alkid reçinelerin en önemli monobazik bileşenleridir. Yağların yapısında bulunan karbon sayısı 12-22 arasında ve yağın zincir uzunluğu C₁₂-C₂₂ arasında değişir. En yaygın kullanılan yağ asidi 18 karbona sahip trigliserid yapısıdır [72].

Yağlar 1 mol gliserine 3 mol yağ asidinin katılmasıyla elde edilirler. Yağlar uzun zincirli yağ asitlerinin trigliseridleridir.



Şekil 2.13: Trigliserid Oluşum Reaksiyonu.

Alkid reçine üretiminde en sık kullanılan yağlar keten tohumu yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, hindistan cevizi yağı, en çok kullanılan yağ asitleri ise, laurik asit, miristik asit, palmitik asit, oleik asit, stearik asit, linoleik asittir.

Yağlar alkid reçinelerine kendi özelliklerini verdiklerinden boya ve kaplama sanayii için önemlidirler. Yağ yüzdesine bağlı olarak alkidin ve oluşan filmlerin özellikleri belirlenir. Alkidde bulunan yağ uzunluğu fazla ise alkid yağın özelliklerini daha fazla gösterir. Yağ uzunluğuna göre alkidin pigment ıslatma, dayanıklılık, esneklik, parlaklık, renk kalıcılığı değişebilir. Alkid yapısındaki yağ uzunluğu kısa ise alkid poliester özelliklerine sahip olur [13].

Yağın yapısında bulunan aktif yapıya yağ asitleri yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini, yağın karakteristiğini belirler [73].

Yağlar yapılarında yer alan yağ asitlerinin içerdikleri doymamış grup (çifte bağ) miktarı ve çifte bağların pozisyonuna göre iki şekilde sınıflandırılabilirler.

Yağlar çifte bağların miktarına göre 3'e ayrılırlar.

- Kuruyan Yağlar: Bezir yağı gibi İyot indisi 170'in üzerinde olan yağlardır.
- Yarı Kuruyan Yağlar: Ayçiçek yağı gibi İyot indisi 100-170 arasında olan yağlardır.
- Kurumayan Yağlar: Hindistan cevizi yağı gibi İyot indisi 100'den küçük olan yağlardır.

Tablo 2.1: Yağların Sınıflandırılması.

Kuruyan Yağlar	Yarı Kuruyan Yağlar	Kurumayan Yağlar
Bezir Yağı	Soya Fasulyesi Yağı	Araşit Yağı
Kendir Yağı	Mısır Yağı	Hint Yağı
Ceviz Yağı	Pamuk Yağı	Zeytin Yağı
Haşhaş Yağı	Kolza Yağı	Koko Yağı
Ay çiçeği Yağı	Hardal Yağı	

İyot indisi 100 gram yağ katılabilen halojenin iyot cinsinden gram miktarıdır. İyot indisinin belirlenebilmesinde Woburn metodu ve Wijs metodu kullanılmaktadır. Woburn metodu konjuge yağlar için Wijs metodu ise konjuge olmayan yağlar için kullanılır.

Yağların kuruma özellikleri J.H. Graves tarafından tanımlanan Kuruma İndisi ile de belirlenebilir.

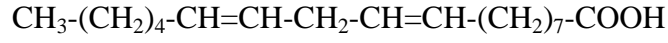
$$\text{Kuruma İndisi} = (\% \text{ linoleik asit} + 2 \times \text{linolenik asit})$$

Şekil 2.14: Kuruma İndisi Formülasyonu.

Bu eşitliğe göre Kuruma indisi 70'den büyük olan yağlar kurur [13, 65].

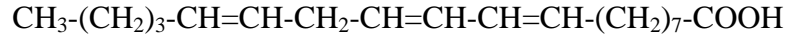
Çifte bağların pozisyonuna göre yağlar 2'ye ayrılırlar.

- İzole Çifte Bağ İçeren Yağ Asitleri: Ana zincirde bulunan çifte bağlar arasında en az bir metil grubu içeren yağ asitleridir.



Şekil 2.15: Linoleik Asit Gösterimi.

- Konjuge Çifte Bağ İçeren Yağ Asitleri: Karbon zincirinde çifte bağlar arasında metil grubu bulundurmeyen yağ asitleridir.

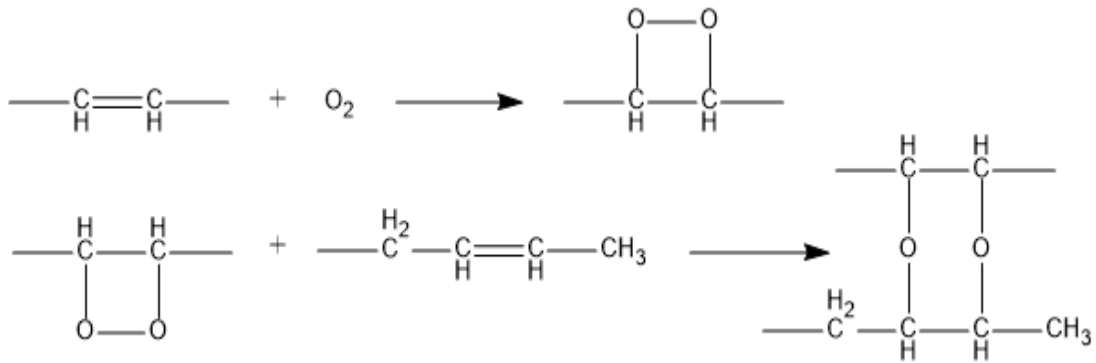


Şekil 2.16: Elostearik Asit Gösterimi.

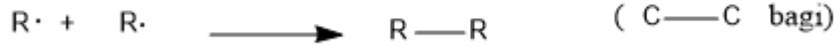
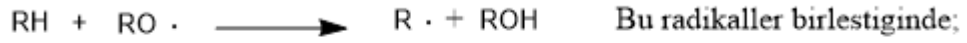
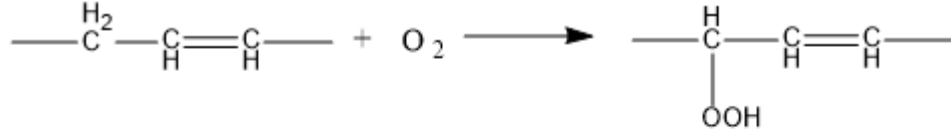
Yağın kuruması çifte bağlar üzerinden gerçekleşir. Çifte bağ sayısının artışı ve konjuge yapıda olması yağın kuruma hızını artırır [74].

Alkid reçinelerinin kuruması çapraz bağlanmalar ile havadaki oksijenin çifte bağlar üzerinden yapıya katılması ile gerçekleşir. Kuruma mekanizması ile ilgili olarak peroksit ve hidroperoksit teorileri mevcuttur.

- Peroksit Teorisi: Oksijenin çifte bağa katılmasıyla oluşan peroksit bileşiğinin diğer bir yağ asidi zincirine çifte bağlar üzerinden bağlanmasıdır.
- Hidroperoksit Teorisi: Kuruma serbest radikaller üzerinden gerçekleşir. Oksijen atomu metilen grubuna bağlanarak serbest radikal oluşturur. Bu serbest radikallerin diğer zincirlere saldırmasıyla aşağıda belirtilen reaksiyonlar meydana gelir. Reaksiyonlar sonucu jelleşme oluşur [13].



Şekil 2.17: Peroksit ve Hidroperoksit Teorileri.

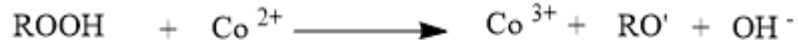


Hidroperoksit Teorisi

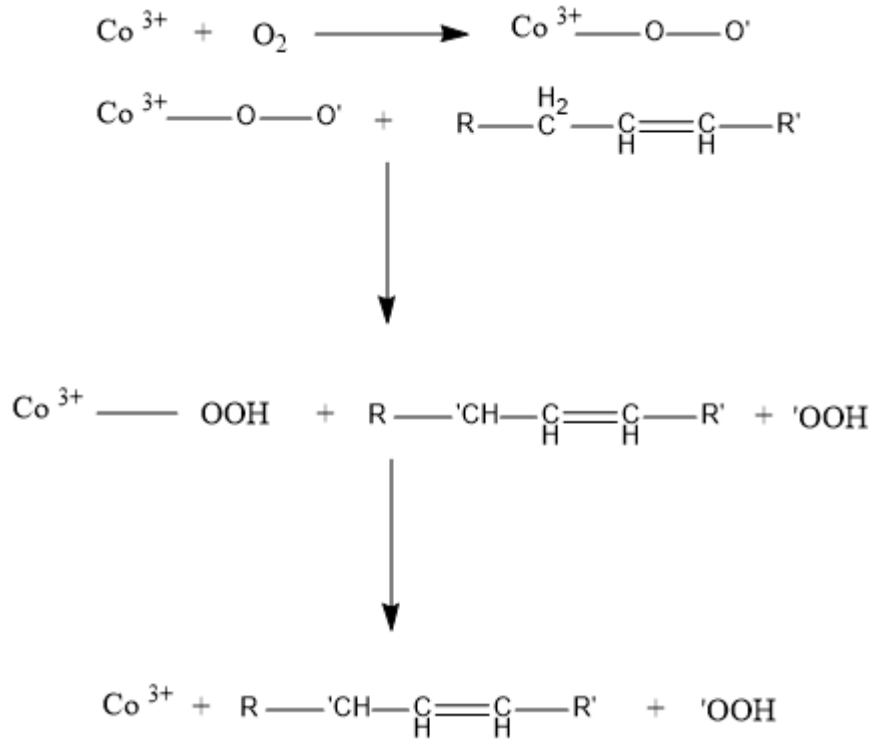
Şekil 2.17(devam): Peroksit ve Hidroperoksit Teorileri.

2.2.2.4. Kurutucular

Bazı geçiş metalleri kuruma mekanizmasında çapraz bağ oluşumuna etki ederler. Bunu peroksit parçalanmasını artırarak ya da oksijen taşıyıcı olarak serbest radikal oluşumunu başlatmak suretiyle gerçekleştirirler.



Şekil 2.18: Geçiş Metallerinin Hidroperoksit Oluşturması.



Şekil 2.19: Geçiş Metallerinin Oksijen Taşıyıcı Olarak Etkisi.

Kurutucular 3'e ayrılırlar.

- **Primer Kurutucular:** Yağın oksidasyonuna etki ederek hızlı bir şekilde kurumasını sağlarlar. Çok az miktarlarda yağın %0,005 - %0,1 arası oranlarında kullanılırlar. Mangane ve kobalt en sık kullanılan primer kurutuculardır. Primer kurutucuların tek başlarına kullanımı filmin üst tabakasının alt tabakasına göre daha hızlı kuruyup, filmde büzülme gözlemlenmesine neden olur.
- **Sekonder Kurutucular:** Primer kurutucuların tek başlarında kullanımlarında ortaya çıkan sorunları gidermek için primer ve sekonder kurutucular birlikte kullanılarak yağın oksidasyonunu hızlandırılırlar. Çinko, kurşun ve baryumun organik tuzları bu amaçla kullanılmaktadır.
- **Kondenzasyon Kurutucular:** Reaksiyon aşamasında koordinasyon bileşiklerinin oluşumunu sağlayan zirkonyum veya alüminyum tuzlarıdır. Zirkonyum daha etkin kuruma sağladığından ve kurşunun toksik etkisinden dolayı tercih edilmektedir [13,69].

2.2.3. Alkid Reçinelerin Üretimi

Alkid reçinesi üretiminde iki yöntem kullanılmaktadır. İki farklı üretim metodunun bulunması yağların polioller ve poliesterlerle doğrudan reaksiyon verememesinden kaynaklanmaktadır.

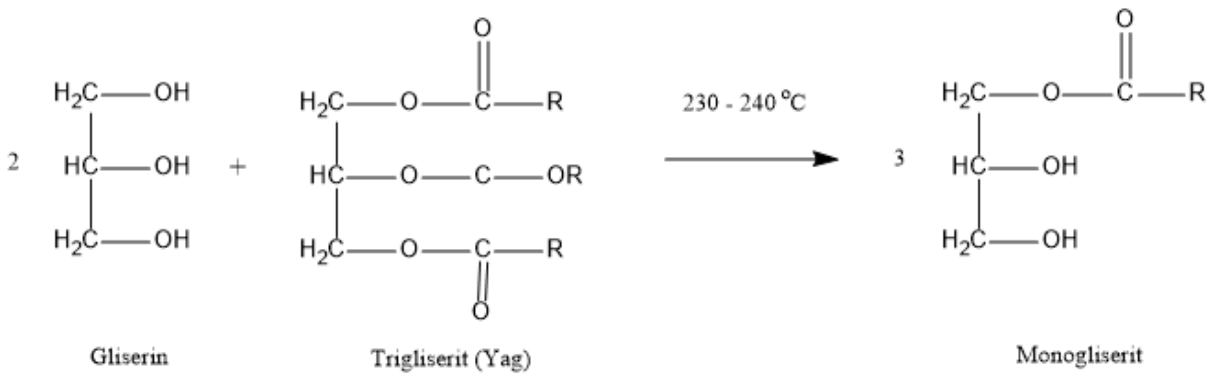
Bu nedenle yağların ilk olarak polihidrik alkollere ve mono gliseride dönüşmesi gerekmektedir. Bu yöntem Alkoliz (Monoglisericid) Metodudur. Başlangıç maddesinin yağ asidi olduğu ve doğrudan polikondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştiği Yağ Asidi Metodu diğer bir alkid reçine üretim yöntemidir [13, 69].

2.2.3.1. Alkoliz (Monoglisericid) Yöntemi

Yağların yapılarında poliasitlerle reaksiyona girecek aktif grupları yoktur. Bu nedenle poliesterifikasyon reaksiyonuna giremezler. Yağların esterleşme reaksiyonuna girebilmesi iki aşamada gerçekleşir.

İlk olarak esterleşme reaksiyonu için yağ ve gliserinden alkoliz reaksiyonu ile kısmi ester hazırlanır. Reaksiyon 230-240°C'de yağ, gliserin, poliöl ve yağ miktarının %0,1-0,01'i kadar alkali bir katalizörün reaktöre yüklenmesi ile gerçekleşir. Alkoliz sonucu esterleşme reaksiyonu için fonksiyonel gruplara sahip monoglisericid monomeri elde edilir. Monoglisericidin oluşup oluşmadığı reaksiyondan alınan karışımın metanol ile karıştırılması sonucu yağ fazının oluşma durumuna göre anlaşılır. Yağ fazı yok ise monoglisericid oluşmuştur.

Monoglisericidin oluşması ile tamamlanan birinci aşama sonrası reaksiyon sıcaklığı 200°C'ye düşürülür. Dibazik ilavesi yapılır ve sıcaklık tekrar 230-250°C'ye yükselttilerek asit indisi ve viskozite değerlerinin takibi ile istenilen özellikte alkid oluşumu sağlanana kadar reaksiyona devam edilir [75].



Şekil 2.20: Monoglisericid Oluşum Reaksiyonu.

2.2.3.2. Yağ Asidi Yöntemi

Bu yöntem tek aşamada aktif karboksil uçları bulunduran yağ asitleri ile alkid reçinenin diğer komponentleri olan dibazik asit ve poliölün de reaktöre yüklenip 230-250°C'de polikondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesidir. Reaksiyonun ilerleyişi asit indisi ve

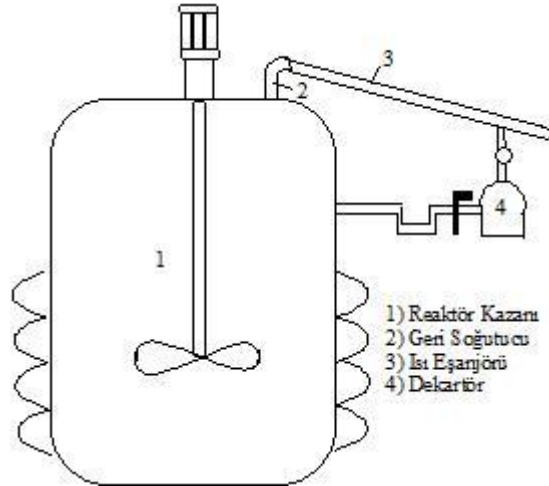
viskozite tayini ile takip edilir. Asit indisi ve viskozite istenilen değerlere ulaşıncaya reaksiyon sonlandırılarak ürün reaktörden alınır.

Yağ asidi yöntemi ile istenilen özelliklere uygun yağ asidi seçimi yapılabilir. Yağ asidi yöntemi daha kısa sürede gerçekleşerek zaman ve enerji tasarrufu sağlar. Ayrıca açık renkli, homojen ve performansı yüksek ürünler elde edilir.

Yağ asitlerinin pahalı oluşu ve saklanmaları esnasında renklerinde meydana gelen değişiklikler bu yöntemin dezavantajlarından biridir. Ayrıca reaksiyon esnasında jelleşme problemleri meydana gelebilmektedir.

2.2.3.3. Alkid Reçinesi Üretiminde Çalışma Koşulları

Alkid reçinesi paslanmaz çelikten yapılmış, ısı kontrolünü sağlayan manto ya da gövdeye bağlı içerisinden kızgın yağ ya da buhar geçişine imkân sağlayan salyangozdan oluşan reaktörde üretilir. Reaksiyon başlangıcında homojen ortam sağlamak, çözünemeyen fazların temas yüzeyini arttırmak için reaktör çapının 1/3'ü büyüklüğünde reaktörün dibine kadar inebilen motoru reaktörün üst kısmında yer alan mekanik karıştırıcılar kullanılır. 230-250 °C'de devam eden reaksiyon sonlandırıldığında alkid reçinenin reaktörden alınması için reçine 50 °C'ye soğutulur ve viskozitesi yükselmeden reaktörün alt kısmında yer alan vanadan çözücü ilave edilerek alınır.



Şekil 2.21: Alkid Reçinesi Üretimi Reaktörü [74].

Alkid reçine sentezi çözücülü ya da çözücsüz ortamda gerçekleştirilebilir. Çözücsüz ortamda sıcaklığın artışı akışkanlığı sağlamaktadır. Çözücülü üretim yönteminde toplam şarjın %3-10'u arasında eklenen çözücü akışkanlığı sağlar. Ortamda bulunan çözücü ayrıca kondenzasyon reaksiyonu ile ortaya çıkan suyun reaktörden uzaklaştırılmasını sağlar. Çözücü

reaksiyon başlangıcında diğer bileşenler ile reaktöre yüklenmektedir. Çözücü ayrıca homojen ve açık renkli ürün oluşumunu sağlamaktadır. Çözücü kullanılmasıyla uçucu madde kayıpları da azalmaktadır. Bununla birlikte çözücülü yöntemin işletme maliyeti daha yüksektir [19].

2.2.4. Alkid Reçinelerinin Sınıflandırılması

Alkid reçineleri yapılarında bulunan yağın uzunluğuna ve yapısına göre iki farklı şekilde sınıflandırılabilirler.

2.2.4.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma

Alkid yağ yüzdesi alkidin yapısında bulunan % yağ miktarı olup alkidin sınıflandırılmasında ve alkidin karakteristik özelliklerinde etkilidir. Yağ yüzdesi esterleşme reaksiyonu ile su çıkışı sağlanan alkiddeki katı madde miktarı üzerinden yüzdece oranıdır. Yağ yüzdesi %35-45 arası olan alkidler kısa yağlı, %45-55 arası olanlar orta yağlı, %55-70 arası olanlar uzun yağlı, %70 üzeri olanlar ise çok yağlı alkidler olarak sınıflandırılmaktadır [67].

Uzun yağlı alkidler yağ içeriğinin fazla olmasından dolayı uygulanacağı yüzeye rahatlıkla sürülüp yayılabilen ancak kuruması ve sertleşmesi uzun süren, dekoratif amaçlı boyalarda kullanılırlar.

Orta yağlı alkidler diğer reçineler ile modifikasyon kabiliyetleri yüksek olup hava ve fırın kurumalı boyalarda, sanayi boyalarında kullanılırlar.

Kurumayan yağlar ile üretilen kısa yağlı alkid reçine filmlerinin sararması düşük, sıcaklık dayanımı yüksektir. Kısa yağlı alkidlerin selülozik reçine ile modifikasyonundan elde edilen boyalar mobilya sanayiinde kullanılır [13, 65]

2.2.4.2. Yağın Çeşidine Göre Sınıflandırılması

Alkid reçine sentezinde kullanılan yağın yapısına göre iki farklı sınıflandırma yapılmaktadır.

Okside olan alkid reçineleri %45 ve üzerinde yağ içeriğine sahip olup, doymamış yapıları sayesinde havanın oksijeni ile reaksiyona girerek kuruyabilen, kuruyan ya da yarı kuruyan yağ ve yağ asitlerini içeren reçinelerdir.

Okside olmayan alkid reçinelerinin yapısında doymamış gruplar bulunmadığından kuruma özelliği göstermezler. Yağ içeriği %45'in altında olan okside olmayan alkid reçinelerin film oluşturabilmesi için diğer reçineler ile modifikasyonları gerekmektedir [15, 65].

2.2.5. Alkid Reçinelerin Kullanım Alanları

Kısa yağlı kuruyan alkidler yapılarında soya yağı, pamuk yağı, bezir yağı, dehidrojene hint yağlarını bulundurmaktadırlar. Bu alkidlerin kuruma, esneklik, dayanıklılık, parlaklık, adhezyon, yüzeye uygulanabilme gibi özelliklerinin iyi olması sayesinde kısa yağlı kuruyan alkidler fırın boyalarda, beyaz eşyalarda, metal boyalarında kullanılmaktadırlar.

Kısa yağlı kurumayan alkidler ise kurumaları hızlı diğer reçinelerin modifikasyonlarında kullanılarak esneklik, adhezyon, renk dayanımı gibi özellikleri iyileşmiş ürünler verirler. Kurumayan kısa yağlı alkidler ile modifiye edilen amino reçine filmleri otomobil ve beyaz eşya boyalarında kullanılabilirler.

Orta yağlı alkid reçineler parlak, sağlam, esnek olmaları sayesinde arazi araçları ve tüm metal tarımsal ekipman boyalarında, otomobil ve mobilya cilalarında, deniz araçları güverte boyalarında kullanılmaktadırlar.

Uzun yağlı alkid reçinelerin aşınma dayanımı ve sertlikleri orta yağlı alkidlere göre zayıf olmakla birlikte, yüzeye fırça ile uygulanabildiğinden tekne boyalarında, parlaklık ve sağlamlıkları ile çelik cilaları ve dış cephe ürünlerinde kullanılabilirler [76-79].

2.2.6. Alkid Reçinesi Formülasyon Hesaplamaları

Alkid reçinelerin bileşimlerinin hesaplanmasında birden fazla sistem mevcut olup aşağıda özetlenmiştir.

- *Başlangıçtaki ortalama fonksiyonlülte sistemi:* alkid bileşimi için ortalama bir fonksiyonlülteye dayanmaktadır. F_{av} ile ifade edilir.
- *İhtimaliyet sistemi:* jelleşme noktasındaki alkid moleküller arasındaki dallarının birbirlerine bağlanma ihtimaline bağlıdır. P ile ifade edilir.
- *Asit indisil sistemi:* jelleşme noktasındaki alkidin asit indisine bağlıdır. AN ile ifade edilir.
- *Ortalama molekül ağırlığı sistemi:* Jelleşme noktasındaki alkidin ortalama molekül ağırlığına bağlı olup M_{av} ile gösterilir.
- *Alkid sabiti sistemi:* en yaygın kullanılan alkid reçine bileşimi hesaplama sistemidir. Alkid bileşimi için ortama bir fonksiyonlülteye dayanmaktadır. K ile ifade edilir.

Çalışmalarımız boyunca alkid reçine bileşenleri olarak mono asit (TOFA, ağaç yağ asidi), diasit (ftalik anhidrit), diol (etilen glikol) ve triol (gliserin) kullanılmıştır, K alkid sabiti

sistemi yardımıyla alkid reçinelerin formülasyonları belirlenmiştir. Tez kapsamında, atık PET'in hidrolizi ile elde edilen ürünler de K alkid sabiti sistemine uyararak alkid reçine sentezinde kullanılmıştır [19, 80]. Başlangıç maddelerine göre alkid reçine formülasyonu hesaplaması aşağıda belirtilmiştir.

R: Baz ekivalenin asit ekivalenine oranı

u: Monoasit ekivaleni

t: Triol ekivaleni

e: Ekivalen

e_A : Asit ekivaleni toplamı

e_B : Baz ekivaleni toplamı

m_0 : Komponentlerin mol miktarı toplamı

K: Alkid sabiti (m_0/e_A)

F: Fonksiyonel grup sayısı

Tablo 2.2: Alkid Reçine Formülasyonu.

	e_A	e_B	F	m_0
A₁, Monoasit (TOFA)	u	-	1	u
A₂, Diasit (Ftalik anhidrit)	(1/1+R)-u	-	2	[1/2(1+R)]-u/2
B₃, Triol (Gliserin)	-	t	3	t/3
B₂, Diol (Etilen glikol)	-	(R/1+R)-t	2	[R/2(1+R)]-t/2

$$K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{\frac{u}{2} - \frac{t}{6} + \frac{1}{2}}{1/(1+R)} \quad (2.1)$$

$$K = ((3u - t + 3)/6) \times (1 + R) \quad (2.2)$$

$$t = 3u + 3 - 6K/(1 + R) \quad (2.3)$$

	e
A1: Monoasit	u
A2: Diasit	[1/(1+R)]-u
B3: Triol	3 + 3u - [6K/(1 + R)]
B2: Glikol	[(R + 6K)/(u + R)] - 3 - 3u

A1, A2, B2, B3 ve yağ asidi yüzdesini belirlemek üzere belirli bir K değeri tespit edilmiş, hesaplanan R değeri ile birlikte yukarıdaki sonuçlarda kullanılmıştır. K değeri sabit tutularak en uygun u ve R değerleri belirlenmiştir. Böylelikle yağ asidi yüzdeleri benzer olan alkid reçine sentezinin yapılabilmesi sağlanmıştır [13].

2.2.7 Alkid Reçinelerinin Modifikasyonu

Alkid reçineleri yapıları itibariyle kullanıma yönelik avantaj ve dezavantajlar bulundurmaktadır. Parlaklıklarının iyi olması, ısı dayanımlarının yüksek, renk kalıcılıklarının iyi olmasının yanında su, asit ve alkali dayanımları düşüktür. Alkid reçinelerinin bu üstün özellikleriyle birlikte yer alan zayıf yönlerini iyileştirmek, uygulama alanına yönelik özellikler kazandırmak için modifiye edilmektedirler.

Alkid reçinelerinin modifikasyonu iki şekilde yapılabilmektedir. Alkid reçinenin katkı maddeleri ya da diğer reçineler ile fiziksel yöntemler kullanılarak harmanlanması ya da kimyasal reaksiyonlarla modifikasyonu mümkündür.

Fiziksel yöntemlerle yapılan reçinelerin karıştırılması ya da harmanlanması daha basit ve ekonomik bir yöntemdir. Alkid reçineleri fenol formaldehit reçineler, vinil polimerler, selüloz nitrat ve poliesterler ile harmanlanarak filmlerin kuruma süreleri kısaltılabilir.

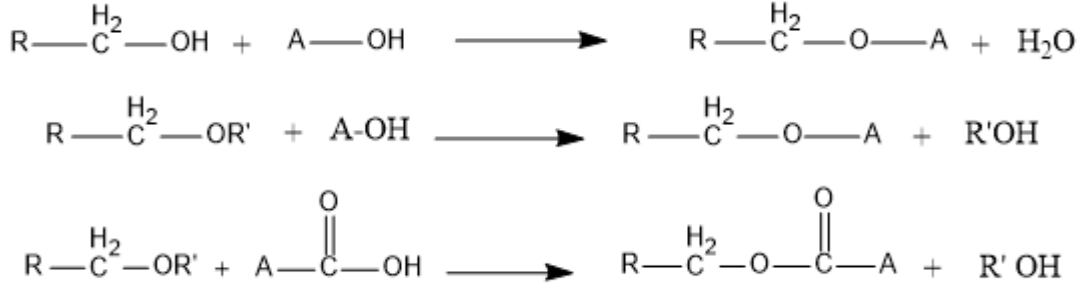
Fenolik reçineler, epoksi reçineler, amino reçineler ile karıştırılarak sertlik ve darbe dayanımlarında iyileştirmeler sağlanabilir. Alkid reçinelerin ısı dayanımını arttırmak için silikon ve amino reçineler ile açık renk için akrilik ve melamin reçineler ile modifikasyonları gerçekleştirilebilmektedir.

Kimyasal reaksiyonlar ile modifiye edilen alkid reçineler daha kalıcı ve verimli sonuçlar vermektedir. Alkid reçineleri kimyasal reaksiyonlar ile fenolikler, silikonlar, stiren, epoksi ve izosiyanatlar ile modifiye edilebilmektedir.

Fenolik reçineler ile modifiye edilen alkid reçinelerden sert, su, çözücü ve alkali dayanımı yüksek filmler oluşturulabilmektedir. Bununla birlikte fenolik reçineler ile yapılan modifikasyonlarla yüzey örtü maddelerinde sararma meydana gelebilir. Ya da stiren ile modifikasyon sertleşme ve hızlı kurumaya yardımcı olurken, çözücü dayanımını azaltabilmektedir [16].

2.2.7.1. Alkid Reçinelerinin Fenolik ve Amino Reçineler ile Modifikasyonu

Alkid reçinede bulunan hidroksil sonlu gruplar ile fenolik veya amino reçinelerde bulunan metilol grupları arasında meydana gelen reaksiyonlar ile alkid reçinelerinin fenolik reçine, üre ve melamin formaldehit (amino reçineler) ile modifikasyonu sağlanır.



R: Fenolik reçine, Amino reçinenin devamı

A: Alkid reçinenin devamı

Şekil 2.22: Fenolik Alkid Reçine Reaksiyonu [65].

Fırın boyaların kurumasında ve serleşmesinde yapıda bulunan karboksil ve hidroksil grupları görev alırlar. Fırın boyalarda kullanılacak alkid reçinenin asit indisi 15-25 mg KOH/g, hidroksil indisi 80-140 mg KOH/g olmalıdır. Amino reçineler ile modifiye edilmiş alkid reçine fenol formaldehit reçineye göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa zamanda sertleşir. Bu süre 120°C'de ½ saattir. Fenol formaldehit reçinesi kullanıldığı durumda 180-200°C'ye ihtiyaç duyulmaktadır. Katalizör kullanımı bu süreyi düşürmektedir. Fenol formaldehit reçineleri ile fırın boyalarda renk kararlılığı iyi olmadığından, fırın boya üretiminde melamin formaldehit, üre formaldehit amino reçineleri tercih edilir.

Alkid reçinenin amino reçine ile modifikasyonunda amino reçine miktarına bağlı olarak filmin sertliği, kimyasal dayanımı ve renk kalıcılığı artar. Alkid reçine ise filmin esnekliğini, yapışma kabiliyetini arttırır [13, 63].

Alkid reçinelerin üre ve melamin formaldehit reçineleri ile reaksiyonları aynı mekanizmayla gerçekleşip çapraz bağlar oluştururlar. Ancak üre formaldehit ve melamin formaldehit' in alkid reçine ile modifikasyon ürünleri aynı özellikleri göstermez.

Üre formaldehit modifiyeli alkid reçinenin kuruması için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaz. Katalizör kullanımı ile oda sıcaklığında serleşme gözlenebilir.

Melamin formaldehit reçineleri ile parlaklık kalitesi iyi, kimyasal dayanımı yüksek, sert ve hava şartlarına dayanıklı filmler elde edilir.

2.2.7.2. Alkid Reçinelerinin Vinil Bileşikleri ile Modifikasyonu

Stiren, stiren-metiakrilat karışımları, vinil tolüen gibi vinil bileşikleri ile modifiye edilen alkid reçinelerinden oluşturulan filmlerin yapısı sert, renk kalıcılığı ve parlaklığı ve kuruma hızı yüksek, yapışma özellikleri iyidir.

Alkid reçinelerinin vinil bileşikleri ile modifikasyon ürünleri boya ve vernik üretiminde kullanılır. Vinil polimerleri yüzey örtü kaplamanın kimyasal dayanımını, atmosfer şartlarına dayanıklılığını artırır.

Alkid reçine ve vinil bileşikleri kimyasal reaksiyonlarla modifiye edilir. İki yapı arasındaki molekül ağırlığının fazla olması harmanlanmalarını engellemektedir. Vinil ve alkidin iç içe geçmiş graft kopolimeri oluşturularak şeffaf ve erime noktası yüksek filmler elde edilir. Kopolimer oluşumu alkidin yapısında bulunan yağ ve yağ asitleri arasındaki çifte bağların konjuge yapıda olması sayesinde stiren ile katılma polimerizasyonu sonucu oluşur. Konjuge yapıya yağ ve yağ asitleri homopolimer oluşumunun önüne geçmektedir.

Vinil bileşiklerinden stiren ya da vinil tolüenin alkid reçine ile modifikasyon ürünleri karşılaştırıldığında stirenli yapıların daha üstün özelliklerde olduğu, fiziksel ve kimyasal dayanımlarının daha iyi olduğu görülmüştür [13, 63].

2.2.7.3. Üretan Modifiye Alkid Reçineleri

Poliüretan reçineler ile modifiye edilmiş alkid reçineler çabuk kuruyan, aşınma dayanımı yüksek, yapışma özellikleri iyi, elastik yapıda, kimyasal dayanımları iyi filmler verirler. Bununla birlikte modifikasyon ile oluşturulan filmlerin sararma eğilimi yüksek, renk kalıcılığı ve akışkanlığı düşük olabilir [63,65].

Filmlerin sararma eğiliminin yüksek olması izosiyanat gruplarından kaynaklanmaktadır. Aromatik yapıya izosiyanatlar yerine alifatik yapıya izosiyanatlar kullanılması durumunda bu dezavantajlar da ortadan kalkmaktadır.

Filmlerdeki sararmanın bir diğer nedeni de alkid reçinenin yapısında bulunan doymamış yağ ve yağ asitlerinin konjuge yapıda olmasıdır. Doymuş yağ asitlerinin kullanımı sararmayı engellemektedir.

Alkid reçine üretiminde kullanılan polialkollerde aktifliği yüksek primer gruplarının bulunması durumunda, aktivitesi yüksek izosiyanatlar ile yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaksızın hidroksil grupları üzerinden reaksiyon verebilirler.

Modifikasyon verimini etkileyen diğer bir koşul toluen diziosiyanatın (TDI) orta ya da para konumunda olmasıdır. TDI'nın para konumunda bulunması aktivitesinin arttırmaktadır [13, 65].

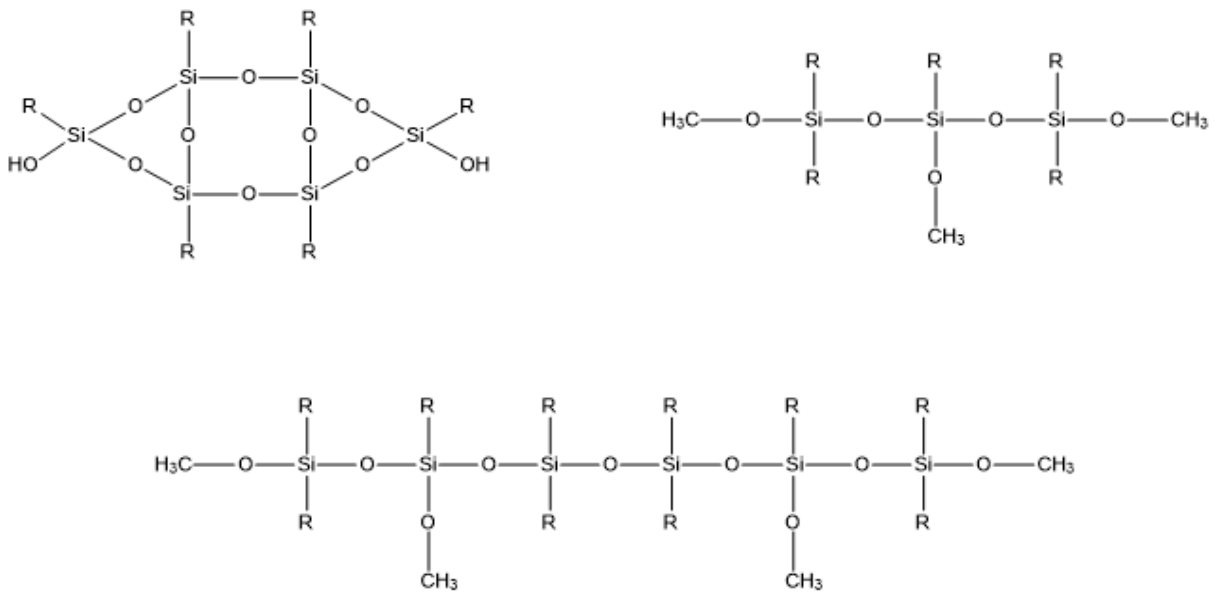
2.2.7.4. Silikon Modifiye Alkid Reçineleri

Silikon reçinelerinin en önemli özelliği ısı dayanımlarının çok yüksek oluşudur. Silikon yapı boyaların yüksek sıcaklıklarda dahi renk kalıcılığı ve parlaklıkları yüksektir. Katkı maddelerinin kullanılması ile 750°C'ye kadar özelliklerini koruyabilen silikon boyalar üretilmektedir. Yüksek sıcaklıklara dayanabilen bu boyalar yüksek korozyon yeteneğine sahip kükürtlü baca gazlarının etkisinden korumak üzere bacaların boyanmasında kullanılır.

Silikon modifiye alkid reçineler yüksek sıcaklıklara dayanımın yanında sararmaya karşı direnç, yüksek korozyon dayanımı, aşınma dayanımı ve yüksek film sertliği gösterirler. Bu reçinelerden elde edilen filmlerin fırınlanma sıcaklıklarının oldukça yüksek ve pahalı olması dezavantajlarındandır.

Silikon boyalar suyu tutmamaları, mor ötesi ışıklardan etkilenmemeleri ve ısı dayanımları sayesinde atmosfer koşullarına karşı direnç göstererek uzun yıllar boyunca özelliklerini korurlar. Bu özellikleri ile fırın boya uygulamalarında, elektronik kaplamalarda kullanılırlar.

Silikon yapı boyalara üstün özellikler katmakla birlikte oldukça pahalıdır. Bu nedenle silikon reçineler diğer reçinelerin modifikasyonunda kullanılarak oluşan yeni kopolimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek uygulama alanlarını genişletirler.



Şekil 2.23: Kopolimerlerde Kullanılan Silikon Türevleri [13].

Alkid reçinelerinin silikon ile modifikasyonu 160-170°C'de gerçekleştirilir. 100-200°C'ye ısıtılmış reaktöre silikon katılır. Kullanılan siloksan türevine göre azeotropik damıtma yapılır. Ya da buharlaştırılarak metanolün ayrılması sağlanır. Çözücü kullanılarak reçine %60 katı maddeye seyreltilir.

Silikonu alkid reçine ile katılma polimerizasyonuna sokabilmek için silikon ilk olarak maleik asit ile kondenzasyon reaksiyonuna tabi tutulur. Böylelikle silikonun hidroksil uçları ile maleik asidin karboksil uçları arasında kondenzasyon reaksiyonu sonucu su çıkışı olur ve maleik asit ile modifiye edilmiş silikonda çifte bağlar bulunur. Modifiye silikonun alkid reçine ile reaksiyonu çözücü ortamında 80°C'de 4 saat süren çifte bağlar üzerinden katılma polimerizasyonu ile gerçekleşir [81]. Silikon ile modifiye edilmiş alkid reçinelerin silikon bileşiği içeriği %30 civarındadır. Film uygulamalarında geçerken katı madde oranı %60-%70 olarak seyreltilir. Silikon modifikasyonu orta ve uzun yağlı alkidlerde kullanılmaktadır [13].

2.2.7.5. Akrilik Modifiye Alkid Reçineleri

Akrilik asit ve maleik asit akrilik reçinelerin en çok kullanılan monomerlerindedir. Yapılarında yer alan hidroksil ve karboksil grupları ile reçineye çapraz bağlanarak sert ve hızlı kuruyan filmler oluştururlar.

Akrilik modifiye alkid reçineleri ile su ve alkali dayanımı yüksek, kimyasal dayanımları iyi, hızlı kuruyan, sararma eğilimleri düşük, yüksek sertlikte filmler elde edilebilir [64].

2.2.8. Alkid Reçinelerin Modifikasyonu ile İlgili Çalışmalar

Alkid reçineleri sahip oldukları üstün özellikleri sayesinde yüzey örtü filmlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak alkid reçinelerin bir takım dezavantajları da bulunduğundan daha kaliteli filmler oluşturmak için diğer reçineler ile modifikasyonları yapılmaktadır.

Akintago ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, *Albizia bent* bitkisinin yağı ile hazırlanan alkidi akrilleyerek oluşturulan filmlerin fiziksel ve kimyasal dayanımlarını incelemişlerdir. Kopolimer oluşumunun alkid reçine özelliklerini iyileştirdiği, akrillenmiş alkid reçine filmlerinin kuruma, esneklik, sertlik, darbe dayanımı ve kimyasal dayanımlarının iyileştiği tespit edilmiştir [82].

Aydın ve arkadaşları, alkid reçinesinin hazırlanmasında değiştirilmiş bir yöntem önererek modifiye edilmiş alkid reçinesi sentezlemiş, referans alkidlerle karşılaştırmışlardır. Ayçiçek yağı esaslı alkid reçine sentezini iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. Gliserid oluşturmak üzere ayçiçek yağı ve gliserinin reaksiyonundan sonra, elde edilen gliseridlerin glutirik, maleik,

ftalik ve süksinik anhidritler kullanılarak esterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş yöntemle hazırlanan alkid reçinelerin klasik yöntemle hazırlanan alkid reçinelere göre daha düşük viskoziteli oldukları ve film özelliklerinin daha üstün olduğu gözlemlenmiştir [83].

Seravari ve arkadaşları, modifiye hurma yağı ile karboksi fonksiyonel akrilik kopolimeri reaksiyona sokarak su ile seyreltilmiş akrilik-alkid reçineler sentezlemişlerdir. Farklı oranların denendiği çalışmada %20-%35 oranında akrilik kopolimerin yapıya katılmasıyla homojen reçinelerin elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Bu reçinelerden hazırlanan filmlerin mükemmel su, asit ve alkali dayanımı gösterdiklerini tespit etmişlerdir [84].

Yapılan kaynak araştırmasında, alkid reçinelerin akrilik reçinelerle modifikasyonu ve sonuçları üzerine çok sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar daha çok hidrolitik dayanıklılığı düşük olan alkid reçinelerin bu ve diğer fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yöneliktir. Çalışmalar akrilik – alkid hibrit sistemlerinin reçinelerin ve filmlerin özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir [85-90].

Kurt ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kolloidal silika içeren alkid reçineler sentezleyerek yüzey örtü kaplama özelliklerini araştırmışlardır. Sentezlenen alkid reçinelerine değişen oranlarda kolloidal silika ilave etmişlerdir. Sonuç olarak kolloidal silika ilavesinin filmlerin yüzey örtü ve termal özelliklerini geliştirdiği görülmüştür [91].

Tahmaz ve arkadaşları, farklı oranlarda organokil ilavesinin uzun yağlı alkid reçinenin yüzey örtü özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma ile organokil ilavesinin alkid reçine filmlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirdiğini, termal dayanımlarını arttırdığını tespit etmişler, alkid reçinesine organokil ilavesinin mümkün olduğunu bildirmişlerdir [92].

Bal ve arkadaşları ise, organokil modifiye reçinelerini %30 - %40 oranında melamin formaldehit reçinesi ile harmanlamışlardır. Elde edilen filmlerin yüzey örtü özellikleri incelenmiş ve filmlerin yüksek performanslı fırın boya üretimine uygun oldukları belirlenmiştir [93].

Aigbodin ve arkadaşları, alkid reçine sentezinde ağırlıkça farklı oranlarda maleik anhidrit ile muamele edilmiş kauçuk tohumu yağı kullanmışlardır. Yağın yapısına %20 oranında katılan maleik anhidrit modifikasyonu ile hazırlanan alkid reçine filmlerinin asit, su ve tuzlu su dayanımlarının arttığı, alkali dayanımlarının ise düştüğü gözlemlenmiştir [94].

Akgün ve arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmada akrilik modifiye alkid reçineler sentezleyerek, reçinede bulunması gereken optimum akrilik kopolimer oranını ve oluşturulan filmlerin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerini, ısıl davranışlarını incelemişlerdir. %40 oranında akrilik kopolimer kullanımının en iyi sonuçları verdiğini, akrilik kopolimer ile modifiye edilen alkid reçine filmlerinin kimyasal dayanımlarının ve termal dirençlerinin yüksek olduğunu, filmlerin esnek ve yumuşak olduğunu gözlemlenmiştir [95].

Büyükyonga ve arkadaşları, %40 oranında akrilik kopolimer içeren su ile seyreltilmiş akrilik modifiye alkid reçine sentezlemişlerdir. Farklı oranlarda katı içeriğine seyrelttikleri modifiye reçinelerden, yüzey örtü özelliklerinde en iyi sonuçların, ağırlıkça 80/60 seyrelme oranında görüldüğünü belirtmişlerdir [96].

Yapılan kaynak araştırmaları değerlendirildiğinde, PET'in depolimerizasyon ürünlerinden alkid reçine sentezinin yapıldığı, alkid reçinelerinin farklı katkı maddeleri ve diğer reçineler ile modifiye edildiklerine dair çalışmaların olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen, atık PET'in hidroliz ürünü kullanılarak hazırlanan alkid reçinelerinin silikon bileşikleri ile modifikasyonu ve takiben silikon modifiye alkid reçinelerinin fenolik reçineler ile modifikasyonuna dair bir çalışma literatürde mevcut olmayıp, çalışma konusu özgündür.

2.2.9. Atık PET'den Alkid Reçineleri Üretimi ile İlgili Çalışmalar

Yapılan kaynak araştırmasında, atık PET'in depolimerizasyon ürünlerinden doymamış poliester reçinesi, epoksi reçine, poliüretan ve alkid reçine üretimiyle ilgili çalışmaların mevcut olduğu görülmüştür.

Konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, bu çalışmaların önemli bir kısmının atık PET'in glikoliz ürünlerinden doymamış poliester reçinesi sentezi ile ilgili olduğu görülmektedir. Bu kapsamda, glikoliz sonucu BHET eldesi ve elde edilen ara ürünün poliester reçinesi sentezinde kullanımı [97] ve yine atık PET'in çinko asetat katalizörlüğünde glikolizi ile elde edilen oligomerlerin maleik anhidrit ile reaksiyona sokularak doymamış poliester reçine eldesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [98-100]. Ayrıca, farklı glikoller kullanılarak gerçekleştirilen atık PET'in glikoliz reaksiyonlarından elde edilen ara ürünlerin doymamış poliester reçine üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalar da bulunmaktadır [101-106]. Atık PET'den doymamış poliester reçinesi eldesi ile ilgili bir diğer çalışmada ise, Öztürk ve Güçlü çalışmalarında, ilk olarak çinko asetat katalizörlüğünde EG, PG, DEG ve trietilen glikol

(TEG) ile PET' in glikolizini gerçekleştirmişlerdir. Takiben, elde edilen glikoliz ürünlerinin maleik anhidrit ile reaksiyonu sonucu oluşan lineer poliester komponentinin stiren monomeri ile karıştırılmasıyla doymamış poliester reçinesi elde etmişlerdir. Atık PET'den elde edilen doymamış poliester reçine referans reçine ile karşılaştırılmış ve reçinelerin benzer özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir [107].

Literatürde PET'in depolimerizasyon ürünlerinin poliüretan üretiminde [108-112] ve epoksi reçine üretiminde [113] kullanıma uygun olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır

Gerçekleştirmiş olduğumuz kaynak araştırmasında, atık PET'in depolimerizasyon ürünlerinin alkid reçinelerinin üretiminde kullanımı ile ilgili çalışmalara rastlanmıştır. Bu çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Karayannidis ve arkadaşları, alkid reçine sentezinde atık PET'in dietilen glikol (DEG) ile glikolizinden elde edilen oligomerleri kullanmışlardır. Glikoliz ürünlerini maleik anhidrit, ftalik anhidrit ve propilen glikol ile reaksiyona sokarak doymamış poliester sentezi gerçekleştirmişlerdir. Üretilen reçinelerin fiziksel özelliklerinin referans reçineler ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir [114].

Torlakoğlu ve Güçlü 2009 yılında yaptıkları çalışmada, çinko asetat katalizörlüğünde propilen glikol kullanarak atık PET' in glikolizini gerçekleştirmişlerdir. Atık PET esaslı alkid reçineleri için glikoliz ürünlerini, referans alkid reçine için glikolü ftalik anhidrit (FA), gliserin (G), hindistan cevizi yağı ile reaksiyona sokarak alkid reçine sentezi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen alkid reçineleri üre-formaldehit, melamin formaldehit ve üre-formaldehit/melamin-formaldehit reçineleri ile karıştırmışlardır. Glikoliz ürünü reçineler ile referans reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmış ve birbirleri ile uyumlu oldukları belirlenmiştir [115].

Ertaş ve Güçlü, farklı PET/EG mol oranlarında çalışarak PET' in glikolizini gerçekleştirmişlerdir. Glikoliz sonucu suda çözünmeyen fraksiyon hidroksil sonlu dimer ve suda çözünen fraksiyon hidroksil sonlu monomer olan bis(2 -hidroksietil)tereftalat olarak bulunmuştur. Glikoliz ürünlerini glikol komponenti yerine kullandıklarında alkid reçine sentezine uygun olduklarını gözlemlemişlerdir [116].

Güçlü ve Orbay, 180°C sıcaklıkta 3 saat süren reaksiyon ile ksilen ortamında PET'in eş zamanlı nötral hidroliz-glikolizini gerçekleştirmişlerdir. Takiben, referans alkid için ftalik anhidrit, gliserin, ayçiçek yağı asidi, glikol, depolimerizasyon ürününden alkid reçine sentezi

için ise, glikoliz-hidroliz ürünlerini, ftalik anhidrit ve glikol yerine kullanmışlardır. Atık PET'den üretilen alkid reçine filmlerinin referans reçine filmlerine göre fiziksel özelliklerinin ve termal dayanımlarının daha iyi olduğu görülmüştür [117-118].

Tuna ve Güçlü yapmış oldukları PET'in hidrolizi, Bulak ve Acar ise PET'in aminoliz, eş zamanlı aminoliz-hidroliz ve aminoglikoliz çalışmalarında elde edilen depolimerizasyon ara ürünlerini alkid reçine sentezinde kullanmışlar ve sonuçta depolimerizasyon ürünlerinin alkid reçine üretiminde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [119-120].

Dullius ve arkadaşları da çalışmalarında, alkid reçine sentezinde atık PET'in glikoliz ürünlerini ftalik anhidrit yerine kullanmışlardır. Farklı yağ asitleri kullandıkları çalışmada keten tohumu ve ayçiçek yağı ile sentezlenen alkid reçine filmlerinin daha kısa sürede kurduğunu gözlemlemiştir [121].

Bir diğer çalışmada, 170 °C'de ksilen ve emülgatör varlığında PET' in eş zamanlı glikoliz ve nötral hidrolizini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ara ürünler suda çözünen ve suda çözünmeyen fraksiyonlar olarak ayrılıp karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Referans alkid reçine ve hidroliz ürünleri kullanılarak alkid reçineler sentezlenmiş film özellikleri ve termal dayanımları incelenmiştir. Sonuç olarak, atık PET ürünlerinin alkid reçinenin kuruma zamanı, sertlik ve termal dayanımını iyileştirdiğini gözlemlemiştir [122].

Acar ve arkadaşları çalışmalarında, atık PET'in aminoglikolizini gerçekleştirerek aminoglikoliz ürünlerini su ile seyreltilebilir alkid reçine sentezinde kullanmışlardır. Depolimerizasyon ürünü alkid reçinelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri referans alkid reçine ile karıştırmışlar ve atık PET' in aminoglikoliz ürünlerinin su ile seyreltilebilir alkid reçine sentezine uygun olduğu sonucuna varmışlardır [123].

Bal ve arkadaşları, 180-190°C'de PET/EG molar oranı 1/6 olacak şekilde atık PET'in glikolizini gerçekleştirmiş, depolimerizasyon sonrası suda çözünen fraksiyonları epoksi reçine sentezinde kullanarak elde edilen reçineden boya sentezlemiştir. Glikoliz ürünlerinden elde edilen epoksi reçinenin boya üretiminde kullanılmasının, boyanın özelliklerini olumsuz yönde etkilemediği sonucuna ulaşmışlardır [124].

2.2.10. Fenolik Reçineler

Fenolik reçineler, fenol türevi olarak fenol, ksilen, krezol, bisfenol-A, aldehit olarak asetaldehit, formaldehit ve furfural'ın asidik ya da bazik bir katalizör kullanılarak polikondenzasyon reaksiyonu ile oluşan termoset polimerlerdir.

Fenoller bir veya daha fazla hidroksil grubunun bir benzen halkasına bağlanmasıyla oluşmuş aromatik yapılardır. Fenol, 40,9 °C'de eriyip, oda sıcaklığında katı halde bulunan beyaz renkli amorf yapılı bir maddedir.

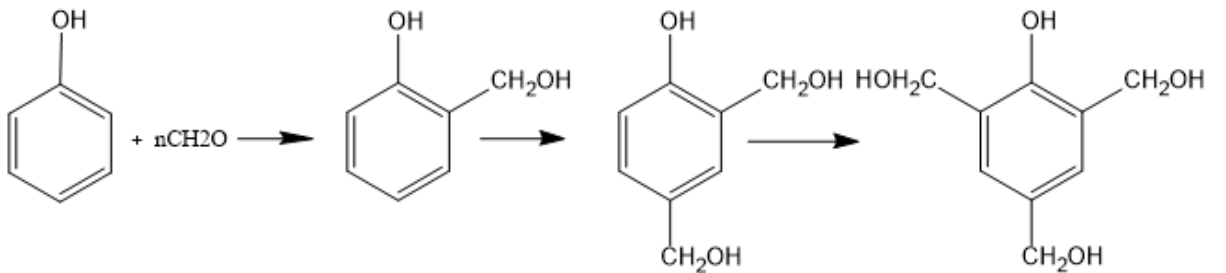
Formaldehit, sulu çözeltisi ağırlıkça % 37- % 50 arasında olan oda sıcaklığında keskin kokulu renksiz bir gazdır [125].

Fenolik reçinelerin ticari anlamda kullanımı 1907 yılında Baekeland tarafından sentezlenmesiyle başlamıştır. Fenolik reçineler ısı dayanımları yüksek, hafif ve ucuz olup diğer reçineler yada katkı maddeleri ve mineraller ile modifikasyonları sonucu yüksek mekanik dayanım, esneklik, su iticiliği, ısıya karşı yüksek direnç kazanabilmektedirler. Bu sayede otomobil parçalarında, elektrik kablolarında, cam ve metal yapıştırıcılarında, fren ve debriyaj balatalarında, vernik üretiminde kullanılmaktadırlar [126-133].

Fenolik reçine üretimi fenol ile formaldehit arasında gerçekleşen üç aşamalı reaksiyon sonucu metilol grubunun benzen halkasına katılmasıyla sonuçlanır. Fenol üç, formaldehit iki fonksiyonel gruba sahip olduğundan çapraz bağlanma meydana gelir.

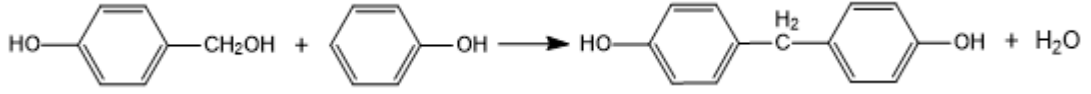
Fenol ile formaldehit arasında meydana gelen üç ana reaksiyon aşağıdaki gibidir.

1) Hidroksimetilasyon:



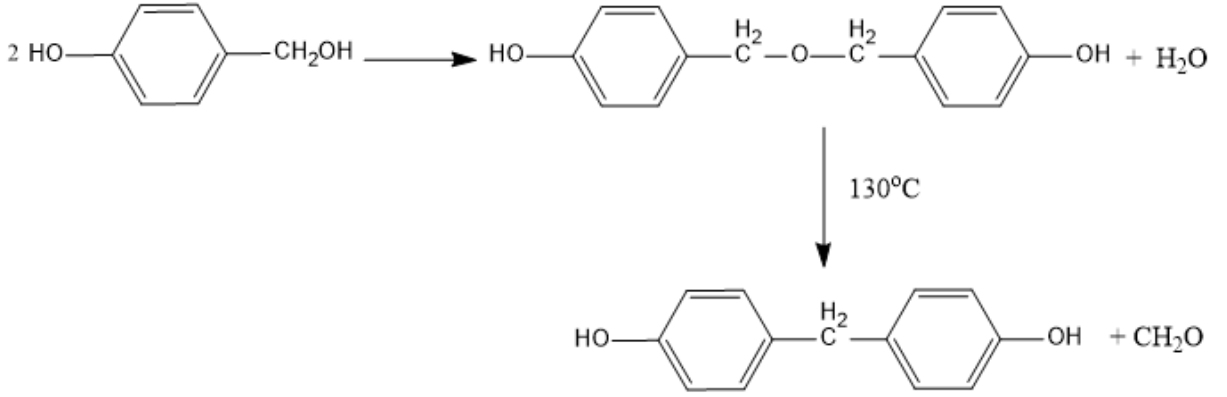
Şekil 2.24: Hidroksimetilasyon.

2) Metilen Köprüsü Oluşumu:



Şekil 2.25: Metilen Köprüsü.

3) Eter Oluşumu



Şekil 2.26: Eter Oluşumu.

Fenolik reçine reaksiyonlarında bazik katalizör kullanımı resol, asidik katalizör kullanımı novalak fenolik reçine oluşturur [134].

2.2.10.1. Kalevi Katalizörlerle Hazırlanan Fenolik Reçineler

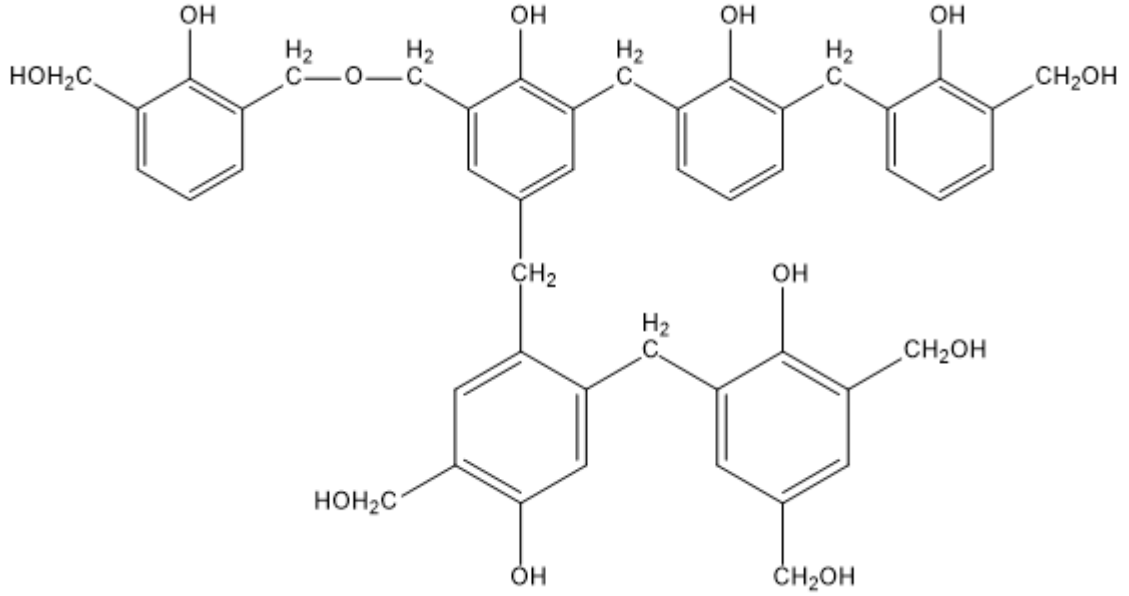
Bazik ortamda gerçekleştirilen fenolik reçine sentezi üç aşamada gerçekleşir.

Birinci aşamada, Resol adı verilen kondenzasyon ürünü alkoller oluşmaktadır.

İkinci aşamada, çapraz bağlanma ile birlikte viskozite artmakta, çözünürlük azalmakta, yumuşak, eriyebilen soğuduğunda katılaştıran ürünler oluşmaktadır.

Üçüncü aşama, çapraz bağlanmaların yoğunlaştığı, polimerizasyon derecelerinin yükseldiği, erimeyen ve çözünmeyen ürünlerin oluştuğu aşamadır [135].

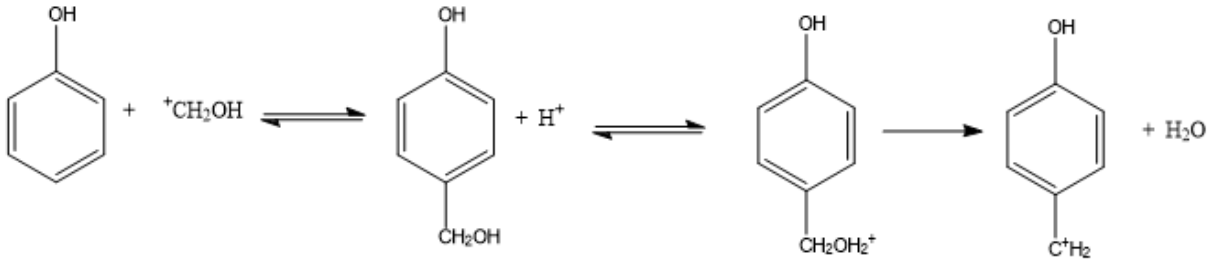
Resoller fenol ile formaldehitin 100°C'de bazik katalizör kullanılarak 1 saat süren reaksiyonları ile oluşur. Fenol formaldehit molce oranı 1:1' den küçük olmamalıdır. Çapraz bağlanma için ilava çapraz bağlayıcıya gerek duyulmaz ve reaksiyon tek adımda tamamlanır [136].



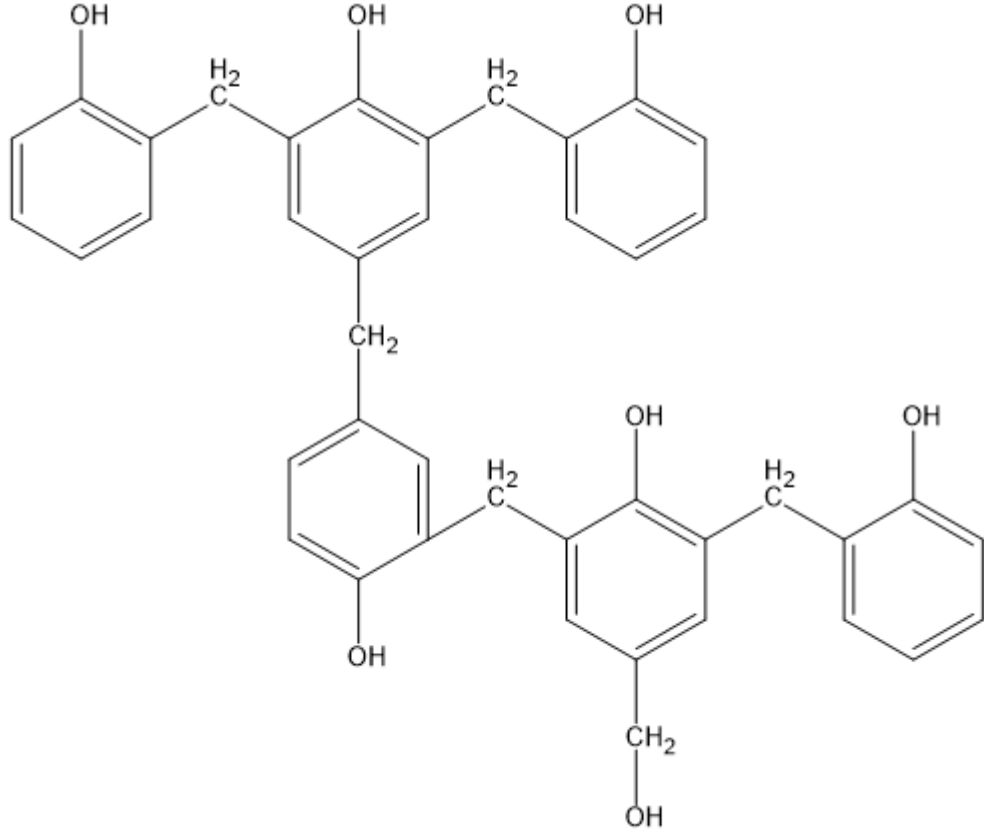
Şekil 2.27: Resol Yapısı.

2.2.10.2. Asit Katalizörlerle Hazırlanan Fenolik Reçineler

Sülfürik asit, okzalik asit, formik asit gibi katalizörler kullanarak fenolün formaldehite oranı 1' den büyük olduğu durumlarda Novalak tipte fenol-formaldehit reçine elde edilir. Novalak reçine sentezinde formaldehitin fenol' den az olmasının nedeni jelleşme noktasını geciktirmektir. Novalak tipte reçine üretiminde termoset polimer ortama çapraz bağlayıcı ilavesiyle elde edilir.



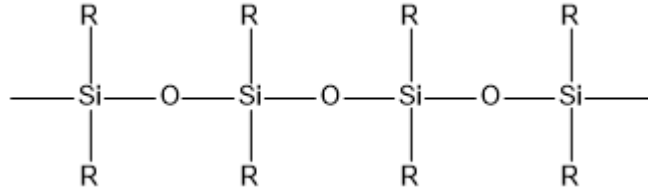
Şekil 2.28: Asidik Ortamda Fenol-Formaldehit Reaksiyonu.



Şekil 2.29: Novalak Yapı.

2.2.11. Silikon Reçineler

Silikonlar ana zincirlerinde silisyum ve oksijen atomunun sıralandığı yapılardır.



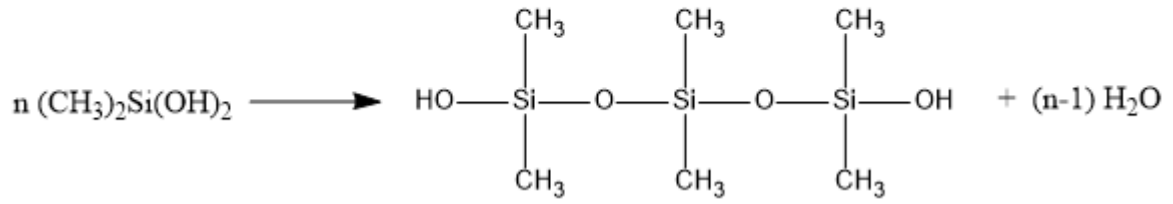
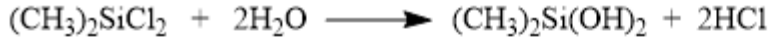
Şekil 2.30: Silikon.

Silikonlar yüksek sıcaklıklara dayanım gösterebilen, UV dayanımları, alev geciktirici özellikleri iyi, geniş bir sıcaklık aralığında kullanım imkânları bulabilen yapılardır [137-140].

Bilimsel adı polisiloksan olan bu yapının ticari olarak kullanımı silikon'dur. Silikon adı, 1824 yılında silisyum elementinin keşfinden sonra, 20. yy başından itibaren disübstitüe silikon-oksijen çifte bağları, sonrasında silikondiollerin dehidratasyonu sonucu elde edilen Si-O-Si yapılı bileşikler için kullanılmaya başlanmıştır [141].

Silikonun üretimi 1930'lardan sonra gelişmiştir. Rochow ve sonrasında Müller tarafından geliştirilen doğrudan üretim metodu ile silikonun endüstriyel ölçekte kullanımı artmıştır [142-143].

Silikonlar hidroliz reaksiyonuyla klorosilanlardan hidroklorik asit (HCl) ayrılıp silanollerin oluşup, silanollerden de suyun ayrılmasıyla meydana gelirler.



Şekil 2.31: Silanolden Suyun Ayrılışı.

Silikonlar tek başlarına ya da modifikasyonları ile geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Silikon yağları düşük yüzey gerilimleri, iyi yayılma özelliği sağlamaları sayesinde fırın boya üretiminde kullanılmaktadırlar. Silikon emülsiyonlar tekstil ve deri sanayiinde su itici olarak kullanılırlar. Silikon kauçuk geniş bir sıcaklık aralığında, -60°C 'den 250°C 'ye kadar kullanım alanı bulmaktadırlar. Silikon reçineler diğer reçinelerin modifikasyonlarıyla özellikle yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren boyalarda, hava koşullarına karşı direnci yüksek dış cephe boyalarında kullanılmaktadırlar [142].

2.3. BOYALAR

Boya, oksidasyon, polimerizasyon veya çözücülerin buharlaşması ile uygulandığı yüzeyde sertleşerek film tabakası oluşturan ve uygulandığı yüzeyi fiziksel ve kimyasal etkilerden koruyan malzemelerdir. Boyanın temel görevi uygulandığı yüzeyi kaplayarak korumak olup, aynı zamanda dekoratif görüntü de vermektedir.

Boyama işlemi ise koruma ve estetik görünüm görevi olan ince organik kaplamanın yüzeye uygulanmasıdır [78, 144].

Birincil işlevi koruma ve ikinci işlevi ise estetik olan boyanın kullanım alanı çok geniş ve çeşitlidir. Endüstriyel tüm ürünler ile sanatsal çalışmalardan ulaşımda yol şerit çizgilerine kadar çok farklı alanda kullanımı mümkün ve çoğu zaman zorunlu olan malzemelerdir. Çok

farklı alanlarda kullanılmakla birlikte tüm boya türlerinin bulundurması gereken genel özellikler ise şunlardır;

- *Yüzey kapaticılık*: Boya koruma ve estetik özelliklerini kesintisiz gösterebilmesi için uygulandığı yüzeyi tamamen kaplaması gerekmektedir.
- *Kolay uygulanabilirlik*: Boyanın türüne ve uygulanacak yüzeyin özelliklerine göre boya fırça, rulo ve püskürtme olarak üç farklı yöntemle uygulanabilir. Viskozitesi düşük boyalar fırça, viskozitesi yüksek boyalar ise tabanca ile uygulanmaktadır. Seçilen uygulama yüzeyine göre boyayı uygulamanın kolay olması, boyanın kapladığı yüzeyde ise homojen ve pürüzsüz bir görüntü vermesi beklenmektedir.
- *Fiziksel ve kimyasal etkilere dayanım*: Boya kapladığı yüzeyin çevreden gelecek tüm etkilere karşı koruyucusudur. Bu nedenle tüm boyaların maruz kalma ihtimali çok yüksek olduğu, sürtünme, sert cisimler tarafından oluşabilecek darbeler, çizilmeler, üzerlerine dökülebilecek temizlik malzemeleri, yağlı ürünler, sıcak ve soğuk içeceklerden etkilenmemesi gerekmektedir.
- *Hava koşullarına dayanım*: Boyalar atmosferik şartlara maruz kalacaklarından kapladığı yüzeyi yağmur, güneş, sıcak ve soğuk ortam gibi koşullardan koruyabilmelidirler.
- *Estetik*: Boyanın asli görevi estetik kaygı olmamakla birlikte öncelikle görünür yerlerde boya kaliteli bir görünüm sunmalıdır [78,145].

Boyadan alınacak verimin en üst seviyede olabilmesi için boyanın yukarıda sayılan özellikleri ile birlikte uygulama öncesi bazı hazırlıkların yapılması gerekmektedir.

- *Yüzey hazırlığı ve temizliği*: Boya uygulanmadan önce yüzeydeki yağ, kir, toz ve diğer parçacıkların basit temizleme işlemleri ile giderilmesi, yüzeyde bulunan pas, boya ve kaplama parçacıklarının ise püskürtme, dağlama gibi tekniklerle yüzeyden tamamen temizlenmesi gerekmektedir.
- *Macun ve astar uygulanması*: Galvanizli çelik yüzeyler gibi çok düz bazı yüzeylere boyanın yapışması zor olduğu durumlarda ya da şiddetli korozyona karşı korumak, dolgu sağlamak amacıyla boya öncesi astar ve macun uygulamaları yapılır.
- *Son kat boya*: Yapılan bu işlemlerden sonra yüzey koruması sağlamak ve görüntü kalitesini arttırmak için son kat boya uygulaması gerçekleştirilir [145-146].

2.3.1. Boyanın Tarihçesi

İspanya’ da bulunan M.Ö. 150.000 yılına ait renkli çizimler, boyamalar ile boyanın tarihçesi sanatsal değeri bulunan ürünler ile başlamıştır. M.Ö. 4.000’lerde Mısır uygarlıklarında boyayı uygulayabilecek renkli materyaller geliştirilmeye başlanmış, boya süsleme sanatlarında kullanılmıştır. Arabik zıncı, yumurta akı, yumurta sarısı gibi doğal yapılı cilalar geliştirilmiş, sentetik pigmentler yapılmıştır. Böylelikle boya buzul çağı öncesinden başlayarak sanayi çağına dek sanatsal yapılarda estetik değerlere hizmet etmek için kullanılmıştır [78, 147, 148].

Sanayi devrimiyle birlikte günümüzdeki amacına uygun boya ve vernik endüstrisi doğmuştur. 1790 yılında İngiltere’de vernik formülasyonları geliştirilerek vernik fabrikası kurulmuş, endüstriyel üretim başlamıştır. Büyük Britanya ve Hollanda doğru teknikler kullanarak boyanın ilk üretildiği yerlerdir [147].

Geliştirilen boya ve vernik formülasyonları ile 20. yüzyıla kadar gelinmiştir. 1900’lü yıllardan itibaren epoksi ve alkid reçinelerin kullanımına başlanmış ve bağlayıcı olarak üzerinde çalışılmış, geliştirilmişlerdir. Keten tohumu yağı dışında diğer bitkisel yağlar da bu süreçte boya formülasyonlarında kullanılmaya başlanmış, titanyum ve çinkoyle birlikte yeni pigment ve katkı maddeleri geliştirilmiştir [78, 147].

2.3.2. Boyanın Komponentleri

Boya dört ana bileşenden oluşmaktadır.

- Bağlayıcılar
- Pigmentler
- Çözücüler
- Katkı Maddeleri

2.3.2.1. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar yüzeyde film oluşumunu sağlayan yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincirli polimerik yapılardır. Bağlayıcı boya içerisindeki diğer maddelerin de bir arada durmasını sağlayan boyayı uygulandığı yüzeye bağlayan ve yapıştıran maddedir.

Bağlayıcı boyanın esneklik, yapışma, sertlik gibi özelliklerini belirlemektedir. Bağlayıcı yüzeye iyi yapışmalı, aşınmaya, neme ve kimyasallara karşı dirençli olmalıdır. Boyanın dış etkilerden korunması, boyanın sertliği camsı geçiş sıcaklığının yüksekliği ile ilgilidir.

Bağlayıcının düz zincirli yapıda olması ise yüzey ile temasını arttıracığından yüzeye yapışmayı da arttıracaktır [144].

Boya üretiminde kullanılan bağlayıcılar alkid, epoksi, poliüretan, akrilik ve vinil reçineleridir. Hidroksil, karboksil, amin gibi fonksiyonel gruplar içeren alkid, epoksi ve poliüretan reçineler çapraz bağlanmada görev alarak reçinenin ve boyanın sertleşmesini sağlarlar. Reçinelerin birbirleri ile modifikasyonları mümkün olup bu sayede kullanım alanına uygun modifiye reçine ve boya üretimi mümkün olmaktadır [146-149].

2.3.2.2. Pigmentler

Pigmentler boyanın renk vermesini sağlayan, bağlayıcı içerisinde ince toz tanecikleri halinde asılı olarak bulunan organik veya inorganik çözünmeyen maddelerdir.

Boyanın örtme yeteneği pigmentlerin kırınım indislerine bağlıdır. Kırınım indisi birimsiz olup ışığın boşluktaki yayılma hızının, reçine içerisindeki hızına oranıdır. Aşağıdaki tabloda bazı pigmentlerin kırınım indisleri verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı Maddelerin Kırınım İndisleri [150].

Hammadde	Kırınım İndisi
Rutil Titandioksit (TiO ₂)	2,76
Anataz Titandioksit (TiO ₂)	2,55
Çinko Oksit (ZnO)	2,02
Barit	1,62
Kalsit (Kalsiyum Karbonat – CaCO ₃)	1,60
Alkid Reçinesi	1,60
Magnezyum Silikat (MgSi)	1,59
Silika	1,55
Vinil Reçine	1,50
Su	1,33
Akrilik Reçine	1,27

Pigmentler boyadaki görevlerine göre dörde ayrılırlar.

- **Ana pigmentler:** Boyaya rengini vermekle birlikte örtme yeteneği kazandıran, boyayı UV ışınlarından koruyarak boya ömrünü uzatan pigmentlerdir. Titandioksit, demiroksit, kromoksit ve çinkooksit en çok kullanılan ana pigmentlerdir. Titandioksit kırınım indisinin yüksek olması nedeniyle boya üretiminde en sık kullanılan pigmenttir [146,151].

- İşlevsel pigmentler: Boyanın rengini verirken boyayı korozyona ve yakıcı etkilere karşı koruma görevi de olan pigmentlerdir. Bakıroksit, çinkooksit, fosfat ve kromat bu amaçla kullanılmaktadır [146,150].
- Dolgu maddeleri: Alüminyum, kalsiyum, boryum gibi metallerin silikatları, sülfatları ve karbonatlarından oluşan dolgu maddeleri boyanın pigment hacmini kontrol ederek maliyetini düşürürler.
- Pigmentsel katkı maddeleri: Pigment yapısında bulunarak renk veren aynı zamanda reoloji denetimi sağlamaya, bakteri oluşumunu önlemeye yarayan katkı maddeleridirler [146].

2.3.2.3. Çözücüler

Çözücüler boyanın viskozitesini veya yoğunluğunu azaltarak yüzey uygulama kolaylığı sağlamak amacıyla kullanılırlar. Yüzeyin kaplanmasının ardından çözücüye gerek duyulmamaktadır. Ve çözücünün uçmasıyla yüzeyde sadece boya filmi kalır.

Çözücünün boyayı yüzeye yapıştırmadaki görevi ağ yapıdaki polimer zincirini açıp, polimerin bu kısımlardan yüzey ile temasını sağlayıp boyanın yüzeye bağlanmasını gerçekleştirmektir.

Çözücünün buharlaşma süresi filmin kalitesini, fiziksel ve kimyasal özelliklerini, boyanın görünümünü etkilemektedir. Çözücü kısa sürede uçarsa boyanın yüzeye yapışması için gerekli zaman sağlanamaz ve boyanın yayılma ve yapışma özelliği düşer. Buharlaşma süresinin uzun olması ise film kalınlığının tüm katmanlarda aynı olmasını engeller.

Su bazlı boyalarda ise plastifiyan madde kullanılarak polimer moleküllerinin yumuşaması gerçekleşir ve böylelikle yapıdaki suyun yapıyı terk etmesi sağlanmış olur [146,149].

2.3.2.4. Katkılar

Katkı boyaya çok az miktarlarda eklenmesine rağmen üretim aşamasından yüzeye uygulanma aşamasına kadar boyanın özelliklerini geliştiren ve iyileştiren maddelerdir. Yüzey ıslatıcılar ve yardımcı dağıtıcılar, yayılmayı arttırıcılar, film oluşturucular, kalınlaştırıcılar, köpük önleyiciler, alev önleyiciler, pas önleyiciler, kurutucular ve antioksidanlar gibi istenilen özelliklere uygun boya üretiminde kullanmak üzere katkı maddeleri bulunmaktadır.

Yüzey ıslatıcılar ve yardımcı dağıtıcılar boyanın yüzeye dağılımını kolaylaştırır. Bunu bağlayıcının yüzey gerilimini düşürerek pigment taneciklerinin bağlayıcı tarafından daha iyi sarılmasıyla yapmaktadırlar [146].

Kurşun, mangan, kobalt gibi ağır metal tuzlarından oluşan kurutucular çapraz bağlanma reaksiyonunda katalizör görevi yaparak boyanın kurumasını hızlandırırlar.

Antioksidanlar ise boyaya katılarak oksidasyon ve kurumayı önleyen ya da geciktiren maddelerdir [145].

2.3.3. Boyaların Sınıflandırılması

Boyalar kuruma metodları, kullanım alanları, çevreye olan etkileri ve kullanılan reçinenin türüne göre dört ana sınıfa ayrılmaktadırlar [63].

- Kuruma Metoduna Göre Sınıflandırma
 - 1) Fiziksel kurumalı boyalar
 - 2) Kimyasal kurumalı boyalar
- Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırma
 - 1) İnşaat boyaları
 - 2) Dekoratif boyalar
 - 3) Mobilya boyaları
 - 4) Otomobil boyaları
 - 5) Deniz araçları boyaları
 - 6) Ambalaj boyaları
 - 7) Sanayi ve korozyon boyaları
- Çevreye Olan Etkilerine Göre Sınıflandırma
 - 1) Su bazlı boyalar
 - 2) Çözücü bazlı boyalar
- Reçine Türüne Göre Sınıflandırma
 - 1) Alkid boyalar
 - 2) Fenolik boyalar
 - 3) Epoksi boyalar
 - 4) Akrilik boyalar
 - 5) Poliüretan boyalar
 - 6) Selülozik boyalar

2.3.4. Film Oluşumu

Boyanın yüzeye uygulanması ile çözücü uçar, polimer parçacıkları pigmentleri sararak yayılır ve film oluşur. Boyanın uygulanabilmesi için viskozitesinin yeterli seviyede olması gerekmektedir [78,153].

Reçinenin türüne bağlı olarak film oluşumu farklı mekanizmalar ile meydana gelmektedir.

Su bazlı boyalarda suyun buharlaşması ile konsantrasyon artar ve polimer tanecikleri birbirine yaklaşarak birbirleri üzerinde baskı kurarlar. Baskı sonucu polimer taneciklerinin yapısı bozulur ve tanecikler birbirlerinin içine akmaya başlar ve film oluşumu gözlenir.

Selülozik reçineler, termoplastik akrilik reçineler gibi çözücülü sistemlerde ise çözücünün buharlaşarak ortamdaki uzaklaşması ile birlikte film meydana gelir.

Poliüretan reçineler, epoksi reçineler iki bileşenli sistemlerden oluşup bileşenlerin karışması ile kimyasal reaksiyonlar meydana gelmekte ve reaksiyonların devamında film gözlemlenmektedir.

Oksijenli ortamda kuruma gözlenen alkid reçinelerinde ise çözücü buharlaşır ve kurutucunun katalitik etkisiyle doymamış gruplar içeren bağlayıcı havanın oksijeni ile reaksiyona girerek çapraz bağlanır ve film meydana gelir [74].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Hidroliz reaksiyonları 8-10 mesh elek aralığında viskozite ortalama molekül ağırlığı $3,7 \times 10^4$ olan atık PET şişelerden elde edilen PET parçacıkları kullanılarak destile su ortamında çinko asetat (ZnAc) katalizör kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Uç grup analizlerinde piridin, asetik anhidrit, fenol ftalein, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit kullanılmıştır.

Alkid reçinelerinin sentezinde, Arizona Chemical firmasının SYLFAT2 kodlu ağaç yağı asidi (TOFA) kullanılmıştır. Yağ asidinin iyot indisi 155, asit indisi 195 mgKOH/g' dır. Sentez reaksiyonlarında kullanılan ftalik anhidrit Sigma-Aldrich, etilen glikol, gliserin ve ksilen Merck firmasının ürünleridir.

Silikon bileşiği modifikasyonunda; Z-6018, maleik asit (Sigma-Aldrich), hidrokinon, tetraisoperoksit titanat (TPT) katalizör ve çözücü olarak toluen (Merck) kullanılmıştır.

Fenolik reçine sentezinde fenol ve formaldehit, formaldehit tayininde bromofenol mavisi, hidroksilamin hidroklorür kullanılmıştır.

Film testlerine Merck ürünü aseton, metanol, toluen, etil asetat çözücüleri kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında kullanılan diğer tüm kimyasallar, Merck ve Sigma-Aldrich ürünüdür.

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Atık PET'in Hidrolizi

Hidroliz reaksiyonları yüksek basınç ve yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmış Berghaf marka BR-100 model otoklavda gerçekleştirilmiştir. Yükleme kapasitesi 1.700 mL olan otoklav 200 bar basınç ve 300°C sıcaklıklarda çalışma imkânı sağlamaktadır. Otoklavın üst kısmında karıştırıcı, termokapl ve monometre bulunmaktadır. Böylece karışma işlemi gerçekleştirilmekte, sıcaklık ve basınç kontrolü sağlanmaktadır.



Şekil 3.1: Otoklav.

Atık PET'in hidroliz denemelerinde molce 1/20, 1/30, 1/40, 1/50 olmak üzere 4 dört farklı PET/H₂O oranında çalışılmıştır. Reaksiyonlar PET parçacıkları, su ve çinko asetat katalizörün aynı anda otoklava yüklenip reaksiyon sıcaklığının 200°C'ye getirilmesiyle başlamış ve 3 saat boyunca reaksiyonlara devam edilmiştir. Reaksiyonların sonunda, sıcaklık düşürülerek ürünler otoklavdan alınmıştır.

Otoklavdan alınan ürünler 24 saat bekletilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Hidroliz ürünleri kaynama noktasındaki sıcak su ile 3 defa ekstrakte edilerek süzölmüştür. Süzgeç kâğıdında kalan katı ürünler suda çözünmeyen fraksiyonlar SÇ(-), sıcak suda çözünüp soğukda kristallenen ürünler ise suda çözünen fraksiyonlar SÇ(+) olarak adlandırılmıştır.

Suda çözünmeyen fraksiyonlar SÇ(-) süzgeç kâğıdından alınarak 40°C'deki vakum etüvünde kurutulmuştur. Suda çözünen fraksiyonlar SÇ(+) ise beherde toplanarak buzdolabında 4°C'de soğutularak kristallendirilmiş ve sonrasında tüm ürünler 40°C'deki vakum etüvünde kurutulmuşlardır.

Kurutulan SÇ(+) ve SÇ(-) fraksiyonların asit indisi (AI), hidroksil indisi (OHI) tayinleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Fraksiyonların ısıl davranışlarını incelemek için DSC yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Hidroliz Ürünlerinin Fraksiyonlarına Ayrılması.

3.2.2. Alkid Reçinelerin Hazırlanması

Çalışmalarımızda karşılaştırmalarda kullanmak üzere bir referans alkid reçinesi ve hidroliz ürünlerini ftalik anhidrit yerine belli oranlarda kullandığımız iki adet alkid reçinesi ile birlikte toplam üç adet alkid reçine sentezi gerçekleştirilmiştir.

Alkid reçinelerinin formülasyonları “K alkid sabiti” yöntemine göre yapılmıştır. Alkid reçineleri % 40 yağlı olup, K değeri 1,1 R değeri 1,15 olarak belirlenmiştir.

Alkid reçine sentezi beş boyunlu cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün boyunlarına mekanik karıştırıcı, gaz geçirme borusu, termometre, Dean-Stark parçası ile geri soğutucu bağlanmıştır. Beşinci boyun ise reaktörden örnek almada kullanılmıştır. Isıtıcı olarak Barnsteadl Elctrothermal marka 300 watt’ lık ısıtıcı manto kullanılmıştır. 200 devir/dakika ile karıştırma yapılmış ve reaksiyon sıcaklığı 230°C’de sabitlenmiştir.

Dört komponentli referans alkid reçine sentezinde mono asit olarak ağaç yağ asidi (TOFA), diasit olarak ftalik anhidrit, poliöl olarak gliserin ve diöl olarak etilen glikol (EG) kullanılmıştır. Hidroliz ürünlerinden alkid reçine sentezinde ara ürünler ftalik anhidrit yerine kullanılmıştır. Formülasyon hesaplamalarında SÇ(-) 1/20 ve SÇ(-) 1/30 ürünleri ftalik anhidritin asit ekivalenininin %15 ve % 30’u yerine kullanılmıştır.

Formülasyon hesaplamaları sonrası komponentler ve KOH katalizör ile birlikte ksilen reaktöre yüklenerek sıcaklık 230°C’ lere çıkarılarak reaksiyona başlanmıştır. Ksilenli ortam sayesinde kondenzasyon reaksiyonu oluşan su azeotropik destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. 180°C’lerde meydana gelen ilk su çıkışı ile asit indisi tayinlerine başlanmış ve her 10 dakikada bir ölçümlere devam edilmiştir. Asit indisi değerlerinin 25-30 mg KOH/g değerlerine düşmesi ile reaksiyonlar sonlandırılmış ve reaksiyon ortamı soğutularak 80°C’lerde viskozite çok fazla artmadan ürünler reaktörden alınmıştır.



Şekil 3.3: Alkid Reçine Sentezi Sistemi.

3.2.3. Silikon Bileşiğinin Modifikasyonu

Ticari adı Z-6018 olan silikon bileşiği, molce 1/1 oranında maleik asit ile kondenzasyon reaksiyonuna sokularak modifiye edilmiştir. Reaksiyon, boyunlarına gaz geçirme borusu, geri soğutucu, termometre ve mekanik karıştırıcı bağlanmış beş boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonda, toluen ortamında, TPT katalizör kullanılarak çalışılmıştır. Z-6018, hidrokinon, TPT ve toluen reaktöre yüklenmiş ve 200 devir/dakika hızla reaktörün karıştırılmasına ve ısıtılmasına başlanmıştır. 80°C'ye gelindiğinde ilk maleik asit ilavesi gerçekleştirilmiş ve 1 saat boyunca sabit sıcaklıkta maleik asit ilavesi tamamlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 115°C'ye getirilerek sabitlenmiş ve 2 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. 2 saat sonunda reaksiyon sonlandırılarak ürün (modifiye silikon bileşiği, MSB) reaktörden alınmıştır. Takiben ürünün katı madde tayini gerçekleştirilmiştir [154].



Şekil 3.4: Silikon Bileşiğinin Modifikasyonu.

3.2.4. Fenolik Reçinelerin Hazırlanması

Fenolik reçine molce 1/1,2 oranında fenol ve formaldehitin reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Reaksiyon boyunlarına gaz geçirme borusu, geri soğutucu, termometre ve mekanik karıştırıcı bağlanmış beş boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Fenol ve formaldehit reaktöre yüklenmiştir. Katalizör olarak sodyum hidroksidin alkolde %10'luk çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 65°C'ye getirilerek sabit sıcaklıkta reaksiyona 4 saat devam edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi formaldehit tayini ile takip edilmiştir. Reaksiyon sonunda reçine nötralleştirilmiş ve Resol tipte reçine elde edilmiştir.



Şekil 3.5: Fenolik Reçine Sentez Sistemi.

3.2.5. Alkid Reçinelerin Silikon Bileşiği İle Modifikasyonu

Alkid reçineleri maleik asit ile modifiye edilmiş silikon bileşiği ile katılma polimerizasyonuna sokulmuştur. Katılma polimerizasyonu maleik asit ve alkid reçinede bulunan çifte bağlar üzerinden gerçekleşmiştir.

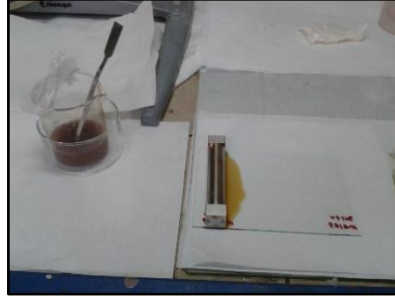
Alkid reçinenin modifikasyonunda, alkid/modifiye silikon ağırlıkça oranı 70/30 olacak şekilde çalışılmıştır. Hazırlanan silikon modifiye alkid reçineleri (Si-mod-Alkid), toluen ile katı madde oranı %60 olacak şekilde seyreltilmişlerdir.

Reaksiyon katılma polimerizasyonu olup su veya toluen çıkışı olmamıştır. 3 boyunlu reaktör kullanılarak, 200 devir/dakika hıza ayarlı karıştırıcı, termometre ve gaz geçirme borusu kullanılmıştır. Toluenli ortamda alkid reçine, modifiye silikon bileşiği ve başlatıcı olarak benzoil peroksidin reaktöre yüklenmesiyle reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye getirilerek reaksiyona başlanmıştır. Bu sıcaklıkta 4 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda ürün reaktörden alınarak muhafazası sağlanmıştır [155].

3.2.6. Silikon Modifiye Alkid-Fenolik Reçine (Si-mod-Alkid/FR) Karışımlarının Hazırlanması Ve Reçine Filmlerinin Oluşturulması

Si-mod-Alkid reçineler fenolik reçine ile harmanlanarak karıştırılmışlardır. %60 katı madde oranına seyreltilen Si-mod-Alkid reçineleri ağırlıkça 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 oranlarında

fenol formaldehit reçineleri ile karıştırılarak Si-mod-Alkid/FR reçine karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan reçineler yüzey örtü filmlerinin oluşturulmasında kullanılmıştır.



Şekil 3. 6: Reçine Filmlerinin Aplikatör Kullanılarak Hazırlanması.

3.3. ANALİZLERDE KULLANILAN YÖNTEM VE CİHAZLAR

3.3.1. Yöntemler

3.3.1.1. Asit İndisi (AI) Tayini

ASTM D-1639 standardına uygun olarak yapılan asit indisi tayinlerinde; 20 mL etanol-toluen karışımında 0,25 gram çözülen örnek, fenolftalein indikatörlüğünde 0,1 N KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon sonucu aşağıda belirtilen formül kullanılarak asit indisi değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{Asit İndisi (AI) (mgKOH/g)} = \frac{56,1 \times N \times F \times S}{T} \quad (2.1)$$

N: Çözeltinin normalitesi

F: Çözeltinin faktörü

S: Çözelti sarfiyatı (mL)

T: Örnek miktarı (gram)

3.3.1.2. Hidroksil İndisi (OHI) Tayini

ASTM E-222 standardına uygun olarak yapılan hidroksil indisi tayini için ilk olarak asetillendirme reaktifi hazırlanmıştır. Asetillendirme reaktifi 127 mL asetik anhidrit ile 1 litre piridin karıştırılarak elde edilmiştir. Yaklaşık 0,4 gr ağırlığındaki örnekler küçük kapsüllere alınmış ve şişelerin içerisine yerleştirilmiştir. Bu şişelere ve içerisinde örnek bulundurmayan şahit deneme için kullanılan şişeye 25'er mL asetillendirme reaktifi ilave edilerek ağzları kapatılmıştır. Şişelerin tamamı kaynar durumdaki su banyosunda 3 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda su banyosundan alınan örnekler 1 N KOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edilmek üzere oda sıcaklığında soğutulmuş ve içerisinde destile suda

hazırlanmış buz kalıpları bulunan şilifli kapaklı erlenlere boşaltılmıştır. Titrasyon sonucu hidroksil indisleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Hidroksil İndisi (OHI) (mgKOH /g)} = \frac{56,1 \times (S_s - S_0) \times F \times N}{T} \quad (2.2)$$

S_s : Şahit için çözelti sarfiyatı (ml)

S_0 : Örnek için çözelti sarfiyatı (ml)

N : Çözelti normalitesi

F : Çözelti faktörü

T : Örnek miktarı (gr)

3.3.1.3. Katı Madde Miktarı Tayini

ASTM D-1259 standardına uygun olarak modifiye silikon bileşiği, fenolik reçine ve alkid reçinelerin katı madde miktarları tayin edilmiştir. Boş ağırlığı belirlenen petri kaplarına 1 gr numune alınarak (m_1) 110°C sıcaklığındaki vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir (m_2). Tartım sonuçlarına göre aşağıdaki formül yardımıyla sentez ürünlerinin katı madde miktarı % olarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı Madde Miktarı} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

3.3.2. Cihazlar

3.3.2.1. Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi analizleri KBr ile 1/200 oranında seyreltilen örneklerin tablet haline getirilmesi ile Agilent marka Cary 630 model cihazda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7: Fourier Transform Spektroskopisi (FTIR) Cihazı.

3.3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizleri 5 mg örnek kullanılarak 10°C/dak. ısıtma hızıyla 25-600°C sıcaklık aralığında, hava ortamında çalışılarak Linseis marka, STA PT 1750 model cihazda

gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri ile Si-mod-Alkid/FR reçine filmlerinin termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.8: Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı.

3.3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC analizleri 10 mg örnek kullanılarak 10°C/dak. ısıtma hızıyla 0-300°C, sıcaklık aralığında, azot ortamında çalışılarak Seiko marka, SII Exstar 600 DSC 6200 model cihazda gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri ile Si-mod-Alkid/FR reçine filmlerinin termal özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 3.9: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı.

3.3.3. Reçine Filmlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri

Si-mod-Alkid/FR reçinelerinden cam, metal, teneke plaklara ve hagedon tüplerine filmler oluşturularak, filmlerin fiziksel ve kimyasal dayanımları incelenmiştir. Filmlere fiziksel yüzey örtü testleri olarak kuruma derecesi, sertlik, adhezyon, parlaklık ve darbe dayanımı testleri ile kimyasal yüzey örtü testleri olarak alkali, asit, su, tuz, çözücü dayanımı ve çevre dayanımı

testleri uygulanmıştır. Cam ve metal plaka yüzeylerine çekilen filmler 50 µ'luk aplikatör kullanılarak elde edilmiştir. Teneke plakaya reçinelerden akıtma yöntemi ile film oluşturulmuştur. Hagedon tüpler ise alkid reçinelerine daldırılarak film oluşumu sağlanmıştır. Hava ve fırın kurumalı filmler oluşturulduktan sonra oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek yüzey örtü testleri uygulanmıştır.

3.3.3.1. Kuruma Derecesi Tayini

Kuruma derecesi tayinleri, Erichsen marka, 415/E kuruma derecesi tayin sistemi ile DIN 53150 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Söz konusu standarda göre, 7 kuruma derecesi bulunmaktadır. Film yüzeylerine parmak ile dokunup parmağa yapışmadığına kanaat getirildikten sonra ele yapışma kademesi (dokunma kuruması) aşılmış olup kuruma derecesi tespitine başlanmıştır.

Filmin yüzeyine 5 cm yukarıdan bırakılan 0,2 mm çapındaki cam küreciklerin 10 saniye sonunda yüzeye yapışmadan kolayca süpürülmesi filmin 1. kuruma derecesine ulaştığını göstermektedir.

Film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıt üzerine 60 saniye boyunca 5 g/cm² ve 50 g/cm²'lik basınç uygulanması sonucu kağıtların yapışmaması filmin 2. ve 3. kuruma derecelerine ulaştığını göstermektedir.

Film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıt üzerine 60 saniye boyunca 500 g/cm²'lik basınç uygulanması sonucu kağıt yapışmıyor fakat iz kalıyorsa filmin 4. kuruma derecesine, yapışmıyor ve iz de kalmıyor ise filmin 5. kuruma derecesine ulaştığını göstermektedir.

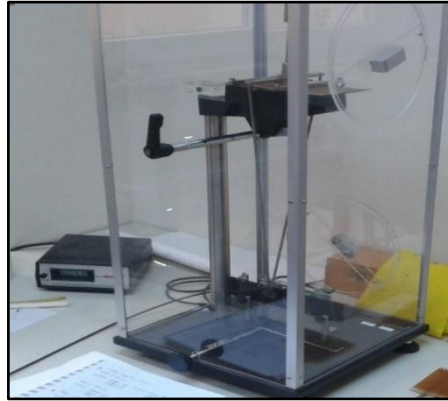
Film yüzeyine yerleştirilen kraft kağıt üzerine 60 saniye boyunca 5000 g/cm²'lik basınç uygulanması sonucu kağıt yapışmıyor fakat iz kalıyorsa filmin 6. kuruma derecesine, yapışmıyor ve iz de kalmıyor ise filmin 7. kuruma derecesine ulaştığını göstermektedir.



Şekil 3.10: Kuruma Derecesi Tayin Sistemi.

3.3.3.2. Sertlik Testi

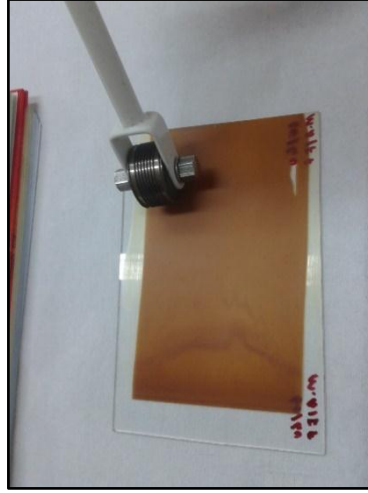
Sertlik derecesi tayinleri, iki adet parlatılmış tungsten karbür bilyeli bir sarkaç ve örneğin yerleştirilebileceği tablası bulunan Erichsen marka König sarkacı ile DIN 53157 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Film üzerinde 6°'lik açı ile salınma bırakılan sarkacın 3°-6° açı arasındaki salınım süresi belirlenmiştir. Sertlik testi her bir örnek için 3 defa tekrarlanmıştır. Test sonuçları ‘‘König saniyesi’’ olarak verilmiştir.



Şekil 3.11: Sertlik Derecesi  l m Sistemi (König Sarkacı).

3.3.3.3. Adhezyon (Yapışma) Testi

Adhezyon testleri, Erichsen marka, GS 10 model şebeke kesici ile ASTM D 3359-76 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. şebeke kesicisi yardımıyla film yüzeyinde enine ve boyuna kareler oluşturulmuş ve sonrasında fırça ile süpürülmüştür. Yüzeyden dökülen kare oranına göre yüzde adhezyon hesaplanmıştır.



Şekil 3.12: Adhezyon Testi Uygulaması.

3.3.3.4. Aşınma Dayanımı Tayini

Aşınma dayanımı tayinleri, Erichsen marka, 2511-11 model aşınma dayanımı tayin sistemi ile ASTM 9685 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz üst kısmında huni, gövdesinde boru ve alt kısmında levhanın konulmasını sağlayan kısımlardan oluşmaktadır. Huni yardımıyla 25 nolu elekten geçen 30 nolu elek üzerinde kalan sert kum cihaza boşaltılmakta, 91,5 cm uzunluğunda 29 mm iç çapındaki borudan akarak aralarında 3,5 cm mesafe bulunan cam levha üzerine 45° lik açı ile düşmektedir. Film üzerine akıtılan kumların 4 mm çapında bir boşluk oluşturulması ile test sonlandırılmış ve harcanan kum miktarı mLkum olarak verilmiştir.



Şekil 3.13: Aşınma Dayanım Test Sistemi.

3.3.3.5. Darbe Dayanımı Tayini

Darbe dayanımı tayinleri, BYK Gardner marka darbe dayanımı cihazı ile ASTM D 2794-69 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Metal plaka film yüzeylerinde çatlak şeklinde deformasyon oluşturabilecek yükseklik ve ağırlığın belirlenebilmesi için 1 ve 2 kg

ağırlığındaki standart çelikler farklı yüksekliklerden serbest düşme ile filmlerin yüzeyine bırakılmış, sonuçlar kg.cm olarak verilmiştir.



Şekil 3.14: Darbe Dayanımı Cihazı.

3.3.3.6. *Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı Tayini*

Alkali, asit ve tuz dayanımı tayinleri, ASTM 1647-59 ve ASTM 1308-57 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. %60 katı madde oranına seyreltilmiş reçinelere hagedon tüpleri daldırılmıştır. Hava ve fırın kurumalı filmler oluşturularak 24 saat oda koşullarında bekletilmiş, alkali dayanımı testleri için 0,1 M NaOH, asit dayanımı için ağırlıkça % 3'lük H₂SO₄, tuz dayanımı için ise ağırlıkça % 5'lik NaCl çözeltilerine daldırılarak ilk 2 saat 15 dakika aralıklarla, 7. saate kadar 30 dakika aralıklarla ve 24 saat sonunda hagedon tüpler çözeltilerden çıkarılarak filmlerin görünümleri kaydedilmiştir.



Şekil 3.15: Alkali, Asit ve Tuz Dayanım Test Sistemi.

3.3.3.7. *Su Dayanımı Tayini*

Su dayanımı testleri, ASTM 1647-59 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Teneke plaka üzerinde dökülen reçineler, plakaların 80° açı ile yerleştirilerek bekletilmesi suretiyle akıtılmış takiben hava ve fırın kurumalı olarak oluşturulan filmler destile su içerisine

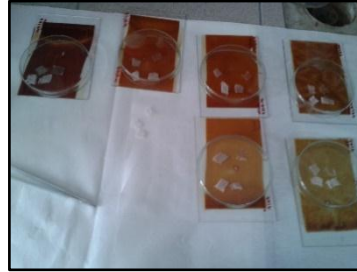
daldırılarak 18 saat bekletilmişlerdir. Bu sürenin sonunda sudan alınan filmlerinin 15, 60 ve 120. dakikaların sonunda görünümlerindeki değişiklikler kaydedilmiştir.



Şekil 3.16: Su Dayanımı Test Sistemi.

3.3.3.8. Çözücü Dayanımı Tayini

Çözücü dayanımı testleri, ASTM D 5402-15 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. 1x1 cm ebatlarında iki kat sargı bezi kesilerek metanol, toluen, etil asetat ve aseton içerisinde daldırılmış çözücülerin fazlası alınarak cam plaka filmlerinin üzerine yerleştirilmiştir. Üzerlerine petri kabı konularak kapatılan filmler oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. Sürenin sonunda sargı bezleri kaldırılarak çözücülerin film yüzeylerindeki etkileri kaydedilmiştir.



Şekil 3. 17: Çözücü Dayanımı Test Sistemi.

3.3.3.9. Çevre Şartlarında Dayanım Testleri

Cam plaka filmleri 18 saat destile suda bekletilerek $-20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki derin dondurucuya alınmıştır. 3 saat derin dondurucuda bekletilerek $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüve alınmış ve burada da 3 saat bekletilmişlerdir. 3 adımda tamamlanan çevre dayanım testi 10 defa tekrarlanarak sonlandırılmış ve film yüzeylerindeki değişiklikler kaydedilmiştir [156].

4.BULGULAR

4.1. ATIK PET'İN HİDROLİZİNE AİT DENEMELER

Tez kapsamında bölüm 3.2.1.' de anlatılan yöntem ile PET/H₂O mol oranları 1/20, 1/30, 1/40, 1/50 olmak üzere dört farklı oranda çalışılarak 200°C'de PET'in hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu denemelere ait detaylı anlatımlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Deneme 1

Birinci denemede, molce 1/20 PET/H₂O oranında çalışılmıştır. 8-10 mesh elek aralığına sahip 96 g atık PET, 180 mL destile su ve katalizör olarak PET ağırlığının %1'i kadar 0,96 g çinko asetat otoklava yüklenerek reaksiyon başlatılmıştır. 200°C sıcaklıkta 3saat devam eden reaksiyon sonrası sıcaklık ve basınç düşürülerek ürünler reaktörden alınmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen hidroliz ürünleri fraksiyonlarına ayrılmak üzere kaynama noktasındaki destile su ile üç kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası, hidroliz ürünleri, "SÇ(-)" ve "SÇ(+)" fraksiyonlarına ayrılmıştır.

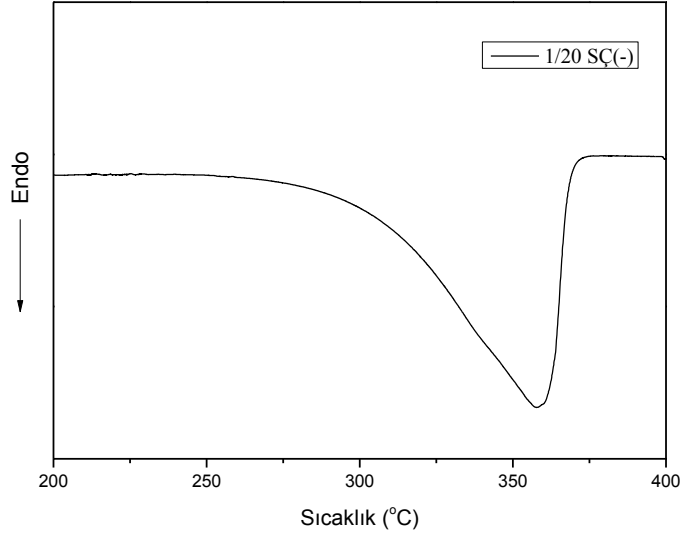
SÇ(-) fraksiyonlar süzgeç kâğıtlarından petri kaplarına alınarak 40 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde kurutulmaya bırakılmıştır. SÇ(+) fraksiyonlar ise behere alınarak 4°C'deki buzdolabında soğumaya bırakılmıştır. Bir günlük bekleme süresinden sonra buzdolabından alınarak süzölmüş ve takiben vakum etüvünde 40 °C'de kurutulmuştur. Ürünler kurutulduktan sonra, her bir fraksiyon için ürün miktarları ve toplam ürün içindeki oranları belirlenmiştir. Toplam ürünün % 92'si SÇ(-), % 8'i SÇ(+) fraksiyonlarından oluşmaktadır.

SÇ(-) fraksiyonu sadece karboksil uçlu oligomerlerden oluştuğundan OHI değeri hesaplanamamıştır. Ürünlerin AI ve OHI değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

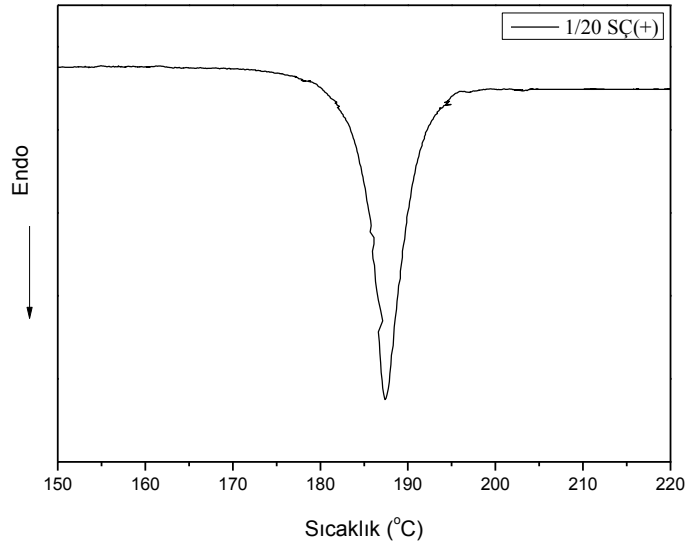
Tablo 4.1: Deneme 1'de Elde Edilen Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.

Ürün	Asit İndisi(AI) (mg KOH/g)	Hidroksil İndisi(HI) (mg KOH/g)
1/20-SÇ(-)	661	-
1/20-SÇ(+)	303	52

SÇ(-) ve SÇ(+) fraksiyonların DSC eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1: 1/20 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.



Şekil 4.2: 1/20 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.

4.1.2. Deneme 2

İkinci denemede, molce 1/30 PET/H₂O oranında çalışılmıştır. 8-10 mesh elek aralığına sahip 96 g atık PET, 270 mL destile su ve katalizör olarak PET ağırlığının %1’i kadar 0,96 g çinko asetat otoklava yüklenerek reaksiyon başlatılmıştır. 200°C sıcaklıkta 3saat devam eden reaksiyon sonrası sıcaklık ve basınç düşürülerek ürünler reaktörden alınmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen hidroliz ürünleri fraksiyonlarına ayrılmak üzere kaynama noktasındaki destile su ile üç kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası, hidroliz ürünleri, “SÇ(-)” ve “SÇ(+)” fraksiyonlarına ayrılmıştır.

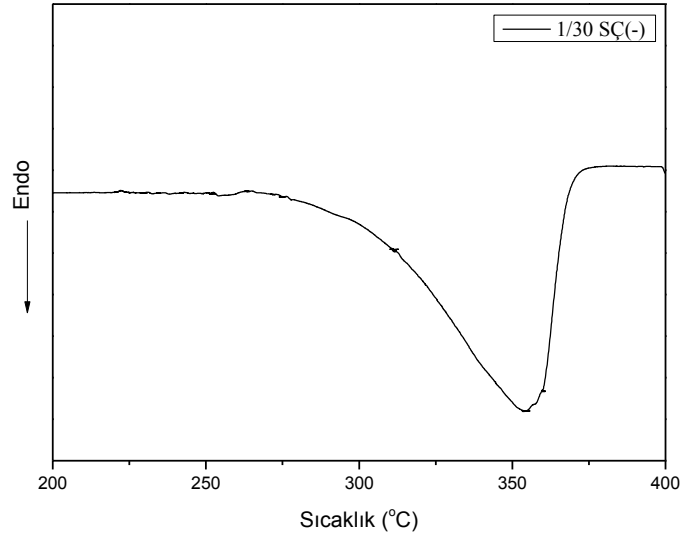
SÇ(-) fraksiyonlar süzgeç kâğıtlarından petri kaplarına alınarak 40 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde kurutulmaya bırakılmıştır. SÇ(+) fraksiyonlar ise behere alınarak 4°C’deki buzdolabında soğumaya bırakılmıştır. Bir günlük bekleme süresinden sonra buzdolabından alınarak süzölmüş ve takiben vakum etüvünde 40 °C’de kurutulmuştur. Ürünler kurutulduktan sonra, her bir fraksiyon için ürün miktarları ve toplam ürün içindeki oranları belirlenmiştir. Toplam ürünün % 81,2’si SÇ(-), % 18,8’i SÇ(+) fraksiyonlarından oluşmaktadır.

SÇ(-) fraksiyonu sadece karboksil uçlu oligomerlerden oluştuğundan OHI değeri hesaplanamamıştır. Ürünlerin AI ve OHI değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

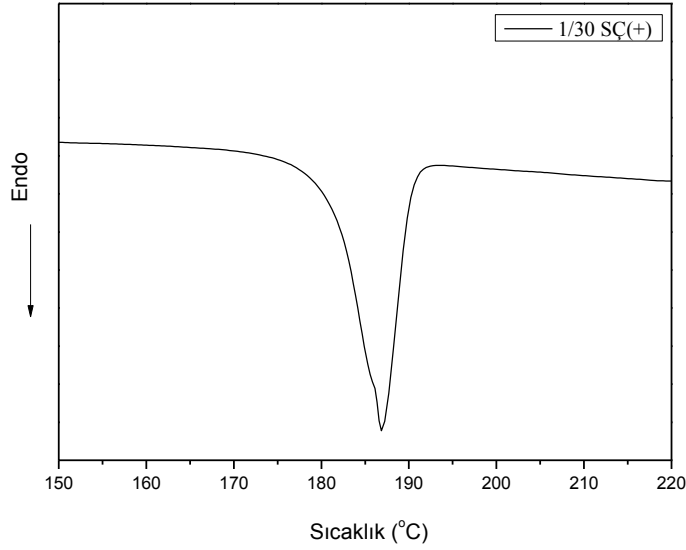
Tablo 4.2: Atık PET Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.

Ürün	Asit İndisi(AI) (mg KOH/g)	Hidroksil İndisi(HI) (mg KOH/g)
1/30 SÇ(-)	628	-
1/30 SÇ(+)	299	39

SÇ(-) ve SÇ(+) fraksiyonların DSC eğrileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.3: 1/30 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.



Şekil 4.4: 1/30 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.

4.1.3. Deneme 3

Üçüncü denemede molce 1/40 PET/H₂O oranında çalışılmıştır. 8-10 mesh elek aralığına sahip 96 g atık PET, 360 mL destile su ve katalizör olarak PET ağırlığının %1'i kadar 0,96 g çinko asetat otoklava yüklenerek reaksiyon başlatılmıştır. 200°C sıcaklıkta 3saat devam eden reaksiyon sonrası sıcaklık ve basınç düşürülerek ürünler reaktörden alınmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen hidroliz ürünleri fraksiyonlarına ayrılmak üzere kaynama noktasındaki destile su ile üç kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası, hidroliz ürünleri, “SÇ(-)” ve “SÇ(+)” fraksiyonlarına ayrılmıştır.

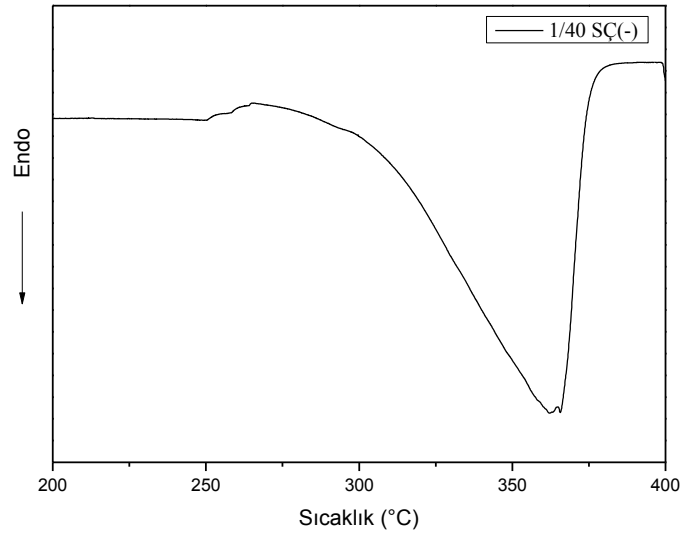
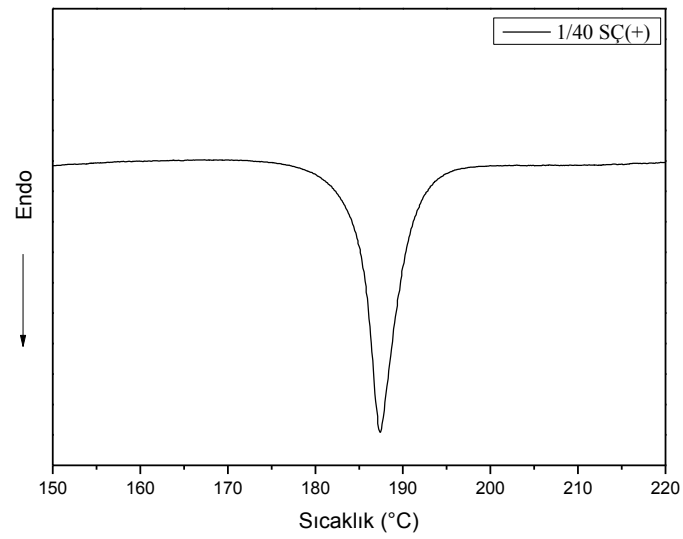
SÇ(-) fraksiyonlar süzgeç kâğıtlarından petri kaplarına alınarak 40 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde kurutulmaya bırakılmıştır. SÇ(+) fraksiyonlar ise behere alınarak 4°C'deki buzdolabında soğumaya bırakılmıştır. Bir günlük bekleme süresinden sonra buzdolabından alınarak süzölmüş ve takiben vakum etüvünde 40 °C'de kurutulmuştur. Ürünler kurutulduktan sonra, her bir fraksiyon için ürün miktarları ve toplam ürün içindeki oranları belirlenmiştir. Toplam ürünün % 80,4'ü SÇ(-), % 19,6'sı SÇ(+) fraksiyonlarından oluşmaktadır.

SÇ(-) fraksiyonu sadece karboksil uçlu oligomerlerden oluştuğundan OHI değeri hesaplanamamıştır. Ürünlerin AI ve OHI değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Atık PET Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.

Ürün	Asit İndisi(AI) (mg KOH/g)	Hidroksil İndisi(HI) (mg KOH/g)
1/40 SÇ(-)	630	-
1/40 SÇ(+)	282	39

SÇ(-) ve SÇ(+) fraksiyonların DSC eğrileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de verilmiştir.

**Şekil 4.5:** 1/40 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.**Şekil 4.6:** 1/40 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.

4.1.4. Deneme 4

Dördüncü denemede molce 1/50 PET/H₂O oranında çalışılmıştır. 8-10 mesh elek aralığına sahip 96 g atık PET, 450 ml destile su ve katalizör olarak PET ağırlığının %1'i kadar 0,96 g çinko asetat otoklava yüklenerek reaksiyon başlatılmıştır. 200°C sıcaklıkta 3saat devam eden reaksiyon sonrası sıcaklık ve basınç düşürülerek ürünler reaktörden alınmıştır.

Reaksiyon sonucu elde edilen hidroliz ürünleri fraksiyonlarına ayrılmak üzere kaynama noktasındaki destile su ile üç kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası, hidroliz ürünleri, “SÇ(-)” ve “SÇ(+)” fraksiyonlarına ayrılmıştır.

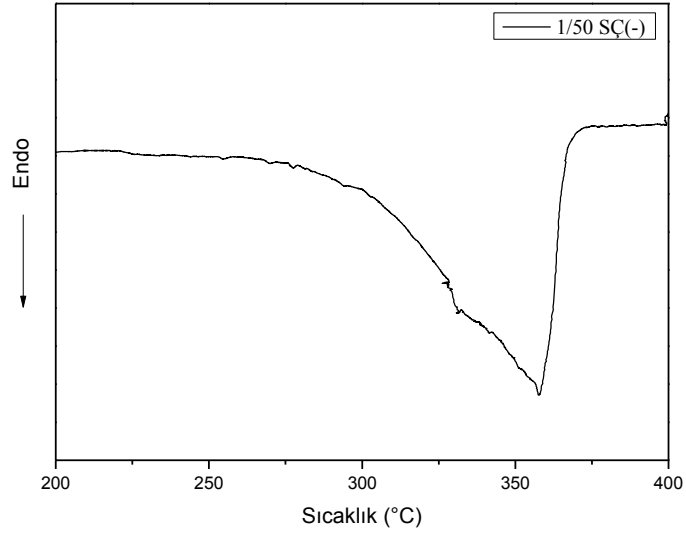
SÇ(-) fraksiyonlar süzgeç kâğıtlarından petri kaplarına alınarak 40 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde kurutulmaya bırakılmıştır. SÇ(+) fraksiyonlar ise behere alınarak 4°C'deki buzdolabında soğumaya bırakılmıştır. Bir günlük bekleme süresinden sonra buzdolabından alınarak süzölmüş ve takiben vakum etüvünde 40 °C'de kurutulmuştur. Ürünler kurutulduktan sonra, her bir fraksiyon için ürün miktarları ve toplam ürün içindeki oranları belirlenmiştir. Toplam ürünün % 80,3'ü SÇ(-), % 19,7 si SÇ(+) fraksiyonlarından oluşmaktadır.

SÇ(-) fraksiyonu sadece karboksil uçlu oligomerlerden oluştuğundan OHI değeri hesaplanamamıştır. Ürünlerin AI ve OHI değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

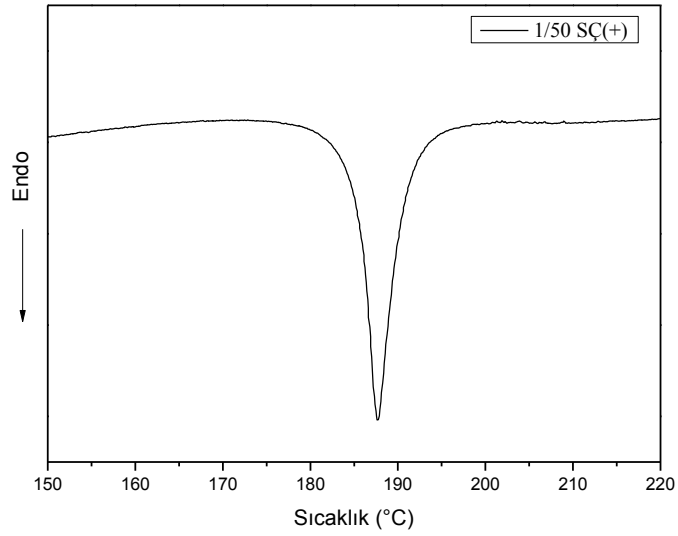
Tablo 4.4: Atık PET Hidroliz Ürünlerinin AI ve OHI Değerleri.

Ürün	Asit İndisi(AI) (mg KOH/g)	Hidroksil İndisi(HI) (mg KOH/g)
1/50 SÇ(-)	612	-
1/50 SÇ(+)	271	39

SÇ(-) ve SÇ(+) fraksiyonların DSC eğrileri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7: 1/50 SÇ(-) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.



Şekil 4.8: 1/50 SÇ(+) Fraksiyonuna Ait DSC Grafiği.

4.2. ALKİD REÇİNELERİN SENTEZLENMESİNE AİT DENEMELER

Tez kapsamında bölüm 3.2.2.'de anlatılan yöntem ile K sabit değeri 1.1 ve R değeri 1.15 alınarak %40 yağlı 4 komponentli, 3 adet farklı alkid reçinesi sentezlenmiştir. Alkid reçinelerinin biri karşılaştırma amacıyla sentezlenen atık PET içermeyen referans alkid reçinesi diğer ikisi ise atık PET'in hidroliz ürünlerinin ftalik anhidrit yerine farklı oranlarda

kullanılmasıyla sentezlenen alkid reçineleridir. Bu denemelere ait detaylı anlatımlar aşağıda verilmiştir.

4.2.1. Deneme 5

Hidroлиз ara ürünlerinden sentezlenen alkid reçineleri ile özellikleri karşılaştırmak üzere ticari monomerlerinden başlayarak atık PET içermeyen referans alkid reçine sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu reçine **Ref-A** olarak adlandırılmıştır. Ref-A'nın formülasyon hesaplamaları Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5: Ref-A Reçinesinin Formülasyonu.

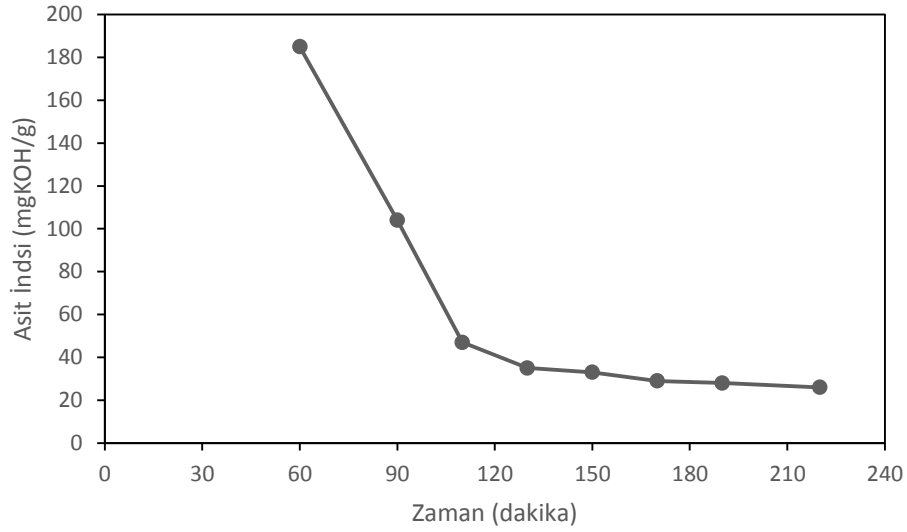
	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
TOFA	39,1	28	280	0,1	0,1	-	1	0,1
FA	37,7	27	74	0,3651	0,3651	-	2	0,1825
G	9,9	7,1	31	0,2302	-	0,2302	3	0,0767
EG	13,3	9,5	31	0,3047	-	0,3047	2	0,1523
	100	71,6			0,4651	0,5349		0,5115

$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15 \quad (4.1)$$

$$K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0,5115}{0,4651} = 1,1 \quad (4.2)$$

% 40 yağlı alkid formülasyonu hesaplaması sonrası toplam şarj 600 g olacak şekilde, ağaç yağı asidi (TOFA) 234,6 g, ftalik anhidrit (FA) 226,2 g, gliserin (G) 79,6 g etilen glikol (EG) 59,5 g olarak alınmıştır. Potasyum hidroksit (KOH) katalizör olarak kullanılmış olup toplam şarjın ağırlıkça % 0,1'i olacak şekilde 0,6 g ilave edilmiştir. Çözücülü ortamda çalışılmıştır ve çözücü olarak toplam şarjın %8' i olacak şekilde 48 g ksilen ortama ilave edilmiştir.

Reaksiyon 1 L' lik beş boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Miktarları hesaplanan reaktanlar reaktöre yüklenerek reaktörün boyunlarına sırasıyla termometre, gaz geçirme borusu, Dean-Stark parçası ile bağlı geri soğutucu ve son olarak orta boyuna mekanik karıştırıcı bağlanmıştır. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan suyun ksilen ile azeotrop oluşturup ortamı terk etmesi için Dean-Stark parçasına ksilen doldurulmuştur. Azot ortamında reaksiyon sıcaklığının 160-180°C'lere gelmesi ile ilk su çıkışı başlamış ve sıcaklık 230°C'ye getirilerek sabitlenmiştir. İlk su çıkışı ile birlikte reaktörün örnek alma boynundan her 20 dakikada bir alınan örneklerin AI tayin edilmiştir. Ref-A reçinesinin son AI değeri 28 mgKOH/g' dir. Reaksiyon süresince AI değişimi Şekil 4.9'daki grafik ile verilmiştir.



Şekil 4.9: Ref-A Asit İndisi Değişim Grafiği.

4.2.2. Deneme 6

Bu denemede atık PET' in hidroliz ara ürünleri (HÜ) alkid formülasyonunda asit ekivalen değerinin %30'u oranında FA ile birlikte dibazik asit komponenti olarak kullanılmıştır. Bu reçine, **30HÜ-A** olarak adlandırılmıştır. 30HÜ-A reçinesinin formülasyon hesaplamaları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: 30HÜ-A Reçinesinin Formülasyonu.

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
TOFA	38,5	28	280	0,1	0,1	-	1	0,1
FA	26	18,9	74	0,2555	0,2556	-	2	0,1278
G	9,8	7,1	31	0,2302	-	0,2302	3	0,0767
EG	13	9,5	31	0,3047	-	0,3047	2	0,1523
30HÜ	12,7	9,27	84,7	0,1095	0,1095	-	2	0,0547
	100	72,77			0,4651	0,5349		0,5115

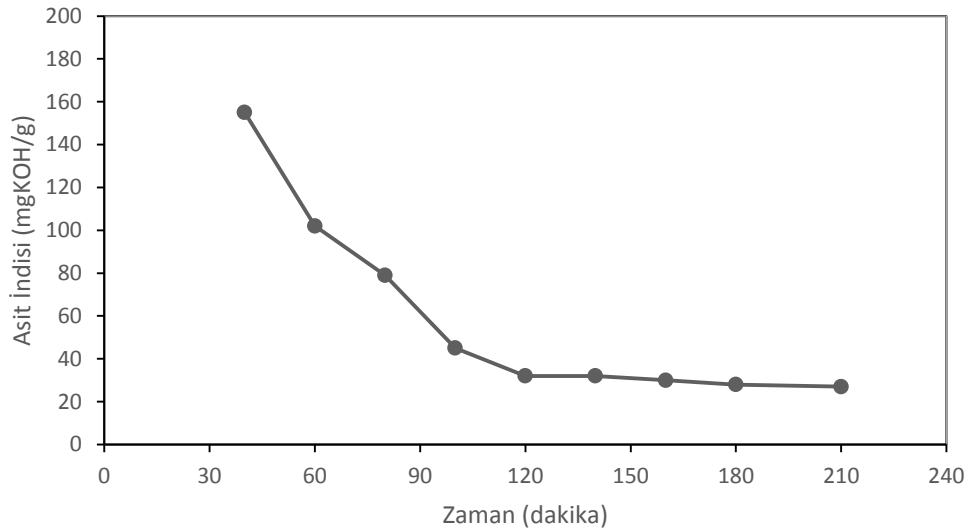
$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15 \quad (4.3)$$

$$K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0,5115}{0,4651} = 1,1 \quad (4.4)$$

% 40 yağlı alkid formülasyonu hesaplaması sonrası toplam şarj 400 g olacak şekilde, ağaç yağ asidi 153,9 g, ftalik anhidrit 18,9 g, gliserin 52,6 g etilen glikol 7,1 g ve %30SÇ(-)A 51 g olarak alınmıştır. Potasyum hidroksit (KOH) katalizör olarak kullanılmış olup toplam şarjın ağırlıkça % 0,1'i olacak şekilde 0,4 g ilave edilmiştir. Çözücülü ortamda çalışılmıştır ve çözücü olarak toplam şarjın %8' i olacak şekilde 32 g ksilen ortama ilave edilmiştir.

Reaksiyon 1 L'lik beş boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Miktarları hesaplanan reaktanlar reaktöre yüklenerek reaktörün boyunlarına sırasıyla termometre, gaz geçirme borusu, Dean-Stark parçası ile bağlı geri soğutucu ve son olarak orta boyuna mekanik karıştırıcı bağlanmıştır. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan suyun ksilen ile azeotrop oluşturup ortamı terk etmesi için boynunda musluk bulunan Dean-Stark parçasına ksilen doldurulmuştur. Azot ortamında reaksiyon sıcaklığının 160-180°C'lere gelmesi ile ilk su çıkışı başlamış ve sıcaklık 230°C'ye getirilerek sabitlenmiştir. İlk su çıkışı ile birlikte reaktörün örnek alma boynundan her 20 dakikada bir alınan örneklerin AI tayin edilmiştir. 30HÜ-A reçinesinin son AI değeri 28 mgKOH/g' dır.

Reaksiyon süresince AI değişimi Şekil 4.10'daki grafik ile verilmiştir.



Şekil 4.10: 30HÜ-A Asit İndisi Değişim Grafiği.

4.2.3 Deneme 7

Bu denemede atık PET'in hidroliz ara ürünleri (HÜ) alkid formülasyonunda asit ekivalen değerinin %15'i oranında FA ile birlikte dibazik asit komponenti olarak kullanılmıştır. Bu reçine, 15HÜ-A olarak adlandırılmıştır. 15HÜ-A reçinesinin formülasyon hesaplamaları Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: 15HÜ-A Reçinesinin Formülasyonu.

	%	W	E	e ₀	e _A	e _B	F	m ₀
TOFA	38,6	28	280	0,1	0,1	-	1	0,1
Ftalik Anhidrit	31,7	23	74	0,3103	0,3103	-	2	0,1551
Gliserin	9,8	7,1	31	0,2302	-	0,2302	3	0,0767
Etilen Glikol	13,1	9,5	31	0,3047	-	0,3047	2	0,1523
Hidroliz Ürünü	6,8	4,9	89	0,0548	0,0548	-	2	0,0274
	100	72,5		0,4651		0,5349		0,5115

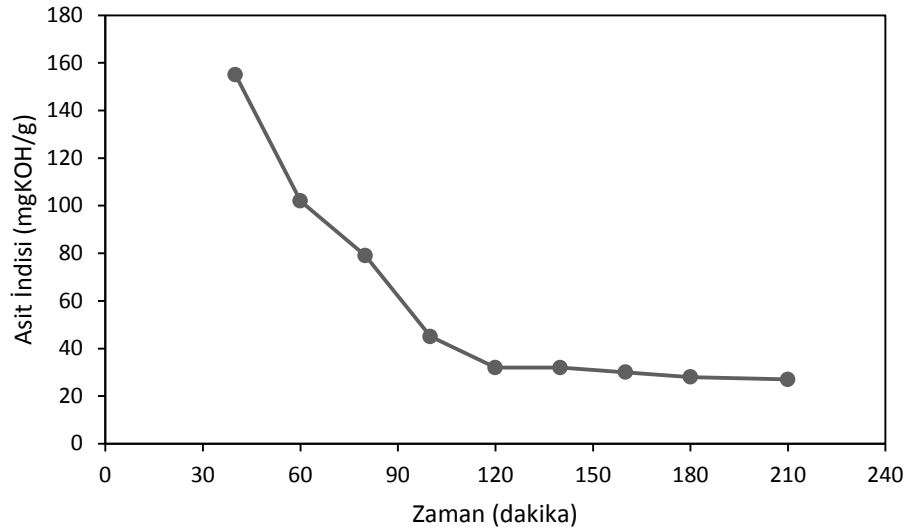
$$R = \frac{e_B}{e_A} = \frac{0,5349}{0,4651} = 1,15 \quad (4.5)$$

$$K = \frac{m_0}{e_A} = \frac{0,5115}{0,4651} = 1,1 \quad (4.6)$$

% 40 yağlı alkid formülasyonu hesaplaması sonrası toplam şarj 400 g olacak şekilde, ağaç yağ asidi 154,6 g, ftalik anhidrit 126,8 g, gliserin 52,4 g etilen glikol 39,2 g ve %15 SÇ(-) A 27 g olarak alınmıştır. Potasyum hidroksit (KOH) katalizör olarak kullanılmış olup toplam şarjın ağırlıkça % 0,1'i olacak şekilde 0,4 g ilave edilmiştir. Çözücülü ortamda çalışılmıştır ve çözücü olarak toplam şarjın %8' i olacak şekilde 32 g ksilen ortama ilave edilmiştir.

Reaksiyon 1 L'lik beş boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Miktarları hesaplanan reaktanlar reaktöre yüklenerek reaktörün boyunlarına sırasıyla termometre, gaz geçirme borusu, Dean-Stark parçası ile bağlı geri soğutucu ve son olarak orta boyuna mekanik karıştırıcı bağlanmıştır. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan suyun ksilen ile azeotrop oluşturup ortamı terk etmesi için boynunda musluk bulunan Dean-Stark parçasına ksilen doldurulmuştur. Azot ortamında reaksiyon sıcaklığının 160-180°C'lere gelmesi ile ilk su çıkışı başlamış ve sıcaklık 230°C'ye getirilerek sabitlenmiştir. İlk su çıkışı ile birlikte reaktörün örnek alma boynundan her 20 dakikada bir alınan örneklerin AI tayin edilmiştir. 30HÜ-A reçinesinin son AI değeri 28 mgKOH/g' dır.

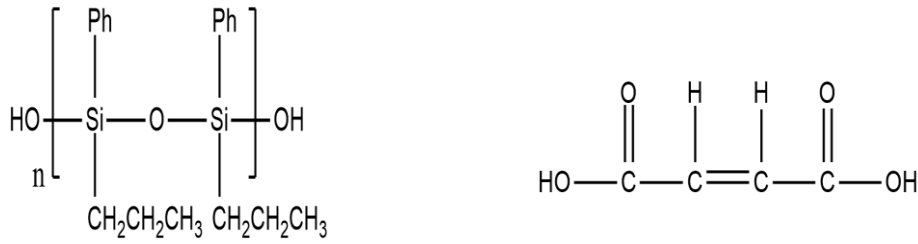
Reaksiyon süresince AI değişimi Şekil 4.11'deki grafik ile verilmiştir.



Şekil 4.11: 15HÜ-A Asit İndisi Değişim Grafiği.

4.3. SİLİKON BİLEŞİĞİNİN MODİFİKASYONUNA AİT DENEMELER

Tez kapsamında sentezlenen alkid reçinelerinin modifikasyonunda kullanılmak üzere, Bölüm 3.2.3' te anlatılan yöntem ile silikon bileşiğinin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Silikon bileşiği Z-6018 molce 1-1 oranında maleik asit ile kondenzasyon polimerizasyonuna sokulmuştur. Reaksiyonun ilerleyişine ait detaylı anlatım aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.12: Z-6018 ve Maleik Asit Formülasyonları.

4.3.1. Deneme 8

Polimerizasyon reaksiyonu 0,1 mol Z-6018 ve 0,1 mol maleik asit arasında gerçekleştirilmiştir. 160 g Z-6018, 11,6 g maleik asit, maleik asidin %0,2'si kadar 0,23 g hidrokinon, katalizör olarak kullanılacak silikon bileşiğinin ağırlıkça %0,5'i kadar 0,8 g tetraisoperoksit titanat ve çözücü olarak 100 mL toluen kullanılmıştır.

Reaksiyon, boyunlarına termometre, gaz geçirme borusu, Dean-Stark parçası ile ona bağlı geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı bağlanmış içerisinden azot gazı geçirilen 500 mL hacimli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Miktarları hesaplanan Z-6018, hidrokinon, TPT ve toluen reaktöre yüklenerek ısıtma ve karıştırma işlemi başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye geldiğinde sıcaklık sabitlenerek hesaplanan miktardaki maleik asit eşit miktarlara ayrılarak bir saat boyunca reaktöre ilave edilmiştir. Maleik asit ilavesinin tamamlanması ile reaksiyon sıcaklığı 115°C'de sabitlenerek reaksiyona 2 saat daha devam edilmiştir. Sürenin sonunda reaksiyon sonlandırılarak soğutulmuş 60°C'de ürün reaktörden alınmıştır.

Reaktörden alınan ürüne katı madde tayini yapılmış ve ürünün katı madde oranı % 93 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen silikon bileşiğinin AI tayini yapılmış ve AI değeri 33 mgKOH/g olarak belirlenmiştir.

4.4. FENOLİK REÇİNELERİN HAZIRLANMASINA AİT DENEMELER

Tez kapsamında silikon bileşiği ile modifiye edilmiş alkid reçinelerinin harmanlanmasında kullanılmak üzere, Bölüm 3.2.4'de anlatılan yöntem ile resol tipi fenolik reçine sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon molce 1/1,2 oranında fenol ve formaldehit arasında gerçekleşmiştir. Reaksiyonun ilerleyişine ait detaylı anlatım aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Deneme 9

Polimerizasyon reaksiyonu 1 mol fenol ve 1,2 mol formaldehit arasında gerçekleşmiştir. 94,1 g fenol, 36 g (29,4 mL) formaldehit ve katalizör olarak sodyum hidroksidin alkolde % 10'luk çözeltisi, boyunlarına termometre, gaz geçirme borusu, geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı yerleştirilen 5 boyunlu reaktöre yüklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 60°C'ye getirilerek sabit sıcaklıkta reaksiyona 4 saat devam edilmiştir. Sürenin sonunda reaksiyon sonlandırılarak ürün reaktörden alınmıştır.

Reaktörden alınan ürünün katı madde oranı % 53 olarak belirlenmiştir.

4.5. ALKİD REÇİNELERİNİN SİLİKON BİLEŞİĞİ İLE MODİFİKASYONUNA AİT DENEMELER

Tez kapsamında sentezlenen referans alkid reçine ve hidroliz ürünü alkid reçineler, Bölüm 3.2.5' te anlatılan yöntem ile silikon bileşiği ile katılma polimerizasyonuna girerek modifiye edilmişlerdir. Bu denemelere ait detaylı anlatımlar aşağıda verilmiştir.

4.5.1. Deneme 10

Bu denemede reaksiyon toluen ile %60 katı madde oranına seyreltilmiş referans alkid reçine ve maleik asit ile modifiye edilmiş silikon bileşiği arasında gerçekleşmiştir. Reaksiyonda ağırlıkça %70 oranında referans alkid reçinesi ve %30 oranında modifiye silikon bileşiği kullanılmıştır.

Reaksiyonda kullanılacak alkid reçine miktarı 200 g olacak şekilde toplam şarj 286 g belirlenerek modifiye silikon 86 g alınmıştır. Alkid reçineyi %60 katı madde oranına seyreltmek üzere yapılan hesaplama ile 133 g (154 mL) toluen kullanılmıştır.

Boyunlarına termometre, gaz geçirme borusu ve mekanik karıştırıcı bağlanmış 3 boyunlu reaktöre hesaplanan miktarlardaki reaktanlar yüklenerek başlatıcı olarak toplam şarjın %1' i kadar 2,86 g benzoil peroksidin ilavesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye getirilerek sabitlenmiş ve reaksiyona 4 saat devam edilmiştir. Sürenin sonunda reaksiyon sonlandırılarak ürün (Si-mod-Ref-A) reaktörden alınmıştır.

4.5.2. Deneme 11

Bu denemede reaksiyon toluen ile %60 katı madde oranına seyreltilmiş %15 SÇ(-) A ve maleik asit ile modifiye edilmiş silikon bileşiği arasında gerçekleşmiştir. Reaksiyonda ağırlıkça %70 oranında 15HÜ-A ve %30 oranında modifiye silikon bileşiği kullanılmıştır.

Reaksiyonda kullanılacak alkid reçine miktarı 200 g olacak şekilde toplam şarj 286 g belirlenerek modifiye silikon 86 g alınmıştır. Alkid reçineyi %60 katı madde oranına seyreltmek üzere yapılan hesaplama ile 133 g (154 mL) toluen kullanılmıştır.

Boyunlarına termometre, gaz geçirme borusu ve mekanik karıştırıcı bağlanmış 3 boyunlu reaktöre hesaplanan miktarlardaki reaktanlar yüklenerek başlatıcı olarak toplam şarjın %1' i kadar 2,86 g benzoil peroksidin ilavesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı

80°C'ye getirilerek sabitlenmiş ve reaksiyona 4 saat devam edilmiştir. Sürenin sonunda reaksiyon sonlandırılarak ürün (Si-mod-15HÜ-A) reaktörden alınmıştır.

4.5.3. Deneme 12

Bu denemede reaksiyon toluen ile %60 katı madde oranına seyreltilmiş %30 SÇ(-) A ve maleik asit ile modifiye edilmiş silikon bileşiği arasında gerçekleşmiştir. Reaksiyonda ağırlıkça %70 oranında 30HÜ-A ve %30 oranında modifiye silikon kullanılmıştır.

Reaksiyonda kullanılacak alkid reçine miktarı 200 g olacak şekilde toplam şarj 286 g belirlenerek modifiye silikon 86 g alınmıştır. Alkid reçineyi %60 katı madde oranına seyreltmek üzere yapılan hesaplama ile 133 g (154 mL) toluen kullanılmıştır.

Boyunlarına termometre, gaz geçirme borusu ve mekanik karıştırıcı bağlanmış 3 boyunlu reaktöre hesaplanan miktarlardaki reaktanlar yüklenerek başlatıcı olarak toplam şarjın %1' i kadar 2,86 g benzoil peroksidin ilavesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye getirilerek sabitlenmiş ve reaksiyona 4 saat devam edilmiştir. Sürenin sonunda reaksiyon sonlandırılarak ürün (Si-mod-30HÜ-A) reaktörden alınmıştır.

4.6. SİLİKON MODİFİYE ALKİD-FENOLİK REÇİNE KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI

Tez kapsamında sentezlenen alkid reçinelerinin, Bölüm 3.2.6'da anlatılan yöntem fenolik reçine karışımları hazırlanmıştır.

İlk olarak, ağırlıkça %70 Si-mod-Ref-A-%30 fenolik reçine karışımı hazırlanmıştır. Optimum fırınlama sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi için oluşturulan bu karışımın ardından, %80-%20, %70-%30, %60-%40, %50-%50 oranlarında olmak üzere 8 adet karışım hazırlanmıştır.

Alkid-fenolik reçine karışımları hesaplanırken %60 katı madde oranına seyreltilmiş alkid reçineler ve %93 katı madde oranına sahip modifiye silikon bileşiğinin katı madde miktarları üzerinden hesaplama yapılmıştır.

Referans alkid reçineden başlanarak oluşturulan karışımların ardından silikon bileşiği ile modifiye edilmiş 15HÜ-A ve 30HÜ-A reçinelerinin fenolik reçine ile ağırlıkça %70'e %30 oranında olmak üzere karışımları hazırlanmıştır. Tez kapsamında hazırlanan Si-mod-Alkid/FR reçine karışımlarının simgeleri ve bileşimleri Tablo 4.8'de sunulmuştur.

Tablo 4.8: Si-Mod-Alkid/FR Reçinelerinin Simgeleri ve Bileşimleri.

Si-mod-Alkid/FR Karışımlarının Simgeleri	Kullanılan Alkid Reçinesi	Alkid Reçinesi Oranı	Fenolik Reçine Oranı
80-Si-mod-Ref-A/20-FR	Si-mod-Ref-A	80	20
70-Si-mod-Ref-A/30-FR	Si-mod-Ref-A	70	30
60-Si-mod-Ref-A/40-FR	Si-mod-Ref-A	60	40
50-Si-mod-Ref-A/50-FR	Si-mod-Ref-A	50	50
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR	Si-mod-15HÜ-A	70	30
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR	Si-mod-30HÜ-A	70	30

Silikon bileşiği ile yapılan modifikasyonun, alkid reçinelerinin yüzey örtü özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla referans reçine için modifiye edilmemiş alkid reçinesinin fenolik reçine ile farklı oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Bu reçinelerin simgeleri ve bileşimleri de Tablo 4.9'da sunulmuştur.

Tablo 4.9: Alkid/FR Reçinelerinin Simgeleri ve Bileşimleri.

Alkid/FR Karışımlarının Simgeleri	Kullanılan Alkid Reçinesi	Alkid Reçinesi Oranı	Fenolik Reçine Oranı
80-Ref-A/20-FR	Ref-A	80	20
70-Ref-A/30-FR	Ref-A	70	30
60-Ref-A/40-FR	Ref-A	60	40
50-Ref-A/50-FR	Ref-A	50	50

4.7. ALKİD-FENOLİK REÇİNE FİMLERİNİN YÜZEY ÖRTÜ TESTLERİ

Tez kapsamında Bölüm 3.2.6.'da anlatılan yöntem ile harmanlanarak hazırlanan ve Tablo 4.8'de verilen reçine karışımlarının cam, metal, teneke plakalar ile hagedon tüpleri üzerine yüzey örtü filmleri oluşturulmuştur. Bu filmlere Bölüm 3.3.3.'de anlatılan yöntemler ile fiziksel ve kimyasal dayanım testleri uygulanmıştır. Filmlere uygulanan yüzey örtü test sonuçları detaylı olarak aşağıda sunulmuştur.

4.7.1. Deneme 13 (Si-mod-Alkid/FR Fimlerinin Fırınlama Sıcaklığının ve Süresinin Belirlenmesi)

70-Si-mod-Ref-A/30-FR'den cam plaka yüzeyine hazırlanan filmlerin öncelikle fırınlama işlemi yapılmaksızın oda sıcaklığında kurumaları takip edilmiştir. 3 saat sonunda 4. Kuruma Derecesine ulaşan filmin 7 gün boyunca kuruma derecesi değişmemiştir. Takiben filmler farklı sıcaklıklar ve farklı sürelerde fırınlanarak, filmlerin ulaştıkları son kuruma dereceleri, tespit edilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Kuruma Derecesi.

Sıcaklık-Zaman	Kuruma Derecesi
120 °C/1sa	4
120 °C/2sa	4
140 °C/1sa	5
140 °C/2sa	5
160 °C/1sa	5
160 °C/2sa	5
180 °C/1sa	5
180 °C/2sa	5
180 °C/3sa	7

70-Si-mod-Ref-A/30-FR'den hazırlanan filmlerde toplam şarjın % 1' i kadar katalizör olarak fosforik asit ilavesi denenmiştir. Katalizör kullanımı ile filmlerin kuruma dereceleri yükselmekle birlikte, film yüzeyinde dalgalanmalar gözlenmiş, homojen olmayan yüzey görünümleri ortaya çıkmıştır. Bu sebeple de takip eden denemelerde katalizör kullanılmamıştır ve fırınlama sıcaklığı ve süresi 180°C/3saat olarak belirlenmiştir.

4.7.2. Deneme 14

80-Ref-A/20-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: 80-Ref-A/20-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	31
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2500

80-Ref-A/20-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12: 80-Ref-A/20-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY

Tablo 4.12 (devam): 80-Ref-A/20-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	DY	DY	DY

AB: Ayrılma Başlangıcı; DY:Değişiklik Yok; YTA: YüzeYden Tamamen Ayrılma

80-Ref-A/20-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13: 80-Ref-A/20-FR Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

80-Ref-A/20-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.14: 80-Ref-A/20-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Etki Yok
Toluen	Etki Yok
Aseton	Etki Yok
Etil Asetat	Etki Yok

4.7.3. Deneme 15

80-Si-mod-Ref-A/20-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.15: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	101
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2500

80-Si-mod-Ref-A/20-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY

Tablo 4.16 (devam): 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	DY	DY	DY

AB: Ayrılma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YTA: Yüzeiden Tamamen Ayrılma

80-Si-mod-Ref-A/20-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17: 80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

80-Si-mod-Ref-A/20-FR filminin çözücü test sonuçları Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18:80-Si-mod-Ref-A/20-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Etki Yok
Toluen	Etki Yok
Aseton	Etki Yok
Etil Asetat	Etki Yok

4.7.4. Deneme 16

70-Ref-A/30-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.19: 70-Ref-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	30
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1500

70-Ref-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.20: 70-Ref-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	B	DY	DY

AB: Ayrılma Başlangıcı; B: Buruşma; BB: Buruşma Başlangıcı; ÇS: Çözeltide Sararma; ÇSB: Çözeltide Sararma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YTA: Yüzeiden Tamamen Ayrılma

70-Ref-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.21'de verilmiştir.

Tablo 4.21: 70-Ref-A/30-FR Filminin Su Dayanımı.

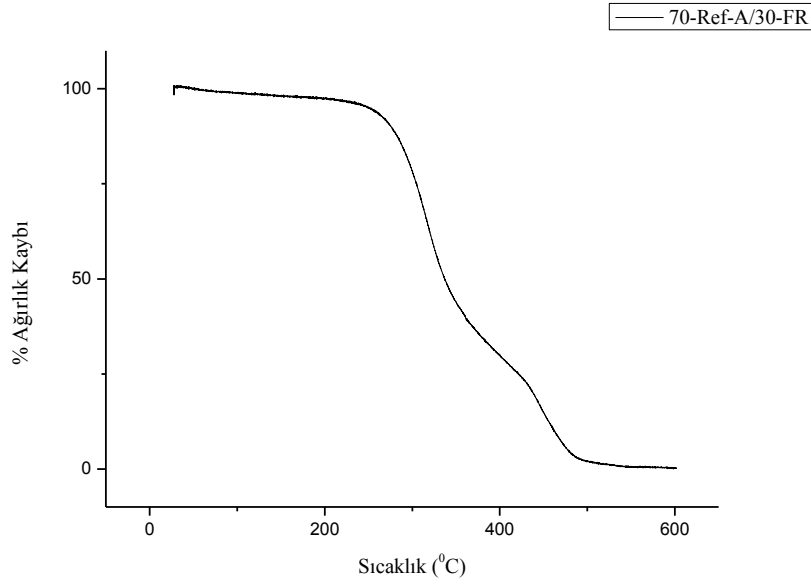
Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Beyazlama
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

70-Ref-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22: 70-Ref-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	İncelme
Toluen	İncelme
Aseton	İncelme
Etıl Asetat	İncelme

70-Ref-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13: 70-Ref-A/30-FR Filminin TGA Grafiği.

4.7.5. Deneme 17

70-Si-mod-Ref-A/30-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.23’de verilmiştir.

Tablo 4.23: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	87
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	2000

70-Si-mod-Ref-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.24’de verilmiştir.

Tablo 4.24: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3’ lük H ₂ SO ₄	%5’ lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY

Tablo 4.24 (devam): 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	B	DY	DY

Ayrılma Başlangıcı: AB; B: Buruşma; ÇS: Çözeltide Sararma; ÇSB: Çözeltide Sararma Başlangıcı;
DY: Değişiklik Yok; YTA: YüzeYden Tamamen Ayrılma

70-Si-mod-Ref-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.25'de verilmiştir.

Tablo 4.25: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

70-Si-mod-Ref-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.26: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

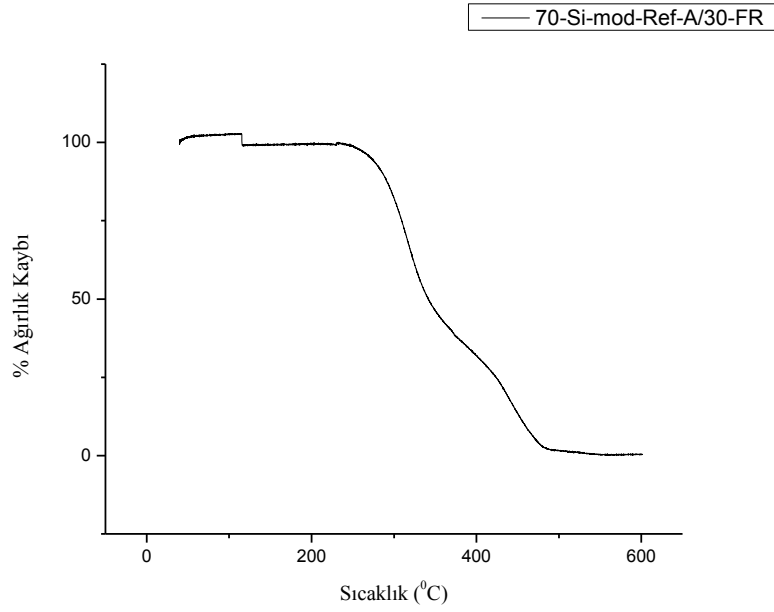
Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Etki Yok
Toluen	Etki Yok
Aseton	Etki Yok
Etil Asetat	Etki Yok

70-Si-mod-Ref-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4.27: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları.

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Değişiklik Yok
2.Periyot	Değişiklik Yok
3.Periyot	Kabarma Başladı
4.Periyot	Kabarma
5.Periyot	Kabarma
6.Periyot	Kabarma
7.Periyot	Kabarma
8.Periyot	Kabarma
9.Periyot	Kabarma
10.Periyot	Kabarma

70-Si-mod-Ref-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14: 70-Si-mod-Ref-A/30-FR Filminin TGA Grafiği.

4.7.6. Deneme 18

60-Ref-A/40-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.28’de verilmiştir.

Tablo 4.28: 60-Ref-A/40-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	Test yapılamadı.*
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	Test yapılamadı.*

*Film yüzeyleri düzgün olmadığından test yapılamamıştır.

60-Ref-A/40-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.29’da verilmiştir.

Tablo 4.29: 60-Ref-A/40-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3’ lük H ₂ SO ₄	%5’ lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	ÇS	DY	DY
3,5 sa	ÇS	DY	DY
4 sa	B	DY	DY
4,5 sa	B	DY	DY
5 sa	B	DY	DY
5,5 sa	B	DY	DY

Tablo 4.29 (devam): 60-Ref-A/40-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
6 sa	B	DY	DY
6,5 sa	B	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	B	DY	DY

AB: Ayrılma Başlangıcı; B: Buruşma; ÇS: Çözüldü Sararma; DY: Değişiklik Yok; YAB: Yüzeiden Ayrılma Başlangıcı;
YTA: Yüzeiden Tamamen Ayrılma.

60-Ref-A/40-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.30'da verilmiştir.

Tablo 4.30: %60 RefA-%40 F Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Pürüzlenme
15 dk	Pürüzlenme
60 dk	Pürüzlenme
120 dk	Pürüzlenme

60-Ref-A/40-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.31 de verilmiştir.

Tablo 4.31: 60-Ref-A/40-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Toluen	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Aseton	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Etil Asetat	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.

4.7.7. Deneme 19

60-Si-mod-Ref-A/40-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.32'de verilmiştir.

Tablo 4.32: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	92
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	850

60-Si-mod-Ref-A/40-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.33'de verilmiştir.

Tablo 4.33: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY

Tablo 4.33 (devam): 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	B	DY	DY

Ayrılma Başlangıcı: AB; B: Buruşma; BB: Buruşma Başlangıcı; ÇS: Çözültide Sararma;
 ÇSB: Çözültide Sararma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YAB: Yüzeiden Ayrılma Başlangıcı;
 YTA: Yüzeiden Tamamen Ayrılma

60-Si-mod-Ref-A/40-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.34'de verilmiştir.

Tablo 4.34: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Beyazlama
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

60-Si-mod-Ref-A/40-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.35'de verilmiştir.

Tablo 4.35: 60-Si-mod-Ref-A/40-FR Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Etki Yok
Toluen	Çözünme
Aseton	Çözünme
Etil Asetat	Çözünme

4.7.8. Deneme 20

50-Ref-A/50-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.36'da verilmiştir.

Tablo 4.36: 50-Ref-A/50-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	Test yapılamadı*
Darbe Dayanımı (kg.cm)	Test yapılamadı *
Aşınma Dayanımı (mL kum)	Test yapılamadı *

*Film yüzeyleri düzgün olmadığından test yapılamamıştır.

50-Ref-A/50-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.37'de verilmiştir.

Tablo 4.37: 50-Ref-A/50-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	B	DY	DY
24 sa	YAB	DY	DY

B: Buruşma; BB: Buruşma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YA: Yüzeyden Ayrılma; YAB: Yüzeyden Ayrılma Başlangıcı; YTA: Yüzeyden Tamamen Ayrılma

50-Ref-A/50-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.38'de verilmiştir.

Tablo 4.38: 50-Ref-A/50-FR Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Pürüzlenme
15 dk	Pürüzlenme
60 dk	Pürüzlenme
120 dk	Pürüzlenme

50-Ref-A/50-FR filminin alkali, çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.39'da verilmiştir.

Tablo 4.39: 50-Ref-A/50-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Toluen	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Aseton	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Etil Asetat	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.

4.7.9. Deneme 21

50-Si-mod-Ref-A/50-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.40'da verilmiştir.

Tablo 4.40: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Fiziksel Özellikleri.

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	Test yapılamadı*
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	Test yapılamadı*

*Film yüzeyleri düzgün olmadığından test yapılamamıştır.

50-Si-mod-Ref-A/50-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.41’de verilmiştir.

Tablo 4.41: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı.

Zaman	0,1M NaOH	%3’ lük H ₂ SO ₄	%5’ lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	B	DY	DY
24 sa	YAB	DY	DY

B: Buruşma; ÇS: Çözüldü Sararma; DY: Değişiklik Yok; YAB: Yüzeyden Ayrılma Başlangıcı; YTA: Yüzeyden Tamamen Ayrılma

50-Si-mod-Ref-A/50-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.42’de verilmiştir.

Tablo 4.42: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Su Dayanımı.

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Pürüzlenme
15 dk	Pürüzlenme
60 dk	Pürüzlenme
120 dk	Pürüzlenme

50-Si-mod-Ref-A/50-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.43’de verilmiştir.

Tablo 4.43: 50-Si-mod-Ref-A/50-FR Filminin Çözücü Dayanımı.

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Toluen	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Aseton	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.
Etil Asetat	Homojen Değil, Gözlem Yapılamamıştır.

4.7.10. Deneme 22

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.44’de verilmiştir.

Tablo 4.44: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (180°C, 3sa).

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	77
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1250

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.45’de verilmiştir.

Tablo 4.45: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (180°C, 3sa).

Zaman	0,1M NaOH	%3’ lük H ₂ SO ₄	%5’ lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	DY	DY	DY

B: Buruşma; ÇS: Çözüldüde Sararma; ÇSB: Çözüldüde Sararma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YTA: Yüzeyle Tamamen Ayrılma

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.46’da verilmiştir.

Tablo 4.46: %70 SM%15SÇ(-)A -%30 F Filminin Su Dayanımı (180°C, 3sa).

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Şeffaf
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.47’de verilmiştir.

Tablo 4.47: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (180°C, 3sa).

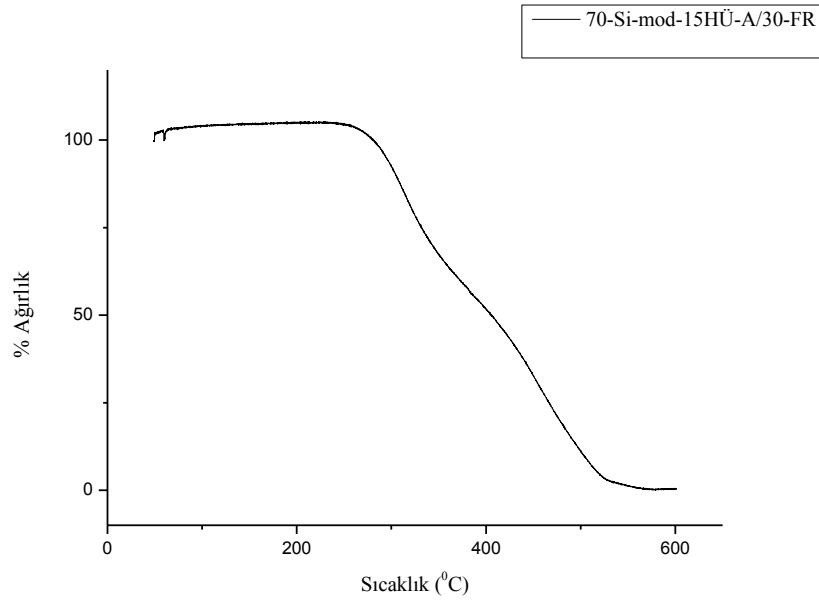
Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Etki Yok
Toluen	Etki Yok
Aseton	Etki Yok
Etil Asetat	Etki Yok

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.48’de verilmiştir.

Tablo 4.48: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (180°C,3sa).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Değişiklik Yok
2.Periyot	Değişiklik Yok
3.Periyot	Değişiklik Yok
4.Periyot	Değişiklik Yok
5.Periyot	Kabarma Başladı
6.Periyot	Kabarma
7.Periyot	Kabarma
8.Periyot	Kabarma
9.Periyot	Kabarma
10.Periyot	Kabarma

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.15’de verilmiştir.

**Şekil 4.15:** 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (180°C, 3sa).

4.7.11. Deneme 23

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.49’da verilmiştir.

Tablo 4.49: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (180°C, 3sa).

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	86
Darbe Dayanımı (kg.cm)	>200
Aşınma Dayanımı (mL kum)	1250

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.50’de verilmiştir.

Tablo 4.50: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı(180°C, 3sa).

Zaman	0,1M NaOH	%3’ lük H ₂ SO ₄	%5’ lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	DY	DY	DY
24 sa	DY	DY	DY

B: Buruşma; ÇS: Çözeltide Sararma; ÇSB: Çözeltide Sararma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok;
YTA: Yüzeyden Tamamen Ayrılma

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.51’de verilmiştir.

Tablo 4.51: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (180°C, 3sa).

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Şeffaf
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.52’de verilmiştir.

Tablo 4.52: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (180°C, 3sa).

Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Etki Yok
Toluen	Etki Yok
Aseton	Etki Yok
Etil Asetat	Etki Yok

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.53’de verilmiştir.

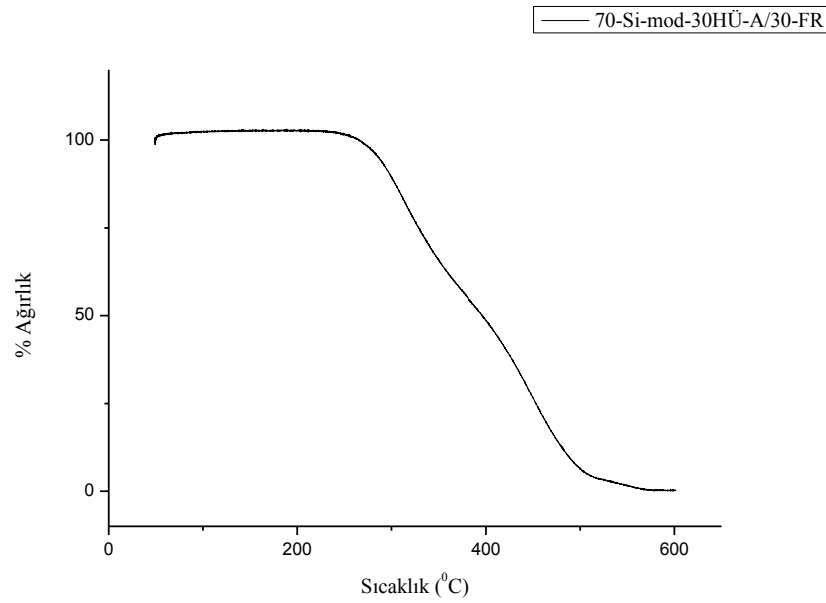
Tablo 4.53: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlara Dayanım Test Sonuçları (180°C,3sa).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Değişiklik Yok
2.Periyot	Değişiklik Yok
3.Periyot	Değişiklik Yok
4.Periyot	Değişiklik Yok

Tablo 4.53(devam): 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (180°C,3sa).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
5.Periyot	Kabarma Başladı
6.Periyot	Kabarma
7.Periyot	Kabarma
8.Periyot	Kabarma
9.Periyot	Kabarma
10.Periyot	Kabarma

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (180°C, 3sa).

4.7.12. Deneme 24

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin 120°C sıcaklıkta 1 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.54'de verilmiştir.

Tablo 4.544: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (120°C, 1sa).

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	40

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.55'de verilmiştir.

Tablo 4.555: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (120°C, 1sa).

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY
2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	ÇSB	DY	DY
24 sa	B	DY	DY

B: Buruşma; BB: Buruşma Başlangıcı; BVŞ: Buruşma ve Şişme; ÇSB: Çözeltide Sararma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YTA: YüzeYden Tamamen Ayrılma

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.56'da verilmiştir.

Tablo 4.566: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (120°C, 1sa).

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Şeffaf
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.57'de verilmiştir.

Tablo 4.577: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (120°C, 1sa).

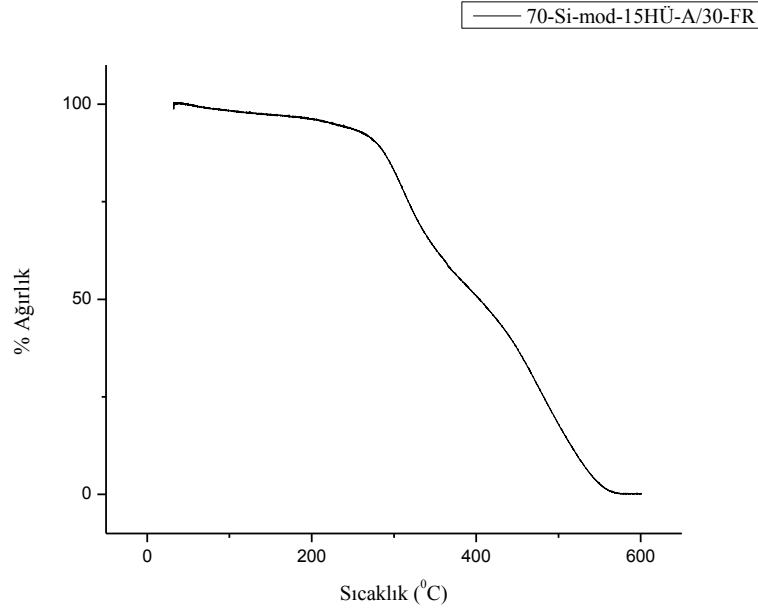
Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	İncelme
Toluen	İncelme
Aseton	İncelme
Etil Asetat	İncelme

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.58'de verilmiştir.

Tablo 4.588: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlara Dayanım Test Sonuçları (120°C,1sa).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Değişiklik Yok
2.Periyot	Değişiklik Yok
3.Periyot	Değişiklik Yok
4.Periyot	Değişiklik Yok
5.Periyot	Değişiklik Yok
6.Periyot	Değişiklik Yok
7.Periyot	Değişiklik Yok
8.Periyot	Değişiklik Yok
9.Periyot	Değişiklik Yok

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (120°C, 1sa).

4.7.13. Deneme 25

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin 120°C sıcaklıkta 1 saat fırınlanması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.59’da verilmiştir.

Tablo 4.59: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (120°C, 1sa).

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	32

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.60’da verilmiştir.

Tablo 4.590: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (120°C, 1sa).

Zaman	0,1M NaOH	%3’ lük H ₂ SO ₄	%5’ lik NaCl
15 dk	DY	DY	DY
30 dk	DY	DY	DY
45 dk	DY	DY	DY
1 sa	DY	DY	DY
1,5 sa	DY	DY	DY

2 sa	DY	DY	DY
2,5 sa	DY	DY	DY

Tablo 4.60(devam): 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (120°C, 1sa).

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
3 sa	DY	DY	DY
3,5 sa	DY	DY	DY
4 sa	DY	DY	DY
4,5 sa	DY	DY	DY
5 sa	DY	DY	DY
5,5 sa	DY	DY	DY
6 sa	DY	DY	DY
6,5 sa	DY	DY	DY
7 sa	ÇSB	DY	DY
24 sa	B	DY	DY

B: Buruşma; BB: Buruşma Başlangıcı; BVŞ: Buruşma ve Şişme; ÇSB: Çözeltide Sararma Başlangıcı; DY: Değişiklik Yok; YTA: YüzeYden Tamamen AyrıYlma

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.61' de verilmiştir.

Tablo 4.601: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (120°C, 1sa).

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Şeffaf
15 dk	Şeffaf
60 dk	Şeffaf
120 dk	Şeffaf

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.62'de verilmiştir.

Tablo 4.62: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (120°C, 1sa).

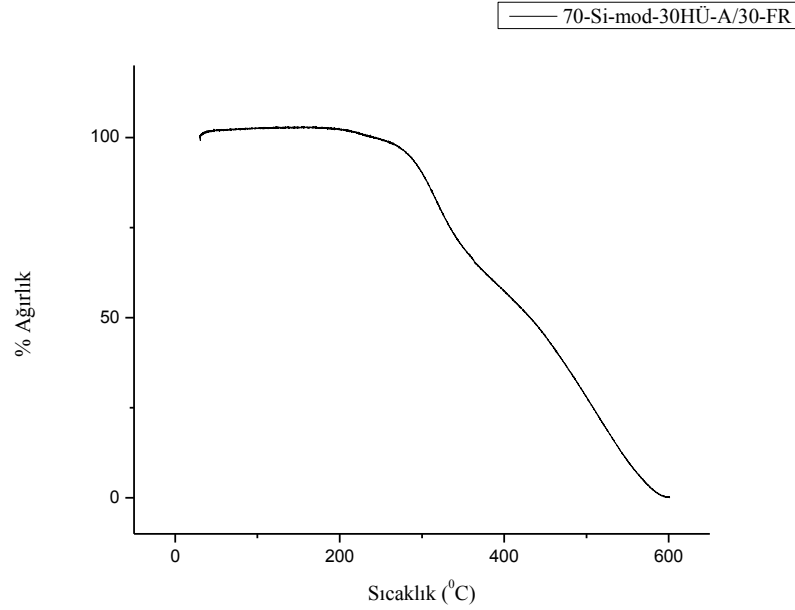
Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	İncelme
Toluen	İncelme
Aseton	İncelme
Etil Asetat	İncelme

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.63'de verilmiştir.

Tablo 4.613: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (120°C,1sa).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Değişiklik Yok
2.Periyot	Değişiklik Yok
3.Periyot	Değişiklik Yok
4.Periyot	Değişiklik Yok
5.Periyot	Değişiklik Yok
6.Periyot	Değişiklik Yok
7.Periyot	Değişiklik Yok
8.Periyot	Değişiklik Yok
9.Periyot	Değişiklik Yok
10.Periyot	Değişiklik Yok

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (120°C, 1sa).

4.7.14. Deneme 26

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin hava ortamında kuruması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.64’de verilmiştir.

Tablo 4.624: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (Havada Kurumalı).

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	6
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	29

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.65’de verilmiştir.

Tablo 4.635: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (Havada Kurumalı)

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	BVK	DY	DY
30 dk	YTA	DY	DY
45 dk		DY	DY
1 sa		DY	DY
1,5 sa		DY	DY
2 sa		DY	DY
2,5 sa		DY	DY
3 sa		DY	DY
3,5 sa		DY	DY
4 sa		DY	DY

4,5 sa	DY	DY
5 sa	DY	DY
5,5 sa	DY	DY
6 sa	DY	DY

Tablo 4.645(devam): 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (Havada Kurumalı)

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
6,5 sa		DY	DY
7 sa		DY	DY
24 sa		DY	DY

B: Buruşma; BVK: Buruşma ve Kopma; DY: Değişiklik Yok; YTA: Yüzeyden Tamamen Ayrılma

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.66'da verilmiştir.

Tablo 4.656: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (Havada Kurumalı).

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Beyazlama
60 dk	Beyazlama
120 dk	Beyazlama

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.67'de verilmiştir.

Tablo 4.67: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (Havada Kurumalı).

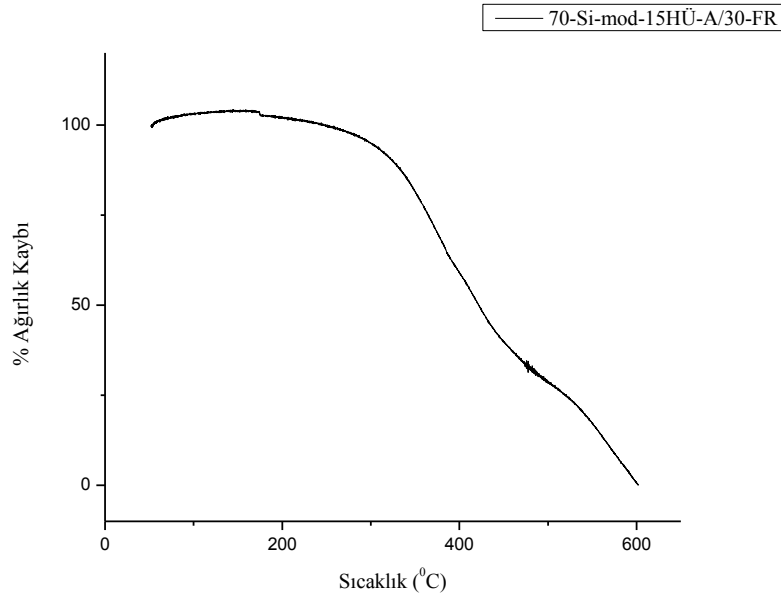
Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Çözünme
Toluen	Çözünme
Aseton	Çözünme
Etil Asetat	Çözünme

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.68'de verilmiştir.

Tablo 4.68: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (Havada Kurumalı).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Beyazlama
2.Periyot	Beyazlama
3.Periyot	Beyazlama
4.Periyot	Beyazlama
5.Periyot	Beyazlama
6.Periyot	Beyazlama
7.Periyot	Beyazlama
8.Periyot	Beyazlama
9.Periyot	Beyazlama
10.Periyot	Beyazlama

70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19: 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (Havada Kurumalı).

4.7.15. Deneme 27

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin hava ortamında kuruması sonrası filmlerin fiziksel dayanım test sonuçları Tablo 4.69'da verilmiştir.

Tablo 4.69: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Fiziksel Özellikleri (Havada Kurumalı).

Fiziksel Dayanım Testi	Sonuç
Kuruma Derecesi	7
Adhezyon (%)	100
Sertlik (König Saniyesi)	31

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin alkali, asit ve tuz dayanımı test sonuçları Tablo 4.70' te verilmiştir.

Tablo 4.660: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (Havada Kurumalı).

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
15 dk	BVK	DY	DY
30 dk	YTA	DY	DY
45 dk		DY	DY
1 sa		DY	DY
1,5 sa		DY	DY
2 sa		DY	DY
2,5 sa		DY	DY
3 sa		DY	DY
3,5 sa		DY	DY
4 sa		DY	DY
4,5 sa		DY	DY
5 sa		DY	DY
5,5 sa		DY	DY

Tablo 4.70 (devam): 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Alkali, Asit ve Tuz Dayanımı (Havada Kurumalı).

Zaman	0,1M NaOH	%3' lük H ₂ SO ₄	%5' lik NaCl
6 sa		DY	DY
6,5 sa		DY	DY
7 sa		DY	DY
24 sa		DY	DY

B: Buruşma; BVK: Buruşma ve Kopma; DY: Değişiklik Yok; YTA: Yüzeyden Tamamen Ayrılma

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin su dayanımı test sonuçları Tablo 4.71'de verilmiştir.

Tablo 4.671: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Su Dayanımı (Havada Kurumalı).

Zaman	Gözlem Sonucu
Sudan Çıkınca	Beyazlama
15 dk	Beyazlama
60 dk	Beyazlama
120 dk	Beyazlama

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin çözücü dayanımı test sonuçları Tablo 4.72'de verilmiştir.

Tablo 4.682: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çözücü Dayanımı (Havada Kurumalı).

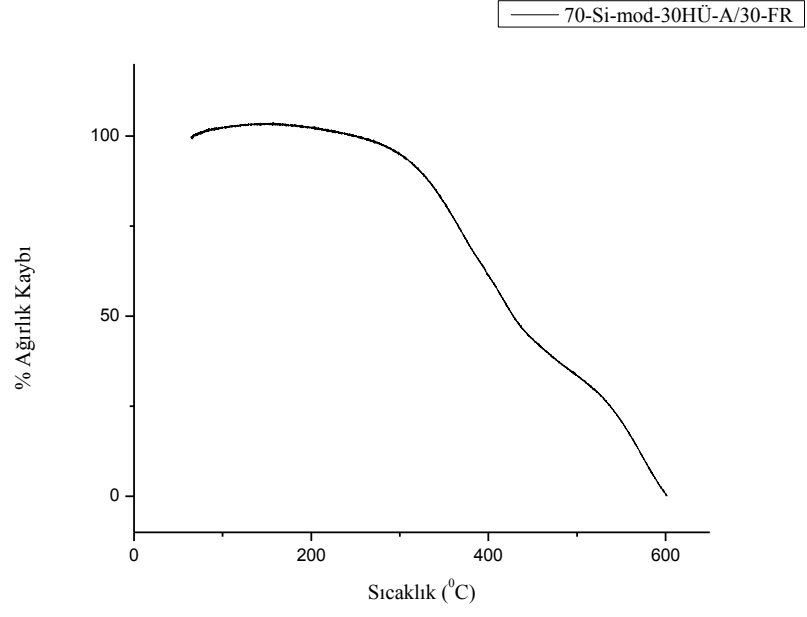
Çözücü	Gözlem Sonucu
Metanol	Çözünme
Toluen	Çözünme
Aseton	Çözünme
Etil Asetat	Çözünme

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin çevre şartlarına dayanım test sonuçları Tablo 4.73'de verilmiştir.

Tablo 4.73: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin Çevre Şartlarına Dayanım Test Sonuçları (Havada Kurumalı).

Çevre Dayanım Testi	Gözlem Sonucu
1.Periyot	Beyazlama
2.Periyot	Beyazlama
3.Periyot	Beyazlama
4.Periyot	Beyazlama
5.Periyot	Beyazlama
6.Periyot	Beyazlama
7.Periyot	Beyazlama
8.Periyot	Beyazlama
9.Periyot	Beyazlama
10.Periyot	Beyazlama

70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filminin termal davranışlarını gösteren TGA grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20: 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR Filminin TGA Grafiği (Havada Kurumalı).

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, atık PET' in hidrolizinden elde edilen ara ürünlerden fırın boya sistemlerinde bağlayıcı olarak kullanıma uygun alkid reçineleri sentezlenmiştir. Elde edilen alkid reçineleri silikon bileşiği (maleik asit ile modifiye edilmiş Z-6018) ile modifiye edilmişlerdir. Elde edilen silikon modifiye alkid reçinelerin (Si-mod-Alkid), çalışma kapsamında sentezlemiş olduğumuz fenolik reçine (resol) ile belli oranlarda karıştırılması ile hazırlanan reçine filmlerinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özellikleri ve termal davranışları incelenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaları üç aşamalı olarak inceleyebiliriz:

1. Atık PET' in hidrolizi, hidroliz ürünlerinin saflaştırılması ve karakterizasyonu,
2. MSB ile modifikasyonun Alkid/FR reçine filmlerinin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi,
3. Alkid reçinelerinin sentezinde, atık PET' in hidroliz ara ürününün kullanılmasının Si-mod-Alkid/FR filmlerinin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi.

5.1. ATIK PET' İN HİDROLİZİ

Tez kapsamında Bölüm 4.1'de detaylı bir şekilde anlatılan atık PET' in hidroliz denemeleri sonucu elde edilen ara ürünlerin saflaştırılması ve karakterizasyonu denemelerinde hazırlanan ve Bulgular Bölümünde her bir deneme için ayrı ayrı sunulan sonuçlar aşağıda toplu olarak değerlendirilmiştir.

Atık PET' in hidroliz ürünlerinin karakterizasyonu uç grup analizleri ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. Uç grup analizi (AI ve OHI) sonuçları ve ürün dağılımları (toplam ürün içerisinde her bir fraksiyonun % olarak oranı) Tablo 5.1'de verilmiştir. SÇ(-) fraksiyonların DSC eğrileri toplu olarak Şekil 5.1'de ve SÇ(+) fraksiyonların DSC eğrileri toplu olarak Şekil 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Atık PET'in Hidroliz Ürünlerinin Dağılımları, AI ve OHI Sonuçları.

PET/H ₂ O molce	Fraksiyon	Ürün Dağılımı (%)	AI (mgKOH/g)	OHI (mgKOH/g)
1/20	SÇ(-)	92,1	661	-
	SÇ(+)	7,9	303	52

Tablo 5.1 (devam): Atık PET'in Hidroliz Ürünlerinin Dağılımları, AI ve OHI Sonuçları.

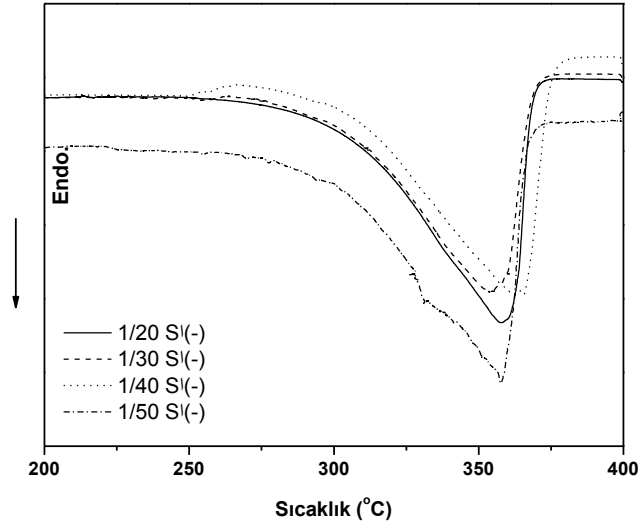
PET/H ₂ O molce	Fraksiyon	Ürün Dağılımı (%)	AI (mgKOH/g)	OHI (mgKOH/g)
1/30	SÇ(-)	81,2	628	-
	SÇ(+)	18,8	297	39
1/40	SÇ(-)	80,4	630	-
	SÇ(+)	19,6	282	39
1/50	SÇ(-)	80,3	612	-
	SÇ(+)	19,7	271	39

Hidroliz ürünlerinin AI, OHI değerleri, ürün dağılımları ve DSC eğrileri bir arada incelendiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

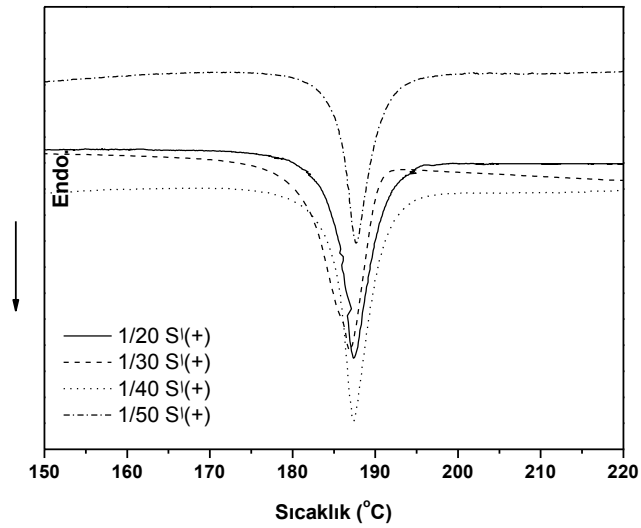
SÇ(-) fraksiyonlarının AI değerlerinin tümü 612-661 mgKOH/g değerleri arasında değişmektedir ve birbirlerine yakın değerlerdedir. H₂O oranının artışı ile AI değerlerinde az da olsa bir azalma gözlenmiştir. Benzer şekilde, su miktarının artışı ile toplam ürün içerisindeki SÇ(-) miktarında bir miktar düşüş gözlenmiştir. Ancak tüm ürünlerde elde edilen SÇ(-) miktarı %80'in üzerindedir. SÇ(-) fraksiyonlarının DSC eğrileri incelendiğinde yaklaşık 357°C civarında bir erime piki, bütün ürünlere ait DSC eğrilerinde gözlenmektedir. Literatürde tereftalik asidin 300 °C' nin üzerinde erime piki verdiği bilinmektedir [44]. Tereftalik asidin teorik olarak hesaplanan asit indisi değeri ise, 676'dır. Uç grup analizi ve DSC sonuçları, tez çalışması kapsamında elde edilen SÇ(-) ürünlerinin ağırlıklı olarak tereftalik asitten oluştuğu ancak reaksiyon şartlarına bağlı olarak karboksil sonlu daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerleri de tereftalik asit oranına göre çok düşük oranda olmakla birlikte içerdiğini göstermektedir.

Atık PET'in hidrolizi sonucunda elde edilen SÇ(+) fraksiyonunun toplam ürün içerisindeki miktarı SÇ(-) fraksiyonuna göre daha düşük olup maksimum % 19,7 oranında elde edilmiştir. Bu fraksiyon için AI değerleri yaklaşık olarak 270-300 mgKOH/g değerleri arasında değişmektedir ve birbirlerine yakın değerlerdedir. OHI değerleri ise belirgin şekilde daha düşük olup yaklaşık 30-50 mgKOH/g değerleri arasında değişmektedir. Hidroliz reaksiyonunun yanında reaksiyon şartlarına bağlı olarak az da olsa yan reaksiyon olarak glikoliz reaksiyonu da meydana gelmektedir. Böylece kısmen hidroksil sonlu ürünler oluşabilmektedir [44]. Bu ürünlerin DSC eğrileri incelendiğinde yaklaşık 187°C civarında bir erime piki, bütün ürünlere ait DSC eğrilerinde gözlenmektedir. Uç grup analizi ve DSC sonuçları, tez çalışması kapsamında elde edilen SÇ(+) ürünlerinin, ağırlıklı olarak karboksil sonlu olmakla birlikte kısmen hidroksil sonlu oligomerler de içerdiğini göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında yüksek AI değerine sahip olan ve toplam ürün içerisindeki oranı belirgin ölçüde daha yüksek olan SÇ(-) fraksiyonu alkid reçinelerinin eldesinde ftalik anhidrit ile birlikte dibazik asit komponenti olarak kullanılmıştır.



Şekil 5.1: SÇ(-) Fraksiyonların DSC Grafikleri.



Şekil 5.2: SÇ(+) Fraksiyonların DSC Grafikleri.

5.2. MSB İLE MODİFİKASYONUN ALKİD/FR REÇİNE FİMLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sentezi Bölüm 4.2’de detaylı bir şekilde anlatılan Ref-A reçinesi farklı oranlarda fenolik reçine ile karıştırılarak bileşimleri ve simgeleri Tablo 4.9’da verilen Ref-A/FR reçineleri hazırlanmıştır. Ayrıca, MSB modifikasyonunun etkisini incelemek amacıyla, Ref-A reçinesi MSB ile modifiye edilerek aynı oranlarda fenolik reçine ile karıştırılmıştır. Elde edilen Si-mod-Ref-A/FR reçinelerinin bileşimleri ve simgeleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Hazırlanan reçine filmleri, fırınlama sıcaklığının belirlenmesine ait modifiye referans reçineye uygulanan ve sonuçları Tablo 4.10’da verilen ön denemelerden elde edilen sonuca göre, 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlamış ve filmlere yüzey örtü testleri uygulanmıştır.

5.2.1. Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri

Filmlerin fırınlanma sonrası fiziksel özellikleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2: Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri.

Alkid Reçineleri	Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri				
	Kuruma Derecesi	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)	Darbe Dayanımı (kg.cm)	Aşınma Dayanımı (mL kum)
80-Ref-A/20-FR	7	31	100	>200	2500
80-Si-mod-Ref-A/20-FR	7	101	100	>200	2500
70-Ref-A/30-FR	7	30	100	>200	1500
70-Si-mod-Ref-A/30-FR	7	87	100	>200	2000
60-Ref-A/40-FR			Film yüzeyleri homojen değil		
60-Si-mod-Ref-A/40-FR	7	92	100	>200	850
50-Ref-A/50-FR			Film yüzeyleri homojen değil		
50-Si-mod-Ref-A/50-FR			Film yüzeyleri homojen değil		

Tablo 5.2’den görüldüğü gibi alkid reçinelerinin MSB ile modifikasyonu reçinelerin fiziksel film özelliklerini belirgin ölçüde iyileştirmiştir. Alkid/FR oranı 80/20 ve 70/30 olarak çalışıldığında, hem Ref-A/FR hem de Si-mod-Ref-A/FR reçineleri için homojen film yüzeyleri elde edilmiştir. Filmlerin hepsi en üst kuruma derecesine ulaşmıştır ve adhezyon ve darbe dayanımları mükemmeldir. Filmlerin sertlikleri ise MSB modifikasyonu ile yükselmiştir, aşınma dayanımları ise, aynı kalmış ya da çok az yükselmiştir. Bu sonuç MSB modifikasyonu ile alkid filmlerinin sertliklerinin arttığını ancak esnekliğin azalmadığını göstermektedir. Alkid/FR oranı 60/40 olarak çalışıldığında ise, Ref-A/FR filmlerinde homojen yüzey elde edilememiştir bu sebeple yüzey örtü testlerinin bir kısmı filmlere uygulanamamıştır. Bulgular bölümünde her bir deneme ürünü için uygulanamayan testler belirtilmiş uygulanabilenlerin sonuçları sunulmuştur. Ancak homojen film yüzeylerinin elde

edilememesi sebebiyle bu reçinelere ait test sonuçları burada değerlendirmeye alınmamıştır. Sonuç olarak, Alkid/FR oranı 60/40 alındığında modifiye edilmemiş reçinelerde homojen film eldesi sağlanamazken, MSB ile modifikasyon ile homojen mükemmel adhezyon dayanımı, darbe dayanımı ve kuruma derecesine sahip filmlerin eldesi mümkün olmuştur. Alkid/FR oranı 50/50 olarak çalışıldığında ise, hem modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş filmlerde homojen yüzey eldesi sağlanamamıştır.

5.2.2. Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Kimyasal Özellikleri

Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR filmlerinin alkali, asit ve tuz dayanımları detaylı bir şekilde Bulgular bölümünde Tablo 4.12, 4.16, 4.20, 4.24, 4.29, 4.33, 4.37, 4.41’de sunulmuştur. Filmlerin alkali dayanımları incelendiğinde, reçine bileşiminde yer alan alkid reçine miktarının artışı alkali dayanımını bir miktar arttırmıştır. Ancak MSB modifikasyonunun etkisi ile reçine filmlerinin alkali dayanımında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR filmlerinin çözücü dayanımları Tablo 5.3’de sunulmuştur.

Tablo 5.3: Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Çözücü Dayanımı Sonuçları

Alkid Reçineleri	Çözücüler			
	Metanol	Toluen	Aseton	Etil Asetat
80-Ref-A/20-FR	EY	EY	EY	EY
80-Si-mod-Ref-A/20-FR	EY	EY	EY	EY
70-Ref-A/30-FR	İ(KÇ)	İ(KÇ)	İ(KÇ)	İ(KÇ)
70-Si-mod-Ref-A/30-FR	EY	EY	EY	EY
60-Ref-A/40-FR		Film yüzeyleri homojen değil		
60-Si-mod-Ref-A/40-FR	EY	Ç	Ç	Ç
50-Ref-A/50-FR		Film yüzeyleri homojen değil		
50-Si-mod-Ref-A/50-FR		Film yüzeyleri homojen değil		

Ç: Çözünme; EY: Etki Yok; İ (KÇ): İncelme (Kısmi Çözünme)

Filmlerin çözücü dayanımları incelendiğinde, en dayanıklı filmlerin, 80-Ref-A/20-FR, 80-Si-mod-Ref-A/20-FR ve 70-Si-mod-Ref-A/30-FR olduğu gözlenmiştir. Reçine bileşiminde yer alan alkid reçine miktarının artışı ve MSB modifikasyonu reçine filmlerinin çözücü dayanımını geliştirmiştir.

Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR filmlerinin su dayanımları Tablo 5.4’de sunulmuştur.

Tablo 5.4: Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Su Dayanımı Sonuçları.

Alkid Reçineleri	Açıklama			
	Sudan Çıknca	15 dakika sonra	30 dakika sonra	1 saat sonra
80-Ref-A/20-FR	Beyaz	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
80-Si-mod-Ref-A/20-FR	Beyaz	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf

Tablo 5.4 (devam): Ref-A/FR ve Si-mod-Ref-A/FR Filmlerinin Su Dayanımı Sonuçları.

Alkid Reçineleri	Açıklama			
	Sudan Çıkanca	15 dakika sonra	30 dakika sonra	1 saat
70-Ref-A/30-FR	Beyaz	Beyaz	Şeffaf	Şeffaf
70-Si-mod-Ref-A/30-FR	Beyaz	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
60-Ref-A/40-FR		Film yüzeyleri homojen değil		
60-Si-mod-Ref-A/40-FR	Beyaz	Beyaz	Şeffaf	Şeffaf
50-Ref-A/50-FR		Film yüzeyleri homojen değil		
50-Si-mod-Ref-A/50-FR		Film yüzeyleri homojen değil		

Tablo 5.4’de verilen su dayanımı sonuçları incelendiğinde, reçine bileşiminde yer alan alkid reçine miktarının artışı ve MSB modifikasyonunun reçine filmlerinin su dayanımını geliştirdiği gözlenmiştir.

5.3. ATIK PET’İN HİDROLİZ ARA ÜRÜNÜNÜN KULLANILMASININ Sİ-MOD-ALKİD/FR FİMLERİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Tez kapsamında Bölüm 4.2’de sentez yöntemleri detaylı bir şekilde verilen referans ve hidroliz ürünü Alkid/FR oranı 70/30 olacak şekilde hazırlanan Si-Mod-Alkid/FR filmlerinin kurumaları, oda sıcaklığında kurutularak, 120°C sıcaklıkta 1 saat ve 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanarak sağlanmıştır. Tez çalışması kapsamında, fırınlama sıcaklığının belirlenmesine ait denemeler modifiye referans reçineye (70-Si-mod-Ref-A/30-FR) uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en üst kuruma derecesi olan 7. Kuruma derecesine 180°C sıcaklıkta 3 saat fırınlanarak ulaşılmıştır. Dolayısıyla bu bölüme kadar olan bütün denemelerde verilen bu sıcaklık ve fırınlama süresi kullanılmıştır. Ancak alkid reçinelerinin üretiminde atık PET’ in hidroliz ürünlerinin kullanımının filmlerin kuruma özelliklerini geliştirdiği ve oda sıcaklığında kurumanın gerçekleştiği yapılan ön denemeler sonucunda belirlendiğinden bu bölümde farklı kuruma sıcaklık ve süreleri test edilmiştir.

5.3.1. Si-Mod-Alkid/FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri

Referans alkid ve atık PET’ in hidroliz ürünlerinden hazırlanan Si-Mod-Alkid/FR filmlerinin fiziksel özellikleri Tablo 5.5’de verilmiştir.

Tablo 5.5: 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri.

Alkid Reçineleri	Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri		
	Kuruma Derecesi	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)
70-Si-mod-Ref-A/30-FR* (180°C, 3Sa)	7	87	100

Tablo 5.5 (devam): 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Fiziksel Özellikleri.

Alkid Reçineleri	Fiziksel Yüzey Örtü Özellikleri		
	Kuruma Derecesi	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (180°C, 3Sa)	7	77	100
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR (180°C, 3Sa)	7	86	100
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (120°C, 1Sa)	7	40	100
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR (120°C, 1Sa)	7	32	100
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (Oda Sıcaklığında Kuruma)	6**	29	100
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR (Oda Sıcaklığında Kuruma)	7***	31	100

*70-Si-mod-Ref-A/30-FR 120°C, 1 saatte ve oda sıcaklığında havada kuruma özelliği göstermemiştir.

**Film 3. Saatte 6. Kuruma derecesine ulaşmıştır ve 72. saate kadar kuruma derecesinde değişim gözlenmemiştir.

***Film 8. Saatte 7. Kuruma derecesine ulaşmıştır.

Tablodan görüldüğü gibi atık PET' in hidroliz ürünleri kullanılarak hazırlanan modifiye alkid reçinesi filmleri için hem 180°C 3saat fırınlama hem de 120°C 1 saat ve oda sıcaklığında havada kuruma sonuçları verilmiştir. Referans reçine (70-Si-mod-Ref-A/30-FR) ise, daha önce gerçekleştirmiş olduğumuz ve sonuçları Tablo 4.10' da sunulan ön denemelerden de bilindiği üzere, 180 °C'nin altındaki sıcaklıklarda istenilen kuruma derecesine ulaşamamıştır. Bu sebeple, bu reçine için sadece 180°C, 3 saat fırınlama sonrası yapılan testlerin sonuçları verilmiştir. Elde edilen bu sonuç, atık PET' in hidroliz ürünlerinin kullanımının Si-mod-Alkid/FR filmlerinin kuruma özelliğini önemli ölçüde geliştirdiği ve filmlere daha düşük sıcaklıkta daha kısa süre fırınlama ile kuruma ve havada kuruma özelliği kazandırdığını göstermektedir. Reçinelerin diğer fiziksel özelliklerini incelediğimizde, reçinelerin tümünün adhezyon dayanımlarının mükemmel olduğu görülmektedir. En yüksek sertlik değeri, 180°C'de, 3 saat fırınlanan filmlerde gözlenmektedir. Fırınlama sıcaklığının düşmesi ve havada kuruma sonrası filmlerin sertlik değerlerinin düştüğü daha yumuşak filmlerin elde edildiği gözlenmektedir. Aynı şartlarda kurutulan reçine filmlerinin kuruma özelliği hariç fiziksel özellikleri arasında bir fark bulunmamaktadır.

5.3.2. Si-Mod-Alkid/FR Filmlerinin Kimyasal Özellikleri

Si-Mod-Alkid/FR filmlerinin kimyasal yüzey örtü testleri, referans reçine (70-Si-mod-Ref-A/30-FR) için, bu reçineye ait filmler daha düşük sıcaklıklarda yeterli kuruma derecesine ulaşamadığı için, sadece 180°C'de, 3 saat fırınlanan filmlere uygulanmıştır. Atık PET' in hidroliz ürünleri kullanılarak hazırlanan 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR ve 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filmlerine ise, 180°C/3 saat ve 120°C/1 saat fırınlama ile havada kuruma sonrası

kimyasal yüzey örtü testleri uygulanmıştır. Tezin Bulgular bölümünde Tablo 4.45, 4.50, 4.55, 4.60, 4.65, 4.70' de sonuçlar detaylı bir şekilde sunulmuştur. Tablolardan da görüldüğü gibi Si-Mod-Alkid/FR filmlerinin tümünün asit ve tuz çözeltilisine olan dayanımları mükemmel olup %3'lük H₂SO₄ ve %5'lik NaCl çözeltililerinden etkilenmemişlerdir. Alkali dayanımı sonuçları incelendiğinde ise, hava kurumalı alkidlerin alkali dayanımının düşük olduğu 30 dakika içerisinde alkid filmlerinin 0,1M NaOH çözeltisi içerisinde çözündüğü gözlenmiştir. 180°C'de 3 saat fırınlanan 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR ve 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filmleri 24. saate kadar alkali çözeltilisinden etkilenmemiştir. Aynı reçine filmlerinin 120°C'de 1 saat fırınlama durumunda, alkali dayanımı bir miktar düşüş göstermiş 24. saat sonunda filmlerde buruşma gözlenmiştir. 70-Si-mod-Ref-A/30-FR filmi için ise sadece 180°C'de 3 saat fırınlama sonrası test sonuçları mevcut olup bu film için de, 24. saat sonunda yüzeyde buruşma gözlenmiştir. Alkali dayanımı ile ilgili elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, en iyi alkali dayanımına, atık PET' in hidroliz ürünlerinden hazırlanan ve 180°C'de 3 saat fırınlanan Si-mod-Alkid/FR filmlerinin sahip olduğu görülmüştür. Aynı şartlarda kurutulan (180°C'de 3 saat fırınlama) referans ve atık PET esaslı Si-mod-Alkid/FR filmlerinin alkali dayanımları karşılaştırıldığında ise, atık PET esaslı Si-Mod-Alkid/FR filmlerinin alkali dayanımlarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Si-mod-Alkid/FR filmlerinin çözücü dayanımı sonuçları Tablo 5.6'da sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi en yüksek çözücü dayanımı 180°C'de 3 saat fırınlama işlemi uygulanan filmlerde gözlenmiştir. Aynı şartlarda kurutulan (180°C'de 3 saat fırınlama) referans ve atık PET esaslı Si-mod-Alkid/FR filmlerinin çözücü dayanımları karşılaştırıldığında ise, filmler arasında bir fark gözlenmemiştir.

Tablo 5.6: 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Çözücü Dayanımı Sonuçları.

Alkid Reçineleri	Çözücüler			
	Metanol	Toluen	Aseton	Etil Asetat
70-Si-mod-Ref-A/30-FR* (180°C, 3Sa)	EY	EY	EY	EY
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (180°C, 3Sa)	EY	EY	EY	EY
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR (180°C, 3Sa)	EY	EY	EY	EY
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (120°C, 1Sa)	İ (KÇ)	İ (KÇ)	İ (KÇ)	İ (KÇ)
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR (120°C, 1Sa)	İ (KÇ)	İ (KÇ)	İ (KÇ)	İ (KÇ)
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (Oda Sıcaklığında Kuruma)	Ç	Ç	Ç	Ç

*70-Si-mod-Ref-A/30-FR 120°C, 1 saatte ve oda sıcaklığında havada kuruma özelliği göstermemiştir.

Ç: Çözünme; EY: Etki Yok; İ (KÇ): İncelme (Kısmi Çözünme)

Tablo 5.8 (devam): 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin Çevre Şartlarına Dayanım Testi Sonuçları.

Alkid Reçineleri	Periyot									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR (120°C, 1Sa)	DY	DY	DY	DY	DY	DY	DY	DY	DY	DY
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (Oda Sıcaklığında Kuruma)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR (Oda Sıcaklığında Kuruma)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

B: Beyazlama; DY: Değişiklik Yok; K: Kabarma; KB: Kabarma Başladı

Tablodaki veriler değerlendirildiğinde, en yüksek çevre koşulları dayanımını, 120°C’de 1saat fırınlanarak kurutulan 70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR ve 70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR filmleri yani atık PET’ in hidroliz ürünlerinden elde edilen Si-mod-Alkid/FR filmleri göstermiştir. Aynı şartlarda kurutulan (180 °C’de 3 saat fırınlama) referans ve atık PET esaslı Si-mod-Alkid/FR filmlerinin çevre koşullarına dayanımları karşılaştırıldığında ise, atık PET esaslı filmlerin dayanımlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Si-mod-Alkid/FR filmlerinin fiziksel ve kimyasal yüzey örtü özelliklerine ait sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, alkid reçinelerinin hazırlanmasında hidroliz ürünlerinin kullanımının Si-mod-Alkid/FR filmlerinin kuruma özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği, alkali dayanımı, su dayanımı ve çevre koşullarına dayanım özelliklerini iyileştirdiği ve diğer yüzey örtü özellikleri üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı gözlemlenmiştir.

5.3.3. Alkid Reçine Filmlerinin Termal Davranışları

180 °C’ de 3 saat fırınlanan 70-Si-mod-A/30-FR filmlerinin TGA eğrilerinden elde edilen ve belli ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar Tablo 5.9’ da sunulmuştur.

Tablo 5.9: 180°C’de 3 Saat Fırınlanan 70-Si-mod-A/30-FR Filmlerinin TGA Eğrilerinden Elde Edilen ve Belli Ağırlık Kayıplarına Karşılık Gelen Sıcaklıklar.

Alkid Reçineleri	%20	%30	%40	%50	%60	%70	%80	%90
70-Ref-A/30-FR	297	311	322	337	360	399	437	462
70-Si-mod-Ref-A/30-FR	303	314	326	341	369	407	435	458
70-Si-mod-15HÜ-A/30-FR	319	339	366	396	422	443	463	487
70-Si-mod-30HÜ-A/30-FR	322	343	372	405	433	456	477	503

Tablodan da görüldüğü gibi MSB modifikasyonu ve atık PET’ in hidroliz ürünlerinin alkid reçinelerinin sentezinde kullanımı, Si-mod-Alkid/FR reçinelerinin termal dayanımını geliştirmiştir.

5.4. SONUÇ

Tez kapsamında, ilk aşamada atık PET' in hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hidroliz ürününün %80-95'ini SÇ(-) fraksiyonu oluşturmaktadır ve bu ürünün bileşimi ağırlıklı olarak tereftalik asitten meydana gelmektedir. Bu fraksiyon alkid reçinelerinin sentezinde ftalik anhidrit ile birlikte iki farklı oranda dibazik asit komponenti yerine kullanılmıştır. Çalışmamızın ikinci aşamasında, MSB ile modifikasyonun Alkid/FR reçine filmlerinin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, modifikasyonun reçine bileşiminde daha yüksek fenolik reçine oranları ile çalışmaya olanak tanıdığını göstermiştir. MSB modifikasyonu yapılmayan reçinede Alkid/FR 60/40 da homojen yüzey elde edilemezken modifiye reçinede 60/40 oranında homojen yüzeyli filmler elde edilebilmiştir. Filmlerin yüzey örtü özellikleri incelendiğinde, MSB modifikasyonunun film özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı, filmlerin çözücü dayanımı, su dayanımı gibi bazı kimyasal özelliklerini iyileştirdiği, film sertliklerini arttırdığı gözlenmiştir. Çalışmamızın son aşamasında ise, alkid reçinelerinin sentezinde, atık PET' in hidroliz ara ürününün kullanılmasının Si-mod-Alkid/FR filmlerinin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, alkid reçinelerinin hazırlanmasında hidroliz ürünlerinin kullanımının Si-mod-Alkid/FR filmlerinin kuruma özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği, alkali dayanımı, su dayanımı ve çevre koşullarına dayanım özelliklerini iyileştirdiği ve diğer yüzey örtü özellikleri üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı gözlenmemiştir. Ayrıca, Si-mod-Alkid/FR reçineleri, atık PET' in hidroliz ürünleri kullanılmadan hazırlandığında fırın boyalar için bağlayıcı olarak kullanıma uygun iken, hidroliz ürünü kullanılarak hazırlandığında istenilen ürün özelliklerine bağlı olarak hem fırın boyalarda hem de hava kurumalı boyalarda bağlayıcı olarak kullanıma uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Saçak, M., 2010, *Polimer Kimyası*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, ISBN: 978-975-8640-27-0.
- [2]. Saçak, M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, 1. Baskı, Gazi Kitabevi, ISBN: 978-975-8895-82-2.
- [3]. Beşergil, B., 2008, *Polimer Kimyası*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, ISBN: 978-975-8640-35-5.
- [4]. Mustafaev, M., 2001, *Polimer Kimyası*, 24. Baskı, Seç Yayın Dağıtım, ISBN: 978-975-7670-31-5.
- [5]. Çepelioğullar, Ö., 2011, *Farklı Biyokütle-Plastik Atık Karışımlarının Termogravimetrik Analiz Yöntemi İle Birlikte Pirolyzi Ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6]. Plasfed, 2016, 2015 Türkiye Plastik Sektörü İzleme Raporu, https://issuu.com/plasfeddergi/docs/plasfed_2015_sekto_r_i_zleme, [Ziyaret tarihi: 30 Ekim 2017].
- [7]. Önal, E., 2007, *Farklı Biyokütellerin Ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*, Doktora, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [8]. Gökkaya, M., 2013, *Pastik Atıkların Petrokimyasal Atıklarla Katalitik Eş-Pirolyzi*, Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9]. Bozoğlu, C., 2008, *Bitümlü Şist-Plastik Karışımları Pirolyz Ürünlerinin Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10]. <http://www.petcore-europe.org/> [Ziyaret tarihi: 2 Nisan 2018].
- [11]. <https://www.pagev.org/geri-donusum-ve-geri-kazanim> [Ziyaret tarihi: 2 Nisan 2018].
- [12]. Evren, M., 2012, *N-Vinil 2-Pirolidon Esaslı Kopolimerik Hidrojeller İle Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [13]. Torlakoğlu, A., 2008, *Atık PET'den Üretilen Kısa Yağlı Alkid Reçinelerinin Amino Reçineleri İle Modifikasyonu*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14]. Kent, J. A., 1992, *Riegel's Handbook Of Industrial Chemistry*, 9. Baskı, Van Nostrand Reinhold Company, ISBN: 978-044-2001-75-9.
- [15]. Tuna, Ö., 2011, *Atık PET'in Hidroliz Ürünlerinin Alkid Reçinelerinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [16]. Ertaş, K., 2004, *Atık PET'in Glikolizi İle Elde Edilen Oligomerlerin Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17]. Acar, I., 1996, *Polietilen Tereftalat Atıklarının Hidroksiaminlerle Reaksiyon Ara Ürünlerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18]. <https://www.pagev.org/ambalaj>, [Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2017].
- [19]. Awaja, F., Pavel, D., 2005, Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477.
- [20]. Anabal, F., Y., 2007, *PET (Polietilen Tereftalat) Atıkların Endüstride Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21]. Güçlü, G., 1995, *PET Atıklardan Glikoliz Ve Hidrolizle Ara Ürünler Elde Edilmesi Ve Değerlendirilmesi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22]. Kajaks, J., 1980, *Modif. Polym. Mater.*, 9, 104-108.
- [23]. Halek, G. W., 1986, The Zero-Order Kinetics of Acetaldehyde Thermal Generation from Polyethylene Terephthalate, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 74, 83-92.
- [24]. Center, G., Orbay, M., 1990, *Plastik Dergisi*.
- [25]. Ivanov, G., Treneva, R., Fakirov, S., 1982, Dimensional Stability And Properties Of Molded Parts From Polyester And Polyamide Wastes, *Plaste Kautsch*, 29 (2), 93-95.
- [26]. Bednas, M.E., Day, M., Ho, K., Sander, R., Wiles, D.M., 1981, Combustion and Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate): 1. The Role of Flame Retardants on Products of Pyrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1), 277-289.
- [27]. Vijayakumar, C. T., Fink, J. K., 1982, Pyrolysis Studies of Aromatic Polyesters, *Thermochim. Acta.*, 59 (1), 51-61.
- [28]. Sanchez, L. A., 1987, Generalized Rank Annihilation Method : Application to Liquid Chromatography-Diode Array Ultraviolet Detection Data, *Appl. Spectrosc.* 41 (6), 1019-1023.
- [29]. Matsumoto, K., Kurisu, S., Oyamoto, T., 1975, Int. Conf. Conversion of Refuse to Energy.
- [30]. Paszun, D., Spychaj, T., 1997, Chemical Recycling Of Poly(ethyleneterephthalate), *Ind. Eng. Chem., Res.*, 36, 1373-1383.
- [31]. Brown, G.E., O'Brein, R.C., 1976, Method For Recovering Terephthalic Acid and Ethylene Glycol From Polyester Materials, *U.S., Patent*, 3.952.053.
- [32]. Pusztasari, S.F., 1982, Method For Recovery of Terephthalic Acid From Polyester Scrap, *U. S. Patent*, 4.355.175.
- [33]. Sharma, N.D.; Vaidya, A.A.; Sharma, P., 1985, Recovery of Pure Terephthalic Acid from Polyester Material, *Ind. Patent 163 385*, CA 112: 76613d.(özlem t)

- [34]. Yoshioka, T., Kamiya, Y., Sato, T., Okuwaki, A., 1994, Chemical Recycling of Used PET Bottles by Oxygen-Oxidation in NaOH Solutions at Elevated Temperatures, Proc. First Int. Conf. On Solvo-Thermal Reactions, *Takamatsu, Kagawa, Japan*, s.1.
- [35]. Yoshioka, T., Okayama, N., Okuwaki, A., 1998, Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking-Core Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 336-340.
- [36]. Yoshioka, T., Motoki, T., Okuwaki, A., 2001, Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by A Modified Shrinkingcore Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 75-79.
- [37]. Campanelli, J.R., Kamal, M.R., Cooper, D.G., 1993, A Kinetic Study of The Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) at High Temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 443-451.
- [38]. Campenelli, J.R., Cooper, D.G., Kamal, M.R., 1994, Catalyzed Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Melts, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 985-991.
- [39]. Kao, C.Y., Cheng, W.H., Wan, B.Z., 1998, Investigation of Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1939-1945.
- [40]. Wan, B., Kao, C., Cheng, W., 2001, Kinetics of Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) in A Potassium Hydroxide Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 509-514.
- [41]. Karayanniidis, George P., Achlias, Dimitris S., 2007, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 128-146.
- [42]. Karayannidis, G.P., Chatz: Augoustis, A.P., Achilias, D.S., 2002, Polyethylene Terephthalate Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis, *Advances in Polymer Technology*, 21(4), 250-259.
- [43]. Kosmidis, V.A., Achilias, D.S., Karayannidis, G.P., 2001, Poly(ethyleneterephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid. Kinetics of a Phase Transfer Catalyzed Alkaline Hydrolysis, *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 640-647.
- [44]. Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., 2003b, Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 404, 193-205
- [45]. Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., 2003a, Simultaneous Glycolysis and Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry, *Polymer*, 7609-7616.
- [46]. Güçlü, G., Kasgöz, A., Özbudak, S., Özgümüş, S., Orbay, M., 1998, Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Wastes in Xylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 2311-2319.
- [47]. Baliga S., Wong WT., 1989, Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drinks Bottles, *J. Polym Sci.*, 27(6):2071e82.
- [48]. Kao, C.Y., Cheng, W.H., Wan, B.Z., 1997, Investigation of Catalytic Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Differential Scanning Calorimetry, *Thermochimica Acta*, 292, 95-104.

- [49]. Lopez-Fonseca, R., Duques-Ingunza I., Rivs, B., Arnaliz, S., Gutierrez-Ortiz, J.I., 2010, Chemical Recycling of Post –consumer PET Wastes by Glycolysis in the presence of metal salts, *Polymer Degradation and Stability*, 95 1022-1028.
- [50]. Goje, A.S., Mishra, S., 2003, Chemical Kinetics, Simulation and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products, *Macromol. Mater. Eng.*, 288, 326-336.
- [51]. Mansour, S.H., Ikladios, N.E., 2002, Depolymerization of Poly(ethyleneterephthalate) Wastes Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol, *Polymer Testing*, 21(5), 497-505,
- [52]. Shukla, S.R., Harad, A. M., 2006, Aminolysis of Polyethylene terephthalate Waste, *Polym. Degrad. Stab.*, 91; 8, 1850- 1854.
- [53]. Shukla, S.R., Harad, A. M., 2008, Recycling of Waste PET into :Useul Textile Auxiliaries, *Waste Management*, 28, 51-56.
- [54]. Goje, A. S., Thakur, S. A., Chauhan, Y. P., Patil, M.T., Patil, S. A., Diware, V. R., Mishra, S., 2005, Glycolytic Aminolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Waste at Atmospheric Pressure for Recovery of a Value Added Insecticide, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, 44; 1, 163-185.
- [55]. Tawfik, M.E., Eskander, S.B., 2010, Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Waste Using Ethanolamine. Sorting of the End Products, *Polym. Degrad. Stab.*, 95; 2, 187-194.
- [56]. Mittal, A., Soni, R. K., Dutt, K., Singh, S., 2010, Scanning Electron Microscopic Study of Hazardous Waste Flakes of Polyethylene terephthalate (PET) by Aminolysis and Ammonolysis, *J. Hazard. Mater.*, 178; 1, 390-396.
- [57]. Scheirs, J., 2001, Polymer Recycling Science, Technology and Applications, *Wiley Series in Polymer Science*, 0-471-970549.
- [58]. Iyim, T.B., Özgümüş, S., Orbay, M., 2003, Blend and Reaction Products Prepared from Phenolic Resin and Waste PET, II. Thermal Oxidative Degradation, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42(1), 17-32.
- [59]. Iyim, T.B., Özgümüş, S., Orbay, M., 2002, Blend and Reaction Products Prepared from Phenolic Resin and Waste PET, I.Mechanical Properties, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41(5), 917-931.
- [60]. Paul, S., Kale, D.D., 2001, June, Blends of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Waste Poly(Ethylene Terephthalate) Compatibilized by Styrene Maleic Anhydride, *Journal of Applied Polymer Science*, V.80, n 13, p.p. 2593-2599.
- [61]. Mbarek, Souad., Jaziri, Mohamed., Carrot, Christian., 2006, Ocotber, Recycling Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes: Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends and the Effect of A Transesterification Catalyst, *Polymer Engineering and Science*, V .46, n 10, p.p. 1378-1386.
- [62]. Acar I., Bal A., Güçlü G., 2013, The Effect Of Xylene As Aromatic Solvent To Aminoglycolysis Of Post Consumer Pet Bottles, *Polymer Engineering And Science*, 53,2429-2438.

- [63]. Paksoy, A.S., 1999, *Boya El Kitabı*, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul, 975-395-314-3.
- [64]. Yılmaz, N., 2013, *Raft Polimerizasyon Yöntemi İle Akrilik/Alkid Blok Kopolimer Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [65]. Yürekli, G., 1995, *Reçine ve Boya Teknolojisi*, 1.Cilt, İstanbul, 975-95077-0-6.
- [66]. Wicks, Z., Jr., Jones, F., Pappas, S. P., 1999, *Organic Coatings Science and Technology*, Vol. 2, Wiley, New York, 53-85 p.
- [67]. Silver, R.P., 1964, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed. H.F.Merk, N.G. Norman, N.M. Bikales, Vol 1, John Wiley and Sons, New York.
- [68]. Çiftçi, A. V., 1996, *Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [69]. Mecit, O., 2001, *Atık Polietilentereftalat'tan Özel Blok Kopolimerler ve Çevre Dostu Alkid Reçine Üretimi*, Doktora, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70]. Speight, J., 2002, *Chemical and Process Design Handbook*, Mc Graw Hill, New York.
- [71]. Öztürk, Y., 2003, *Atık PET'den Üretilen Oligomerlerin Poliester Üretiminde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [72]. Thanamongkollit, N., 2008, *Modification of Tung Oil for Bio-Based Coating*, M. Sc. Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron.
- [73]. Kalıpçı, A., 1984, *Bazı Doymamış Yağ Asidi ile Modifiye Edilmiş Hint Yağından Alkid Reçinesi Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [74]. Güçlü, G., 2010, *Boya Bağlayıcı ve Reçine Üretim Teknolojileri Ders Notları*, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- [75]. Bulak, E., 2011, *Atık Poli(Etilen Tereftalat)' in Aminolizi Ve Aminoliz Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [76]. Rochow, E., G., 1941, *US Patent 2,380,995*, General Electric Co.
- [77]. Muller, R., 1942, *East German Patent 5,348*.
- [78]. Çağlar, D., 2011, *Keten Tohumu Esaslı Alkid Reçinelerin Sentezi: Boya Formülasyonlarının Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [79]. Stoye, D., Freitag, W., 1998, *Paints, Coatings and Solvents*, Vol 2, Wiley-Vch.
- [80]. Gorkum, R., Bouwman, E., 2005, *The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalysed by Metal Complexes*, *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1709–1728.
- [81]. Küçüköğlü E., Acar I., İyim T.B., Özgümüş S. , 2007, *A Novel Type Of Si-Containing Acrylic Resins: Synthesis, Characterization And Film Properties*, *Journal Of Applied Polymer Science*, 104, 3324-3331.

- [82]. Akintayo, C.O., Adebowale, K.O., 2004, Synthesis and Characterization of Acrylated Albizia Benth Medium Oil Alkyds, *Prog. Org. Coat.*, 50, 207-212.
- [83]. Aydın, S., Akçay, H., Özkan, E., Güner, F.S., Erciyes, A.T., 2004, The Effects of Anhydride Type and Amount on Viscosity and Film Properties of Alkyd Resin, *Prog. Org. Coat.*, 51, 273-279.
- [84]. Saravari, O., Phapant, P., Pimpan, V., 2005, Synthesis Of Water- Reducible Acrylic-Alkyd Resins Based On Modified Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96, 1170-1175.
- [85]. Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M., Kassiriha, S. M., Khorasani, M., 2009, Synthesis and Evaluation of Water-Reducible Acrylic-Alkyd Resins with High Hydrolytic Stability, *Progress in Organic Coatings*, 65, 217-221.
- [86]. Dziczkowski, J., Soucek, M. D., 2012, Factors Influencing The Stability and Film Properties of Acrylic/Alkyd Water-Reducible Hybrid Systems Using a Response Surface Technique, *Progress in Organic Coatings*, 73, 330-343.
- [87]. Elrebii, M., Boufi, S., 2014, Surfactant-free Waterborne Hybrid Alkyd-Acrylic Dispersion: Synthesis, Properties and Long Term Stability, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3631-3638.
- [88]. Liang, L., Liu, C., Xiao, X., Chen, S., Hu, A., Feng, J., 2014, Optimized Synthesis and Properties of Surfactant-Free Water-Reducible Acrylate-Alkyd Emulsion, *Progress in Organic Coatings*, 77, 1715-1723.
- [89]. Elrebii, M., Mabrouk, A. B., Boufi, S., 2014, Synthesis and Properties of Hybrid Alkyd-Acrylic Dispersions and Their Use in VOC-free Waterborne Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 77, 757-764.
- [90]. Elrebii, M., Kamoun, A., Boufi, S., 2015, Waterborne Hybrid Alkyd-Acrylic Dispersion: Optimization of The Composition Using Mixture Experimental Designs, *Progress in Organic Coatings*, 87, 222-231.
- [91]. Kurt, İ., Acar, I., Güçlü, G., 2014, Preparation and Characterization of Water Reducible Alkyd Resin/Colloidal Silica Nanocomposite Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 77, 949-956.
- [92]. Tahmaz, M., Acar, I., Güçlü, G., 2015, Synthesis and Film Properties of Long Oil Alkyd Resin/Organo Clay Nanocomposite Coatings, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (1), 27-42.
- [93]. Bal, A., Acar, I., İyim, T. B., Güçlü, G., 2013, A Novel Type of Organo Clay Containing Alkyd-Melamine Formaldehyde Resins, *Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 62 (6), 309-313.
- [94]. Aigbodion, A. I., Okieimen, F.E., Obazee, E. O., Bakare, I. O., 2003, Utilisation of Maleinized Rubber Seed Oil and Alkyd Resin as Binders in Water-Borne Coatings, *Prog. Org. Coat.*, 46, 28-31.
- [95]. Akgün, N., Büyükyonga, Ö. N., Acar, I., Güçlü, G., 2016, Synthesis of Novel Acrylic Modified Water Reducible Alkyd Resin: Investigation of Acrylic Copolymer Ratio Effect on Film Properties and Thermal Behaviors, *Polymer Engineering & Science*, 56, 947-954.

- [96]. Büyükyonga Ö.N., Akgün N., Acar I., Güçlü G., 2017, Synthesis of Four-Component Acrylic Modified Water Reducible Alkyd Resin: Investigation of Dilution Ratio Effect on Film Properties and Thermal Behaviors, *Journal Of Coatings Technology And Reserch*, 14, 117-128.
- [97]. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1987, Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 26, 194-198.
- [98]. Lu, M., Kim, S., 2001, Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET:Preperation and Curing Behaviour, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1052-1057.
- [99]. Farahat, M.S., Abdel-Azim, A.A., Abdel-Raowf, M.E., 2000, Modified Unsaturated Polyester Resins Synthesized from Poly(ethylene terephthalate) Waste 1, *Macromol. Mater. Eng.* 283, 1-6.
- [100]. Pimpan, V., Sirisook, R., Chuayjuljit, S., 2003, Synthesis of Unsaturated Polyester Resin from Postconsumer PET Bottles: Effect of Type of Glycol on Characteristics of Unsaturated Polyester Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 788-792.
- [101]. Rebeiz, K.S.,1996, Precast Use of Polymer Concrete Using Unsaturated Polyester Resin Based on Recycled PET Waste, *Constructiun and Building Materials*, 10, 215-220.
- [102]. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1987, Unsaturated Polyesters from PET Waste: Kinetics of Polycondensation , *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 235-245.
- [103]. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1987, Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization, *Ind. Eng. Chem.Res.*, 26, 194-198.
- [104]. Aslan, S., Immirzi, B., Laurienzo, P., Malinconico, M., Martuscelli, E., Volpe, M.G., 1997, Unsaturated Polyester Resins from Glycolysed Waste Polyethylene Terephthalate ; Synthesis and Comparison of Properties and Performance with Virgin Resin, *J. Mater. Sci.*, 32, 2329-2336.
- [105]. Suh, D.J., Park, O.O., Yoon, K.H., 2000, The Properties of Unsaturated Polyester Based on The Glycolyzed Poly(ethylene terephthalate) with Various Glycol Compositions, *Polymer*, 41, 461-466.
- [106]. Lee, D.S., Lee, S.H., Kim, J.H., 1997, Curing Behaviour of Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate) (R PET): Effects of RPET Content and Glycol Type , *Polymer International*, 44, 143-148.
- [107]. Öztürk, Y.; Güçlü, G., 2004, Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43, 1539-1552.
- [108]. Billiau-Lorea M., Durand G., Tersac G., 2002, Structural Effects of Diacidic and Glycolic Moieties on Physicochemical Properties of Aromatic Polyesterdiols from Glycolysis/Esterification of Poly(ethylene terephthalate) Wastes, *Polymer*, 43, 21-28.
- [109]. Patel, M.R., Patel, V.K., Sinha, V.K., 2005, Polymeric Precursors from PET Waste and Their Application in Polyurethane Coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 111-115

- [110]. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M., 1988, Polyester Polyols for Polyurethanes from PET Wastes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 775-785.
- [111]. Acar, I., Orbay, M., 2011, Aminoglycolysis of Waste Poly(ethylene terephthalate) (PET) with Diethanolamine (DEA) and Evaluation of The Products as Polyurethane Surface Coating Materials, *Polym. Eng. Sci.*, 51, 746-754.
- [112]. Shamsi, R., Abdouss, M., Sadeghi, G. M., Taromi, F. A., 2009, Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on Aminolysis of Poly(ethylene terephthalate) Wastes, and Evaluation of Their Thermal and Mechanical Properties, *Polym. Int.*, 58, 22-30.
- [113]. Çam Ç., Bal A., Güçlü G., 2015, Synthesis and Film Properties of Epoxy Esters Modified With Amino Resins From Glycolysis Products of Postconsumer PET Bottles, *Polymer Engineering and Science*, 55, 2519-2525.
- [114]. Karayannidis, G.P., Achilias, D., Sideridou, I. D., Bikiaris, D.N, 2005, Alkyd Resins Derived from Glycolized Waste Poly(ethylene terephthalate), *Euro. Poly. Jour.*, 41, 201-210.
- [115]. Torlakoğlu, A., Güçlü. G., 2009, Alkyd-Amino Resins Based on Waste PET for Coating Application, *Waste Management*, 29, 350-354.
- [116]. Ertaş, K., Güçlü, G., 2005, Alkyd Resins Synthesized from Glycolysis Products of Waste PET, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 783-794.
- [117]. Güçlü,G., Orbay, M., 2009, Alkyd Resins Synthesized from Postconsumer PET Bottles, *Prog. Org.Coat.*, 65, 362-365.
- [118]. Güçlü, G., 2010, Alkyd Resins Based on Waste PET for Water-Reducible Coating Applications, *Polym. Bull.*, 64, 739-748.
- [119]. Tuna Ö., Bal A., Güçlü G., 2013, Investigation of The Effect of Hydrolysis Products of Post-Consumer PET Bottles on The Properties of Alkyd Resins, *Polym. Eng. Sci.*, 53, 176-182.
- [120]. Bulak, E., Acar, I., 2014, The Use of Aminolysis, Aminoglycolysis and Simultaneous Aminolysis-Hydrolysis Products of Waste PET for Production of Paint Binder, *Polym. Eng. Sci.*, 54 (10), 2272-2281.
- [121]. Dullius, J. Ruecker, C., Oliveira, V., Ligabue, R., Einloft, S., 2006, Chemical Recycling of Post-Consumer PET: Alkyd Resins Synthesis, *Prog. Org. Coat.*, 57, 123-127.
- [122]. Güçlü G., 2010, Alkyd Resins Based on Waste PET for Water-Reducible Coating Applications, *Polymer Bulletin*, 2010, 64, 739-748,
- [123]. Acar I., Bal A., Güçlü G., 2013, The Use Of Intermediates Obtained From Aminoglycolysis Of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (Pet) For The Synthesis Of Water-Reducible Alkyd Resin, *Canadian Journal of Chemistry*, 91, 357-363.
- [124]. Bal K., Ünlü K.C., Acar I., Güçlü G., 2017, Epoxy Based Paints from Glycolysis Products of Post-Consumer PET Bottles: Synthesis, Wet Paint Properties and Film Properties, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14, 747-753.

- [125]. Mindivan, F., 2013, *Fenolik Reçine Ve Modifiye Edilmiş Kil/Reçine Kompozitlerinin Hazırlanması Ve Yapısal, Termal Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [126]. Lopez, M., Blanco, M., Vazquez, A., Gabilondo, N., Arbelaiz, A., Echeverria, J.M., Mondragona, I., 2008, Curing Characteristics of Resol-Layered Silicate Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 467, 73–79.
- [127]. Zhou, G., Movva, S., Lee, L. J., 2008, Nanoclay and Long-Fiber-Reinforced Composites Based on Epoxy And Phenolic Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3720–3726.
- [128]. Huang, J., Xu, M., Ge, Q., Lin, M., Lin, Q., Chen, Y., Chu, J., Dai, L., Zou, Y., 2005, Controlled Synthesis of High-Ortho-Substitution Phenol–Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 652–658.
- [129]. Wang, J., Laborie, M.P.G., Wolcott, M. P., 2005, Comparison of Model-Free Kinetic Methods for Modeling The Cure Kinetics of Commercial Phenol–Formaldehyde Resins, *Thermochimica Acta*, 439, 68–73.
- [130]. Polijansek, I. Krajnc M., 2005, Characterization of Phenol Formaldehyde Prepolymer Resins by In FT-IR Spectroscopy, *Acta Chim. Slov*, 52, 238-244.
- [131]. Choi, M. H., Byun, H. Y., Chung I. J., 2002, The Effect of Chain Length of Flexible Diacid on Morphology and Mechanical Property of Modified Phenolic Resin, *Polymer*, 43, 4437-4444.
- [132]. Hirano, K., Asami, M., 2012, Phenolic Resins—100 Years of Progress and Their Future, *Reactive & Functional Polymers*.
- [133]. Martin, R., W., 1891, *The Chemistry of Phenolic Resins*, Wiley, New York.
- [134]. Carrado K. A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F. and Lagaly G. 2006, Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays, *Handbook of Clay Science*, Chapter 4, 115-139.
- [135]. Ibeh, C.C., 1998. Phenol-Formaldehyde Resins, *Handbook of Thermoset Plastics*, Second Edition Sidney H. Goodman. Noyes Publications, West wood, New Jersey, U.S.A., 25-32.
- [136]. İyim, B., T., 1996, *Polietilen Tereftalat Atıkların Veya Ara Ürünlerinin Fenolik Reçinelerde Ve Poliüretanlarda Kullanımı*, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [137]. Hardman, B., Torkelson, A., 1991, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 15, New York.
- [138]. Emik, S., 2009, *Yeni Silikon Modifiye Reçinelerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Uygulamaları*, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [139]. Divornic, PR., Lenz R., W., 1992, *Macromolecules*, 25, 3769.
- [140]. Garin, S., Lecamp L, Youssef, B., Bunel C., 1999, *Eur. Polym. J.*, 35, 473-82.
- [141]. Hou, S., S., Chung, Y., P., Chan, C., K., Kup, C.,P., 2000, *Polymer*, 41, 3263-72.
- [142]. Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., 1999, *Organic Coatings Science and Technology*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc. NY, 1–86, 109–121, 258–283.

- [143]. Patton, T.C., 1962, *Alkyd Resin Technology*, John Wiley and Sons, New York, 62-11973.
- [144]. Uygun, İ., 1993, *Alkid Amino Boyalarında Kuruma Sürecine Sıcaklık, Süre Ve Atmosfer Etkisi*, Yüksek Lisans, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [145]. Paksoy, A., K., 2008, *Çelik Yapıların, Atmosferik Korozyona Karşı Korunmasında Epoksi Bazlı Boya Ve Kaplamaların Kullanımı Ve Performansı*, Doktora, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [146]. Bekircan, E., A., 2007, *Su Bazlı Boyalarda Süreç Koşullarının Dağılım Kalitesine Ve Boya Özelliklerine Etkileri*, Yüksek Lisans, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [147]. Mattiello, J., J., 1947, *Protective and Decorative Coatings*, 1, John Wiley & Sons Inc. NY, 1-57.
- [148]. Elvers, B., 1991, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, 18, VCH Publishers, 362-535.
- [149] Gündüz, G., 2005, *Boya Bilgisi, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*.
- [150]. Hare, C., H., 1994, *Protective Coatings – Fundamentals of Chemistry and Composition*, *Technology Publishing Company*.
- [151]. Rollinson, J., F., 1987, *Pigments for Paint*, in *Paint and Surface Coatings, Theory and Practice*, *John Wiley & Sons*, New York/Ellis Horwood, Chichester, England, 111.
- [152]. Broad, R., et. Al, 1993, *Extender Pigments*, in *Surface Coatings*, 1, *Surface Coatings Association of Australia*, *Chapman & Hall*, London, 514.
- [153]. Bat, E., 2005, *Synthesis And Characterization of Hyperbranched And Air Drying Fatty Acid Based Resins*, Yüksek Lisans, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [154]. Kanai, T., Mahato, T., K., Kumar, D., 2007, *Synthesis and Characterization of Novel Silicone Acrylate-Soya Alkyd Resin as Binder for Long Life Exterior Coatings*, *Progress in Organic Coatings*, 58, 259-264.
- [155]. Uschanov, P., Heiskanen, N., Mononen, P., Maunu, S., L., Koskimies, S., 2009, *Synthesis and Characterization of Tall Oil Fatty Acids-Based Alkyd Resins and Alkyd-Acrylate Copolymers*, *Progress in Organic Coatings*, 63, 92-99.
- [156]. Mizutani, T., Arai, K., Miyamoto, M., Kimura, Y., 2006, *Application of Silica-Containing Nano-Composite Emulsion to Wall Paint: A new Environmentally Safe Paint of High Performance*, *Progress in Organic Coatings*, 55, 276-283.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mümin EVREN
Doğum Yeri	Kırklareli
Doğum Tarihi	21.08.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0 532 461 13 83
E-Posta Adresi	mmnevren@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Balıkesir Üniversitesi
Fakülte	Fen – Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	23.07.2008
2. Lisans	
Üniversite	Anadolu Üniversitesi
Fakülte	Açıköğretim Fakültesi
Bölümü	Sosyoloji
Mezuniyet Yılı	04.06.2016

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı
Mezuniyet Yılı	25.03.2012

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı

Makale ve Bildiriler	
Evren M., Acar, I., Güçlü, K., Güçlü, G., 2015, Removal of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ Ions By N-	

Vinyl 2-Pyrrolidone / Itaconic Acid Hydrogels from Aqueous Solutions, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, doi :10.1002/cjce.21814.

Evren M., Acar, I., Güçlü, G., Güçlü, K., 2011, Synthesis, Characterization and Applications of N-vinyl Pyrrolidone and Itaconic Acid Based Hydrogels, *European Polymer Congress*, Granada, Spain.

Evren M., Acar I., Güçlü G., 2012, N-Vinil Piroolidon-İtakonik Asit Kopolimeri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Cu(II) Ve Pb(II) İyonlarının Yarışmalı Olarak Uzaklaştırılması, *26. Ulusal Kimya Kongresi*, 01-06 Ekim 2012, Fethiye-Muğla, Türkiye, ss:215 – 216.