

**MERMER VE POLİETİLENTREFTALAT (PET)
ATIKLARININ YAPI MALZEMESİ OLARAK
GERİ DÖNÜŞÜMÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde ÖZATA

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2009

Bu tez çalışması 08.MUH.02 numaralı proje ile Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERMER ve POLİETİLENTREFTALAT (PET) ATIKLARININ
YAPI MALZEMESİ OLARAK GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Gözde ÖZATA

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

MAYIS 2009

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU danışmanlığında,
Gözde ÖZATA tarafından hazırlanan
Mermer ve Polietilentreftalat (PET) Atıklarının Yapı Malzemesi Olarak Geri Dönüşümü
başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

...../...../.....

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

Üye Yrd. Doç. Dr. Serhat BAŞPINAR

Üye Yrd. Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra Bozkurt
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MERMER ve POLİETİLENTREFTALAT (PET) ATIKLARININ YAPI MALZEMESİ OLARAK GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Gözde ÖZATA

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. M. Galip İÇDUYGU

Hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı sorunların başında çevresel kirliliğin artması gelmektedir. Bu kirliliğin azaltılmasının yolu oluşan atıkların tekrar kullanılmasından geçmektedir. Çevresel kirliliğe yol açan atıkların başında polimerik maddeler bulunmaktadır. Afyon ili için çevresel sorun olan konuların başında ise mermer atıkları gelmektedir. Mermer tozu birçok alanda katkı ya da dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, mevcut kullanım alanları bu sorunun çözümüne katkı sağlayacak kadar bu atıkların tüketimine olanak sağlamamaktadır.

Bu çalışma ile bağlayıcı olarak polimer atıklarının ve dolgu maddesi olarak mermer tozlarının kullanılarak inşaat malzemesi niteliğinde maddelerin üretilmesi hedeflenmektedir.

Bu amaçla Polietilentreftalat (PET) şişeler propilen glikol kullanılarak ısıtılarak işlenmesi sonucu oligomerlere çevrilerek bun adipik asit ve maleik anhidrid ilave edilerek doymamış polyestere dönüştürülecektir. Elde edilen yeni monomerler stiren monomeri ile heteropolimer (reçine) oluşturacak şekilde mermer tozu varlığında polimerleştirilecektir. Aynı zamanda kullanılan reçine, farklı reçine türü, stiren, kobalt naftanat, MEKP ve adipik asit/maleik anhidrit oranları değiştirilerek dayanım değerleri üzerindeki etkileri incelenecektir.

2009, 85 sayfa

Anahtar Kelimeler: PET, Polimer, Doymamış Polyester, Mermer Tozu

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE RECYCLING OF PET (POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)) and MARBLE WASTES as a CONSTRUCTION MATERIAL

Afyon Kocatepe University
Institute for the Natural and Applied Sciences
Department of Ceramics Engineering
Advisor: Assist.Prof.Dr. M.Galip İÇDUYGU

Environmental pollution is one of the problems that are caused by rapid population increase. Recycling of these wastes is the only way of decreasing various pollutions. Polymeric materials are one of the major pollutants in the environment. Marble waste is another problem especially in Afyon region in Turkey. Marble waste can be used in many industries also. However, potential applications of marble waster are not enough to solve this problem either.

In this study, it is aimed to prepare plasterboard by using polymer wastes as a binder and marble dust as a filling material.

With this aim; Polyethylenetreftalat (PET) wastes will be glycolyzed and will be converted into unsaturated polyesters with the addition of adipic acid and maleic anhydride. These new monomers will be copolymerized by addition of styrene monomer and this resin will be employed as a binder in the marble dusts. At the same time the effects of differing ratios of used resin, used type of resin, styrene, cobalt naphtanante, MEKP and adipic acid/maleic anhydride will be investigated on their compression strength.

2009, 85 pages

Keywords: PET, Polymer, Unsaturated Polyester, Marble Dust

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımnda her türlü desteği ve yardımı esirgemeyen danışmanın Yrd. Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU' ya, çeşitli katkılarından dolayı AKÜ-TUAM personeline, birçok yönden bana yardımcı olup yüksek lisans ve lisans öğrenimini sürdüren arkadaşlarıma, sevgili aileme ve bu tezi hazırlamamda emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

Gözde ÖZATA

Mayıs 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
RESİMLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Plastikler	2
2.2 Plastiklerin Genel Özellikleri	3
2.3 Plastiklerin Türleri	4
2.4 Pet Atıkları	6
2.5 Geri Dönüşüm Prosesleri	8
2.6 Glikoliz reaksiyonu ile PET geri dönüşümü	12
2.7 Polyester Reçineler	12
2.8 Doymamış Poliesterler	13
2.9 Doymamış Polyester İşlemleri (Gündüz, 2000)	14
2.9.1 Reçineler	15
2.9.2 Bileşim Malzemeleri	19
2.9.3 Katkılar	19
2.9.4 Dolgular	19
2.9.5 Nemin Etkisi	21
2.9.6 Düşük Profil Katkıları	22
2.9.7 Tikotropik ajanlar	22
2.9.8 Renklendiriciler	23
2.9.9 UV Absorbanlar	24
2.9.10 Alev Geciktiriciler	24

2.9.11 Kalıptan Kurtarma Ajanları	25
2.10 UP Reçinelerin Kür Davranışları	26
2.11 Mermer Tozları	27
2.12 Mermer Atıklarının Çeşitleri	28
2.12.1 Oluşum Yerlerine Göre Mermer Atıkları	28
2.12.2 Boyutlarına Göre Mermer Atıkları	29
2.13 Mermer Atıklarının Kullanım Alanları	30
2.14 Polimerik Beton	33
2.14.1 Türler ve Genel Özellikler	34
2.14.2 Akrilik Polimer Beton	37
2.14.3 Polyester Polimer Beton	37
2.14.4 Epoksi Polimer Beton	38
2.14.5 Furan Polimer Beton	38
2.14.6 Isı ve Aleve Direnç	39
2.14.7 Polimer Beton Avantajları	39
2.14.8 Polimer Beton Dezavantajları	39
3. MATERYAL METOT	40
3.1 Malzemeler	40
3.1.1 PET Parçaları	40
3.1.2 Propilen Glikol	40
3.1.3 Çinko Asetat	41
3.1.4 Maleik Anhidrit	41
3.1.5 Adipik Asit	42
3.1.6 Stiren	43
3.1.7 Metil Etil Keton Peroksit (MEKP)	43
3.1.8 Kobalt Naftanat	44
3.1.9 İzofталik Polyester	45
3.1.10 Ortoftalik Polyester	46
3.1.11 Mermer Tozları	46
3.2 Metot	48
3.2.1 PET Atıklarının Deneyler İçin Hazırlanması	49
3.2.2 Glikoliz	49

3.2.3	Doymamış Polyester Elde Edilmesi	50
3.2.4	Reçinenin Elde Edilmesi	50
3.2.5	Şekillendirme	51
3.2.6	Farklı Oranlarda Poliester Reçine Kullanılarak Kompozitlerin Hazırlanması	52
3.2.7	Farklı Poliester Reçine Türleri İle Kompozitlerin Hazırlanması	53
3.2.8	Farklı Stiren Oranlarında Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	54
3.2.9	Farklı Oranlarda Co-N Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	55
3.2.10	Farklı Oranlarda MEKP Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	56
3.2.11	PET Atıklarından Elde Edilen Reçineden Yola Çıkararak Hazırlanan Farklı Doymamış Polyesterlerin Kullanılması İle Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	56
3.2.12	Analizler İçin Örneklerin Hazırlanması	57
4.	BULGULAR	58
4.1	NMR, DTA ve TGA Analizleri	58
4.2	Poliester Reçine Miktarlarının Etkisi	63
4.3	Ticari Reçineler Kullanıldığında Reçine Miktarına Bağlı Olarak Değişimler	66
4.4	Stiren Oranlarına Bağlı Dayanım Değerleri Değişimi	68
4.5	Kobalt Naftanat Oranları Değişiminin Mukavemete Etkisi	70
4.6	Farklı Oranlarda MEKP Kullanılarak Hazırlanan Kompozit Malzemelerin Dayanım Değerleri	71
4.7	Yeni UP ile Hazırlanmış Örneklerin Dayanımları	75
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ	77
6.	KAYNAKLAR	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

°	derece
MPa	mega paskal
μ	mikron (10^{-6} m)
g	gram
%	yüzde

2. Kısaltmalar

PC	Polimerik Beton
AB	Afyon Beyazı
AS	Akşehir Siyahı
T	Traverten
200	200 mikron altı
UP	Doymamış Polyester
PG	Propilen Glikol
MEKP	Metil Etil Keton Peroksit
Co-n	Kobalt Naftanat
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	PET in kimyasal yapısı 11
Şekil 2.2	Değişik kimyasal yollarla PET geri dönüşümü 11
Şekil 3.1	PET in yapısı 40
Şekil 3.2	Propilen glikolun kimyasal yapısı 41
Şekil 3.3	Çinko asetatın kimyasal yapısı 41
Şekil 3.4	Maleik Anhidritin Kimyasal Yapısı 42
Şekil 3.5	Adipik asitin kimyasal yapısı 42
Şekil 3.6	Siklohegzanolden adipik asit eldesi 42
Şekil 3.7	Stirenin kimyasal yapısı 43
Şekil 3.8	MEKP nin kimyasal yapısı 44
Şekil 3.9	Mermer tozlarının tane boyut dağılımı 47
Şekil 3.10	Deneysel akım şeması 48
Şekil 3.11	PET (polietilen tereftalat) in parçalanarak bis-2 hidroksi etilen tereftalata (BHET) dönüşmesi 49
Şekil 3.12	Bishidroksi etilen tereftalattan doymamış polyester eldesi 50
Şekil 4.1	Oligomerlere ait ¹ H NMR Spektrumu 59
Şekil 4.2	Doymamış poliesterlere ait ¹ H NMR Spektrumu 59
Şekil 4.3	PET, Afyon Beyazı ve traverten için TGA eğrileri 60
Şekil 4.4	PET, Afyon Beyazı ve Traverten için DTA eğrileri 61
Şekil 4.5	%12 reçine içeren tozların dayanımlarının değişim grafiği 63
Şekil 4.6	%16 reçine içeren tozların dayanımlarının değişim grafiği 64
Şekil 4.7	%20 reçine içeren tozların dayanımlarının değişim grafiği 64
Şekil 4.8	Traverten tozu için farklı reçinelerle dayanım grafikleri 66
Şekil 4.9	% 50 Stiren miktarına bağlı olarak mermer tozu numunelerine ait basma dayanımı değerleri 69
Şekil 4.10	% 60 Stiren miktarına bağlı olarak mermer tozu numunelerine ait basma dayanımı değerleri 69
Şekil 4.11	% 70 Stiren miktarına bağlı olarak mermer tozu numunelerine ait basma dayanımı değerleri 69
Şekil 4.12	Co-n yüzdeleri ile dayanımın değişimi 71

Şekil 4.13	% 1 oranında MEKP içeren örnekler	74
Şekil 4.14	% 2 oranında MEKP içeren örnekler	74
Şekil 4.15	% 3 oranında MEKP içeren örnekler	75
Şekil 4.16	Farklı kompozisyondaki UP ile kompozitlerin dayanımları	76

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa No

Resim 3.1	Örneklerin hazırlanmasında kullanılan kalıplar	51
Resim 3.2	%12 (1), %16 (2) ve % 20(3) reçine ihtiva eden örnekler.	52
Resim 3.3	Ortoftalik ve izoftalik reçinelerle hazırlanan örnekler	54
Resim 3.4	%50, %60 ve %70 stiren içeren örnekler	55
Resim 3.5	% 0.25, % 0.75 ve %1 oranlarında kobalt naftanat içeren örnekler	55
Resim 3.6	Saf su ve etanolde yıkanmış doymamış polyester örnekleri	57
Resim 4.1	Örneklerin NaOH, HCl ve saf su içindeki görünümleri	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1	Plastiklerin tanımlanmasında kullanılan kodlar	5
Çizelge 2.2	PET geri dönüşüm maliyet analizi	7
Çizelge 2.3	Plastik ve diğer malzemelerin ısı kapasiteleri	10
Çizelge 2.4	Polyester reçinenin genel özellikleri	13
Çizelge 2.5	Çeşitli dolguların bazı özellikleri	21
Çizelge 2.6	Genel PC ürünleri ve Portland Çimento betonunun tipik özelliklerinin değer aralıkları	35
Çizelge 2.7	Polimer beton temel özellikleri	35
Çizelge 2.8	Polimer beton ürünlerin genel özellikleri ve uygulamaları	36
Çizelge 3.1	Mermer tozlarının kimyasal analizleri	46
Çizelge 3.2	Tozlara ait spesifik yüzey alanları	47
Çizelge 3.3	Deneysel parametreler	52
Çizelge 3.4	Farklı reçine oranları ihtiva eden örneklerin bileşimleri	52
Çizelge 3.5	Doymamış polyester bileşimleri	56
Çizelge 4.1	Grupların karakteristik sinyalleri	58
Çizelge 4.2	Geri dönüşüm ürünü reçine ile hazırlanan örneklerin dayanımları (MPa)	63
Çizelge 4.3	Bazı örneklerin bir haftalık su emme ve kimyasallara dayanım değerleri	65
Çizelge 4.4	Traverten türü mermer tozu için iki tür reçine ile elde edilen dayanım değerleri (MPa)	66
Çizelge 4.5	İzoftalik(1.1, 1.2, 1.3) ve Ortoftalik (2.1, 2.2, 2.3) reçinelerle elde edilen kompozitlerin su emme, hacimsel ve gözeneklilik değerleri	67
Çizelge 4.6	Doymamış polyestere farklı oranlarda stiren ilavesi ile elde edilen dayanım değerleri	68
Çizelge 4.7	Kobalt naftanat için % lere göre dayanımların değişimi	70
Çizelge 4.8	% 20 reçine içeren malzemelerin kompozisyonu	72
Çizelge 4.9	Farklı MEKP yüzdeleri ile hazırlanan kompozitlerin dayanımları	72

Çizelge 4.10	Örneklerin hesaplanan hacim, gözeneklilik, yoğunluk ve su emme değerleri	73
Çizelge 4.11	Reçinelerin kompozisyonlarındaki değişim	75
Çizelge 4.12	Farklı türde UP reçinesiyle elde edilen ürünlerin basma dayanımları	76

1. GİRİŞ

Çevresel kirliliklerin dünyamız için yarattığı sorunların oldukça yaygın olarak hissedildiği, enerji kaynaklarının hızla tükendiği ve sorunların çözümü için alternatifler arandığı şu günlerde geri dönüşümün ülkemiz için oldukça önemli olduğu ortadadır.

Ülke kaynaklarının verimli olarak kullanılması ancak atıkların geri dönüşümünün sağlanması ile mümkündür. Bu şekilde ekonomiye de büyük bir katkı sağlanacaktır. Bir maddenin hammaddelerden yola çıkarak üretilmesinin, geri dönüşümü sağlamış maddelerden üretilmesinde daha ekonomik olduğu zaten bilinmektedir. Atıkların yeniden kullanımı yalnız hammadde kaynaklarının verimli kullanılması açısından değil ülkemizde sıkıntısı çekilen enerjinin kaynaklarının da verimli kullanılmasını sağlayacaktır.

Afyon ili için çevresel sorun olan konuların başında ise mermer atıkları gelmektedir. Mermer tozu birçok alanda katkı ya da dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, mevcut kullanım alanları bu sorunun çözümüne katkı sağlayacak kadar bu atıkların tüketimine olanak sağlamamaktadır.

Diğer bir yandan mermer tozun gibi bölgesel bir atık olmaktan öte tüm dünyada çevresel bir tehdit olan atık polimerlerin bağlayıcı olarak kullanılması gıda sanayinde kullanımı giderek kısıtlanan bu malzemelerin geri dönüşümüne olanak sağlayacak ve çevresel diğer bir sorunun çözülmesine katkıda bulunacaktır. Bu açıdan mermer atıkları içinde polimerlerin bağlayıcı olarak kullanılması oldukça akılcı bir yöntemdir.

Bu çalışma ile bağlayıcı olarak polimer atıklarının ve dolgu maddesi olarak mermer tozlarının kullanılarak inşaat malzemesi niteliğinde maddelerin üretilmesi hedeflenmektedir. Elde edilen bilgiler ile ve çevresel bir sorun olan polimer ve mermer tozu atıklarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Plastikler

Günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelen plastikler, üretim miktarlarının çok olmasına bakılarak, daha fazla geri dönüşüme tabii tutulmalıdırlar. Bunlar için birçok çalışma yapılmasına rağmen, daha birçok türde geri dönüşüm prosesi geliştirmek mümkündür.

Plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşmaktadır. Organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılarıdır. Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen yunanca "plastikos" sözcüğünden gelir. Plastiklerin kaynağı, ham petrol, gaz ve kömürdür.

Plastiğin genelde ana kaynağı petrol rafinerisinden arta kalan maddelerdir. Dünyada üretilen toplam petrolün sadece %4'ü plastik üretimi için kullanılmaktadır.

Ticari olarak yapılan ilk plastikler, yarı sentetiktir. Bunlar, genellikle pamuk artıklarından elde edilen ve insanların sindiremediği bir karbonhidrat olan selülozdan türetilmiştir. Bin sekiz yüz altmış sekiz yılında İngiliz Kimyacı Alexander Parkes, kolayca kalıplanabilen ve biçimlendirilebilen, "Parkenise" (parkesin) adlı bir plastik hazırlamıştır. Parkesin'in küçük miktarlarda hazırlanması kolay olmasına karşın endüstri ölçeğinde üretimi başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bin sekiz yüz yetmiş yılında ABD'de matbaacı John Wesley Hyatt, ticari bakımdan ilk başarılı plastik olan selüloiti Parkesin'e benzer biçimde, ama hintyağı yerine kafuru kullanarak hazırlamıştır. Hyat'ın buluşu kafurun plastikleştirici etkisidir. Bu yeni madde, gözlük çerçeveleri, taraklar, bilardo topları, bıçak ve fotoğraf filmi gibi çok çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmıştır. Herman Standinger 1922 yılında plastiklerin küçük moleküllerin birleştirilmesiyle oluşan dev moleküller ya da polimerler olduğunu göstermiştir. Benzer moleküllerin polimer zincirleri oluşturacak biçimde bağlanması anlamına gelen

polimerizasyon işlemi ile kimya sanayi hızlı bir şekilde gelişme göstermiştir. İkinci Dünya Savaşı plastik endüstrisinin gelişiminde en önemli etkenlerden birisi olmuştur.

2.2 Plastiklerin Genel Özellikleri

Bütün plastikler polimerizasyon ürünüdür. Plastik yapımının ön işlemi bunların monomerlere çevrilmesidir. Etilen gazı en yaygın olarak kullanılan monomerlerden birisidir. Sıcaklık, basınç ve birçok kimyasalın etkisiyle plastik üretiminin ikinci evresi başlamaktadır. Buna polimerizasyon denmektedir. Monomerler, zincir oluşturacak biçimde birbirine bağlanmakta ve resinleri oluşturmaktadır. Etilen, polietilene, propilen, polipropilene, stiren polistirene dönüşmektedir. Böylece, polimer veya plastikler meydana gelmektedir. Polimerizasyon süreci belirli aşamalarda durdurularak belirli özelliklere sahip resinlerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Yüksek yoğunluklular taşınma vb. ye elverişli kapların yapımında, düşük yoğunluklular ise film vb. yapımında kullanılmaktadır.

Polimerizasyon ürünleri doğrudan kullanılabildiği gibi katkı maddeleri ile esneklik, dayanıklılık, ısıya dayanma, ultraviyoleye dayanma gibi özellikleri artırılmakta ve bunlardan değişik ürünlerin imalatında yararlanılmaktadır. Katkı maddeleri aracılığıyla plastiklerin renkleri de değiştirilmektedir. Bu katkı maddeleri plastiklerin %1'lik miktarını oluşturmaktadır. Ancak bazı plastik tiplerinde renklendiriciler %10'lara varabilmektedir. Bazı plastiklerin içerisine %40 oranında plastizerler katılmaktadır. Ancak bu katkı maddelerinin çoğu ağır metaller ve toksik kimyasallar içermektedir. Plastiklerin kullanımı 1970'lerden itibaren artış göstermiş ve sağladığı birçok avantaj kullanımlarını arttırmıştır. Bu avantajları; hafif olduğundan taşıma maliyetinin düşük oluşu, dayanıklı ve oldukça güvenli bir kap oluşu, değişik biçimler verilebilmesi, esnek veya sert biçimlerde yapılabilmesi, iyi bir yalıtkan olması ve nemli yiyecekler ve mikrodalga fırında kullanıma elverişli olmasıdır.

2.3 Plastiklerin Türleri

Plastikler; ısıl sertleşir plastikler (termoset), ısıl yumuşar plastikler (termoplastik) olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Isıl sertleşir plastikler ısıtıldıklarında çözünmez ve erimezler. Çapraz bağlantılarla sertleştirilmişlerdir. Bunlar yeniden ısıtıldıklarında yumuşarlar ancak akışkan hale gelmezler. Bunlar reçineler gibi tekrar kullanılamazlar ancak yeniden üretim sürecine sokulabilirler. Isıl yumuşar reçineler ise birçok kez yumuşatılıp sertleştirilebilirler. Bunlar soğuduklarında biçimlenmiş olurlar. Isıl yumuşarlar:

- * Düşük yoğunluklu polietilen (DYPE)
- * Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)
- * Polistirene (PS)
- * Polipropilen (PP)
- * Polietilen tereftalat (PET veya PETE)
- * Polivinilklorür (PVC) olarak altı gruba ayrılırlar.

DYPE daha çok ambalaj, sera örtüsü, elektrik sanayisinde kullanılırken, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip PP geniş amaçlı bir kullanım alanı vardır. Plastik şişeler, ipelik, optik ve elektrik sanayisinde ve mutfak eşyası yapımında kullanılmaktadır. PE, PP, PVC ve PS toplam plastik kullanımının % 70 inden fazlasını oluşturmaktadır. Bunların yanında PET/PETE'nin de önemli bir yeri vardır. Plastik fabrikasyonu ile çeşitli biçimlerde ürünler elde edilmektedir (Film, elyaf, köpük, şişe, katı cisim vb). Yoğunlukla tek cins, monopolimer malzeme kullanılmakla birlikte bazı uygulamalarda birkaç polimer veya başka maddeleri de içeren katmanlı ve karışımli ürünler de üretilebilmektedir. Bin dokuz yüz seksen yedi yılında Plastik Endüstri Birliği (Society of Plastics Industry) tarafından plastikleri tanımlayıcı kodlar geliştirilmiştir. PET'leri tanımlama Kodu 1'dir. Yoğunluğu 1.33- 1.38 gr/ml dir. Maksimum kullanılabilir sıcaklığı 60 °C dir. Orta sertlikte bir plastiktir. En çok kullanılan plastiklerden biridir. PET, açık veya hafif renkli, yarı saydam, suda yüzebilir ve 250 °C gibi yüksek erime sıcaklığı olan bir plastiktir. Çeşitli boyutlarda içme suyu, meyve suyu, soda ve bitkisel yağ şişeleri, fıstık yağı kavanozu, mikro dalga gıda tepsisi örtüsü ve salata kapları PET

plastığinden yapılmaktadır. PET hızlı yanar, alevleri renksizdir. Yanarken mum kokusu ve sönerken beyaz duman vermektedir.

Şişeler, günümüzde çoğunlukla PET'in reçine halinin kalıba dökülmesi ile yapılmaktadır. PET şişeler etilen ve paroxylen adı verilen iki maddeden yapılmaya başlanmıştır. PET tereftalik asit ve etilen glikol poliesterdir ve dimetil treftalat ve etilen glikolün çoklu tekrarı ile oluşmaktadır. Yüksek ısıya dirençli ve kimyasal olarak kararlı, sağlam, dağılmaya, parçalanmaya ve gaz geçişine dayanıklıdır. Absorbsiyonu düşük olan bir ısıl yumuşar polyesterdir. Saydam değildir. PET aside, çeşitli solventlere, petrol ve yağa dirençlidir. Biçimlendirmek güçtür ve yüksek dirençli bir kap olarak kullanılmaktadır. Soda, gargara, yağ gibi gıda maddelerinin ambalajında, meyve suları, alkollü içecekler, su, temizlik ürünleri ve diğer yiyeceklerin saklanması kullanılmaktadır. Değiştirilmiş PET, mikrodalgada ve fırınlarda 180°C'de 30 dakika ısınabilir. Özellikle mikrodalga fırın kullanımında kullanılan kaptan yiyeceğe orta miktarda katkı maddesi geçişi olmaktadır. PET gıda ambalaj filmleri, farklı şişeler, fiberler için de kullanılmaktadır. Tıpta plastik damar ve implantasyon amacıyla da kullanılabilir (Sevencan, 2007)

Çizelge 2.1 Plastiklerin tanımlanmasında kullanılan kodlar

Dönüşüm No:	Kısaltma	Polimer ismi	Kullanımı
 PETE	PETE ya da PET	Poli-etilen Tereftalat	Poliester fiberler, film, elyaf, köpük, şişe, katı cisim
 HDPE	YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen	Taşınmaya elverişli kapların yapımı, çeşitli şişeler, çantalar, oyun alanı malzemeleri
 V	PVC ya da V	Polivinil klorür	Çit ve parmaklık malzemeleri, yiyecek dışı şişeler
 LDPE	DYPE	Düşük yoğunluklu polietilen	Sera örtüsü, film, ambalaj, elektrik sanayi
 PP	PP	Polipropilen	Plastik şişe, elektrik sanayi, mutfak eşyası
 PS	PS	Polistiren	Oyuncak, video kaset, tepsiler, yalıtım malzemeleri
 OTHER	Diğer	Akrilik, polikarbonat, naylon dahil diğer plastikler	

Sadece şehir çöp dökme alanlarında ve çöp yakma fırınlarında sonlandırmak için kullanılan plastiklerin geri dönüşümü dünya çapında artmaktadır. Herhangi bir teknolojik eğilim olarak mühendislik mesleği önemli rol oynar. Atık plastik ürünler ve paketler belediyelerin katı atıklarının artan bir kısmını oluşturur. Çevre koruma kurumu (EPA) plastiklerin atıklar içinde % 20 lik bir paya sahip olduğunu tahmin ediyor. Geçen yirmi yılda, plastik geri dönüşümü çarpıcı biçimde artmıştır. Yıllar sonra plastiklerin geri dönüşümü, asla geniş yayımlı olmazdı çünkü prosesler etkisiz, çok pahalı veya pratik değildir, çöp dökme alanlarına konu olan atıkların etkisi yön değiştireceği tahmin edilmiştir. 1997 de, NAFTA ülkeleri (USA, Meksika ve Kanada) yaklaşık 1,8 milyon ton PET reçinesi tüketmiştir. 2004 de ise tüketimin 2 katına çıkması beklenmiştir. Yeni uygulamalar PET şişelerde bira bulunmasını içerirler. 1997 de Amerika da 300 000 ton PET şişesi geri dönüştürülmüştür. Bunu yapan kişiler yarım kilo başına 8 ile 11 cent arası ücret alırlar. Temiz PET parçalarının yaklaşık fiyatı 15 cent/kg dır. PET temel olarak tereftalik asit ve etilen glikolle tamamen depolimerize edilebilir. Malzeme ve Kimya Araştırma Enstitüsü (Tsukuba, Japan) PET i dimetil tereftalata depolimerize etmek için metanol kullanan bir proses geliştirmişlerdir. Ancak, açık pazar fiyatı sadece etilen glikol için 11 cent/kg ve tereftalik asit için 14 cent/kg dır. Kullanılmamış PET in fiyatı ise 30 cent/kg dır. Açıkça, eğer atık PET yüksek değerli ürünlerde işlem görürse, PET geri dönüşümü için bu gerçekten teşvik edici ve ekonomik olur.

2.4 Pet Atıkları

Pet genel olarak tekstil ve ambalaj şişeleri üretiminde kullanılan çok yönlü mühendislik plastiklerinden biridir. Tüm dünyada petlerin tüketimi 13 milyon tondur, bunun 9.5 milyon tonu tekstil endüstrisinde işlem görür, 2 milyon tonu ses ve video bantların üretiminde tüketilir, 1.5 milyon tonu da çeşitli ambalaj türlerinin (genelde şişeler) üretiminde kullanılır. Yunanistan'da, mineral suları, zeytinyağı, diğer tohum yağları ve tüm hafif içecekler PET şişelerde sunulur.

Ülkemizde bulunan bir geri dönüşüm tesisinden alınan bilgilere göre PET geri dönüşümü için maliyet analizi aşağıdaki gibidir;

Çizelge 2.2 PET geri dönüşüm maliyet analizi

Giderler	Günlük
Elektrik	400 TL
Kimyasal	250 TL
İşçilik	1250 TL
Nakliye	40 TL
Birim ücret	0.38 TL
Alınan atık ücreti	8360 TL
İşlenen miktar	22000 kg
Geri dönüşüm kapasitesi	16000 kg
Birim maliyet (kg)	0.64 TL

PET in geri dönüşümü polimer geri dönüşümünde en yaygın ve başarılı örnekleri sergiler. Son 6 yıl boyunca batı Avrupa da geri dönüşüm için toplanan miktar 8 kat artmıştır. Kullanılmış PET lerin geri dönüşümünde sıra dışı artışın ana gücü bunların geniş kullanımıdır özellikle insan organizmasında yan etkisi olmadığı için içecek endüstrisindedir. Şu belirtilmelidir ki, PET çevreye direk zarar yaratmaz fakat atık akımında hacimce fazlaca dağılımına bağlı olarak ve atmosferik ve biyolojik ajanlara karşı yüksek mukavemette olmasıyla zararlı bir malzeme olarak tanımlanabilir. Bu yüzden PET in geri dönüşümü sadece katı atık sorununa kısmi çözüm sunmaz fakat bir de ham petrokimyasal ürünlerin ve enerjinin idareli kullanımında katkıda bulunur (Karayannidis, 2003).

Türkiye'de yıllık 165 bin ton pet şişe üretilmektedir. Bunun sadece 40 bin tonu geri dönüştürülmektedir. Her yıl doğaya karışan 125 bin ton PET şişenin maddi değeri 70 milyon dolar olması PET şişeden elyaf üretiminin dikkat edilmesi gereken bir iş fikri olduğunu açıkça göstermektedir. Çevreye verdiği zarar ise daha büyüktür. Türkiye sentetik elyafa yılda 1.7 milyar dolar ödemektedir. Bunun 1 milyar doları geri dönüşümden kazanılan polyester elyafın ithaline gitmektedir. Geri dönüşüm konusuna yeterince önem verilirse 1 milyar doların Türkiye'de kalabileceği düşünülmektedir (Ulçay, 2002).

2.5 Geri Dönüşüm Prosesleri

PET en yaygın geri dönüşümlü polimerik maddelerden biridir. PET in geri dönüşümünün geniş yayılımı için ana isteklendirme onun ambalaj uygulamalarında kullanımıdır, özellikle içecek endüstrisinde. Literatürde PET in geri dönüşümü ve depolimerizasyonun ayrıntıları etraflıca açıklamıştır. Ayrıca mikrop ve lipazlarla dietilen glikol ve PET fiberlerinin biyolojik ayrışabilirliğini çalışılmıştır. Yazarlar ayrıca metodu tanımlayıp ayrışma oranı ve yüzdesini tahmin etmişlerdir.

Tüketilen plastik paket malzemelerinin geri dönüşümü için 3 farklı yaklaşım vardır. Paketleme şu şekillerde olabilir; direk olarak 1.yeniden kullanım, 2.öğütme, eritme ve tekrar şekil vermeye uğrayarak fiziksel olarak tekrar işleme ya da 3.üretimde kullanım için tekrar işleme ve izole edilmiş bileşenlerinin vasıtasıyla kimyasal davranışa konu olmasıdır. EPA (çevre koruma ajansı), ikincil geri dönüşüm olarak fiziksel işlem ve üçüncül geri dönüşüm için kimyasal işlem şeklinde bahseder. Birincil geri dönüşüm endüstride genel bir oluşum olan, yeni ambalajlama için şekillendirilen tüketilmiş hurda ve kazanılmış malzemelerin kullanımından bahseder. EPA yeni makaleler hazırlamak için atık prosesini geri dönüşüm olarak dikkate alır. EPA yeniden kullanımın geri dönüşüm prosesi olarak görmese de, 1, 2 ve 3. derece kuralları kullanarak, ‘zero order’ geri dönüşüm olarak bilinmelidir. Birincil kurtarmada, ambalaj bozulmadan kalır ve özgün şekliyle yeniden kullanılır. 2. ve 3. geri dönüşümde, özgün ambalaj yok edilir ve kalıntılardan yeni ambalaj şekillendirilir.

Yeniden Kullanım: Plastik şişeler cama göre daha çok kirlilik emerek şişe tekrar doldurulduğunda bunları besine aktarabilir. Analitik tutanaklar bunu kanıtlamak için geliştirilmiş olmalı belki, temizlikten sonra, kirlilik seviyeleri, doldurulan şişenin içeriğinin saflığı bozulmadığından, yeterli derecede düşüktür. Yeniden kullanılabilen kaplar, geri dönüşüm için tasarlanandan farklı olarak, tüketici tarafından direk saklanabilir veya evden toplanabilir, kaynaktan kontrollü alım suretiyle.

Ön tüketilmiş atık (birincil geri dönüşüm 1°): Temiz, kirlilik olmayan tek tip atık olarak çok rağbet edilen, düşük maliyet ve basit olmasını garanti eden bir geri dönüşümdür.

Geri dönüşen atık/hurda, ürün kalitesi veya 2.sınıf malzeme olarak kullanılmasını temin için kullanılmamış malzeme ile karıştırılır. Yiyeceklerle temas eden malzeme üretimi süresince endüstriyel atık üretiminin birincil geri dönüşümü tüketiciye risk ortaya çıkardığı tahmin edilmemiştir.

Fiziksel reproses (2°geri dönüşüm): Fiziksel proses plastik ambalajın öğütme, eritme ve yeniden şekillendirilmesini kapsar. Temel polimer işlem boyunca değişime uğramaz. Öğütme veya eritme aşamalarında işleme uğrayan malzeme kullanılmamış polimerle harmanlanabilir. İkincil geri dönüşüm prosesi, kısmen geri dönüşümcü kontrollerde yetersiz kalırsa, besinlere temas eden maddelerin üretimi için uygunsuz olmasına yol açabilen bazı sorunlar ortaya çıkarır.

Kimyasal reproses (3° geri dönüşüm) : Bu proses oligomer/monomerle sonuçlanan saflaştırma ve yeniden kullanılacak rejenere ambalaj malzemesinin depolimerizasyon ile oluşmasını kapsar. Monomerler sonra re-polimerize olur ve rejenere/yenilenmiş polimer yeni ambalajlama için şekillendirilir. Yenilenmiş polimer veya monomer ya da ikisi saf malzemelerle harmanlanabilir. Yenilenme prosesi; distilasyon, kristalizasyon ve ek kimyasal reaksiyon gibi farklı saflaştırma işlemlerine ek olarak çeşitli monomer/polimer saflaştırma basamakları içerebilir.

4°geri dönüşüm: Plastik atık yönetimi dördüncü işlemi enerji içeriğini geri almaktır. Yakma işlemi, enerji sağlama amaçlı, çöp alanlarının bertaraf edilmesini sonlandırabilen, geri dönüşüm olanaklarının yetersiz olması sebebiyle, organik malzemenin hacmini azaltan en etkili yoldur. Plastikler, ya termoset ya da termoplastik, aslında yüksek verimli enerji kaynaklarıdır. Isıtılan bir litre yağ 10200 kcal net kalorifik değere sahip olsa da 1 kg plastik 11000 kcal enerji değeri salar. Karşılaştırma için, 1 kg tebeşir briketlerinin 4 800 kcal net kalorifik değere sahip olduğu bahsedilmiştir. Tahmin edilir ki 1 ton atığın yanmasıyla, yaklaşık 250 litre ısıtma yağı elde edilir. Belediye katı atığının temiz bir şekilde yakılması İsveç ve Almanya (toplam MSW (kentsel katı atık) nin %50si), Danimarka(%65), İsviçre (%80) ve Japonya(%70) ülkelerinde geniş kabul görmüştür. Zorlu emisyon yönetmeliklerine rağmen Almanya da 50 çöp yakma birimi

çalışmaktadır (Nikles, 2004). Aşağıda çeşitli malzemelerin ısı kapasiteleri görülmektedir.

Çizelge 2.3 Plastik ve diğer malzemelerin ısı kapasiteleri (Mella, 2005)

Malzeme	Isı kapasitesi (MJ/kg)	Malzeme	Isı kapasitesi (MJ/kg)
PVC	18	Ağır yağ yakıtı	41
PE	27	Kömür	26
PET	46	Doğal gaz	36
PS	41	Öğütülmüş fosil	10
ABS	35	Kağıt	17

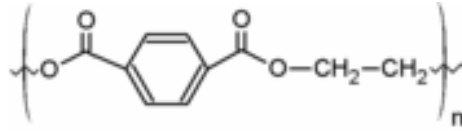
Plastikler çöpe atıldığı zaman çürümeden, paslanmadan, çözünmeden ve biyolojik olarak bozulmadan doğada uzun yıllar kalmaktadır. Bazı plastikler, doğada 700 yıl bozulmadan kalabilmektedir. Suyun ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Sulardaki canlılara zarar vermekte ve hatta ölümlerine neden olmaktadır.

İlk PET geri dönüşüm projesi 1976 yılında St. Jude Polymers adında bir şirket tarafından başlatılmıştır. Plastiklerin niteliğinin önceden belirlenmeden ve bu niteliklere göre ayırımları yapılmaksızın yeniden kullanıma sokulması önemli ikincil ürün sorunları yaratabilecektir. Üstelik plastik yeniden üretiminin enerji ve çevre maliyeti çok yüksek olabilmektedir. Yeniden kullanım sırasındaki bozunma işlemleri toksik ve kanserojen birçok maddenin çevreye yayılmasına neden olabilmektedir.

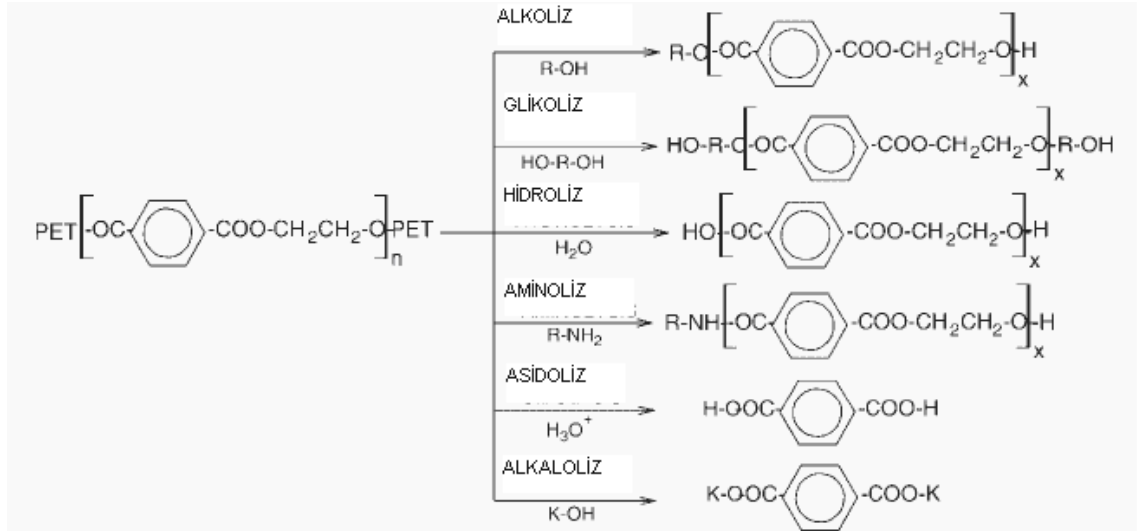
Amerikan Plastik Konseyi'nin 2002 yılındaki toplantısında PET geri dönüşümünün tekrar hızlandırılması başlığı tartışılmıştır. İki bin iki yılı Ulusal Tüketici Plastik Geri Dönüşüm Raporu'na (National Post-Consumer Plastic Recycle Report) göre 1994'te PET geri dönüşüm hızı %38 iken, 2002 yılında %20'ye kadar düşmüştür. YYPE geri dönüşüm hızı 1994 yılında %12'den 2002'de %24'e yükselmiştir. Avustralya'da her yıl 80 bin ton PET ürününün 25 bin tonu (%31) geri dönüştürülerek tekrar kullanılmaktadır. Türkiye'deki katı atıklarda plastikler, ağırlıkça %5-9, hacimce ise %15-20 oranında çöplerde bulunmaktadır. Türkiye'de tüketilen ısıl yumuşakların geri kazanım yüzdesinin, PE'de %40, PVC'de %10, PP'de %10 ve PS'de ise %20 civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Gelişmiş ülkelerde artık plastik mamullerin altına hangi tip plastikten yapıldığının yazılması ve atık toplama bölgelerinde tiplerine göre ayrılarak yeniden kullanıma tek tip plastik olarak sokulması yolunda düzenlemeler başlamıştır. ABD’de 1990 yılında atık dolaşımına giren plastiklerin %2’si, plastik içecek şişelerinin ise %36’sı yeniden kullanıma sokulmuştur. Plastik endüstrisi giderek daha fazla türde plastik oluşturacak biçimde gelişmesini sürdürmektedir. Bin dokuz yüz doksanlı yıllarda kağıt ve kartonların %29’u, camların %20’si ve alüminyumun %38’i yeniden kullanıma sokulmuştur.

Şekil 2.1 de PET in kimyasal yapısı görülmektedir. Şekil 2.2 de ise farklı geri dönüşüm yöntemlerinin kimyasal ifadesi görülmektedir.



Şekil 2.1 PET in kimyasal yapısı



Şekil 2.2 Değişik kimyasal yollarla PET geri dönüşümü

2.6 Glikoliz reaksiyonu ile PET geri dönüşümü

Glikoliz reaksiyonu, trans-esterleşme katalizörleriyle, ester bağlarının kırılıp hidroksil uç birimleriyle yer değiştirdiği, genelde metal asetatlar varlığında moleküler bozunmadır. PET atığı; glikolizle oligomerik diol ve poliol elde etmek için ya da monomer birimlerine glikolize olmak için, bis(2-hidroksietil) tereftalat (BHET) veya dimetil tereftalat, depolimerize olabilir (Nikles, 2004).

Doymamış polyesterler için glikoliz uygun bir depolimerizasyon metodudur. Doymamış polyesterler kaplama teknolojisi alanında geniş olarak kullanılmaktadır. Maliyet olarak ucuzlardır ve farklı uygulamalarda hem polimer zincirin doğasını değiştirerek hem de monomer reçinenin oranını değiştirerek kolayca bağdaşabilir durumdadır. İzofthalik ve ortoftalik reçinelere göre polyester reçineler daha doğrusal yapıdadırlar bu çapraz bağlanmada iyileştirme olarak daha yüksek değerlere ulaşılır ve bu daha homojen bir ağ yapı sağlar. Bu da daha yüksek değerlerde mukavemet, tokluk ve sertlik demektir. Diğer bir avantaj ise proses süresinde önemli bir azalma olmasıdır çünkü maleik anhidrit izofthalik asit veya ftalik anhidrit asit bazlı oligomerlere göre PET bazlı poliollerle daha hızlı reaksiyona girer.

2.7 Polyester Reçineler

Polyester reçineler, doymuş ve doymamış polyester reçineler olarak ikiye ayrılır. Doymuş polyester reçineler, polietilen tereftalat veya terilen gibi termoplastik özellik gösteren ve enjeksiyon kalıplamada, elyaf üretiminde kullanılan reçinelerdir. Doymamış polyester reçineler, uygun bir katalizör ile çapraz bağ oluşturan termoset özellikli reçinelerdir. Lif takviyeli üretimlerde genellikle doymamış polyester reçineler kullanılır.

Polyester reçinenin avantajları; düşük viskoziteye sahip olması, kür zamanının kısa oluşu, maliyetinin düşük olması, değişik amaçlar için formülasyon kolaylığının oluşu şeklinde sıralanabilir. Dezavantajları ise; hacimsel çekmeye uğraması ve katılaştıktan sonra çekmesidir. Çekme önemli bir problemdir. Bu yüzden düzgün yüzeyler elde

edilemez. Özellikle alkali ortamlarda korozyon mukavemeti düşüktür. Bünyesine su alarak bozulur (Viksne, 2002). Reçinenin genel özellikleri çizelge 2.4 de görülmektedir.

Çizelge 2.4 Polyester reçinenin genel özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	(g/ cm ³)	1.1 – 1.4
Çekme Modülü	(Gpa)	1.2 - 4.0
Kayma Modülü	(Gpa)	1.0 - 2.0
Çekme Dayanımı	(Mpa)	42 – 90
Basma Dayanımı	(Mpa)	140
Poisson Oranı	(%)	0.35 - 0.36
Kopma Uzaması	(°C)	2 – 6
Isıl Genleşme Katsayısı	Cm/cm ³ °C ⁻¹ (x10) ⁻⁶	60 – 70
Kullanım Sıcaklığı	°C	100
Çekme Oranı	%	5 – 12

2.8 Doymamış Polyesterler

Polimer zincirlerinde çift bağlar bulunan poliester polimerler için kullanılır. Bu tür poliesterler glikoller ve anhidritler (veya asitlerinden) arasındaki tepkime üzerine sentezlenebilir.

Doymamış polyesterlerin kalitesi çapraz bağ yakınlığından bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerlerin modülü ve ısıl kararlılığında yükselme olur buna karşılık darbe mukavemeti düşer.

Doymamış poliesterlerin kolay işlenme, uçucu yan ürün oluşturmama, hızlı çapraz bağlanma, açık renk ve boyutsal kararlılık gibi avantajları vardır. Ayrıca fiziksel ve elektriksel özellikleri de iyidir. Kimyasal maddelerden fazla etkilenmezler. Reçine karışımının bileşimi ayarlanarak alev almaya, kimyasallara ve yaşlanmaya karşı dirençleri ilerletilebilir. Bu nedenle denizcilik ve inşaat alanında en çok kullanılan termoset reçinedir.

Kompozit malzemelerde kullanılan diğer 2 tür poliester reçine vardır; daha ekonomik olan ortoftalik(genel amaçlı kimyasal dirençli) ve suya mukavemet gibi daha iyi özelliklere sahip olan isoftalik(yüksek kimyasal dayanımlı) polyester. Poliester reçinelerini polimerizasyon süreçlerinin tamamlaması için katalizör ve hızlandırıcı olarak adlandırılan ek maddelere ihtiyaç duyarlar. Türkiye’de Cam Elyaf A.Ş. nin yanı sıra Boytek Reçine Boya ve Kimya Sanayi Ticaret A.Ş. gibi firmalar da genel amaçlı kullanımlar için polyester üretmektedir (Cam Elyaf, 1997).

2.9 Doymamış Polyester İşlemleri (Gündüz, 2000)

Doymamış polyesterler (UPler) uç kısımdaki doymamışlıkla önpolimerden ve bir vinil monomerden oluşurlar. Önpolimer doymuş ve doymamış çift bazlı asitlerin dihidrik alkollerle etkileşiminden elde edilir. Vinil monomeri polimerizasyon üzerinden uç kısımdan doymamış asit bölgelerini çapraz bağlar ve üç boyutlu ağ yapı oluşur. Kesin şekilde asitlerin, alkollerin ve monomerlerin kimyasal yapılarına bağlı olarak sert ve gevrek ya da yumuşak ve esnek olarak belirtilebilirler.

UP lerin tarihi 2.dünya savaşından hemen önce başlamıştır ve 1941 de ticarileşmiştir. Kısaca 2. dünya savaşından sonra desteklendirilmiş UP ürünleri piyasada yer almıştır. UP reçine sistemleri endüstride ilk geniş kullanımlı fiber destekli malzemelerdir ve yüksek teşvik ve endüstride yeni bir alanın gelişmesine hız vermişlerdir. Daha sonra UP reçineler polimer kompozitlerin temel bileşeni haline gelmiştir.

Yüksek mekanik mukavemetli, ağırlığa oranla yüksek mukavemette, iyi kimyasal mukavemette, elektrik yalıtımı, düşük maliyet, kolay işlemeli ve çok yönlüdürler.

2.9.1 Reçineler

Kimyasal kompozisyon: Genelde dihidrik alkoller için, propilen, etilen ve dietilen glikoller ve asitler için ftalik, adipik ve maleik anhidritler kullanılır. Maleik anhidritin kullanımı (ya da asit) vinil monomerlerle etkileşim için önpolimer uçlarındaki ulaşılabilen kısımları birleştirmek için gereklidir. En çok kullanılan vinil monomer stirenken, a-metil stiren, metil akrilat, metil metakrilat, akrilonitril, dialil ftalat ve triallil siyanurat yardımcı monomer olarak kullanılabilir.

Üretim tekniği yeterince bilinir ve çok yönlü donanım ve kontrolleri gerektirmez. Tepkime inert atmosfer altında sarılı bir reaktör takımında karıştırıcı ve soğutucu ile donatılmış şekilde gerçekleştirilir. Üretilen reçine inhibitör olarak eklenen hidrokinona bağlı olarak soluk saman rengi olur ve viskozite olarak balı andırır.

UP ler gevrek ve sert veya yumuşak ve esnek şekillenebilirler. Propilen glikol (1,3) polimer zincirlere ve son ürünlere yüksek esneklik veren dietilen glikol göre uzun alkollere sert ürün verirler. Propilen glikol ve dietilen glikol istenen mekanik özellikte polimeri sentezlemek için uygun oranlarda karıştırılabilirler. Ürünün sertliği ayrıca doymuş/doymamış asitlerin oranlarının değiştirilmesiyle de değiştirilebilir. Orandaki artış esnekliği de artırır.

Propilen glikol, ortoftalik anhidrit, maleik anhidrit ve stirenden üretilen reçine kısıtlı ısı kararlılık ve kimyasal dirence karşı düşük maliyetine bağlı olarak birçok uygulamada baskın kullanımı vardır. İzoftalik asitler ortoftalik reçine ürünlerine göre ürüne daha iyi mekanik, ısı ve kimyasal özellikte beraber daha yüksek bir kalite verir fakat kıyasla daha pahalıdır.

Bisfenol A fumaratların kullanımı yapıya aromatisite verir ve yüksek ısı kararlılıkta, kimyasal dirençte ve sertlikte ürünler elde edilir. Bu ürünler özel olarak yüksek performanslı uygulamalarda kullanılır.

Akrilatlarla stirenin kısmi yer değiştirmesi viskoziteyi düşürür ve kompozitlerde fibere daha iyi bir yapışma sağlar. Akrilonitril çok iyi mekanik özellik verir ve hem sertliği

hem de darbe mukavemetini artırır. %40 stirenli propline glikol temelli UP nin darbe mukavemeti 14 J/m-en ve %20 lik bir akrilonitril ilavesi 39 J/m-en e çıkarır. % 11 akrilonitril ilavesi sertliği 12 BUN den 26 BUN ye çıkarır.

Tetrakloro- veya tetrabromoftalik anhidrit gibi bazı halojenik bileşenler geç alev alan reçineler yapmak için önpolimerin sentezinde kullanılabilir. Bromin içeriği kendiliğinden tükenen polyester yapmak için yaklaşık %12 olmalıdır. Alev almayı geciktiren bileşenler ya uçlara kimyasal olarak bağlıdır ya da reçineye fiziksel olarak eklidir ve mekanik mukavemeti azaltıcı eğilimdedirler.

Polimerizasyondan şekillenen polistiren zincirler önpolimer zincirlerindeki maleik anhidrit kümelerini bağlar ve böylece üç boyutlu bir ağ oluşur. Maleik anhidrit yüksek sıcaklıkta polyesterleşme esnasında fumarata dönüşür. Bu dönüşüm stirenle reaksiyon için fumarat maleattan daha yüksek reaktiflikte olduktan sonra önpolimerin sentezinde gerçekleşmelidir.

Bir diğer tür önpolimer zincirin iki ucundaki doymamış kümelere sahip bir bisfenol di epoksit ile tek fonksiyonlu doymamış asidin etkileşiminden elde edilir. Daha sonra stiren gibi bir vinil monomerle karıştırılır. Bu reçineye vinil ester denilir ve görünüşü, kullanım özellikleri ve kürlenmesi UP reçinelere benzerdir. UP lerden daha fazla maliyetlidir fakat daha üstün mekanik ve kimyasal özelliktedirler.

Bu geleneksel reçinelerden başka, UP temelli iç içe nüfus etmiş polimerler ve izosiyanatla koyulaştırılmış UP reçineler ileride önem arz etmesi düşünülmektedir.

Son biçimdeki her şekillenme UP reçinenin sertleşme ya da kürlenmesi ile mümkün olur. Preoksitler ve azo azin bileşenleri %1-2 miktarlarında başlatıcı veya katalizör olarak kullanılabilir. Kürlenme sıcaklığı başlatıcının ayrışma-dekompozisyon sıcaklığı ile ayarlanır. Oda sıcaklığında uygulamalar için MEKP, ılık sıcaklık için (60-90 °C) benzoil peroksit ve sıcak pres veya fırında kürlenme için (yaklaşık 130-150°C) di-t-bütıl peroksit ya da t-bütıl perbenzoat ile karıştırılmış benzoil peroksit reçinenin yüze birkaçı miktarında karıştırılır. Peroksitlerin ayrışmasını hızlandırmak için, kobalt naftanat veya

kobalt oktanat düşük seviyelerde örn. %0.01 gibi kullanılabilir. Fazla miktarda hızlandırıcı kullanımı ürün içinde kararmalara ve baloncuk oluşumlarına neden olmaktadır. Ekzotermik pik iyi kalitede ürün elde etmek için kontrol edilmelidir.

Reçine seçimi: Genelde reçineden kasıt 1,3 propilen glikol, ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve stirenin sentezidir. Ftalik ve maleik anhidritler eş molar miktarlardadırlar. Bu reçine pazardaki en ulaşılabilir olanıdır ve soğukta stoklama ve bazı sıcak kalıplamalar için uygunlardır. Maleik anhiditin birazı ile adipik asit ya da sebasik asitin yerdeğiştirmesi esnek ürünler verir.

Benzer nitelikli reçineler propilen glikolün dietilen glikolle yer değiştirmesi ile de elde edilebilir. Bu reçineler bazen plastisize reçineler olarak ifade edilirler. Bu reçinelerden elde edilen taneler kıyasla yumuşaktır, yüksek darbe dirençli fakat düşük eğme ve çekme mukavemetine sahiplerdir. Akrilonitril mekanik özellikleri artırmak için ilave edilebilir.

Bu reçineler ayrı olarak satılabilirler, ayrıca aranılan özellikler için genel amaçlı reçinelerle harmanlanabilirler.

Fiber destekli nesnelerin üretiminde, hızlı set alan bir reçine kalıp yüzeyine uygulanır ve stok öncesi jelleşir. Bu jel-kaplama olarak ifade edilir ve tabakaların yüzey görünüşünü geliştirir. Plastikleştirici UP reçineler sıkça gel kaplamalar için kullanılır. Esnek yüzey tabakası kolaylıkla son ürünün önemli bir kısmı olabilir.

Dayanıklı ve ısı dirençli hizmetler için yüksek aromatiklikte reçineler seçilmelidir. Katkılar ve dolgular belirgin özellik değişimleri katarlar ve ideal miktarlarda eklenmeleri gerekmektedir.

Güvenlik: UP reçineler makul raf ömrüne sahip olmaları için 25°C altında tutulmaları gerekir. Isı, güneş ışığı ve enerjik radyasyon raf ömrüne zıt yönde etki ederler. UP reçineler kompozisyondaki stirene bağlı olarak alev almayan malzemeler olarak sınıflandırılır. Elverişli havalandırma depo odalarında gereklidir.

Peroksitler güçlü oksidasyon ajanlarıdır ve dikkatli kullanılmaları gerekir. Başlatıcılar ve hızlandırıcılar dekompozisyonu minimize etmek için serin ve karanlık bir yerde tutulmaları gerekmektedir. Hızlandırıcılar başlatıcılarla karıştırılmamalıdır yoksa şiddetli bir reaksiyon meydana gelebilir. Peroksitler ve hızlandırıcılar eklenmeden önce reçinelerle iyice karıştırılmalıdırlar.

Dökümleme: UPlerin çeşitli uygulamalarda soğuk ortam çömlekleme-potting bileşenleri olarak kapsamlı kullanımı vardır. Üretilecek ürünün boyut ve şeklinde sınırlama yoktur. Geniş ve karmaşık taneler maliyetsiz kalıplarda ayrıntılı incelikte başarılı bir şekilde üretilirler. Başlatıcı ve hızlandırıcı ilk önce daha sonra kalıba dökülecek olan reçineye homojen olarak eklenir.

UP dökümleme daha önceleri dekoratif parçaların üretiminde, inci düğmeler, bıçak, şemsiye sapı gibi gösterişli pastel perdelerde, elektrik endüstrisinde parçaları, grupları kapsamak için kullanılırlar. En önemli döküm uygulaması inci düğme üretimidir. Uygun renklerle karışmış reçine dik konumda hücreli ince tabaka içine dökümlenir. Pigment olarak eğer organik boya maddesi kullanılırsa, reçinenin jelleşmesinde artan sıcaklığa bağlı olarak renk kaybı olmamalıdır. Anataz titanyum dioksit ve karbon siyahı beyaz ve siyah renk verici olarak kullanılmamalıdır çünkü reçine kürlenmesinde engelleyici olurlar. Düğmeler tamamen sertleşmeden döküm tabakasının dışına basılır. Santrifüj döküm makineleri ayrıca tabaka üretimi için de kullanılabilir. Bu durumda hızlı bir soğuk ortam katalizör sistemi kullanılmalıdır ya da kürleme sıcaklığı 60°C ye çıkmalıdır. Düğmeler kesildikten sonra sıcak gliserinde sonradan kürlenmeleri tercih edilir. Üretilen düğme boşlukları sonra makinelenir.

Döküm işleminde otomasyon genelde kullanışsızdır çünkü ürünün çoğu hazırda var olan değerli bir nesne olan dekoratif türevdir. Ancak santrifüj ve rotasyonel döküm cihazları oyuklu şekillerin kalıplanması için kullanılabilir. Hız genellikle 10-100 devir arasında değişir.

Sıva, beton gibi gözenekli nesneler UP aşılama ile güçlendirilebilir. Ancak vinil monomer aşılmasıyla bunlar daha düşük viskozitede olduklarından ve daha küçük

gözeneklere nüfuz etmelerinden dolayı sıkça UP aşılması yerine kullanılırlar. Gevşek arkeolojik nesneler dayanıklılaştırılması veya kırık parçaların yapıştırılması UP reçineleriyle başarıyla gerçekleştirilir.

2.9.2 Bileşim Malzemeleri

UP reçineleri fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirmek ve artırmak için değişik katkılarla ve dolgu malzemeleri ile karıştırılabilirler. Eklenen malzeme reçine içinde eşit olarak dağıtılmalıdır. Bileşen daha sonra bulk kalıplama, transfer kalıplama ya da tabaka kalıplama gibi çeşitli tekniklerle istenen şekilde kalıplanabilir.

2.9.3 Katkılar

Kimyasallar ve reaktif olmayan malzemeler son ürünlerdeki karakteristikleri belirlemek için reçinelere eklenebilirler. Katkıların cinsi ve miktarlarının son ürünlerin şekil ve niteliğinde baskın etkileri vardır.

2.9.4 Dolgular

Dolgular genelde toz ya da fiber halde inorganik inert malzemelerdir ve genellikle maliyeti azaltmak için eklenirler. Katsayıyı geliştirerek sertliği artırır.

Dolgular ürünün gereken özelliğini bulmak için dikkatli şekilde seçilmelidir. Çeşitli dolgular ürüne özgün özelliklerini vermek için gereken oranlarda karıştırılabilirler. İnce öğütme, sırasıyla reçine gereksinimini artıran ve böylece maliyeti artıran, hacme göre yüzey alanını artırır. Genelde tanecik boyutu kaplama uygulaması dışında 200 mesh (=77 mikron) altına düşmemelidir.

Dolgular mümkün olduğunca temiz olmalı ve yağlı malzemelerden, kirden ve özellikle nemden arınmış olmalıdır. Nem basınç kalıplamada karmaşık sorunlar ortaya koyar. Kısmi polimerizasyona sebep olabilir ve özellikle döküm ürünlerinde gözenek ve pinhol gibi kusurlar yaratır. Dolguların pH sı ve reçinenin asit sayısı ara yüzeyde fazla zayıflama oluşmayacak şekilde olmalıdır.

Dolgular genelde karışımın toplam ağırlığının % 10–90 ını içerir ve büyük miktarlar ucuz katkılara dayanmaktadır. Maliyeti düşürürken mekanik özellikleri de düşürürler dolayısıyla istenen mekanik özelliği sağlayacak kadar az dolgu miktarı kullanılabilmektedir.

Toz Dolgular: Optimum miktarlarda toz dolguların ilavesi basma mukavemetini artırır. Aşırı miktarlar eğme ve çekme mukavemetini azaltır. Kırılma sonrası reçinedeki hacimsel küçülme dolgu varlığıyla da azaltılır. Buna ek olarak reçinenin sıcak kalıplamada akışını geciktirirler.

Sert ağaçlardan elde edilen ağaç tozları veya fındıkkabukları en çok kullanılan dolgulardır. Ucuz, kolay bulunabilen ve fiberli yapılarıyla sağlamdırlar. Ayrıca reçineyle çabukça ıslanabilir, bu yüzden kolayca karışabilir. Ancak ağaç tozunda bulunan nem bazı sorunlar yaratır ve zayıf elektriksel özelliklerle düşük boyutsal kararlılık verir. Talaş, ağaç hamuru, hint keneviri ve diğer selülozik malzemeler de dolgu olarak kullanılabilirler.

Mineral kökenli dolgular fiziksel, mekanik, elektriksel özellikler ve görünüme etki edecek türlü amaçlar için kullanılırlar. Hemen her ezilmiş kaya ve zemin kayaları UP reçineleri ile birleştirilebilirler. Güçlü karbonatlar örn. kalsiyum karbonat, baryum sülfat (barit) gibi reaktif olmayan sülfatlar ve bazı metal oksitler dolgu olarak kullanılırlar ve beyaz renkli bileşen olarak sonuç verirler. Silika, seramik oksitler, diatome toprak ve asbest ısı ve elektrik yalıtımı sergilerler. Mika tozu iyi elektriksel özelliktedir fakat zayıf ısı yalıtımı sergiler. Asbest kullanımı insan solunum sisteminde sağlık etkileri nedeniyle sınırlıdır. Bazı iyi bilinen dolguların özellikleri aşağıda verilmiştir:

Çizelge 2.5 Çeşitli dolguların bazı özellikleri

Kalsit, kalsiyum karbonat	Ucuz ve en kolay bulunan dolgu, sıkça kullanılır
Killer	Düşük maliyetli dolgular, en çok hamur kalıplamada kullanılır. Hamura benzer plastisite verir
Dolomit	Hamur kalıplamada düşük yağ emme özelliği ile ıslaklık derecesinin kontrolünde kullanılır
Silika ve Alümina	Sertlik verir, ısı yalıtımını ve aşınma direncini artırır
Mika tozu	Elektrik yalıtımını geliştirir.
Genişlemiş Vermikülit, Perlit ya da Ponza	Hafif ürün elde etmek için kullanılır.

Kimyasal direnç cam fiber, sentetik fiberler, metal oksitler ve grafit ile geliştirilir. Ürünlerin fiziksel ve mekanik özelliklerindeki farklı dolguların etkileri çizelge 2.5 de verilmiştir.

2.9.5 Nemin Etkisi

Parçalanmış veya zemin silika, kuvars, granit, barit; killer, ağaç tozu ve diğer selülozik malzemeler tüm dolgularda en yapışkanlarken; en az su emme gösterirler. Kalsiyum sülfat örn. gipsit 120°C nin üzerinde 1,5 molü buharlaşan 2 mol suyuna bağlı olarak UP reçine bileşiminde kullanılamazlar. Dolgular yüksek oranlarda kullanıldığında nem gerçek bir problem haline gelir. Reçine doğru miktarlarda başlatıcı ve hızlandırıcılarla doğru zamanda jelleşmeyi gerçekleştirmelidir. Jelleşme % 1 su ile % 20, %2 su ile %30, % 3 ile % 40 azalmıştır. % 2 üzerinde su içerikleri zamansız jelleşmeye yol açar ve kürlenmiş reçine gevşek yapı gösterir ve ayrılarak kırılır. Su mevcudiyeti ayrıca sertleşmiş reçinede büzülmeyle yol açar. Geniş kullanımlı ftalik anhidrit temelli reçineler %1 su ile % 3.25, % 2 su ile % 3.80 büzülme yaparlar. % 0,5 su içeriği üzerinde, zayıf yüzey oluşur ve kalıptan ayrılma zorlaşır. Eğer su içeriği % 1 sınırını aşarsa, sertleşen ürün zayıf ortam ve kimyasal özellikler gösterir ve aynı şekilde mekanik özellikler % 40 kadar azalır.

Çoğu dolgunun nem içeriği kurutma ile % 0.02 nin altına düşürülebilir. Ancak killeri ve ağaç tozları o kadar düşük miktarlara kurutulamazlar. Bunlar bu yüzden nemin ters etkilerini en aza indirmek için küçük miktarlarda kullanılmalılardır.

2.9.6 Düşük Profil Katkıları

UP reçineler kürlenme ile hacimsel küçülmeyi % 7-10 üzerine çekerler. Bu eğriliğe, dalgalı yüzeylere, iç boşluk ve çatlaklara öz. fiber destekli ürünlerde neden olur, ve kalıp sonrası işlemler istenen son yüzey özellikleri için gerekli olabilir. Bu sorunun üstesinden gelmenin iyi bir yolu düşük profilli veya düşük büzölmeli malzemeleri karışıma eklemektir. Polivinil asetat gibi bazı termoplastik polimerler % 3-5 civarında az miktarlarda bu amaçla kullanılabilirler. Düşük profil katkısı üzerine stiren emildiğinde, hacimden daha düşük hızda polimerize olur, sıcaklık artışı ile daha geç aşamalarda kaynar ve böylece iç basınçla beraber büzölmeyi dengeler. Mikrostress çatlama arayüzeyde termoplastik katkı ve hacim polyester arasında yer alır. Bu düşük büzölme davranışına destek için istenen bir şeydir.

UP reçinelerle uyumlu termoplastik düşük profil katkıları, polivinilasetat, termoplastik polyester, akrilikler, stiren kopolimerler, polivinilklorür ve kopolimerleri, selüloz asetat bütirat, polikaprolaktanlar ve polietilen tozudur.

2.9.7 Tikotropik Ajanlar

Sert köşeli ve eğimli yüzeyi olan kompozit nesneler kalıplanırken, reçine drenajıyla şiddetli bir teknik sorun karşılaşır. Sadece reçine/fiber oranı değişimiyle değil, mekanik zayıflığa sebep olan, stiren de yetersiz kürlenmeye neden olan ince reçine yüzeyinden buharlaşabilir. Yüksek viskozitede reçineler kullanmak drenajı düşürebilir, fakat daha sonra fiberlerin ıslanmaları zor olabilir. Zayıf ıslanma doğal olarak zayıf mekanik özelliklerle sonuçlanan ara yüzey mukavemetini düşürür. Bu sorun reçineye tikotropik ajanlar ekleyerek aşılabilir. Tikotropik ajanlar jel gibilerdir fakat çalkalama ile akışkan

olurlar, % 2 kadar az miktarda tiksotropik ajana sahip bir UP reçine köşelerden akmayacak veya eğimli yüzeye sahip olmayacaklardır. Bazı bilinen tiksotropik ajanlar silika aerogel, bentonit kili, çin kili, PVC tozu, demir oksit, krom oksit ve iğnemsî çinko oksittir. Bunların hepsi raf ömrünü ve reçinenin kür hızını kısaltır. Silika aerogel en az zararlı olanıdır ve böylece en yaygın kullanılanıdır.

2.9.8 Renklendiriciler

Pigmentler inorganik veya organik ürünler için kullanılabilirler. Yüzde 5 i geçmeyen miktarlarda eklenirler. Pigmentlerle reçineyi harmanlamak genelde zor bir işlemdir. Partiküller veya inorganik pigmentler yapışkanlardır ve bu yüzden de güçlü bir karıştırma tanecik topaklanmasını önlemek için gereklidir. Organik pigmentler ise tüy gibi yumuşaklardır ve elektrostatik yük taşırlar. Diğer katkılarla kuru harmanlama zordur ve bu nedenle reçineye direkt olarak eklenmelidirler.

Pigment taneciklerinin reçineyle ıslanmaları ciddi bir sorundur. Bazı yüzey aktif ajanlar ıslanmayı kolaylaştırmak için kullanılabilirler. Uygunsuz dispersiyonlar renk tonunu etkilerler. Aşırı kullanım maliyeti artırır ve bazı pigmentler raf ömrünü etkilerler. Bunlar jelleşmeyi hızlandırabilir veya geciktirebilirler. Bazı pigmentler hamur dispersiyonu şeklinde sağlanırlar. Bunlar karışıma topaklaşma sorunları olmadan kolayca eklenebilirler. Alkali pigmentleri örn. demir rengi jelleşmeyi geciktirip kür süresini uzatırlar. Bu nedenle katalizör içeriği bu zorluğu aşmak için artırılmalıdır. Yapay inci pigmentleri örn. ‘umber, sienna, ocher’lar da jelleşmeyi geciktirirler. Kalsiyum karbonatlar ve iğnesel çinko oksit pigmentler önemsiz geciktirme gösterirler. Karbon karası ve anataz titanyum dioksit asidiktirler ve geciktirme etkileri gösterirler ve pigment olarak kullanıldıklarında başlatıcı içeriği buna bağlı olarak azaltılmalıdır.

Ftalat ve fosfat esterlerindeki pigmentler reçine sertliğinde azalmayla sonuçlanan plastiklik verdiklerinden kullanılmamalıdır.

2.7.9 UV Absorbanlar

Uzun süre gün ışığının olduğu yerlerde UV emicileri karışıma eklenmelidirler. Zararlı UV ışımasını emerler ve genelde ısı olan ışımasız şekilde yok olurlar. En çok bilinen UV absorbanlar hidroksibenzofenonlar ve hidroksifenilbenzotriazollardır. UV kararlılığı bu bileşikler % 0.1- 0.25 aralığında ekleyerek sağlanır.

2.9.10 Alev Geciktiriciler

Alüminyum ve magnezyum hidroksitler gibi inorganik hidroksitler ayrı ayrı ısıtmada su buharı verirler. Isıyı emerek soğutma alev geciktirme için en basit yöntemdir. Bazı amonya ve sodyum temelli boron bileşikler, fosforik asit ve çinko tuzları ve ağır metaller yüzeyde bir tabaka oluşumu yaparlar. Böyle bir kaplama reçine ve oksijenin reaksiyonunu önlemiş olur.

Klorlu ve bromlu organik katkıları en iyi yangın söndürücü olarak bilinirler. Bromin bileşikler pahalı olsa da klorinden daha etkilidirler. Bromin klorinden daha ağırdır ve molekülüne daha gevşek bağlıdır. Isıtmada molekülünü kolayca bırakır ve hidrojen bromür yapmak için hidrojen radikale veya polimer zincirin parçalanmasından gelen diğer radikallerle birleşir. Hidrojen bromür güçlü bir radikal toplayıcıdır, tutuşma sırasında zincir yayılmasını durdurur. İyotlu bileşikler alev geciktirici olarak kullanılmamalıdır çünkü molekülüne çok zayıf bağlıdır ve oda sıcaklığında bile kararsızdır. Florlu bileşikler de kullanılmamalıdır çünkü o da molekülüne çok sıkı bağlıdır. Halojenli bileşiklerle alev geciktirme oldukça karışık bir mekanizmadır. Ancak %12 brominli bileşiklerle karıştırılmış UP reçineler kendinden sönerler.

Alev geciktirici katkı yüksek bromin içerikli ve erime sıcaklığı UP reçinenin yumuşama sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Geçmiş yıllarda dekabromodifeniloksit (DBDPO) in çeşitli reçinelerde kullanımı oldukça yaygındır. % 83 bromin içerikli ve erime noktası 578 K dir. Polimeri yakan oksijen-nitrojen karışımındaki oksijenin yüzdesi oksijen indeksi olarak bilinir ve bu değer UP reçineler için 19 civarındadır. Oksijen indeks değeri elverişli kendinden sönen reçineler için 25 üzeri olmalıdır. Bu reçinede yüksek

miktarlarda halojenli bileşik tüketimini gerektirir. Sinerjetik kimyasallar örn. antimon oksit (Sb_2O_3) oksijen indeksini daha fazla artırmak için halojenli bileşiklerin gereğini azalmak üzere kullanılabilirler. Propilen glikol temelli polyesterde % 10 DBDPO örneğinin oksijen indeksi değeri % 21.80 iken % 2 Sb_2O_3 + % 10 DBDPO karışımı bu değeri %25.10 a çıkarır. Halojenli organik alev geciktiriciler ya uç gruba kimyasal olarak bağlıdır ya da ürünün mekanik özelliklerini azaltacak şekilde karışıma fiziksel olarak eklenmiştir. Böylece bunlar kesinlikle gerekli olduğunda kullanılırlar.

2.9.11 Kalıptan Kurtarma Ajanları

Bu malzemeleri sınıflandırmak zordur çünkü kalıpların veya metal kalıpların çeşitleri, sıcaklıklar ve koşulların seçimi genelde deneyim ve genel kanıya bağlı olduğundan geniş çapta değişkenlik gösterebilir. Ancak, teknik olarak kalıptan kurtarma ajanlarını dâhili ya da harici olarak uygulama işlemlerine göre sınıflandırabiliriz. Dâhili kullanılan ajanlar reçineye karıştırılır ve basınçla yüzeye doğru hareket ederler. Dâhili kalıp kurtarma ajanları %0.25–1 arası miktarlarda reçineye karıştırılır.

Dahili kalıp kurtarma ajanları olarak kullanılan sterik asit ve çinko sterat son ürünün parlaklığını azaltabilir, kalsiyum sterat bu ters etkiyi sergilemez. Sterik asit kalıplama sıcaklığı 400 K altında ise kullanılmalıdır. Çinko sterat ın erime noktası 406 K dır ve 430 K üzeri kullanılabilir. Kalsiyum sterat ise 423 K de erir ve 440 K üzeri kullanılmalıdır. Yüksek sıcaklıkta kalıplamada bu bileşikler erir ve yapışmaya karşı ara faz bileşik kalıp-kalıplamada engel şeklini alır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için florokarbonlar ve bazı silikonlar harici kurtarıcı ajanlar olarak mükemmel kullanımı vardır. Bazı rafine soya yağları, sodyum veya potasyum alginatlar ve farklı balmumları düşük sıcaklıkta kalıp kurtarma ajanları olarak kullanılabilirler.

Reçinenin kimyasal yapısı onun yapışma özelliklerinde baskın etkiye sahiptir. İzofталık, bisfenol A ve klorostiren reçinenin kalıba yapışmasını artırır. Uygun kalıp malzemesi kullanılan reçine türüne göre seçilmek zorundadır.

2.10 UP Reçinelerin Kür Davranışları

Kürlenme reçinede oluşan çapraz bağlanmanın başka bir ifadesidir. Reçinelerde en önemli etkide bulunan özellik kürün dönüşüm derecesidir. % 100 dönüşüm oranına ulaşılammıştır ve son kaplamada potansiyel kürlenebilecek çift bağlar kalmıştır. Bu artan doymamışlık kaplama ömrünü etkileyebilir. Üç boyutlu ağ yapının miktarı, kalan çift bağların yanı sıra, 2 eğilime bağlıdır;

- monomerle reçinenin kopolimerizasyonu
- UPR ve monomerin homopolimerizasyonu

Yüksek derecede dönüşüm kazanmak için, kür reaksiyonunun başlangıç aşaması kopolimerizasyon reaksiyonunun katkısını artırmak ve çok hızlı jelleşmeyi önlemek amacıyla oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir (50 – 80 °C). Kür reaksiyonunun ekzotermik doğası hesaba katılmalıdır. Son aşamada sıcaklık UPR nin üretimini en yükseğe çıkarmak için artırılmalıdır.

Kür reaksiyonuna bağlı çeşitli özellikler örneğin kendinden ısınma özelliği için en yüksek sıcaklık, gerekli süre ve reaksiyon entalpisi belirlenmelidir. Ürününün ise jel kesri, camsı geçiş sıcaklığı ve kaplamanın sertliği de belirlenmelidir.

Üstteki özellikler UP nin reaktivitesine, monomer aktifliğine ve başlatıcı-hızlandırıcı sisteme bağlı olabilmektedir. İki çapraz bağlı monomer stiren ve TGM (trietilenglikoldimetakrilat), başlatıcılar BPO ve CHP (sikloheksanperoksit) olabilmektedir.

Literatürde BPO için UP reçinenin yüksek derecede kürü iki aşamada elde edilir; 80°C de ilk kür, 130 veya 160 da son kür. İki aşamalı son kürle takip edilen ilk kür UPR nin yüksek dercede kürüne izin verir. İlk kürün sıcaklığı artarsa daha az yoğun yapı oluşur. Kalan çapraz bağ eksikliği TGM çapraz bağlı zincirlerin büyümesine ve aşırı monomerin artmasına bağlı olabilir. Tek diol içeren UPR lerde tam ısıtma programından sonra PG

en büyük kür reaktifliği gösterir, yüksek sıcaklık ve entalpi, düşük sürede ve en yüksek çapraz bağlanma derecesini verir (yüksek sertlik ve Tg).

Farklı monomerlerin kür davranışlarında da fark vardır. Stireni komonomer olarak yüksek reaktiflikte olması yüksek sıcaklık, entalpi, jel kesri ve düşük süre ile olmaktadır. İki yardımcı monomer de DCS de farklı şekiller vermektedir. Stiren tek ekzotermik pik verir (UPR ile kopolimerizasyonu) ve TGM iki pik verir. Bu kopolimerizasyon ve homopolimerizasyondan kaynaklanıyor olabilir. Aynı zamanda stiren içeren kürlü kaplamaların sertliği daha düşüktür. Oksijen stirenin UPR ile kopolimerizasyonunu zapt eder, havaya temas eden UPE nin yüzey tabakalarında çapraz bağlanma derecesini düşürür. Sonuç olarak yüzey daha az kürlü kalır. Özel katkıları (genelde balmumu) bu etkiyi en aza indirmek için stiren içeren sistemlere ilave edilir. TGM de bu negatif özellik görülmez, ayrıca stirenden daha az toksiktir, sistemler için TGM çapraz bağlayıcı olarak daha garantilidir.

Kaplamalar için tasarlanmış UPR ler için mümkün olduğunca düşük bir sıcaklıkta yeterli derecede çapraz bağlanma istenir (genelde MEKP ve CHP bu amaçla kullanılır). Eğer CHP kullanılacaksa optimal kür şartları için farklı sıcaklıklar denenmiştir. CHP ile uzun süreli ısıtılarda bile yeterli derecede kür elde edilememektedir (Viksne,2002).

2.11 Mermer Tozları

Günümüzde mermer işletmelerinden açığa çıkan atık tozlar önemli derecede ekonomik kayıplara ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Mermer tozu, mermerin kesimi ve makine ile işlenmesi sırasında açığa çıkan kristal halde atıktır.

Afyon bölgesi mermercilik sektörü açısından önemli bir konuma sahiptir. İl genelinde 400 civarında mermer işleme fabrikası bulunmaktadır. Bu işletmelerde üretim ve imalat sonrası pek çok mermer atığı açığa çıkmaktadır. Bu miktar, kesilen blok miktarının yaklaşık %30'u kadardır. Aynı zamanda atık malzemeler çevre kirliliğine de sebep olmaktadır.

Mermer tozu, en küçük boyutlu mermer atıklarıdır. Mermer işleme tesislerinde blokların ve plakaların kesilmesi esnasında açığa çıkan ve büyük çoğunluğu 1 mm altında olan mermer tanecikleridir Kesme işleminin suyla yapılması nedeniyle bu atıklar direkt olarak suya karışır ve şlam halinde çöktürme havuzlarından veya kek olarak arıtma tesislerinden alınır (Ünal, 2001).

Atık ürünlerin depolanması ya da doğal çevreye atılması çevre kirliliğine ve doğal kaynakların kirlenmesi gibi sorunlara neden olabilmektedir. Günümüzde, atık ve artık olarak ortaya çıkan malzemelerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü konusunda yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmalarda atıklardan yeni ürünler elde edilmesi veya bunların katkı maddesi olarak kullanılması amaçlanmaktadır. Atıkların yeniden kullanımı veya geri dönüşümü; sınırlı olan doğal kaynakların kullanımını azaltarak, doğanın tahrip edilmesini önlemekte, üretimde verimliliği artırmakta ve atık depolanması sonucu oluşacak çevre problemlerini en aza indirmektedir. Türkiye de yıllık 3.450.000 ton işlenen mermerden 980.000 ton mermer tozu ortaya çıktığı söylenmektedir.

İtalyadaki bir çalışmada yılda yaklaşık 3×10^6 ton malzeme çıkarılmakta olduğu fakat sadece % 20-25 inin yani yılda 7.5×10^5 ton miktarda son ürün elde edilebildiği kaydedilmiştir. Esas miktarı atıkların oluşturduğu ve kırılmayla oluşan bu büyük miktarın kullanımının az olduğu belirtilmiştir. Bu yığın haldeki atıklara ‘ravanetti’ adını vermişlerdir (Rizzo,2007).

2.12 Mermer Atıklarının Çeşitleri

2.12.1 Oluşum Yerlerine Göre Mermer Atıkları

· Ocaklarda oluşan atıklar: Mermer ocaklarında bulunan yapısal arızalar (fay, çatlak, yarık) blok üretimi sırasında; blok elde edilmemesine, dolayısıyla da irili ufaklı molozların açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Bu tür mermer atıklarının azaltılması

ancak uygun üretim yöntemini seçerek olabilir. Ocaklarda mermer atıklarının oluşmasına diğer bir etken de sayalama işlemidir. Ocakların tektonik yapısına uygun olarak elde edilen çok büyük ve şekilsiz parçalar, çeşitli amaçlar için farklı yöntemlerle istenilen ebatlarda alt, üst ve yanlardan kesilirler. Kesim sonucu ortaya çıkan atıklar da ocakta oluşan tüm diğer atıklar gibi bir tarafta biriktirilirler. Genel olarak pasa adı verilen bu artıklar, yükleyiciler vasıtasıyla damperli kamyonlara yüklenerek ocak pasa döküm sahasına dökülerek yığın oluşturulur. Ocak üretim miktarının yaklaşık % 50'sini oluşturan bu atıkların tamamının değerlendirilmesi mümkün olmamakta, mermer ocak işletmelerinin etrafında bir taş toprak yığını halinde bekletilmektedir.

- Fabrikalarda oluşan atıklar: Fabrikalarda kesilen bloklardan belirli ebatlarda plakalar elde edilmektedir. Elde edilen bu plakalar baş kesme ve yan kesmelerle uygun ölçülerde boyutlandırma yapılır. Parlatma ve cilalama işlemlerine tabi tutulur. Bu işlemler sırasında çok küçük boyuttaki mermer tozu atıkları %30 oranında oluşmaktadır. Bu işlemler sulu olarak yapıldığında açığa çıkan artıklar su ile birlikte taşınmakta ve genellikle havuz yöntemi uygulanarak toplanmaktadır. Bu suyun geri kazanılması sonucunda artık tozlar elde edilmektedir. Bazı durumlarda da kesilen ve boyutlandırılan plakaların bünyesinde bulunan çatlaklardan dolayı birbirinden ayrılarak kırılmaktadır. Bu durumda küçük levha parçaları açığa çıkmaktadır. Bu tür mermer plaka atıklarına paledyen adı verilir.

2.12.2 Boyutlarına Göre Mermer Atıkları

- Molozlar: Mermer ocaklarının jeolojik ve tektonik yapısından kaynaklanan fay, kırık ve çatlaklardan dolayı blok üretimi sırasında ortaya çıkan şekilsiz ve çeşitli boyutlardaki mermer parçalarıdır. Küçük molozlar mozaik ve karo üretimi için kullanılmaktadır. Köşeleri kırık, delik kanallı, geometrik bozukluğu gibi görünür kusurları olan bloklar da molozlar sınıfına girer. Bazı mozaik ve karo imalatçıları molozları kullanmak yerine kendi özel ocaklarından delme patlatma yöntemiyle blok yerine moloz üretmekte ve onları kullanmaktadır. Bunun sebeplerinden en önemlisi ise ocaklardan artık olarak atılan mermer molozların herhangi bir itina gösterilmeden taş ve toprakla beraber

yığılmasıdır. Bunu önlemek için işe yarayabilecek molozların ayrı yerlerde stoklanması gerekir. Köşe kırıkları, delik kanallı görünür kusurları ve geometrik bozuklukları çıkarıldıktan sonra geriye kalan hacim “standart blok” olarak adlandırılır.

- **Kapaklar:** Bunlar mermer işletme tesislerinde kesim sırasında alt ve yan kısımlarda kalan artıklar ile monolama ve monotel kesme sonucu oluşan atıklardır. Bu tip mermer atıklarının bir yüzeyleri düzgün olup iri boyutlu mermer parçalarıdır. Ayrıca ocaklarda, büyük blokların sayılanması sırasında alt, üst ve yan yüzeylerde açığa çıkan parçaları da kapak olarak isimlendirilir.

- **Paledyenler:** Mermer işleme tesislerinde, ocaklardan getirilen bloklar katraklar ve S/T Makinesi yardımıyla plakalar halinde kesilirler. Kesilen bu plakalar yan kesme ve baş kesme makinelerinde maksimum alan edilecek şekilde ebatlanır. Bu ebatlama esnasında geriye kalan ve düzgün geometrik şekilde elde edilemeyen plakalara denir.

- **Tozlar:** En küçük boyutlu mermer atıklarıdır. Mermer işleme tesislerine blokların ve plakaların kesilmesi esnasında açığa çıkan ve büyük çoğunluğu 250 µm'nin altında mermer taneleridir. Kesme işleminin su ile yapılması sebebiyle bu atıklar direkt olarak suya karışır ve şlam halinde çöktürme havuzlarında arıtma tesislerinden alınır.

2.13 Mermer Atıklarının Kullanım Alanları

a. **İnşaat Sanayi:** İnşaat alanında mozaik, yapıtaşı, çimento, harç ve sıva olarak kullanıldığı gibi kireç elde edilen en önemli hammaddelerden birisidir. Suni Mermer olarak da bilinen yer karolarının imalatında ana hammadde olarak doğal mermerler kullanılmaktadır. Uygun boyutlardaki mermer parçalarının bağlayıcılar ile beraber mermer, agregalı karo üretiminin temelini oluşturmaktadır. Mermer parçalarının yanı sıra % 10 – 12 oranında, boyutu 0,5 mm altında olan mermer tozu da kullanılmaktadır.

b. **Seramik Sektöründe:** Seramik üretiminde % 5-6 oranında mermer kullanılmaktadır. Seramik bünye ve sırlarında CaO olarak bünyeye alınan hammadde kaynakları genel

olarak; kalsit, dolomit ve mermerdir. Karışık ve kalsitli akçini çamurlarının mineralojik bileşiminde % 5-20 arasında CaCO_3 kullanılır. Bu CaCO_3 çok ince öğütölmüş mermer halinde bileşime katılır. İri taneli ve iyi dağılmamış kalsit, çamur içinde hatalara yol açar. Özsüz seramik hammaddesi olan kalsit türleri, seramik çamurlarında artan sıcaklık ile birlikte gözenekliliği azaltır. CaO sırdaki SiO_2 ile reaksiyona girerek bir ara tabaka oluşturur. Bu ara tabaka seramik teknolojisinde çok önemlidir. CaO sır içindeki diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olmaktadır.

c. Çimento İmalat Sanayi: Çimento; CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve eser halde MgO ihtiva eder, esas itibariyle kalker ve kil karışımı olan, klinkerleşme sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra, gerektiğinde alçı, vb. katkı maddeleri karıştırılıp öğütölerek toz halinde elde edilen bir malzemedir. En önemli özelliği %11-15 su ile karıştırıldığı zaman belli bir süre sonra sertleşerek karışımdaki diğer malzemelerin birbirine bağlanmasını sağlar. Çimento sanayinde her ne kadar çok miktarda CaCO_3 bileşimli hammaddeler kullanılırsa da, mermer sadece Beyaz Portland çimentosu yapımında kullanılmaktadır. Normal portland çimentosu bileşimindeki kalker yerine hammadde olarak mermer, kil yerine de kaolen kullanılmasıyla beyaz portland çimentosu elde edilmiş olur.

d. Plastik Sanayi: Plastik malzemelere, kalınlık ve tokluk vermesi amacıyla çeşitli dolgu maddeleri katılmaktadır. Bu dolgu maddeleri; mermer tozu, odun tozu ve asbest tozudur.

e. Kâğıt Sanayi: CaCO_3 , özellikle sigara kâğıdı başta olma üzere gazete kâğıdı, kaliteli dergi kâğıtları üretiminde kullanılmaktadır. Yağ emme özelliğinden dolayı matbaa mürekkebinin hızlı kurumasını sağlamaktadır. Kâğıt sektöründe dolgu veya kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. CaCO_3 veya MgCO_3 , kullanılması kâğıdın daha düzenli yanmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte CaCO_3 ile yapılan kâğıtlar daha dayanıklı olmaktadır. Kâğıt imalatında selülozun pişirilmesi sırasında sıvının hazırlanmasında mermer kullanılmaktadır. Pişme sıvısı, kireç taşı ile SO_2 arasında oluşan reaksiyon sonucu meydana gelir.

f. Tarım ve Gübre Sanayi: Toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, üzerinde yetişen ürünler açısından büyük önem taşır. Toprağın katı kısmı %1,5–5 oranında organik madde ve %95–99 oranında mineral maddeleri ihtiva eder. Kalsiyum oranı toprağın yapısı bakımından etkili olduğu kadar, kimyasal nitelikleri üzerinde de etkili olduğundan toprağa yeterli bir kalsiyum düzeyi sağlaması gerekir. Doğal olarak sularla yıkanma yüzünden durmadan kireç kaybettiği için toprağa zaman içinde (3–6 yılda bir) kireçli madde vermek gerekir. Kireçle toprak ıslahı için, kalsiyumlu maddeler kullanılır. Bunlar; kalsiyum karbonat, kalsiyum oksit ve hidroksit veya dolomit gibi maddeler kullanılır.

g. Yem Sanayi: Özellikle yumurta yemlerinde CaO veya CaCO_3 olarak boyutu 2mm altında olan toz katılmaktadır. Bu oran % 10–12 arasındadır. Düşük kalsiyum oranlı yemler tavuklarda yumurta verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Türk Standartları Enstitüsünün TS60 standartlarına göre mermer tozu hayvan yemi olarak kabul edilmektedir. Buna göre bileşiminde en az % 92 CaCO_3 bulunan mermerler bu amaç için kullanılırlar.

h. Boya Sanayi: Boya imalatında katkı maddesi olarak kullanılan kalsit (CaCO_3), özellikle sulu boyalar için önemlidir. Bunun için 10 mikronun altında ve çok saf kalsit kullanılmaktadır. Kalsitin içindeki demir oksit oranı % 0,03'den az olması istenir.

i. Yol Yapımında: Stabilizasyon malzemesi olarak yollarda kullanılır. Yol zeminindeki kil mineralleri ile birleşerek plastisite, genleşme ve kabarma katsayılarına etki eder. Ayrıca mıcır olarak da yol yapımında kullanılır.

j. Demiryolu Zemin Malzemesi: Demiryoluna sağlam bir zemin oluşturmak için öncelikle zemine bazalt denilen yeterli sağlamlıkta ve boyutlandırılmış granül taş döşenir. Böylece demiryolu üzerindeki yükler rahat bir şekilde karşılanırken, demiryolları yapım malzemeleri olan travers ve raylar suyun etkisinden korunmuş olur.

k. Cam Sanayi: Magnezyum ve kalsiyumca zengin kireçtaşları kullanılır. Kalsiyumca zengin olan malzeme şişe ve pencere camı, Mg zengin olanlar özel cam imalinde kullanılır.

l. Kimya Sanayi: Karpit yapımında kullanılır. Karpit, elektrik fırınlarında kireçtaşı ve kok kömürlerinin şarjı sonucu elde edilir. Kok ile kireçtaşı % 40–60 arasındadır. Bu işlem için kullanılacak kireçtaşı saf ve yüksek kalsiyumlu olmalıdır.

m. Diğer Kullanım Alanları: Bu alanlar dışında; soda imalinde, refrakter malzeme imalinde, oto lastiği imalinde, patlayıcı malzeme imalatında, temizlik malzemeleri, haşere öldürücü ilaçlarda kullanılır. Ayrıca madencilikte; yeraltı işletmeleri, cüruf yapıcı, flotasyonla, kalsine dolomit üretiminde kullanılır (Görhan, 2008).

n. Kompozitler: Dolgu malzemesi olarak yüksek oranlarda kullanılır.

2.14 Polimerik Beton

Polimer beton (PC), ya da reçine beton, termoplastik ya da sıkça termoset bir polimer bağlayıcıdan ve agrega, çakıl ya da kırılmış taş gibi mineral dolgudan oluşur. PC, geleneksel Portland çimento betona (PCC) göre daha yüksek mukavemete, kimyasal ve korozyon ajanlara daha yüksek direnç, düşük su emmeye ve daha iyi donma erime kararlılığına sahiptir.

Polimer beton bağlayıcısı bütünüyle yapay organik polimer olan kompozit bir malzemedir. Çeşitli olarak yapay reçine betonu, plastik reçine betonu ya da basit reçine betonu olarak bilinirler. Portland çimentosu yerine polimer sadece yüksek maliyetin üstün özelliklerle, düşük işçilik maliyeti ya da düşük enerji gereksinimleriyle giderildiği zamanlarda kullanılır. Ayrıca mimar ve mühendisler tarafından özel uygulamalarda en uygun ve ekonomik ürünü seçmek için PC malzemelerin yeterlilik ve sınırlarını bilinmesi önemlidir. Aşağıda PC lerin genel türleri, özellikleri ve uygulamaları belirtilmiştir.

2.14.1 Türler ve Genel Özellikler

Polimer beton mineral dolgu ve polimer bağlayıcıdan oluşur. Dolgu olarak kum kullanıldığında kompozit polimer harç olarak adlandırılır. Diğer dolgular, kırılmış taş, çakıl, kireçtaşı, tebeşir, koyulaşmış silikafüm (silika tozu ve silika unu), granit, kuvars, kil, genişletilmiş cam ve metalik dolgulardır. Genelde kuru, absorban olmayan her katı malzeme dolgu olarak kullanılabilir.

PC üretmek için bir monomer ya da önpolimer (bir monomerin kısmi polimerizasyonundan gelen), bir sertleştirici (çapraz bağ ajanı) ve bir katalizör dolgu ile karıştırılır. Karışıma eklenen diğer bileşenler plastisizer ve alev geciktiricilerdir. Bazen silan çift ajanları dolgu ve polimer matris arasındaki bağ mukavemetini artırmak için kullanılırlar. Belirli uygulamalar için polimer beton ürünlerinin gizli üstünlüklerine ulaşmak için çeşitli fiber desteklendirmeleri yapılır. Bunlar cam yünü, cam yünü temelli altlıklar, dokumalar ve metal fiberlerdir. Set süreleri ve en yüksek mukavemet gelişimi süreleri sıcaklık ve katalizör sistemini değiştirerek birkaç dakikadan saate kadar değişebilir. Kullanılan polimer bağlayıcının miktarı genelde azdır ve dolgu malzemesinin boyutuyla belirlenir. Normalde polimer içeriği toplam ağırlığın % 5-15i arasındadır fakat dolgu inceyse bu % 30 olabilmektedir.

Polimer beton kompozitleri genelde kimyasallara ve diğer korozyif ajanlara mukavimdirler, düşük su emme özelliği gösterirler, aşınmaya mukavimdirler ve donma-erime kararlılıkları göze çarpmaktadır. Ayrıca Portland çimentosu betonuna göre polimer betonların daha mukavim olmaları % 50 daha az malzeme kullanımına izin vermektedir. Bu belirli ve özel uygulamalar için PC yi çimento beton için ayrıcalıklı kılmaktadır. Kimyasal direnç ve fiziksel özellikler dolgunun türü ve miktarından çok polimer bağlayıcının türüne göre belirlenir. Ve polimer matrisin özellikleri güçlü olarak maruz kaldığı zamana ve sıcaklığa bağlıdır.

Polimer bağlayıcının viskoelastik özellikleri yüksek sürünme değerleri vermektedir. Bu yapısal uygulamalarda PC nin kullanımını sınırlayan bir faktördür. Deformasyon davranışı formülasyonuna göre değişebilir, elastik modul 20 den 50 GPa aralığındadır

ve gerilme gerinim kırılması genelde % 1 dir. Çekme gerinimi kullanılan polimere göre (polyester için yüksek, epoksi için düşük) ve bir uygulamada bu hesaba katılmalıdır.

Geniş türde monomer ve ön polimerler PC üretimi için kullanılırlar. En sık kullanılan polimerler dört türde monomer/ ön polimer sisteminden oluşur; metil metakrilat (MMA), polyester ön polimeri-stiren, epoksi ön polimer sertleştirici (çapraz bağlayıcı monomer) ve furfuril alkoldür. Bu polimerlerin tipik özelliklerinin aralıkları çizelge 2.6 da gösterilmektedir. Genel özellikler ve başlıca uygulamalar çizelge 2.7 de gösterilmektedir.

Çizelge 2.6 Genel PC ürünleri ve Portland Çimento betonunun tipik özelliklerinin değer aralıkları

Bağlayıcı Türü	Yoğunluk (kg/dm ³)	% Su Emme	Basma Muk. (MPa)	Çekme Muk. (MPa)	Eğme Muk. (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Isıl Gen.K 10 ⁶ C ⁻¹
PMMA	2-2.4	0.05-0.6	70-210	9-11	30-35	35-40	0.22-0.33	10-19
Polyester	2-2.4	0.3-1	50-150	8-25	15-45	20-40	0.16-0.3	10-30
Epoksi	2-2.4	0.02-1	50-150	8-25	15-50	20-40	0.3	10-35
Furan polimer	1.6-1.7	0.2	48-64	7-8	-	-	-	38 (C) 61 (silika)
Beton (PCC)	1.9-2.5	5-8	13-35	1.5-3.5	2-8	20-30	0.15-0.2	10-12

Çizelge 2.7 Polimer beton temel özellikleri

Yoğunluk (kg/cm³)
2260

Basma Mukavemeti (MPa)
37

Çizelge 2.8 Polimer beton ürünlerin genel özellikleri ve uygulamaları

PC deki bağlayıcı	Genel özellikler	Uygulamalar
PMMA	Su emmeye düşük eğilim; yüksek erime-donma mukavemeti; set boyunca ve sonrası düşük büzülme, çok iyi kimyasal direnç ve dış uygulamalarda uzun ömürlülük	Merdiven ünitelerinin üretimi, cephe kaplamaları, sağlık gereçleri, kaldırım
Polyester	Bağıl olarak mukavim, diğer malzemelere iyi yapışma, iyi kimyasal ve donma-erime dayanımı, kürelemede ve sonrasında yüksek büzülme	Daha düşük maliyetle kamu ve ticari binalar için paneller, kiremit, boru, basamak, çeşitli yapılarda ön döküm ve iç döküm uygulamaları
Epoksi	Çoğu inşaat malzemesine güçlü yapışma, düşük büzülme, üstün kimyasal direnç, iyi sürünme ve yorulma direnci, düşük su emme	Bağıl olarak maliyetli, harç içinde endüstriyel zemin, kayma dirençli anayol yüzeyi, dış duvarlar ve eskimiş yapılarda epoksi sıva kaplama gibi özel uygulamalar
Furan temelli polimer	Kimyasallar yüksek dirençli (asidik veya bazik sulu ortam), ketonlar, aromatik hidrokarbonlar ve klorlu bileşenler gibi polar organik sıvılara güçlü direnç	Harçları tuğla yapımında örn. karbon tuğla, kırmızı katmanlı tuğla, zemin ve astarlarda yüksek sıcaklıklarda kimyasallara dirençleriyle kullanılırlar.

Polimer betonların endüstriyel ortamlarda bulunan hidroklorik asit, alkali ve sülfat çözeltiler gibi kimyasallara dirençleri oldukça gelişmiştir. Polyester polimer beton epoksiye göre asitlere daha dirençlidir, alkalilere daha az dirençlidir.

2.14.2 Akrilik Polimer Beton

En yaygın akrilik polimer metil metakrilatın (MMA) polimerizasyonundan elde edilen polimetilmetakrilattır (PMMA). Bu akrilik reçineyle yapılan PC, çift yönlü bir malzemedir, mükemmel hava direncinde, iyi kimyasal dirençli ve düşük set büzülmesine (% 0.01-0.1) sahiptir. Termal genleşme katsayısı Portland çimentonunkiyle eş değerdedir. Su emmeye karşı çok az eğilimde olduğundan akrilik PC çok yüksek donma-erime direncindedir. MMA monomerinin düşük yanma ısı (11°C) bir dezavantajdır ve bu bir güvenlik problemi oluşturur. MMA monomeri daha yaygın olan polyester PC de kullanılan ön polimere göre daha pahalıdır ve birçok uygulamada örn. merdiven üniteleri, sağlık gereçleri, kaldırımlar ve cephe yüzeyleri imalatında kendine has özellikleriyle kullanılırlar. Hızlı set almasıyla yama malzemesi olarak köprü donatılarındaki büyük deliklerin tamirinde kullanılmaları büyük bir gelişme olmuştur. Malzeme anayol türü agrega ve MMA'nın trimetilol propan trimetakrilat (TMPTMA) ile çapraz bağlanmasıyla üretilen matrsten oluşmaktadır.

2.14.3 Polyester Polimer Beton

Düşük maliyet sayesinde en geniş kullanıma sahip polimer bağlayıcılar doymamış polyester polimerlerdir. Çoğu uygulamada polyester bağlayıcı genel amaç olarak doymamış polyester ön polimeri şekillenmesidir. Bu şekillenmeler stiren ve stiren-metil metakrilat gibi kopolimerize olabilen monomerlerde ön polimerin %60-80 çözeltilerinde mevcut olur. Sertleşme sırasında polyester ön polimer ve monomer doymamış gruplarından (çift bağlar) tepkimeye girerler. Bu kimyasal reaksiyona çapraz bağlanma denir, üretim yöntemine de kürleme denir ve sonuçtaki polimer bağlayıcı termoset bir polimerdir.

Polyester PC'nin mekanik mukavemeti iyidir, diğer malzemelere yapışması kuvvetlidir ve donma-erimeye karşı direnci iyidir. Belirli uygulamalarda kürlemede ve sonrasında oluşan büzülme (Portland çimentosundan 10 kat daha fazla) ciddi bir avantaj oluşturmaktadır. Polyester PC çeşitli ön döküm ve iç döküm yerlerindeki uygulamalarda, konstrüksiyonlarda, kamu ve ticari olarak binalarda basamaklarda, lağım borularında ve merdivenlerde kullanılır.

2.14.4 Epoksi Polimer Beton

Epoksi bağlayıcı da polyester gibi termoset bir polimerdir. Epoksi polimerler birçok kütleme ajanlarıyla sertleştirilebilir, en sık kullanılanı poliaminlerdir. Çok yüksek kimyasal direnç sağlarlar. Diğer kütleme ajanları poliamidler ve polisülfid polimerlerdir. Poliamidlerle kürlenmiş Epoksi PC ürünleri çok yüksek esnekliktedirler, ısıya dirençleri daha iyidir ve dış ortamlarda düşük kireç tutma eğilimindedirler. Fakat poliaminle kürlenmiş ürünlere göre çözücü ve kimyasallara dirençleri daha düşüktür. Polisülfid polimerlerle üretilmiş epoksi PC lerin esneklikleri çok daha yüksektir.

Epoksi PC çoğu malzemeye güçlü tutunma, düşük büzülme, yüksek kimyasal direnç ve iyi yorulma ve sürünme direnci sergilerler. Fiyatları yüksek olduğundan PC ürünlerinde bağlayıcı olarak epoksi polimerlerin kullanımı çok yaygın değildir. Bu nedenle özel uygulamalarda, örn. fiziksel ve kimyasal direncin gerektiği endüstriyel zeminlerde kullanımıyla maliyetin giderildiği durumlarda, kaymaya dirençli yol yüzeyleri (kum, zımpara, kuvars, ponza dolgulu), dış duvarlarda sıva olarak, yüzey tamiri gereken zeminlerde yer almaktadırlar. Cam, karbon ya da bor fiberlerle desteklenmiş epoksi PC ler yarı geçirgen panellerde, tekne omurgalarında ve araç gövdelerinin üretiminde kullanılırlar.

2.14.5 Furan Polimer Beton

Furan polimerler, mısır koçanı, pirinç kabuğu, yulaf kabuğu veya şeker kamışı gibi tarımsal artıklardan türeyen furfuril alkol temellidirler. Furan ön polimeri genelde furfuril alkolle, furfuraldehit veya formaldehitte termoset polimer ürünü vermek için çapraz bağlanır ve çoğu sulu asit/baz çözeltilerine, keton, aromatik ve klorlu bileşiklerinin güçlü çözücülerine yüksek direnç gösterirler. Furan polimerler kimyasal dirençli zemin tuğlası (karbon tuğla ve kırmızı katmanlı tuğla) ve astar olarak harçlarda kullanılırlar. Yüksek kimyasal direnç sergilemesine ek olarak zeminlerde yüksek sıcaklıklara ve ısıl şoklara çok iyi dirençleri vardır.

2.14.6 Isı ve Alev Direnç

PC lerin polimer bağlayıcıları organik maddelerdir ve bunların taş, çimento ve metaller gibi inorganik malzemelerden daha düşük ısı dirence sahip oldukları bilinmektedir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklara ifşa edilmeleri tavsiye edilmemektedir ki bu reçinenin bozunmasına ve haliyle mukavemette azalmaya yol açar. PC ürünlerinin ısıya dirençleri polimer bağlayıcının türüne bağlıdır. Polyester ve epoksi PC ler için sürekli sıcaklık için 60°C, kesikli zamanlarda (buharlı temizlemede) 100 den 120°C ye değişmektedir. Alev etkisinde davranış, PC malzemelerin dış yüzey kaplamalarında ya da iç dekorasyonda kullanıldığı uygulamalarda çok önemlidir. Polimerik bileşen yanıcı olmasına rağmen, PC malzemeler yüksek oranda mineral dolgu içerdiklerinden dolayı kolayca yanmazlar. Ayrıca alev dayanımı maliyette küçük bir artışla alev geciktirici malzemelerle geliştirilebilir (CBD-242)

2.14.7 Polimer Betonların Avantajları

- Normal sıcaklıklarda hızlı kür
- Yüksek çekme, eğme ve basma mukavemetleri
- Çoğu yüzeye iyi yapışma
- Erime-donma çevrimlerinde uzun süreli kararlılık
- Aktif çözeltilere ve suya eğilimi az
- İyi kimyasal direnç
- Korozyona iyi direnç
- Hafif
- Tahta ve metalde kullanılabilirlik
- Boşlukların doldurulması için vibrasyona uygun
- Düzgün şekilli kurtarma ajanlarına uygun
- Dielektrik

2.14.8 Polimer Beton Dezavantajları

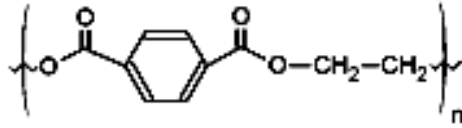
- Bazı güvenlik durumları polimer betona uygun değil
- Monomerler kararsız, yanıcı ve toksik olabilir
- Başlatıcılar (katalizörler) yanıcı ve insan derisine zararlıdır
- Destekleyici ve hızlandırıcılar tehlikelidir
- Geleneksel çimentodan daha maliyetlidir

3. MATERYAL METOT

3.1 Malzemeler

3.1.1 PET Parçaları

Depolimerize ya da glikolize edilmek üzere hafif içecek şişelerinden 1x1 cm lik olacak şekilde PET parçaları makasla kesilmiştir. Bu parçalar beyaz renkli (şeffaf) şişelerden elde edilmiştir. Diğer renkli şişelerde kirlilik ihtiva edilmesi ihtimali bulunmaktadır. PET in birim olarak kimyasal yapısı aşağıda şekil 3.1 de görülmektedir;



Şekil 3.1 PET in kimyasal yapısı

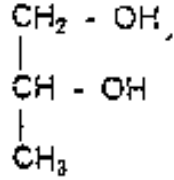
3.1.2 Propilen Glikol

Propilen glikol renksiz ve tatsız bir sıvıdır. Çok az toksik madde içerir. Toksiklik oranı etilen glikolün yedide biri civarındadır. Canlıların vücutlarına alındığı zaman dahi her hangi bir zararı söz konusu değildir.

Propilen glikol insan sağlığı açısından zararsız olduğu için, kozmetik ürünlerinde, ilaçlarda ve özellikle ‘fastfood’ olarak tabir edilen gıda maddelerinin yapımında koruyucu madde olarak kullanılmaktadır (Altuntop,2005).

Propilen glikolün diğer adı propane-1,2-dioldür. Kokusuz ve yağlı bir sıvıdır ve hidroskopik özelliğe sahiptir, su, aseton ve kloroformla karıştırılabilir. Stiren ile tamamen uyum göstererek reçinelerin oluşmasını sağlar. Propilen glikolle üretilen polyester reçinelerin stirendeki çözünürlükleri sonsuzdur. Kristalleşmeye çok az meyillidirler.

Propilen oksidin hidrasyonu ile üretilir. Propilen glikolun kullanıldığı alanlar; ilaç, kozmetik, gıda ve tütün ürünlerinde nemlendirici olarak, tıbbi nemlendirici olarak, ıslak mendil, banyo köpüğü, deodorantlar ve şampuan gibi birçok kozmetik ürünün temel maddesidir. Aşağıda Propilen glikolun açık formülü verilmiştir;



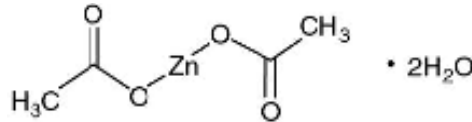
Şekil 3.2 Propilen glikolun kimyasal yapısı

Çalışmalarda kullanılan Propilen glikol Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir (ürün kodu: P4347), formülü $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ dir ve molekül ağırlığı 76.1 dir.

3.1.3 Çinko Asetat

Glikoliz reaksiyonunun katalizörü olarak görev almaktadır. Çinko asetat beyaz kristaller ya da granüller olarak meydana gelir. Suda ve kaynayan alkolde serbestçe, alkolde ise biraz çözülebilmektedir. Az miktarlarda kullanılmaktadır.

Deneylerde kullanılan malzeme Fluka (ürün kodu: 96459) firmasından temin edilmiştir. Formülü $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dur ve molekül ağırlığı 219.50 g dir. Aşağıda çinko asetatın kimyasal yapısı görülmektedir.

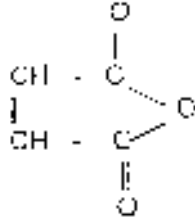


Şekil 3.3 Çinko asetatın kimyasal yapısı

3.1.4 Maleik Anhidrit

Polyester reçine içindeki doymamış asit gruplarından olan maleik anhidrit, reçinenin çifte bağ içeren başka bir malzeme ile çapraz bağ yapmasını sağlar. Doymamış asit grubu oranı ne kadar fazla ise çapraz bağ derecesi o kadar yüksek olur. Ayrıca bu oranın

artması yük altında deformasyon sıcaklığını da artırır. Uzama miktarı da azalır. Reaktiflik artar. Bu doymamış dibazik asit belirli oranlarda doymuş dibazik asitlerle (adipik asit) karıştırılarak istenen reaktiflikte ve özellikte polyester reçinesi elde edilir. Maleik anhidrit polyester üretiminde kullanılan en önemli dibazik asittir. Erime noktası 60°C olup ekzotermik reaksiyon hareketi gösterir. Polikondenzasyon reaksiyonu hızlı olur. Aşağıda maleik anhidritin kimyasal yapısı görülmektedir;

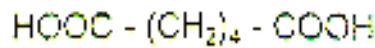


Şekil 3.4 Maleik Anhidritin Kimyasal Yapısı

Deneylerde kullanılan Maleik Anhidrit Fluka firmasından temin edilmiştir (ürün kodu: 63210), formülü $C_4H_2O_3$ dür ve molekül ağırlığı 98.06 dır.

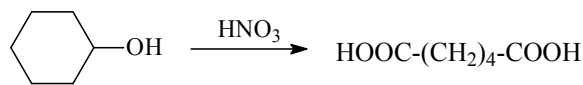
3.1.5 Adipik Asit

Bu tür malzemeler esneklik özelliği gösteren polyesterlerin üretiminde geniş olarak kullanılır. Yani reçineye yumuşaklık verirler. Bu uzun zincirli çift fonksiyonlu asitler kısmen kristalleşen polyester reçinelerini oluştururlar. Bu reaktanlar polimer zincirindeki maleik anhidrit molekülleri arasındaki mesafeyi açacağı için çifte bağların aktivitesini azaltır. Bu yüzden sertleşme yavaş olmaktadır. Ayrıca son ürünün mukavemetini azaltırlar. Adipik asidin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.5 Adipik asitin kimyasal yapısı

Adipik asit siklohegzanolden şu şekilde elde edilir;

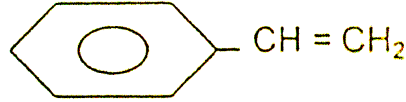


Şekil 3.6 Siklohegzanolden adipik asit eldesi

Deneylerde kullanılan Adipik Asit Fluka firmasından temin edilmiştir (ürün kodu: 02130), formülü $C_6H_{10}O_4$ dır ve molekül ağırlığı 146.14 dır.

3.1.6 Stiren

Doymamış polyesterlerin kullanımdan önce inceltilmeleri için kullanılırlar. Stiren, maleik anhidrit içeren polyesterler ile kopolimerize olur. Fiyatının düşük olması nedeniyle polyester reçinelerinde çok geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Stiren ihtiva eden polyester reçinesine hızlandırıcı ve sertleştirici ilave edildiği zaman malzeme çok çabuk sertleşir ve dış atmosfer şartlarına çok iyi mukavemet gösteren ürünler oluştururlar. Stiren ile modifikasyona maruz kalmış polyesterin kırılma indisi çok yüksektir. Metakrilatlarla kullanımlarında mukavemet özellikleri çok daha iyidir. Stirenin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.7 Stirenin kimyasal yapısı

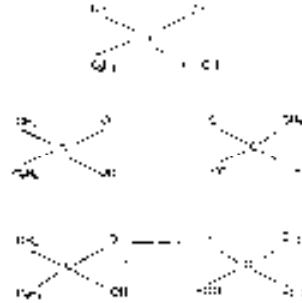
Deneylerde kullanılan stiren Fluka firmasından temin edilmiştir (ürün kodu: 85960), formülü C_8H_8 dir ve molekül ağırlığı 104.15 dir.

3.1.7 Metil Etil Keton Peroksit (MEKP)

Polyester reçinelerin oda sıcaklığında sertleşmelerini sağlayan en önemli katalistlerdir. Başlatıcı ya da hızlandırıcı olarak tanımlanabilen MEKP (Metiletilketonperoksit) yanıcı bir malzeme olup, reçineye mümkün olduğunca hassasiyetle (ufak miktardaki karışım hazırlamada ölçekli bir enjektör veya damlalık kullanılabilir). Sertleştirici unutulduğu takdirde reçine hiç bir zaman tam sertleşmeyecek, tam mukavemetine ulaşmayacak ve su geçirmezlik özelliği kaybolacaktır(Denizce, 2009).

Başlatıcılar genelde kürleme reaksiyonu için son katkıdır. Destekleyici (kobalt naftanat) ve/veya inhibitörler reçineye kullanılmadan saatler, günler ve haftalar önce eklenebilirler. Başlatıcı kullanılmadan hemen önce eklenir ve reçinenin çalışma süresini belirleyen tek faktör kullanılan başlatıcı miktarıdır (Reichold, 2005).

MEKP birkaç tane peroksit bileşiğinin karışımını ihtiva eder. Bu sebepten dolayı kompozisyonu imalat şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Farklı aktivitede hidroperoksitlerden oluşmaktadır. MEKP değişik kritik ısılarla sahip peroksitlerden oluştuğu için kobalt naftanat mevcudiyetinde serbest radikal oluşturma hızları farklıdır. İki hidroperoksit içeren MEKP nin aktivitesi tek hidroperoksit içeren MEKP den daha fazladır. MEKP nin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir;



Şekil 3.8 MEKP nin kimyasal yapısı (Reçine ve Boya Teknolojisi, 2002)

Deneylerde kullanılmakta olan MEKP Sigma-Aldrich (1338-23-4) firmasından temin edilmiş olup 210.22 molekül ağırlığına sahiptir. Kimyasal formülü $C_2H_5C(OOH)(CH_3)OOC(OOH)(CH_3)C_2H_5$ dir. Firma kitabında polimerizasyon başlatıcısı olarak tanımlanmaktadır.

3.1.8 Kobalt Naftanat

Destekleyici veya ikincil hızlandırıcı olarak da tanımlanabilen kobalt naftanat kürleme reaksiyonunun jel zamanını ayarlamak için kullanılır. Bu malzemeler genelde toluen içinde %1, %6, %10 metal ihtiva edecek şekilde piyasada satılırlar. Hızlandırıcı amaçlı kullanılan Co-n MEKP ile oda sıcaklığında sertleşme verme özelliğindedir. Peroksitlerle beraber kullanımlarında farklı oranlarla polyester reçinesinin kullanım süresi değiştirilebilir. Kalıptan çıkarma süresi uzun olabilir fakat sonuçta benzerlerine nispeten daha yüksek mukavemet değerlerine ulaşabilmektedir. Kobalt malzemenin yüzeyinde

kuruma etkisi yaparak oksijenin inhibitör etkisini önlemektedir. Kobalt, hızlandırıcı olarak kullanıldığında ince tabakalarda bile yapışkan olmayan yüzey eldesi mümkün olabilmektedir. Malzemeye % 0.1- 0.5 miktarlarında eklenebilirler.

Katkılarla reçinelerin kullanımdan önce birleşmiş olmaları gerekir. Önceden geliştirilmiş reçineler ile sadece bir başlatıcı (sıkça katalizör denilen) kürlenme reaksiyonu için gereklidir. Ancak, reçineler sıkça geliştirilmemiş halde alınırlar, destekleyicilerin dikkatle ölçülmüş miktarlarının katkılarını ve bu sayede kürlemeyi etkilemek için başlatıcı eklenmeden reçineye harmanlamayı gerektirirler.

Reçine katkıları genelde yüksek reaktifliktedir, dikkatli saklanıp kullanılmalıdır. Destekleyici (kobalt-n) ve başlatıcıları (MEKP) asla karıştırılmamalıdır, şiddetli bozunma ve patlama olabilmektedir. (Reichold, 2004)

Deneylerde kullanılan Co-n Sigma-Aldrich (61789-51-3) firmasından alınmış olup % 6 lık çözeltisi halinde bulunmaktadır.

3.1.9 İzofталik Polyester

Dibazik Asit + Polihidrik Alkol → Polyester Reçine + H₂O şeklinde elde edilirler. Kullanılan dibazik asit türüne bağlı olarak, doymamış polyester reçineler, kompozitin genel amaçlı veya kimyasal dayanımlı olmasını sağlayacak şekilde, “ortofталik” veya “izofталik” olarak adlandırılır.

İzofталik poliestlerden yapılan polimer beton, sert, rijit ve mekanik mukavemeti yüksek olmaktadır. Ayrıca bu reçine fiyatının düşük olması nedeniyle de tercih edilmektedir. Ancak çok kalın blok dökümlerde iç gerilmeler nedeniyle çatlama riski vardır (Karademir, 1997).

Ticari olarak satılmakta olan polyester Herkim adlı firmadan 6450 kod ile 4 kg olarak temin edilmiştir.

3.1.10 Ortoftalik Polyester

İzoftalik reçinelerden daha ekonomik olan ortoftalik reçine genel amaçlı kimyasal dayanıma sahiptir, suya dayanım gibi daha iyi özelliklere sahip olan izoftalik(yüksek kimyasal dirençli) polyesterlerdendir. İzoftalik reçinenin suya dayanımı da ayrıca daha iyidir (Solmaz, 2007).

Ticari olarak satılmakta olan polyester Herkim adlı firmadan 6285 kod ile 4 kg olarak temin edilmiştir.

3.1.11 Mermer Tozları

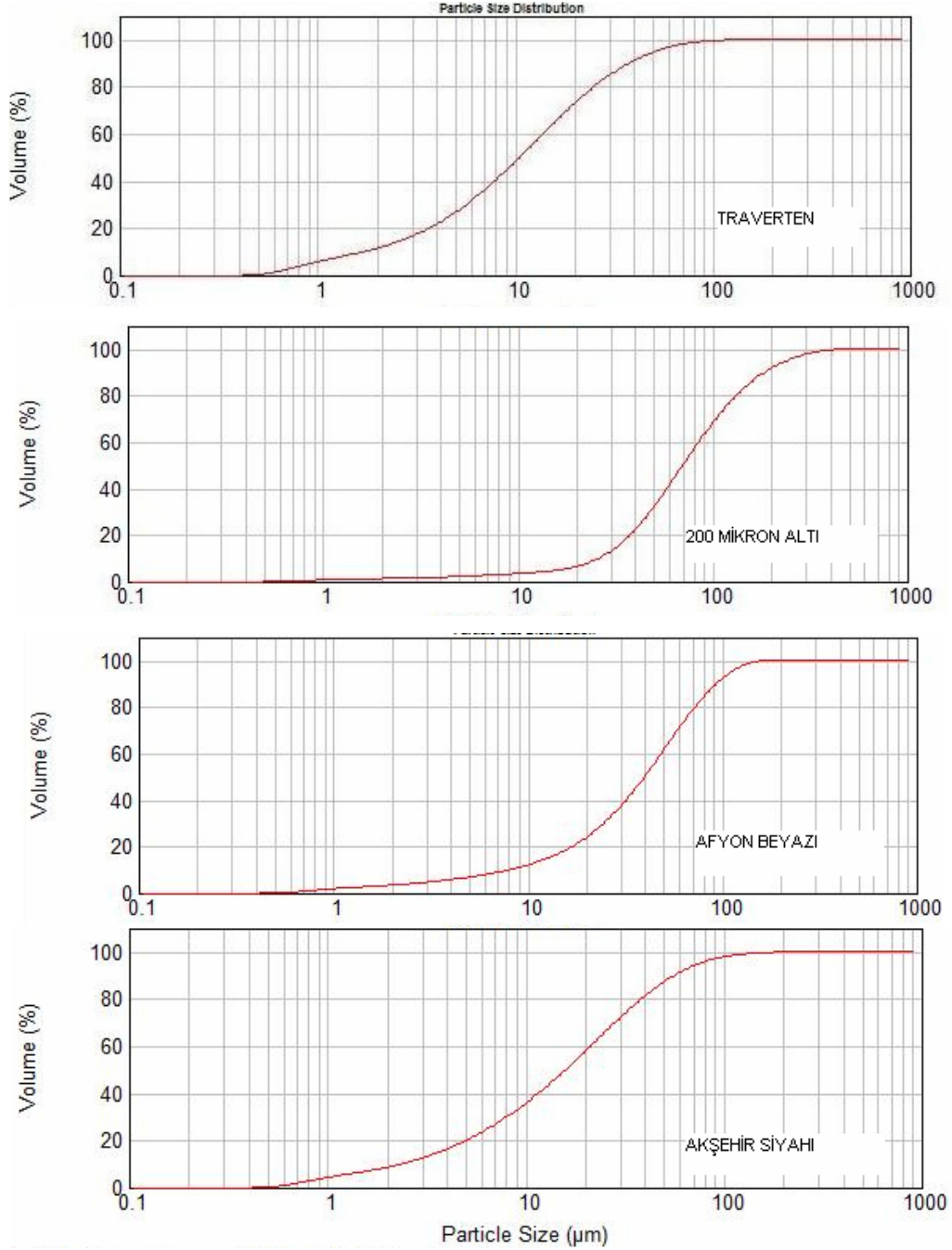
Çeşitli bölgelerden elde edilen dört adet mermer tozu kullanılmıştır. Birinci toz 200 mikron altı boyuttadır, ikinci toz Akşehir Siyahı, üçüncü toz Afyon Beyazı ve dördüncü toz ise Traverten olarak tanınmaktadır. Mermer tozlarının kimyasal analiz sonuçları çizelge 3.1 de ve bu tozların spesifik yüzey alanları çizelge 3.2 de gösterilmiştir. Tozların tane boyut dağılımları şekil 3.9 da verilmiştir.

Çizelge 3.1 Mermer tozlarının kimyasal analizleri

Bileşik	Mermer Tozu			
Ağ. %	Akşehir Siyahı	Afyon Beyazı	Traverten	200 Mikron
Na ₂ O	0.0077	-	-	-
MgO	0.245	0.279	0.435	17.5
Al ₂ O ₃	0.641	0.0235	0.0826	0.0135
SiO ₂	0.925	0.0491	0.268	0.0488
SO ₃	0.0818	0.0374	0.254	0.0123
K ₂ O	0.0172	-	0.0026	-
CaO	54.8	58.2	56.4	39.7
TiO ₂	0.0252	-	-	-
MnO	0.0038	0.0058	0.0024	-
Fe ₂ O ₃	0.179	0.0207	0.0432	0.0126
Ig (A.Z.)	43.1	41.4	42.5	42.7

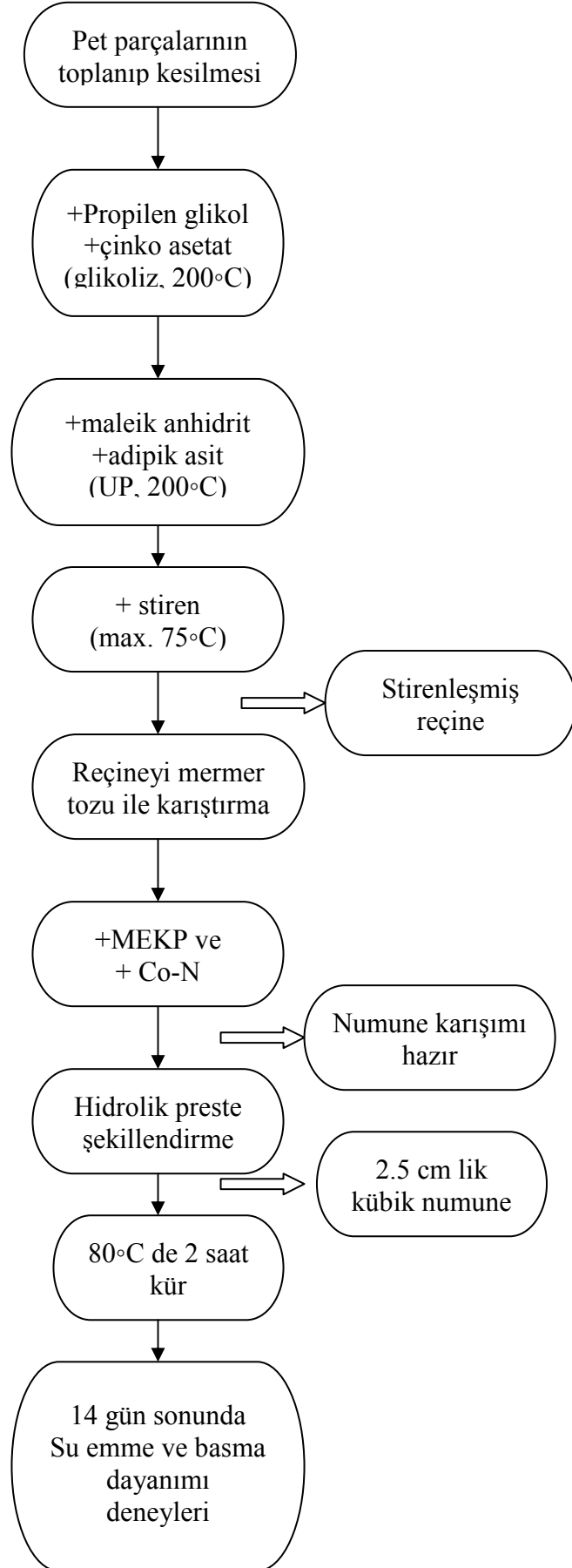
Çizelge 3.2 Tozlara ait spesifik yüzey alanları

Mermer Tozu	Yüzey Alanı (m ² /g)
TRAVERTEN	1.35
200 MİKRON ALTI	0.218
AFYON BEYAZI	0.49
AKŞEHİR SİYAHİ	1.06



Şekil 3.9 Mermer tozlarının tane boyut dağılımı

3.2 Metot



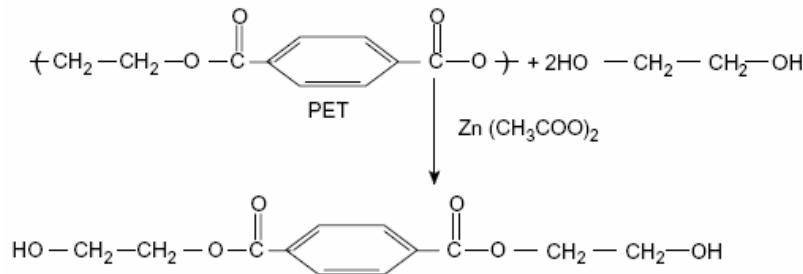
Şekil 3.10 DeneySEL Akım Şeması

3.2.1 PET Atıklarının Deneyler İçin Hazırlanması

Çalışmanın temel amacı olan atıkların değerlendirilmesi kapsamında toplanan PET şişelerinin temizlenmesinin ardından bunlar bir makas yardımıyla 1x1 cm boyutlarında olacak şekilde kesilmişlerdir.

3.2.2 Glikoliz

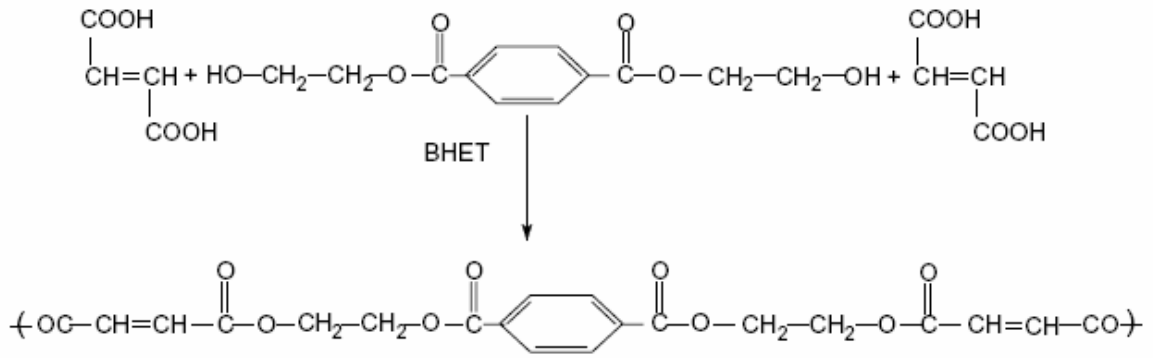
Geri dönüşüm prosesinin ilk aşaması glikolizle başlamaktadır. Bu parçaların tartımları alındıktan sonra üzerlerine ağırlıkça % 50 oranında Propilen glikol (polihidrik alkol) ilave edilmiştir. Daha sonra ağırlıkça % 0.5 oranında çinko asetat ilavesi katalizör amaçlı yapılmıştır. Bu 3 malzeme tek boyunlu 1 litrelik balona alındıktan sonra balon kuş yuvası ısıtıcıya yerleştirilmiştir. Balonun ağzına bir geri soğutucu sabitlenmiş ve içinden sürekli olarak su akışı sağlanmıştır. Bu su akışı sayesinde ısıtma ile oluşan buharlaşma hareketlerini yoğunlaşmaya çevirerek malzemenin balonun alt kısmına tekrar dönmesi amaçlanmıştır. Kuş yuvası ısıtıcı 200°C ye ayarlanmıştır. Toplam reaksiyon süresi 8 saatten oluşmaktadır. Bu süre içinde geçen reaksiyona glikoliz adı verilmektedir. Glikoliz aşaması sonunda elde edilen ürün de oligomer şeklinde ifade edilmektedir. Oligomerler sıcak haldeyken bal rengini andıran viskoz bir yapıdadır. Sıcaklık düştükçe malzeme macun kıvamını alarak bulanıklaşmaktadır. Bu yüzden sıradaki reaksiyon aşamasına geçildiği sırada malzemenin sıcaklığının yaklaşık 80°C de olması gerekmektedir. Glikoliz reaksiyonu ile PET in parçalanması amaçlanmıştır ve benzeri bir parçalanma reaksiyonu Şekil 3.10 da görülmektedir;



Şekil 3.11 PET (polietilen tereftalat) in parçalanarak bis-2 hidroksi etilen tereftalata (BHET) dönüşmesi (Mahdi, 2007)

3.2.3 Doymamış Polyester Elde Edilmesi

Bu şekilde elde edilen oligomerler maleik anhidrit ve adipik asitle belirli oranlarda karıştırılarak doymamış polyester elde edilmesi için reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyona polyesterleşme reaksiyonu da denilebilmektedir. Bahsedilen oranlar deneysel çalışmalarda açıkça belirtilecektir. Reaksiyon 250 ml lik erlende gerçekleştirilmiştir. Manyetik ısıtıcı yardımıyla sıcaklık artışı sağlanmıştır. Sıcaklığın oligomerler için belirli seviyede olması sağlanmıştır ve diğer malzemelerin de ilavesiyle beraber reaksiyon başlangıç sıcaklığı 80°C olarak ayarlanmıştır. Dijital termometre ile sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Erlenin ağzına içinden delik geçen bir tıpa yerleştirilmiştir ve termometrenin probu buradan içeriye sarkıtılmıştır. Sıcaklık 80°C den 140°C ye 1 saat süreyle kademeli olarak artırılmıştır. Daha sonra 140°C den 210°C ye saatte 10°C artış olacak şekilde ısıtma yapılmıştır. Toplam reaksiyon süresi yine 8 saatten oluşmuştur. Bu sayede doymamış polyester elde edilmiştir. Farklı bir tür doymamış polyester eldesi şekil 3.11 deki gibidir;



Şekil 3.12 Bishidroksi etilen tereftalattan doymamış polyester eldesi (Mahdi, 2007)

3.2.4 Reçinenin Elde Edilmesi

Bu şekilde elde edilen doymamış polyesterler (UP) yine çeşitli oranlarda stirenle karıştırılarak stirenleşmiş polyester reçine elde edilmiştir. Stiren ilavesiyle reçinenin viskozitesinin azaltılması amaçlanmıştır. Bu şekilde reçine bağlayıcılık özelliği

kazanmıştır. Daha sonra reçine dört farklı bölgeden alınmış olan Afyon Beyazı, Akşehir Siyahı, Traverten ve 200 mikron altı şeklinde ifade edilen mermer tozlarıyla belirli oranlarda karıştırılmıştır. Bu karışımların üzerlerine başlatıcı olarak MEKP (metiletilketon peroksit) ve hızlandırıcı olarak kobalt naftanat belirlenen miktarlarda ilave edilmiştir. Son olarak tüm malzemeler beher içerisinde cam baget yardımıyla karıştırılmıştır.

3.2.5 Şekillendirme

Bu aşamalardan sonra numune karışımları 2.5 x 2.5 x 2.5 cm lik metal kalıplarda dökülmüştür.

Kübik numuneler 2.5 cm lik olarak hidrolik preste şekillendirme için uygun olan metal kalıplarda hazırlanmıştır. Kalıplar resim 3.4 de görülmektedir.



Resim 3.1 Örneklerin hazırlanmasında kullanılan kalıplar.

Metal kalıplarda dökümlemede numunelerin üzerlerine hidrolik pres yardımıyla 400 psi lik basınç uygulanmıştır. Kürleme işlemini takiben bu ürünlere basma mukavemeti testi uygulanmıştır. Basma mukavemetleri ölçümünde Shimadzu, 100 kN AG-IS, Autograph tipi cihaz kullanılmıştır.

Deneyler sırasında PET atıklarından elde edilmiş olan ve ticari olarak mevcut olan reçineler kullanılarak çeşit kompozitler hazırlanmış ve kompoziti oluşturan maddelerin değişimlerinin kompozitin mekanik ve kimyasal dirence etkisi incelenmiştir. Deneyler

sırasında kompozit yapısına etki edeceği düşünülen parametreler ve bunların değişimleri aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.3 Deneysel parametreler

Deney sırasında kontrol edilen parametre	Kullanılan derişimler (%ağ.)
Poliester reçine miktarları	%12, %16, %20
Poliester reçine türü	Sentezlenen, İzofthalik ve Ortoftalik
Stiren miktarları	%40, %50, %60, %70
Kobalt Naftanat miktarları	% 0.25, %0.5, %0.75, %1
MEKP miktarı	%1, %2, %3
Oligomer/Adipik asit/Maleik anhidrit	74.2/15.4/10.5 ve 90.8/5.5/3.7

3.2.6 Farklı Oranlarda Poliester Reçine ile Kompozitlerin Hazırlanması

Kimyasal ve tanecik boyut dağılımı özellikleri daha önce verilmiş olan dört toz kullanılarak kompozit malzemeler %12, %16 ve %20 oranlarında reçine kullanılarak hazırlanmıştır. Bu aşamada elde edilen basma mukavemeti ve suya dayanım sonuçlarında daha sonraki adımlarda kullanılacak olan optimum reçine miktarı tespit edilmiştir. Kübik örneklerin hazırlanmasında 200, AB, AS ve T nin her biri için % 12, 16 ve 20 oranlarındaki polyester reçine ilavesinin edilmiştir. Bu örneklerin kompozisyonları çizelge 3.2 de görülmektedir.

Çizelge 3.4 Farklı reçine oranları ihtiva eden örneklerin bileşimleri

Mermer tozu	Reçine	MEKP	Co-n
200 (%88)	%12, %16,%20	%2	%0.5
AB (%88)	%12, %16,%20	%2	%0.5
AS (%88)	%12, %16,%20	%2	%0.5
T (%88)	%12, %16,%20	%2	%0.5

Böylece her bir mermer tozu cinsi için 3 farklı reçine yüzdesiyle beraber toplam 12 tür kompozisyonda kompozit elde edilmiştir. Her örneğin toplam ağırlığı 35 g olacak şekilde ilave edilen miktarlar hesaplanmıştır. Bu örnekler resim 2.5 de verilmiştir;



Resim 3.2 %12 (1), %16 (2) ve % 20(3) reçine ihtiva eden örnekler. AB, Afyon Beyazı, AS, Akşehir Siyahı, T, Traverten ve 2, 200 mikron altı mermer tozlarını temsil etmektedir.

Bu örneklerin hazırlanmasında geri dönüştürülmüş malzemeye 0.1 er mol maleik anhidrit ve adipik asit ilavesi temel alınmış, elde edilen doymamış poliestere de %60:40 oranlarında stiren eklenmesiyle beraber bahsi geçen reçine elde edilmiştir. % 20 reçine içeren örneklerin basınçla kalıplanması sırasında mermer tozlarının çok fazla ıslanmaları nedeniyle boyutsal olarak kararsız oldukları gözlemlenmiştir. Diğer oranlarda bu problem çok fazla göze çarpmamaktadır. Bu örnekler 2 saat süreyle 80°C etüvde tutulmuş bunu takiben 14 gün süreyle bekletilmişlerdir. Daha sonra örneklerin mukavemet değerleri ölçülmüştür.

3.2.7 Farklı Poliester Reçine Türleri İle Kompozitlerin Hazırlanması

Benzeri deneyler ticari olarak satılan izoftalik ve ortoftalik temelli reçineler kullanılarak tekrarlanmış ve PET atıklarından hazırlanan reçine ve ticari reçineler ile elde edilen kompozitlerin arasındaki farklar tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla % 16, % 18 ve %20 oranlarında reçine doğrudan mermer tozları ile karıştırılmış ve % 2 MEKP ve % 0.5 Co-n ile karıştırılmıştır. Örnekler metal kalıplarda

şekillendirilmiş ve 80 °C etüvde 4 saat kürlenmiştir. Bu süre sonunda örneklerin bir kısmına 14 gün sonunda basma mukavemeti testi ve 7(havada) + 7(suda) gün bekletilmiş ve örnekler suya dayanım testleri uygulanmıştır. Bu aşamada elde edilen basma mukavemeti ve suya dayanım sonuçlarından PET atıklarında elde edilmiş olan reçinenin kompozit malzemelerin elde edilmesinde ticari reçinelere benzer sonuçlar verip vermediği yorumlanmıştır. Bu amaçlarla elde edilen örneklerin görünüşleri resim 3.3 de verilmiştir;



Resim 3.3 Ortoftalik ve izoftalik reçinelerle hazırlanan örnekler. Soldaki resim örneğin kırılma davranışını göstermektedir.

3.2.8 Farklı Stiren Oranlarında Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Bu aşamada reçine yüzdesi % 12, MEKP yüzdesi %2, Co-n yüzdesi % 0.5 olarak sabit tutularak, %50, %60 ve % 70 stiren miktarlarında örnekler hazırlanmıştır. Bu üç oranla beraber dört çeşit mermer tozunun kombinasyonu ile 12 kompozit üretilmiş, 80°C de 2 saat etüvde tutulmuş ve bunların 14 günlük basma mukavemetleri ölçülmüştür. Bu örnekler resim 3.4 de gösterilmiştir;



Resim 3.4 %50, %60 ve %70 stiren içeren örnekler

% 70 oranda stiren içeren reçineyle hazırlanan örneklerde mermer tozları tarafından oldukça hızlı bir emilim gözlemlenmiştir.

3.2.9 Farklı Oranlarda Co-N Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Bu aşamada kobalt naftanat (Co-n) miktarlarının malzemelerin mukavemetine etkisi incelenmiştir. Önceki örneklerde baz alınan % 0.5 lik miktarlar yerine % 0.25, % 0.75 ve % 1 oranlarla kobalt naftanat örneklere ilave edilmiştir. Stiren miktarı % 40, reçine miktarı %12, MEKP miktarı %2 olarak sabit tutulmuştur. Örnekler şekillendirildikten sonra 80°C de 2 saat etüvde tutulmuş ve daha sonra 14 günlük mukavemet değerleri ölçülmüştür. Bu örnekler Resim 3.5 de gösterilmektedir;



Resim 3.5 % 0.25, % 0.75 ve %1 oranlarında kobalt naftanat içeren örnekler

3.2.10 Farklı Oranlarda MEKP Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Son olarak MEKP (metil etil keton peroksit) oranlarının (diğer ölçüler sabit tutularak) ürünlerin mukavemetine etkisi incelenmiştir. MEKP oranları %2 yerine %1 ve % 3 olacak şekilde temel alınmıştır. Aynı şekilde 4 ayrı mermer tozu cinsi kullanılmıştır. Reçine % 20 oranında kullanılmıştır. Numunelerin su emme değerleri ile basma mukavemetleri ölçülüp karşılaştırılmıştır. Bu değerler daha sonra bulgular kısmında irdelenecektir.

3.2.11 PET Atıklarından Elde Edilen Reçineden Yola Çıkararak Hazırlanan Farklı Doymamış Polyesterlerin Kullanılması İle Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Bu amaçla glikoliz aşamasından sonra elde edilen oligomerler aşağıdaki bileşimlerde maleik anhidrit ve adipik asit ile karıştırılarak doymamış polyester sentezi gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin oranları Çizelge 3.3 de gösterilmektedir;

Çizelge 3.5 Doymamış polyester bileşimleri

Reçine	Adipik Asit	Maleik Anhidrit
(son reçine) 121 g- % 90.8	7.3 g- %5.5	4.9 g-%3.7
(ilk reçine) 70 g- %74.2	14.6 g-%15.4	9.8 g -%10.5

Bu şekilde elde edilen doymamış polyester % 60:40 oranlarında stirenle karıştırılmıştır. Elde edilen reçine % 12 oranında mermer tozları ile karıştırılmış ve önceki basamaklarda belirtilen (%2 MEKP, % 0.5 Co-n) şekilde şekillendirilip 80°C de 2 saat süre ile kürlenmiştir. 14 gün sonunda örneklerin su emme ve basma mukavemeti ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.12 Analizler İçin Örneklerin Hazırlanması

Çeşitli analizler için 4 çeşit örnek hazırlanmıştır. Bunlar;

- Temiz PET parçacıkları
- Glikoliz ürünü oligomerler
- Doymamış polyester
- Şekillendirilmiş ve kürlenmiş örnekler

Bu örneklerden glikoliz ve doymamış polyester ürünlerinden bir miktar alınarak önce saf suda daha sonra etanolde yıkanarak reaksiyona girmemiş olan kısımların temizlenmesi amaçlanmıştır.

Literatürde çalışmacılar saflaştırma işlemleri için yine etanol kullanmışlardır. Ayrıca viskoz haldeki reaksiyon ürünlerinin sulu Na_2CO_3 çözeltisi ile yıkamışlardır. Böylelikle reaksiyona girmemiş asitlerin ortamdan uzaklaşması sağlanmıştır (Azim, 2005). Yıkanan örnekler süzölmüş ve daha sonra kurutulmuştur. Örneklerin sarı, yağsı sıvı görünümüne sahip olduğu gözlemlenmiştir (Azim, 2005)

Bizim çalışmamızda da yıkanan örnekler süzöldükten sonra 100°C etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir ve NMR, TGA VE DTA analizleri için hazır hale getirilmiştir. Örnekler hazırlanırken kaydedilen görüntüler resim 3.6 da gösterilmektedir;



Resim 3.6 Saf su ve etanolde yıkanmış doymamış polyester örnekleri

4. BULGULAR

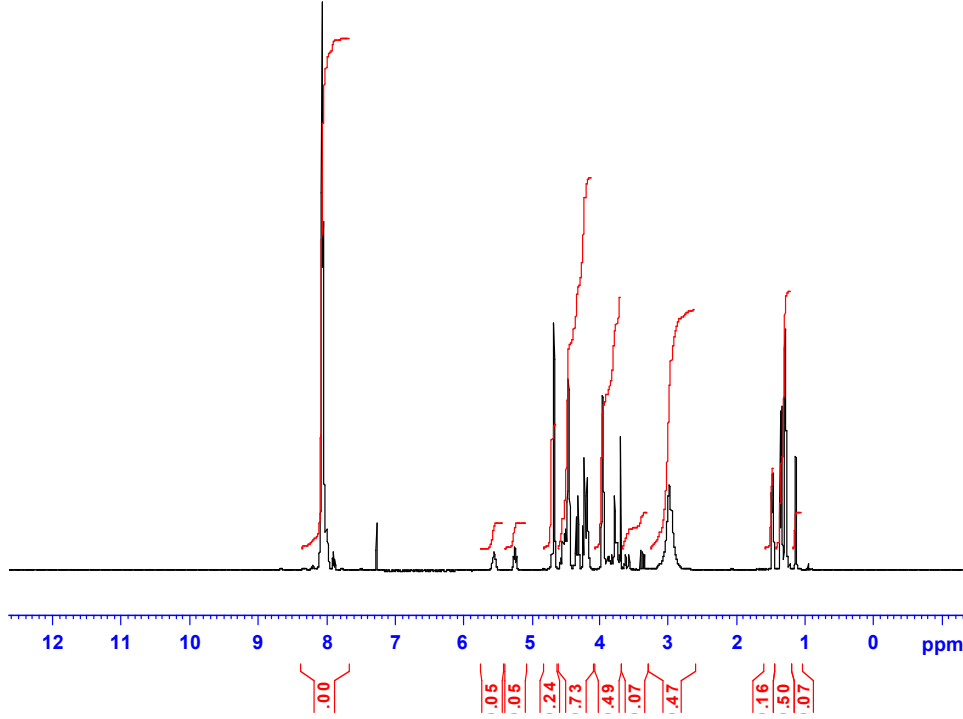
4.1 NMR, DTA ve TGA Analizleri

Deneyisel kısımda belirtildiği gibi saflaştırılan ve maleik anhidrit-adipik asit varlığında oluşturulan doymamış polyesterlere ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.2 de görülmektedir. Burada 8-8.23 ppm arasında görülen pikler her iki spektrumda mevcuttur ve p- konumunda sübsitütiye (temsil eden) olumuş fenil gruplarında hidrojen atomlarına aittir. 2.98-3.98 ppm arasındaki pikler $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gruplarındaki hidrojenlere aittir ve yine her iki spektrumda mevcuttur. Benzeri şekilde COOCH_2 grupları üzerinde bulunan hidrojen atomlarının verdiği pikler 4.45-4.8 ppm arasında kendini göstermektedir. Oligomerlere ait NMR spektrumunda görülen 0.9 ppm deki pik yıkanarak ortamdan uzaklaştırılamamış olan propilen glikol üzerindeki CH_3 gruplarında kaynaklanmaktadır. Yalnız doymamış poliesterlere ait spektrumda görülen 2.5 ppm ve 6.8 ppm deki pikler sırasıyla COOH ve $\text{HC}=\text{CH}$ gruplarından kaynaklanmaktadır ve oligomerlerin adipik asit ve maleik anhidrit ile reaksiyonu sonucu yapıya katılmış olan grupları göstermektedir.

Çizelge 4.1 Grupların karakteristik sinyalleri

Gruplar	^1H NMR sinyali (Kimyasal Kayma δ)
p-substitüye fenil grupları	8-8.23 ppm singlet
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	3.87- 2.98 ppm pikler
COOCH_2	4.45- 4.8 ppm pikler
COOH	2.5 ppm
$\text{HC}=\text{CH}$	6.8 ppm
CH_3 Propilen glikol	0.9 ppm

Poliol(s)_1H



Current Data Parameters
NAME Poliols(s)_1H
EXPNO 1
PROCNO 1

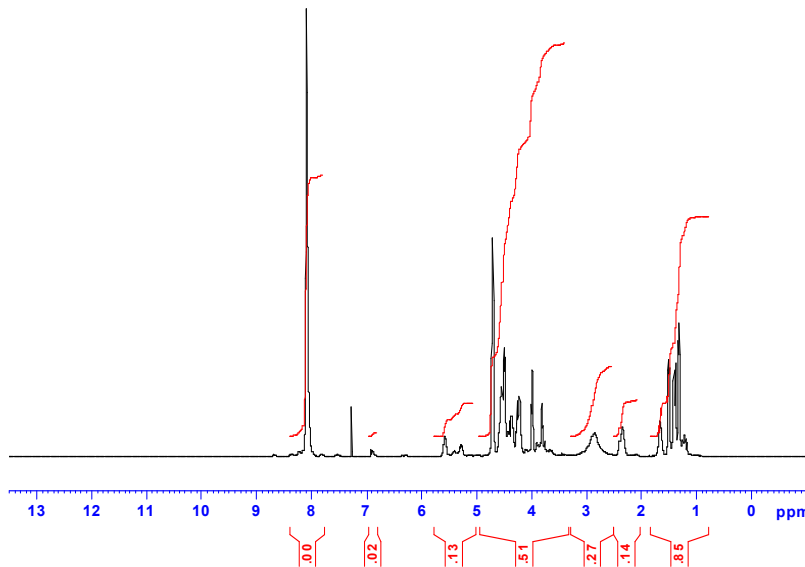
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20090512
Time 16.33
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 16
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.188380 Hz
AQ 2.6542580 sec
RG 16
DW 81.000 usec
DE 8.00 usec
TE 294.4 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 12.90 usec
PL1 5.00 dB
SFO1 300.1318534 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

Şekil 4.1 Oligomerlere ait ¹H NMR Spektrumu

UP_1H



Current Data Parameters
NAME UP_1H
EXPNO 1
PROCNO 1

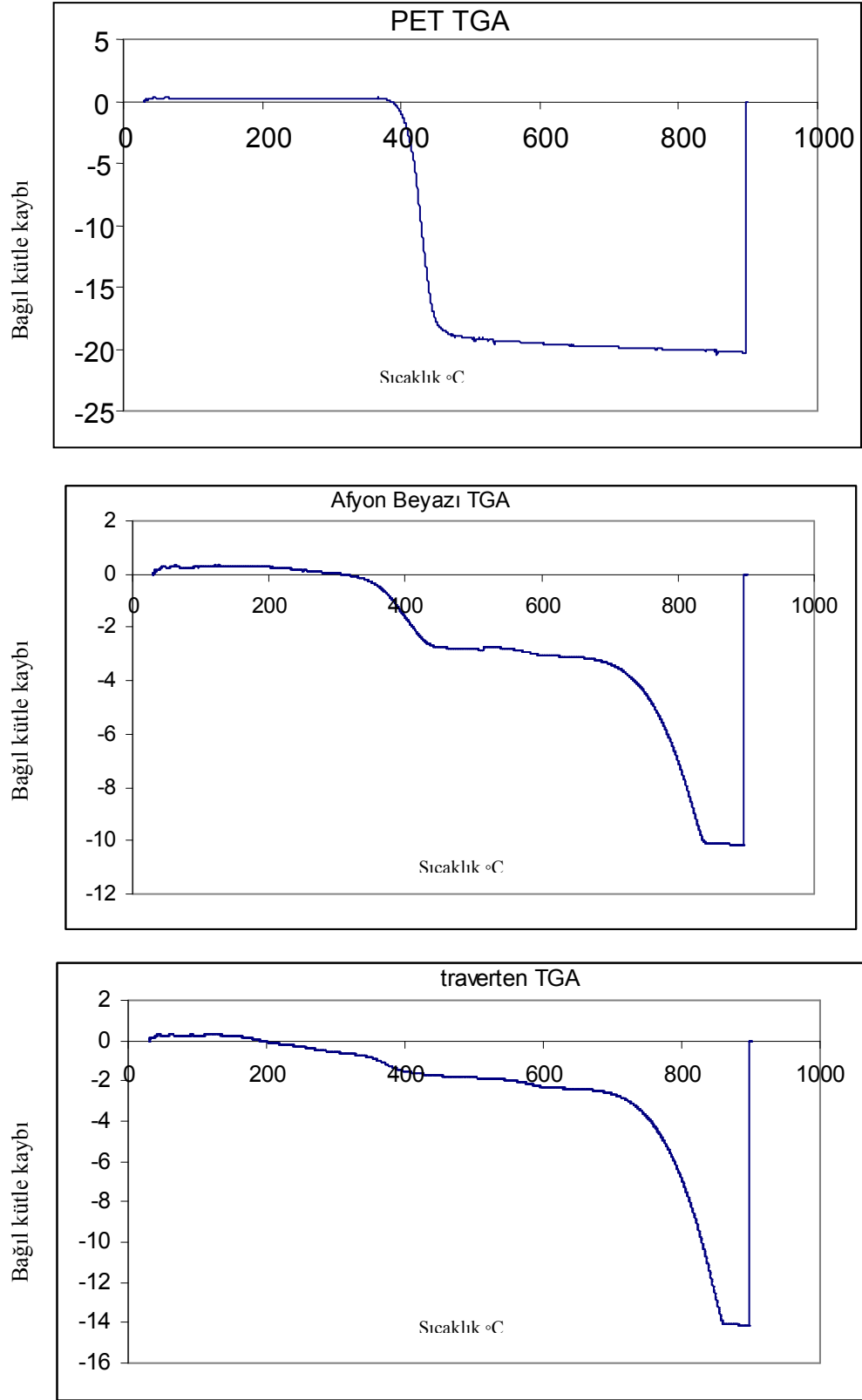
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20090513
Time 16.00
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 16
DS 2
SWH 6172.839 Hz
FIDRES 0.188380 Hz
AQ 2.6542580 sec
RG 16
DW 81.000 usec
DE 8.00 usec
TE 294.6 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 12.90 usec
PL1 5.00 dB
SFO1 300.1318534 MHz

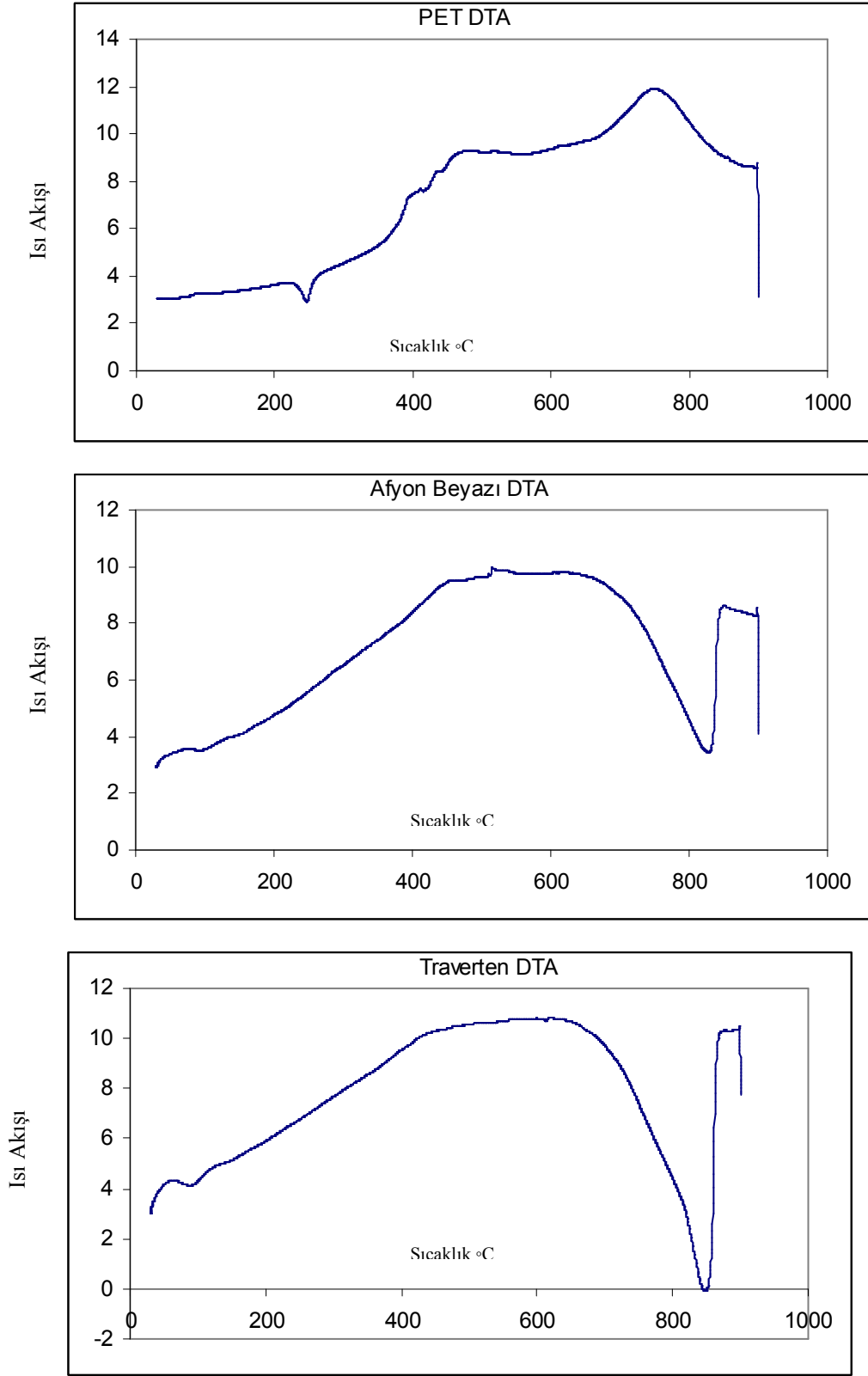
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 300.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.40

Şekil 4.2 Doymamış poliesterlere ait ¹H NMR Spektrumu

Aşağıdaki şekillerde PET, Afyon Beyazı ve Traverten ile hazırlanan kompozit malzemelere ait DTA ve TGA sonuçları yer almaktadır.



Şekil 4.3 PET, Afyon Beyazı ve traverten için TGA eğrileri



Şekil 4.4 PET, Afyon Beyazı ve Traverten için DTA eğrileri

PET'e ait TGA eğrilerinde görülen 400°C civarındaki keskin düşüş yapı içinde bulunan organik grupların tamamının yanarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. Düşüş sonrası artan sıcaklıkla düz bir doğru elde edilmesi yanmadan kalan kısmın bu sıcaklıklarda var olabilecek inorganik katkılardan kaynaklandığını göstermektedir.

PET atıklarında glikoliz sonucu elde edilen yoğun şekilde çapraz bağ içeren doymamış poliestere-stiren gruplarını içeren kompozit malzemede 400°C civarında küçük bir ağırlık kaybı göstermektedir. Bu kayıp yine ortamda bulunan organik grupların yanması ile oluşmuş bir kayıptır ve yaklaşık olarak %30 luk bir dilimi kapsamaktadır. Geri kalan %70 lik kısım 700°C civarında bir kütle kaybına uğramıştır. Bu ise mermer tozu atıklarında bulunan CaCO_3 'ün CaO ya dönüşmesi sırasında ortamdan CO_2 nin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybıdır.

Traverten için 200°C de başlayan kütle kaybı 700°C ye kadar düşük miktarlarda devam etmekte ve 700°C de Afyon Beyazında olduğu gibi keskin bir düşüş meydana gelmektedir. 700°C ye kadar olan kayıp %20 lik bir dilime karşılık gelirken, 700°C sıcaklığına ulaşıldığında geri kalan %80 lik dilimin bir kısmı $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ dönüşümü nedeniyle ortamdan uzaklaşmaktadır.

Bu gözlemler DTA eğrilerinde gözlenen 400 ve 700 °C pikleri ile uyum içindedir. 800°C nin üzerinde görülen keskin pikler yapı içindeki organik gruplarla ilgili olmayıp bu değişim bir kütle kaybını beraberinde getirmemektedir. Bu inorganik grupların faz değişimine uğradığını gösteren bir davranıştır.

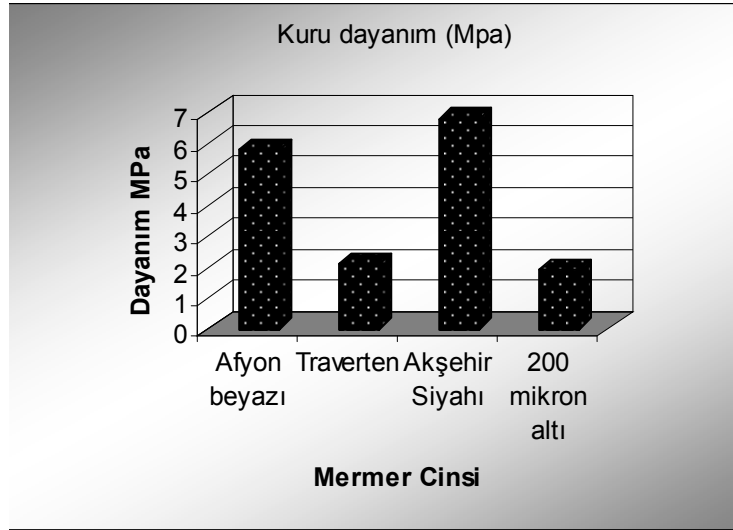
4.2 Poliester Reçine Miktarlarının Etkisi

%12, %16 ve % 20 poliester reçine oranları kullanılarak hazırlanan örneklerin mekanik ve kimyasal mukavemetleri aşağıdaki çizelge sunulmuştur.

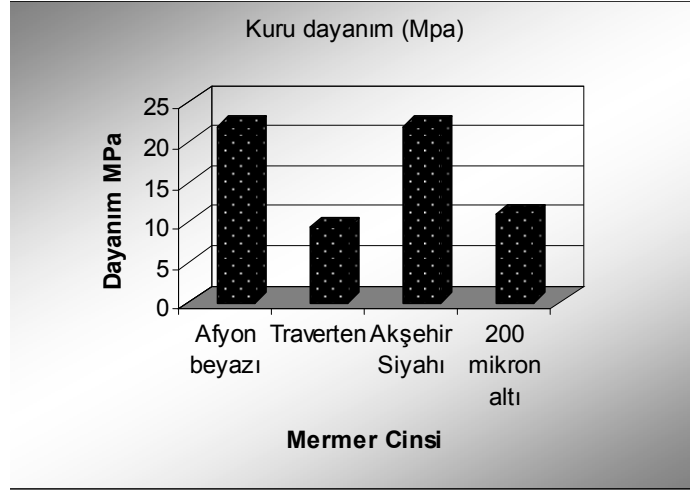
Çizelge 4.2 Geri dönüşüm ürünü reçine ile hazırlanan örneklerin mukavemetleri (MPa)

Reçine %	Traverten	Akşehir Siyahı	Afyon Beyazı	- 200 μ toz
%12	2.1	6.7	5.8	1.9
%16	9.3	22	22	11
%20	24	20	12	15

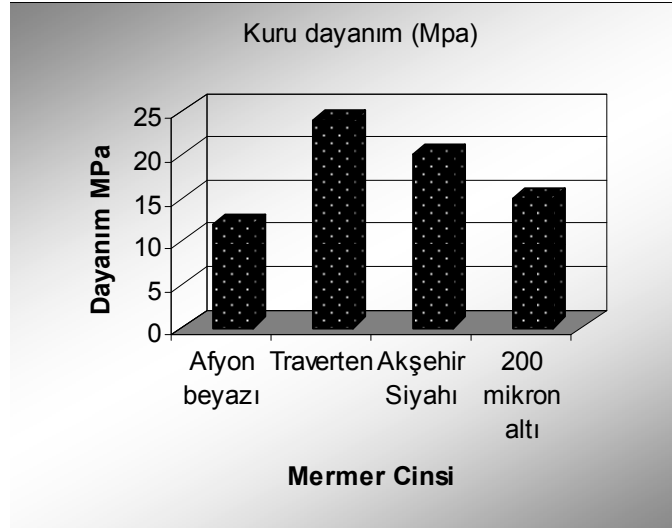
Aşağıdaki şekillerde üstteki mukavemet değerlerinin grafiksel olarak ifadesi görülmektedir;



Şekil 4.5 %12 reçine içeren tozların mukavemetlerinin değişim grafiği



Şekil 4.6 %16 reçine içeren tozların mukavemetlerinin değişim grafiği



Şekil 4.7 %20 reçine içeren tozların mukavemetlerinin değişim grafiği

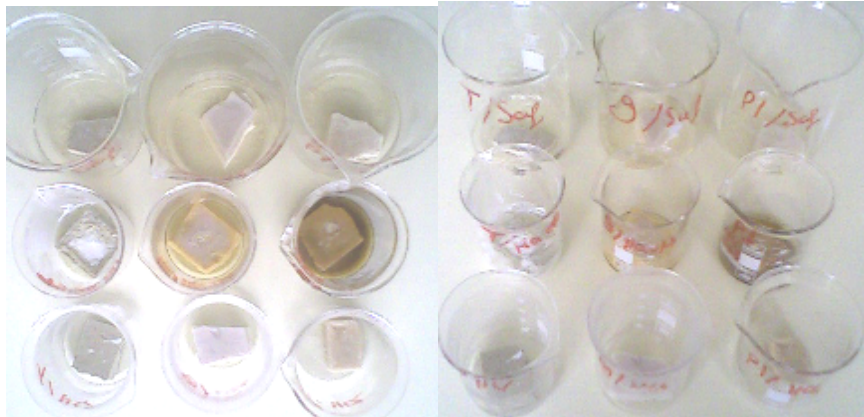
Sonuçlar genel olarak reçine miktarındaki artış ile basma mukavemeti değerlerinde bir artışın olduğunu ortaya koymaktadır. Traverten türü tozlar kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelerin basma mukavemetleri mermer tozlarından hazırlanan örneklerle kıyasla daha düşüktür. Aynı zamanda 200 mikron altı mermer tozlarının oluşturduğu kompozit malzemelerin basma mukavemetleri 100 mikron altı mermer tozlarından elde edilen örneklerle kıyasla daha düşüktür.

Bu örnekler ait kimyasal direnç ve su emme deneyleri sonuçları aşağıdaki çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Bazı örneklerin bir haftalık su emme ve kimyasallara dayanım değerleri

Örnek	Saf su (ağırlıklar)		NaOH (ağırlıklar)		HCl (ağırlıklar)	
	İlk	Son	İlk	Son	İlk	Son
P1 (%12 orto. 200 µ)	11.98 g	12.84	15.26	17.46	8.11	9.04
T (%12 reçine)	12.75	13.10	16.29	18.10	13.15	12.85
9 (% 20 orto., 200 µ)	13.42	13.74	20.92	21.56	12.52	12.22

Bu örneklerin görünümüleri Resim 4.1 de gösterilmektedir;



Resim 4.1 Örneklerin NaOH, HCl ve saf su içindeki görünüşleri

Üstteki örneklerde T (traverten) örneği NaOH içinde çökeltiler oluşturmuştur. 9 ve P1 örnekleri ise renk değiştirerek koyulaşmışlardır.

Akşehir Siyahının %12 geri dönüşüm ürünü doymamış polyester içeren reçineli örneği ise saf su içinde dağılma özelliği gösterdiğinden ağırlığındaki değişim ölçülememiştir.

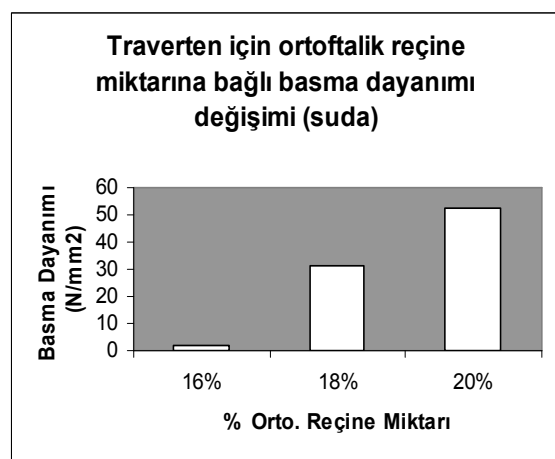
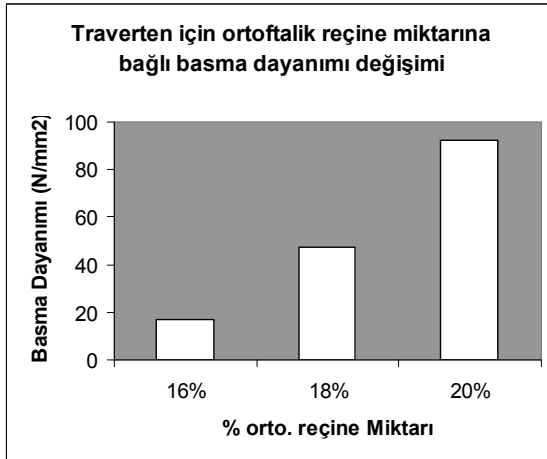
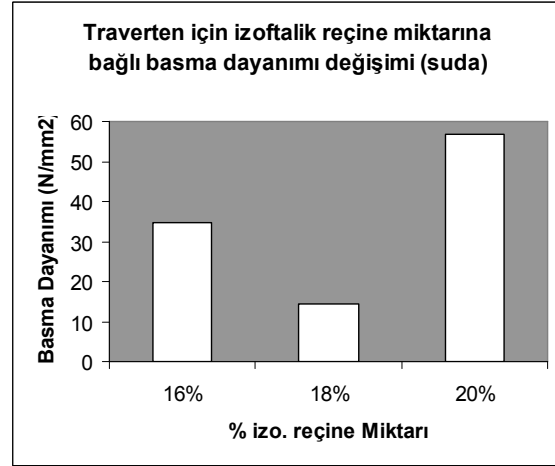
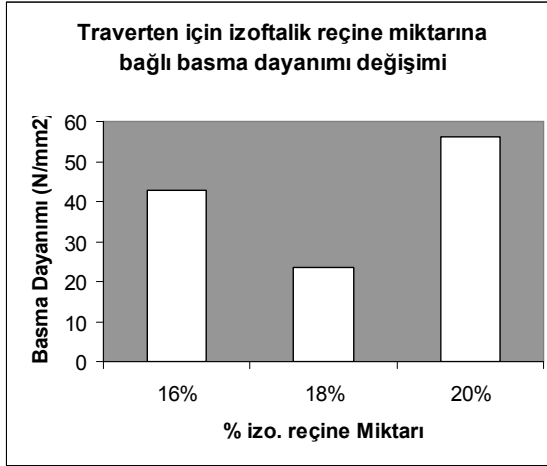
4.3 Ticari Reçineler Kullanıldığında Reçine Miktarına Bağlı Olarak Değişimler

Bu değişim hem ortoftalik hem de izoftalik poliester reçineler denenerek gözlenmeye çalışılmıştır. Aşağıdaki çizelgede hem ortoftalik hemde izoftalik tabanlı poliesterler kullanılarak hazırlanmış olan örneklere ait basma ve kimyasal dayanım sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4 Traverten türü mermer tozu için iki tür reçine ile elde edilen mukavemet değerleri (MPa)

Reçine %	İzoftalik (kuru)	İzoftalik (yaş)	Ortoftalik (kuru)	Ortoftalik (yaş)
%16	42.77	34.7	17.16	2.12
%18	23.53	14.3	47.62	31.5
%20	56.24	56.95	92.33	52.75

Bu değerlerden yola çıkarak mukavemetlerinin grafiksel ifadeleri aşağıda görülmektedir.



Şekil 4.8 Traverten tozu için farklı reçinelerle mukavemet grafikleri

Çizelge 4.5 İzofталık (1.1, 1.2, 1.3) ve Ortoftalık (2.1, 2.2, 2.3) reçinelerle elde edilen kompozitlerin su emme, hacimsel ve gözeneklilik değerleri

Numune No	Kuru Ağır.	Su emmiş	Su içinde	d (g/cm ³)	Gerçek hacim	Görünür hacim	Bulk hacmi
T.1.1	33,67	34,84	17,30	2,44	13,799	16,37	17,54
T.1.2.	32,17	35,60	16,66	2,23	14,426	15,51	18,94
T.1.3	32,16	32,50	15,38	2,23	14,422	16,78	17,12
T.2.1.	32,60	41,77	16,60	2,08	15,673	16,00	25,17
T.2.2.	32,76	34,42	16,31	2,27	14,432	16,45	18,11
T.2.3.	33,68	34,29	16,92	2,34	14,393	16,76	17,37

Numune No	Gör.Göz. Hacmi	Gör. Gözenek	Gör. Yoğ.	Bulk Yoğ.	Kapalı göz.	Toplam Gözenek	Su emme
T.1.1	1,17	6,67	2,057	1,920	14,66	21,33	3,47
T.1.2.	3,43	18,11	2,074	1,699	5,72	23,83	10,66
T.1.3	0,34	1,99	1,917	1,879	13,78	15,76	1,06
T.2.1.	9,17	36,43	2,038	1,295	1,30	37,73	28,13
T.2.2.	1,66	9,17	1,991	1,809	11,14	20,31	5,07
T.2.3.	0,61	3,51	2,010	1,939	13,63	17,14	1,81

Sonuçlar ticari olarak satılan polyester reçinelerle hazırlanan kompozit malzemelerin, PET atıkları kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler için elde edilen basma mukavemeti değerlerinden daha yüksek değerler verdiğini göstermektedir. Ayrıca ortoftalık reçinede oran arttıkça doğru orantılı bir şekilde mukavemet artışı gözlenirken bu izofталık reçinede gözlenmemektedir.

Bu reçineler makro olarak çok farklı görünmese de mukavemet olarak yüksek değerler verebilme özelliğinde olduğu görülmüştür.

PET atıklarında elde edilen gözlemler ticari poliestesterler içinde gözlenmiştir. Burada eğer ince tane boyutunun ıslanabilirliği ayarlandığı takdirde oldukça yüksek değerlere ulaşılabilirdiği görülmüştür. Eğer tanecikler yeterince homojen şekilde ve reçine miktarıyla karışmazlarsa küçük tane boyutu bir dezavantaj haline gelmektedir.

% 16 lık ortoftalik reçine içeren örneğin sudaki mukavemeti en düşük değerlidir ve en yüksek su emme miktarına sahiptir.

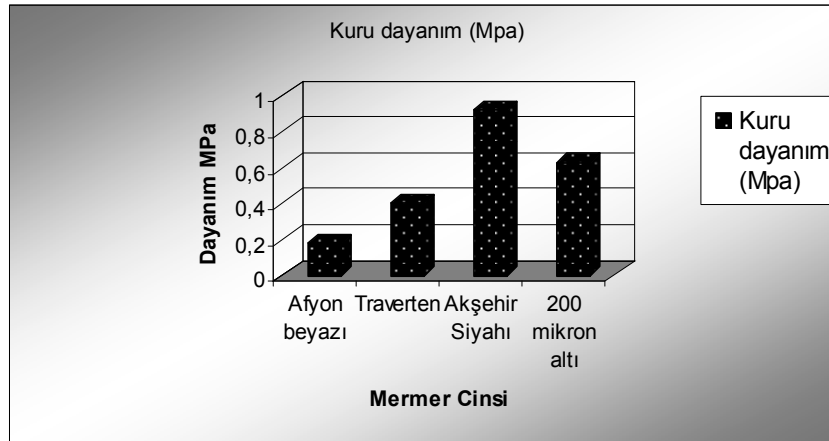
4.4 Stiren Oranlarına Bağlı Mukavemeti Değerleri Değişimi

Aşağıdaki çizelgelarda reçine içerisine çapraz bağlayıcı olarak % 40, 50, 60 ve 70 oranlarında stiren ilavesi ile elde edilen basma mukavemeti değerleri yer almaktadır. İlk satırdaki veriler karşılaştırma için gösterilmiştir.

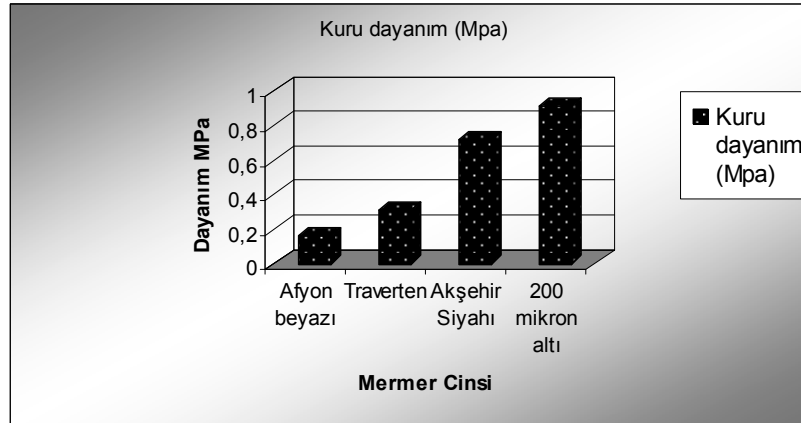
Çizelge 4.6 Doymamış polyestere farklı oranlarda stiren ilavesi ile elde edilen mukavemet değerleri

% Stiren	Traverten	Akşehir Siyahı	Afyon Beyazı	200
%40	2.1	6.7	5.8	1.9
%50	0.4	0.92	0.18	0.63
%60	0.31	0.72	0.166	0.91
%70	1.36	1.77	0.234	6.3

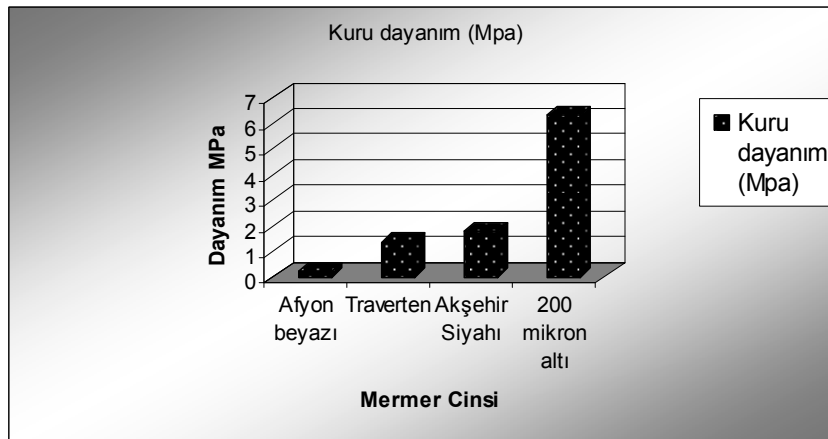
%12 lik reçine miktarları temel alınarak yapılan kıyaslamaya göre stiren miktarında %40 üzerinde yapılan artış basma mukavemeti değerlerini düşürmektedir. Her ne kadar %40 stiren içeren kompozit malzemelere kıyasla basma mukavemetleri daha düşük olsa da, stiren miktarındaki artış basma mukavemeti değerlerinde bir artışı beraberinde getirmektedir. Bu durum aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 4.9 % 50 Stiren miktarına bağlı olarak mermer tozu numunelerine ait basma mukavemeti değerleri



Şekil 4.10 % 60 Stiren miktarına bağlı olarak mermer tozu numunelerine ait basma mukavemeti değerleri



Şekil 4.11 % 70 Stiren miktarına bağlı olarak mermer tozu numunelerine ait basma mukavemeti değerleri

Mukavemet değerleri sonuçlarına bakarak % 50, % 60 ve % 70 içeren ürünlerin hiçbirinin % 40 oranında stiren ilavesi ile ulaşılan mukavemet değerine ulaşamadığı görülmektedir. Bu değerlerden sadece % 70 stiren içeren 200 mikron altı mermer tozunun belli bir mukavemet değerine ulaştığı görülmektedir.

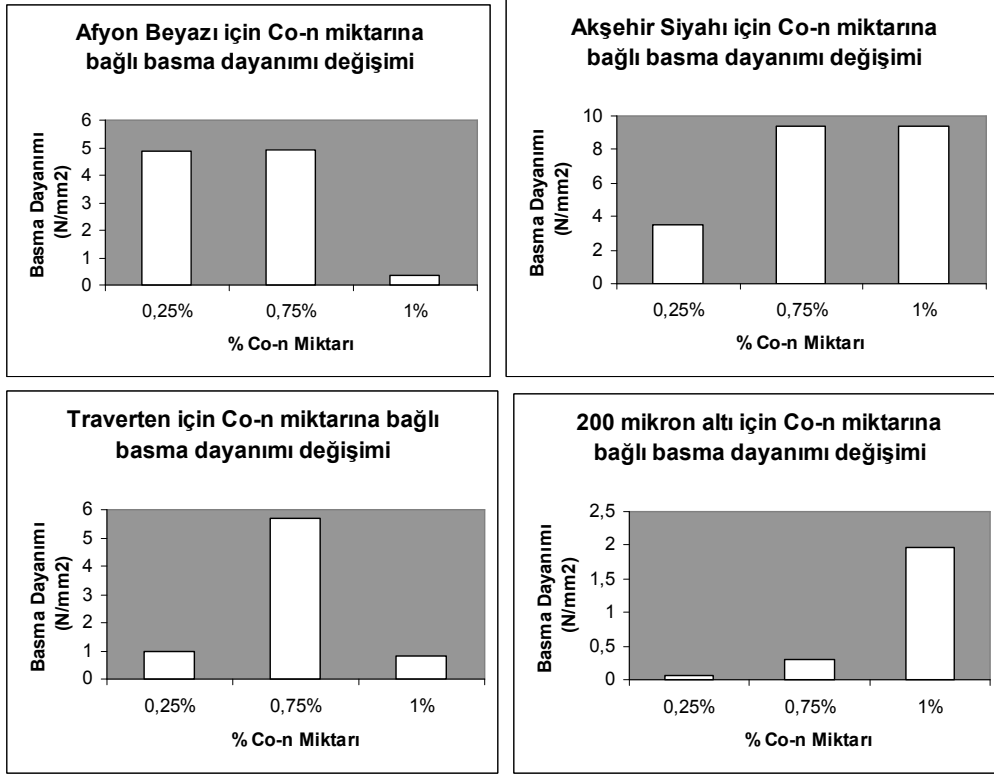
4.5 Kobalt Naftanat Oranları Değişiminin Mukavemete Etkisi

Çalışmada esas alınan % 0.5 lik kobalt naftanat yerine % 0.25, 0.75 ve % 1 oranları ele alınmıştır. Bu rnlerin mukavemet değerleri izelge 4.7 de görülmektedir;

Çizelge 4.7 Kobalt naftanat için % lere göre dayanımların değişimi (birimler MPa)

% Co-n	Afyon Beyazı	Akşehir Siyahı	Traverten	- 200 μ toz
0.25	4.89	3.48	0.99	0.06
0.5	5.8	6.7	2.1	1.9
0.75	4.92	9.38	5.68	0.3
1	0.38	9.43	0.84	1.97

Aşağıdaki şekillerde dört çeşit mermer tozu için % Co-n miktarına göre elde edilen mukavemet değerlerinin grafiksel ifadeleri görülmektedir;



Şekil 4.12 Co-n yüzdeleri ile mukavemetin değişimi

Bu sonuçlardan da görülmektedir ki mermer tozlarından Akşehir Siyahı ve 200 mikron altı toz için en uygun değer % 1 dir. Fakat Afyon Beyazı ve Traverten için görülmektedir ki % den çok % 0.75 daha uygun bir değerdir. Fakat gerçekleştirilen deneylerde kabul edilen değer %0.5 dir. % 0.25, 0.75 ve 1 in hiçbiri %0.5 oranında Co-n ilavesi ile elde edilen değerlere ulaşamamıştır.

4.6 Farklı Oranlarda MEKP Kullanılarak Hazırlanan Kompozit Malzemelerin Mukavemet Değerleri

Daha önceki çalışmalarda görülmektedir ki % 20 oranında reçine ilavesi genel olarak en yüksek mukavemeti sağlamıştır.

Bu şekilde hazırlanan örneklerde % 40 stiren içeren geri dönüşüm reçinesi %20 oranında kullanılmıştır. Co-n oranı % 0.5 dir. Örneklerin hazırlanmasında kullanılan malzemeleri kompozisyonları aşağıdaki çizelgede görülmektedir;

Çizelge 4.8 % 20 reçine içeren malzemelerin kompozisyonu

Malzeme	% (ağ.)	Miktar (g)
Mermer tozu	80	28
UP/ stiren (reçine içinde)	60:40	-
Reçine	20	7
MEKP	1, 2, 3	0.7
Co-n	0.5 (eser miktar)	0.17
Toplam	100	35 g numune

Bu şekilde hazırlanan örnekler bir hafta süreyle saf su içinde bekletilmiştir. Daha sonra her numunenin tartımı alınarak ayrıca su içindeki ağırlıkları da ölçülmüştür. Bu sayede çizelge 4.9 da görülen değerler Excel çizelgesinde hesaplanarak bulunmuştur. Sırayla; yoğunluk, gerçek hacim, görünür hacim, bulk hacmi, görünür gözenek hacmi, görünür gözenek, görünür yoğunluk, bulk yoğunluğu, kapalı gözeneklilik, toplam gözeneklilik ve son olarak su emme değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9 Farklı MEKP yüzdeleri ile hazırlanan kompozitlerin mukavemetleri (MPa)

% MEKP	Traverten		Akşehir Siyahı		Afyon Beyazı		200 Mikron altı	
	kuru	yaş	kuru	yaş	Kuru	Yaş	Kuru	Yaş
% 1	7.08	4.57	9.43	5.47	4.79	4.63	2.66	3.74
% 2	23.63	26.29	23,06	22,6	15,91	9,12	3,37	5.36
% 3	3.88	3.43	1.24	0.00*	0.00	0.00	0.00	0.00

* 0.00 ifadeleri numunelerden değer alınamadığı bu şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.10 Örneklerin hesaplanan hacim, gözeneklilik, yoğunluk ve su emme değerleri, ilk iki tablo % 2 MEKP içeren örneklere, son iki tablo %1 ve %3 MEKP içeren örneklere aittir.

Numune No	Kuru Ağır.	Su emmiş	Su içinde	d (g/cm ³)	Gerçek hacim	Görünür hacim	Bulk hacmi
AB2	33,58	35,13	16,85	2,23	15,058	16,73	18,28
T2	34,22	34,51	17,15	2,38	14,378	17,07	17,36
AS2	35,39	35,85	18,00	2,35	15,060	17,39	17,85
22	33,81	35,60	17,80	2,25	15,027	16,01	17,80

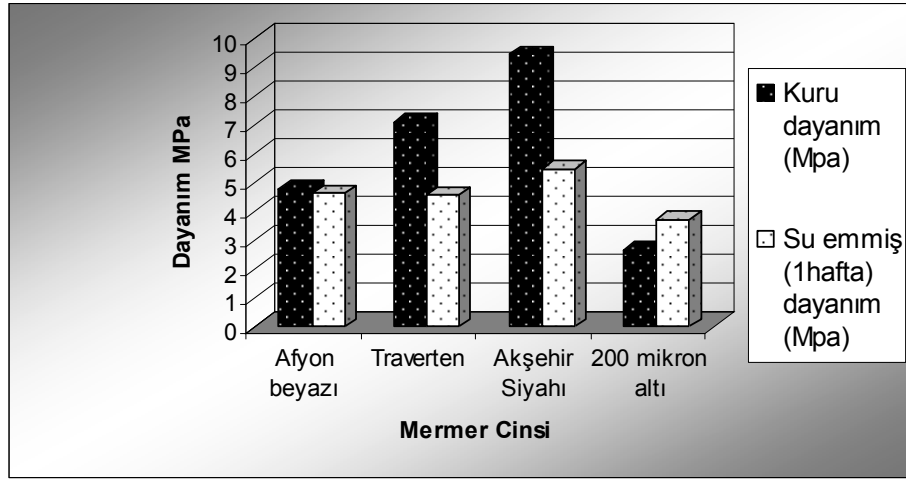
Numune No	Gör.göz. hacmi	Görünür gözenek	Görünür yoğunluk	Bulk yoğunluğu	Kapalı gözenek	Toplam gözenek	% Su emme
AB2	1,55	8,48	2,007	1,837	9,14	17,62	4,62
T2	0,29	1,67	2,005	1,971	15,51	17,18	0,85
AS2	0,46	2,58	2,035	1,983	13,06	15,63	1,30
22	1,79	10,06	2,112	1,899	5,52	15,58	5,29

Numune No	Kuru Ağır. M0	Su emmiş M1	Su içinde M2	d	Gerçek hacim	Gör. hacim	Bulk hacmi
AB1	32,09	32,36	14,79	2,23	14,390	17,30	17,57
AB3	33,41	33,69	14,10	2,22	15,050	19,31	19,59
AS1	33,03	33,28	15,68	2,79	11,839	17,35	17,60
AS3	32,47	32,80	14,55	2,25	14,431	17,92	18,25
T1	33,59	34,23	16,30	2,33	14,416	17,29	17,93
T3	32,78	33,16	16,17	2,38	13,773	16,61	16,99
21	32,60	32,84	15,30	2,26	14,425	17,30	17,54
23	32,11	32,46	13,80	2,14	15,005	18,31	18,66

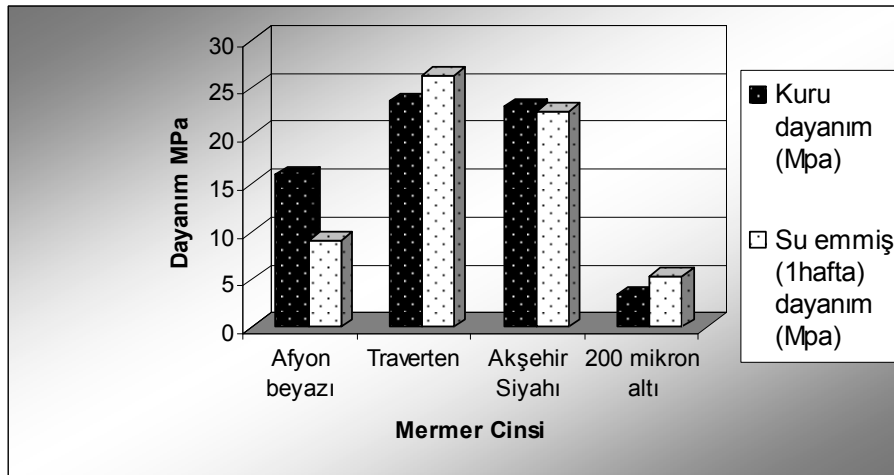
Numune No	Gör.göz. hacmi	Gör. Göz.	Gör.yoğ.	Bulk yoğ.	Kapalı göz.	Toplam gözenek	Su emme
AB1	0,27	1,54	1,855	1,826	16,56	18,10	0,84
AB3	0,28	1,43	1,730	1,705	21,75	23,18	0,84
AS1	0,25	1,42	1,904	1,877	31,31	32,73	0,76
AS3	0,33	1,81	1,812	1,779	19,12	20,93	1,02
T1	0,64	3,57	1,943	1,873	16,03	19,60	1,91
T3	0,38	2,24	1,974	1,929	16,70	18,93	1,16
21	0,24	1,37	1,884	1,859	16,39	17,76	0,74
23	0,35	1,88	1,754	1,721	17,71	19,59	1,09

Çizelgelerde görülmektedir ki mukavemet değerleri yüksek olan örneklerin su emme değerleri de yüksek olabilmektedir. Yani örneğin gözeneklilik miktarı mukavemete etki göstermemektedir.

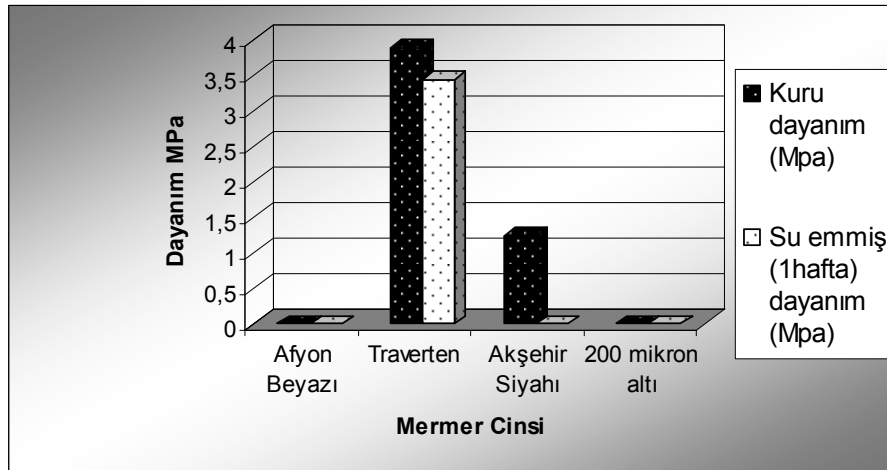
Yukarıda belirtilen malzemelerin mukavemetlerinin grafiksel ifadeleri aşağıda görülmektedir;



Şekil 4.13 % 1 oranında MEKP içeren örnekler



Şekil 4.14 % 2 oranında MEKP içeren örnekler



Şekil 4.15 % 3 oranında MEKP içeren örnekler

Sonuçlardan da görülmektedir ki % 1 ve %3 oranında MEKP içeren ürünleri hiç biri % 2 MEKP ile elde edilen sonuçlara ulaşamamıştır. Hatta bazı ürünler belirli bir mukavemet değerine bile ulaşamamıştır. Fakat % 1 lik ürünlerin % 3 lük ürünlere nispeten daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca Traverten türü ürünler de en düşük su emme değerine sahip olarak en yüksek mukavemet değerlerine ulaşmıştır.

4.7 Yeni UP ile Hazırlanmış Örneklerin Mukavemetleri

Aşağıda metot kısmında da verilmiş olan ve reçinelerin değiştirilen kompozisyonları görülmektedir;

Çizelge 4.11 Reçinelerin kompozisyonlarındaki değişim

Reçine (%ağ.)	Adipik Asit	Maleik Anhidrit
(son reçine) 121 g- % 90.8	7.3 g- %5.5	4.9 g-%3.7
(ilk reçine) 70 g- %74.2	14.6 g-%15.4	9.8 g -%10.5

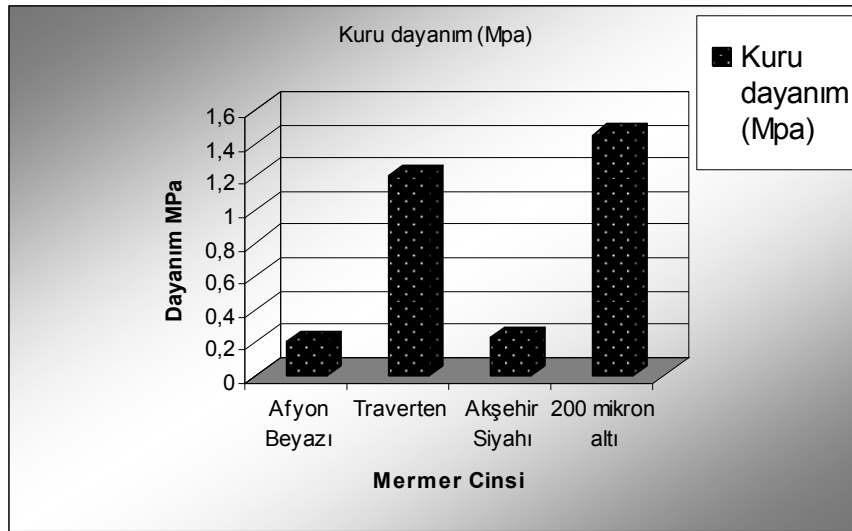
Çizelge 4.11 de 121 g glikoliz reaksiyonu ürünün oligomer, 7.3 g adipik asit ve 4.9 g maleik anhidrit içeren doymamış polyesterle % 60:40 oranında karıştırılmış stirenle elde edilen reçineyle hazırlanmış örneklerin mukavemet değerleri görülmektedir. Kullanılan

reçine oranı % 12, MEKP %2 ve Co-n % 0.5 dir. Örneklerin mukavemet değerleri aşağıda görülmektedir. Ayrıca bu örnekler saf su içerisinde dağılma özelliği göstermişler ve sonuç olarak su emme ve mukavemet gibi değerler ölçülememiştir.

Çizelge 4.12 Farklı türde UP reçinesiyle elde edilen ürünlerin basma mukavemetleri

Örnek	UP Son Mukavemet (MPa)	İlk Mukavemet (MPa)
Afyon Beyazı	0.2	5.8
Traverten	1.2	2.1
Akşehir Siyahı	0.23	6.7
200 Mikron Altı	1,45	1.9

Yukarıdaki değerlerin grafiksel ifadesi aşağıda görülmektedir;



Şekil 4.16 Farklı kompozisyondaki UP ile kompozitlerin mukavemetleri

Elde edilen değerlerle beraber görülmektedir ki UP nin değiştirilmiş kompozisyonu mukavemeti azaltıcı etkide bulunmuştur. Bu da doymamış polyester içindeki adipik asit ve maleik anhidrit oranlarının azalmasının mukavemeti azalttığı anlamına gelmektedir. Özellikle maleik anhidrit sertliği arttıran bir unsur olarak bu malzemenin miktarının azalması da çapraz bağ oranının azalmasıyla beraber örnekleri daha dayanıksız hale getirdiği görülmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Örneklerin hazırlanmasında kullanılan propilen glikol yerine literatürde propilen glikolü dietilen glikolle (DEG) karıştırarak kullanmışlardır. Karışım içinde DEG miktarının artmasıyla beraber daha yüksek molekül ağırlığı olan polioller elde etmişlerdir. Ayrıca artan DEG ile daha uzun kür zamanı gerekmiştir ve sonuçta daha esnek ve yüksek toklukta ürünler elde edilmiştir (Suh, 2000).

Bir diğer çalışmada etilen glikol (EG), dietilen glikol (DEG) ve metil propan diol (MPdiol) glikol karışımları molar oranlarda depolimerizasyon için kullanılmışlardır. PET glikolziyle ilk ürünler (oligomerler); maleik anhidrit, ptalik anhidrit ve disiklopentadienle (DCPD) reaksiyona girmiş ve stirenle karıştırılarak UP reçine şekillendirilmiştir (Kim, 2007).

Diğer bir çalışmada dietilen glikol ile glikoliz reaksiyonundan depolimerizasyonla doymamış polyester üretmek için kullanılmış PET şişeler kullanılmıştır. Glikoliz, farklı sıcaklıklarla, katalizör miktarı ve glikoliz süresi ile optimize edilmiştir. Glikoliz ürünü bis-2-hidroksi etilen tereftalat monomerleri doymamış polyester reçine üretmek için stirenle seyreltilmiş doymamış polyesterlere çevrilmişlerdir. Reçineler polimer harç üretmek için kullanılmış ve başlatıcı benzoil peroksit ve destekleyici N,N-dietil anilin kullanarak kürlenmiştir. Bu polimer harç kompozitleri karbon, hidrojen ve azot (CHN) elementsel analizi, fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termal gravimetrik analiz(TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) kullanarak fizikokimyasal özellikler için analiz edilmiştir. Polimer harç böylece yaklaşık 10 MPa basma mukavemetiyle üretilmiş ve kaldırım, orta kaldırım bariyeri, kanalizasyon borusu, vb. gibi uygulamalarda kullanılabilir hale gelmiştir. 45 günlük çekme mukavemeti aynı sürede basma mukavemetinin %18-23 ü kadar elde edilmiştir(Mahdi, 2007).

Literatürdeki diğer bir çalışmada hafif içecek şişelerinden PET atığı glikolizle geri dönüştürülmüştür. Karakterizasyon ve tanımlama; hidroksil ve asit değeri ölçümleri metoduyla, DSC ve FTIR teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Glikoliz ürününün çoğunlukla bis(hidroksietil)tereftalat(BHET) ve onun dimerlerinden oluştuğu bulunmuştur. Glikoliz ürünü sonra maleik anhidritle polyesterleşmiş ve sonra stirenle

reçine biçimlenmesi için çapraz bağlanmıştır. FTIR spektrumu ayrıca ağ polimeri oluşumu için çapraz bağların yüksek yoğunluklu olduğu son ürünle sonuçlanan polyester zinciri ve stiren arası çapraz bağlanmayı gösterir. Kürlenen reçine tam küre bağlı olarak ısı kararlılık göstermiştir(Ratnasari, 2006).

Glikoliz aşaması bizim çalışmamızda 200°C de gerçekleştirilmiştir. Başka bir çalışmada ise 150-300°C de glikoliz gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde polyesterin glikolle tamamen teması sağlanmaya çalışılmıştır(US, 1999).

NMR sonuçlarında elde edilen bulgular literatürdeki çalışmalarda elde edilen verilerle benzerlik göstermektedir. Aynı bölgelerde benzer pikler elde edilmiştir. Bu da benzer oluşumları ifade etmektedir.

Elde edilen ürünler genelde kürlenme öncesi yeşil renge sahiplerdir. Bu yeşil renk MEKP ile Co-n nın karışması sonucu oluşmaktadır ve Co-n kaynaklıdır. Genelde PET in polimerizasyonu, transesterleşme ve polikondenzasyon reaksiyonlarını destekleyen kobalt, antimon veya manganez gibi metal iyonlarıyla hızlandırılır(Tawfik, 2006).

Ortoftalik reçinelerin UP reçineye kıyasla bazlara karşı daha reaktif olduğu görülmüştür.

TGA ve DSC de elde edilen bilgilerde de görülmektedir ki belirli bir düzeyde organik grupların ve CaCO₃ yanması ile eğrilerde keskin düşüşler yaşanmıştır.

Farklı reçine yüzdeleri ile farklı mukavemet değerleri elde edilmiştir. % 12 oranındaki reçineli örneklerle kıyasla %16 ve % 20 lik ürünler daha iyi sonuç vermişlerdir fakat % 20 lik ürünler nispeten daha yüksek mukavemet değerindedirler.

Daha önce yapılan bir çalışmada da mermer tozu oranının düşüşüyle mukavemet değerlerinin arttığı kaydedilmiştir. % 60 mermer tozu içeren örneklerin yaklaşık 25 MPa, % 70 mermer tozu içeren örneklerin yaklaşık 15 MPa ve % 80 mermer tozu içeren

kompozitlerin de yaklaşık 10 MPa mukavemet değerlerine sahip olduğu kaydedilmiştir (Borsellino, 2009).

Bu kompozitler hazırlanırken kullanılan mermer tozları atık olarak kabul edildiğinden doğrudan kullanılmış ve herhangi bir tane boyut dağılımı çalışması yapılmıştır. Literatürdeki bir çalışmada ise mermer atığı tozları 3 ayrı boyutta belirli oranlarda karıştırılmış ve böylelikle iyi bir paketleme sağlamışlardır. Bu sayede bizim çalışmamızda elde edilen mukavemet değerlerine kıyasla daha yüksek mukavemetler elde etmişlerdir. Bunun esas sebebi tozların ince veya iri oluşuna göre yüzey alanlarının fazla ya da az olmasıdır. Yani ince boyutta mermer tozu kullanıldığında yüzey alanı yüksek olacağından taneciklerin reçine tarafından çevrelenmesi zorlanarak tam bir ıslanma sağlanamayacaktır. Bu da mekanik özellikleri azaltıcı bir etki anlamına gelmektedir.

Ticari olarak elde edilen polyester reçinelerle beraber elde edilen mukavemet değerleri oldukça yüksektir. Bu kıyaslama için küçük tane boyutuna sahip olan Traverten tozu kullanılmıştır. Böylelikle elde edilen örneklerde en kötü mekanik davranışı %16 ortoftalik reçine içeren örnek sergilemiştir. Bu örneğin su emme değeri diğerlerine göre de oldukça yüksektir.

Değişen stiren oranları ile elde edilen en yüksek mukavemet değerleri % 40 stiren ile elde edilmiştir. % 50, 60 ve 70 stiren içeren örneklerde ciddi mukavemet düşüşleri görülmüştür. Fakat yine de ilginç olarak %70 lik örnekler 50 ve 60 lıklara göre daha yüksek değerler sergilemiştir. Literatürde % 50 den % 70 e değişen oranlarda stirenle beraber en yüksek mukavemet değerine % 60 stiren ilavesi ile ulaşmışlardır. Bilinmektedir ki çapraz bağlı polyesterlerin fizikomekanik özellikleri esas olarak kullanılan kopolimer amaçlı monomerin (stiren) tür ve oranına göre değişmektedir (Tawfik, 2006)

Diğer bir çalışmada % 80 lere kadar artan stiren miktarıyla su emme değerlerinde düşüş elde etmişlerdir. Bunu artan molekül ağırlığı ile beraber camsı geçiş sıcaklığı artışına

bağlı olarak uç grup konsantrasyonunun azalması ile sağlamışlardır ve su emme değerleri de düşmüştür(Eisenberg, 1997).

Kobalt naftanat oranları değişiminde literatürdeki çalışmalarda en yüksek mukavemet değerlerine % 0.5 Co-n ile ulaşılmıştır. Bizim çalışmamızda ise Afyon Beyazı ve Traverten türü mermer tozları için en yüksek değerlere % 0.5 ile, Akşehir Siyahı ve 200 mikron altı mermer tozu için ise %1 oranında Co-n miktarı en yüksek mukavemete sahip olmuştur.

MEKP oranlarının değişiminde % 1, %2 ve %3 oranları içinde en yüksek değerlere % 2 ile ulaşılmıştır. Bunu % 1 takip etmektedir. MEKP başlatıcı olarak tanımlanmaktadır ve başlatıcı oranının artması mukavemeti azaltıcı etkide bulunmaktadır.

Doymamış polyesterin bileşiminde maleik anhidrit ve adipik asit miktarlarının azalması basma mukavemetlerini azaltıcı etkide bulunmaktadır. Mukavemetler çok fazla azaldığından malzemelerin saf suya dayanımları kalmamıştır ve su emme değerleri kaydedilememiştir.

Sonuç olarak polimerik beton türündeki kompozit malzemelerin ayarlanmış kompozisyonlarda belirli mukavemete getirilerek inşaat malzemesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Achilias, D. S, Karayannidis, G.P, Sideridou, I. and Bikiaris, D.N. ,2003, ‘Chemical Recycling of Pet By Glycolysis. Alkyd Resins Derived from the Glycolised PET’, Vol. B, pp. 401 – 407, Laboratory of Organic Chemical Technology, Department of Chemistry Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece.
- Akyol, M., Gemci, M. R. ve Ulcay, Y. ,2002, ‘Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi’ Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Cilt 7, Sayı 1.
- Altıntop, N. ,2005, ‘Güneş Enerjisi Tesisatlarında Antifriz Olarak Etilen ve Propilen Glikol Kullanımının İncelenmesi’, Tesisat Mühendisliği Dergisi, Sayı: 86, s. 31-38.
- Azim, A., Ayman M. Attal, Sayed I. Elnagdy, Manar E. Abdel-Raouf, Shima M. Elsaed, 2005, ‘Compressive Properties and Curing Behaviour of Unsaturated Polyester Resins in the Presence of Vinyl Ester Resins Derived from Recycled Poly(ethylene terephthalate)’, Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo, Egypt
- Başpınar, M.S., Demir, İ., Görhan, G. ve Kahraman, E., 2008, ‘Mermer Tozu Ve Atıklarının Kullanım Alanlarının Araştırılması’, MERSEM’2008 Türkiye VI. Mermer ve Doğaltaş Sempozyumu, 327-334, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Afyon.
- Berzina, R., Kalnins, M., Rence, L. and Viksne, A., 2002, ‘Unsaturated Polyester Resins Based on Pet Waste Products From Glycolysis by Ethylene, Propylene and Diethylene Glycols And Their Mixtures’, pp. 33-42 Institute of Polymer Materials Riga Technical University Azenes Riga, Latvia.

Borsellino, C., Calabrese L. Bella , G. Di, 2009, 'Effects of powder concentration and type of resin on the performance of marble composite structures', Construction and Building Materials, pp 1915–1921

Cam Elyaf, 1997, Bülten Sayı 6, Cam Elyaf Sanayi A.Ş.

David, E. Nikles. and Medhat, S. F., 2004, 'New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review', pp. 13-30, University of Alabama, Center for Materials for Information Technology, Tuscaloosa, Alabama.

Eisenberg, P., Juan C. Lucas, R., 1997, 'Unsaturated Polyesters: Influence of the Molar Mass on the Cure with Styrene and the Properties of the Resulting Networks' pp. 755-760 CITIP (INTI) , Miguelete, San Martín, Argentina

Gündüz, G., 2000, Advanced Polymer Processing Operations, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Gür, M. ve Solmaz, M. Y. ,2007, 'Tabakalı Kompozit Plakalarda Takviye Malzemesi Ve Oryantasyon Açısının Gerilme Analizine Etkisi' Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Elazığ.

Karademir, Ş., Orak, S., .1997, 'Poliester Reçineli Polimer Betonun Sönüm Yeteneği üzerine Bir Araştırma', Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü.

Kibici, Y. ve Ünal, O. , 2001, Mermer Tozu Atıklarının Beton Üretiminde Kullanılmasının Araştırılması. A K.U Teknik Eğitim Fakültesi. Yapı Eğitimi Bölümü, Afyon.

Kim, J., Jeong D, Son, C. Lee, Y., 2007, 'Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste', Korean J. Chem. Eng., 24(6), pp 1076-1083.

- Mahdi, F. Abbas, H., Khan, A. A., 2007, 'Physiochemical properties of polymer mortar composites using resins derived from post-consumer PET bottles a Department of Civil Engineering', *Cement & Concrete Composites* 241–248 Z.H. College of Engineering and Technology, Aligarh Muslim University, Aligarh , India.
- Mella, J. Y. , 2005, 'Recycling of Polymers' Department of Process and Environmental Engineering. Mass and Heat Transfer Process Laboratory.
- Ratnasari, D., Ahmad, I. , Bakar, A., Selangor, A. R. , 2006, ' Chemical Recycling of PET waste from soft drink bottles to produca a thermosetting polyester resin', *Malaysian journal of chemistry*, vol.8 no 1, 022-026
- Rizzo, G. & F. D'Agostino, 2007, 'Problems of soil and groundwater pollution in the disposal of “marble” slurries in NW Sicily', 929-935, Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Universita' di Palermo, Viale delle Scienze, Palermo, Italy
- Sevencan, F. ve Vaizoğlu, S.A., 2007, 'PET ve Geri Dönüşümü', TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Halk Sağlığı AD, Ankara
- Suh, D.J, Parka, O.O, Yoonb K.H, 2000, 'The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions, *Polymer* 41, pp. 461–466, Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
- Tawfik, M. E, Eskander S. B., 2006 , 'Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly(ethylene terephthalate) *journal of Elastomers And Plastics* Vol. 38, pp. 65-79, Atomic Energy Authority, Egypt

Ekart, et all, US 6,410,607 B1, 1999, ‘Kullanılmış PET in geri dönüşümü için glikoliz prosesi’

Kitap

Fiber-Reinforced Plastic Technology , 2004, Reichold Manual, USA

Reçine ve Boya Teknolojisi, 1999.

CBD (Canadian Building Digest)-242, 1985, Polymer Concrete, Originally published November, A.Blaga, J.J. Beaudoin

İnternet kaynakları

<http://www.denizce.com/alisan005.asp>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gözde ÖZATA
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 17.07.1984
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çağrıbey Anadolu Lisesi, 2002
Lisans : AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 2007
Yüksek Lisans : AKÜ, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl -

Yayınları (SCI ve diğer) -

Diğer konular -