

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Si KATKILI  $Mg_2B_2O_5$  SENTEZİ VE PET (polietilen tereftalat) MALZEMESİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
ESRA KILIÇ**

**1. Tez Danışmanı  
Yrd.Doç.Dr. Cemal ÇARBOĞA**

**2. Tez Danışmanı  
Doç.Dr. Bilal DEMİREL**

**Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2017  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Si KATKILI Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SENTEZİ VE PET (polietilen  
tereftalat) MALZEMESİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
ESRA KILIÇ**

**1. Tez Danışmanı  
Yrd.Doç.Dr. Cemal ÇARBOĞA**

**2. Tez Danışmanı  
Doç.Dr. Bilal DEMİREL**

**Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Eylül 2017  
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Bilal DEMİREL ve Yrd.Doç.Dr. Cemal ÇARBOĞA danışmanlığında Esra KILIÇ tarafından hazırlanan "Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sentezi ve PET (polietilen tereftalat) Malzemesinin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

05/09/2017

JÜRİ

Başkan : Doç. Dr. Bilal DEMİREL



Üye : Doç.Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK



Üye : Yrd. Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA



Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 5/9/2017 tarih ve 40-302 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05/09/2017

Prof. Dr. Selman ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra KILIÇ



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince tüm bilgilerini ve desteğini esirgemeyen, önerileriyle yol gösteren sayın hocam Doç.Dr. Bilal DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini ve önerileriyle yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr.Bülent KURT ve Yrd.Doç.Dr.Cemal ÇARBOĞA 'ya teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'ndeki laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarından dolayı Laboratuvar sorumlusu Mehmet TAŐ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmasında maddi destek veren Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: NEÜLÜP16F9) teşekkür ederim.

Maddi manevi her zaman yanımda olan desteklerini esirgemeyen annem Selvi KILIÇ, babam Ragıp KILIÇ, kardeşlerim Şeyma KILIÇ ve Nurullah KILIÇ'a gösterdikleri sabır ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

# Si KATKILI Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SENTEZİ VE PET (polietilen tereftalat) MALZEMESİNİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Esra KILIÇ

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2017

## ÖZET

Bu çalışmada PET'in termal, mekanik dayanımını artırmak amacıyla PET içerisine saf ve belirli oranlarda Si katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmıştır. Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> numuneleri sol jel yöntemiyle farklı oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler çift burgulu ekstuderde PET'e katkılanarak parçacık takviyeli kompozit numuneleri elde edilmiştir. Karışımların COOH uç grupları içeriği, asetaldehit (AA) içeriği, dietilenglikol (DEG) içeriği, izoftalik asit (IPA) içeriği, kül içeriği, T<sub>g</sub> ve T<sub>m</sub> sıcaklıkları tayini yapılmıştır. XRD grafikleri ve SEM görüntülerinden Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Zeta potansiyeli, çekme değerleri, FTIR spektrumları incelenmiştir. Yapılan katkılar COOH uç grupları, DEG, IPA, AA içeriğini genel olarak düşürmüştür. Viskoziteyi ve kül içeriğini artırmıştır. Bu test sonuçlarına göre Si katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'ın genel olarak PET'in mekanik dayanımını artırdığı termal dayanımına fazlaca bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** *Magnezyum borat, PET, kompozit*

**Tez Danışmanı:** Doç. Dr. Bilal Demirel

**Sayfa Adedi:** 130

**Si DOPED Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ITS EFFECTS ON  
THE PROPERTIES OF PET (POLYETHYLENE TERAPHTHALATE)  
MATERIAL**

**(M. Sc. Thesis)**

**Esra KILIÇ**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**September 2017**

**ABSTRACT**

In this study, pure and certain proportions of Si-doped Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were doped into to increase the thermal and mechanical strength of PET. Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> samples were prepared at different ratios by sol-gel method. The prepared specimens were added to PET in a double bore extruder to obtain particle reinforced composite samples. The contents of COOH end groups, AA (acetaldehyde) content, DEG (diethyleneglycol) content, IPA (isophthalic acid) content, ash content, Tg and Tm temperatures were determined. XRD plots and SEM images Show Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure. Zeta potential, tensile strength, FTIR spectra were investigated. Generally the additives COOH end groups, DEG, IPA, AA contentin generally decreased. Increased viscosity and ash content. These test results Show that Si-doped Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> does not have much effect on the thermal resistance , which generally increases the mechanical strength of PET.

***Key words : Magnesium borate, PET , composite.***

**Thesis Advisor: Assoc. Bilal DEMİREL**

**Page Qty: 130**



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI .....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
TEZ BİLDİRİM SAYFASI .....	i
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
RESİMLER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1.BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
1.1.Dünyada ve Türkiye’de Plastik Sektörü .....	1
2.BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1.Polimerler.....	3
2.1.1. <i>Polimerlerin sınıflandırılması</i> .....	3
2.1.2. <i>Polimerlerin sentezi</i> .....	4
2.2.Kompozit Malzemeler.....	21
2.2.1. <i>Polimerik kompozitler</i> .....	26
2.3.Sol-Jel Yöntemi.....	26
2.2.Literatür Araştırması .....	38
3.BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1.Sentez ve Numunelerin Hazırlanması .....	46

3.2.COOH Uç Grupları İçeriği Tayini .....	49
3.3.Kül İçeriği Tayini.....	51
3.4.IPA İçeriği Tayini .....	52
3.5.DEG İçeriği Tayini.....	55
3.6.Asetaldehit İçeriği Tayini.....	57
4.BÖLÜM	
BULGULAR.....	61
4.1.COOH İçeriği Analizi .....	61
4.2.Viskozite Analizi.....	64
4.3.Asetaldehit Analizi.....	67
4.4.Kül Analizi .....	70
4.5.DEG Analizi.....	73
4.6.IPA Analizi .....	76
4.7.Tg Sıcaklığı Analizi .....	79
4.8.Tm Sıcaklığı Analizi .....	82
4.9.XRD Grafikleri.....	85
4.11.SEM Görüntüleri.....	88
4.12.Çekme Değerleri Analizi.....	90
4.13.FTIR Analizi .....	92
5.BÖLÜM	
TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR .....	96
EKLER .....	104
ÖZGEÇMİŞ .....	118

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1	Dünya plastik sektörü üretim gelişimi.....	1
Tablo 1.2	Dünya plastik üretiminin bölgesel dağılımı.....	2
Tablo 2.1	Bazı monomerler ve uygun polimerizasyonlar.....	15
Tablo 2.2	Dağılan faz ile dağıtıcı fazın hallerine bağlı olarak kolloid sistemlerine verilen isimler .....	31
Tablo 4.1	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET COOH uç grup içeriği.....	61
Tablo 4.2	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET COOH uç grup içeriği...	63
Tablo 4.3	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET viskozitesi.....	64
Tablo 4.4	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET viskozitesi.....	66
Tablo 4.5	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET AA içeriği.....	67
Tablo 4.6	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET AA içeriği.....	69
Tablo 4.7	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET kül içeriği.....	70
Tablo 4.8	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET kül içeriği.....	72
Tablo 4.9	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET DEG içeriği.....	73
Tablo 4.10	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET DEG içeriği.....	75
Tablo 4.11	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET IPA içeriği.....	76
Tablo 4.12	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET IPA içeriği.....	78
Tablo 4.13	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tg sıcaklığı.....	79
Tablo 4.14	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tg sıcaklığı.....	81
Tablo 4.15	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tm sıcaklığı .....	82
Tablo 4.16	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tm sıcaklığı.....	84
Tablo.4.17	Farklı oranlarda Si katkılı %0,2 Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Zeta Potansiyeli.....	86
Tablo 4.18	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET çekme değerleri.....	90
Tablo 4.19	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET çekme değerleri.....	91

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve bozunma sıcaklıkları.....	13
Şekil 2.2	Bazı redoks başlatıcıları ve radikal oluşumu.....	14
Şekil 2.3	İyonlaştırıcı radyasyon ile radikallerin oluşması.....	15
Şekil 2.4	Serbest radikal polimerizasyonundaki büyüme basamağı.....	16
Şekil 2.5	Serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı.....	17
Şekil 2.6	Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	23
Şekil 2.7	1-Elyaf takviyeli 2-Parçacık takviyeli 3-Tabakalı 4-Karma kompozit malzemeler.....	23
Şekil 2.8	Kompozit malzemeleri meydana getiren malzeme sınıfları.....	25
Şekil 2.9	Sol-jel yönteminin basamakları.....	32
Şekil 2.10	Metal alkoksitler kullanılarak gerçekleştirilen sol-jel işleminin temel adımları.....	38
Şekil 2.11	Örnek hazırlama işlem diyagramı.....	38
Şekil 4.1	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET COOH uç grup içeriği.....	62
Şekil 4.2	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET COOH uç grup içeriği.....	63
Şekil 4.3	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET viskozitesi.....	65
Şekil 4.4	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET viskozitesi.....	66
Şekil 4.5	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET AA içeriği.....	68
Şekil 4.6	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET AA içeriği.....	69
Şekil 4.7	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET kül içeriği.....	71
Şekil 4.8	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET kül içeriği.....	72
Şekil 4.9	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET DEG içeriği.....	74
Şekil 4.10	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET DEG içeriği.....	75
Şekil 4.11	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET IPA içeriği.....	77
Şekil 4.12	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET IPA içeriği.....	78
Şekil 4.13	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tg sıcaklığı.....	80
Şekil 4.14	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tg sıcaklığı.....	81
Şekil 4.15	Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tm sıcaklığı.....	83
Şekil 4.16	Farklı oranlarda saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tm sıcaklığı.....	84

Şekil 4.17	Sentezlenen $Mg_2B_2O_5$ XRD grafiği.....	85
Şekil 4.18	Standart $Mg_2B_2O_5$ XRD grafiği.....	85
Şekil 4.19	Farklı oranlarda Si katkılı %0,2 $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET'in Zeta potansiyeli.....	86
Şekil 4.20	Farklı oranlarda Si katkılı $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET çekme değerleri...	90
Şekil 4.21	Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET çekme değerleri.....	91
Şekil 4.22	FTIR spektrumları.....	92



## RESİMLER LİSTESİ

Resim 3.1	Sentez için hazırlanan çözeltiler.....	47
Resim 3.2	Etüvde kurutulmuş Si katkılı $Mg_2B_2O_5$ malzemesi ve havanda öğütme.....	47
Resim 3.3	Tegra kül fırını.....	48
Resim 3.4	Gölnar çift burgulu ekstruder makinası.....	48
Resim 3.5	Film halinde çekilen katkılı PET numuneleri.....	49
Resim 4.1	Saf ve katkılı $Mg_2B_2O_5$ (5 mikron).....	88
Resim 4.2	Saf ve katkılı $Mg_2B_2O_5$ (20 mikron).....	88
Resim 4.3	Saf ve katkılı PET (1 mikron).....	89

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>PET</b>	polietilen teraftalat
<b>Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	magnezyum borat
<b>COOH</b>	karboksil
<b>AA</b>	asetaldehit
<b>DEG</b>	dietilen glikol
<b>IPA</b>	izoftalik asit
<b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	magnezyum nitrat
<b>SiO<sub>2</sub></b>	silisyum dioksit
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	borik asit
<b>CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O</b>	üre
<b>M(OR)<sub>x</sub></b>	metal alkoksit
<b>M</b>	metal
<b>R</b>	alkol grubu
<b>M<sub>x</sub>N<sub>y</sub></b>	metalik tuzlar
<b>N</b>	anyon grubu
<b>XRD</b>	X-ray ışını kırınımı
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>FTIR</b>	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
<b>TGA</b>	Termogravimetrik analiz
<b>DSC</b>	Diferansiyel taramalı kalorimetre
<b>nm</b>	nanometre
<b>µm</b>	mikrometre
<b>MPa</b>	megapascal
<b>Å</b>	Angstrom
<b>T<sub>m</sub></b>	erime sıcaklığı
<b>T<sub>g</sub></b>	camsı geçiş sıcaklığı

## 1.BÖLÜM

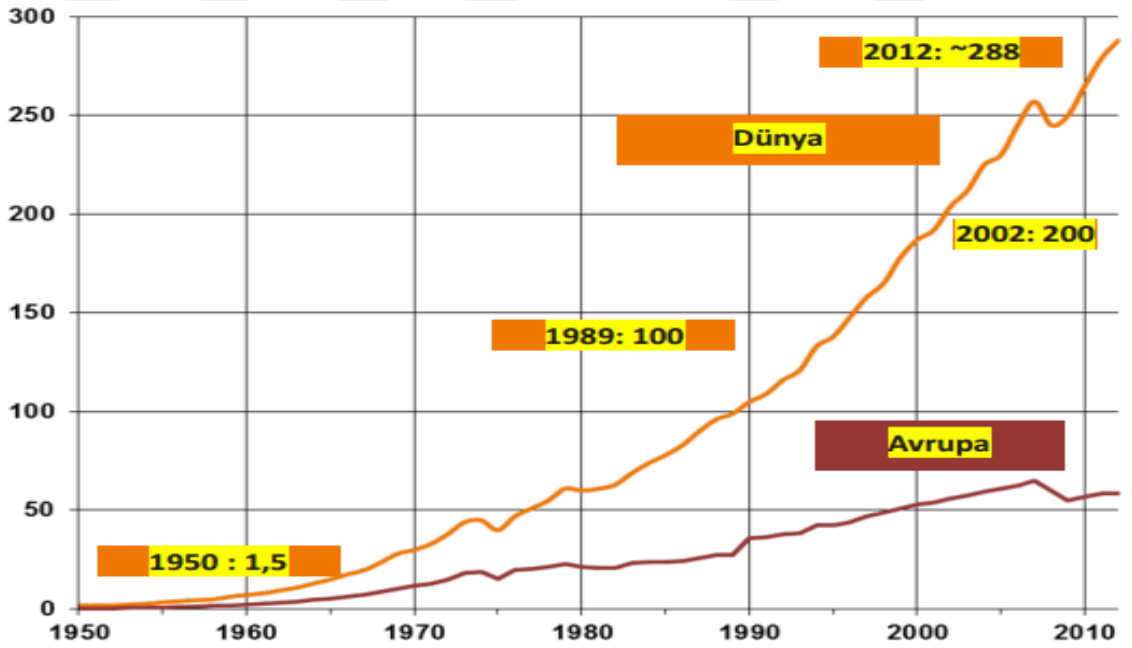
### GİRİŞ

#### 1.1.Dünyada ve Türkiye’de Plastik Sektörü

Yüksek kaynak verimi, düşük üretim ve geri kazanım maliyeti ve tasarım ve uygulama zenginliği nedeni ile plastik üretimi tüm dünyada 50 yıldır hızlı gelişimini sürdürmektedir. Plastikler küresel bir başarı hikayesi olarak kabul edilmektedir. 1950 yılında 1,5 milyon ton olan plastik üretimi 2012 yılında 288 milyon tona çıkmıştır. Dünya toplam plastik üretiminde 1950 – 2012 yılları arasında bileşik büyüme hızı % 8,7 olarak gerçekleşirken, Türkiye plastik sektöründe 2002 -2012 yılları arasında ortalama büyüme hızı % 10,8 olmuştur.

Türk plastik sektörü, AB ülkeleri içinde, Almanya’dan sonra 2.nci sırada, dünyada ise % 2,8 payla 7.nci sırada yer almaktadır [1].

Tablo 1.1.Dünya Plastik Sektörü Üretim Gelişimi



2012 yılında 288 milyon ton olan dünya toplam plastik üretiminin % 25’i Çin, % 21’i tüm Avrupa, % 20’si NAFTA ülkeleri, % 16’sı da Çin dışındaki Asya ülkeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Toplam üretimde Orta Doğu ve Afrika ülkelerinin payı % 8, Latin Amerika’nın payı ise % 7 düzeyindedir.



Tablo 1.2.Dünya Plastik Üretimini Bölgesel Dağılımı

Bölgeler	% pay	Milyon Ton
Çin	25	72
Avrupa	21	60
Nafta	20	58
Diğer Asya ( Çin Hariç )	16	46
Orta Doğu + Afrika	8	23
Latin Amerika	7	20
Diğerleri	3	9
Toplam	100	288

Plastik Sektörünün Türkiye'de geçmişi 1960'lı yıllara dayanmaktadır. En hızlı büyüyen sektörlerden biri olarak dikkat çeken plastik, Türkiye'de özellikle 90'lı yıllardan sonra hızlı büyüme trendi yakalamıştır. Türkiye'de yıllık kişi başı plastik tüketimi bugün ortalama 40 kg civarındadır. Türkiye'de Plastik Sektörü, genç ve doymamış bir pazara sahip olduğundan tüketim her geçen gün artış göstermektedir.

Firmaların yaklaşık olarak %30'u ambalaj, %15'i inşaat, %11'i tekstil, %10'u ev eşyası, %10'u otomotiv ve %9'u teknik parça sektörlerine mamul üretmektedir. %15'i ise geri kalan diğer sektörlerle yönelik üretim yapmaktadır.

Plastikler, çok yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da düşük molekül ağırlıklı moleküllerin polimerlerinden oluşmaktadır. Plastiklerin genel olarak ana kaynağı petrol rafinerilerinden arta kalan maddelerdir. Plastiklerin sağladığı birçok avantaj, kullanımı arttırmaktadır.

## 2.BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1.Polimerler

Polimer kelimesi, Yunanca'da çok anlamına gelen "polus" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetilmiş "çok parça" anlamına gelen bir kelimedir. Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimerler, monomer denen maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomerin polimer içindeki haline mer adı verilir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 102-106 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır [2].

Polimer kimyasında ilk çalışmalar 19. yy'ın ortalarında karşımıza çıkar. 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862'de Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuşlardır. 1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik yapıda olan bakaliti elde etmiştir. 1926 yılında Alman kimyacı Staudinger selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduklarını ileri sürmüştü ve 1929'da polistireni elde etmiştir [3].

#### 2.1.1.Polimerlerin sınıflandırılması

- **Molekül ağırlıklarına göre,**
  - Oligomer
  - Makromolekül
- **Doğada bulunup, bulunmamasına göre,**
  - Doğal
  - Sentetik

-Yarı doğal

- **Organik ya da anorganik olmalarına göre,**
- **Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre,**

- Termosetler

- Termoplastikler

- **Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre,**

- Düz

- Dallanmış

- Çapraz bağlı

- Kristal

- Amorf polimerler

- **Zincir yapısına göre,**

- Homopolimer

- Kopolimer

- **Sentezlenme şekillerine göre,**

- Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleri

- Zincir (Katılma) Polimerleri

### **2.1.2.Polimerlerin sentezi**

Polimerlerin sentezinde, değişik kimyasal tepkimelerinden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından Carothers sınıflandırmasına göre; basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki temel polimerizasyon yöntemi altında incelenir.

### 2.1.2.1.Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon, kondenzasyon polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Bu tür polimerizasyonda, önce iki fonksiyonel gruplu monomerler birleşerek dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimer oluşur ve böyle adım adım polimerin zincir boyu uzayarak makro yapılar oluşmaktadır [4].Polimerizasyon ilerlerken, ortamda farklı uzunlukta polimer zincirleri bulunabilir. Bu sebeple zincir sonlarındaki fonksiyonel grupların da kondenzasyon verme yeteneklerinin zincir boylarına göre farklılıklar göstereceği düşünülmektedir [5].

Basamaklı polimerizasyonda polimer, bir monomer çekirdeğine bağlı iki fonksiyonel grup arasında, küçük bir molekülün (genellikle su) ortadan kaldırılmasını içine alan reaksiyonla meydana gelir. Polimerizasyonda monomerin fonksiyonel grupları analogları ile aynı reaktiviteye sahip olduğu kabul edilir. Klasik esterleşme, amidleşme, ürean oluşumu, aromatik süstitüsyon gibi mekanizmalar bu yöntemin temelini oluşturmakta, yüksek mol ağırlıklı polimerlerin elde edilebilmesi için uzun reaksiyon süresi gerekmektedir.

Kondenzasyonda bir molekül ortamdan ayrıldığı için, kondenzasyon polimerinin tekrar eden biriminin kimyasal formülü ve katılma formülü, katılma polimerizasyonunda olduğu gibi monomerin formülüyle aynı değildir. Fonksiyonel gruplar meydana gelerek kondenzasyon polimerinin türünü belirler. Böylece kondenzasyon polimerizasyonu ile özellikleri birbirinden çok farklı olan pek çok değişik polimer elde edilebilir.

-COOH grubu ile -OH grupları arasındaki reaksiyon yaygın bir kondenzasyon reaksiyonudur. Bu iki grup arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ise, tekrar eden birimde bağlantının -COO- ile belirdiği, bir poliesteri meydana getirir.

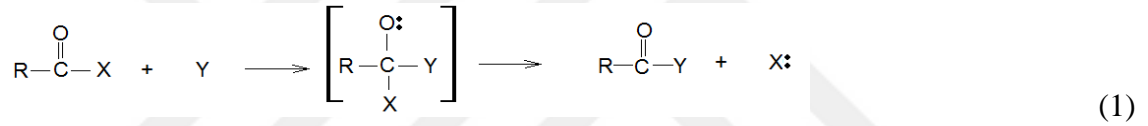
Diğer bir yaygın kondenzasyon reaksiyonu ise -COOH ile -NH<sub>2</sub> grupları arasındaki reaksiyonudur. Bu iki grup arasındaki kondenzasyon reaksiyonuna dayalı polimerde daima tekrarlanan birimleri arasındaki bağ -CONH- ile beliren bir poliamid (veya naylon) ile sonuçlanmaktadır [6].Kullanılan monomerler en az iki karboksil ve en az iki amin grubu içermelidir.

Basamaklı-reaksiyon polimerizasyon mekanizmaları altı grupta toplanabilir [7] :

1. Karbonil katılma – ayrılma reaksiyonları: Doğrudan reaksiyon, moleküler arası alışveriş reaksiyonu, asit klorür veya asit anhidrid reaksiyonu, yüzey-arası kondensasyon reaksiyonu, halka ve zincir oluşumu reaksiyonu
2. Karbonil katılma – süstitüsyon reaksiyonları
3. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları
4. Çifte-bağ katılma reaksiyonları
5. Serbest-radikal bağlanması
6. Aromatik elektrofilik-süstitüsyon reaksiyonları

### 2.1.2.1.1.Karbonil katılma-ayrılma reaksiyonlar

Basamaklı büyüme polimerizasyonlarında en önemli reaksiyon, karboksilik asit ve türevlerinin karbonil çift bağındaki katılma ve ayrılma reaksiyonudur.



R veya R' : alkil veya aril grupları; X=OH, OR', NH<sub>2</sub>, NHR', OCOR', veya Cl; Y=R'O<sup>-</sup>, R'OH,R'NH<sub>2</sub>, veya R'COO<sup>-</sup>olabilir. Parantez içindeki madde yarı-kararlı olarak düşünülebilir; bu ürün, Y ayrılmasıyla orijinal haline veya X ayrılmasıyla reaksiyondan sonraki kararlı ürün haline dönüşebilir.Aşağıdaki kısımlarda bu reaksiyona tipik örnekler verilmiştir.

#### Doğrudan reaksiyon:

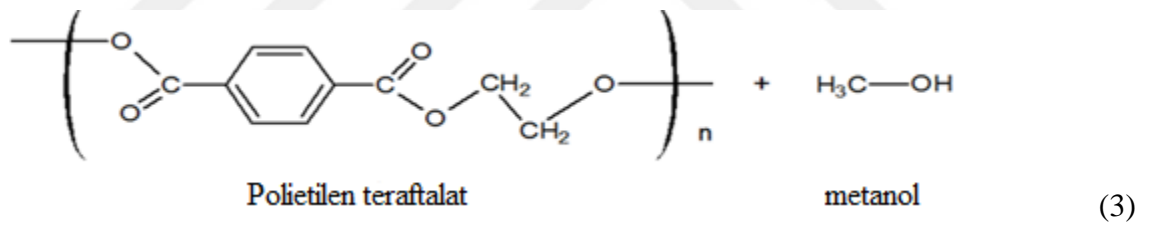
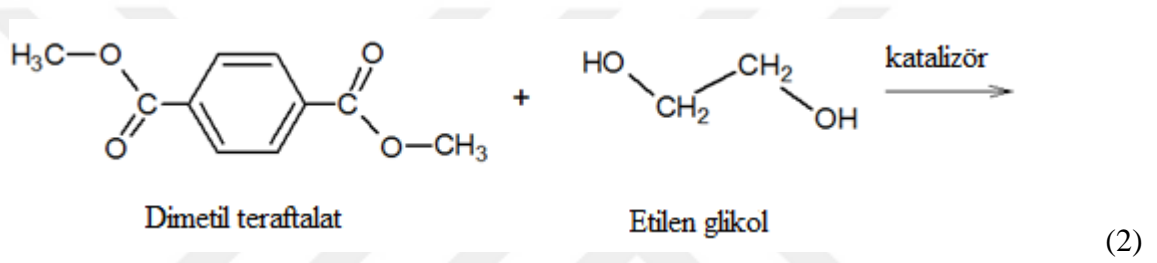
Bir dibazik asit ve bir glikolün poliester reaksiyonu, veya bir dibazik asit ve diaminin poliamid reaksiyonu doğrudan reaksiyona tipik örneklerdir.Esterifikasyonreaksiyonunda kuvvetli asit veya asidik tuz çoğu kez bir katalizör gibi etki eder.Reaksiyon, reaktantların bir arada ısıtılması ve oluşan suyun son aşamada vakumla ortadan uzaklaştırılmasıyla yapılır.

Poli(heksametilen adipamid) (nylon66), adipik asit metilen diamin tuzunun inert bir atmosferde, erime noktasının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılmasıyla elde edilebilir; burada doğrudan reaksiyon modifiye edilerek, bir dibazik asit ve bir diamin yerine, bu ikisinin

bir tuzu kullanılmıştır.Kullanılan tuzun yeniden kristallendirilerek saflaştırılmasıyla yüksek molekül ağırlığı için gerekli olan stokiyometrik eşdeğerlik sağlanabilir.

### Moleküller arası alışveriş reaksiyonu:

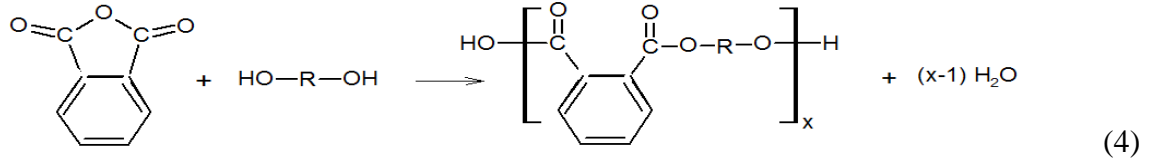
Poliesterleştirme reaksiyonu, özellikle dibazik asidin çözünürlüğü azsa, aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir.



Etilen glikol ve dimetil tereftalatdan poli(etilen tereftalat) elde edilmesinde olduğu gibi, poliesterleştirme reaksiyonunda çoğunlukla metil esteri kullanılır, çünkü bir karboksil ve bir ester bağı arasındaki reaksiyon oldukça zayıftır. Oysa amin-amid, amin-ester ve asetal-alkol gibi gruplar arasındaki alışveriş reaksiyonları daha hızlı reaksiyonlar olduğundan yöntemin uygulanmasını kolaylaştırır.

### Asit klorür veya asit anhidrit reaksiyonu:

Asit klorür veya anhidritleri bir glikol veya bir amin ile reaksiyona girerek bir polimer oluşturur.Anhidrit reaksiyonu en fazla ftalik anhidrit ve bir glikolden alkid reçinesi elde edilmesinde kullanılır.

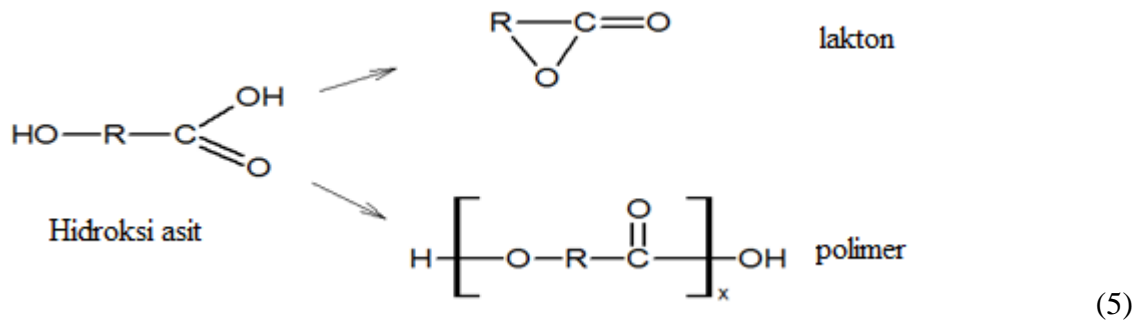


### Yüzey-arası kondensasyon reaksiyonu:

Bir asit klorürün (asit halid) bir glikol veya bir diaminle reaksiyonu, herbiri monomerlerden birini içeren ve birbiriyle karışmayan iki sıvı faz arasındaki yüzeyde gerçekleşiyorsa hızla yüksek molekül ağırlıklı bir polimer elde edilir. Örneğin; diamin (veya glikol) ve asit yakalayıcının bulunduğu bir sulu faz oda sıcaklığında, asit klorür içeren bir organik faz ile temas ettirilir, iki fazın yüzeylerinde oluşan polimerler sürekli bir film şeklinde toplanabilir. Bu yöntem poliamidler, poliüretanlar, poliüreler, polisülfonamidler ve polifenil eterlerin üretiminde kullanılmaktadır. Özellikle, basamaklı reaksiyon polimerizasyonunda, yüksek sıcaklıklarda kararsız olan polimerler bu yöntemle üretilebilirler.

### Halka ve zincir oluşumu reaksiyonu:

Basamaklı büyüme polimerizasyonunda bifonksiyonlu monomerler molekül-içi etkileşimle bir siklik meydana getirebilirler. Örneğin; hidroksi asitler ısıtıldıkları zaman ya laktonlar veya polimerler verebilirler.



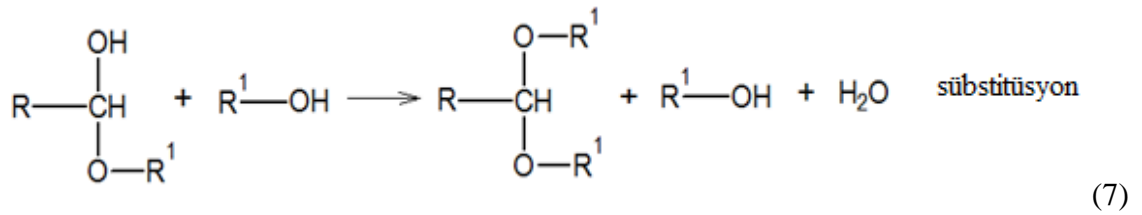
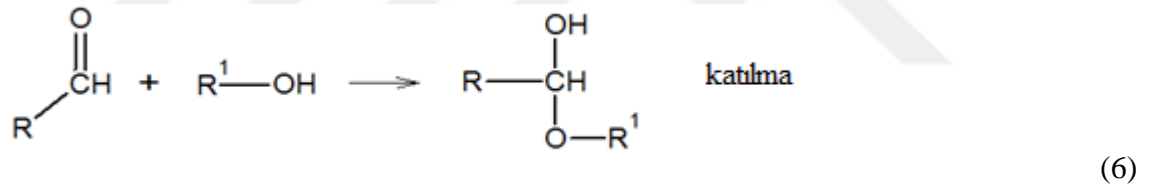
Aminoasitlerden ise; laktamlar veya doğrusal poliamidler elde edilebilir. Ürün tipini belirleyen temel faktör oluşan halkanın büyüklüğüdür; halka beşten az yediden fazla atom içerirse ürün genellikle doğrusal polimerdir. Eğer beş atomlu bir halka oluşursa, doğrusal polimer oluşmaz. Altı veya yedi atomlu halkalarda, hem halkalı, hem de

doğrusal polimer elde edilebilir. Daha çok üyeli halkalı polimerler özel koşullar altında yapılabilir.

Beşten daha az atomlu (üç veya dört) halkaların oluşması bağ açılarındaki gerginlik nedeniyle çok zordur. Beşli halkalarda gerginlik yoktur ve oluşmaları oldukça kolaydır. Daha büyük halkalarda da polar durumu olmadıkça gerginlik bulunmaz. Halka büyüklüğü arttıkça halka oluşma olasılığı da azalır. Ancak 15'den fazla atom içeren halkaların, artık hidrojen atomlarının birbirini itme etkisi önemsiz olacağından, oluşabildiği bilinmektedir.

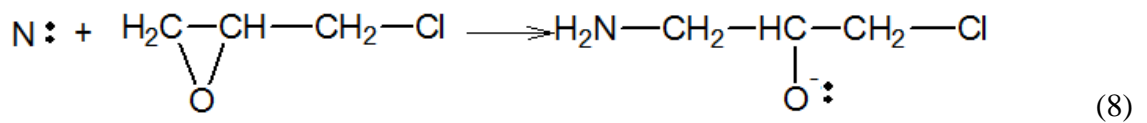
#### 2.1.2.1.2. Karbonil katılma-sübstitüsyon reaksiyonları

Aldehitlerin alkollerle olan basamaklı reaksiyonunda, karbonil grubunda önce katılma ve sonra sübstitüsyon reaksiyonları meydana gelir. Asetal oluşumu aşağıdaki genel reaksiyonla gösterilir. Poliasetallerden başka fenol, üre veya melamin formaldehit ile basamaklı büyüme polimerizasyonları da bu yöntemle yapılır.



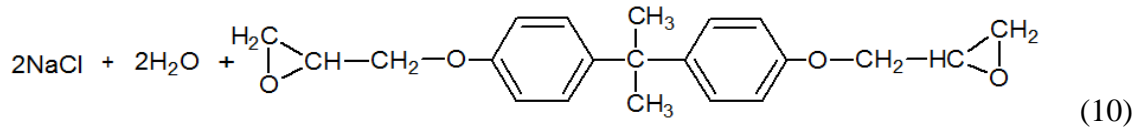
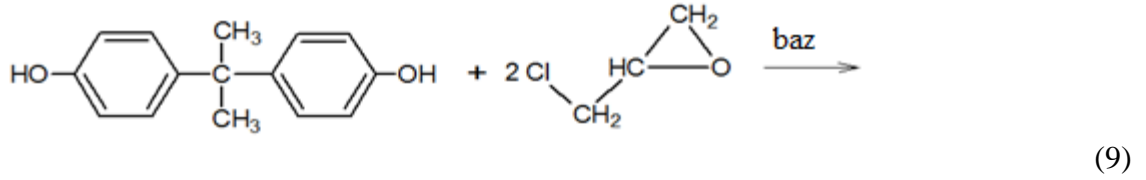
#### 2.1.2.1.3. Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları

Bu reaksiyonlar ticari organik polimerler bakımından önemlidir, çünkü epoksi polimerizasyonları bu yöntemle yapılır.

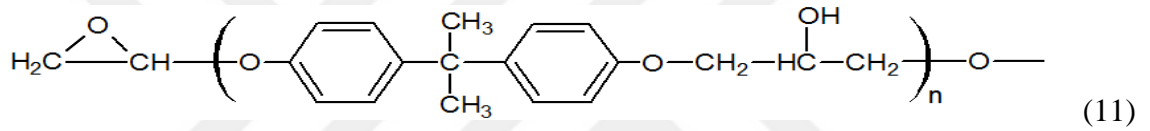




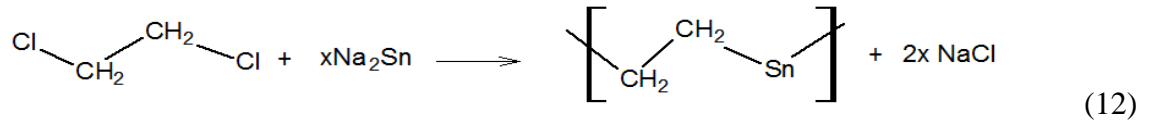
N:, nükleofil bisfenol A gibi, bir bifonksiyonel hidroksi bileşiktir; reaksiyon epiklorhidrinin bisfenol A ile kondensasyon reaksiyonudur.



Polimerik yapı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



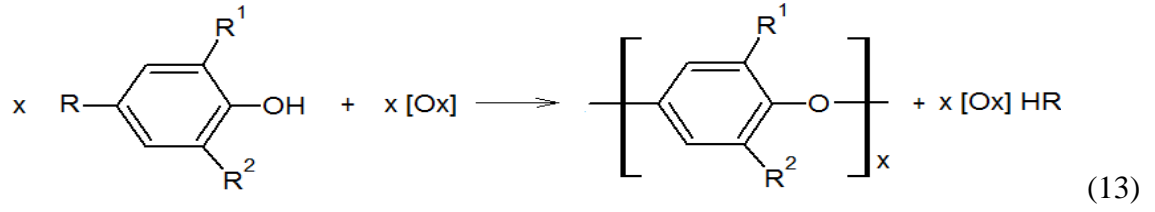
Önemli diğer bir nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu, alifatik diklorürler ve sodyum sülfürden polisülfür kauçuklarının elde edilmesidir.



Bu tip bir reaksiyon yarı-organik ve inorganik polimerlerin elde edilmesinde kullanılır. Canlı organizmalarda polimerizasyonla, doğal polisakkaritler ve polinükleotidlerin oluşumu da (enzimlerin katalizörlüğünde) bu esasa dayanır.

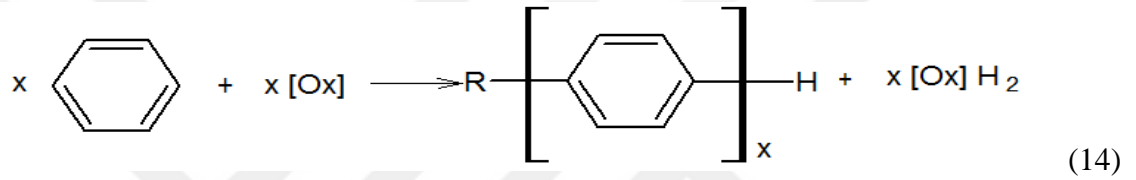
#### 2.1.2.1.4.Çift-bağ katılma reaksiyonları

Çift bağlara katılma reaksiyonları çoğu kez zincir büyüme mekanizmasına göre ilerlediği halde, önemli bazı basamaklı büyüme polimerizasyonları da katılmareaksiyonlarıyla gerçekleşir. Poliüretanların elde edilmesinde diizosiyanatlarla diollerin katılması tipik bir örnektir.



#### 2.1.2.1.5.Serbest-radikal bağlanması

Bu tip reaksiyonlarla çeşitli polimerizasyonlar yapılabilir; arilen eter polimerleri, asetilen birimleri içeren polimerler ve arilen alkiliden polimerleri sayılabilir.[Ox] bir oksitleyici maddeyi gösterirse, arilen eter polimerizasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



#### 2.1.2.1.6.Aromatik elektrofilik-sübstitüsyon reaksiyonları

Bu tip reaksiyonlar basamaklı büyüme mekanizması üzerinden yürür; reaksiyonda standart Friedel-Crafts katalizörleri kullanılır.Tipik bir örnek olarak poli(p-fenilen)in elde edilmesi gösterilebilir [7].

#### 2.1.2.2.Zincir (katılma) reaksiyonları

Zincir polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren etilen, vinil klorür gibi dien veya vinil monomerlerinin çifte bağın etrafındaki sübstitüe grupların etkisi ile yüklü bir yapı oluşur[5].Vinil monomerleri arasında bir karşılaştırma yapılırsa genel olarak, etilendeki karbon atomlarından birine yapılan tam sübstitüsyonundan viniliden klorür ( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ) örneğinde olduğu gibi, polimerizasyonu engellemediği görülür. Fakat 1,2-dikloroetilendeki gibi etilenin her iki karbon atomunda yapılan sübstitüsyon, genel olarak polimerleşmeyen bir monomer verir.  $\text{CF}_2=\text{CXY}$  tipindeki bazı monomerlerin de polimerleştiği bilinmekte olup, monosübstitüye etilenlerde  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CN}$  gibi grupların polimerleşme eğilimini düşürdüğü yine bilinenler arasındadır. Sübstitüye

grupların etkinlik sırası;  $-C_6H_5>-CH=CH_2>-COCH_3>-CN>-COOR>-Cl>CH_2Y>-COOCH_3>-OR$ , şeklinde verilmektedir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli özelliği, zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkezin, çok sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kaldığı belirtilmektedir. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer bulunmaktadır. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerin oluştuğu ve sistemde monomer ile yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür. Zamanın daha da ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artarken oluşan polimer zincirlerin boyu fazla değişmemektedir.

Zincir-reaksiyonu polimerizasyon reaksiyonları:

1. Radikal-zincir reaksiyonları
2. İyonik-zincir reaksiyonları (anyonik polimerizasyon, katyonik polimerizasyon)

#### 2.1.2.2.1. Serbest radikal reaksiyonları

Serbest radikal polimerleşmesi, zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen bir türü olup seçiciliği yoktur. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma basamakları olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak Eşitlik 15'deki başlama basamağında monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür.

Başlatıcının bozunması:



kd: Başlatıcı ayrışma hız sabiti

Radikalin monomere katılması Eşitlik 16'da verilmiştir.



ki başlangıç basamağı hız sabiti

Radikal oluşumu dört şekilde gerçekleşebilmektedir.

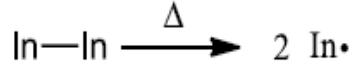
1-) Termal ayrışım ( $\Delta$ )

2-) Fotokimyasal başlama ( $h\nu$ )

3-) Redoks başlatıcıları ( $e^-$ )

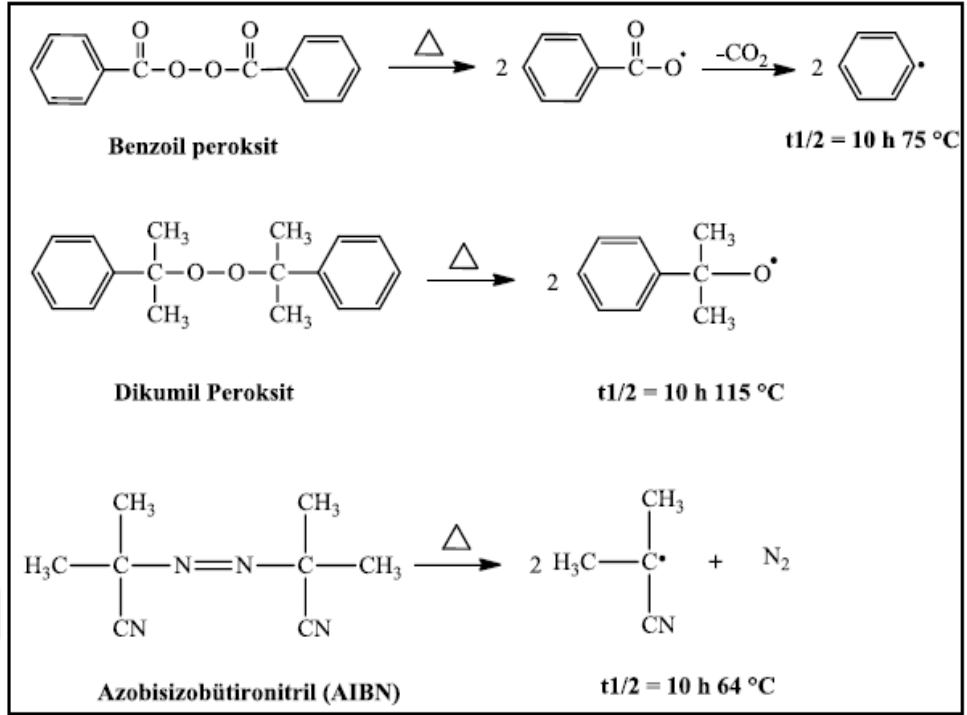
4-) İyonlaştırıcı radyasyon ( $\gamma$ )

Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yapar ve polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikal, monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatır. Termal ayrışım ile bir molekülü ayrılmalarda genellikle iki radikal elde edildiği Eşitlik 17'de gösterilmiştir.



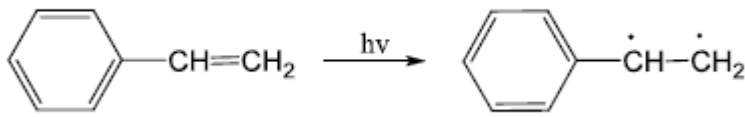
(17)

Bağ kopma enerjisi yaklaşık 100-165 kJ/mol (24-39 kcal/mol) olup, gerekli reaksiyon sıcaklığı 0-100° C arasındadır. Başlatıcının aktivitesi belirlenen sıcaklıkta  $t_{1/2}$ ~10 s olarak belirtilmiştir. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, redoks çiftleri ve azo bileşikleri kullanılır (Şekil 2.1). Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir.



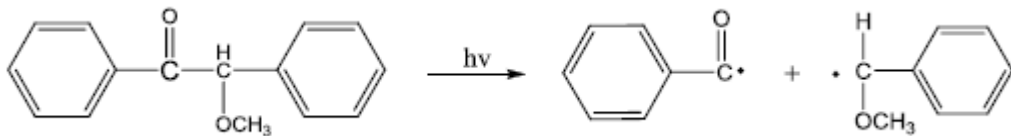
Şekil 2.1.Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve bozunma sıcaklıkları

Fotokimyasal başlama stiren gibi, monomerlerin doğrudan ışınlanmasıyla Eşitlik 18’teki gibi ya da AIBN veya benzoin eterleri gibi başlatıcıların fotokimyasal uyarılmasıyla Eşitlik19’daki gibi gerçekleşmektedir.



(18)

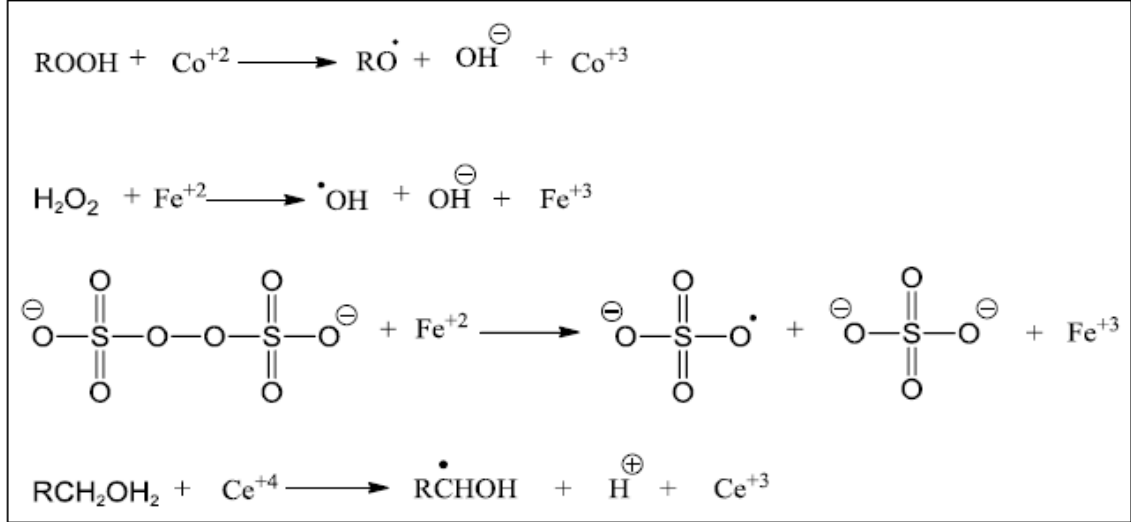
Stirenin doğrudan ışınlanmasıyla bozunması



(19)

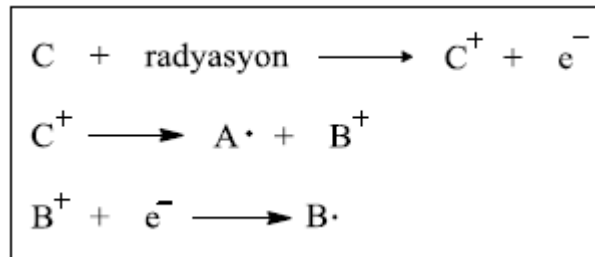
Benzoin eterinin fotokimyasal uyarılmasıyla bozunması

Şekil 2.2’de ise bazı redoks başlatıcıları verilmiştir. Redoks başlatıcıları, peroksitleri, persülfatları veya metalik iyonları içermektedir. Bunlardan bazıları suda çözünebilir olmakla birlikte kullanımı emülsiyon polimerizasyonu için uygundur.



Şekil 2.2. Bazı redoks başlatıcıları ve radikal oluşumu

İyonlaştırıcı radyasyon ise yüksek enerji yayınımlı gerçekleşmekte ve radikallerin oluşumuyla daha sonraki moleküller Şekil 2.3’te olduğu gibi uyarılmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon  $E = 10 \text{ keV} - 100 \text{ meV}$  sahip olup bulk ve çözelti polimerizasyonları için uygun ve kullanışlı bir metottür.



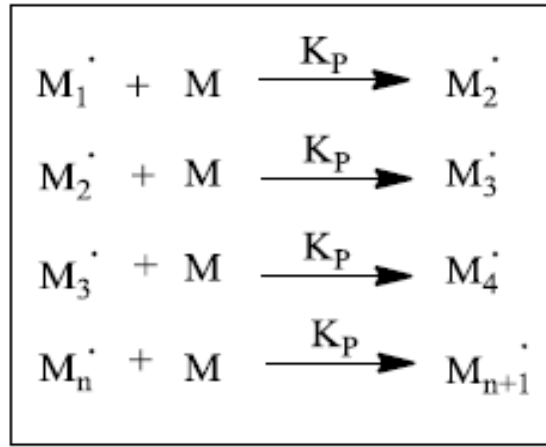
Şekil 2.3. İyonlaştırıcı radyasyon ile radikallerin oluşması

Tablo 2.1’de gösterildiği gibi monomer olarak özellikle  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  tercih edilirken, oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.

Tablo 2.1. Bazı monomerler ve uygun polimerizasyonlar

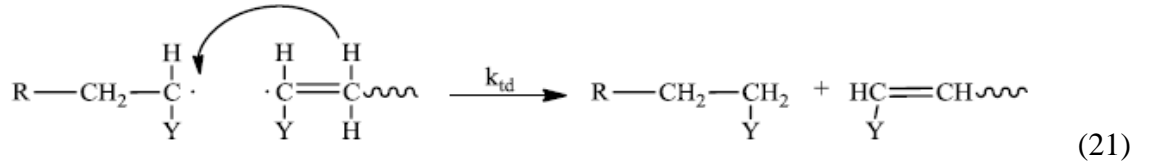
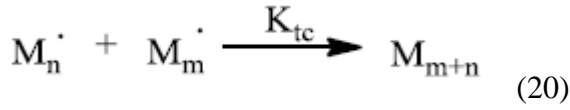
Monomer	Radikal	Katyonik	Anyonik
Etilen	+		+
1,3-dienler	+	+	+
Stiren	+	+	+
Halojenli alkenler	+		
Akrilatlar	+		+
Akrilonitril	+		+
Vinileter		+	

İkinci aşama, diğer bir ifadeyle büyüme basamağında polimerizasyon ilerler, polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Bu durum Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Hızlı bir aşamadır ( $10^2 - 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Burada  $k_p$  çoğalma hız sabitini temsil eder.

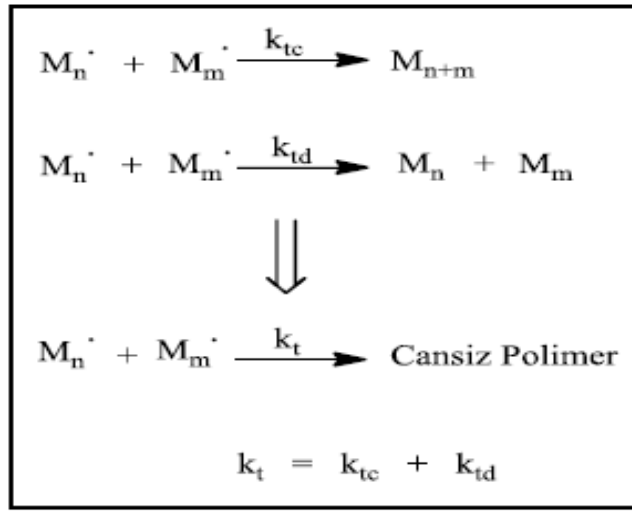


Şekil 2. 4. Serbest radikal polimerizasyonundaki büyüme basamağı

Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sonlanma basamağında iki şekilde (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönümlenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır. Bunlardan ilk olanı birleşme reaksiyonu olup, Eşitlik 20 en yaygın yolu ifade etmektedir. İkincisi ise Eşitlik 21'deki kimyasal reaksiyonla sonlanmadır. Radikal merkezdeki beta hidrojenin başka bir radikal merkeze transferiyle gerçekleşir.



Genel olarak sonlanma;



Şekil 2. 5. Serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı

Polimerizasyon önleyici olarak (radikal tutucular) nitrobenzen, 1,3,5- trinitrobenzen, p-benzokinon, DPPH, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, sülfür, anilin, fenol, hidrokinon ve oksijen kullanılmaktadır. Fakat bu maddeler aynı zamanda yavaşlatıcı olarak da rol üstlenebilirler. Bunların etkinliği kullanılan monomerin türüne bağlı olarak değişmektedir.

#### 2.1.2.2.2. İyonik polimerizasyon

Bir elektrofil veya nükleofilin vinilik bir monomerleşmesiyle etkileşimi sonucu oluşan seçimli bir polimerizasyon türü olup, genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Vinilik monomerler ve epoksi tarzı halkalı monomerler en önde gelen monomer türlerindedir. Bunun yanında aldehit ve ketonlarda iyonik polimerleşmeye müsaittirler.



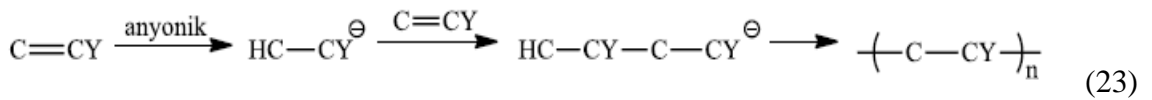
İyonik reaksiyonlar elektrostatik kuvvetlerden etkilenmekte olup, bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızı, ortamın polaritesi, iyon çifti yakınlığı ile değişir. Reaksiyon genelde hızlı bir şekilde ilerlediği için bu polimerizasyon türü sistemdeki safsızlıklardan çok fazla etkilenir. Bu nedenle çoğu kez tekrarlanabilir kinetiklerin sağlanması zordur.

İyonik polimerizasyon reaksiyon hızı, radikal polimerizasyonuna göre daha hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bir monomerin iyonik yöntemle polimerleşmesi onun yan grubunun kimyasal bağ yapısına bağlıdır. Bu yan grubun çift bağ elektron yoğunluğu üzerine etkisi ve oluşacak olan anyon ya da kationu kararlı kılma yeteneği polimerizasyonun tipini belirlemektedir.

Bunun dışında iyonik polimerizasyonda iyonların sonlanmaması için alkol ve sulu ortamlardan kaçınılarak uygun çözücüler seçilmelidir. Ayrıca oluşacak olan anyon ya da kationun çözücü ile solvate olabilmesi için polar çözücülerin kullanılması gerekir. Aşırı polar çözücülerde katalizörün sonlanmasından ve keto yapılı bileşiklerin karmaşık bir yapıya gitmesi nedeniyle pek tercih edilmemelidir. Vinil monomerinin  $\pi$  bağı, homolitik ve heterolitik bağ kırılmasıyla başlatıcı boşluklarında en uygun etkileşimi göstermesi sonucu Eşitlik 22'deki gibi farklılıklar meydana gelir [8].

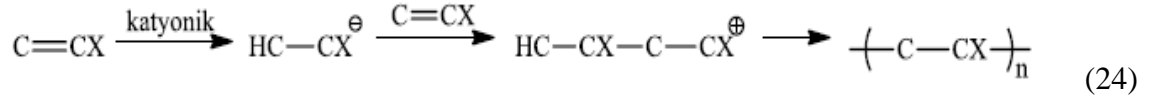


Radikal, kationik ve anyonik başlatıcılar zincir polimerizasyonunda kullanılırken, vinilklorür gibi halojenlenmiş viniller ve vinil esterler yalnızca radikaller ile polimerleştirilirler. Yan grup  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CO}$ , fenil vinil gibi elektron çekici özellikte ise,  $\text{C}=\text{C}$  bağı radikalın bağlı olduğu karbon atomuna doğru çekilir. Dolayısı ile Eşitlik 23'de görüldüğü gibi anyonik polimerizasyon için zemin hazırlar.



### Anyonik polimerizasyon

Y nitril, karboksil gibi elektron-çekici bir grup olmalıdır. Fakat, vinil monomeri elektron verici gruplara sahipse yalnızca Eşitlik 24'deki gibi katyonik polimerizasyon gerçekleşir (X). (X alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici bir grup olmalıdır).



### Katyonik polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonlarda genelde sonlanma tepkimeleri gözlenmez. Aşırı ekzotermik olması nedeniyle çözücü ortamında gerçekleştirilir. Büyüme adımları ortamdaki monomer molekülleri tamamen harcanana kadar sürer. Su, alkol, karbon dioksit gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar bu tür reaksiyonların sonlanmasına neden olabileceğinden, polimerizasyonun sonlanmaya gitmemesi için diklorometan, THF, etil asetat gibi çözücüler kullanılır.

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyon olup, kuvvetli protonik asitler ve lewis asitleriyle başlatılabilir. Kuvvetli protonik asitler Eşitlik 11'deki gibi uygun olarak iyonlaşıp, kolayca proton verirler.

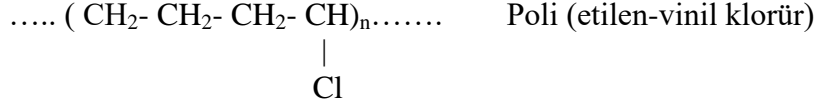


### Kuvvetli protonik asitler

Lewis-asitleri yaygın kullanılan başlatıcılardır ve  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  gibi lewis asitleri katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Bu asitler genelde tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatmada yetersiz olup, proton verme özelliğine sahip katalizörler ya da yardımcı katalizörler denilen bileşikler yanında etkilidirler.

### 2.1.2.3. Kopolimerizasyon

Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı farklı olan polimerlere kopolimerler denir. Poli( etilen-co-vinil-asetat), poli( vinil klorür-co-vinilasetat) birer kopolimer örnekleridir.



Bu kopolimerler örneklerinin ana zincirlerinde ardışık iki tekrarlanan birim kimyasal olarak birbirinden farklıdır. Örneğin Poli ( etilen- vinil klorür) ana zincirleri etilen ve vinil klorür birimlerinden, poli( vinil klorür-vinilasetat ) ana zincirleri ise vinil klorür ve vinilasetat birimlerinden oluşmaktadır.

Kopolimerlerdeki tekrarlanan birimlerin ana zincirdeki dizilişi kopolimerden kopolimere değişir. Bu dizilişe göre de kopolimerler; rastgele kopolimerler, ardışık kopolimerler ve blok kopolimerler olarak üç grupta incelenir. Kopolimerde iki farklı tekrarlanan birimin birisi ana zinciri diğeri yan zinciri oluştursa, bu kopolimere aşıkopolimeri ismi verilir. Örnek olarak verilen poli(etilen-vinil klorür) kopolimerindeki etilen birimleri A ile, vinil kopolimeri B ile gösterilirse, kopolimer türleri daha iyi şematize edilebilir. Ana zincirde bulunan A ve B birimlerinin yan yana dizilişi,

- AAAAABBAABABBAAABBAB

Gösteriminde olduğu gibi rastgele olan kopolimerlere rastgele kopolimer denir.

A ve B birimleri;

-AABBAABBAABBAABBAA

Gösteriminde olduğu gibi, ana zincirde periyodik olarak belli bir düzene göre sıralanan kopolimerlere ardışık kopolimer denir. (A)<sub>n</sub> homopolimeri ile (B)<sub>n</sub> homopolimerinin bir

araya gelmesi ile meydana gelen kopolimerlere de blok kopolimer denir. Bunlarda iki bloktan oluşan polimerlere iki bloklu , üç bloktan oluşan polimerlere üç bloklu kopolimer denir.

-AAAAAAAAAABBBBBBBB- iki bloklu kopolimer

-AAAAAABBBBBBAAAAAA- üç bloklu kopolimer

Diğer bir kopolimer türü de bir homopolimer zincirine ana zincirden farklı bir kimyasal yapıya sahip olan diğer bir homopolimer zincirinin yan dal olarak eklenmesi ile oluşan aşılı kopolimerdir.

Aynı tür A ve B birimlerini içeren bu kopolimer çeşitlerinin özellikleri birbirinden farklıdır. Örneğin poli (vinil klorür-vinil asetat ) kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı PVC ve PVAc' den farklıdır. Bundan dolayı homopolimerler ve onların meydana getirdikleri kopolimerlerin kullanım alanları birbirinden farklıdır [6].

## **2.2.Kompozit Malzemeler**

Kompozit malzeme; birbirinden farklı iki ya da daha fazla malzemenin makro seviyede bir araya gelmesiyle oluşan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özellikler gösteren malzemelere denir.

Kelime olarak “kompozit”, iki veya daha fazla farklı parçadan oluşan anlamına gelmektedir. Kompozit malzemeler; makro ölçekte kimyasal olarak birbirinden farklı, iki veya daha fazla bileşenden oluşan ve bu bileşenler arasında bir ara yüzeyin bulunduğu malzemelerdir[9].Bileşenler, kompozit içerisinde özelliklerini korurlar.

Kompozit malzemeler yeni bir alan olup II. Dünya savaşı esnasında mevcut geleneksel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçları karşılayamaz olmaları nedeni ile başlamış ve o zamandan beri de bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri iyileştirme üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri artarak devam etmektedir. Bu gelişmelerin sebebi, malzemelerde yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastiklik modülü/yoğunluk oranı elde etmek gibi nedenlerdir [10].

Kompozit malzemelerden uzun süre, teknolojik problemleri çözmek için faydalanılmıştır. Fakat 1960' larda, polimerik esaslı kompozitlerin tanınmasıyla, bu malzemeler endüstrinin dikkatini çekmeye başlamıştır. Bundan sonra, kompozit malzemeler sık kullanılan mühendislik malzemeleri haline gelmiş ve otomotiv bileşenleri, spor malzemeleri, uçak bileşenleri, tüketim malları, denizcilik endüstrisi ve petrol endüstrisinde çeşitli uygulamalar için tasarlanmış ve üretilmişlerdir.

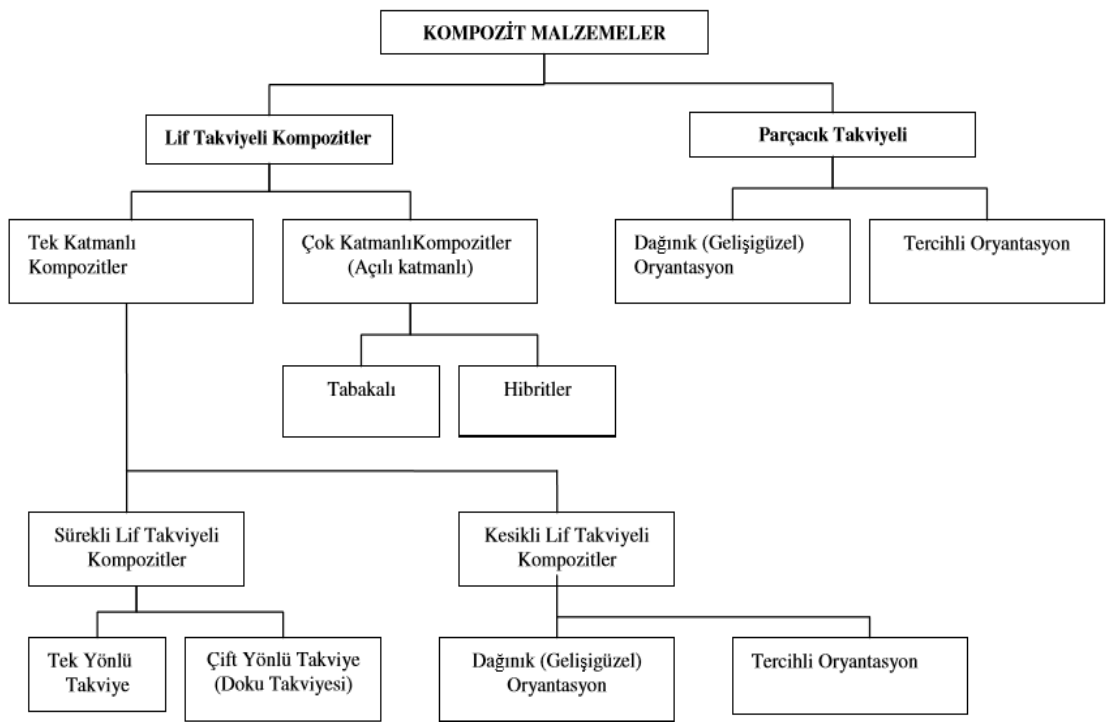
Kompozit malzemelerdeki en önemli avantaj, genellikle tek başına elde edilemeyen, bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanmasıdır. Kompozit malzeme üretilmesi ile aşağıdaki bazı özellikler sağlanabilmektedir. Bunlar genel olarak

- a) Yüksek yorulma dayanımı,
- b) Yüksek rijitlik,
- c) Yüksek mukavemet,
- d) Yüksek korozyon direnci,
- e) Mükemmel aşınma direnci,
- f) Yüksek sıcaklık dayanımı,
- g) İyi termal ve ısı iletkenliği,
- h) Düşük ağırlık,
- i) Çekicilik ve estetik görünüm vb.

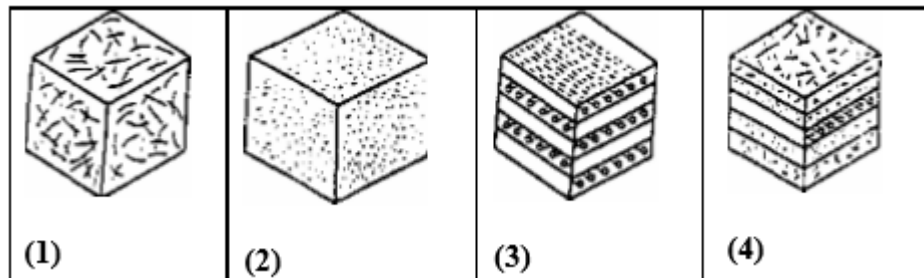
Kompozit malzemelerde hedef farklı malzemelerin farklı ve değişken özelliklerinin en uygun şekilde kullanılması, hatta oluşan kompozit malzemenin daha üstün özelliklerde elde edilmesidir.

Mühendislikte yaygın olarak kullanılmakta olan çok farklı malzemeler mevcut olup bunlar genelde; plastikler, metaller ve seramikler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bunların birbirine göre zayıf ve üstün özellikleri vardır. Bu malzemelerin uygulama alanları dikkate alındığında bir malzemede aranan özelliklerden en önemlileri;

- a) Akma dayanımı
- b) Rijitlik (elastiklik modülü)
- c) Kırılma tokluğu
- d) Yoğunluk
- e) Yüksek sıcaklıklara dayanma direnci (erime noktası)



Şekil 2.6. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması [9]



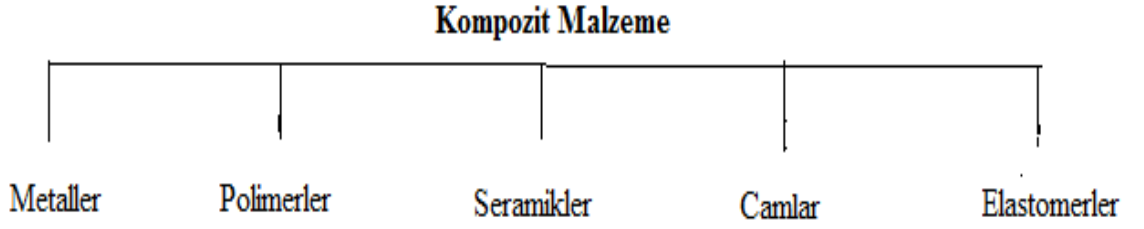
Şekil 2.7.1-Elyaf takviyeli, 2-Parçacık takviyeli, 3-Tabakalı, 4-Karma kompozit malzemeler

a) Elyafly kompozitler: İnce elyafların matris yapıda yer almasıyla oluşmuşlardır [11]. Kimyasal korozyona dirençli elyaflar, düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek elastikmodülüne ve sertliğe de sahiptir. Kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli unsurlardan biri elyafların matris içindeki yerleşimi iken diğer unsurlar; elyafların uzunluğu ve mekanik özellikleri, elyafmatris ara yüzey özellikleri olarak sıralanabilir. Teknolojide kullanılan en eski elyaf tiplerinden olan cam elyaflara son yıllarda gelişmiş kompozit yapıda kullanılan geliştirilmiş karbon, bor, silisyum karbür ve aramid elyaflar eklenmiştir.

b) Parçacıklı kompozitler: Matris malzeme içinde sertlik ve mukavemette artış sağlayan bir başka malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilen bu yapılarda, malzemenin mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır. Kompozit malzemenin özelliklerini etkileyen önemli bir parametre de partikül boyutudur. En yaygın kullanılan parçacıklı kompozit türü, matrise ısı ve elektriksel iletkenlik sağlayan metal parçacıkların polimer matris içerisinde dağıtılması ile elde edilen yapılar olarak gösterilebilir. Metal matris içinde seramik parçacıklar içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklığa dayanımlarının yüksek olması dolayısıyla bu tür malzemeler havacılık sektöründe kullanım alanı bulmaktadır [12].

c) Tabakalı kompozitler: En eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tip, tabakalı kompozit yapılardır [11]. Tabakalı kompozitler, kullanılan tabakaların en iyi özelliklerini birleştirmek veya zayıf özelliklerini iyileştirmek için oluşturulur [12]. Çok yüksek mukavemet değerleri, farklı elyaf yönlendirmelerine sahip tabakaların bileşimi ile elde edilir. Tabakalı kompozitler ısıya ve neme dayanıklı yapılardır, aynı zamanda metallere göre hafif mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir. Korozyon özelliğinin korozyon direnci zayıf metaller üzerine plastiklerin kaplanması ile, sertlik ve aşınma direncinin yumuşak malzemelerin sert malzemelerle birleştirilmesiyle, çok yönlü yük taşıma özelliğinin geliştirilmesi ise farklı elyaf yönlendirmesine sahip tabakaların birleştirilmesiyle mümkün olmaktadır [12].

d) Karma (Hibrid) kompozitler: Hibrid kompozitler, aynı kompozit yapıda iki ya da daha fazla elyaf çeşidinin bulunması olası olan kompozitlerdir. Bu da yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır.



Şekil 2.8. Kompozit malzemeleri meydana getiren malzeme sınıfları

### 2.1.2. Kompozit malzemelerde matriks-takviye elemanları ve özellikleri

Kompozitlerde matris olarak kullanılan malzemeler:

Termoset ve termoplastik polimerler

Metaller

Seramikler

Bir kompozit malzemedeki takviye malzemesinin en önemli görevi, matris içinde homojen olarak dağılıp, matrisin maruz kaldığı gerilmeleri destekleyerek kompozit malzemenin mukavemetini arttırmaktır. Takviye malzemesi ve matrisin termal genişmeleri birbirinden farklı olmamalıdır. Maruz kaldıkları ısı değişiminde birbirlerini zayıflatıcı etki göstermemelidirler [13].

Kompozit malzemelerin özellikleri;

- Bileşenler,
- Bileşenlerin dağılımı,
- Bileşenler arasındaki etkileşim,

faktörlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir [10].

Kompozit malzemelerde matriks ve takviye elemanı temel yapıyı oluştururlar. Bir kompozit malzemedeki takviye elemanının temel görevi, yükü taşıyarak matriksin rijitliğini ve dayanımını arttırmaktır. Takviye elemanı olarak genellikle cam, karbon,



alüminyum oksit, bor karbür, silisyum karbür, bor nitrür ve silisyum nitrür bileşikleri ile değişik seramik elyaflar kullanılmaktadır. Bunların kullanılmasının temel nedenleri malzemelerde yüksek dayanım ve düşük yoğunluk, yüksek kohezyon ve adhezyon kuvvetlerine sahip olmalarıdır. Ancak bu elyaf malzemeler düşük yoğunluklu ve sert malzemeler olmaları nedeniyle, gevreklikleri olumsuz etki eder.

Matriks elemanının temel görevi ise, düzenlenmiş elyafları bir arada tutarak kuvveti elyafa iletmek, elyafları darbeden ve her türlü çevresel etkiden korumak ve çatlakların ilerlemesini durdurmaktır.

Ayrıca cam-elyaf takviyeli kompozit malzemelerde kullanılan çoğu matriksler suya ve korozyona karşı çok hassastırlar. Hatta bazı matriks malzemeler üretim sırasında elyaflarla reaksiyona girerler. Bu nedenle matriks seçimi kadar elyaf seçimi de oldukça önemlidir [9]. Uygun matriks/takviye elemanı seçiminin, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi oldukça büyüktür. Çünkü kompozit içerisinde matriksler tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde matriks ile takviye elemanı arasındaki ara yüzey bağının da kuvvetli olması gerekmektedir. Ara yüzey bağının kuvvetli olması ise bileşenlerin uyumuna bağlıdır. Ayrıca matriks ve takviye elemanının uygun seçimi ile takviye elemanlarının matriks içinde homojen dağılımı sağlanabilmektedir.

### **2.2.1. Polimerik kompozitler**

Polimer esaslı matrislerle üretilen malzeme grubu kompozit malzemelerin % 90'ını oluşturmaktadır [12,14]. Polimer ve polimerik kompozitlerin başlıca hedeflerinin en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimi olduğundan bahsetmiştir. Polimerik kompozitlerin sadece hafiflik, mekanik dayanım gibi özellikleri için değil, insan dokuları ile uyum sağlayan ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamalarda da kullanım alanı bulduğundan, çeşitli mühendislik uygulamalarında metallerin yerine tercih edildiğini anlatmıştır [11].

### **2.3. Sol-Jel Yöntemi**

'sol-jel teknolojisi', ismini 'solution' (çözelti) ve 'gelation' (jelleşme) kelimelerinin kısaltmalarından almıştır. 1845'te Ebelmen'in ilk silikon alkoksitleri –sol-jel ile

sentezlenmiş silika- hazırlaması ve 1960'lı yılların başlarında düz cam üzerine sol-jel kaplamaların ticari olarak ilk kez üretimi sol-jel biliminin gelişimi bakımından önemli adımlardır. [15-17].

Sol-jel yönteminin giderek daha da popüler bir hale gelmesinde etkili olan en önemli faktörlerden biri de sunduğu geniş ürün yelpazesidir. Özellikle filmlere ve kaplamalara gösterilen talep giderek artmakta olup söz konusu bu ürün form çeşitliliği aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır [18]:

- toz, nanopartikül

- monolit (üç boyutlu bloklar)

- kaplama

- film

- membran

- fiber

- poröz yapılar

- nanokompozit yapılar

- hibrit yapılar

- amorf yapılar

Sol-jel yöntemiyle elde edilen ürünlerin kullanım alanları da aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır [19, 15, 18-22]:

- Optik uygulamaları

- Elektrik ve elektronik uygulamaları

- Katalizör uygulamaları

- İleri teknoloji seramik, polimer ve cam malzemesi üretim uygulamaları

- Biyomedikal uygulamalar
- Termal uygulamalar
- Mekanik/aşınma/pasifleştirme ve ıslatma uygulamaları

Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerin yukarıda da belirtildiği üzere pek çok sahada tercih edilip fonksiyon göstermesinde prosesin sergilediği çok yönlü avantajlar etkili olmaktadır. Bahsedilen bu avantajlar aşağıda maddeler halinde anlatılmıştır [15, 17-21, 23, 24]:

- Atık bırakmadığından çevreci bir teknoloji olması
- Çok küçük tane boyutuna (nano seviyesinde) sahip malzemelerin üretilebilmesi
- Elde edilen ürünün saflığının çok yüksek olması
- Moleküler düzeyde homojen bir karışımın sağlanması
- Proses parametrelerini kontrollü bir şekilde değiştirerek farklı ürün özelliklerine (film kalınlığı, por boyutları, yüzey yapısı, tane boyutu, tane şekli vb.) ulaşılabilmesi
- Prosesin uygulanabilirliğinin pratik olması ve klasik eritme prosesleriyle üretimi mümkün olmayan bileşimlerin elde edilebilmesi
- Düşük sıcaklıkta çalışılması (enerji kayıplarının en aza indirgenmesi)
- Çeşitli formlarda (toz, monolit, fiber, amorf yapı vb.) ürün elde edilebilmesi
- Tane boyut dağılımı çok küçük böylelikle porozite miktarı yüksek malzemelerin üretilebilmesi
- Karmaşık şekilli substratların yüzeylerine kolaylıkla kaplama yapılabilmesi
- Üretim için kullanılan ekipmanların pahalı olmaması

Sol-jel teknolojisinin geliştirilmesi gereken tarafları ve kullanımını sınırlayan yönleri de dezavantajları olarak şu şekilde ifade edilebilmektedir [15, 18-20, 23]:

- İhtiyaç duyulan başlangıç malzemelerinin (hammaddelerin) pahalı ve neme karşı duyarlı olması
- Ürünlerin genellikle yüksek bir maliyetle elde edilmesi
- Üretim hızının yavaş ve dolayısıyla üretim süresinin uzun olması
- Seri üretime yönelik bir metod olmaması
- Ürün porozitesi kontrolünün zor olması
- Üründe karbon bakiye (kalıntı) ve hidroksil gruplarının kalması sonucunda malzemenin özelliklerinin (optik, iletkenlik, elektriksel, işlenebilme vb.) farklı yönlerde etkilenebilmesi
- Jelleşme-yoğunlaştırma aşamasında meydana gelen büzülme ve hacim azalmalarından dolayı çatlaksız ürün elde etmede zorluklar yaşanması

Sol-jel yöntemi, metal alkoksit veya metalik tuz başlangıç malzemelerinden yola çıkılarak öncelikle sol hazırlanması ve onu takip eden jelleştirme, ısıl işlem safhaları sonucunda inorganik veya organik/inorganik kompoziti katı ürünlerin elde edilmesini esas almaktadır. Bu noktada sol-jel prosesinde takip edilen temel 4 basamak şunlardır;

Kolloid: 1 nm (10 Å) ile 1 µm (104 Å) arasında boyutlara sahip partiküllerin oluşturduğu sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bu partiküllerin kendilerini çözmeyen bir matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla kolloid sistemler oluşmaktadır.

Kolloid yapılarını meydana getiren bileşenler katı, sıvı veya gaz halinde olabilmektedir. Bu bileşenler, 'dağılan/disperse/iç faz' ve 'dağıtıcı/sürekli/ana/dış faz veya matris fazı' şeklinde adlandırılmaktadır. Dağılan faz kolloid partiküllerini, bu partiküllerin disperse olduğu ortam ise dağıtıcı fazı temsil etmektedir. Kolloidler, kimyasal bileşimlerine (anorganik, organik); kararlılığına (liyofilik, liyofobik); yapılarına (misel tipi, moleküler) ve partikül şekline (küresel, lineer) göre sınıflandırılmaktadır [25, 15, 20, 24].

Kolloid sistemleri oluşturan partiküller üzerinde yer çekimi kuvvetinin etkisi çok küçüktür; bu partiküllerin sistemde askıda kalmasını sağlamada özellikle elektriksel

(elektrostatik) kuvvetler, yüzey enerjisi, Van der Waals bağları, moleküllerin adsorbsiyonu, çözücü moleküllerin çarpışması gibi faktörler rol almaktadır. Kolloid sistemlerinden solü ele aldığımızda; sol içerisindeki partiküllerin ‘zig-zag’ yani ‘Brown Hareketi’ yapmak suretiyle askıda kaldığı belirtilmektedir. Brown hareketi, tane boyutu ve miktarı ile ters orantılı olarak ilerlemektedir. Tane boyutu ve miktarı arttıkça Brown hareketi yavaşlamakta; tane boyutu küçüldükçe ise Brown hareketi hız kazanmaktadır. Sol içerisindeki tanecikler arasında gerçekleşen itme kuvvetleri ise kolloid sistemdeki tüm partiküllerin aynı elektriksel yükü yüklenmiş olmasından ileri gelmektedir. Bu elektriksel yük, partiküllere adsorbe olmuş iyonlardan kaynaklanmaktadır. Zira bu iyonların taşıdığı elektriksel yük, taneler arasındaki itme kuvvetlerine yol açmaktadır. Matris fazının partiküllerin tersi yönde elektriksel yüke sahip olması sayesinde kolloid sistemin nötrlüğü ve kararlılığı sağlanmaktadır [15, 20, 24].

Çözelti: Sıvı içerisinde partiküllerin moleküler/atomik düzeyde dağılım göstermesi sonucu oluşan yapı olarak tanımlanmaktadır. Çözelti, görünüm bakımından homojen karakterdedir ve ‘tek faz’ özelliği sergilemektedir. Öyle ki; çözelti, santrifüj (savurma) yoluyla içerdiği iki faza ayıramamaktadır. Çözeltiyi oluşturan bileşenlerin birbirleri içerisinde çözünme nitelikleri, kolloidal sistemlerden farklı olan yönleridir. Çözeltide moleküler düzeyde dağılmış olan tanelerin gözle görülmesi mümkün değildir. Işık ışınları, söz konusu bu çok küçük tanelere çarpıp yansımamakta bilakis tane aralarından süzülüp geçmektedir. Zira ışığın dalga boyu (400-700 nm), çözünmüş tane boyutundan daha büyük bir değere sahiptir. [21].

Tablo 2.2. Dağılılan faz ile dağıtıcı fazın hallerine bağlı olarak kolloid sistemlerine

<b>Dağıtılan Faz</b>	<b>Dağıtıcı Faz</b>	<b>Kolloidal Sistem</b>
Katı	Katı	Jel
Katı	Sıvı	Sol/Kolloidal Çözelti
Katı	Gaz	Aerosol/Duman
Sıvı	Katı	Jel
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon
Sıvı	Gaz	Aerosol/Çiğ/Sis
Gaz	Katı	Katı Köpük
Gaz	Sıvı	Köpük

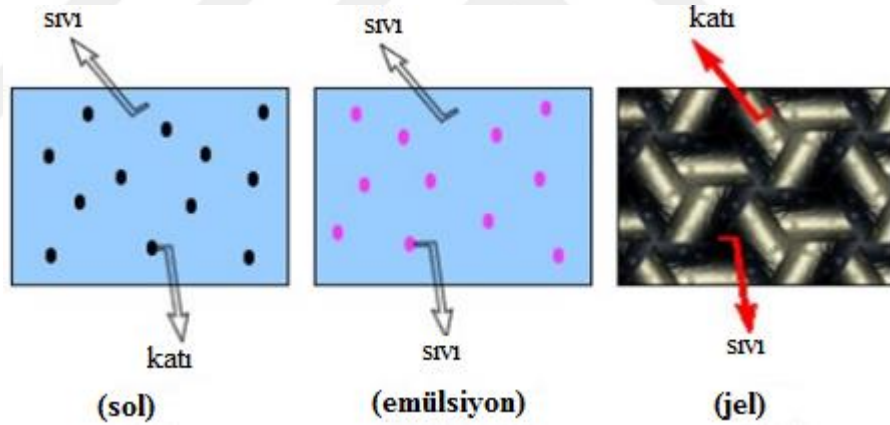
Sol: Katı partiküllerin sıvı matris içerisinde dağılmasıyla meydana gelen kolloid sistemi olarak tanımlanmaktadır.

Jel: Sıvının katı bir polimerik ağ şebekesi içerisinde dağılmış olduğu kolloid sistemi olarak tanımlanmaktadır. Katı polimerik ağ şebekesinin arasına sıvı faz hapsedilmiş durumdadır. Jel, ne tam anlamıyla katı ne de sıvıdır; sıvı ile katı arasında yer alan bir kolloid sistemdir.

Sıvı faz ile polimerik ağ şebekesini oluşturan katı faz birbirinden herhangi bir etki sonucunda bir molekül düzeyinden ayrıldığı takdirde jel özelliği bozulmaktadır. Kendisini oluşturan sıvı ve katı fazlardan çok farklı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olan jel yapısı, birbirlerine karşıt bağlarla bağlanmış olan polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Birbirlerine birincil bağlar olarak da bilinen kimyasal bağlarla bağlı olan polimer zincirlerinin oluşturduğu yapılar (örneğin kauçuk) darbe ile şekil değiştirmemekte, çözücü bir ortamda çözünmemekte ve ısıtma durumunda erimemektedir. Polimer zincirlerinin birbirlerine daha az miktarda kimyasal bağ ile bağlanmaları halinde ise oluşan yapı gene çözücü ortamda çözünme davranışı sergilemekte ancak çözücü bünyesine alarak şişme yoluna gitmektedir. Söz konusu şişme olgusu, jel kolloid sisteminde karşımıza çıkmaktadır. Sol-jel prosesi ile elde

edilen şişmiş ağ yapısındaki jel malzemelerinin birer polimerizasyon ürünü olduğu ifade edilebilmektedir. Bazı jel yapılarında (örneğin jöle) ise birincil bağlar yerine daha zayıf olan ikincil bağlar bulunmaktadır. Böylelikle kuvvetli ya da zayıf bağların varlığı ile sıvının katı polimerik ağ şebekesi arasında kaldığı jel kolloid sistemleri elde edilmektedir [21, 24].

Jeller yapısal niteliklerine göre elastik, rijit ve tiksotropik şeklinde 3 sınıfa; sol-jel metodu kullanılarak üretilen jeller ise kolloidal ve polimerik şeklinde 2 sınıfa ve kolloidal jeller de kendi aralarında monodispers ile polidispers olmak üzere 2 sınıfa ayrılmaktadır. Monodispers kolloidal jellerde aynı şekil ve boyuttaki partiküllerin; polidispers kolloidal jellerde ise düzensiz şekil ve boyuttaki partiküllerin varlığı söz konusudur. Polimerik jeller, metal oksitlerinin hidroliz, peptizasyon, yoğunlaşma (kondenzasyon), kurutma ve ısıtma işlemi gibi çeşitli proses adımlarından geçmesi neticesinde meydana gelen yapılardır [20, 21, 24].



Şekil 2.9. Sol-Jel Yönteminin Basamakları

Sol-jel yöntemi ile ürün elde etme süreci, 4 aşamada tamamlanmakta olup bu proses adımları sırasıyla hidroliz, peptizasyon/kondenzasyon, jelleştirme/kurutma ve ısıtma işlemi şeklinde uygulanmakta ve aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Hidroliz: ‘Su ile parçalama, su ile reaksiyona sokma’ anlamı ile tanımlanan hidroliz işlemi, soljel prosesinin birinci basamağıdır. Elde edilmek istenen ürün dikkate alınarak seçilen başlangıç malzemesine ilk olarak hidroliz adımı uygulanmaktadır. Sol-jel metodunu sınırlayan en önemli problemlerden biri, başlangıç malzemelerinin pahalılığı olup bu amaç için metal alkoksitlerden ve metalik tuzlardan faydalanılmaktadır. [21].

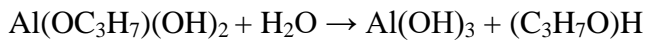
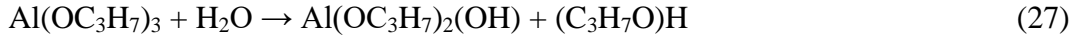
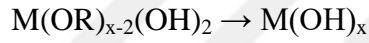
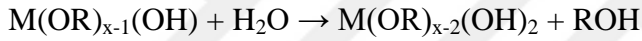
Sol-jel metodunda kullanılması hedeflenen başlangıç malzemelerinin çeşitli özellikler taşıması gerekmektedir. Başlangıç malzemeleri, organik çözücülerde (veya suda) çözünebilmeli ve hidrolize olabilmelidir. Ayrıca polimerleşebilir ya da polimerleşebilir bir yapıya dönüşebilecek nitelikte olmalıdır. Başlangıç malzemesi olarak ‘organometalik bileşikler’ şeklinde de tanımlanan ‘alkoksitler’, ‘metalik tuzlar’a nazaran daha sık tercih edilmektedir. Metal alkoksitlerin genel formülü  $M(OR)_x$  şeklindedir. Formüldeki M, bir metali; R, bir alkol grubunu ve x, metalin bileşikteki değerliğini temsil etmektedir. Metalik tuzların genel formülü ise  $M_xN_y$  şeklinde ifade edilmektedir. Formüldeki M, bir metali; N, bir anyon grubunu; x, anyon grubunun bileşikteki değerliğini ve y, metalin bileşikteki değerliğini göstermektedir. Genellikle metal alkoksitleri kullanmanın mümkün olmadığı durumlarda metalik tuzlardan yararlanılmaktadır. Bu tuzlar arasında klorürler, sülfatlar, asetatlar ve nitratlar yer almakla birlikte klorür ile sülfat tuzlarının jel yapısında kalma ve jel özelliklerini etkileme ihtimalinden ötürü çoğunlukla asetat ve nitrat tuzları kullanım alanı bulmaktadır. Metalik tuzlar, organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin zayıf olması nedeniyle kurutma aşamasında çözücünün buharlaşması sonucu çökme yoluna gitmekte ve heterojenliğe sebebiyet vermektedir. Bu bakımdan tuzlar, yapı jel halindeyken yani esnek bir durumda iken sistemden buharlaşarak ayrılmalıdır. Aksi takdirde jel esnekliğini kaybederek katılaştıkça ve rijit bir hal aldıkça tuzların buharlaşarak uzaklaşması zorlaşmakta, hatta mümkün olmayarak tuz buharları yapıda olduğu gibi kalmakta ve oksit oluşumlarına, çatlaklara yol açmaktadır. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılması planlanan metalik tuzların iyi bir çözünürlüğe (kolay hidrolize olma) sahip olması ve jelleştirme aşamasında sorunsuzca buharlaşabilmesi istenmektedir [21, 24, 26].

Metal alkoksitler, uçucu olmaları sayesinde destilasyon (atmosferik basınç altında ya da vakum altında) veya süblimasyon yoluyla kolayca son derece saf bir hale getirilebilmekte ve böylece sol-jel prosesi için gerekli olan yüksek safiyetteki hammadde ihtiyacını karşılayabilmektedir. Bileşik formülü incelendiğinde yapısında bir metalin ve alkol grubunun olduğu görülen metal alkoksitler, genellikle hızlı hidrolize olma özelliği sayesinde sol-jel proseslerinde başlangıç malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Silisyum ve fosfor alkoksitler, hidroliz reaksiyonları çok yavaş bir hızda gerçekleştiği için bu genelleme dışında kalmaktadır. Söz konusu bu



alkoksitlerin üretimi için farklı hidroliz hızlarına sahip bileşenlerden oluşan sistemlerden faydalanılmaktadır. Alüminyum alkoksitler, hidroliz reaksiyonuna çok çabuk cevap veren başlangıç malzemeleri olup alüminyum izopropoksit (AIP,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ), alüminyum sekonder bütoksit (ASB,  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ), alüminyum nitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) sol-jel yönteminde kullanılabilen hammadde örnekleridir [16, 22, 27].

Başlangıç malzemesinin sol içerisinde homojen bir dağılım sergileyebilmesi için kullanılan su miktarının başlangıç malzemesinden fazla olması gerekmektedir. Bu bakımdan (su/başlangıç malzemesi) molar oranı önem taşımaktadır. (R) değerinin artması ile hidroliz reaksiyonlarının hızlandığı bilinmektedir. Bir metal alkoksit başlangıç malzemesi ( $\text{M}(\text{OR})_x$ ) için hidroliz reaksiyonu serisi eşitlik 26'da verildiği gibi meydana gelmektedir [21,22, 25, 27-30] :



Peptizasyon (Peptitleştirme)/Kondenzasyon: Hidroliz reaksiyonu, dışarıdan herhangi bir ajan ilavesi yapılmadan kendi başına da gerçekleşebilmekte ancak asidik ( $\text{H}^+$  iyonu etkisi) veya bazik ( $\text{OH}^-$  iyonu etkisi) bir katalizör kullanıldığı takdirde çok daha kısa bir sürede meydana gelmektedir. Dolayısıyla sol-jel prosesinin ikinci adımında peptizleştirme yapılmaktadır. Peptizleştirme, sol içerisindeki katı partikülleri çökmelerine izin vermeksizin homojen bir şekilde dağıtma işlemidir. Peptizasyon sırasında yeterli sıcaklık ile süre şartlarının sağlanması ve karıştırma desteğinin de temin edilmesi, işlemin verimini ve hızını arttırmaktadır. Peptizasyon sayesinde herhangi bir çökelti barındırmayan, görünüm açısından berrak solların hazırlanması

mümkün olmaktadır. Sol bünyesindeki partiküller belirli bir elektriksel yüke sahip olduğu takdirde çökmeme, homojen dağılıma davranışı sergiledikleri için asit veya baz gibi bir elektolit yardımıyla bu durum yerine getirilmektedir. Peptizleştirmede tercih edilen asit veya baz katalizörlerin cinsi ve konsantrasyonu, hidroliz işleminde etkili olan faktörlerdendir. Katalizör görevindeki asit veya baz, metal ile kompleks oluşturmamalı ve düşük konsantrasyonda kullanıldıklarında bile soldeki partiküllerin dağılımını sağlayacak kadar kuvvetli olmalıdır. Asit anyonlarının metal iyonları ile birleşmemesi gerekmektedir. Ayrıca asit katalizörün miktarı arttıkça düzensiz, uniform olmayan partiküllerin meydana geldiği; bu bakımdan katalizör miktarının partikül şekli ve boyutu üzerinde belirleyici bir rol oynadığı ifade edilmektedir. Sıkça kullanılan asit katalizörler arasında  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  yer almakta iken baz katalizörlerin en bilineni  $\text{NH}_3$  yani amonyaktır.

Seçilen asitin kuvvetlilik derecesi önemlidir; öyle ki zayıf asitlerle hidroliz reaksiyonlarının tamamlanması kuvvetli asitlere göre daha uzun sürmektedir. Dolayısıyla asitin veya bazın kuvveti azaldıkça aynı etkiyi göstermesi için sisteme eklenmesi gereken miktarı artmaktadır. Asit ile baz katalizörlerin kıyaslaması yapıldığında; aynı miktardaki asit katalizörlerin baz katalizörlere göre daha aktif olduğu belirtilmektedir [20, 21, 24, 26, 27, 28, 30].

Asit ile baz katalizörlerin sol üzerindeki etkileri farklıdır. Asit katalizör kullanıldığında hidroliz reaksiyonları hızlı iken kondenzasyon reaksiyonları yavaştır ve baz katalizörler için bu durumun tam tersi geçerlidir. Asit katalizörler ile lineer (uzun, düz, rastgele dallanmış) polimer zincirlerinden oluşan bir yapı ve baz katalizörler ile çok daha fazla dallanmış (kümelenmiş, karışık) polimer zincirlerinden oluşan bir yapı elde edilmektedir. Zincirsel yapıya sahip moleküllerin hareket kabiliyeti-serbestliği, karışık dallanmış bir yapıya sahip moleküllere göre çok daha fazladır ve bu durum da solden elyaf çekimi konusunda işlevsel bir rol oynamaktadır. Asit katalizörler, mikrogözenekli; baz katalizörler ise mezogözenekli (çapları 2-50 nm arasında değişen) ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Asit katalizör kullanılan ürünlerin polimerik şebekesinde zayıf bağlar; baz katalizör kullanılan ürünlerin polimerik şebekesinde ise kuvvetli bağlar bulunmaktadır. Bahsedilen bu polimerik yapıların gelişimine bağlı olarak viskozite yükselmekte ve jelleşme meydana gelmektedir. Böylece yapının kondenzasyonu (polimerizasyon veya yoğunlaşma) sağlanarak polimerik bir ağ

şebekesinin (jel yapısının) oluşumu gerçekleştirilmektedir. Kondenzasyon adımı, alkol ve su kondenzasyonu olmak üzere 2 seviyede ilerlemektedir. Bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu eşitlik 29’da, alkol kondenzasyonu tepkimesi eşitlik 30’da ve su kondenzasyonu tepkimesi ise eşitlik 31’da verilmiştir. Kondenzasyon reaksiyonlarının tamamen bittiği bir zaman dilimi saptamak hidroliz reaksiyonlarına göre daha zordur; her iki reaksiyon serisinin aynı anda tamamlanması mümkün olmamaktadır. Hidroliz reaksiyonları ile kondenzasyon reaksiyonlarının birbirleriyle dengede olacak şekilde yürümesi gerekmektedir. Bir olayın diğerinden daha hızlı ya da daha yavaş olması, prosesin olağan ilerleyişinde aksamalara ve olumsuz sonuçlara yol açmaktadır [15, 21, 24, 26, 30, 31].

Bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu:



Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan (M-OH)’ın başlangıç malzemesi metal alkoksit (M-OR) ile tekrar reaksiyona girmesi sonucu ‘alkol kondenzasyonu’ adımı gerçekleşmekte ve bu tepkimeye ‘alkoksilasyon’ adı verilmektedir:



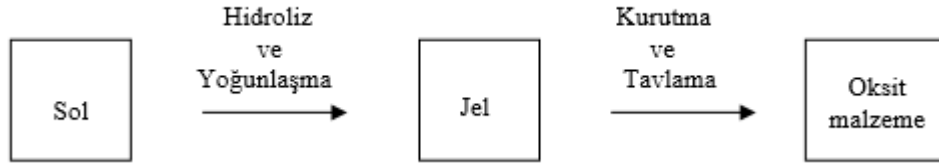
Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan (M-OH)’ın daha önce meydana gelmiş bir başka (M-OH) ile reaksiyona girmesi sonucu ‘su kondenzasyonu’ adımı gerçekleşmekte ve bu tepkimeye ‘oksolasyon’ adı verilmektedir :



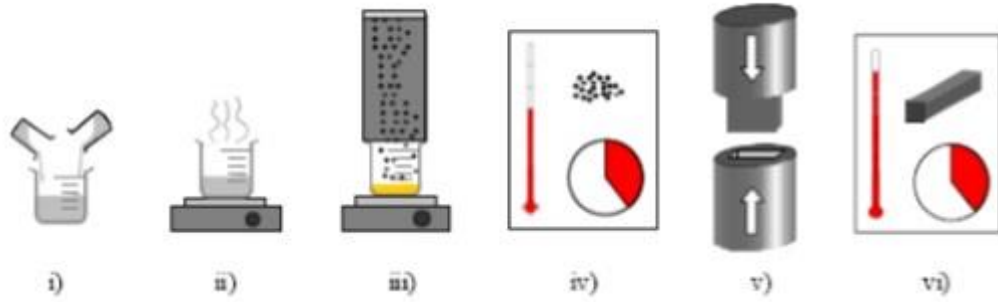
Asit veya baz katalizör miktarının ve cinsinin yanısıra sıcaklık, pH ve (saf su/başlangıç malzemesi) molar oranı (R) da hidroliz reaksiyonuna etki eden diğer parametrelerdir. Sıcaklık artışı ile hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızı da artmaktadır. Bu etkenlere ilaveten reaksiyon süresi, başlangıç malzemelerinin miktarı gibi hususlar da dikkate alınmaktadır. Sol-jel prosesinin avantajlarında ifade edildiği üzere sözü geçen bu parametrelerle ilgili değişiklikler yapılması halinde malzemenin özellikleri ve yapısı istenilen yönde farklılaştırılabilmektedir [20, 30].

Jelleştirme/Kurutma: Kondenzasyon (polimerizasyon) reaksiyonları boyunca çözücüyü/suyu katı bir iskelet şeklinde sararak hapseden polimerik ağ şebekesinin yani jelin kurutulmasıyla yapıda kalmış su buharı ile alkol uzaklaşmaktadır ve bu duruma bağlı olarak ağırlık kaybı, büzülme ile viskozite artışı meydana gelmektedir. Jelin katı ağ şebekesi içerisine sıkışmış sıvı fazdan ibaret bir ürün olduğu daha önce belirtilmişti. Bu bilgiden de anlaşıldığı gibi; jel yapısı, bünyesindeki sıvı içeriği nedeniyle esnek (elastik) bir vaziyettedir ve mekanik açıdan mukavemetli değildir. Ancak içerdiği sıvı fazı kaybettiği zaman rijit (sıkışmış) bir karakter ve mukavemet kazanmaktadır. Zamanla da bu rijit yapının yoğunluğu artmaktadır. Jeli kurutma esnasında sıvı ile buhar fazı arayüzeyinde ortaya çıkan kapiler etkinin sebep olduğu kapiler gerilimler ve bu gerilimlerin yarattığı kapiler basınç, jel yapısının çatlaksız bir şekilde yoğun forma dönüştürülmesini engellemektedir. Özellikle jeldeki, içleri çözücü/su dolu küçük gözenekler, buharlaşma hızının artışı ile desteklenen sıvı-gaz yüzey geriliminin ve kapiler basıncın en yüksek olduğu kilit noktalarıdır. Bu bakımdan kurutmanın yavaş ve hassas bir şekilde yapılması, elde edilecek ürünün mekanik özelliklerine doğrudan tesir etmektedir. Ancak kapiler etkiye bağlı olarak gelişen gerilimler yok edilebildiği takdirde çatlaksız, yoğun, monolit formundaki ürünler sağlanabilmektedir. Kontrollü kurutma işlemi, çatlak oluşum dezavantajını kısıtlamak amacıyla sıkça tercih edilen bir yoldur. Polimerik ağ şebekesinden sıvının buharlaştırılması yolu ile kurutulan jellere ‘xerojel’; süper kritik kurutma metodu ile kurutulan jellere ise ‘aerojel’ adı verilmektedir.

Isıl İşlem: Kurutulmuş jelin yoğun bir yapı ve esas mukavemetini kazanabilmesi için kurutma sıcaklığından çok daha yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonucunda; monolit, fiber, toz vb. olmak üzere çeşitli formlarda ürünler elde edilmektedir. Isıtma işlemi ile jel içerisinde kalmış olabilecek tüm su ve alkol grupları tamamen uzaklaştırılmaktadır. Jellere uygulanan bu ısıtma işleminin klasik seramik sinterleme metodundan ayırıcı olan tarafı, partiküllerin birbirlerine yaklaşma prosedürlerinin farklılığıdır. Sol-jel yönteminde partiküllerin birbirlerine yaklaşması, jeli oluşturan katı ağ şebekesinde boşluklara yerleşmiş olan suyun ya da çözücünün buharlaşarak uzaklaşmasıyla gelişmektedir. Oysaki seramik malzemelerin sinterlenme prosesinde, partiküller birbirlerine aralarında boyun bağı oluşturmak suretiyle yaklaşmaktadır. [15, 20, 21, 24, 32,33].



Şekil 2.10. Metal alkoksitler kullanılarak gerçekleştirilen sol-jel işleminin temel adımları



Şekil 2.11. Örnek hazırlama işlem diyagramı

## 2.2.Literatür Araştırması

Zeng ve çalışma arkadaşları., hidrat magnezyum boratı 1:2 oranında grafit tozuyla karıştırıp 5MPa basınç altında olduğu tabletleri 1000 – 1300°C sıcaklıkları arasında 10°C/dk ısıtma hızıyla fırınla ısıtılmıştır. Oluşan ürün alkolle ultrasonik banyoda çözülmüş ve nano boyuttaki  $Mg_2B_2O_5$  taneciklerini elde etmiştir [35].

Ay yaptığı çalışmada mikrodalga yöntemle  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ :  $B_2O_3$  maddelerinden molce 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, olarak alınıp öğütülmüştür. Daha sonra bu karışımlar 10 dk, 700 W mikrodalga ışına tabi tutulmuştur. İkinci kısımda ise aynı oranda alınıp termal yöntemle aynı işlem uygulanmıştır. Sonuçta mikrodalga işlem ile elde edilen numuneler amorf çıkmış olup XRD sonucu vermemiştir. Termal yöntemde ise 500°C'nin yetersiz kaldığı, 600°C sıcaklığın yetersiz kaldığı ve 900°C sıcaklığa çıkıldığında elde edilen sonuçların iyi olduğu görülmüştür [36].

Zhiyong ve çalışma arkadaşları., Klasik metotlardan farklı bir yöntem olarak buharda kimyasal bozunma yönteminde; kuartz kayık kroze içerisine yerleştirdiği magnezyum oksidin üzerine Ar atmosferinde 750 – 1100°C sıcaklık aralığında  $BI_3/H_3BO_3$  gaz karışımının gönderilmesi yoluyla MgO yüzeyinde magnezyum borat sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneysel çalışma sonucu, 850 – 1050°C sıcaklık

aralığında kristal magnezyum borat oluşumu gözlenmeye başladığını göstermiştir. Daha önceki çalışmaların incelenmesi sonucu Zhang ve Zhang, benzer şekilde B tozuyla MgO toz homojen karışımının 90 dakika Ar/H<sub>2</sub>O atmosferi altında 1100°C sıcaklıkta reaksiyonuyla Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nano kristallerinin oluştuğu görülmüştür [37].

Wang ve çalışma arkadaşları, çalışmalarında PET/hidroksile silika nanokompozit ve PET/silika nanokompozitin mekanik özellikleri ve camsı geçiş sıcaklığı; moleküler dinamik (MD) simülasyonu ile incelemiştir. PET, PET/ silika nanokompozit ve PET/hidroksile silika nanokompozitin spesifik hacmi ve yoğunluğunun Tg noktasında meydana gelen geçiş ve sıcaklığın değişmesiyle birlikte düzenli değiştiğini bulmuşlardır. Simülasyon sonuçları; nanosilikanın ilavesiyle PET/silika nanokompozit içindeki PET'in Tg azalmıştır ama hidroksillenmiş silikanın ilavesiyle PET/ hidroksile silika nanokompozit içindeki PET'in Tg artmıştır. Ayrıca sistemin termal ve mekanik özellikleri karakterize edilmiş, MD simülasyonları ile saf PET sistemi içinde olanlarla karşılaştırıldığında, PET/ silika nanokompozitin Young's modülü, bulk modülü, Poisson's oranı, lame sabitleri ve sıkıştırılabilirliğini artıran silika parçacığının eklenmesi olduğunu göstermişlerdir [38].

Baltacı ve çalışma arkadaşları, surfaktan modifiye çinko borat sentezlemişler ve PET özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Çinko boratı; reaksiyon sırasında parçacıkların topaklaşma veya büyümesi üzerine etkisini incelemek için reaksiyon ortamına (ağırlıkça % 0.1-1 su) değişen konsantrasyonlarda bir surfaktan olarak ilave edilen ,PSMA, kümen terminasyonu poly(stiren-co-maleik anhidrit)'in varlığında yada yokluğunda borik asit ve çinko oksitinin reaksiyonundan hazırlamışlardır. Boron fosfat ile birlikte modifiye çinko borat yüzeyi PET için alev geciktirici olarak kullanmışlardır. Aynı PET bazlı kompozit için darbe mukavemeti ; 9.6 kJ/m<sup>2</sup>'den 11.4 kJ/m<sup>2</sup>'ye artırılmıştır [39].

Vassiliou ve çalışma arkadaşları organik olarak modifiye edilen montmorillonite ve dumanlı silisin; PET fiziksel özellikleri ve termal bozunma kinetiği üzerine etkisini incelemiştir. Çalışmada PET nanokompozitler serisi; dumanlı silis nanopartikülleri ve trifenilfosfin bileşiğiyle organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite (OMMT) farklı miktarlarda kullanarak yerinde polimerizasyonla hazırlamışlardır. PET kristalleşme oranlarını artıran, çekirdeklenme ajanları olarak hareket ederken

nanopartiküllerin her iki tipide nanopartikül içeriğinin artmasıyla aynı zamanda gerilme mukavemetinde artmıştır [40].

Modarres ve çalışma arkadaşları atık plastik şişelerle (PET) modifiye asfalt karışımları için yorulma ve esneklik modülünü incelemişlerdir. PET modifiye karışımların sertlik ve yorulma davranışı 5 ve 20°C sıcaklıklarında değerlendirmişlerdir. PET'in farklı miktarları (bitümün kütlesine göre %2-10) kuru karıştırma yöntemi kullanılarak asfalt karışımına dahil etmişlerdir. Sonuçta ise Yorulma eğrilerinin eğimi sıcaklığın düşmesi sonucu olarak azaldığını bulmuşlardır. Bu modellerde yorulma ömrünün ilk gerilme ve sertlik ile ilişkili olduğunu gözlemlemişlerdir [41].

Kawahito ve çalışma arkadaşları PET ve silisyum nitrür ( $Si_3N_4$ ) seramiğinin uygulamasını incelemişlerdir. Elde ettikleri 2 mm kalınlığında ve 30 mm genişliğindeki PET plakalarının maksimum gerilme mukavemetini 3100 N olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca TEM sonuçları ile seramik ve plastiğin atomik ya da moleküler düzeyde bağlanmış olduğunu göstermişlerdir [42].

Derradji ve çalışma arkadaşları silisyum karbür (SiC) mikro parçacıkları ile takviye edilmiş ftalonitril reçine bazlı kompozit hazırlamışlar ve ağırlıkça %0 ila %20 arasında değişen mikro parçacık oranlarının mekanik ve termal özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Termal analiz sonuçları ile takviye fazının eklenmesine bağlı olarak başlangıç adhezyon sıcaklığının ve ağırlığın önemli ölçüde değiştiğini gözlemlemişlerdir. Maksimum mikro-SiC takviye edildiğinde; dinamik mekanik analiz (DMA) sonucunda 3.1 GPa depolama modülü ve 338°C camı geçiş sıcaklığına ulaşarak önemli bir gelişme göstermiştir. Çekme deneyi ile mikro parçacıkların takviyesine bağlı olarak kompozitin tokluğunun arttığını gözlemlemişlerdir. Polarize optik mikroskop (POM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ise mekanik ve termal özelliklerin gelişmesinin esas olarak parçacık ve reçine arasında iyi bir dağılım ve adhezyona bağlı olduğunu göstermiştir [43].

Li ve çalışma arkadaşları PVC mukavemetini ve tokluğunu artırmak için oda sıcaklığında sıvı PVC içerisine magnezyum borat filizleri ile takviye reçine karıştırılmasıyla kompozit hazırlamışlardır. PVC ve kompozitlerin çekme üzerine MBOw (ağırlıkça %0-30) içeriği ve borat bağlayıcı maddesi (SBW-111)'in etkisi

incelemiştir. MBOw/PVC kompozitlerin uyumluluk, hidrofilite ve morfolojisi; Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), yüzey temas açısı ölçümü ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelemiştir. Sonuçta ise MBOw ve SBW-111 arasında olan katmanların kimyasal bağ ve fiziksel olarak adsorbe olduğunu göstermiştir. PVC ve işlenmiş MBOw arasındaki bağlanma kuvvetinin gelişmesini ve PVC içinde MBOw'ın dağılılabirliğini önemli ölçüde gelişmesinin sebebinin modifiye MBOw yüzeyinin hidrofobikliğinin olduğunu gözlemlemiştir. SBW-111 ile işlenmiş MBOw/PVC kompozitlerin elastik ve gerilme modülleri; işlenmemiş MBOw dolgu kompozitlere kıyasla arttığını bulmuşlardır [44].

Agrawal ve çalışma arkadaşları mikroelektronik uygulamalar için termoplastik polimer esaslı ambalaj malzemelerinin termal ve dielektrik davranışlarını incelemiştir. Kompozitleri geliştirmek için iki farklı seramik olan mikro-boyutlu alüminyum nitrit ve alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ayrı ayrı polipropilene basınçlı kalıplama tekniği ile takviye etmişlerdir. Etkin ısı iletkenliği (keff), camsı geçiş sıcaklığı (Tg), ısı genleşme katsayısı (CTE) gibi termal özellikleri ve dielektrik sabiti gibi elektrik özelliği ölçülmüştür. Sonuçlar ise; dolgu maddesinin dahil edilmesi keff ve Tg artırırken CTE 'nin olumlu şekilde azaldığını ve aynı zamanda dielektrik katsayısındaki artışın uygun şekilde kontrol edilebilir olduğunu bulmuşlardır [45].

Zhao ve çalışma arkadaşları  $Al(OH)_3$  parçacık takviyesinin doymamış polyester (UP) özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Sonuçta ise %10 partikül içeriğinde gerilme mukavemeti ve absorbe edilen enerjinin arttığını ve daha sonra azaldığını göstermişlerdir. Alüminyum hidroksit içeriğinin artmasıyla; elastik modülünün arttığını ve kopma gerilmesinin azaldığını bulmuşlardır.  $Al(OH)_3$ /UP kompozitin; dolgu maddesinin uygun miktarlarda yüzey sertliğini artırabildiğini göstermişlerdir [46].

Pawlak ve çalışma arkadaşları orta Avrupa piyasasında farklı plastik geri kazanım firmalarından toplanan atık PET'in özelliklerindeki değişimleri araştırmışlardır. Homojenleştirme işlemi için tek vidalı bir ekstruder kullanılmıştır. Pigmentler ve mineral liflerin tespit edilmesi için TGA (Thermal Gravimetry Analysis), polimer kirliliklerinin fiziksel etkisi için DSC (Differential scanning calorimetry), kimyasal farklılaşma için de FTIR (Fourier Transform Infrared spectrometer), yapı analizi için SEM (scanning electron microscope) ve mekanik testler için Instron marka mekanik test



cihazı kullanılmıştır. Analizi yapılan tüm örneklerde, ağırlıkça % 0,1-5 arasında başka polimerlerin (PVC, PE vs.) bulunduğunu belirtmişler. Bu polimerler, PET şişelerin üretimi esnasında ilave edildiği veya geri dönüşüm tesislerinde yetersiz ayırma işlemlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca iyi özelliklere sahip polimer elde etmek için kurutma programının önemli olduğu belirtilmiştir. Örneklerde % 0,3 ve 1,7 mineral kalıntıları gözlemlenmişler. G-PET (geri dönüştürülmüş PET) içindeki mineral miktarı petrokimya tesisinden alınan işlem görmemiş PET (O-PET) içindeki mineral miktarına yakın olduğu belirtilmiştir[47].

Torres ve çalışma arkadaşları bu çalışmada orijinal PET (O-PET), 20 ppm'den az miktarda PVC içeren geri dönüştürülmüş PET (G-PETa) ve 6000 PPM PVC ve renklendiriciler içeren geri dönüştürülmüş PET (G-PETb) örnekleri kullanılarak, enjeksiyon kalıplamadan önce ve sonra ortaya çıkan özellikler incelenmiştir. Örneklerin, kopma uzaması, darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerini ve camsı geçiş, erime noktası, kristalizasyon gibi termal özelliklerini araştırmışlardır. Analizlerin sonucunda; O-PET örneklerinde esnek bir yapı oluşurken G-PET örneklerinde kırılğan yapı oluştuğunu gözlemlenmişler. GPETb, yapısındaki kirlilikten dolayı, termal ve hidroliz reaksiyonlarına daha duyarlı olduğunu belirtmişlerdir. G-PETb yapısındaki safsızlıklar; viskozite, molekül ağırlığı ve mekanik özelliklerinin azaldığını, karboksil sonlu grupların arttığını ve zincirlerin yarılması gibi problemlere neden olduğunu tespit etmişlerdir. Molekül ağırlığı ve viskozite özelliklerindeki azalma ise darbe dayanım kuvveti ve kopma uzaması gibi özelliklerin azalmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir [48].

La manita ve Paci yaptıkları bir çalışmada PET'in, eritilme prosesi boyunca PVC ile etkileşimini incelemişler. PET'in geri dönüşüm tesislerinde, ayırma işleminden geçen PET şişelerin içinde PVC bulunması, çoğunlukla karşılaşılan bir durumdur. Geri dönüştürülmüş PET içerisinde PVC, hidroliz tepkimelerin hızlanmasına ve mekanik kuvvetlerin azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. PET içerisinde, 100 ppm'den az PVC miktarı bile hidroliz reaksiyonlarını hızlandırdığını bildirmişlerdir.

Geri dönüştürülmüş PET içerisinde bulunabilen bir diğer kirletici madde ise yiyecek atıklarından meydana gelen asetaldehitdir. Yüksek uçuculuğa sahip asetaldehit vakum yâda iyi bir kurutma sağlanarak minimize edilebilir. Ayrıca Villain vd. (1995) yaptıkları

çalışmada, 4-aminobenzoik asit, difenilamin ve 4,5-di hidroksibenzoik asit eklenerek de asetaldehitin minimize edildiğini belirtmişlerdir [49].

Incornato ve çalışma arkadaşları piromellitik di anhidrit'in (PMDA) geri dönüştürülmüş PET'in (GPET) molekül ağırlığına olan etkilerini araştırmışlardır. G-PET ve PMDA'nın homojenasyonu, 280 °C ve 40 rpm vida hızında, tek vidalı bir ekstruderde sağlanmıştır. G-PET içerisine ağırlıkça %1, %0.75, % 0.5 ve %0.25 PMDA katılarak örnekler hazırlanmıştır. Sonuç olarak PMDA'nın iyi bir zincir büyütücüsü olduğunu ve GPET'in molekül ağırlığını artırdığını gözlemlemişlerdir. Hazırlanan örnekler içerisinde en iyi özellikler, G-PET içine %0,75 PMDA katıldığında elde edilmiştir. PMDA ilavesinden sonra G-PET'te ortaya çıkan özelliklerin şişirme film üretimi ve şişirme kalıplama için uygun olduğunu belirlemişlerdir[50].

PET geri dönüşüm proseslerinde yumuşama işlemi boyunca meydana gelen termal ve hidroliz reaksiyonlar, molekül ağırlığı ve viskozite düşüşlerine yol açmaktadır. Araştırmacılar bu iki özelliğin kontrol edilebilmesi için birçok yöntem geliştirmişler. Bu yöntemlerden birisi PET'in geri dönüştürme prosesinin vakum ortamında gerçekleştirilmesidir. Diğer bir yöntem ise geri dönüşüm prosesinde stabilizatör kullanmaktır. Scheirs (1998), Bis(2,4, di -tert-butilfenil) pentaeritrol difosfitin iyi bir stabilizatör olup PET' in molekül ağırlığı kaybını önlediğini belirtmiştir. Literatürde yer alan bir diğer yöntem ise zincir büyütme prosesidir [51].

Haralabakopoulos ve çalışma arkadaşları diepoksitleri, İnata ve Matsumura (1987) bis-2-oksazolinleri ve bir başka çalışmalarında (İnata ve Matsumura 1987) bis 5,6,-dihidro-4h-1,3-oksazinleri zincir büyütücü olarak kullanmışlar ve olumlu sonuçlar elde etmişlerdir [52-54].

Oromiehie ve Mamizadeh ekstruzyon metotlarını kullanarak maleik anhidrit ile işlenmiş polipropilen (PP-graft-MA) ve orijinal PET (O-PET) içeren geri dönüştürülmüş PET'in mekanik, termal ve fiziksel özelliklerini incelemişler. %100 OPET ve %100 G-PET yanısıra O-PET/G-PET: 90/10, 75/25, ve 50/50 oranlarında örnekler hazırlamışlar. Ayrıca O-PET/G-PET/PP-g-MA: 70/25/5 ve 65/25/10 oranlarında örnekler hazırlanarak, PP-graft-MA'nin malzeme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Mekanik test olarak, çekme mukavemeti ve darbe dayanım testleri

uygulanmıştır. Termal özelliklerin belirlenmesi için PL-DSC ve viskozite ile molekül ağırlığı hesaplamaları için viskozimetre kullanılmıştır. PET'in geri dönüşümü sırasında termo-mekanik bozunma ve hidrolitik zincir kopmalarından dolayı eriyik viskozite, ortalama molekül ağırlığı, termal ve mekanik özelliklerde azalma olduğunu belirtmişler. Örneklerdeki G-PET yüzdesi arttıkça molekül ağırlığının ve viskozitenin azaldığını gözlemişler. PP-g-MA ilavesi darbe dayanım özelliklerini geliştirmiş ancak çekme modülü ve çekme mukavemetinde azalmaya neden olduğu açıklanmıştır. Termal analizde ise G-PET 'in mühendislik uygulamalar için uygun olduğunu belirtmişlerdir [55].

Navarro ve çalışma arkadaşları bu çalışmada, enjeksiyon kalıplama yöntemini kullanarak yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) PET'in geri dönüşüm prosesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. G-PET içindeki HDPE 'in optimum özelliklerini belirlemek için karışımın termal ve mekanik özellikleri analiz edilmiştir. PET içerisine ağırlıkça, %5, 10 ve 15 HDPE katılarak örnekler hazırlanmıştır. PET ve HDPE 270 °C sıcaklıkta ve 40 rpm vida hızında bir ekstruderde karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Proses parametrelerini belirlemek için örnekler farklı kalıplara enjekte edilmiştir. Morfolojik analiz için SEM (Scanning Electron Microscope) ve AFM (Atomic force microscope) kullanılmıştır. Sonuç olarak, kompozit içerisindeki HDPE yüzdesi arttıkça viskozitenin azaldığı gözlemlenmiştir. Viskozitenin azalması kristalizasyonun da azalmasına neden olmuştur. Bu durum, PET'in geri dönüşüm prosesinde daha düşük basınçta ve daha yüksek kalıplama sıcaklığında çalışma imkânı sağlamıştır. HDPE miktarı % 5'ten yüksek olunca mekanik özelliklerde azalma gözlemlenmiştir. Morfolojik analiz sonuçlarında ise karışımda iki faz olduğu görülmüştür. G-PET malzemenin orta kısmını oluştururken, HDPE malzemenin dış yüzeyini kaplamış böylece daha pürüzsüz bir malzeme elde edilmiştir [56].

Martínez ve çalışma arkadaşları mermer parçalarını birleştirmek için stiren monomerleri içeren doymamış poliester reçineleri (DPR) kullanılmıştır. Ayrıca farklı miktarlarda (ağırlıkça %0.5-3) nano silika mekanik özellikleri arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Mermer parçaları içeren DPR-nanosilika kompozitlerin mekanik performansı üç nokta basma ve darbe dayanım testleri ile ölçülmüştür. DPR-nanosilika çözeltilerin viskozite, psudoplastik ve cıvıma özellikleri RheolabMC100 PHYSICA reometre cihazıyla analiz edilmiştir. Nanosilika parçacıkların DPR matrisi içerisinde dağılım yüzdesi

Transmission Electron Microscopy (TEM) ile incelenmiştir. Nano silika ilavesi DPR reçinesinin özelliklerini geliştirmiş ve mermer parçalarının mekanik özelliklerini arttırmıştır. DPR çözeltisine nano silika eklenmesi ile viskozite, psudoplastik ve cıvıma özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. En çok artış ise ağırlıkça %2'den fazla nanosilika eklendiğinde elde edilmiştir. Ayrıca DPR-nano silika kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı nano silika eklenmesi ile artmış ve çapraz bağların derecesi arttırmıştır [57].

Borsellino ve çalışma arkadaşları bir çalışmada, mermer tozu ile takviye edilmiş kompozit yapısının davranışlarını incelemişler. Farklı matris çeşitleri (epoksi ve poliester reçineleri) ve dolgu miktarının (%60, %70, %80) fiziksel ve mekaniksel özelliklere etkileri üzerine odaklanmıştır. Kompozit malzemelerin reoloji özellikleri yanında üç nokta eğme ve darbe dayanım özellikleri analiz edilmiştir. Ayrıca kompozit panellerin yüzey özelliklerini araştırmak amacıyla su absorpsiyonu ve kirlenme direnci incelenmiştir. Poliester-mermer örneklerin viskozitesi epoksi-mermer örneklerine göre daha yüksek çıkmış ve mermer tozu derişimi ile artmıştır. Esneklik testinde epoksi örnekleri elastikplastik bir davranış göstermiştir. Maksimum gerilim değerleri mermer derişimi ile azalmıştır. İki sistem için darbe dayanım davranışları benzerlik göstermiştir. Epoksi örnekleri poliesterre göre daha düşük su absorpsiyonu göstermiştir. Mermer konsantrasyonu ile kirlenme direnci azalmıştır[58].

## 3.BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

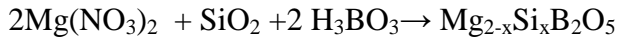
Deneysel kısımda Sikatkılı  $Mg_{2-x}Si_xB_2O_5$  partikülleri sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Bu şekilde hazırlanan 7 farklı numune çift burgulu ekstruderde PET malzemesine karıştırıp enjeksiyon makinasında  $Mg_{2-x}Si_xB_2O_5$  /PET numuneleri hazırlanmıştır. Magnezyum borat oluşumunu gözlemek amacıyla X-Ray analizi, malzeme dağılımını görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Termal dayanımlarının ölçülmesi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) uygulanmıştır. Viskozite ölçümleri yapılmış ve kimyasal içerikleri (DEG,IPA,AA ) tayin edilmiştir.

#### Kullanılan Malzemeler

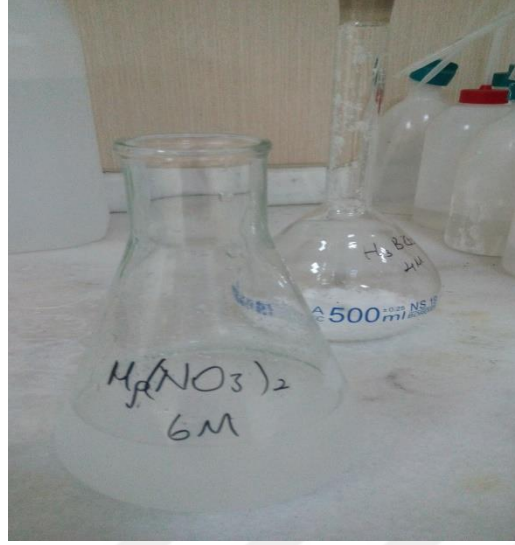
- PET(KÖKSAN PET RESİN )
- MAGNEZYUM NİTRAT (Emir kimya)
- BORİK ASİT (Emir kimya, %99,0 saflık, Cas-No :10043-35-3.)
- SİLİSYUM OKSİT (SİGMA , 0,2-0,3 µm powder)
- ÜRE (kimetsan , Cas No: 57-13-6)

#### 3.1.Sentez ve Numunelerin Hazırlanması

Sikatkılı  $Mg_{2-x}Si_xB_2O_5$  partikülleri üretiminde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Si oranı %0 ila %16 arasında değişen 7 farklı numune üretilmiştir.



Reaksiyonuna göre Mg oranı %0, %0.5 , %1 , %2 , %4, %8, %16 oranlarında azaltılarak Si bu oranlarda magnezyum borat içerisine katkılanmıştır.



Resim 3.1: Sentez için hazırlanan çözeltiler

Bu numuneler 5 molar  $Mg(NO_3)_2$ , 0.66 molar  $SiO_2$ , 5 molar  $H_3BO_3$  ve 1 molar  $CH_4N_2O$  çözeltileri hazırlanıp, krozelere hesaplanan miktarlarda karıştırılarak  $165^\circ C$  de kurutulmuştur. Elde edilen beyaz katı agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir ve kül fırınında  $900^\circ C$ 'de sinterlenmiştir.



Resim 3.2 : Etüvde kurutulan Si katkılı  $Mg_2B_2O_5$  malzemesi ve havanda öğütme



Resim 3.3: Tegra kül fırını

Elde edilen 7 farklı numune yüzde oranlarına göre PET malzemesine eklenmiştir, çift burgulu ekstruderde pelet haline getirilmiştir.



Resim 3.4 : Gülınar çift burgulu ekstruder makinası



Resim 3.5: Film halinde çekilen katkılı PET numuneleri

Hazırlanan numuneler viskozite, dietilenglikol içeriği, izoftalik asit içeriği, asetaldehit içeriği, COOH uç grup içeriği, kül içeriği, Tm, Tg sıcaklıkları analizi yapılmıştır.

### 3.2. COOH Uç Grupları İçeriği Tayini

Karboksil uç grupları reaksiyon hızını etkileyen parametrelerden birisidir. Genel olarak PET'in bozunması ve molekül ağırlığındaki kayıplara; termal ve termal oksidatif bozunma ve karboksil uç gruplarının artması neden olur.

PET zincirlerinin termal olarak bozunması genellikle karboksil uç grupları ve asetaldehit varlığından kaynaklanmaktadır. Karboksil uç grupları ve asetaldehit artışıyla da PET malzemede sararma gözlenir.

Sami Al-AbdulRazzak ve Saleh A. Jabarin yaptığı çalışmalarda PET içerisindeki karboksil uç gruplarının artmasının, reçinenin nem tutuculuğunu artırdığını göstermişlerdir. Bunun sebebi, karboksil uç grupları ile su arasında gerçekleşen hidrojen bağlarıdır, bu bağlar suyun reçineye tutunduktan sonra orada daha fazla bulunmasına neden olmaktadır. Bu durum reçinenin daha fazla nem tutmasına, dolayısıyla hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için daha uygun bir ortam hazırlanmasını sağlar. Buna bağlı olarak PET içerisindeki karboksil uç gruplarının sayısının artması, PET in hidrolize dayanımını düşürmektedir[59].

Karboksil uç gruplarının içeriği PET'in termal stabilitesini etkilemektedir.



COOH içeriği tayini IQ10684 standardına göre yapılmıştır.

Numune fenol/kloroform (1:1) içerisinde 80°C'de çözümlenerek ve indikatör olarak tetrabromofenol mavisi kullanılarak benzilalkol içinde 0,1 N potasyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir.

250 ml lik bir erlen içerisinde 100-120 mg benzoik asit (Z) koyulup ve 500 ml etanol eklenmiştir. Birkaç damla %1 lik etanolik fenoltaleyn çözeltisi eklenerek 0,1 N benzilalkolik KOH çözeltisi (E) ile titre edilmiştir. 50 ml etanol eklenmiştir.

0,1 N benzilalkolik KOH çözeltisinin f faktörünün hesaplanması

$$f = \frac{10.z}{(E-D).122,1}$$

z: benzoik asit kütlesi (mg)

E:benzoik asit titrasyonu için harcanan 0,1 N benzilalkolik KOH çözelti hacmi(ml)

D:boş titrasyon için harcanan 0,1 N benzilalkolik KOH çözelti hacmi (ml)

10: 122,1 mg benzoik asit için 0,1 N KOH (ml/mmol) teorik tüketimi

122,1: benzoik asit moleköl ağırlığı (g/mol)

100 ml erlene 3-4 gr PET numunesi (W) tartılmıştır.50 ml fenol/kloroform karışımı eklenmiştir. Berrak bir çözelti elde edilene kadar ısıtılıp karıştırılmıştır.

Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 0,5 ml %0,1 lik tetrabromofenol çözeltisi eklenmiştir. Elde edilen sarı renkli çözelti 0,1 N benzilalkolik KOH çözeltisi ile rengi maviye dönünceye kadar titre edilmiştir.Kullanılan 0,1 N benzilalkolik KOH çözeltisi miktarı (A) ve numune eklenmeden benzer koşullar altında titre edilerek normal değeri (B) belirlenmiştir.

PET numunesindeki COOH uç grupları içeriği hesaplaması

$$\text{COOH} = \frac{(A-B).f.100}{W} \quad (\text{mmol/kg})$$

A: numune için gereken 0,1 N benzilalkolik KOH çözeltisi hacmi (ml)

B: numune kullanmadan gerek 0,1 N benzilalkolik KOH çözeltisi hacmi (ml)

f: benzilalkolik KOH çözeltisi faktörü

W: kullanılan numunenin kütlesi (g)

### 3.3.Kül İçeriği Tayini

Kül tayini polimer içerisindeki  $TiO_2$  ,  $CaCO_3$  ,  $MgCO_3$  ,  $Al_2O_3$  ,  $Al(OH)_3$  ,  $Mg(OH)_2$  , pudra, kil gibi dolgu yada katkı maddelerinin miktarını belirlemede kullanılır.

Kül içeriği, numunenin sabit bir ağırlığa gelene kadar kalsinasyonu ve parçaların küllemesinden sonra belirlenir.

Kül içeriği tayini IQ10686 standardına göre yapılmıştır.

İşlemden önce temiz porselen kroze  $850^{\circ}C$ 'de bekletilerek daha sonra desikatörde soğutulup, porselen krozenin ağırlığı not edilmiştir.10-12 gr numune (E) tartılarak ve krozelere 1 gr olacak şekilde bölünmüştür.Ağırlık sabitlenmesi için en az 3 saat  $850^{\circ}C$ 'de kalsine edilmiştir.Bir desikatörde soğutulmuştur ve krozenin ağırlığını (B) belirlenmiştir.

Kül miktarı hesaplaması;

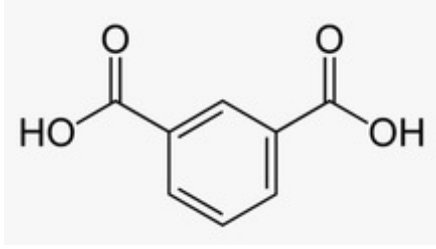
$$C = \frac{(B-A).100}{E} \quad (\% \text{ wt})$$

B: kül içeren porselen krozenin ağırlığı (gr)

A: boş porselen krozenin ağırlığı (gr)

E: numune ağırlığı (gr)

### 3.4.İPA İçeriği Tayini



PET reçinesinde bulunan izoftalik asit (IPA) içeriği termal özellikleri ve kristalleşme davranışlarını etkiler.

IPA ve CHDM (sikloheksandimetanol) ile modifiye edilmiş PET camsı halden kristalize edildiğinde daha yavaş kristalleşme oranlarına sahiptir.Bu polimer zincirlerindeki düzensizlikten kaynaklanmaktadır [63].

IPA'nın PET Tg sinde az etkisi olmakla birlikte kristalleşme hızını önemli derece azalttığı bilinmektedir.Karbondioksit bariyer özelliği ve ambalajlamada kolaylık sağlaması bir avantajdır.

İzoftalik asit içeriği tayini IQ10694 standardına göre yapılmıştır.

PET numunesi metanol ile 220°C'de bir basınç kabı içerisinde transesterifikasyon ile bozundurulmuştur.Elde edilen reaksiyon ürünü standartta göre gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir.

Numune için gaz kromatografisi koşulları;

Sıcaklık; 80°C , 3 dk bekleme

80→200°C , 15 K /min

200°C , 20 dk bekleme

Enjektör; 200°C

FID; 200°C, H2:~45 ml/min , hava: ~450 ml/min

Basınç; 50 kPa (N2 taşıyıcı gaz)

Split; ~20 ml/min

Enjeksiyon hacmi; 1,0 µL

Kalibrasyon için; 100 ml'lik tüpe 300 mg TGME (IS) konulmuştur ve çizgiye kadar metanol ile tamamlanmıştır.20°C termostat uygulandıktan sonra metanol ile doldurularak iyice çalkalanmıştır (dahili standart çözelti).

100 ml'lik tüpe 50 mg DMI (D) konularak çizgisine kadar kloroform ile doldurulmuştur.20°Cde termostat uygulandıktan sonra kloroform ile doldurulup ve çalkalanmıştır (kalibrasyon çözeltisi).

Kalibrasyon çözeltisinden 25 ml'lik tüplere sırasıyla ; 1.0 , 2.0 ,5.0 , 10.0 ml doldurulmuştur.Her tüpe 10 ml dahili standart çözelti ilave edilmiş ve daha sonra çizgiye kadar kloroform ile doldurularak iyice çalkalanmıştır(kalibrasyon standartları).

Kalibrasyon standartlarının her birini uygun şişelere aktararak ve GC şartlarına uygun şekilde GC analizini yapılmıştır.Her bir kalibrasyon standardı için en az üç enjeksiyon yapılmıştır ve TGME ve DMI ye karşılık gelen pikleri belirlenmiştir.

$$AR = \frac{ADMI}{AIS}$$

$A_{DMI}$ : DMI pik alanı

$A_{IS}$ : TGME pik alanı

Kalibrasyon grafiği için  $C_R$  içeriğine karşılık elde edilen AR alanı oranı;

$$C_R = \frac{D.V}{IS.25}$$

D: DMI ağırlığı (mg)

V: 25 ml lik şişeye aktarılan kalibrasyon çözeltisinin hacmi (ml)

IS: dahili standart çözeltisi içindeki TGME kütlesi (mg)

Kök kare metoduna göre regresyon çizgisi olarak bir kalibrasyon eğrisi hesaplanmıştır.Korelasyon katsayısının  $R>0,98$  olduğundan emin olunmuştur.

Numune Tayini;

Numune tayininden önce soğutucu olarak katı CO<sub>2</sub> veya sıvı azot kullanarak yeterli miktarda PET numunesi santrifüjlü değirmende öğütülmüştür. Basınç kabı içerisine 0,1 mg öğütülmüş PET numunesi tartılmış ve 10 ml dahili standart çözeltisi ve 1 mg çinko asetat ilave edilmiştir. Basınç kabını 220°C'de fırına veya ısıtılmış blok termostata yerleştirilmiştir. 2 saat sonra kap çıkarılmış ve ortam sıcaklığına kadar soğuması beklenilmiştir. İçeriği 25 ml tüpe aktarıldıktan sonra numune birkaç kez kloroform ile yıkanılmıştır. İşaretine kadar kloroform doldurulmuş ve elde edilen numune iyice çalkalanmıştır. Filtreleme işleminin ardından numune çözeltisini bir zar filtresinden uygun bir şişeye aktarılmıştır. Şişeyi sıkıca kapatılmış ve GC cihazına yerleştirilmiştir.

TGME ve DMI ye karşılık gelen tepe noktalarını tutma sürelerine göre belirleyin ve elde edilen DMI(A<sub>DMI</sub>) VE TGME (A<sub>IS</sub>) pik alanlarını not ediniz.

Örnek enjeksiyonlarından DMI ve TGME piklerinin A<sub>RS</sub> alan oranları hesaplanmış ve kalibrasyon eğrisinden ilgili içerik oranları (C<sub>RS</sub>) okunmuştur.

Bir örnek çözeltinin DMI içeriği;

$$DMI = C_{RS} \cdot IS \cdot 0,25 \quad (\text{mg})$$

C<sub>RS</sub>: Kalibrasyon eğrisinden okunan numunenin içerik oranı

IS: dahili standart çözelti içindeki TGME nin kütlesi (mg)

DMI içeriği için elde edilen ve tek değerlerden ortalama DMI içeriği hesaplanmıştır.

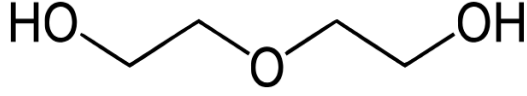
Bir PET numunesinin IPA tayini;

$$IPA = \frac{166,14 \cdot DMI}{194,19 \cdot E \cdot 10} = 0,0856 \cdot \frac{DMI}{E} \quad (\% \text{ WT})$$

DMI: örnek çözeltisindeki ortalama DMI içeriği (mg)

E: örnek ağırlığı (g)

### 3.5.DEG İçeriği Tayini



Dietilen glikol; etilen glikolün yan reaksiyonunda oluşur.PET'in erime noktasının düşmesine neden olur.

Polimerizasyon tepkimesinin bir yan ürünü olan DEG erime sıcaklığını düşüren bir komonomerdir.Fakat kristalleşme oranlarında etkili değildir.

DEG komonomeri preform enjeksiyon kalıplanma ve şişirme sırasında kristallenmeyi engellemek için PET'e %5 mol miktarlarında katılırlar [64].

Dietilen glikol insanlar ve hayvanlar için toksiktir. Diğer etkilerinin arasında böbrek ve karaciğere zarar veren bir maddedir.

Dietilen glikol tayini IQ10687 standardına göre analiz yapılmıştır.

PET tereftalik asit baryum tuzları ile birlikte, etilen glikol (EG) vasıtasıyla elde edilen bir sulu baryum hidroksit çözeltisi ile saponife edilerek elde edilmiştir.AşırıBa<sup>+2</sup> iyonları CO<sub>2</sub> ile çöktürülmüş ve daha sonra çözeltideki DEG içeriği standart olarak EG kullnılarak bir gaz kromatografisi ile saptanmıştır.

Gaz koromotografisi koşulları:

Sıcaklık; 80°C , 3 dk bekleme

80→200°C , 15 K /min

200°C , 5 dk bekleme

Enjektör; 250°C

FID; 25°C, H<sub>2</sub>:~50 ml/min , hava: ~450 ml/min

Basınç; 50 kPa (N<sub>2</sub> taşıyıcı gaz)

Split; ~10 ml/min

Enjeksiyon hacmi; 0,5 µL

Standart düzeltme faktörünün belirlenmesi;

50 ml lik hacimli bir balonun içine 0,8 gr EG (mEG) ve 0,04 gr DEG (mDEG) tartılmıştır, işarete kadar demineralize su ile tamamlanarak çalkalanmıştır. Elde edilen çözeltiyi GC koşullarına göre enjekte edince alıkonma sürelerine göre EG ve DEG 'e gelen pik noktaları tespit edilmiştir. En az yedi enjeksiyon yapılarak EG ( $A_k(EG)$ ) ve DEG 'in ( $A_k(DEG)$ ) pik alanları belirlenmiştir.

Elde edilen pik alanlarından k standart düzeltme faktörü aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

$$k = \frac{m(DEG)}{m(EG)} \cdot \frac{A_k(EG)}{A_k(DEG)}$$

m(DEG): DEG ağırlığı

m(EG):EG ağırlığı

$A_k(DEG)$ : DEG pik alanı

$A_k(EG)$ :EG pik alanı

Elde edilen tek standart düzeltme faktörlerinden en yüksek ve en düşük tek değeri hesapladıktan sonra ortalama standart düzeltme faktörü bulunmuştur. Ortalama standart düzeltme katsayısı k için standart sapma  $< \%1,5$  olduğundan emin olana kadar enjeksiyona devam edilmiştir.

PET numunesindeki DEG içeriği tayini;

Katı  $CO_2$  veya sıvı  $N_2$  soğutmalı bir labortavuvur değirmeninde 15 gr numune öğütülmüştür. 4-5 gr tartılmış ve numune 50 ml lik bir erlene aktarılmıştır , 10 ml su ve 1,5-1,7 gr katı baryum hidroksit eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı eklenmiştir, geri akış kondenserini takılarak çözeltiyi geri akış altında ısıtılmış ve 30 dk karıştırılmıştır. Çözelti ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra pH nötr olana kadar çözeltiyeye katı/gaz  $CO_2$  verilmiştir. Filtre kağıdı ile çözülmemiş polimeri ve çökmüş baryum karbonat filtre edilmiştir. Her çözelti numunesini filtreden geçirdikten sonra GC

ye enjekte edilmiş ve EG ve DEG' e karşılık gelen pikler kaydedilmiştir. Her bir numune çözeltisi için en az beş kez enjeksiyon yapılmıştır.

Her bir GC kromotogramlarından EG (A(EG)) ve DEG(A(DEG)) için pik alanları okunmuş ve DEG içeriği hesaplanmıştır.

$$DEG = \frac{k \cdot 100 \cdot \frac{A(DEG)}{106,1}}{\frac{A(EG)}{62,1} + k \cdot \frac{A(DEG)}{106,1}} \quad (\% \text{ mol})$$

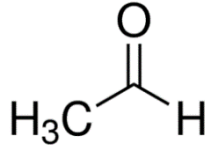
k : standart düzeltme faktörü(ortalama değer)

A(EG) : EG pik alanı

A(DEG) : DEG pik alanı

Elde edilen değerlerin ortalamasını alarak ortalama DEG içeriği hesaplanmıştır.

### 3.6. Asetaldehit İçeriği Tayini



Şişe reçinelerinde normal olarak 2,5 ppm'den daha az artık asetaldehit (AA) vardır. AA değerleri tipik olarak, ya üflemeyle kalıplanmış kavanozlarda veya şişe başlık mesafesi testi küçük ön şekil ve şişelerde denenmektedir. Aşırı AA seviyeleri içeceklerin tadını etkiler [60].

Asetaldehit karakteristik bir tat ve kokuya sahiptir, algılama eşiği çok düşüktür. Bu nedenle asetaldehit migrasyonu PET şişelere konulan gıdalarda tat ve koku değişikliğine neden olabilirler. Eser miktarlarda bile tat ve koku değişikliğine neden olabilmektedirler.

Asetaldehitin insan sağlığı için karsinojen etki göstermesi muhtemel bileşikler arasında yer aldığı saptanmıştır[61].



PET'in yapısında bulunan asetaldehitin, şişe içerisindeki ürünün duyu özelliklerini olumsuz yönde etkileyebileceği bir çok araştırmacı ve kuruluş tarafından belirtilmiştir [62].

Asetaldehit kapalı bir şişede 150°C'de 60 dk süreyle ısıtma sırasında PET numunesinden ayrışır. Numune üzerinde oluşan gaz fazı gaz kromatografisi ile analiz edilir.

Asetaldehit içeriği tayini IQ10698 standardına göre yapılmıştır.

GC koşulları;

Sıcaklık : 90°C (izotermal) 10 dk

Enjektör: 250°C

Split oranı : 20:1

Basınç : 60 kPa (N<sub>2</sub> taşıyıcı gaz)

FID: 280°C , H<sub>2</sub>:~45 ml/min , hava: ~450 ml/min

Headspace (HS) koşulları;

Fırın sıcaklığı ; 150°C

İğne sıcaklığı ; 160°C

Aktarım hattı sıcaklığı ; 170°C

Şişe başına enjeksiyon; 1

Termostat süresi; 60 dk

Taşıyıcı gaz basıncı ; 130 kPa

Şişe basıncı ; 130 kPa

Basınçlandırma süresi; 0,2 dk

Enjeksiyon süresi ; 0,1 dk

Çekme süresi ; 0,2 dk

GC devri süresi; 15 dk

Kalibrasyon;

PET içindeki 5-100 ppm AA içeriği yaklaşık 0,25-5 (10) standart kalibrasyonları kapsar.Kapağı sıkıca kapatılabilen bir balona yaklaşık 20 ml saf su konulmuş ve daha sonra 1,0 gr ağırlığında AA konulmuştur (W).Balon hafifçe dönderilmiş ve çizgisine kadar saf su ile doldurulmuştur.20°C'de termostat ayalanmış ve iyice çalkalanmıştır(standart çözeltisi).Standart çözeltiden 10 ml kadar bir balonun içine aktarılmış(daha önce 50 ml saf su ile doldur) sonra işaretine kadar saf su ile tamamlanmıştır.

20 °C'de termostata alındıktan sonra saf su ile tamamlanarak iyice çalkalanmıştır(kalibrasyon çözeltisi 1).

Kalibrasyon çözeltisi 1 den 10 ml kadar 100 ml lik bir balona aktarılarak saf su ile tamamlanmıştır.

20°C'de termostata alındıktan sonra saf su ile tamamlanmış ve iyice çalkalanmıştır (kalibrasyon çözeltisi 2).

Numunelerin transferinde beklenen AA aralığına bağlı olarak, sırasıyla kalibrasyon çözeltilerinden 0.5 , 1.0 ,2.0 , 5.0 , 10.0 (20 µL) olarak değiştirilmiştir (kalibrasyon standartları).

Enjektörü şişenin içine yerleştirilerek ve ucun yüzeye temas ettiğiinden emin olunmuş ve ardından numune enjekte edilmiştir.Her kalibrasyon standardı için en az bir çift belirleme yapılmış kalibrasyon grafiği için alan değerleri; her kalibrasyon standardında bulunan AA( µg ) miktarı üzerinden AA ' ya karşılık gelen pik değerlerinden okunmuştur. Kalibrasyon eğrisini kök ortalama kare metoduna göre regresyon çizgisi olarak hesaplanmış ve kalibrasyon eğrisinin orjin çizgisinde olduğundan emin olunmuştur (sıfır noktasında).

Kalibrasyon standartlarında bulunan AA miktarına göre ;

$$a = v.W.d \quad (\mu\text{g})$$

w: standart çözeltisi içindeki AA miktarı (g)

v: aktarılan kalibrasyon çözeltisinin hacmi (  $\mu\text{l}$  )

d: seyreltme faktörü (d:0,1 (kalibrasyon çözeltisi 2 için)

d:1 (kalibrasyon çözeltisi 1 için

Numune tayini;

PET numunesi sıvı N<sub>2</sub> veya katı CO<sub>2</sub> içinde soğutulmuş ve daha sonra numune öğütme değirmeninde 750  $\mu\text{m}$  lik bir elekten öğütülmüştür. Oda sıcaklığına gelmesi beklenilmiş ve yaklaşık 0,2 gr (E) tartılarak boş bir tüpe yerleştirilip kapakla kapatılmıştır.Şişe GC ye yerleştirilmiş ve GC koşullarına göre analiz yapılmıştır.Her bir numune için en az iki kez analiz yapılmıştır.

Kromotogramlarda AA nın tanımlanması tutma sürelerine göre yapılır.Elde edilen pik alanlarından AA (  $\mu\text{g}$  ) karşı gelen miktar kalibrasyon eğrisinden okunmuştur.

PET örneğinde AA içeriği;

$$AA = \frac{a}{E} \quad (\text{ppm})$$

a : kalibrasyon eğrisinden okunan numunedeki AA miktarı ((  $\mu\text{g}$  ))

E : tartılan PET miktarı (g)

PET örneğindeki AA değerleri için ortalama AA miktarını hesaplanmıştır.

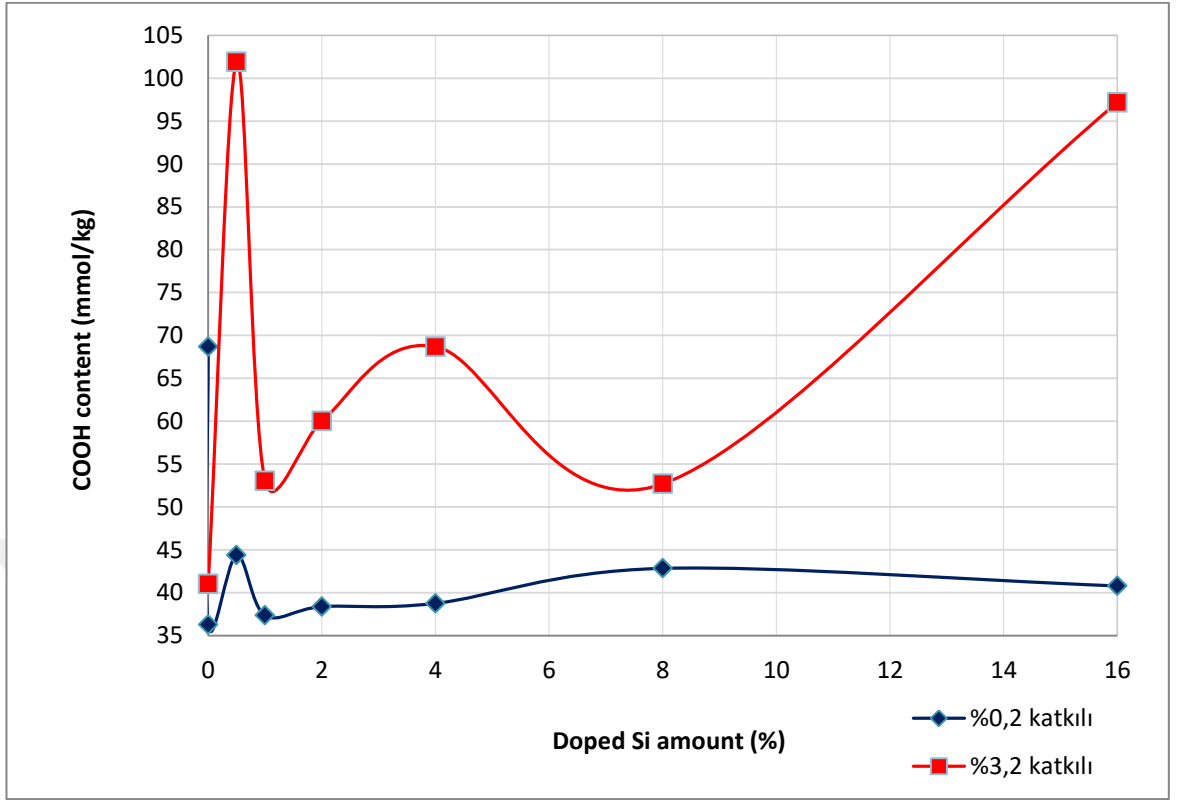
## 4.BÖLÜM

### BULGULAR

#### 4.1.COOH İçeriği Analizi

Tablo 4.1 . Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET'in COOH grubu içeriği

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET'in COOH grubu içeriği		
	COOH end group content	
	Method	IQ 10684
	Sample No	mmol/kg
Saf PET	0	68,68
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	36,30
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	44,39
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	37,36
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	38,38
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	38,76
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	42,84
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	40,79
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	41,03
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	101,91
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	53,04
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	60,04
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	68,70
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	52,70
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	97,18



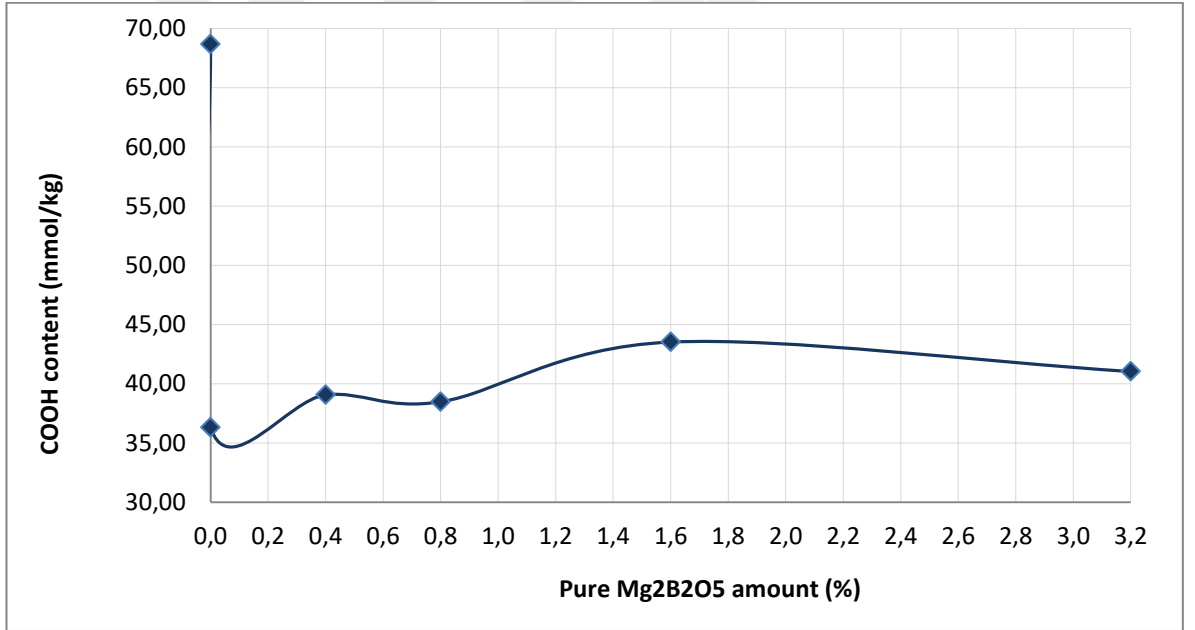
Şekil 4.1.Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET'in COOH grubu içeriği

PET içerisinde COOH uç gruplarının bulunması PET 'in bozunması hakkında bilgi verir .Grafikte görüleceği üzere saf PET içerisinde 68,68 mmol/kg COOH uç grupları bulunurken saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET içerisinde bu değer 36,30 mmol/kg'a düşmüştür. Si katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanması bu değerlerde fazla bir fark oluşturmamıştır.Magnezyum borat katkısının katalizör gibi davranarak aktivasyon enerjisini düşürdüğü söylenebilir.Yani kopan bağların tekrar oluştuğu söylenebilir.

Si katkısının COOH gruplarının içeriğini saf  $Mg_2B_2O_5$ 'e göre azaltmadığı aksine hafifte olsa artırdığı gözlenmiştir.Grafikte de bu sonucu kanıtlar nitelikte numune içerisinde Si oranı arttıkça COOH uç gruplarını artırdığı gözlemlendi.Fakat saf  $Mg_2B_2O_5$  saf PET'e göre karboksil uç gruplarının içeriğini azaltmıştır.Grafikte %0,2 saf  $Mg_2B_2O_5$  'de 36,30 mmol/kg iken ikinci grafikte bu oran %3,2 saf  $Mg_2B_2O_5$  'de 41,03 mmol/kg 'a çıkmıştır. Yani saf  $Mg_2B_2O_5$  karboksil uç grupları içeriğini azalttığını fakat saf  $Mg_2B_2O_5$ 'in oranı arttıkça bu verimin düştüğü söylenebilir.

Tablo 4.2 . Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET COOH grubu içeriği

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET COOH grubu içeriği		
	Method	COOH end group content
	Sample No	mmol/kg
Saf PET	0,0	68,68
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	36,3
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	39,06
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	38,48
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	43,52
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	41,03



Şekil 4.2. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET COOH grubu içeriği

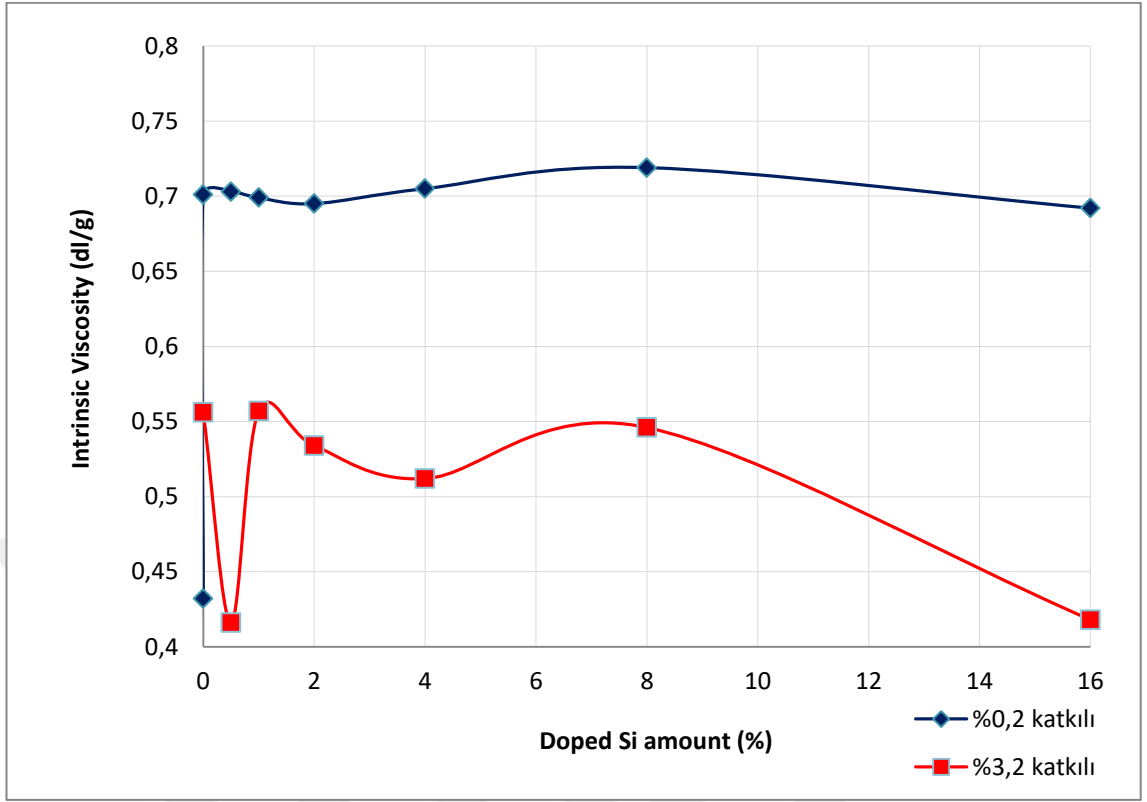
İlk grafikte en az karboksil uç grubu içeriği saf  $Mg_2B_2O_5$ 'de gözlenmiştir. Bu grafikte ise sadece saf  $Mg_2B_2O_5$ 'in oranı analiz edilmiştir. Grafikte de görüleceği üzere saf  $Mg_2B_2O_5$  'in oranının artırılmasının karboksil uç gruplarının içeriğine fazlaca bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Si iyon yarıçapı Mg iyon yarıçapından büyüktür. İyon yarıçapları arasında %15 fark olan atomlar yer değiştirmedikinden Mg yerine Si atomlarının geçemediği düşünülmektedir.

#### 4.2.Viskozite Analizi

Tablo 4.3. Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET viskozitesi

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET viskozitesi		
	Method	IV
	Sample No	dl/g
Saf PET	0	0,432
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	0,701
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	0,703
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	0,699
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	0,695
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	0,705
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	0,719
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	0,692
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	0,556
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	0,416
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	0,557
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	0,534
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	0,512
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	0,546
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	0,418



Şekil 4.3 Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET viskozitesi

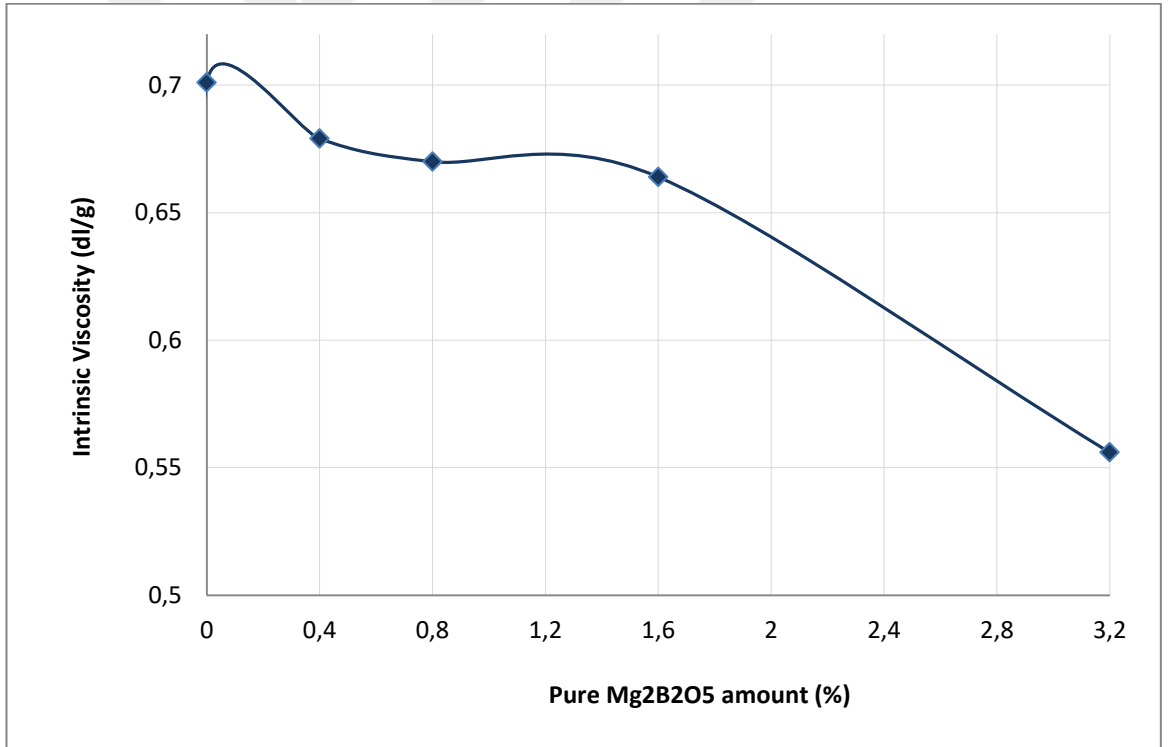
Polimer içersine yapılan toz katkıları genellikle viskoziteyi yükseltir. Bu grafikte de yükselttiği görülmektedir. Fakat Si katkısının viskoziteyi etkilemediği gözlenmiştir. PET 'in polar yapıya sahip olduğu ve buradan hareketle magnezyum boratın da polar yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu noktada magnezyum boratın polimer zincirleri arasında bağlayıcı etkisi olduğu düşünülmektedir.

Grafikte görüleceği üzere Si katkısı arttıkça viskozite düşmüştür. Katkı oranı arttıkça polimer zincirleri arasında bulunan partiküller birbiri üzerinde kaymakta olduğu bu etkinin viskozitenin azalmasına sebep olduğu düşünülebilir.



Tablo 4.4. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET viskozitesi

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET viskozitesi		
	Method	IV
	Sample No	dl/g
Saf PET	0	0,432
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	0,701
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	0,679
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	0,670
% 1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	0,664
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	0,556



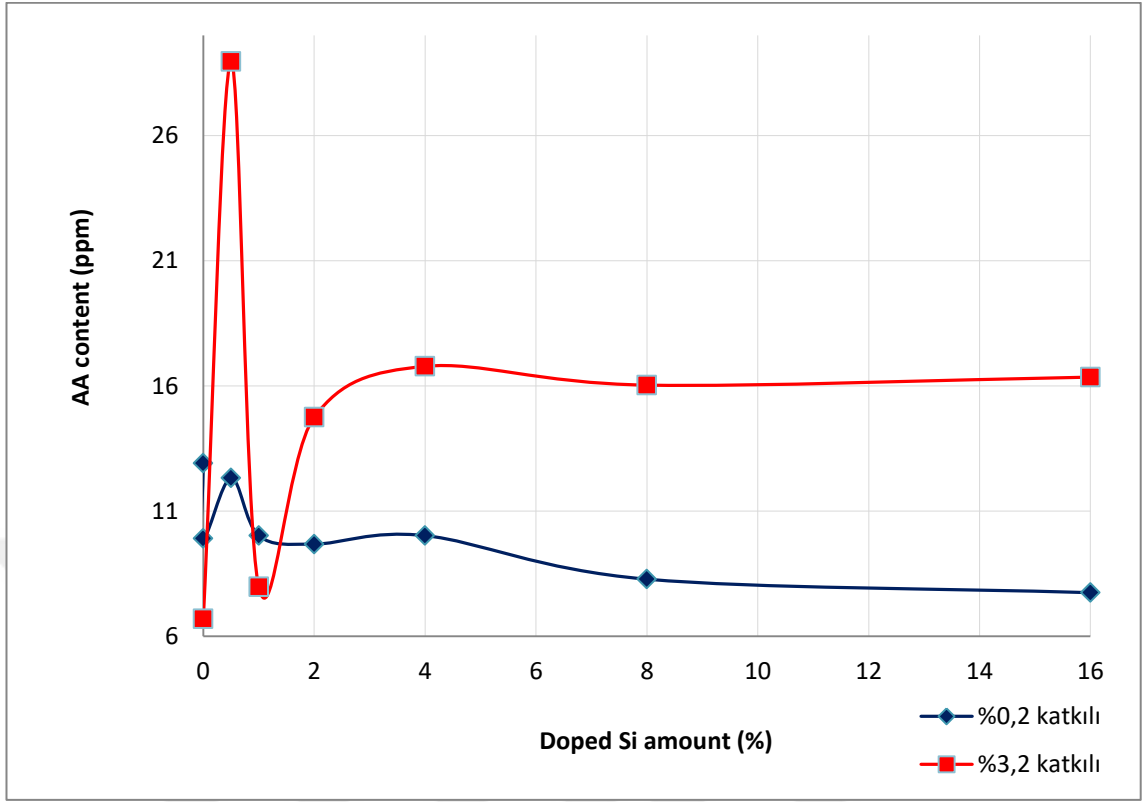
Şekil 4.4. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET viskozitesi

Saf  $Mg_2B_2O_5$ 'in saf PET'e göre viskoziteyi artırdığı fakat katkı oranı arttıkça viskoziteyi düşürdüğü görülmektedir. Bunun sebebinin PET zincirleri arasında bulunan  $Mg_2B_2O_5$  partiküllerinin doygunluğa ulaştıktan sonra birbiri üzerinden kaydığı için viskoziteyi azalttığı düşünülebilir.

### 4.3.Asetaldehit Analizi

Tablo 4. 5 . Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>katkılanmış PET AA içeriği

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET AA içeriği		
	Method	AA content
	Sample No	IQ 10698
		ppm
Saf PET	0	12,91
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	9,90
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	12,32
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	10,02
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	9,68
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	10,02
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	8,28
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	7,74
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	6,69
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	28,95
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	7,97
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	14,75
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	16,78
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	16,03
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	16,35



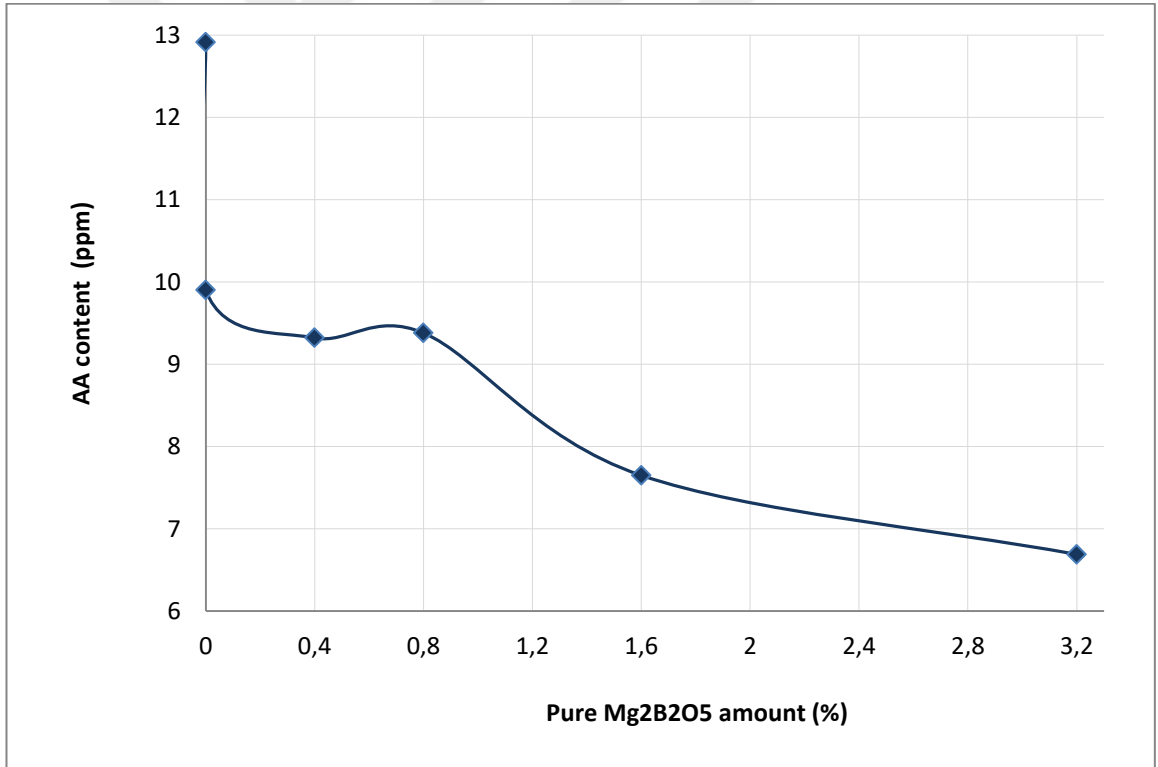
Şekil 4.5. Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET AA içeriği

Magnezyum borat katkısının asetaldehit içeriğini genel olarak düşürdüğü söylenebilir. Ortama eklenen Si katkısının ise yine aynı etkiyi yaparak AA içeriğini düşürdüğü görülmektedir. Ortamda fazlası bulunan  $Si^{+4}$  atomlarının asetaldehit yapısına bağlanarak AA içeriğini düşürdüğü düşünülebilir.

%2 Si katkısından sonra yapılan %4, %8, %16 katkıların AA içeriğinin azaltılmasına bir etkisinin olmadığı AA içeriğinin yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir.

Tablo 4.6.Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET AA içeriği

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET AA içeriği		
	Method	AA content
	Sample No	IQ 10698
		ppm
Saf PET	0	12,91
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	9,90
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	9,32
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	9,38
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	7,65
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	6,69



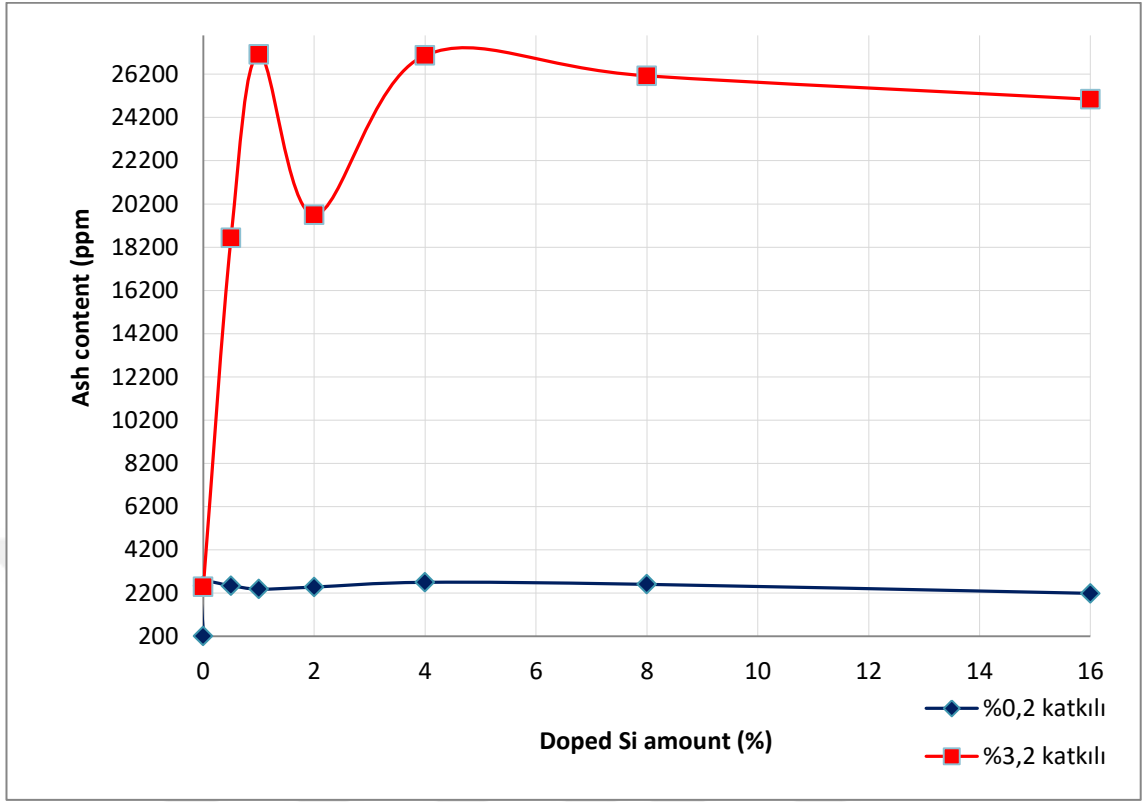
Şekil 4.6. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET AA içeriği

Grafikte saf magnezyum borat katkısının artmasıyla AA içeriğinin azaldığı görülmektedir.

#### 4.4.Kül Analizi

Tablo 4.7. Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET kül içeriği

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET kül içeriği		
	Method	Ash content
	Sample No	IQ 10686 ppm
Saf PET	0	206,3
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	2533,95
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	2527,06
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	2378,52
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	2474,85
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	2695,47
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	2601,21
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	2183,77
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	2486,99
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	18634,04
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	27112,95
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	19703,25
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	27075,83
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	26127,34
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	25044,01

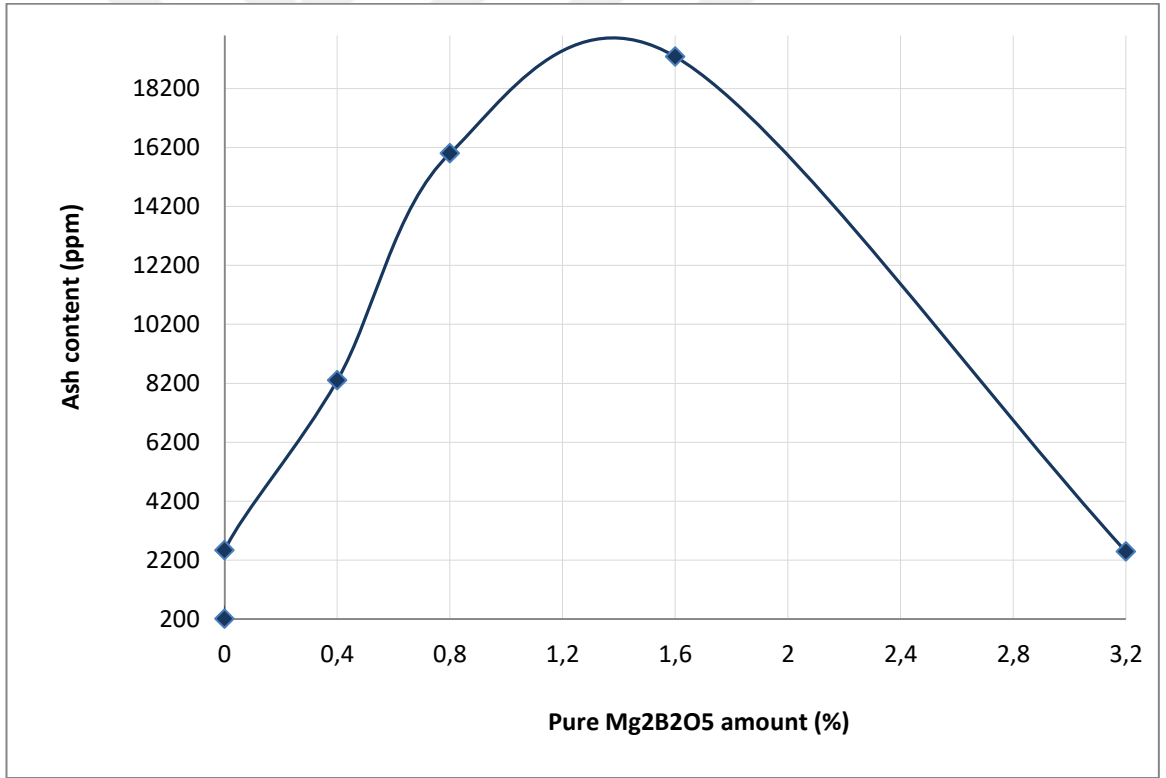


Şekil 4.7. Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET kül içeriği

PET içerisine yapılan seramik türü katkının kül miktarını artıracakı öngörülmüştür. Grafikte görüldüğü üzere kül miktarı artış göstermiştir. Si katkısının artması kül miktarınıda artırmıştır.

Tablo 4.8. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET kül içeriği

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET kül içeriği		
	Method	Ash content
	Sample No	IQ 10686
		ppm
Saf PET	0	206,3
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	2533,95
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	8302,07
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	16000,96
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	19280,12
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	2486,99



Şekil 4.8. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET kül içeriği

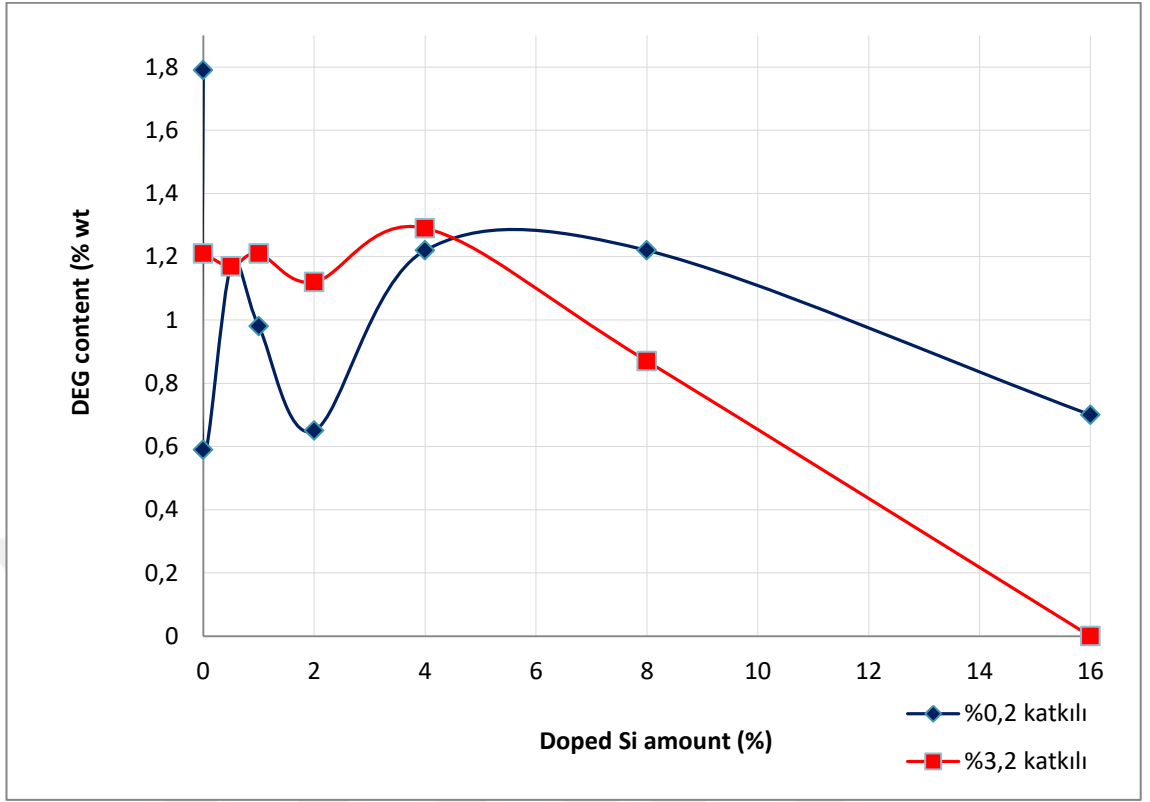
Katkı oranı arttıkça kül miktarının da artması beklenilmiştir. Bu grafikte analiz hatası yapıldığı düşünülmektedir.

#### 4.5.DEG Analizi

Tablo 4.9. Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET DEG içeriği

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET DEG içeriği		
	Method	DEG content
	Sample No	IQ 10687
		% wt
Saf PET	0	1,79
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	0,59
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	1,17
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	0,98
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	0,65
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	1,22
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	1,22
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	0,70
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	1,21
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	1,17
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	1,21
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	1,12
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	1,29
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	0,87
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	0,00



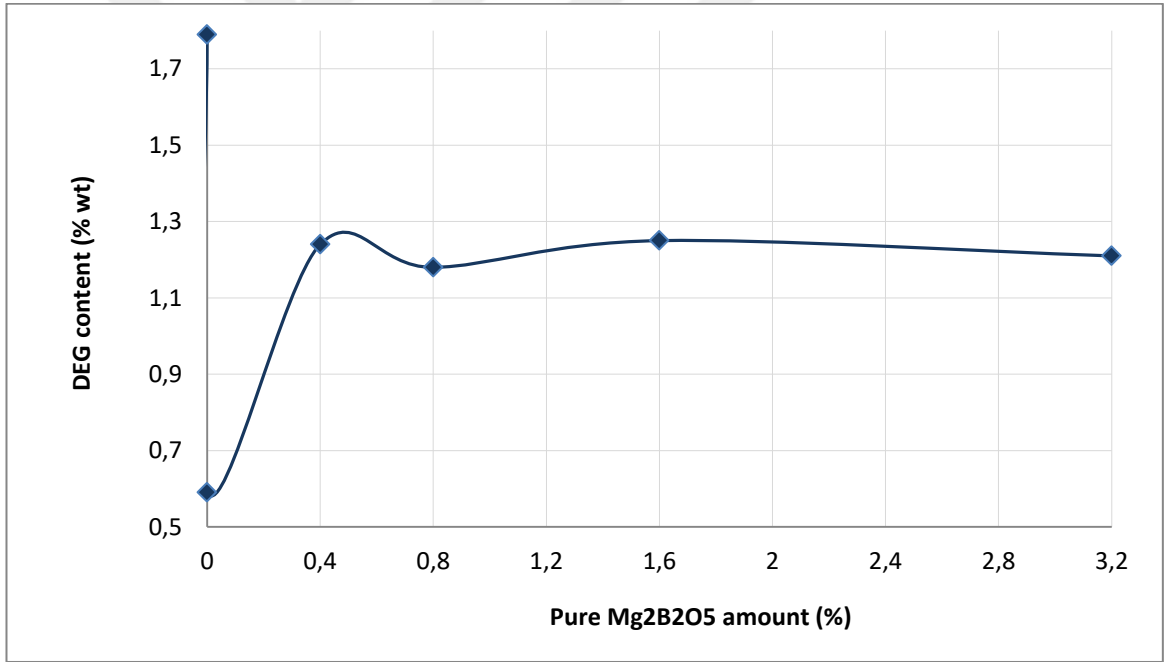


Şekil 4.9. Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET DEG içeriği

Grafikte genel olarak DEG içeriğinin düştüğü gözlenmiştir. Ortamda bulunan Si iyonlarının DEG molekülleriyle etkileşime girerek DEG içeriğini düşürdüğü düşünülebilir.

Tablo 4.10. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET DEG içeriği

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET DEG içeriği		
	Method	DEG content
	Sample No	IQ 10687
		% wt
Saf PET	0	1,79
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	0,59
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	1,24
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	1,18
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	1,25
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	1,21



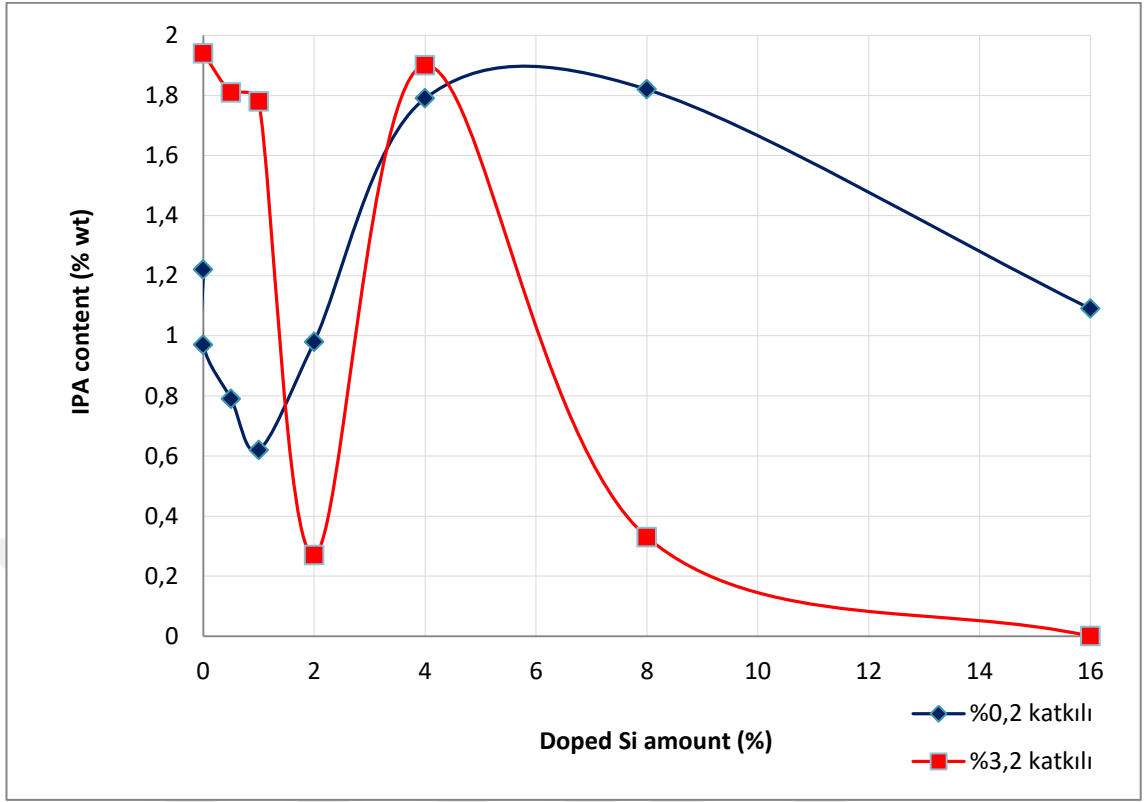
Şekil 4.10. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET DEG içeriği

Saf  $Mg_2B_2O_5$  katkısı DEG içeriğini düşürmüştür. Fakat %0,4 katkısından sonra içerik sabit kalmıştır.

#### 4.6.İPA Analizi

Tablo 4.11. Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET İPA içeriği

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET İPA içeriği		
	Method	IPA content
	Sample No	IQ 10694
		% wt
Saf PET	0	1,22
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	0,97
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	0,79
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	0,62
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	0,98
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	1,79
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	1,82
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	1,09
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	1,94
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	1,81
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	1,78
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	0,27
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	1,90
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	0,33
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	0,00

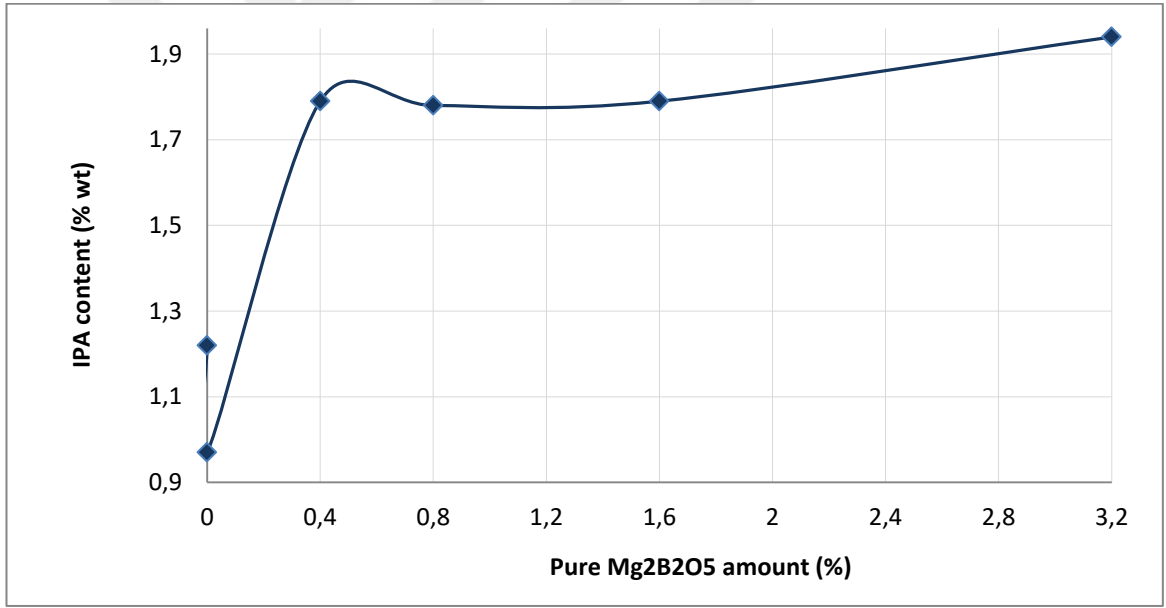


Şekil 4.11. Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET IPA içeriği

Bu grafikten hareketle Si katkısı artırılarak IPA içeriğinin düşürülebileceği söylenebilir.

Tablo 4.12. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET IPA içeriği

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET IPA içeriği		
	Method	IPA content
	Sample No	IQ 10694
		% wt
Saf PET	0	1,22
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	0,97
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	1,79
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	1,78
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	1,79
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	1,94



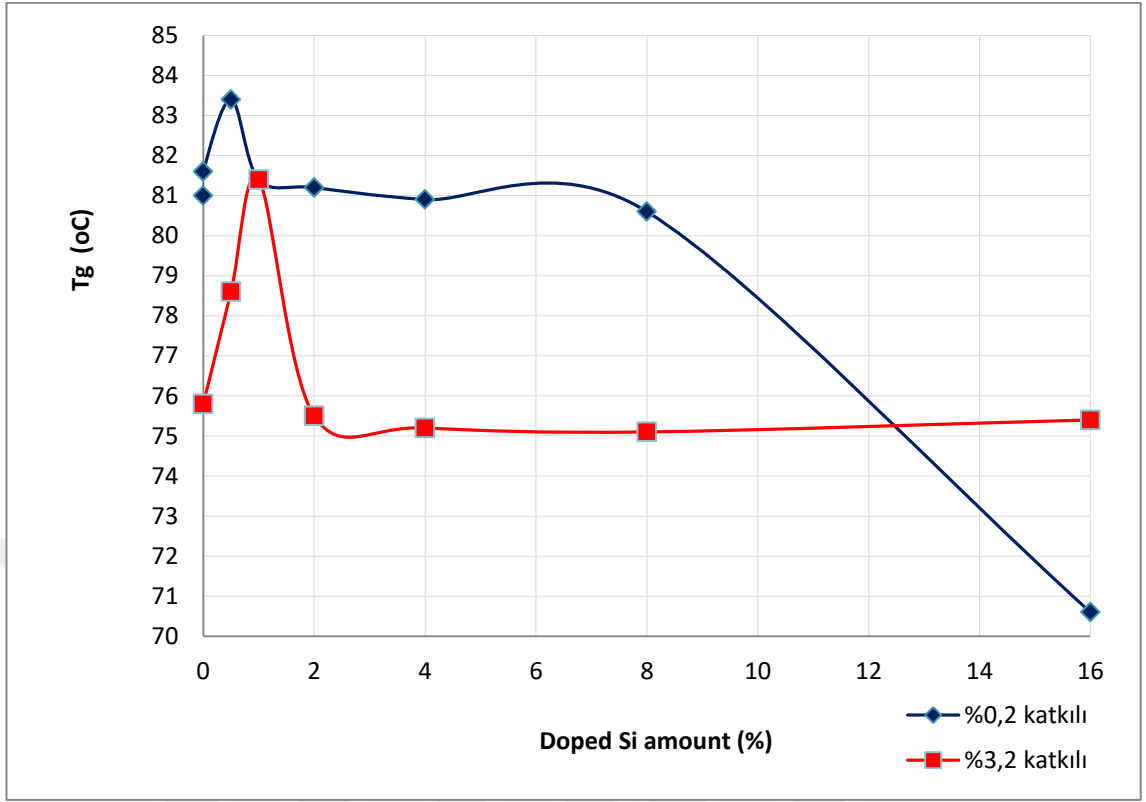
Şekil 4.12. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET IPA içeriği

%0,2 saf  $Mg_2B_2O_5$  IPA içeriğini en yüksek verimde düşürmüştür. Saf  $Mg_2B_2O_5$  katkısının artmasıyla bu verimin düştüğü gözlenmiştir.

#### 4.7.Tg Sıcaklığı Analizi

Tablo 4.13.Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET Tg sıcaklığı

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tg sıcaklığı		
	Method	T <sub>g</sub>
	Sample No	IQ 10704
		°C
Saf PET	0	81
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	81,6
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	83,4
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	81,4
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	81,2
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	80,9
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	80,6
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	70,6
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	75,8
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	78,6
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	81,4
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	75,5
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	75,2
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	75,1
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	75,4

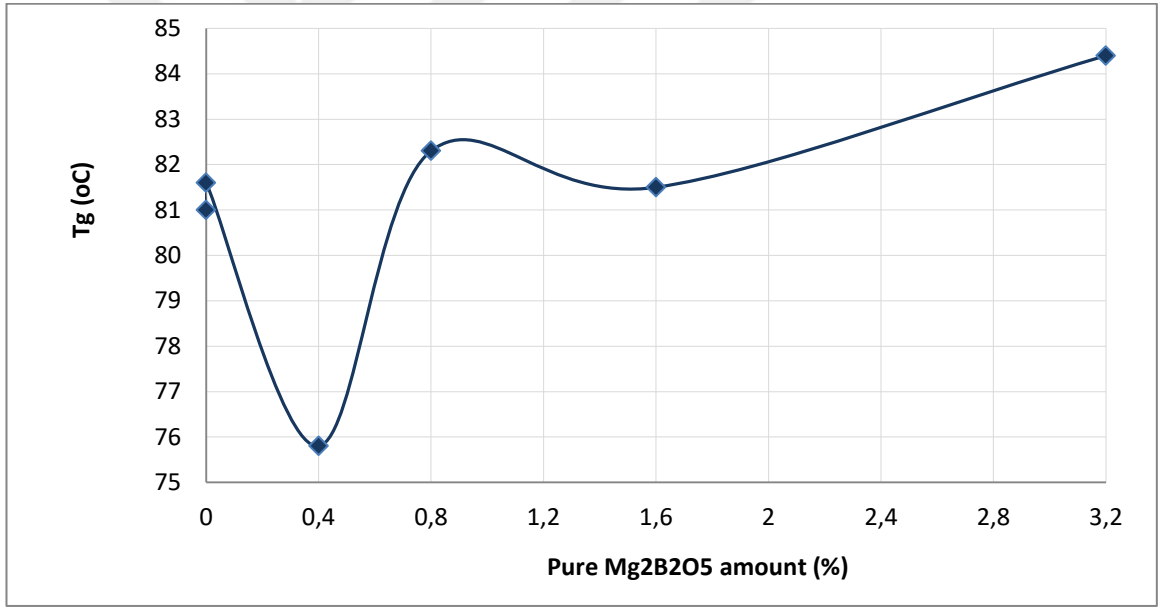


Şekil 4.13. Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET Tg sıcaklığı

%0,2 ve %3,2 katkıli numunelerin Tg (camsı geçiş sıcaklığı) grafikleri incelendiğinde genel olarak grafiklerin sabit kaldığı söylenebilir. %0,2 katkıli numunelerin Tg sıcaklığı saf PET'in Tg sıcaklığına yakın değerler gösterirken, %3,2 katkıli numunelerin Tg sıcaklığı yaklaşık 5°C civarında düşüşle sabit kalmıştır.

Tablo 4.14. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET Tg sıcaklığı

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET Tg sıcaklığı		
	Method	$T_g$
	Sample No	IQ 10704 °C
Saf PET	0	81
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	81,6
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	75,8
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	82,3
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	81,5
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	84,4



Şekil 4.14. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET Tg sıcaklığı

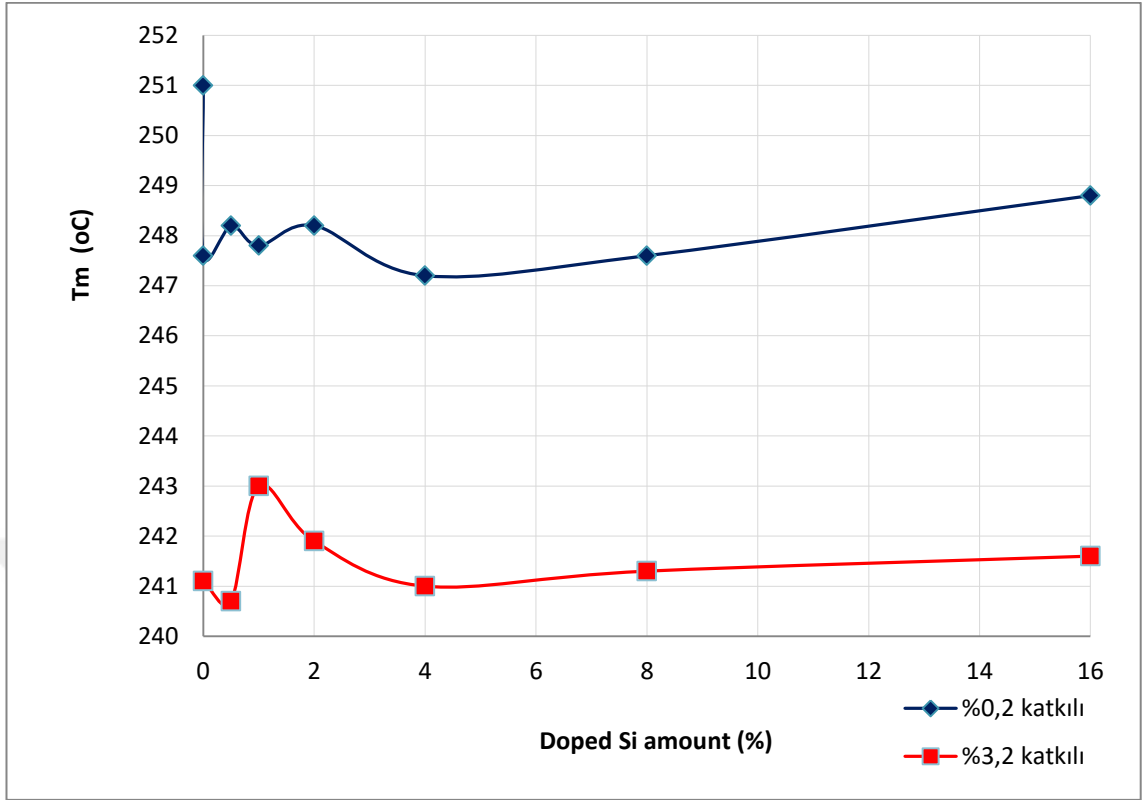
Saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılı numunelerin Tg sıcaklığında ise yaklaşık  $5^{\circ}C$  kadar bir artış olmuştur. Genel olarak polimerlerin Tg sıcaklıklarında  $+5$ ,  $-5^{\circ}C$  kadar değişim olabilmektedir. Bu sebeple yapılan katkıların Tg sıcaklığında fazla bir değişiklik sağlamadığı söylenebilir.



#### 4.8.Tm Sıcaklığı Analizi

Tablo 4.15. Farklı oranlarda Si Katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET Tm sıcaklığı

Farklı oranlarda Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Tm sıcaklığı		
	Method	T <sub>m</sub>
	Sample No	IQ 10704
		°C
Saf PET	0	251
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,0	247,6
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	0,5	248,2
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	1,0	247,8
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	2,0	248,2
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	4,0	247,2
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	8,0	247,6
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %0,2 katkılanmış PET	16,0	248,8
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0	241,1
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	0,5	240,7
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	1,0	243,0
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	2,0	241,9
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	4,0	241,0
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	8,0	241,3
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 'den %3,2 katkılanmış PET	16,0	241,6

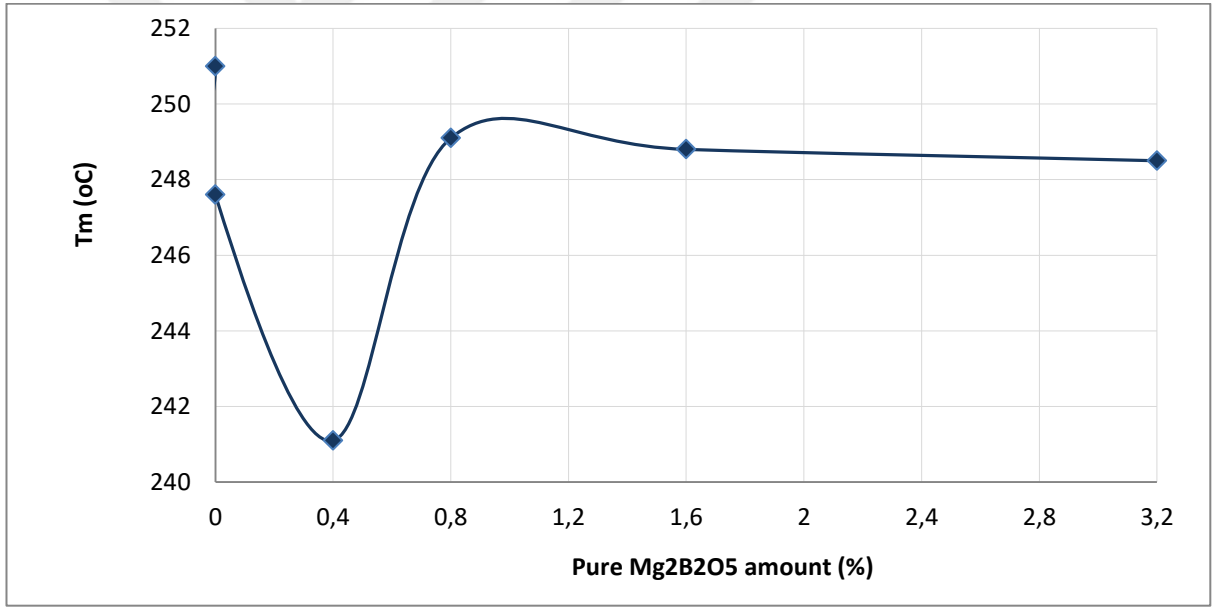


Şekil 4.15. Farklı oranlarda Si Katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET Tm sıcaklığı

Saf PET'in Tm (erime sıcaklığı)  $246^{\circ}C$ 'dir . Grafiklerdeki değerlerin ise  $246^{\circ}C$ 'ye yakın değerler olduğu görülmektedir.

Tablo 4.16. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET  $T_m$  sıcaklığı

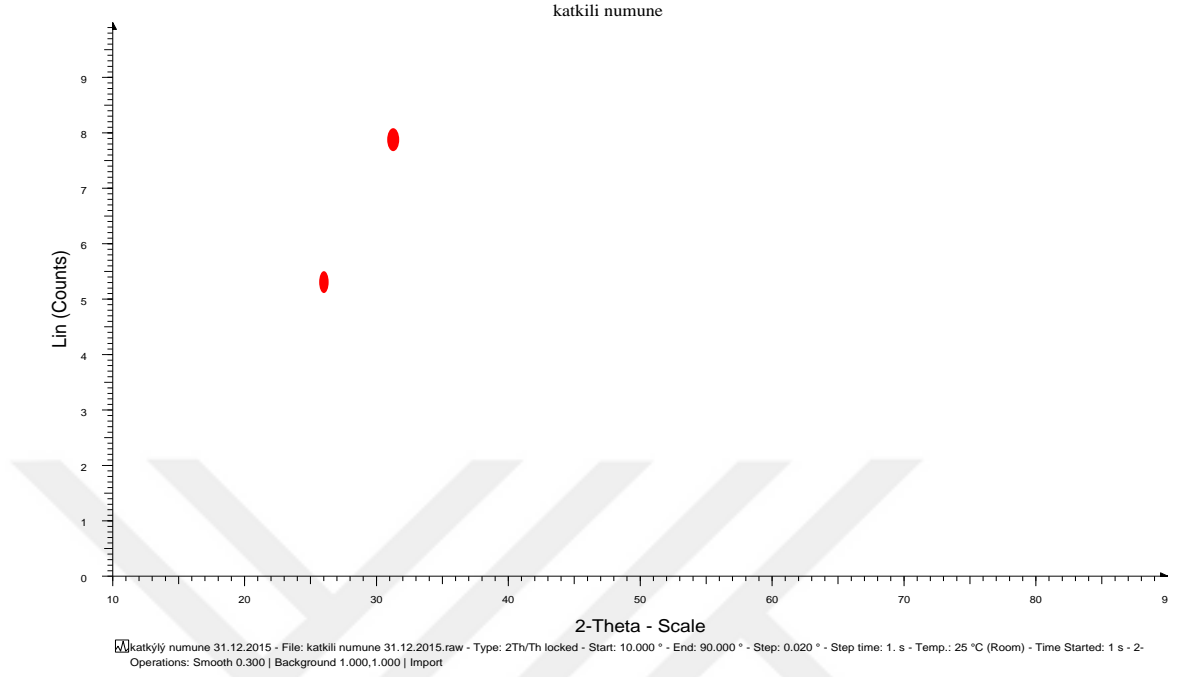
Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET $T_m$ sıcaklığı		
	Method	$T_m$
	Sample No	$^{\circ}C$
Saf PET	0	251
%0,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,0	247,6
%0,4 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,4	241,1
%0,8 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	0,8	249,1
%1,6 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	1,6	248,8
%3,2 saf $Mg_2B_2O_5$ katkılı PET	3,2	248,5



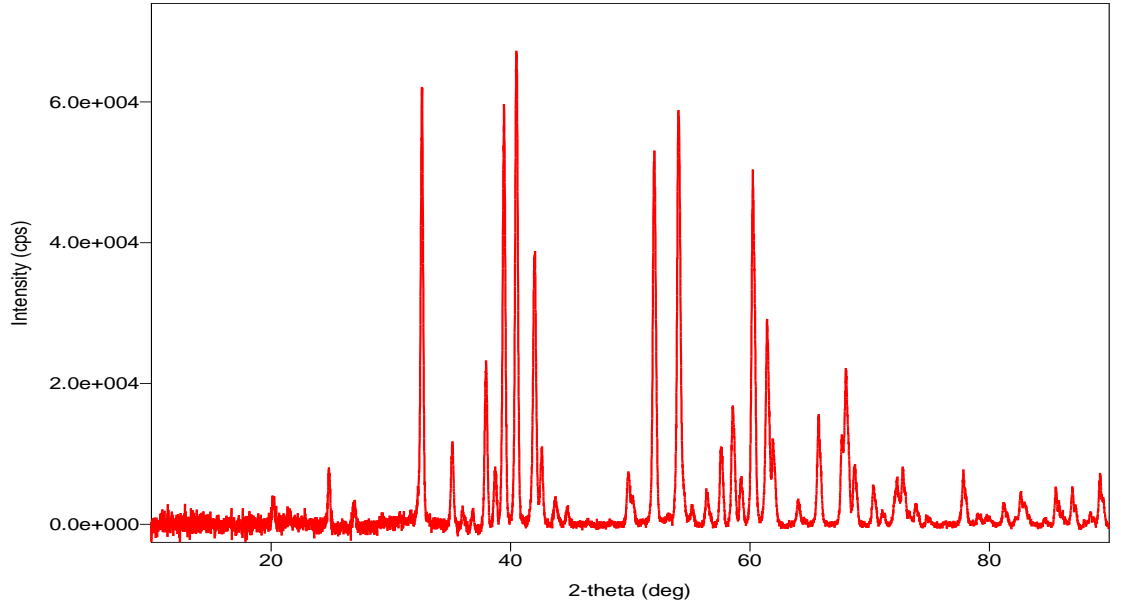
Şekil 4.16. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET  $T_m$  sıcaklığı

$T_g$  sıcaklığında olduğu gibi  $T_m$  sıcaklığında da çok fazla bir değişime rastlanmamıştır.

## 4.9.XRD Grafikleri



Şekil 4.17.Sentezlenen  $Mg_2B_2O_5$  XRD grafiği



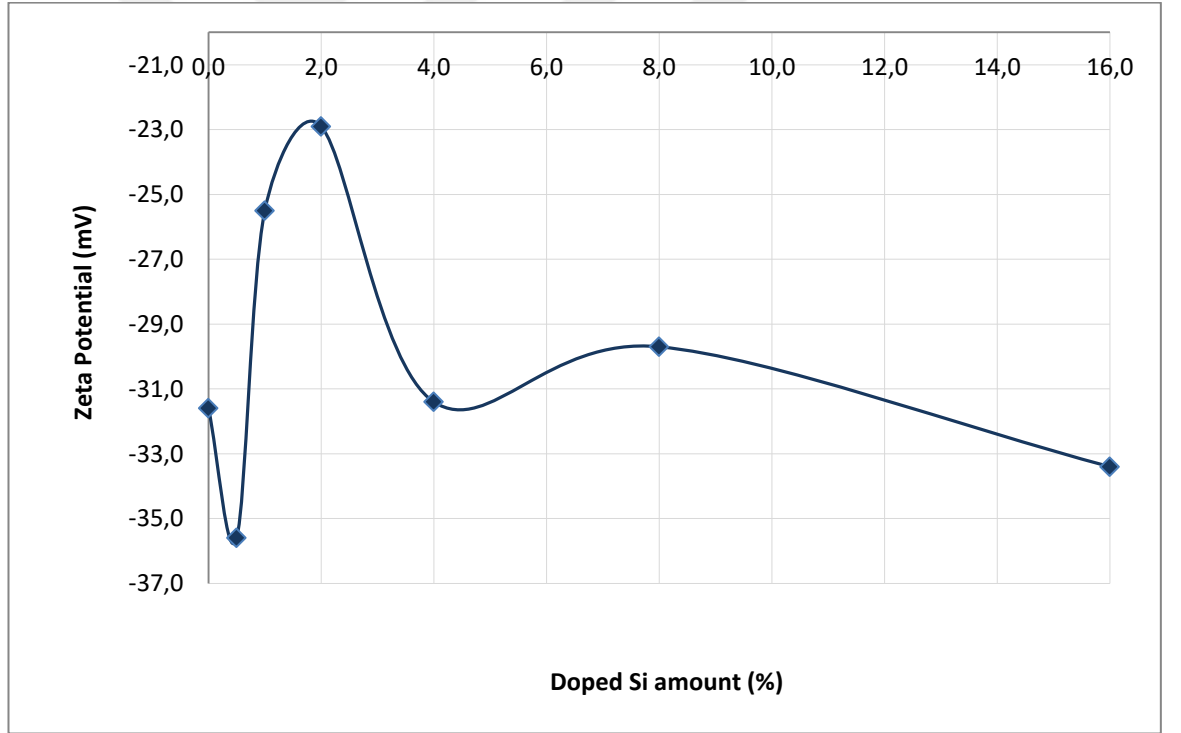
Şekil 4.18.Standart  $Mg_2B_2O_5$  XRD grafiği

XRD grafiklerinde pikler karşılaştırılarak  $Mg_2B_2O_5$  malzemesinin sentezi ispatlanmıştır.

#### 4.10.Zeta Potansiyeli Analizi

Tablo 4.17.Farklı oranlarda Si Katkılı %0,2 Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET Zeta Potansiyeli

Farklı oranlarda Si Katkılı %0,2 Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Zeta Potansiyeli		
	Sample No	
Saf Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0	-31,6
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	-35,6
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	-25,5
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,0	-22,9
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,0	-31,4
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,0	-29,7
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,0	-33,4



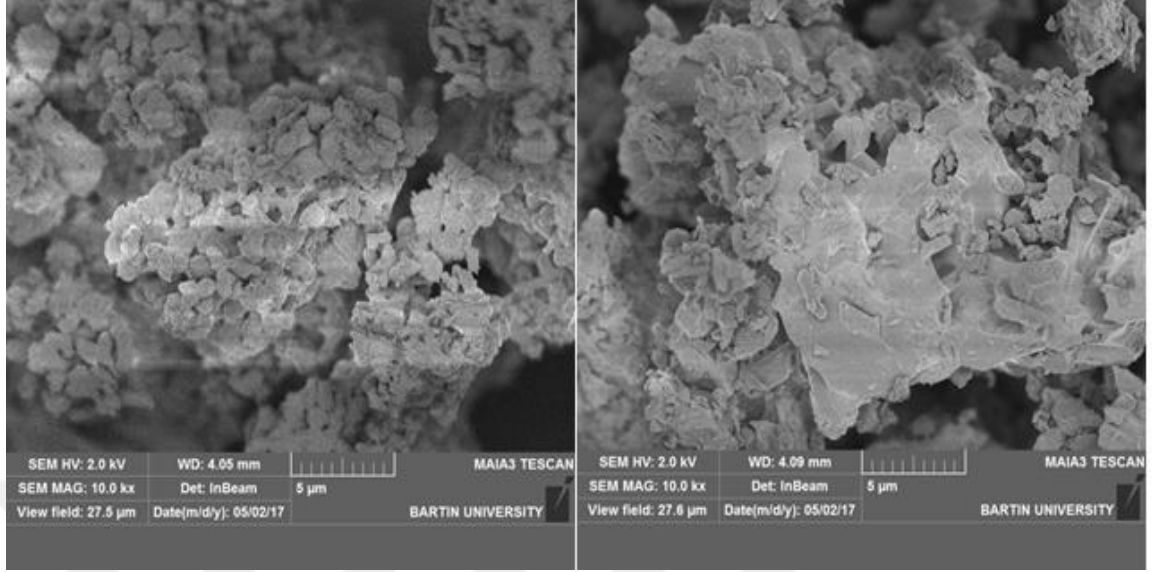
Şekil 4.19. Farklı oranlarda Si Katkılı %0,2 Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır. Belli bir yükteki tane, süspansiyon içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış

bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler [65].



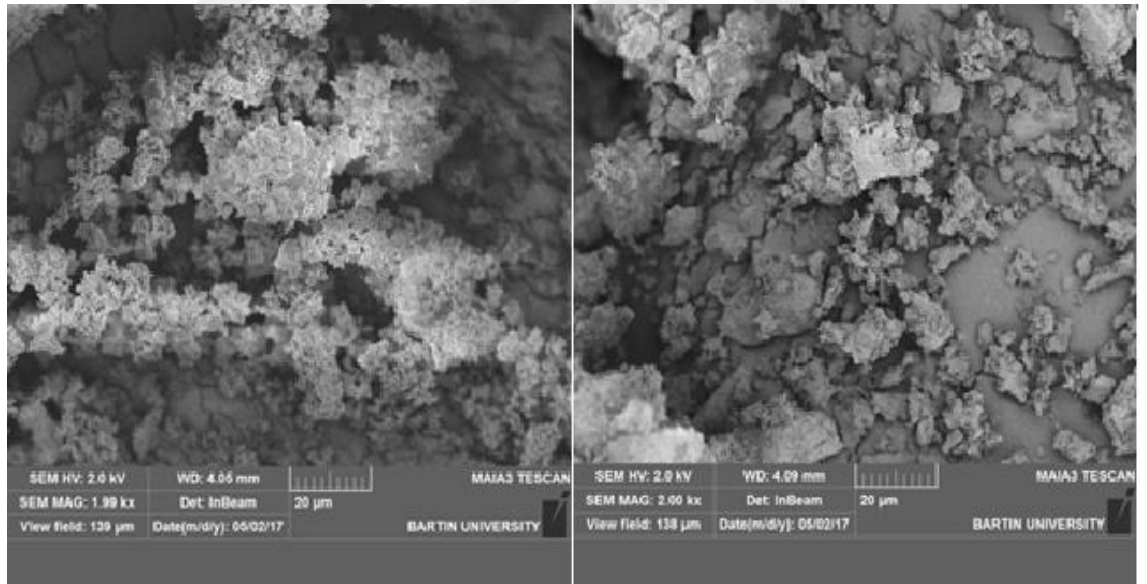
#### 4.11.SEM Görüntüleri



Saf  $Mg_2B_2O_5$

%16 Si katkılı Saf  $Mg_2B_2O_5$

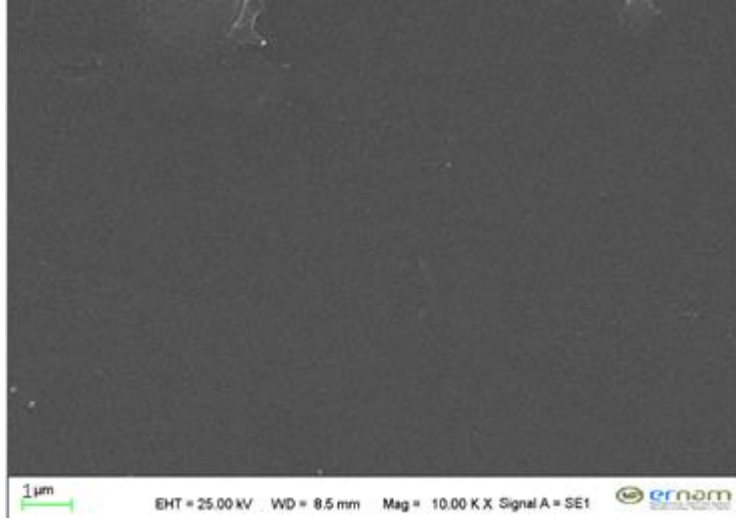
Resim 4.1. Saf ve katkılı  $Mg_2B_2O_5$ ( 5 mikron )



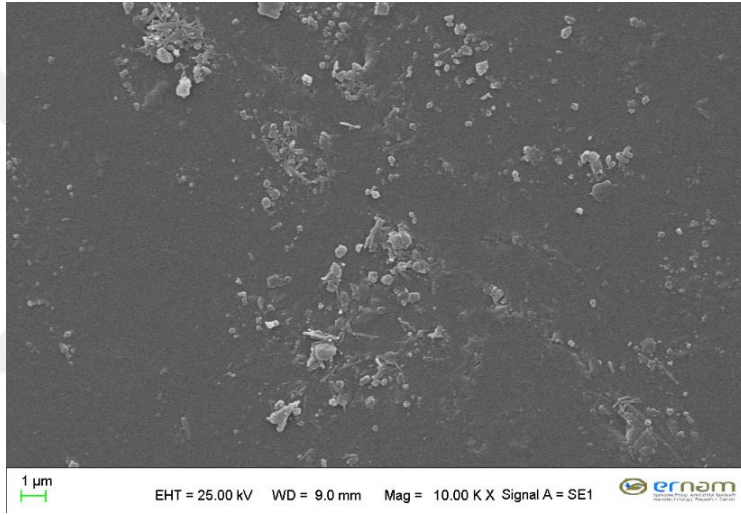
Saf  $Mg_2B_2O_5$

%16 Si katkılı Saf  $Mg_2B_2O_5$

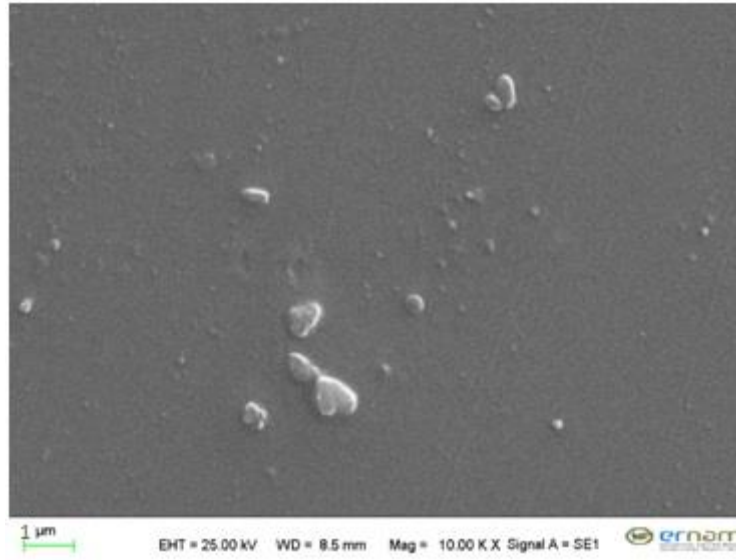
Resim 4.2.Saf ve katkılı numune  $Mg_2B_2O_5$ (20 mikron )



Saf PET



%0,8 Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Katkılı PET



%16 Si katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'den  
%3,2 katkılanmış PET

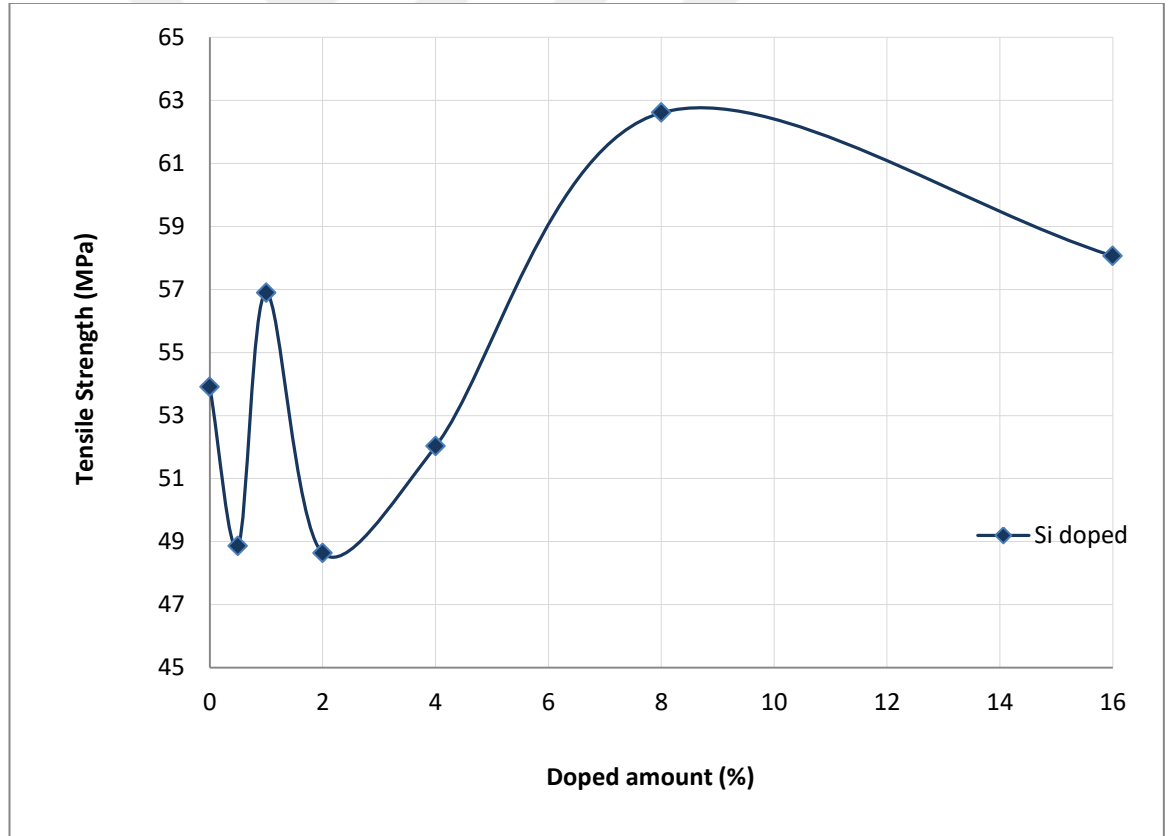
Resim 4.3. Saf ve katkılı PET (1 mikron)



#### 4.12.Çekme Değerleri Analizi

Tablo 4.18. Farklı oranlarda Si katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET Çekme Değerleri

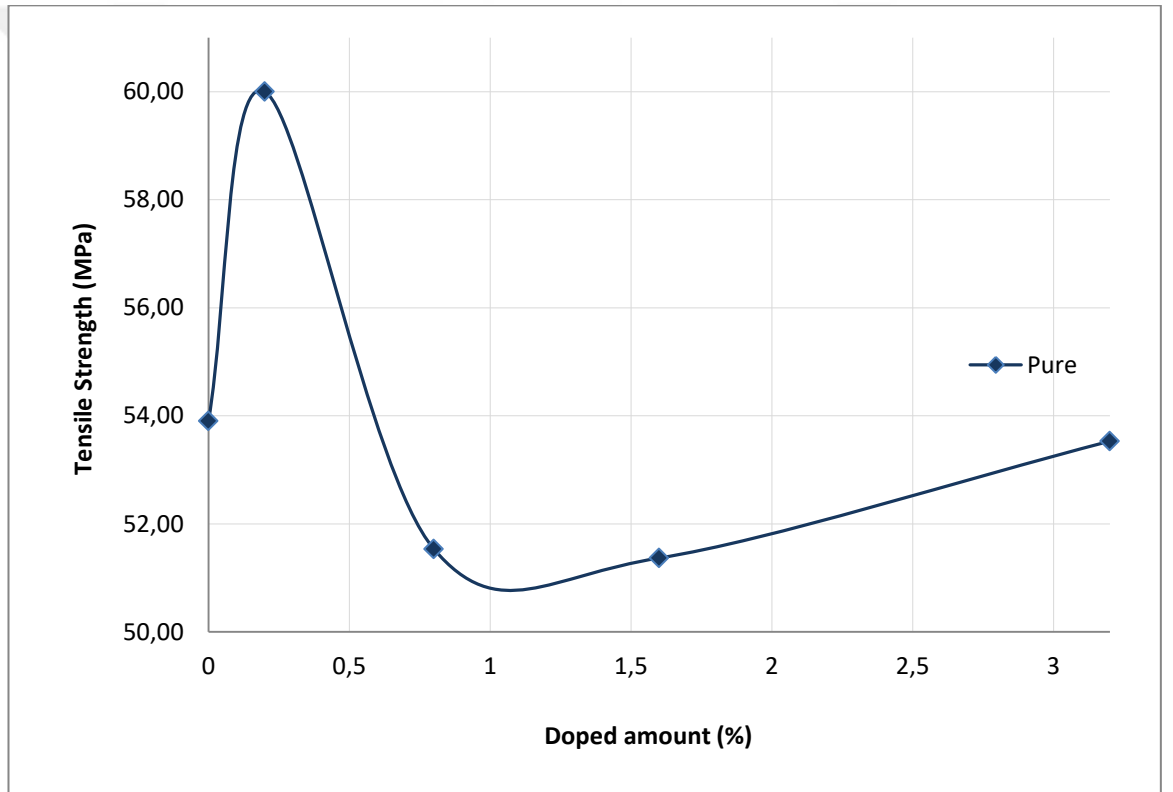
Farklı oranlarda Si katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katkılanmış PET Çekme Değerleri		
	Sample No	MPa
Saf PET	0	53,9
%0,5 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	48,86
%1 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	56,89
%2 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	48,63
%4 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	52,02
%8 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	62,60
%16 Si Katkılı Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16	58,06



Şekil 4.20. Farklı oranlarda Si katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılanmış PET Çekme Değerleri

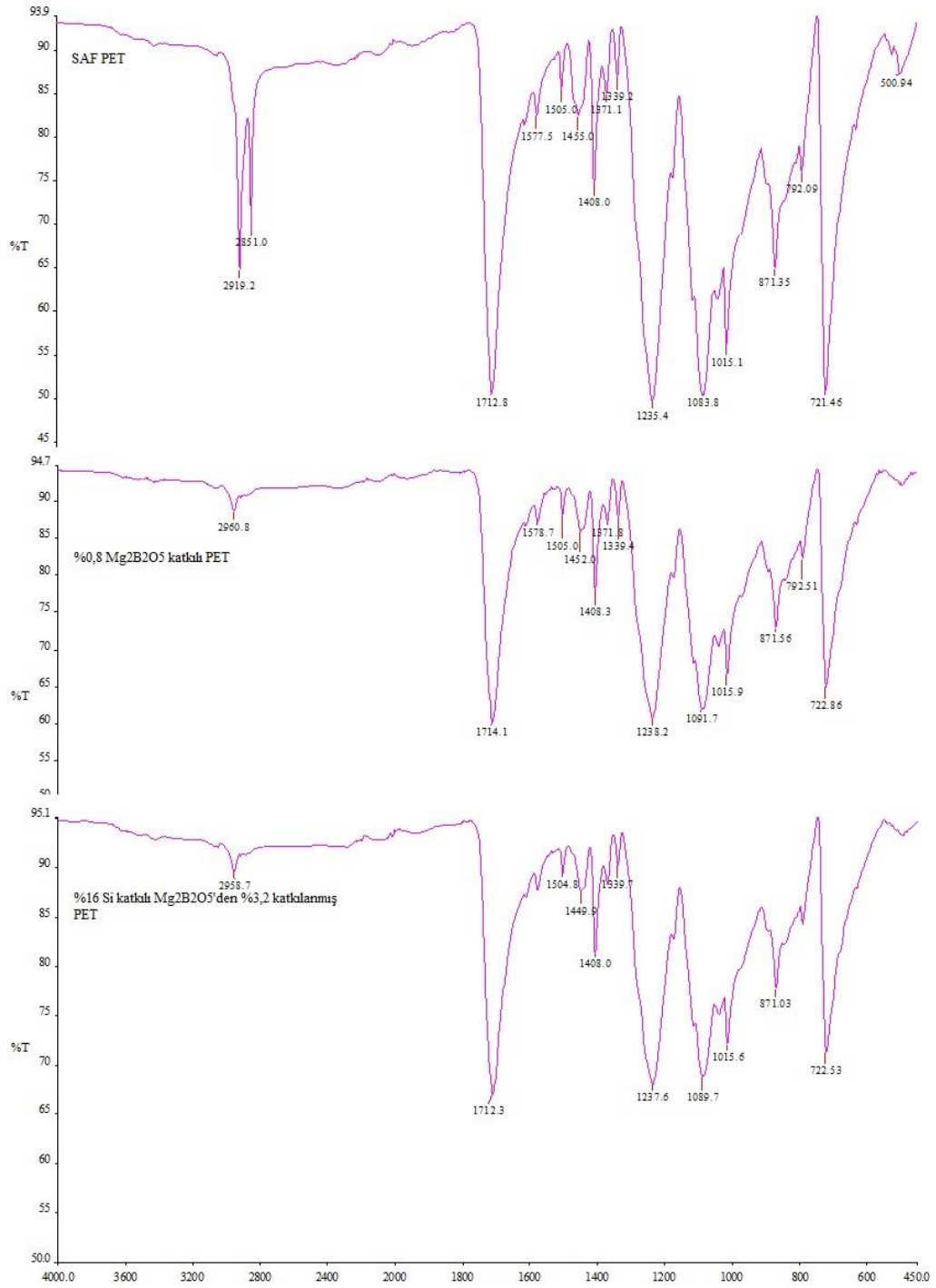
Tablo 4.19. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET Çekme Değerleri

Farklı oranlarda saf $Mg_2B_2O_5$ katkılanmış PET Çekme Değerleri		
	Sample No	MPa
Saf PET	0	53,90
%0,2 Saf $Mg_2B_2O_5$	0,2	60,00
%0,8 Saf $Mg_2B_2O_5$	0,8	51,53
%1,6 Saf $Mg_2B_2O_5$	1,6	51,37
%3,2 Saf $Mg_2B_2O_5$	3,2	53,53

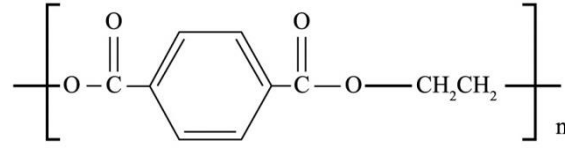


Şekil 4.21. Farklı oranlarda saf  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET Çekme Değerleri

#### 4.13.FTIR Analizi



Şekil 4.22.FTIR spektrumları



PET

Saf PET numunesi FTIR spektrumları incelendiğinde 2851 ve 2919  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin C-H gerilmesi (doymuş) , 1712,8  $\text{cm}^{-1}$  C=O gerilmesi , 1577,5  $\text{cm}^{-1}$  C=C çift bağ gerilmesi, 1505 $\text{cm}^{-1}$  aromatik halkada gerilme, 1455  $\text{cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> eğilmesi,1408  $\text{cm}^{-1}$ aromatik halka,1372,1  $\text{cm}^{-1}$ O=C-O gerilmesi, 1339,2  $\text{cm}^{-1}$ CH<sub>2</sub> eğilmesi , 1235,4  $\text{cm}^{-1}$  ve 1083,8  $\text{cm}^{-1}$ C-O gerilmesi, 1015,1  $\text{cm}^{-1}$ , 871,35  $\text{cm}^{-1}$  ,792,09  $\text{cm}^{-1}$  ve 721,46  $\text{cm}^{-1}$  aromatik halkada C-H eğilmesine karşılık gelmektedir.

%0,8 Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkılı PET'in FTIR spektrumlarının saf PET spektrumlarından farkı fonksiyonel grup bölgesindeki piklerin değişmesidir.

Alifatik C—H titreşimleri 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede bulunur. Bu bileşiklerin çoğunda kuvvetli bir pik verebilecek kadar çok sayıda C—H bağları vardır. C—H bağının kuvvetini etkileyebilecek herhangi bir yapısal durum, pikin maksimumunu kaydırır. Örneğin, Cl—C—H grubundaki C—H bandı 3000  $\text{cm}^{-1}$  ' de çıkar. Oysa asetilenik C—H bağı daha kuvvetlidir ve 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'in üstünde bulunur.

%16 ve %3,2 Si katkılı Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>katkılanmış PET numunelerinin pikleri karşılaştırıldığında fonksiyonel grup bölgesindeki pikler görülmektedir.

Boraks kristallerinin 3508  $\text{cm}^{-1}$  'de gösterdiği yayvan pik PET'in C-H düzlem dışı piklerinin (alifatik) şiddetini azaltmıştır.

Spektrumlar incelendiğinde Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Si katkısının PET moleküler yapısındaki alifatik C-H bağlarının şiddetini perdelediği fakat PET yapısında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı söylenebilir.

## 5.BÖLÜM

### TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı oranlarda Si katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılanmış PET numuneleri analizleri yapılmış ve sonuçlar listelenmiştir.

- 1- Hazırlanan  $Mg_2B_2O_5$  ile standart  $Mg_2B_2O_5$ 'in XRD grafiği karşılaştırılmış, sonuç olarak  $Mg_2B_2O_5$ 'in başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür.
- 2- Saf  $Mg_2B_2O_5$  ve %16 Si katkılı  $Mg_2B_2O_5$ 'in SEM görüntülerinden, Si katkısının yok denecek kadar az aglomerasyona sebep olduğu söylenebilir. Saf PET, %0,8  $Mg_2B_2O_5$  katkılı PET ve %16 Si katkılı  $Mg_2B_2O_5$ 'den %3,2 katkılanmış PET'in SEM görüntülerinden  $Mg_2B_2O_5$ 'in PET yapısında topaklanma yaptığı görülmektedir.
- 3- Saf PET'in çekme değeri 53,90 MPa olup çekme grafiklerinden saf  $Mg_2B_2O_5$ 'in bu değeri fazlaca değiştirmedeği görülmüştür. Si katkısının ise çekme değerini artırdığı grafiklerden görülmektedir. Si atomu yapı içerisinde  $SiO_2$  formuna dönüşüp PET polimer zincirlerinin hareketini engellediği söylenebilir.
- 4- Saf PET, saf  $Mg_2B_2O_5$  ve Si katkılı  $Mg_2B_2O_5$  katkılı PET kompozitlerin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve PET zincir yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Spektrumlarda PET molekülünün alifatik C-H bağlarında görülen pik şiddetinin azalması yapı içerisinde meydana gelen  $B_2O_3$  molekülünün  $3500\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikinin perdelemesi olarak düşünülebilir.
- 5- Zeta potansiyeli değerlerine Si katkısının önemli bir etkisinin olmadığı  $Mg_2B_2O_5$  katkısının ise değerleri daha negatif değerlere çektiği, bu durumda aglomerasyonun daha düşük oranda kalacağı söylenebilir.
- 6- Saf  $Mg_2B_2O_5$  katkısı COOH uç gruplarının salınımını azaltmıştır. Fakat oran arttıkça bu verim düşmüştür Si katkısı ise belirgin bir fark oluşturmamıştır.
- 7-  $Mg_2B_2O_5$  katkısı viskoziteyi artırmıştır. Polimer zincirleri arasında bağlayıcı etkisi olduğu düşünülebilir. Si katkısı ise viskozitenin  $Mg_2B_2O_5$ 'e göre düşmesine sebep olmuştur.
- 8-  $Mg_2B_2O_5$  ve Si katkısı AA içeriğini düşürmüştür. %2 Si katkısından daha fazla yapılan Si katkısı ise AA içeriğinin sabit kalmasına sebep olmuştur. Saf  $Mg_2B_2O_5$  katkısının artmasıyla AA içeriği azalmıştır.

- 9- Yapılan inorganik katkı PET içerisindeki katı madde miktarının artmasıyla kül içeriğini artırmıştır bu beklenen bir durumdur.
- 10-  $Mg_2B_2O_5$  ve Si katkısı ortamdaki DEG içeriğini düşürmüştür. DEG'in insanlar için toksik olması nedeniyle meydana gelen azalma insan sağlığı için olumludur.
- 11- Si katkısının artmasıyla IPA içeriği genel olarak düşmüştür. Saf  $Mg_2B_2O_5$  katkısı ise bu verimi düşürmüştür.
- 12- Saf PET'in Tg değerinin ortalama  $81^{\circ}C$  Tm değerini ise ortalama  $246,6^{\circ}C$  olduğu düşünüldüğünde; yapılan  $Mg_2B_2O_5$  katkısının Tg ve Tm sıcaklıkları üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.
- 13- Genel olarak, yapılan çalışmada  $Mg_2B_2O_5$  ve Si katkısının PET'in mekanik dayanımını artırdığı fakat termal dayanım üzerine bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

## ÖNERİLER

- 1- Saf PET içerisine  $B_2O_3$ , MgO ve  $SiO_2$  katkılanarak AA, DEG, IPA, COOH uç gruplarının değişimi incelenebilir.
- 2- PET içerisine yapılan katkılamalar üretim aşamasında yapılabilir ve sonrasında kimyasal ve fiziksel özellikler incelenebilir.
- 3- Farklı polimerlere (PP, PE, PBT, PA vb.)  $Mg_2B_2O_5$  katkısı yapılarak kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenebilir.
- 4- Farklı ortam şartlarına (nem, UV vb.) maruz bırakılan katkılı polimerik malzemelerde meydana gelen kimyasal değişimler incelenebilir.
- 5- Shotky ve Frenkel hataları oluşturulan inorganik katkılamaların PET yapısında meydana getirdiği değişimler incelenebilir.
- 6- PET'in kimyasal yapısında meydana gelen değişimler için kinetik çalışmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

1. [İnternet]<https://www.pagev.org/upload/files/> Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2016 / Mayıs.
2. Akovalı, G.,” Polimer Ders Notları” *ODTÜ Yayınları*, Ankara,1993.
3. Kurbanova, R., ‘ Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler.”*S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya,1996.
4. Stille, J.K., “Step-growth polymerization”, *Journal of Chemical Education*, 58, 11,1981.
5. Saçak M.,”Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara ,2012.
6. Odian, G., “Principles of polymerization”, *John Wiley & Sons*, Inc,2004.
7. Beşergil B.,” Polimer Kimyası” ,*Gazi Kitabevi* ,Ankara,,2008.
8. Su, W.F., “Principles of polymer design and synthesis”, *Springer-Verlag Berlin,Heidelberg*, 2013.
9. Matyjaszewski, K., “Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series)”, Vol. 685, *American Chemical Society*, Washington D.C., 1998.
10. Yıldırım R., “Ceviz Kabuğundan Polimer Kompozit Levha Üretimi ve Bazı Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 1-63 2005.
11. Baysal, G., İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonitle Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması, , *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi* ,Diyarbakır, 115s. ,2010.
12. Albayrak Arı, G.,”Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi”, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul, 167s.,2009.
13. Haris, B., “Engineering composite materials”, *The Institute of Metals*, London,1999.
14. Kundakçı, S., “Akrilamid İçeren Polimerik Hidrojel/Kil Kompozitlerin Hazırlanışı, Şişme Karakterizasyonları ve Yüzeğe Soğurum Özelliklerinin Araştırılması”, *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Aydın, 114s. ,2006.

15. Wright, J. D., Sommerdijk, N. A. J. M., "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications (Advanced Chemistry Texts)", *CRC Press, Boca Raton*, 1-8, 97106, 109-114. ,2001.
16. Livage, J., "Sol-Gel Processes", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol.2, 132-138. ,1997.
17. Zarzycki, J., "Past and Present of Sol-Gel Science and Technology", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.8, 17-22. ,1997.
18. Uhlmann, D. R., Teowee, G., " Sol Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.13, 153-162.,1998.
19. Hench, L. L.," Sol-Gel Materials for Bioceramic Applications", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol.2(5), 604-610. ,1997
20. Geçkinli, A. E., "İleri Teknoloji Malzemeleri", *Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul*, 10-14, 20, 21, 29-38. ,1992.
21. Kaşgöz, A., Sol-Jel Teknolojisi Yüksek Lisans Ders Notları, *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı*,2009.
22. [İnternet]Phalippou, J., 2000, Sol-Gel: A Low Temperature Process for the Materials of the New Millennium, *The Sol-Gel Gateway*, <http://www.solgel.com/articles/June00/phalip/introsolgel.htm>, [Ziyaret Tarihi: 09 Aralık 2008].
23. Belleville, P., " Functional Coatings", *Comptes Rendus Chimie*, Vol.13, 97-105.,2010.
24. [İnternet]: Evcin, A., Sol-Jel Proseslerine Giriş Yüksek Lisans Ders Notları, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü*, <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/>, [Ziyaret Tarihi: 21 Aralık 2009].
25. Onaran, K., , " Malzeme Bilimi", *Bilim Teknik Yayınevi*, İstanbul, 38.,2009.
26. Kaşgöz, A., "Bazı Metal Oksit-Silisyum Dioksit (MxOy-SiO<sub>2</sub>) Sistemlerinin Sol-Gel Metodu ile Oluşumunun ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi", *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 2-6, 8-17.,1992.
27. Tarar, S. S., 1993, "Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi", *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*,15-17, 19.



28. Huang, X., Meng, G., Huang, Z., Geng, J., ‘‘Preparation of Unsupported Alumina Membrane by Sol-Gel Techniques’’, *Journal of Membrane Science*, Vol.133, 145-150. ,1997.
29. Yoldaş, B. E., ‘‘Alumina Sol Preparation from Alkoxides’’, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.54, No.3, 289-290. ,1975.
30. İnternet:Mauritz-Sol Gel Research-Sol Gel Chemistry, <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>, [Ziyaret Tarihi: 1 Ağustos 2009].
31. [İnternet]Sol Gel Process-Sol Gel Glass, <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel/>, [Ziyaret Tarihi: 1 Ağustos 2009].
32. Gitzen, W. H., ‘‘Alumina as a Ceramic Material’’, *The American Ceramic Society, Ohio*, 15, 17, 18. ,1970.
33. Yoldaş, B. E.,’’ Thermal Stabilization of an Active Alumina and Effect of Dopants on the Surface Area’’, *Journal of Materials Science*, Vol.11, 465-470.,1976.
34. Carter, C.B. and Norton, M.G., *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, New York.,2007.
35. Zeng, Y., Yang, H., Fu, W., Qiao, L., Chang, L., Chen, J., Zhu, H., Li, M., Zou, G., ‘‘Synthesis of Magnesium Borate (Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Nanowires, Growth Mechanism and Their Lubricating Properties’’, *Materials Research Bulletin*, 43: 2239 – 2247. ,2008.
36. Ay, E., ‘‘Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları’’, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.,2006.
37. Li, Y., Zhiyong F., Lu, G., Chang, R.P.H.,‘‘Synthesis of Magnesium Borate (Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) Nanowires by Chemical Vapor Deposition Method’’, *Chem. Mater.*, 16:2512–2514.,2004.
38. Wang Y., Wang W., Zhang Z. , Xu L. , Li P., ‘‘ Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation’’, *European Polymer Journal*, 75, 36–45.,2016.
39. Baltacı B.,Çakal G.Ö.,Bayram G. , Eroglu İ., Özkar S., ‘‘Surfactant modified zinc borate synthesis and its effect on the properties of PET’’, *Powder Technology*, 244,38-44.,2013.
40. Vassiliou A.A., Chrissafis K., Bikiaris D.N. ,’’ In situ prepared PET nanocomposites: Effect of organically modified montmorillonite and fumed silica

- nanoparticles on PET physical properties and thermal degradation kinetics”, *Thermochimica Acta*,500,21-29.,2010.
41. Modarres A. , Hamed H., ‘‘ Developing laboratory fatigue and resilient modulus models for modified asphalt mixes with waste plastic bottles (PET)’’, *Construction and Building Materials*, 68,259–267.,2014.
  42. Kawahito Y., Nishimoto K., Katayama S.,’’ LAMP Joining between Ceramic and Plastic’’, *Physics Procedia* 12, 174–178.2011.
  43. Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Feng T., Wang H., Liu W., ‘‘ Mechanical and thermal properties of phthalonitrile resin reinforced with silicon carbide particles’’*Materials and Design* 71, 48–55.,2015.
  44. L. Li, X. Y. Nai, G. M. Qian, D. H. Zhu, W. Li, "Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride Composites Reinforced with Magnesium Borate Whiskers", *Advanced Materials Research*, Vols. 821-822, pp. 1143-1147.2013.
  45. Agrawal A., Satapathy A., ‘‘ Thermal and dielectric behaviour of polypropylene composites reinforced with ceramic fillers’’, *J Mater Sci: Mater Electron*, 26, 103–112.,2015.
  46. Zhao Q., Jia Z., Li X. , Ye Z., ‘‘ Effect of Al(OH)<sub>3</sub> Particle Fraction on Mechanical Properties of Particle-Reinforced Composites Using Unsaturated Polyester as Matrix’’, *J Fail. Anal. and Preven.* 10, 515–519. ,2010.
  47. Pawlaka, A. Plutaa, M. Morawieca, J. Galeskia, A. and Pracellab,M. ‘‘Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate)’’. *European Polymer Journal*, 36, 1875-1884. ,2000.
  48. Torres, N. Robin J.J. and Boutevin, B. ,’’ Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, 36, 2075-2080.,2000.
  49. Paci, M. and La Mantia, F.P. 19.,’’ Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate’’. *Polym. Degrad. Stab.*,63, 11-14.1999.
  50. Ìncornato, L. Scarfato, P. Di maio, L. and Acierno, D.,’’Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion’’. *Polymer*, 41, 6825-6831.,2000.
  51. Scheirs, J. ‘‘Polymer recycling, science, technology and application’’. *John Wiley and Sons Ltd.*1998.

52. Haralabakopoulos, A.A. Tsiourvas, D. and Paleos, C.M. "Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides". *J. Appl. Polm. Sci.*, 71(13), 2121-2127. 1999.
53. Inata, H. and Matsumura, S." Chain extenders for polyesters IV. Properties of the polyesters chain extended by 2,2-bis(2-oxazoline)", *J. Appl. Polm. Sci.*, 33, 3069-3079. 1987.
54. Inata, H. and Matsumura, S. ," Chain extenders for polyesters IV. Properties of the polyesters chain extended by 2,2-bis(4h-3,1-benzoxazine-4-one)" *J. Appl. Polm. Sci.*, 34, 2769-2776. 1987.
55. Oromiehie, A. and Mamizadeh, A.R. "Recycling PET beverage bottles and improving properties" *Polym. Int.*, 53, 728–732. ,2004.
56. Navarro, R. Ferrandiz, S. Lopez, J. and Segu, V.J. " The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate." *J. of Materials Processing Technology.* ,2007.
57. Morote-Martínez, V. Pascual-Sánchez, V. and Martín- Martínez, J.M. "Improvement in mechanical and structural integrity of natural stone by applying unsaturated polyester resin-nanosilica hybrid thin coating", *European Polymer Journal*, 44, 3146–3155 ., 2008.
58. Borsellino, C., Calabrese L. and Di Bella G." Effects of powder concentration and type of resin on the performance of marble composite structures", *Construction and Building Materials*, 23, 1915–1921.,2009.
59. Al-Abdulrazzak, S., "Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): hydrolytic and thermal degradation", *Polymer International* Vol. 51 pp:164-173.,2002.
60. Devlet Planlama Teşkilatı, "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı", *Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, DPT: 2547-ÖİK:563.,2001.
61. NTP,*National Toxicology Programme* , "Tenth Report on Carcinogens-Acetaldehyde" Cas No: 75-07-0.2003.
62. Villain, F., Coudane, J. And Vert, M., "Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization", *Polymer Degradation and stability*, 49, 393-397.,1995.

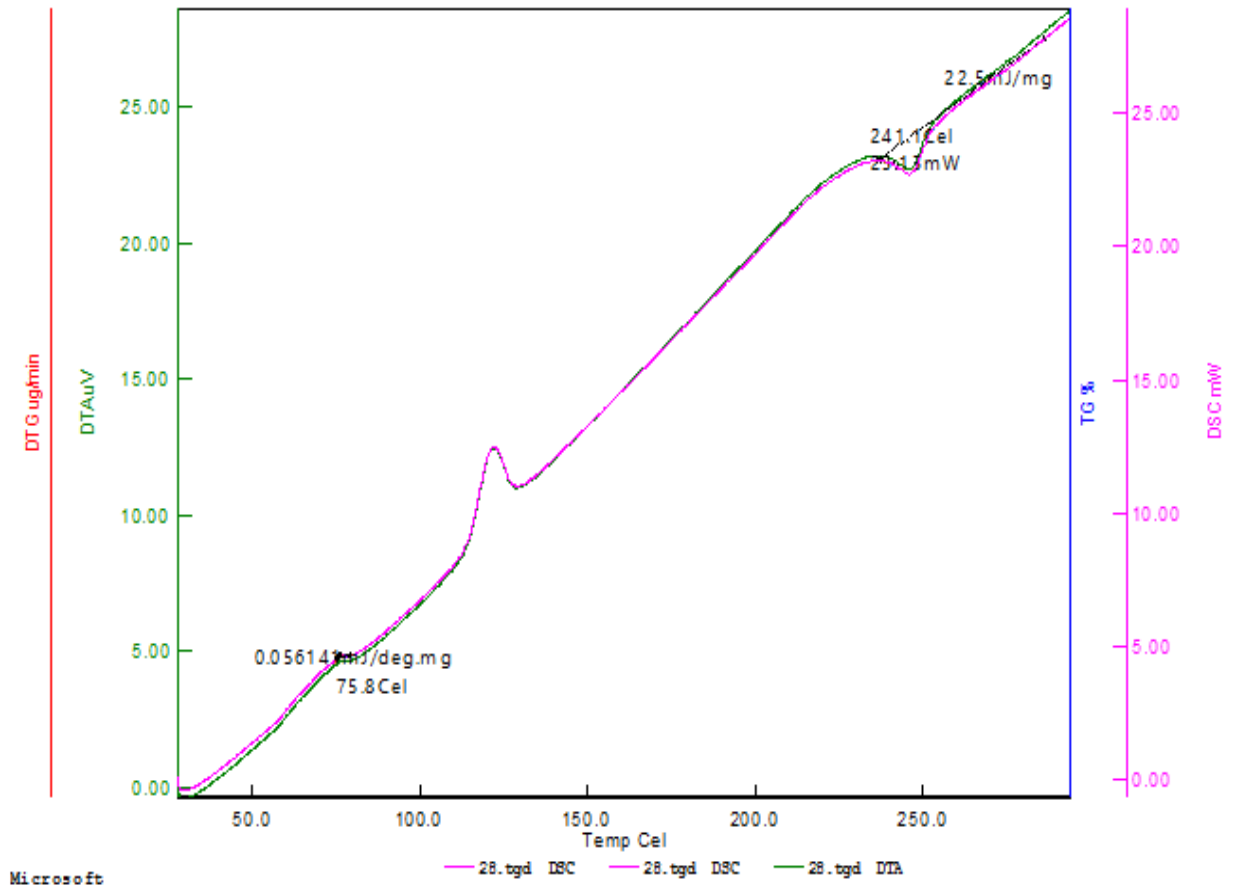
63. Scheirs J. , Long T.E. , “Modern Polyesters:Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters” , *Wiley Series in Polymer Science*, s.52, England,1997.
64. Brandau O., “Stretch Blow Molding” , Sina Ebnesajjad, *Elsevier*, s.8 , USA , 2012.
65. İşçi, S., “Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, İstanbul, 119 s.,2007.



# EKLER

## EK-1 TGA Analizler

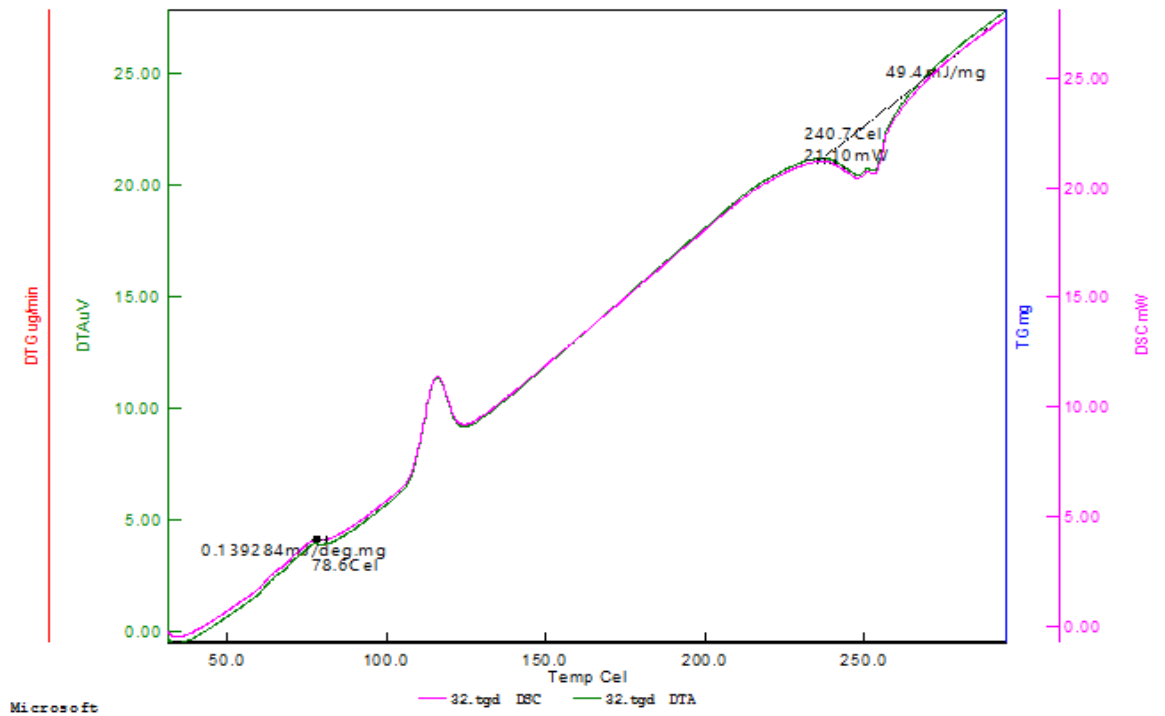
Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	28.tgd	Cal. Cel	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/14/2017	Cal/min	Gas1: Nitrogen
Sample Name:	28	min	Pan: Al
Sample Weight:	8.155 mg	s	
		1*	25 65 5 0.0.5
		2*	65 80 2 0.0.5
		3*	80.0.30.0 5 0 0.5



EK-1

TGA Analizleri (devam)

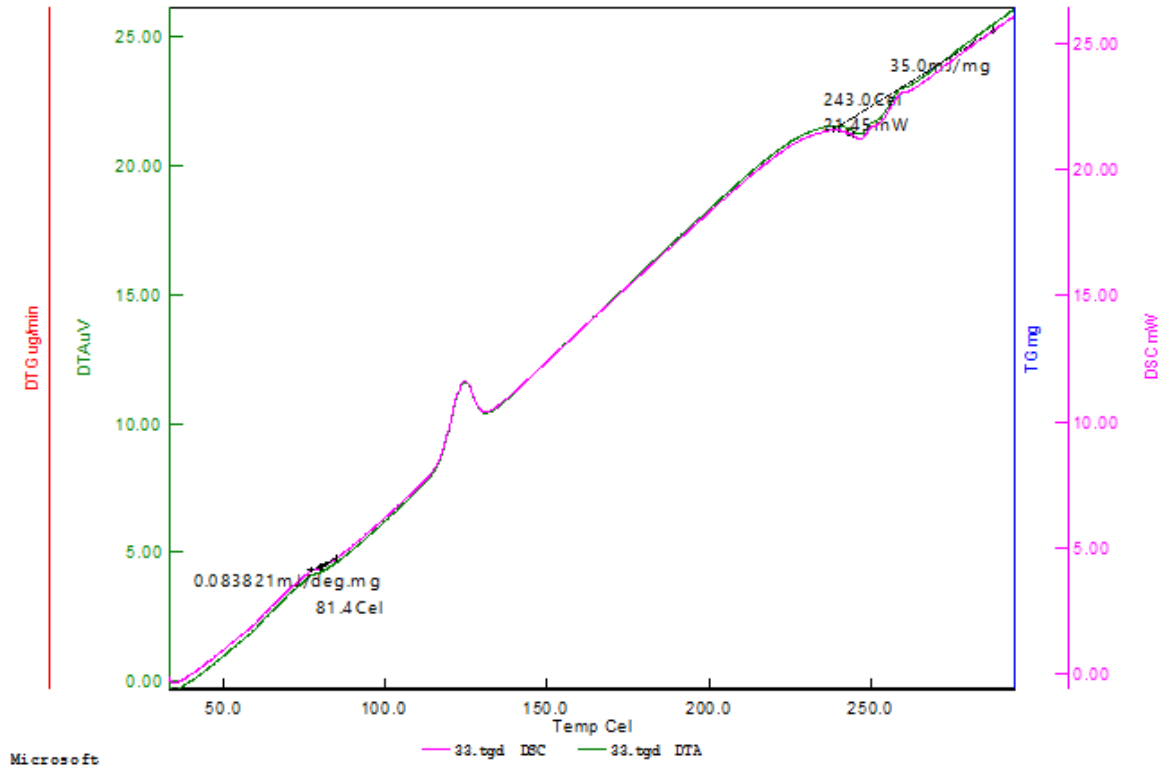
Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	32.tgd	Cal Cal/min min s	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/14/2017	1* 25 65 5 0.0.5	Gas1: Nitrogen
Sample Name:	32	2* 65 80 2 0.0.5	Pan: Al
Sample Weight:	8.856 mg	3* 80.0.30.0 5 0 0.5	



EK-1

TGA Analizleri (devam)

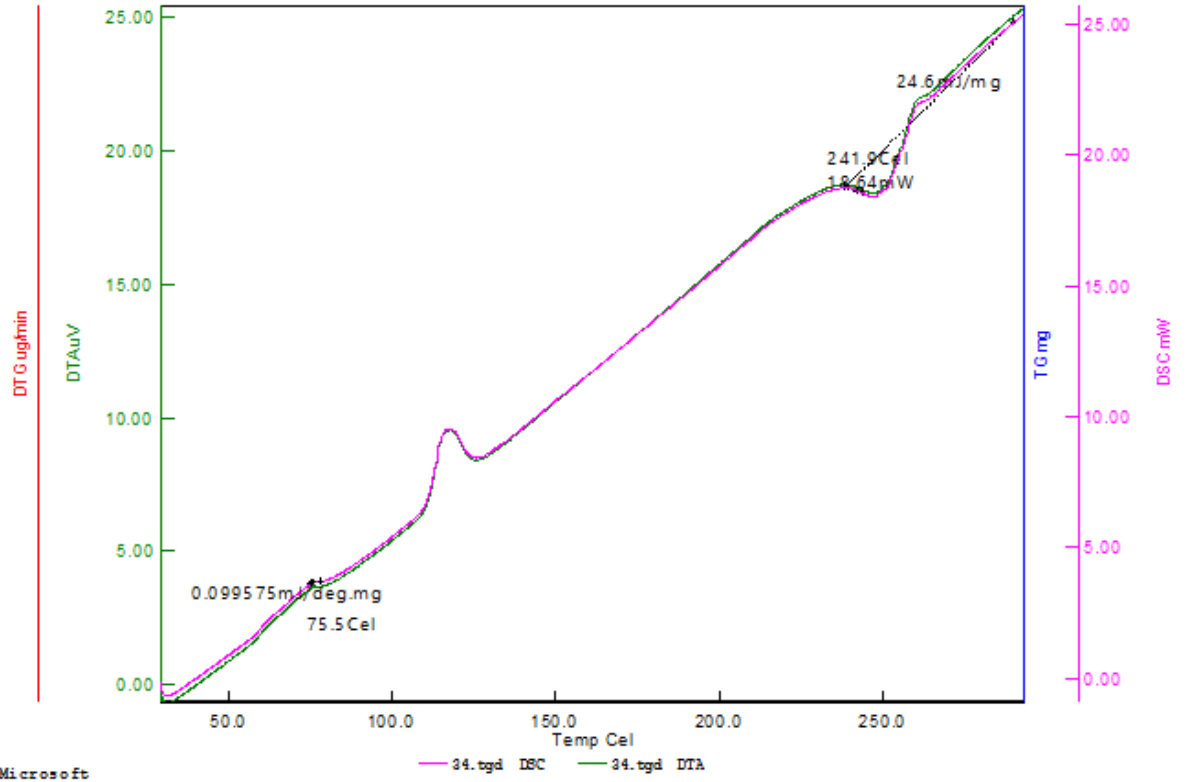
Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	33.tgd	Cal. Cal. Cal/min min s	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/14/2017	1* 30 65 5 0.0.0.5	Gas1: Nitrogen
Sample Name:	33	2* 65 80 2 0.0.0.5	Pan: Al
Sample Weight:	5.979 mg	3* 80.0.30.0 5 0 0.5	



EK-1

TGA Analizleri (devam)

Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	34.tgd	Cel    Cel    Cel/min    min    s	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/15/2017	1*    30    65        5    0.0.0.5	Gas1: Nitrogen
Sample Name:	34	2*    65    80        2    0.0.0.5	Pan: Al
Sample Weight:	6.022 mg	3*    8.0.30.0        5    0    0.5	

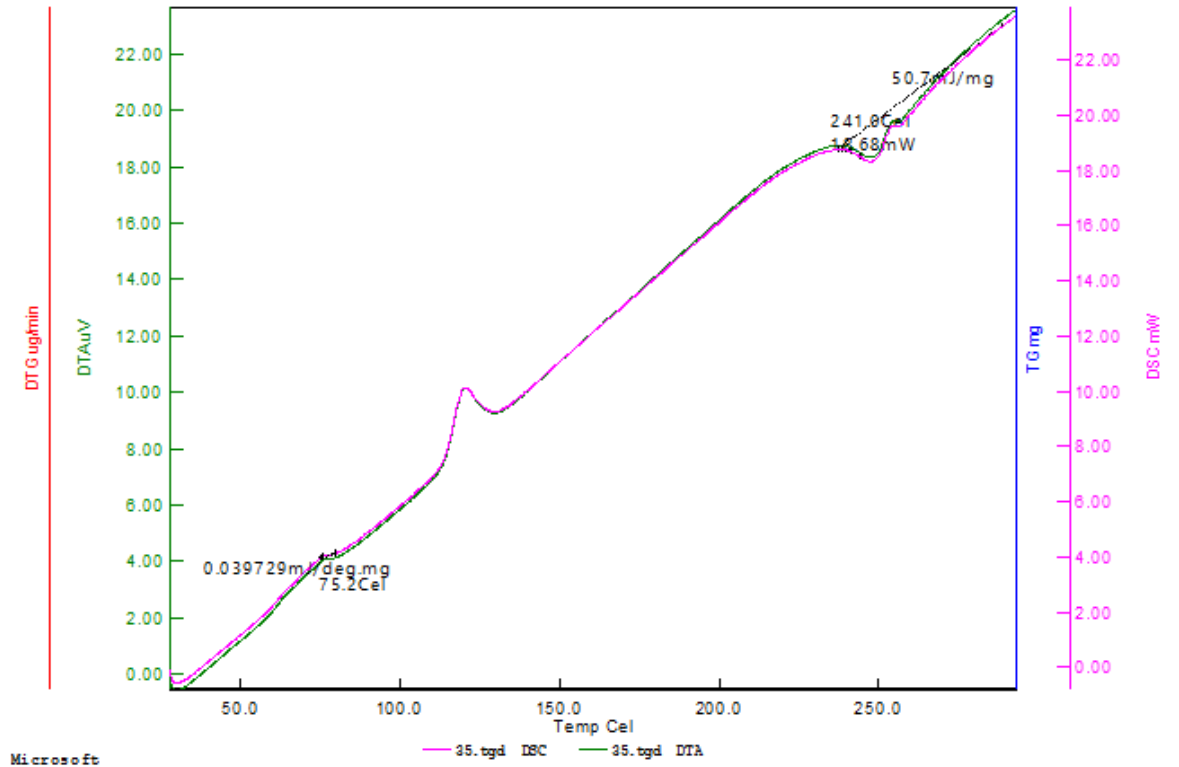




EK-1

TGA Analizleri (devam)

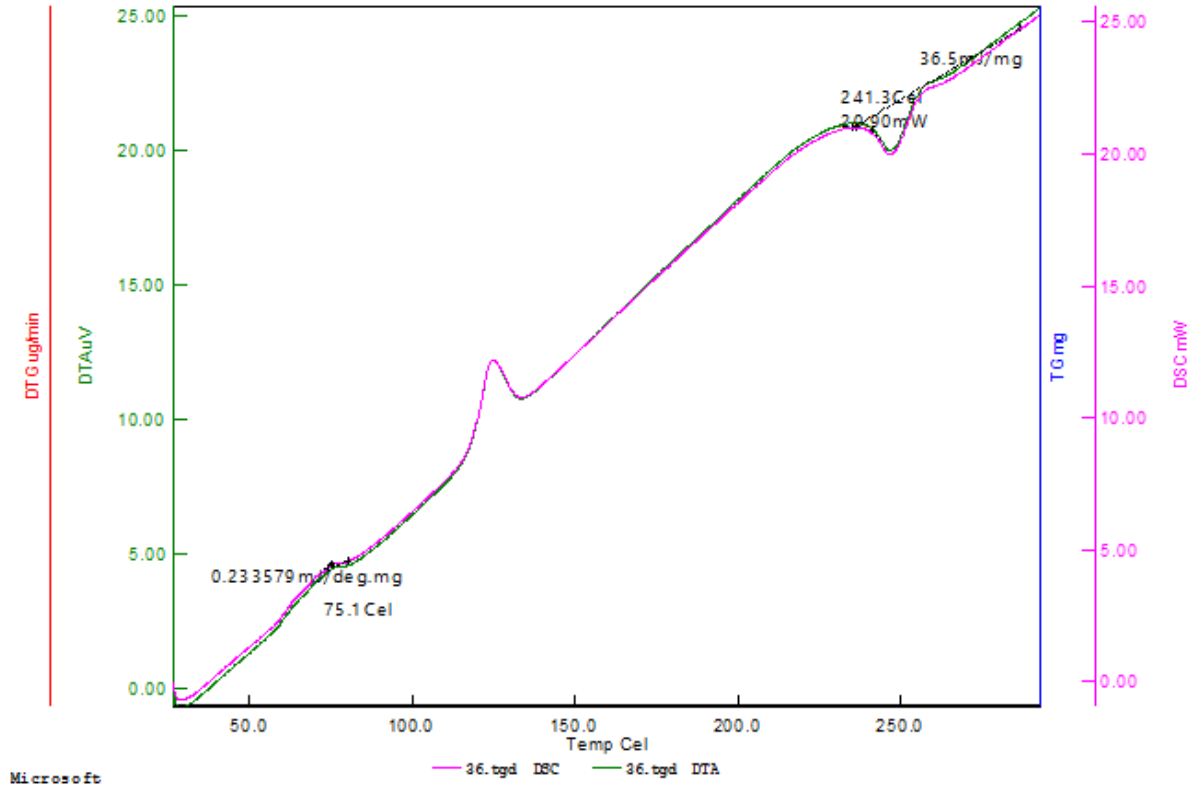
Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	35.tgd	Cal Cel Cal Cel/min min s	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/15/2017	1* 30 65 5 0.0.0.5	Gas1: Nitrogen
Sample Name:	35	2* 65 80 2 0.0.0.5	Pan: Al
Sample Weight:	5.706 mg	3* 8.0.0.30.0 5 0 0.5	



EK-1

TGA Analizleri (devam)

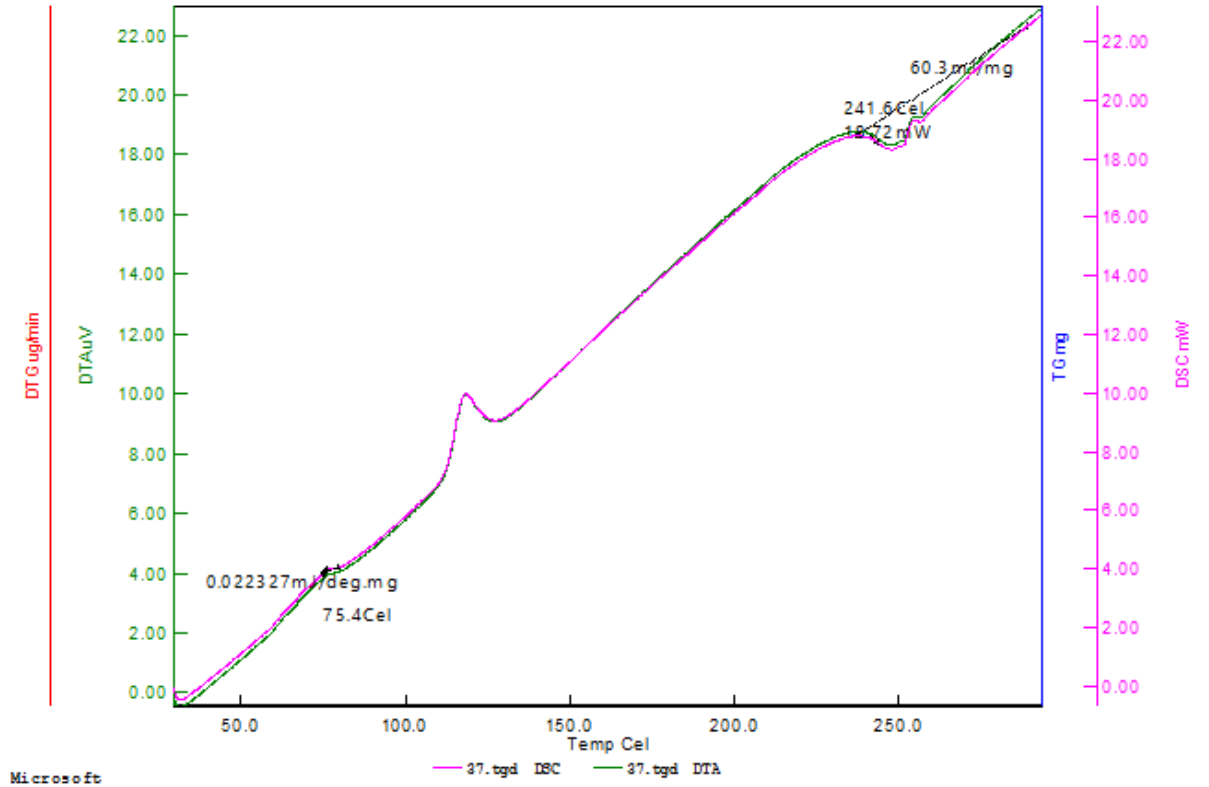
Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	36.tgd	Cal...Cal Cel/min min s	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/16/2017	1* 30 65 5 0...0.5	Gas1: Nitrogen
Sample Name:	36	2* 65 80 2 0...0.5	Fan: A1
Sample Weight:	8.266 mg	3* 80...30.0 5 0 0.5	



EK-1

TGA Analizleri (devam)

Module:	STA	Temperature Program:	Comment:
Data Name:	37.tgd	Cal Cel Cal/min min s	Operator: Lenovo
Measurement Date:	6/16/2017	1* 30 65 5 0.0.5	Gas: Nitrogen
Sample Name:	37	2* 65 80 2 0.0.5	Pan: Al
Sample Weight:	5.673 mg	3* 80.0.30.0 5 0 0.5	



EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ

Sample Details

Sample Name: (Mg2B2O5 1) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 916 917 918

File Name: ERNAM.dts  
Record Number: 944  
Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...  
Dispersant Name: Water  
Dispersant RI: 1,330  
Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

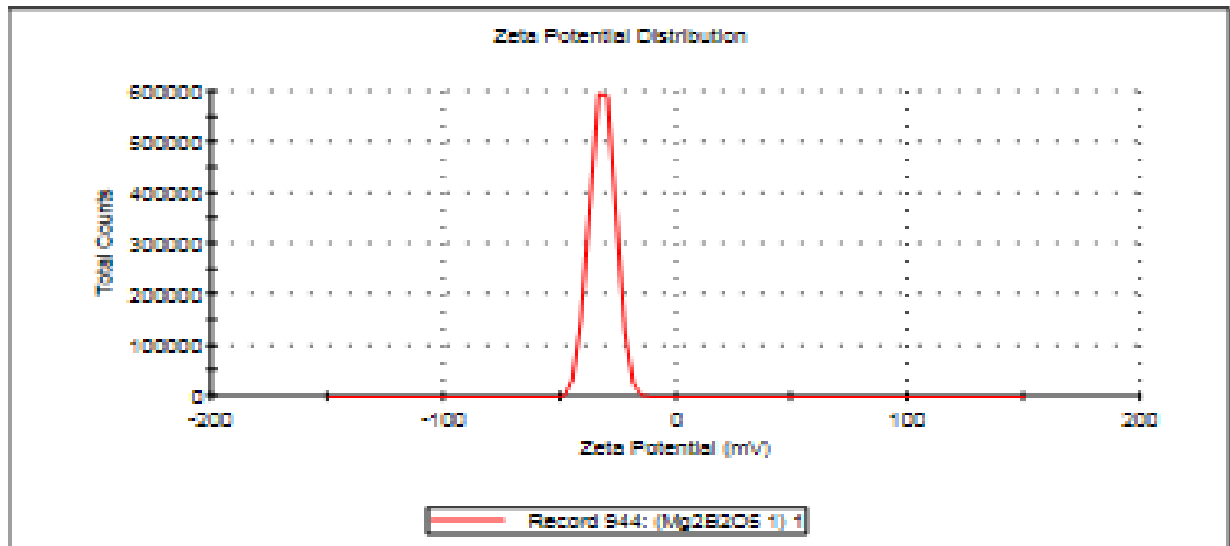
System

Temperature (°C): 24,9  
Count Rate (kcp/s): 1127,1  
Cell Description: Clear disposable zeta c...  
Zeta Runs: 12  
Measurement Position (mm): 2,00  
Attenuator: 7

Results

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -31,6	Peak 1: -31,6	100,0	5,26
Zeta Deviation (mV): 4,90	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (m S/cm): 0,00599	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ(devam)

**Sample Details**

Sample Name: (Mg2B2O5 2) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 926 926 927

File Name: ERNAM.dts  
Record Number: 945  
Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...  
Dispersant Name: Water  
Dispersant RI: 1,330  
Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

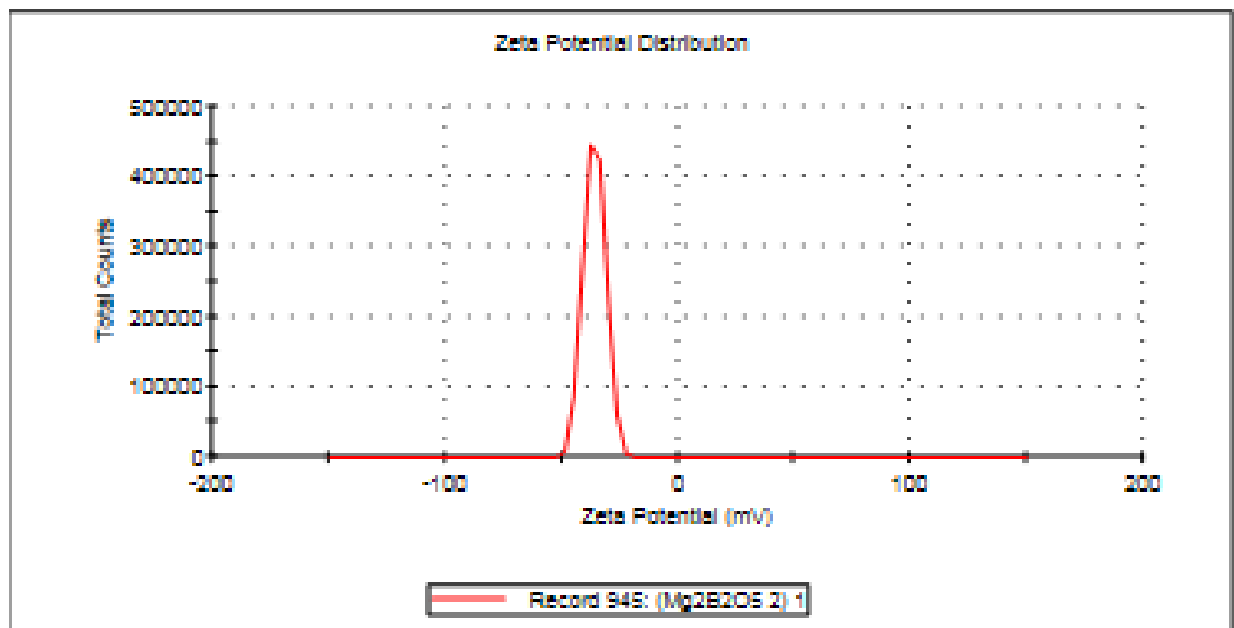
**System**

Temperature (°C): 25,0  
Count Rate (kcp/s): 185,7  
Cell Description: Clear disposable zeta c...  
Zeta Runs: 12  
Measurement Position (mm): 2,00  
Attenuator: 6

**Results**

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -35,6	Peak 1: -35,6	100,0	4,71
Zeta Deviation (mV): 4,52	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (m S/cm): 0,00791	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ(devam)

Sample Details

Sample Name: (Mg2B2O5 3) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 928 929 930

File Name: ERNAM.dts  
Record Number: 946  
Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...  
Dispersant Name: Water  
Dispersant RI: 1,330  
Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

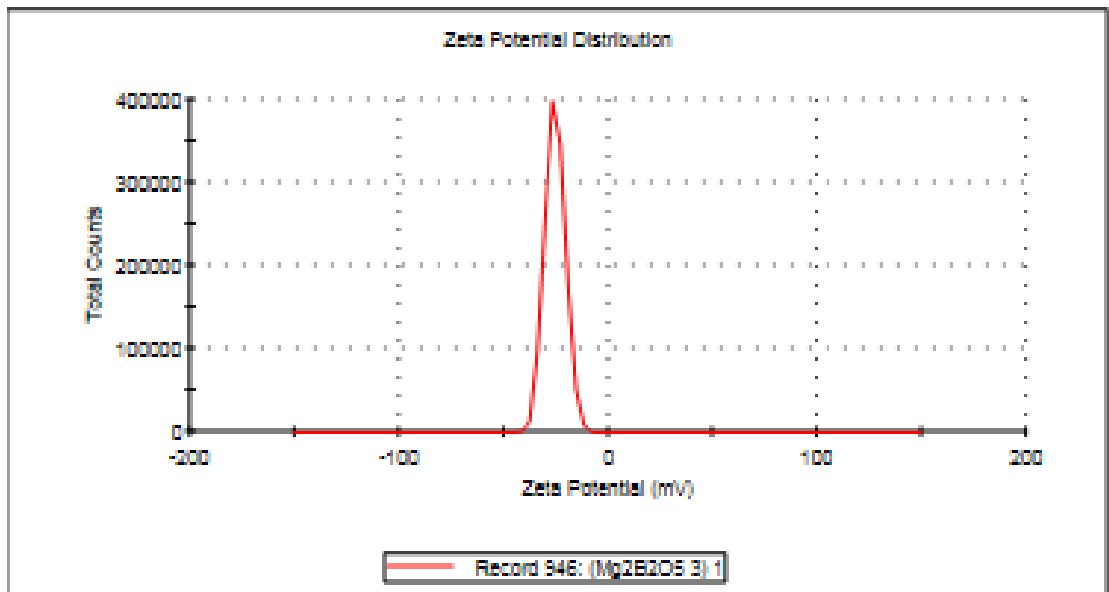
System

Temperature (°C): 25,0  
Count Rate (kcps): 184,6  
Cell Description: Clear disposable zeta c...  
Zeta Runs: 12  
Measurement Position (mm): 2,00  
Attenuator: 6

Results

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -25,5	Peak 1: -25,5	100,0	4,88
Zeta Deviation (mV): 4,72	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (mS/cm): 0,0207	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ(devam)

**Sample Details**

Sample Name: (Mg2B2O5 4) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 932 933 934

File Name: ERNAM.dts

Dispersant Name: Water

Record Number: 947

Dispersant RI: 1,330

Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...

Viscosity (cP): 0,8872

Dispersant Dielectric Constant: 78,5

**System**

Temperature (°C): 25,0

Zeta Runs: 12

Count Rate (kcp/s): 950,9

Measurement Position (mm): 2,00

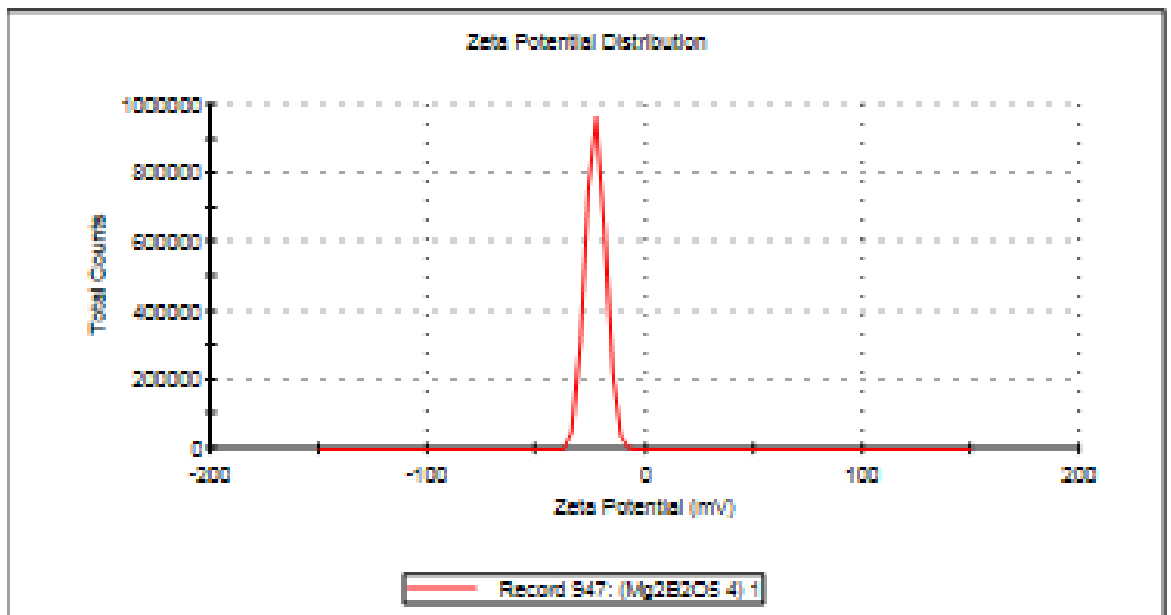
Cell Description: Clear disposable zeta c...

Attenuator: 7

**Results**

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -22,9	Peak 1: -22,9	100,0	4,49
Zeta Deviation (mV): 4,27	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (m S/cm): 0,0376	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ(devam)

**Sample Details**

Sample Name: (Mg2B2O5 5) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 936 936 937

File Name: ERNAM.dta                      Dispersant Name: Water  
Record Number: 948                      Dispersant RI: 1,330  
Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...      Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

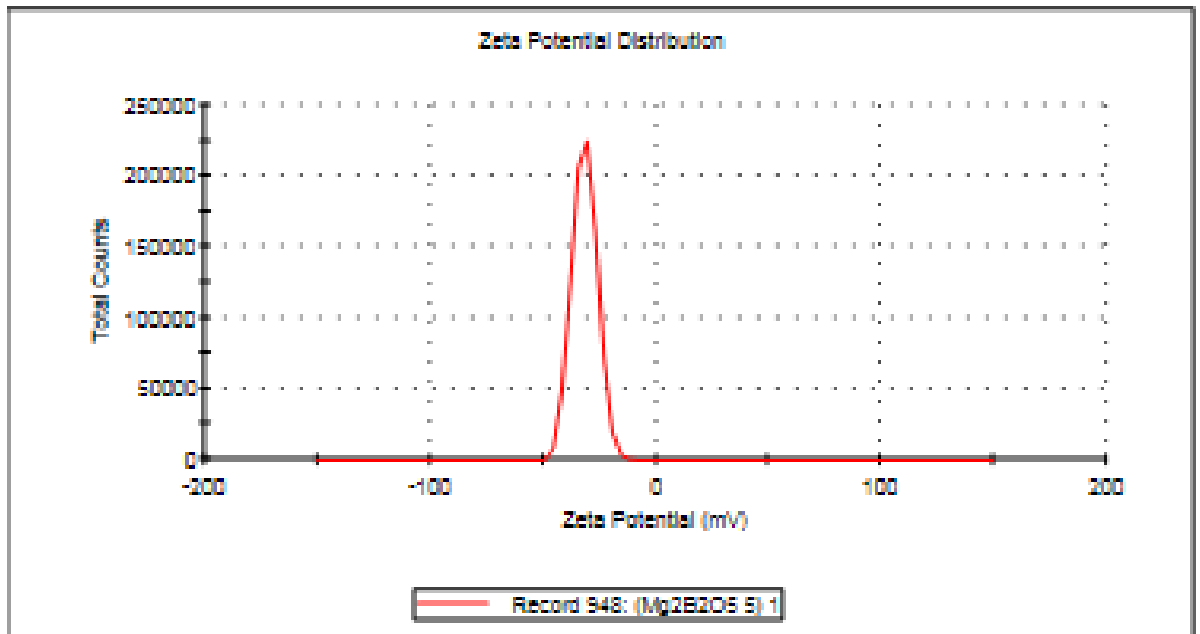
**System**

Temperature (°C): 25,0                      Zeta Runs: 12  
Count Rate (kcps): 50,6                      Measurement Position (mm): 2,00  
Cell Description: Clear disposable zeta c...                      Attenuator: 5

**Results**

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -31,4	Peak 1: -31,4	100,0	5,54
Zeta Deviation (mV): 4,84	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (m S/cm): 0,0511	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**





EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ(devam)

**Sample Details**

Sample Name: (Mg2B2O5 6) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 938 939 940

File Name: ERNAM.dts  
Record Number: 949  
Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...  
Dispersant Name: Water  
Dispersant RI: 1,330  
Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

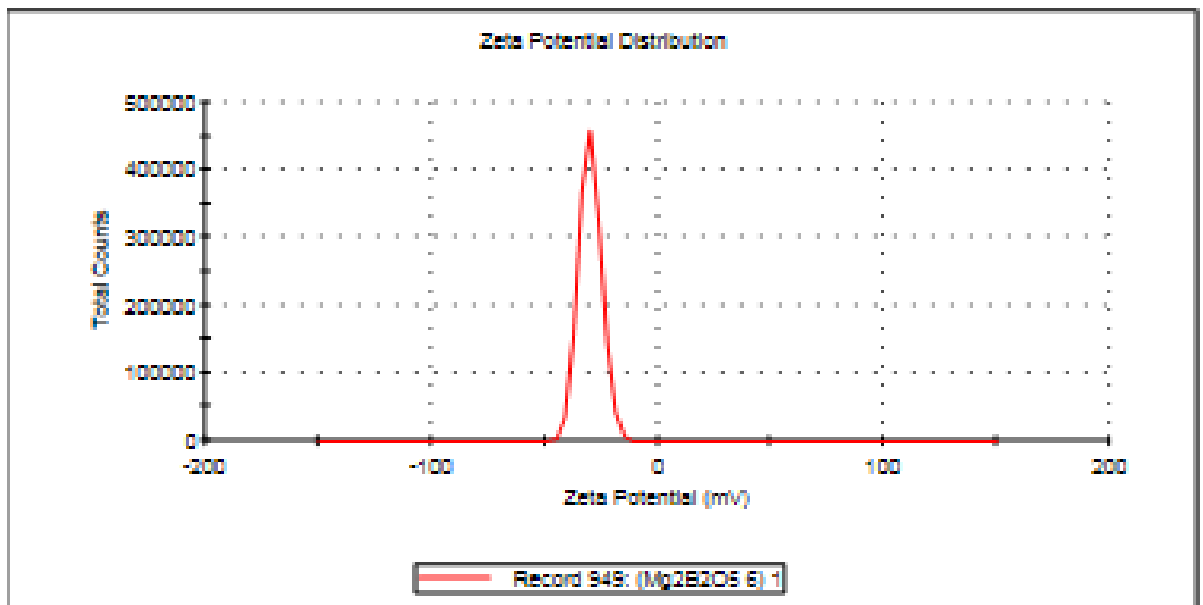
**System**

Temperature (°C): 25,0  
Count Rate (kcps): 288,2  
Cell Description: Clear disposable zeta c...  
Zeta Runs: 12  
Measurement Position (mm): 2,00  
Attenuator: 6

**Results**

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -29,7	Peak 1: -29,7	100,0	5,02
Zeta Deviation (mV): 3,72	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (m S/cm): 0,0146	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



EK-2  
ZETA POTANSİYELİ ANALİZLERİ(devam)

**Sample Details**

Sample Name: (Mg2B2O5 7) 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 941 943

File Name: ERNAM.dts  
Record Number: 950  
Date and Time: 22 Şubat 2017 Çarşamba 12:0...  
Dispersant Name: Water  
Dispersant RI: 1,330  
Viscosity (cP): 0,8872  
Dispersant Dielectric Constant: 78,5

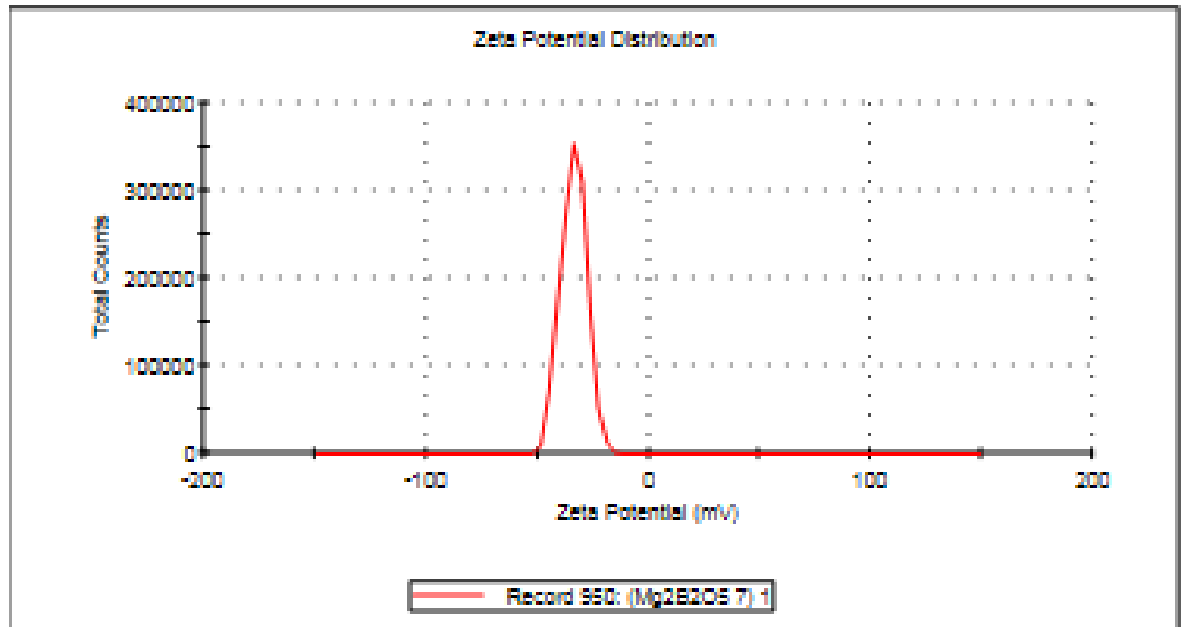
**System**

Temperature (°C): 25,0  
Count Rate (kcps): 137,9  
Cell Description: Clear disposable zeta c...  
Zeta Runs: 12  
Measurement Position (mm): 2,00  
Attenuator: 6

**Results**

	Mean (mV)	Area (%)	Width (mV)
Zeta Potential (mV): -33,4	Peak 1: -33,4	100,0	5,75
Zeta Deviation (mV): 6,38	Peak 2: 0,00	0,0	0,00
Conductivity (m S/cm): 0,0492	Peak 3: 0,00	0,0	0,00

Result quality **Good**



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Esra KILIÇ**

**Doğum Yeri ve Tarihi** : Nevşehir – 18.08.1992

**Uyruğu** : TC

**Tel** : 0507 399 67 80

**E-mail**:esraaa\_kilicc@hotmail.com

**Adres** : 30 Ağustos Mah. Göker Sokak

Belsin Apt. No:7/12

Belsin / Melikgazi / KAYSERİ

### **İŞ DENEYİMİ**

(Eylül 2016- halen ) – Kalite Kontrol Sorumlusu – Meka Plastik

(Haziran 2016 – Ağustos 2016) – Kimya Mühendisi – Adisel Madeni Eşya

(Aralık 2014 – Mayıs 2015 ) – Üretim Şefi – Apak Pazarlama

### **ÖĞRENİM DURUMU**

2015- halen – Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

2010- 2014 – Elazığ Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

2006- 2010 – Nevşehir 2000 Evler Anadolu Lisesi

1998- 2006 – Uçhisar İlköğretim Okulu

