

**BAZI POLİMERLER, ŞEKER PANCARI KÜSPESİ VE
KARIŞIMLARININ TERMAL PARÇALANMA
KİNETİKLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ CİHAZI
KULLANILARAK İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION KINETICS
OF SOME POLYMERS, SUGAR-BEET PULP AND THEIR
BLENDS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER**

MEMİ SERDAR SURAT

PROF. DR. B. TÜLAY DURUSOY
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

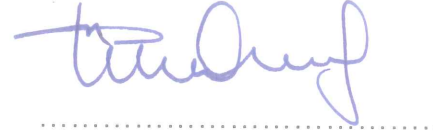
2015

MEMİ SERDAR SURAT' in hazırladığı “**Bazı Polimerler, Şeker Pancarı KÜSPESİ ve Karışımlarının Termal Parçalanma Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

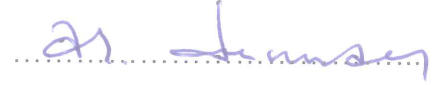
Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN
Başkan



Prof. Dr. B. Tülay DURUSOY
Danışman



Prof. Dr. Ali KARADUMAN
Üye



Bu tez, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.



28/05/2015

MEMİ SERDAR SURAT

ÖZET

BAZI POLİMERLER, ŞEKER PANCARI KÜSPESİ VE KARIŞIMLARININ TERMAL PARÇALANMA KİNETİKLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ CİHAZI KULLANILARAK İNCELENMESİ

Memi Serdar SURAT

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. B. Tülay DURUSOY

Mayıs 2015, 134 Sayfa

Polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilen ile laboratuvar ortamında üretilen etilen glikol dimetakrilat / metil metakrilat (EGDMA/MMA) kopolimeri örnekleri, şeker pancarı küspesi ve polimer-küspe karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri, SEIKO INSTRUMENTS EXSTAR6000 TG/DTA termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla, en yüksek ağırlık kaybı hızları, en yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri bulunmuş ve toplam dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır.

Polimer ile küspe karışımlarının, gerek hava ve gerekse azot varlığında termal parçalanması sonucunda elde edilen termal parametrelerin değerlerinin saf polimerden elde edilenlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. En yüksek toplam dönüşüm hava varlığında termal parçalanmada PVC için %97.7 olarak elde edilmiştir.

Coats & Redfern kinetik modeli ile deney verilerinden yararlanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Küспенin aktivasyon enerjisinin polimerlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Polimerlere küspe karıştırıldığında, karışıma ait kinetik parametre değerlerinin, küspe ve saf polimerlerin değerlerinin arasında yer aldığı tespit edilmiştir. Hem azot hem de hava varlığında termal parçalanmada en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan polimerin 101 kJ/mol ve 98 kJ/mol değerleri ile Polietilen olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon derecesinin polimerler için genel

olarak 2, küspe için ise farklı tanecik boyutuna sahip olsalar bile 3/2 değeri ile daha iyi uyum sağladığı saptanmıştır.

Laboratuvar ortamında üretilen EGDMA/MMA kopolimeri örneklerinin termal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin karşılaştırılması amacıyla, üretim aşamasında karıştırma hızı, başlatıcı miktarı ve monomer oranında değişime yapılmış, farklı varyasyonlarla sentez gerçekleştirilmiştir. Tüm rnekler içi en yüksek ağırlık kaybı hızları, en yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri, toplam dönüşüm yüzdeleri, ve aktivasyon enerjisi değerlerinin değişimleri azot ve hava varlığında termal parçalanma için ayrı ayrı olmak üzere incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : küspe, polimer, termal parçalanma, kinetik, kopolimer, EGDMA/MMA

ABSTACT

INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION KINETICS OF SOME POLYMERS SUGAR-BEET PULP AND THEIR BLENDS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYZER

Memi Serdar SURAT

Master, Chemical Engineering Departmant

Supervisor : Prof. Dr. B. Tülay DURUSOY

May 2015, 134 Pages

Ethylene glycol dimethachrylate / methyl methacrylate (EGDMA/MMA) copolymer samples, and sugar beet pulp and the concoct of polymer-pulp within the medium of Nitrogen and atmospheric existence the experimental studies based on thermal destruction SEIKO INSTRUMENTS EXSTAR6000 TG/DTA alongside with Polystyrene, polyethylene glycol, polyvinyl chloride side by side polyethylene there of the thermal analyses instrument produced in the laboratory itself adding to them have been realized. Abovementioned laboratory conditions through the findings linked to the highest speed, in weight losing, have been evaluated and the counterpoints regarding to the changing temperature values were taken into account after having been found.

Considering the concoct of Polymer and pulp it has been shown that the thermal destruction under the conditions co-existence wherefrom atmospheric paradigm and nitrogen the outshot of the values of the parameters pointed the results showing the declining values having been declined much more less in numerical findings than those produced thereof belonging to the pure pulp cases. The highest from the point of total turning out was gained 97.7 percent within the presence of atmosphere of the laboratory for PVC.

Pursuing the model of the kinetic by Coats & Redfern and sustained over the results of the experiments the kinetic parameters were counted. The energy of activation of pulp proved its lesser degrees compared with/to that of polymers. After mixing the polymer wit pulp the aforesaid results based on those attained as briefed above it has been proved that the results regarding to the procedure were

to take place between the findings linked to both mere pulp and the polymer purified. Both under the condition of atmosphere and nitrogen the least activation energy in thermal destruction it was seen that the 101 kJ/mol and 98kJ/mol was of Polyethylene. Regarding reaction rate the polymers proved the degree of, generally, 2, and for 3/2 even if they have various dimensions with the accommodation ability to the changeable conditions.

EGDMA/MMA produced in the proper conditions of laboratory the samples of copolymer alongside with the changing within thermal peculiarities in order to mix with each other, and in the phase of production the speed of mixture attainment plus debut of velocity and quantity would be changed adding to it the changing proper were scrutinized regarding to the proportions of the monomer. For all the samples handled hereby the gravest weight loss and the counter point values of thermal inducing the other, and the percentage of total changing rates, and considered activation energy were scrutinized alternatively depending on the presence of of nitrogen and atmosphere properly.

Keywords : pulp, polymer, thermal degradation, kinetics, copolymer, EGDMA/MMA

TEŞEKKÜR

Bana her konuda rehberlik eden, tezimin her aŐamasında bŸyŸk emek gŸsteren, engin tecrŸbelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. TŸlay DURUSOY'a, değerli bilgilerini benimle paylaŐan, yol gŸsteren ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. SŸleyman Ali TUNCEL'e, deneysel çalıŐmalarım da emeiği geçen Sayın Belgin ASLAN 'a, sonsuz teŐekkŸrlerimi sunuyorum.

YŸksek lisans ōęrenimim boyunca akademik anlamda beni geliŐtiren, değerli fikirlerini esirgemeyen ve katkı sağlayan Hacettepe Ÿniversitesi Kimya MŸhendislięi Ana Bilim Dalı ōęretim Ÿyelerine ayrı ayrı teŐekkŸrlerimi sunuyorum.

Tez çalıŐmama baŐladığım ilk gŸnden itibaren yardımlarını esirgemeyen ve beni cesaretlendiren, bugŸnlere gelmemi sağlayan sevgili annem ve babama; desteğiyle her zaman bana gŸ veren ve sabır gŸsteren sevgili eŐim Diğdem'e ve ailesine sonsuz teŐekkŸrlerimi sunuyorum.

Memi Serdar SURAT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	vii
ŞEKİLLER.....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Şeker pancarı küspesi.....	2
2.2. Polimerler ve polimerizasyon.....	2
2.2.1. Polimerlerin sentezi.....	4
2.2.2. Polietilen.....	5
2.2.3. Polistiren.....	6
2.2.4. Polietilen glikol.....	6
2.2.5. Polivinil klorür.....	7
2.2.6. Polimetil metakrilat.....	7
2.3. Termal analiz yöntemi.....	7
2.3.1. Termal analizi etkileyen parametreler.....	9
2.3.2. Termal analiz çalışmaları.....	10
2.4. Coats Redfern Kinetik Modeli.....	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	16
3.1. Polimerlerin tanımlama analizleri.....	16
3.2. EGDMA/MMA kopolimerinin hazırlanması.....	17
3.2.1. EGDMA/MMA oranının etkisi.....	18
3.2.2. BPO miktarının etkisi.....	18
3.2.3. Karıştırma hızının etkisi.....	18
3.3. Küspe örneklerinin hazırlanması ve tanımlama analizleri.....	18
3.4. Polimerler ve küspe karışımlarının hazırlanması.....	19
3.5. Termogravimetrik analiz cihazı.....	20
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	21
4.1. Azot varlığında termal parçalanma deneyleri.....	21
4.1.1. Polimerlerin azot varlığında termal parçalanma deneyleri.....	21
4.1.2. EGDMA/MMA kopolimerinin azot varlığında termal parçalanma deneyleri.....	23

4.1.3. Şeker pancarı küspesinin azot varlığında termal parçalanma deneyleri.....	34
4.1.4. Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanma deneyleri.....	38
4.2. Hava varlığında termal parçalanma deneyleri.....	44
4.2.1 Polimerlerin hava varlığında termal parçalanma deneyleri.....	44
4.2.2. EGDMA/MMA kopolimerinin hava varlığında termal parçalanma deneyleri.....	46
4.2.3. Şeker pancarı küspesinin hava varlığında termal parçalanma deneyleri.....	55
4.2.4. Polimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanma deneyleri.....	59
4.3. Azot varlığında termal parçalanma kinetiği.....	65
4.3.1. Polimerlerin azot varlığında termal parçalanma kinetiği.....	65
4.3.2. EGDMA/MMA kopolimerinin azot varlığında termal parçalanma kinetiği.....	67
4.3.3. Şeker pancarı küspesinin azot varlığında termal parçalanma kinetiği.....	76
4.3.4. Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanma kinetiği.....	80
4.4. Hava varlığında termal parçalanma kinetiği.....	85
4.4.1. Polimerlerin hava varlığında termal parçalanma kinetiği.....	85
4.4.2. EGDMA/MMA kopolimerinin hava varlığında termal parçalanma kinetiği.....	88
4.4.3. Şeker pancarı küspesinin hava varlığında termal parçalanma kinetiği.....	97
4.4.4. Polimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanma kinetiği.....	101
4.5. Deneysel sonuçların ve kinetik analizlerin değerlendirilmesi.....	106
4.5.1. EGDMA/MMA kopolimerinin termal parçalanmasına üretim koşullarının etkisi.....	106
4.5.2. Polimerlere küspe karıştırılmasının termal parçalanmaya etkisi.....	115
4.5.3. Kopolimerlere küspe karıştırılmasının termal parçalanmaya etkisi.....	119
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	124
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ.....	133

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 3.1. Polimerlerin erime sıcaklıkları.....	17
Çizelge 3.2. Polimerlerin fiziksel özellikleri.....	17
Çizelge 3.3. Başlangıç örneğinin içeriği.....	18
Çizelge 3.4. Örneklerin ağırlıkça EGDMA/MMA oranı.....	18
Çizelge 3.5. Şeker pancarı küspesi kısa analizi.....	19
Çizelge 3.6. Şeker pancarı küspesi kısa analizi.....	19
Çizelge 4.1. PS, PEG, PVC ve PE'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	23
Çizelge 4.2. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	26
Çizelge 4.3. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	30
Çizelge 4.4. Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	33
Çizelge 4.5. Küspe örneklerinin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	37
Çizelge 4.6. Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	40
Çizelge 4.7. Kopolimer ve küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	43
Çizelge 4.8. Polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	46
Çizelge 4.9. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	49

Çizelge 4.10. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	52
Çizelge 4.11. Karıştırma hızının değiştirilmesi ile hazırlanan örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	55
Çizelge 4.12. Küspe örneklerinin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	58
Çizelge 4.13. Polimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	61
Çizelge 4.14. Kopolimer ve küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri.....	64
Çizelge 4.15. Polimer örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	67
Çizelge 4.16. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	70
Çizelge 4.17. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	73
Çizelge 4.18. Farklı karıştırma hızında hazırlanan kopolimer örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	76
Çizelge 4.19. Farklı tanecik boyutuna sahip küspe örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	79
Çizelge 4.20. Polimer-küspe karışımlarının azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	82
Çizelge 4.21. Kopolimer-küspe karışımlarının azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	85
Çizelge 4.22. Polimer örneklerinin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	87
Çizelge 4.23. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	91
Çizelge 4.24. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin hava ortamında	

termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	94
Çizelge 4.25. Farklı karıştırma hızlarında hazırlanan kopolimer örneklerinin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	97
Çizelge 4.26. Farklı tanecik boyutuna sahip küspe örneklerinin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	100
Çizelge 4.27. Polimer-küspe karışımlarının hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	103
Çizelge 4.28. Kopolimer-küspe karışımlarının hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler.....	105

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 3.1.	Polimerlerin ısı akış – sıcaklık eğrileri.....	16
Şekil 4.1.	PS'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	21
Şekil 4.2.	PEG'in azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	22
Şekil 4.3.	PVC'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	22
Şekil 4.4.	PE'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	22
Şekil 4.5.	1/15 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	24
Şekil 4.6.	1/3 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	24
Şekil 4.7.	1/1 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	24
Şekil 4.8.	3/1 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	25
Şekil 4.9.	8/0 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	25
Şekil 4.10.	0.02 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	27
Şekil 4.11.	0.05 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	28
Şekil 4.12.	0.1 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	28
Şekil 4.13.	0.2 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	29
Şekil 4.14.	0.4 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	29
Şekil 4.15.	100 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	31
Şekil 4.16.	200 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal	

	parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	31
Şekil 4.17.	400 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	32
Şekil 4.18.	600 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	32
Şekil 4.19.	500 mikron altı tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	34
Şekil 4.20.	500-710 mikron arasında tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	34
Şekil 4.21.	800-1000 mikron arasında tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	35
Şekil 4.22.	1000-1250 mikron arasında tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	35
Şekil 4.23.	1250 mikron üstü tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	36
Şekil 4.24.	Polistiren küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	38
Şekil 4.25.	Polietilen glikol küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	38
Şekil 4.26.	Polivinil klorür küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	39
Şekil 4.27.	Polietilen küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	39
Şekil 4.28.	0.02 g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	41
Şekil 4.29.	8/0 EGDMA/MMA oranında hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	42
Şekil 4.30.	100 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen	

	TG ve DTG değerleri.....	42
Şekil 4.31.	200 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	42
Şekil 4.32.	PS'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	44
Şekil 4.33.	PEG'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	45
Şekil 4.34.	PVC'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	45
Şekil 4.35.	PE'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	45
Şekil 4.36.	1/15 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	47
Şekil 4.37.	1/3 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	47
Şekil 4.38.	1/1 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	47
Şekil 4.39.	3/1 EGDMA/MMA oranı için hava azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	48
Şekil 4.40.	8/0 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri.....	48
Şekil 4.41.	0.02 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	50
Şekil 4.42.	0.05 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	50
Şekil 4.43.	0.1 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	51
Şekil 4.44.	0.2 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	51
Şekil 4.45.	0.4 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	51
Şekil 4.46.	100 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	53
Şekil 4.47.	200 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal	

	parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	53
Şekil 4.48.	400 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	54
Şekil 4.49.	600 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	54
Şekil 4.50.	500 mikron altı tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	55
Şekil 4.51.	500-710 mikron arasında tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	56
Şekil 4.52.	800-1000 mikron arasında tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	56
Şekil 4.53.	1000-1250 mikron arasında tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	57
Şekil 4.54.	1250 mikron üstü tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	57
Şekil 4.55.	PS küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	59
Şekil 4.56.	PEG küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	59
Şekil 4.57.	PVC küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	60
Şekil 4.58.	PE küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	60
Şekil 4.59.	0.02 g BPO içeren kopolimer ve küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	62
Şekil 4.60.	8/0 EGDMA/MMA oranında hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	62
Şekil 4.61.	100 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	63

Şekil 4.62.	200 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri.....	63
Şekil 4.63.	PS'nin azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	65
Şekil 4.64.	PEG'in azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	65
Şekil 4.65.	PVC'nin azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	66
Şekil 4.66	PE'nin azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	66
Şekil 4.67.	1/15 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	68
Şekil 4.68.	1/3 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	68
Şekil 4.69.	1/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	69
Şekil 4.70.	3/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	69
Şekil 4.71.	8/0 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	69
Şekil 4.72.	0.02 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	71
Şekil 4.73.	0.05 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik	

	parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	71
Şekil 4.74.	0.1 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	72
Şekil 4.75.	0.2 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	72
Şekil 4.76.	0.4 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	72
Şekil 4.77.	100 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	74
Şekil 4.78.	200 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	74
Şekil 4.79.	400 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	75
Şekil 4.80.	600 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	75
Şekil 4.81.	500 mikron altı tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	77
Şekil 4.82.	500-710 mikron tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	77
Şekil 4.83.	800-1000 mikron tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	77
Şekil 4.84.	1000-1250 mikron tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	78
Şekil 4.85.	1250 mikron üstü tanecik boyutlu küspenin azot varlığında	

	termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	78
Şekil 4.86.	PS küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	80
Şekil 4.87.	PEG küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	80
Şekil 4.88.	PVC küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	81
Şekil 4.89.	PE küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	81
Şekil 4.90.	0.02 g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	83
Şekil 4.91.	8 mL EGDMA/0 mL MMA içeren örnek ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	83
Şekil 4.92.	100 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	84
Şekil 4.93.	200 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	84
Şekil 4.94.	PS'nin hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	86
Şekil 4.95.	PEG'in hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	86
Şekil 4.96.	PVC'nin hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	86

Şekil 4.97	PE'nin hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	87
Şekil 4.98.	1/15 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	88
Şekil 4.99.	1/3 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	89
Şekil 4.100.	1/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	89
Şekil 4.101.	3/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	90
Şekil 4.102.	8/0 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	90
Şekil 4.103.	0.02 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	92
Şekil 4.104.	0.05 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	92
Şekil 4.105.	0.1 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	93
Şekil 4.106.	0.2 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	93
Şekil 4.107.	0.4 g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	93
Şekil 4.108.	100 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik	

	parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	95
Şekil 4.109.	200 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	95
Şekil 4.110.	400 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	96
Şekil 4.111.	600 rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	96
Şekil 4.112.	500 mikron altı tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	98
Şekil 4.113.	500-710 mikron tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	98
Şekil 4.114.	800-1000 mikron tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	99
Şekil 4.115.	1000-1250 mikron tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	99
Şekil 4.116.	1250 mikron üstü tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	99
Şekil 4.117.	PS küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	101
Şekil 4.118.	PEG küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	101
Şekil 4.119.	PVC küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	102

Şekil 4.120.	PE kspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	102
Şekil 4.121.	0.02 g BPO içeren kopolimer ile kspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi	104
Şekil 4.122.	8 mL EGDMA/0 mL MMA içeren örnek ile kspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	104
Şekil 4.123.	100 rpm ile hazırlanan kopolimer ile kspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	104
Şekil 4.124.	200 rpm ile hazırlanan kopolimer ile kspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi.....	105
Şekil 4.125.	Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin EGDMA oranı ile değişimi.....	106
Şekil 4.126.	Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin EGDMA oranı ile değişimi.....	107
Şekil 4.127.	Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin EGDMA oranı ile değişimi.....	107
Şekil 4.128.	Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin EGDMA oranı ile değişimi.....	108
Şekil 4.129.	Kopolimerin azot varlığında termal parçalanması sırasında E_a değerinin EGDMA oranı ile değişimi.....	108
Şekil 4.130.	Kopolimerin hava varlığında termal parçalanması sırasında E_a değerinin EGDMA oranı ile değişimi.....	109
Şekil 4.131.	Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.....	109
Şekil 4.132.	Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.....	110
Şekil 4.133.	Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.....	110
Şekil 4.134.	Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.....	111

Şekil 4.135. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanması sırasında E_a değerinin BPO miktarı ile değişimi.....	111
Şekil 4.136. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanması sırasında E_a değerinin BPO miktarı ile değişimi.....	112
Şekil 4.137. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	112
Şekil 4.138. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	113
Şekil 4.139. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	113
Şekil 4.140. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	114
Şekil 4.141. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanması sırasında E_a değerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	114
Şekil 4.142. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanması sırasında E_a değerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	115
Şekil 4.143. PS, küspe ve PS-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	115
Şekil 4.144. PEG, küspe ve PEG-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	116
Şekil 4.145. PVC, küspe ve PVC-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	116
Şekil 4.146. PE, küspe ve PE-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	117
Şekil 4.147. PS, küspe ve PS-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	117
Şekil 4.148. PEG, küspe ve PEG-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	118
Şekil 4.149. PVC, küspe ve PVC-küspe karışımının hava varlığında termal	

	parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	118
Şekil 4.150.	PE, küspe ve PE-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	119
Şekil 4.151.	0.02g BPO içeren örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	119
Şekil 4.152.	8/0 EGDMA/MMA oranına örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	120
Şekil 4.153.	100 rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	120
Şekil 4.154.	200 rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	121
Şekil 4.155.	0.02g BPO içeren örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	121
Şekil 4.156.	8/0 EGDMA/MMA oranına örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	122
Şekil 4.157.	100 rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	122
Şekil 4.158.	200 rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri.....	123

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

k_0	Frekans faktörü ($(\text{mg}^{-(n-1)})/\text{dk}$)
n	Reaksiyon derecesi
α	Kütle kesri
β	Isıtma hızı değeri (K/dk)
R^2	Determinasyon katsayısı

Kısaltmalar

DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Ağırlık kaybı hızı
DTG _m	En yüksek ağırlık kaybı hızı (mg/dk)
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
E	Görünür aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
T	Sıcaklık (K)
T _m	En yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık değeri (K)
TD	Toplam dönüşüm (%)
TG	Yüzde cinsinden toplam ağırlık kaybı
W	t anındaki örnek ağırlığı

1. GİRİŞ

Sanayinin büyük bir hızla gelişmesi neticesinde ortaya çıkan plastik tüketimi, çevremiz için büyük bir problem teşkil etmektedir. Bu sorunların çözümüne katkı sağlanması ve atıkların bertaraf edilmesi için yapılan bilimsel çalışmaların önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Plastikler, kimyasal yapıları itibariyle çok zor bozunup, parçalanabildiklerinden atıldıkları yerlerde bozunmadan uzun yıllar kalabilmektedir [22]. Biyolojik olarak parçalanamadıklarından dolayı, plastiklerin giderilmesinde en etkili yöntem, termal parçalanmadır. Termal parçalanma sonucunda atıklar ağırlıkça ve hacimce %90-95 kadar azalmaktadır. Polimerlerin termal parçalanma kinetiklerinin incelenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur. Polimerlerin termal parçalanması ile ilgili yapılan bir çalışmada; polietilen, polistiren ve karışımlarının termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir [15].

Termogravimetrik analiz yöntemi, termal parçalanma yöntemlerinden biridir ve söz konusu yöntemde maddenin ağırlığındaki değişim zamana ve sıcaklığa bağlı olarak incelenir. Termal analiz konusunda plastikler dışında çeşitli biyokütleler ile de yapılmış çok sayıda araştırma mevcuttur. Tarımsal bir biyokütle olan şeker pancarı küspesi de bunlardan biridir. Şeker pancarı küspesinin yem hammaddesi olarak kullanımı dışında alternatif bir enerji kaynağı ve kimyasal endüstri girdisi olarak kullanılabilirliği ile ilgili araştırmalar devam etmektedir [6]. Tarımsal biyokütlelerin enerjiye dönüştürülmesi işlemi, sektöre yeni bir boyut kazandırmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; şeker pancarı küspesinin termoplastikler grubunda yer alan ve plastik atıkların önemli bölümünü oluşturan bazı polimer örneklerinin termal parçalanmasına olan etkisinin incelenmesi ve etilen glikol dimetakrilat – metil metakrilat polimerizasyonunda monomer oranı, karıştırma hızı ve başlatıcı miktarı gibi bazı parametre değişikliklerinin termal parçalanmaya olan etkilerinin gözlemlenmesidir. Söz konusu örneklerin azot ve hava varlığında termal parçalanma deneylerinin yapılması ve kinetik analizlerinin yapılarak yorumlanması ile çalışma gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Şeker pancarı küspesi

İnsan beslenmesinde önemli bir enerji kaynağı olan şeker değerli bir gıda maddesi olup, dünyada esas olarak şeker kamışı ve şeker pancarından elde edilmektedir. Şeker pancarının şeker üretimi yanında, artıklarından da hayvan yemi, alkol ve maya üretimi gibi alanlarda yararlanılması göz önüne alındığında şeker pancarının önemi anlaşılmaktadır. [6].

Şeker pancarından şeker üretimi Türkiye'de de dikkat çekici bir paya sahiptir. Sektör, şeker üretme yanında, yan çıktılarla (şeker pancarı küspesi ve melas) hayvancılık sektörünün girdi kaynağı ve ispirto üretimiyle de içki sanayiinin hammaddesi olduğu için Türkiye'de önemli bir yere sahiptir [18].

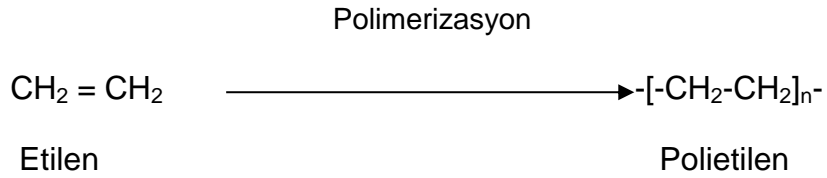
Şeker pancarı küspesi yüksek lif (fiber) içeriği (kuru maddenin yüzde yirmi beşi kadar) geniş getiren hayvanların beslenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Şeker pancarı küspesi ise, bol ve ucuz bir yem kaynağıdır. [30].

Dünyada hızla artan enerji ihtiyacı, başta gelişmekte olan ülkeler olmak üzere birçok ülkeyi alternatif enerji arayışına yöneltmektedir. Bu açıdan yenilenebilir enerji kapsamında, özellikle biyoetanol üretimi gibi süreçlerde şeker pancarı verimli bir hammadde olarak göze çarpmaktadır. Dünya genelinde enerji politikası kapsamında şeker pancarı üretimine yönelim hız kazanmış durumdadır. Şeker pancarının üretim süreci sonrasında ortaya çıkan tarımsal biokütlenin enerjiye dönüştürülmesi de yenilenebilir enerji açısından sektöre yeni bir boyut getirmektedir [25].

2.2. Polimerler ve polimerizasyon

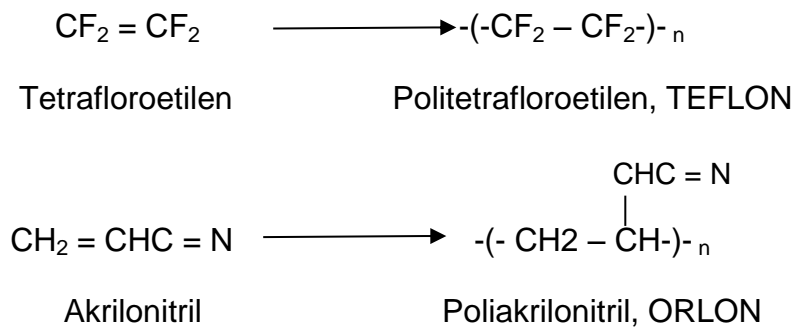
Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Sentetik polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan, “mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. “Poli”, Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ki “mer” sözcüğü ile birleştirilerek, bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılır. En basit sentetik polimer olan polietilen örneğinde bu tanım açıklanabilir.



Yukarıda görüldüğü gibi etilen monomerinin polimerizasyonu ile bu monomeri çok sayıda içeren polietilen elde edilmektedir. Burada “n” polimerizasyon derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 'ün üzerinde olması gerekir. Selüloz, nişasta, agaroz, doğal kauçuk vb. gibi doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi, tekrarlanan basit birimlerden oluşur. Polimerler doğal veya sentetik olabilir. Doğal polimerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik denir ki, buna örnekler doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir. İlk sentetik polimer olan fenol-formaldehit reçineleri 1907’de Leo Hendrick Baekeland tarafından üretilmiştir [23].

Polimer alanında çalışan ilk araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci Dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Aşağıda yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin formülleri ve sentezlendikleri monomerler gösterilmiştir:



Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “homopolimer” denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen ve stirenden elde edilen polistren verilebilir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “kopolimer” denir. Kopolimerlerin çeşitleri dörde ayrılır:

prosesleri ekzotermiktir. Polimer sentezi Carothers sınıflandırmasına göre; (a) Zincir (katılma) polimerizasyonu ve (b) Kondenzasyon (basamak) polimerizasyonu olmak üzere iki grupta incelenir [23].

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvar ölçüsünde ya da endüstriyel amaçlar için çeşitli koşullarda yapılabilir. Başlangıç karışımının homojen ya da heterojen oluşuna göre homojen veya heterojen polimerizasyonlar incelenebilir. Başlıca polimerizasyon süreçleri;

- Yığın polimerizasyonu,
- Çözelti polimerizasyonu,
- Süspansiyon polimerizasyonu,
- Çökelti polimerizasyonu,
- Gaz-fazı polimerizasyonu,
- Katı-hal polimerizasyonu,
- Emülsiyon polimerizasyonu,
- Dispersiyon polimerizasyonu,

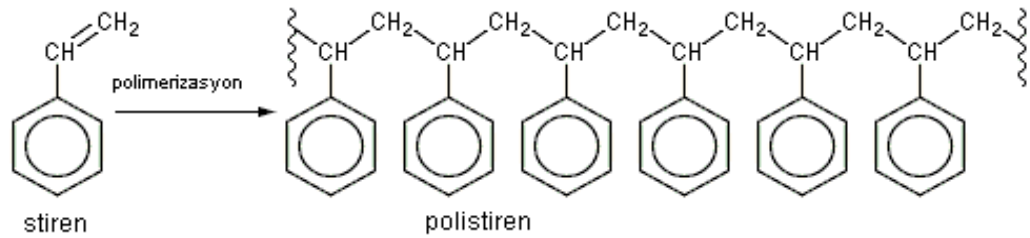
2.2.2. Polietilen

Polietilen, çok çeşitli ürünlerde kullanılan bir termoplastiktir. İsmi monomer haldeki etilenden alır, etilen kullanılarak polietilen üretilir. Plastik endüstrisinde genelde ismi kısaca PE olarak kullanılır. Etilen molekülü C_2H_4 , aslında çift bağ ile bağlanmış iki CH_2 'den oluşur ($CH_2=CH_2$). PE'in üretim şekli, etilenin polimerizasyonu ile olur. Polimerizasyon metodu, radikal polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, iyon koordinasyon polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyon metotları ile olabilir. Bu metotların her biri farklı tipte polietilen üretimi sağlar.

PE yoğunluk ve kimyasal özellikleri ölçüt alınarak çeşitli kategorilerde sınıflandırılabilir. Mekanik özellikleri; moleküler ağırlığı, kristal yapısı ve dallanma tipine bağlıdır. Özellikleri tiplere göre değişiklik gösterse de; dış ortam koşulları ve neme karşı iyi direnç, esneklik, zayıf mekanik kuvvet ve üstün kimyasal direnç genel özellikleri olarak sayılabilir. Kaplar, kutular, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, oyuncak, kablolarda yalıtkan tabakalar, paketleme ve ambalaj filmi gibi çok yaygın bir kullanım alanı olup, düşük maliyetli bir polimerdir.

2.2.3. Polistiren

Polistiren, monomer haldeki stirenden polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir. Plastik endüstrisinde daha çok PS kısaltması ile kullanılır. PS, oda sıcaklığında katı halde bulunan bir termoplastiktir, fakat enjeksiyon veya ekstrüzyon yolu ile işlenirken yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilir. Daha sonra soğutularak tekrar katılaşması sağlanır.



UV ışınlarına iyi direnç gösterir, iyi darbe ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı vardır. Asit alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç gösterir. İzolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamlarında ve tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları ve ayran kaplarında sıklıkla kullanılır.

2.2.4. Polietilen glikol

Polietilen glikol (PEG) ve polietilen oksit (PEO), zincir uzunlukları ve son grupları dışında aynı yapıya sahip, ticari olarak önemli polimerlerdir. PEG bir oligomer, başka bir deyişle; düşük molekül ağırlıklı polietilen oksittir. Her ikisi de etilen oksitin polimerleşmesinden oluşur. Yapısı; HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H şeklinde olan PEG suda, metanol, benzen ve diklorometan gibi çözücülerde kolaylıkla çözünür. PEG toksik olmaması özelliği ile medikal alanda geniş bir kullanım alanı bulur. Buna; laksatif ilaçlar, cilt kremleri, diş macunları örnek verilebilir. Ayrıca, PEG'in fonksiyonel grupları, fiber ve köpük üretiminde poliüretan elastomerlere elastikiyet özelliği kazandırır. PEG'in esnek yapısı, ona, özellikle biyokimya alanında uygulamalarına rastlanan "ozmotik stres teknikleri" çalışmalarında avantaj sağlar.

PEG ayrıca; kauçuk endüstrisinde yağlama malzemesi olarak, tekstil endüstrisinde yumuşatma ajanı, anti statik ajan, ağartıcı ve boyaya yardımcı ajan olarak, kağıt endüstrisinde kağıt yumuşatıcı etkisiyle, metal endüstrisinde korozyona karşı koruyucu hammadde olarak ve metallerin temizlenmesinde, boya endüstrisinde boya ve reçinelerin hammaddesi olarak endüstrinin çeşitli dallarında kullanım alanı bulur.

2.2.5. Polivinil klorür

Uluslararası kısaltılmış ismi PVC olan polivinil klorür, oldukça geniş kullanım alanı olan bir plastiktir. Kimya endüstrisinde en değerli ürünlerden biridir. Dünya'da PVC'nin %50'sinden fazlası yapı sektöründe kullanılır. Bina malzemesi olarak kullanılan PVC ucuzdur ve kolay monte edilebilir. Son yıllarda, PVC geleneksel yapı malzemeleri olan ahşap, beton ve kilin birçok alanda yerini almıştır. PVC'nin kullanım alanları arasında, kapı ve pencere profiller, vinil cephe kaplaması, boru ve tesisat malzemeleri, elektrik kabloları, döşeme, hobi malzemeleri sayılabilir. Esnek ve ucuz olması sebebiyle malzeme, su ve atık endüstrisinde boru hatları için yaygın olarak kullanılmaktadır. PVC, ideal bir yapı malzemesi olmasına rağmen, çevre ve insan sağlığı açısından kaygılar mevcuttur.

PVC, monomer halindeki vinil klorürün polimerizasyonu ile üretilir. Sert bir plastiktir, daha yumuşak ve esnek bir form alabilmesi için plastikleştiriciler ilave edilebilmektedir.

2.2.6. Polimetil metakrilat

Uluslararası kısaltılmış ismi PMMA olan polimetil metakrilat; metil metakrilat monomerinden sentezlenen, camdan daha şeffaf bir sentetik polimerdir. Plexiglas® ticari ismi ile satılan termoplastik bir plastik malzemedir. PMMA oksijen varlığında 460°C civarında yanan ve yanma ürünü olarak sadece CO₂ ve su çıkaran bir malzemedir.

PMMA değişik alanlarda kullanılabilen çok yönlü bir polimerdir. Otomobillerin far mercekleri, buz hokeyi stadyumlarının izleyici koruma panelleri, motorsiklet başlığı maskesi gibi çeşitli darbe dayanımı gerektiren yerlerde, insan dokularına uyumu sayesinde lens üretiminde, estetik, ekonomik, yapımı ve tamiri kolay olması nedenleri ile; çeşitli medikal teknolojilerde, mobilya boyalarında, ayrıca kullanımı her geçen gün artan DVD ve CD'lerin üretiminde yaygın bir kullanıma sahiptir.

2.3. Termal analiz yöntemi

Termogravimetri, bir örneğin sabit, tercihen doğrusal hızda ısıtılmasıyla ağırlığının sürekli belirlendiği bir tekniktir. Oluşan kütle değişiminin sıcaklığa karşı çizilen eğrisi, orijinal örneğin, ara maddenin ve kalan maddenin bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi verir. Örneğin kütlesinin, zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" veya "termal ayrışma eğrisi" denir [19].

Termal yöntemler, bir maddenin veya o maddenin reaksiyon ürünlerinin, belirli bir sıcaklık programı kontrolünde, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik olarak tanımlanabilir. Bu yöntemler, hem kalite kontrol hem de sanayi ürünleri olan polimerler, ilaçlar, mineraller, metaller ve alaşımlarının araştırma uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak, burada yalnız üç yönteme değinilmiştir. Bunlar; termogravimetri (TG), karşılaştırmalı termal analiz (DTA) ve karşılaştırmalı taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleridir. Bu yöntemler, örneğin fiziksel özelliklerinden çok kimyasal özellikleri hakkında bilgi verirler [19].

TG'de elde edilen bilgiler diğer iki metoda göre daha sınırlıdır. Çünkü burada sıcaklık değişimi analiz edilen maddenin kütlesinde bir değişime sebep olmalıdır. Dolayısıyla, termogravimetrik metodlar buharlaşma, süblimleşme gibi prosesler, oksidasyon reaksiyonları ve ayrışma ile sınırlandırılmıştır. Bu yöntemlerin en önemli uygulamaları polimerler üzerinde olmaktadır. Termogramlar, farklı polimerik çözeltilerin ayrışma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Ayrışma modelleri ise, bazen her tür polimerin karakterize edilmesinde bazen de polimerik maddenin tanımlanması amacıyla kullanılır [19].

DTA termal analiz yönteminde ise; kullanılan örnek ve bir referans madde, kontrollü bir sıcaklık programında iken bu maddeler arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçümü yapılmaktadır. Genelde sıcaklık programı şu şekilde uygulanır; önce, örnek ve referans maddeler doğrusal artan bir sıcaklığa maruz kalır, sonra bu iki maddenin sıcaklıkları arasındaki fark görüntülenir ve bu fark örneğin sıcaklığına karşı grafiğe geçirilir. DTA'nın, doğal veya sentetik ürünlerin bileşimini ve termal davranışını belirlemede geniş bir kullanımı vardır. DTA termal ölçümleri, saf inorganik bileşiklerin olduğu kadar silikatlar, killer, oksitler, seramikler, katalizörler ve camların da termal davranışını incelemeye kullanılır. Bu yöntemle örneğin, dehidrasyon, indirgenme, yükseltgenme, adsorpsiyon ve katı hal reaksiyonları hakkında bilgi sahibi olunabilir. DTA'ların önemli bir kullanım alanı da, faz diyagramlarının oluşturulması ve faz geçişlerinin incelendiği durumlardır. Aynı zamanda, bu yöntem, organik bileşiklerin ayrışma, erime ve kaynama noktalarını belirlemede kullanılabilir [19].

DSC, kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan örnek ve referans maddelerin, ısı akışları arasındaki farkın, örnek maddenin sıcaklığının fonksiyonu olarak ölçüldüğü

bir yöntemdir. DSC ve DTA arasındaki temel fark, DSC'nin enerji farklarının ölçüldüğü, kalorimetrik bir yöntem olması, DTA'da ise sıcaklık farkının ölçülmesidir.

Her iki yöntemde de, sıcaklık programı benzerdir. DSC termal analiz yöntemi diğer iki yöntemden daha çok kullanılmaktadır [19].

2.3.1. Termal analizi etkileyen parametreler

Termal analiz sırasında kullanılan örneklerin çoğu toz halinde hazırlanır. Hazırlama işlemi sırasında analizi gerçekleştirilecek örnek istenen tanecik boyutuna getirilmek üzere kırılır ve öğütülerek istenen boyut aralığı elde edilir. Tanecik boyut aralığı deney sırasında oluşan piklerin şeklini, büyüklüğünü, eğrinin olduğu bölgeyi (sıcaklık aralığı) hatta elde edilen pik sayısını etkiler. Genel olarak hazırlanan örneklerin 75 veya 50 μm 'den küçük olması tercih edilir.

Analiz sırasında örneği oluşturan bileşenlerden bazıları bozunma sırasında patlayabilir. Bu durumda örneğin içinde bulunduğu kaptan taşmasını ve cihaz içinde kirliliğe sebep olmasını önlemek amacıyla kabın içine aşırı miktarda örnek koymaktan kaçınılmalıdır [26].

Termal analizi etkileyen bir diğer parametre de ısıtma hızıdır. Isıtma hızının artırılmasında dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri, analiz edilecek örnek içindeki bileşenlerin reaksiyon karakteristikleridir. Yüksek ısıtma hızlarında; örnek, bozunmanın gerçekleşeceği sıcaklığa ulaşması gerekenden daha kısa bir sürede ulaşacaktır. Bu durumda reaksiyona girmek için yeterli zamana sahip olamayacak dolayısıyla reaksiyon tamamlanmayacaktır. Isıtma hızının artırılmasıyla deney sırasında kaydedilen reaksiyon derecesi artarken reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı düşer. Bu yüzden yüksek ısıtma hızlarında elde edilen pikler nettir ancak birbirinden ayırt edilemez. Düşük ısıtma hızlarında ise durum biraz farklıdır. Bu durumda örnek içindeki bileşenler reaksiyona girmek için yeterli zamana sahip olduklarından oluşan pikler birbirinden ayırt edilecektir. Ancak bu kez de piklerin tanımlanması güçleşecektir [26].

Analizin yapıldığı ortamda kullanılan gazın cinsi de önemlidir. Genellikle fırını korozyona karşı korumak için analiz sırasında inert gazlar tercih edilmektedir. Bazı durumlarda yanma işleminin incelenmesi için hava veya oksijenin kullanıldığı da olur.

2.3.2. Termal analiz çalışmaları

Literatürde polimerlerin ve çeşitli alternatif yakıt kaynaklarının termal analizleriyle ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Evsel katı atıkların yanma kinetikleri JIN Yu-gi, YAN Jian-hua ve CEN Ke-fa tarafından incelenmiştir. Yapılan deneylerde örnek olarak, evsel katı atıkların büyük bir bölümünü oluşturan ahşap, kağıt, yiyecek artıkları, polietilen (PE) ve polivinil klorür (PVC) kullanılmıştır. Yanma deneyleri termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak, 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı uygulanarak, hava atmosferinde gerçekleştirilmiş ve oluşan reaksiyonların, aktivasyon enerjisi, frekans faktörü, reaksiyon derecesi gibi kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Biyoatıkların iki, PE'in bir ve PVC'nin üç aşamada yandığı gözlenmiştir. Biyoatıkların ilk aşamada uçucu bileşenlerini kaybettiği, ikinci aşamada ise organik kısmın yandığı, PE sabit karbon içermediğinden yanmanın tek bölge oluşturduğu, fakat PVC'nin yanmasının daha karmaşık olduğu sonucuna varılmıştır. PVC'nin yanmasında ilk bölgede HCl, ikinci bölgede benzen, toluen ve diğer hidrokarbonların çıktığı, üçüncü bölgede ise inorganik kısmın bozunduğu belirtilmiştir [13].

S. M. Dakka tarafından 2003 yılında yayınlanan çalışmada, farklı tanecik boyutundaki polimetilmetakrilat (PMMA) polimerinin, saf azot ve farklı yüzdelerde O₂ içeren azot-oksijen ortamlarında termogravimetrik analiz (TG), karşılaştırmalı termal analiz (DTA) ve kütle spektroskopisi (MS) deneyleri yapılmıştır. Kütle kaybı hızı ölçümleri sonucunda, saf azot ortamında oluşan reaksiyonların üç adımda gerçekleştiği, ortama %5 O₂ ilavesiyle ilk basamağın oluşumunun daha yüksek bir sıcaklığa kaydığı ve ikinci basamağın kararlılığının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. O₂ oranının %10 ve %21'e yükseltilmesi termal parçalanma reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemiş ve ikinci basamağı daha kararsız hale getirerek parçalanmanın iki basamakta oluşmasına neden olmuştur. Deneylerde kullanılan 0.1 mm boyutundaki PMMA örnekleri ile endüstride kullanılan 0.5 mm boyutundaki örneklerin termal parçalanma reaksiyonlarının farklı olduğu görülmüştür. Küçük boyuttaki PMMA örneklerinin termal parçalanma reaksiyonlarının tüm basamakları, saf azotlu ve oksijenli ortamlarda endotermik olarak gerçekleşirken, endüstriyel boyuttaki PMMA örnekleri için oksijen varlığındaki tüm reaksiyonlar ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan gaz miktarı verilerinden yola çıkılarak, tanecik

boyutunun değişmesinin, kütle aktarım kısıtlamalarına sebep olduğu sonucuna varılmıştır [7].

K. Ceylan, H. Karaca ve Y. Önal tarafından yapılan çalışmada; işlenmemiş, demineralize ve okside Türk linyitlerinin izotermal olmayan durumdaki piroliz kinetikleri termogravimetri, DTA ve DSC ile araştırılmıştır [3]. Deneyler inert atmosfer ve hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden linyitlerin piroliz prosesinin iki basamak içerdiği dūřünölmektedir. En yūksək ağırlık kaybı 300-650°C sıcaklık aralığında olmuştur. Ayrıca yūksək aktivasyon enerjileri ile ilerlediği bulunmuştur. Ön işlemlerin katı faz yapıyı belirgin derecede etkilediği gōsterilmiřtir [3].

Yapılan bir çalışmada, linyit kōmūrünün mineral madde içeriğinin yanma davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Araştırmada, DTA tutuşma sıcaklıkları ve DTG maksimum pik sıcaklıkları linyit örneklerinin K₂O, Na₂O, MgO ve CaO içeriğiyle ilişkilendirilmiştir. Bütün ilişkilendirmeler, en kūük kareler analizi yardımıyla geliştirilmiştir. Mineral maddesi uzaklaştırılmış linyitin yanması sırasında, açığa çıkan ısının hızının ve sıcaklığa bağımlılığının orijinal linyit örneklerinden oldukça farklı olduğu gōzlenmiřtir. Dolayısıyla, mineral madde içeriğinin linyit örneklerinin yanma davranışları üzerinde önemli etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [14].

K. E. Benfell, B. B. Beamish ve K.A. Rodgers tarafından yapılan bir başka çalışmada 5 linyit örneğinin termogravimetrik analizi yapılmıştır. Çalışmada, linyitlerin yanma davranışlarının alt bitümlü kōmūrlerden farklı olduğu ve 377-416°C pik sıcaklığında karakterize edildiği, maksimum ağırlık kaybı hızının %25-31 (ağırlık/dakika) olduğu gōsterilmiřtir. Bu parametreler, kōmūrün organik ve inorganik bileşenlerine bağlı termal davranışlarındaki değişimi gōstermektedir. Bu alışma ile kōmūrlerin yanma derecelerinin, termogravimetrik analiz ile çok yönlü ve etkili bir şekilde karakterize edilebileceği kanıtlanmıştır [2].

Yapılan başka bir çalışmada, yedi farklı linyit örneği için TG ve DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Örnekler 10°C/dak ısıtma hızında, 150 cm³/dak azot akışında 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Tüm örneklerin DTA ve TG eğrileri benzer değişim gōstermiřtir. Yedi termal etki belirlenmiş (üç endotermik ve dōrt ekzotermik), DSC, DTA ve TGA verileri sonucunda iyi bir korelasyon elde edilmiştir [12].

E. Kastanaki ve D. Vamvuka tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli biyokütle linyit karışımlarının yanma davranışları ve kinetikleri araştırılmıştır. İzotermal olmayan koşullardaki deneyler hava atmosferinde, 25-850°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Kinetik değerlendirme Güç Yasası modeli kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada reaktiviteler: biyokütle>liniyit> sert kömür olacak şekilde elde edilmiştir. Biyokütlenin yanmadaki etkisi linyitler için kömür karışımlarına göre daha fazladır [15].

E. Corradini, E.A.G. Pireda ve A.A.W. Hechenleitner tarafından yapılan bir çalışmada, doğal polimer olan ligninin, polivinil alkol (PVA örnekler; %80, 87 ve hidroliz edilmiş) ile ikili karışımları hazırlanmış ve termal analiz yöntemleri (TGA ve DSC) kullanılarak polimerik karışımın termal kararlılığını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Lignin/PVA198 sistemi için, karışımların öğütülmüş ve öğütülmemiş olanların termal kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Genel olarak, öğütülmüş katı polimerle hazırlanan polimerin öğütülmemiş katı polimerle hazırlanana göre daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğu polivinil alkolün görünür aktivasyon enerjisi ve erime entalpisi değerlerinden anlaşılmıştır. Polivinil alkolün erime entalpisinin, lignin eklendiğinde sürekli artış gösterdiği gözlenmiştir. Polivinil alkolün piroliz reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisinin kimyasal yapıya bağlı olduğu ve karışımın hidroliz derecesinin düşmesiyle aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir. Karışımın görünür aktivasyon enerjisinin her bir sistem için bileşime bağlı olduğu bulunmuştur [5].

Yapılan bir başka çalışmada, poliüretan köpüklerin farklı ortamlarda bozunma kinetiği araştırılmıştır. Deneyler SETARAM TG-DTA 92 termobalans cihazında yaklaşık 8 mg poliüretan örnekle hem azot hem de hava ortamında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Deneyler, izotermal ve izotermal olmayan koşullarda yürütülmüştür. İki farklı ortam içinde kinetik denklemler oluşturulmuş ve deney sonuçlarına göre, hava atmosferinde gerçekleştirilende katı dönüşümünün azot ortamında yapılana göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Ancak, yüksek dönüşüm olması kinetik değerlerin de yüksek olmasını sağlamamıştır, çünkü belirlenen sıcaklık aralığında incelenen örneğin parçalanabilir kütle kesri farklılık yaratmıştır [1].

Yapılan bir çalışmada, Tunçbilek linyiti, Denizli turbası ve çeşitli turba-linyit karışımları termogravimetrik analiz cihazında atmosferik basınçta piroliz edilmiştir. Deneyler, argon atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızında sıcaklık 25°C'den 900°C'ye

arttırılarak gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel termogravimetrik verilerin kinetik analizi birinci derece tepkime kabulü ile gerçekleştirilmiştir. Linyit-turba karışım oranlarının piroliz kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır. Karışımdaki turba oranı artırıldığı zaman aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerinin de arttığı gözlenmiştir [11].

M. Ferriola, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, ve J.L. Mieloszynski tarafından yapılan bir çalışmada 2, 5, 8 ve 10Kmin⁻¹ olmak üzere dört farklı ısıtma programı uygulanarak dinamik şartlarda gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucunda poli(metil metakrilat) (PMMA)'nın ortalama molekül ağırlığının 96.000 – 350.000 g mol⁻¹ olarak saptandığı görülmüştür. Bu verilerin, daha önce yapılan literatür çalışmaları ile uyum sağladığı saptanmıştır. Birbirinden bağımsız olarak dört farklı ısıtma hızında çalışmak suretiyle yapılan çalışmada, sonuçlara uyum sağlayan non-lineer bir modelin uygulanması sonucunda bu sonuçlara ulaşılmıştır [10].

Yapılan bir diğer çalışmada, poli(metil metakrilat) atıkların bertaraf edilebilmesi için oksijenin bulunmadığı ortamda uygulanacak olan termal parçalanma işleminin oldukça etkili bir yöntem olduğu belirtilmiştir. İşlem sonucunda oldukça karmaşık yapıda ve çok çeşitli ürünlerin çıkışı olduğu gözlemlenmiştir. Poli(metil metakrilat) termal parçalanmasından sonra, çeşitli kaliteli ürünlerin seçilebilmesi amacıyla, zeolitin de katalitik olarak degradasyona katılması düşünülmüştür. Düşük sıcaklıklarda PMMA'nın zeolit yardımıyla istenilen ürünlere dönüşerek tutulması sağlanmıştır. Fakat sıcaklığın yükselmesiyle zeolit şekil ve yapı olarak bozunmaya başlamakta ve istenilen seçiciliği sağlamamaya başlamaktadır. PMMA'nın yaklaşık 300°C sıcaklıkta tek bölgede dönüşümünü tamamladığı ve yağsı sıvı ürünler halinde zeolit tarafından tutulduğu saptanmıştır [24].

Gerçekleştirilen başka bir çalışmada, poli(metil metakrilat) ve poli(isobornil akrilat) kopolimerinin termal parçalanma karakteristiklerinin incelenmesi amacıyla piroliz işlemi uygulanmıştır. Çalışmanın amacı termal parçalanma mekanizmasının gözlemlenmesidir. Termal parçalanma esnasında düşük sıcaklıklarda nemin giderildiği, sonrasında çeşitli karbonil gruplarına dönüşüm olduğu görülmüştür. Ortaya çıkan sıvı ürünlerden birisi de poli(akrilik asit)'dir [21].

Yapılan bir çalışmada, (HMOPMA) – (MMA) kopolimeri [poly(HMOPMA-co-MMA)] serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezde MMA monomeri oranı %81 olarak ayarlanmıştır. Kopolimerin termal parçalanma mekanizması, incelenmiş,

parçalanma sırasında aktivasyon enerjileri gözlemlenmiştir. Proses, izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik integral yaklaşımı metodu olan Kissinger ve Flynn-Wall Ozawa metodları ile kinetik parametreler hesaplanmış ve kopolimerin aktivasyon enerjileri sırasıyla 119.9 kJ/mol ve 125 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kinetik eşitlikler doğrultusunda yapılan çalışma, aktivasyon enerjisinin saptanmasında yüksek oranda hata olmadığını göstermektedir. Dekompozisyonun D1 tipi mekanizma ile ilerleme yönünde olduğunu saptanmıştır [16].

Bir diğer çalışmada ise, poli(metil metakrilat) (PMMA) konik yatak reaktörü içerisinde direk pirolizi üzerine çalışılmıştır. Piroliz, 673-823 K aralığında gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda piroliz sonucunda elde edilen ürünlerde genel olarak monomerlere saptanmıştır. Bu monomerler genel olarak poli metil metakrilatı oluşturan temel yapı olan metil metakrilat ve etil akrilattır. Piroliz sıcaklığı arttırıldığında ise bu monomerlerin yükselen sıcaklıkla birlikte ikincil reaksiyonları başlattığı ve genel olarak gaz ürünlerin çıkışı olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık daha da yükseldiğinde karbonlaşma ve kül oluşumu saptanmıştır. Monomer geri kazanımının en yüksek olduğu sıcaklığın 673 K olduğu görülmüştür. Saptanan bu optimum sıcaklıkta MMA kazanımı yaklaşık %86.5 düzeyindedir. %6.2 dolaylarında EA kazanımı olduğu görülmüştür [20].

2.4. Coats Redfern Kinetik Modeli

Coats ve Redfern; TG/DTG verilerine uygulanan, reaksiyon derecelerinin varsayımla bulunduğu bir integral yöntemdir [4]. Doğru reaksiyon derecesinin, en iyi doğrunun elde edildiği verileri sağlayan denklem olduğu, dolayısıyla aynı denklemi kullanarak bulunan aktivasyon enerjisinin, reaksiyonun gerçek değeri olacağı kabul edilmektedir. Reaksiyon dereceleri deneme-yanılma yöntemiyle bulunur.

$aA_{(k)} \rightarrow bB_{(k)} + cC_{(g)}$ denklemine göre A' nın dönüşüm hızı;

$$d\alpha / dt = k(1-\alpha)^n$$

α : kütle kesri

n : tepkime dereces,

$$\alpha = (w_0 - w_t) / (w_0 - w_{son})$$

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

A : Frekans faktörü (Arrhenius sabiti)

E : Görünür aktivasyon enerjisi (kJ / mol)

T : Sıcaklık (K)

Bu denklemler, birleştirilerek düzenlenirse, son hali;

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E}{RT}} dT$$

İntegralin alınması ve elde edilen sonucun logaritmasının alınması işlemi doğrultusunda ise elde edilen denklem;

$$\log [1 - (1-\alpha)^{1-n} / T^2 (1-n)] = \log [(AR / \beta E) \cdot (1 - 2RT / E) - (E/2.303RT)]$$

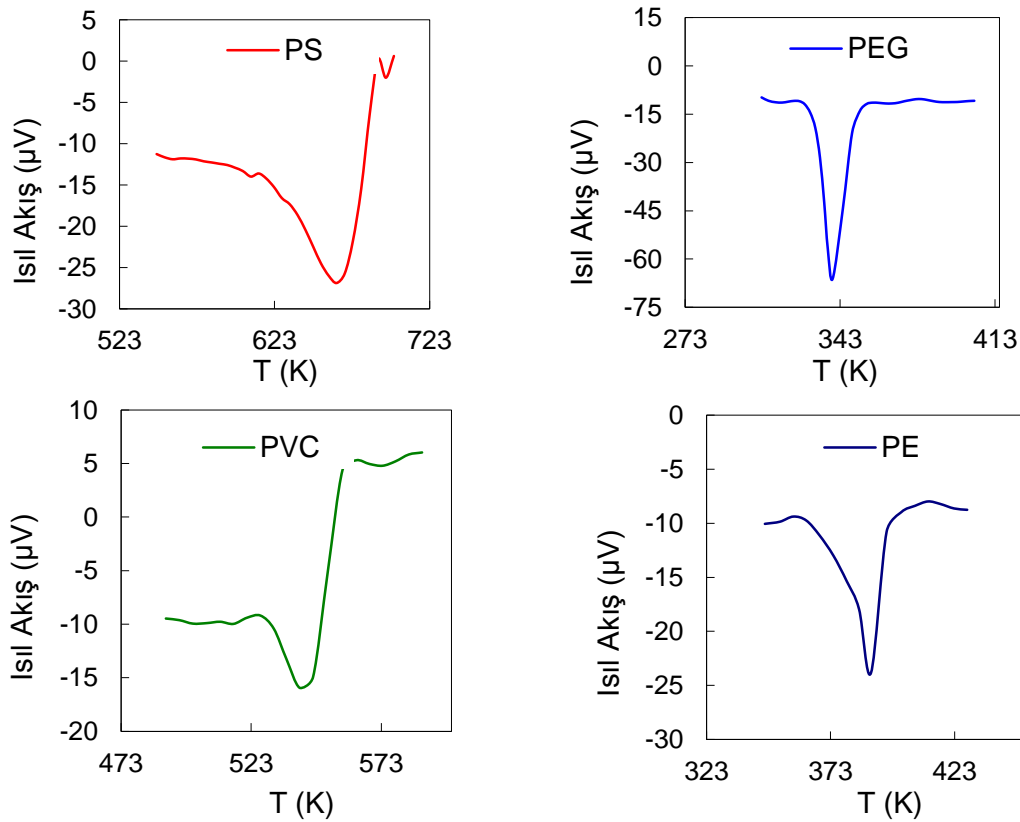
β değeri, ısıtma hızını temsil etmektedir (K/dk). Eşitlik son halini almış olur. Burada uygulanacak işlem, reaksiyon derecesine (n) deneme yanılma yöntemini gerçekleştirebilmek için, değer atamaktır. 1/T değerlerinin $\log[1-(1-\alpha)^{1-n}/T^2(1-n)]$ değerlerine karşı çizilen eğrinin eğiminden aktivasyon enerjisi değerleri bulunacaktır. Denenen her n değeri için, farklı bir eğri çizilecek, farklı bir denklem, eğim ve dolayısıyla aktivasyon enerjisi bulunacaktır. Doğru olan değer, denklemin R^2 değerinin 1'e en yakın olduğu değer olarak seçilecektir [4].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında, polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilen (Idpe) ile laboratuvar ortamında üretilen etilen glikol dimetakrilat / metil metakrilat (EGDMA/MMA) kopolimer örnekleri, şeker pancarı küspesi ve polimer-küspe karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri, SEIKO INSTRUMENTS EXSTAR6000 TG/DTA termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1. Polimerlerin tanımlama analizleri

Deneylerde kullanılan polietilen glikol (PEG), polivinil klorür (PVC) ve polietilen (PE) polimerleri Sigma ALDRICH firmasından satın alınmış, polistiren (PS) ise laboratuvarımızda daha önce yapılan çalışmalarda kullanılmak üzere Bölümümüzdeki polimer laboratuvarında sentezlenmiştir (Değirmenci, 2002). Tez kapsamında kullanılan söz konusu polimerlerin erime sıcaklıkları, deneyler sonucunda elde edilen verilerle çizilen ısı akışa (μV) karşı sıcaklık (K) grafiklerinden okunmuştur. Bu grafikler Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Polimerlerin ısı akış – sıcaklık eğrileri

Polimerlerin erime sıcaklıkları Şekil 3.1.de verilmiş olan piklerden okunmuş ve Çizelge 3.1.'de listelenmiştir.

Çizelge 3.1. Polimerlerin erime sıcaklıkları

Polimer	Erime noktası (K)
PS	663
PEG	340
PVC	542
PE	389

En yüksek erime noktasına sahip polimerin, 663 K ile polistiren olduğu göze çarpmaktadır. Polietilenin erime noktası ise 389 K ile en düşük olan örnektir. Bahsi geçen bu polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, yoğunluk (g/mL) ve fiziksel form özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Polimerlerin fiziksel özellikleri

Polimer	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk (g/mL)	Fiziksel form
PS	8 372	1.050	toz
PEG	3 400	1.210	toz
PVC	35 000	1.385	toz
PE	-	0.940	toz

3.2.EGDMA/MMA kopolimerinin hazırlanması

(EGDMA/MMA) kopolimeri örnekleri, Bölümümüz laboratuvarlarında, süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. 0.4g polivinil alkol (PVA), 50mL su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldükten sonra, içerisinde 4mL etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), 4mL metil metakrilat (MMA)ve 0.1g benzoil peroksit (BPO) ve 6mL toluen bulunan kaba alınmıştır. Isıl olarak yalıtılmış beher içerisinde, su banyosuna alınan karışım, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 85°C sıcaklıkta 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Sistemden alınan örnekler, saf su ve etanol ile yıkandıktan sonra, 400°C' de 24 saat boyunca kurumaya alınmış ve termal analiz için hazır hale gelmiştir.

Hazırlanan polimer örneklerinin termal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin karşılaştırılması amacıyla, polimerin gerek üretim koşullarında gerekse içeriğinde çeşitli değişimler yapılmış ve farklı varyasyonlarla üretime gidilmiştir. Başlangıç

örneğin içerdiği EGDMA, MMA ve BPO miktarları ile karıştırma hızı değeri Çizelge 3.3. de görülmektedir. 6mL Toluen ve 0.4g PVA miktarları ise tüm örneklerde sabittir.

Çizelge 3.3. Başlangıç örneğinin içeriği

EGDMA(mL)	MMA(mL)	BPO(g)	Karıştırma Hızı (rpm)
4	4	0.1	200

3.2.1. EGDMA/MMA oranının etkisi

Termal parçalanma üzerindeki etkinin görülebilmesi amacıyla, ortam şartları ve hazırlama koşulları değişmeksizin, farklı oranlarda EGDMA/MMA içeren örnekler hazırlanmıştır. Bu oranlar Çizelge 3.4 de görülmektedir.

Çizelge 3.4. Örneklerin ağırlıkça EGDMA/MMA oranı

Örnek No	EGDMA/MMA Oranı
1	8/0
2	3/1
3	1/1
4	1/3
5	1/15

Çizelge 3.4. üzerinde görülebileceği gibi, 5 farklı örnek hazırlanmış, yıkanarak kurutulmuş ve termal analize hazır hale getirilmiştir.

3.2.2. BPO miktarının etkisi

Termal parçalanma üzerindeki etkinin görülebilmesi amacıyla, farklı miktarlarda BPO içeren örnekler hazırlanmıştır. Ortam şartları değişmeksizin, sırasıyla 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.4g BPO içeren beş farklı örnek, termal analize hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. Karıştırma hızının etkisi

Üretim esnasında uygulanan karıştırma hızının değiştirilmesi ile termal parçalanma özelliklerinin değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerinde 100, 200, 400 ve 600rpm olmak üzere dört farklı hız programı uygulanarak dört farklı polimer örneği üretilmiştir.

3.3. Küspe örneklerinin hazırlanması ve tanımlama analizleri

Ankara Şeker Fabrikası'ndan temin edilen şeker pancarı küspesinin tanecik boyutunun termal parçalanma sonuçları üzerinde olan etkisini incelemek üzere, 500

mikron altı, 500-710 mikron arası, 800-1000 mikron arası, 1000-1250 mikron arası ve 1250 mikron üstü tanecik boyutuna sahip beş farklı küspe örneği öğütülerek hazırlanmıştır. Ayrıca, polimerler ile karıştırılması düşünülen 500 mikron altı tanecik boyutuna sahip örnek için Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği laboratuvarlarında, kısa ve elemental analiz gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.5.'de nemli temel ve kuru temel için kısa analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 3.5. Şeker pancarı küspesi kısa analizi

	Nemli temel, %	Kuru temel, %
Nem	10.0	-
Uçucu madde	72.7	80.8
Sabit karbon	14.4	16.0
Kül	2.9	3.2

Küspe örneğinin kuru temel ve kuru külsüz temel için gerçekleştirilen elemental analiz sonucunda saptanan değerler Çizelge 3.6.'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Şeker pancarı küspesi elemental analizi

	Kuru temel, %	Kuru külsüz temel, %
Karbon	43.9	45.4
Hidrojen	6.6	6.8
Kükürt (toplam)	0.3	0.3
Azot	1.2	1.2
Oksijen (farktan)	44.8	46.3
Kül	3.2	-

Çizelge 3.6. incelendiğinde, karbon ve oksijen oranları %40 üzerinde değere sahip olup, gerek kuru temelde gerek kuru külsüz temelde küspe için önemli bir yüzdeyi oluşturmaktadır.

3.4. Polimerler ve küspe karışımlarının hazırlanması

Deneylerde kullanılan polimerler, 500 mikrondan küçük tanecik boyutuna sahip şeker pancarı küspesi ile ağırlıkça 1/1 oranında ayrı ayrı karıştırılarak karışımlar hazırlanmıştır.

Laboratuvar ortamında üretilen polimer örnekleri için, EGDMA/MMA oranı, BPO miktarı ve karıştırma hızının termal parçalanmaya etkisinin araştırılması amacıyla hazırlanan setlerin tüm örnekleri için termal analiz sonuçları değerlendirilerek kinetik

parametreler hesaplanmış ve her sette en yüksek aktivasyon enerjisine sahip örneklerden seçilenler, küspe ile 1/1 oranında karıştırılmıştır.

3.5. Termogravimetrik analiz cihazı

Termogravimetri, programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucu analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelen değişikliğin, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmesini öngörmektedir. Maddenin ağırlığındaki değişim, özellikle yüksek sıcaklıklarda hidroliz veya parçalanma tepkimeleriyle maddenin kimyasal yapısını oluşturan bağların kopması ile gerçekleşmektedir. Bu durumun sonucunda yapıda yer alan uçucu bileşenler maddeden ayrılmakta, bu sırada da maddenin ağırlığında bir azalma görülmektedir.

Termogravimetrik analiz cihazında; kroze konulan örnek referans, kroze ile birlikte bir terazi kefesi içinde asılı olarak fırına yerleştirilir. Referans kroze yardımıyla ağırlığı belirlenen örnek, belirli bir sıcaklık programına bağlı olmak suretiyle ısıtılır ve bu süreçte ağırlığında meydana gelen değişim, termogravimetrik analiz cihazı tarafından kayıt altına alınır.

Tez kapsamında, polimer örnekleri, şeker pancarı küspesi ve polimer-küspe karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri, SEIKO INSTRUMENTS EXSTAR6000 TG/DTA termal analiz cihazı ile azot ve hava atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Tüm termal parçalanma deneyleri için çalışma şartları aynı olup, deneyler, 25 – 900°C, sıcaklık aralığında izotermal olmayan koşullarda, 10°C/dk ısıtma hızında ve 200 mL/dk gaz atmosferinde yürütülmüştür.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Tez kapsamında; polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilen, farklı varyasyonlarda üretilen etilen glikol dimetakrilat - metil metakrilat kopolimeri örnekleri, farklı boyutlardaki şeker pancarı küspesi örnekleri ile, polimer-küspe ve kopolimer-küspe karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanma işlemleri incelenmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla, en yüksek ağırlık kaybı hızları (DTG_M), en yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri (T_M) değerleri bulunmuş ve toplam dönüşüm yüzdeleri (TD) hesaplanmıştır. Toplam dönüşüm yüzdesinin hesaplanmasında eşitlik 4.1 kullanılmıştır.

$$\text{Toplam dönüşüm} = [(m_1 - m_s) / m_1] \times 100 \quad (4.1)$$

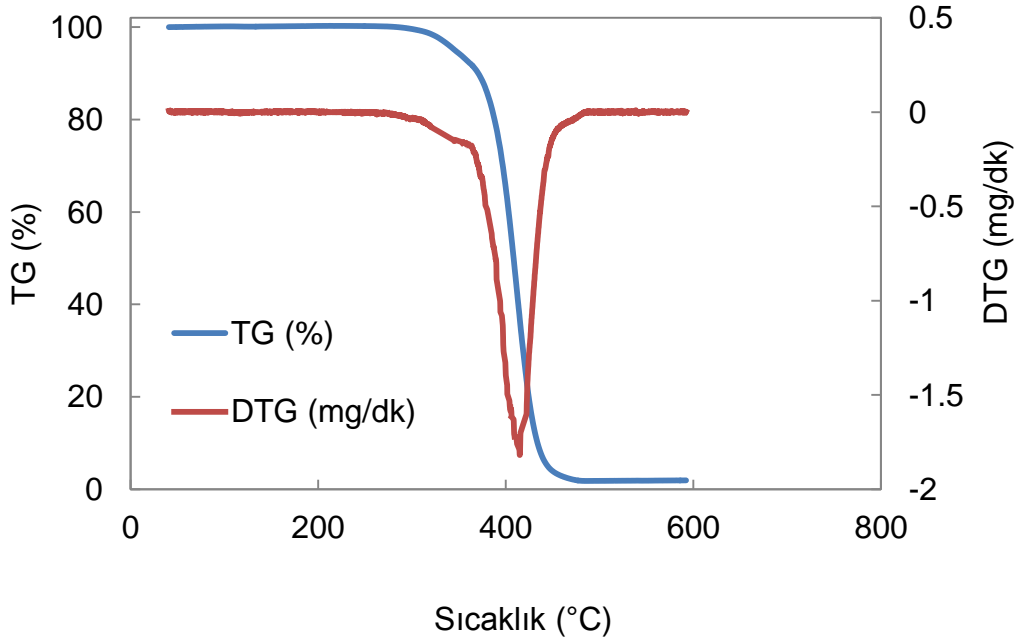
m_1 = 25°C sıcaklığındaki örneğin ağırlığı

m_s = 900°C sıcaklığındaki örneğin ağırlığı

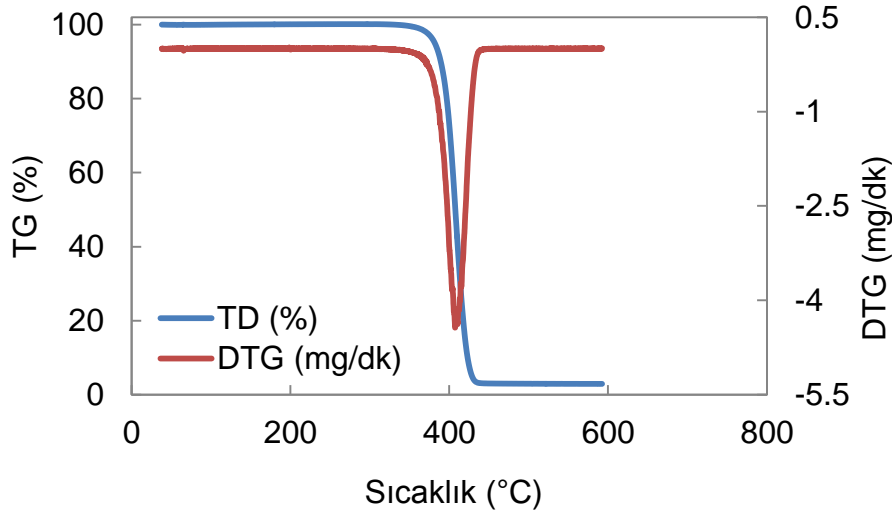
4.1. Azot varlığında termal parçalanma deneyleri

4.1.1 Polimerlerin azot varlığında termal parçalanma deneyleri

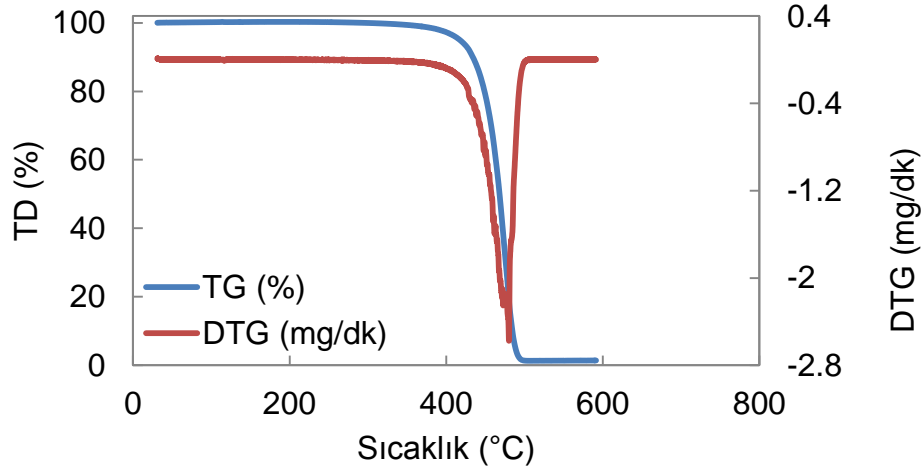
Polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.1 - 4.4 arasında görülmektedir.



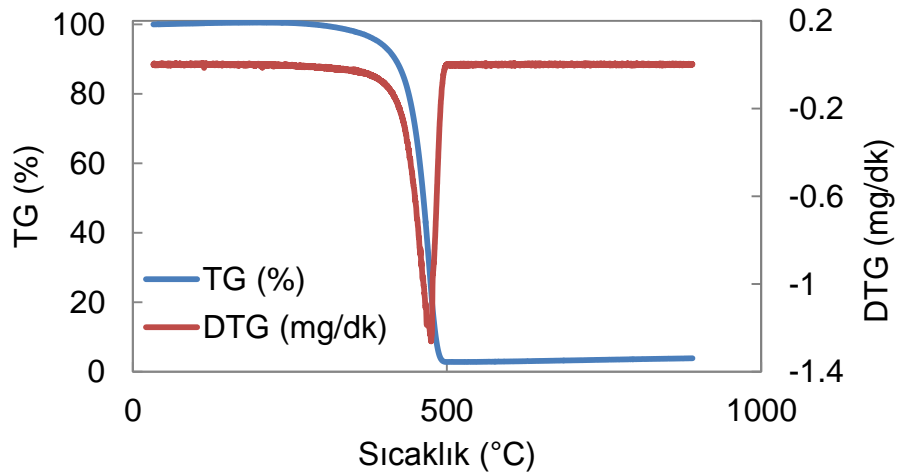
Şekil 4.1. PS'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.2. PEG'in azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.3. PVC'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.4. PE'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.1-4.4 aralığında görülebileceği üzere, söz konusu polimerlerin termal parçalanmalarından elde edilen ağırlık kaybı (TG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri incelendiğinde, tüm polimerlerin toplam dönüşüm yüzdelerinin yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Tüm örnekler için dönüşüm tek bölgede tamamlanmıştır. Ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri göz önüne alındığında tüm polimerler için tek bir pik görülmektedir. En yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık (T_M) değerini gösteren bu pik PS için 400°C dolaylarında gözlemlenirken, PEG, PVC ve PE için 500°C ye daha yakındır. Polimerler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.1.' de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. PS, PEG, PVC ve PE'nin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

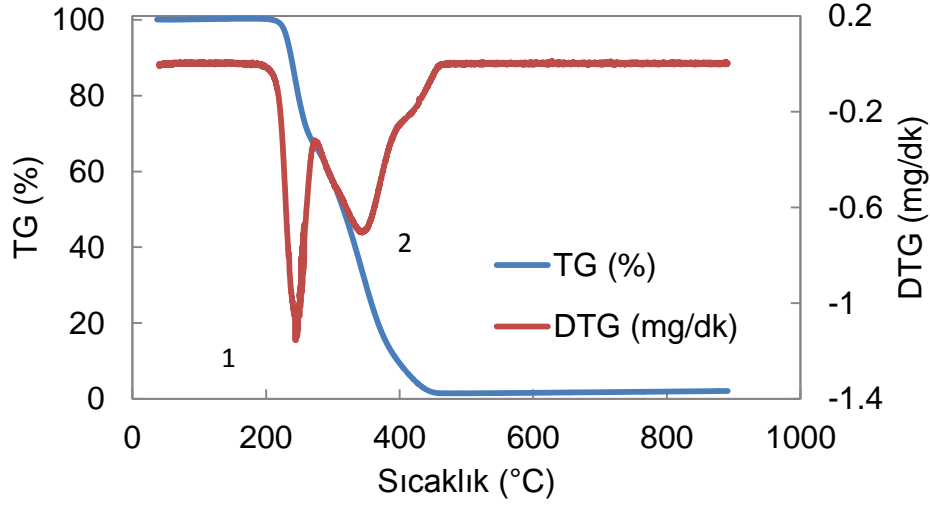
ÖRNEK	TD (%)	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
PS	98.7	415	1.812
PEG	97.0	410	4.393
PVC	98.5	480	2.523
PE	96.0	475	1.264

Çizelge 4.1. incelendiğinde, tüm polimerler için toplam dönüşüm yüzdelerinin yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek T_M değeri 480°C ile PVC' ye aitken, en yüksek DTG_M değeri PEG için 4.393 mg/dk olarak saptanmıştır. PEG ve PVC'nin DTG_M değerlerinin daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Yoğunluklarının daha yüksek olması sebebiyle bu değerlerin daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde PE'nin yoğunluğu daha düşüktür, bu sebeple daha düşük DTG_M değerine sahip olduğu tahmin edilmektedir.

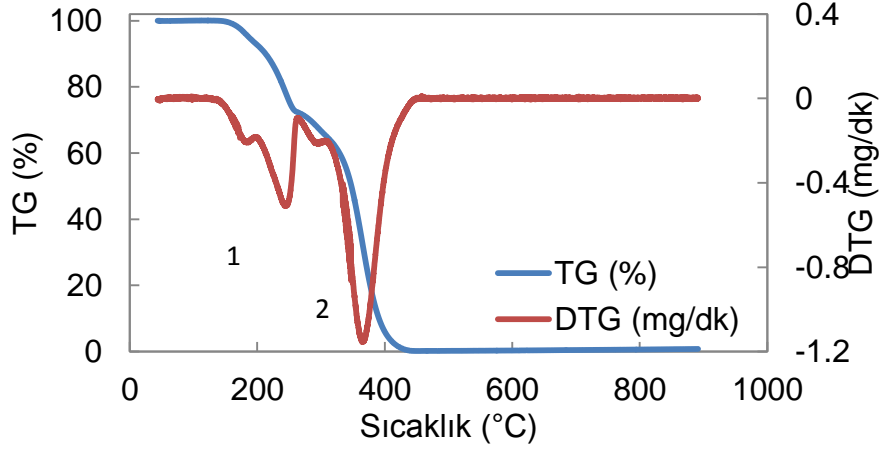
4.1.2 EGDMA/MMA kopolimerinin azot varlığında termal parçalanma deneyleri

EGDMA/MMA oranının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanma deneyleri

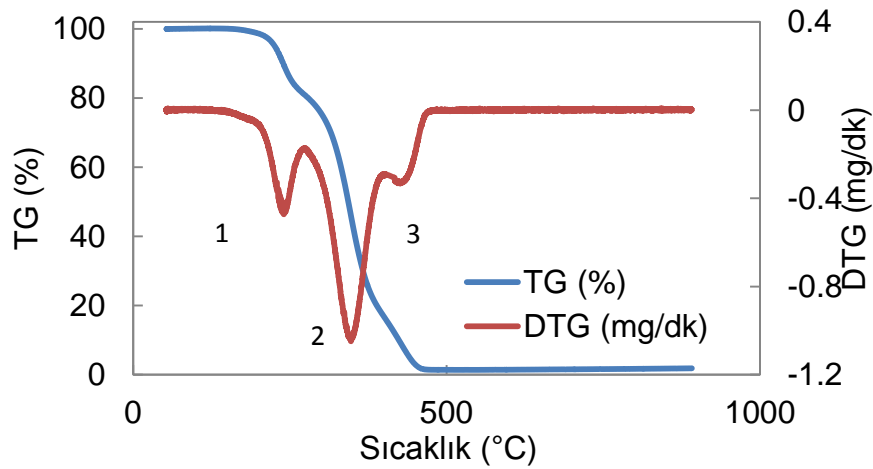
BPO miktarının 0.1g, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, EGDMA/MMA oranı değiştirilerek hazırlanan beş farklı örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla , Şekil 4.5-4.9 arasında görülmektedir. Termal parçalanmanın gerçekleştiği bölgeleri gösteren pik numaraları da şekiller üzerinde gösterilmiştir.



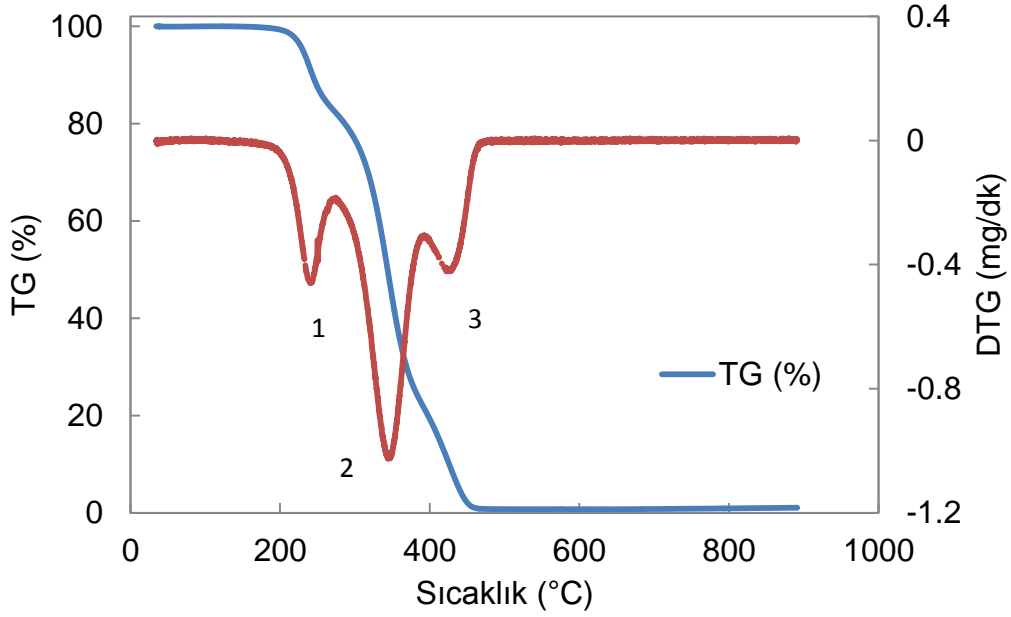
Şekil 4.5. 1/15 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



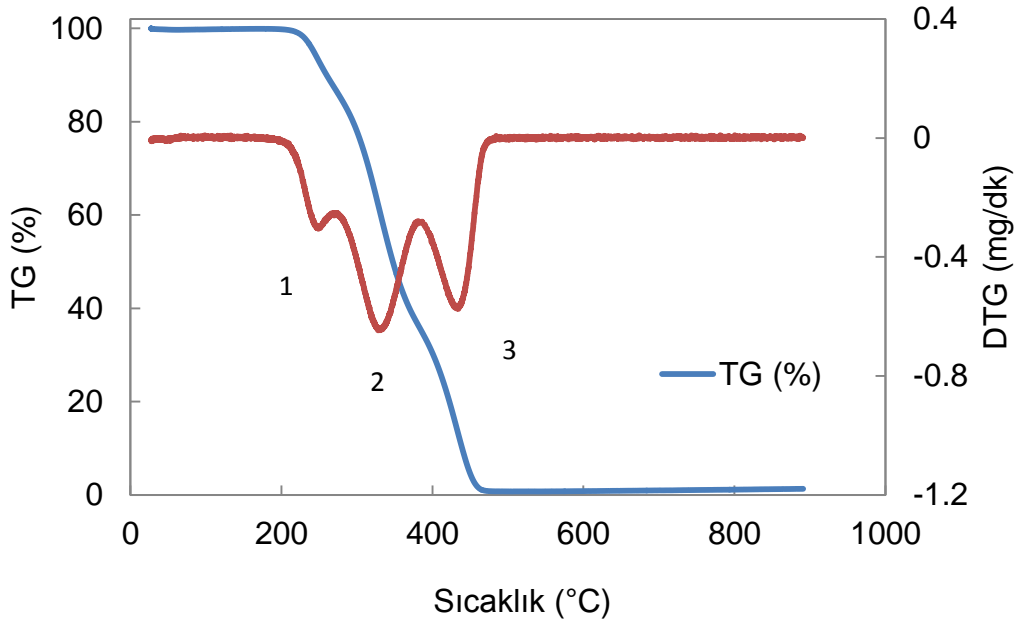
Şekil 4.6. 1/3 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.7. 1/1 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.8. 3/1 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.9. 8/0 EGDMA/MMA oranı için azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi, polimer içerisinde EGDMA/MMA oranının 1/15 olduğu durumda termal parçalanmanın iki bölgede gerçekleştiği, iki farklı sıcaklık aralığında meydana gelen keskin kütle azalışlarından anlaşılmaktadır. Şekil 4.6.'da ise içerikteki EGDMA oranı arttığında, termal parçalanma yine iki bölgede gerçekleşmekle birlikte, ağırlık kaybı 360°C dolaylarında daha keskindir. EGDMA

miktarının artmasına bağılı olarak en yüksek ağırlık kaybı hızının, daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlendiğı düşünölmektedir. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 incelendiğinde bu durum açıkça gözlemlenmiştir. EGDMA/MMA oranının 1/1 oranında eşitlenmesi ve EGDMA'nın daha da arttırılması ile yaklaşık 420°C civarında termal parçalanmada üçüncü bir bölge gözlemlenmiştir. MMA'nın hiç bulunmadığı son durumda ise 3 numaralı pik daha keskin bir hal almıştır. EGDMA miktarının artması ile piklerin sağa doğru kayma eğilimi gösterdiği düşünölmektedir. Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

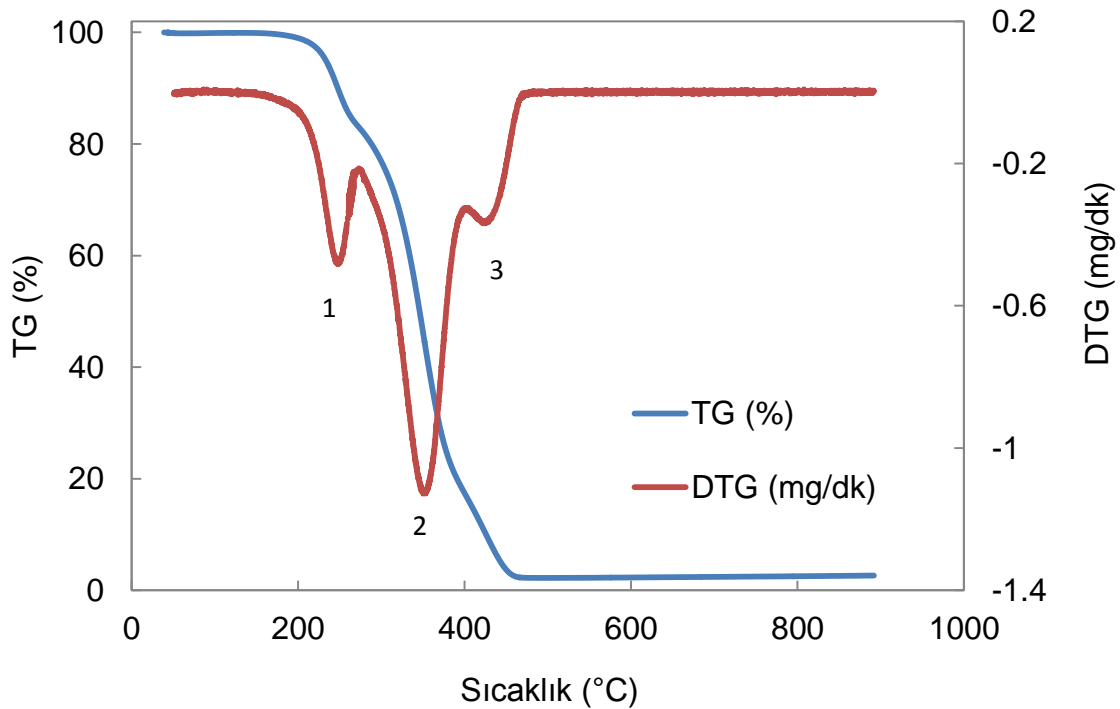
EGDMA / MMA	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
1 / 15	97.9	1. Bölge	243	1.153
		2. Bölge	344	0.703
		3. Bölge	-	-
1 / 3	99.2	1. Bölge	244	0.510
		2. Bölge	366	1.153
		3. Bölge	-	-
1 / 1	98.1	1. Bölge	241	0.473
		2. Bölge	348	1.048
		3. Bölge	427	0.331
3 / 1	98.9	1. Bölge	241	0.460
		2. Bölge	346	1.020
		3. Bölge	428	0.421
8 / 0	98.6	1. Bölge	249	0.312
		2. Bölge	331	0.645
		3. Bölge	433	0.577

Çizelge 4.2. incelendiğinde, Toplam dönüşüm yüzdeleri tüm örnekler için birbirine yakın olup %98-99 dolaylarında saptanmıştır. EGDMA oranının artmasıyla DTG_M değerinin azaldığı görölmektedir. Karışımında MMA'nın bulunmadığı son örnekte en yüksek ağırlık kaybı hızının 0.645 mg/dk değerine kadar düştüğü gözlemlenmiştir.

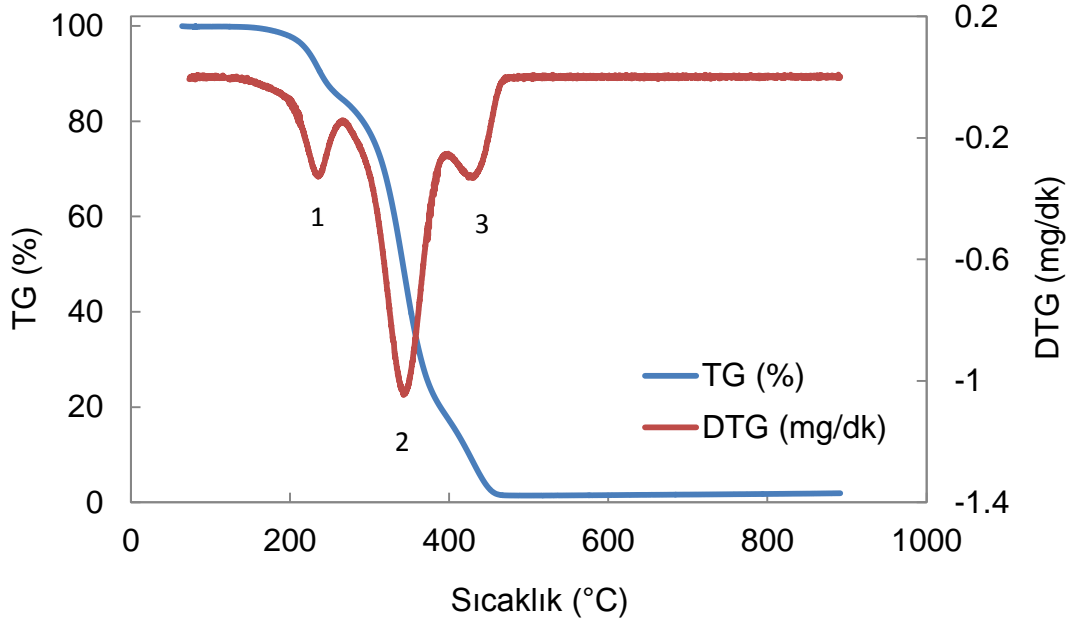
En düşük T_M değeri, en yüksek MMA içeren örnekte, 1. bölge için 243°C olarak saptanmıştır. T_M değerinin azalmasına rağmen DTG_M maksimum 1.153 mg/dk değeri ile en yüksek seviyededir. EGDMA arttığında, termal parçalanma üç bölgede izlenmeye başlanmıştır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, EGDMA artışı en yüksek ağırlık kaybı hızını azaltmakta ancak bu değer daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmesine sebep olmaktadır. EGDMA yoğunluğunun MMA ya oranla daha yüksek olması nedeniyle T_M değerinin daha yüksek olduğu ve EGDMA oranı arttıkça piklerin eksenin sağına kayma eğiliminde oldukları tahmin edilmektedir.

BPO miktarının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanma deneyleri

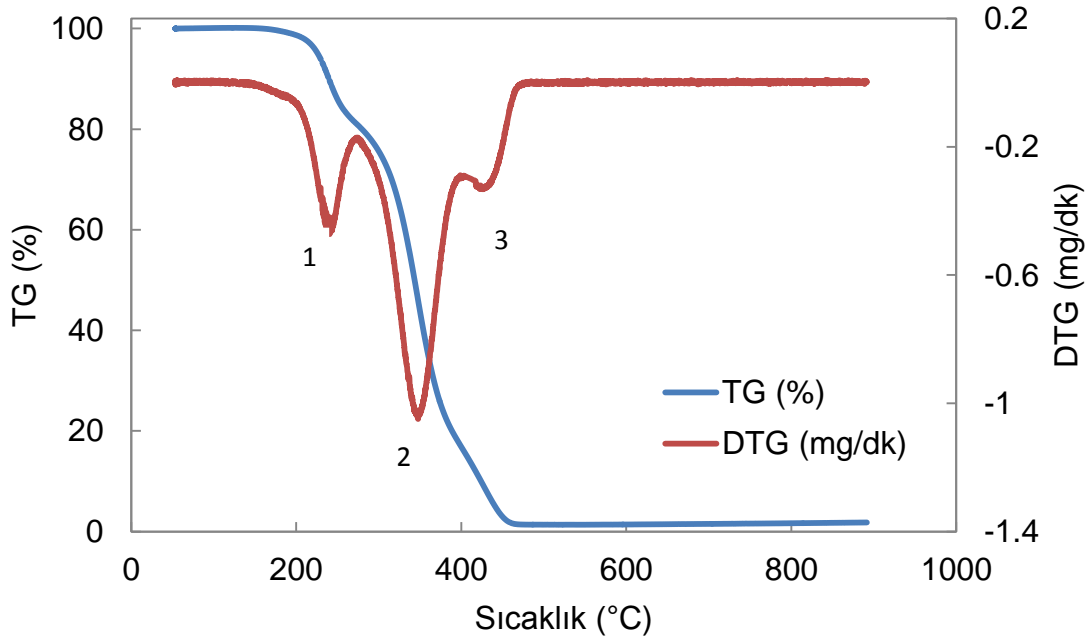
EGDMA/MMA oranının 1/1, karıştırma hızının 200 rpm olarak sabit tutulduğu durumda, BPO miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan beş farklı örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.10 - 4.14 aralığında görülmektedir.



Şekil 4.10. 0.02 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

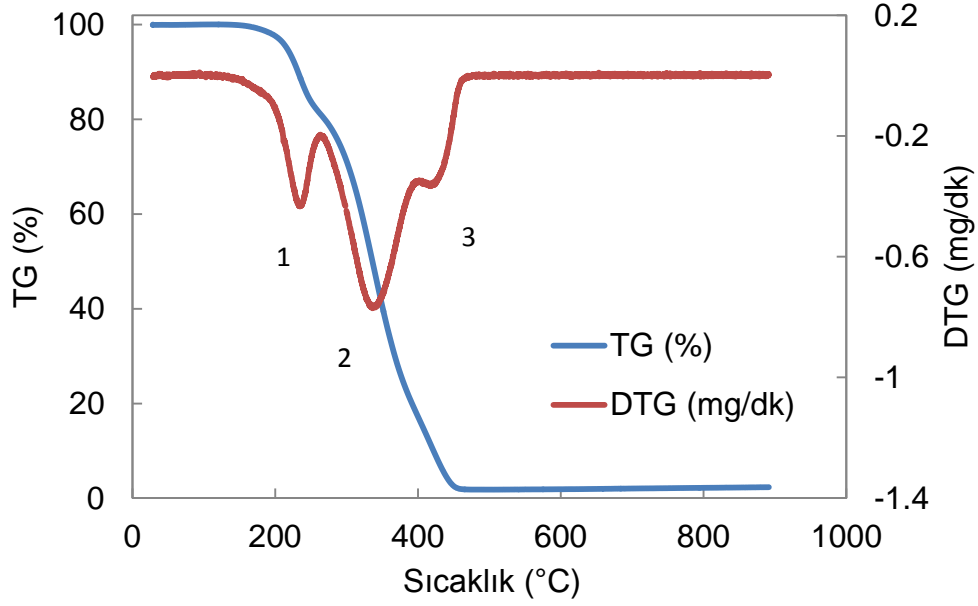


Şekil 4.11. 0.05 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

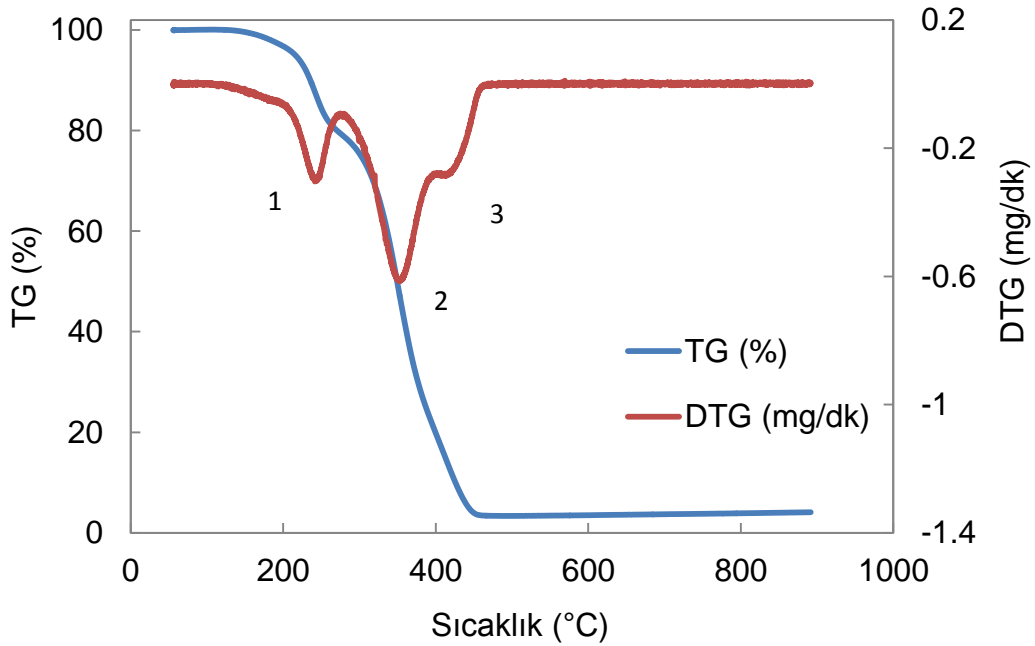


Şekil 4.12. 0.1 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

4.12. ve 4.13.'de verilen şekiller incelendiğinde tüm örneklerde termal parçalanmanın üç bölgeye sahip olduğu gözlemlenmektedir. 300°C sıcaklığında gözlemlenen ani ağırlık düşüşünün sebebinin akrilik polimerlerin pirolizi esnasında yaklaşık olarak bu derece aralığında gözlemlenen karbondioksit bütanol ve bütül akrilat çıkışı olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.13. 0.2 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.14. 0.4 g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

4.13 ve 4.14'de verilen şekiller incelendiğinde tüm örneklerde termal parçalanmanın üç bölgeye sahip olduğu gözlemlenmektedir. BPO miktarının değişiminin, polimerizasyon üzerindeki etkisi incelendiğinde, Şekil 4.10, 4.12'de termal parçalanmanın üçüncü bölgesinde gözlemlenen piklerin keskinlikleri, Şekil 4.13 ve 4.14 de görülen üçüncü bölge piklerinden daha fazladır. BPO miktarının 0.2 ve 0.4g

olduğu durumlarda, üç numaralı bölgede piklerin keskinlikleri azalmıştır. Benzer şekilde, ikinci bölgede ağırlık kaybı hızını ifade eden iki numaralı piklerde, BPO miktarının azalması ile keskin bir artış olduğu görülmektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

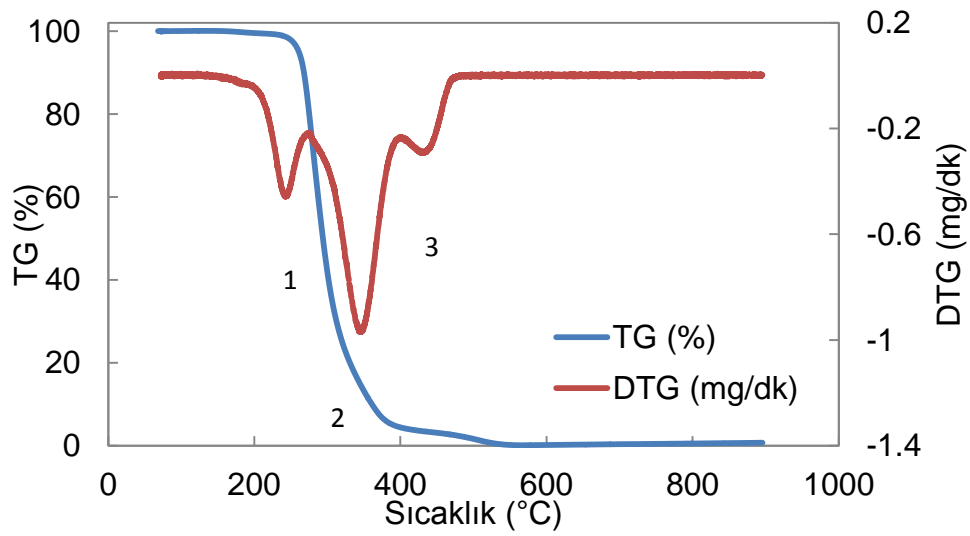
BPO Miktarı (g)	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
0.02	98.6	1. Bölge	247	0.479
		2. Bölge	351	1.131
		3. Bölge	427	0.376
0.05	98.3	1. Bölge	235	0.325
		2. Bölge	343	1.049
		3. Bölge	431	0.351
0.1	98.1	1. Bölge	241	0.473
		2. Bölge	348	1.040
		3. Bölge	427	0.331
0.2	97.3	1. Bölge	235	0.433
		2. Bölge	338	0.770
		3. Bölge	420	0.305
0.4	95.9	1. Bölge	244	0.304
		2. Bölge	356	0.609
		3. Bölge	418	0.281

Çizelge 4.3 incelendiğinde, BPO miktarının artışının toplam dönüşüm üzerinde net bir etkisi görülmesi de 0.2g ve üzerine çıktığında toplam dönüşümün bir miktar azaldığı göze çarpmaktadır. Tüm örneklerde termal parçalanma üç bölgede gerçekleşmiştir. İkinci bölgeler karşılaştırıldığında, BPO miktarı 0.02 g olduğunda, DTG_M 1.131 mg/dk ile maksimum değeri almıştır. Tüm örneklerde ortalama 350°C sıcaklıkta ağırlık kaybı hızı maksimum değere ulaşmıştır. BPO miktarının artması ile ikinci bölgedeki en yüksek ağırlık kaybı hızlarının azaldığı görülmektedir. 0.4 g BPO

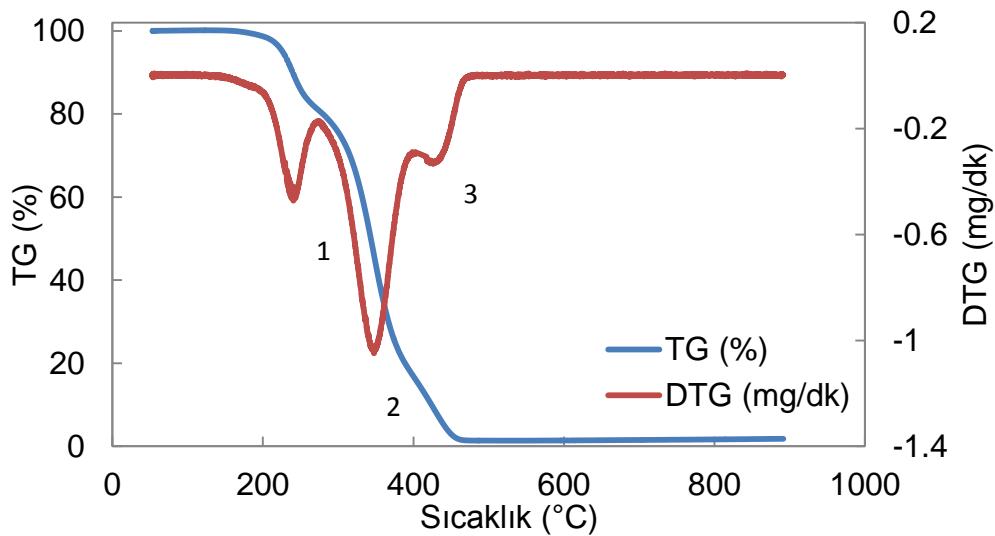
içeren örnek için ikinci bölgede DTG_M 0.609 mg/dk olarak saptanmıştır. Üçüncü bölgelerdeki DTG_M değerleri de yine BPO miktarının artması doğrultusunda kademeli olarak azaldığı düşünülmektedir.

Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanma deneyleri

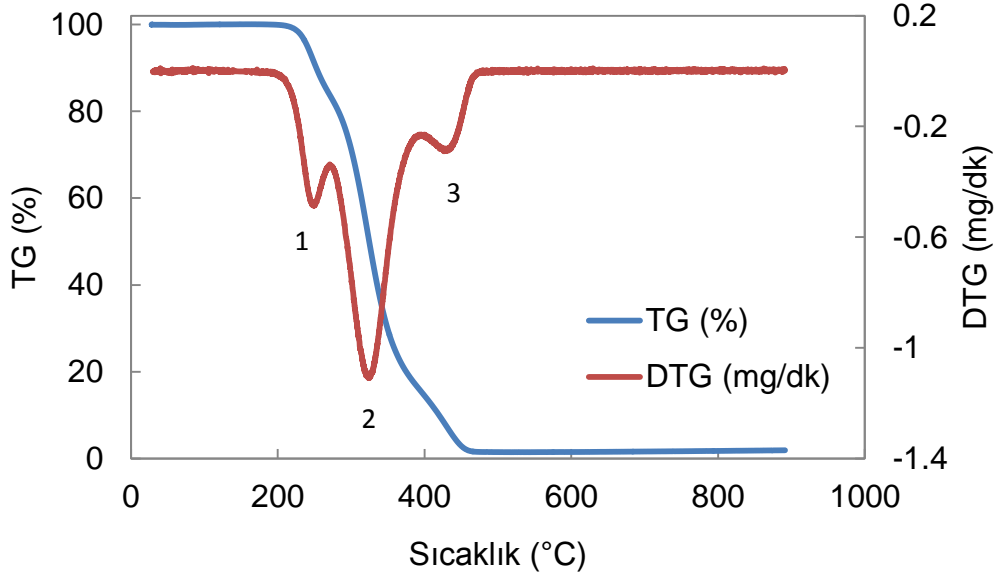
EGDMA/MMA oranının 1/1, BPO miktarının 0.1g olarak sabit tutulduğu durumda, farklı karıştırma hızları ile hazırlanan örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.15-4.18 aralığında görülmektedir.



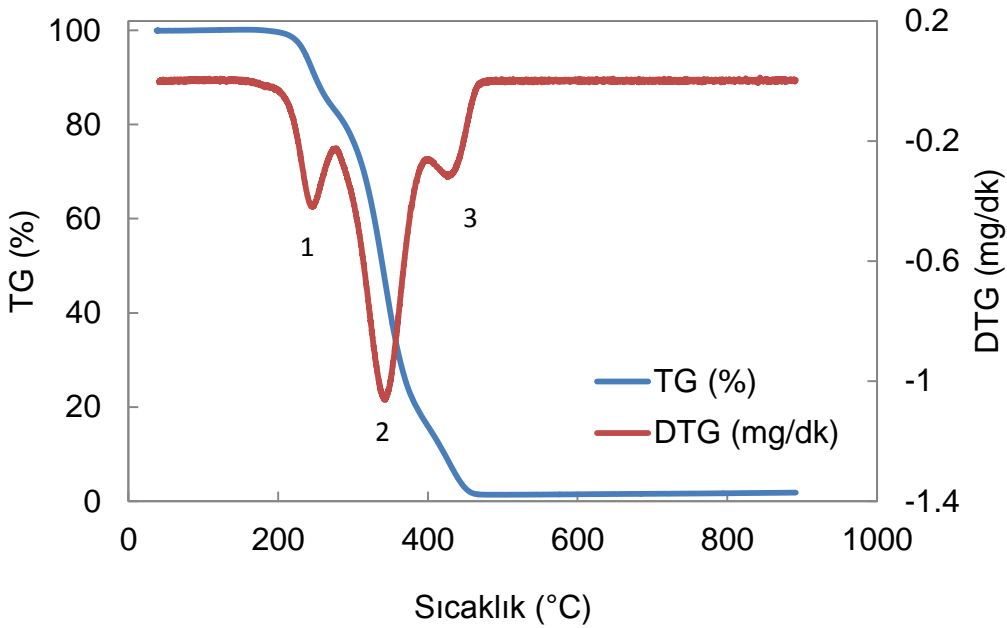
Şekil 4.15. 100 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.16. 200 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.17. 400 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.18. 600 rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.15-4.18 incelendiğinde, örneklerin toplam dönüşümlerinin yakın değerlere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Termal parçalanmanın üç bölgede gerçekleştiği, üç farklı sıcaklık aralığında meydana gelen keskin kütle azalışlarından görülmektedir. Düşük karıştırma hızları uygulandığında, birinci bölgede görülen pikin daha keskin olduğu göze çarpmaktadır. Karıştırma hızına bağlı olarak termal parçalanmada, örnek içerisinde monomer bulunma olasılığı, örneğin yeterince homojen olmaması, gibi kirlenici değişkenlerin de bu duruma sebep olabileceği düşünülmektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

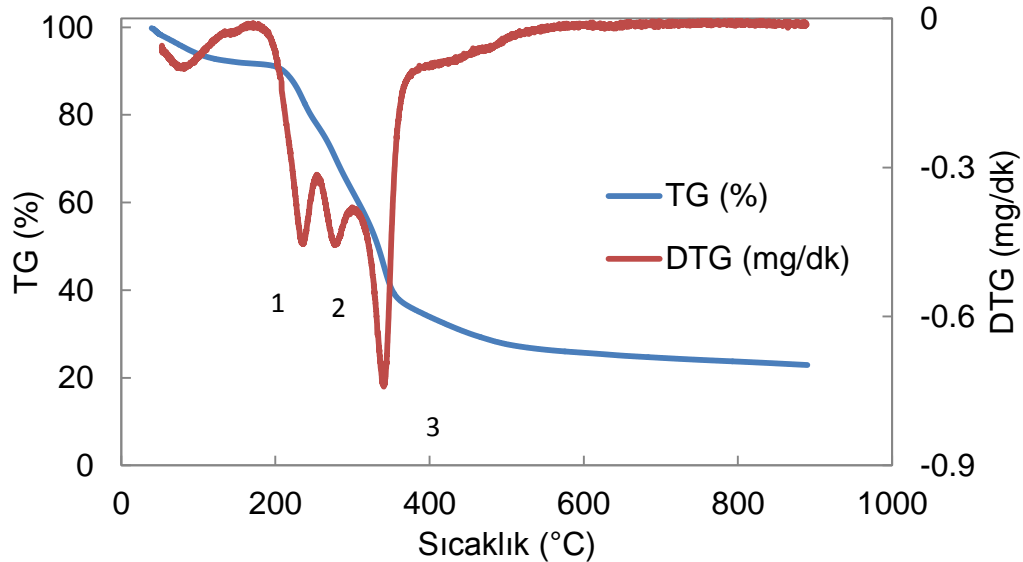
Karıştırma Hızı (rpm)	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
100	97.5	1. Bölge	243	0.457
		2. Bölge	342	0.970
		3. Bölge	427	0.291
200	98.1	1. Bölge	241	0.473
		2. Bölge	348	1.048
		3. Bölge	427	0.331
400	98.0	1. Bölge	249	0.495
		2. Bölge	325	1.103
		3. Bölge	434	0.284
600	98.1	1. Bölge	246	0.419
		2. Bölge	343	1.062
		3. Bölge	427	0.318

Çizelge 4.4'te verilen toplam dönüşüm oranları göz önüne alındığında karıştırma hızının değiştirilmesinin, toplam dönüşümü etkilemediği düşünülmektedir. Tüm örneklerde ikinci bölgede keskin kütle azalışı göze çarpmaktadır. Bu bölgeler için en yüksek ağırlık kaybı hızı değerlerinde 400rpm değerine kadar bir artış gözlemlenirken 600rpm de düşüş yaşandığı görülmektedir. Örnekler için tüm bölgelerde DTG_M ve T_M değerlerinde net bir artma ya da azalma gözlemlenmemiştir.

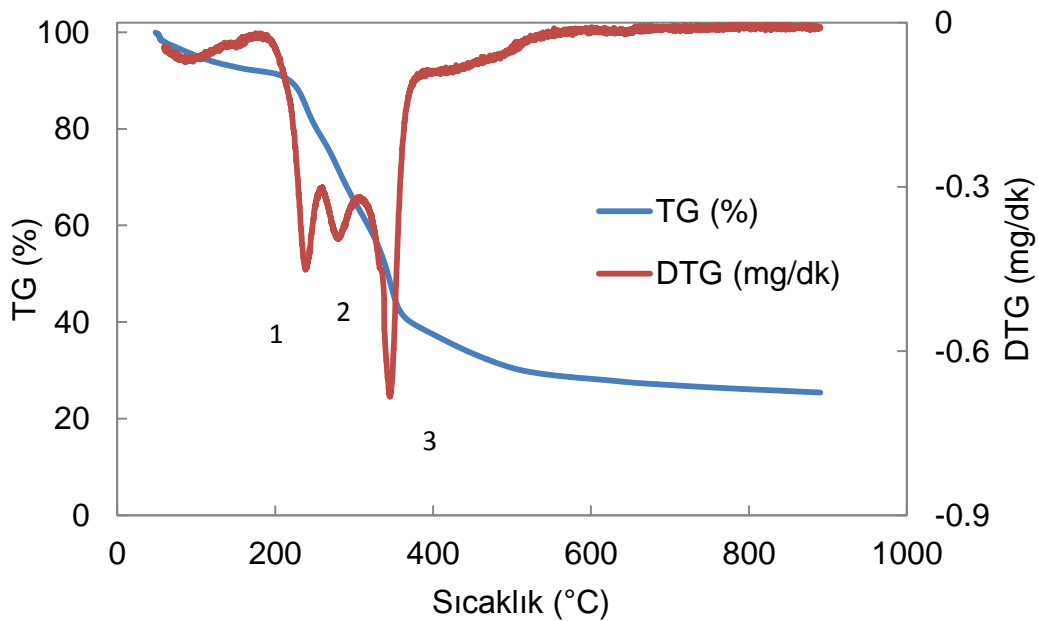
EGDMA-MMA kopolimeri örnekleri için genel olarak 350-400°C sıcaklık aralığında ani bir kütle azalması olduğu görülmektedir. Literatür araştırmalarına göre, akrilik polimerlerde genel olarak bu sıcaklık aralığında karbon dioksit, bütanol, bütül akrilat, ve 1-bütan çıkışı olduğu gözlemlenmektedir [10]. Bu bölgedeki ani ağırlık düşüşünün bu maddelerin çıkışına bağlı olabileceği tahmini yapılmıştır. Yükselen sıcaklığa bağlı olarak, etan, propan, bütan ve benzeri gaz çıkışı yaşanacağı ve bu durumda DTG eğrisinde tekrar pik verdiği tahmin edilmektedir.

4.1.3 Şeker pancarı küspesinin azot varlığında termal parçalanma deneyleri

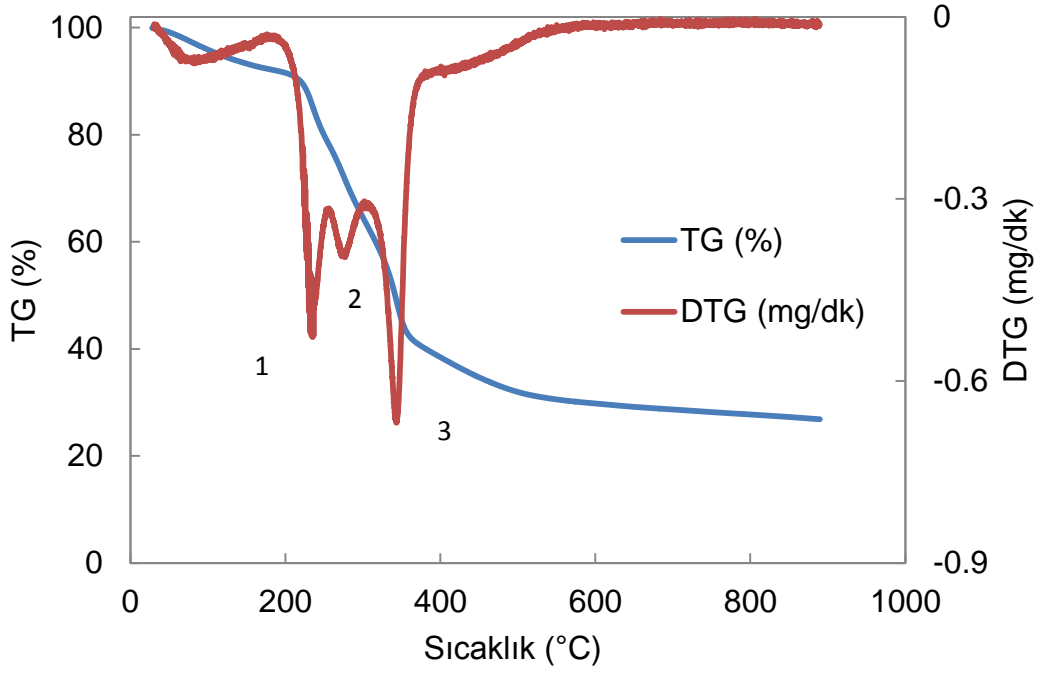
Farklı tanecik boyutlarına sahip küspe örneklerinin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.19 - 4.23 aralığında görülmektedir.



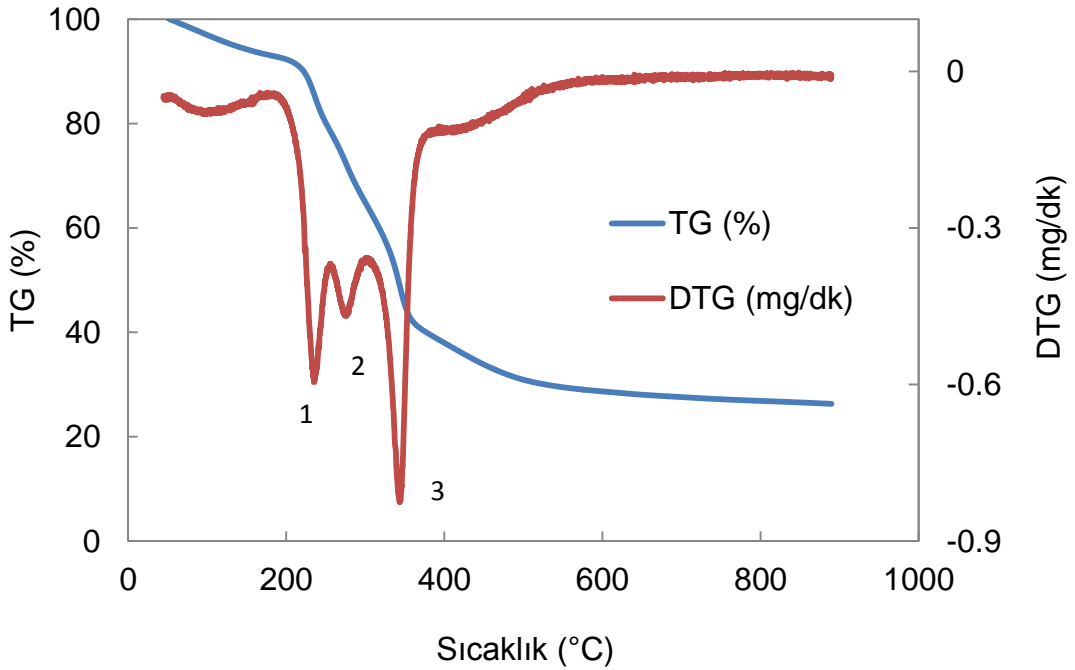
Şekil 4.19. (-500)µm tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.20. (-710+500)µm tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



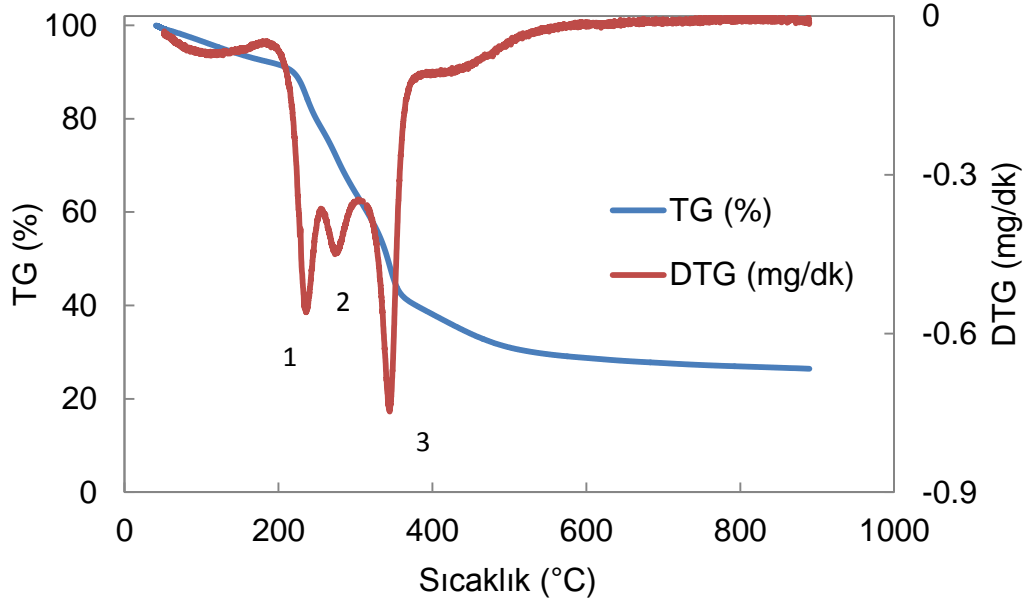
Şekil 4.21. (-1000+800)µm tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.22. (-1250+1000) µm tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekiller incelendiğinde, 3 numaralı pikin, tanecik boyutunun artmasıyla keskinleşmeye başladığı görülmektedir. Bu pik yaklaşık 380°C sıcaklığında ortaya çıkmıştır. Bu bölgede organik maddelerin çıkışının gerçekleşeceği tahmin

edilmektedir. Bu durumun sebebinin tanecik boyutunun artmasına bağlı olarak ısı temas yüzeyinin değişmesi olabileceği gibi, kirletici değişkenlerin varlığına bağlı olarak bu tarz farklılıkların oluşabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.23. (+1250) µm tanecik boyutuna sahip küspenin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

4.19-4.23 aralığındaki şekiller incelendiğinde tüm küspe örneklerinin termal parçalanmalarının üç bölgede gerçekleştiği, üç farklı sıcaklık aralığında meydana gelen keskin kütle azalışlarından anlaşılmaktadır. Üç numaralı piklerde görüldüğü gibi, tüm örnekler için en yüksek ağırlık kaybı hızı bu bölgede ve yaklaşık 340-350°C sıcaklık aralığında görülmektedir. Şekil 4.19 incelendiğinde, 500 mikron altı tanecik boyutuna sahip örneğin termal parçalanması sırasında gözlemlenen 1 ve 2 numaralı piklerin keskinlikleri yaklaşık denk olup, DTG değerlerinin birbirine çok yakın olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 4.20-4.23 aralığına bakıldığında, küspelerin tanecik boyutları arttığında 1 numaralı pik 2 numaralı pike göre keskinleşmektedir. Bu durum, birinci bölgede DTG değerinin yükselişinin yanı sıra kütle azalışın daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmeye başladığını ifade etmektedir. Tanecik boyutunun artmasıyla, 260-270°C aralığında görülen ikinci bölgede, ağırlık kaybı hızının azaldığı düşünülmektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Küşpe örneklelerinin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

Küşpe Boyutu (μm)	TD (%)	Bölgeler	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	DTG _M (mg/dk)
(-500)	77.0	1. Bölge	236	0.454
		2. Bölge	277	0.456
		3. Bölge	340	0.741
(-710+500)	73.5	1. Bölge	238	0.481
		2. Bölge	279	0.395
		3. Bölge	345	0.683
(-1000+800)	72.1	1. Bölge	235	0.527
		2. Bölge	274	0.393
		3. Bölge	344	0.668
(-1250+1000)	71.9	1. Bölge	235	0.591
		2. Bölge	276	0.467
		3. Bölge	344	0.825
(+1250)	70.5	1. Bölge	236	0.601
		2. Bölge	273	0.453
		3. Bölge	345	0.747

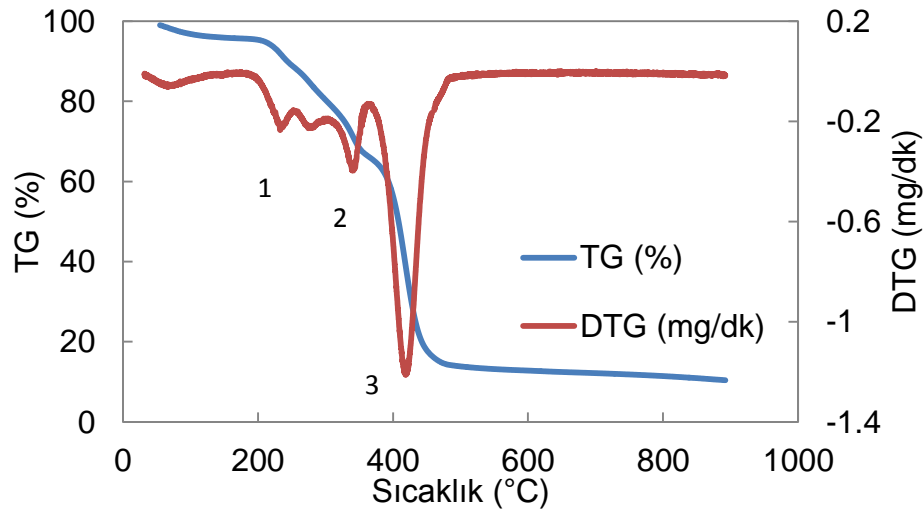
Çizelge 4.5 incelendiğinde, toplam dönüşüm değerlerinin polimerlere göre daha düşük olduğu ve %70-75 aralığında bulunduğu saptanmıştır. Tanecik boyutunun artması ile toplam dönüşümün kademeli olarak azaldığı göze çarpmakta, tanecik boyutunun küçülmesi ile ısı temas yüzeyinin arttığı ve bu nedenle toplam dönüşümün daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Tüm örnekler için her üç bölgede T_M değerlerinin benzer olduğu görülmektedir. İkinci ve üçüncü bölgeler göz önüne alındığında, DTG_M değerlerinde belirgin bir artma ya da azalma tespit edilememiş olup, en yüksek ağırlık kaybı hızının 1000-1250 mikron arası tanecik boyutuna sahip olan örnek için 0.825 mg/dk olduğu saptanmıştır. Örneklerin birinci bölgeleri kıyaslandığında ise, tanecik boyutunun artması ile, DTGM değerinin 0.454 – 0.651 mg/dk aralığında kademeli olarak arttığı görülmektedir.

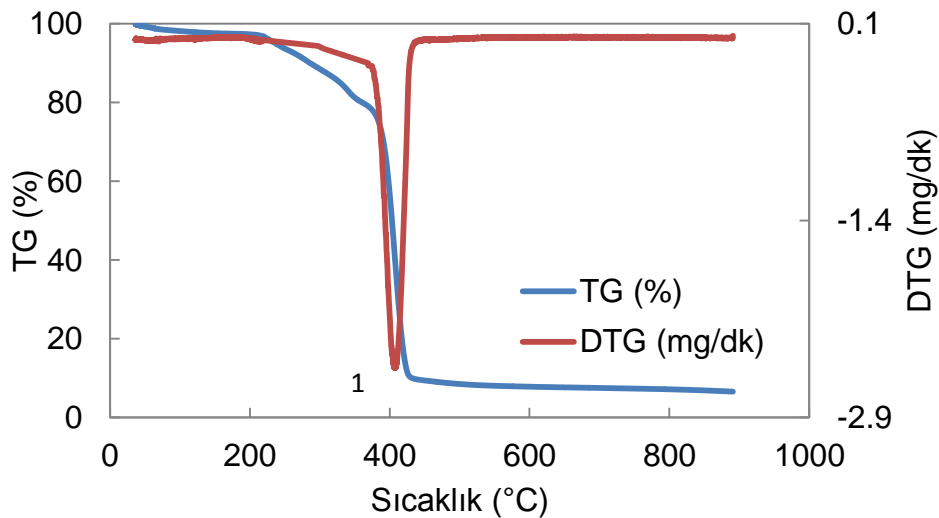
Küspe örneklerinin termal parçalanmaları incelendiğinde, 200-400C sıcaklık aralığında birden fazla pik görülmektedir. Astalphenler, polar bileşikler, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar gibi çok çeşitli çıkışların olacağı düşünülmekte ve bu çıkışların farklı sıcaklıklarda gerçekleşeceği tahmin edilmektedir. Küspe örneklerinin termal parçalanmalarının bu nedenden dolayı birden fazla bölgede gerçekleştiği yorumu getirilmektedir.

4.1.4 Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanma deneyleri

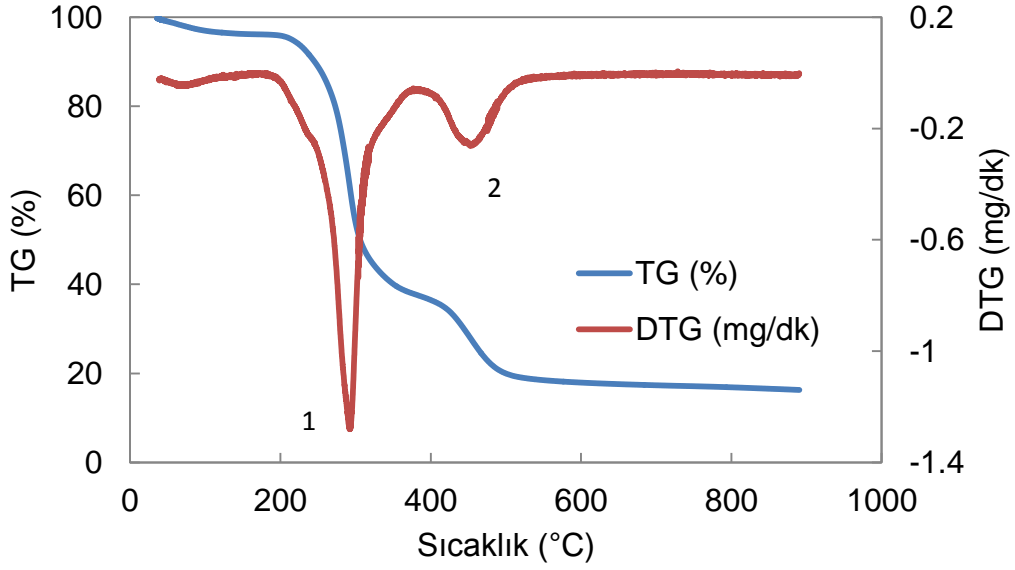
Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmalarından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.24 - 4.27 arasında görülmektedir.



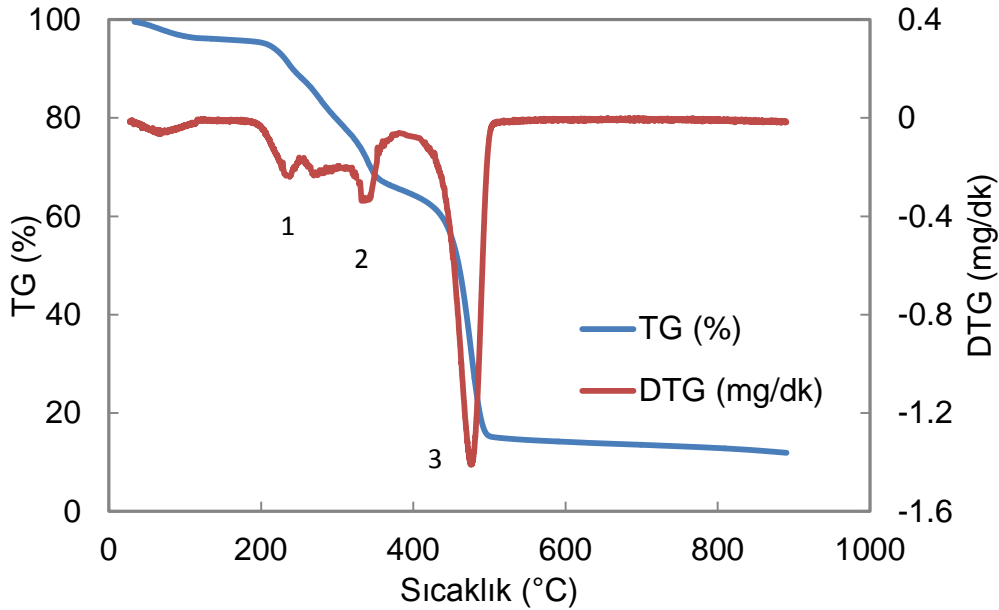
Şekil 4.24. Polistiren küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.25. Polietilen glikol küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.26. Polivinil klorür küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.27. Polietilen küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.24 incelediğinde, polistiren ve küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının üç bölgeye sahip olduğu görülmektedir. 3 numaralı pik en keskin pik olmakla birlikte, karışımın 420°C civarında en yüksek ağırlık kaybı hızına sahip olduğunu ifade etmektedir. Polietilen glikol ve küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasını gösteren Şekil 4.25 incelendiğinde ise, 400°C dolaylarında

tek ve net bir pik göze çarpmaktadır. Şekil 4.26'da, PVC küspe karışımının termal parçalanmasının iki bölgede gerçekleştiği, iki farklı sıcaklık aralığında meydana gelen keskin kütle azalışlarından anlaşılmaktadır. Polietilen küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının üç bölgede gerçekleştiği ve en yüksek ağırlık kaybı hızının üçüncü bölgede 480°C civarında saptandığı, Şekil 4.27'de göze çarpmaktadır.

Polimer küspe karışımları için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.6.' da yer almaktadır.

Çizelge 4.6. Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

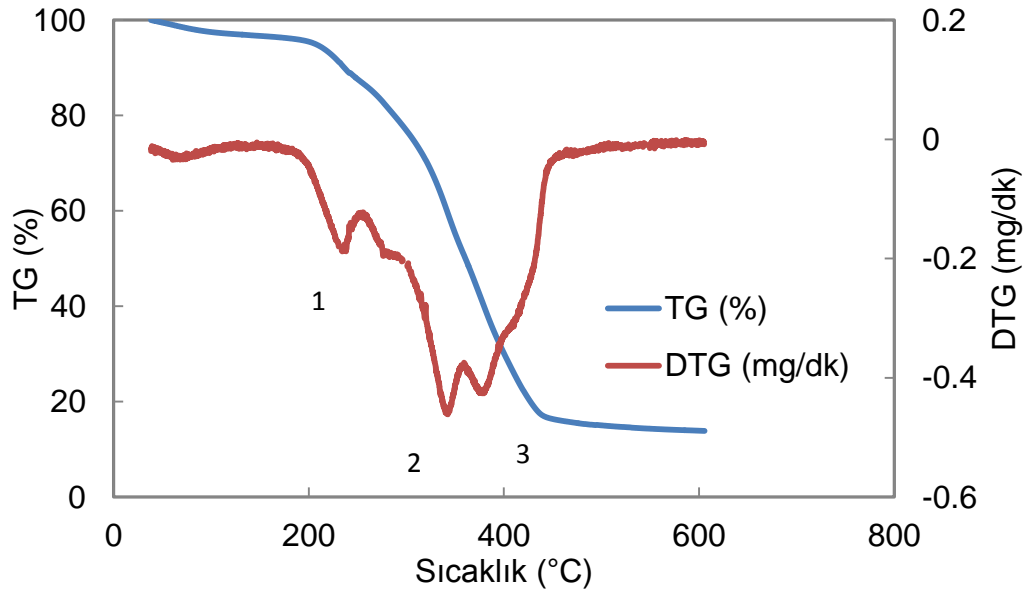
Polimer + küspe karışımı	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
PS + küspe	89.5	1. Bölge	233	0.234
		2. Bölge	335	0.358
		3. Bölge	419	1.212
PEG + küspe	93.4	1. Bölge	407	2.525
		2. Bölge	-	-
		3. Bölge	-	-
PVC + küspe	83.6	1. Bölge	292	1.280
		2. Bölge	444	0.248
		3. Bölge	-	-
PE + küspe	88.0	1. Bölge	233	0.235
		2. Bölge	331	0.312
		3. Bölge	476	1.410

Çizelge 4.6. incelendiğinde toplam dönüşüm değerleri PEG-küspe karışımı hariç %90'ın altına düşmüştür. Çizelge 4.1'de verilen saf polimerlerle kıyaslandığında, toplam dönüşüm değerlerinin düşüşü göze çarpmaktadır. Polimerlerin, daha düşük yüzdesel dönüşüme sahip olan küspe ile karıştırılmaları neticesinde toplam dönüşüm değerlerinin düştüğü tahmin edilmektedir.

PEG-Küspe karışımının termal parçalanması tek bölgede net bir şekilde görülmüştür. 407°C sıcaklıkta DTG_M değeri 2.525 mg/dk olarak saptanmış olup,

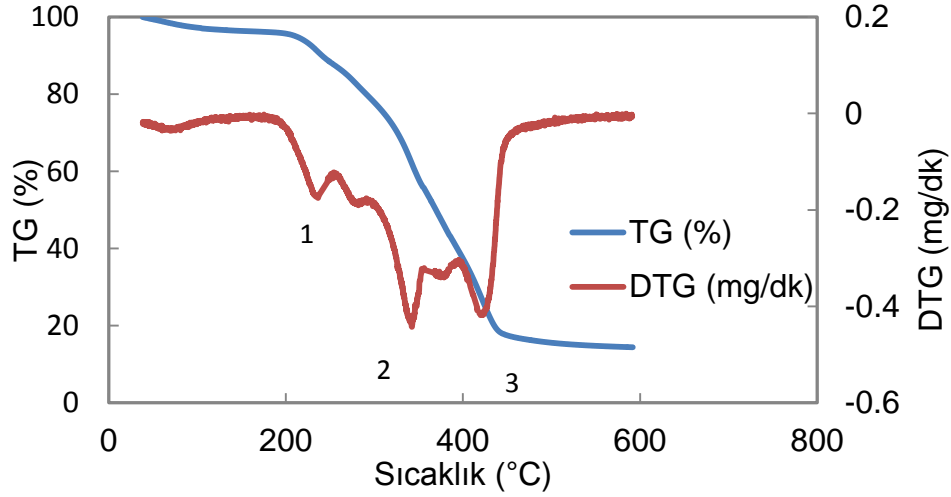
diğer örneklerle kıyaslandığında en yüksek DTG_M değeri olarak göze çarpmaktadır. Küspe ile karıştırılmaktan en az etkilenen polimerin PEG olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 4.25 üzerinde PEG-küspe karışımının termal parçalanma eğrisinin Şekil 4.2 de görülen saf PEG'in sahip olduğu eğriye daha çok benzediği göze çarpmaktadır. PEG'in diğer polimerlere göre daha yüksek yoğunluğa sahip olması sebebiyle DTG_M değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu düşünülmektedir. PVC-Küspe karışımı ise 1. Bölgede 292°C sıcaklığında 1.280 mg/dk olarak saptanan en yüksek ağırlık kaybı hızına diğer örneklere göre daha erken ulaşmıştır. PS ve PE örneklerinin küspe ile karışımlarının, termal parçalanma esnasında her üç bölgede de benzer görüntüler sergilediği görülmektedir.

Kopolimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmalarından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.28 - 4.31 aralığında görülmektedir.

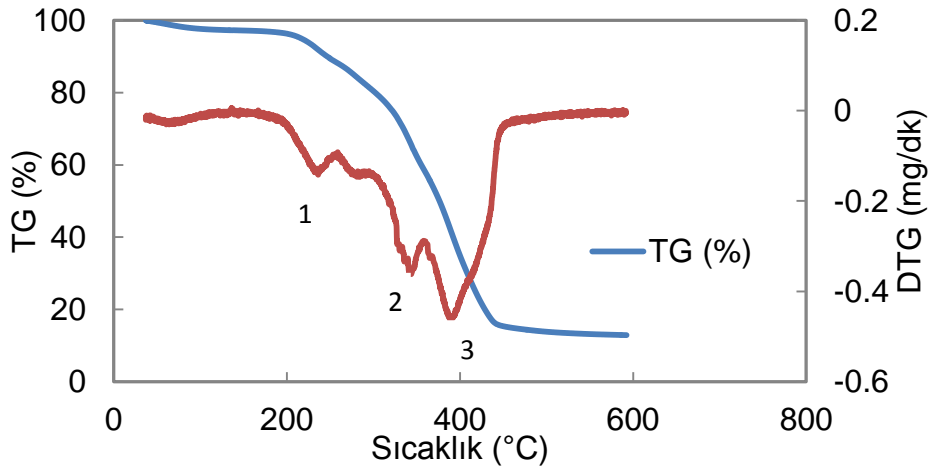


Şekil 4.28. 0.02 g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

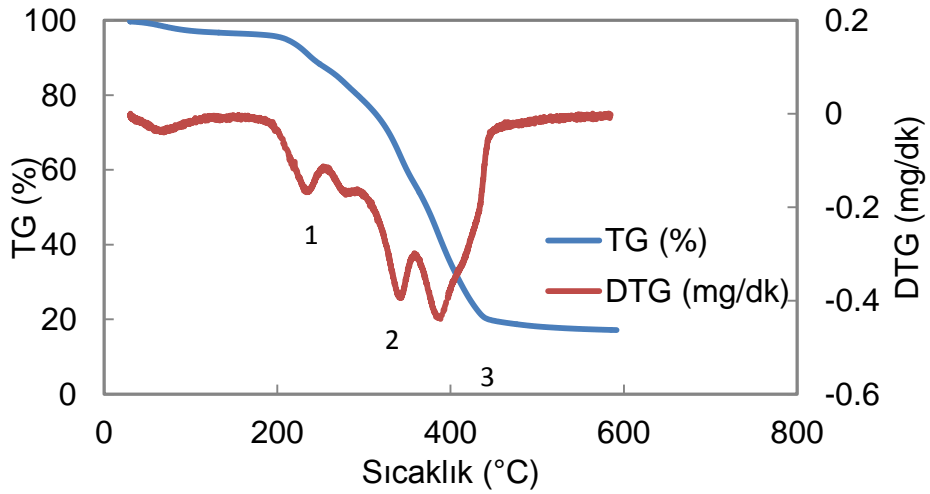
Hem kopolimer hem de küspe örneklerinin azot varlığında termal parçalanmaları üç bölgede incelenmişti. Küspe polimer karışımlarında da benzer şekilde parçalanmanın üç bölgede incelendiği göze çarpmaktadır. Hem polimere hem de küspeye bağlı olarak çeşitli organik sıvı ve gaz çıkışlarının farklı sıcaklık bölgelerinde olması dolayısıyla, karışımların termal parçalanmasının da çeşitli bölgelerde gerçekleştiği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.29. 8/0 EGDMA/MMA oranında hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.30. 100 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.31. 200 rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

4.28-4.31 aralığındaki şekiller incelendiğinde, tüm örnekler için termal parçalanmanın üç bölgede gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 4.30 ve 4.31 de görülen eğrilerin benzer profillere sahip olduğu göze çarpmaktadır. 100 ve 200 rpm karıştırma hızlarında hazırlanan bu iki örneğin benzer termal parçalanma profillerine sahip olduklarından, küspe ile karışımları için de aynı durum söz konusudur. Bu örneklerin en yüksek ağırlık kaybı hızını üçüncü bölgede verdikleri görülmektedir. Şekil 4.29'da görülen MMA içermeyen örneğin küspe ile karışımının termal parçalanma profili, diğerlerinin aksine daha farklı olup, en yüksek ağırlık kaybı hızı, ikinci bölgede saptanmıştır.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kopolimer ve küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

Küspe ile karıştırılan kopolimer	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
0.02 g BPO içeren örnek	86.1	1. Bölge	235	0.187
		2. Bölge	341	0.461
		3. Bölge	378	0.425
8/0 EGDMA/MMA içeren örnek	85.5	1. Bölge	236	0.175
		2. Bölge	342	0.442
		3. Bölge	416	0.404
100 rpm ile hazırlanan örnek	87.1	1. Bölge	230	0.130
		2. Bölge	340	0.346
		3. Bölge	384	0.443
200 rpm ile hazırlanan örnek	82.8	1. Bölge	228	0.152
		2. Bölge	336	0.375
		3. Bölge	380	0.421

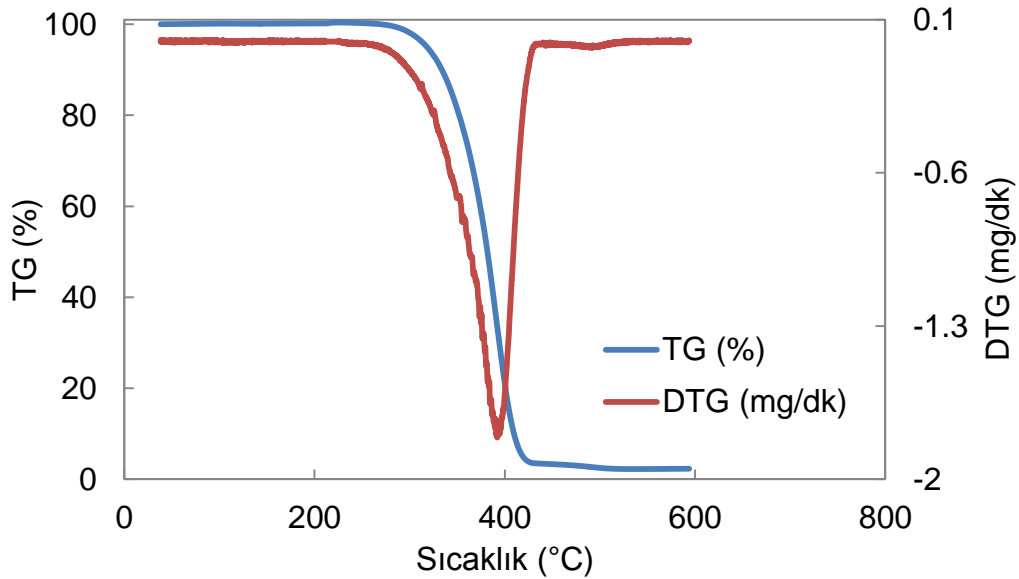
Çizelge 4.7 incelendiğinde, toplam dönüşüm yüzdelerinin, küspe ile karıştırılmamış polimer örneklerine göre daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. Daha düşük dönüşüm yüzdesine sahip küspe ile karıştırılmalarından ötürü, dönüşüm oranlarının %90'ın altına düştüğü ve bu değer saf küспенin dönüşüm değerine yaklaştığı tahmin edilmektedir. 100rpm ve 200rpm ile hazırlanan örneklerin küspe ile

kariştirilmaları sonucu saptanan termal parçalanma parametrelerinin, her üç bölgede de birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Bu iki örneğin benzer yoğunluklara ve benzer kinetik parametrelere sahip olduğu tahmin edilmektedir. Her iki örnek 0.443 ve 0.421 mg/dk olan DTG_M değerlerini üçüncü bölgede vermiştir. 0.02g BPO içeren örnek ve küspe karışımı ise 0.461 olan DTGM değerini ikinci bölgede ve 342 C sıcaklığında vermiştir. MMA içermeyen örnek ise daha farklı bir profile sahiptir. Şekil 4.30 da görülen 1 numaralı pik diğer örneklerde görülen 1 numaralı pike göre törpülenmiş olup, 0.175 mg/dk DTGM değerine sahiptir. İçeriğinde sadece EGDMA monomeri bulunması nedeniyle farklı yapıda bir eğriye sahip olduğu tahmin edilmektedir.

4.2 Hava varlığında termal parçalanma deneyleri

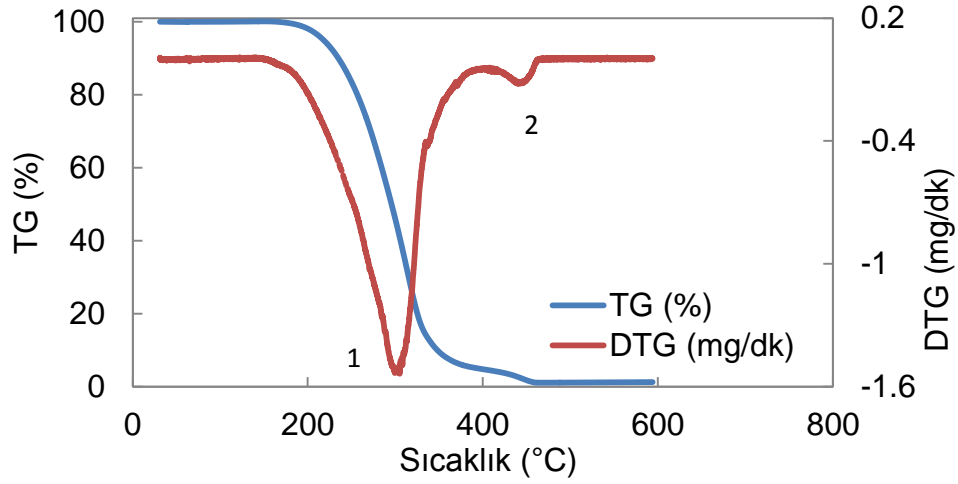
4.2.1 Polimerlerin hava varlığında termal parçalanma deneyleri

PS, PEG, PVC ve PE'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.32-4.35 aralığında görülmektedir.

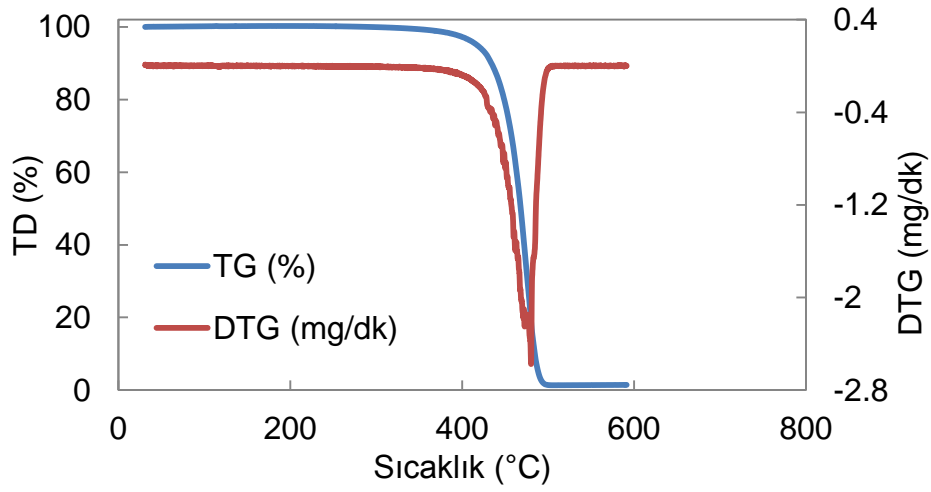


Şekil 4.32. PS'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

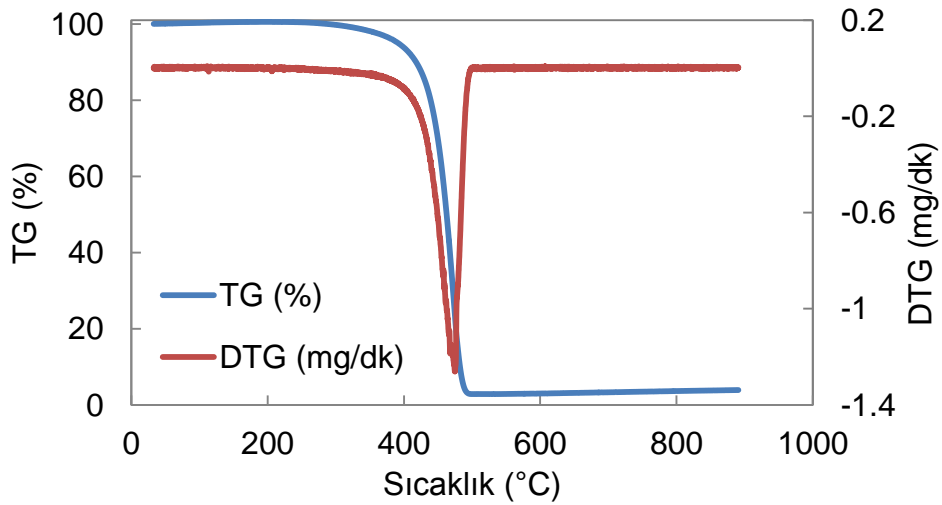
Polistirenin hava varlığında termal parçalanması da, azot varlığında gözlemlendiği gibi tek bölgede gerçekleşmiştir. Yanma sonucunda polistirenin yapısında mevcut olan karbonlu bileşenler ile oksijenin tepkimeye girdiği, dolayısıyla bozunmayı arttırdığı düşünülmektedir. Yanma ortamında bulunan oksijenin, polimer zincirlerinin parçalanmasıyla açığa çıkan karbon ile tepkimeye girdiği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.33. PEG'in hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.34. PVC'nin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.35. PE'in hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.32-4.35 aralığında görülen polimerlerin termal parçalanmalarından elde edilen ağırlık kaybı (TG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri incelendiğinde, tüm polimerlerin toplam dönüşüm yüzdelerinin yüksek olduğu göze çarpmaktadır ve polietilen glikol hariç tüm polimerlerde dönüşüm tek bölgede tamamlanmıştır. PEG için dönüşümün iki bölgede gerçekleştiği görülmektedir. Ancak Şekil 4.33 de 2 numaralı pik ile gösterilen bölgede gözlemlenen kütle azalışı fazla keskin olmayıp düşük bir hızda gerçekleştiğinden dolayı temel ayrışmanın tek bölgede olduğu tahmin edilmektedir.

Polimerler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.8.'de yer almaktadır.

Çizelge 4.8. Polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

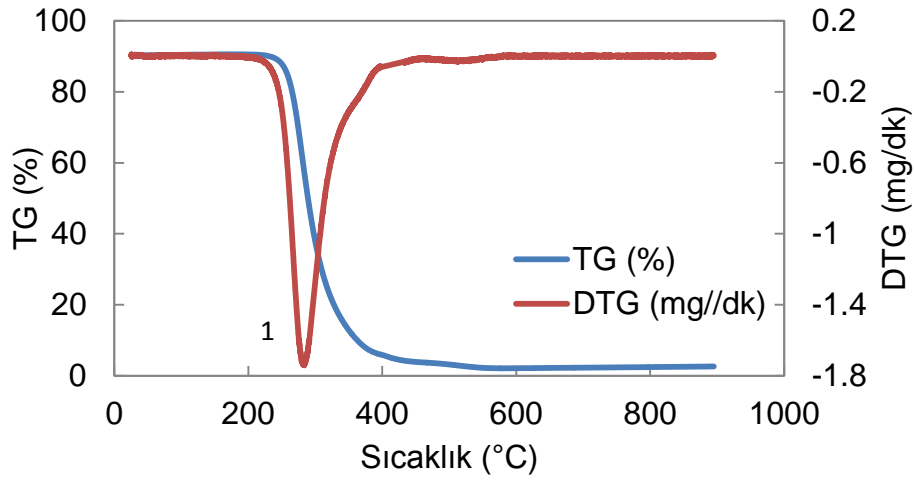
ÖRNEK	TD (%)	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
PS	97.7	389	1.753
PEG	98.9	305	1.536
PVC	99.7	480	2.551
PE	97.5	472	1.215

Çizelge 4.8. incelendiğinde, tüm polimerler için toplam dönüşüm yüzdeleri birbirine çok yakın olup %98-99 civarındadır. 480°C ve 2.551 mg/dk değerleri ile en yüksek T_M ve DTG_M değerine sahip olan polimer olarak PVC göze çarpmaktadır. %99.7 olan toplam dönüşüm yüzdesi ile yine PVC en yüksek oranda dönüşüme uğrayan polimerdir. Genel olarak en yüksek ağırlık kaybı hızlarının yüksek olduğu görülmektedir. PE'nin yoğunluğunun diğer polimerlere oranla daha düşük olması nedeniyle 1.215 mg/dk olan DTG_M değerinin daha düşük olduğu tahmin edilmektedir.

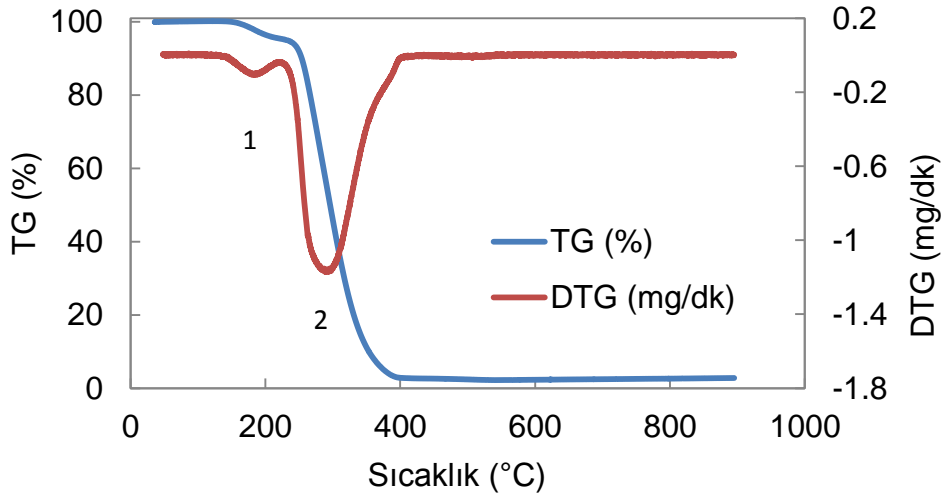
4.2.2 EGDMA/MMA kopolimerinin hava varlığında termal parçalanma deneyleri

EGDMA/MMA oranının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanma deneyleri

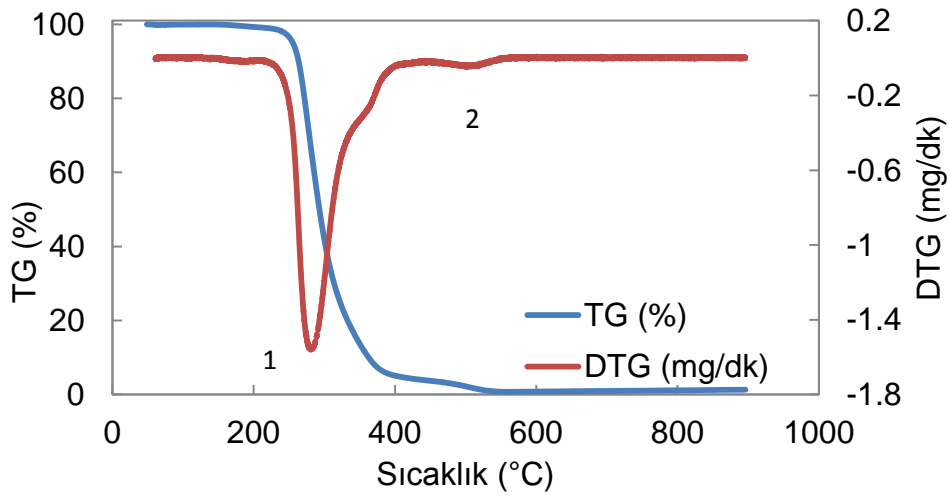
BPO miktarının 0.1g, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, EGDMA/MMA oranı değiştirilerek hazırlanan beş farklı örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.36-4.40 aralığında görülmektedir. Karışımda EGDMA oranının artmasıyla termal parçalanma bölgelerinin daha yüksek sıcaklıkta konumlandığı görülmektedir.



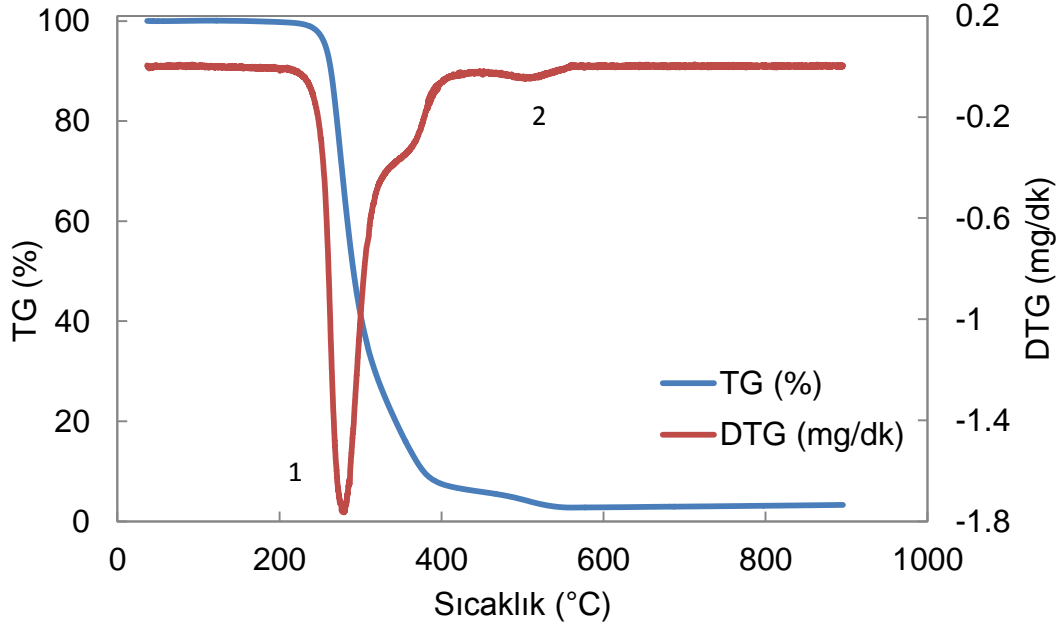
Şekil 4.36. 1/15 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



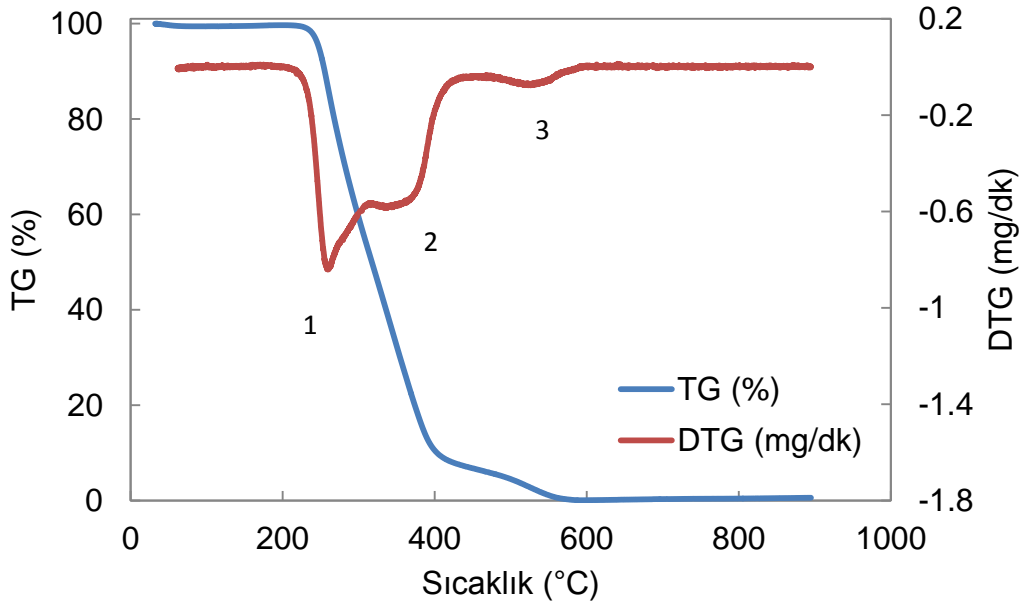
Şekil 4.37. 1/3 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.38. 1/1 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.39. 3/1 EGDMA/MMA oranı için hava azot varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.40. 8/0 EGDMA/MMA oranı için hava varlığında termal parçalanmadan elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.36'da görülebileceği gibi, EGDMA oranı minimum tutulduğunda termal parçalanma tek bölgede tamamlanmıştır. İçerikteki EGDMA oranı 1/3'e çıkarıldığında 160°C sıcaklığında Şekil 4.37'de 1 ile gösterilen pikin ortaya çıktığı görülmüştür. EGDMA miktarının kademeli olarak artırılmasıyla bu pikin sağa doğru kayacağı tahmin edilmektedir. Şekil 4.38 ve 4.39 üzerinde yaklaşık 510°C sıcaklıkta 2 numara ile gösterilen pik gözlemlenmiştir. Şekil 4.40 Metil metakrilatın hiç olmadığı son

durumda ise parçalanmanın 3 bölgede gerçekleştiği tespit edilmiştir. T_M değerinin eksende sağa kayması ile birlikte piklerin keskinliğinde meydana gelen düşüş, termal parçalanma hızının da düştüğünü ifade etmektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

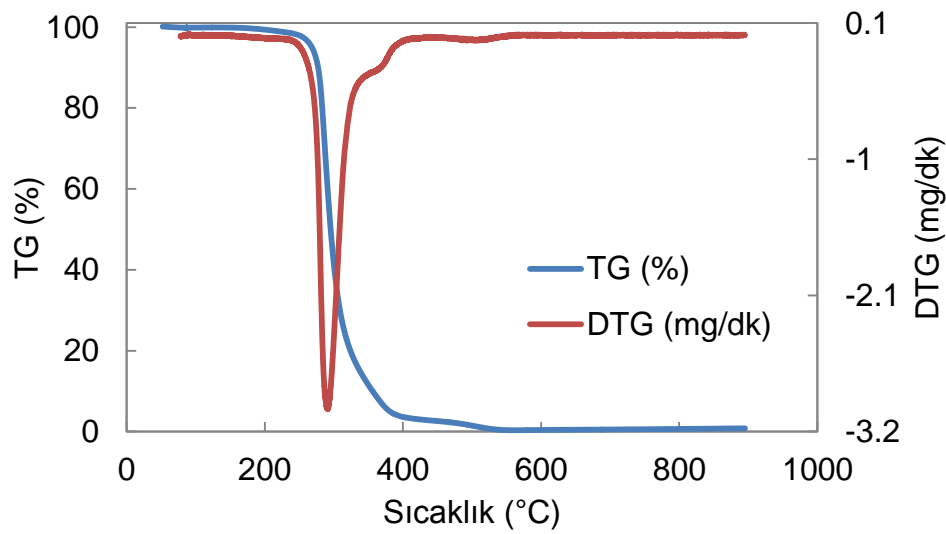
EGDMA / MMA	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
1 / 15	97.1	1. Bölge	283	1.737
		2. Bölge	-	-
		3. Bölge	-	-
1 / 3	97.2	1. Bölge	179	0.10
		2. Bölge	290	1.18
		3. Bölge	-	-
1 / 1	98.6	1. Bölge	282	1.560
		2. Bölge	494	0.039
		3. Bölge	-	-
3 / 1	96.7	1. Bölge	280	1.764
		2. Bölge	497	0.045
		3. Bölge	-	-
8 / 0	99.3	1. Bölge	258	0.839
		2. Bölge	363	0.564
		3. Bölge	525	0.075

Çizelge 4.9. incelendiğinde, tüm örneklerin toplan dönüşüm yüzdeleri %97 değerinin üzerindedir. İçerikte MMA oranı azaltılıp EGDMA oranı artırıldığında keskin kütle azalışlarının meydana geldiği sıcaklık değerleri yükselmiş, EGDMA oranının maksimum olduğu durumda ise termal parçalanma üç bölgede izlenmeye başlamış ve daha yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybı devam etmiştir. MMA yoğunluğunun EGDMA ya göre daha düşük olması nedeniyle T_M değerinin daha düşük olduğu

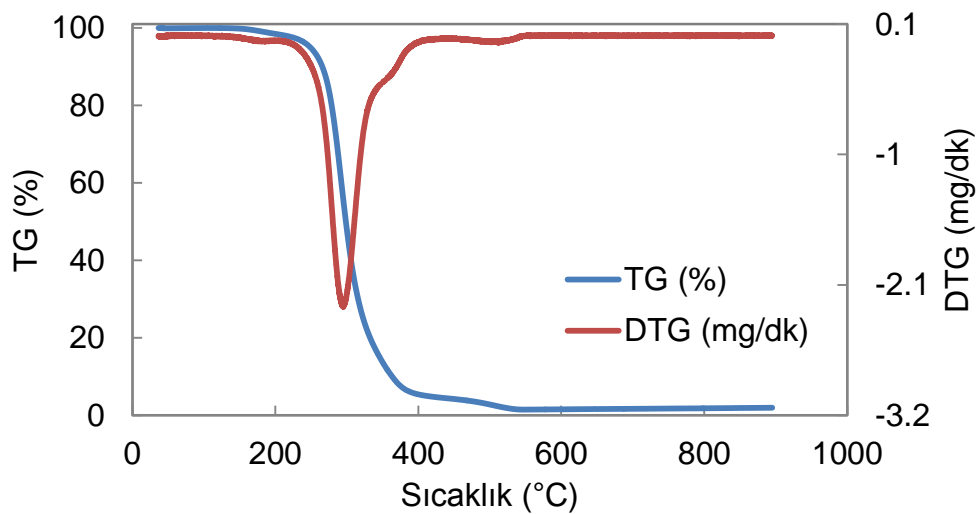
tahmin edilmektedir. Bu nedenle kopolimer içerisinde EGDMA oranı arttıkça kopolimerin T_M değerinin yükseldiği düşünülmektedir.

BPO miktarının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanma deneyleri

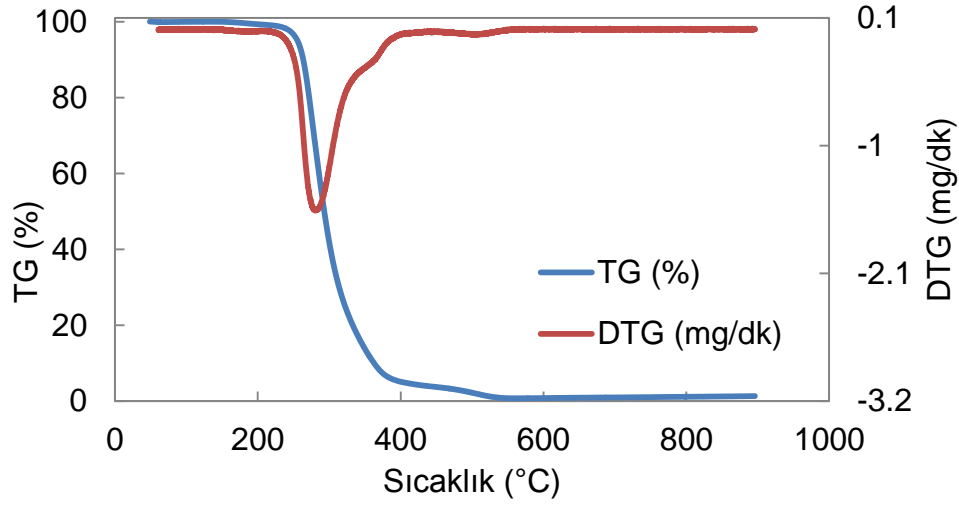
EGDMA/MMA oranının 1/1, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, BPO miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan beş farklı örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla Şekil 4.41-4.45 aralığında görülmektedir.



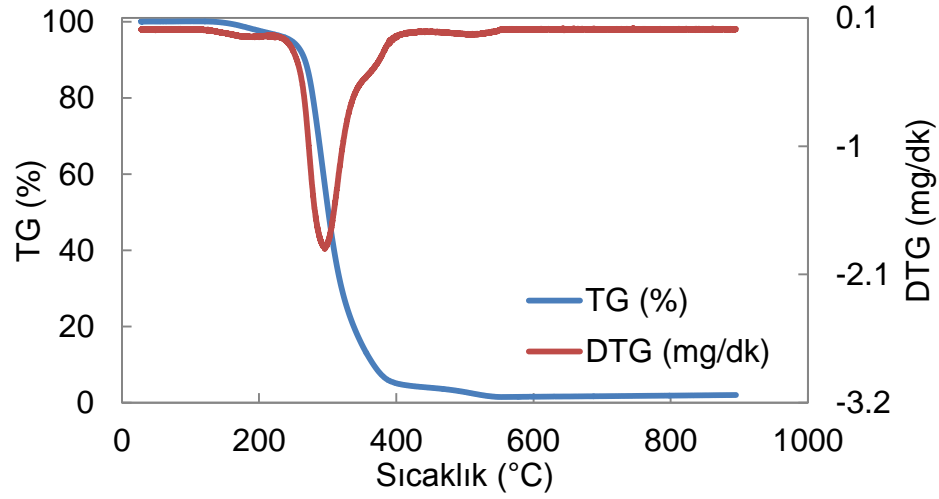
Şekil 4.41. 0.02g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



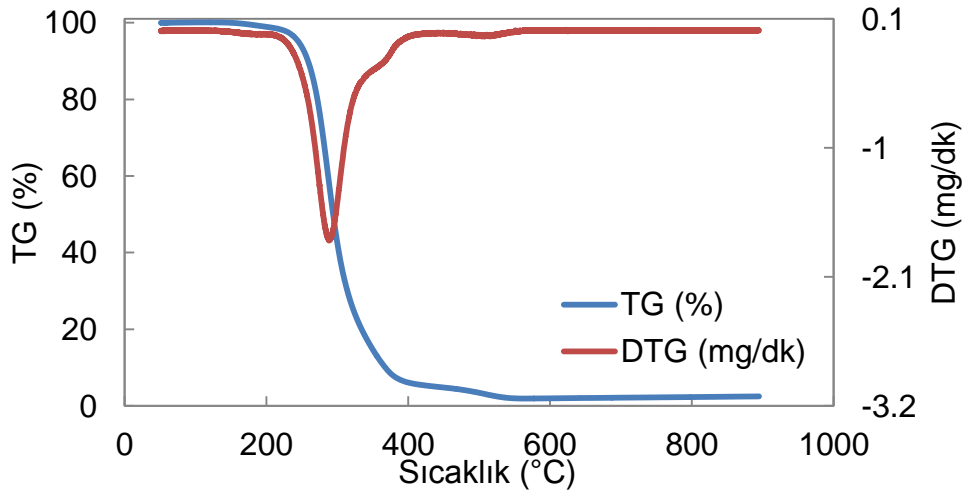
Şekil 4.42. 0.05g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.43. 0.1g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.44. 0.2g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.45. 0.4g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

4.41-4.45 aralığındaki grafikler incelendiğinde, BPO miktarı 0.02g – 0.4g aralığında değiştirildiği koşullarda tüm örneklerin termal parçalanması tek bölgede yaklaşık 200-400 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Maksimum ağırlık kaybı hızına ise 300°C dolaylarında ulaşıldığı görülmektedir. BPO miktarı 0.02-0.05g aralığında tutulduğunda Şekil 4.41 ve 4.42’de görülen piklerin daha keskin olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum en yüksek ağırlık kaybı hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.43’de BPO miktarının 0.1g olduğu durumda pikin keskinliğinin daha az olduğu görülmektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.10.’de verilmiştir.

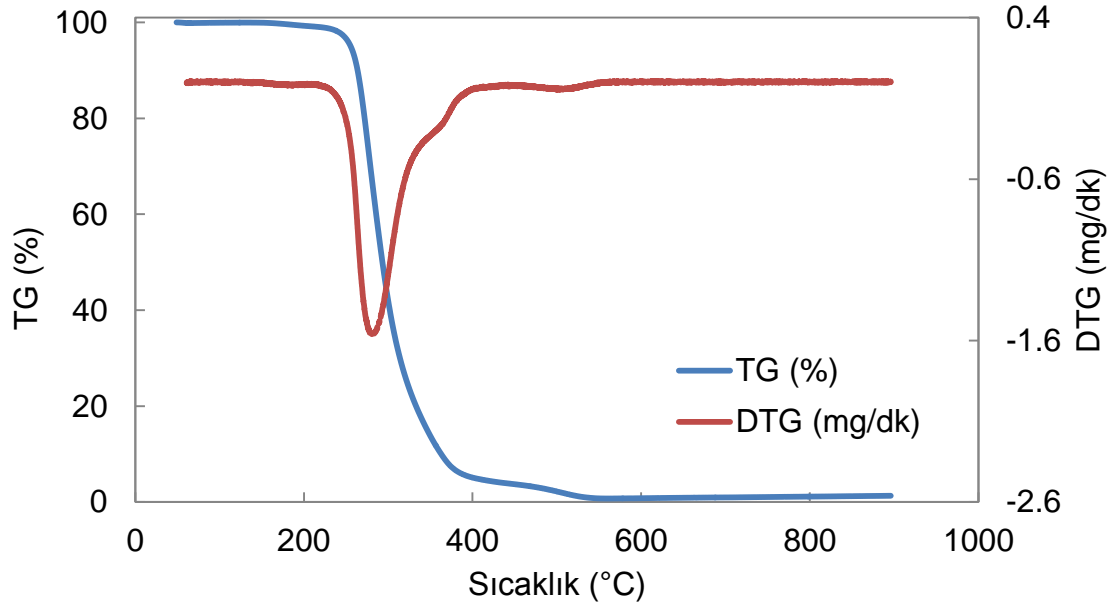
Çizelge 4.10. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

BPO Miktarı (g)	TD (%)	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
0.02	99.1	290	3.010
0.05	98.5	295	2.285
0.1	98.2	282	1.560
0.2	97.9	296	1.877
0.4	97.5	288	1.795

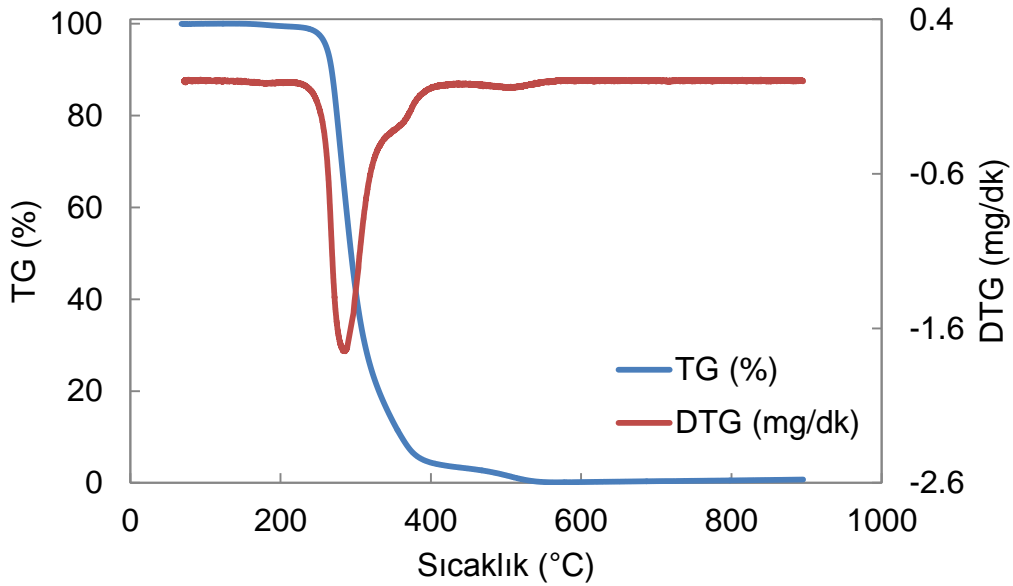
Çizelge 4.10 incelendiğinde, toplam dönüşümün tüm örnekler için %97’nin üzerinde olduğu görülmektedir. BPO miktarının artması, toplam dönüşüm üzerinde keskin bir etki göstermemiş olsa da; BPO miktarının artmasıyla toplam dönüşümün az da olsa kademeli olarak azaldığı göze çarpmaktadır. En yüksek ağırlık kaybı hızının, 3.010 mg/dk ile 0.02g BPO içeren örnek olduğu görülmektedir. BPO miktarı 0.02 – 0.05g aralığında iken DTG_M değerinin diğer örneklere göre daha yüksek olduğu saptanmaktadır. En düşük DTG_M değerine sahip olan örnek 1.560 mg/dk ile 0.1g BPO içeren örnektir. T_M değerleri ise BPO artışı ile net bir değişime uğramamış ve tüm örneklerde yaklaşık 290°C dolaylarındadır.

Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanma deneyleri

EGDMA/MMA oranının 1/1, BPO miktarının 0.1g olarak sabit tutulduğu durumda, farklı karıştırma hızları ile hazırlanan örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.46-4.49 aralığında görülmektedir.

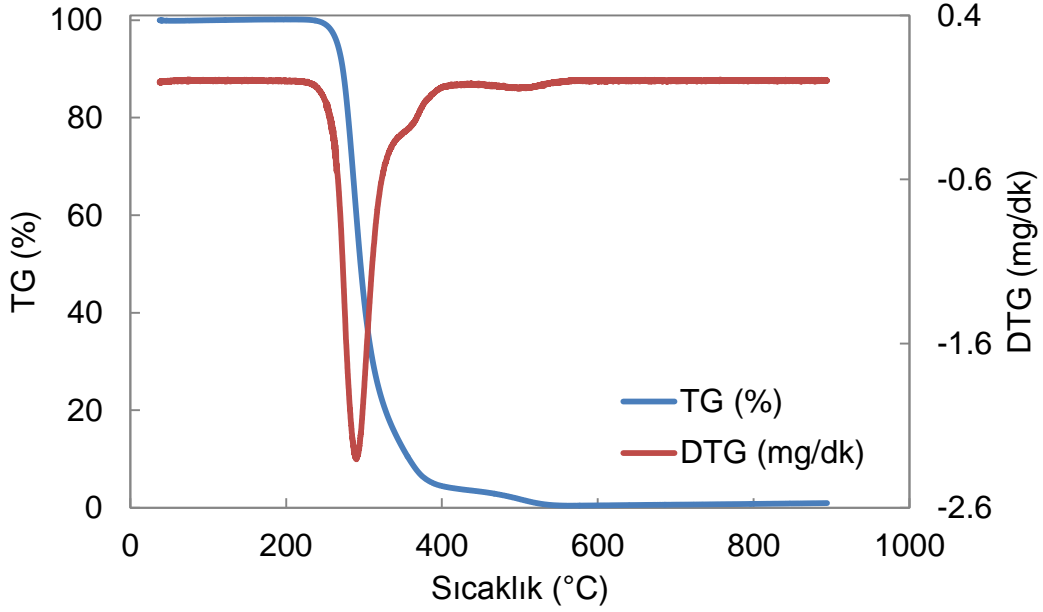


Şekil 4.46. 100rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

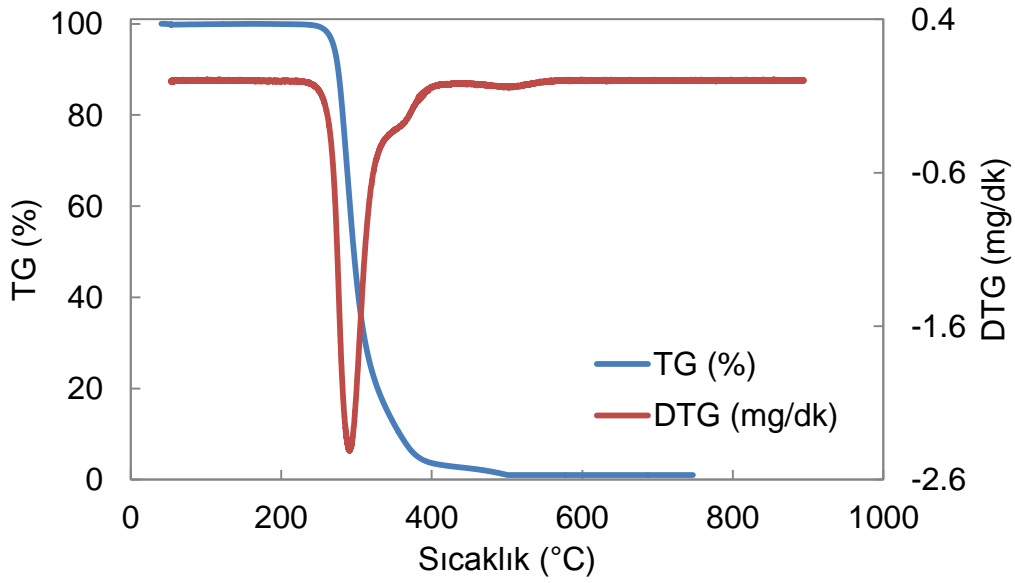


Şekil 4.47. 200rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.46 ve 4.47 incelendiğinde, birbirine yakın ve düşük karıştırma hızları uygulandığında termal parçalanma profillerinin birbirine çok benzediği ve yaklaşık 280°C dolaylarında tek bir pik vererek gerçekleştiği görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar doğrultusunda, PMMA içeren akrilik bir kopolimerde, 300°C dolaylarında 1-butan, CO₂ ve bütanol çıkışı olduğu tahmini yapılmıştır [16].



Şekil 4.48. 400rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.49. 600rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.46-4.49 aralığındaki grafikler incelendiğinde, tüm örnekler için termal parçalanmanın tek bölgede gerçekleştiği ve örneklerin termal parçalanma profillerinin birbirlerine benzediği görülmektedir. Keskin kütle azalışının gözlemlendiği 250-350°C aralığındaki bölgede verdiği pik, karıştırma hızının artması ile daha da keskinleşmiştir. Karıştırma hızının artması ile en yüksek ağırlık kaybı hızının arttığı düşünülmektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

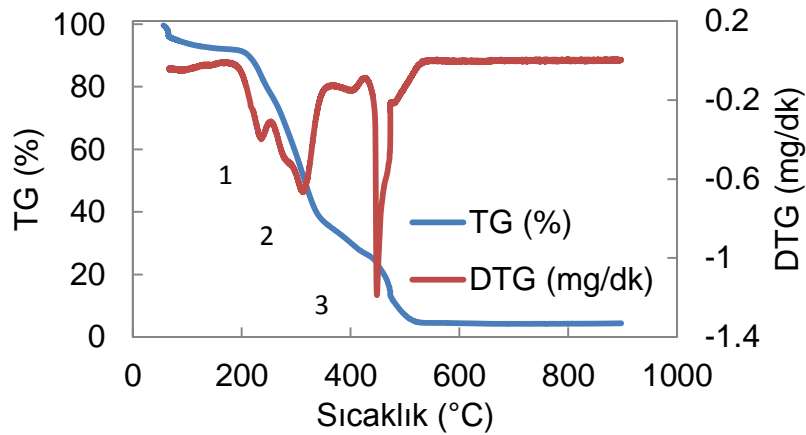
Karıştırma Hızı (rpm)	TD (%)	T_M ($^{\circ}C$)	DTG_M (mg/dk)
100	99.2	287	1.474
200	98.6	282	1.560
400	99.0	290	2.304
600	98.7	291	2.414

Çizelge 4.11 incelendiğinde, toplam dönüşüm yüzdelerinin tüm örnekler için birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Toplam dönüşümler %99 civarındadır. T_M değerlerinin karıştırma hızının değişimi ile net bir artış veya azalış göstermediği saptanmaktadır. En yüksek ağırlık kaybı hızı olan DTG_M değerlerinin ise, karıştırma hızının artması ile kademeli olarak artış gösterdiği göze çarpmaktadır. En yüksek DTG_M değeri 600rpm ile hazırlanan örnekte 2.414 mg/dk olarak tespit edilmiştir.

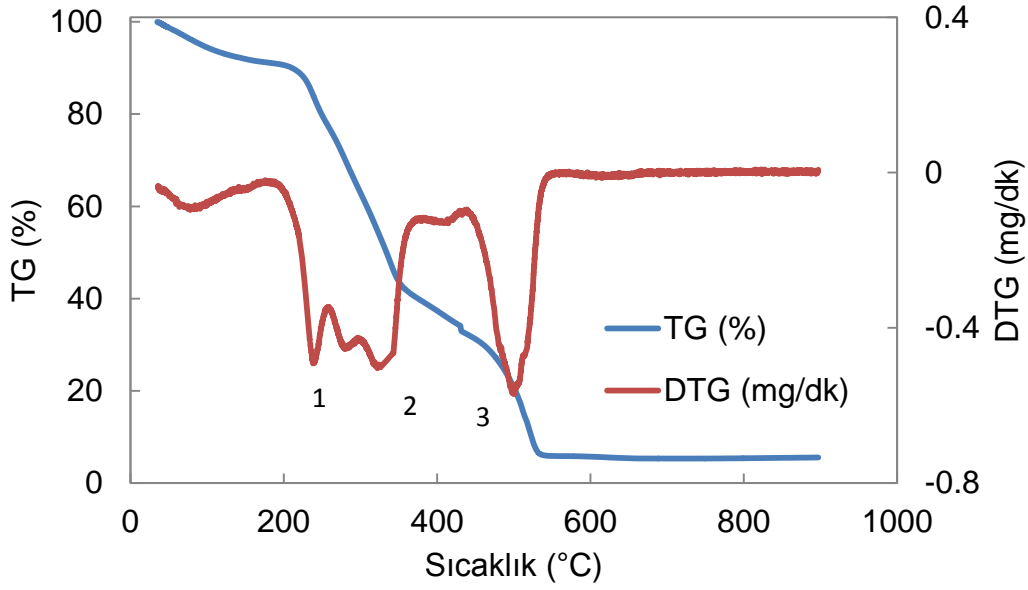
EGDMA-MMA kopolimeri örnekleri için genel olarak $300^{\circ}C$ dolaylarında sıcaklık aralığında ani bir kütle azalması olduğu görülmektedir. Bu bölgede karbon dioksit, bütanol, bütül akrilat, ve 1-bütan çıkışı olabileceği ve bu nedenle DTG eğrilerinde pik tahmin edilmektedir.

4.2.3 Şeker pancarı küspesinin hava varlığında termal parçalanma deneyleri

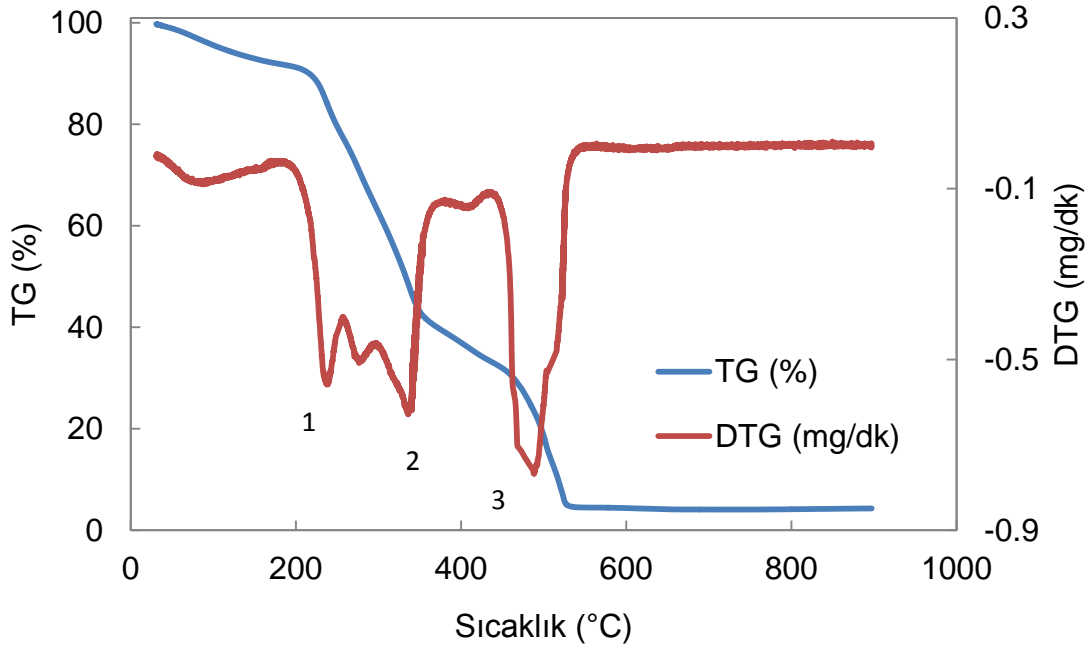
Farklı tanecik boyutlarına sahip küspe örneklerinin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.50-4.54 aralığında görülmektedir.



Şekil 4.50. (-500)µm tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

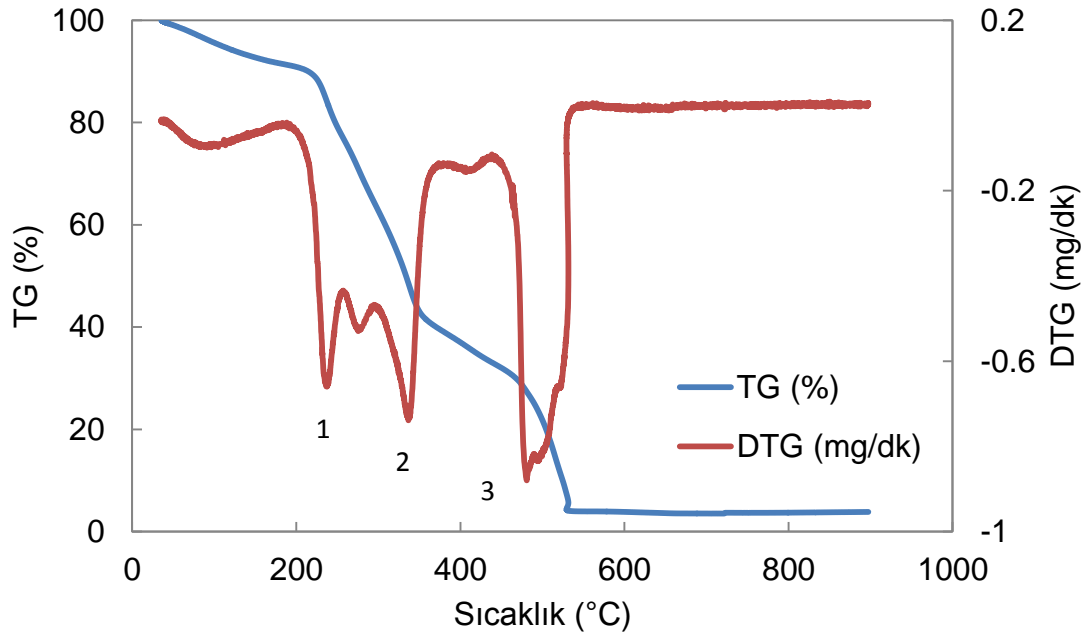


Şekil 4.51. (-710+500) μm arasında tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

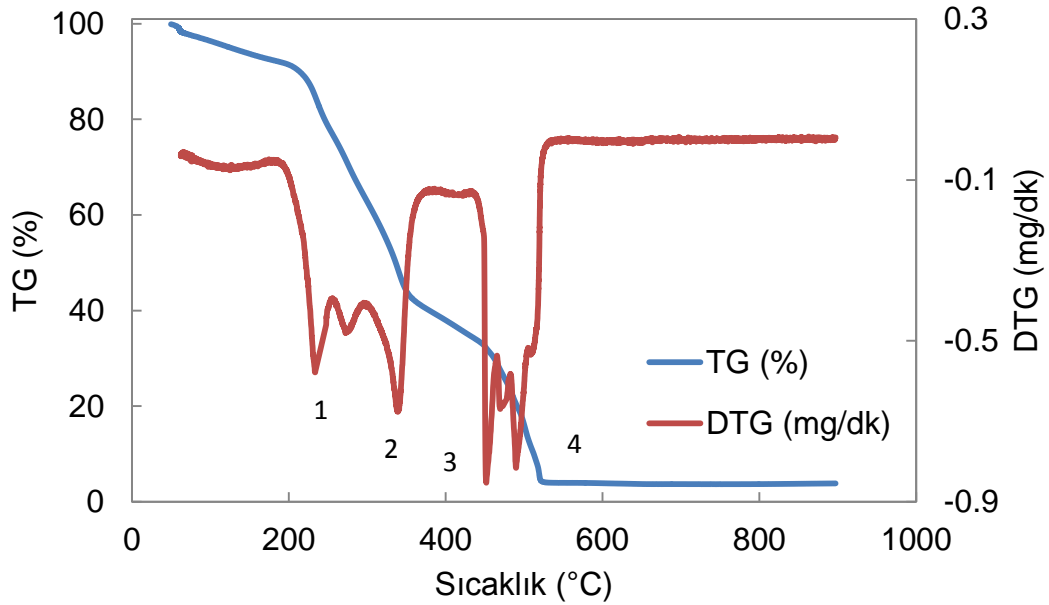


Şekil 4.52. (-1000+800) μm arasında tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.51 ve 4.52 incelendiğinde, birbirine yakın tanecik boyutuna sahip bu iki küspe örneğinin hava varlığında termal parçalanmalarının birbirine benzeyen profillere sahip olduğu gözlemlenmektedir. Yaklaşık 500°C dolaylarında gözlemlenen ve 3 numaralı pik ile görülen yüksek ağırlık kaybına, küspenin yanması sırasında ortaya çıkan çeşitli hidrokarbonların sebep olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.53. (-1250+1000) µm tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.54. (+1250) µm tanecik boyutuna sahip küspenin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.50-4.54 aralığındaki grafikler incelendiğinde, şeker pancarı küspesi örneklerinin hava varlığında termal parçalanma işleminin 1250 mikron üstü tanecik boyutuna sahip örnek hariç üç ana bölgede meydana geldiği görülmektedir. Tanecik boyutunun en küçük olduğu Şekil 4.50'de gözlemlenen 1 numaralı pikin, tanecik boyutunun artması ile daha keskin bir hal aldığı göze çarpmaktadır. Tanecik

boyutunun artışı ile pikler sağa doğru kayma eğilimine girmiş ve son şekil olan 4.54 de 4. Bölgede 4 numaralı pik meydana gelmiştir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Küspe örneklerinin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

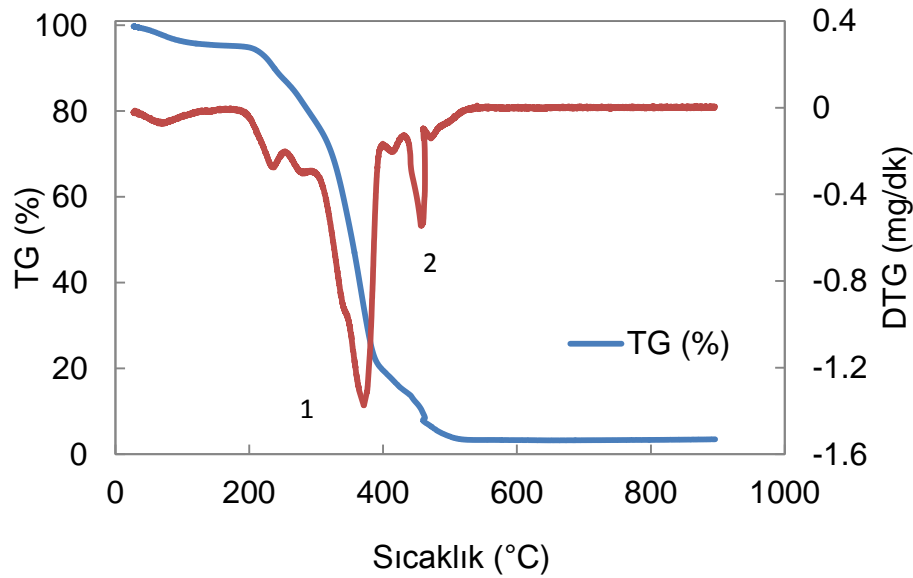
Küspe Boyutu (μm)	TD (%)	Bölgeler	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	DTG_M (mg/dk)
(-500)	96.6	1. Bölge	235	0.394
		2. Bölge	312	0.666
		3. Bölge	448	1.188
(-710+500)	95.4	1. Bölge	238	0.491
		2. Bölge	322	0.504
		3. Bölge	500	0.596
(-1000+800)	94.6	1. Bölge	237	0.558
		2. Bölge	336	0.628
		3. Bölge	449	0.767
(-1250+1000)	94.1	1. Bölge	237	0.654
		2. Bölge	337	0.738
		3. Bölge	481	0.879
(+1250)	93.1	1. Bölge	234	0.587
		2. Bölge	338	0.674
		3. Bölge	452	0.852
		4. Bölge	490	0.815

Çizelge 4.12 incelendiğinde, tanecik boyutunun artması ile toplam dönüşümün lineer olarak azaldığı göze çarpmaktadır. Tanecik boyutunun küçülmesi ile ısıl temas yüzeyinin arttığı ve bu nedenle toplam dönüşümün daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Tanecik boyutunun artması ile 1. Bölgede ortalama 235°C dolaylarında görülen kütle azalma hızının arttığı göze çarpmaktadır. Tanecik boyutunun en büyük olduğu son durumda ise termal parçalanmanın dört bölgede gerçekleştiği saptanmıştır. Hava ortamında termal parçalanma, azot ortamıyla

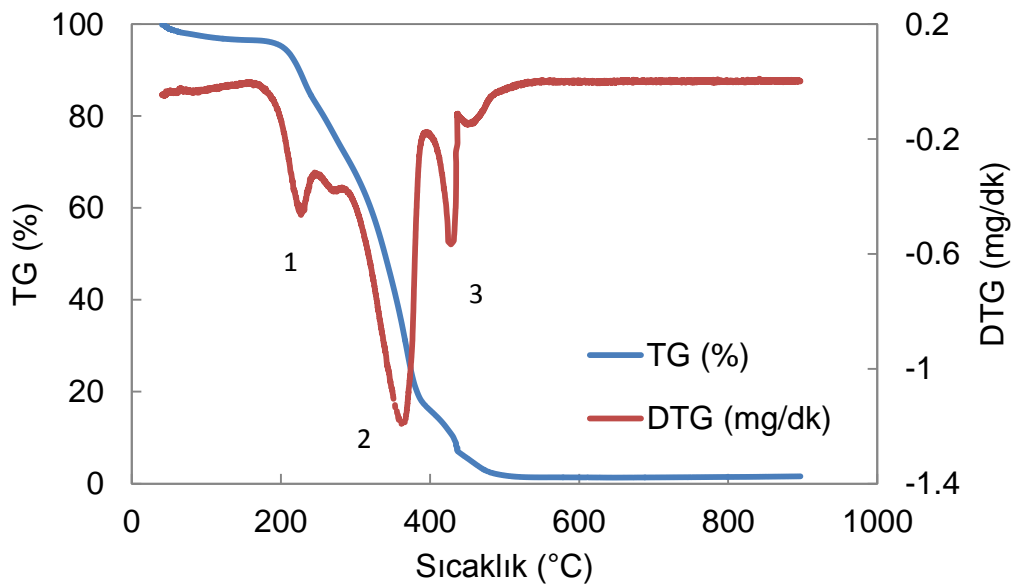
kıyaslandığında toplam dönüşüm oranlarının daha yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Küspenin ısıtılması neticesinde ortaya çıkan karbonun, oksijen ile tepkimeye girmesiyle dönüşüm oranlarının yükseldiği tahmin edilmektedir.

4.2.4 Polimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanma deneyleri

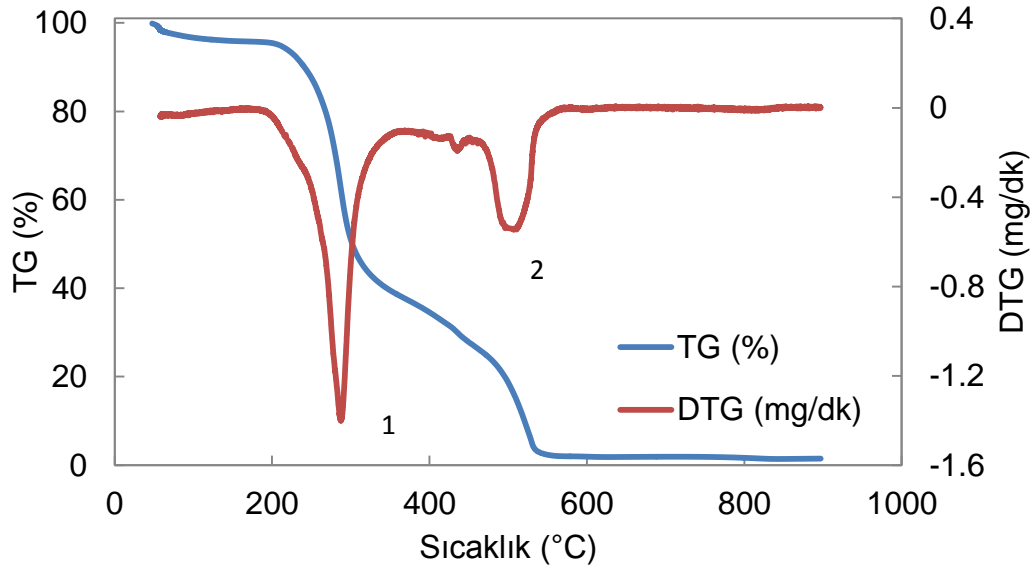
Polimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.55-4.58 aralığında görülmektedir.



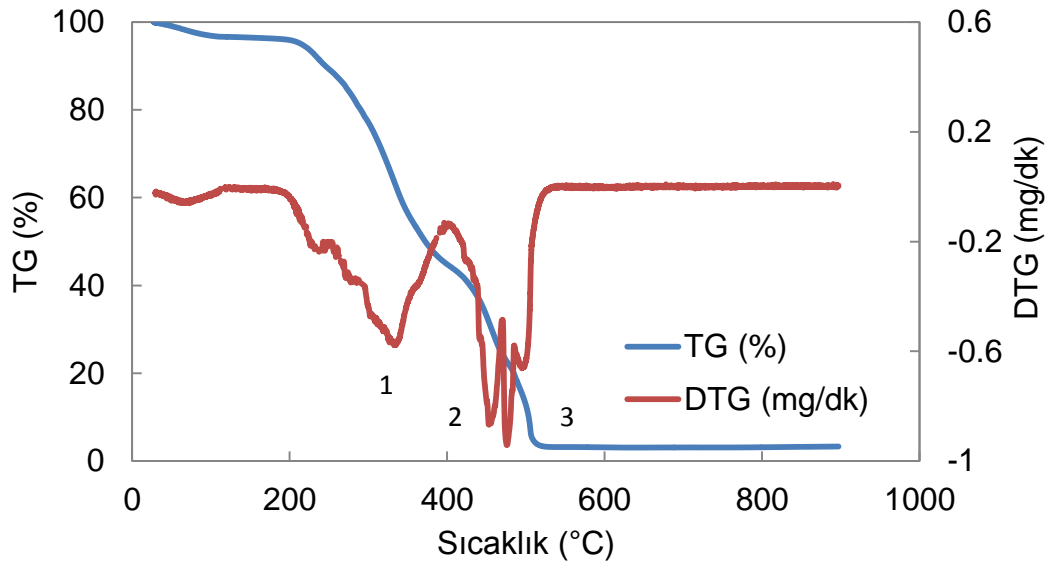
Şekil 4.55. PS küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.56. PEG küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.57. PVC küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.58. PE küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

Şekil 4.55 incelendiğinde, PS-küspe karışımının hava ortamında termal parçalanmasının iki bölgede gerçekleştiği görülmektedir. 380°C civarında görülen 1 numaralı pik diğer bölgeye göre daha keskin olup, bu bölgede ağırlık kaybı hızı daha yüksektir. 4.57’de görülen PVC-küspe karışımının kütle azalışı da benzer bir profil göstermektedir. PEG ve PE ile küspe karıştırıldığında ise, üç bölgede işlemin tamamlandığı göze çarpmaktadır. Polietilen için Özellikle 2. ve 3. bölgelerde 1-olefin

ve n-parafınlerin çıkışı olduğu tahmin edilmektedir. İlk bölgeye kadar ise nem ve çeşitli uçucu bileşenlerin çıkışının gerekleşitiği dşnlmektedir [5].

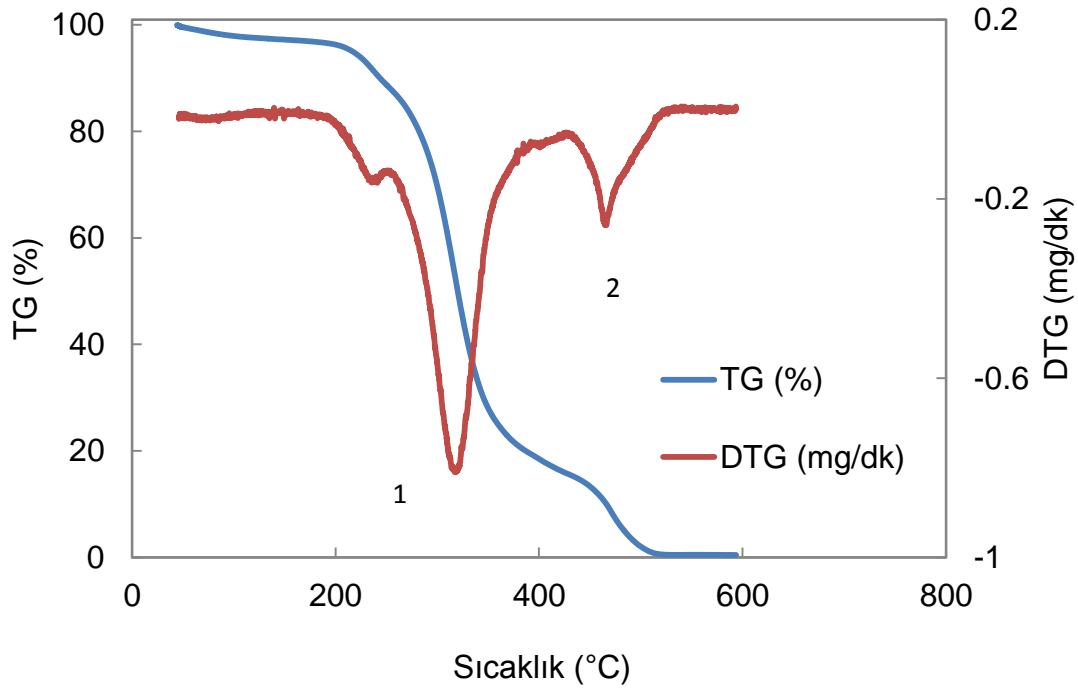
Polimer küspe karışımıları için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri izelge 4.13.'de yer almaktadır.

Çizelge 4.13. Polimer küspe karışımınının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

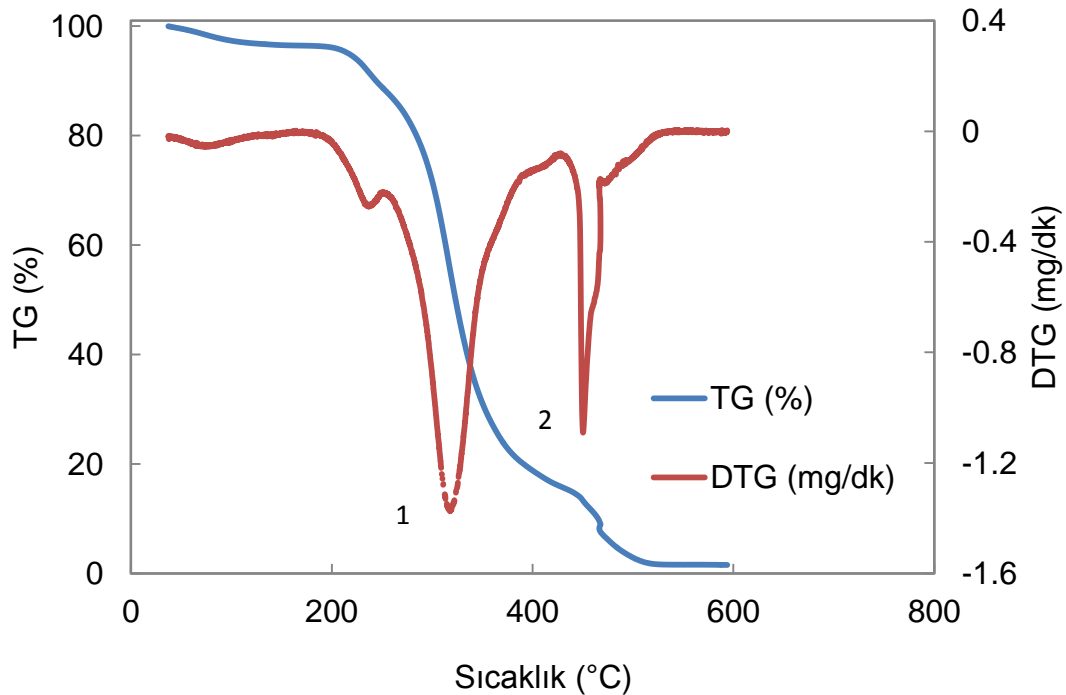
Polimer + küspe karışımı	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
PS + küspe	96.4	1. Bölge	370	1.357
		2. Bölge	456	0.544
		3. Bölge	-	-
PEG + küspe	98.4	1. Bölge	227	0.464
		2. Bölge	361	1.190
		3. Bölge	428	0.566
PVC + küspe	98.5	1. Bölge	287	1.396
		2. Bölge	508	0.543
		3. Bölge	-	-
PE + küspe	96.7	1. Bölge	332	0.573
		2. Bölge	453	0.864
		3. Bölge	476	0.941

Çizelge 4.13 incelendiğinde, toplam dönüşüm oranları, daha önce izelge 4.8'de incelenmiş olan saf polimerlerin dönüşüm değerlerine yakındır. Karışım rneklerinin, küspe ve saf polimerlerin TG eğrilerinin ortalamasında yer alan bir termal profil sergiledikleri tahmin edilmektedir. AĞırlık kaybı hızları değerlendirildiğinde, bu durum doğrulanmaktadır. Çizelge 4.8'de PS PEG PVC ve PE için saptanan en yüksek ağırlık kaybı hızlarının küspe ile karıştırmaları sonrasında düşüş yaşadığı göze çarpmaktadır. Buna karşılık karışımının toplam dönüşüm yüzdeleri polimerlere daha yakın değerlerdedir. Daha önce polimer örneklerinde tek, küspe örneklerinde ise üç bölgede incelenen termal parçalanma eğrileri, PS-küspe ve PVC-küspe karışımında iki, PEG-küspe ve PE-küspe karışımında ise üç bölgede izlenmiştir.

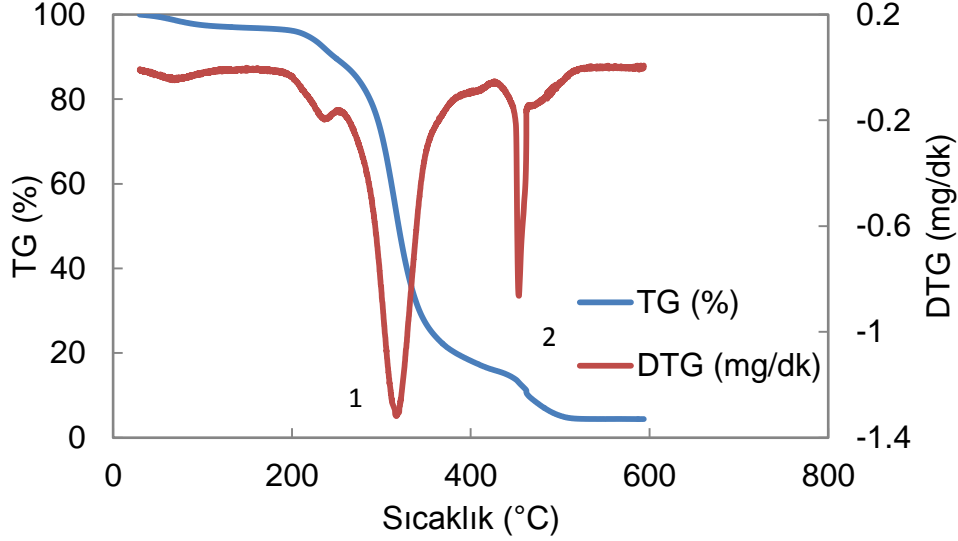
Kopolimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmalarından elde edilen ağırlık kaybı (TG) ve ağırlık kaybı hızı (DTG) değerlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla, Şekil 4.59 - 4.62 aralığında görülmektedir.



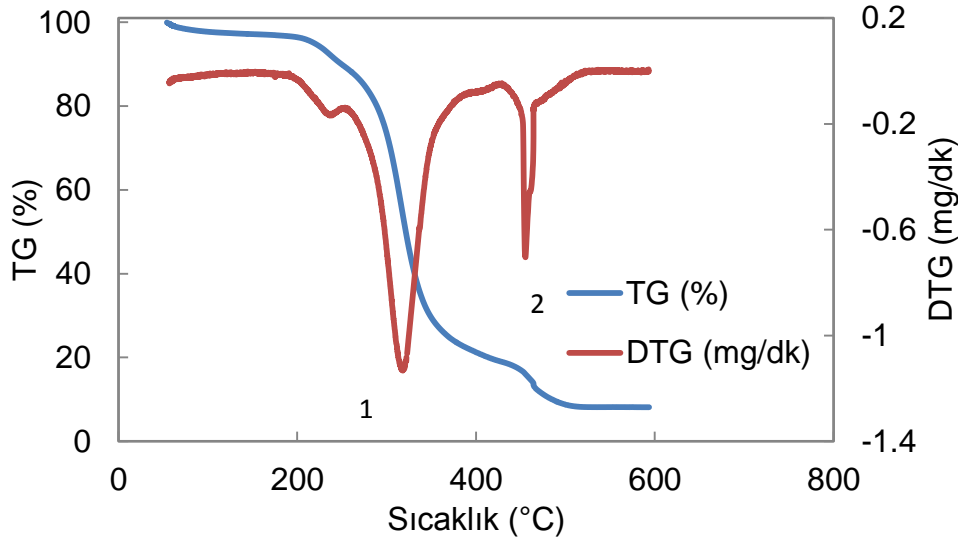
Şekil 4.59. 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.60. 8/0 EGDMA/MMA oranında hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.61. 100rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri



Şekil 4.62. 200rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG ve DTG değerleri

4.59-4.62 aralığındaki şekiller incelendiğinde, tüm örnekler için termal parçalanmanın iki bölgede gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 4.61 ve 4.62’de görülen eğrilerin benzer görüntülere sahip olduğu göze çarpmaktadır. 100 ve 200rpm karıştırma hızlarında hazırlanan bu iki örneğin benzer kinetik parametrelere sahip olacağı tahmin edildiğinden, küspe ile karışımları için de aynı durum söz konusudur. Bu örneklerin en yüksek ağırlık kaybı hızını birinci bölgede verdikleri görülmektedir. Şekil 4.60’da görülen MMA içermeyen örneğin küspe ile karışımının termal parçalanma profili, diğerlerinin aksine daha farklı olup, 4.59’da yer alan örnekle kıyaslandığında, ikinci

bölgede vermiş olduğu pik daha keskin olup, bu bölgede en yüksek ağırlık kaybı hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Örnekler için bulunan T_M ve DTG_M değerleri ile hesaplanan TD değerleri Çizelge 4.14.'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Kopolimer ve küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen T_M ve DTG değerleri ile hesaplanan TD değerleri

Küspe ile karıştırılan kopolimer	TD (%)	Bölgeler	T_M (°C)	DTG_M (mg/dk)
0.02 g BPO içeren örnek	99.5	1. Bölge	318	0.810
		2. Bölge	465	0.258
8/0 EGDMA/MMA içeren örnek	98.4	1. Bölge	318	1.372
		2. Bölge	450	1.090
100 rpm ile hazırlanan örnek	95.6	1. Bölge	316	1.316
		2. Bölge	454	0.863
200 rpm ile hazırlanan örnek	91.8	1. Bölge	318	1.129
		2. Bölge	455	0.704

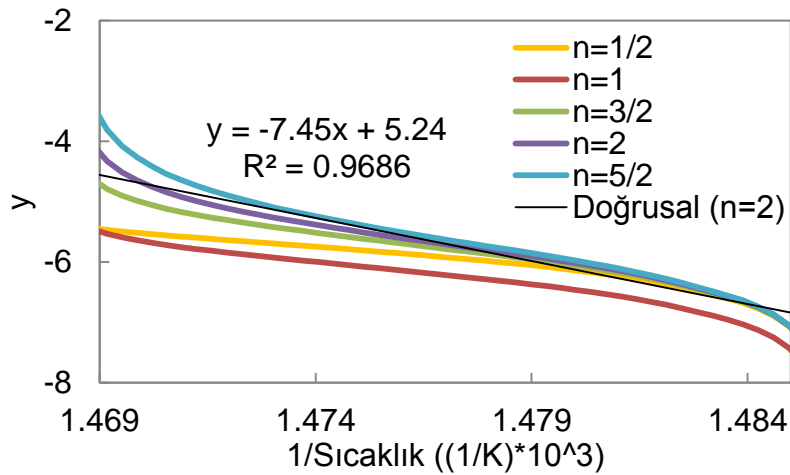
Çizelge 4.7 incelendiğinde, toplam dönüşüm yüzdelerinin, küspe ile karıştırılmamış polimer örneklerine göre daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. Daha düşük dönüşüm yüzdesine sahip küspe ile karıştırılmalarından ötürü, dönüşüm oranlarının %90'ın altına düştüğü ve bu değerlerin saf küспенin dönüşüm değerine yaklaştığı tahmin edilmektedir. 100rpm ve 200rpm ile hazırlanan örneklerin küspe ile karıştırılmaları sonucu saptanan termal parçalanma parametrelerinin, her iki bölgede de birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Her iki örnek 1.316 ve 1.129 mg/dk olan DTG_M değerlerini üçüncü bölgede vermiştir. 0.02g BPO içeren örnek ve küspe karışımı ise 0.810 olan DTG_M değerini birinci bölgede ve 318 °C sıcaklığında vermiştir. Şekil 4.59'da görülen 2 numaralı pik diğer örneklerde görülen 1 numaralı pike göre keskinliğini kaybetmiş olup, 0.258 mg/dk DTG_M değerine sahiptir. Şekil 4.60'da görülen örnekte ise, içeriğinde sadece EGDMA monomeri bulunması nedeniyle farklı yapıda bir eğriye sahip olduğu tahmin edilmektedir.

4.3. Azot varlığında termal parçalanma kinetiği

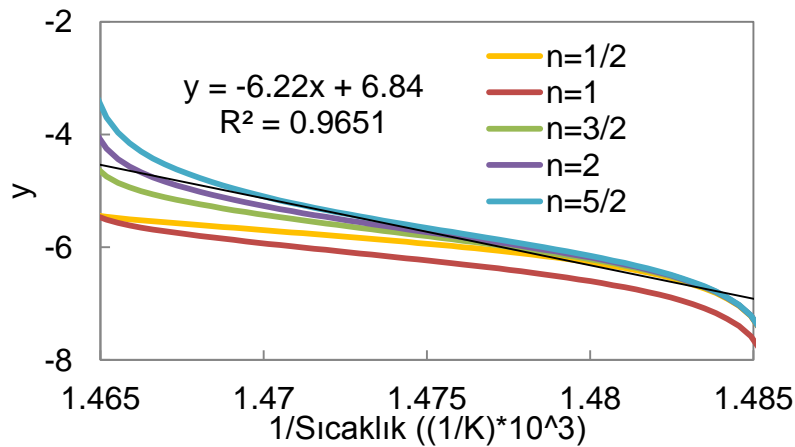
4.3.1 Polimerlerin azot varlığında termal parçalanma kinetiği

Tez kapsamında termal parçalanma deneylerinde kullanılmış olan tüm örneklerin azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri 4.63-4.93 aralığında verilmiştir. Bu grafiklerde, yatay ekseninde, $1/\text{Sıcaklık } ((1/K)*10^3)$ ifadesi yer alırken, dikey ekseninde belirtilmiş olan y eksenini; $y = \log[1 - (1 - \alpha)^{1-n} / T^2(1-n)]$ olarak ifade edilmiştir.

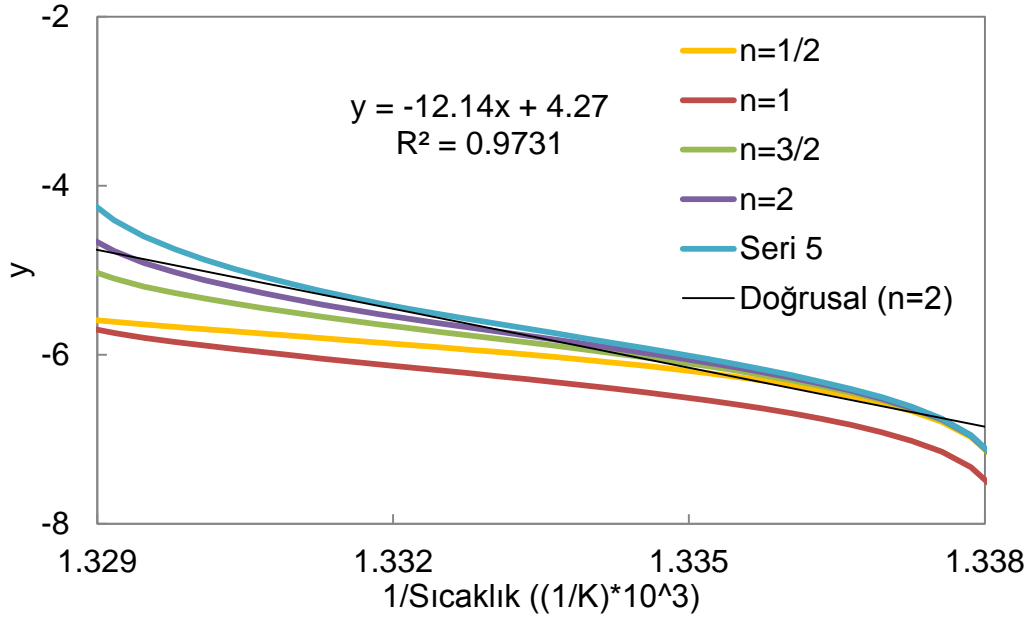
PS, PEG, PVC ve PS'nin azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.63-4.66 aralığında verilmiştir.



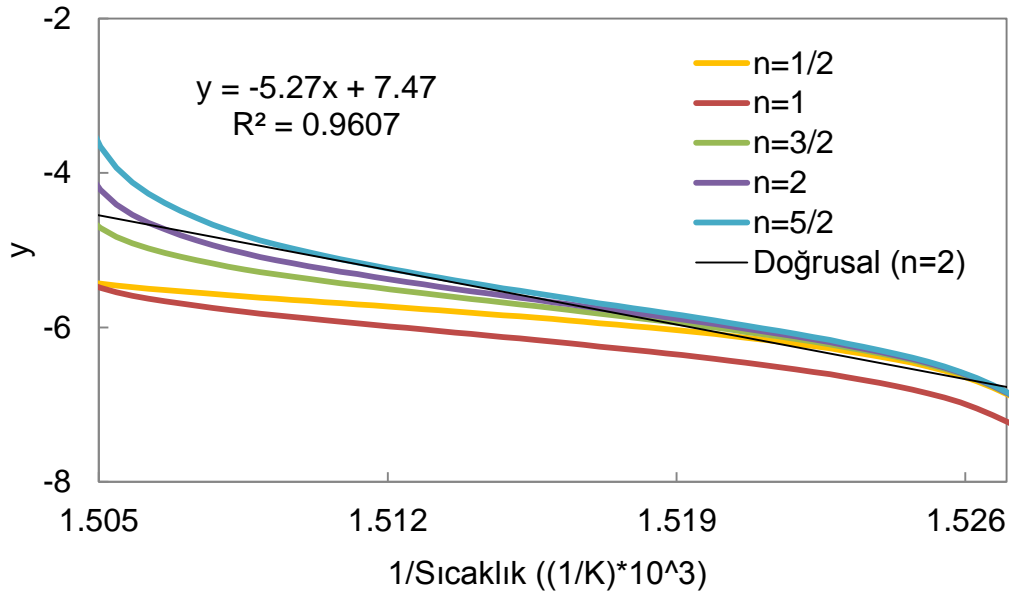
Şekil 4.63. PS'nin azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.64. PEG'in azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.65. PVC'nin azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.66 PE'nin azot ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.63-4.66 aralığında gösterilen grafikler incelendiğinde, tüm polimerlerin azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu polimerlerin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Polimer örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

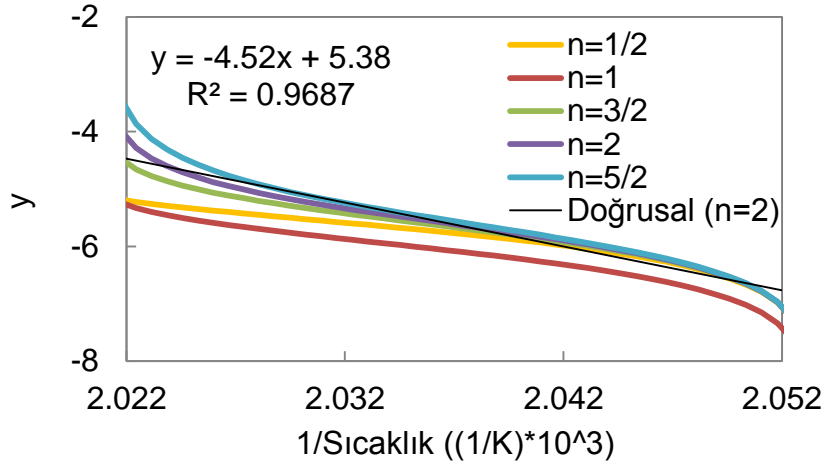
Örnek	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
PS	1 / 2	86	0.884
	1	101	0.915
	3 / 2	121	0.937
	2	143	0.968
	5 / 2	167	0.937
PEG	1 / 2	73	0.887
	1	85	0.919
	3 / 2	101	0.932
	2	119	0.965
	5 / 2	140	0.934
PVC	1 / 2	139	0.888
	1	164	0.928
	3 / 2	196	0.931
	2	235	0.973
	5 / 2	264	0.934
PE	1 / 2	61	0.882
	1	72	0.925
	3 / 2	85	0.948
	2	101	0.960
	5 / 2	118	0.939

Çizelge 4.15'de görülebileceği gibi, en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan polimer PVC olup, aktivasyon enerjisi 235 kJ/mol olarak saptanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi ise 101 kJ/mol ile PE için hesaplanmıştır.

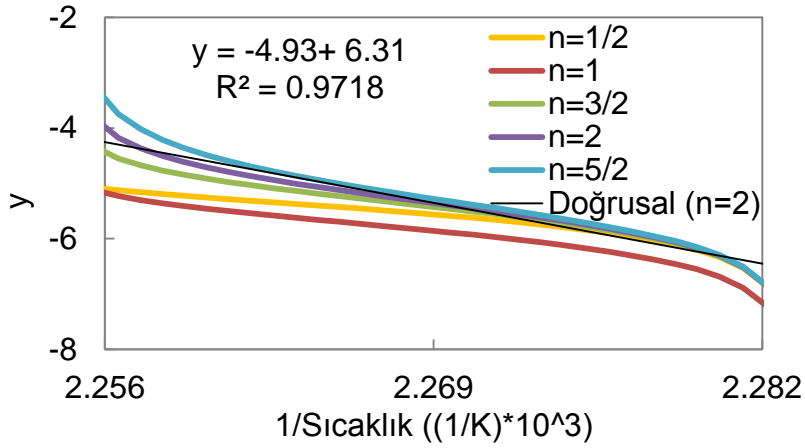
4.3.2 EGDMA/MMA kopolimerinin azot varlığında termal parçalanma kinetiği

EGDMA/MMA oranının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanma kinetiği

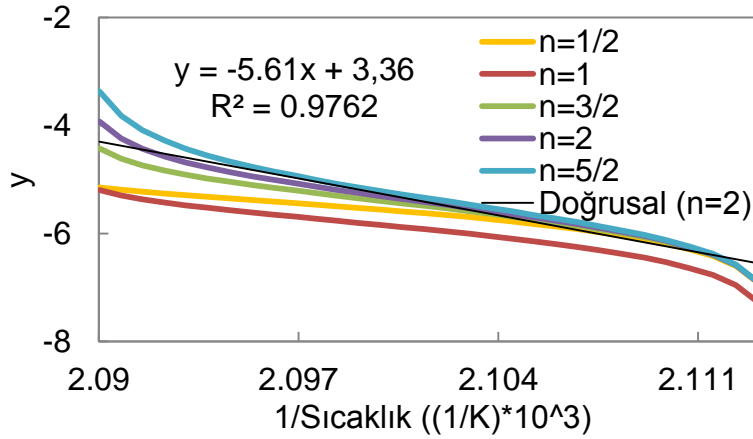
BPO miktarının 0.1g, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, EGDMA/MMA oranı değiştirilerek hazırlanan beş farklı kopolimer örneğinin azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.67-4.71 aralığında verilmiştir.



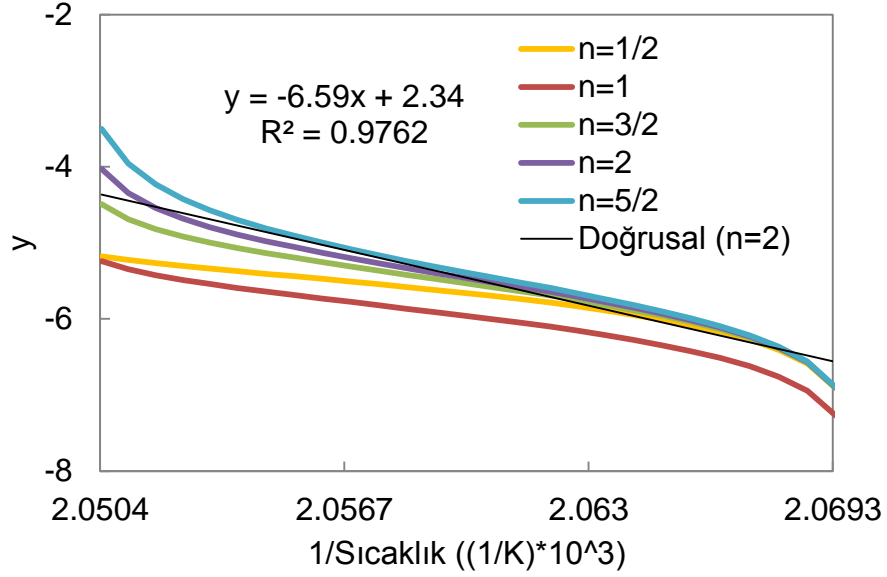
Şekil 4.67. 1/15 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



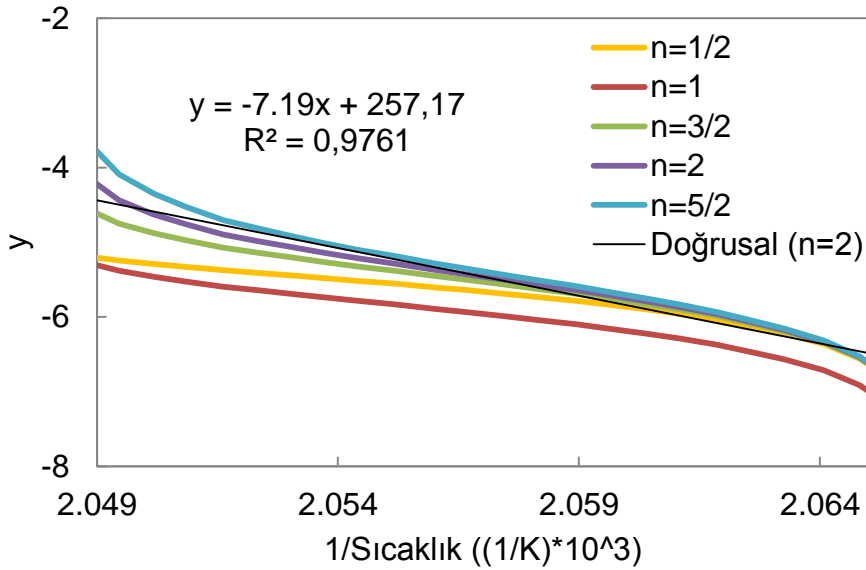
Şekil 4.68. 1/3 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.69. 1/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.70. 3/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.71. 8/0 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.67-4.71 aralığında gösterilen grafikler incelendiğinde, tüm kopolimer örneklerinin azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu kopolimer örneklerinin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

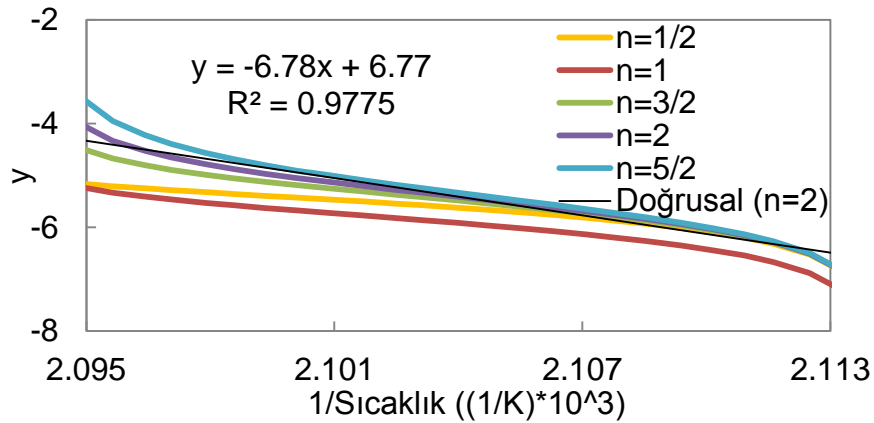
EGDMA/MMA Oranı	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
1/15	1 / 2	62	0.914
	1	68	0.943
	3 / 2	77	0.948
	2	87	0.968
	5 / 2	97	0.947
1/3	1 / 2	61	0.903
	1	70	0.941
	3 / 2	81	0.950
	2	95	0.971
	5 / 2	109	0.940
1/1	1 / 2	69	0.909
	1	80	0.945
	3 / 2	92	0.954
	2	108	0.976
	5 / 2	124	0.946
3/1	1 / 2	82	0.911
	1	94	0.945
	3 / 2	109	0.956
	2	126	0.976
	5 / 2	135	0.947
8/0	1 / 2	90	0.914
	1	103	0.947
	3 / 2	119	0.954
	2	138	0.975
	5 / 2	158	0.947

Çizelge 4.16'da görülebileceği gibi, 8/0 EGDMA/MMA oranında içeriğe sahip olan örneğin aktivasyon enerjisi 2. Derecede 138 kJ/mol olarak saptanmıştır. İçerikteki EGDMA oranı arttıkça örneklerin aktivasyon enerjilerinin arttığı görülmektedir. MMA oranının en yüksek olduğu örneğin aktivasyon enerjisi ise 87 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Karışımda MMA oranı maksimum olduğunda (EGDMA/MMA = 1/15),

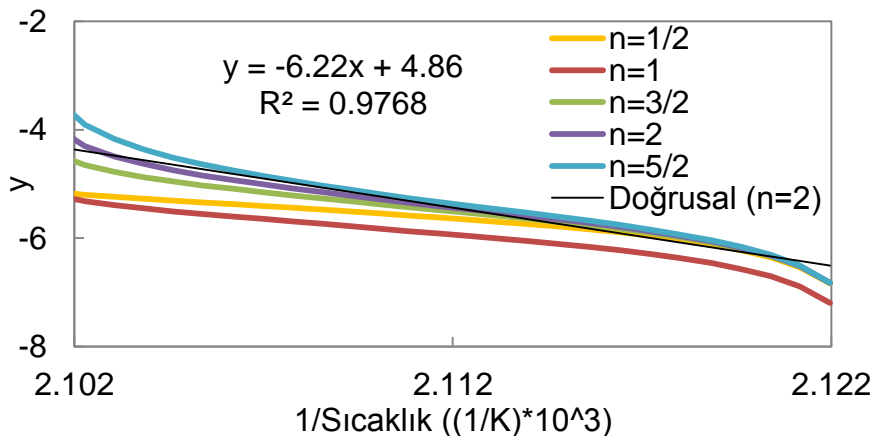
termal karakter olarak PMMA benzeri bir polimerin sentezleneceği tahmini yapılmıştır. Yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda PMMA' nın azot ortamında termal parçalanması esnasında aktivasyon enerjisinin yaklaşık 100 kJ/mol olduğu görülmüştür [16]. Bu durumda tez kapsamında deney sonuçlarının, literatür sonuçlarını destekleyecek verilere sahip olduğu tahmini yapılmıştır.

BPO miktarının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanma kinetiği

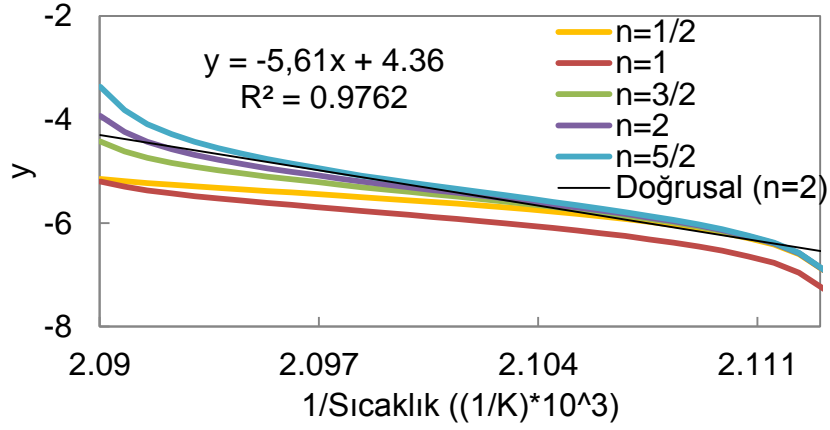
EGDMA/MMA oranının 1/1, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, BPO miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan beş farklı kopolimer örneğinin azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.72-4.76 aralığında verilmiştir.



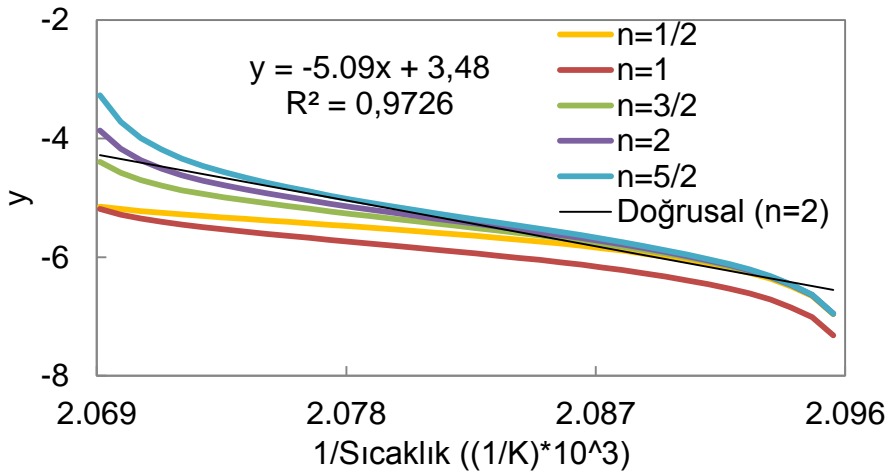
Şekil 4.72. 0.02g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



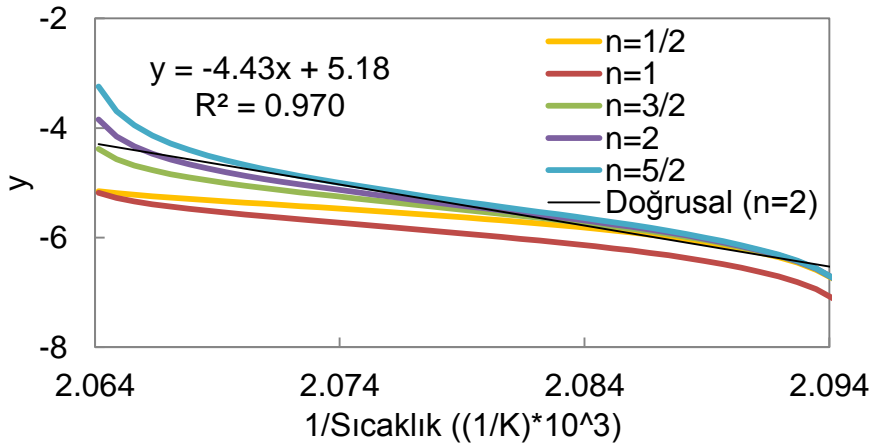
Şekil 4.73. 0.05g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.74. 0.1g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.75. 0.2g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.76. 0.4g BPO içeren örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.72-4.76 aralığında yer alan grafikler incelendiğinde, tüm kopolimer örneklerinin azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu kopolimer örneklerinin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.17’de verilmiştir.

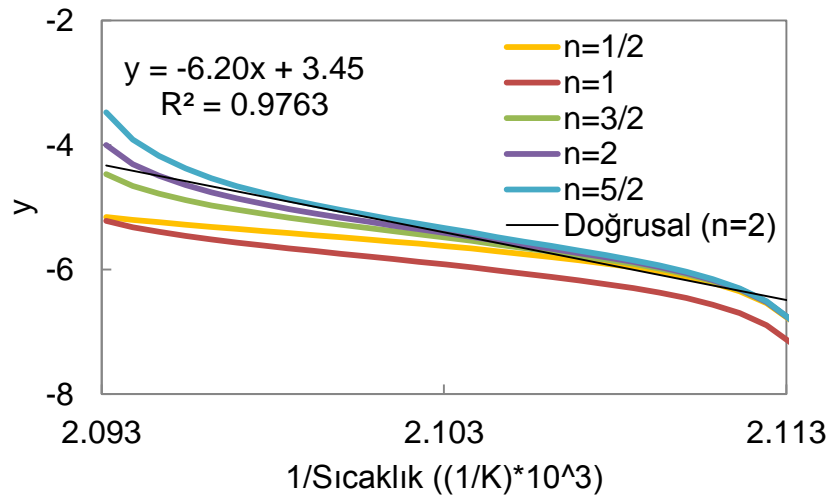
Çizelge 4.17. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

BPO Miktarı (g)	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
0.02	1 / 2	83	0.908
	1	96	0.944
	3 / 2	112	0.954
	2	130	0.977
	5 / 2	150	0.949
0.05	1 / 2	75	0.909
	1	87	0.945
	3 / 2	101	0.954
	2	117	0.976
	5 / 2	135	0.947
0.1	1 / 2	69	0.909
	1	80	0.945
	3 / 2	92	0.954
	2	108	0.976
	5 / 2	124	0.946
0.2	1 / 2	62	0.901
	1	71	0.939
	3 / 2	83	0,950
	2	96	0.976
	5 / 2	111	0.942
0.4	1 / 2	56	0.895
	1	64	0.934
	3 / 2	74	0.946
	2	85	0.970
	5 / 2	97	0.941

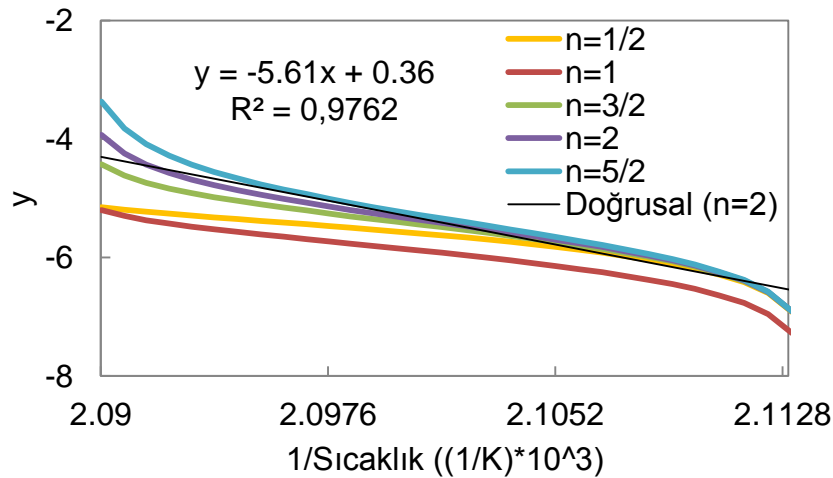
Çizelge 4.17 incelendiğinde, 0.02g BPO içeren örneğin aktivasyon enerjisi 2. Derecede 130 kJ/mol olarak saptanmıştır. İçerikteki BPO miktarı arttığında örneklerin aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. BPO miktarının en yüksek olduğu örneğin aktivasyon enerjisi ise 85 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin azot varlığında termal parçalanma kinetiği

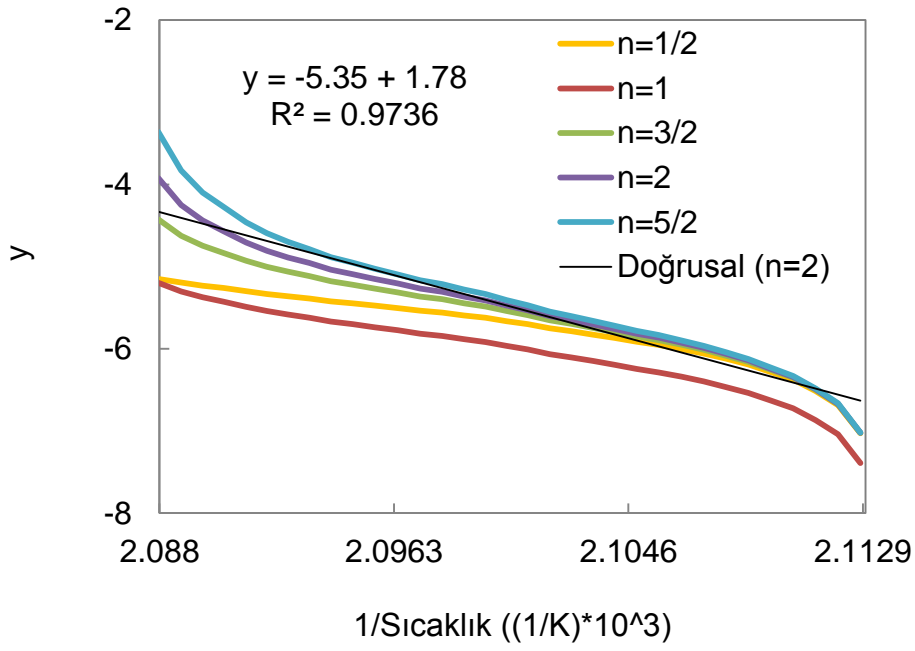
EGDMA/MMA oranının 1/1, BPO miktarının 0.1g olarak sabit tutulduğu durumda, farklı karıştırma hızları ile hazırlanan örneklerin azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.77-4.80 aralığında verilmiştir.



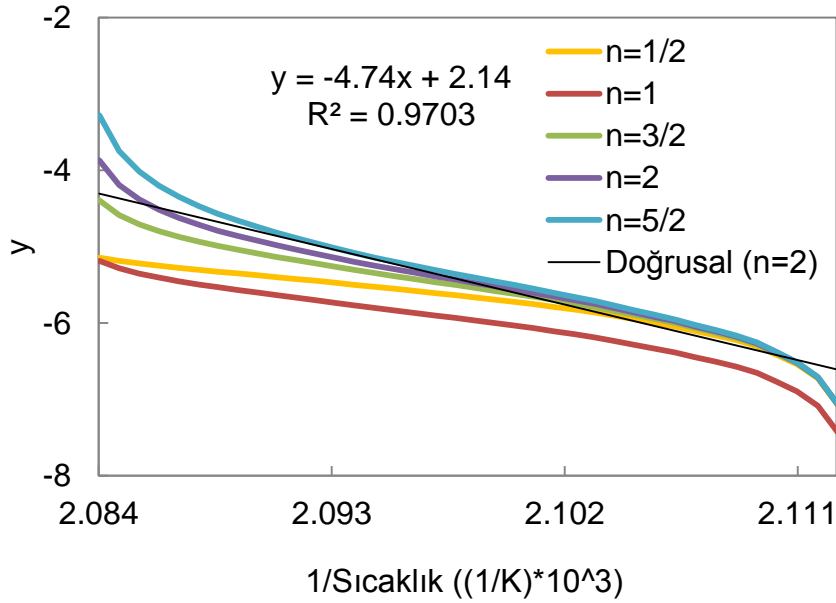
Şekil 4.77. 100rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.78. 200rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.79. 400rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.80. 600rpm ile hazırlanan örneğin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.77-4.80 aralığındaki grafikler incelendiğinde, tüm kopolimer örneklerinin azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu kopolimer örneklerinin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.18'de verilmiştir.

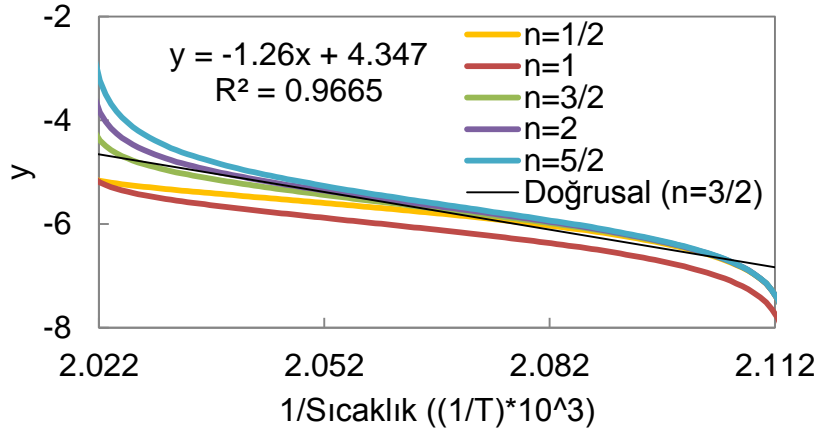
Çizelge 4.18. Farklı karıştırma hızlarında hazırlanan kopolimer örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

Karıştırma hızı (rpm)	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
100	1 / 2	76	0.910
	1	88	0.945
	3 / 2	102	0.954
	2	119	0.976
	5 / 2	137	0.947
200	1 / 2	69	0.909
	1	80	0.945
	3 / 2	92	0.954
	2	108	0.976
	5 / 2	124	0.946
400	1 / 2	68	0.913
	1	78	0.946
	3 / 2	89	0.953
	2	102	0.973
	5 / 2	117	0.942
600	1 / 2	60	0.900
	1	69	0.937
	3 / 2	79	0.947
	2	91	0.970
	5 / 2	104	0.940

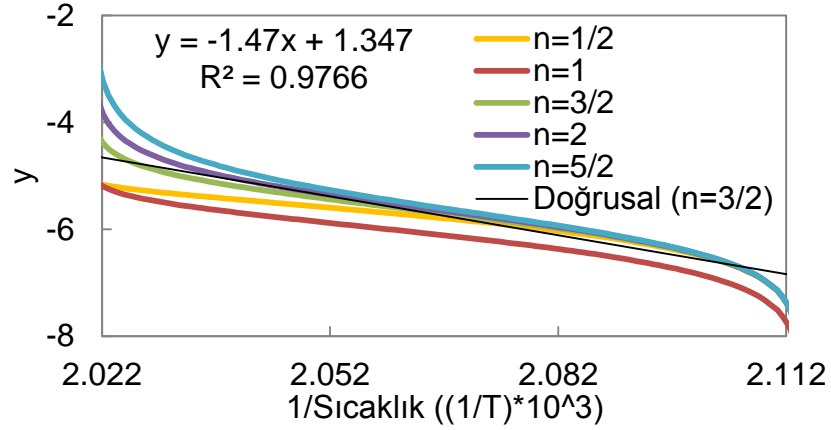
Çizelge 4.18 incelendiğinde, 100rpm karıştırma hızında hazırlanan örneğin aktivasyon enerjisi 2. Derecede 119 kJ/mol olarak saptanmıştır. Karıştırma hızı arttığında örneklerin aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. 400rpm ile hazırlanan örneğin aktivasyon enerjisi ise 91 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.3.3 Şeker pancarı küspesinin azot varlığında termal parçalanma kinetiği

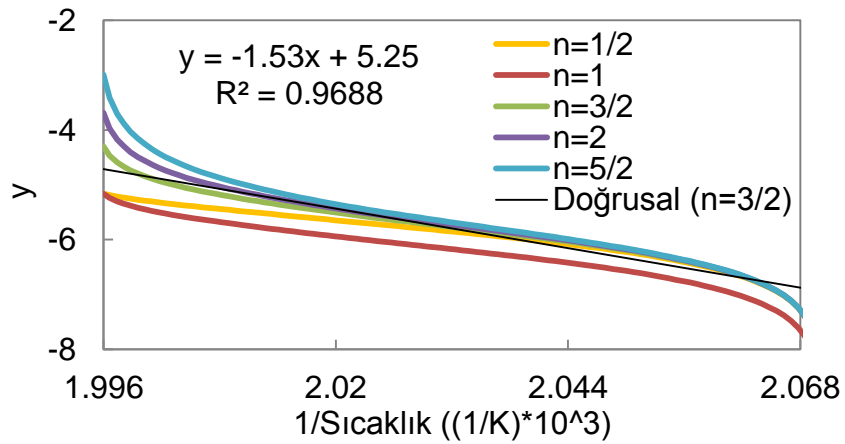
Farklı tanecik boyutlarına sahip küspe örneklerinin azot varlığında termal parçalanmasında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.81-4.85 aralığında verilmiştir.



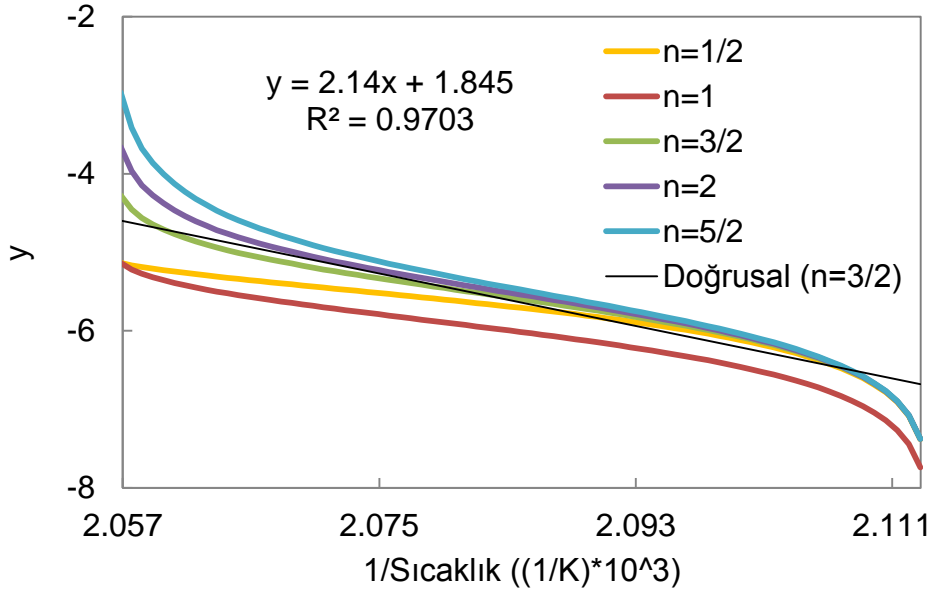
Şekil 4.81. (-500) μm tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



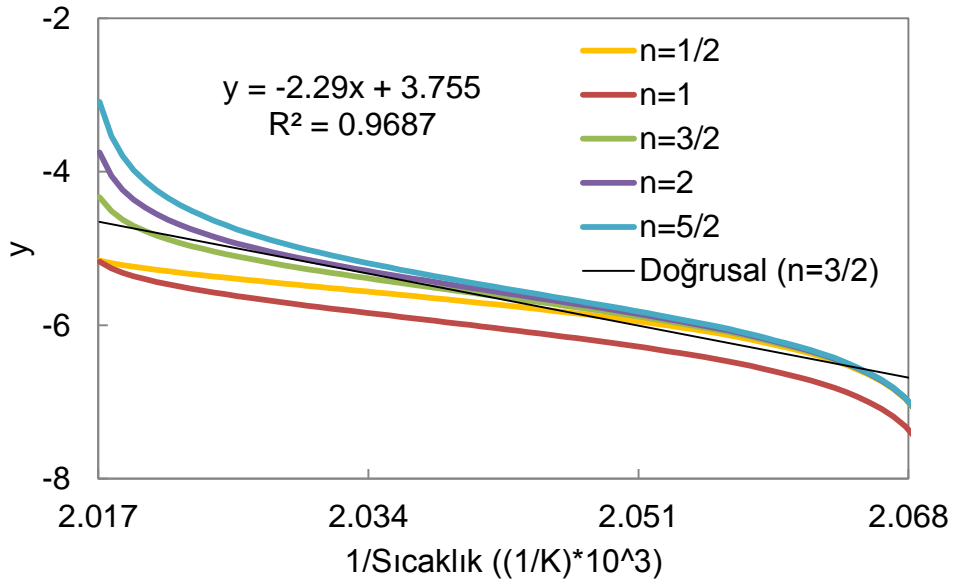
Şekil 4.82. (-710+500) μm tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.83. 800-1000 mikron tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.84. (-1250+1000) μm tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.85. (+1250) μm tanecik boyutlu küspenin azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.81-4.85 aralığındaki grafikler incelendiğinde, tüm küspe örneklerinin azot varlığında termal parçalanma reaksiyon derecelerinin 3/2 olduğu görülmektedir. Söz konusu örneklerin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Farklı tanecik boyutuna sahip küspe örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

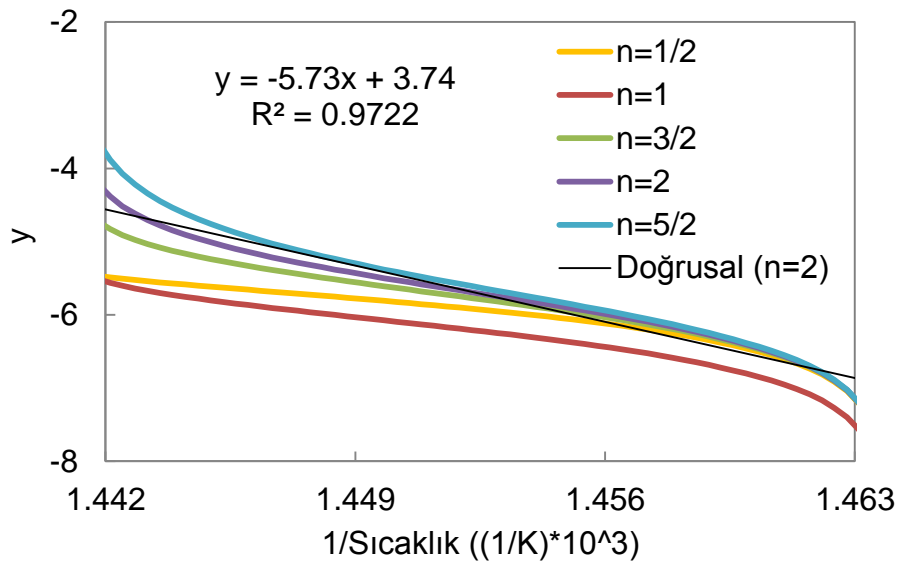
Küspe boyutu (μm)	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
(-500)	1 / 2	17	0.923
	1	20	0.940
	3 / 2	24	0.965
	2	30	0.935
	5 / 2	34	0.914
(-710+500)	1 / 2	20	0.899
	1	24	0.930
	3 / 2	28	0.976
	2	33	0.944
	5 / 2	38	0.928
(-1000+800)	1 / 2	23	0.890
	1	27	0.921
	3 / 2	30	0.968
	2	41	0.941
	5 / 2	46	0.911
(-1250+1000)	1 / 2	28	0.900
	1	35	0.931
	3 / 2	41	0,970
	2	48	0.943
	5 / 2	52	0.911
(+1250)	1 / 2	30	0.890
	1	38	0.926
	3 / 2	44	0,968
	2	51	0.936
	5 / 2	55	0.912

Çizelge 4.19 incelendiğinde, tanecik boyutunun artması ile aktivasyon enerjisinin kademeli olarak arttığı göze çarpmaktadır. 1250 mikronun üzerinde tanecik boyutuna sahip küспенin aktivasyon enerjisi 42 kJ/mol iken, 500 mikron altı tanecik boyutuna sahip örneğin tanecik boyutu 24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tanecik

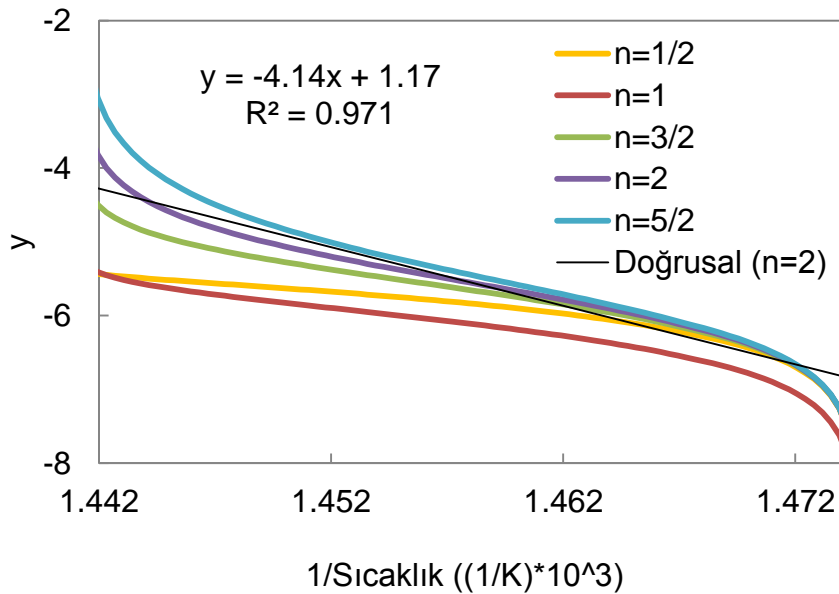
boyutunun küçülmesi ile ısı temas yüzeyinin arttığı ve bu nedenle aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu tahmin edilmektedir.

4.3.4 Polimer küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanma kinetiği

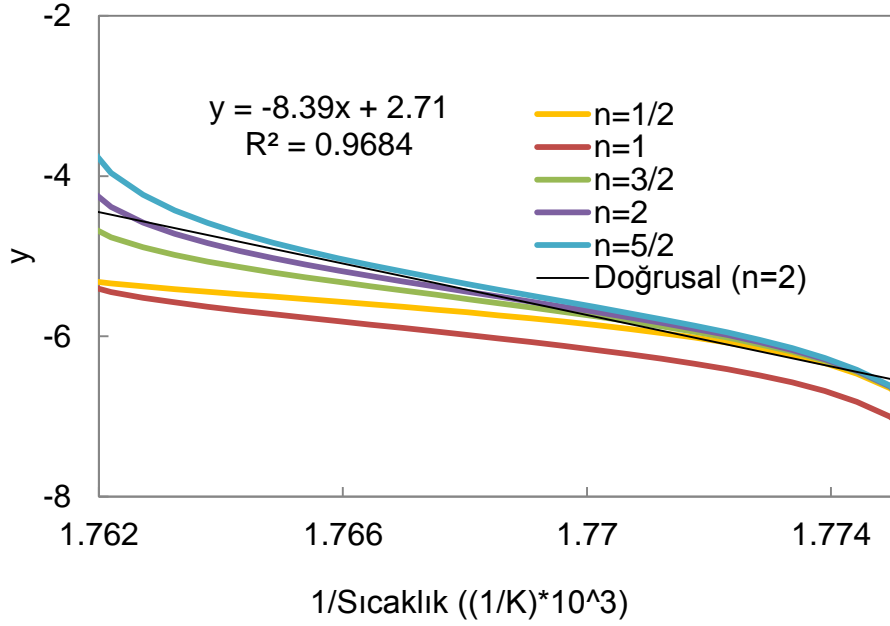
Tez kapsamında, PS, PEG, PVC ve PE polimerleri ile küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.86-4.89 aralığında verilmiştir.



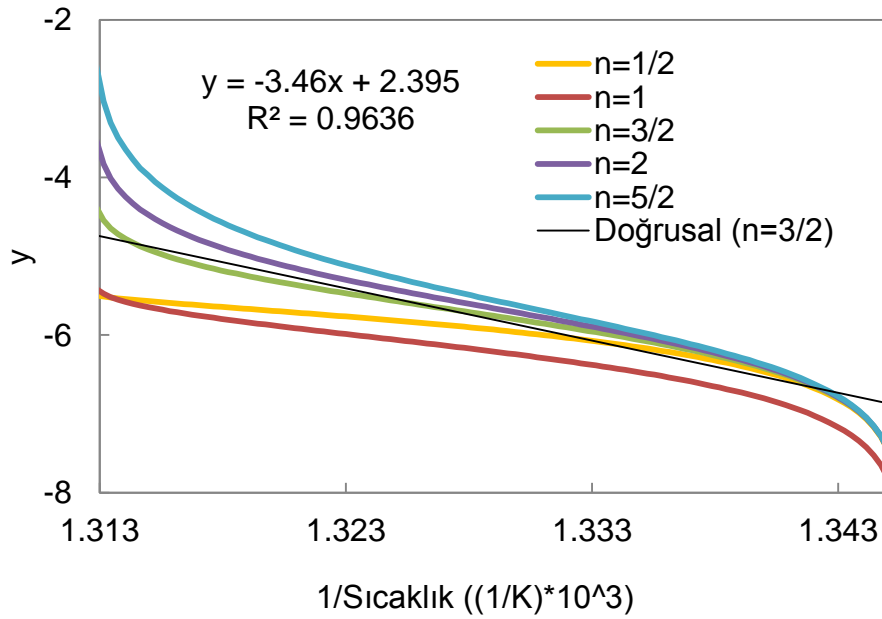
Şekil 4.86. PS küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.87. PEG küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.88. PVC küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.89. PE küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

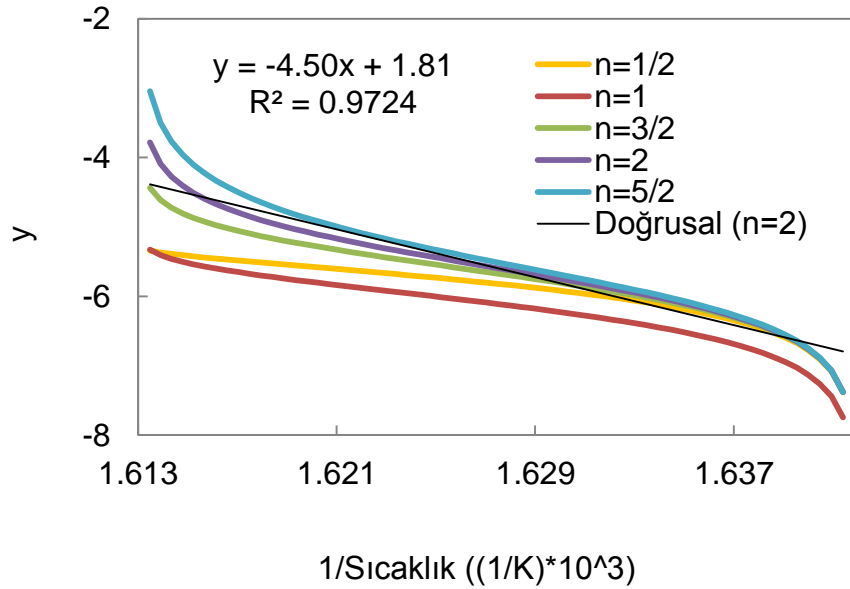
Şekil 4.86-4.89 aralığındaki grafikler incelendiğinde, PS, PVC ve PEG ile küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. PE-küspe karışımı için reaksiyon derecesinin 3/2 olduğu hesaplanmıştır. Söz konusu örneklerin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Polimer-küspe karışımlarının azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

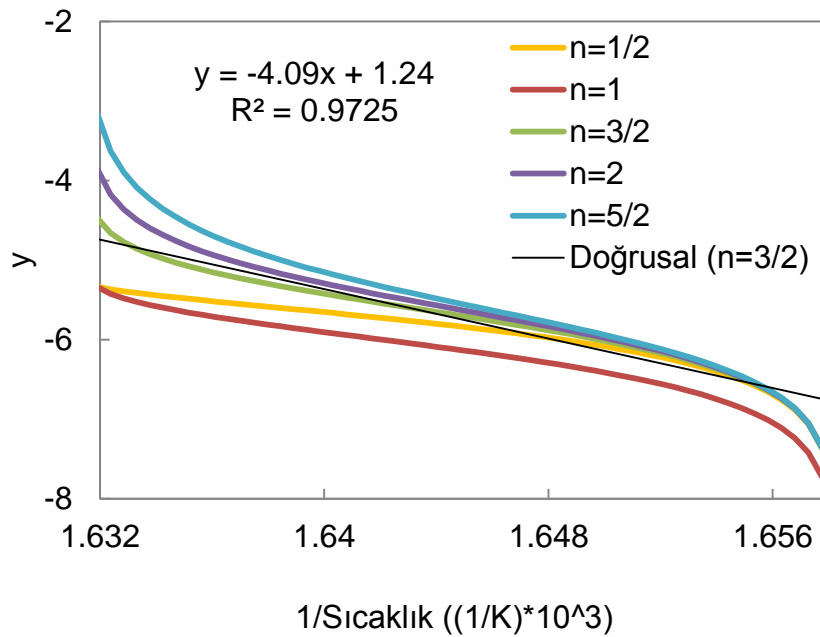
Küspe ile karıştırılan polimer	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
PS	1 / 2	65	0.877
	1	77	0.913
	3 / 2	92	0.932
	2	110	0.972
	5 / 2	129	0.931
PEG	1 / 2	47	0.864
	1	56	0.916
	3 / 2	67	0.935
	2	79	0.971
	5 / 2	96	0.927
PVC	1 / 2	92	0.902
	1	112	0.923
	3 / 2	135	0.9449
	2	160	0.9784
	5 / 2	190	0.9401
PE	1 / 2	44	0.846
	1	54	0.908
	3 / 2	67	0.966
	2	81	0.938
	5 / 2	97	0.926

Çizelge 4.20 incelendiğinde, PE hariç tüm örnekler için reaksiyon derecesinin 2 olduğu görülmektedir. Küспенin termal parçalanma esnasında reaksiyon derecesi 3/2'dir. PE ile küspe karıştırıldığında da karışıma ait reaksiyon derecesinin küspe ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örnek 160 kJ/mol değeri ile PVC-küspe karışımıdır. PE-küspe karışımının aktivasyon enerjisi ise 67 kJ/mol dolaylarındadır. Küspe ile karıştırılmalarından sonra tüm polimerlerin aktivasyon enerjilerinde düşüş görüldüğü saptanmıştır. Küспенin aktivasyon enerjisinin polimerlere göre çok daha düşük olmasından dolayı, karışımlarda böyle bir sonuca ulaşıldığı tahmin edilmektedir.

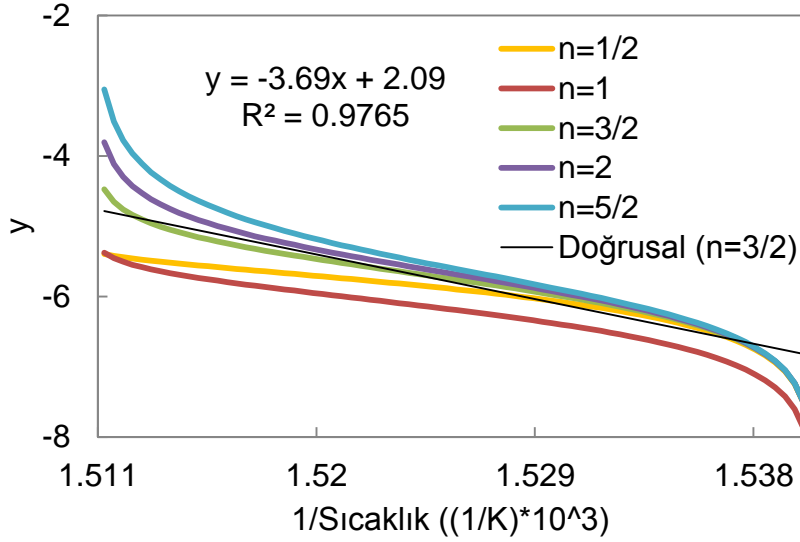
Tez kapsamında farklı varyasyonlarla üretilen EGDMA/MMA kopolimerleri ile küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.90-4.93 aralığında verilmiştir.



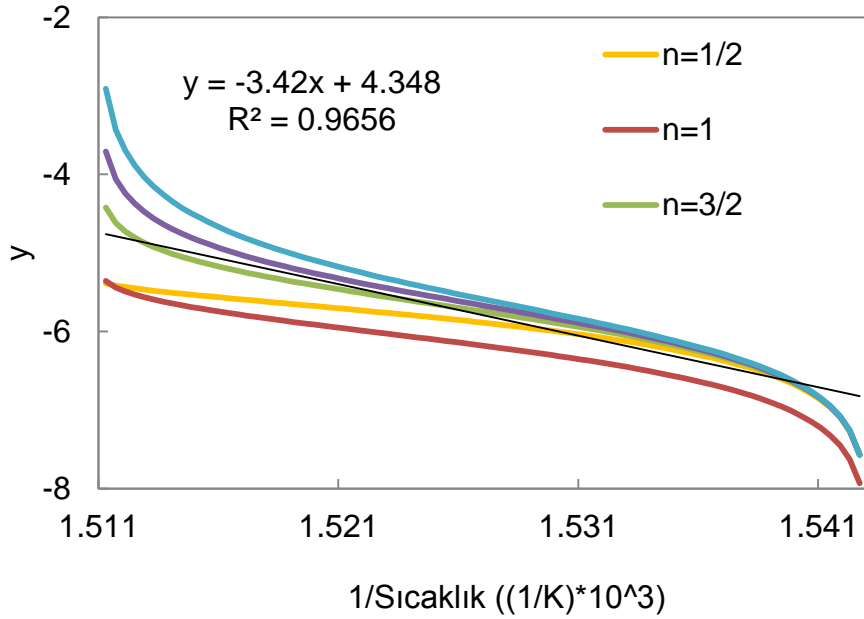
Şekil 4.90. 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.91. 8mL EGDMA/0mL MMA içeren örnek ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.92. 100rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.93. 200rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.90-4.93 aralığındaki grafikler incelendiğinde, 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımı örneği hariç azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının dereceleri 3/2 olarak saptanmıştır. 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımı ise 2. derece reaksiyona sahiptir. Söz konusu örneklerin azot varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Kopolimer-küspe karışımlarının azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

Küspe ile karıştırılan örnek	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
0.02 g BPO içeren örnek	1 / 2	51	0.876
	1	60	0.913
	3 / 2	72	0.931
	2	86	0.972
	5 / 2	102	0.931
8 mL EGDMA 0 ml MMA içeren örnek	1 / 2	56	0.886
	1	66	0.919
	3 / 2	78	0.972
	2	92	0.934
	5 / 2	108	0.913
100 rpm karıştırma hızı ile üretilen örnek	1 / 2	50	0.876
	1	59	0.911
	3 / 2	71	0.966
	2	84	0.938
	5 / 2	99	0.926
Standart örnek (0.1 g BPO, 4mL EGDMA / 4mL MMA, 200 rpm)	1 / 2	46	0.863
	1	54	0.910
	3 / 2	66	0.965
	2	78	0.927
	5 / 2	92	0.904

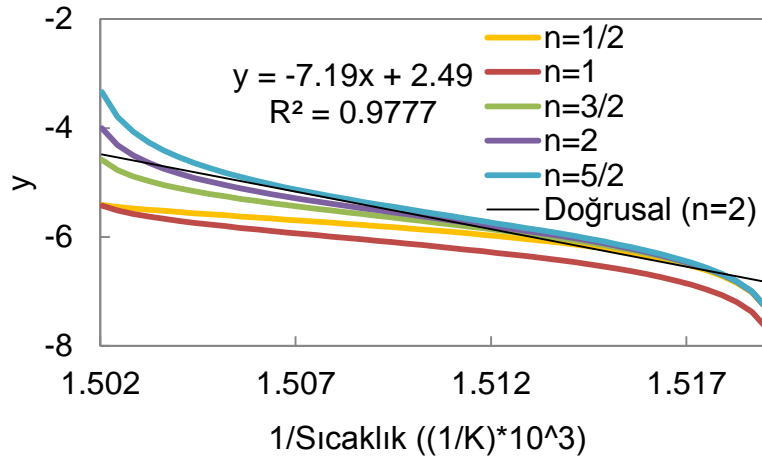
Çizelge 4.21 incelendiğinde, küspe ile karıştırıldığında en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örneğin 86 kJ/mol ile 0.02g BPO içeren örnek olduğu görülmektedir. Söz konusu örneğin azot varlığında termal parçalanmasının ikinci dereceden reaksiyona sahip olduğu tespit edilmiştir. Standart örnek ile küspe karışımı ise 66 kJ/mol ile en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir.

4.4. Hava varlığında termal parçalanma kinetiği

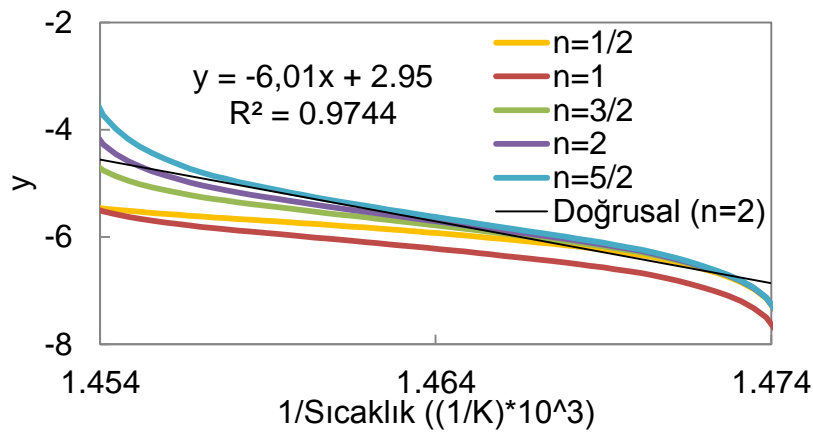
4.4.1 Polimerlerin hava varlığında termal parçalanma kinetiği

PS, PEG, PVC ve PE'nin hava varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan

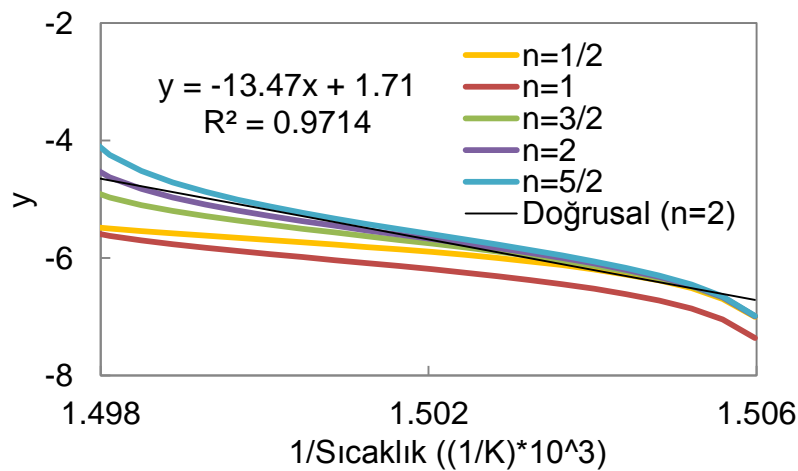
eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.94-4.97 aralığında verilmiştir.



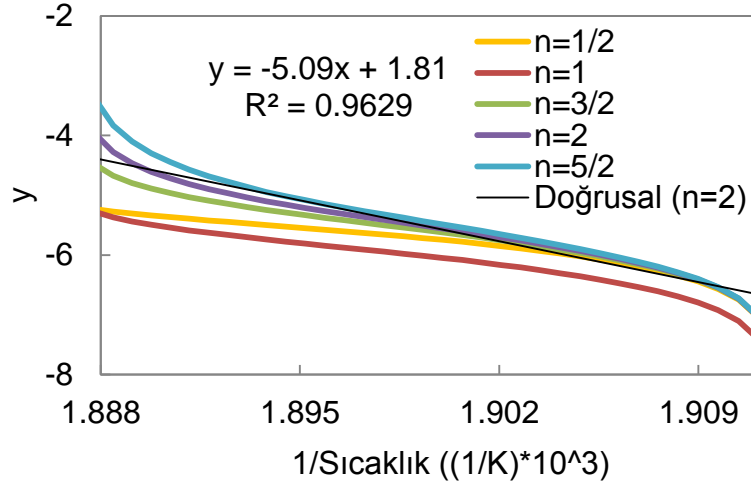
Şekil 4.94. PS'nin hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.95. PEG'in hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.96. PVC'nin hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.97 PE'nin hava ortamında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.94-4.97 aralığında gösterilen grafikler incelendiğinde, tüm polimerlerin hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir.

Söz konusu polimerlerin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Polimer örneklerinin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

Örnek	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
PS	1 / 2	82	0.884
	1	97	0.918
	3 / 2	115	0.933
	2	138	0.977
	5 / 2	163	0.928
PEG	1 / 2	69	0.883
	1	81	0.917
	3 / 2	97	0.941
	2	114	0.974
	5 / 2	136	0.934
PVC	1 / 2	152	0.887
	1	181	0.903
	3 / 2	213	0.936
	2	258	0.974
	5 / 2	294	0.931

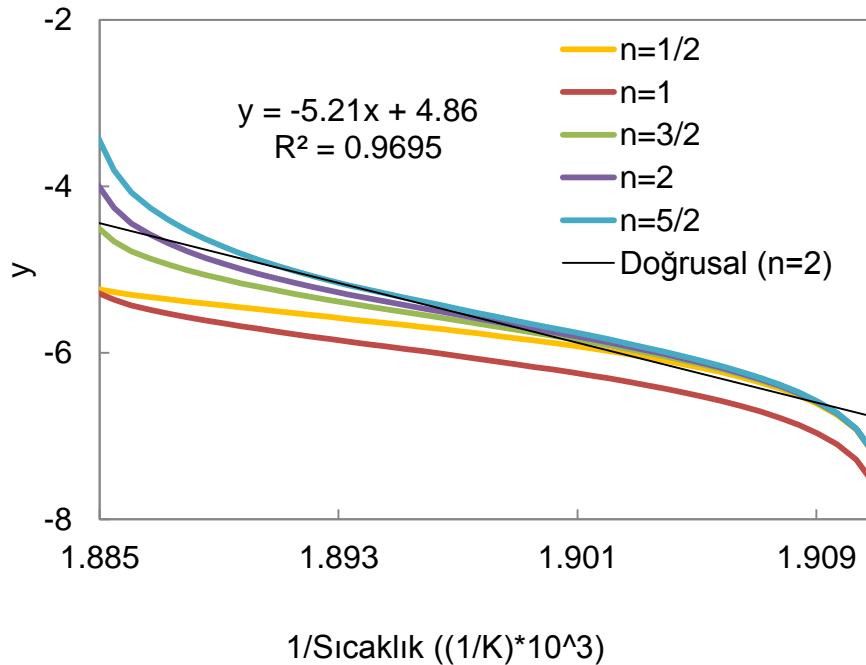
PE	1 / 2	60	0.906
	1	70	0.942
	3 / 2	83	0.951
	2	98	0.972
	5 / 2	114	0.942

Çizelge 4.22’de görülebileceği gibi, en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan polimer PVC olup, aktivasyon enerjisi 258 kJ/mol olarak saptanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi ise 98 kJ/mol ile PE için hesaplanmıştır.

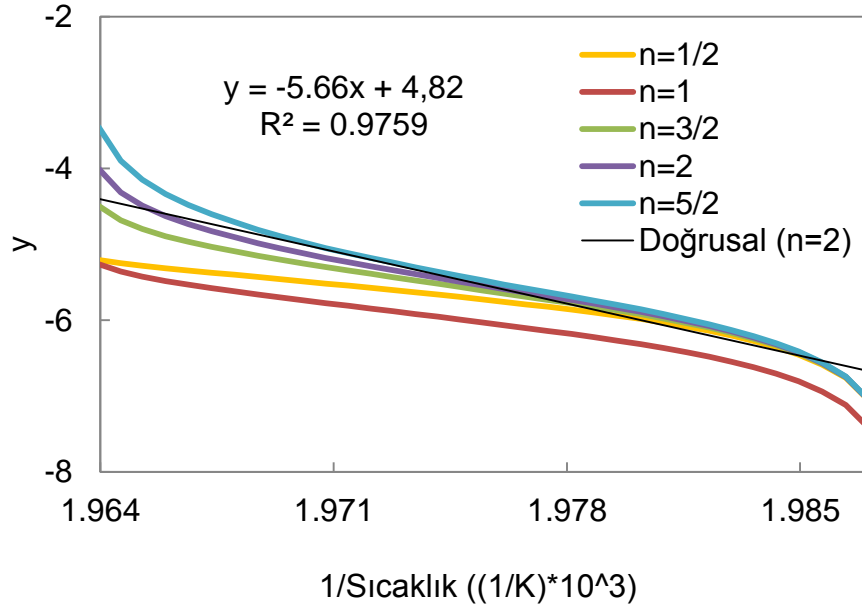
4.4.2 EGDMA/MMA kopolimerinin hava varlığında termal parçalanma kinetiği

EGDMA/MMA oranının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanma kinetiği

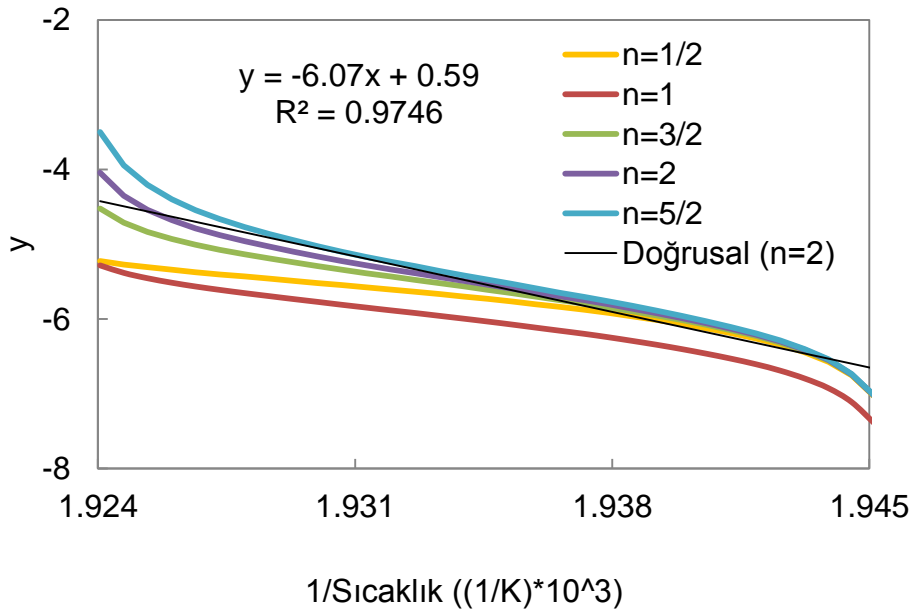
BPO miktarının 0.1g, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, EGDMA/MMA oranı değiştirilerek hazırlanan beş farklı kopolimer örneğinin hava varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.98-4.102 aralığında verilmiştir.



Şekil 4.98. 1/15 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

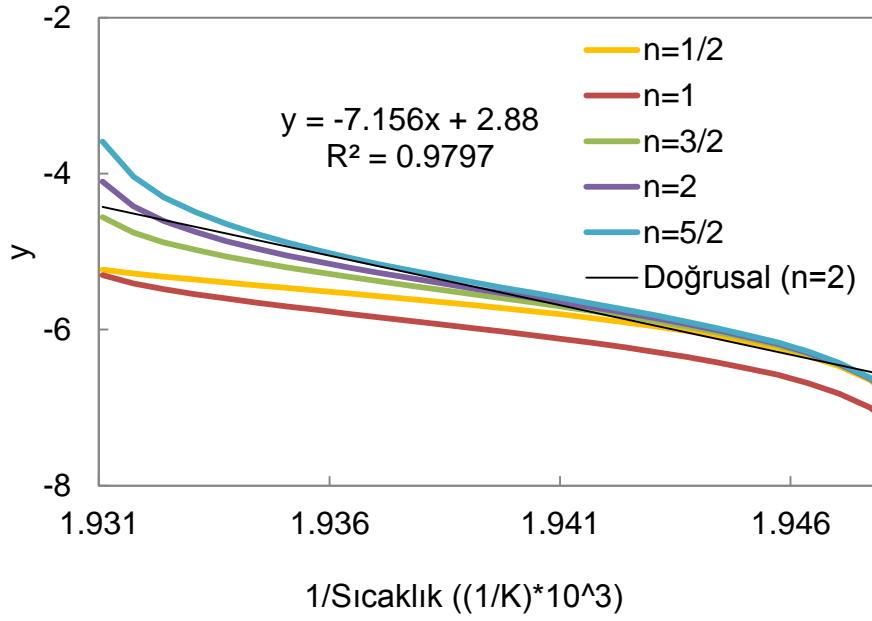


Şekil 4.99. 1/3 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

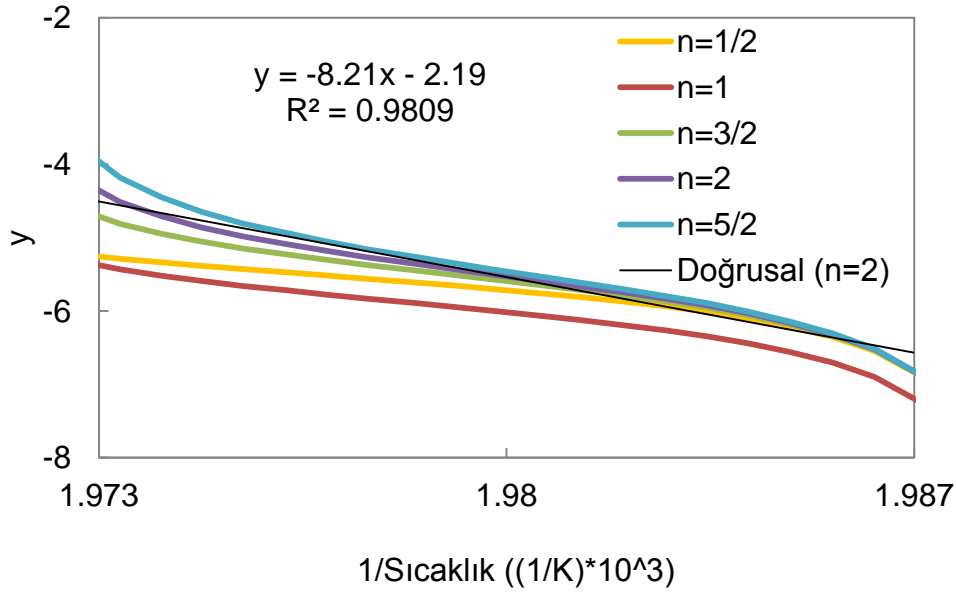


Şekil 4.100. 1/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.99 ve 4.100 incelendiğinde, her iki örnek için hava varlığında termal parçalanma tepkime derecelerinin 2 olduğu saptanmıştır. Doğru reaksiyon derecesine sahip eğrinin denklemine ait eğim ile aktivasyon enerjisi hesaplanacağından dolayı, EGDMA oranının artmasıyla, aktivasyon enerjisinin artacağı eğrilerin incelenmesi doğrultusunda tahmin edilmektedir.



Şekil 4.101. 3/1 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.102. 8/0 EGDMA/MMA oranı içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.98-4.102 aralığında gösterilen grafikler incelendiğinde, tüm kopolimer örneklerinin hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu kopolimer örneklerinin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Farklı EGDMA/MMA oranına sahip örneklerin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

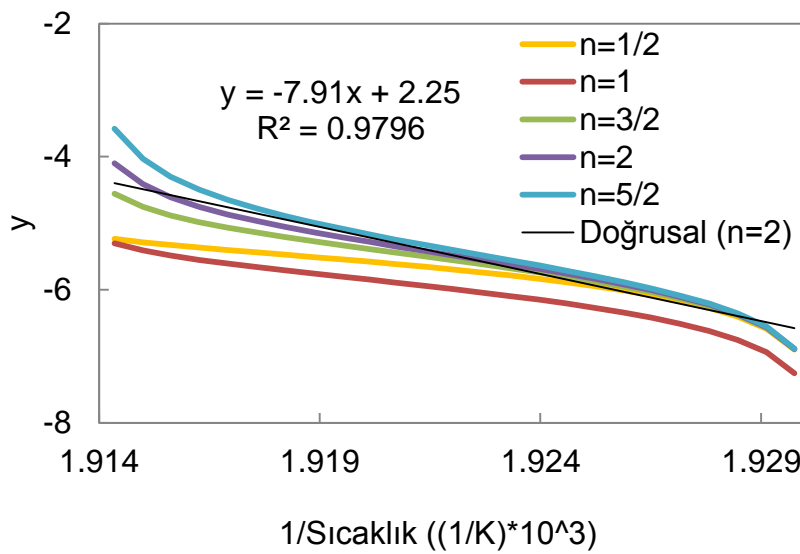
EGDMA/MMA Oranı	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
1/15	1 / 2	67	0.919
	1	76	0.942
	3 / 2	87	0.949
	2	100	0.969
	5 / 2	114	0.947
1/3	1 / 2	72	0.914
	1	82	0.947
	3 / 2	94	0.954
	2	108	0.975
	5 / 2	124	0.945
1/1	1 / 2	77	0.910
	1	88	0.944
	3 / 2	101	0.952
	2	116	0.974
	5 / 2	133	0.945
3/1	1 / 2	89	0.918
	1	102	0.949
	3 / 2	118	0.958
	2	137	0.989
	5 / 2	158	0.950
8/0	1 / 2	103	0.918
	1	118	0.949
	3 / 2	136	0.957
	2	157	0.980
	5 / 2	181	0.954

Çizelge 4.23'de görülebileceği gibi, 8/0 EGDMA/MMA oranında içeriğe sahip olan örneğin aktivasyon enerjisi 2. Derecede 157 kJ/mol olarak saptanmıştır. İçerikteki EGDMA oranı arttıkça örneklerin aktivasyon enerjilerinin arttığı görülmektedir. MMA

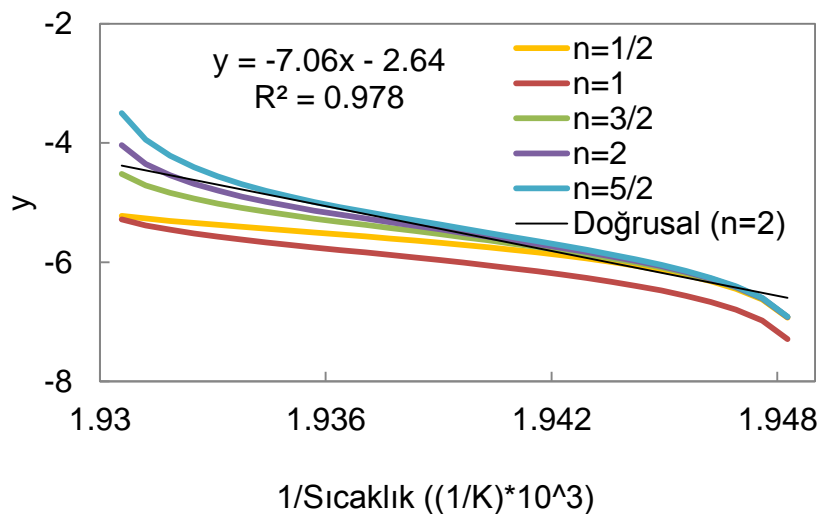
oranının en yüksek olduğu örneğin aktivasyon enerjisi ise 100 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

BPO miktarının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanma kinetiği

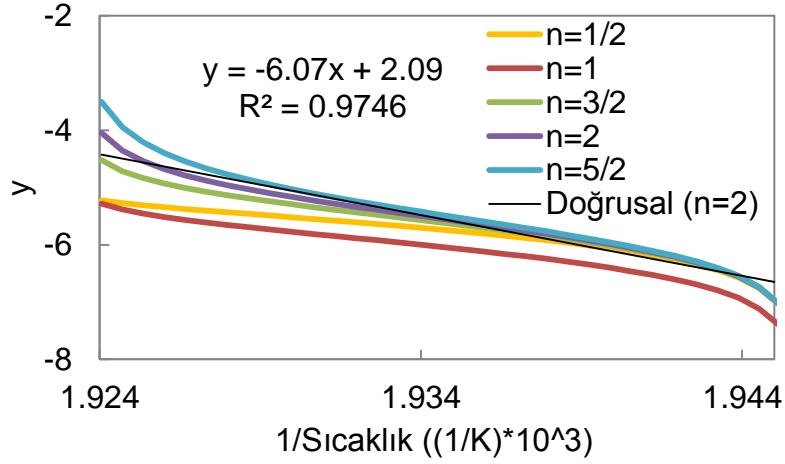
EGDMA/MMA oranının 1/1, karıştırma hızının 200rpm olarak sabit tutulduğu durumda, BPO miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan beş farklı kopolimer örneğinin hava varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.103-4.107 aralığında verilmiştir.



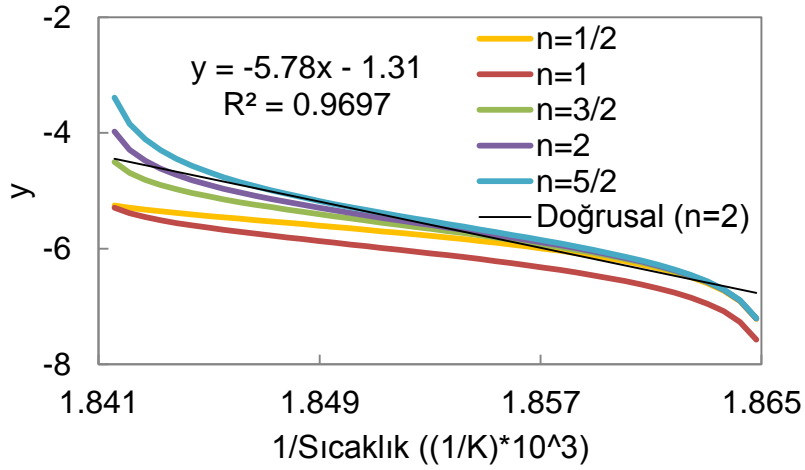
Şekil 4.103. 0.02g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



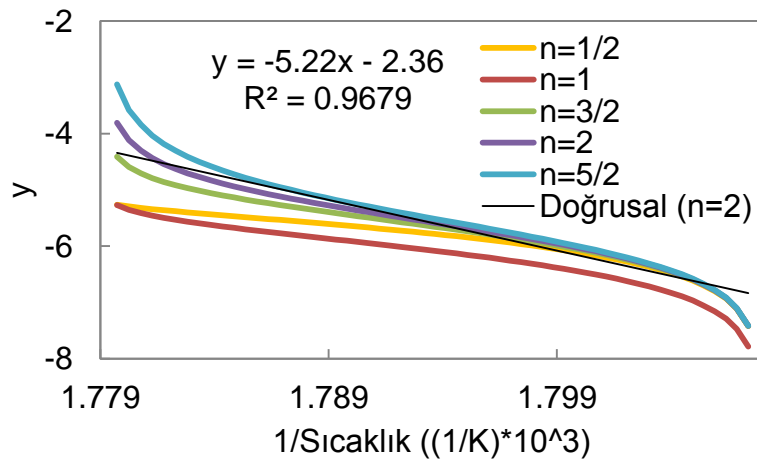
Şekil 4.104. 0.05g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.105. 0.1g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.106. 0.2g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.107. 0.4g BPO içeren örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.103-4.107 aralığındaki grafikler incelendiğinde, tüm kopolimer örneklerinin hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu kopolimer örneklerinin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.24'de verilmiştir.

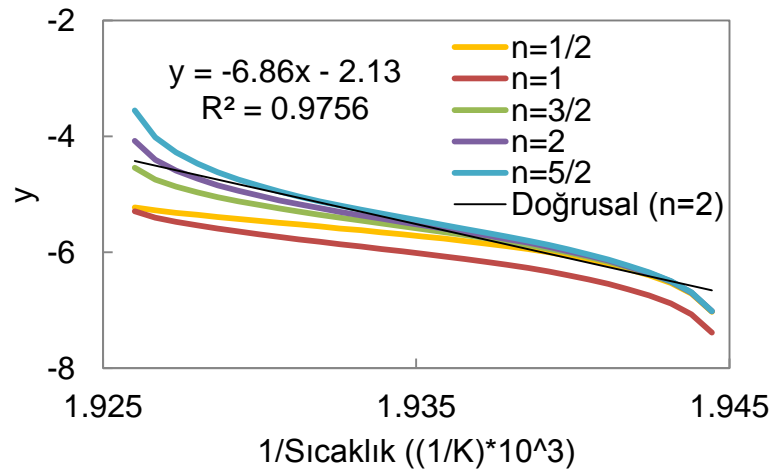
Çizelge 4.24. Farklı BPO miktarına sahip örneklerin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

BPO Miktarı (g)	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
0.02	1 / 2	96	0.910
	1	111	0.946
	3 / 2	130	0.956
	2	152	0.979
	5 / 2	176	0.952
0.05	1 / 2	86	0.912
	1	100	0.947
	3 / 2	116	0.956
	2	135	0.978
	5 / 2	157	0.948
0.1	1 / 2	77	0.910
	1	88	0.944
	3 / 2	101	0.952
	2	116	0.974
	5 / 2	133	0.945
0.2	1 / 2	73	0.907
	1	83	0.941
	3 / 2	95	0.949
	2	110	0.969
	5 / 2	126	0.948
0.4	1 / 2	66	0.885
	1	75	0.927
	3 / 2	87	0.942
	2	100	0.967
	5 / 2	115	0.939

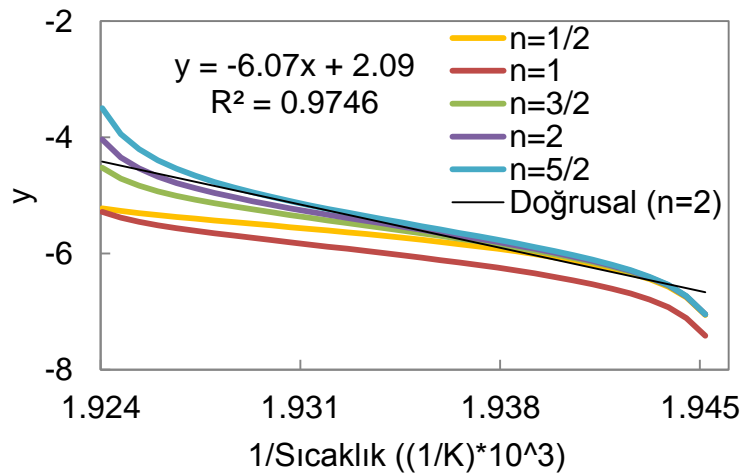
Çizelge 4.24 incelendiğinde, 0.02g BPO içeren örneğin aktivasyon enerjisi 2. Derecede 152 kJ/mol olarak saptanmıştır. İçerikteki BPO miktarı arttığında örneklerin aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. BPO miktarının en yüksek olduğu örneğin aktivasyon enerjisi ise 100 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Karıştırma hızının değiştirilmesi ile elde edilen örneklerin hava varlığında termal parçalanma kinetiği

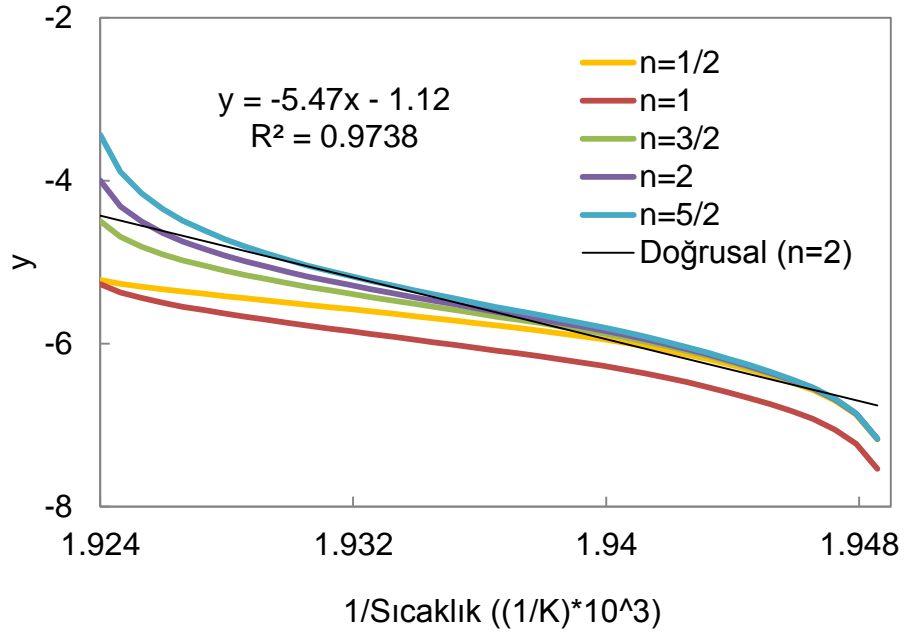
EGDMA/MMA oranının 1/1, BPO miktarının 0.1g olarak sabit tutulduğu durumda, farklı karıştırma hızları ile hazırlanan örneklerin hava varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.108-4.111 aralığında verilmiştir.



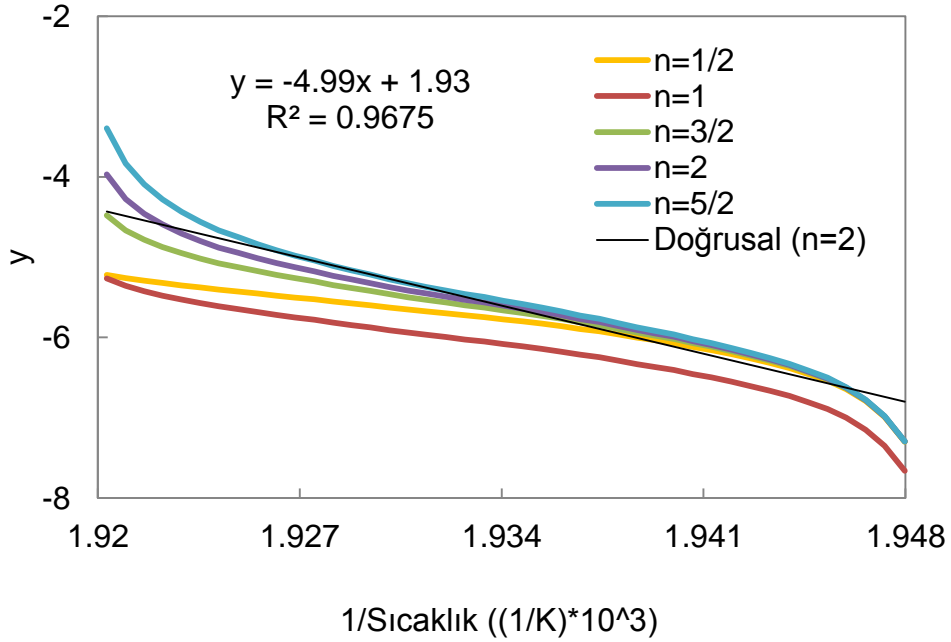
Şekil 4.108. 100rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.109. 200rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.110. 400rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.111. 600rpm ile hazırlanan örneğin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.108-4.111 aralığındaki grafikler incelendiğinde, tüm kopolimer örneklerinin hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. Söz konusu kopolimer örneklerinin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.25’de verilmiştir.

Çizelge 4.25. Farklı karıştırma hızlarında hazırlanan kopolimer örneklerinin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

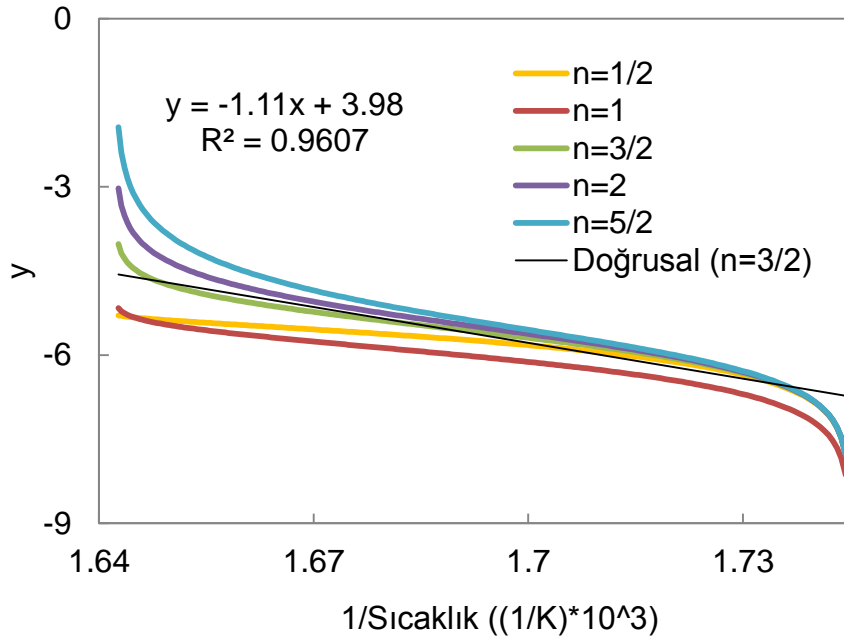
Karıştırma Hızı (rpm)	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
100	1 / 2	87	0.907
	1	99	0.943
	3 / 2	114	0.942
	2	131	0.975
	5 / 2	151	0.947
200	1 / 2	77	0.910
	1	88	0.944
	3 / 2	101	0.952
	2	116	0.974
	5 / 2	133	0.945
400	1 / 2	71	0.914
	1	81	0.946
	3 / 2	92	0.953
	2	105	0.973
	5 / 2	120	0.943
600	1 / 2	66	0.904
	1	74	0.937
	3 / 2	84	0.945
	2	96	0.967
	5 / 2	108	0.947

Çizelge 4.25 incelendiğinde, 100rpm karıştırma hızında hazırlanan örneğin aktivasyon enerjisi 2. Derecede 131 kJ/mol olarak saptanmıştır. Karıştırma hızı arttığında örneklerin aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. 600rpm karıştırma hızı ile hazırlanan örneğin aktivasyon enerjisi ise 96 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

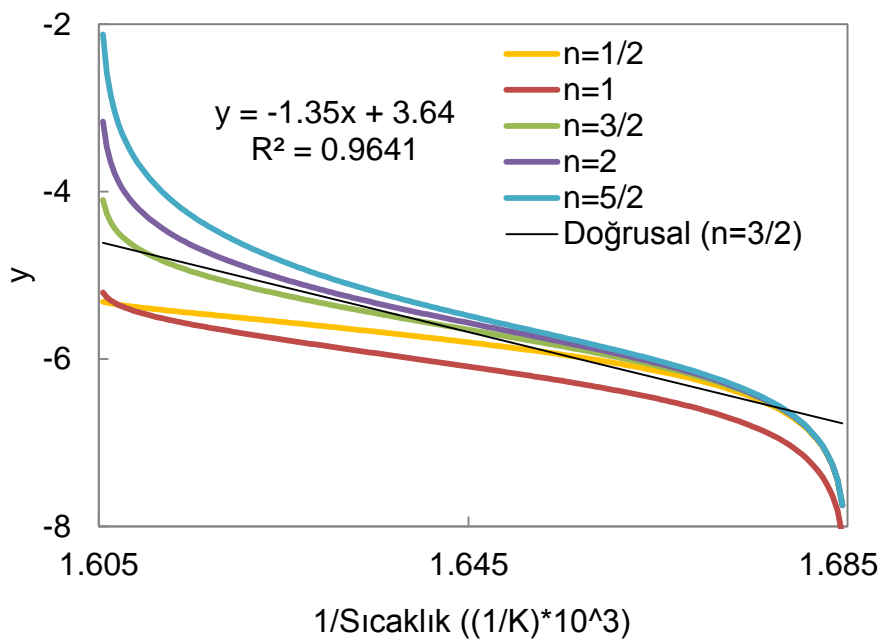
4.4.3 Şeker pancarı küspesinin hava varlığında termal parçalanma kinetiği

Farklı tanecik boyutlarına sahip küspe örneklerinin hava varlığında termal parçalanmasında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli

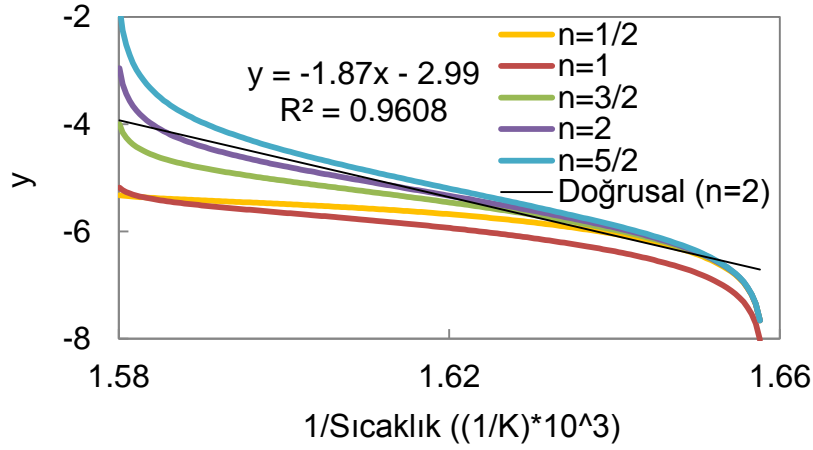
uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.112-4.116 aralığında verilmiştir.



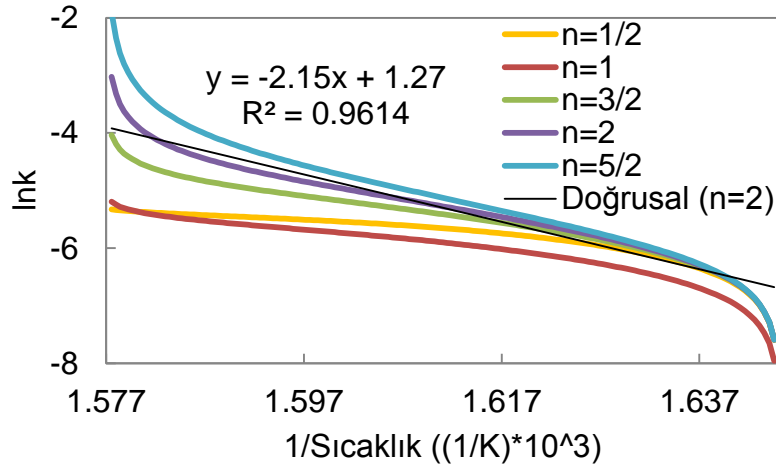
Şekil 4.112. (-500) µm tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



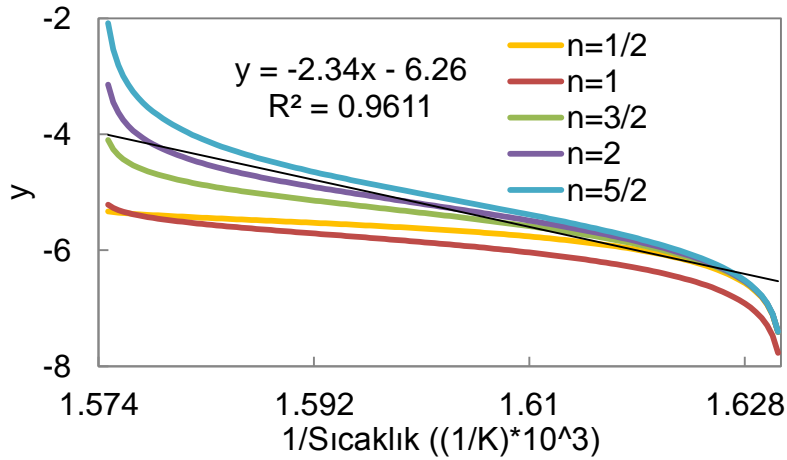
Şekil 4.113. (-710+500) µm tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.114. (-1000+800) μm tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.115. (-1250+1000) mikron tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.116. (+1250) μm tanecik boyutlu küspenin hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.112-4.116 aralığındaki grafikler incelendiğinde, tanecik boyutu 710 mikrondan küçük olduğunda hava varlığında termal parçalanma reaksiyon derecelerinin 3/2 olduğu, daha büyük boyutlu örneklerde ise ikinci derece reaksiyon görüldüğü tespit edilmiştir. Söz konusu örneklerin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Farklı tanecik boyutuna sahip küspe örneklerinin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

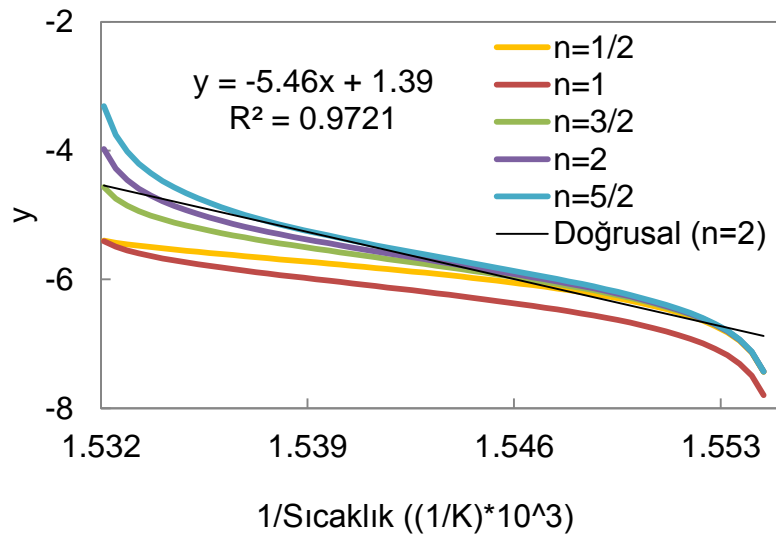
Tanecik Boyutu (μm)	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi	R2
(-500)	1 / 2	14	0,850
	1	17	0.911
	3 / 2	21	0.960
	2	26	0.936
	5 / 2	32	0.917
(-710+500)	1 / 2	18	0.863
	1	22	0.910
	3 / 2	26	0.964
	2	33	0.928
	5 / 2	40	0.907
(-1000+800)	1 / 2	17	0.794
	1	22	0.887
	3 / 2	29	0.929
	2	36	0.960
	5 / 2	45	0.933
(-1250+1000)	1 / 2	20	0.794
	1	25	0.882
	3 / 2	32	0.926
	2	41	0.961
	5 / 2	51	0.925
(+1250)	1 / 2	21	0.782
	1	27	0.873
	3 / 2	35	0.917
	2	45	0.961
	5 / 2	56	0.925

Çizelge 4.26 incelendiğinde, tanecik boyutunun artması ile aktivasyon enerjisinin kademeli olarak arttığı göze çarpmaktadır. 1250 mikronun üzerinde tanecik boyutuna sahip küспенin aktivasyon enerjisi 45 kJ/mol iken, 500 mikron altı tanecik boyutuna sahip örneğin aktivasyon enerjisi 21 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tanecik

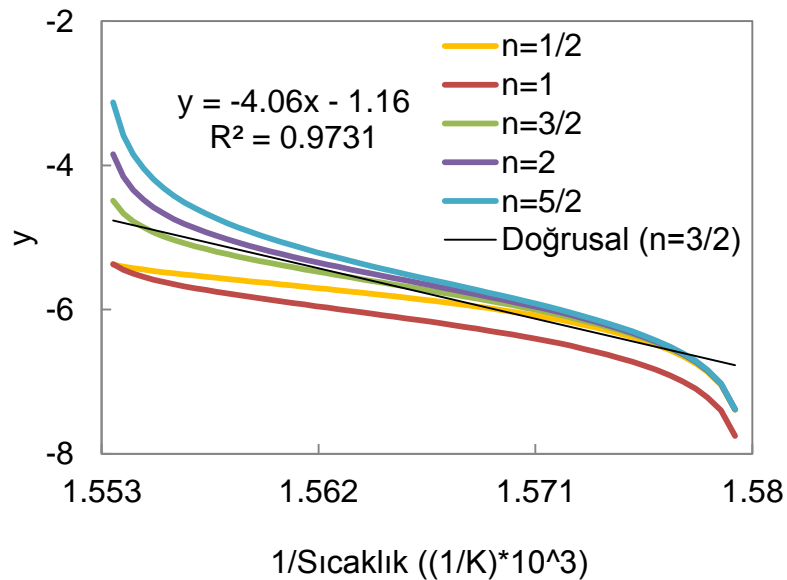
boyutunun küçülmesi ile ısı temas yüzeyinin arttığı ve bu nedenle aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu tahmin edilmektedir.

4.4.4 Polimer küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanma kinetiği

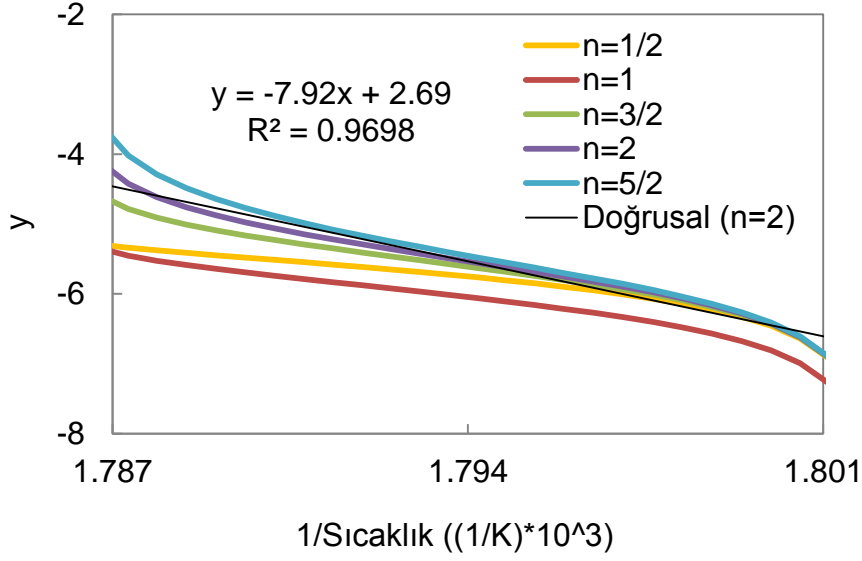
Tez kapsamında, PS, PEG, PVC ve PS polimerleri ile küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.117-4.120 aralığında verilmiştir.



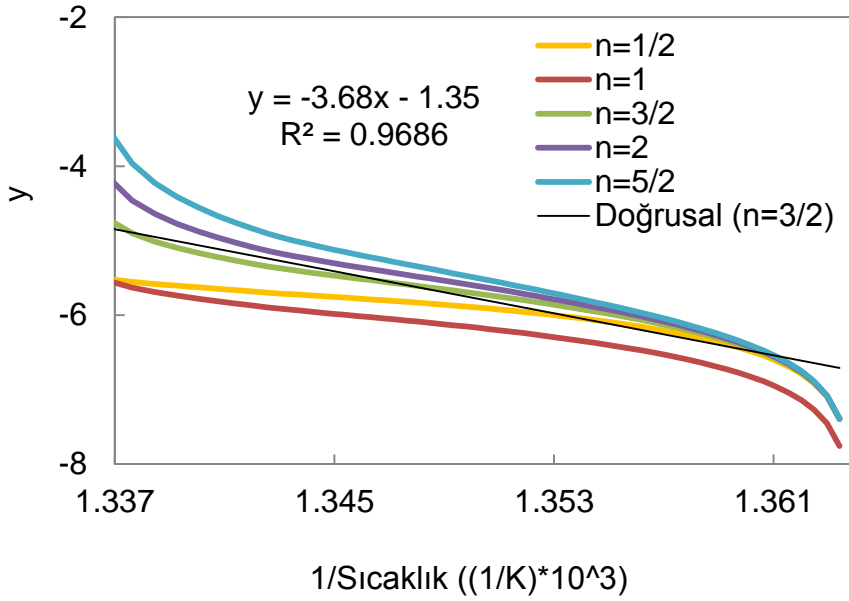
Şekil 4.117. PS küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.118. PEG küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.119. PVC küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.120. PE küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

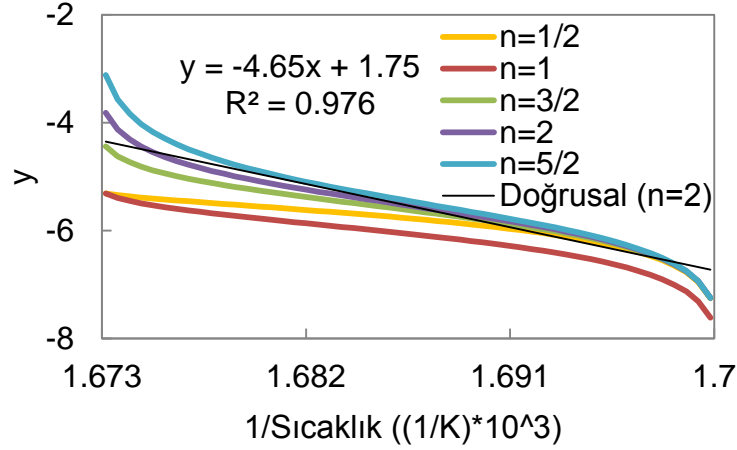
Şekil 4.117-4.120 aralığındaki grafikler incelendiğinde, PS, PVC ve PEG ile küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. PE-küspe karışımı için reaksiyon derecesinin 3/2 olduğu hesaplanmıştır. Grafikler doğrultusunda, küspe ile karıştırıldıklarında polimerlerin aktivasyon enerjilerinde düşüş olduğu tahmin edilmektedir. Söz konusu örneklerin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Polimer-küspe karışımlarının hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

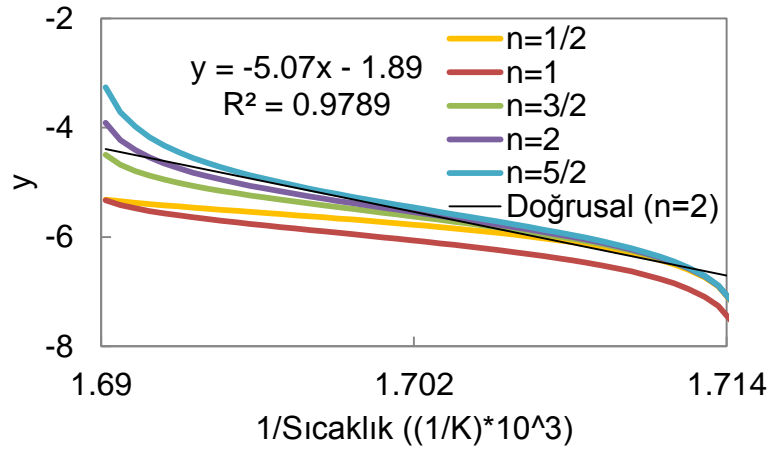
Küspe ile karıştırılan polimer	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
PS	1 / 2	64	0.890
	1	75	0.929
	3 / 2	89	0.931
	2	105	0.972
	5 / 2	122	0.930
PEG	1 / 2	54	0.870
	1	65	0.920
	3 / 2	78	0.973
	2	93	0.932
	5 / 2	110	0.923
PVC	1 / 2	92	0.899
	1	108	0.927
	3 / 2	129	0.937
	2	153	0.979
	5 / 2	180	0.931
PE	1 / 2	49	0.830
	1	59	0.887
	3 / 2	70	0.968
	2	84	0.932
	5 / 2	100	0.922

Çizelge 4.27 incelendiğinde, PS ve PVC ile küspe karışımı örnekleri için reaksiyon derecesinin 2, PEG ve PE ile küspe karışımı için reaksiyon dereceleri 3/2 olarak hesaplanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örnek 153 kJ/mol değeri ile PVC-küspe karışımıdır. PE-küspe karışımının aktivasyon enerjisi 70 kJ/mol'dür. Polietilen glikole de küspe katıldığında aktivasyon enerjisinde düşüş görülmüş ve 78 kJ/mol değerinde olduğu saptanmıştır.

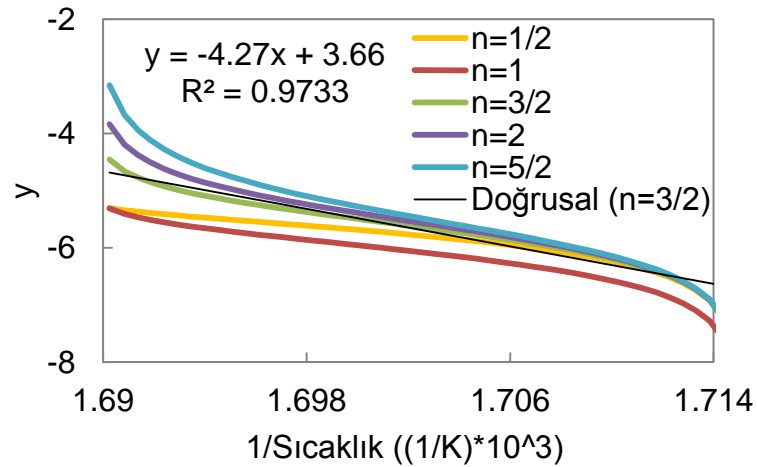
EGDMA/MMA kopolimerleri ile küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmalarında, reaksiyon derecelerinin tahmini için Coats ve Redfern modeli uygulanması sonucunda ulaşılan eğriler ve doğru dereceye sahip eğrilerin denklemleri sırasıyla Şekil 4.121-4.124 aralığında verilmiştir.



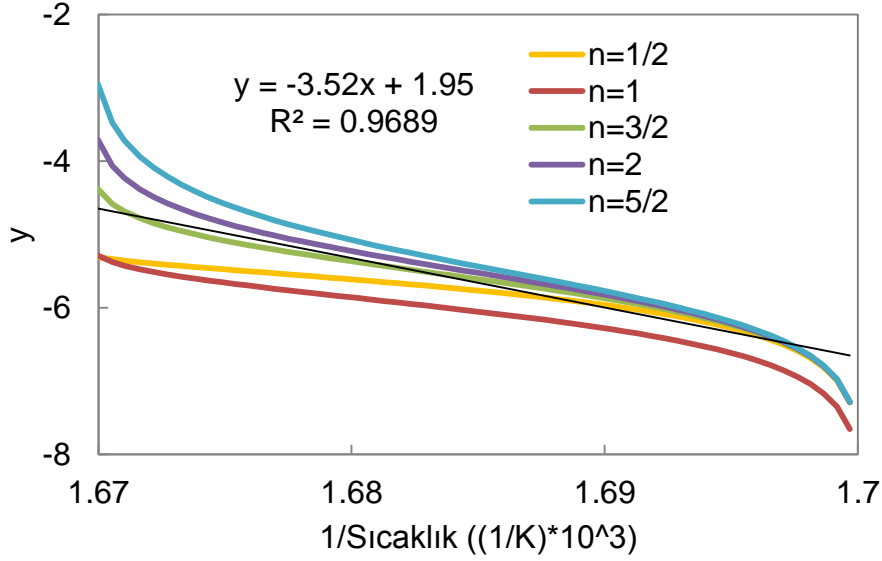
Şekil 4.121. 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.122. 8mL EGDMA/0mL MMA içeren örnek ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.123. 100rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi



Şekil 4.124. 200rpm ile hazırlanan kopolimer ile küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasının kinetik analizinden elde edilen kinetik parametrelere reaksiyon derecesinin etkisi

Şekil 4.121-4.124 aralığındaki grafikler incelendiğinde, 0.02g BPO içeren kopolimer ve 8/0 oranında EGDMA/MMA içeren örnek ile küspe karışımı için hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının dereceleri 2 olarak saptanmıştır. 100 ve 200rpm ile hazırlanan kopolimerler ile küspe karışımının reaksiyon dereceleri ise 3/2 olarak saptanmıştır. Söz konusu örneklerin hava varlığında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.28. Kopolimer-küspe karışımlarının hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler

Örnek	Reaksiyon Derecesi (n)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	R ²
0.02 g BPO içeren örnek	1 / 2	52	0.877
	1	62	0.915
	3 / 2	74	0.932
	2	89	0.976
	5 / 2	106	0.935
8 mL EGDMA 0 mL MMA içeren örnek	1 / 2	58	0.888
	1	68	0.911
	3 / 2	82	0.935
	2	97	0.978
	5 / 2	115	0.929

100 rpm	1 / 2	59	0.884
karıştırma hızı ile	1	67	0.919
üretilen örnek	3 / 2	82	0.973
	2	98	0.935
	5 / 2	118	0.924
Standart örnek	1 / 2	46	0.859
(0.1 g BPO, 4mL	1	56	0.924
EGDMA / 4mL	3 / 2	67	0.968
	2	81	0.922
MMA, 200 rpm)	5 / 2	97	0.913

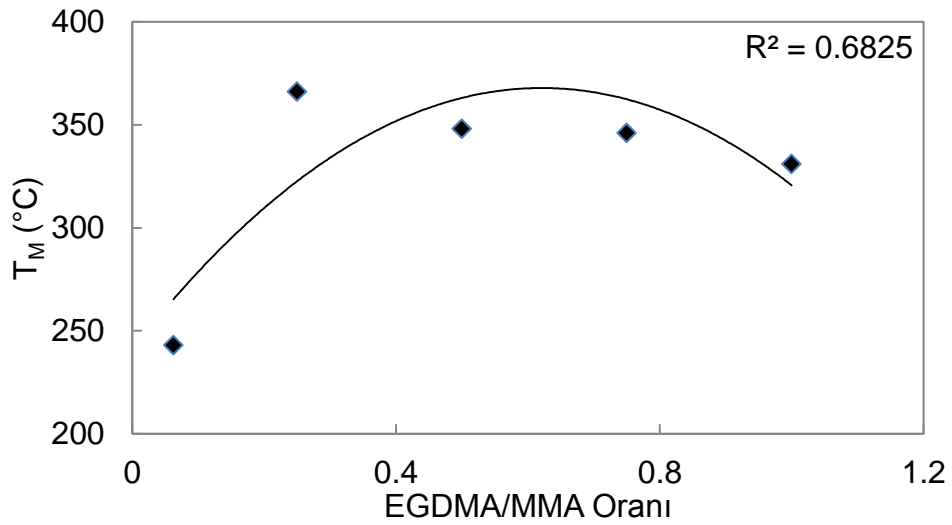
Çizelge 4.28 incelendiğinde, küspe ile karıştırıldığında en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örneğin 97 kJ/mol ile 8/0 oranında EGDMA/MMA içeren örnek olduğu görülmektedir. Söz konusu örneğin hava varlığında termal parçalanmasının ikinci dereceden reaksiyona sahip olduğu tespit edilmiştir. Standart örnek ile küspe karışımı ise 67 kJ/mol ile en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir.

4.5. Deneysel sonuçların ve kinetik analizlerin değerlendirilmesi

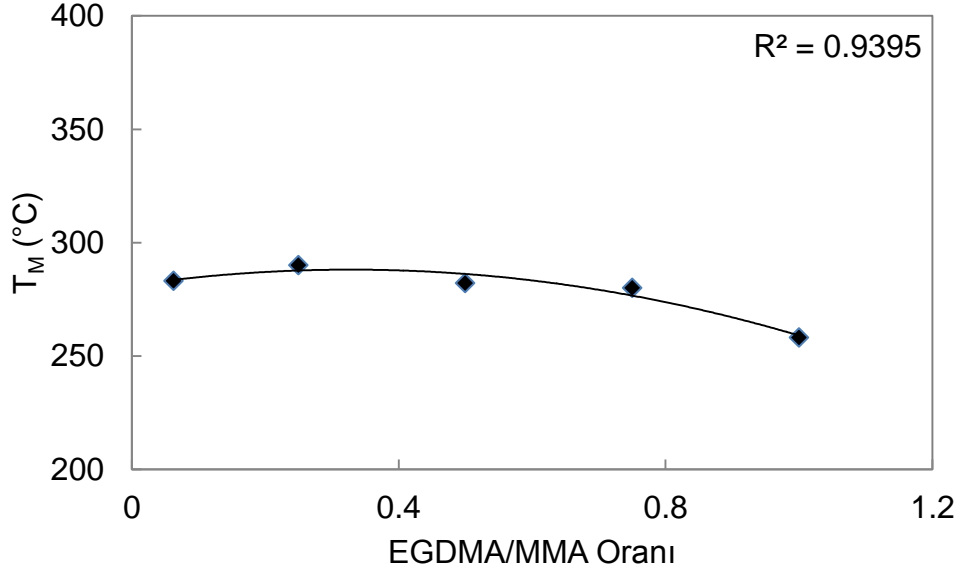
4.5.1 EGDMA/MMA kopolimerinin termal parçalanmasına üretim koşullarının etkisi

EGDMA/MMA oranının etkisi

Tez kapsamında azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri sonucunda elde edilen, T_M ve DTG_M değerlerinin kopolimerdeki EGDMA/MMA oranı ile değişimi Şekil 4.125-4.128 aralığında verilen grafiklerde incelenmiştir.

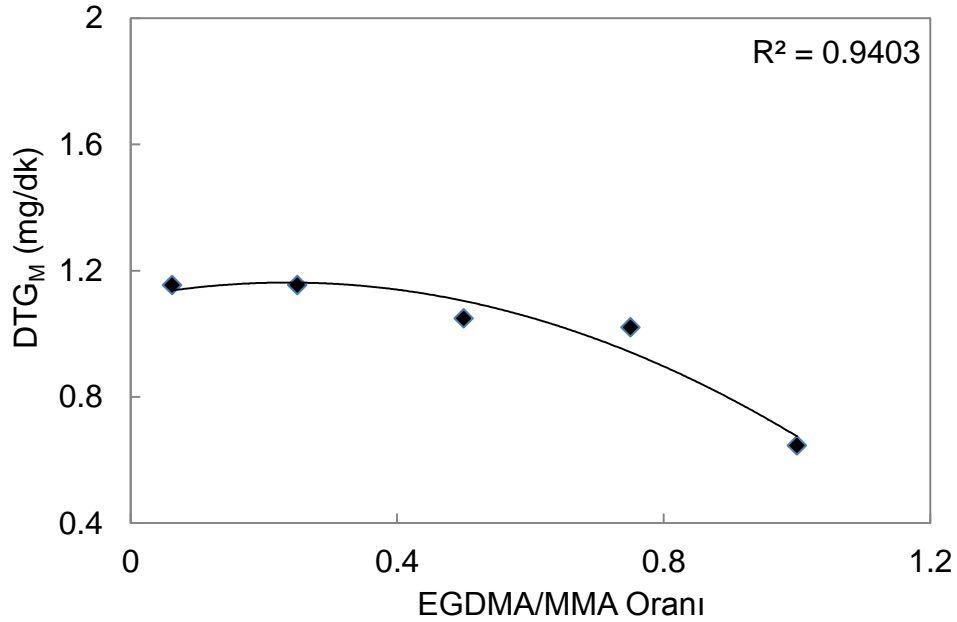


Şekil 4.125. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin EGDMA/MMA oranı ile değişimi.

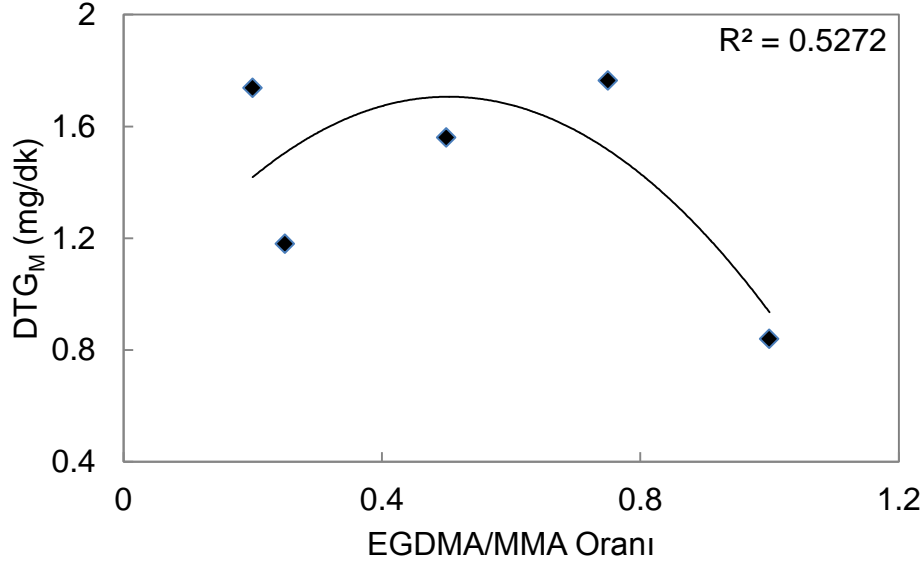


Şekil 4.126. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin EGDMA/MMA oranı ile değişimi.

Şekil 4.125 incelendiğinde, azot varlığında termal parçalanma için, EGDMA/MMA oranının 0.25 olduğu durumda T_M değerinin maksimuma ulaştığı, sonrasındaki değerlerde ise düşme eğiliminde olduğu gözlemlenmektedir. Hava varlığında termal parçalanmada ise EGDMA/MMA oranının değişmesi ile T_M değerinde net bir değişim gözlenmemekte olduğu Şekil 4.126'da görülmektedir.



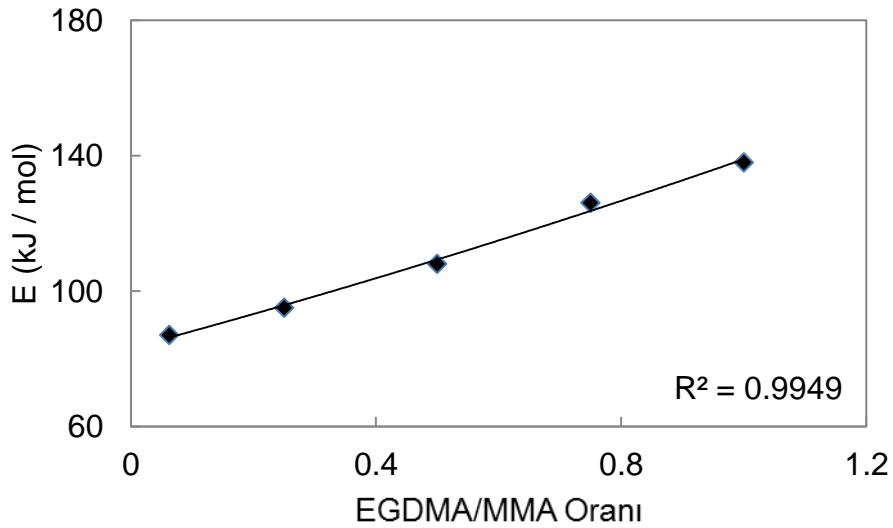
Şekil 4.127. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin EGDMA oranı ile değişimi.



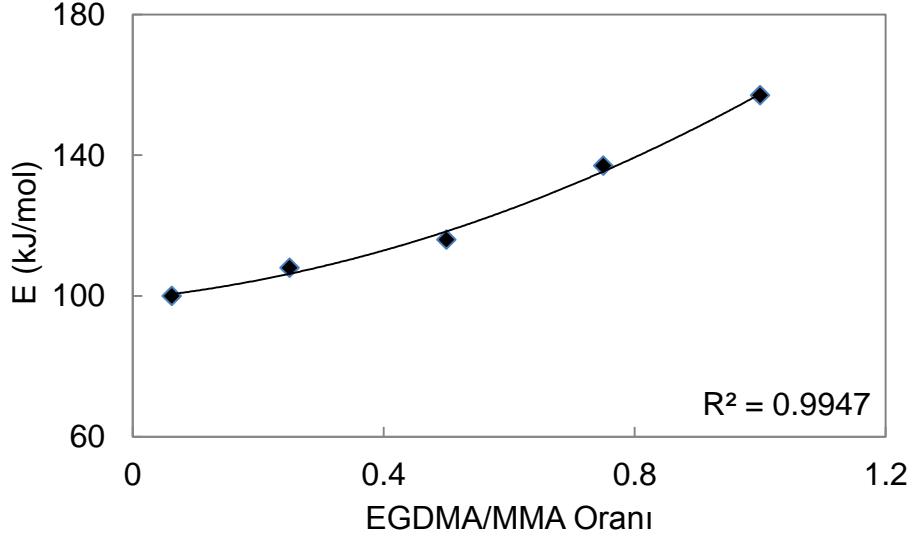
Şekil 4.128. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin EGDMA oranı ile değişimi.

Şekil 4.127 incelendiğinde, azot varlığında termal parçalanma için, EGDMA/MMA oranının artması ile, DTG_M değerini düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Hava varlığında termal parçalanma için Şekil 4.128 incelendiğinde ise EGDMA/MMA oranı 0.6 dolaylarında olduğunda, DTG_M eğrisinin bir maksimum noktadan geçtiği görülmektedir.

Azot ve hava ortamında termal parçalanma sırasında hesaplanan aktivasyon enerjilerinin EGDMA oranı ile değişimi Şekil 4.129 ve 4.130'da gösterilmiştir.



Şekil 4.129. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanması sırasında E değerinin EGDMA oranı ile değişimi.

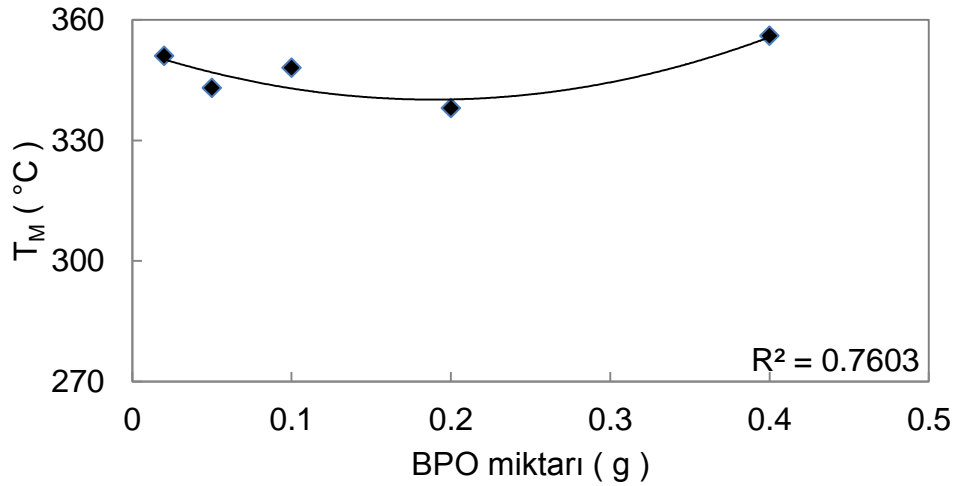


Şekil 4.130. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanması sırasında E değerinin EGDMA oranı ile değişimi.

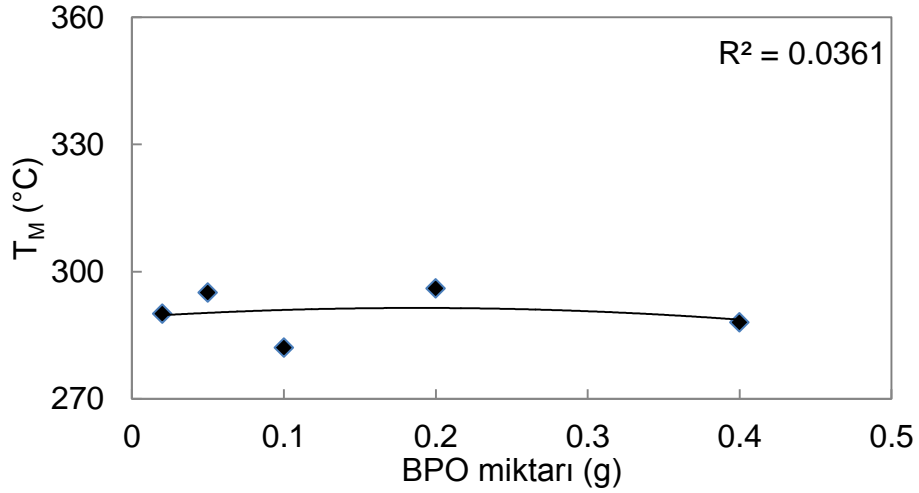
Şekil 4.129 ve 4.130'da görüldüğü gibi, kopolimer içerisinde EGDMA/MMA oranı arttığında, hem azot hem de hava varlığında termal parçalanma için örneklerin aktivasyon enerjileri de net bir şekilde kademeli olarak yükselmektedir.

BPO miktarının etkisi

Tez kapsamında azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri sonucunda elde edilen, T_M ve DTG_M değerlerinin BPO miktarı ile değişimi Şekil 4.131-4.134 aralığında verilen grafiklerde incelenmiştir.

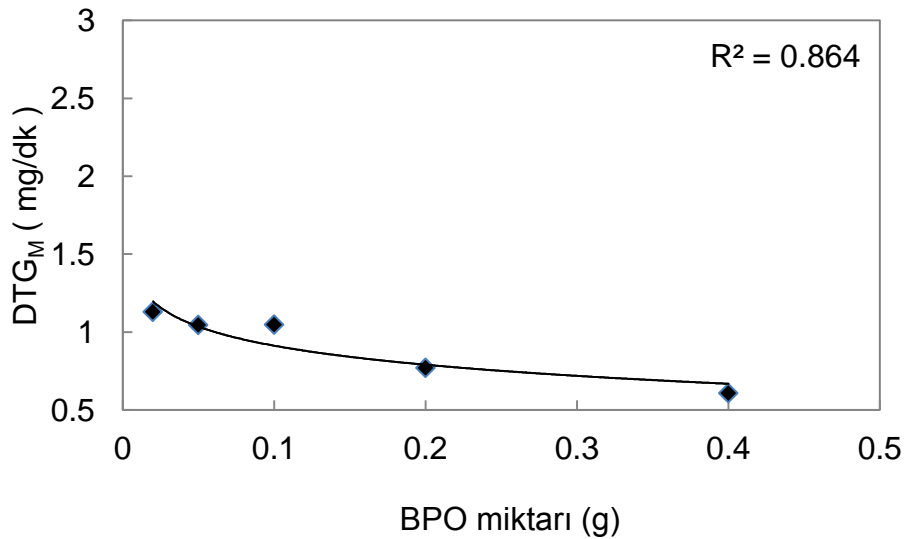


Şekil 4.131. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.

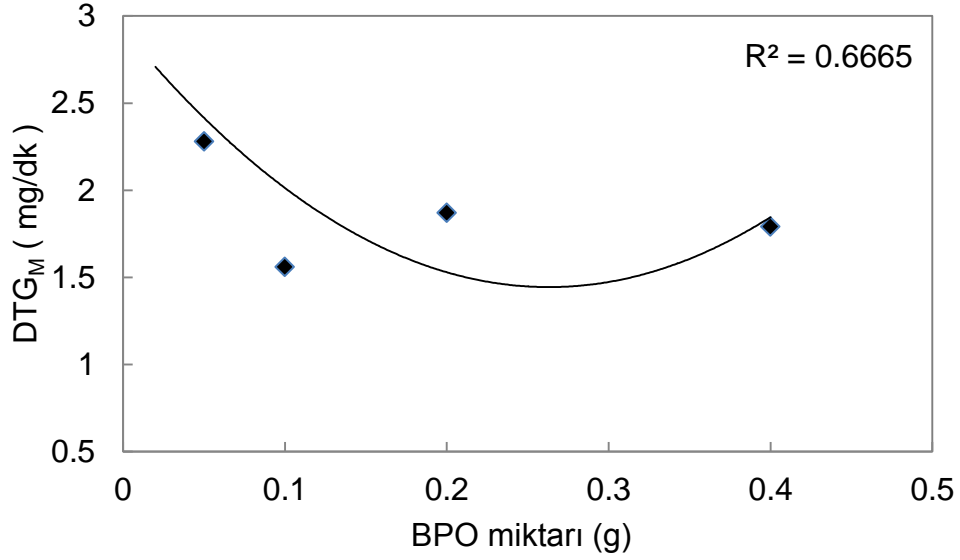


Şekil 4.132. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.

Şekil 4.131 incelendiğinde, azot varlığında termal parçalanma için, BPO miktarının yaklaşık 0.2g olduğu durumda, T_M değerinin bir minimum noktadan geçtiği görülmektedir. Hava varlığında termal parçalanma için Şekil 4.132 incelendiğinde BPO miktarının değişmesi ile T_M değerinde net bir değişim gözlenmemekte olduğu görülmektedir.



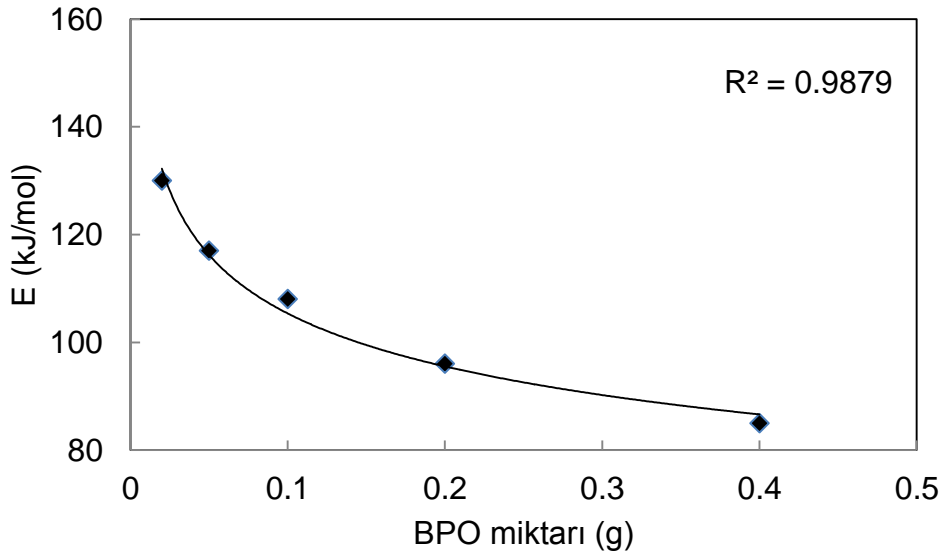
Şekil 4.133. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.



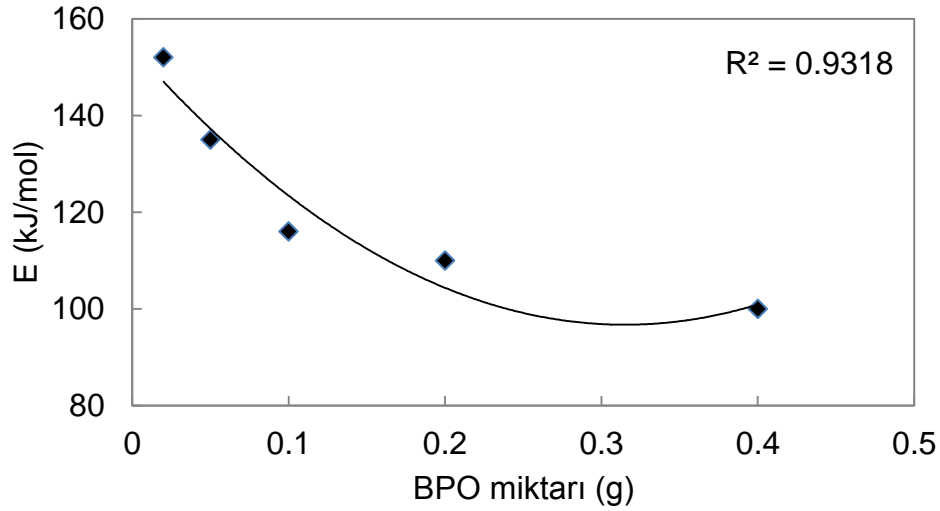
Şekil 4.134. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin BPO miktarı ile değişimi.

Şekil 4.133 incelendiğinde, azot varlığında termal parçalanma için, BPO miktarının değişmesi ile DTG_M değerinde net bir değişim gözlenmemekte olduğu görülmektedir. Hava varlığında termal parçalanma için Şekil 4.134 incelendiğinde BPO miktarının yaklaşık 0.25g olduğu durumda, DTG_M değerinin bir minimum noktadan geçtiği görülmektedir.

Azot ve hava ortamında termal parçalanma sırasında hesaplanan aktivasyon enerjilerinin BPO miktarı ile değişimi Şekil 4.135 ve 4.136'da gösterilmiştir.



Şekil 4.135. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanması sırasında E değerinin BPO miktarı ile değişimi.

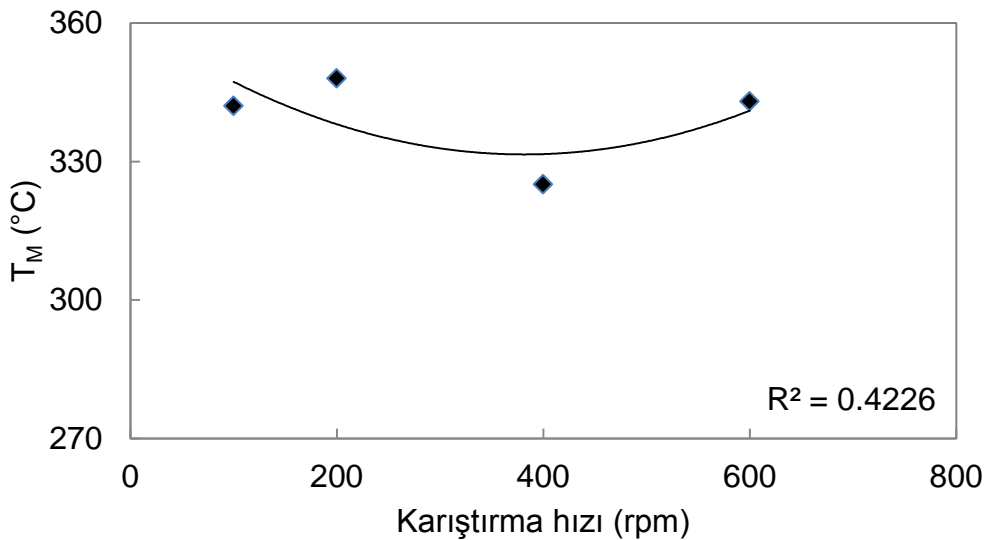


Şekil 4.136. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanması sırasında E değerinin BPO miktarı ile değişimi.

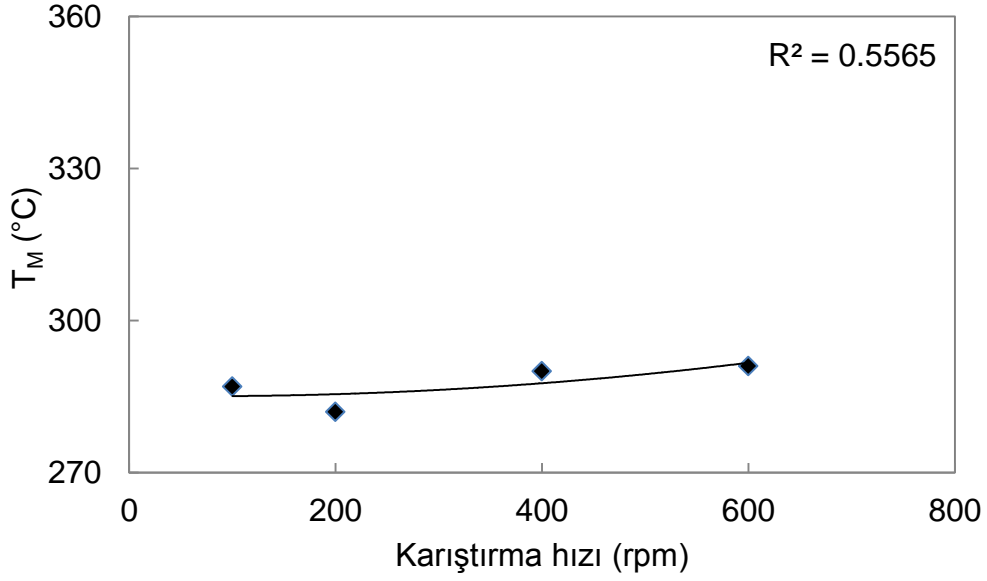
Şekil 4.135 ve 4.136'da görüldüğü gibi, kopolimer içerisinde BPO miktarı arttığında, hem azot hem de hava varlığında termal parçalanma için örneklerin aktivasyon enerjileri de net bir şekilde kademeli olarak yükselmektedir.

Karıştırma hızının etkisi

Tez kapsamında azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri sonucunda elde edilen, T_M ve DTG_M değerlerinin karıştırma hızı ile değişimi Şekil 4.137-4.140 aralığında verilen grafiklerde incelenmiştir.

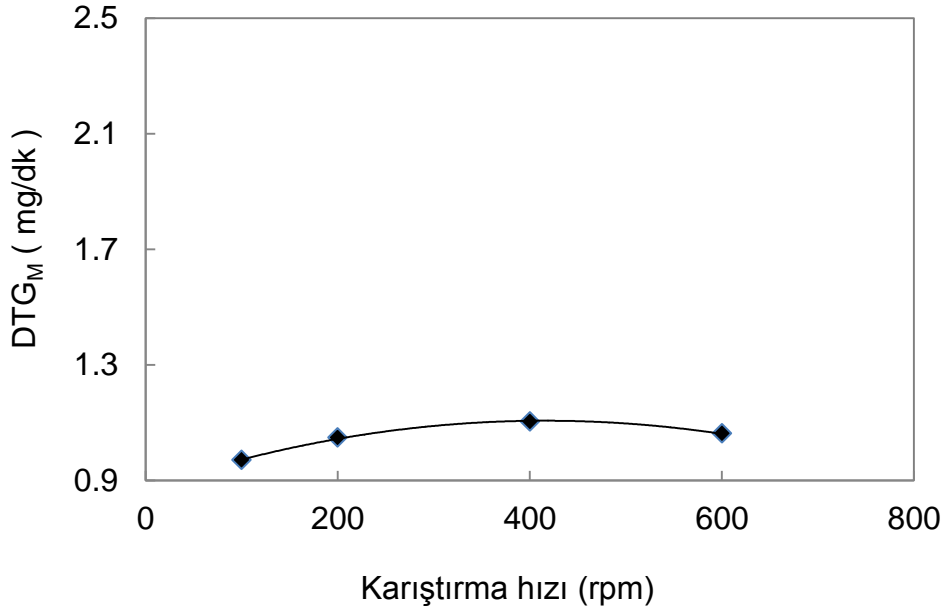


Şekil 4.137. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.



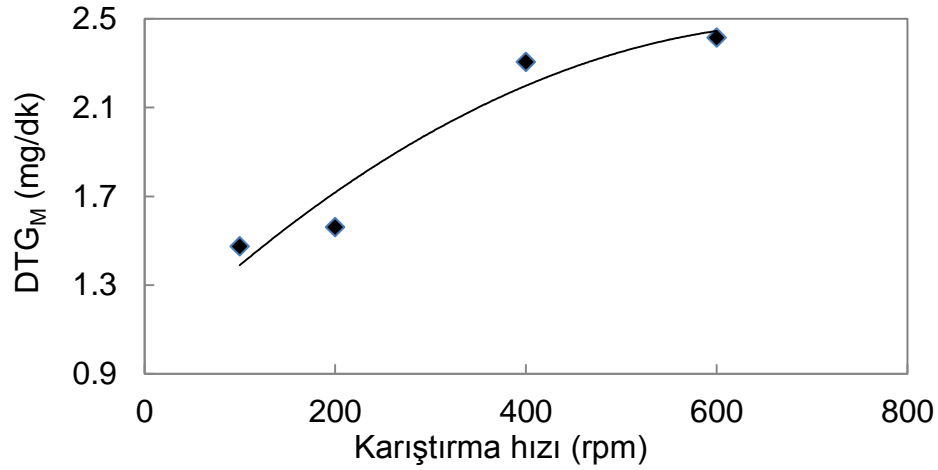
Şekil 4.138. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında T_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.

Şekil 4.137 incelendiğinde, azot varlığında termal parçalanma için, karıştırma hızının yaklaşık 400rpm olduğu durumda, T_M değerinin bir minimum noktadan geçtiği görülmektedir. Hava varlığında termal parçalanma için Şekil 4.138 incelendiğinde karıştırma hızının artması ile T_M değerlerinin az da olsa bir artış eğiliminde olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.139. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.

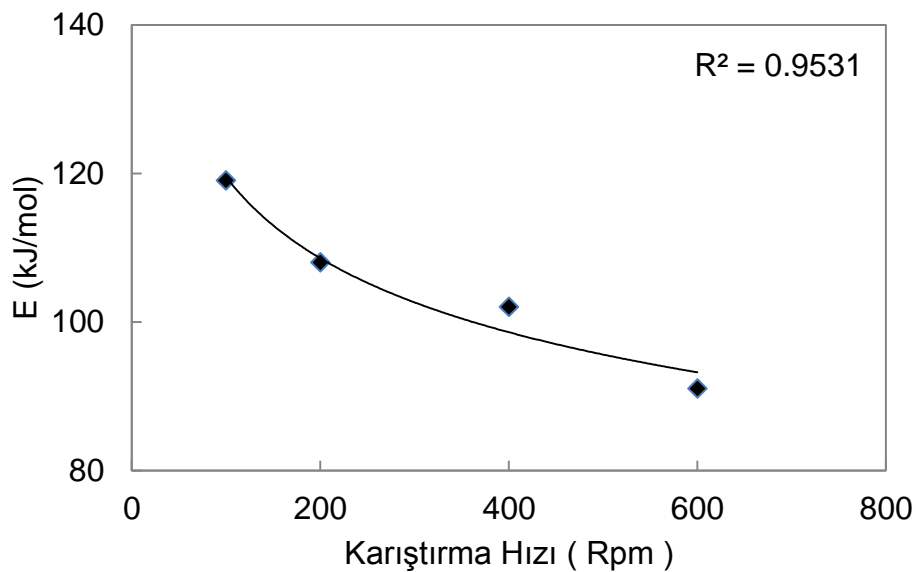
Şekil 4.139 incelendiğinde karıştırma hızının, azot varlığında termal parçalanma esnasında en yüksek ağırlık kaybı hızı üzerinde net bir değişime sebep olmadığı görülmektedir.



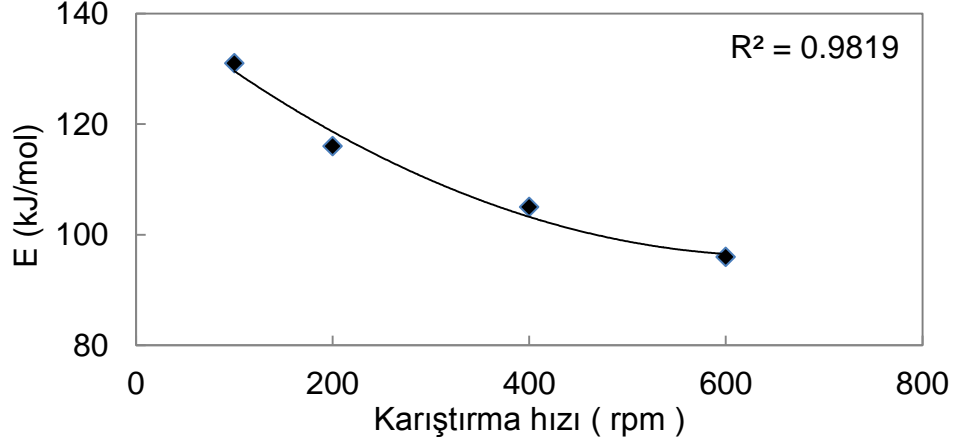
Şekil 4.140. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanmasında DTG_M değerinin karıştırma hızı ile değişimi.

Şekil 4.138 incelendiğinde, azot varlığında termal parçalanma için, karıştırma hızının artması ile DTG_M değerinde net bir değişim olmadığı görülmektedir. Hava varlığında termal parçalanma için Şekil 4.140 incelendiğinde ise karıştırma hızının artması ile DTG_M değerlerinin net bir artış eğiliminde olduğu gözlemlenmektedir.

Azot ve hava ortamında termal parçalanma sırasında hesaplanan aktivasyon enerjilerinin karıştırma hızı ile değişimi Şekil 4.141 ve 4.142’de gösterilmiştir.



Şekil 4.141. Kopolimerin azot varlığında termal parçalanması sırasında E değerinin karıştırma hızı ile değişimi.

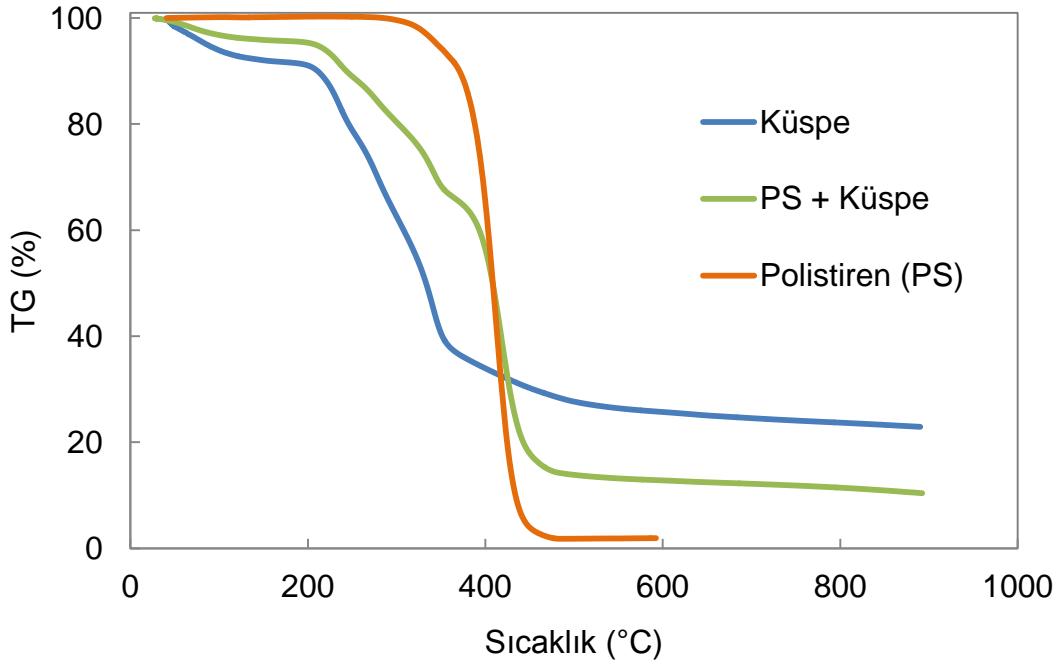


Şekil 4.142. Kopolimerin hava varlığında termal parçalanması sırasında E değerinin karıştırma hızı ile değişimi.

Şekil 4.141 ve 4.142'de görüldüğü gibi, karıştırma hızı azaldığında, hem azot hem de hava varlığında termal parçalanma için örneklerin aktivasyon enerjileri de net bir şekilde kademeli olarak yükselmektedir.

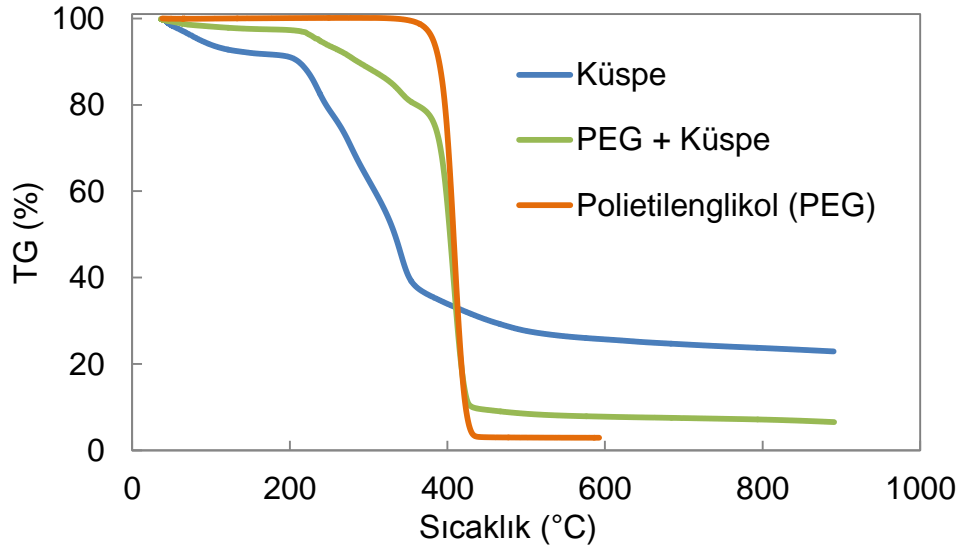
4.5.2 Polimerlere küspe karıştırılmasının termal parçalanmaya etkisi

PS, PEG, PVC, PE, küspe ve polimer-küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği grafikler, Şekil 4.143- 4.146 arasında görülmektedir.



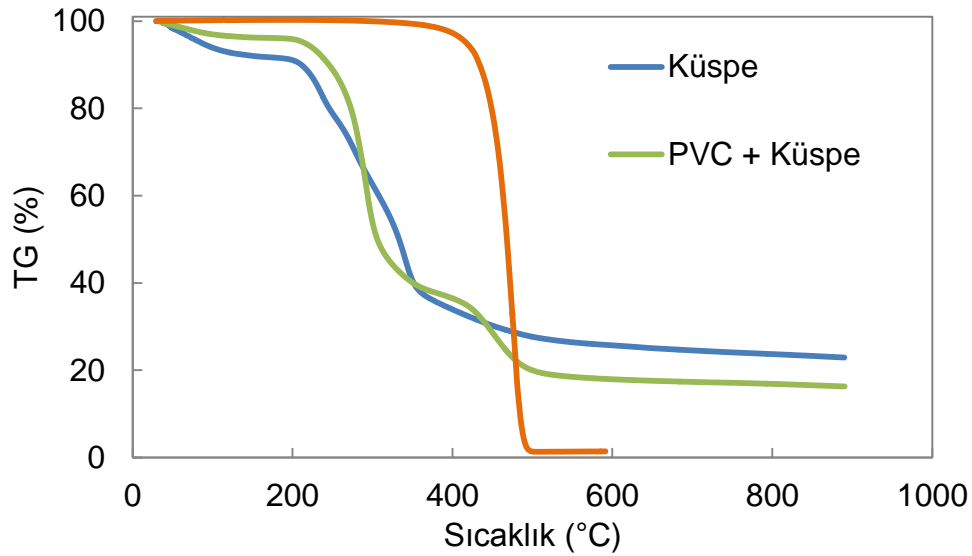
Şekil 4.143. PS, küspe ve PS-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.143'de görüldüğü gibi PS ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, PS'ye göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



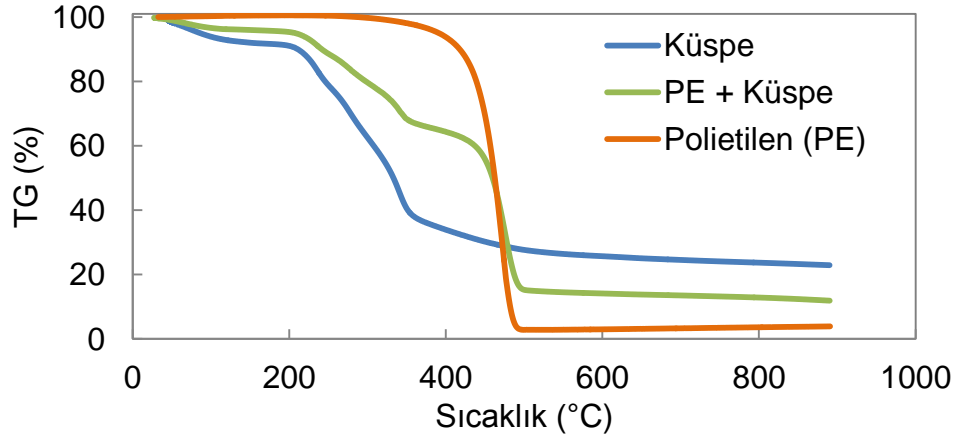
Şekil 4.144. PEG, küspe ve PEG-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.144'de görüldüğü gibi PEG ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, PEG'e göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.145. PVC, küspe ve PVC-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

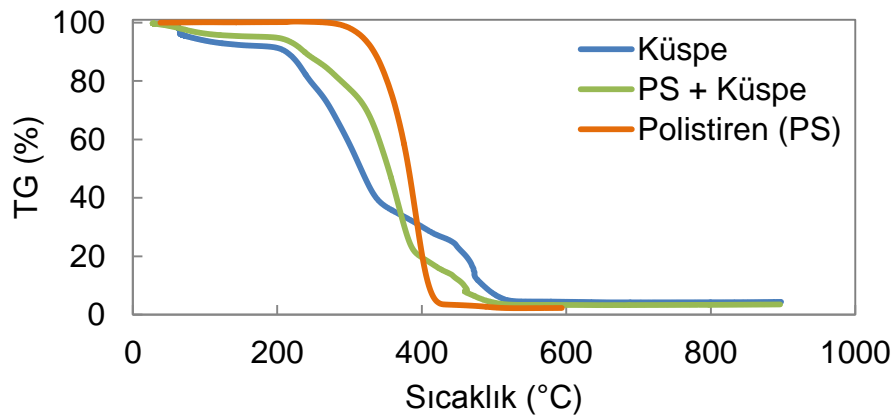
Şekil 4.145'te görüldüğü gibi PVC ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, polimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.146. PE, küspe ve PE-küspe karışımının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

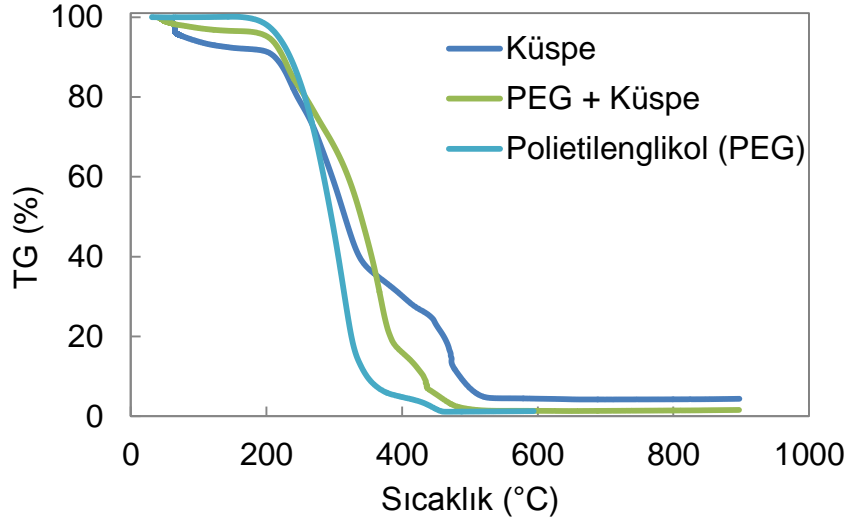
Şekil 4.146'da görüldüğü gibi PE ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, polimere göre daha düşüktür. Küspenin toplam dönüşümünün polimere oranla daha düşük çıkması nedeniyle, karışımın toplam dönüşümünün polimere oranla düşük çıktığı düşünülmektedir. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.

PS, PEG, PVC, PE, küspe ve polimer-küspe karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği grafikler, Şekil 4.147- 4.150 arasında görülmektedir.



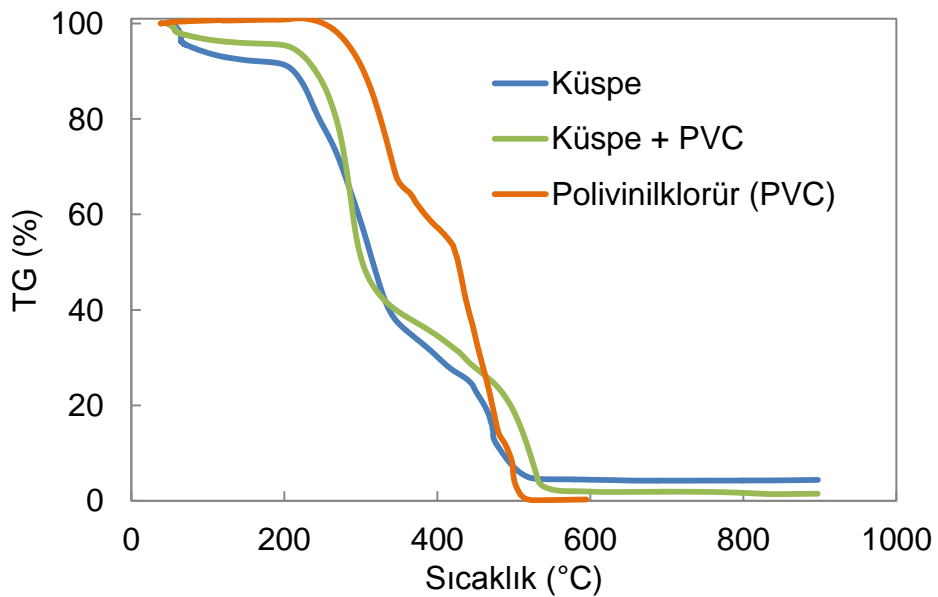
Şekil 4.147. PS, küspe ve PS-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.147’de görüldüğü gibi PS ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, polimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



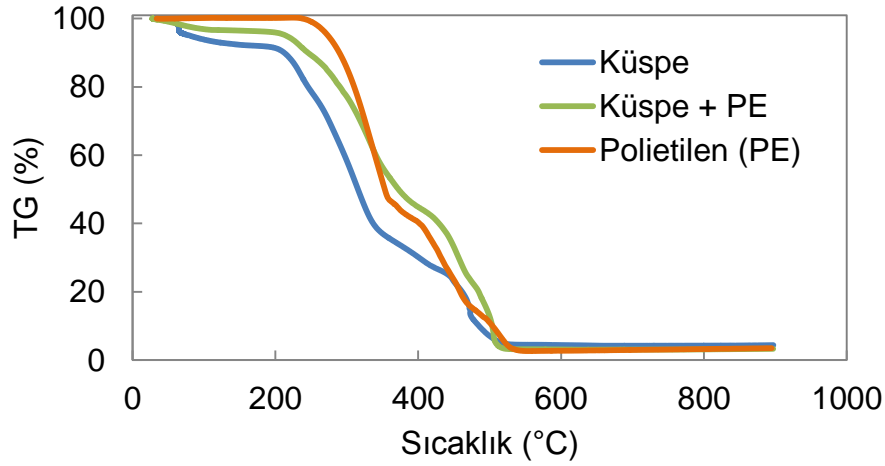
Şekil 4.148. PEG, küspe ve PEG-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.148’de görüldüğü gibi PEG ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, polimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.149. PVC, küspe ve PVC-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.149'da görüldüğü gibi PVC ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, polimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.

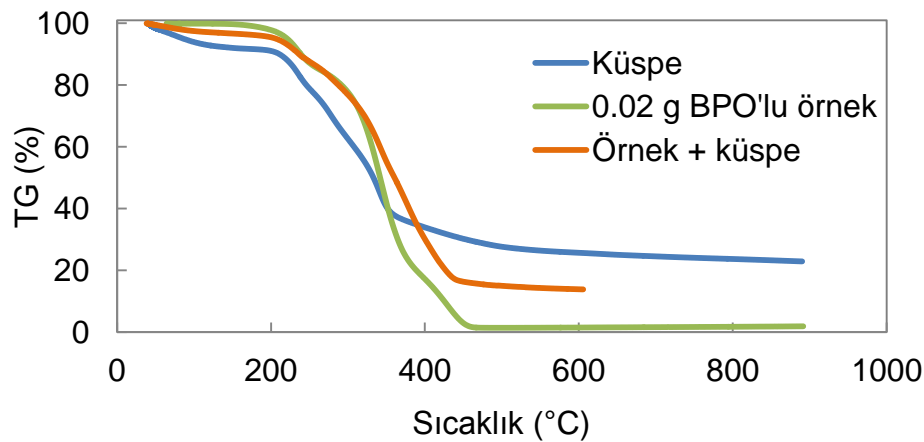


Şekil 4.150. PE, küspe ve PE-küspe karışımının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.150'de görüldüğü gibi PE ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, polimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve polimerin ortalamasında bir profile sahiptir.

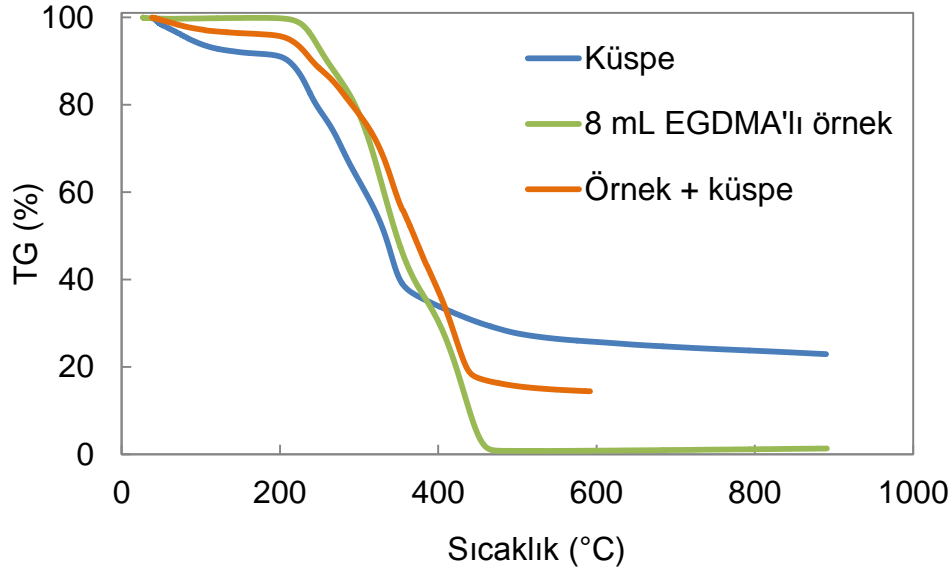
4.5.3 Kopolimerlere küspe karıştırılmasının termal parçalanmaya etkisi

EGDMA/MMA kopolimeri, küspe ve karışımlarının karışımı örneklerinin azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği grafikler, Şekil 4.151- 4.154 arasında görülmektedir.



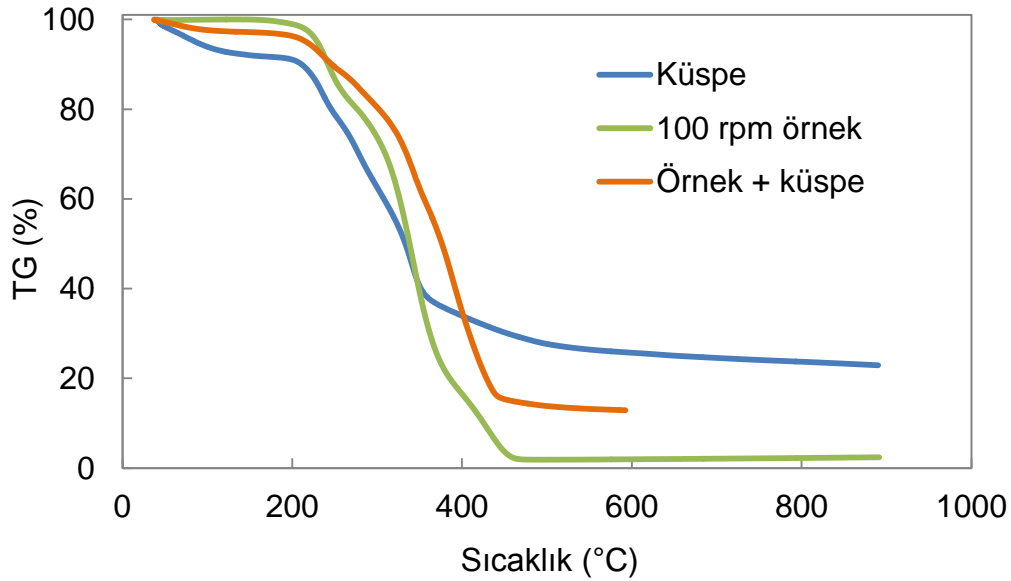
Şekil 4.151. 0.02g BPO içeren örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.151’de görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



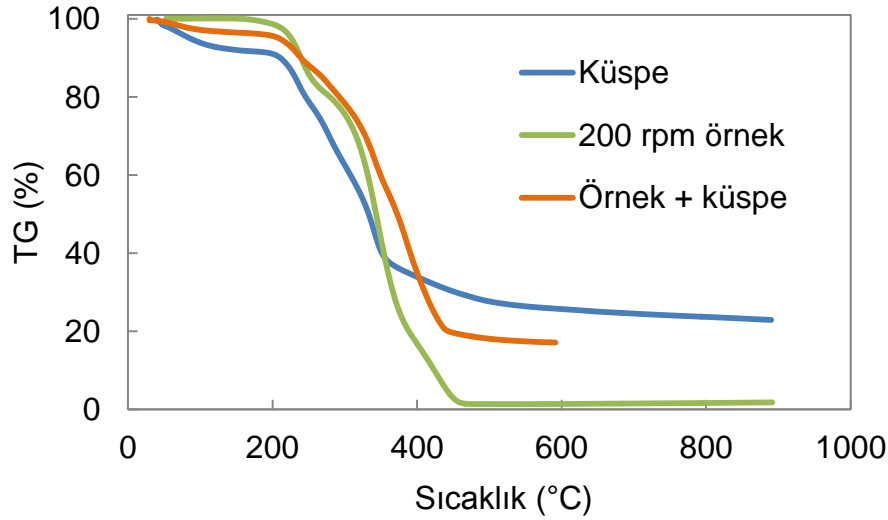
Şekil 4.152. 8/0 EGDMA/MMA oranına örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.152’de görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.153. 100rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

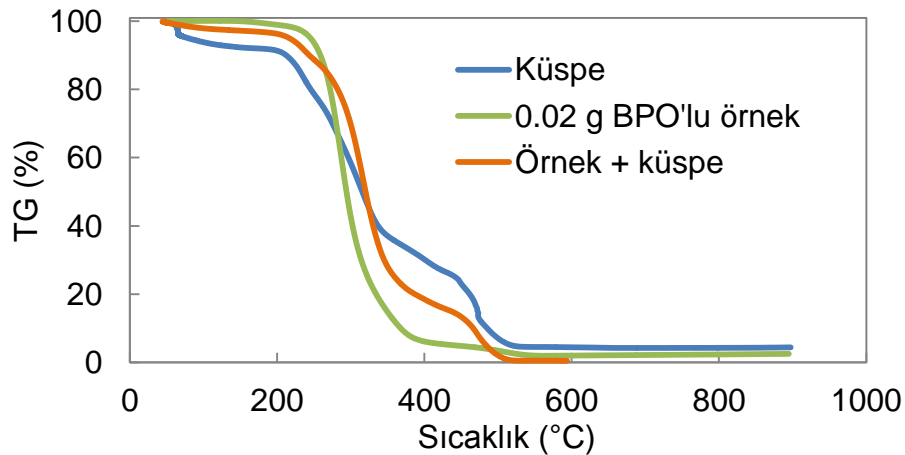
Şekil 4.153'de görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.154. 200rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının azot varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

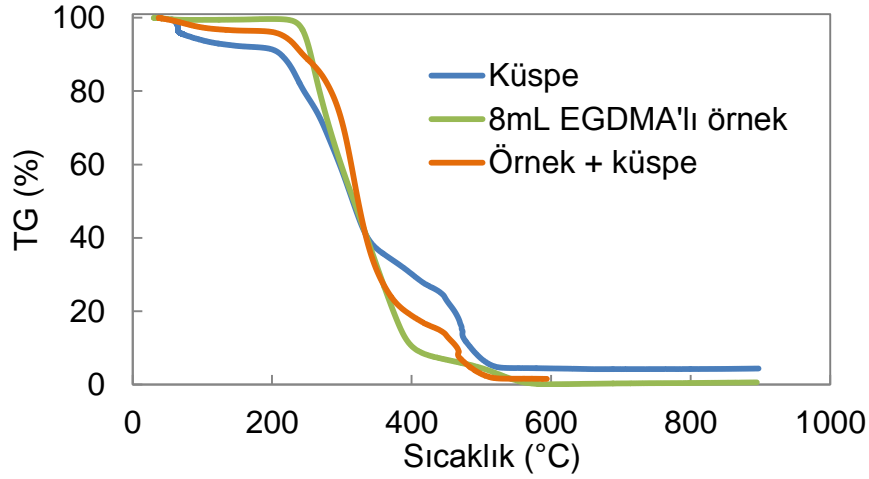
Şekil 4.154'te görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.

EGDMA/MMA kopolimeri, küspe ve karışımlarının karışımı örneklerinin hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırmalı olarak incelendiği grafikler, Şekil 4.155- 4.158 arasında görülmektedir.



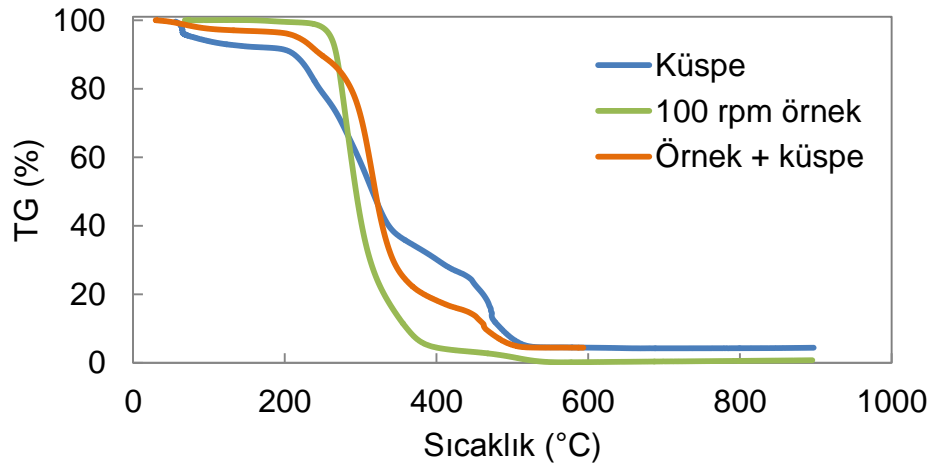
Şekil 4.155. 0.02g BPO içeren örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.155’de görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



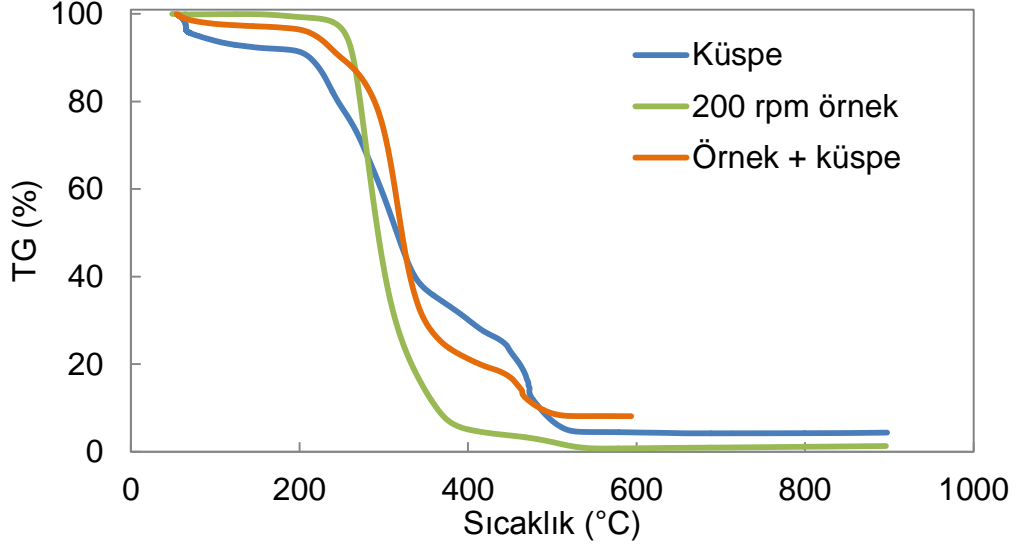
Şekil 4.156. 8/0 EGDMA/MMA oranına örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.156’da görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.157. 100rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.157’de görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.



Şekil 4.158. 200rpm ile hazırlanan örnek, küspe ve karışımlarının hava varlığında termal parçalanmasından elde edilen TG değerlerinin sıcaklıkla değişimleri

Şekil 4.158'de görüldüğü gibi kopolimer ve küspe karıştırıldığında, karışımın toplam dönüşümü küspeye göre daha yüksek, kopolimere göre daha düşüktür. Karışımın TG eğrisi, küspe ve kopolimerin ortalamasında bir profile sahiptir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilen ile laboratuvar ortamında üretilen etilen glikol dimetakrilat / metil metakrilat (EGDMA/MMA) kopolimeri örnekleri, şeker pancarı küspesi ve polimer-küspe karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri, SEIKO INSTRUMENTS EXSTAR6000 TG/DTA termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm termal parçalanma deneyleri için çalışma şartları aynı olup, deneyler, 25 – 900°C, sıcaklık aralığında izotermal olmayan koşullarda, 10°C/dk ısıtma hızında ve 200mL/dk gaz atmosferinde yürütülmüştür. Elde edilen verilerden en yüksek ağırlık kaybı hızı (DTG_M), en yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık değeri (T_M), ve toplam dönüşüm yüzdeleri (TD) belirlenmiştir. Deneylerden elde edilen verilerin kinetik analizleri Coats-Redfern modeli kullanılarak yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan polietilen glikol (PEG), polivinil klorür (PVC) ve polietilen (PE) polimerleri Sigma ALDRICH firmasından satın alınmış, polistiren (PS) ise laboratuvarımızda daha önce yapılan çalışmalarda kullanılmak üzere Bölümümüzdeki polimer laboratuvarında sentezlenmiştir (Değirmenci, 2002).

Hazırlanan kopolimer örneklerinin termal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin karşılaştırılması amacıyla, polimerin gerek üretim koşullarında gerekse içeriğinde çeşitli değişimler yapılmış ve farklı varyasyonlarla üretime gidilmiştir. Başlangıç örneğinin içerdiği EGDMA, MMA ve BPO miktarları ile karıştırma hızı değeri üzerinde değişiklikler yapılarak farklı örnekler elde edilmiştir. 6mL Toluen ve 0.4g PVA miktarları ise tüm örneklerde sabit tutulmuştur.

Şeker pancarı küspesinin tanecik boyutunun termal parçalanma sonuçları üzerinde olan etkisini incelemek üzere, 500 mikron altı, 500-710 mikron arası, 800-1000 mikron arası, 1000-1250 mikron arası ve 1250 mikron üstü tanecik boyutuna sahip beş farklı küspe örneği öğütülerek hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan polimerler, 500 mikron altı şeker pancarı küspesi ile ağırlıkça 1/1 oranında ayrı ayrı karıştırılarak karışımlar hazırlanmıştır.

Laboratuvar ortamında üretilen polimer örnekleri için, EGDMA/MMA oranı, BPO miktarı ve karıştırma hızının termal parçalanmaya etkisinin araştırılması amacıyla

hazırlanan setlerin tüm örnekleri için termal analiz sonuçları değerlendirilerek kinetik parametreler hesaplanmış ve her sette en yüksek aktivasyon enerjisine sahip örneklerden seçilenler, küspe ile 1/1 oranında karıştırılmıştır.

Azot varlığında termal parçalanma deneylerinde, toplam dönüşüm yüzdelerinin tüm örnekler için %96 değerinin üzerinde olduğu saptanmıştır. En yüksek toplam dönüşüme sahip örnek %98.7 ile PS'dir. PEG ve PVC'nin DTG_M değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yoğunluklarının daha yüksek olması sebebiyle bu değerlerin daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde PE'nin yoğunluğu daha düşüktür, bu sebeple daha düşük DTG_M değerine sahip olduğu tahmini yapılmıştır.

Hava varlığında termal parçalanma deneylerinde tüm polimerler için toplam dönüşüm yüzdelerinin %98 değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek T_M ve DTG_M değerine sahip olan polimer olarak PVC göze çarpmaktadır. %99.7 olan toplam dönüşüm yüzdesi ile yine PVC en yüksek oranda dönüşüme uğrayan polimerdir. PE'nin yoğunluğunun diğer polimerlere oranla daha düşük olması nedeniyle DTG_M değerinin daha düşük olduğu tahmini yapılmıştır.

Kopolimer örnekleri için azot varlığında termal parçalanma deneylerinde toplam dönüşüm tüm örneklerde birbirine yakın olup %98-99 dolaylarında saptanmıştır. EGDMA oranının artmasıyla DTG_M değerinin azaldığı görülmektedir. Karışımda MMA'nın bulunmadığı örnekte en yüksek ağırlık kaybı hızının minimuma düştüğü gözlemlenmiştir. En düşük T_M değeri, en yüksek MMA içeren örnekte saptanmıştır. T_M değerinin azalmasına rağmen DTG_M maksimum en yüksek seviyededir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, EGDMA artışı en yüksek ağırlık kaybı hızını azaltmakta ancak bu değerlerin daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmesine sebep olmaktadır. EGDMA yoğunluğunun MMA ya oranla daha yüksek olması nedeniyle T_M değerinin daha yüksek olduğu ve EGDMA oranı arttıkça piklerin eksenin sağına kayma eğiliminde oldukları tahmini yapılmıştır.

Kopolimer örnekleri için azot varlığında termal parçalanma deneylerinde BPO miktarının artışının toplam dönüşüm üzerinde net bir etkisi görülmesi de 0.2g ve üzerine çıkıldığında toplam dönüşümün bir miktar azaldığı göze çarpmaktadır. BPO miktarı en düşük seviyede iken, DTG_M değeri maksimum değeri almıştır. Tüm

örneklerde ortalama 350°C sıcaklıkta ağırlık kaybı hızı maksimum değere ulaşmıştır. BPO miktarının artması ile ikinci bölgedeki en yüksek ağırlık kaybı hızlarının azaldığı görülmektedir. 0.4g BPO içeren örnek için ikinci bölgede DTG_M minimum değerdedir.

Kopolimer örnekleri için azot varlığında termal parçalanma deneylerinde toplam dönüşüm oranları göz önüne alındığında karıştırma hızının değiştirilmesinin, toplam dönüşümü etkilemediği tahmini yapılmıştır. Tüm örneklerde ikinci bölgede keskin kütle azalışı göze çarpmaktadır. Bu bölgeler için en yüksek ağırlık kaybı hızı değerlerinde 400rpm değerine kadar bir artış gözlemlenirken 600rpm de düşüş yaşadığı görülmektedir. Örnekler için tüm bölgelerde DTG_M ve T_M değerlerinde net bir artma ya da azalma gözlemlenmemiştir.

Kopolimer örnekleri için hava varlığında termal parçalanma deneylerinde, içerikte MMA oranı azaltılıp EGDMA oranı artırıldığında T_M değerlerinin yükseldiği görülmektedir. MMA yoğunluğunun EGDMA ya göre daha düşük olması nedeniyle T_M değerinin daha düşük olduğu tahmini yapılmıştır. Kopolimer içerisinde EGDMA oranı arttıkça kopolimerin T_M değerinin yükseldiği tespit edilmiştir.

Kopolimer örnekleri için hava varlığında termal parçalanma deneylerinde, BPO miktarının artması, toplam dönüşüm üzerinde keskin bir etki göstermemiş olsa da; BPO miktarının artmasıyla toplam dönüşümün az da olsa kademeli olarak azaldığı göze çarpmaktadır. En yüksek ağırlık kaybı hızının, 0.02g BPO içeren örnek olduğu görülmektedir. BPO miktarı 0.02 – 0.05g aralığında iken DTG_M değerinin diğer örneklerle göre daha yüksek olduğu saptanmaktadır. 0.1g BPO içeren örnek için DTG_M değeri minimum olarak saptanmıştır. T_M değerlerinin BPO artışı ile net bir değişime uğramadığı gözlemlenmektedir.

Kopolimer örnekleri için hava varlığında termal parçalanma deneylerinde karıştırma hızı değiştirildiğinde, toplam dönüşüm yüzdelerinin tüm örnekler için birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Toplam dönüşümler %99 civarındadır. T_M değerlerinin karıştırma hızının değişimi ile net bir artış veya azalış göstermediği saptanmaktadır. En yüksek ağırlık kaybı hızı olan DTG_M değerlerinin ise, karıştırma hızının artması ile kademeli olarak artış gösterdiği gözlemlenmiştir.

Küspe örnekleri için hem azot varlığında termal parçalanma deneylerinde, toplam dönüşüm değerlerinin polimerlere göre daha düşük olduğu ve %70-80 aralığında bulunduğu saptanmıştır. Hava varlığında termal parçalanma sırasında toplam dönüşümlerin azot ortamında göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu duruma parçalanma sırasında ortaya çıkan karbonun ortamda bulunan oksijenle tepkimeye girmesinin sebep olduğu tahmin edilmektedir. Tanecik boyutunun artması ile toplam dönüşümün kademeli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile ısı temas yüzeyinin arttığı ve bu nedenle toplam dönüşümün daha yüksek olduğu tahmini yapılmıştır. En yüksek toplam dönüşüm her iki ortamda da 500 mikron altı tanecik boyutuna sahip örnek için gözlemlenmiştir.

Şeker pancarı küspesi örneklerinin hem azot hem de hava varlığında termal parçalanmaları sırasında DTG_M değerlerinin polimerlere ve kopolimerlere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Termoplastik örneklerin daha yüksek dönüşüm oranına sahip olmalarının yanı sıra, ağırlık kaybı hızları da küspe örneklerine göre daha yüksektir.

Polimer-küspe karışımı örneklerinin, küspe ve saf polimerlerin TG eğrilerinin ortalamasında yer alan bir termal profil sergiledikleri gözlemlenmiştir. Ağırlık kaybı hızları değerlendirildiğinde, benzer bir tespit yapılmıştır. PS PEG PVC ve PE için saptanan en yüksek ağırlık kaybı hızlarının küspe ile karıştırılmaları sonrasında düşüş yaşadığı göze çarpmaktadır. Buna karşılık karışımların toplam dönüşüm yüzdelerinin polimerlere daha yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Toplam dönüşüm, PEG-küspe karışımı hariç %90'ın altına düşmüştür. Saf polimerlerle kıyaslandığında, karışımların toplam dönüşüm değerlerinin düşüşü göze çarpmaktadır. Polimerlerin, daha düşük yüzdesel dönüşüme sahip olan küspe ile karıştırılmaları neticesinde toplam dönüşüm değerlerinin düştüğü tahmini yapılmıştır. PEG-Küspe karışımının DTG_M değeri diğer örneklere göre en yüksek seviyededir. Küspe ile karıştırıldığında en az etkilenen polimerin PEG olduğu saptanmıştır. PEG-küspe karışımının termal parçalanma eğrisinin saf PEG'in sahip olduğu eğriye daha çok benzediği tespit edilmiştir. PEG'in diğer polimerlere göre daha yüksek yoğunluğa sahip olması sebebiyle DTG_M değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu tahmini yapılmıştır. PVC-Küspe karışımı ise en yüksek ağırlık kaybı hızına diğer örneklere

göre daha erken ulaşmıştır. PS ve PE örneklerinin küspe ile karışımlarının, termal parçalanma esnasında her üç bölgede de benzer profiller sergilediği tespit edilmiştir.

Hem azot hem hava varlığında termal parçalanma deneylerinde, kopolimer ve küspe örnekleri karıştırıldığında, toplam dönüşüm yüzdelerinin küspe ile karıştırılmamış kopolimer örneklerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kopolimer küspe ile karıştırıldığında, dönüşüm oranının %90'ın altına düştüğü ve bu değer saf küспенin dönüşüm değerine yaklaştığı görülmektedir. 100 rpm ve 200rpm ile hazırlanan örneklerin küspe ile karıştırılmaları sonucu saptanan termal parçalanma parametrelerinin, hem azot hem hava varlığında termal parçalanma için birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Polimerlerin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler incelendiğinde termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu tespit edilmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan polimerin PVC olduğu saptanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi ise PE için tespit edilmiştir.

Polimerlerin hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler incelendiğinde termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu tespit edilmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan polimer PVC olarak saptanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi ise PE için tespit edilmiştir.

Kopolimerlerin hem azot hem de hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler incelendiğinde farklı EGDMA/MMA oranına sahip örnekler kıyaslandığında en yüksek aktivasyon enerjisi 8/0 EGDMA/MMA içeren örnek için saptanmıştır. İçerikteki EGDMA oranı arttıkça örneklerin aktivasyon enerjilerinin arttığı tespit edilmiştir. MMA oranının en yüksek olduğu örneğin aktivasyon enerjisinin diğer örneklerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Farklı BPO miktarına sahip örnekler karşılaştırıldığında en yüksek aktivasyon enerjisi 0.02g BPO içeren örnek için hesaplanmıştır. İçerikteki BPO miktarı arttığında örneklerin aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. BPO miktarının en yüksek olduğu örneğin aktivasyon enerjisinin minimum olduğu saptanmıştır.

Farklı karıştırma hızlarında hazırlanan örnekler karşılaştırıldığında en yüksek aktivasyon enerjisi 100rpm ile hazırlanan örnek için hesaplanmıştır. Karıştırma hızı arttığında örneklerin aktivasyon enerjilerinin azaldığı tespit edilmiştir. 400rpm karıştırma hızı ile hazırlanan örneğin aktivasyon enerjisinin diğer örneklerle oranla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Tüm örnekler için reaksiyon derecesinin 2 olduğu saptanmıştır.

Küspe örneklerinin azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler incelendiğinde tüm küspe örneklerinin azot varlığında termal parçalanma reaksiyon derecelerinin $3/2$ olduğu görülmektedir. Hava ortamı değerlendirildiğinde, tanecik boyutu 710 mikrondan küçük olduğunda termal parçalanma reaksiyon derecelerinin $3/2$ olduğu, daha büyük boyutlu örneklerde ise ikinci derece reaksiyon görüldüğü tespit edilmiştir.

Hem azot hem de hava ortamında termal parçalanma deneylerinde, tanecik boyutunun artması ile aktivasyon enerjisinin kademeli olarak arttığı gözlemlenmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile ısı temas yüzeyinin arttığı ve bu nedenle aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu tahmini yapılmıştır.

PS, PVC ve PEG ile küspe karışımlarının azot varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının ikinci derece olduğu görülmektedir. PE-küspe karışımı için reaksiyon derecesinin $3/2$ olduğu hesaplanmıştır.

PS ve PVC ile küspe karışımı örnekleri için hava varlığında termal parçalanma reaksiyon derecesinin 2, PEG ve PE ile küspe karışımı için reaksiyon dereceleri $3/2$ olarak hesaplanmıştır.

Hem azot hem hava varlığında en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örneğin PVC-küspe karışımı olduğu saptanmıştır. PE-küspe karışımının ise aktivasyon enerjisi en düşük olan örnek olduğu tespit edilmiştir.

Kopolimer ve küspe karışımlarının azot ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler incelendiğinde 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe karışımı örneği hariç azot varlığında termal parçalanma reaksiyon derecelerinin $3/2$ olduğu saptanmıştır. 0.02g BPO içeren kopolimer ile küspe

karışımının 2. derece reaksiyona sahip olduğu görülmüştür. Küspe ile karıştırıldığında en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örneğin 0.02g BPO içeren örnek olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu örneğin azot varlığında termal parçalanmasının ikinci dereceden reaksiyona sahip olduğu gözlemlenmiştir. Standart örnek ile küspe karışımı ise en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan örnektir.

Kopolimer ve küspe karışımlarının hava ortamında termal parçalanması için hesaplanan kinetik parametreler incelendiğinde, 0.02g BPO içeren kopolimer ve 8/0 oranında EGDMA/MMA içeren örnek ile küspe karışımı için hava varlığında termal parçalanma reaksiyonlarının dereceleri 2 olarak saptanmıştır. 100 ve 200rpm ile hazırlanan kopolimerler ile küspe karışımının reaksiyon derecelerinin 3/2 olduğu görülmüştür. Küspe ile karıştırıldığında en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olan örneğin 8/0 oranında EGDMA/MMA içeren örnek olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu örneğin hava varlığında termal parçalanmasının ikinci dereceden reaksiyona sahip olduğu saptanmıştır. Standart örnek ile küspe karışımı ise en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] Bilbao, B., Mastral, J.F., Ceamanos, J., Aldea, M.E., Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 37, 69-82, **1996**.
- [2] Benfell, K., Beamish, B.B. and Rodgers K.A., Aspects of combustion behaviour of coals from some New Zealand lignite-coal regions determined by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 297, 79-84, **1997**
- [3] Ceylan, K., Karaca, H., Önal, Y., Thermogravimetric analysis of pretreated Turkish lignites, *Fuel*, 78, 1109-1116, **1999**.
- [4] Coats, A.W., Redfern, J.P., Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, 201, 68-69, **1964**
- [5] Corradini, E., Pineda, E.A.G., Hechenleitner, A.A.W., Ligni-poly (vinylalcohol) blends studied by thermal analysis, *Polymer Degredation and Stability*, 66, 199-208, **1999**.
- [6] Çimrin K.M., Gübrelemenin şeker pancarının N, P, K içeriği ve alımına etkisi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 11 (1), 5-10, **2001**.
- [7] Dakka, S.M., TG/DTA/MS of poly(methyl methacrylate), The role of the oxidative environment, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73, 1-17, **2003**.
- [8] Durusoy, T., A kinetic study of low-temperature lignite carbonization, *Fuel Science and Technology International*, 11(8), 1059-1080, **1993**.
- [9] Durusoy T., Pyrolysis of some Turkish lignites between 200-600°C, *Fuel Science and Technology International*, 11 (8), 1095-1111, **1993**.
- [10] Ferriola M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N., Mieloszynski J.L., Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves, *Polymer Degradation and Stability*, 79(2), 271-281, **2013**.
- [11] Güldoğan, Y., Durusoy, T., Bozdemir, T., Pyrolysis kinetics of Tunçbilek lignite with Denizli peat, *Thermochimica Acta*, 332, 75-81, **1999**.
- [12] Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Markova, K., Filippidis A. and Kassoli-Fournaraki, A., Application of TG–DTA to the study of Amynteon lignites, Northern Greece, *Thermochimica Acta*, 371, 137-141, **2001**.
- [13] Jin Y., Yan J.H., Study of the comprehensive combustion kinetics of MSW, *Journal of Zhejiang University Science*, 5(3), 283-289, **2004**.
- [14] Kartepe N., Küçükbayrak S., Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 213, 147-150, **1993**.
- [15] Kastanaki, E., Vamvuka, D., A comparative reactivity and kinetic study on the combustion, *Fuel*, 1-8, **2005**.
- [16] Kaya, E., Kurt, A., Er, M., Thermal degradation behavior of methyl methacrylate derived copolymer, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 8502-8512, **2012**.

- [17] Kiran N., Ekinçi E., Snape C.E., Recycling of Plastic Wastes via Pyrolysis, Resources, *Conversation and Recycling*, 29, 273-283, **2000**.
- [18] Konyalı, S., *AB ve Türkiye’de Şekerde Uygulanan Tarım Politikaları ve Trakya’da Şeker Pancarı Tarımının Ekonomik Yönleri*, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, **2001**.
- [19] Leary, J.J., Skoog, D.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, **1992**.
- [20] Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Bilbao, J., Recycling poly(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 1089-1094, **2010**.
- [21] Ozlem, S., Aslan, E., Rossi, R.M., Hacaloglu, J., Thermal degradation of poly(isobornyl acrylate) and its copolymer with poly(methyl methacrylate) via pyrolysis mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 17-25, **2013**.
- [22] Plastik Ürünleri Sanayi, *Özel İhtisasa Komisyonu Raporu, Dokuzuncu Kalkına Planı*, DPT Yayınları, Ankara, **2008**.
- [23] Pişkin, E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 1983.
- [24] Sakkosit, S., Damronglerd, S., Ngamcharussrivichai, C., Degradation of poly(methyl methacrylate) over zeolites in a batch reactor, *Advanced Materials Research*, 622, 1173-1177, **2012**.
- [25] Tüzün, A., Türkiye’de Biyoetanolün Gelişimi ve Geleceği, *Türkiye’de Biyoetanolün Gelişimi ve Geleceği Konferansı*, Ankara **2007**.
- [26] Warne, C., Charsley, E.L., Warrington, S.B., *Thermal Analysis: Techniques and Applications*, Royal Society of Chemistry, London, **1992**.
- [27] Westblad, C., Levendis, Y.A., Richter, H., Howard, J.B., Carlson, J., A study on toxic organic emissions from batch combustion of styrene, *Chemosphere*, 49, 395-412, **2002**.
- [28] Y. Jin, J. Yan, K. Cen, Study on the Comprehensive Combustion Kinetics of MSW, *J.Zhejiang Univ. SCI*, 5,(3), 283-289, **2004**.
- [29] Yeliz D., Durusoy T., Comparative Combustion Study of Some Polymers with Oil Shale, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108, 1273-1279, **2012**.
- [30] Yücel, F., *Şeker ve Şeker Pancarı Sorunları ve Çözüm Önerileri*, Türkiye Ziraat Odaları Birliği, Ankara, **2000**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Memi Serdar SURAT

Doğum Yeri : ERZURUM

Medeni Hali : Evli

E-posta : serdarsurat@outlook.com

Adresi : Yukarıyurtçu Mah. TOKİ Turkuaz - AK17 Blok – No:27 Etimesgut / ANKARA

Eğitim

Lise : Dr. Binnaz EGE – Dr. Rıdvan EGE Anadolu Lisesi (2004)

Lisans : Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2009)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Bil. Enst. Kimya Müh. A.B.D. (2015)

Yabancı Dil ve Düzeyi

- İngilizce (C Seviye)

İş Deneyimi

- Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Teftiş Kurulu Başkanlığı İş Müfettişi Yrd. (2013 – Devam ediyor)

Deneyim Alanları

- 06.2011 / 05.2012 - Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – “Bazı Türk Linyitlerinin ve polietilen ile karışımlarının; azot ve hava varlığında termal parçalanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanarak incelenmesi” başlıklı 111M033 numaralı TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi
- 03.09.2012 - 10'uncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Polietilen (PE) ve Linyit Karışımlarının Azot Varlığında Termal Parçalanma Kinetiklerinin İncelenmesi, (M.Serdar SURAT, Prof Dr. Tülay DURUSOY)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-