

**ATIK POLİETİLENTEREFTALAT'TAN ÖZEL
BLOK KOPOLİMERLER VE ÇEVRE DOSTU
ALKİD REÇİNE ÜRETİMİ**

112206

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

DOKTORA TEZİ

Kimya Yük. Müh. Oğuz MECİT

Enstitü No : 992D002

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 Mayıs 2000

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2001

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet AKAR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İ.T.Ü) (red)

Prof Dr. Ümit TUNCA (İ.T.Ü) (red)

Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (Y.T.Ü)

Prof.Dr. Baki HAZER (K.E.Ü)

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

PET (polietilentereftalat) endüstride çok yaygın kullanım alanına sahip vazgeçilmez polimerik malzemelerden biri olarak bilinmektedir. Diğer taraftan PET'den yapılmış malzemelerin kullanım sonrası oluşturdıkları atıklar doğada uzun süre bozunmadan kalabilmektedir. Bu vazgeçilmez polimerik malzemenin çevre kirletici unsurunun ortadan kaldırılması için tekrar değerlendirileceği alanlar ve yöntemler araştırılmıştır.

PET (polietilentereftalat) atıkları, çeşitli hidroksil fonksiyonlu bileşiklerle depolimerleştirilerek ele geçen ürünlerden çevre dostu alkid reçineler ve özel blok kopolimerler üretilmiştir. PET'den gelen sert ünitenin sentezlenen son ürünlere kazandırdığı özellikler tespit edilmiştir.

Ele geçen sonuçlar göstermiştir ki solvent bazlı reçinelerin kullanılması zorunlu olduğu boya üretiminde, çevre dostu su ile inceltilebilen alkid reçineler kullanılabilecektir.

Çalışmalarımın tüm aşamalarında her zaman desteğini esirgemeyen Sayın hocam Prof.Dr. Ahmet Akar'a, deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Prof.Dr. Nurseli Uyanık'a, laboratuvar çalışmalarını birlikte yürüttüğümüz Sayın Doç.Dr. Nilgün Kızılcan'a, kopolimerlerin mekanik testlerini gerçekleştiren Sayın Araş.Gör. Mehmet Yetmez'e ve tezimin hazırlanması sırasında değerli vakitlerini bana ayıran meslektaşlarım Sayın Ayşe-Mustafa Özdemir'e ve Organik Kimya Anabilim Dalındaki diğer hocalarıma ve Sekreter Sayın Selma Sucu'ya teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Sentapol A.Ş.'ye ve Fen-Bilimleri Enstitüsüne ayrıca teşekkür ederim.

Tüm eğitim yaşıntım boyunca bana destek olan ailem ile her konuda bana yardımcı olan eşime ve kızım Ezgi'ye gösterdikleri her türlü yardım için teşekkür ederim.

Haziran 2001

Oğuz MECİT

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vii
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1. Poliesterler	2
2.1.1. Tarihçesi	2
2.1.2. Poliester özellikleri	2
2.1.2.1. Lineer Asiklik Poliesterler	3
2.1.2.2. Halka İçeren Poliesterler	4
2.1.3. Önemli Ticari Tereftalat Poliesterler	7
2.1.3.1. Gelişme Safhası	7
2.1.3.2. Kimyasal Yapıları	8
2.1.3.3. Isısal Bozunumu	9
2.1.4. Poliester Sentez Yöntemleri	10
2.1.5. Tereftalat Poliester Üretim Prosesleri	11
2.1.5.1. Ester Değişim Prosesi	11
2.1.5.2. Doğrudan Esterleşme Prosesi	13
2.2. Alkid Reçineleri	15
2.2.1. Alkid Reçinelerin Özellikleri	15
2.2.2. Hammaddeler	16
2.2.2.1. Trigliseridler (Yağlar)	16
2.2.2.2. Trigliseridlerin Yapısı	16
2.2.2.3. Trigliseridlerin Sınıflandırılması	17
2.2.2.4. Kuruma Prosesinin Kimyası.	18
2.2.2.5. Film Oluşumuna Etki Eden Faktörler	20
2.2.3. Alkid Üretiminde Polibazik Asit ve Polihidrik Alkoller	22
2.2.3.1. Polibazik Asitler	22
2.2.3.2. Polihidrik Alkoller	23
2.2.4. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması	24
2.2.4.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma	24
2.2.4.2. Yağ tipine Göre Sınıflandırma	24
2.2.5. Alkid Reçine Üretiminde Kullanılan Teknikler	25
2.2.5.1. Alkolizisis Prosesi	25

2.2.5.2. Asidolizis Prosesi	26
2.2.5.3. Yağ Asidi Prosesi	27
2.2.5.4. Polikondenzasyon Prosesi	27
2.3. Suyla İnceltilebilen Polimerler	28
2.3.1. Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri	28
2.3.1.1. Yağın Maleik Anhidrit ile Modifikasyonu	29
2.3.1.2. Trimellitik Anhidritin (TMA) ve İzofitalik Asidin (IPA) Suyula İnceltilebilen Alkid Reçinelerinin Üretiminde Kullanılması	30
2.3.2. Suyula İnceltilebilen Poliester Reçineleri.	31
2.3.3. Viskozite Karakteristikleri	31
2.3.4. Aminler	32
2.3.5. Kuruma Karakteristikleri	33
2.3.6. Stabilitate	34
2.3.7. Kosolventler	34
2.3.8. Hava Kurumalı Sistemler İçin Kullanılan Kurutucular	35
3. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ	36
3.1. Polimerizasyon Türleri	36
3.2. Kopolimerler	38
3.2.1. Kopolimer Tipleri	39
3.2.1.1. Gelişigüzel Kopolimer	39
3.2.1.2. Ardarda Kopolimer	39
3.2.1.3. Graft Kopolimerler	39
3.2.1.4. Blok Kopolimerler	40
3.3. Termoplastik Elastomerler	41
3.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Tanımı ve Morfolojileri	41
3.3.2. Termoplastik Elastomerlerin Klasik Yöntemle Sentezi	42
3.3.3. Termoplastik Elastomerlerin Peroksikarbamat Metoduyla Sentezi	43
3.4. Silikonlar ve Polisiloksan İçeren Kopolimerler	45
3.5. Stiren ve Polistiren Kopolimerleri	48
4. DENEYSEL KISIM	49
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
4.2. Kullanılan Aletler	50
4.2.1. Reaksiyon kabı	50
4.2.2. Isıtıcı	50
4.2.3. Dean-Stark Düzeneği	50
4.2.4. Geri Soğutucu	50
4.2.5. Mekanik Karıştırıcı	50
4.2.6. Brookfield Viskozimetre	51
4.2.7. Aplikatör	51
4.2.8. Pendulum Sertlik Aleti	51
4.2.9. Yüksek Vakum Sistemi	51
4.2.10. Sabit Sıcaklık Banyosu	51
4.2.11. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR)	51
4.2.12. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi (H-NMR)	51

4.2.13. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	52
4.2.14. Termal Analizler (DSC)	52
4.2.15. Mekanik Testler	52
4.2.16. Viskozimetre	52
4.3. Depolimerleşme Reaksiyonları	53
4.3.1. PET ile Hekzilen Glikolün Depolimerleştirilmesi	53
4.3.2. PET ile Etilen Glikolün Depolimerleştirilmesi	53
4.3.3. PET'in Polietilen Glikol 200 ile Depolimerleştirilmesi	54
4.3.4. PET'in Tegomer 2111 ile Depolimerleştirilmesi	55
4.3.5. PET'in PEG 10.000 ile Depolimerleştirilmesi	55
4.4. Depolimerleştirme Ürünlerinin Karakterizasyonu	55
4.4.1. Erime Noktası Tayini	55
4.4.2. Hidroksil Sayısı Tayini	56
4.5. Suyla İnceltilen Alkid Reçineleri	57
4.5.1. Suyla İnceltilebilen Kısa Yağlı Alkid Reçinesi	57
4.5.2. Suyla İnceltilen Orta Yağlı Alkid Reçinesi	58
4.5.3. Suyla İnceltilen Uzun Yağlı Alkid Reçinesi	59
4.6. Suyla İnceltilen Alkid Reçinelerin Karakterizasyonu	59
4.6.1. Katı madde Yüzdesi Tayini (ASTM-D-1259)	59
4.6.2. Brookfield Viskozite Tayini (ASTM D-2196)	60
4.6.3. Asit İndisi Tayini (ASTM D-1639)	60
4.6.4. Kuruma Süresi Tayini (TS-4317)	60
4.6.5. Sarkaç Metoduyla Sertlik Tayini (DIN 53157)	61
4.6.6. Yapışma Tayini (TS 4313)	61
4.6.7. Suya Dayanıklılık (TS-5808)	61
4.6.8. Depolama Stabilitesi (TS-5808)	61
4.6.9. pH Tayini (TS-1182)	62
4.7. PET Depolimerleşme Ürünleri İçeren Blok Kopolimer Sentezi	62
4.7.1. Redoks Polimerizasyonu ile Kopolimer Sentezi	62
4.7.2. Peroksikarbamat Makrobaşılatıcı Yöntemiyle Blok Kopolimer Sentezi	62
4.7.2.1. PET Depolimerleşme Ürünlerinin İzosiyanat Reaksiyonları	63
4.7.2.1.1. PET-EG Ürünü ile IPDI Reaksiyonu	63
4.7.2.1.2. PET-HG Ürünü ile IPDI Reaksiyonu	64
4.7.2.1.3. PET-Si Ürünü ile IPDI Reaksiyonu	64
4.7.2.1.4. PET-PEG 10.000 Ürünü ile IPDI Reaksiyonu	64
4.7.3. PET Depolimerleşme Ürünlerinden Peroksikarbamat Makrobaşılatıcı Sentezleri	64
4.7.3.1. PET-EG+IPDI Prepolimerinin <i>t</i> -Butilhidroperoksit (<i>t</i> -BHP) ile Reaksiyonu	65
4.7.3.2. PET-Si+IPDI Prepolimerinin <i>t</i> -Butilhidroperoksit (<i>t</i> -BHP) ile Reaksiyonu	65
4.7.3.3. PET-HG+IPDI Prepolimerinin <i>t</i> -Butilhidroperoksit (<i>t</i> -BHP) ile Reaksiyonu	66
4.7.3.4. PET-PEG 10.000+IPDI Prepolimerinin <i>t</i> -Butilhidroperoksit (<i>t</i> -BHP) ile Reaksiyonu	66
4.7.4. Peroksikarbamat Makrobaşılatıcıları Kullanarak Stirenin Serbest Radikalik Blok kopolimerizasyonu	66

4.8. Blok Kopolimerizasyon Sentezlerindeki Ara ve Son	
Ürünlerin Karakterizasyonu	67
4.8.1. İzosiyanat Analizi	67
4.8.2. Peroksijen Analizi	68
4.8.3. Infrared Analizleri	68
4.8.4. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini	68
4.8.4.1. Viskozimetrik Yöntem	69
4.8.4.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile Molekül	
Ağırlığı Tayini	69
4.8.5. Kopolimerlerin Termal (DSC) Analizleri	69
4.8.6. Blok kopolimerlerin Mekanik Testleri	70
4.8.7. Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektroskopileri	70
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	71
5.1. Depolimerleşme Prosesi	72
5.1.1. PET'in Etilen Glikol ile Depolimerleştirilmesi	72
5.1.2. PET'in Hekzilen Glikol ile Depolimerleştirilmesi	73
5.1.3. PET ile PEG 200'ün Depolimerleştirilmesi	73
5.1.4. PET ile Tegomer 2111'in Depolimerleştirilmesi	74
5.1.5. PET ile PEG 10.000'in Depolimerleştirilmesi	75
5.2. Depolimerleşme Ürünlerinin Değerlendirilmesi	75
5.2.1. Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri	75
5.2.2. Blok Kopolimerler	77
5.2.2.1. Peroksikarbamat Yöntemiyle Kopolimer Sentezi	77
5.2.2.1.1. Makrobaşılatıcıların Hazırlanması	77
5.2.2.1.2. Kopolimerlerin Karakterizasyonu	78
5.2.2.1.3. Kopolimerlerin Termal ve Mekanik Özellikleri	85
KAYNAKLAR	87
EKLER	91
EK A. Blok Kopolimerlerin DSC Termogramları	91
EK B. Blok Kopolimerlerin Kopma-Uzama Eğrileri	94
ÖZGEÇMİŞ	99

KISALTMALAR

PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVC	: Poli(vinil klorür)
PET	: Polietilentereftalat
PBT	: Polibutilentereftalat
DMT	: Dimetiltereftalat
HOGOH	: Polietermakrodiol
4G	: 1,4-Butandiol
TMA	: Trimellitikanhidrit
IPA	: İzofthalikasit
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PEO	: Polietilenoksit
PSt	: Polistiren
PCI	: Polikaprolaktam
PVP	: Polivinilpirolidon
SBR	: Stiren-Butadien Kopolimeri
ABS	: Akrilonitril-Butadien-Stiren Kopolimeri
EG	: Etilen Glikol
HG	: Hekzilen Glikol
TOFA	: Ağaç Yağ Asidi
TEA	: Trietilamin
IBA	: İzobutil alkol
TEGOMER 2111	: Polidimetilsiloksan Türevi
IPDI	: İzoforondiizosiyanat
t-BHP	: Tersiyer Butilhidroperoksit
T-12	: Dibutil Kalay Dilaurat
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: ¹ H-Nükleer Magnetik Rezonans
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FA	: Ftalik Anhidrit
TMP	: Trimetilolpropan
PENTA	: Pentaeritritol
PET-HG	: Polietilenteraftalat-Hekzilen Glikol Depolimerleşme Ürünü
PET-EG	: Polietilenteraftalat-Etilen Glikol Depolimerleşme Ürünü
PET-PEG 200	: Polietilenteraftalat-Polietilen Glikol 200 Depolimerleşme Ürünü
PET-Si	: Polietilenteraftalat-Tegomer 2111 Depolimerleşme Ürünü
PEG-10.000	: Polietilen Glikol Molekül Ağırlığı = 10.000
PEG-20.000	: Polietilen Glikol Molekül Ağırlığı = 20.000

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No.</u>
Tablo 2.1. Homolog Tekrarlanan Üniteye Sahip Halka İçeren Poliesterlerin Erime Sıcaklıkları.....	5
Tablo 2.2. PET'in Fiziksel Özellikleri.....	8
Tablo 2.3. Yağların Sınıflandırılması.....	18
Tablo 2.4. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması.....	24
Tablo 5.1. Suyla İnceltilen Alkid Reçinelerin Fiziksel Özellikleri.....	76
Tablo 5.2. Suyla İnceltilen Alkid Reçinelerin Filmlerinin Fiziksel Özellikleri.....	77
Tablo 5.3. Makrobaşlatıcıların Karakterizasyonu.....	78
Tablo 5.4. Blok Kopolimerlerin Karakteristikleri.....	82
Tablo 5.5. Blok Kopolimerlerin Termal ve Mekanik Özellikleri.....	85

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No.</u>
Şekil 2.1 : Ester Değişim Prosesi ile PET Üretimi.....	12
Şekil 2.2 : Doğrudan Esterleşme Prosesi ile PET Üretimi.....	14
Şekil 2.3 : Su Bazlı Polimerlerin Viskozite-İncelme Eğrileri.....	32
Şekil 3.1 : Polimerlerin Molekül Ağırlığı-Kristallik Derecesi İlişkisi.....	38
Şekil 4.1 : Reaksiyon Düzenegİ.....	58
Şekil 5.1 : PET'in Hidroksil Bileşikleri ile Depolimerleşme Ürünlerinin FT-IR Spektrumları.....	74
Şekil 5.2 : İzosiyanat Sonlu PET Depolimerleşme Ürünlerinin FT-IR Spektrumları.....	79
Şekil 5.3 : Makrobaşlatıcıların FT-IR Spektrumları.....	80
Şekil 5.4 : Blok Kopolimerlerin FT-IR Spektrumları.....	83
Şekil 5.5 : Blok Kopolimerlerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	84
Şekil A.1 : PET-Si Blok Kopolimeri DSC Termogramı.....	91
Şekil A.2 : PET-PEG 10 000 Blok Kopolimeri DSC Termogramı.....	92
Şekil A.3 : PEG 20 000 Blok Kopolimeri DSC Termogramı.....	93
Şekil B.1a : PET-Si Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 10.4 PET-Si Makrobaşlatıcılı, % 74.4 Stiren Kompozisyonu)	94
Şekil B.1b :PET-Si Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 25.6 PET-Si Makrobaşlatıcılı, % 74.4 Stiren Kompozisyonu).....	95
Şekil B.2a : PET-PEG 10 000 Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 10.3 PET-PEG 10 000 Makrobaşlatıcılı, % 89.7 Stiren Kompozisyonu).....	96
Şekil B.2b : PET-PEG 10 000 Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 24.7 PET-PEG 10 000 Makrobaşlatıcılı, % 75.3 Stiren Kompozisyonu).....	97
Şekil B.3 : PEG-20.000 Şahıt Blok Kopolimerin Kopma-Uzama Eğrisi (% 24.7. PEG 20.000 Makrobaşlatıcılı, %75.3 Stiren Kompozisyonu).....	98

ATIK POLİETİLENTEREFTALAT'TAN ÖZEL BLOK KOPOLİMERLER VE ÇEVRE DOSTU ALKİD REÇİNE ÜRETİMİ

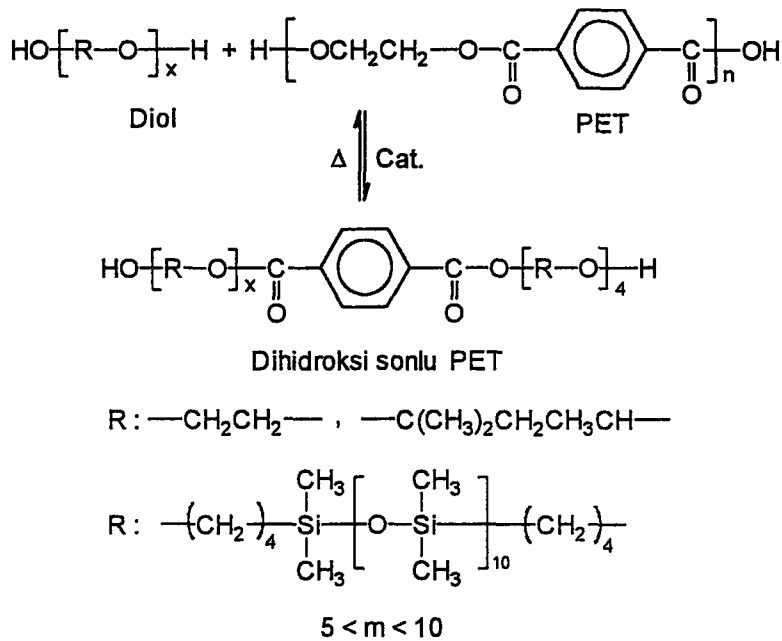
ÖZET

PET (polietilentereftalat), elyaf iplik, sıvı içeceklerin şişelenmesi ve yiyeceklerin ambalajlanması gibi çok geniş bir uygulama alanına sahip önemli bir polimerdir. Bu sebepten kullanım sonrası atılan PET'lerin değerlendirilmesi ticari ve teknolojik açıdan önem teşkil etmektedir. Polimerik malzeme üreten firmaların çoğu atık PET'lerin yeniden değerlendirilmesi için araştırmalar yapmaktadır.

Bu çalışmada PET; katalizörlerle ve iki uçlu hidroksillerle depolimerleştirilerek suyla inceltilebilen alkid reçineler ve blok kopolimerler sentezlenmiştir.

α -dihidroksi poli(dimetilsiloksan), hekzilen glikol, polietilen oksit glikoller ve etilen glikol PET'in depolimerleştirilmesinde diol olarak kullanılmıştır.

Atık PET'in glikolizis yöntemiyle depolimerleşme reaksiyonu aşağıda görülmektedir.



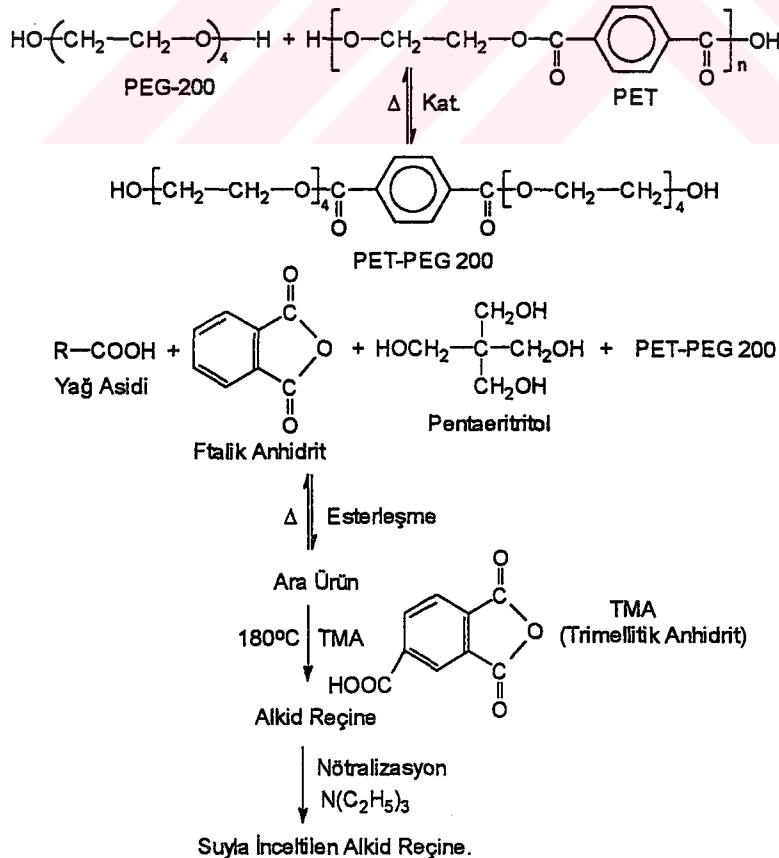
Depolimerizasyon ürünleri aromatik yapıya sahip fonksiyonlu hidroksil sonlu bileşiklerdir. Daha sonra anlatılacağı üzere sert aromatik gruplar sentezlenecek ürünlerin özellikleri üzerine önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada depolimerize edilmiş PET ürünlerinin ilk uygulaması suyla inceltilen alkid reçineler sentezleridir. Amaç suyla inceltilebilir konvansiyonel alkid reçinelerle kıyasla viskozite özelliklerinin geliştirilmesidir.

Ekonomik ve çevre faktörleri düşünüldüğünde organik çözücülerin kullanıldığı sistemler yerine suyla inceltilebilir sistemlerin yer değiştirilmesi yavaş yavaş bütün ülkelerde başlamıştır.

Alkid reçineler, nebati yağlar veya fatty asitler ve difonksiyonlu asitlerle çok fonksiyonlu hidroksi bileşiklerin esterleştirilmesiyle elde edilmektedirler. Alkid reçineler kullanılan yağ veya yağ asidinin türüne göre sınıflandırılırlar. Suyla inceltilebilir alkid reçineler, organik çözücü içeren alkid reçinelerle formülasyon açısından benzerler. En büyük farklılık, polimer iskeletinde serbest asılı karboksilli asit grubudur. Bu karboksilli asit, suyla inceltilebilir alkid reçine üretmek için bazik maddelerle nötrale edilerek suda çözünürlük sağlanır.

Aşağıda suyla inceltilebilir alkid reçinelerin reaksiyon aşamaları görülmektedir.



Uzun yağlı, kısa yağlı ve orta yağlı alkid reçineler; farklı yağ ve yağ asitleri, PET depolimerizasyon ürünlerindeki bulunduğu polihidrik alkollerle reaksiyona sokulmuş ve aminlerle nötrale edilerek suyla inceltilebilen hale dönüştürülmüştür.

Bütün reçineler, 2000 ml.lik, karıştırıcı, termometre ve inert gaz girişi bulunan dört boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. Isıtma ortamı, mantolu elektrikli ısıtıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Yağ asidi (1.05 mol uzun yağlı reçine R₁, 0.90 mol kısa yağlı reçine R₂ için), pentaeritritol (0.7 mol), PET-PEG 200 depolimerizasyon ürünü (0.3 mol) ve ftalik anhidrit (1.2 mol) cam balona yüklendi ve 230°C’de azot atmosferde çalışıldı. Esterleşme sonucu açığa çıkan su Dean-Stark düzeneği yardımıyla reçinelerin asit değeri 8’e ulaşınca kadar toplandı ve karışım 150°C’ye soğutulularak trimellitik anhidrit (0.5 mol) ilave edildi. Sıcaklık 185°C’ye yükseltildi. Asit sayısı kontrol edilerek 50-55 mg.KOH/g’a ulaşılınca reaksiyon sona erdirildi. %80 katı reçine olacak şekilde izobutil alkol ile inceltildi.

Suyla inceltilebilen alkid reçinelerin (R₁ ve R₂) ve filmlerinin viskozite özellikleri Tablo 1 ve Tablo 2 ‘de görülmektedir. PET ile üretilen alkid reçinelerin daha hızlı kurudukları ve daha sert filmlere sahip oldukları saptanmıştır.

Tablo 1. Suyla inceltilen alkid reçinelerin viskozite özellikleri

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
% katı madde	82	79	80	78
Asit sayısı mg.KOH/gr	60	45	45	46
Viskozite %80 i:B Alkolde Gardner 25°C	Z ₆ -Z ₇	Z ₂ -Z ₃	Z ₅ -Z ₆	Z ₂ -Z ₃
pH	7.6	8.6	8.6	8.3
Görünüm	Berrak	Berrak	Berrak	Berrak

Tablo 2. Alkid reçine filmlerinin viskozite özellikleri

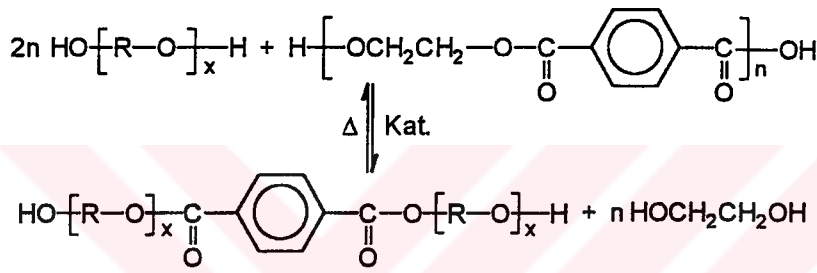
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Film Kalınlığı (μ)	20-25	20-25	20-25	20-25
Kuruma zamanı (saat)	5.5	8	14	8.5
Sertlik 5. gün Koenig	45	35	17	32
Yapışma Gt	0	0	0	0

Glikolizis ile depolimerleştirilmiş PET ürünlerinin ikinci uygulaması peroksikarbamat senteziyle blok kopolimer sentezleridir.

Tegomer 2111 (PDMS), hekzilen glikol, polietilen glikoller (değişik mol ağırlıklı) ve etilen glikol PET'i depolimerize etmek için kullanıldılar. Ele geçen hidroksil sonlu PET ürünlerinden makrobaşılatıcılar sentezlendi ve bu makrobaşılatıcıları stiren ile polimerize edildiler. Ele geçen blok kopolimerler viskozite, kimyasal ve termal analizlerle karakterize edildiler. Blok kopolimerler üç aşamada sentezlendiler.

Tereftalik Asit Oligomer Esterlerinin Hazırlanması

Depolimerleşme reaksiyonları azot atmosferde titanyum tetraizopropilat katalizörü varlığında Dean-Stark sisteminde 200°C'de 4-6 saatte gerçekleştirilmiştir. Ele geçen hidroksil sonlu oligomerler saflandırılarak kullanıldılar.

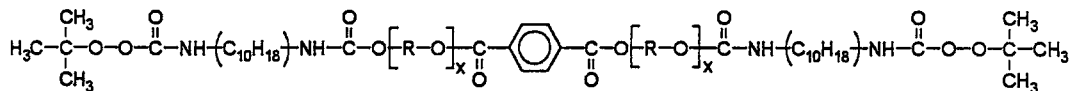


Hidroksi Sonlu Depolimerizasyon Ürünü

Makrobaşılatıcıların Hazırlanması

Hidroksi sonlu oligomerik ürünler izoforandiizosiyanatla (IPDI) reaksiyona sokularak izosiyanat sonlu oligomere dönüştürüldü. Bu reaksiyonlar 60°C'de azot atmosferde 80 saatte gerçekleştirildi. Zincir uzaması reaksiyonlarını engellemek için NCO/-OH oranı 3 olarak alındı. İzosiyanat sonlu oligomerlerin izosiyanat tayinleri uç grup titrasyonu ile tespit edildi. Tablo 3'de hesaplanan molekül ağırlıkları verilmiştir. Bu izosiyanat sonlu oligomerler T-12 katalizörü varlığında metilen klorür içinde t-butilhidroperoksit ile reaksiyona sokuldular. Reaksiyonlar oda sıcaklığında, azot atmosferde karanlıkta 200 saatte sonlandırıldı. Ele geçen ürünler petrol eterinde çöktürülerek ve vakum etüvünde kurutulularak stirenin blok kopolimerizasyonu için makrobaşılatıcılar olarak kullanıldılar.

Makrobaşılatıcıların kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir.



Makrobaşılatıcıların molekül ağırlıkları peroksijen analizleriyle hesaplanmıştır. Tablo 3’de tespit peroksit reaksiyonları sonucu ele geçen makrobaşılatıcıların molekül ağırlıkları verilmiştir.

Tablo 3. Makrobaşılatıcıların karakterizasyonu

Makrobaşılatıcı	Ağırlıkça İzosiyanat (%)	M_n^a (g/mol)	Peroksit (%)	M_n^b (g/mol)
PET-Si (Tegomer 2111)	2.4±0.05	3500±75	1.77	3615
PET-HG	11.05	760	6.8	940
PET-PEG 10.000 (PG)	0.24	35150	0.18	35350
PET-EG	4.7±0.10	1785±40	3.04	2108
PEG 20.000	0.41	20490	0.31	20650

a) İzosiyanat tayini sonucu hesaplanan; b)Peroksijen tayini sonucu hesaplanan

Kopolimerlerin Karakterizasyonu ve Sentezleri

Makrobaşılatıcılar stiren blok kopolimeri hazırlamak üzere kullanıldılar. Tablo 1’de verilen beş tip makrobaşılatıcıdan sekiz tür stiren kopolimeri sentezlenmiştir.

PEG 20.000’li makrobaşılatıcı, PET-PEG 10.000 ile yapılan kopolimer özelliklerinin kıyaslanması ve sonuçların yorumlanması maksadıyla hazırlanmıştır. Aralarındaki fark ortadaki PET ünitesinden gelen gruptur.

Çalışmalar sırasında ele geçen ara ürün ve son ürünler FT-IR ile karakterize edilmiştir.

Blok Kopolimerlerin Termal ve Mekanik Karakteristikleri

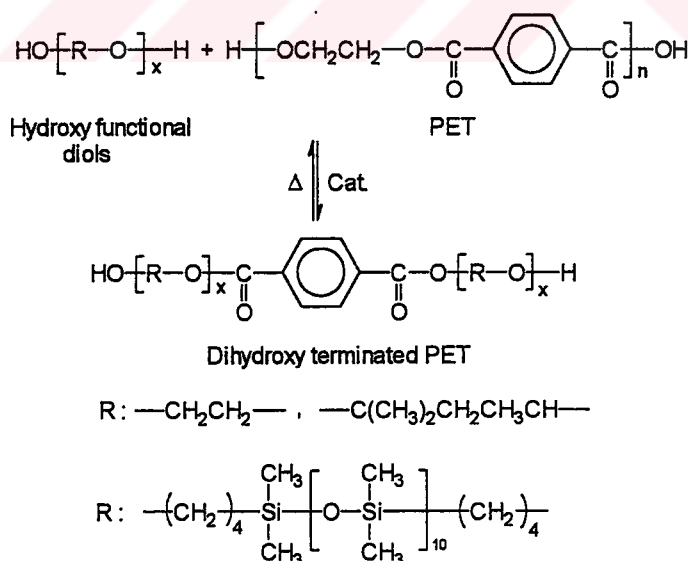
Kopolimerlerin camı geçiş sıcaklıkları DSC kullanılarak saptanmıştır. Sentezlenen blok kopolimerlerde üç yapının termal özellikleri üzerinde etkili oluşt. Ortadaki tereftabil grupları ve uçlardaki polistiren yapılarıdır. Bu iki segmentin arasında PET depolimerleşme ürünlerinden gelen gruplar bulunmaktadır. Gerilme, uzama ve young modülleri blok kopolimer filmlerinin uzama-gerilme eğrilerinden saptanmıştır.

NEW METHODS OF WATER SOLUBLE ALKYD RESINS AND BLOCK COPOLYMERS SYNTHESIS

SUMMARY

Poly(ethylene terephthalate) PET is a versatile polymer used in high volume applications, such as fiber films, bottles and food packaging. The utilization of PET waste is of considerable commercial and technological significance. Many of the leading polymer manufacturers are actively involved in investigating the utilization of the PET-waste.

In this study, a new generation of block copolymers and water dilutable alkyd resins were synthesized starting with depolymerized PET by glycolysis with some oligomeric diols. α,ω -Dihydroxy poly(dimethyl siloxane)s, hexylene glycol, poly(ethylene oxide)glycols and ethylene glycol were used as diols. Depolymerization of PET wastes by glycolysis reaction were synthesized according to the following reaction.



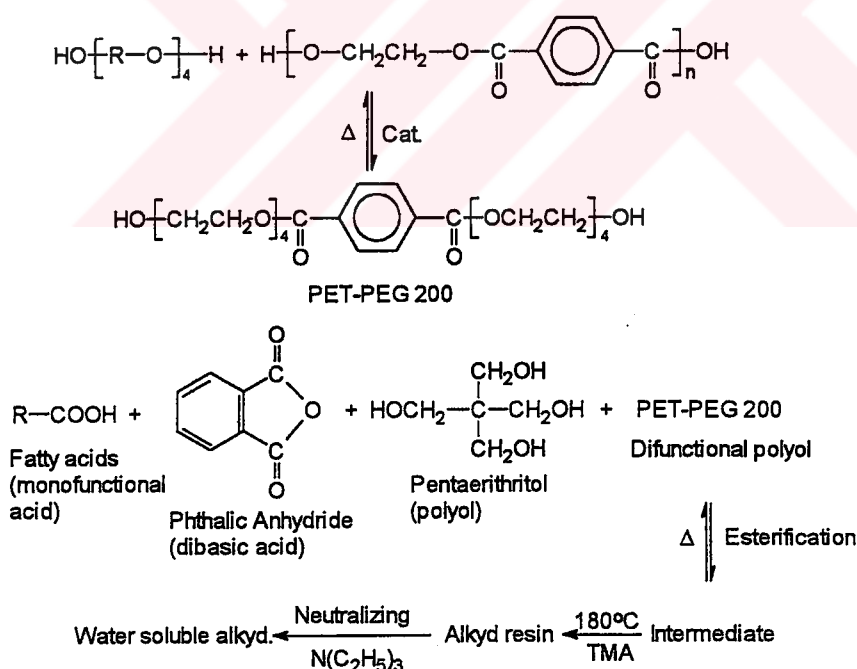
Depolymerization products have two hydroxy functional end groups in their backbones. These hydroxy functional depolymerization products are expected to be aromatic in nature since starting polymer (PET) possesses aromatic group in the structure. As will be dealt later rigid aromatic group in polyol plays an important role

on the properties of the product obtained in further application. Such as water-dilutable alkyd resins and block copolymers.

First application of depolymerized PET products are synthesis of water dilutable alkyd resins. The purpose of using depolymerized PET in water dilutable alkyds is to develop the physical properties of resin films. Particularly for reasons of economy and environmental protection, conventional paints containing organic solvents are being replaced gradually in all industrial countries by water-dilutable resins systems.

Alkyd resins are made by esterifying vegetable oils or fatty acids and various monofunctional and difunctional acids or anhydrides with a variety of di, tri, tetra functional hydroxy compounds and waste PET product which was depolymerized by using polyethylene glycol (M.W. 200). Depending on the type of oil and fatty acids used, they may be classed as air-drying that is cross-linked autoxidation of the fatty acid residues, or non air-drying resins.

Water soluble alkyd resins are similar to their solvent-borne counterparts. The major difference is that their formulation is modified to introduce pendant carboxylic acid groups along the polymer backbone. These pendant acid groups can be neutralized with basic compounds to produce water soluble soaps of the alkyd polymer.



The majority of polymers used in industrial coatings are of the carboxyl functional type neutralised, producing a quaternary ammonium salt of the polymer which is water reducible.

Several water-reducible alkyd resins, based on short oil, medium oil and long oil length, using different type of drying oil, polyol, and dibasic acid after solubilized and neutralized with different type of co-solvent and amines were studied.

All resins were prepared by charging the ingredients in a 2000 ml 4-necked flask, equipped with an efficient stirrer, thermometer and inert gas inlet. Heating was performed by means of heating mantle.

Drying fatty acids (1.05 moles Tall oil fatty acid in long oil alkyd resin R₁ and 0.90 mole TOFA in short oil alkyd resin R₂ were used) and pentaerythritol (0.7 mole) and (0.3 mole) depolymerized PET product (PET-PEG 200) and phthalic anhydride (1.2 moles) mixture was gradually heated to 230°C and stirred under N₂ atmosphere. The distillate (water) was collected by using Dean-stark apparatus until an acid number of 8 was achieved, the reaction mixture was cooled to 150°C. The second stage; reactant trimellitic anhydride (TMA) (0.5 mole) was then added. The temperature was gradually raised to 185°C and the reaction was allowed to continue to yield an acid number of 50-55. The resins was then dissolved in isobutylalcohol to 80% non volatile content.

Physical properties of water reducible alkyd resins and their films are shown in the table 1 and 2. The film with much higher hardness was produced when PET was used in the formulations. By introducing depolymerized PET, the amount of water used as solvent was increased without significant reduction in its solution viscosity and much better properties were achieved.

Table 1. Physical Properties of Alkyd Resins

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Solid content %	82	79	80	78
Acid Number (mg.KOH/gr)	60	45	45	46.52
Viscosity 80% IBA Gardner 25°C	Z ₆ -Z ₇	Z ₂ -Z ₃	Z ₅ -Z ₆	Z ₂ -Z ₃
pH	7.6	8.6	8.6	8.3
Appearance	Clear	Clear	Clear	Clear

Table 2. Physical Properties of Alkyd Resins Films

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Film Thickness (μm)	20-25	20-25	20-25	20-25
Drying Times (hr)	5.5	8	14	8.5
Film Hardness 5 th day	45	35	17	32
Adhesion Gt	0	0	0	0

R₃, R₄ : Without depolymerized PET

In this work, second application of depolymerized PET by glycolysis with some oligomeric diols were synthesis of block copolymer via peroxy carbamate mechanism. α,ω -Dihydroxypoly(dimethylsiloxane)s, hexylene glycol, poly(ethyleneoxide) glycols and ethylene glycol were used as diols.

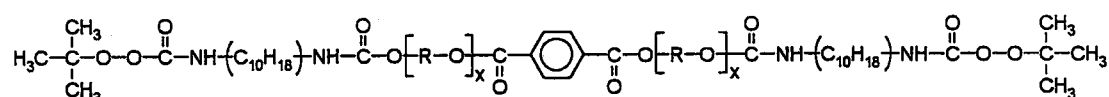
The hydroxy-terminated depolymerization products containing a terephthalyl group and oligomeric diols were used to prepare a diradicalic macroinitiator (MI). These MIs were used to polymerize the styrene monomer. The new block copolymers obtained were characterized by physical and chemical methods and mechanical and thermal analysis.

Preparation of Oligomeric Esters of Terephthalic Acid.

The depolymerization experiments were carried out in a Dean-stark apparatus by glycolysis in the presence of titanium tetra isopropylate as a catalyst under a nitrogen atmosphere at 200°C for 4-6 hr. depending on the type of oligomeric diols. The molar ratio of oligomeric diols to PET was held at 2.1 n where n is the repeating unit number of PET. The hydroxylated oligomeric obtained were purified.

Preparation of Macroinitiators

The hydroxy-terminated depolymerization products of poly(ethylene terephthalate) (DHTD PET) were reacted with isophorone diisocyanate (IPDI) to obtain diisocyanate-terminated depolymerized poly(ethylene terephthalate) (DITD PET) in the first step. This reaction was carried out in dichloro ethane solution at 60°C under a blanket of dry nitrogen for 80 hr. The molar ratio of IPDI to DHTD PET was held at 3 to prevent chain extension. The isocyanate contents of the end-capped products were determined by end-group titration of isocyanates. The calculated molecular weights are given in Table I. After the isolation from the unreacted IPDI, DITD-PET was reacted with t-butylhydroxyperoxide in methylene chloride by using a T-12 catalyst. The reaction was carried out under a nitrogen atmosphere at room temperature in the dark for 200 h. The molar ratio of t-butyl hydroxyperoxide to urethane ($-\text{OOH}/-\text{NCO}$) was approximately. 3, to prevent undesired chain extension. The resulting products were isolated by precipitating in petroleum ether; they were filtered and dried in vacuum at room temperature, and used as macroinitiators for the polymerization of styrene. The structural formula of macroinitiators can be represented as follows:



The molecular weights of the products were calculated from peroxide analysis. The results were collected in Table 3.

Table 3. Characteristics of macroinitiators

MI No	Isocyanate Weigh (%)	M_n^a (g/mol)	Peroxide Weigh (%)	M_n^b (g/mol)
PET-Si	2.4±0.05	3500±75	1.77	3615
PET-HG	11.05	760	6.8	940
PET-PEG 10.000	0.24	35.150	0.18	35.350
PET-EG	4.7±0.10	1785±40	3.04	2108
PEG 20.000	0.41	20.490	0.31	20.650

a: Calculated from isocyanate content; b: Calculated from peroxide content

Synthesis and Characterization of Copolymers

These macroinitiators (MI) were used to prepare block copolymers of styrene. Eight copolymers of styrene were synthesized from the five types of macroinitiators (MI) given in Table III.

PEG 20.000 was used to prepare macroinitiator to compare the results with PET-PEG 10.000. The difference in these two MI's is only the PET group in the middle of the PET-PEG 10.000.

These macroinitiators were used as starting material for the synthesis of ABA type styrene (A block) containing block copolymers. Intermediates and the products were characterized by FTIR spectroscopy.

M_v values are between M_n and M_w values of copolymers found by GPC. Two different intrinsic viscosity-molecular weight relationships were used to calculate M_v values depending on the siloxane or PEO containing PS block copolymers.

Thermal and Mechanical Characteristics of Block Copolymers

The glass transition temperatures of samples were determined by DSC thermograms studied above room temperature. In these block copolymers three different special groups affect the thermal characterization of the samples; terephthalyl groups are in the middle, and PS chains in the outer. EG, HG, PEG 10.000, and PDMS groups are between these two hard segments.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda ambalaj ve paketlemeye hizmet veren sanayicilerin maliyet ekonomisini ön plana çıkarmaları plastik malzemelerin fazlaca kullanımını gündeme getirmiştir. Bu plastik malzemelerden başlıcaları poşetleme ve ambalajlamada kullanılan polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC) ve başlıca şişe yapımında kullanılan polietilentereftalat (PET)'dir. Bu malzemelerden yapılan ambalajlama ürünlerinin kullanımı sonrası çöp olarak atılması hem çevre kirlenmesine hem de bir değer olan bu malzemelerin kaybına neden olmaktadır. PE, PP ve PVC gibi malzemelerin kimyasal yapıları bakımından kolay bir prosesle tekrar kullanıma sokulabilmesinden dolayı ülkemizde belli bir oranda kullanılabilirliği mevcuttur. Fakat su, kola, soda v.s. gibi sıvı içecekleri şişelemede kullanılan PET kullanım sonrası geri kazanabilme proseslerine sokulmadığı takdirde uzun yıllar doğada bozunmadan kalabilmektedir. Bu nedenle son yıllarda atık PET'lerin tekrar kullanılabilir hale getirilmesine ilişkin çalışmalara başlanmıştır [1].

Yapılan bu çalışmada, bir poliester olan PET'in transesterleşme reaksiyonu yardımıyla depolimerleşmesini gerçekleştirmek ve bu ara ürünlerden daha önce sentezlenen poliüretan [2] ve poliesterler [3] gibi PET'in yeniden değerlendirilebilmesinin yanı sıra PET'in sahip olduğu kimyasal yapı göz önüne alınarak, daha üstün nitelikli polimerler eldesinin araştırılması ve PET'in bu polimerik yapılara kazandırdığı fiziksel özelliklerin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçtan hareket edilerek suyla inceltilebilen alkid reçinelerin [4] fiziksel performanslarının geliştirilmeleri, silikon içeren kopolimerlerde PET depolimerleşme ürünlerinin kazandırdığı özellikler ve yanma geciktiricili poliester reçinelerin sentezleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir

BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1. Poliesterler [5a,b]

2.1.1. Tarihçesi

Poliesterler, ana zincirleri üzerinde tekrarlanan ünitelerinde karboksilat ester gruplarını taşıyan büyük molekülü polimerlerdir. Poliesterler başlıca dihidroksi alkollerin dikarboksilli asitlerle polikondenzasyonu ile veya hidroksi karboksilli asitlerin self-kondenzasyonu ile elde edilmektedir.

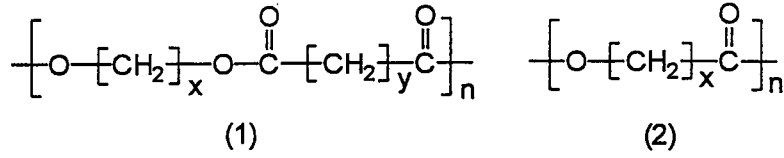
Poliesterler üzerine ilk araştırmalara 1833 yılında başlanmıştır. Ancak ilk sonuç verici çalışmalar 1920'lerde Kienle tarafından gerçekleştirilmiştir ki bu günümüzde halen üretilmekte olan alkid reçine teknolojisinin kaynağı olmuştur. Aynı zamanda Carothers'in poliesterlerle başlayan araştırmalarının, kondenzasyon polimerleşme kimyasını molekül yapıları arasındaki bağıntıları ve polimer özelliklerini açıklamasına ışık tutmuştur. Bu çalışmalar ve sonuçlar Flory tarafından geliştirilerek düzenlenmiştir. Carothers'in temel sonuçları 1935'te sentetik modern tekstil sanayinin büyümesinde büyük rolü olan Naylon 6,6'nin 1941'de de Dickson ve Whinfield tarafından polietilen tereftalatın keşfine önderlik etmiştir. Yine bu sonuçların liderliğinde 1930'lu yılların sonlarında doymamış poliester reçineler ve 1950 yılı ortalarında darbelere dayanıklı yüzey kaplayıcı polikarbonat reçineleri geliştirilmiştir.

2.1.2. Poliester Özellikleri

Poliesterlerin özellikleri, tekrarlanan ünitelerinin hareket kabiliyeti, polaritesi, geometrisi ve yapılarındaki karboksilat ester gruplarının miktarı ile değişiklik göstermektedir. Poliester; poliamid ve poliüretan gibi moleküller arası güçlü etkileşim göstermediklerinden yapı üzerindeki değişikliklere karşı daha hassastır.

2.1.2.1. Lineer Asiklik Poliesterler

Genel yapı formülleri



şeklinde olan poliesterlerdir. x ve y değerlerinin 2'den büyük olduğu durumlarda (1) ve (2) nin kristal erime sıcaklıkları (T_m) sırasıyla 40°C ve 90°C'dir. Aynı durumda camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ise yine sırasıyla -70°C ve -30°C ve yoğunlukları 0,9-1.3 gr/cm³ olan renksiz kristal katılardır. Molekül ağırlıkları arttıkça alifatik poliesterlerin mekaniksel mukavemetleri artmaktadır. Genel olarak bu tür poliesterler, keton, amid ve fenollerde çok iyi, klorohidrokarbon, 1,4-dioksan, furan ve aromatik hidrokarbonlarda orta derecede, alkollerde çok az çözünürler. Suda ise çözünmezler. Normal koşullarda ozon veya havayla kolay kolay oksitlenmezler. Fakat amonyak, hidrazin, sıcak alkali çözeltiler ile poliesterlerin ester bağının karboksil fonksiyonunu tuza ve hidroksil grubuna parçalayan primer ve sekonder aminlerde çok hızla bozunurlar. Poliesterlerin suyu sevmeyen karakteri sayesinde normal sıcaklıklarda seyreltik mineral asitlerle ve suyla herhangi bir tepkime vermezler. Bu durum onlara bu şekilde fiziksel mukavemet istenen durumlarda kullanım alanı açmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda su buharına uzun süre maruz bırakılırsa hidroliz olurlar. Aynı zamanda formik asit gibi güçlü organik asitlerde çözünürler. Hidrolize uğramamaları için uç gruplarının bloke edilmesi veya karboimidlerle reaksiyonları geliştirilmiştir.

Lineer alifatik poliesterlerin ısıya dayanıklılıkları genel olarak 200°C'ye kadar mükemmeldir. Özellikle vakumda 200-250°C arasında Mg, Sn(II), Ce(II), Fe(III), titanyum alkoksitler veya antimontrioksit katalizörleri varlığında poliesterler mono, disiklik esterler veya laktonlar vermek üzere depolimerize olurlar. 250°C'den daha yüksek sıcaklıklarda tipik eliminasyon mekanizmaları, üzerinden vinil ve karboksil uçlu yapıları oluşturarak bozunurlar.



2.1.2.2. Halka İçeren Poliesterler

4

Tablo 2.1. Homolog Tekrarlanan Üniteye Sahip Halka İçeren Poliesterlerin Erime Sıcaklıkları (T_m)

Seri No	Polimerik Yapı Adı	Tekrarlanan Ünite Formülü	Tekrarlanan Ünite'deki X'e Bağlı Erime Sıcaklığı (°C)						
			0	1	2	3	4	5	6
1	Polialkilen Tereftalat			269	285	233	232	134	154
2	Polialkilen iso-ftalat				240	132	152	Amorf	140
3	Polialkilen 4,4-benzoat				>350	280	328	217	240
4	Polialkilen 2,8 naftalen dikarboksilat			340	266	199	241	135	211
5	Polialkilen sulfonil 4,4-dibenzoat				340	320	-	288	279
6	Poli p-fenilen alkilen dikarboksilat		>350	267	310	194	230	165	186
7	Poli p-ksilen alkilen dikarboksilat		214	-	115	58	81	67	82
8	Poli p-fenilen dialkilen tereftalat		>350	265	320	155	220	125	-

Aromatik substitue olmuş poli(1,2-propilen tereftalat) ve poli(etilenmetiltereftalat) izomer çifti baş-baş, baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk yapısında gelişigüzel dağılmıştır. Bu yüzden herhangi bir kristal düzene girmediğinden amorf reçine şeklindedir. Oysa simetrik substitue olmuş poli(etilen-2,5-dimetil tereftalat) kristaldir. Fakat PET'den daha düşük erime noktasına sahiptir ($T_m = 175-180^\circ\text{C}$). Bununla birlikte asimetrik substitue olmuş poliesterlerde kristallilik, bileşenlerin türleri arasındaki oran ayarlanarak sağlanabilir. Bu sebepten poli(etilenflorotereftalat), poli(tetrametilenmetiltereftalat) ve poli(hekzametilen bromotereftalat) kristaldir.

2. Seride bulunan polietilen isoftalatlardan tekrarlanan ünitelerindeki simetrik yapının poliester özellikleri üzerindeki önemi görülmektedir. Meta yerine substitue olmuş halka içeren bu polimerler güç bir şekilde sadece özel tekniklerin yardımıyla kristallendirilebilmektedir. Bu yüzden asidin simetrik dihidroksi alkollerle yaptığı esterler kristal değildir.

3. Seride ise dikarboksilliasit'in sahip olduğu sert bileşenlerin poliestere kazandırdığı özellikler görülmektedir. Erime sıcaklıklarının 1. Seriyeye kıyasla daha yüksek oldukları görülmektedir.

4. Seride ise yine dikarboksilli asitteki grupların etkisinin verildiği poliester türü görülmektedir.

5. Seride $X=2$ ve $R=$; $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ gibi gruplar var ise T_m 'ler $150-200^\circ\text{C}$ arasında değişir. Fakat $R=$; $-\text{SO}_2-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ gibi güçlü polar gruplar var ise T_m değerleri yükselir.

6. Seride orto hidrojen atomlarının sterik hacimlerinden dolayı $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ eksenini etrafında $-\text{O}-\text{CO}-$ grubunun dönmesini engelleyeceğinden, bu gruptaki poliesterler daha yüksek erime sıcaklığına sahiptir.

7. Seride benzilik metilen gruplarından dolayı seri 6'ya göre daha düşük erime sıcaklıkları gösterir.

8. Seride ise tekrarlanan üniteye artan fenil halkası polimere daha yüksek erime sıcaklığı kazandırmaktadır.

2.1.3. Önemli Ticari Tereftalat Poliesterler

2.1.3.1. Gelişme Safhası

PET keşfedildi ve II. Dünya savaşı sırasında İngiltere’de elyaf yapan polimer olarak gündeme geldi. Fakat poliester elyafların üretimi, satışı ve ticari olarak gelişimi 1950’lere kadar gecikmeye uğradı. O zamanlar bu tür poliesterler üreten firmalar İngiltere’de ICI Ltd. Amerika’da E.I. Dupont başlıcalarıydı. O sıralar bu tür poliester elyafların ticari ismi Terilen ve Dacron olarak biliniyordu. Daha sonraları ise bir çok ülkede çeşitli firmalar farklı adlar altında kendi patentleriyle poliester üretimine başladılar.

Günümüzde poliesterler artık bir çok uygulama alanı bulmuştur. Fotoğraflardan, video kasetlerine, elektrik izolasyonundan yüzey kaplayıcı levhalara, dekorasyon ürünlerinden ambalaj malzemelerine uzanan bir uygulama alanına sahiptirler.

1970’li yıllarda Melinar PET olarak ICI, Polyclear olarak Hoechst ve Kodapak olarak Eastman Chemical injeksiyonluk yüksek molekül ağırlıklı (25.000-30.000) PET’leri üretmeye başladı. Bu PET’lerden karbonatlı içecekler ve şarap, bira v.s. gibi yumuşak içkileri şişelemede yararlanılmaktadır. Bunun yanısıra yüksek mukavemetinden dolayı endüstriyel sıvı ürünlerin depolanmasında da kullanılmaktadır.

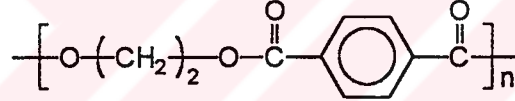
PET’in kullanım avantajları, cam gibi şeffaflığa sahip olması, hafif olması ve PET kapların kolay kolay kırılmaz olması, aynı zamanda ikame malzemelerle karşılaştırıldığında enerji ve taşınım masraflarının azaltılması olarak sıralanabilir.

Bir çok alanda kullanım üstünlüğü olan PET’in fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir [5a,b].

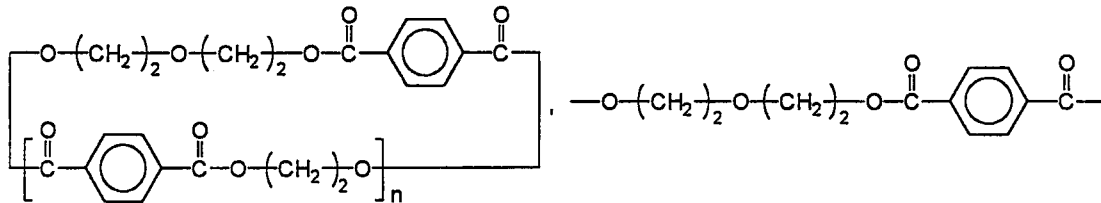
Tablo 2.2 PET'in fiziksel özellikleri

Özellik	
Özgöl ağırlık	1.375
TERMAL ÖZELLİKLER	
Erime Sıcaklığı (°C)	255
Özgöl Isısı Mj/(kgK)	1.2
Genleşme Katsayısı K ⁻¹	7 x 10 ⁻⁵
Yumuşama sıcaklığı (°C)	235
MEKANİK ÖZELLİKLER	
Gerilme Mukavemeti N/m ²	81
% Uzama	4
% Kopma Uzaması	70
Gerilme modülü N/m ²	2800
Darbe Mukavemeti Kj/m ²	3
Rockwell Sertliği m	85

2.1.3.2. Kimyasal Yapıları



PET'in bu şekildeki lineer yapısı, işleme sırasında örneğin poliestester filmin metalleşmesi gibi bir takım problemlere yol açmaktadır. Bu yüzden PET'in içerisine etilen glikolün dimerleşmesi ile % 2-5 mol oranında diglikol üniteleri girer. Bu küçük oranlarda siklik oligomer yapısında olabilir.

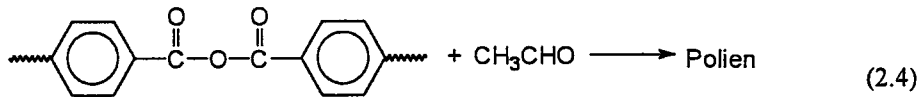
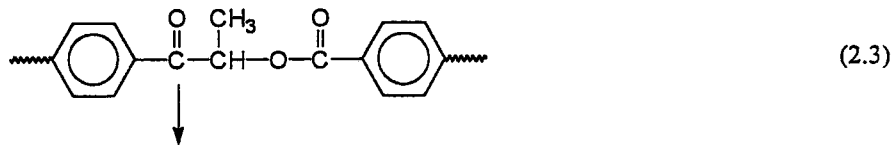
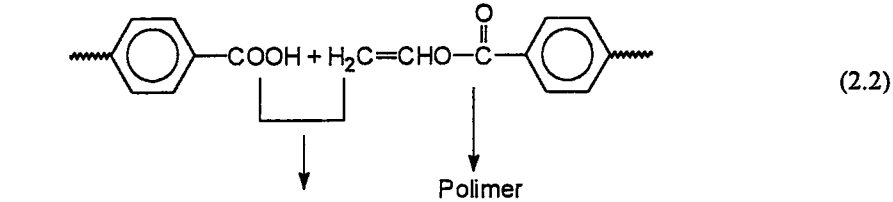
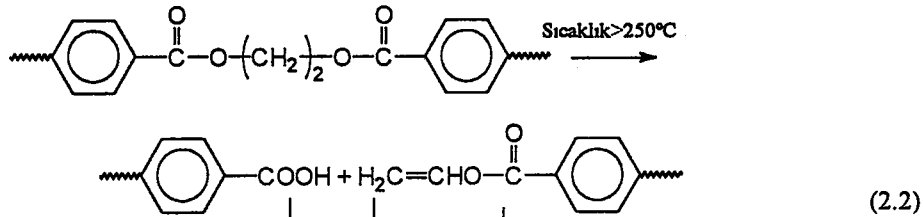


Bu sebepten PET'in içerisinde kopolimerize olmuş ester grupları erime sıcaklığı T_m 'i düşürür. Her % 1 mol eter ünitesi erime sıcaklığında 2.2°C 'lik bir düşüşe neden olmaktadır. Bu saptanamayan diglikol üniteleri elde edilen poliester elyafın boyanması işleminde değişik sonuçlara neden olmaktadır ve aynı zamanda PET'in bozunma reaksiyonlarına karşı kararlılığını azaltmaktadır.

2.1.3.3. Isısal Bozunumu

Poliesterlerin, ısı, kimyasal ve fotokimyasal etkilere karşı davranışı kullanım alanları ve işlenmesi açısından son derece önem taşımaktadır. Kristal yapıdaki PET ve PBT, oda sıcaklığında veya biraz üzerindeki sıcaklıklarda seyreltik mineral asitlere, nonbazik tuzlara ve birçok yaygın organik çözücülere karşı oldukça dayanıklıdır. Poliesterler düşük nem absorbesitesine sahip olduklarından normal sıcaklıklarda sudan etkilenmezler. Fakat yüksek sıcaklıklarda su, ester gruplarını hidrolize uğratarak $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ uç grupları açığa çıkarır. 150°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda suyla hidroliz çok hızlı gerçekleştiğinden, PET ve PBT'nin su içeriği işlemler sırasında problemler çıkartacağından 30 ppm'den az olmak zorundadır.

Yüksek sıcaklıklarda PET aynı zamanda;



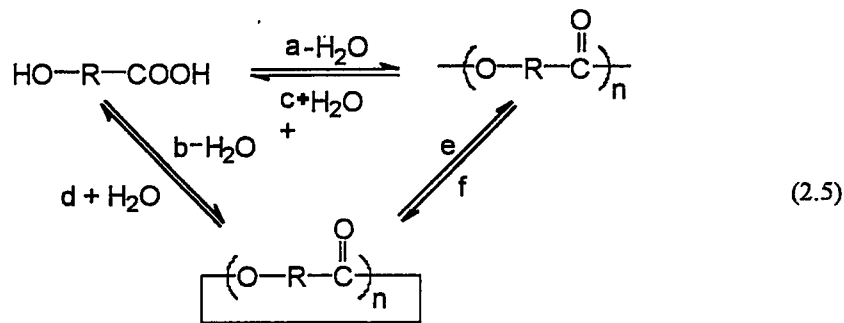
İlk kırılma karboksil ve vinil ester gruplarını ortaya çıkarır ve bunların reaksiyonu sonucu asetal ester ana kademe üzerinden karboksilli anhidrit bağlı yapıya dönüşür. Asetaldehit ve vinil ester gruplu polimerik yapı polimerleşerek poliene dönüşür. Bu polienin oluşması ise poliesterlerde renkte kararmalara neden olur. Aynı zamanda bu reaksiyonlar sonucu açığa çıkan asetaldehitin sakıncalı olmasından dolayı PET'den yapılan içecek ve yiyecek kaplarında asetaldehit içeriğinin 3 ppm'den az olması zorunludur.

2.1.4. Poliester Sentez Yöntemleri

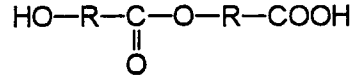
Lineer poliester sentezleme için bir çok reaksiyon türü mevcuttur. Fakat pratik ve sonuç açısından en önemlisi her kademede ester bağlarının ortaya çıkması ile gerçekleştirilendir. Ester gruplarının her kademesinde ortaya çıktığı sentez yöntemleri iki ana grup altında toplanabilir.

Birinci bahsedilen grup, kullanılabilir iki fonksiyonlu başlangıç maddelerin çokluğu ve kolay bir şekilde kopoliester oluşum açısından daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Diğer taraftan halka açılması ile siklik esterlerin polimerleşmesi sonucu oluşan yapı sınırlıdır ve kullanılabilir başlangıç maddeleri de çok azdır.

Aşağıda bu iki tür prosesin bir denge içerisinde verilen akım şeması görülmektedir.



Hidroksi karboksilik asidin self kondenzasyonunda reaksiyonun birinci basamağı düşünüldüğünde esterleşme ya tek moleküllü siklik ester O-R-C(=O) ya da iki moleküllü dimerik hidroksi ester asit vermek üzere gerçekleşir.



Dimer ürünler a yolu üzerinden benzer reaksiyonla trimere daha sonraları polimere dönüşür. b yoluyla ise benzer şekilde siklooligoester oluşur. c ve d'nin tersinir reaksiyonları ester örneklerinin hidroliz dengelerini temsil etmektedir. Reaksiyon siklik esterlerin halka açılması ile lineer poliesterlere dönüşümünü ve f yoluyla da depolimerizasyon gerçekleşerek tekrar siklik esterlere dönüşümünü göstermektedir.

2.1.5. Tereftalat Poliester Üretim Prosesleri

Ticari amaçlı tereftalat poliesterlerin başlıcaları olan PET (polietilentereftalat) ve PBT (polibutilen tereftalat) üretimi başlıca iki prosesle gerçekleştirilmektedir. Bu proseslerden birincisinde uygun dioller kullanılarak dimetiltereftalatla ester değişim reaksiyonları, ikincisinde ise tereftalik asidin doğrudan esterleşmesi ile oluşmaktadır.

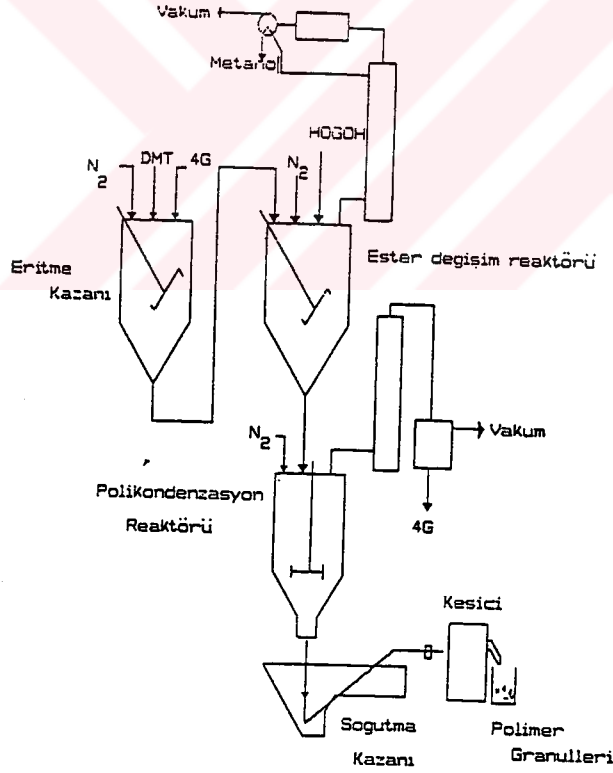
2.1.5.1. Ester Değişim Prosesi

Dimetil tereftalatın bir molü ile 2-2.1 mol diolün karışımı katalizör varlığında 150-210°C'lere kademeli olarak ısıtılır. Açığa çıkan metanol ortamdan uzaklaştırılır. Bu esnada az da olsa bir miktar diol de kaybolur. Oluşan hidroksietiltereftalat ürünü vakum altında ve daha yüksek sıcaklıklarda polikondenzasyon gerçekleştirmek üzere reaktöre aktarılır. Reaksiyon dönüşümü artsın diye reaktanların erimiş tutulması zorunludur. Oluşan polimer reaksiyon ortamından alınır.

Polikondenzasyonun gerçekleştiği ikinci basamakta 250-280°C ve 0.5-1 mmHg basınç altında çalışılır. Polimerleşmenin kontrolü karıştırıcıya bağlı erimiş durumdaki polimerin viskozitesini gösteren viskozimetrelerle yapılır. Reaksiyon istenilen viskozite değerine ulaştığında kesilir ve ürün soğutularak katı hale ve sonrasında granül hale getirilerek reaktörden azot atmosferinde boşaltılır. Şekil 2.1'de böyle bir polimerleşme ile gerçekleşen poliester üretim prosesi görülmektedir.

Özellikle elyaf olarak kullanılan poliester ürünlerin özellikleri fiziksel olarak kullanım koşullarına ve polimerin yapısına bağlıdır. Örneğin ısısal bozunumun veya

Özellikle elyaf olarak kullanılan poliester ürünlerin özellikleri fiziksel olarak kullanım koşullarına ve polimerin yapısına bağlıdır. Örneğin ısısal bozunumun veya diglikol gruplarının oluşması, poliester elyafın rengini, boyanabilirliğini ve son ürün dayanıklılığını etkiler. Bu dezavantajları en aza indirmenin bir yolu her iki aşamada kullanılan katalizatöre bağlıdır. PBT için titan esaslı katalizatörler her iki kademe için uygundur. Fakat PET için her iki safhada ayrı ayrı kullanılacak bir çift katalizatör sistemi gerekmektedir. Birincisi ester değişim için, ikincisi ise polimerleşme için etkin katalizatörlerdir. Ester değişim için tipik katalizörler; çinko-, kalsiyum-, magnezyum-, mangan-asetatlar, polimerleşme için ise antimontrioksitdir. Polimerleşme için başlangıç maddelerinin yanısıra stabilizatörler, triarilfosfit ve triarilfosfat gibi katalizörlerin çözünmeyen tereftalat tuzlarının çökmesini engelleyen renk geliştiriciler kullanılır.



Şekil 2.1. Ester değişim prosesi ile PET üretimi

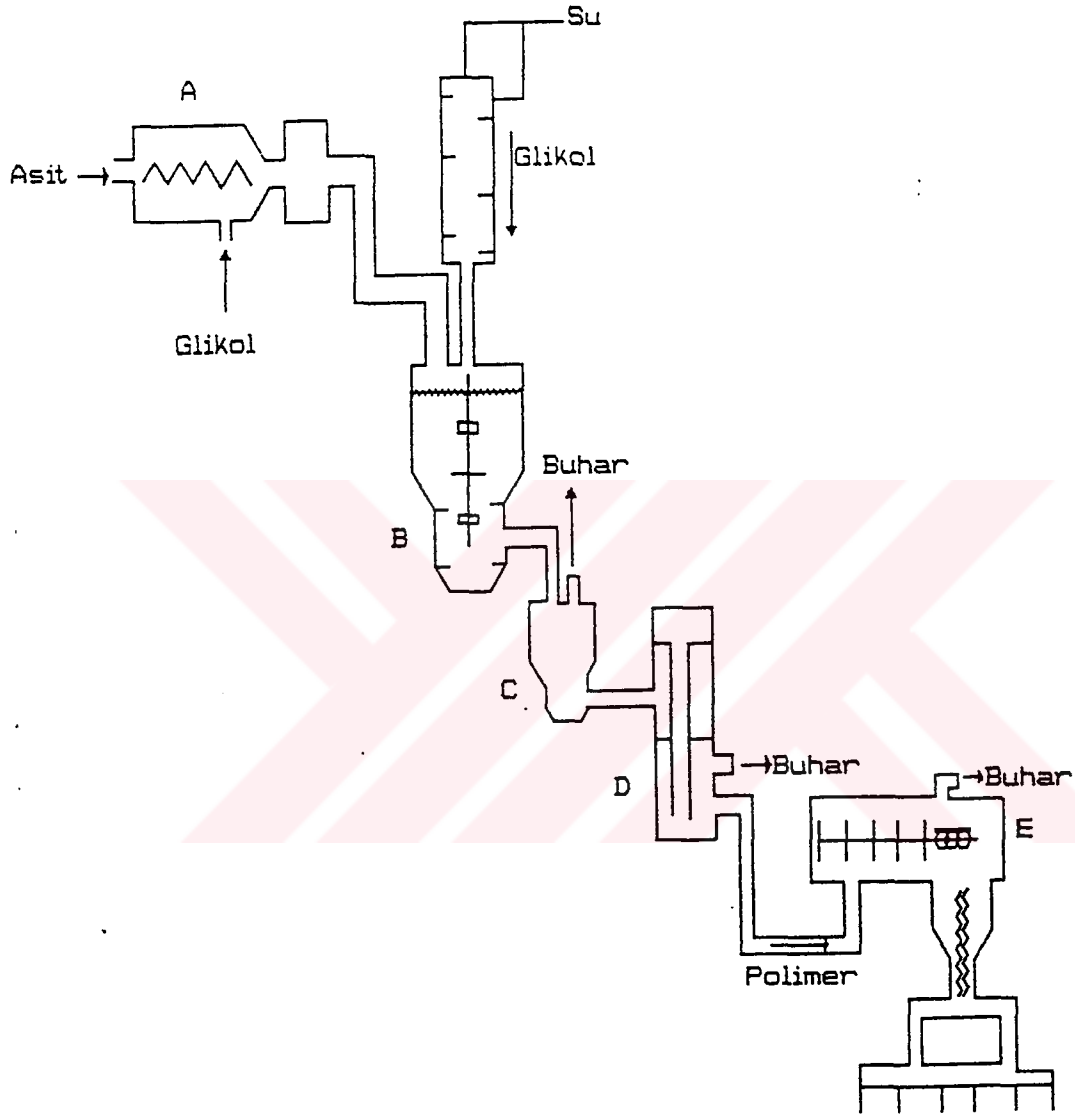
DMT=Dimetiltereftalat, HOGO=polietermakrodiol ; 4G=1.4 Butandiol.

Fiziksel nedenlerden dolayı ester değişim reaksiyonunu tam olarak gerçekleştirmek güçtür. $-\text{COOCH}_3$ sonlu gruplardan küçük de olsa bir miktar polimerleşme ortamında kalmaktadır. Bu yüzden ele geçen PET'in intrinsik viskozitesinin değeri en fazla 0.9 dl/g olmaktadır. Bu yüksek dayanıklılık gerektiren poliester ipliklerin sahip olması gereken değerden küçüktür. Daha yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek intrinsik viskozite değerlerine ulaşmak için daha önce bahsedilen katı hal polimerleşmesi gerekmektedir.

2.1.5.2. Doğrudan Esterleşme Prosesi

Bu prosesle PET üretmek için, yüksek sıcaklıklarda etilen glikol ile tereftalik asidin bir ürünü olan etilen tereftalat oligomerleri arasındaki esterleşme reaksiyonlarından yararlanılmaktadır. şekil 2.2'de doğrudan esterleşme yoluyla PET elde edilmesinin akış diyagramı görölmektedir.

Önce tereftalik asit, etilen glikol ve çok az miktarda su A mikserine gönderilir. Burada harmanlandıktan sonra ilk esterleştirici B reaktörüne vakum altında aktarılır. Bu reaktörde reaksiyon sıcaklığı 250°C ve 276 kpa (40 psig) basınç altında çalışmaktadır. Esterleşme esnasında açığa çıkan su kondenserden atılır. Reaksiyon % 85-95 dönüşümle yaklaşık 3 saat sonra sona erer. B reaktöründe kısmi olarak esterleşen ara ürün ikinci esterleştirici olan C'ye pompalanır. Burada ise reaksiyon sıcaklığı 245°C ve atmosfere açık şekilde çalışılır. 2 saat sonra dönüşüm % 98'lere ulaşır. Bu aşamada ele geçen üründe serbest tereftalik asit ve etilen glikol kalmamıştır. Ortalama $\text{DP}=2.75$ 'tir. Bundan sonra malzeme antimontrioksit katalizatörü varlığında D reaktörüne alınır. Bu reaktörde sıcaklık 255°C 'den başlayarak adım adım 275°C 'ye yükseltilir. Basınç ise 8-10.7 kpa (60-80 mmHg)'den 1.3-3.3. kPa (10-25 mmHg)'ya düşürölür. Bu reaktörde ele geçen polimerin DP'si 25-30'lara yükselmiştir. Daha sonra 298°C ve 1 mmHg'da çalışan son polimerleştirici E kazanına yüklenen poliester intrinsik viskozitesi $[\eta] > 0.95$ ve DP'si 200 olarak boşaltılır.



Şekil 2.2. Doğrudan esterleşme prosesi ile PET üretimi
A-E konu içerisinde açıklanmıştır.

2.2. Alkid Reçineleri

2.2.1. Alkid Reçinelerin Özellikleri

Alkid terimi ilk defa 1927'de Kienle tarafından, polihidrik alkol ile polifonksiyonel asitlerin reaksiyonu sonucunda oluşan poliestерleri tanımlamak için kullanılmıştır. Bu tip reçinelerin karakteristik özelliklerinin, yağ ile modifiye edilerek iyileştirilebileceği keşfedilmiştir. Daha sonra, yağ modifiye terimi atılarak, bu tip kaplayıcı maddeler için sadece alkid terimi kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan, ancak yağ modifikasyonu içermeyen saf poliestер bazlı kaplayıcı maddelere de yağsız alkid veya doymuş poliestер denmiştir.

Yüzey kaplama endüstrisinde alkid reçineler, diğer solvent bazlı organik kaplayıcı maddeler içinde son 30 yıldır hala en yüksek oranı teşkil etmektedir. Bunun bir çok nedeni vardır. Depolama stabilitesinin yüksek olması, maliyet/performans dengesi açısından ucuz olması ve istenilen preformans özelliklerine ulaşmak için modifikasyon kolaylığı gibi başlıca nedenler sıralanabilir. Alkid reçineler hızlı ve sert kuruyan, düşük esneklikli film özelliklerinden, yavaş kuruyan, yumuşak ve esnek film özelliklerine kadar değişik şekillerde modifiye edilebilir. Rozin, fenolik, stiren ve akrilatlarla modifiye edilen reçinelerin kuruma ve performans özellikleri daha da mükemmelleştirilebilir. Poliamid reçinelerle modifiye edilerek, tiksotropik alkid reçineleri elde edilir. Bu ürünler dış şartlara karşı mükemmel dayanıklılık gösterdiği gibi parlaklıklarını da çok uzun süre koruyabilmektedirler.

Alkid reçineler poliestер olduklarından ve özellikle oksidasyonla kuruyan filmleri, normal ester hidrolizine maruz kalabilecek olmalarından dolayı, suya, alkalilere ve asitlere karşı hassastırlar. Diğer taraftan, ester yapıları, aynı yağ uzunluğundaki epoksi esterlere kıyasla, ultraviyole ışınlarına ve ısıya karşı dayanıklı olup, parlaklık ve renklerini uzun bir süre koruyabilirler [6].

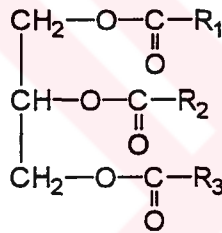
2.2.2. Hammaddeler

2.2.2.1. Trigliseridler (Yağlar)

Trigliseridler, bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunurlar. Bunlar uzun zincirli yağ asitleri içeren tri-gliseridler yapısında olup, bir mol gliserinin üç mol yağ asidiyle oluşan esterleridir. Asitlerin zincir uzunlukları C_{12} 'den C_{18} 'e kadar değişir, ancak en çok rastlanan C_{18} türleridir.

2.2.2.2. Trigliseridlerin Yapısı

Trigliseridlerin genel yapısı aşağıdaki gibidir.



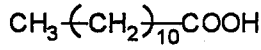
R_1, R_2, R_3 yağ asidi radikalleridir.

Yağ asitleri genel formüle sahip olsalar bile, bunlar kendi aralarında bazı noktalarda farklılık gösterirler. Bu farklılıklar;

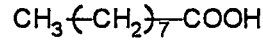
- $\text{C}=\text{C}$ çifte bağ sayısı (doymamışlık derecesi)
- Çifte bağların rölatif pozisyonu (konjugasyon derecesi)
- Karbon iskeletinde polar grupların olup olmadığı (OH veya $\text{C}=\text{O}$)

Yağlar birbirleriyle karşılaştırıldığında; özelliklerindeki bu farklılığın nedeni, yağ asidi yapılarındaki farklılığın bir fonksiyonu olmasından dolayıdır. Her bir yağ molekülünde birden fazla yağ asidi türü bulunabileceğinden, belirli bir yağın özellikleri direkt olarak yağ asidi kompozisyonu ile ilişkilendirilir. En çok kullanılan yağ asitleri aşağıda verilmiştir

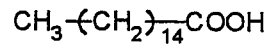
Laurik asit



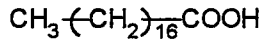
Miristik asit



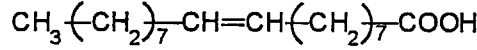
Palmitik asit



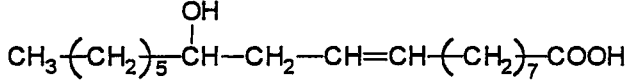
Stearik asit



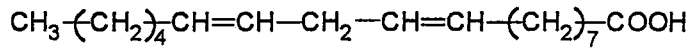
Oleik asit



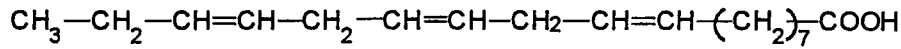
Risinoleik asit



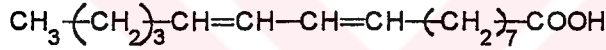
Linoleik asit



Linolenik asit



Eloestearik asit



2.2.2.3. Trigliseridlerin Sınıflandırılması

Gliserid yağları genellikle kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlar diye sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflandırma, yağın havada kuruyabilme yani atmosfer koşullarında belirli bir film oluşturabilme yeteneğini yansıtır. Bu yetenek direkt olarak yağ asidi kompozisyonu ile ilişkilidir.

Genel olarak en az iki çift bağ içeren yağ asitleri, havadaki oksijen ile reaksiyona girerek çapraz bağ oluşturur. Bu tip yağlar hava kurumalı yağlar diye sınıflandırılır. Kurumanın hızı çift bağların konjuge olmasıyla artar. Tablo 2.3'de organik yüzey kaplamada kullanılan bazı yağların kuruma yeteneklerine göre sınıflandırılmaları görülmektedir. Reaksiyon mekanizması (2.6 - 2.14)'de görülmektedir.

J.H. Greaves hava kurumalı özelliğine sahip yağların kuruma kabiliyetlerine nitelik kazandırmak amacıyla kuruma endeksi denilen bir eşitlik tanımlamıştır [6];

$$\text{Kuruma endeksi} = (\% \text{ Linoleik asit} + 2 \times \% \text{ Linolenik asit})$$

Tablo 2.3. Yağların sınıflandırılması

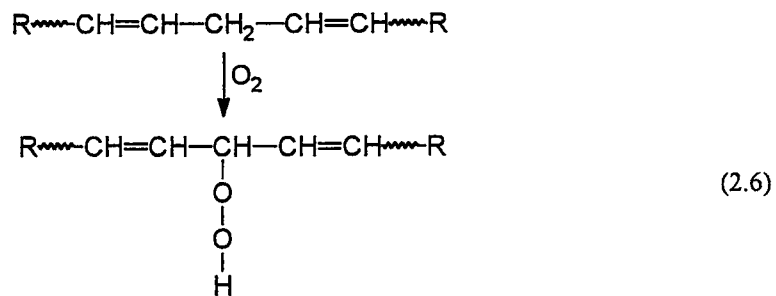
Kuruyan	Yarı Kuruyan	Kurumayan
Çin	Balık	Hint
Oiticica	Soya	Koko
Keten	Ayçiçek	Hidrojenize hint
	Safran	Sentetik yağ asitleri
	Dehidrate hint	
	Ağaç	

Buna göre kuruma endeksi 70'den yüksek olan yağlar kuruyan yağ sınıfına girer. İyot indisi tayiniyle bir yağın doymamışlık derecesini ölçmek mümkündür. Bu metod bize, bir yağın kuruma özelliği hakkında bir fikir verir. İyot indisi 160 ve üzerindeki yağlar kuruyan yağ sınıfına girer.

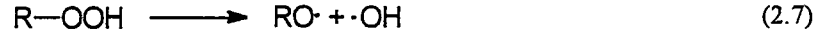
Konjuge yağların iyot indisleri Woburn metoduyla daha hassas bir şekilde tayin edilebilir. Daha yaygın kullanılan Wijs metodu ise, konjuge olmayan sistemler için daha kantitatifdir.

2.2.2.4. Kuruma Prosesinin Kimyası

Genel olarak konjuge ve konjuge olmayan sistemlerin kurumaları veya film oluşturmaları çapraz bağlanmayla gerçekleşir. İlk önce C=C çift bağlı karbon atomuna komşu aktiflenmiş α -metilen karbonuna bir oksijen hücum etmesiyle başlar. Bundan sonra hidroperoksit oluşur ve komşu yağ asidi zincirinde bir bağ oluşturmak üzere parçalanır. Aşağıda da görüleceği gibi, konjuge ve konjuge olmayan sistemler proses yönünden farklılık göstermektedir. Konjuge olmayan sistemler;



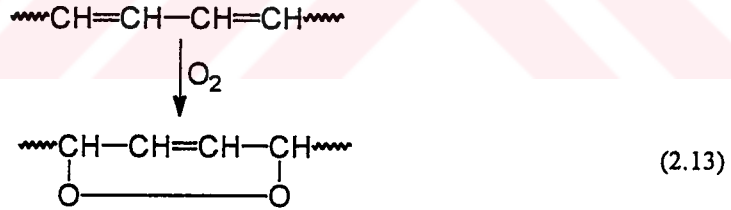
Hidroperoksitler O—O bağ disosiyasyonu ile parçalanıp, geriye moleküller arası çapraz bağ dahil, birçok değişik reaksiyon ürünleri bırakır;



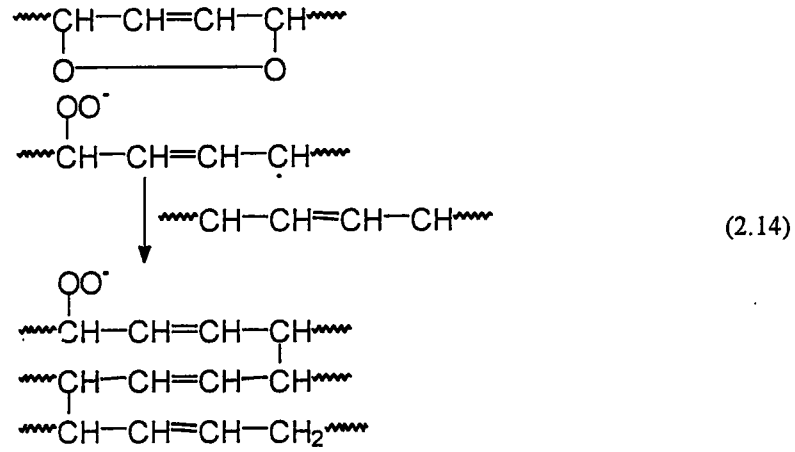
Daha sonra,



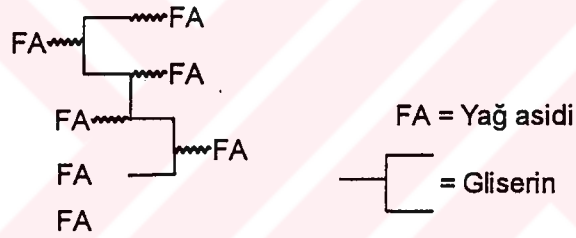
Konjuge sistemlerde hidroperoksit oluşumu



Burada film oluşumu, konjuge olmayan yapıyla oluşan filmten farklı olarak, bağlar, vinil polimerizasyon mekanizmasındaki gibi C—C şeklindedir;

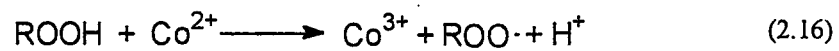
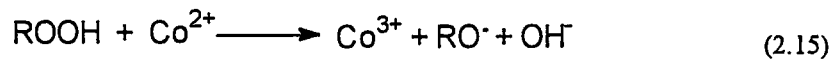


Pratikte polimer zincir uzunluğu, oksijen ile zincir sonlanma olasılığı yüksek olduğundan dolayı kısadır. Çapraz bağlı yağ filminin oluşumu şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

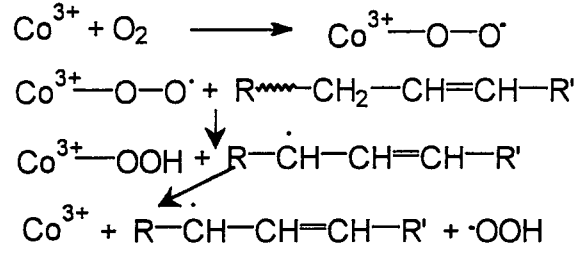


2.2.2.5. Film Oluşumuna Etki Eden Faktörler

Çapraz bağ oluşumuna etki eden bir çok önemli faktörler vardır. Bazı geçiş metalleri, hidroperoksit oluşumu ile kuruma mekanizmasının başlangıç aşamasında peroksit parçalanmasını artırmaktadır.



Bundan başka radikal oluşumunu başlatmak için oksijen taşıyıcı olarak da etki edebilir.



Bu metaller kurutucu olarak adlandırılır ve yüzey kaplamada çok önemli rol oynarlar. Bunlar olmadan özellikle konjuge olmayan yağların film oluşumu çok yavaş gerçekleşir. Üç tip kurutucu vardır, bunlar;

- i) Primer kurutucular: Geçiş metallerin oktanoat, naftanat, ve tallat vs. gibi organik tuzları olup en çok kullanılan manganez veya kobalttır. Bunlar direkt olarak yağın oksidasyonunu sağlarlar ve normal olarak yağın % 0.005-% 0.1 arası değişen oranları kullanılır. Esas görevleri hızlı bir yüzey kurumayı sağlamaktır.
- ii) Sekonder kurutucuları veya promotörler : Bunlar kalsiyum, çinko, kurşun veya baryum'un organik tuzlarıdır. Bunlar tek başlarına oksidasyona herhangi bir katalitik etki yapamazlar. Ancak primer kurutucularla birlikte kullanıldığında sinerjistik bir etki gösterir ve yağın oksidasyon hızını artırır.
- iii) Kondenzasyon kurutucuları : Genellikle zirkonyum veya alüminyum tuzları çok kullanılan komponentleridir. Bunlar polimerizasyon prosesinde koordinasyon komponentlerin oluşumuna yardımcı olurlar. Zirkonyum derinlemesine kuruma etkisi gösterir ve toksik olan kurşun yerine kullanılır.

Promotörler, normal olarak yağın % 0.05-0.5 değişen metal oranlarında kullanılır ve kurutucu/yağ kombinasyonunun stabilitesini iyileştirir, yüzey bozukluklarını azaltır ve derinlemesine kurumayı hızlandırır [7].

2.2.3. Alkid Üretiminde Polibazik Asit ve Polihidrik Alkoller

2.2.3.1. Polibazik Asitler

Benzoik asit, alkid reçinelerinde, zincir durdurucu etki gösterdiğinden molekül ağırlığı kontrolü için kullanılır. Filmlerin ilk kuruması hızlı olur ve filmin dış koşullarda parlaklığını uzun süre koruma özelliği sağlar.

Ftalik anhidrit: alkid reçine üretiminde en çok kullanılan dibazik asit türüdür.

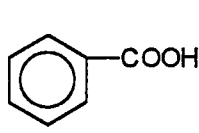
İzoftalik asit: yüksek viskozite ve daha çabuk kuruma sağlamak için kullanılan dibazik asit türüdür.

Maleik anhidrit ve fumarik asit; doymamış yağın çifte bağları ile Diels-Alder reaksiyonu yaparak yüksek viskoziteli ve çabuk kuruyan alkidlerin üretiminde kullanılır.

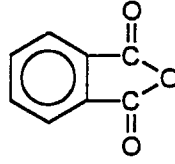
Adipik asit veya sebasik asit; lineer polimerlerin üretiminde kullanılır. Bu tür asitlerin kullanımından oluşan alkidlerin filmleri esnek ve daha az rijittir. Alkid reçinelere plastifiyan özellik kazandırmak amacıyla kullanılır. En yaygın kullanım alanı teneke kutu kaplamacılığında kullanılan poliestere reçine üretimidir.

Trimellitik anhidrit; iki karboksil grubu anhidrit yapıda olan bu üç fonksiyonlu karboksil asit, su ile inceltilebilen alkid ve poliesterlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

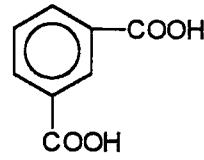
Aşağıda alkid reçine üretiminde kullanılan bazı polibazik asitler gösterilmiştir.



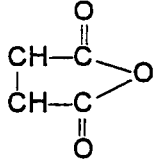
Benzoik asit



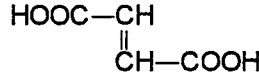
Ftalik anhidrit



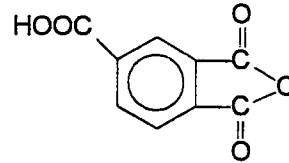
İzoftalik asit



Maleik anhidrit



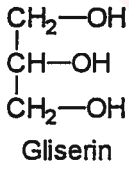
Fumarik asit



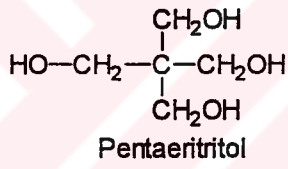
Trimellitik anhidrit

2.2.3.2. Polihidrik Alkoller

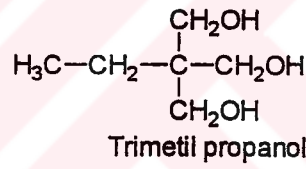
Literatürlerde polihidrik alkollerin çoğunun alkid bileşenleri olarak verilmiş olmalarına rağmen ticari olarak en yaygın kullanılan polihidrik alkollerin bir kaçı şunlardır:



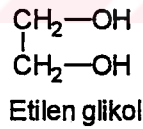
Gliserin



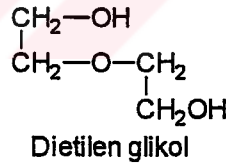
Pentaeritritol



Trimetil propanol



Etilen glikol



Dietilen glikol

Glikoller, iki fonksiyonlu olmakla beraber yağ asidi ve dibazik asitlerle önemli bir poliester ürünü vermezler.

Gliserin, kullanılan en yaygın polihidrik alkoldür. Gliserin'deki $-OH$ grupları $180-280^{\circ}C$ arasında yağ asitleri ile aynı hızda reaksiyon verirler. Fakat dibazik asitlerle $\alpha-OH$ grupları $\beta-OH$ gruplarına kıyasla daha hızlı reaksiyon verirler. Dolayısıyla alkid reçine formülasyonlarında sekonder hidroksil grupları göz önüne alınmalıdır. Pentaeritritol, günümüzde alkid reçine üretiminde kullanılan ana polialkoldür. Formaldehit ve asetaldehitin sulu alkali ortamda kondense edilmesiyle elde edilir. Yüksek erime noktalı ($253^{\circ}C$), katı bir maddedir. Dört primer hidroksil grubu içeren

bu poliol ile trihidrik alkollerden daha kompleks molekül, daha yüksek viskozite, hızlı kuruyan ve mükemmel suya dirençli alkidler elde edilir. Ancak yüksek reaktivliğinden dolayı, fonksiyonallitesi dibazik asitler veya benzoik asit gibi zincir durdurucu bir maddeyle azaltılmadığı vakit ise bazı alkid reçinelerin üretiminde jelleşmeye neden olabileceğinden sınırlı oranda kullanılmaktadır.

2.2.4. Alkid Reçinelerin Sınıflandırılması

Alkid reçineler, bileşiminde bulunduğu yağın miktarına ve tipine göre sınıflandırılabilir.

2.2.4.1. Yağ Uzunluğuna Göre Sınıflandırma

Yağ uzunluğu, reaksiyon bitiminde elde edilen bir alkid reçinenin toplam katı reçinedeki yağ (veya trigliserid yağ üzerinden hesaplanan yağ asidinin) yüzdesiyle ifade edilir. Tablo 2.4’de Alkid reçinelerinin sınıflandırılmaları görülmektedir.

Tablo 2.4. Alkid reçinelerinin sınıflandırılmaları

Çok uzun yağlı alkidler	Yağ oranı % 70’den fazla
Uzun yağlı alkidler	Yağ oranı % 55-70 arası
Orta yağlı alkidler	Yağ oranı % 45-55 arası
Kısa yağlı alkidler	Yağ oranı % 45’ten az.

2.2.4.2. Yağ Tipine Göre Sınıflandırma

Alkidleri yağ tipine göre de sınıflandırmak mümkündür:

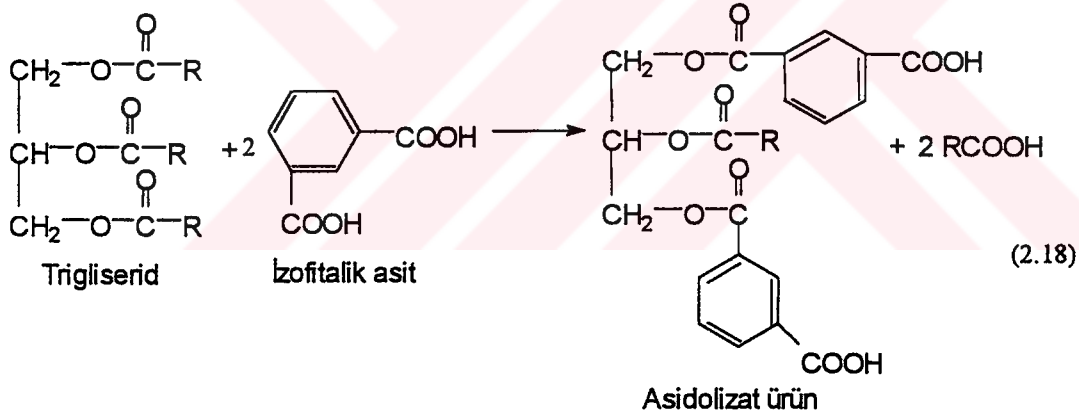
-Oksitlenebilen alkidler, kuruyan veya yarı kuruyan yağ veya yağ asitleri içeren ve hava oksidasyonu ile film oluşturabilen alkidlerdir. Bu tip alkidlerin yağ uzunluğu genellikle % 45’in üzerindedir.

Pratikte alkolizis prosesinde yağın tamamı monogliseride dönüşmez ve bu da zaten zorunlu değildir. Oluşan monogliseridin yanısıra digliserid de oluşur.

Alkolizis reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için 240-260°C'lik sıcaklığa ve ester değişiminin hızlandırılması içinde bazik katalizatöre ihtiyaç duyulur. En çok kullanılan bazik katalizatörler, kurşun-4-oksid, kurşun-2-asetat, sodyum hidroksit, lityum hidroksit, kalsiyum hidroksit veya kalsiyum asetatdır. Kullanılması gereken katalizatör miktarı kurşun asetat için ağırlıkça yağ miktarının % 0.03-0.04, veya lityum hidroksit için % 0.01-0.03 kadar olmalıdır.

2.2.5.2. Asidolizis Prosesi

Bu proseste, yağ ile yağlarda çözünmeyen bir asit reaksiyona girer. Yağın izoftalik asit ile asidolizis reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Asidolizis için 260°C'lik bir sıcaklık gerekirken, reaksiyonu hızlandırmak içinde çinko katalizatörü gereklidir. Alkolizis reaksiyonundan daha fazla proses sürelerine ihtiyaç duyulduğundan, ürünün renklenmesi ve yağın polimerize olma olasılığından dolayı pek tercih edilmeyen bir metoddur.

Asidolizis daha çok, dikarboksilli asidin reaksiyon güçlüğüne ortaya çıktığı durumlarda başvuru bir yöntemdir.

2.2.5.3. Yağ Asidi Prosesi

Yağlardan üretilen yağ asitleri, karboksilli asit grupları ve polihidrik alkollerle direkt olarak poli kondenzasyon reaksiyonuna katılır. Yani yağ asitleri, poli karboksilli asitler ve polihidrik alkollerin olduğu ortamda alkid reçinesi üretilir.

Yağ asitleri yağlardan daha pahalı olmasına rağmen, proses süresinin yağlı alkid üretimine göre daha kısa olması, tek aşamada reçinenin üretilebilmesi ve nispeten daha açık renkli reçinelerin üretilmesi yüzünden avantajlıdır.

2.2.5.4. Polikondenzasyon Prosesi

Polikondenzasyon reaksiyonu bir seri esterleşme reaksiyonundan oluşur. Bir hidroksil grubu ve bir karboksilli asit grubu ester bağı oluşturmak üzere reaksiyona girer. Açığa çıkan su reaksiyonun ilerlemesi için ortamdan uzaklaştırılır.



Ticari alkid üretiminde iki yöntem kullanılır.

- a) Füzyon Prosesi: Bu proseste reaktanlar alkolizis prosesinden sonra 180-240°C arasında reaksiyona tabi tutulur ve oluşan suyun ortamdan buharlaşarak uzaklaştırılması sağlanır. Günümüzde bu proses hemen hemen kullanılmamaktadır.
- b) Solvent (Azeotropik) prosesi: Alkid üretiminde en çok kullanılan ve en güvenilir yöntemdir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan su azeotrop oluşturabilen bir çözücü yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır. Füzyon prosesine göre daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta çalışma imkanı sağlar.

2.3. Suyla İnceltilebilen Polimerler

Günümüzde, insan sağlığı ve çevre etkisi düşünüldüğünde yüzey kaplayıcı malzemelerde alifatik veya aromatik çözücüler kullanılmasının yerine suyla inceltilebilen polimerlerin üretimini gündeme getirmiştir.

Suda çözünen polimerler, genellikle polimer zincirlerinde hidrofilik polar gruplar içeren yapıdadırlar.

Suyla inceltilebilen polimerler ise genellikle asidik olup, polimer zincirinde serbest karboksil grupları içeren polimerlerdir. Bu karboksil grupları daha sonra amonyak, trietilenamin, dimetil amino etanol gibi bazik komponentlerle nötralize edilip genellikle glikol eterler gibi kosolventlerde çözüldükten sonra suyla tamamen çözünmesi sağlanır.

Endüstride kullanılan polimerlerin çoğu karboksil fonksiyon tipinde nötralize edilen ve kuvarterner tuzu oluşturulup suda çözünmesi sağlanan polimerlerdir.

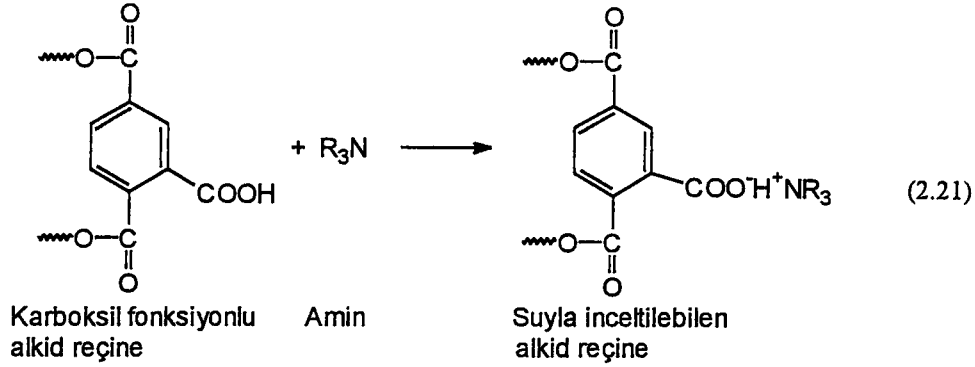


Bundan başka polimer zincirinde serbest bazik grupların oluşturulmasıyla suyla inceltilebilen kaplayıcı maddelerde üretmek mümkündür. Bu tip kaplayıcı maddeler endüstride daha çok katyonik elektro çöktürme kaplayıcıların üretiminde kullanılır. Bu polimerlerin nötralizasyonu asetik asit veya formik asit gibi karboksilli asit grupları kullanılarak gerçekleştirilir [8].

2.3.1. Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri

Suyla inceltilebilen alkid reçineleri, organik çözücü içeren alkid reçinelerine benzer. Aralarındaki, en önemli farklılık, su bazlı alkidin polimer iskeletinde serbest karboksilli asit gruplarının bulunmasıdır. Bu serbest asit grupları bazik komponentlerle nötralize edilerek alkid polimerinde suda çözünebilen tuzlar oluşturulur.

Ticari olarak üretilen suda çözünebilen alkid reçinelerin büyük çoğunluğunun asit değerleri 40-65 arasındadır. Aşağıda trimellitikanhidrit esaslı bir alkid reçinenin bir baz ile nötralizasyon reaksiyonu gösterilmektedir.

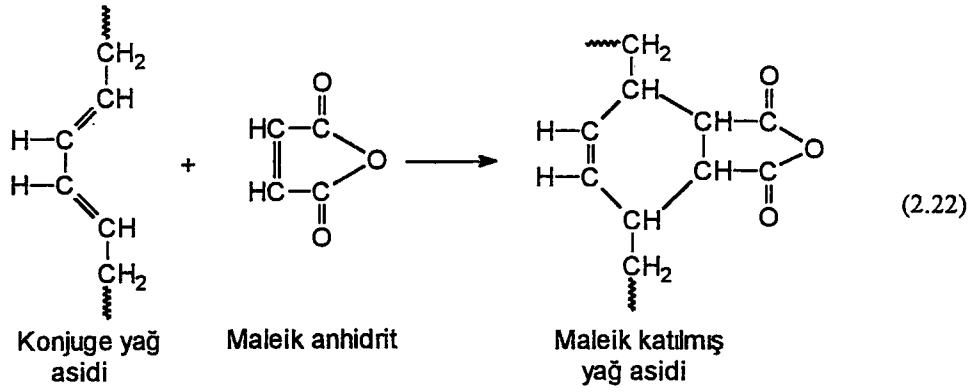


Günümüzde suyla inceltilebilen alkidler için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

2.3.1.1. Yağın Maleik Anhidrit ile Modifikasyonu

Konjuge çift bağ içeren bir yağ veya yağ asidine maleik anhidrit veya fumarik asit 210-240°C'da katılır, ve daha sonra bu yağ asidi dibazik asit ve polialkollerle reaksiyona sokulur. Bundan sonra konvansiyonel alkidler gibi 175-200°C aradına 40-60 asit değerine kadar reaksiyon yürütülür. Polimer daha sonra soğutulup suyla karışabilen kosolventlerle inceltir. Bu prosesin ikinci aşamasında reaksiyona girmemiş anhidrit grupları ve polialkoller 150°C'nin biraz üzerinde reaksiyona girer. Serbest halde kalan polimer zincirindeki karboksil grupları bir uygun baz yardımıyla nötralize edilir.

Aşağıda yağ veya yağ asidin maleik anhidrit ile reaksiyonu gösterilmektedir.



Yağ asitlerinin bu şekilde maleinize edilmesinin yanında, yağ asitlerin değişik tiplerdeki bisfenollerle olan esterlerin maleinize edilmesiyle, suya, alkalilere ve solventlere karşı daha dayanıklı kompozisyonlar elde etmek mümkündür. Özellikle yağ asitlerinin maleinize edilmiş bromlu (3,5-tetrabromo-4-hidroksifenil) propan eterlerinden elde edilen su bazlı bir polimerin ateşe dayanıklı olduğu tespit edilmiştir [9].

2.3.1.2. Trimellitik Anhidritin (TMA) ve İzofthalik Asidin (IPA) Suyula İnceltilebilen Alkid Reçinelerinin Üretiminde Kullanılması

Hava kurumalı alkid reçineleri ve poliester reçineler, TMA (trimellitik anhidrit) ve IPA (izofthalik asit) ile üretilebilir. IPA'nın kullanıldığı alkidler, ftalik anhidrit ile yapılan suyla inceltilebilen alkidlere kıyasla, dış şartlara karşı daha dayanıklı, kimyasallara karşı daha dirençli ve filmleri daha esnek olmaktadır. TMA üç fonksiyonlu aromatik anhidrit olup suda çözünebilen poliester polimerlerinin yapımında serbest karboksilli asit grubu bırakabilecek özelliktedir. Dallanmış ve aromatik yapısı sayesinde, sertlik ve dış şartlara karşı dayanıklılığı artırmaktadır [10].

Bu asitlerle suyla inceltilebilen bir alkidin yapılabilmesi için düşük asit değerinde ve hidroksil bakımından zengin bir prepolimer hazırlanır. Yağ veya yağ asidi polihidrik alkollerle ve dikarboksilli asitlerle reaksiyona sokulur. 220-240°C sıcaklıklarda istenilen asit değerine ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilir. Reaksiyon ortamı soğutulurken trimellitik anhidrit sisteme ilave edilerek 170-190°C sıcaklık arasında asit değeri 40-60 arası reaksiyon sonlandırılır. Elde edilen alkid reçinenin serbest kalan

karboksilli asit grupları, uygun aminlerle nötralize edilerek suda inceltilebilen alkid reçinelerine dönüştürülür.

2.3.2. Suyla İnceltilebilen Poliester Reçineleri

Suyla inceltilebilen poliester (veya yağsız alkidler) klasik alkidlerin üretiminde kullanılan hammaddelere dayanır. Proses teknikleri, alkid üretimine benzerdir. En önemli farklılık burada poliesterlerin yağ veya yağ asidi kökü içermemesidir. Yağ içermeyen poliesterler, uzun karbon zincirli dibazik asitler ve poliol kombinasyonları ile yapılır. Su bazlı poliester, yağ kökü içermediğinden hava oksidasyonu ile kurumazlar. Monomerik veya polimerik alkillenmiş amino-formaldehit gibi reçinelerle yüksek sıcaklıklarda çapraz bağ oluşturarak kürlenir. Poliesterler, alkidler gibi iki aşamalı olarak trimellitik anhidrit ile veya adipik asit ile tek aşamalı olarak üretilebilir.

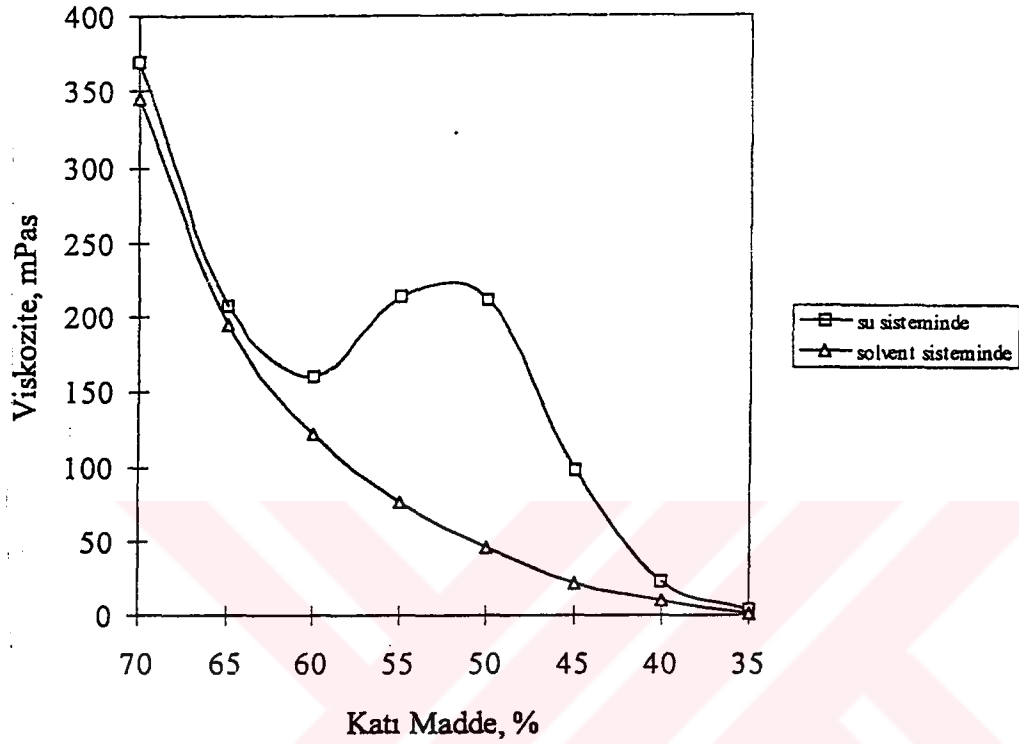
Genel olarak su bazlı alkid ve su bazlı poliesterler arasındaki performans bakımından farklılıklar, solvent bazlılarda görülenlerle aynı sonuçlar vermektedir.

2.2.3. Viskozite Karakteristikleri

Su bazlı polimerler veya kolloidal dispersiyonların viskozite karakteristikleri solvent bazlı sistemlerden farklılık göstermektedir. Şekil 2-3'de suda çözünebilen polimerlerin solvent ve suyla viskozite değişim eğrileri görülmektedir.

Şekil 2.3'de suda çözünen bir polimerin solvent ve su-amin sistemindeki viskozite değişim eğrisi verilmiştir. İnceltilecek sistem başlangıçta nötralize edici amin içerir ve viskozite yüksektir. Bunun sebebi, karboksil gruplarını saran hidrojen bağlarının kombinasyonlarından, amin tuzlarından ve dipoller arası karşılıklı etkileşmelerden ileri gelen iyon çiftlerinin dimerizasyon ve assosiyasyonlarından dolayıdır. Doğrusal değişen viskozite eğrisi bir noktada artış göstermektedir. Bunun sebebi polimer kümesinin oluşmasından dolayıdır. Bu kümeleşmenin nedeni ise, moleküller arası hidrofobik karşılıklı etkileşmelerden dolayı olduğu kabul edilir ve kosolventler bu kümenin büyümesine neden olur. İnceltilmeye devam edildiğinde viskozitede azalma

meydana gelmektedir. Bu azalma polimer kümelerinin azalması ve dağılması ile bağlantılıdır.



Şekil 2.3. Su bazlı polimerlerin viskozite incelme eğrileri

Viskozite değişim eğrisine etki eden bir çok faktör vardır. Bu faktörler;

- Molekül ağırlığı
- Asit değeri-serbest karboksilli asit grupları
- Aminler-nötralizasyon derecesi ve amin türü
- Kosolventlerin seçimi

2.3.4. Aminler

Amonyak ve organik aminler, polimeri suda çözünebilir hale getirmek amacıyla, üzerindeki serbest karboksilli asitleri nötrelize etmek için yaygın bir şekilde kullanılsa

bile aminlerin seçimi miktarları kaplayıcı madde üzerinde önemli etkilere neden olabilmektedir. Bu etkiler özellikle kaplayıcı maddenin kuruma, viskozite, viskozite incilmesi, parlaklık, stabilite ve köpük oluşumu üzerinde kendini göstermektedir [11].

Suda çözünebilen bir sistemde molekül ağırlığı, asit indisi, kosolvent miktarı ve amin tesir parametreleri dikkate alınması gerekir. Genel olarak asit fonksiyonlu bir sistemin molekül ağırlığı arttıkça, film özellikleri iyileşmekte, asit değeri düştükçe, su direnci artmaktadır. Ancak parametreler birbirleriyle bağımlıdır. Molekül ağırlığı direkt olarak asit değeri ve kosolvent miktarına bağımlıdır. Reçinenin molekül ağırlığı arttıkça aynı şekilde sistemin kosolvent miktarı ve asit değerinde arttırılması gerekir.

Kullanılacak amin türünün suda çözünebilir olması ürünün stabilitesini artırır. Buna karşılık amin miktarının fazlalığı ise kuruma süresini geciktirmektedir. Bunun nedeni aminin fazlalığı kuruyan film içinde kalarak oksidasyonu önler. Özellikle hidrofilik aminler film içerisinde daha fazla su tutmasını sağlar. Kullanılan amin miktarının fazlalığı polimerin çözünürlüğünü arttırmasına rağmen suyun yüzeye çıkmasını geciktireceğinden kuruma süresini uzatır. Genellikle su bazlı polimerler % 100'ün biraz üzerinde nötralize edilirler. Aminin eksik kullanılması halinde depolama esnasında polimerin sulu çözeltinin içinde çökmesine neden olur. Ancak bu çökelti daha sonra amin ilave edilip karıştırılmayla giderilebilir. Aminin fazlalığı ise özellikle ester yapılı polimerlerin hidrolitik parçalanmasına neden olur. Bir çok suda çözünebilir yüzey kaplama maddesi pH: 8-10 arası iyi bir depolama stabilitesi gösterir [12].

2.3.5. Kuruma Karakteristikleri

Aminlerin suya ve solvent evaporasyonuna etkisi olduğu gibi, kuruyan filme de etkisi vardır. Kuruma faktörüne etki eden sebepler;

- a) Uçuculuk; su, kosolvent ve polimerden dolayı etkilenebilir.
- b) Bazlık kuvveti; aminlerin asit gruplarıyla tuz oluşturabilme kabiliyetiyle bağlantılıdır. Kuruma performansı üzerine etki eder.
- c) Molekül ağırlığı
- d) Molekül yapısı

Suyla inceltilen polimerlerin kuruma karakteristiklerini yukarıda belirtilen parametreler belirlerler.

2.3.6. Stabilit 

Genel olarak u uculu u az olan aminler, polimerin nötralize edilmiş sulu çözeltisinin stabilitesini iyile tirirler. Buna göre; dietanolamin ve trietanolamin gibi yüksek kaynayan aminler, amonya a kıyasla daha iyi depolama stabilitesi gösterirler. Fakat kuruma performanslarıyla depolama stabiliteleri paralel düşünülerek amin seçimi yapılması gerekmektedir.

2.3.7. Kosolventler

Suda   z nebil n bir çok organik yüzey kaplama reçineleri suyla karışabilen kosolventlerde, genellikle %60-90 arasındaki katı oranlarında hazırlanır. Bu reçinelerin kosolventlerde yüksek katı madde y zdel rinde hazırlanmasıyla, boya formülü hazırlayacak kişiye stabilit , kuruma, reoloji, viskozite incelme, köpüklenme gibi kontrol özelliklerini geniş bir alanda kullanma olanağı sa lar. En çok kullanılan kosolventler glikol eterleri ve alkollerdir. Bununla birlikte polimer için uygun olan ve suda tamamen veya kısmen   z nebil n herhangi bir etkili bir solvent de su bazlı reçinelerde kullanılabilir. Kosolventlerin reçine ve su fazıyla homojen kombinasyon yapabilmeleri bazı faktörlere bağlıdır. Bu faktörler;

- a) Organik fazın (polimerin) yapısı
- b) Organik fazın polaritesi
- c) Kosolventin polaritesi
- d) Kosolventin suyla karı abilirli i
- e) Sıcaklık, solventler her sıcaklıkta suyla karı mayabilir, örneğin etilen glikol monobutiller 50  C'nin altında tamamen karı abilirken, bu sıcaklığın üzerinde çok az karışabilmektedir.

Kosolvent tipi ve miktarı, suda   z nebil n bir polimer sisteminin viskozite ve viskozite incelme özelliklerine etki edebilir. Kosolventler, suda   z nebil n bir

polimerin stabilitesini de iyileştirebilirler. Kuruma üzerindeki etkisi ise rölatif nemin sınırlı aralığında çok önemlidir. Kuruma ortamında rölatif nemin değişim aralığının geniş olması, modifiyeli kosolvent karışımlarına kıyasla, kuruma süresi üzerinde etkisi çok fazladır. Rölatif nemde önemli bir değişiklik meydana gelmesiyle, suda çözünebilen polimerdeki uçucu komponentlerin filmde uzaklaşma sıralamasında değişiklik olabilmektedir.

Organik kaplama maddesinin uygulanacağı ve kuruyacağı ortamdaki nemin yaklaşık olarak bilinmesi çok önemlidir. Kuruma esnasında, film bozukluklarını önlemek için film içinde her zaman amin fazlalığı ve kosolvent olmalıdır.

2.3.8. Hava Kurumalı Sistemler İçin Kullanılan Kurutucular

Kurutucular, naftenik asit gibi karboksilli asitlerin metalik sabunlarıdır. Bunlar, bitkisel yağlar ve alkidler gibi maddelerin oksidasyonunu hızlandırmak için kullanılmaktadır.

Suyla inceltilebilen alkidler su ve amin içerdiklerinde solvent bazlı sistemlere kıyasla daha yavaş kururlar. Solvent bazlı sistemlerde de olduğu gibi su bazlı sistemler içinde en etkili kurutucu kobalttır. Ancak su bazlı sistemlerde daha etkili kuruma sağlamak için kurutucu hızlandırıcılara ihtiyaç duyulur. En yaygın kullanılan kurutucu hızlandırıcısı 1:10 fenantrolin'dir. Su bazlı sistemleri için kullanılacak kurutucu kombinasyonu 1:10 fenantrolin ile birlikte aşağıdaki kombinasyon bazında olabilir; Kobalt, Kobalt- manganez, Kobalt- zirkonyum, Kobalt- zirkonyum-kalsiyum.

Metal kurutucular, kurumayı sağladıkları halde özellikle çok fazla doymamış çift bağ içeren yağ asitleriyle (bezir, çinyağı, ketenyağı) elde edilen su bazlı alkid reçinelerin kaplayıcı filmlerinde zamanla sararmaya ve esneklik kaybına neden olabilir. Bunu önlemek amacıyla sisteme metal kurutucuların yerini alabilecek pH'a duyarlı çapraz bağ yapan organik titanat katılabilir. Alkid filmindeki pH düştükçe bu titanat aktif hale gelerek, serbest hidroksil gruplarıyla çapraz bağ yapmaya başlar. Böylece polimer filmi yağ asidi üzerinden değil de serbest hidroksil grupları yardımıyla kuruyacaktır [13].

BÖLÜM 3. POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ

3.1. Polimerizasyon Türleri

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir [14]. Polimer molekülleri, birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanan monomer moleküllerinden oluşurlar. Polimer zincirinin yinelenen birimleri monomere hemen hemen eşittir. Bu birimlerin yinelenmesi doğrusal olabileceği gibi dallanmış veya üç boyutlu ağ yapısı gösterebilir.

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Bir tek cins monomerden meydana gelen polimerlere homopolimer, iki veya daha çok monomer birimlerinin meydana getirdiği polimerlere kopolimer denir.

Sentetik polimerik maddeler ilk önce Carothers'in yaptığı bir sınıflamaya göre kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere ikiye ayrılırlar [15, 16].

Kondenzasyon polimerleri kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denilen bu polimerizasyon tipinde, iki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonu ile bağlanarak daha büyük moleküller oluştururlar. Bu tip polimerizasyonda reaksiyon sürecinde polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir.

Katılma polimerleri, zincir reaksiyonlarıyla monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri sonucu oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde

de olabilir. Reaksiyon, zincir taşıyıcının türüne göre anyonik (veya katyonik) katılma polimerizasyonu veya serbest radikal katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır.

Serbest radikaller genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasından oluşurlar. Bu serbest radikal, bir vinil monomerin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeni bir radikal verir. Kısa süre içinde, çok sayıda monomer molekülü, büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiriyle reaksiyona girerek veya orantısız sonlanmayla polimer molekülü oluşur. Bu tip polimerizasyonda reaksiyon süresi uzadıkça verim artar, fakat molekül ağırlığında önemli bir değişme olmaz. Reaksiyon karışımında, sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

Her iki yöntemle de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bu nedenle bir polimerin ancak, ortalama molekül ağırlığı tanımlanabilir. Polimerin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerin dayandığı ilkelere göre molekül ağırlığının tanımı değişmektedir. Tanımlanan molekül ağırlıklarından üç tanesi en önemlileridir. Bunlar, molekül ağırlığı sayı-ortalaması $\bar{M}_n$, viskozite-ortalaması $\bar{M}_v$ ve ağırlık ortalaması $\bar{M}_w$ 'dir. Krisyoskopi, ebülyoskopi, osmotik basınç gibi yöntemlerle $\bar{M}_n$, viskozite ölçümleri ile $\bar{M}_v$, ışık saçılması, ultrasantrifüj, sedimentasyon, GPC yöntemleri ile de $\bar{M}_w$ elde edilir. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

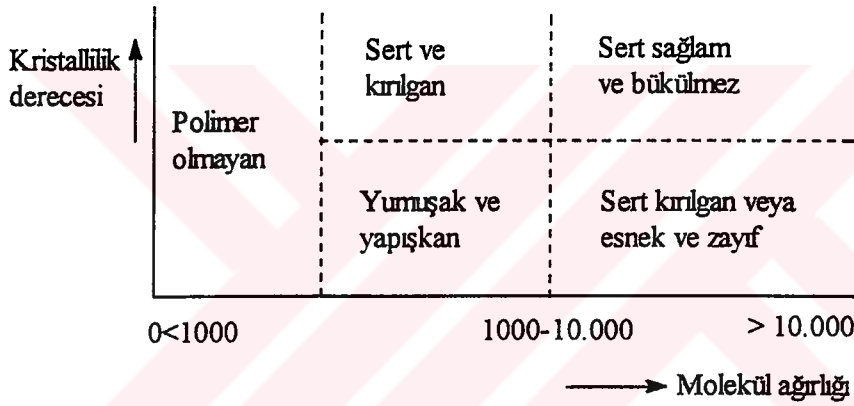
olur. Heterojenlik indisi olarak tanımlanan $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oranı molekül ağırlığı dağılımının genişliği üzerine bilgi verir. 10.000'nin altındaki molekül ağırlıklarında mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Polimer molekül ağırlığı arttıkça mekanik dayanıklılığı da artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez.

Bazı polimerler kristallendirilebilir, bazıları ise amorfudur [14]. Polimerlerin çoğu kristal kısımlar içeren amorf yapı gösterirler. Genellikle yinelenen birimleri küçük ve özdeş

olan zincirler, kimyasal ve geometrik açıdan düzenli moleküller bir kristal örgüsüne girebilirler.

Bir polimerik örneğin kristallenmesinde sterik düzen de önemlidir. Bir polimer zincirinde ardarda gelen asimetrik merkezlerin düzeni örneğin “taktisite”sini belirler. Ataktik yapıda polimerin belli bir düzeni yoktur. Birbirini izleyen birimlerin aynı veya ters konfigürasyonda oluşuna göre izotaktik veya sindiotaktik yapılar ortaya çıkar. Bu iki yapı da sterik düzen gösterir.

Şekil 3.1 Polimerlerin özelliklerinin molekül ağırlığı ve kristallik derecesi ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



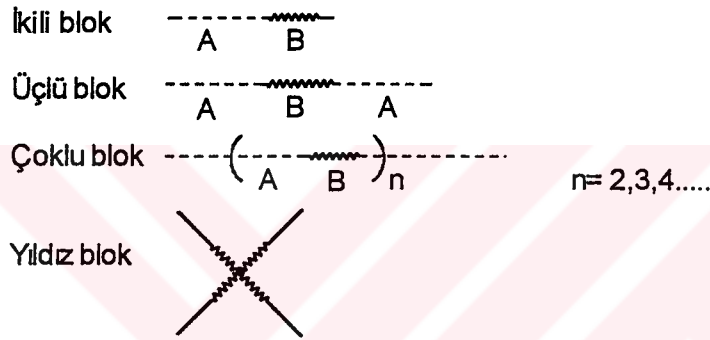
Şekil 3.1. Polimerlerin molekül ağırlığı-kristallik derecesi ilişkisi

3.2. Kopolimerler

Daha önce de kısaca değinildiği gibi iki veya daha çok monomerden meydana gelen, yani yinelenen birimi birden fazla olan polimelere kopolimer denir [14]. Kopolimerler, iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp, her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Kopolimerler, birimlerin tekrarlama sırasına bağlı olarak sınıflandırılırlar. A ve B monomerlerinden oluşan kopolimer poli(A-ko-B) veya A-B kopolimeri olarak adlandırılır.

3.2.1.4. Blok Kopolimerler

Blok kopolimer sentezinde birçok yaklaşımlar mevcuttur. En son teknikler molekül ağırlığı büyük olan iki homopolimerin yerdeğiştirme reaksiyonları, makromoleküler serbest radikalik başlatıcı ile kopolimerleştirme teknikleridir. Yerdeğiştirme reaksiyonları, ana zincirde değişim reaksiyonlarını sağlayabilen fonksiyonlu grupları olan poliester, poliamid, polisiloksan gibi polimerler arasında katalizör eşliğinde gerçekleştirilir. Ancak bu yöntemlerle homopolimerlerin her ikisini de içeren ve hatta farklı bir dizilişte istenmeyen ve iyi tanımlanmamış blok kopolimer yapıları bulunan oldukça karışık bir son ürün elde edilir.



Uç grupları fonksiyonlu oligomerlerin birbirleriyle etkileşimi kopolimerlerin üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Birçok fonksiyonlu uç grup bu amaçla kullanılabilir. Bu yöntemde, blok kopolimerizasyon reaksiyonu sırasında sadece fonksiyonlu gruplararası bağlar oluşturulur. Genel olarak $(A-B)_n$ ve $A-B-A$ blok kopolimer yapılarını elde etmek için difonksiyonlu türler kullanılır. Buna karşılık, prensip olarak $A-B$ yapısını elde etmek için monofonksiyonlu oligomerler de kullanılabilir. Başlangıçta oluşturulan oligomerler ya basamaklı büyüyen reaksiyonlarla ya da uygun katılma veya halka açılması ile gerçekleşen polimerizasyonlarla hazırlanabilirler. Basamaklı büyüme durumunda bu polimerler, monomerde fazladan kullanılan son grubu da taşıyabilir.

3.3. Termoplastik Elastomerler

3.3.1. Termoplastik Elastomerlerin Tanımı ve Morfolojileri

Yeni ve önemli kopolimerler sanayide ilk defa Shell Chemical Co. (A.B.D.) tarafından 1965 yılında üretildi [17]. Bu yeni ürünler, modern termoplastik işlemler için uygun olup, yüksek çekme mukavemeti, büyük bir tersinir uzama ve aşınma direnci gösteren yeterince esnek polimerlerdi. İlk üretilen termoplastik elastomerler, ABA blok kopolimer türündeki poli(stiren-b-butadien) ve poli(stiren-b-izopren) kopolimerleridir.

Daha sonra 1968 yılında Phillips Petroleum Co. tarafından kesikli ve sürekli işlem ile $-(A-B)_n-$ türü termoplastik elastomer blok kopolimerleri, poli(stiren-b-butadien) ve poli(stiren-b-izopren) üretildi [19].

Monomerlerin seçimi, blok uzunluğu, A ve B'nin ağırlık yüzdeleri blok kopolimerlerin özelliklerini belirler. Termoplastik elastomerlerin fiziksel davranışını tanımlayan esas yapı ise katı hal morfolojileridir. Bu morfoloji tek tip bir bloktan oluşmuş sürekli bir matris içinde, başka tip blok topluluklarından oluşan dağılmış faz özelliği gösterir. Çoğu uygulamalarda dağılmış faz camsı amorf veya kristalin yapıda; matris ise kauçuksu yumuşak bloklardan oluşur.

İki fazlı bu sistemde orta blok üç boyutlu esnek ağ yapısı oluşturmakta ve dağılmış uç blok fazı ise orta blokların uçları arasında bağlantı noktaları olarak bulunmaktadır. Termoplastik elastomerler esneklik özelliği taşımakla beraber uç blokun camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda termoplastikler gibi akarlar ve erimiş viskozite davranışları termoplastiklere benzer. Termoplastik elastomerlerin erimiş faz viskoziteleri, aynı molekül ağırlığındaki homopolimerlerinin herbirinininkinden çok daha yüksektir.

Blok kopolimerlerin morfolojileri, elektron mikroskopları, çift kırılma ve küçük açılı x-ışını saçılması ile incelenir [20- 22].

ABA poli(stiren-b-butadien) blok kopolimerinde, çalışılan sıcaklıklarda polistiren bölgeleri sert ve camsı olduklarından molekül uçları hareketsiz kalırlar. Bu durum,

uzun zincir moleküllerinde çapraz bağların varlığı veya amorf polimer fazında dolgu maddelerinin bulunması ile aynı etkiyi yapar. Yüksek sıcaklıklarda polistiren düğüm noktalarının çözülmesi, polimerin basınç altında olmasına neden olur. Tekrar soğutulduğunda esnek ağ yapısı yeniden kazanılır.

O'malley çalışmasında poli(stiren-b-etilen oksit) çoklu blok kopolimer sistemindeki kristal morfolojisini incelemiştir [23]. Bu sistemde kristalin erime noktası (T_m) camsı amorf kısmın geçiş sıcaklığından (T_g) daha düşüktür ($T_m < T_g$). Bulunan sonuçlara göre polistiren yüzdesi arttıkça polietilen oksit blokunun kristallenmesi güçleşmektedir. Kristallenebilen polietilen oksit matrisinin iki ucu camsı polistiren blokları tarafından tutularak faz ayrımı meydana geldiğinden kristallilik engellenir. Kristalliğin oluşabilmesi için polietilen oksit bloklarının molekül ağırlığının 2000'den büyük olması gerekmektedir.

Blok kopolimerlerin opak olması kristal bölge ve matris kırılması indislerinin farklı ve molekül ağırlığının yüksek oluşundan kaynaklanır. Ancak, düşük molekül ağırlıklarında (~ 10.000), kristal bölge çapı ($200 \text{ }^\circ\text{A}$) ışığın dalga boyundan küçük olacağından kopolimer saydam olur.

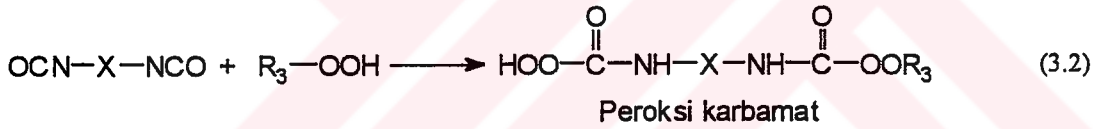
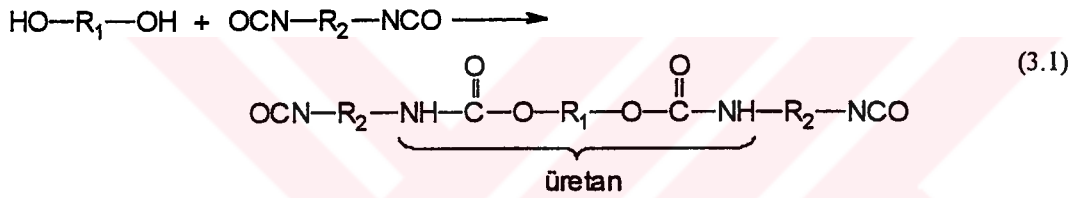
3.3.2. Termoplastik Elastomerlerin Klasik Yöntemle Sentezi

Termoplastik elastomerlerin klasik sentezi anyonik zincir (katılma) polimerizasyonu tekniğine dayanır. Bu tür polimerizasyonlarda sonlanma basamağı yoktur ve çoğalma reaksiyonu monomer tükeninceye kadar sürer [14]. Anyonik polimerizasyon reaksiyonuna özgü olan canlı polimerler, blok kopolimer sentezinde ilk defa 1956 yılında Szwarc tarafından kullanılmıştır [24, 25]. Bu yöntemde anyonik başlatıcı ile tepkimeye sokulan bir monomerin büyüme basamağı sonunda karbanyon son grubu bulunan aktif bir polimer zinciri elde edilir. Bu canlı polimer, ikinci bir monomerle tepkimeye sokulduğunda canlı blok kopolimer oluşur. Anyonik başlatıcının tek veya çift fonksiyonlu oluşuna göre blok kopolimer türü değiştirilebilir. Bu yöntemle stirenin butadien ve izopren monomerleri ile kopolimerleri hazırlanmış, stiren-metilmetakrilat-akrilonitril üçlü blok kopolimeri sentez edilmiştir [17, 26].

Canlı polimerler kullanılarak saf ve özgün molekül ağırlıklı kopolimerler elde edilebilmiş olmakla beraber uygulamada sistemin bir çok zorluğu vardır [17]. Belli monomerlere uygulanabilmesi, düşük sıcaklık ve yüksek vakum tekniği ile ancak çok saf maddelerle çalışılabilmesi, bu zorlukların başlıcalarıdır.

3.3.3. Termoplastik Elastomerlerin Peroksikarbamat Metoduyla Sentezi

Polimerik peroksikarbamatların eldesi için son yıllarda yapılan çalışmalarda önce en az bir hidroksil son grubu olan düşük molekül ağırlıklı prepolimerler seçilip diizosiyanat ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen üretan yapısı bir hidroperoksit ile reaksiyonundan peroksikarbamatlar sentez edilmiştir.



Organik peroksitler, ısı, ışık veya başka maddelerle reaksiyona girerek bozunabilen kararsız bileşiklerdir. Bozunabilen bu kararsız bileşikler serbest radikaller üreterek birçok zincir reaksiyonları başlatabildiği için, polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılırlar. Genelde, ROOR yapılı organik peroksitte parçalanma yeri O—O bağıdır.

Peroksikarbamatlar, organik peroksitler gibi ısıya karşı dayanıksızdırlar ve 80-140°C arasında daha çok karbondioksit vererek hızla bozunurlar. Peroksi karbamatların bozunma hızları genelde birinci mertebededir [27].

Çözeltilerde peroksikarbamatların bozunma ürünleri karbondioksit yanında, imino radikali ve alkoksi veya ariloksi radikalleridir. Hidrazo- ve azo- bileşiklerinin meydana gelişi bu mekanizmayı desteklemektedir.

Blok kopolimerlerin sentezinde peroksikarbamatlar önemli bir yer tutar. İlk defa peroksikarbamatların eldesinde başlangıç maddesi olarak bir veya birkaç izosiyanat grubu bulunan düşük molekül ağırlıklı polimerler seçilmiştir [28]. Her bir molekülde bir veya birkaç izosiyanat grubu içeren bu örnekler t-butil hidroperoksit ile tepkimeye sokularak peroksikarbamatlar elde edilmiştir.

Elde edilen bu peroksikarbamatlar vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Değişik mol oranlarında hazırlanan peroksikarbamatların kullanılmasıyla polistiren, polimetilmetakrilat, poliakrilonitril, polizopren blok kopolimerleri elde edilmiştir.

Zaganiaris ve Tobolsky, zincir sonlarında hidroperoksit bulunan poliester ve polieteri, toluen diizosiyanat ile zincir uzaması reaksiyonuna sokmuş ve sonra kümin hidroperoksit ile zincir uçlarını kapatarak peroksikarbamatlar elde etmişlerdir [29]. Elde edilen bu peroksikarbamatlar stiren metil metakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Baysal, Short ve Tobolsky, poli(etilen oksit) glikolü alifatik bir diizosiyanat olan bis(p-izosiyanato sikloheksil) metan ile reaksiyonuna sokmuşlar ve elde edilen ürünleri 2,5-dimetil 2,5-bis(hidroperoksi) heksan veya kümin hidroperoksit ile reaksiyonundan polimerik peroksikarbamatlar elde etmişlerdir [30]. Elde edilen bu peroksikarbamatları polieterlerin ve stirenin polimerizasyonunda kullanmışlardır.

Hazer, blok kopolimer elde etmek için poliazoester perkarbamat ve polietilen adipat perkarbamat olmak üzere iki yeni başlatıcı kullanmıştır. Bu başlatıcıları diizosiyanat sonlu polimerik peroksikarbamatın poliazoester ve polietilen adipat ile reaksiyonundan elde etmiştir [31].

Uyanık ve arkadaşları sikloheksanon-formaldehit reçinesini bir alifatik diizosiyanatla reaksiyona sokarak elde edilen ürünü t-butilhidroperoksit ile reaksiyona sokmuş ve polimerik peroksikarbamat elde etmişlerdir. Elde edilen bu peroksikarbamatlar daha sonra stirenin polimerizasyonunda kullanılmıştır [32].

Son yıllarda yapılan bir çalışmada hidroksil sonlu PDMS'in önce bir alifatik diizosiyanatla reaksiyona sokulması ve elde edilen prepolimerin t-butil hidroperoksit

ile reaksiyonunda elde edilen peroksikarbamatlar makro başlatıcı olarak stirenin polimerizasyonunda kullanılması ile elde edilen A-B-A tipi PS-PDMS-PS blok kopolimerin karakterizasyonu yapılarak mekanik ve yüzey özellikleri incelenmiştir [33]. Ayrıca, polikaprolakton (PCL) segmanları içeren A-B-A blok yapısında hidroksil sonlu PDMS prepolimeri, fonksiyonlu uç grupları yardımıyla benzer yöntemle makro başlatıcı haline getirilmiş ve vinil piroolidonun polimerizasyonunda kullanılmıştır [34]. Bu beşli blok kopolimerin (PVP-PCL-PDMS-PCL-PVP) mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

3.4. Silikonlar ve Polisiloksan İçeren Kopolimerler

Silikon (siloksan) terimi $n= 1-3$ ve $m \geq 2$ olmak üzere $(R_n(SiO_{(4-n)2})_m$ yapısındaki sentetik polimeri gösterir. Silikonlar ana zincirde silisyum-oksijen tekrarlanabilir ünitelerinin yanında silisyum-karbon bağlarıyla silisyum atomuna bağlanmış organik R grupları içerir. Ticari silikonlardaki bu R'ler metil, daha uzun alkil, floroalkil, fenil, vinil v.b. gruplar olabilir [35].

Metil gruplarının yerini daha uzun alifatik gruplar (C_2-C_8) alırsa elde edilen polisiloksanların uyusabilirliği artmaktadır. Kopolimerin Tg'si dahi, kopolimerin bileşiminden ve alkil birimlerinin uzunluğundan etkilenir. Bir poli(dietil siloksan) homopolimerinin Tg'sinin ($-143^\circ C$), saf poli(dimetil siloksan)ın Tg'sinden $20^\circ C$ daha düşük olması ilginçtir. Ancak daha uzun zincirli alifatik substituentler oksidasyona (metil gruplarından dolayı) daha az dayanıklıdır. Bu nedenle gerçek uygulamalarda PDMS daha yaygın olarak kullanılır.

Genellikle silikon veya silikon elastomerleri olarak bilinen poliorganosiloksanlar, 1940'lardan itibaren ticari önem kazanmışlardır. Bu önem diğer polimerlerde rastlanmayan pek çok ilginç özelliği bir arada bulundurmasından ileri gelir.

İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında termal ve yüzey özellikleri kullanım açısından cazip olmakla birlikte mekanik olarak malzeme amaçlı kullanılmak için çok zayıftırlar. Örneğin saf PDMS'lar 500.000 molekül ağırlığında iken soğukta bile

akabilmektedirler. Bunu önlemek amacıyla PDMS genellikle kimyasal olarak, çapraz bağlanarak elastomer olarak kullanılır. Bununla birlikte bu halde bile dolgunsuz olduğu taktirde çekme ve yırtılma mukavemetleri oldukça düşüktür. Mekanik özelliklerini iyileştirmek için siloksan içeren karışımlar hazırlanmaya çalışılmış olmakla beraber termodinamik açıdan diğer organik polimerlerle karışamaması ve zamanla yüzeye göçerek karışımdan ayrılması nedeniyle ara faz problemi ile karşılaşmıştır.

Bu problemin üstesinden gelebilmek için silikon içeren blok ve graft kopolimerler sentezlenerek silikonun ilginç özelliklerinin kullanılabileceği ve belli mekanik dayanımı olabilen malzemeler hazırlanabilir.

Özel uygulama alanlarında çok fazlı kopolimerlerin öneminin daha da anlaşılmasıyla siloksan içeren blok kopolimerler, biomalzemelerde, fotorezistlerde, gaz ayırma membranlarında, koruyucu kaplamalarda, elastomerler ve emülsiyonların kullanıldığı alanlarda özel ilgi görürler.

Siloksanlarla ilgili son yapılan çalışmalarda; polimerik jellerin ve silikon içeren karışımların hazırlanması ve karakterizasyonu dikkat çeker. Bausch-Lamb firması tarafından desteklenen bir çalışmada, silikon içeren polimerlerin hidrojelleri, polisiloksan bazlı UV ile kür edilebilen poliüretan prepolimerleri ile hidrofilik monomerler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu şekilde oksijen geçirgenliği çok yüksek hidrolize dayanımlı malzemeler elde edilmiştir [36].

Yine biomedikal uygulama alanı olan poli(eter-üretan)/PDMS iç içe geçmiş ağları sentezlenerek yapıların kararlılığı üzerinde durulmuştur [37].

PDMS'in ilginç özelliklerinin blok kopolimere katkılarının incelendiği başka bir çalışma ise Gorelova ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Burada PDMS ve PDMS-polikarbonat blok kopolimerinin poli(vinil klorür) (PVC) deki karışımlarının öncelikle yüzey özellikleri incelenmiş ve siloksanla zenginleştirilmiş PVC yüzeyinde % 60 PDMS'e kadar gözlenebilir bir faz ayrımı olmadığı gösterilmiştir [38].

Ho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise poli(eter-üretan) ve poli(siloksan-üre-üretan) kullanılarak iki basamaklı polimerizasyon metoduyla bir seri kopolimer

karışımı hazırlanmış ve poli(eter-üretan)'nın mekanik özelliği ile poli(siloksan-üre-üretan)'nın yüzey özelliğinin korunduğu karışımlar elde edilmiştir [39].

Siloksan içeren kopolimerler yaşayan polimerizasyon tekniğinin yanında fonksiyonlu son grupları bulunan reaktif siloksan oligomerlerle basamaklı polimerizasyon tekniği kullanılarak da sentezlenmiştir. En çok $(A-B)_n$ tipi kopolimerler elde edilebilen bu teknikte molekül ağırlığının yeterince yüksek tutulabilmesi için en önemli kriterlerden biri çözücü seçimi olarak belirtilmiştir [40].

Reaktif siloksan oligomerlerle A-B-A tipi blok kopolimer sentezi için ise kullanılacak makromonomerin fonksiyonlu grubunun PDMS'in fonksiyonlu grubu ile reaksiyona girmesi gerekir [41, 42].

Ayrıca vinil sonlu olan PDMS; stiren ve metilmetakrilat gibi monomerlerle graflanmış PDMS sentezinde kullanılmıştır [43, 44].

Son yıllarda yapılan bir çalışmada hidroksil sonlu PDMS'in makro başlatıcı haline getirilerek stirenin polimerizasyonunda kullanılması ile elde edilen A-B-A tipi PS-PDMS-PS blok kopolimerin karakterizasyonu yapılarak mekanik ve yüzey özellikleri incelenmiştir[33]. Ayrıca polikaprolaktaon (PCL) segmanları içeren A-B-A blok yapısında dihidroksil sonlu PDMS prepolimeri, fonksiyonlu uç gruplar yardımıyla benzer yöntemle makro başlatıcı haline getirilmiş ve vinil piriolidonun polimerizasyonunda kullanılmıştır [34]. Bu beşli blok kopolimerin (PVP-PCL-PDMS-PCL-PVP) mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

A-B-A tipi kopolimer çalışmasından birisi de PDMS ile ketonik reçinelerin bir araya getirilmesidir. Burada sert ve kırılğan yapı gösteren ketonik reçine ile PDMS'in yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmıştır [45].

Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalardan biriside hidroksi sonlu PDMS'lerden elde edilen makro başlatıcılarla VP'nin polimerizasyonunda kullanılarak elde edilen ABA tipi blok kopolimerlerdir. Bilindiği gibi PDMS suda çözünmezken, PVP suda çözünebilen bir polimerdir. Bu iki ilginç blokları bir araya getirerek suda çözünebilen siloksanlı blok kopolimerler yapılmıştır [46].

3.5. Stiren ve Polistiren Kopolimerleri

Onsekizinci yüzyılda ilk defa Neuman stireni izole etti. Stiren 145°C’de kaynayan bir sıvıdır. Depolama esnasında kendi kendine polimerleşir.

Stiren polimerizasyonu kütle polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu olmak üzere dört yolla gerçekleşir.

Başlıca stiren kopolimerleri, stiren-akrilonitril, akrilonitril-stiren-butadien ve stiren-butadien’dir. Stiren-akrilonitril kopolimeri, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilir. Sertliği, sağlamlığı, kimyasal maddelere direnci polistirene nazaran çok yüksektir. Dış şartlara, hava, güneş ve nem etkisine dayanıklı parçalar, makina aksamı, mutfak malzemeleri imalatında kullanılır [47].

Akrilonitril-stiren-butadien kopolimerinin (ABS), stiren-akrilonitril kopolimerine göre daha üstün yanları vardır. Özellikle ısıya, darbeye ve kimyasal maddelere dayanıklılığı çok üstündür. Asitler, alkali yiyecek ve içeceklere karşı tamamen etkisizdirler. Doğal gaz, tuzlu su ve su taşınmasında oldukça kullanışlıdır. Haberleşme, telefon, otomobil ve mobilya endüstrisinde oldukça geniş yer tutar [48].

Stiren-butadien kopolimeri (SBR) sentetik kauçuk olarak bilinir. SBR kauçuğunda monomer birimleri gelişigüzel sıralanmışlardır. Gerildiği zaman, doğal kauçuğa üstün olarak kristallenmezler. Vulkanize edildiğinde daha üstün özelliklere sahip olurlar. Araba lastiği üretiminde mekanik parçalarda, kayış, yer döşemeleri, kaplama ve elektrik yalıtımında oldukça kullanışlıdır.

Stiren-butadien, izopren ve poli(dimetilsiloksan) ile kopolimerleri ABA tipi blok kopolimerler olarak son yıllarda elde edilmeye başlanmıştır. Stiren-butadien-stiren, stiren-izopren-stiren ve poli(dimetilsiloksan)-stiren-poli(dimetilsiloksan) ABA tipi blok kopolimerleri ilave vulkanizasyona ihtiyaç duyulmadan termoplastik elastomer olarak kullanılırlar.

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

Sentez sırasında kullanılan kimyasalların bazıları çalışmanın ticari uygulamaya yönelik olması dolayısıyla temin edildiği gibi kullanılmıştır. Kopolimer sentez reaksiyonlarında ise kullanılan kimyasallar ve ürünler saflaştırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

PET(polietilentereftalat)	: SASA
Etilen Glikol	: Petkim
Dietilen Glikol	: Petkim
Hekzilen Glikol	: Union Carbide
Polietilen Glikol 200, 10.000, 20.000	: Union Carbide
Ağaç Yağ Asidi	: Arizona Chemical
Ftalik Anhidrit	: Petkim
Trimellitik Anhidrit	: Amoco Chemical
Trimetilol Propan	: Bayer
Pentaerithritol	: Marmara Kimya Sanayi
Trietil Amin	: BASF
Amonyak	: Merck
Butil Glikol	: Hoechst
Izobutil Alkol	: Solventaş
Toluen	: Solventaş
Kurşun Oktanoat	: Ege Kimya
Kobalt Oktanoat	: Ege Kimya
Kalsiyum Oktanoat	: Ege Kimya

Tegomer H-Si 2111	: Goldschmidt
Izoforondiizosiyanat	: Fluka
t-Butil Hidroperoksit	: Fluka
Dibutil Kalaydilaurat	: Fluka
Stiren	: Petkim
Titanyum Tetraizopropilat	: Til com

4.2. Kullanılan Aletler

4.2.1. Reaksiyon Kabı

Depolimerleştirme ve suyla inceltilebilen alkid reçinelerinin hazırlandığı 2000 cc'lik dibi yuvarlak balon.

4.2.2. Isıtıcı

Reaksiyonu istenilen sıcaklıklarda gerçekleştiren cihaz.

4.2.3. Dean-Stark Düzeneği

Depolimerleşme ve alkid reçine üretiminde açığa çıkan glikolü veya suyu ortamdan uzaklaştırılması için gerekli düzenek.

4.2.4. Geri soğutucu

Suyla inceltilebilen alkid reçine üretiminde azeotropik distilasyon için su-solvent buharını yoğunlaştıran cam malzeme.

4.2.5. Mekanik Karıştırıcı

Reaksiyon ortamının karıştırılması için kullanılan alet

4.2.6. Brookfield Vizkozimetre

Alkid reçinelerin viskozite ölçümlerinin gerçekleştirildiği cihaz.

4.2.7. Aplikatör (Erichsen)

Ele geçen ürünlerin 30, 60, 90, 120 µm kalınlığında filminin hazırlandığı alet.

4.2.8. Pendulum Sertlik Aleti (BYK Mallinc Krodtt 5840)

Sarkaç tipi alkid reçinelerden oluşturulan filmlerin sertliklerini ölçen alet.

4.2.9. Yüksek Vakum Sistemi

Polimerizasyonda, reaksiyon karışımının havasını boşaltmak için yüksek vakum sistemi kullanıldı. Pyrex'den yapılmış bu sistemde vakumu 10^{-4} mmHg'ye kadar indirmek için Edwards High Vacuum Ltd. Yapımı, EDM 2 model pompa kullanılmıştır.

4.2.10. Sabit Sıcaklık Banyosu

Aşamalı yürütülen kopolimer deneylerinde sabit sıcaklık ortamı yağ banyosu ile sağlandı. Burada sıcaklık ± 1 °C hassasiyetle denetlendi.

4.2.11. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Kullanılan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) JASCO FTIR 5300 modelidir. Örneklerin spektrumları $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında ve KBr ile pellet hazırlanarak ya da NaCl diskleri üzerinde film haline getirilerek çekilmiştir.

4.2.12. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (^1H -NMR)

Siloksan içeren kopolimerlerin spektraları bruker AC (200 NH_2) NMR spektrometresinde alınmıştır.

4.2.13. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Tetrahidrofuranda (THF) çözülebilen örneklerin molekül ağırlıkları polistiren standart referans alınarak ayarlanmış, Knauer M64 model jel geçirgenlik aletiyle belirlendi. Eluent olarak kullanılan tetrahidrofuranın akış hızı 1 ml/dak (25°C) olarak alındı.

4.2.14. Termal Analizler (DSC)

Kopolimerlerin termal analizleri Perkin Elmer DSC-6 modeliyle azot atmosferde dakikada 10°C ısıtma/soğutma hızıyla çalışılmış Tg ve Tm değerleri saptanmıştır.

4.2.15. Mekanik Testler

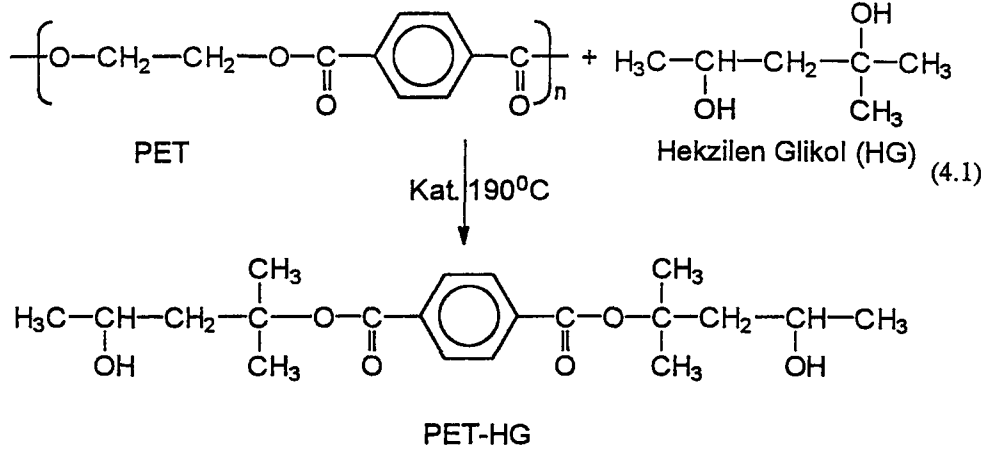
Örneklerin mekanik testleri Lloyd Mechanical Tester Cihazının LS 500 modeliyle dakikada 2 mm sabit hızla tespit edilmiştir.

4.2.16. Viskozimetre

Kopolimerlerin molekül ağırlıklarını saptamak için viskozimetre yöntemi kullanıldı. Ubbelohde viskozimetreden yararlanıldı. Toluene içindeki kopolimerlerin spesifik viskoziteleri ölçüldü. Viskozite molekül ağırlığı bağıntısından molekül ağırlıkları tespit edildi.

4.3. Depolimerleşme Reaksiyonları

4.3.1. PET ile Hekzilen Glikolün Depolimerleştirilmesi

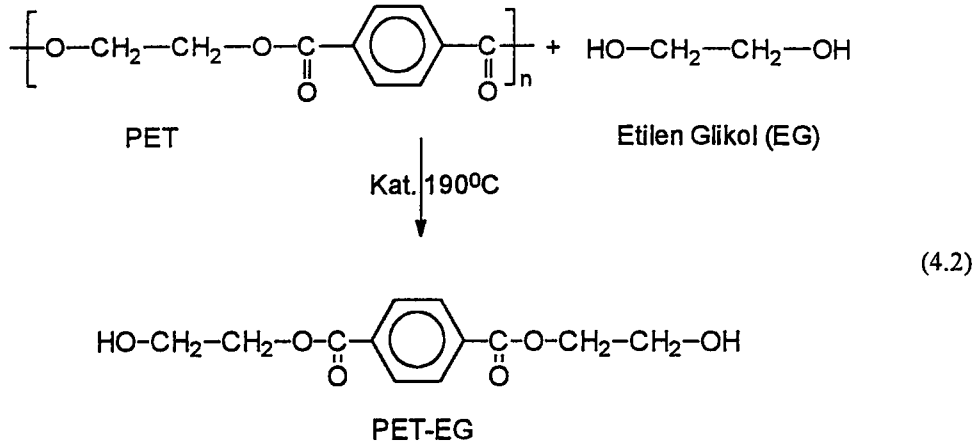


Şekil 4.1'deki mekanik karıştırıcı ve termometre girişi olan bir balon içerisine 70 gr. PET, 195 ml. hekzilen glikol ve 0.52 ml titanyum tetraisopropilat katalizör olarak konulmuş reaksiyon sıcaklığı mantolu ısıtıcı yardımıyla 190°C'de tutularak azot atmosferde 4 saat süreyle depolimerleştirme işlemi yapılmıştır. Depolimerleştirme esnasında açığa çıkan etilen glikol Dean-Stark kapağı ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ele geçen depolimerleştirme ürünü 70°C'de vakum etüvde 3 saat kurutulmuştur.

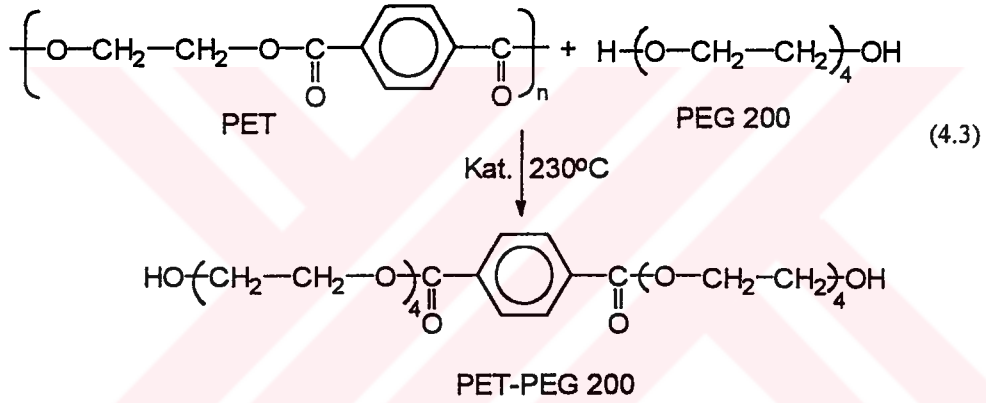
4.3.2. PET ile Etilen Glikolün Depolimerleştirilmesi

Şekil 4.1'deki mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve termometre girişi olan balon içerisinde 70 gr PET, 179 ml. etilen glikol ve 0.52 ml. titanyum tetraisopropilat katalizör olarak konulmuş reaksiyon sıcaklığı mantolu ısıtıcı yardımıyla 190°C'de tutularak azot atmosferde 4 saat süreyle depolimerleştirme işlemi yapılmıştır .

Ele geçen ürün su ile yıkanıp, kurutularak saflaştırılmıştır. Erime noktası 110°C olarak tespit edilmiştir.

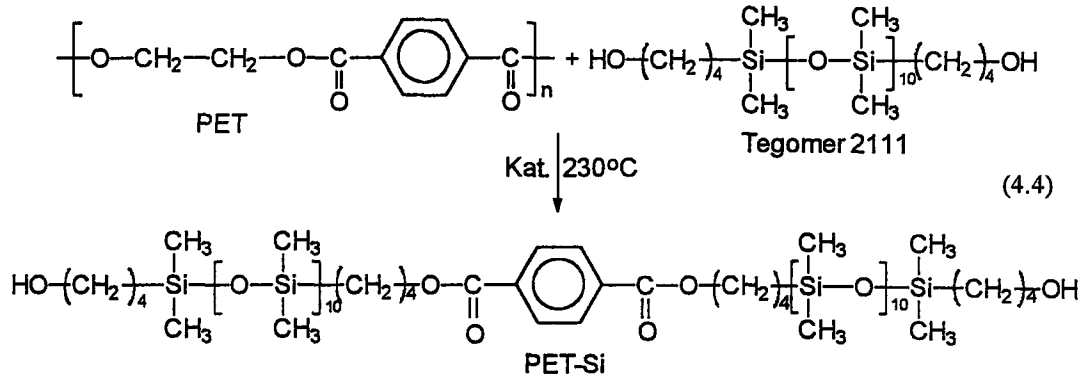


4.3.3. PET'in Polietilen Glikol 200 ile Depolimerleştirilmesi



Şekil 4.1'deki mekanik karıştırıcı ve termometre girişi olan balon içerisinde 70 gr PET, 175 ml. polietilen glikol 200 ve 0.52 ml. titanyum tetraizopropilat katalizör olarak konulmuş reaksiyon sıcaklığı mantolu ısıtıcı yardımıyla 230°C'de azot atmosferde 4 saat süreyle depolimerleştirme gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon esnasında açığa çıkan etilen glikol Dean-Stark kapanı ile ortamdan uzaklaştırılmıştır.

4.3.4. PET'in Tegomer 2111 ile Depolimerleştirilmesi



Daha önce gerçekleştirilen depolimerleştirme düzeneği içerisine 70 g. PET, 535 ml Tegomer 2111 ve 0.52 ml titanyum tetraizopropilat katalizör olarak konulmuş ve azot atmosferinde 230°C reaksiyon sıcaklığında 4 saat süreyle depolimerleştirme gerçekleştirilmiştir. Açığa çıkan etilen glikol Dean-Stark kapağı ile ortamdan uzaklaştırılmıştır.

4.3.5. PET'in PEG 10.000 ile Depolimerleştirilmesi

Şekil 4.1'deki reaksiyon düzeneği içerisine 5 g. PET, 60 g. PEG 10.000 ve 0.05 ml katalizör konularak 230°C'de depolimerleşme gerçekleştirilmiştir. Açığa çıkan etilen glikol Dean-Stark kapağı ile ortamdan uzaklaştırılmıştır.

4.4. Depolimerleştirme Ürünlerinin Karakterizasyonu

4.4.1. Erime Noktası Tayini

Depolimerleşme sonucu katı olarak ele geçen ürünün bir tarafı kapalı kapiler boru içinde yağ banyosunda tam olarak eridiği sıcaklık saptanmıştır.

4.4.2. Hidroksil Sayısı Tayini

PET'in depolimerleşmesi sonucu ele geçen ürünlerin deneysel metod kullanılarak OH sayıları tespit edilmiştir. Bu yöntemde, 3/1 oranında piridin/asetik anhidrit çözeltisi hazırlanır ve teorik olarak tespit edilen OH sayısına karşılık gelen örnek miktarı tespit edilerek her ürün için iki adet örnek hazırlanır. Ayrıca, bir adette bu örneklerle paralel olarak yürütülecek şahit örnek hazırlanır. Her iki örneğe ve şahit örneğe 10 ml piridin/asetik anhidrit çözeltisinden ilave edilir ve 120-130°C'de geri soğutucu altında ısıtılır. 2.5 saat sonra banyodan çıkarılarak soğutulup, bir miktar su ilavesi ile 10 dakika tekrar ısıtılır ve soğutulur. Bundan sonra numune kaplarına indikatör konularak alkolde hazırlanmış KOH çözeltisi ile titre edilirler. Sarf edilen KOH miktarı kaydedilerek hesaplamalar şahit numune üzerinden gerçekleştirilir.

$$\text{OH sayısı} = \frac{56.1 * N * (V_B - V_N)}{w}$$

w = Numune miktarı

V_N = Numuneyi titre etmekte harcanan KOH sarfıyatı (cc)

V_B = Şahit çözeltiyi titre etmekte harcanan KOH sarfıyatı (cc)

KOH standardizasyonu

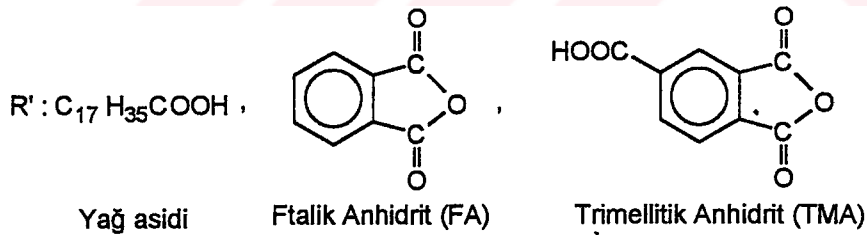
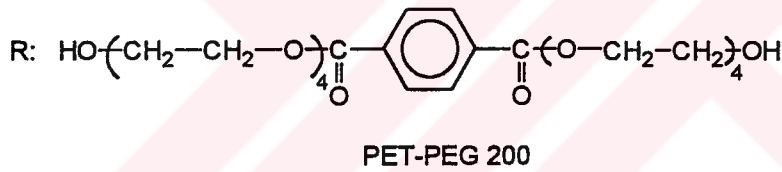
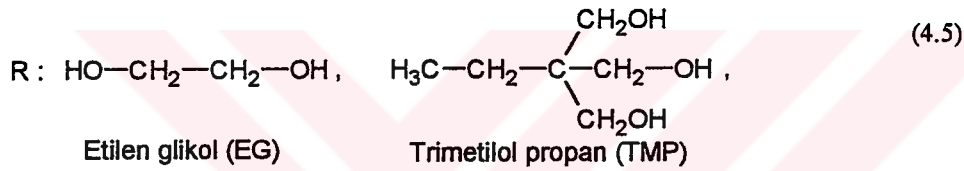
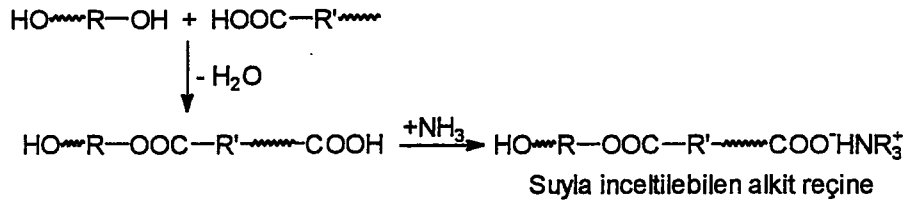
$$N_{\text{KOH}} = \frac{a * 100}{204.23 * V}$$

V = Sarf edilen KOH miktarı

a = Tartılan potasyum hidrojen ftalat (KHF) (gr)

4.5. Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri

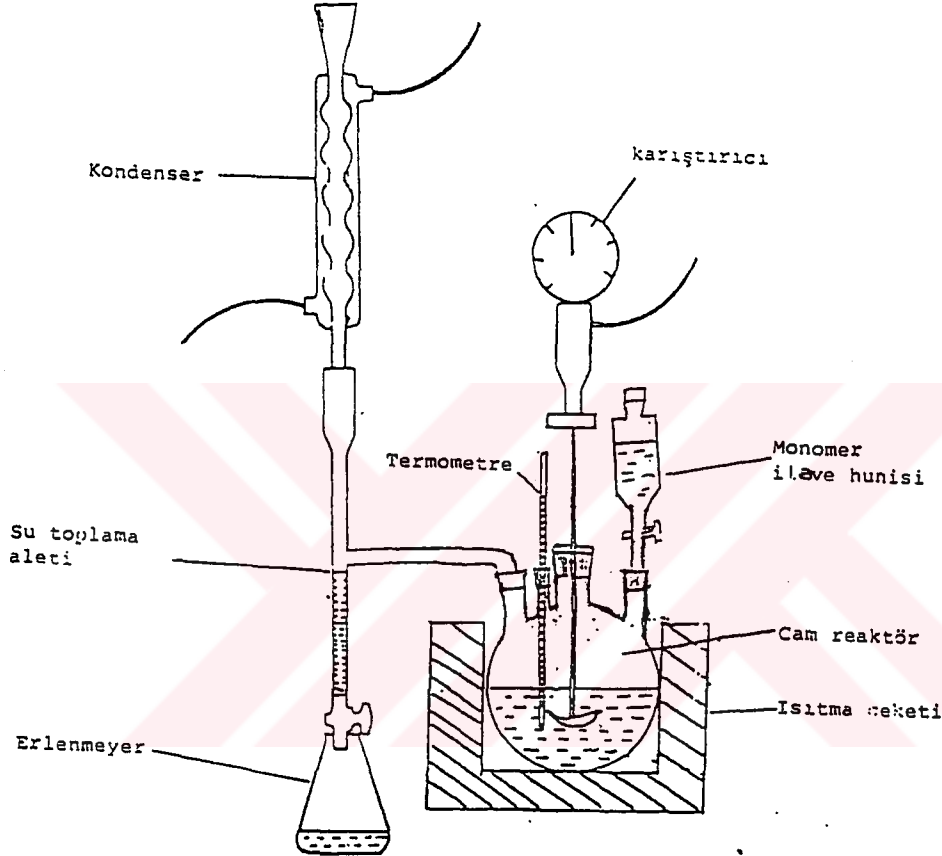
Reçinelerin hepsi, karıştırıcı, termometre, inert gaz geçişine izin veren Şekil 4.1'deki gibi bir düzenele donatılmış olan 2000 ml'lik bir cam balonda hazırlanmıştır. Reaksiyon ortamının ısıtılması, mantolu balon ısıtıcısı ile sağlanmıştır.



4.5.1. Suyla İnceltilebilen Kısa Yağlı Alkid Reçinesi

Ağaç yağı asidi (1.8 mol), trimetilol propan (2.05 mol), etilen glikol (1,2 mol), PET-PEG 200 (0.3 mol) ve ftalik anhidrit (2.25 mol) reaksiyon balonuna yüklendi. Reaksiyon karışımı sürekli karıştırma altında azot altında kademeli olarak 210°C'a kadar ısıtıldı. Azeotropik riflaks için ksilen ilave edilerek esterleşme sonucu açığa çıkan su uzaklaştırıldı. Asit değeri, 8 olunca soğutularak 150°C'de trimellitik anhidrit

(0.73 mol) ilave edildi ve 185°C'de reaksiyona devam edildi. Asit değeri 60 olunca % 80 katı madde yüzdesine kadar izobutil alkol ile çözülerek reaksiyon sonlandırıldı.



Şekil 4.1. Reaksiyon düzeneği

4.5.2. Suyla İnceltilen Orta Yağlı Alkid Reçinesi

Ağaç yağı asidi (1.5 mol) trimetilol propan (1.82 mol), PET-PEG 200 (0.2 mol) ve (1.61 mol) ftalik anhidrit reaksiyon balonuna yüklendi. Bir miktar riflax solventi (ksilen) ilave edilerek suyu ortamdan uzaklaştırıldı. Asit değeri 10 olunca reaksiyon

karışımı soğutularak 150°C'da (0.6 mol) trimellitik anhidrit ilave edilerek sıcaklık 185°C'ye çıkıldı. Asit değeri 50-60 olunca % 80 katı madde yüzdesine kadar izobutil alkol ile çözülerek reaksiyon sonlandırıldı.

4.5.3. Suyla İnceltilen Uzun Yağlı Alkid Reçinesi

Ağaç yağı asidi (2.09 mol), pentaeritritol (1.35 mol), etilen glikol (0.5 mol) PET-PEG 200 (0.27 mol), ftalik anhidrit (1.21 mol) reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon kademeli olarak ısıtılarak 210°C'de gerçekleştirildi. Esterleşme sonucuoluşan su azeotropik distilasyon yardımıyla ortamdan uzaklaştırıldı. Asit değeri 10 olunca reaksiyon karışımı soğutularak 150°C'da trimellitik anhidrit (0.62 mol) ilave edildi ve ısıtılarak 185°C'de asit değeri 50-60 arası olunca % 80 katı madde yüzdesine kadar izobutil alkol ile çözülerek reaksiyon sonlandırıldı.

4.6. Suyla İnceltilen Alkid Reçinelerin Karakterizasyonu

4.6.1. Katı madde Yüzdesi Tayini (ASTM-D-1259)

Aluminyum numune kabının darası alınarak içerisine yaklaşık 1 g. numune tartıldı. Daha sonra 105°C'de sabit tutulabilen etüvde 3 saat bekletildi. Bu süre sonunca numune etüvden çıkarılarak desikatörde soğutuldu. Kaplar tekrar tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla numunelerin katı madde yüzdeleri hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde} = \frac{b - a}{c - a} \times 100$$

a = Kabın boş ağırlığı (g)

b = (Numune + Kap) etüve girmeden önceki ağırlığı (g)

c = (Numune + Kap) etüvden çıktıktan sonraki ağırlığı (g)

4.6.2. Brookfield Viskozite Tayini (ASTM D-2196)

Numune kabına konan numune 25°C'ye ayarlandı. Numune viskozitesine uygun bir spindel seçilerek cihaza vidalandı. Numune cihazın altına konup spindelin numune içine girmesi sağlandı. 10, 20, 50 ve 100 devirlerde viskozite ölçümleri yapıldı. Elde edilen değerler spindel viskozite katsayıları ile çarpılarak poise cinsinden viskoziteler tayin edildi.

4.6.3. Asit İndisi Tayini (ASTM D-1639)

Yaklaşık 1 g numune 300 ml.lik erlene tartıldı. Daha önce 0.1 N KOH çözeltisiyle nötrleştirilen alkol-toluen karışımıyla numunenin çözünmesi sağlandı. Bir kaç damla fenolftalein indikatörü damlatıldıktan sonra pembe renge kadar 0.1 N KOH çözeltisiyle titre edildi ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla asit indisi mg KOH/g cinsinden hesaplandı.

$$A.I.(mg\ KOH/g) = \frac{a * S * 56.1 * f}{e * b}$$

a = Titrasyon çözeltisinin normalitesi

S = Sarf edilen KOH çözeltisinin miktarı (ml)

e = Numunenin ağırlığı (g)

b = Numunenin katı madde yüzdesi

f = KOH çözeltisinin faktörü

4.6.4. Kuruma Süresi Tayini (TS-4317)

100 g. numune bir beherde tartılıp içine uygun miktarda kurutucular konuldu. İyice karıştırıldıktan sonra metal plakalara 60 µm film çekildi. Oda sıcaklığında tutulan plakalara belirli aralıklarla dokunularak kuru dokunma, sert kuruma ve tamamen kuruma süreleri tespit edildi.

4.6.5. Sarkaç Metoduyla Sertlik Tayini (DIN 53157)

Cam plakalar üzerine filmi oluşturulan numune BYK-Malline Krod 5840 pendulum sertlik cihazının ölçü tablasına yerleştirildi. Hareketli çubuk yardımıyla sarkaç işaretli noktaya kadar geri çekildi ve düğmeye basılarak sinyal sesi duyulduktan sonra sarkaç serbest bırakıldı. Sarkacın salınımıyla birlikte dijital göstergeden sertlik değeri okunmaya başlandı. Sinyal sesi ile birlikte sarkacın salınımı yavaşladı ve dijital gösterge sabitleşince bu sabit değer numunenin sertliği olarak kaydedildi.

4.6.6. Yapışma Tayini (TS 4313)

90 µm yaş film kalınlığında numuneler metal plakalara uygulandı. Kurumaları tamamlandıktan sonra Erichsen kesme aracıyla filmlerin üzeri 1 mm aralıkla 11 kesik çapraz bir şekilde çekildi. Oluşan kesiklerin üzeri fırçayla temizlendikten sonra şeffaf bant kesikler üzerine hafifçe bastırılıp yapıştırıldıktan bir kaç dakika sonra serbest ucundan 180°'lik bir açıyla ani bir hareketle plaka üzerinden çekildi. Plaka üzerinde filmin kopup kopmadığı bir büyüteç ile incelendikten sonra 0-5'e kadar rakamlarla (0= hiç kopma olmadığı, 5= filmin tamamen yüzeyden koptuğunu ifade eder) değerlendirildi.

4.6.7. Suya Dayanıklılık (TS-5808)

90µm yaş film kalınlığında numuneler metal plakalara uygulandı. Kurumaları tamamlandıktan sonra 20°C'da sabit tutulan su banyosunda filmlerin yarısı suya batacak şekilde bozulma tespit edilene kadar burada bekletildi.

4.6.8. Depolama Stabilitesi (TS-5808)

250 ml.lik kavanozlara numuneler konularak ağızları sıkı bir şekilde kapatıldı. Daha sonra 50°C'lik etüvde numuneler bozulana dek tutuldu.

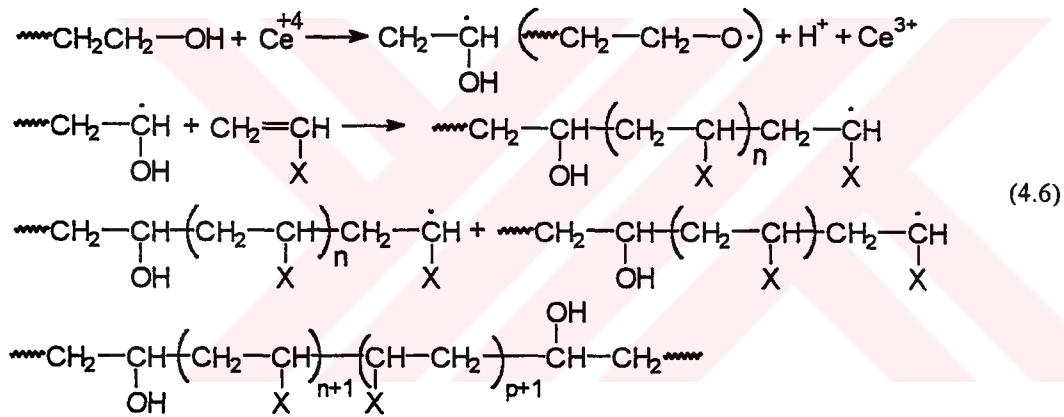
4.6.9. pH Tayini (TS-1182)

Cam elektrodlu pH metre ile numunelerin 20°C'da pH değerleri ölçüldü.

4.7. PET Depolimerleşme Ürünleri İçeren Blok Kopolimer Sentezi

4.7.1 Redoks Polimerizasyonu ile Kopolimer Sentezi

Seryum tuzlarının asidik sulu çözeltileri vinil polimerizasyonu için başlatıcı olarak kullanılarak kopolimerler sentezlenmiştir [48]. Depolimerleşme ürünleri seryumla reaksiyona sokularak kopolimerizasyonun başlama safhasını oluşturmaktadır.



4.7.2 Peroksikarbomat Makrobaşlatıcı Yöntemiyle Blok Kopolimer Sentezi

Serbest radikal polimerizasyonu ile blok kopolimer sentezinde makroperoksit başlatıcılar kullanılabilir. Makrobaşlatıcı sentezi için PET'in; polidimetil siloksan (Tegomer 2111), heksilen glikol, etilen glikol ve PEG 10.000 depolimerizasyon ürünlerinin bir diizosiyanatla (IPDI) reaksiyonu sonucu ele geçen madde bir peroksitle (*t*-BHP) reaksiyona sokulmuştur.



4.7.2.1.2. PET-HG Ürünü ile IPDI Reaksiyonu

0.012 mol PET-HG depolimerizasyon ürünü vakum altında 30°C’de 3 saat boyunca nemi uzaklaştırıldı. 30 ml dikloreten ilave edildi. N₂ ile doyuruldu, gazın fazlası alınarak 8 ml IPDI ilave edildi. 60°C’de yağ banyosunda 96 saat boyunca reaksiyona tabi tutuldu. Petrol eterinde çöktürüldü. Vakum etüvünde kurutuldu.

4.7.2.1.3. PET-Si Ürünü ile IPDI Reaksiyonu

0.009 mol PET-Si depolimerizasyon ürünü vakum altında 30°C’de 3 saat boyunca nemi uzaklaştırıldı. 20 ml dikloreten ilave edildi. N₂ ile doyuruldu, gazın fazlası alınarak 6 ml IPDI ilave edildi. 60°C’de yağ banyosunda 96 saat boyunca reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon sonucu çıkan ürün asetonitrilde çöktürüldü. Vakumlu etüvünde kurutuldu.

4.7.2.1.4. PET-PEG 10.000 Ürünü ile IPDI Reaksiyonu

0.003 mol PET-PEG 10.000 depolimerizasyon ürünü vakum altında 30°C’de 3 saat boyunca nemi uzaklaştırıldı. 20 ml dikloreten ve 2 ml IPDI ilave edildi. N₂ ile doyuruldu. 60°C yağ banyosunda 96 saat boyunca reaksiyona tabi tutuldu. Elegeçen ürün petrol eterinde çöktürülerek vakumlu etüvünde kurutuldu.

4.7.3. PET Depolimerleşme Ürünlerinden Peroksikarbamat Makrobaşılatıcı Sentezleri

IPDI ile reaksiyona sokulan PET depolimerizasyon ürünleri metilenklorür içinde t-butilhidroperoksit (t-BHP) ile T-12 katalizörü varlığında reaksiyona sokularak kopolimer sentezleri için peroksikarbamat makrobaşılatıcıları sentezlenmiştir.

4.7.3.3. PET-HG+IPDI Prepolimerinin *t*-Butilhidroperoksit (*t*-BHP) ile Reaksiyonu

0.012 mol PET-HG+IPDI prepolimeri üzerine 3.6 ml *t*-BHP ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücü olarak dikloretanın kullanıldığı reaksiyon karanlıkta, oda sıcaklığında, azot atmosferde ve T-12 katalizörü varlığında 240 saat süreyle *t*-BHP'in fazlası kullanılarak yürütüldü.

4.7.3.4. PET-PEG 10.000+IPDI Prepolimerinin *t*-Butilhidroperoksit ile Reaksiyonu

0.003 mol PET-PEG 10.000+IPDI prepolimeri üzerine 1 ml *t*-BHP ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirildi. Çözücü olarak dikloretanın kullanıldığı reaksiyon karanlıkta, oda sıcaklığında, azot atmosferde ve T-12 katalizörü varlığında 240 saat süreyle *t*-BHP'in fazlası kullanılarak yürütüldü.

4.7.4. Peroksikarbamat Makrobaşlatıcıları Kullanarak Stirenin Serbest *r*-Radikalik Blok kopolimerizasyonu

Bu aşama, makrobaşlatıcıların stiren ile reaksiyonudur. Bu amaçla çeşitli konsantrasyonlarda peroksikarbamat başlatıcılarıyla stiren monomer toluen içerisinde çözülerek reaksiyon gerçekleştirildi. Karışımlar vakum sisteminde degas edildikten sonra 80°C'de sabit sıcaklık banyosunda 240 saat reaksiyona tabi tutuldu. Ele geçen kopolimerler, uygun çözücü-çöktürücü sistemleri kullanılmak suretiyle, reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı uzaklaştırılarak saflaştırılmaları sağlanmıştır.

Kopolimerizasyon reaksiyonun şematik gösterilişi aşağıdaki gibidir.

w : İzosiyanat tartımı (g)

N : HCl'in normalitesi

B : Dibutilamin titrasyonundaki HCl sarfiyatı (ml)

S : İzosiyanatın titrasyonundaki HCl sarfiyatı (ml)

4.8.2. Peroksijen Analizi

Hassas terazide tartılan yaklaşık 0.1 g.lık peroksijen örnekleri 250 ml.lik şilifli bir erlenmayere konuldu. Üzerine 100 ml kuru izopropil alkol, 10 ml buzlu asetik asit ve 1 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi katılarak geri soğutucu altında 15 dakika kaynatıldı. Daha sonra 25 ml saf su ve 20 ml izopropilalkol ile yıkanarak geri soğutucu çeperlerinde kalmış olabilecek iyot damlacıkları erlenmayere alındı. Erlenmayerin ağzı kapatılarak musluk suyu ile soğutulduktan sonra ayarlı 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi.

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S * N * E}{1000 * T} * 100$$

E : Tesir değeri

T : Örneğin tartılan miktarı (g)

S : Titrasyonda sarf edilen tiyosülfat miktarı (ml)

N : Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

4.8.3. Infrared Analizleri

Kopolimer sentezleri sırasında ele geçen ara ürünler FTIR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir.

4.8.4. Kopolimerlerin Molekül Ağırlığı Tayini

Kopolimerlerin molekül ağırlıkları vizkozimetrik yöntem ve GPC (jel geçirgenlik kromatografisi) ile saptanmıştır.

4.8.4.1. Viskozimetrik Yöntem

Kopolimerlerin molekül ağırlıklarını saptamak için viskozimetre yöntemi kullanıldı. Ubbelohde model viskozimetreden yararlanıldı. Bu viskozimetrede çözücünün toluen akış süreleri (t_0) ölçüldü. Belli konsantrasyonda (C, gr/mol) hazırlanan kopolimer çözeltilerinin akış süreleri (t) ölçülerek, her bir kopolimer için 4 farklı konsantrasyonda belirlenen akış sürelerinden, spesifik viskoziteler (η_{sp}) hesaplandı.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} ; \eta_{sp}/C = (\eta) + K(\eta)^2.C$$

Her bir örnek için η_{sp}/C 'ye karşı C grafiğinde elde edilen kayım değeri intrinsik viskozite $[\eta]$ olarak belirlenir. Bu değer Mark Hauwink bağıntısında kullanılarak

$$[\eta] = K * M_n^\alpha \quad M_n \text{ hesaplanır.}$$

Çözücü olarak toluen kullanılırsa $[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} . M_n^{0.75}$ bağıntısı geçerlidir.

4.8.4.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile Molekül Ağırlığı Tayini

Blok kopolimer örneklerinin molekül ağırlıkları M_n ve M_w ; polistiren standart olarak alınarak 25°C'de 1 ml/dak.akış hızıyla eluent olarak THF kullanılarak tespit edilmiştir.

4.8.5. Kopolimerlerin Termal Analizleri (DSC)

DSC termografikleri alınan kopolimer örneklerinin Tg ve Tm değerleri; Perkin-Elmer DSC-6 cihazıyla azot atmosferde ısıtma/soğutma hızı 10°C/dk alınarak saptanmıştır.

4.8.6. Blok kopolimerlerin Mekanik Testleri

Blok kopolimerlerin mekanik testleri Lloyd Model LS 500 cihazıyla ölçüldü. Kopolimerlerin, hacimce 50/50 toluen metilen klorür içindeki çözeltileri kurutularak oluşan filmler mekanik testlere tabi tutuldular.

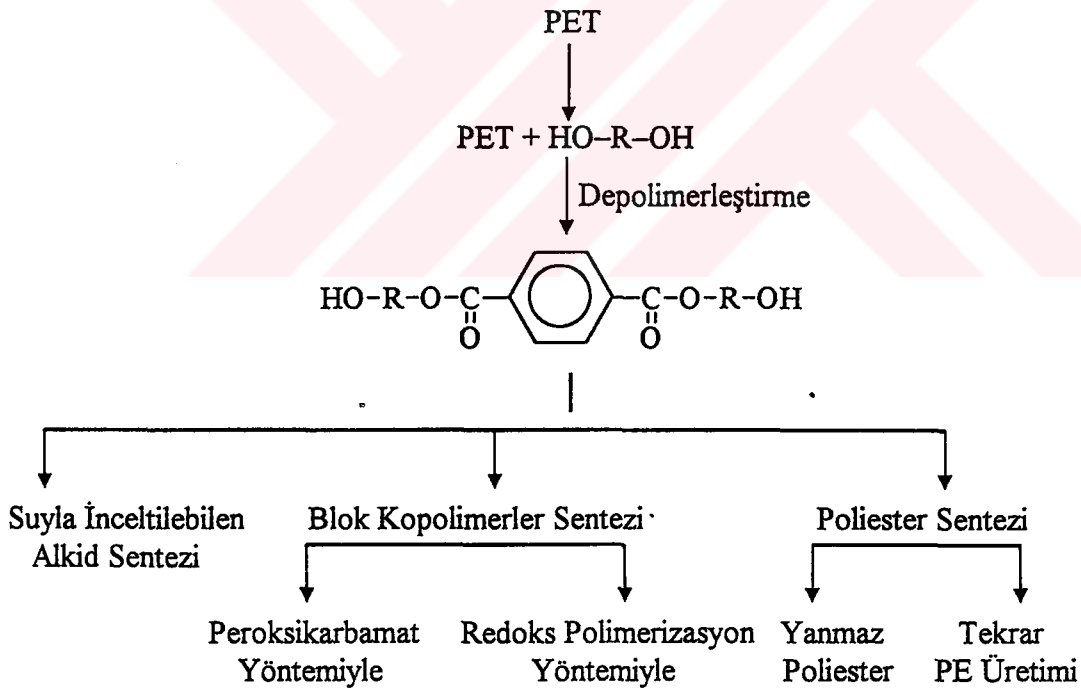
4.8.7. Kopolimerlerin ^1H -NMR Spektroskopileri

Kopolimerlerin ^1H -NMR spektralar, Bruker AC (200 MHz) tipi cihazla COCl_3 çözeltisi kullanarak alınmıştır. Siloksan içeren kopolimer örneklerin spektraları TMS (tetrametilsilan) baz alınmaksızın alınmıştır.



BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

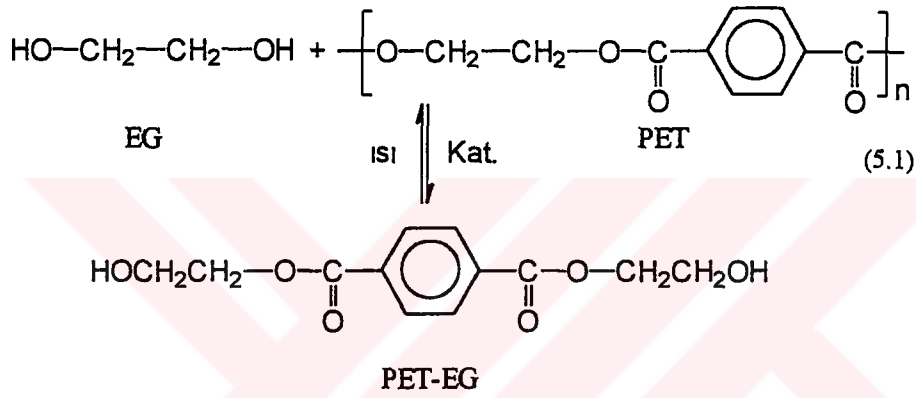
Bu çalışma sonucu PET'in daha önceki çalışmalarımızda gerçekleştirdiğimiz poliüretan sünger [49] ve poliüretan yüzey kaplayıcılarına [49] ilaveten, suyla inceltilebilen alkid reçineler, blok kopolimerler ve yanma geciktiricili poliesterler gibi çevreye daha duyarlı ve daha vasıflı polimerlere dönüştürülebileceği ortaya çıkmıştır. Çalışmanın temeli, PET'in çeşitli hidroksil fonksiyonlu bileşiklerle transesterleştirilerek bahsedilen ürünlerde başlangıç bileşiği olarak kullanılmasına dayandırılmıştır. Ele geçen ürünlerin fiziksel özellikleri ve endüstride kullanılabilirliği incelenmiştir.



5.1. Depolimerleşme Prosesi

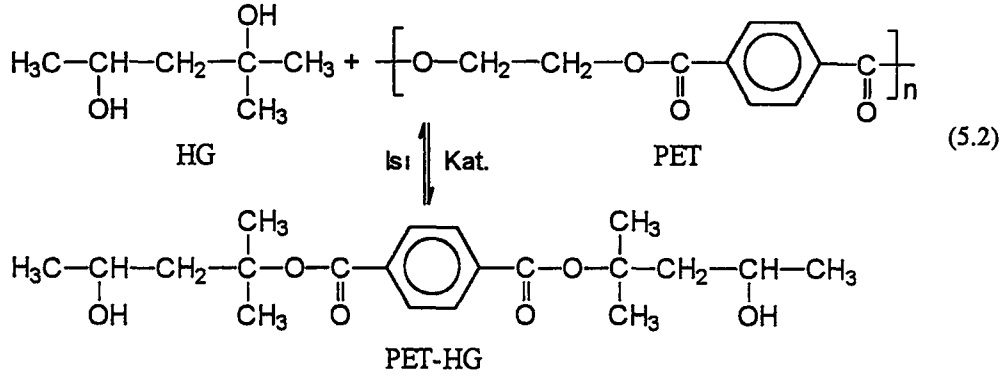
PET transesterleşme reaksiyonu kullanılarak çeşitli hidroksil bileşikleriyle depolimerleştirilmiştir. Ele geçen ürünler saflaştırılmış hidroksil sayıları tespit edilmiş ve FT-IR spektrumları alınarak karakterize edilmişlerdir.

5.1.1. PET'in Etilen Glikol ile Depolimerleştirilmesi



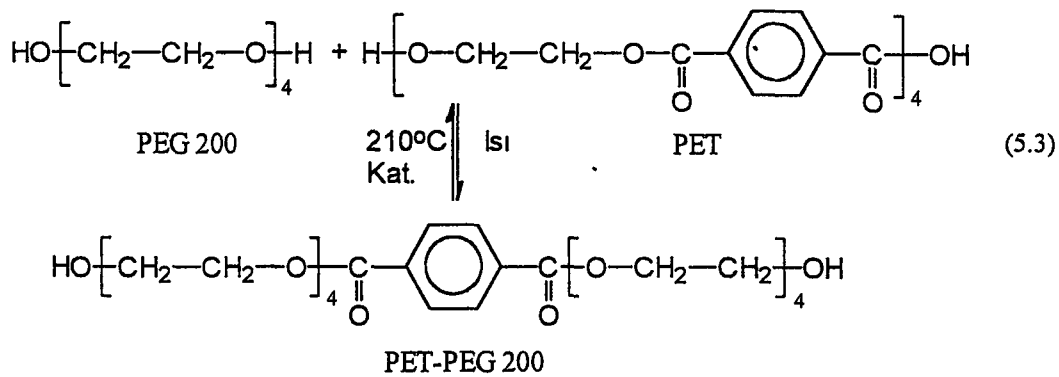
Katalizör varlığında ve 190°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ele geçen ürün soğuk suyla yıkanarak ve vakum etüvünde kurutularak saflaştırılmıştır. Ele geçen ürünün erime noktası 108-109°C ve OH sayısı 450'dir ki, bu bishidroksietiltereftalatın erime noktasıyla aynıdır. Bu sonuç depolimerleştirme işleminin % 100 gerçekleştirilebildiğini ortaya koymaktadır. Şekil 5.1(b)'deki depolimerleştirme sonucu ele geçen ürünün FT-IR spektrumu görülmektedir. 3340 cm⁻¹'deki band -OH gruplarının, 1700 cm⁻¹'de ise teraftaloil grubun ester karboniline ait absorpsiyon bandı görülmektedir.

5.1.2. PET'in Hekzilen Glikol ile Depolimerleştirilmesi

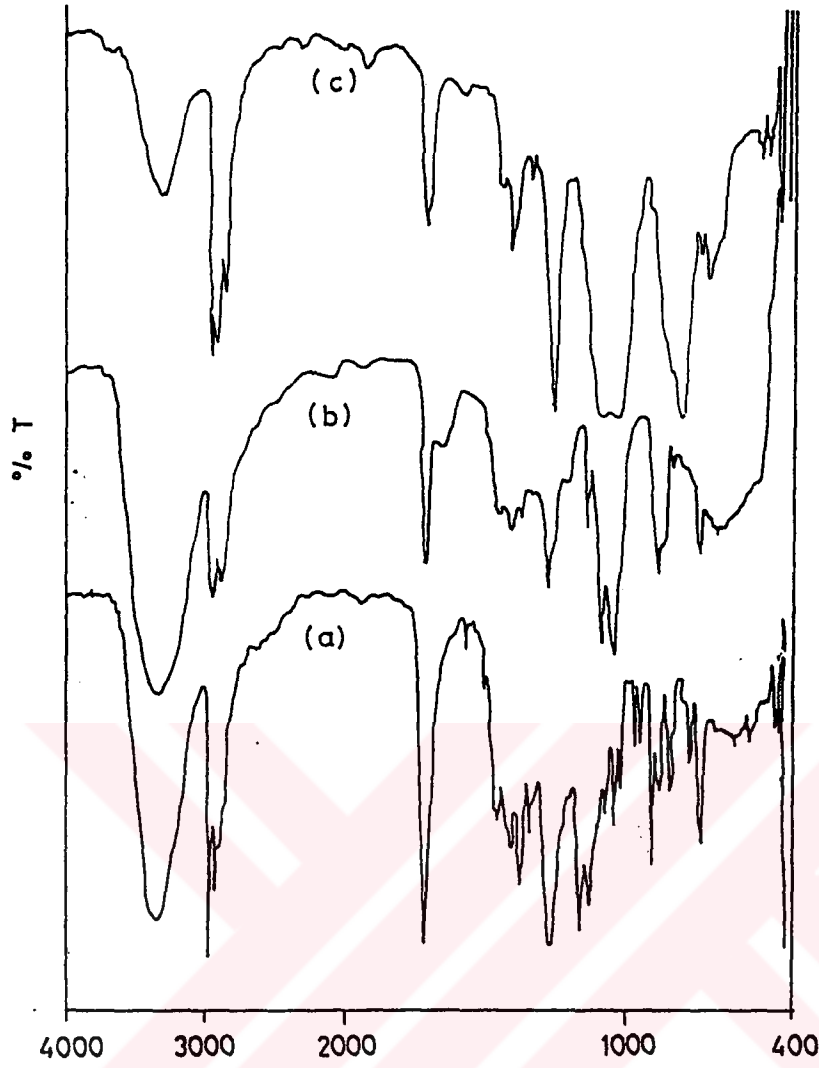


Katalizör varlığında 190°C'da gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ele geçen ürün vakum etüvde kurutularak saflaştırılmıştır. Sıvı olarak ele geçen ürünün OH sayısı 350 bulunmuştur. Şekil 5.1.(a)'daki depolimerleştirme sonucu ele geçen ürünün FT-IR spektrumu görülmektedir. 3340 cm⁻¹'deki band -OH gruplarının, 1700cm⁻¹'de ise teraftaloil grubunun ester karboniline ait absorpsiyon bandı görülmektedir.

5.1.3. PET ile PEG 200'ün Depolimerleştirilmesi

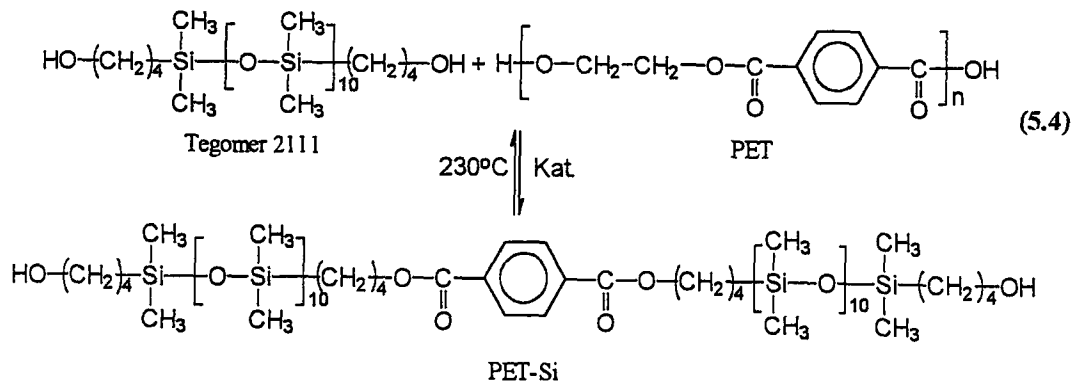


Katalizör varlığında 210°C'da gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ele geçen ürün metanol'de yıkanarak EG ve PEG 200'den arındırılmış vakum etüvünde 3 saat kurutularak saflaştırılmıştır. Ele geçen ürünün OH sayısı 270 mg.KOH/g.



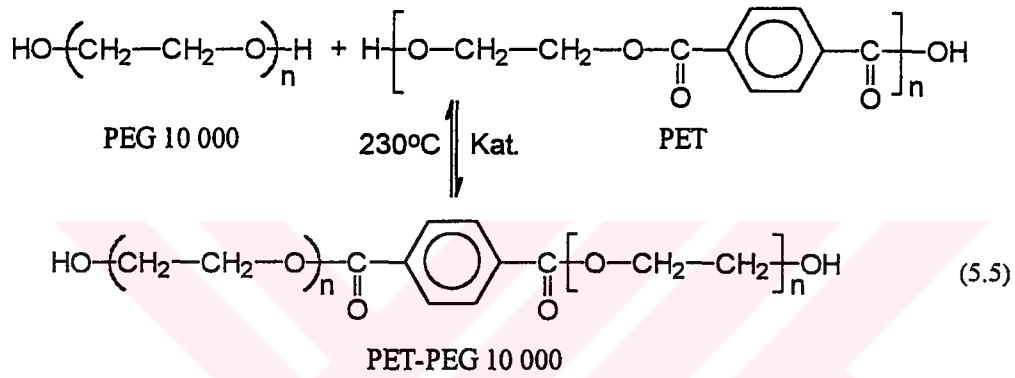
Şekil 5.1. PET'in hidroksil bileşikleri a) hekzilen glikol, b) etilen glikol, c) tegomer 2111 ile depolimerleşme ürünlerinin FT-IR spektrumları.

5.1.4. PET ile Tegomer 2111'in Depolimerleştirilmesi



Titanyum tetraizopropilat katalizörü ve 230°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ele geçen süt beyazlığındaki viskoz sıvının OH sayısı 60 mg.KOH/g. bulunmuştur. Şekil 5.1(c)'deki depolimerleştirme sonucu ele geçen ürünün FT-IR spektrumu görülmektedir. 3340 cm⁻¹'deki band -OH gruplarının, 1700 cm⁻¹'de teraftaloil grubun ester karboniline ait, 1100 cm⁻¹'de ise Si-O- grubunun karakteristik absorpsiyon bandı görülmektedir

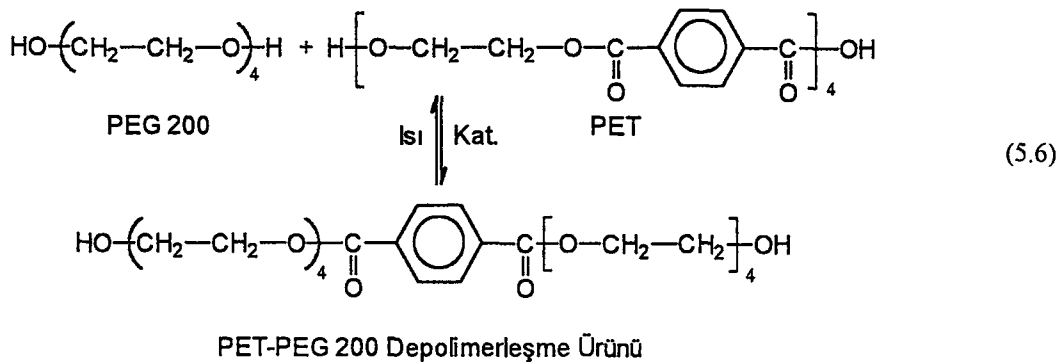
5.1.5. PET ile PEG 10.000'in Depolimerleştirilmesi

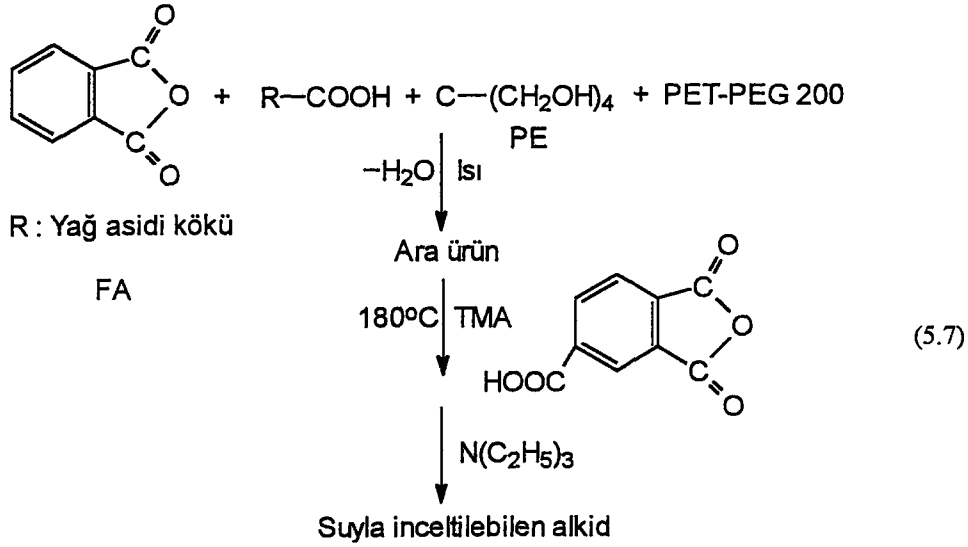


Katalizör ve ısı yardımıyla gerçekleştirilen bu reaksiyonda ele geçen ürün vakum etüvünde kurutularak saflaştırılmıştır. Ürün alkolde tamamen çözünmektedir.

5.2. Depolimerleşme Ürünlerinin Değerlendirilmesi

5.2.1. Suyla İnceltilebilen Alkid Reçineleri





Suyla inceltilen alkid reçinelerinde PET depolimerleşme ürünlerinden PET-PEG 200'ün kullanılması, PEG 200'ün suda çözünebilmesi ve PET'den gelecek sert ünitenin alkidlere kazandıracak fiziksel özelliklerden dolayıdır. Uzun yağlı, orta yağlı ve kısa yağlı olarak üretilen alkid reçineler %80 katı oranında izobutil alkol içerisinde inceltilmiş trietilamin ile nötralize edilmişlerdir [11]. Ele geçen alkid reçineler % 50 katı maddeye su ile inceltiilerek gerekli miktardaki kurutucular ilave edilerek 20-25 µm kalınlığında filmler oluşturularak fiziksel ve performans değerleri incelenmiştir. Tablo 5.1. ve 5.2 ele geçen alkidlerin ve bunların oluşturduğu filmlerin fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Tablo 5.1. Suyla inceltilen alkid reçinelerin fiziksel özellikleri

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
% katı madde	82	79	80	78
Asit sayısı mg.KOH/gr	60	45	45	46
Viskozite %80 izobütil alkolde Gardner (25°C)	Z ₆ -Z ₇	Z ₂ -Z ₃	Z ₅ -Z ₆	Z ₂ -Z ₃
PH	7.6	8.6	8.6	8.3
Görünüm	Berrak	Berrak	Berrak	Berrak

R₁ = PET-PEG depolimerleşme ürünü kullanılan uzun yağlı alkid

R₂ = PET-PEG 200 depolimerleşme ürünü kullanılan orta yağlı alkid

R₃ = Suyla inceltilebilen ticari uzun yağlı alkid

R₄ = Ticari orta yağlı alkid

Tablo 5.2. Alkid Reçinelerin Filmlerinin Fiziksel Özellikleri

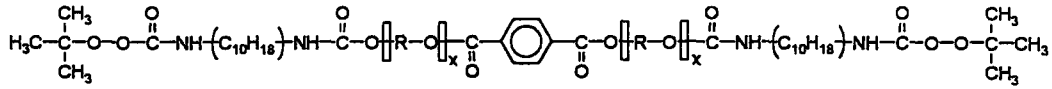
	R₁	R₂	R₃	R₄
Film Kalınlığı (µm)	20-25	20-25	20-25	20-25
Kuruma Zamanı (saat)	5.5	8	14	8.5
Sertlik 5. gün Koenig	45	35	17	32
Yapışma Gt	0	0	0	0

5.2.2. Blok Kopolimerler

5.2.2.1. Peroksikarbamat Yöntemiyle Kopolimer Sentezi

5.2.2.1.1. Makrobaşılatıcıların Hazırlanması

Hidroksil sonlu PET depolimerizasyon ürünleri izoforondiizosiyanat (IPDI) ile reaksiyona sokularak izosiyanat sonlu ürünlere dönüştürülmüştür. Şekil 5.2'deki FT-IR spektrumunda, izosiyanat reaksiyonu sonucu OH absorpsiyon piklerinin kaybolduğu ve 2280 cm⁻¹ dalga boyunda temel -NCO pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Reaksiyon 60°C'de diklorethan içerisinde ve azot atmosferde 80 saatte gerçekleştirilmiştir. Zincir uzaması reaksiyonlarını engellemek için hidroksil sonlu PET ürününü IPDI oranı 1/3 alınmıştır. Ele geçen ürünlerin izosiyanat yüzdesi NCO uç grup titrasyon ile tayin edilmiş ve molekül ağırlıkları saptanmıştır. Tablo 5.3'de izosiyanat yüzdeleri ve hesaplanan molekül ağırlıkları verilmiştir. Reaksiyona girmemiş hidroksil sonlu PET ürünü ve IPDI uzaklaştırıldıktan sonra izosiyanat sonlu ürünler metilen klorür içinde T-12 katalizatörü varlığında t-butilhidroperoksitle reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon oda sıcaklığında, karanlıkta ve azot atmosferde 200 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. t-BHP/izosiyanat mol oranı [-OOH/-NCO]:1/3 alınmıştır. Ele geçen peroksikarbamat uçlu ürünler petrol eterinde çöktürülerek saflaştırılmış ve süzülerek oda sıcaklığında vakumda kurutulmuşlardır. Stirenin polimerizasyonu için makrobaşılatıcılar olarak kullanılmışlardır. Makrobaşılatıcıların yapısal formülü;



Tablo 5.3.'de peroksijen analizleri sonucu bulunmuş makrobaşılatıcıların molekül ağırlıkları verilmiştir.

Tablo 5.3. Makrobaşılatıcıların Karakterizasyonu

Makrobaşılatıcı	Ağırlıkça İzosiyanat (%)	M_n^a (g/mol)	Peroksit (%)	M_n^b (g/mol)
PET-Si	2.4±0.05	3500±75	1.77	3615
PET-HG	11.05	760	6.8	940
PET-PEG 10.000	0.24	35.150	0.18	35.350
PET-EG	4.7±0.10	1785±40	3.04	2108
PEG 20.000	0.41	20.490	0.31	20.650

a) İzosiyanat tayini sonucu hesaplanan;

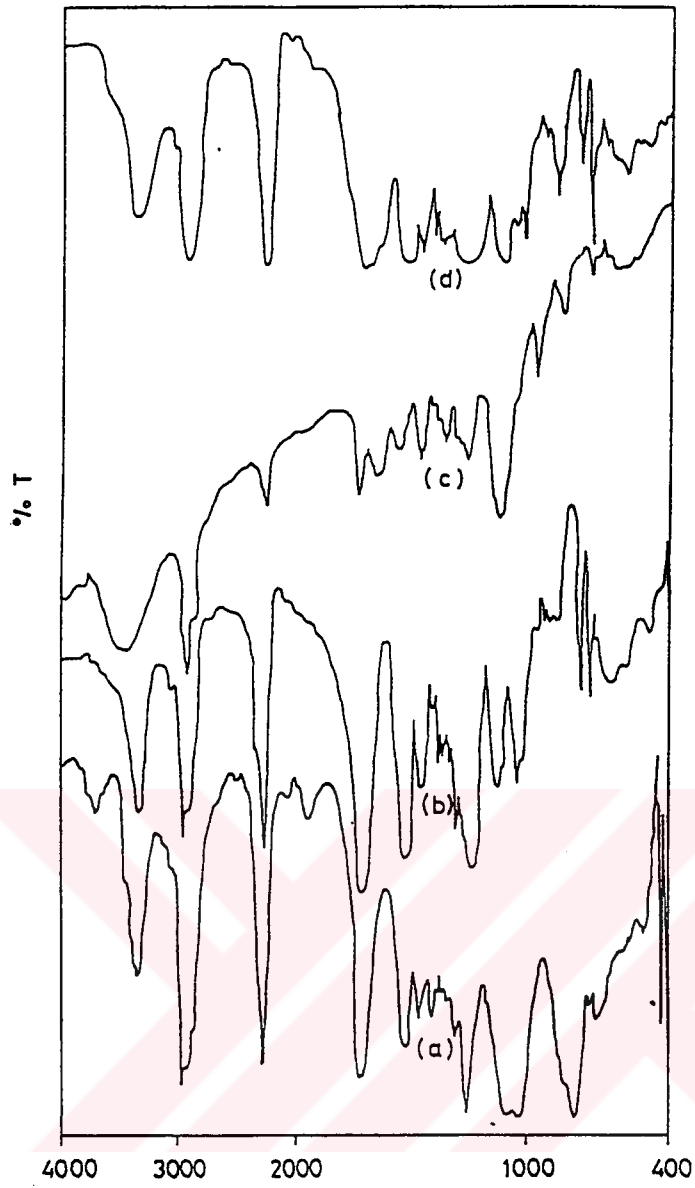
b) Peroksijen tayini sonucu hesaplanan

5.2.2.1.2. Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Ele geçen makrobaşılatıcılar stirenin blok kopolimerizasyonunda kullanılmıştır. Makrobaşılatıcıların belli miktarları önceden saptanan stiren miktarı içinde çözülmüşlerdir. Polimerizasyon solventi olarak toluen ilave edilmiştir. Pyrex tüplerdeki örnekler vakumda degas edilerek 80°C'de kontrol altında tutulan banyoda 120 saat reaksiyona tabi tutulmuşlardır. Ele geçen katı polimerler toluende çözülerek metanolde çöktürülmüş, 24 saat 30°C'de vakumda kurutulmuşlardır. Sekiz tip kopolimer örneği Tablo 5.5'deki beş makrobaşılatıcıyla sentezlenmiştir.

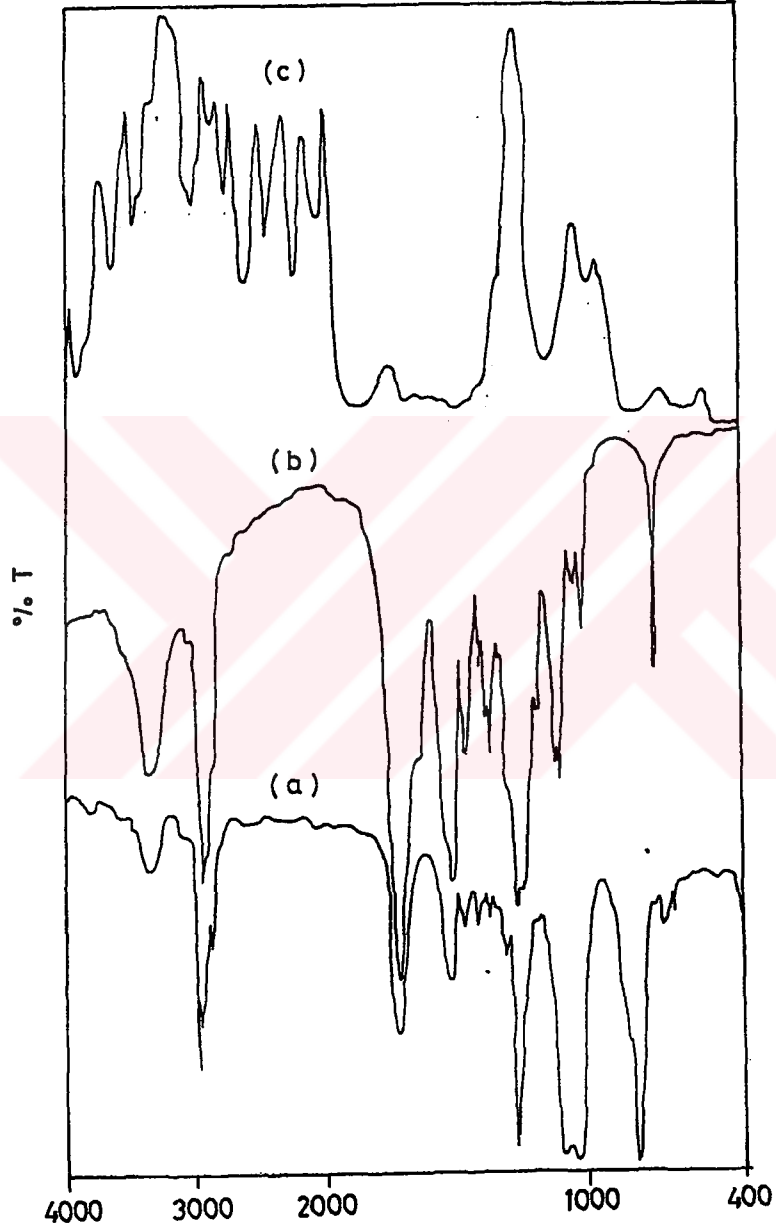
Bu çalışmada makrobaşılatıcıların türleri, PET'in farklı hidroksil bileşikleriyle depolimerizasyonu sonucu ele geçen PET-Si, PET-HG, PET-PEG, PET-EG ürünleriyle hazırlanmışlardır.

PEG 20.000 ile hazırlanan makrobaşılatıcı, PET-PEG 10.000 ile hazırlanan makrobaşılatıcı ile kıyaslanmıştır. Bu iki makrobaşılatıcının farkı sadece PET-PEG



Şekil 5.2. İzosiyanat sonlu PET depolimerleşme [a)Tegomer 2111, b) Etilen glikol c) PEG 10.000, d) Hekzilen glikol kullanılarak] ürünlerinin FT-IR spektrumları

10.000'deki ortadaki PET grubudur. Tablo 5.3 makrobaşlatıcıların karakterizasyonunu göstermektedir. şekil 5.3'de bazı makrobaşlatıcıların FT-IR spektralleri görölmektedir.



şekil 5.3. Makrobaşlatıcıların FT-IR spektrumları
a) PET-Si, b) PET-HG, c) PET-PEG 10.000

5.3'deki makrobaşlatıcıların FT-IR spektralarında –NCO piklerinin kaybolması peroksit yapıların ortaya çıktığını göstermektedir.

şekil 5.4'de ele geçen blok kopolimerlerin FT-IR spektraları görölmektedir. 1667-2000 cm^{-1} arasındaki pikler monosubstitue aromatik gruplarından gelen polistiren (PS) OH karakteristik piklerdir. 3440 cm^{-1} dalga boyundaki üretan pikleri makrobaşlatıcılardan gelen grupların blok kopolimerler içindeki katılımlarıdır.

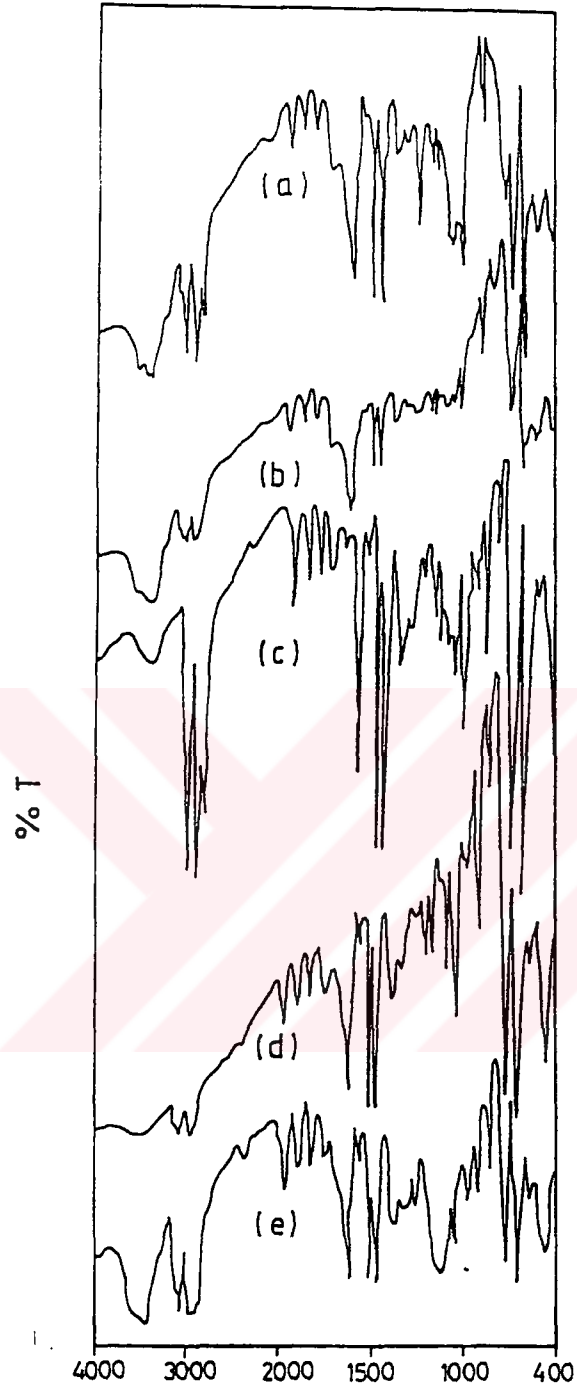
şekil 5.5'de Tablo 5.4'de hazırlanan koşulları ve karakteristikleri verilen bazı blok kopolimerlerin (2, 5, 7, 8) ^1H -NMR spektraları görölmektedir. 1.05 ppm ve 1.5 ppm'deki sinyaller – CH_3 gruplarına aittir. – CH_2 ve – CH grupları ise 1.8 ppm 2.2 ppm'de görölmektedir. 2 nolu silikon içeren kopolimerlerdeki siloksan segmentindeki metilsiloksi protonu 0.8 ppm'de sinyal vermiştir. 5 ve 8 nolu kopolimerlerde 3.65 ppm'deki sinyaller ise polietilenoksit içeren makrobaşlatıcılardaki – CH_2O – gruplarının tipik – CH_2 – protonlarına aittir. Ele geçen blok kopolimerlerin deneysel sonuçları Tablo 5.4'de verilmiştir.

Blok kopolimerlerin toluen içindeki intrinsik viskoziteleri ve ortalama molekül ağılıkları görölmektedir. M_v değerleri, GPC'den bulunan M_n ve M_n değerleri arasındadır. M_v değerlerini hesaplamak için iki farklı molekül ağırlığı-intrinsik viskozite bağıntısı kullanılmıştır. Çünkü siloksan veya polietilen oksit (PEO) bağlı olarak PS içeren blok kopolimerlerde literatürde 2 farklı uygulama verilmiştir [33, 51].

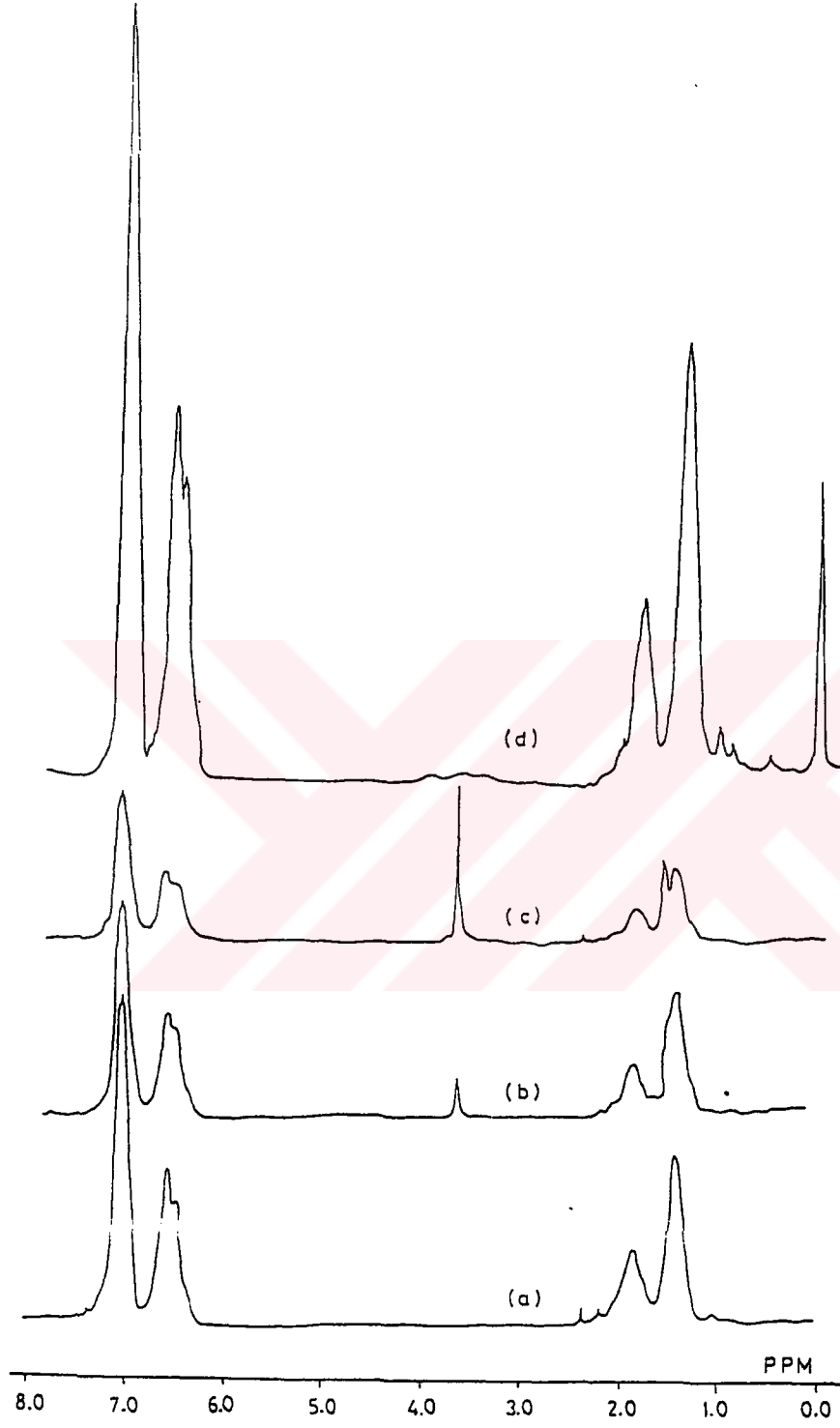
6	PET-PEG 10.000	24.7	75.3	65	-	-	-	-
7	PET-EG	10.6	89.4	90	0.65	75	61	119
8	PEG-20.000	24.7	75.3	58	0.78	100	65	117

a: GPC'den bulunan

Kopolimerlerin polidispersitesi 1.35-2.00 arasında değişiklik göstermektedir. PET-Si ve PET-PEG 10.000 serilerinin molekül ağırlıkları, % verime bağlı olarak kopolimer içindeki makrobaşılatıcı yüzdesinin artmasıyla düşmektedir.



Şekil 5.4. Tablo 5.4’te verilen blok kopolimerlerin FT-IR spektrumları
a) Kop. No. 7, b) Kop. No. 5, c) Kop. No. 8, d) Kop. No. 2



Şekil 5.5. Tablo 5.4'te verilen blok kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları
b) Kop. No. 7, b) Kop. No. 5, c) Kop. No. 8, d) Kop. No. 2

5.2.2.1.3. Kopolimerlerin Termal ve Mekanik Analizleri

Kopolimer örneklerinin camsı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıkları DSC ile saptanmıştır. Sentezlenen blok kopolimerlerin termal karakteristikleri bloğun ortasındaki PET depolimerleşme ünitesindeki gruplarından ve bloğun her iki uçlarındaki PS segmentinden etkilenmektedir. Kopolimerlerin DSC analiz sonuçları Tablo 5.5’de, DSC termogramları ise Ekler bölümünde (Şekil A.1-A.3) verilmiştir.

T_g değerlerini PS belirlemektedir. Çünkü kopolimer zincirindeki diğer grupların molekül ağırlıkları PS’den daha küçüktür. Tablonun son kolonunda T_m değeri PEO içeren örneklerine aittir. Polietilenoksit bloklarının T_m değeri yaklaşık 60°C civarındadır. Daha önceki çalışmalarda bulunduğu üzere PEO içeren blok kopolimerlerin T_m değerleri düşmektedir [51].

PET silikon içeren blok kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları daha önce H-Si 2500 içeren kopolimerlerden daha yüksek tespit edilmiştir. 1 ve 2 nolu kopolimerlerdeki tereftaloil grupları şahit numunelerle kıyaslandığında T_g değerlerini yükseltmektedir.

Kopolimer örneklerinin gerilme, uzama ve Young modulleri, blok kopolimer filmlerinin gerilme uzama eğrilerinden tespit edilmiştir. Kopolimerlerin mekanik özellikleri Tablo 5.5’de ve bu özellikleri gösteren kopma-uzama eğrileri Ekler bölümünde (Şekil B.1-B.3)’de görülmektedir.

Tablo 5.5. Blok Kopolimerlerin Termal ve Mekanik Özellikleri

Kopolimer No	Makrobaşılatıcı No	MI (% Ag)	Uzama (%)	Gerilme (Mpa)	Young Modulu (Mpa)	T_g^a ($^\circ\text{C}$)	T_m^a ($^\circ\text{C}$)
1	PET-Si	10.4	3	13	769	106	-
2	PET-Si	25.6	2	13	1250	104	-
5	PET-PEG 10.000	10.3	2.	14	1090	76	42
6	PET-PEG 10.000	24.7	1	6	750	78	40
8	PEG 20.000	24.9	2	13	1000	102	48
PSt-H-Si2500 ^b	H-Si 2500	9.1	7	16	310	70	-
PSt-H-Si2500 ^b	H-Si 2500	23.1	7	15	370	70	-
PSt ^c	-	-	2	22	1600	100	-

a: PSt ve PEO segmentlerinden gelen T_g ve T_m değerleri

b: Referans 33; c: Referans 51

1, 2, 5 ve 6 nolu kopolimerlerin uzama deęerleri PS referans numunesinden farklılık göstermektedir. Dięer yandan ise sadece % 24.7 PET-PEG 10.000 içeren kopolimerde gerilme deęeri dūşūktūr. Bu çalıřmada sentezlenen kopolimerlerin Young modulleri H-Si 2500 içeren kopolimerden yūksektir. Buna neden PET ūnitesinden gelen tereftaloil grupları gōsterilmektedir.

Bu çalıřmaların sonucunda atık PET kullanılarak suyla inceltilebilen alkid reçinelerin fiziksel ōzellikleri geliřtirilmiř ve blok kopolimerlerin sentezinde PET'ten gelen rijit grubun kopolimerin mekanik ve termal ōzellikleri ūzerindeki etkileri incelenmiřtir.



KAYNAKLAR

- [1] **Cudmore, W. J.G.**, 1985. PET Saponification Process, *United States Patent* No, 4578502 dated 22.06.1985.
- [2] **Lee, S.C., Sze, Y.W.**, 1994. "Polyurethanes Synthesized from Polyester Polyol Derived from PET Waste" *J. App. Polym. Sci.*, Vol. 52, 869-873.
- [3] **Vaidya, U.R., Nadkarni W.M.**, 1990. "Unsaturated Polyester Resin from PET Wastes" *Poly. Mat. Sci.&Eng.* 63-1029.
- [4] **Patton, T.C.**, 1962. "Alkyd Resin Technology" Interscience John Wiley .
- [5a] **Hardman, B.B., Torkelson, A.**, 1989. Polyesters, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, M.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, L., (Eds.), Vol. 12, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc. 1-73, Newyork1984.
- [5b] **Hardman, B.B., Torkelson, A.**, 1989. Polyesters, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, M.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, L., (Eds.), Vol. 13, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc. 243-305, Newyork1984.
- [6] **Occaa**, 1983. Surface Coatings 1, Raw Material and Their Usage, *Chapmann and Hall*, Vol.1. Second Edition.
- [7] **Oldring, P.K.T., Hayward, G.**, 1987. A Manual of Resins of Surface Coatings, Vol.1, Second Edition.
- [8] **Ramadan, A.M., Moustafa, M., Darwish, S.I., Naser, A.**, 1987. Water Soluble Compositions Based on Maleinized Bisphenol Derivatives of Fatty acids. *JOCCA*, 76-78.
- [9] **Amoco Bulletin**. 1990. Water Borne Air Drying Alkyd Based on TMA and IPA", *Amoco Chemical Company*,.
- [10] **DMPA Bulletin**, 1991. The Brand of DMPA, *Angus Chemie*.
- [11] **Çiftçi, V.**, 1996. Suyula İnceltilebilen Alkid Reçineleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü.

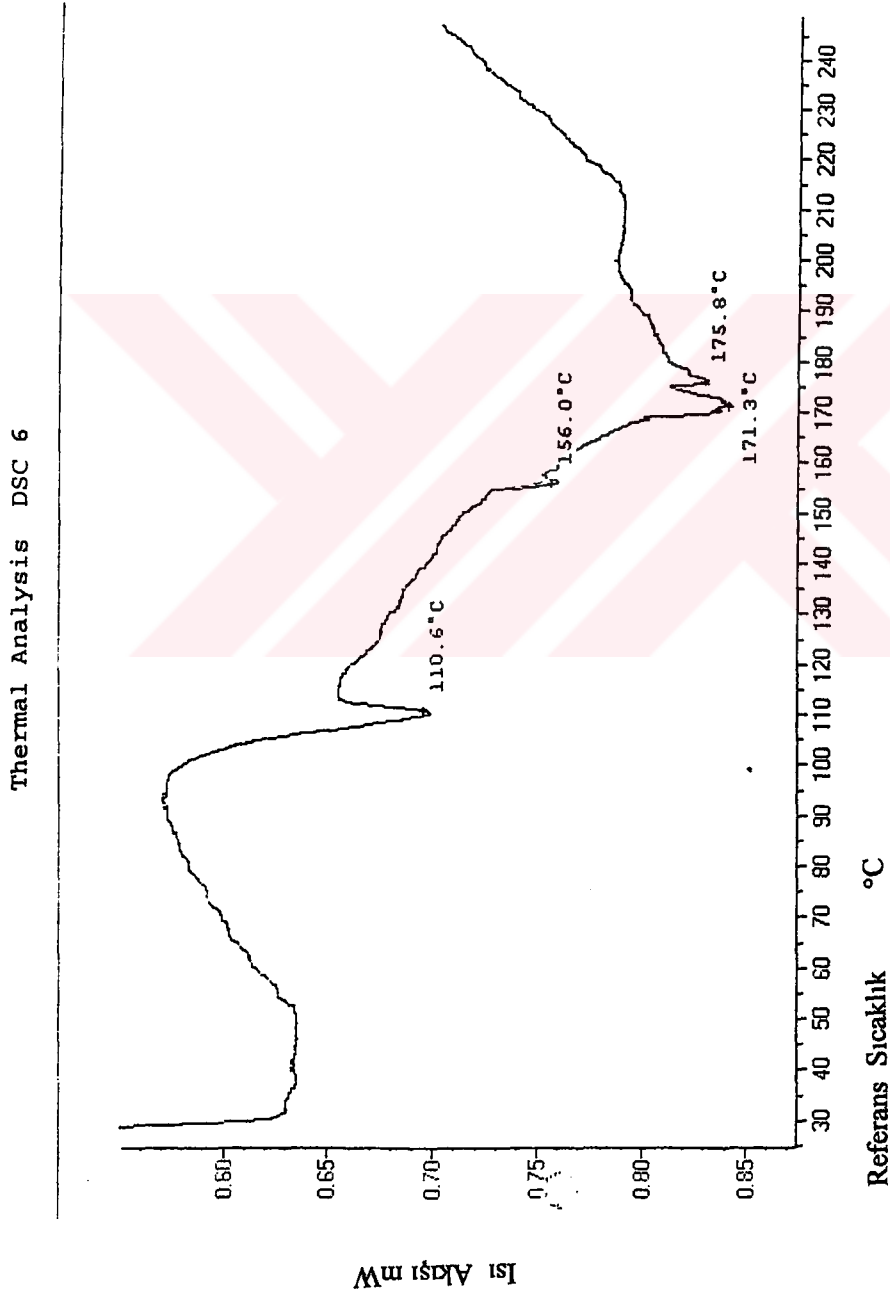
- [12] Woods; Milton, E., 1991. Amines in Resin Stabilization, *Commercial Solvent Corp.*, Terre Haute.
- [13] Lerman Micheal A., 1979. Development of Water Soluble Alkyd Coatings, *Amoco Chemicals Corp.*, PPCJ March, 186-187.
- [14] Baysal, B., 1981“Polimer Kimyasi Cilt-I Polimerizasyon Reaksiyonlari” *O.D.T.Ü., Fen-Edebiyat Fakültesi Yayın No:33, Çağlayan Basimevi.*
- [15] Mark, H.F., Whitby, C.S., 1940. Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances, *Interscience*, New York.
- [16] Carothers, W.H., 1929. Studies on Polymerization and Ring Formatin I. An Introduction to the General Theory of Condesation Polymers, *J.Am.Chem.Soc.*, 51, 2548-2559.
- [17] Seymour, R.B., 1971. Introduction to Polymer Chemistry, *Mc Graw-Hill*.
- [18] Holden, G., Bishop, E.T., Legge, N.R., 1969. Thermoplastic Elastomers, *J.Polymer.Sci.*, Pt.C., 26, 37-57.
- [19] Allport, D.C., Jones, W.H., 1973. Block Copolymers, Ed.3, Ref. 151, 152, 153, 154, *John Wiley*, New York.
- [20] Estes, G.M., Cooper, S.L., Tobolsky, A.V., 1970. Block Polymers and Related Heterophase Ealstomers, *J.Macromol.Sci.*, Revs. Macromol. Chem., C4(2), 313-366.
- [21] Hashimoto, T., Shibayama, M, Fujimura, M., Kawai, H., 1983. Microphase Separation and the Polymer-Polymer Interphase in Block Copolymers, *Block Copolymers Science and Technology*, Meier, D.J. (ed.) Harwood Academic Publishers, New York.
- [22] Wilkes, G.L., Stein, R.S., 1977. Application of Rhe-optical Techniques for Characterizing Multicomponent-Multiphase Polymeric Materials. A Brief Overview, *J.Polymer.Sci.*, Polymer Symp., 60, 121-125.
- [23] O'malley, J., 1977. Morphology of Cristalline Multiblock Copolymers, *J.Polymer Sci.*, Polymer Symp., 60, 151-160.
- [24] Szwarc, M., Levy, M., Milkowich, R., 1956. Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 2656-2657.
- [25] Szwarc, M., 1968. Living Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark, H.F., Gaylard, N.G., Bikales, N.B., (Eds.) 8, 303-325 Interscience Publishers, New York.

- [26] Lenz, R.W., 1960. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Ed..13, Interscience Publishers, New York.
- [27] Baines, F.C., Grezlak, J.H., Tobolsky, A.V., 1968. Decomposition of Peroxycarbamates and Their Initiation of Vinyl Polymerization., *J.Appl.Poly.Sci.*, 7, 3297-3312.
- [28] Tobolsky, A.V., Rembaum, A., 1964. A New Class of Block Polymers, *J.Appl.Poly.Sci.*, 8, 307-324.
- [29] Zaganiaris, E., Tobolsky, A.V., 1970.. Thermoplastic Elastomers via Radical Polymerization I, *J.Appl.Poly.Sci.*, 14, 1997-2002.
- [30] Baysal, B.M., Short, W.T., Tobolsky, A.V., 1972. Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbamates, *J.Appl.Poly.Sci.*, 10, 909-919.
- [31] Hazer, B., 1985. Multiblock Copolymers by Polymeric Initiators Via Free Radical Mechanism, *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, 129, 31-34.
- [32] Uyanık, N., Yıldırım, H., Kızılcan, N., Akar, A., 1991. Preparation of Block and Graft Copolymers by Peroxycarbamates, *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, 191, 1-13.
- [33] Baysal, B.M., Uyanık, N., Hamurcu, E.E., Cvetkovska, M., 1996. Styrene Polymerization with a Macroinitiator Having Siloxane Units, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 60, 1369-1378.
- [34] Uyanık, N., 1997. Synthesis and Characterization of Five-Block Copolymers Prepared Vinyl Pyrrolidinone and Macro Initiator with Poly(dimethyl siloxane) and Polycaprolactone, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 64, 1961-1969.
- [35] Hardman, B.B., Torkelson, A., 1989. Silicones, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, M.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, L., (Eds.), Vol. 15, 2nd Ed. John Wiley & Sons Inc. 205-306.
- [36] Lai, Yu-Chin., 1995. Novel Polyurethane-Silicone Hydrogels, *J.Polym.Sci.*, Vol. 56, 301-310, April.
- [37] Ali, S.A.M., Hourston, D.J., Manzoor, K., Williams, D.F., 1995. Stability of Poly (Ether-Urethane)/Poly (Dimethyl Siloxane) Interpenetrating Polymer Networks, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 55, 733-740.

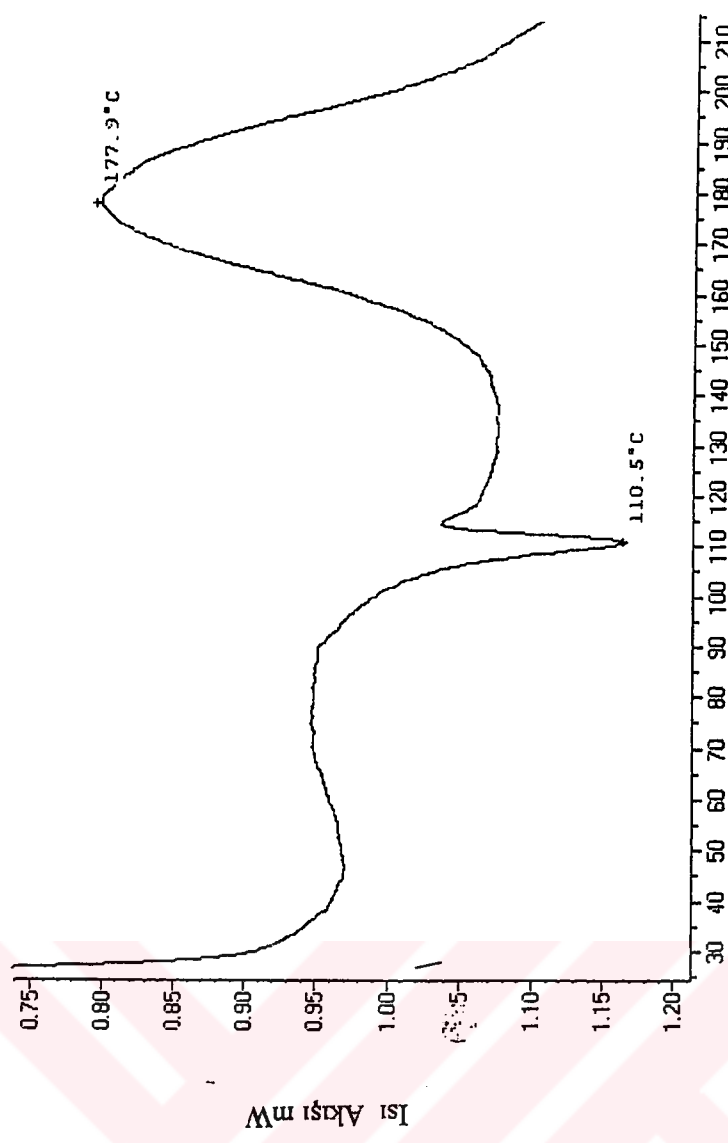
- [38] Gorelava, M.M., Pertsin, A.J., Levin, V.Yu., Makarova, L.I., Fillimonovo, L.V., 1992. Surface Behaviour of Blends of Siloxane and Siloxane-Containing Copolymers in Poly(Vinyl Chloride), *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 45, 2075-2078.
- [39] Ho, T., Wynne, K.J., 1995. Blends of A Siloxane/Urea/Urethane-Segmented Copolymer with An IPDI-Based Polyether-Urethane, *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 6, 31, 25-31.
- [40] Yülgör, İ., Mc Grath, J.E., 1988. Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of Recent Developments, *Adv.Polym.Sci.*, Vol. 86, 1-86.
- [41] Shimada, M., Niyahara, M., Tahara, H., Shinohara, I., Okano, T., Kataoka, K., Sakurai, Y., 1989. *Polymer J.*, Vol. 15, 649.
- [42] Allen, R.C., Wilkes, G.L., Yülgör, İ., W.U.D., Mc Grath, J.E., 1986. *Macromol.Chem.*, 187, 2909.
- [43] Cameron, G.G., Chisholm, M.S., 1984. *Polymer*, Vol 26, 437.
- [44] Cameron, G.G., Chisholm, M.S., 1986. *Polymer*, Vol 26, 437.
- [45] Uyanık, N., Kızılcan, N., Akar, A., 1998. ABA-Type Block Copolymers Containing Poly(dimethyl siloxane) and Ketonic Resins, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol.67, 643-648.
- [46] Uyanık, N., Köker, B., Yıldız, Y., 1999. Synthesis and Characterization of Poly(dimethyl siloxane) Containing Poly(vinyl pyrrolidinone) Block Copolymers, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 71, 1915-1922.
- [47] Kulich, D.M., Kelley, P.D., Pace, J.E., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, 338, John Wiley & Sons, New York.
- [48] Keitz, J.D., Barlow, J.M., Paul, D.R., 1984. *J.Appl.Poly.Sci.*, 10, 3131.
- [49] Mecit, O., 1991. Atık PET'in Yeniden Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü.
- [50] Atıcı, O.G., Akar, A., Ayar, Y., Mecit O., 1999. Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 71, 1981-1993.
- [51] Uyanık, N., Baysal B.M., 1986. Preparation of Polystyrene-Block(ethyleneoxide) and Characterization of the Product, *J.Appl.Poly.Sci.*, Vol. 41, 1981-1993.

EKLER

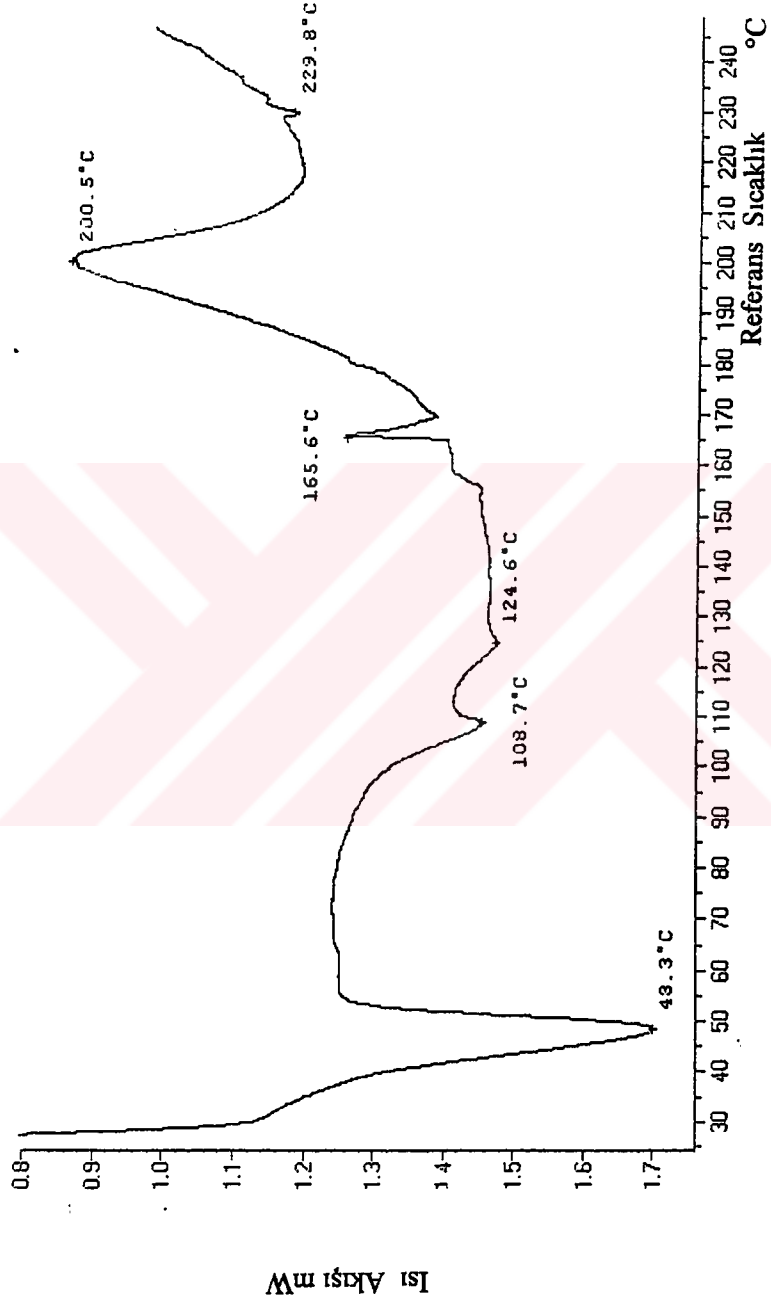
EK A: Blok Kopolimerlerin DSC Termogramları



Şekil A.1. PET-Si Blok Kopolimeri DSC Termogramı

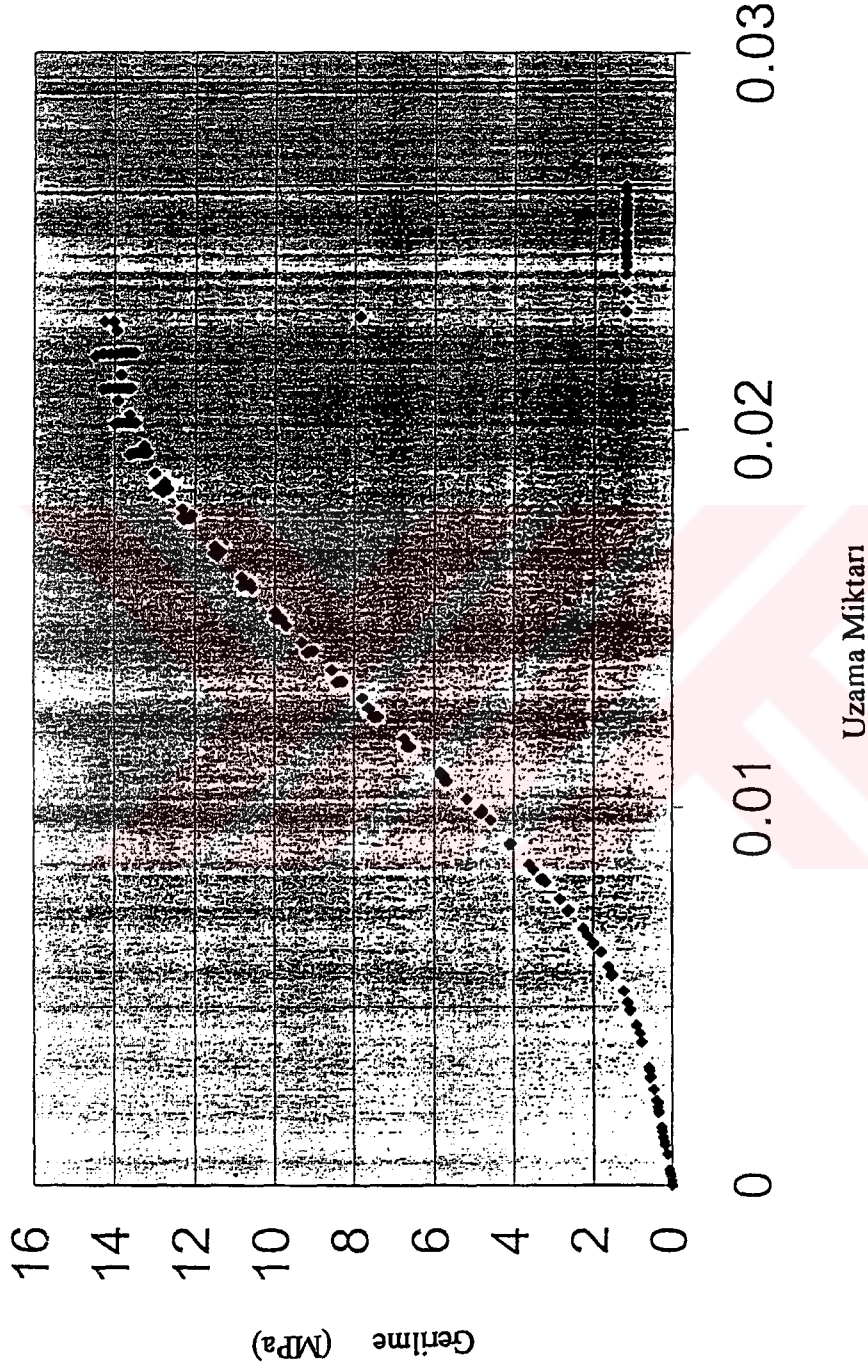


Şekil A.2. PET-PEG 10 000 Blok Kopolimeri DSC Termogramı

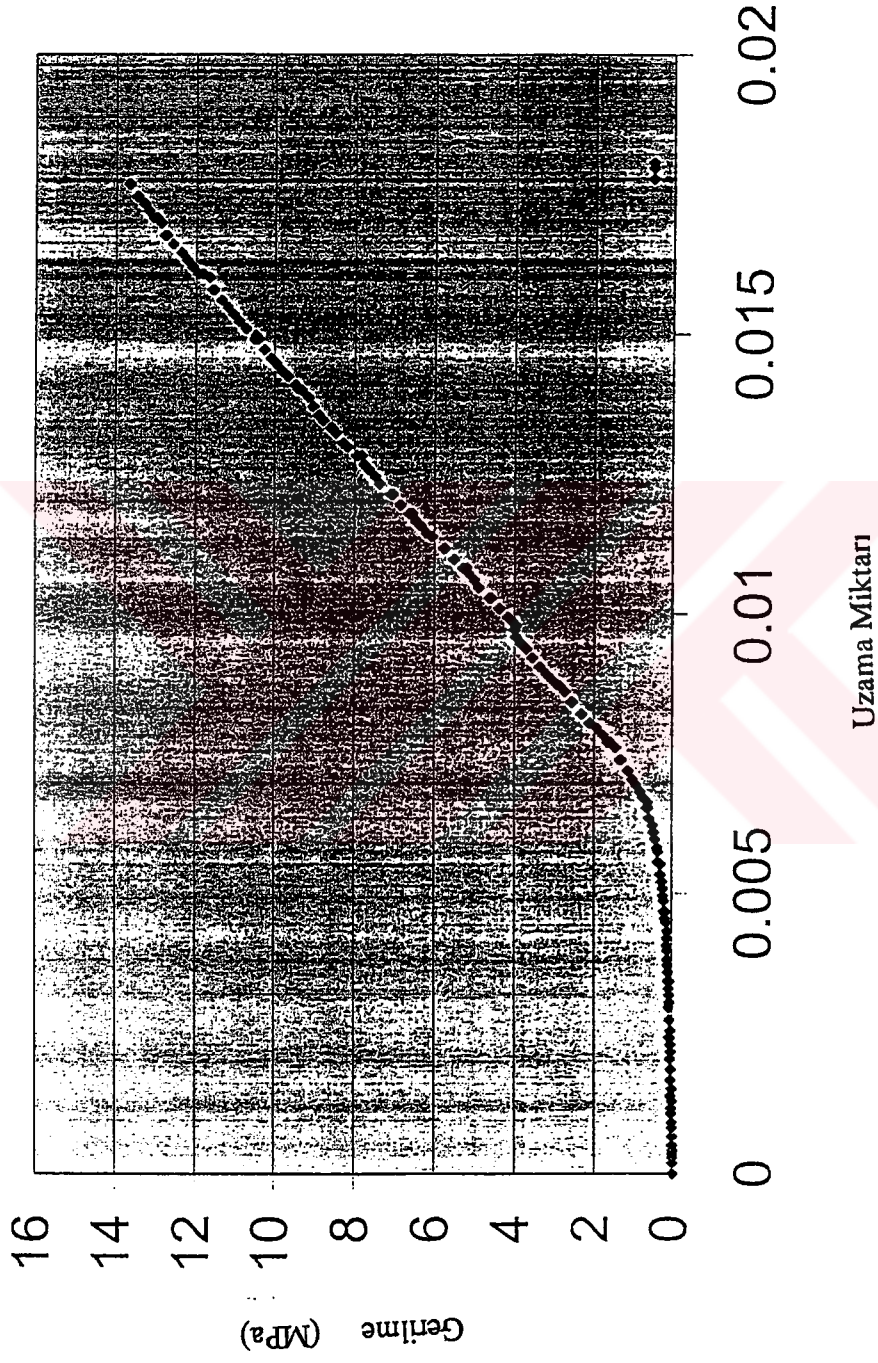


Şekil A.3. PEG 20 000 Blok Kopolimeri DSC Termogramı

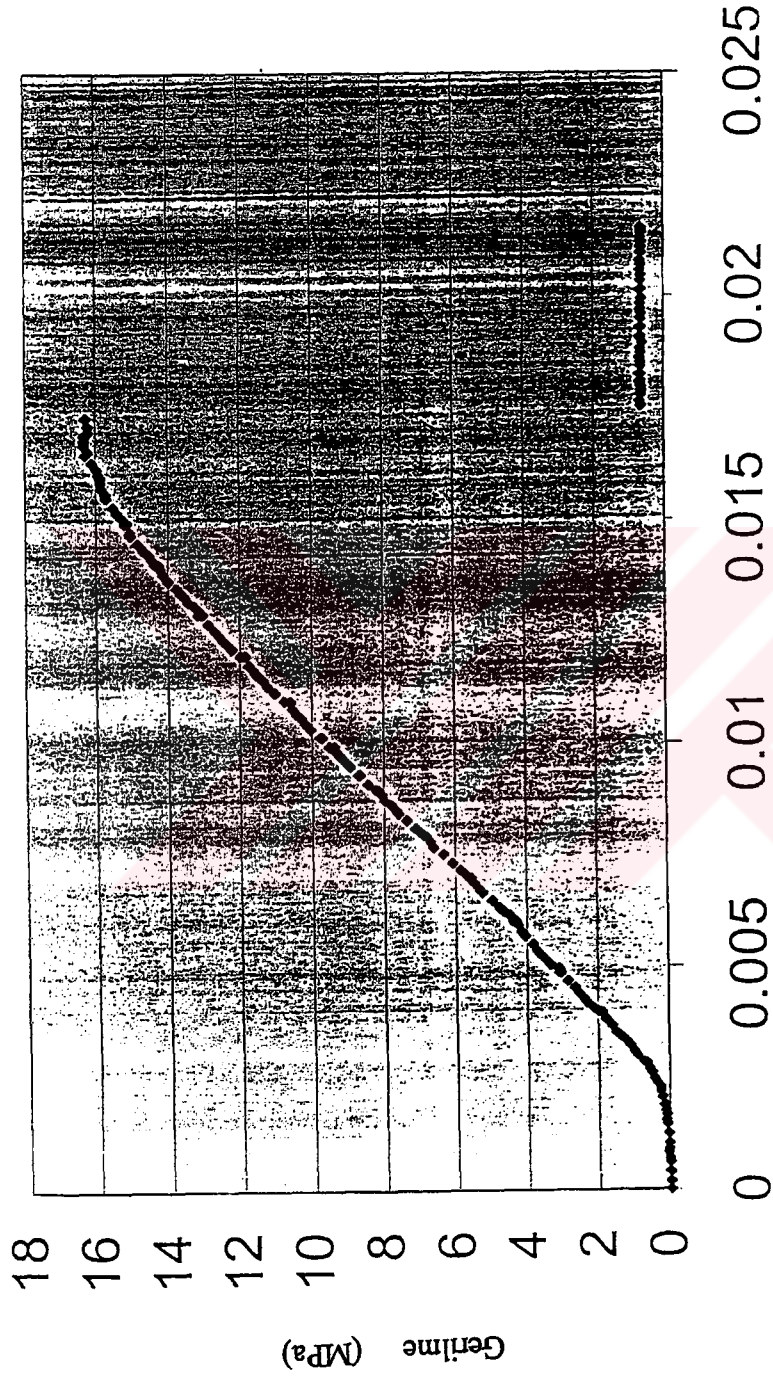
EK B: Blok Kopolimerlerin Kopma-Uzama Eğrileri



Şekil B.1a. PET-Si Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 10.4 PET-Si Makro Başlatıcı, % 89.6 Stiren Kompozisyonu)

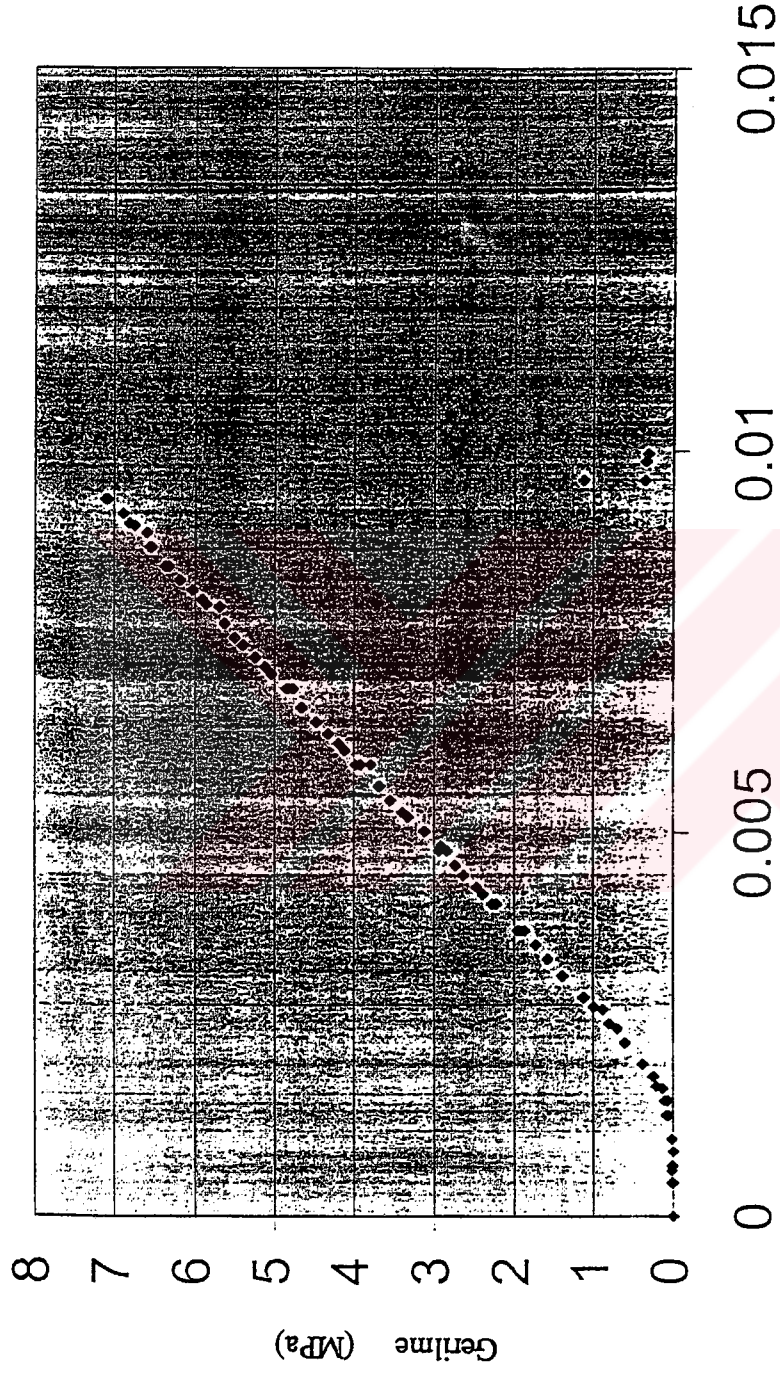


Şekil B.1b. PET-Si Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 25.6 PET-Si Makro Başlatıcı, % 74.4 Stiren Kompozisyonu)



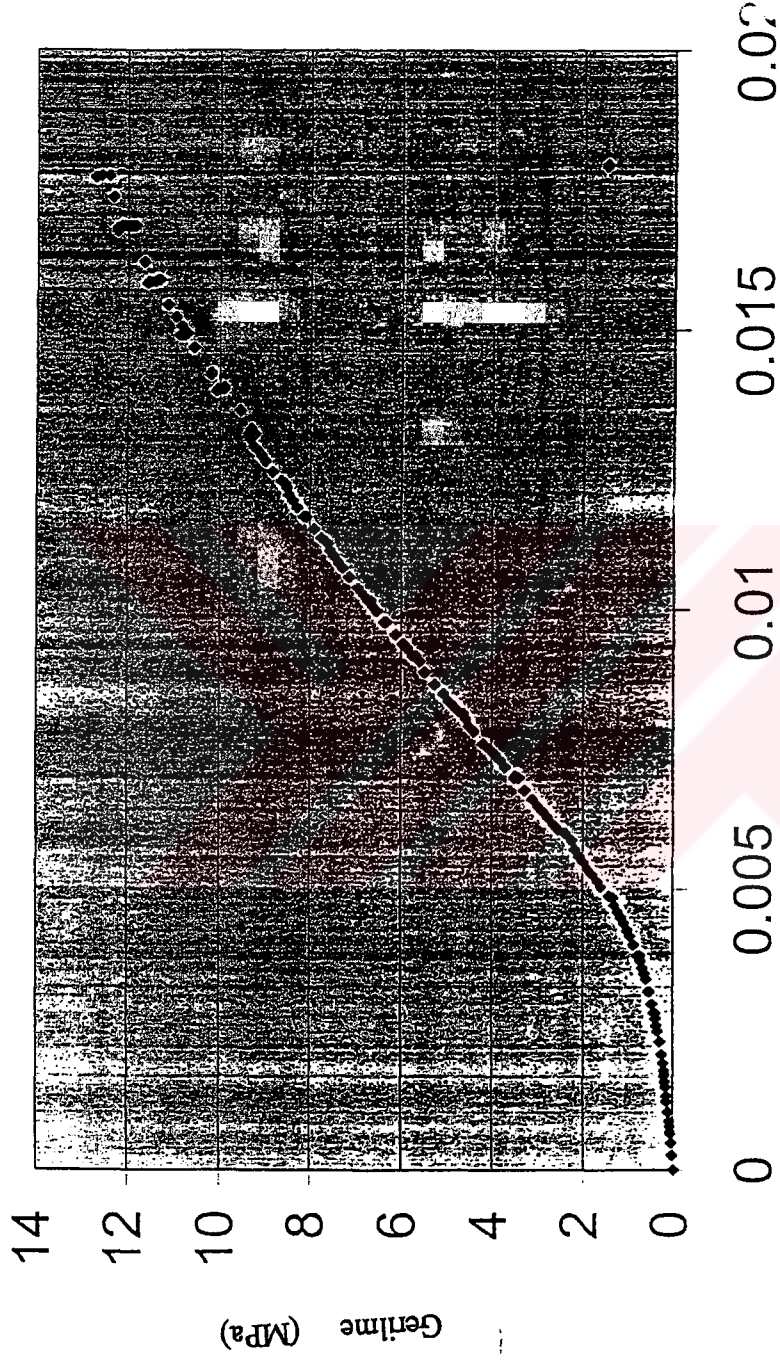
Uzama Miktarı

Şekil B.2a. PET-PEG 10 000 Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 10.3 PET-PEG 10 000 Makro Başlatıcı, % 89.7 Stiren Kompozisyonu)



Uzama Miktarı

Şekil B.2b. PET-PEG 10 000 Blok Kopolimeri Kopma-Uzama Eğrisi (% 24.7 PET-PEG 10 000 Makro Başlatıcılı, % 75.3 Stiren Kompozisyonu)



Şekil B.3. PEG-20.000 Şahit Blok Kopolimerin Kopma-Uzama Eğrisi
(% 24.7 PEG 20.000 Makrobaşılatıcı, % 75.3 Stiren Kompozisyonu)

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Ceyhan'da doğdu. 1985'de Kabataş Erkek Lisesi'ni bitirdi ve aynı yıl girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1989 yılında mezun oldu. Yüksek Lisans eğitimini İ.T.Ü.Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde 1992 Şubat'ta tamamlayarak aynı yıl doktora çalışmasına başladı.

1990-1991 yılları arasında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalında Uzman Kimya Mühendisi, 1991-1992 yılları arasında Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.

Çalışma hayatına Sentapol Sentetik ve Tabi Polimer A.Ş.'de devam etmektedir.

Evli ve bir çocuk babasıdır.

