

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK POLİMETİLMETAKRİLATIN (PMMA) GERİ DÖNÜŞÜMÜ İÇİN  
KARBONİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Onur KÖFTECİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

HAZİRAN 2023

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK POLİMETİLMETAKRİLATIN (PMMA) GERİ DÖNÜŞÜMÜ İÇİN  
KARBONİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Onur KÖFTECİ

(36193615068)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

HAZİRAN 2023

## TEŐEKKÖR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aőamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemededen beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a,

Çalıőmalarımnda tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalıőmalarım süresince de benden her türlü desteklerini esirgemeyen değerli aileme ve,

Tezin uygulama aőamasında vermiő oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, TÜBİTAK ve İnönü Üniversitesi BAP birimine, teşekkür ederim.



## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Atık polimetilmetakrilatın (PMMA) geri dönüşümü için karbonizasyonu ve karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

**Mehmet Onur KÖFTECİ**



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ .....	i
ONUR SÖZÜ .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>3</b>
2.1 Polimetilmetakrilatın Tanımı .....	3
2.2 Metakrilik Asit ve Üretimi.....	5
2.3 PMMA'nın Tarihçesi .....	10
2.4 PMMA'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	12
2.5 PMMA'nın Kullanım Alanları.....	15
2.5.1 Otomotiv endüstrisi .....	17
2.5.2 Elektrik-elektronik uygulamaları .....	18
2.5.3 Cerrahi, medikal ve eczacılık uygulamaları .....	19
2.5.4 Diğer kullanım alanları.....	22
2.6 PMMA Üretim Yöntemleri.....	24
2.7 PMMA'nın Geri Dönüşümü .....	29
2.8 PMMA'nın Geri Dönüşüm Uygulamaları .....	31
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>34</b>
3.1 Materyal .....	34
3.1.1 Kullanılan hammadde .....	34
3.1.2 Kimyasal maddeler.....	34
3.2 Cihazlar .....	34
3.3 Yöntem.....	35
3.3.1 Aktif karbonların hazırlanması.....	35
3.3.2. Laboratuvar analizleri .....	38
3.2.2.1 Elementel analiz .....	38
3.2.2.2 FTIR analizi .....	39
3.2.2.3 SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi .....	39
3.2.2.4 XRD analizi .....	39
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>40</b>
4.1 Hammadde Analizi ve Sonuçları .....	40
4.2 Atık PMMA Talaşının Karbonizasyon Verimi ve Sonuçları.....	61
4.3 Aktif Karbon Analizi ve Sonuçları .....	63
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>66</b>
5.1 Sonuçlar .....	66
5.2. Öneriler .....	67
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>74</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 : PMMA üretim prosesleri. ....	10
Çizelge 2.2 : PMMA'nın tıp endüstrisi alanlarında gerçekleşen üretim kronolojisinin gösterilimi. ....	11
Çizelge 2.3 : PMMA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	12
Çizelge 2.4 : PMMA'nın organik çözücülere karşı gösterdiği tepki. ....	13
Çizelge 2.5 : Çeşitli asitler ve bazlara karşı PMMA'nın gösterdiği tepki. ....	13
Çizelge 2.6 : PMMA'nın avantajları ile dezavantajları. ....	15
Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasal maddeler. ....	34
Çizelge 3.2 : Cihazlar ve kullanım amaçları. ....	35
Çizelge 4.1 : Tüm çalışılan numunelerin elementel analiz sonuçları. (Orijinal temel).....	40
Çizelge 4.2 : Karbonizasyon işlemleri sonrası katı, sıvı ve gaz miktarları. ....	62
Çizelge 4.3 : Karbonizasyon işlemleri sonrası katı ve toplam verimleri. ....	62
Çizelge 4.4 : K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile elde edilen aktif karbon numunelerinin verimleri ve kül oranları. ....	63
Çizelge 4.5 : K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbonun gözenek hacmi ve yüzey alanı tablosu.....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : MMA ile PMMA'nın monomer yapılarının gösterimi .....	3
Şekil 2.2 : Granüler (solda) ve sıvı formda (sağda) bulunan PMMA .....	4
Şekil 2.3: PMMA'nın yapısını oluşturan ester gruplarının farklı dizilişlerinin gösterimi..	11
Şekil 2.4 : Metil metakrilatın polimerizasyonu .....	14
Şekil 2.5 : PMMA'nın üretim ve kullanım aşamalarını gösteren diyagram. ....	16
Şekil 2.6 : Arabanın kuyruk lambası.....	17
Şekil 2.7 : Araba rüzgarlığı. ....	17
Şekil 2.8 : Ön tampon. ....	18
Şekil 2.9 : Gösterge paneli. ....	18
Şekil 2.10 : İç aksesuar paneli.....	18
Şekil 2.11 : Vites haznesi.....	18
Şekil 2.12 : Klima ızgarası.....	18
Şekil 2.13 : Gövde levhası. ....	18
Şekil 2.14 : Optik fiber kablo görselleri.....	18
Şekil 2.15 : Dijital gösterge paneli.....	19
Şekil 2.16 : Saat camı.....	19
Şekil 2.17 : Aydınlatma paneli.....	19
Şekil 2.18 : Optik lens.....	19
Şekil 2.19 : Dürbün lensi.....	19
Şekil 2.20 : Konektör. ....	19
Şekil 2.21 : Cerrahi ve medikal uygulamalarda kullanılan PMMA bazlı malzemelerin özellikleri. ....	20
Şekil 2.22 : Ortopedik uygulamalarda prototip olarak üretilen protez diz kapakları.....	21
Şekil 2.23 : Çeşitli cerrahi uygulamalar için üretilen yapay kulak, protez bacak ve protez kol. ....	21
Şekil 2.24 : Bir hastanın ön kol kırığının tedavi edilmesi sürecinde, ortopedik cerrahi müdahalede kullanılan PMMA bazlı kese antibiyotikleri. ....	21
Şekil 2.25: Kemik çimentosu. ....	22
Şekil 2.26 : Kemik çimentosu ile üretilen prototip omurga iskeleti. ....	22
Şekil 2.27 : Diş tedavilerinde kullanılan protez diş. ....	22
Şekil 2.28 : Diş tedavilerinde kullanılan akrilik diş PMMA diski.....	22
Şekil 2.29 : Kontak lens .....	22
Şekil 2.30 : Basketbol panyası. ....	23
Şekil 2.31 : Buz hokeyi stadında bulunan tribün paneli.....	23
Şekil 2.32 : Duşakabin paneli.....	23
Şekil 2.33 : Endüstriyel izolasyon paneli.....	23
Şekil 2.34 : Mobilya aksesuarı. ....	23
Şekil 2.35 : Reklam tanıtım levhası. ....	23
Şekil 2.36 : Kask. ....	24
Şekil 2.37 : Akrilik boya. ....	24
Şekil 2.38 : Akrilik Vernik.....	24
Şekil 2.39 : Polimerleşme öncesi MMA üretimi.....	25
Şekil 2.40: MMA çözelti polimerizasyonu. ....	26
Şekil 2.41 : MMA emülsiyon polimerizasyonu. ....	26
Şekil 2.42 : MMA süspansiyon polimerizasyonu. ....	27
Şekil 2.43 : Radikal polimerizasyon yöntemi ile üretilen PMMA'nın farklı amorf yapıları için camsı geçiş sıcaklıkları tablosu .....	28

<b>Şekil 2.44</b> : Metil metakrilatın (MMA) AIBN reaksiyon başlatıcı katalizörü ile serbest radikal polimerizasyonunda oluşan moleküler polimerizasyon basamakları ..	29
<b>Şekil 2.45</b> : Kullanım ömrünü tamamlamış ve geri dönüşüme hazır olarak bekletilen çeşitli atık PMMA ürünleri.....	30
<b>Şekil 3.1</b> : Karbonizasyon işlemi için kullanılan deney düzeneği. ....	36
<b>Şekil 3.2</b> : Deneysel çalışmalar için kullanılan deney düzeneğinin görüntüleri; (solda) silindirik borusal fırına azot gazı akışını sağlayan azot gazı tüpü(yeşil) ve akış ölçer, (ortada) silindirik borusal fırının çıkış kısmına bağlanan geri soğutucu ve piroliz sıvısının toplandığı beher, (sağda) silindirik borusal fırın. ....	37
<b>Şekil 4.1</b> : Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan atık PMMA talaşının FTIR spektrumu.....	41
<b>Şekil 4.2</b> : PMMA ve metakrilik asidin potasyum tuzunun yapısı. ....	41
<b>Şekil 4.3</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-3 numunesinin FTIR spektrumu. ....	42
<b>Şekil 4.4</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-4 numunesinin FTIR spektrumu. ....	43
<b>Şekil 4.5</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-5 numunesinin FTIR spektrumu. ....	44
<b>Şekil 4.6</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-6 numunesinin FTIR spektrumu. ....	45
<b>Şekil 4.7</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-7 numunesinin FTIR spektrumu. ....	46
<b>Şekil 4.8</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-8 numunesinin FTIR spektrumu. ....	47
<b>Şekil 4.9</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-9 numunesinin FTIR spektrumu. ....	48
<b>Şekil 4.10</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-10 numunesinin FTIR spektrumu. ....	49
<b>Şekil 4.11</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-11 numunesinin FTIR spektrumu. ....	50
<b>Şekil 4.12</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-12 numunesinin FTIR spektrumu. ....	51
<b>Şekil 4.13</b> : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-13 numunesinin FTIR spektrumu. ....	52
<b>Şekil 4.14</b> : Aktif karbon numunelerinin XRD spektrumları.....	55
<b>Şekil 4.15</b> : PMMA-4 SEM görüntüsü. (400°C Karbonize Sıcaklığı, 1/2 Emdirme Oranı).....	56
<b>Şekil 4.16</b> : PMMA-6 SEM görüntüsü. (500°C Karbonize Sıcaklığı, 1/3 Emdirme Oranı).....	56
<b>Şekil 4.17</b> : PMMA-11 SEM görüntüsü.(700°C Karbonize Sıcaklığı, 1/2 Emdirme Oranı).....	57
<b>Şekil 4.18</b> : PMMA-11/AK SEM görüntüsü. (700°C Karbonize Sıcaklığı, 1/2 Emdirme Oranı).....	57
<b>Şekil 4.19</b> : PMMA-4 örneğinin EDX sonucu.....	57
<b>Şekil 4.20</b> : PMMA-4 örneğinin EDX grafiği.....	58
<b>Şekil 4.21</b> : PMMA-6 örneğinin EDX sonucu.....	58
<b>Şekil 4.22</b> : PMMA-6 örneğinin EDX grafiği.....	59
<b>Şekil 4.23</b> : PMMA-11 örneğinin EDX sonucu.....	59
<b>Şekil 4.24</b> : PMMA-11 örneğinin EDX grafiği.....	60



<b>Şekil 4.25</b> : PMMA-11/AK örneğinin EDX sonucu.....	60
<b>Şekil 4.26</b> : PMMA-11/AK örneğinin EDX grafiği.....	61
<b>Şekil 4.27</b> : Elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	64
<b>Şekil 4.28</b> : K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbon numunesinin azot adsorpsiyon izotermi. ....	65



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>FTIR</b>	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
<b>XRD</b>	: X ışını difraksiyonu
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskopu
<b>EDX</b>	: Enerji dağılım spektroskopisi
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>PMMA</b>	: Poli metil metakrilat
<b>MMA</b>	: Metil metakrilat
<b>ACH</b>	: Aceton-Cyanohydrin (Aseton-Siyanohidrin)
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Potasyum karbonat
<b>MDPO</b>	: 2-metil-1,3-propandiolden
<b>HPA</b>	: Heteropoliasit
<b>°C</b>	: Santigrat derece
<b>%</b>	: Yüzde verim
<b>mL/dk</b>	: Akış hızı
<b>g/L</b>	: Çözünürlük

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## ATIK POLİMETİLMETAKRİLATIN (PMMA) GERİ DÖNÜŞÜMÜ İÇİN KARBONİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

MEHMET ONUR KÖFTECİ

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

74+x Sayfa  
2023

Danışman: Doç. Dr. Yunus ÖNAL

Tez çalışmasının amacı, ticari değeri olan ve küresel piyasada kullanım hacmi geniş ürünlerden birisi olan polimetil metakrilattan (PMMA) üretilen akrilik levha atıklarından, karbonizasyon yöntemi uygulayarak geri dönüşümünü sağlamaktır. Bu çalışmada karbonize edilmek üzere hazırlanan atık PMMA talaşı ve belirli emdirme oranlarında (1/1, 1/2 ve 1/3) ayrı olarak tartılan  $K_2CO_3$  kimyasalı saf suda emdirilmiş (impregnasyon), elde edilen numuneler 400°C, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda, 10°C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferinde (200 ml/dk.) karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı karbonizasyon koşullarının uygulanması ile atık PMMA talaşından aktif karbon elde edilmiş ve atık PMMA talaşının yapısında bulunan PMMA monomer formunda sıvı halde geri kazanılmıştır. Elde edilen aktif karbon numunelerinin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla elemental analiz, FTIR, XRD ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Böylece “Atık polimetilmetakrilatın (PMMA) geri dönüşümü için karbonizasyonu ve karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tez çalışması ile atık PMMA ürünlerinin geri dönüşüm uygulamalarının daha ucuz proses maliyetiyle gerçekleştirilebileceği ve sürecin uygulanabilirliği açısından çok aşama gerektirmediği belirlenmiştir. Bu tez çalışması ile ekonomik ve bilimsel açısından uyumlu olan çeşitli geri dönüşüm projeleri tasarımına olanak sağlayabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık PMMA, karbonizasyon, aktif karbon, geri dönüşüm.

## ABSTRACT

Master Thesis

### CARBONIZATION AND CHARACTERIZATION OF WASTE POLYMETHYLMETACRYLATE (PMMA) FOR RECYCLING

Mehmet Onur KÖFTECİ

Inonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

74+x pages  
2023

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yunus ÖNAL

The purpose of the thesis study is to recycle acrylic sheet waste, which is commercially valuable and produced from polymethyl methacrylate (PMMA), which is one of the large products in the global market, by applying carbonization method. In this study, the waste PMMA shavings prepared for carbonization and  $K_2CO_3$  chemically absorbed in pure water (impregnation), which is weighed separately at certain absorption rates (1/1, 1/2 and 1/3), are obtained samples in 400°C, 500°C, 600°C, 700 °C and 800 °C temperature, at 10°C/min heating rate and nitrogen atmosphere (200 ml/min) it has been subjected to carbonization process. The application of different carbonization conditions and the active carbon from the waste PMMA chip is recovered in liquid form in the form of PMMA monomer, which is the structure of the waste PMMA chip. Elemental analysis, FTIR, XRD and SEM-EDX analyzes were performed to determine the structural properties of the activated carbon samples obtained. In this way, with the master's thesis titled "Carbonization and characterization of waste polymethylmethacrylate (PMMA) for recycling", it was determined that recycling applications of waste PMMA products can be carried out with cheaper process costs and the process does not require many steps in terms of applicability. With this thesis study, it can enable the design of various recycling projects that are economically and scientifically compatible.

**Keywords:** Waste PMMA, carbonization, activated carbon, recycling.

## 1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze kadar gelişmekte olan sanayileşme süreçleri ve bu süreçlere bağlı olarak kaydedilen teknolojik ilerlemeler neticesinde, çeşitli endüstri alanlarında tüketicinin ihtiyaç duyduğu pek çok malzemeler üretilip piyasaya sunulmaktadır. Ancak tüketici ihtiyaçlarının artan nüfusa bağlı olarak artması ve bu durumla bağlantılı olarak üretim kapasitesinin artırılması; beraberinde malzemeleri üretmek için en temel potansiyeli oluşturan alternatif hammadde kaynaklarının giderek azalmasına neden olmuştur. Ayrıca çeşitli sanayi dallarında ihtiyaç duyulan hammaddelerin üretimde değerlendirilmesi sürecinde yaşanan çevre sorunlarının giderek artması, üretim sonucu oluşan tehlikeli atıkların geri dönüşümünün yeteri kadar yapılmaması ve çevre yönetmeliklerine uygun geri dönüşüm altyapısının yeterli olmaması nedeni ile büyük sorun teşkil etmektedir. Mevcut durumdaki endüstriyel üretim faaliyetlerinde yaşanan sorunlar, günümüzde kullanılmış olan ve kullanım ömrünü tamamlayıp atık potansiyeli taşımakta olan malzemelerin ikincil hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesini zorunlu kılmıştır.

Yaşanan endüstriyel gelişmeler sonucu dünyada mevcut olan ülkelerde, çevre sorunları için atık potansiyeli taşıyan tehlikeli ürünlerin geri dönüşüme tabii tutulması ve çevre yönetmeliklerine uyum sağlayacak şekilde değerlendirilmesi üzerine çeşitli akademik faaliyetler yürütülmekte ve resmi kuruluşlar tarafından geri dönüşüm faaliyetlerine yönelik çeşitli yatırımlar ve istihdamlar sağlanmaktadır.

Günümüzde endüstriyel üretim/tüketim hacmi fazla olan ve geri dönüşümü üzerine çeşitli faaliyetlerin yürütüldüğü en önemli malzemelerden birisi de plâstiklerdir. Mevcut üretim prosesleri ile üretilip tüketicinin kullanımına sunulan plâstiklerin miktarı günümüzde 350 milyon ton/yıl'a ulaşmıştır. Plâstiklerin üretim ve tüketim miktarları arasındaki farkın %61 oranına ulaşmış olmasıyla birlikte, bu durumun sonucunda kullanım ömrünü tamamlamış olan plâstikler kritik seviyede çevre kirliliklerine yol açmıştır. Plâstiklerin kullanımı ile yaşanan çevre sorunları, alternatif hammadde kaynaklarının azalmasına bağlı olarak geri dönüşüm prosesleri üzerine faaliyetlere neden olmuş ve çeşitli fiziksel/kimyasal süreçler ile değerlendirilmesini zorunlu kılmıştır.

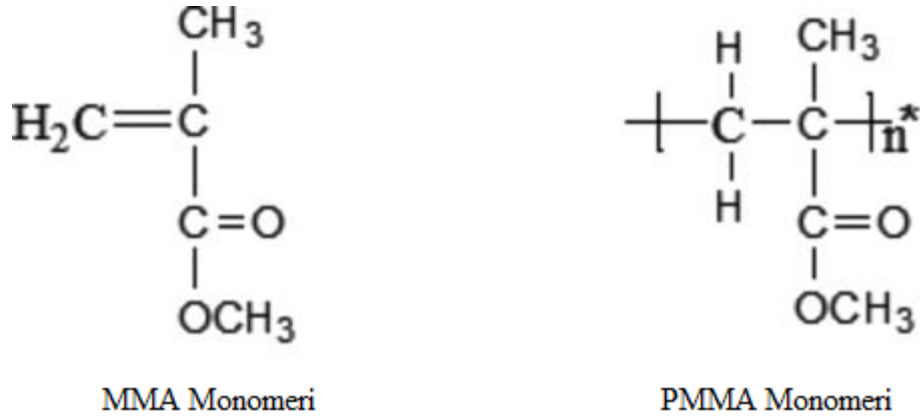
Geri dönüşümü üzerine çeşitli akademik faaliyetlerin yürütüldüğü ve endüstriyel olarak geri değerlendirilmesi mümkün olan en önemli plâstiklerden birisi de polimetil metakrilattır (PMMA). PMMA; otomotiv endüstrisi, mobilya sektörü, tıp endüstrisi, biyomedikal süreçler, farmakoloji sektörü, inşaat endüstrisi, havacılık ve denizcilik sanayi vd. çeşitli sektörlerde ihtiyaç duyulan en değerli plâstik olması, malzeme ve mukavemet özelliklerinin çeşitli olması, plâstikler içerisinde malzeme kalitesinin en yüksek olduğu polimer olması, kolay işlenebilir malzeme formuna sahip olması ve atık formunun neredeyse %100 oranında geri dönüşümünün sağlanması gibi çeşitli avantajlarıyla geri dönüşümü üzerine en çok uğraşılan polimer olmuştur. Günümüzde PMMA'nın geri dönüştürülmesi ve tekrar değerlendirilmesi üzerine piroliz, metanasyon, termal depolimerizasyon, pürifikasyon gibi mevcut geri dönüşüm prosesleri uygulanmakta ve farklı prosesler ile geri dönüşümü üzerine akademik faaliyetler yürütülmektedir. Literatür araştırmalarında PMMA'nın farklı kimyasal yöntemler aracılığıyla değerlendirilerek, metil metakrilat formu halinde monomerik polimer formuna dönüştürülmesine veya bir başka kopolimerik/homopolimerik yapı formu şeklinde geri kazanılmasına yönelik yeteri kadar çalışmaya denk gelinmemiştir.

Böylece mevcut tez çalışmasında atık PMMA'nın karbonizasyon yöntemi aracılığıyla işlenerek metil metakrilat formu halinde geri kazanılması amaçlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Polimetilmetakrilatın Tanımı

PMMA, metil metakrilatın polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Ticari üretimi genelde radikal katılma polimerizasyonu üzerinden süspansiyon veya yığın polimerizasyonu teknikleri ile yapılır. Metil metakrilatın anyonik mekanizma üzerinden de polimerleşebilen monomer özelliğine sahip olduğu için, anyonik polimerizasyonla sindiyotaktik veya izotaktik PMMA elde edilir. Polimerin optik karakteristikleri kaliteli olmakla birlikte, %92 oranında ışığı geçirmesi özelliğiyle bilinen termoplâstik polimerler içerisinde en iyisidir [1-3]. Ayrıca atmosfer koşullarına dayanıklı, su absorpsiyonu düşük, boyutsal kararlılığı iyi, mekanik dayanımı yüksek ve serttir. Bu özellikleri nedeni ile camın yerine kullanılır. PMMA sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmeyen bir polimer olmakla birlikte saf halinde 65°C gibi düşük sıcaklıklara dayanır. Kullanım sıcaklığı içerisine ısı stabilizatörü katılarak 100°C ye kadar yükseltilebilmektedir. Günümüzde PMMA, optik endüstrisi, polimer endüstrisi, nanoteknoloji, farmasötik kimya, alternatif enerji üretimi, kopolimer sentezi, geri dönüşüm uygulamaları ve daha pek çok sektörel faaliyetler için en önemli hammadde potansiyeline sahip bir polimerdir [4,5].



Şekil 2.1 : MMA ile PMMA'nın monomer yapılarının gösterimi [2,3].

Polimetil metakrilat (PMMA), şeffaf yapıya sahip bir termoplâstiktir. PMMA endüstriyel pazarlama piyasasında "Akrilik, Akrilik Cam, Altuglas, Optiks, R-Kast, Sumipeks, Kristalit, Sirolit, Pleksiglas, Crylux, Akrilit, Astariglas, Lusit, Perklaks, Oroglas,

Perspeks” vd. ticari isimleri ile adlandırılır. PMMA genel yapısı itibari ile, deformasyona uğramasına karşılık cam ürünlerinin yerine levha formunda alternatif ürün olarak değerlendirilmektedir [6,7].



**Şekil 2.2 :** Granüler (solda) ve sıvı formda (sağda) bulunan PMMA [4].

PMMA, silika bazlı kristal cam grubu malzeme olmamasına rağmen, malzeme özellikleri ve mukavemet dayanıklılığı cama göre daha sağlam olduğu için teknik açıdan bir cam türü olarak kabul edilmektedir [3-5]. Bu nedenle PMMA’ya “*Akrilik Cam*” denilmektedir. 1928 yılında William Chalmers, Otto Röhm ve Walter Bauer gibi birçok kimyager tarafından birkaç farklı laboratuvarında geliştirildi ve ilk olarak 1933'te Alman *Röhm&Haas AG* (günümüzde Evonik Industries şirketi olarak) tarafından piyasaya sürüldü ve ABD ortağı Rohm and Haas Company Pleksiglas markası adıyla seri üretimi yapılmaya başlandı [8-10].

PMMA çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti, şeffaflık, cilalanabilirlik, UV toleransının darbe mukavemeti, kimyasal direnç vd. özellikleri sayesinde; ısı direncinden daha önemli performans sağlanması durumunda polikarbonatın yerine de kullanılır [2-4]. Ayrıca PMMA, polikarbonatın yapısında bulunan ve potansiyel olarak zararlı bisfenol-A bileşenlerini içermediği için lazer kesim yöntemi ile şekillendirme işlemleri için uygundur. Orta kalite özellikleri, kolay işlenmesi ve işlenmesi ve düşük üretim maliyeti nedeniyle sıklıkla tercih edilir. Modifiye edilmemiş PMMA, yük altında, özellikle darbe kuvveti altında kırılğan bir malzeme şekilde davranır ve inorganik yapı cam türlerine göre daha kolay deformasyona uğrar; ancak çeşitli katkı malzemeleri ile üretilen sentetik PMMA çeşitli fiziksel darbelere dayanıklılık sağlar ve deformasyona uğraması zordur [3,9,10].,



## 2.2 Metakrilik Asit ve Üretimi

1901 yılında ünlü Alman kimyager Otto Röhm, doktora çalışmalarını potansiyel ticari değeri olan akrilik asit türevlerinden akrilat ve metakrilat türevlerinin sentezi üzerine yürütmüştür. Birinci Dünya Savaşı sonrasında polimer malzemelerine olan ihtiyacın giderek artması üzerine 1931 yılında Otto Röhm ile Walter Bauer, klorohidrin türevi bir kimyasal olan siyanohidrinin aseton ile reaksiyona sokulması sonucunda metil metakrilat üretimini başarak ticari üretim lisansını çıkarmıştır. 1982 yılına kadar dünyanın küresel MMA ihtiyacı Aseton Siyanohidrin (ACH) prosesi ile sağlanmıştır. 1983 yılından itibaren hafif hidrokarbon bileşiklerinden ve organik asit bileşiklerinden MMA üretim prosesleri geliştirilerek küresel MMA üretim kapasitesi artmıştır [6].

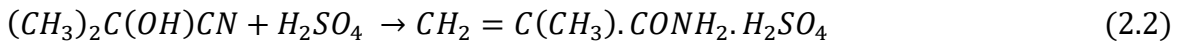
Günümüzde MMA üretim prosesleri 3 ana kısımdan meydana gelmektedir:

### 1. Aseton Siyanohidrin (ACH) Prosesi →

1931-1982 yılları arasında dünya genelinde gerçekleşen MMA üretiminin tek temel prosesi olarak faaliyet gösteren ACH Prosesi 2 kademe gerçekleşen kimyasal bir süreçtir. Bu süreçte aseton konsantrasyonu ile muamele edilen hidrojen siyanür bir bazik katalizör yardımı ile 80-110°C sıcaklık aralığında 2-4 saat boyunca reaksiyona girer ve aseton siyanohidrin oluşur [6,7]:

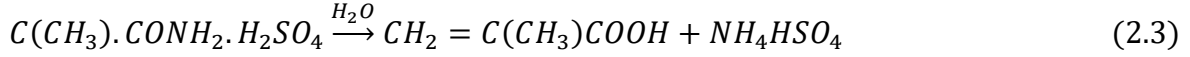


Elde edilen aseton siyanohidrin 125-160°C sıcaklık aralığında, molce  $1/1,4 - 1/1,8$  oranında (1 mol siyanohidrine karşılık 1,4-1,8 mol) sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyona sokularak metakrilamid sülfat bileşiği oluşur:



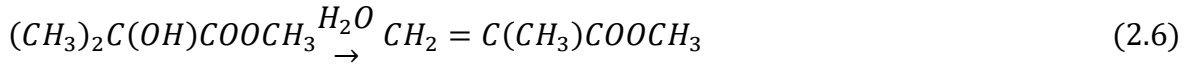
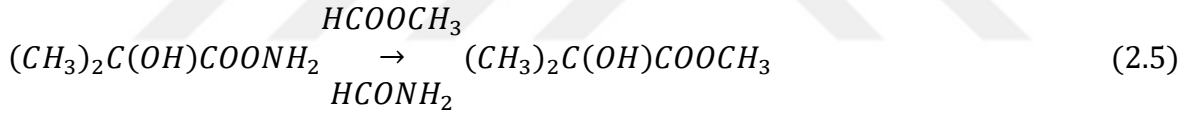
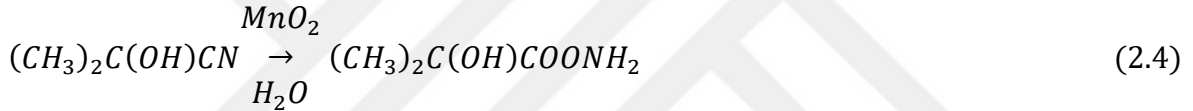
Birinci kademe üretilen aseton siyanohidrin ara bileşiğinin ilk kademe reaksiyonu sıcaklığında kolayca katlaşıp kimyasal deformasyona uğradığı için sülfürik asit çözeltisi ile tepkimeye sokulmuştur. Birinci kademe gerçekleşen reaksiyon süresi 1 saattir.

İkinci kademe ise metakrilamid asit 80-110°C sıcaklık aralığında saf su ile hidrolize edilerek metakrilik asite ve amonyum sülfata indirgenir. Bu kademe metakrilik asit üretilirken amonyum sülfatın esterleşmesi sonucunda metanol formuna dönüşebilir [6,7]:



Hidroliz işleminden sonra elde edilen karışım birbirine karışmayan 2 ayrı faz halinde bulunur. Üst fazda metakrilik asit vardır ve damıtma yoluyla saflaştırılır. Alt fazda seyreltik oranda var olan metakrilik asit de su buharı ile damıtma metodu ile geri kazanılabilir. ACH prosesi sonunda metakrilik asit verimi yaklaşık %80'dir [6,7].

ACH prosesi, özellikle çevre açısından çok tehlikeli bir kimyasal olan hidrojen siyanürün proste fazla miktarda kullanılması nedeni ile riskli bir proses olmuştur. Ancak proste hammadde olarak kullanılan kimyasalların ve yan ürünlerin fenol, kümen, akrilonitril, amid, metil ester ve formamid üretiminde hammadde veya ara hammadde işlevi gördüğü için diğer kimyasal üretime kolay hammadde tedarigi sağlar. Japon menşeli Mitsubishi Gas Chemical şirketi ise; ikinci kademede aseton siyanohidriini mangan dioksit katalizörü yardımıyla 2-hidroksiizobütirik asit ile reaksiyona sokarak metil metakrilat ve formamid üretimini gerçekleştirmektedir [7]:

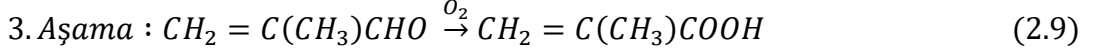
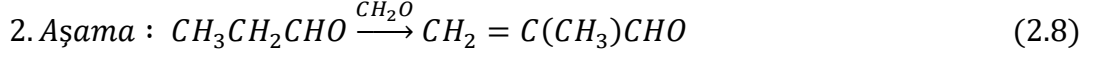
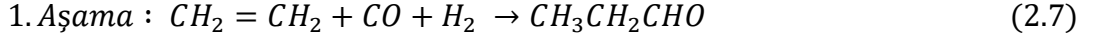


## **2. Hidrokarbonlardan Metakrilik Asit Üretimi →**

Petrokimyasal ürünler, 1982 yılından itibaren çeşitli katalizörlerin kullanılması ile metakrilik asit üretimi için önemli hammadde kaynakları olmuşlardır. Bu petrokimyasal hammaddeler etilen (propanal, propiyonik asit), , propilen (metil asetilen), izobütilen ve izobütandır [6-9].

- a) **Etilenden Metakrilik Asit Üretimi =** Etilenden metakrilik asit sentezi iki ayrı proste gerçekleşir. İlk proses olan propanal yoluyla metakrilik asit eldesi üç kademeden oluşur ve proses, etilenden propanal (propion aldehit) eldesi ile etilen ve sentez gazı arasında gerçekleşen hidroformilasyon reaksiyonu süreçlerinden meydana gelir. Birinci aşamada kobalt/rodyum katalizörü yardımıyla propiyon aldehit elde edilir. İkinci aşamada ise propiyon aldehit formaldehit ile krotonik

kondenzasyon reaksiyonuna girerek metakrolein elde edilir. Üçüncü aşamada ise metakrolein katalitik oksidasyon yöntemi ile metakrilik aside indirgenir [6,8]:



Hidroformilasyon işlemi 150–160°C sıcaklık ve 30 MPa basınç koşullarında uygulanır. İlk kademede katalizörün aktivitesini artırmak için hidrokarbon türevi bir çözücü (Örn. toluen, dekalin) kullanılır. Gerçekleşen hidroformilasyon reaksiyonu birkaç dakika sürecek kadar çok hızlıdır. İlk aşamada elde edilen propiyon aldehit verimi %85 oranındadır. İkinci aşamada ise propanalın formaldehit ile krotonik olarak yoğunlaşması hem sıvı fazda (sekonder amin türevi bir bileşik olan formalin ile), hem de gaz fazda moleküler yapıdaki formaldehit ile gerçekleştirilebilir [7,8].

Üçüncü aşamada elde edilen metakroleinin oksidasyonu süreci, 250–350°C sıcaklık aralığında ve atmosferik basınç koşulları altında, gaz fazında gerçekleşen bir prosestir. Bu aşamada kullanılan katalizör ise fosfomolibdik asittir ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Propanalden metakrilik asit eldesi için gereken reaksiyonların süresinin proses verimliliği açısından azaltılması amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda sezyum, amonyum, setil trimetil amonyum iyonları içeren katalizör çeşitlerinin kullanılması durumunda metakroleinin %80'inin geri dönüştürüldüğü ve %94 oranında metakrilik asitin geri kazanıldığı belirlenmiştir. Ayrıca proses kademelerinde kullanılan gaz akımının fazla kullanılmasının reaksiyon süreçlerini daha da hızlandırdığı ve üçüncü aşamada metakroleinin katalizör yüzeyinde adsorbe olmasıyla metakrilik asitin daha fazla oksidasyona maruz kalmadan yüksek verimle geri kazanıldığı tespit edilmiştir [9].

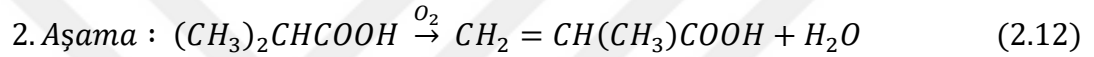
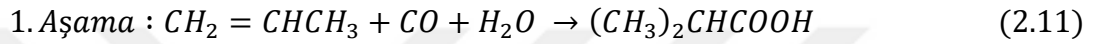
Propanalden metakrilik asit elde etme süreci, her ne kadar proses için çok kademe gerektirse de yüksek propanal dönüşümü (%99 oranında) ve yüksek saflıkta metakrilik asitin geri kazanılması (%98 saflıkta) açısından verimli bir prosestir [6].

İkinci proses olan propiyonik asit yoluyla metakrilik asit sentezi ise karbonil grubu içeren nikel katalizör kompleksi veya sezyum içerikli katalizör kullanılarak, karbonilasyon metodu ile etilen doğrudan propiyonik aside dönüştürülür [6]:



Propiyonik asit yoluyla metakrilik asit eldeetme prosesinde katalizör seçiciliği %80-90 oranında olmasına rağmen metakrilik asit %30-40 saflıkta üretilebilmektedir. Ayrıca reaksiyon sonunda elde edilen metakrilik asitin, reaksiyona girmeyen propiyonik asit ve formaldehitten ayrıştırılması zor olduğu için bu proses fazla tercih edilmemektedir [6].

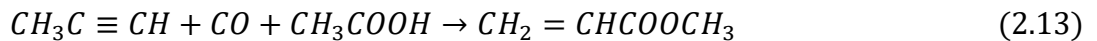
- b) **Propilenden Metakrilik Asit Eldesi** = Japon menşeli Mitsubishi Gas Corp. şirketi tarafından ticari patenti alınıp uygulanan, iki ayrı kademe olarak gerçekleştirilen proses sürecidir. Proseste propilen ilk olarak asidik katalizli (sülfürik asit, hidrojen florür veya boron triflorit) karbonilasyon yöntemi ile izobütirik asit elde edilir ve ikinci aşamada ise katalitik oksidasyon ile metakrilik asit formuna indirgenir [6]:



İlk aşamada gerçekleşen karbonilasyon reaksiyonu 20-140 MPa basınç ve 30-120°C sıcaklık koşulları altında 30 dakika süreyle gerçekleşir. Reaksiyon sonunda diğer gaz bileşenler, hidrojen florür ve izobütirik asit damıtma yöntemi ile saflaştırılır. Bu aşamada propilenin dönüşüm oranı %95-97'dir [6-8].

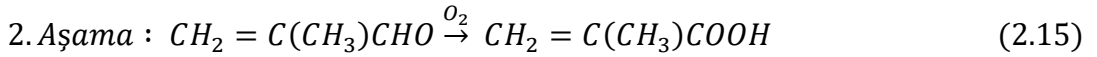
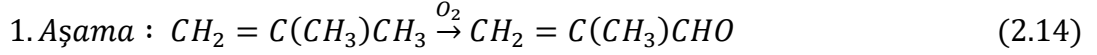
İkinci aşamada izobütirik asit, 300–400°C reaksiyon sıcaklığı aralığında katalizörlü sabit yatak reaktöründe molibden oksit, vanadyum, fosfomolibdik asit veya demir fosfat katalizörü aracılığıyla oksidasyona uğrar ve %85-99 saflıkta metakrilik asit elde edilir. Bu aşamada katalizör seçimliliği %74-85'tir [6].

Royal Dutch Shell PCL şirketi ise Mitsubishi Gas Corp. şirketinin geliştirmiş olduğu proses sürecini tek kademeli olarak faaliyet göstermesine olanak sağlayan bir proje geliştirmiştir. Bu projede paladyum katalizörleri yardımıyla metil asetilen N-metil pirolidon ile reaksiyona sokulmaktadır [6-8]:

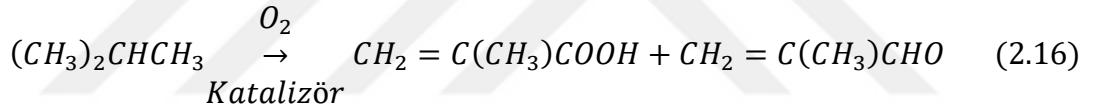


45-110°C sıcaklık aralığında ve 2-6 MPa basınç aralığında gerçekleşen reaksiyon sonunda %99 saflıkta metakrilik asit elde edilmektedir ve yan ürün olarak krotonik asit oluşmaktadır. Ancak küresel hammadde piyasasında metil asetilenin kaynak çeşitliliğinin az olmasından dolayı proses dezavantajlıdır [7].

- c) **İzobütülden ve İzobütandan Metakrilik Asit Eldesi** = İki aşamadan oluşan bu proseste izobütülen kobalt, nikel, tellür, antimon, demir, vanadyum, molibden, bizmut ve fosfor oksit içerikli kompleks katalizör çeşitleri ile oksidasyona tabii tutulur. 350-450°C aralığında atmosferik basınçta gerçekleşen oksidasyon işlemi sonucunda metakrolein elde edilir. İkinci aşama işlemleri ise etilenden metakrilik asit üretimi ile aynıdır ve süreç sonunda %65-70 saflıkta metakrilik asit elde edilir [6-9]:



İzobütandan metakrilik asit eldesi metal oksit türevleri, vanadyum pirofosfat veya Keggin tipi heteropoliasit (HPA) gibi serbest olmayan kompozit katalizörler ile izobütanın oksidasyona tabii tutulması sonucu metakrilik asit üretimine dayanır. Hammadde tedarikinin kolay olması ve proseste kullanılacak olan katalizör çeşitliliğinin fazla olması sebebi ile avantaj sağlar [6,8]:



### 3. **Biyosentez Prosesleri ile Metakrilik Asit Üretimi** →

Organik asitler, karbonhidratlar ve biyokimyasallardan metakrilik asit üretimi için çeşitli akademik faaliyetler yürütülmüştür. Yapılan akademik çalışmalar neticesinde metakrilik asitin biyosentezi için kullanılan hammaddeler 2-metil-1,3-propandiolden (MDPO) ve glikozdur. Ancak bahsedilen biyokimyasalların reaksiyon süreci sırasında mikroorganizmalara karşı gösterdiği toksisitenin fazla olması, biyosentez reaksiyon parametrelerinin belirlenememesi, süreç sonunda elde edilen metakrilik asit veriminin en fazla %63 olması ve proses süreçleri için ihtiyaç duyulan itakolik asit, titanyum dioksit ve diğer HPA kompleks katalizörlerinin pahalı olmasından dolayı riskli proseslerdir ve metakrilik asitin biyosentezi üzerine hâlâ akademik çalışmalar devam etmektedir [6-9].

Günümüzde metakrilik asit üretimi daha çok ACH prosesi ile çeşitli petrokimyasal bazlı hidrokarbon bileşiklerinden sağlanmaktadır. Bazı üretim yöntemleri daha pratik ve ucuz maliyetli metakrilik asit üretimine olanak sağlarken, diğer üretim yöntemleri ise çok kademeli, zahmetli ve maliyeti pahalı proseslerdir [6,7].

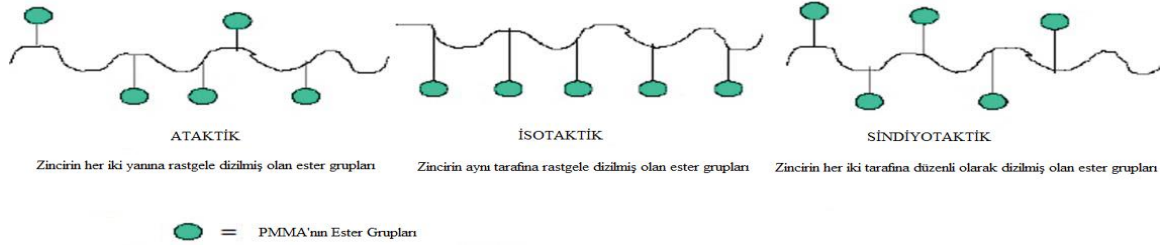
**Çizelge 2.1 : PMMA üretim prosesleri.**

Proses	Hammaddeler	Özellik/Dezavantaj	Katalizörler	Üretici
ACH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, HCN, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Toksik Maddeler Yüksek Oranda Yan Ürünler	-	Belirsiz (1937)
Yeni ACH	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Üç Aşamalı Reaksiyon Yan Ürün Yok HCN Geri Dönüşümü H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Prosesi Eski	Amidasyon: Na(O <sub>2</sub> ) Esterifikasyon: CH <sub>3</sub> Ona Dehidrasyon: Zeolit	Mitsubishi Gas Chemical (1997)
Proses	Hammaddeler	Özellik/Dezavantaj	Katalizörler	Üretici
Alfa Yolu	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> + CO	Metil Propiyonat Yolu ile Fazla Oranda C <sub>2</sub> Kullanımı	Karbonilasyon: Pd Kondenzasyon: Cs/SiO <sub>2</sub>	Lucite (2008)
Karbonilasyon	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CO, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> + CO	Propiyonaldehit/ Formaldehit İle Katalitik Yoğuşma	Kondenzasyon: Amin Oksidasyon: Mo-P	BASF (1989)
Propin	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , CO	Hammadde Azlığı	Katalitik Kondenzasyon: Pd	Shell
Propilen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , CO	Çok Kademeli Reaksiyon Yüksek Verim	Katalitik Karbonilasyon: İsobütillaldehit Oksidasyon: İsobütirik Asit	Ashland & Atochem
İzobüten Oksidasyonu /Esterifikasyonu	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , O <sub>2</sub>	2 Aşamalı Reaksiyon (Oksidasyon ve Esterifikasyon)	1. Aşama: Mo-Bi 2. Aşama: Mo-P, Pd-Pb veya Au+NiO <sub>x</sub>	Mitsubishi Rayon/Asahi Kasei at.
İzobüten Ammoksidasyonu	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , O <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Yüksek Oranda Ürün Kaybı	Mo-Bi	Asahi Kasei (1984-1999)
İzobütan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , O <sub>2</sub>	Tek Kademeli Reaksiyon	Mo-P	Belirsiz
2- Metil 1,3 Propandiol	O <sub>2</sub>	Tek Kademeli Reaksiyon	Mo-P-V	Arkema

### 2.3 PMMA'nın Tarihçesi

İlk endüstriyel metakrilat sentezi, 1843 yılında Avusturyalı kimyager Josef Redtenbacher tarafından akrolein oksidasyonu yönteminin uygulanması ile gerçekleştirilmiştir [9-11]. Akrilik asitten türetilen metakrilik asit ise, 1865'te formüle edilmiş ve metakrilik asit ve metanol arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucunda, ester metil metakrilat elde edilmiştir. 1930'ların başında İngiliz kimyagerler Rowland Hill ve John Crawford tarafından Birleşik Krallık'taki Imperial Chemical Industries'de (ICI) ester metil metakrilatın yığın polimerizasyonu yöntemi ile işlenmesi sonucu polimetil metakrilat

sentezlenmiştir [4,11,12]. ICI şirketi, sentezlediği polimetil metakrilat ürününü Perspex ticari markası altında tescil ettirmiştir. Aynı zamanda kimyager Otto Röhm'ün bilimsel çalışmaları ile Almanya'da faaliyet gösteren Rohm ve Haas AG firması, iki cam tabakası arasında metil metakrilatı polimerize ederek polimetil metakrilatı levha cam formunda elde etmiştir. Elde edilen polimetil metakrilatın mukavemet analizleri ile camsı ürünlerden daha şeffaf ve kaliteli plastik bir levha olarak tescil edilmiş ve Röhm 1933 yılında sentezlediği polimetil metakrilatı Plexiglas ticari marka adı altında piyasaya sunmuştur. Hem Perspex hem de Pleksiglas 1930'ların sonlarında ticarileştirilmiştir [9,12,13]. Amerika Birleşik Devletleri'nde EI DuPont de Nemours & Company (şimdi DuPont Company şirketi olarak), ticari lisans altında ürettiği PMMA'yı Lucite ticari markası altında tüketici kullanımına sunmuştur. 1936'da ICI Akriklikler (şimdi Lucite International) akrilik güvenlik camının ticari olarak seri üretimini gerçekleştirmiştir. 2. Dünya Savaşı sırasında Müttefik ve Mihver kuvvetlerinin savunma sanayi alanlarında denizaltı periskopları ve uçak ön camı, kanopiler, savaş araçlarının ekipmanları ve silah taretleri için akrilik levhalar kullanılmıştır [14,15].



**Şekil 2.3:** PMMA'nın yapısını oluşturan ester gruplarının farklı dizilişlerinin gösterimi.

**Çizelge 2.2 :** PMMA'nın tıp endüstrisi alanlarında gerçekleşen üretim kronolojisinin gösterilimi.

Yıl	Süreç
1843	Akrilik asitin akrolein oksidasyonu ile PMMA üretimi yapıldı.
1931	Levha cam formatında PMMA üretimi yapıldı.
1936	Otto Rohm, endüstriyel PMMA üretiminin patentini aldı.
1937	Biyomedikal protez hammaddesi için toz yapıda PMMA kullanıldı.
1945	Beyin cerrahlığı uygulamalarında kranYOplâstiklerin üretimi için PMMA kullanıldı.
1945	Soğuk kürlleme metodu ile ticari olarak PMMA üretimi gerçekleştirildi.
1946	Çeşitli biyomedikal protezler için PMMA temel hammadde olmuştur.
1950'li Yıllar	Ortopedik uygulamalar femur kemik protezleri için kemik çimentosu yapımında PMMA kullanıldı.
1950'li-1960'lı Yıllar	Protez ve takma dişler, kronik kaplamalar, çene-yüz protezleri ve estetik uygulamaları için PMMA kullanılmaya başlandı.
21. Yüzyıl	PMMA'nın geri dönüşüm uygulamaları ve modifikasyonları gerçekleştirilmektedir.

## 2.4 PMMA'nın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polimetil metakrilatın fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir[13-18].

**Çizelge 2.3 :** PMMA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellikler	PMMA
IUPAC Adı	Poli metil metakrilat (2-metilpropenoat)
Yoğunluk	1,18 g/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	220-240°C
CAS Numarası	9011-14-7
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T <sub>g</sub> )	110-120°C
Doğrusal Termal Genleşme	6,3x10 <sup>-5</sup> mm/mm.k
Termal Genleşme Katsayısı	0,12-0,17 W/m.K (20°C)
İzotermal Sıkıştırma Basıncı	2,7-2,9x10 <sup>-5</sup> bar <sup>-1</sup>
Malzeme Yapısı	Amorf
Kalıp Büzülmesi	%0,3-0,6
Renk	Renksiz
Çekme Dayanımı	72 MPa
Kopma Uzaması	3,10 GPa
Rockwell Sertliği	68-105
Bükülme Dayanımı	100-150 MN/m <sup>2</sup>
Dielektrik Gücü	450-550 V/mil
Camsı Geçiş Sıcaklığı	74-113 °C
Özgül Isısı	1,25-1,7 kJ/kg.°C
Özgül Ağırlığı	1,0-1,2
Su Absorpsiyonu	%0,1-0,5
Elastikiyet Modülü	2691-3278 MPa
Dielektrik Direnci	17 kV/mm



**Çizelge 2.4 : PMMA'nın organik çözücülere karşı gösterdiği tepki.**

Kimyasal	20°C (30 günlük test)	50°C (30 günlük test)
Aseton	TG	TG
Benzen	TG	TG
Kloroform	TG	TG
Sikloheksan	YTG	-
Dietilen Glikol	TG	TG
Dimetil Formamit	TG	TG
Dimetil Sülfoksit	-	-
Dioksan	TG	TG
Etil Asetat	TG	TG
Etilen Glikol	TGR	YTG
Gliserol	TGR	-
Naftalin	TGR	YTG
Tetrahidrofuran	TG	TG
Trikloroetan	TG	TG
Toluen	TG	TG
Turpentin	YTG	TG

\* TGR= Tepkimeye girmedi, YTG= Yavaş tepkimeye girdi, TG= Tepkimeye girdi.

**Çizelge 2.5 : Çeşitli asitler ve bazlara karşı PMMA'nın gösterdiği tepki.**

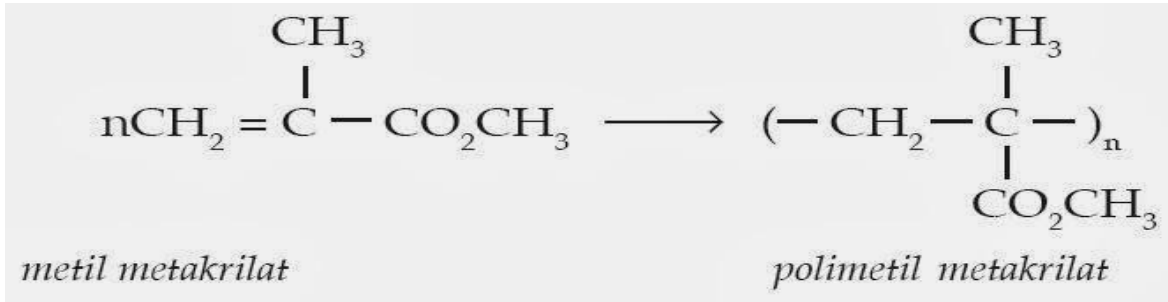
Kimyasal	20°C (30 günlük test)	50°C (30 günlük test)
Asetik Asit (%10)	TGR	YTG
Asetik Asit (%100)	TG	TG
Formik Asit (%10)	TGR	YTG
Hidroklorik Asit	TGR	TGR
Hidrofluorik Asit	TG	TG
Laktik Asit	TGR	TGR
Nitrik Asit (%10)	TGR	-
Nitrik Asit (Konsantre)	TG	TG
Sülfürik Asit (%10)	TGR	TGR
Sülfürik Asit (%90)	TG	TG
Tartarik Asit	TGR	YTG
Sodyum Hidroksit	TGR	TGR
Sodyum Hidroksit (Konsantre)	YTG	TG
Potasyum Hidroksit	TGR	-
Potasyum Hidroksit (Konsantre)	YTG	TG

\* TGR= Tepkimeye girmedi, YTG= Yavaş tepkimeye girdi, TG= Tepkimeye girdi.

PMMA'nın kimyasal direnci genellikle oda sıcaklığındaki zayıf asitlere ve bazlara, yağlara, alifatik hidrokarbonlara karşı kaliteli sonuç vermiştir. Ancak, güçlü asitler, güçlü ve konsantre bazlar, esterler, eterler, ketonlar, aldehytler, aromatik ve halojenlenmiş hidrokarbonlar, bazı alkoller, oksitlenmiş maddeler ve fenoller gibi kimyasallardan etkilenir [14,16].

Piyasada daha çok akrilik cam ya da pleksiglas olarak bilinen poli(metil metakrilat)

(PMMA) renksiz ve şeffaf bir termoplastik polimerdir. Genelde cama alternatif malzeme olarak tercih edilir ve polikarbonatla benzer özelliklere sahip olduğu için polikarbonatın kullanıldığı ürünlere de alternatif olabilir. Ucuz olması ve kolay proses edilmesi sayesinde tercih edilse de kırılğan bir yapıya sahip olduğu için kullanım alanı biraz kısıtlıdır. Metil metakrilat monomerinden radikal zincir büyüme polimerizasyonu metodu kullanılarak sentezlenir ancak anyonik polimerizasyon reaksiyonuyla sentezlemek de mümkündür [17,18].



**Şekil 2.4 :** Metil metakrilatın polimerizasyonu [17].

Ticari PMMA, %70-75'i sindiyotaktik zincirden oluşan doğrusal bir polimerdir. Zincirin büyük bir kısmı sindiyotaktik olmasına rağmen, bütünüyle stereo-regüler bir polimer olmadığı için ve metakrilat gruplarının büyüklüğü yüzünden kristalleşemez, yani amorfudur. Camsılaşma sıcaklığı 105°C civarındadır. Amorf olmasının yanı sıra mükemmel bir optik saydamlığa sahiptir ve bu özelliğini dış hava koşullarına karşı dayanımı ile birleştirince, ışık geçirgenliğinin önemli olduğu uygulamalarda PMMA'yı kullanmak mümkündür [19-22]. PMMA kolay çizilebilen bir plastik olduğu için optik özelliklerinin uygulama alanlarını kısıtlıdır. Bu kusurunu ortadan kaldırmak için çeşitli katkı maddeleri denenmiştir ancak bu sefer de mekanik özelliklerde bozulmalar görülmüştür. Ancak yeniden belirtmek gerekir ki, PMMA camdan daha saydamdır. Özellikle, camlar daha kalın yapıldığında saydamlığını kaybederken, PMMA 35cm kalınlığa kadar saydamlığını kaybetmeden üretilebilir [20,21,23].

PMMA'nın çekme direnci 70MPa değerlerine kadar çıkar. Darbeye dayanımı neredeyse HIPS kadar yüksektir. Makinada işlenebilen bir plastik olması ayrıca bir avantajdır. Isıya dayanıklı PMMA'nın yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) 90°C'nin üzerine kadar çıkabilir ve kalıplaması genel olarak kolay olan bir plastiktir [20,22]. Birçok kimyasala karşı dayanıklı olmasına rağmen organik çözücülere karşı dirençsizdir. Enjeksiyon

kalıplama yöntemiyle üretilen PMMA parçalarıyla otomotiv farı, cihaz kapakları, optik ekipmanlar, ve ev dekorasyon ürünleri hazırlanır. Akrilik bazlı levha üretmek de mümkündür. Saf PMMA'ya ek olarak, etil akrilat ve metal metakrilat monomerleriyle üretilen kopolimerler termoset reçine üretiminde kullanılır. Hatta, endüstride kullanılan akrilik plastiklerinin çoğu farklı kombinasyonlardan üretilmiş akrilat/metakrilat kopolimerleridir [21,23,24].

Polimetil metakrilat;

- Yüksek ışık geçirgenliğine,
- Elektrostatik yüklemelere karşı iyi derecede yalıtım özelliğine,
- Yüksek sertliğe,
- Yüksek parlaklık ve saflığa,
- Dış hava şartlarına dayanıklılığa,
- Kolay işleme ve şekillenebilme özelliğine
- Yüksek kalitede mukavemet özelliklere,
- Polisaj ölçekte yüzey çeşitliliğine sahip olması,
- Non-polar çözücülere yüksek oranda kimyasal dirence sahip olması gibi özelliklere sahiptir.

**Çizelge 2.6 : PMMA'nın avantajları ile dezavantajları.**

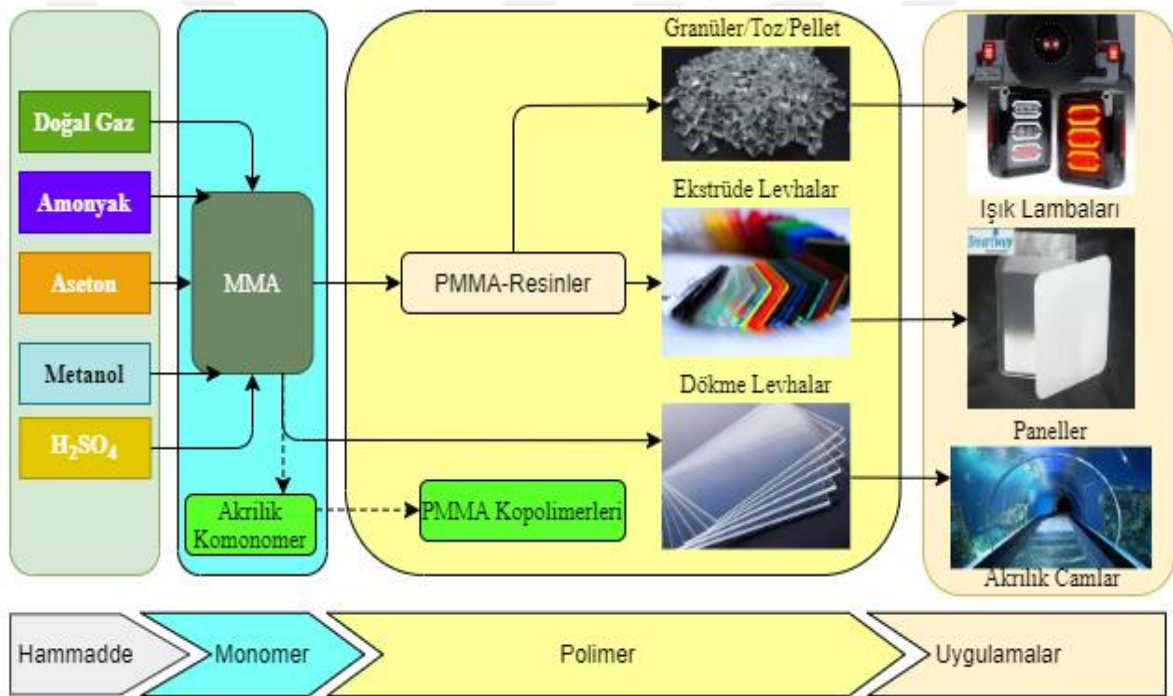
Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Opaklık özelliklerine göre çeşitli renk formlarında üretilebilir.</li><li>✓ Çevre koşullarına dayanıklıdır.</li><li>✓ Optik özellikleri kalitelidir.</li><li>✓ Yüksek parlaklık ve ışık geçirgenliğine sahiptir.</li><li>✓ Malzeme yapısı ve mukavemet özellikleri nedeniyle plâstik çeşitleri içerisinde en değerli olan polimerdir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Zayıf viskoz akış özelliğine sahip olduğu için ince film halinde üretilemez.</li><li>✓ Düşük sıcaklık koşullarında üretimi imkansızdır.</li><li>✓ Akış özellikleri nedeniyle üretim prosesleri uzundur.</li><li>✓ Elastikiyet modülü diğer plâstik ürünlerine göre zayıftır ve kırılımandır.</li><li>✓ Disklokasyon ve deformasyon direnci cama göre zayıftır.</li></ul>

## 2.5 PMMA'nın Kullanım Alanları

Yukarıda belirtilen malzeme özellikleri sayesinde çeşitli proseslerin uygulanması ile MMA'nın homopolimeri ve kopolimerlerinden PMMA bazlı malzemeler üretilir. PMMA çevre koşullarına dayanıklı, parlaklığı, ışık geçirgenliği yüksek kalitede ve şok direnci,

polarite, optik gibi mukavemet özellikleri oldukça kaliteli ve çeşitlilik gösteren bir üründür. Polarite özelliğinden dolayı, kullanım amaçlarına göre çeşitli renk formlarında PMMA ürünleri üretilmektedir [20].

1930'lu yıllarda ticari olarak üretilen PMMA bazlı akrilik cam ilk kez askeri amaçlar için üretilmiş; optik özelliklerinden dolayı daha çok savaş uçakları, denizaltılar vd. savaş araç ile gereçlerinde periskop, kanopi, gözetleme dürbünü, kokpit camları vb. malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. PMMA optik özelliklerinin pek çok kullanım avantajı sağlamasından dolayı inşaat, otomotiv, reklamcılık, biyomedikal, elektrik-elektronik, diş, tıp, boya, farmasötik kimya, eczacılık, yalıtım sistemleri, mobilyacılık, kişisel eşya gibi çeşitli sektörlerde çeşitli malzemelerin üretiminde kullanılır [20,23].



Şekil 2.5 : PMMA'nın üretim ve kullanım aşamalarını gösteren diyagram.

Polimetil metakrilatın başlıca kullanım alanları şunlardır [24-29]:

- ✓ Otomotiv, uçak endüstrisi, gemi endüstrisi, spor (basketbol potası, buz hokeyi tribün korkuluğu vb.), inşaat sektörü vd. sektörlerde akrilik cam çeşitlerinin üretilmesinde,
- ✓ Reklamcılık sektöründe ticari tanıtım levhalarının üretiminde,
- ✓ Fotoğraf, dürbün, teleskop vb. elektronik cihazlarda kullanılan merceklerin üretiminde,
- ✓ Endüstriyel ölçekte olmayan borular için fiber optiklerin üretiminde,

- ✓ Güneş panellerinin üretiminde,
- ✓ İnşaat endüstrisinde bina panellerinin ve dış cephe kaplama malzemelerinin üretiminde,
- ✓ Akrilik boya ve akrilik vernik çeşitlerinin üretiminde,
- ✓ Resim faaliyetlerinde organik resim çerçevelerinin üretiminde ve resim kağıtlarının yüzeylerinin parlatılmasında,
- ✓ Polimer katkılı çimento/beton üretiminde,
- ✓ Kask, dizlik vb. uzuv koruyucu ekipmanların üretiminde,
- ✓ Mobilyacılık sektöründe çeşitli ev eşyalarının üretiminde,
- ✓ Denizaltı dürbünü, deniz feneri lensleri, uçak kokpiti camları vb. büyük ölçekli lenslerin üretiminde,
- ✓ Çeşitli aksesuar eşyalarının üretiminde,
- ✓ Tıpta çeşitli protez uygulamalarında kemik çimentosunun üretiminde,
- ✓ Eczacılık uygulamalarında jelatin/TiO<sub>2</sub> katkılı antibiyotiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 2.5.1 Otomotiv endüstrisi

Otomotiv endüstrisinde aydınlatma lambaları, gösterge panelleri, rüzgarlık, gövde levhaları, vites haznesi, havalandırma ızgarası, enjeksiyon kalıplama ürünleri (kolluk, dirsek sisi, çamurluk, torpido gözü, ayna kabuğu, kapı panelleri, bardak haznesi vb.) gibi çeşitli otomotiv parçalarının üretiminde PMMA kullanılır [24,25].



Şekil 2.6 : Arabanın kuyruk lambası.



Şekil 2.7 : Araba rüzgarlığı.



Şekil 2.8 : Ön tampon.



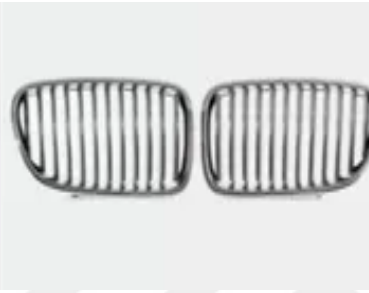
Şekil 2.9 : Gösterge paneli.



Şekil 2.10 : İç aksesuar paneli.



Şekil 2.11 : Vites haznesi



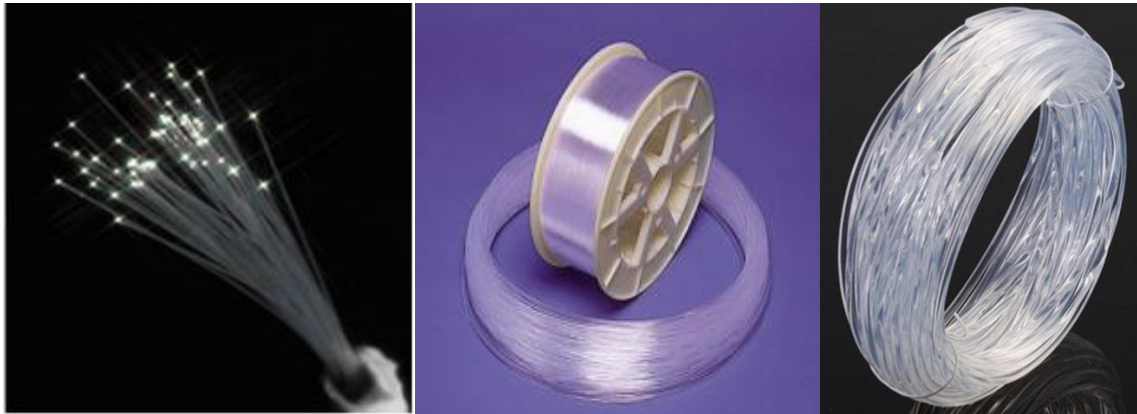
Şekil 2.12 : Klima ızgarası.



Şekil 2.13 : Gövde levhası.

## 2.5.2 Elektrik-elektronik uygulamaları

Elektrik-elektronik endüstrisinde optik fiber kablolar, aydınlatma panelleri, saat camı, dijital gösterge panelleri, telefon aksesuarları, dürbün, telekomünikasyon bağlantı aparatları (soket, konnektör vb.), optik lens vb. elektronik cihaz parçalarının üretiminde PMMA kullanılır [20,22,26].



Şekil 2.14 : Optik fiber kablo görselleri.



Şekil 2.15 : Dijital gösterge paneli



Şekil 2.16 : Saat camı.



Şekil 2.17 : Aydınlatma paneli.



Şekil 2.18 : Optik lens.



Şekil 2.19 : Dürbün lensi.

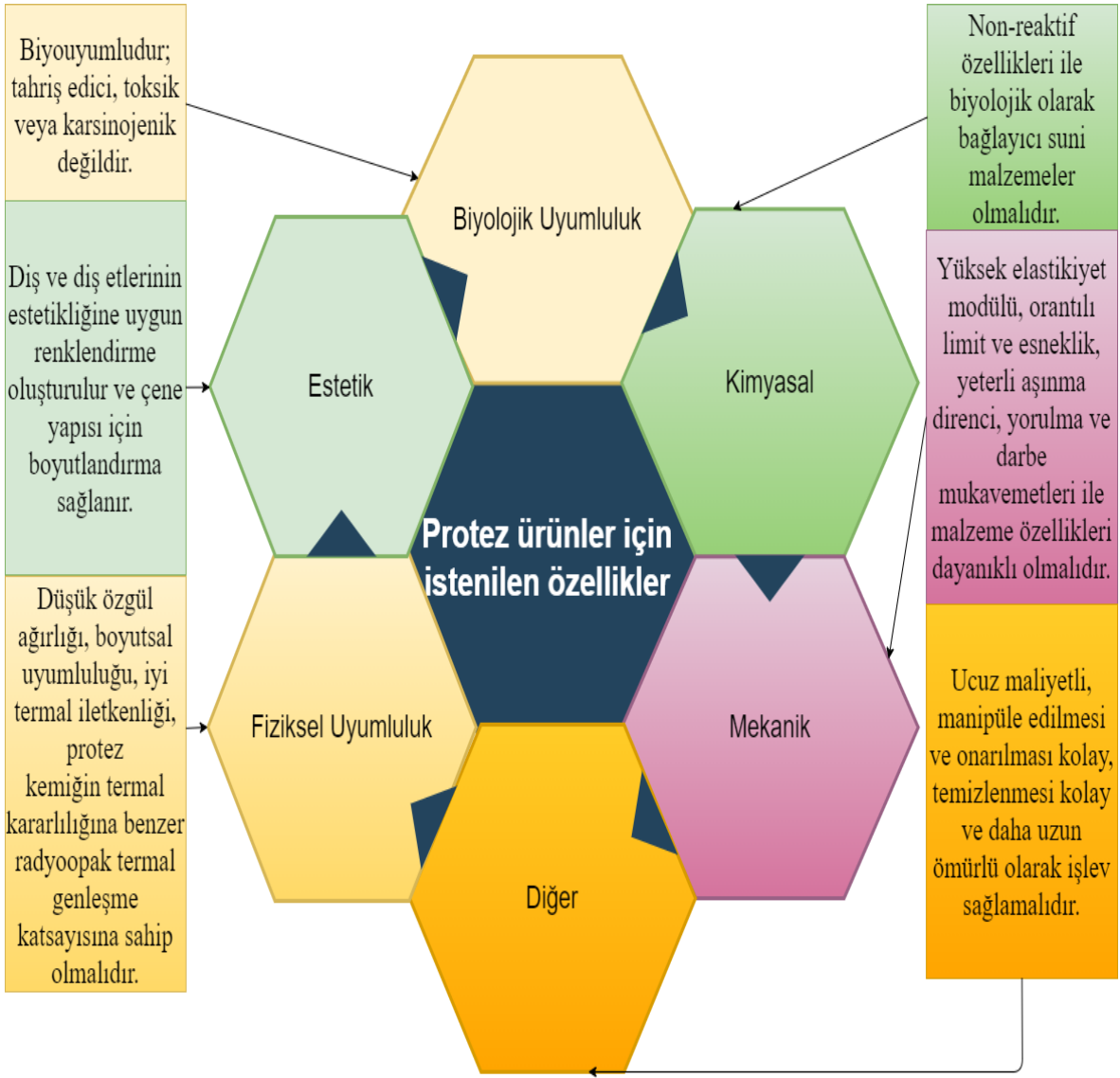


Şekil 2.20 : Konektör.

### 2.5.3 Cerrahi, medikal ve eczacılık uygulamaları

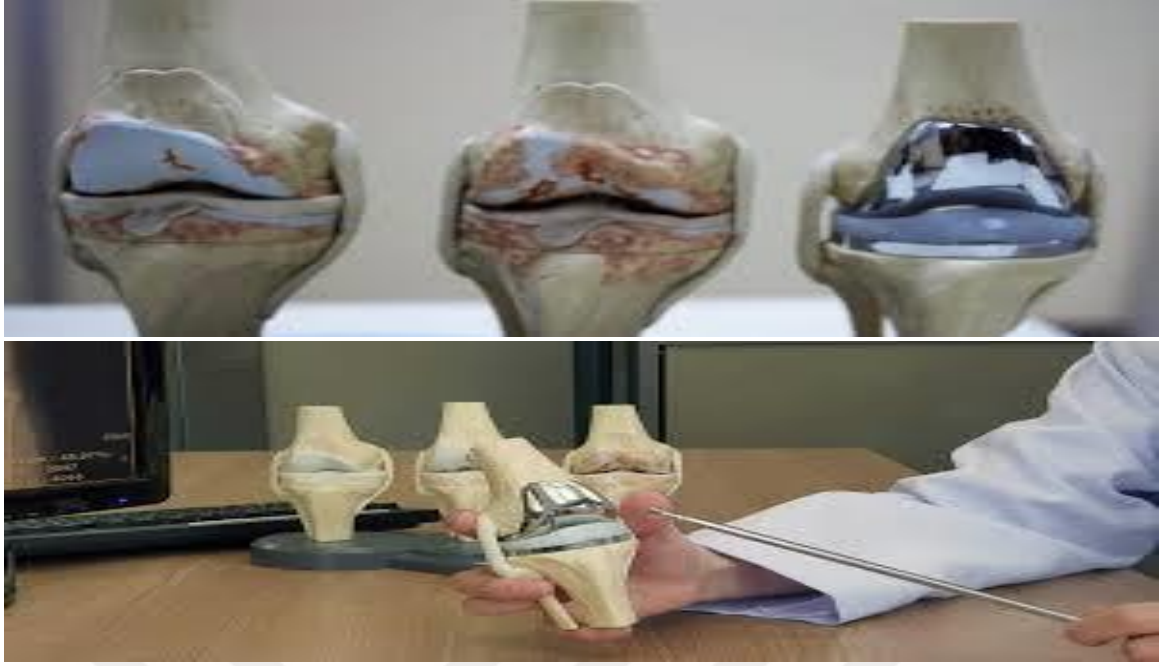
PMMA tıp endüstrisinin çeşitli cerrahi ve medikal uygulamalarında yapay organ üretiminde (protez bacak, protez kol, yapay kulak, protez çene, protez iskelet kemikleri vb.) ve kemik çimentosu yapımında, göz tedavilerinde kontak lens üretiminde, eczacılık alanında çeşitli antibiyotik ilaçların üretiminde ve diş hekimliği uygulamalarında protez diş tedavileri için tasarlanan model protez diş ve çene uygulamalarında kullanılır [26,27].

Cerrahi ve medikal uygulamalarda kullanılacak olan PMMA bazlı malzemelerin kullanım amaçlarına göre istenilen özellikleri aşağıda belirtilen Şekil 2.21’de belirtilmiştir:



**Şekil 2.21** : Cerrahi ve medikal uygulamalarda kullanılan PMMA bazlı malzemelerin özellikleri.





**Şekil 2.22 :** Ortopedik uygulamalarda prototip olarak üretilen protez diz kapakları.



**Şekil 2.23 :** Çeşitli cerrahi uygulamalar için üretilen yapay kulak, protez bacak ve protez kol.



**Şekil 2.24 :** Bir hastanın ön kol kırığının tedavi edilmesi sürecinde, ortopedik cerrahi müdahalede kullanılan PMMA bazlı kese antibiyotikleri.



**Şekil 2.25:** Kemik çimentosu.



**Şekil 2.26 :** Kemik çimentosu ile üretilen prototip omurga iskeleti.



**Şekil 2.27 :** Diş tedavilerinde kullanılan protez diş.



**Şekil 2.28 :** Diş tedavilerinde kullanılan akrilik diş PMMA diski.



**Şekil 2.29 :** Kontakt lens

#### 2.5.4 Diğer kullanım alanları

PMMA ürünlerinin sektörel bazda kullanım çeşitliliği fazladır. Otomotiv, uçak endüstrisi, gemi endüstrisi, spor (basketbol potası, tribün korkuluğu, kabin camı vb.), inşaat sektörü vd. sektörler için çeşitli akrilik cam çeşitleri, ticari tanıtım levhaları, izolasyon panelleri, kask, dizlik gibi uzuv koruyucu ekipmanları, çeşitli ev eşyaları ile aksesuarlar, akrilik boya ve akrilik vernik çeşitleri, polimerik bazlı çimento gibi çeşitli ürünlerin üretiminde PMMA hammadde olarak kullanılır [26-28].



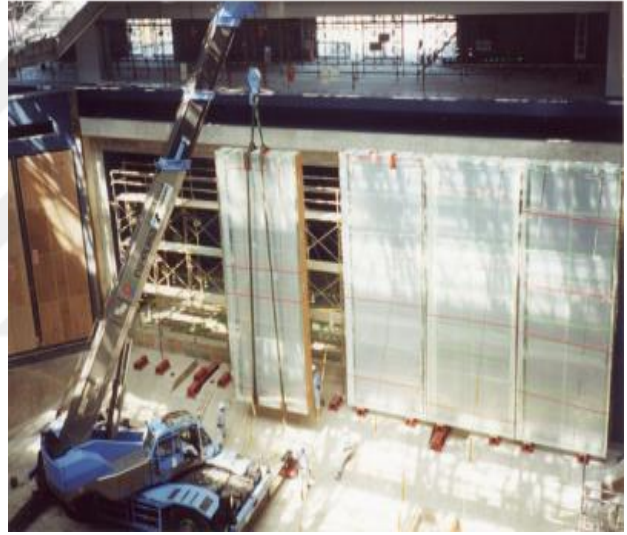
Şekil 2.30 : Basketbol panyası.



Şekil 2.31 : Buz hokeyi stadında bulunan tribün paneli.



Şekil 2.32 : Duşakabin paneli.



Şekil 2.33 : Endüstriyel izolasyon paneli.



Şekil 2.34 : Mobilya aksesuarı.



Şekil 2.35 : Reklam tanıtım levhası.



Şekil 2.36 : Kask.



Şekil 2.37 : Akrilik boya.



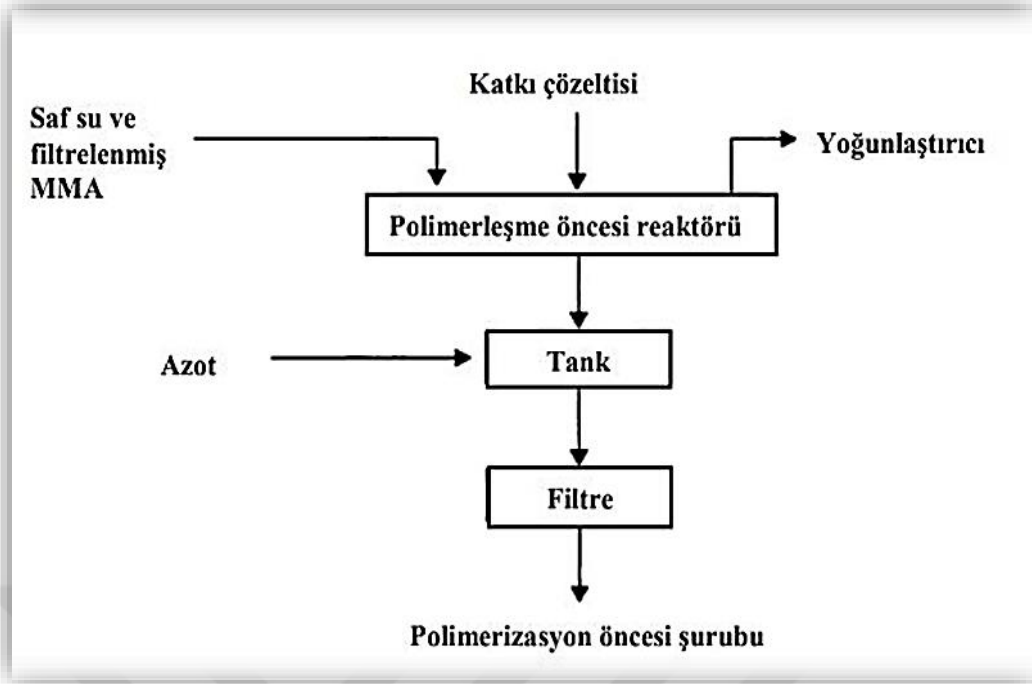
Şekil 2.38 : Akrilik Vernik.

## 2.6 PMMA Üretim Yöntemleri

PMMA genellikle sulu bir süspansiyonda metil metakrilat (MMA) monomerinin yığın, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen, polimerik organik bileşikler ailesinden sentetik bir reçinedir. Ticari üretimi genellikle radikal katılma polimerizasyonu üzerinden süspansiyon veya yığın polimerizasyonu teknikleriyle yapılır. Metil metakrilat anyonik mekanizma ile de polimerleşebilir. 1 kg (2.2 lb) Polimetil metakrilatın üretilmesi için yaklaşık olarak 2 kg (4.4 lb) ham petrol gereklidir. Radikal polimerizasyonla üretilen PMMA (tümü ticari PMMA) ataktik malzeme formuna sahiptir ve tamamen amorfür [26-28].

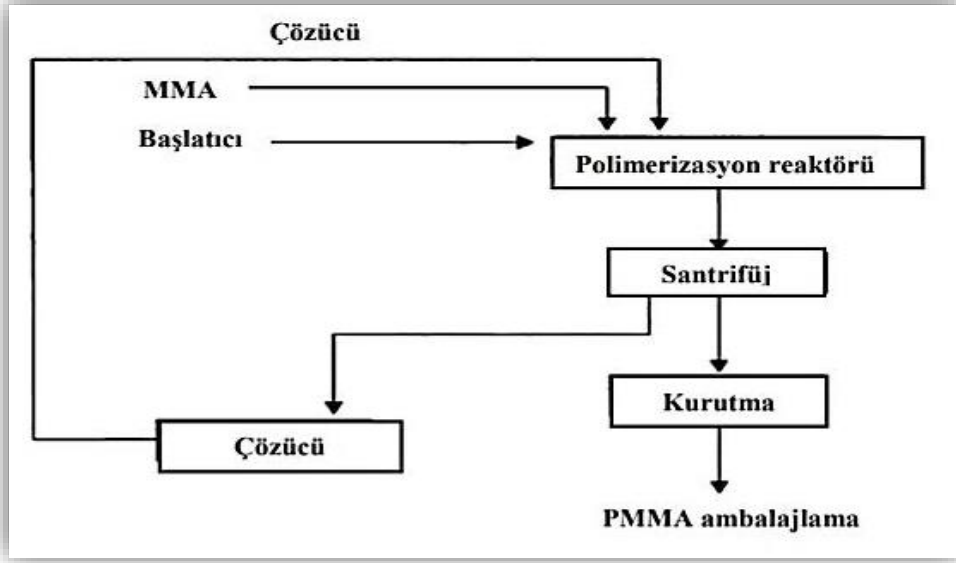
Başlıca PMMA üretim metotları şunlardır:

- **Yığın Polimerizasyonu:** Bu proses benzoil peroksit ya da AIBN başlatıcılar kullanılarak radikal mekanizma ile gerçekleşir. Bazı durumlarda, %5–70 plastikleştirici ve gerekli durumlarda boya ilave edilir. Hammaddeler akrilik monomerin içindeki peroksit çözeltisi ile iyice karıştırılarak homojen bir karışım haline getirilir [23]. Reaksiyon hızı ve molekül ağırlığı, sıcaklık ve başlatıcı konsantrasyonu ile belirlenir. PMMA elde etme prosedürü; monomer ve başlatıcı, plastikleştirici, boya gibi yardımcı maddelerin dozajlanması, polimerleşme öncesi filtreleme, yıkama ve kalıp hazırlama, polimerleşme öncesi karışımını kalıba dökme ve polimerleşme basamaklarından oluşur[28].



Şekil 2.39 : Polimerleşme öncesi MMA üretimi.

- Çözelti Polimerizasyonu:** Metakrilik esterlerin çözelti polimerizasyonu, yığın polimerleşmesinden daha az sıklıkla ve başlıca boya üretiminde kullanılmaktadır. Boya viskozitesi, polimere dönüşen monomer ve başlatıcı konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlıdır. Çözelti polimerizasyonu, 75 ve 110°C sıcaklıkta, benzen ya da toluen gibi bir aromatik çözücü, metil-etil-keton gibi bir keton ya da %40 civarında MMA mevcut olan su metanol karışımı ve %0.2 – 1 oranında Vazo-52 ve Vazo-88 başlatıcıları içerisinde gerçekleşir. Bu proses sonucunda %40–60 PMMA çözeltisi elde edilir [29,31].



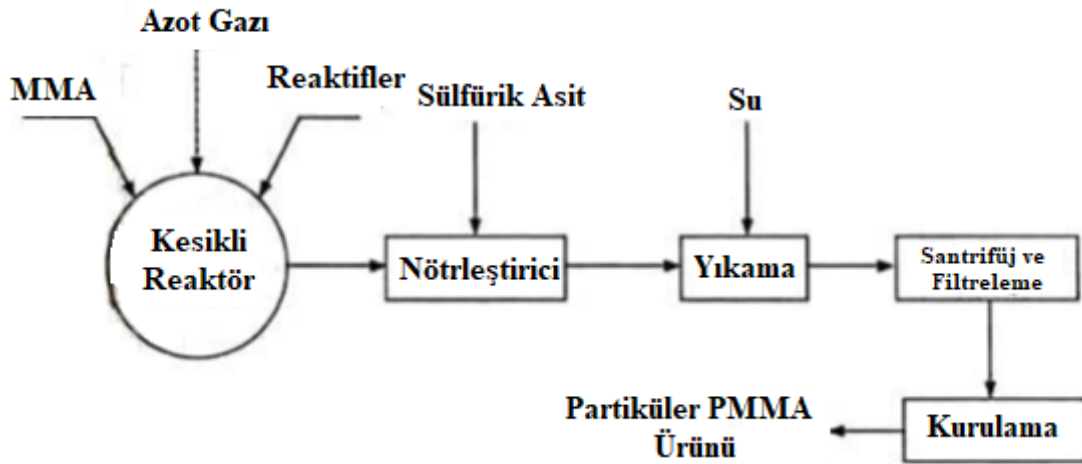
Şekil 2.40: MMA çözelti polimerizasyonu.

- Emülsiyon Polimerizasyonu:** Bu proses, ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmamaktadır. Ancak, bu teknik susuz ortamda bazı yüzey kaplamalarının üretiminde kullanılabilir. Akrilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonu genellikle en az 450 kPa iç basınca dayanabilecek şekilde dizayn edilmiş bir kazan içerisinde kesikli olarak gerçekleştirilir [30,32]. Sıcaklık, kazan ceketinin içinden geçen soguk su ya da buhar sirkülasyonu ile kontrol edilir. Polimerizasyon 85°C'da başlar; başlatıcı olarak Perkadox 16S ve inhibitör kullanılır ve dönüşüm tamamlandığında reaktör içi sıcaklık 95°C reaksiyon sıcaklığına çıkılarak emülsiyon tamamlanır [33].



Şekil 2.41 : MMA emülsiyon polimerizasyonu.

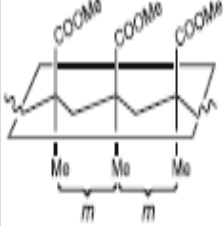
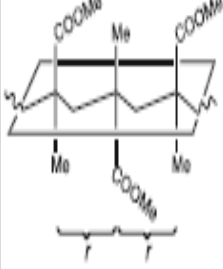
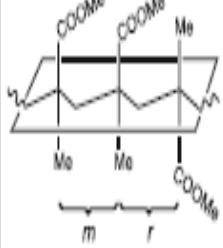
- Süspansiyon Polimerizasyonu:** Kesikli reaktör içerisine monomer ve 1/2 oranında su alınıp süspansiyon ajanı, koruyucu kolloid ( $Al_2O_3$  ya da  $MgCO_3$ ) veya bir monomer çözücü ile reaksiyon başlatıcı (benzoil peroksit) ilave edilerek polimerizasyon  $80^\circ C$  sıcaklıkta başlatılır [31-33]. Ancak ekzotermik tepkime gerçekleştiği için reaksiyon sıcaklığı artar. Reaktör ceketinin içinden geçen soğuk su sirkülasyonu ile sıcaklık  $120^\circ C$  değerinin altında tutulur. Karıştırma hızı, monomer damlasının boyutunu gereken boyutta ayarlayacak şekilde kontrol edilir. Koruyucu kolloit miktarı, monomer damlasının boyutuna bağlı olarak ilave edilir [33-36]. Koruyucu kolloitin daha büyük süspansiyon partikülü için gereken miktarı, daha küçük partikül için gerekenden daha azdır. İlave edilen koruyucu kolloit miktarı genellikle 8–18 g/L'dir. Reaksiyon 1 saatten az bir sürede tamamlanır ve viskoz karışım azot basıncıyla reaksiyon kazanından boşaltılır [32-34]. Karışım, süspansiyon ajanı ve koruyucu kolloiti nötralize etmek için  $H_2SO_4$  ile muamele edilir, su ile yıkanır, filtreleme ya da santrifüjleme işlemleri yapılır ve sonra kurutulur [35,37]. Kuru PMMA boncukları doğrudan enjeksiyon kalıplama için kullanılır ya da gereken katkı maddeleri ile karıştırılarak granülleme işlemi yapılır [35].



Şekil 2.42 : MMA süspansiyon polimerizasyonu.

- Radikal Polimerizasyonu:** Radikal polimerizasyon yöntemi, PMMA sentezi için en yaygın üretim metodudur. Bu yöntemde sulu MMA çözeltisi, radikal başlatıcı yardımı ile süspansiyon edilmesi sonucunda PMMA elde edilir. Elde edilen MMA ürünü iki cam levha arasında kalıplama işleminde ekstrüzyona uğrar.

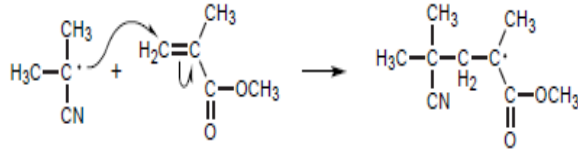
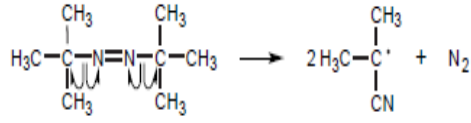
Burada sıvı MMA monomeri levha kalıplama prosesine tabii tutularak havuz proseslerinde toplu polimerizasyona uğrar [26,33]. Bu toplu polimerizasyon reaksiyon sıcaklığına bağlı olacak şekilde sıcak su havuzunda veya veya sıcak fırında gerçekleştirilir. Bu ısıtma proseslerinde MMA içeren viskoz şuruplu plakalar, radikal polimerizasyon başlatıcı yardımıyla polimerize olur. Böylece levha plaka formunda PMMA elde edilir [26]. Radikal polimerizasyon prosesinin uygulanması sırasında malzeme ve reaksiyon kontrolleri genellikle zordur; bu nedenle polimerizasyon sonrasında elde edilen ürün üzerin çeşitli değerlendirmeler yapılarak reaksiyon kontrolleri belirlenebilir. Radikal polimerizasyon sonucunda MMA resin şurubunun %94'ü PMMA formuna dönüşür [33].

	Kimyasal Yapılanma	$T_g$	$T_m$
İsotaktik PMMA		$\approx 50$	159
Sindiyotaktik PMMA		$\approx 130$	150
Heterotaktik PMMA		$\approx 90$	166
PMMA Malzeme Yapısı		$\approx 70$	Amorf

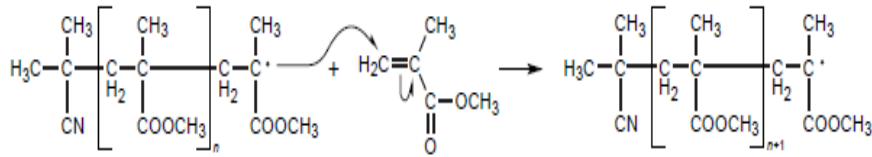
Şekil 2.43 : Radikal polimerizasyon yöntemi ile üretilen PMMA'nın farklı amorf yapıları için camsı geçiş sıcaklıkları tablosu [33].



### Reaksiyon Başlatma

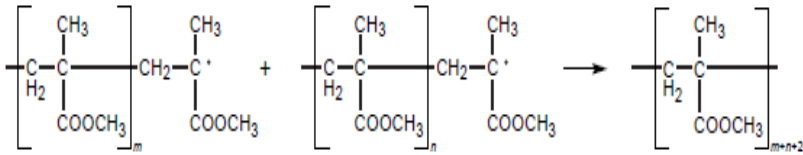


### Moleküler Yayılma

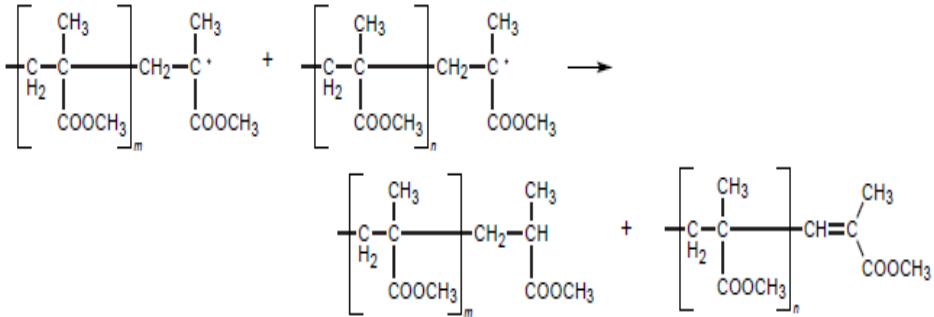


### Sonlandırma

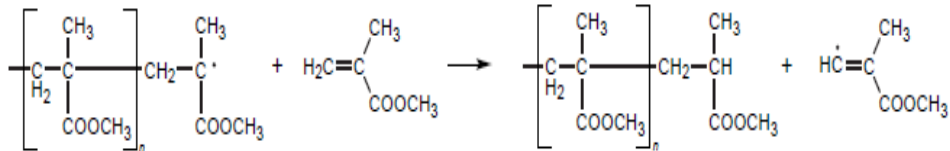
#### Kombinasyon



#### Orantısız Yayılma



#### Moleküler Transfer



**Şekil 2.44** : Metil metakrilatın (MMA) AIBN reaksiyon başlatıcı katalizörü ile serbest radikal polimerizasyonunda oluşan moleküler polimerizasyon basamakları [33].

## 2.7 PMMA'nın Geri Dönüşümü

Atık plâstikler, doğal olarak kolay bozunuma uğramamaları ve yapılarındaki çeşitli toksik bileşenleri içermesinden dolayı çevre kirliliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Son

yıllarda meydana gelen süreçler neticesinde plastiklerin tüketim miktarları ve katı plâstik atık oranı artmıştır [34,35]. Üretim ve tüketim hacimlerinden kaynaklanan atık hacminin giderek artması ile, günümüzde yaşanan çevre sorunlarının önüne geçilmesi üzerine çalışmaların yapılmasını ve atık plâstiklerin geri dönüşüme tabii tutulmasını zorunlu kılmıştır. Ayrıca plâstiklerin üretiminin %90'ının temel hammadde kaynaklarından sağlanması, beraberinde plastik geri kazanımının da göz önünde bulundurulmasını zorunlu kılmıştır. Bu sebeplerle günümüzde çeşitli endüstriyel faaliyetlerde plâstik geri dönüşüme önem verilmeye başlanmıştır [35].

Plâstik atıkların geri dönüşümü için yıllarca sürdürülen araştırmalar, akademik çalışmalar ve endüstriyel testler, beraberinde atık plâstiklerin farklı geri dönüşüm uygulamalarında değerlendirilebileceğini ortaya çıkarmıştır. Bu geri dönüşüm süreçleri atık plâstiklerin geri dönüştürülebilme ihtimaline göre mekanik olarak, enerji ihtiyacı için yakıt kaynağı olarak ve kimyasal proseslerle hammaddelerine ayrıştırılabilir formda olması kaydıyla değerlendirilir [36-38].



**Şekil 2.45 :** Kullanım ömrünü tamamlamış ve geri dönüşüme hazır olarak bekletilen çeşitli atık PMMA ürünleri.

PMMA spesifik malzeme özellikleri ve çeşitli sektörlerde önemli kullanım avantajları sağlaması ile diğer plastikler içerisinde özel bir yere sahiptir. Atık formdaki PMMA ürünlerinin tüketim miktarı üretim kapasitesine göre yıllık %4 oranında artış göstermekle birlikte, Türkiye’de PMMA ihtiyacının %26 oranında artması da, atık PMMA ürünlerinin ülkemizde ve dünya ülkelerinde geri dönüşüme tabii tutulmasını zorunlu kılmıştır [36,41].

Dünya genelinde üretilen PMMA ürünlerinin ticari pazarlama hacmi 2018 yılında 2,6 milyar \$'a ulaşmış ve üretim hacmi ise 3,9 milyon ton/yıl olarak tespit edilmiştir. Son zamanlarda meydana gelen küresel gelişmeler ve pandemik süreçler ile birlikte PMMA talebinde kritik seviyelerde artış görülmüş ve PMMA üretim hacmi günümüzde 5,7 milyon ton/yıl olmuştur. Günümüzde PMMA'nın küresel pazarlama hacminin 4,8 milyar \$ değerine ulaştığı tahmin edilmektedir [39,41].

## 2.8 PMMA'nın Geri Dönüşüm Uygulamaları

Endüstriyel uygulamalarda alternatif ikincil üretim prosesleri olarak adlandırılan geri dönüşüm proseslerinde atık formundaki çeşitli termoplastik polimerler hammadde kaynağı olarak işlev görmektedir; çünkü termoset polimerlerin aksine termoplastik polimerler yeniden eritilebilir ve geri kazandırılarak yeniden işlenir [37-39]. Termoplastik polimerlerin geri dönüşüm süreçleri; mekanik ve kimyasal geri dönüşüm olarak iki kademedeki faaliyet gösterir. Termoplastik polimerler arasında en önemli kullanım potansiyelini oluşturan PMMA'nın kullanım amaçlarına göre uygun kalitede granüler, pullar veya toz halinde kesme, parçalama, yıkama veya eritme aşamalarını içerir. Ayrıca yeniden işlenmiş atık PMMA ürünü, yüksek verimle prosesin yürütülmesi için işlenmemiş atık malzemeler ile karıştırılabilir [36-38]. Atık PMMA ürünleri diğer safsızlıklardan ayrıştırıldıktan sonra, temizleme ve kurutma aşamalarından geçirilerek doğrudan nihai ürünlere işlendiğinde atık PMMA ürünlerinin miktarı önemli ölçüde azaltılabilir. Mekanik geri dönüşüm sürecinin en önemli dezavantajları; değerlendirilen atık polimerlerin safsızlık oranlarının fazla olması, geri dönüşümde kullanılan polimer atıklarının her döngüde moleküler yapısının bozulması ve geri dönüşüm süreçlerinde önemli oranda suyu absorplama kabiliyeti yaratmasıdır [33,36]. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, her geri döngüde polimer zincirini uzatıcı bileşiklerin kullanılması veya vakumla gaz giderme uygulanarak ideal koşullar sağlanır. Mekanik geri dönüşüm prosesleri diğer geri dönüşüm proseslerine göre ucuz yatırım maliyeti ve az işgücü ve sermaye sarfiyatı sağlar; ancak kullanım amaçlarına göre proses altyapısının iyi dizayn edilmesini gerektirmektedir [40-42].

Atık PMMA ürünlerinin mekanik geri dönüşümüne ek olarak kimyasal geri dönüşüm prosesleri uygulanmaktadır [40,43-45]. Kimyasal geri dönüşüm süreçleri; PMMA'nın değerlendirme amaçlarına bağlı olarak kimyasal çözücüler ile monomerlere belirli saflık değerlerinde dönüştürüldüğü süreç olarak tanımlanır. Kimyasal geri dönüşüm süreçleri sadece çeşitli atık PMMA ürünlerinin monomerlerine ayrıştırılması için uygulanmaz; çeşitli

reaktif kimyasalların kullanılması şartıyla kimyasal reaksiyon ile oligomer formlarına dönüştürülerek depolimerize edilebilir ve yeni polimerizasyon prosesleri için kullanılabilir [44,46-47].

PMMA'nın geri dönüştürülmesi için kullanılan kimyasal geri dönüşüm prosesleri şunlardır [48-50]:

1. Hidrojenasyon,
2. Glikoliz,
3. Gazifikasyon,
4. Pürifikasyon,
5. Hidroliz,
6. Radikal depolimerizasyon,
7. Katalitik depolimerizasyon,
8. Piroliz,
9. Metanoliz,
10. Kimyasal depolimerizasyon,
11. Termal kraking,
12. Katalitik reforming,
13. Fotodegradasyon,
14. Ultrason bozunması,
15. Mikrodalga bozunması ve,
16. Karbonizasyon metotlarıdır.

Günümüzde çeşitli akademik faaliyetler ile sınırlı çalışma alanında uygulanan kimyasal geri dönüşüm proseslerinin iyileştirilmesi ve prosesin işletim mekanizmalarının geliştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmektedir [51,55]. Yukarıda belirtilen 16 kimyasal geri dönüşüm yöntemlerinin atık PMMA ürünlerinin endüstriyel olarak değerlendirilebilmesi için daha fazla yatırım ve sermaye maliyeti, işgücü ve ekipman sarfiyatı, enerji ve ısı maliyeti vb. proses faktörlerine gerek duyulmaktadır [54-57]. Dünya genelinde bazı küresel sermaye şirketleri mevcut patent altında belirli başlı kimyasal geri

dönüşüm proseslerini faaliyette tutmakla birlikte, mevcut proseslerin iyileştirilmesi için bahsedilen yöntemler hakkında literature araştırmaları devam etmektedir. Günümüzde en yaygın olan kimyasal geri dönüşüm süreçleri; glikoliz, piroliz ve metanolizdir [49-53,55-58].



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Kullanılan hammadde

Bu tez çalışmasında hammadde olarak atık PMMA'nın geri dönüşümünü sağlamak ve aktif karbon üretmek için, hammadde olarak atık ürünlerden birisi olan akrilik levha talaşı kullanılmıştır.

##### 3.1.2 Kimyasal maddeler

Bu tez çalışmasında atık PMMA'nın karbonizasyon işlemleri ile geri dönüşümü için potasyum karbonat kullanılmıştır. Karbonizasyon deneyleri sonunda elde edilen aktif karbon numunelerindeki başta  $K_2CO_3$  olmak üzere diğer inorganik safsızlıkların uzaklaştırılması için seyreltik (yaklaşık 0.1 N) hidroklorik asit kullanılmıştır. Daha sonra örnekler saf su ile gümüş nitrat kullanılarak klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanmıştır. Deneysel tez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal Adı	Formülü	Firma Adı	Ürün No
Potasyum Karbonat	$K_2CO_3$	Merck	M1049280500
Hidroklorik Asit	HCl	Merck	M1004562510
Gümüş nitrat			

#### 3.2 Cihazlar

Atık PMMA talaşı numunelerinin karbonizasyon işlemleri ile geri dönüştürülmesi deneyleri sonucunda elde edilen karbonize katı ve aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu için analizleri yapılmıştır. Karbonize numunelerin laboratuvar analizleri

İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) gerçekleştirilmiştir.

Karbonize madde numunelerinin enstrümental analiz süreçlerinde kullanılan cihazlar Çizelge 3.2'de yer almaktadır.

**Çizelge 3.2 : Cihazlar ve kullanım amaçları.**

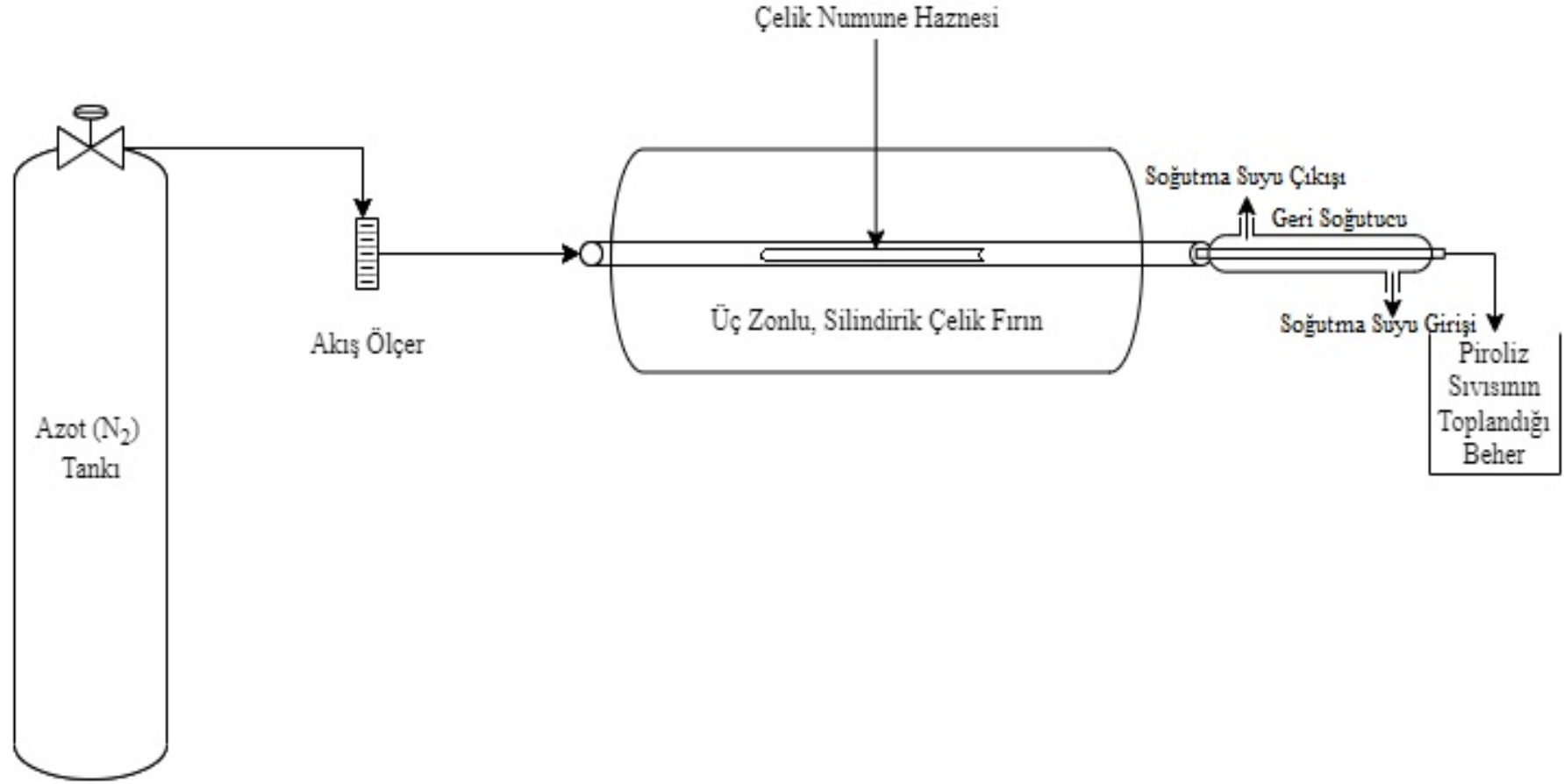
<b>Cihazlar</b>	<b>Kullanım Amaçları</b>
Protherm PZF 12/50/700 Model Borusal Döner Fırın	Karbonizasyon Deneylemleri
Denver Instrument Uhossos Precisa 3100C Model Dijital Terazi	Numune Tartımları
Nüve PN500 Model Etüv	Kurutma İşlemleri
Proterm Furnace	Kül Analizleri
Rigaku RadB-DMAX II	XRD Analizi
Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrofotometre	FTIR Analizleri
Leo EV040 Marka Taramalı Elektron Mikroskobu	SEM Analizi
LECO CHNS 932	Elementel Analiz
Micromeritics TriStar II Plus	Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı

### 3.3 Yöntem

#### 3.3.1 Aktif karbonların hazırlanması

Aktif karbon sentezi için akrilik levha fabrikasından temin edilen atık PMMA talaşı numunelerine karbonizasyon işlemi uygulanmıştır.

Aktif karbon sentezleyebilmek için gerekli olan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri Şekil 3.2'de gösterilen silindirik fırında yapılmaktadır.



Şekil 3.1 : Karbonizasyon işlemi için kullanılan deney düzeneği.





**Şekil 3.2 :** Deneysel çalışmalar için kullanılan deney düzeneğinin görüntüleri; (solda) silindirik borsal fırına azot gazı akışını sağlayan azot gazı tüpü(yeşil) ve akış ölçer, (ortada) silindirik borsal fırının çıkış kısmına bağlanan geri soğutucu ve piroliz sıvısının toplandığı beher, (sağda) silindirik borsal fırın.

Karbonizasyon işlemi için yaklaşık 50 gram olarak alınan atık PMMA talaşı kütleli olarak 1/1, 1/2 ve 1/3 emdirme oranlarında olmak üzere potasyum karbonat ile saf suda emdirilerek kurutulmuştur. Kurutulmuş karışım çelik küvet içerisinde üç ısıtma bölge silindirik borusal fırında 400-800°C sıcaklık aralıklarında, 10°C/dak ısıtma hızında ve 100 ml/dk azot gazı akış hızı değerlerinde karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Karbonize işlemi devam ederken fırın çıkışına geri soğutucu yerleştirilerek sıvı ürün alınarak karbonize katı, piroliz sıvısı ve piroliz gaz miktarları ağırlıkça belirlenmiştir.

Karbonize edilmiş katı ürün ve hammaddeden ayrı ayrı olacak şekilde yaklaşık 50 gram alınarak yeterince su ilavesi ile  $K_2CO_3$  kullanılarak emdirme (impregnasyon) işlemi yapılmıştır.

Emdirme oranı karbonize örnek ve/veya ham örnek/kimyasal kütleli oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde alınmıştır.

Belirli emdirme oranlarında  $K_2CO_3$  ile ayrı ayrı karıştırılan örnekler silindirik fırında 10°C/dak ısıtma hızında, 100 ml/dak azot akış hızında ve maksimum sıcaklık olan 800°C'de 1 saat tutularak aktivasyon işlemi yapılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan fırından numune alınarak saf su ile behere aktarılmıştır. Elde edilen aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan inorganik safsızlıkları gidermek ve numunelerin yapısında meydana gelen reaksiyonları nötralleştirmek için de seyreltik HCl asit kullanılmıştır. Seyreltik HCl kullanılarak nötralleştirilen numune daha sonra kaynatılmıştır. Soğutulan karışım filtre kâğıdına alınıp saf suyla yıkanarak  $AgNO_3$  ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanmıştır.

### **3.3.2. Laboratuvar analizleri**

#### **3.2.2.1 Elementel analiz**

Aktif karbondaki karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarını belirlemek amacıyla yapılan analiz yöntemidir.

Bütün örneklerin elementel analizleri ve yüzde değerleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı ile ölçülmüştür.

### 3.2.2.2 FTIR analizi

Aktif karbonların makromoleküler yapısında bulunan bağların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) yöntemi kullanılmaktadır. FTIR spektroskopisinde belirli oluşan pikler yardımıyla dalga boyu aralıkları göz önünde bulundurulup fonksiyonel grup tayini yapılmaktadır.

Sentezlediğimiz aktif karbonların FTIR analizleri İnönü Üniveritesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi FTIR Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 100 FTIR markalı spektrometrede 400- 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ölçülmüştür.

### 3.2.2.3 SEM (Scanning Electron Microscopy) analizi

Aktif karbon numunelerinin yüzey yapıları, gözenek boyutları, mikro gözeneklerin yapısı, yüzeydeki dağılımlarının ne şekilde olduğu Taramalı Elektron Mikroskobu adı verilen SEM ile resimleri çekilerek görüntülenmektedir.

Çalışma sonucu elde edilen aktif karbonunun görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi araştırma laboratuvarında bulunan LECO EVO-40 marka cihaz ile görüntüler çekilmiştir.

### 3.2.2.4 XRD analizi

X-Ray Difraksiyon (XRD) spektroskopisi kristal fazın atomik dizilimlerine göre X ışınlarının belirli bir düzen içerisinde kristal faz içerisinde kırılması temeline dayanır. Çalışma prensibi genel olarak örnek numune üzerine X ışınının gönderilmesi ile kırılma (yansıma) yapar ve dedektör aracılığıyla kırılan ışın yansıma şiddetine bağlı olarak  $2\theta^\circ$  cinsinden grafikte belirtilir.

XRD analiz tekniğiyle aktif karbonların amorf veya kristal yapıda oldukları ve numunenin bileşim verileri belirlenebilmektedir. Bu analiz yöntemiyle atık PMMA talaşından elde edilen aktif karbonların amorf yapıda olup olmadıkları kontrol edilmiştir.

XRD analizleri İnönü Üniveritesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Rigaku Rad B-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi kullanılarak yapılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Hammadde Analizi ve Sonuçları

“Atık Polimetilmetakrilatın Karbonizasyon Yöntemi ile Geri Dönüşümü” adlı yüksek lisans tez çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık PMMA talaşının elementel analiz sonuçları aşağıda belirtilen Çizelge 4.1’de verilmiştir.

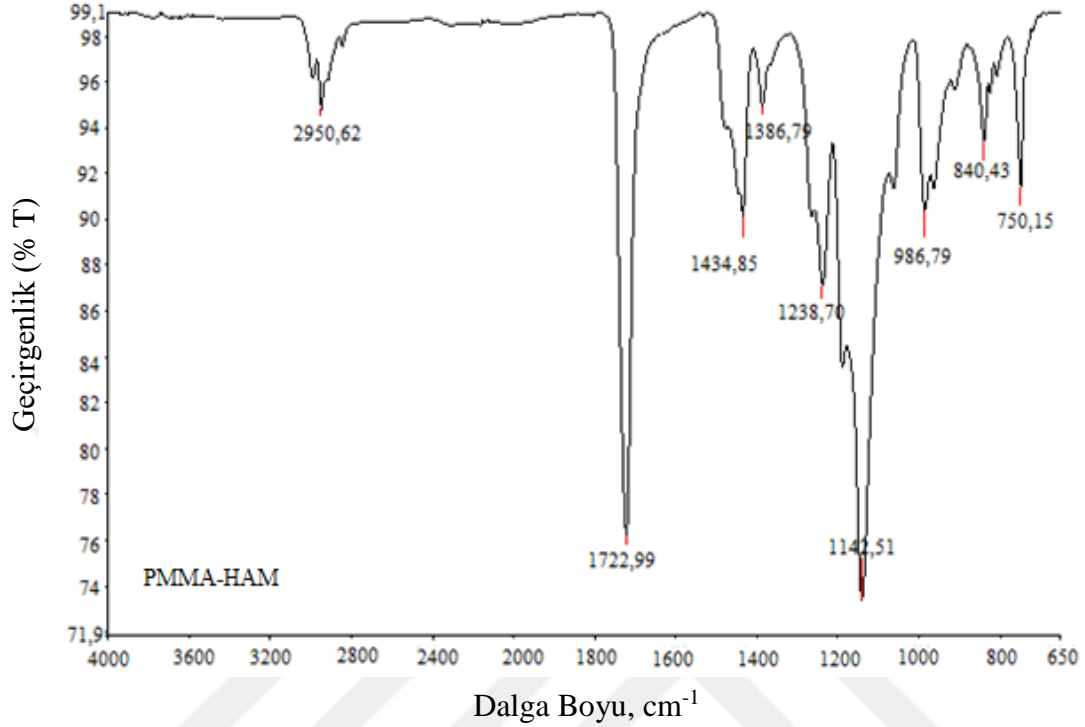
**Çizelge 4.1 :** Tüm çalışılan numunelerin elementel analiz sonuçları. (Orijinal temel)

Hammadde Adı	%C	%H	%N	%S	%O*
PMMA HAM	60.170	8.495	-	0.838	30,497
PMMA 3	11.700	2.086	0.125	0.049	86,040
PMMA 4	12.300	2.085	0.158	0.048	85,409
PMMA 5	14.290	1.345	0.140	0.039	84,186
PMMA 6	9.737	0.614	0.124	0.037	89,488
PMMA 7	12.960	1.024	0,117	0.039	85,860
PMMA 8	11.090	0.588	0,133	0.035	89,154
PMMA 9	12.460	0.885	0,161	0.040	86,454
PMMA 10	10.920	0.550	0,154	0.034	88,342
PMMA 11	10.480	0.846	0,166	0.037	88,471
PMMA 11-AK	71.840	1.135	0.042	1.552	25,431
PMMA 12	19,670	0,207	0,182	0,042	79,899
PMMA 13	83.220	1.281	0,175	0.045	15,279
PMMA 14	10.420	0.730	0,169	0.040	88,641
PMMA/HCL	84.470	1.404	0.162	0.043	13,964

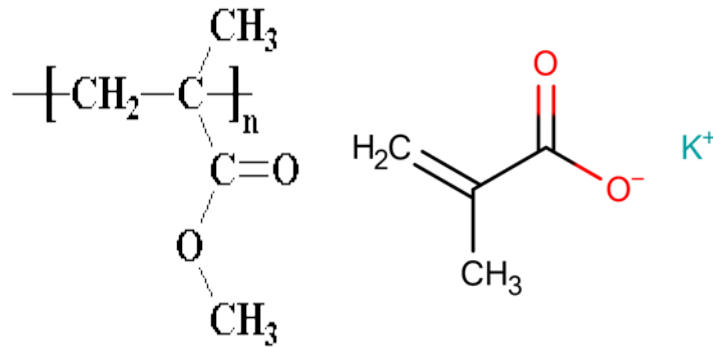
\*:Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1’de ise atık PMMA levha talaşının karbonizasyon yöntemi sonrasında elde edilen aktif karbonun elementel analizi sonucunda karbon yüzdesinin fazla olduğu görülmüştür. Elde edilen aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan safsızlıkları gidermek ve numunelerin yapısında meydana gelen tepkimeleri sonlandırmak amacıyla seyreltik HCl asit çözeltisi ile numuneler yıkanmış, yıkama işlemi sonunda PMMA-11/AK numunesinde olduğu gibi büyük ölçüde aktif karbon numunesinin safsızlıklardan arındırıldığı ve yapısındaki karbon oranının gözle görülür bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu nedenle aktif karbon sentezinde hammadde olarak atık PMMA levha talaşı kullanılmıştır.

Atık PMMA talaşının yapısında var olan fonksiyonel grupları tespit etmek amacıyla Şekil 4.1-Şekil 4.12’de gösterildiği gibi FTIR analizleri yapılmış olup grafikte oluşan pikler yorumlanmıştır.



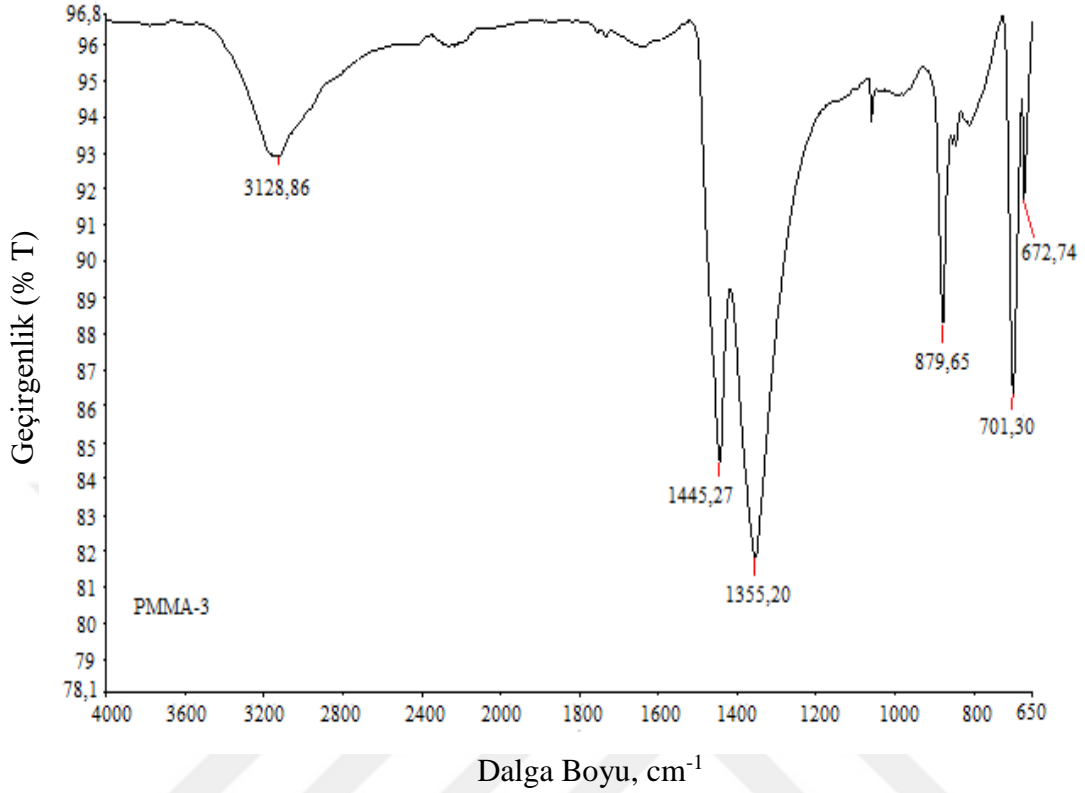
**Şekil 4.1 :** Deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan atık PMMA talaşının FTIR spektrumu.



**Şekil 4.2 :** PMMA ve metakrilik asidin potasyum tuzunun yapısı.

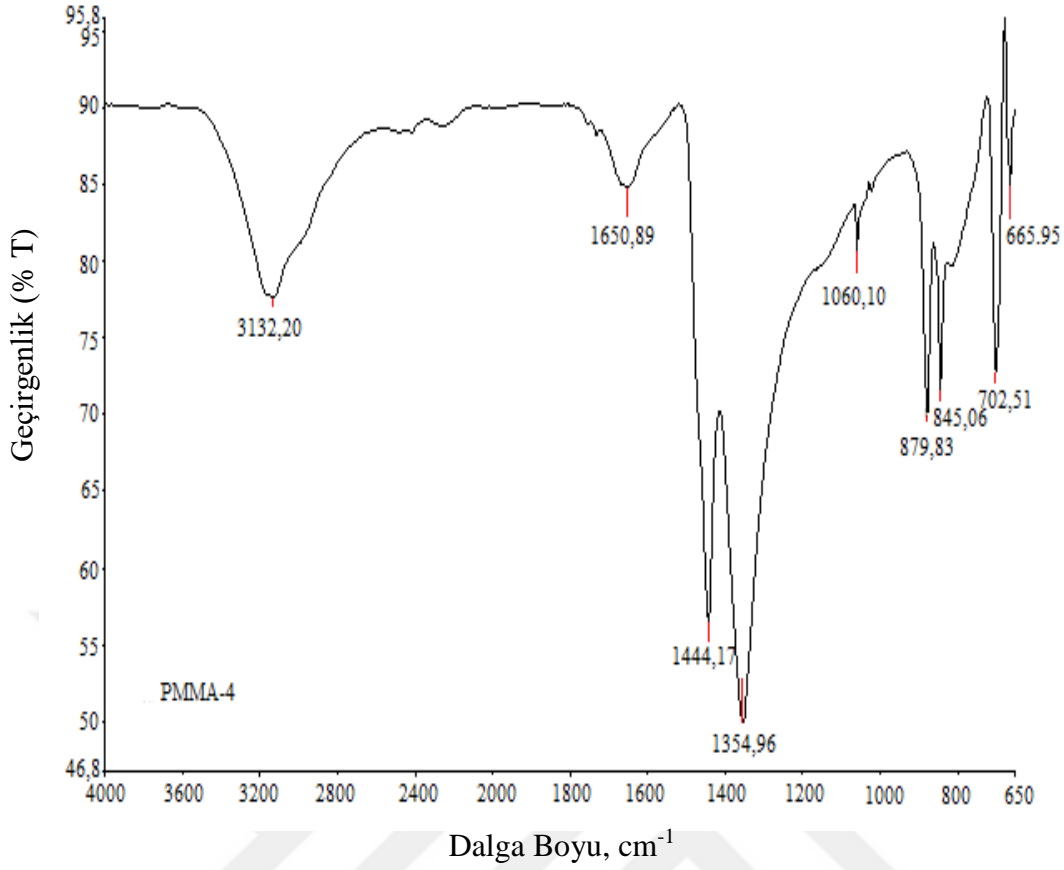
Şekil 4.1’de de deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan atık PMMA talaşının FTIR spektrumu gösterilmiştir. Yaklaşık 2850-3000 cm<sup>-1</sup>’deki pikler alifatik C-H gerilmesinden meydana gelmektedir. 1715-1730 cm<sup>-1</sup> civarındaki pik ise PMMA yapısındaki ester karbonil grubuna ait gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu pik

değerinde yapıda  $\alpha,\beta$ -doymamış ester türevlerinin varlığından söz edilebilir. 1142- 1280  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler ester yapıdaki C-O gerilme titreşimine aittir [59-63].



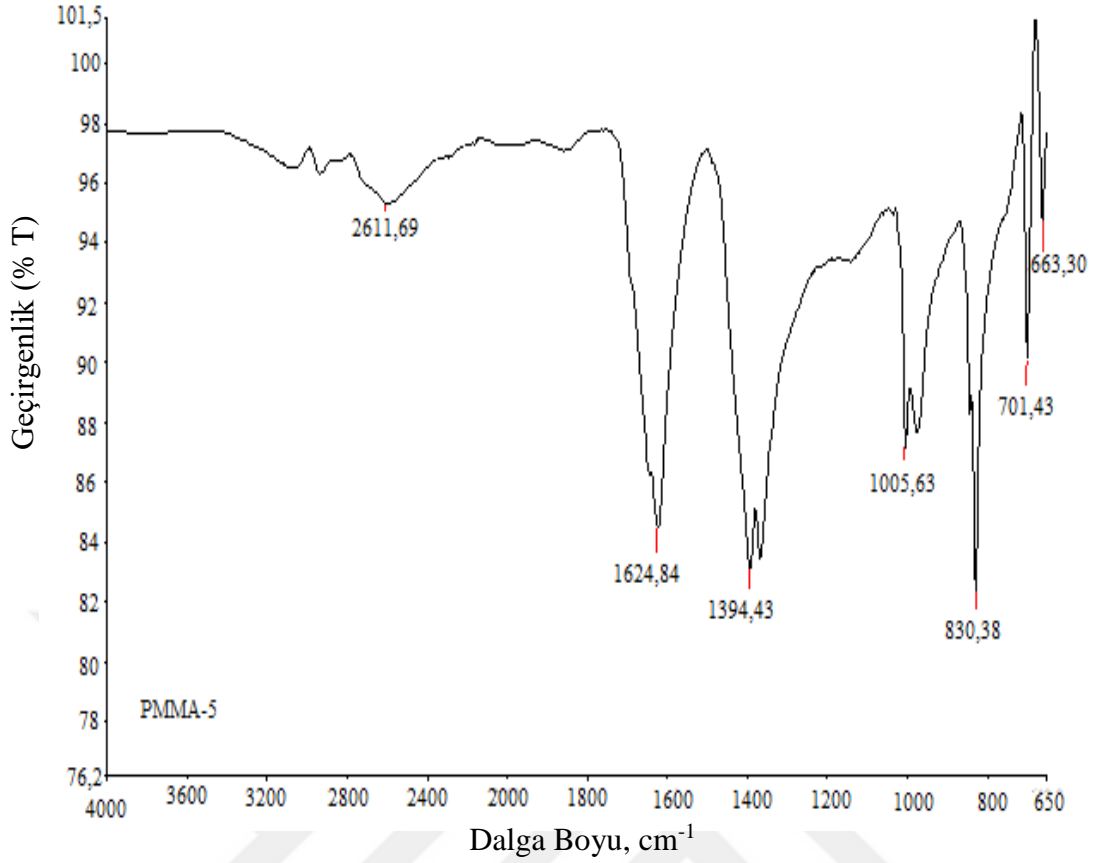
**Şekil 4.3 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-3 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.3’de PMMA-3 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. 3128,86  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik karbonizasyon sonucu yapısal düzenlenmeye bağlı olarak oluşan  $-\text{OH}$  gerilmelerine aittir. 1445,27  $\text{cm}^{-1}$ ’de pik esas itibarıyla polimerik yapıdaki karboksil uç gruplarına bağlı potasyuma ait şelat yapıya aittir. Kül miktarının yüksek çıkması ve XRD verileri bu sonucu doğrulamaktadır. 1355,20  $\text{cm}^{-1}$ ’de ise alifatik yapıdaki C-H titreşiminden ve gerilmesinden kaynaklanan alkan oluşumu mevcuttur. 879,65  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $=\text{C}-\text{H}$  bağlanmasından kaynaklanan alken grubu, 701,30  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-Cl titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak metil grubu ve 672,74  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  ve C-H bağ bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri mevcuttur [60-63,64-69]. Bu örnekte 1000  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki zayıf pik C-O titreşimine ait olup söz konusu karbonizasyon sıcaklığında bu yapıya fazla dönüşümün olmadığını göstermektedir.



**Şekil 4.4 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-4 numunesinin FTIR spektrumu.

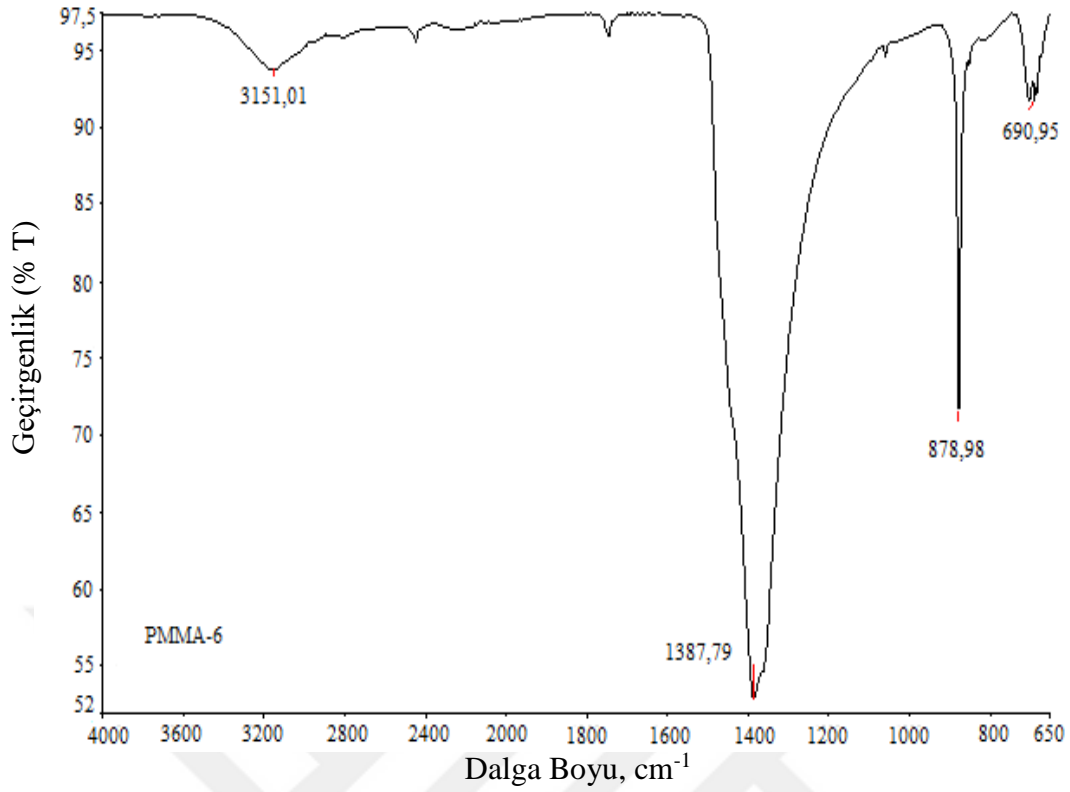
Şekil 4.4'te PMMA-4 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir.  $3132,20\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik geniş ve yayvan pik karbonizasyon işlemi sonucu yapısal dönüşüm sonrası  $\text{-OH}$  titreşimine aittir. Alifatik CH gerilmesine ait  $2847\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşimlerine ait pikler söz konusu bandın geniş çıkması nedeniyle açıkça görülmemektedir.  $1650,89\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C=C-}$  bağ titreşiminden kaynaklanan alken türevi oluşumu gözlenmiştir.  $1445,27\text{ cm}^{-1}$ 'de pik esas itibarıyla polimerik yapıdaki karboksil uç gruplarına bağlı potasyuma ait şelat yapıya aittir. Kül miktarının yüksek çıkması ve XRD verileri bu sonucu doğrulamaktadır.  $1355,20\text{ cm}^{-1}$ 'de ise sırasıyla C-H titreşiminden ve C-H bağı gerilmesinden kaynaklanan alkan oluşumu mevcuttur.  $1060,10\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O bağı titreşiminden kaynaklanan karboksilik asit, eter veya ester grubu fonksiyonları içermektedir.  $879,83\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $845,06\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H bağlanmasından kaynaklanan alken grubu,  $702,51\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alkin grubu ve  $665,95\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  ve C-H bağ bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri mevcuttur [65-69].



**Şekil 4.5 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-5 numunesinin FTIR spektrumu.

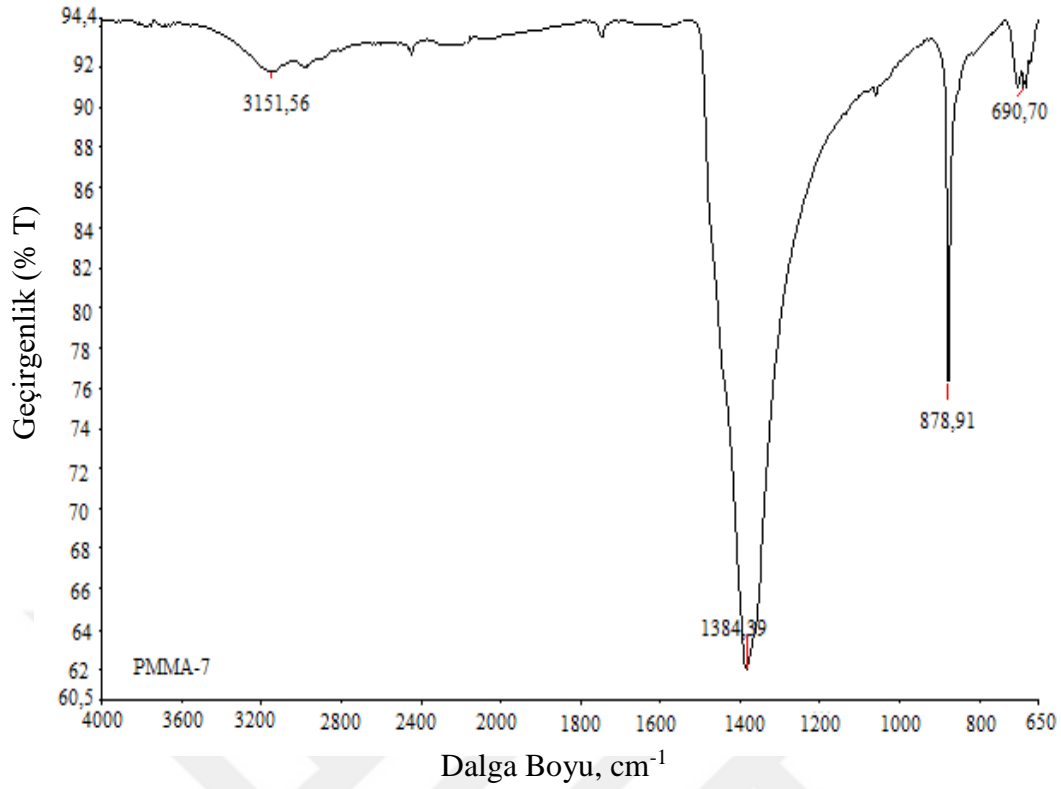
Şekil 4.5'te ise PMMA-5 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. 2800-3300 cm<sup>-1</sup> bölgesinde zayıfta olsa -OH ve alifatik C-H gerilme ve titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1624,84 cm<sup>-1</sup>'de -C=C- bağ bükülmesinden kaynaklanan alken türevleri oluşumu gözlenmiştir. 1394,43 cm<sup>-1</sup>'de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirlemiştir. 1005,63 cm<sup>-1</sup>'de de C-O bağı titreşiminden kaynaklanan karboksilik asit, eter veya ester grubu fonksiyonları içermektedir. 830,58 cm<sup>-1</sup>'de ve 702,51 cm<sup>-1</sup>'de =C-H titreşim bağlanmasından ve 665,95 cm<sup>-1</sup>'de -C≡C-H ve C-H bağ bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri mevcuttur [65-69].





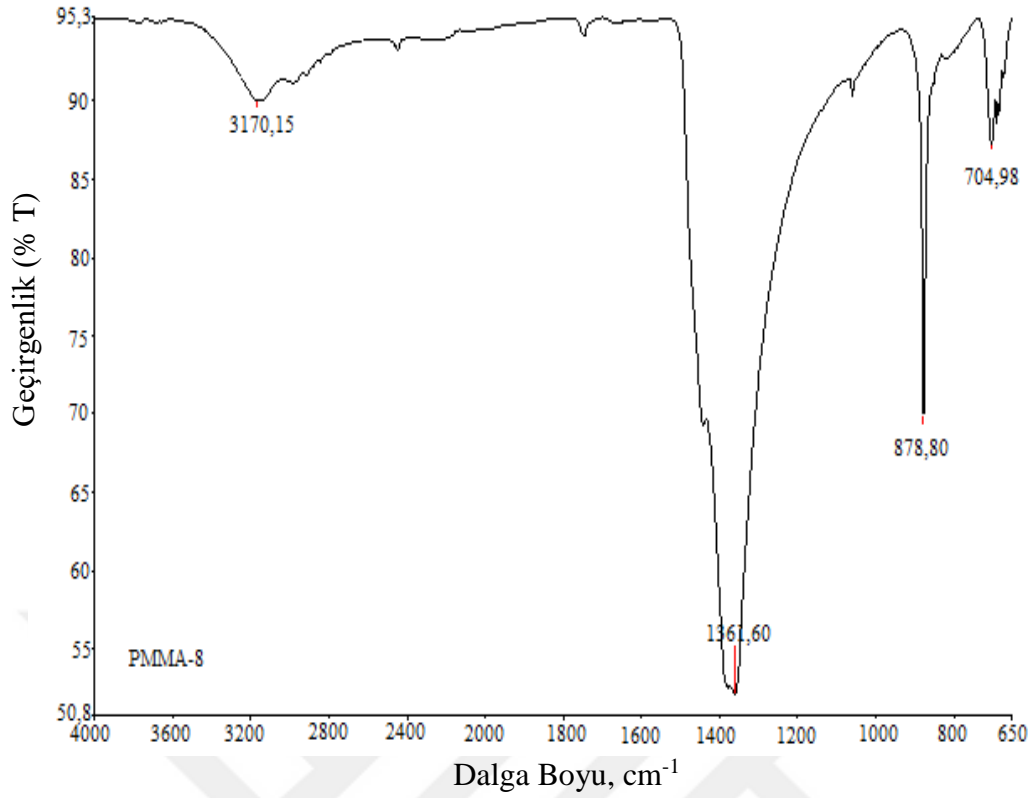
**Şekil 4.6 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-6 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.6'da PMMA-6 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. 3151,01 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik, -OH bağının bükülmesinden kaynaklanan titreşim gerilmesinin varlığını belirtir. 1387,79 cm<sup>-1</sup>'de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirlemiştir. 1005,63 cm<sup>-1</sup>'de çok zayıfta olsa C-O bağı titreşiminden kaynaklanan karboksilik asit, eter veya ester grubu fonksiyonları içermektedir. 878,98 cm<sup>-1</sup>'de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alken grubu ve 690,95 cm<sup>-1</sup>'de -C≡C-H ve C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri mevcuttur. Bir önceki FTIR spektrumları ile kıyaslandığında 1700-1350 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında görülen alkan ve C-C bağı fonksiyonlarını belirten piklerin karbonizasyon deney koşullarının değişmesine bağlı olarak görülmediği tespit edilmiştir [64-69].



**Şekil 4.7 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-7 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.7’de PMMA-7 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. 3151,56 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik, -OH bağının bükülmesinden kaynaklanan titreşim gerilmesinin varlığını belirtir. 1384,89 cm<sup>-1</sup>’de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirlemiştir. 878,91 cm<sup>-1</sup>’de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak ve 690,70 cm<sup>-1</sup>’de -C≡C-H ve C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alken türevleri mevcuttur. Bir önceki FTIR spektrumları ile kıyaslandığında 1700-1350 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında görülen alken, alkan ve C-C bağı fonksiyonlarını belirten piklerin karbonizasyon deney koşullarının değişmesine bağlı olarak görülmediği tespit edilmiştir [64-69].



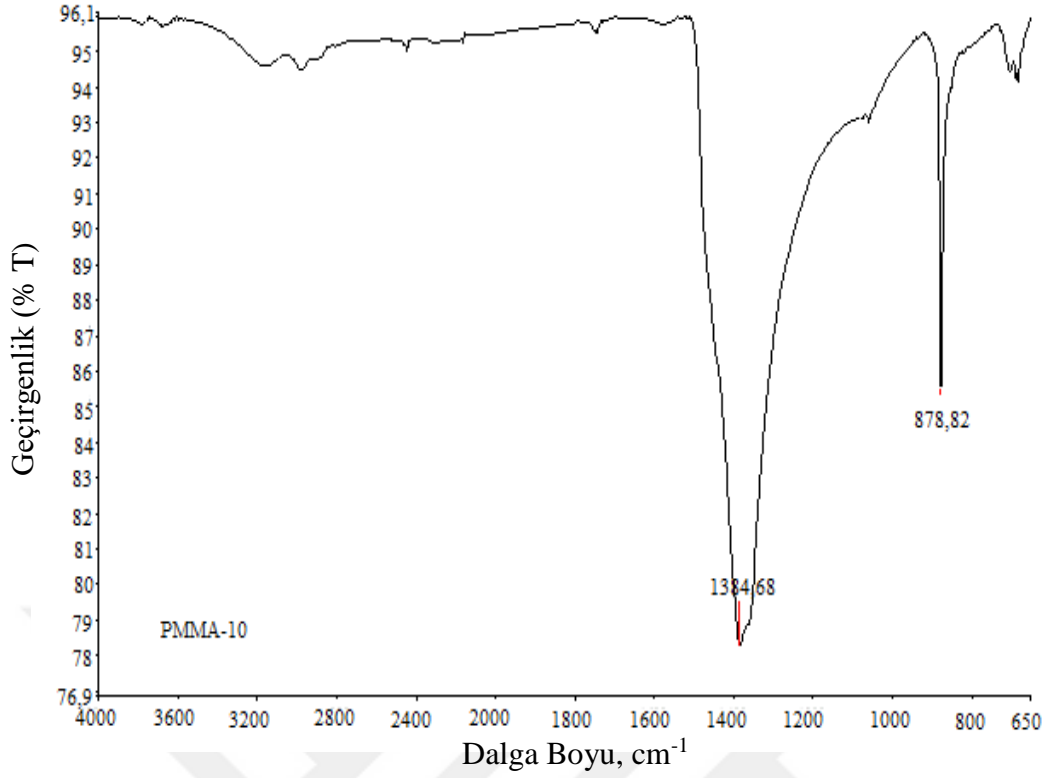
**Şekil 4.8 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-8 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.8’de PMMA-8 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. 3170,15  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik, -OH bağının bükülmesinden kaynaklanan titreşim gerilmesinin varlığını belirtir. 1361,60  $\text{cm}^{-1}$ ’de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirlemiştir. 878,80  $\text{cm}^{-1}$ ’de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alken grubu ve 704,98  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  ve C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri mevcuttur [64-69].



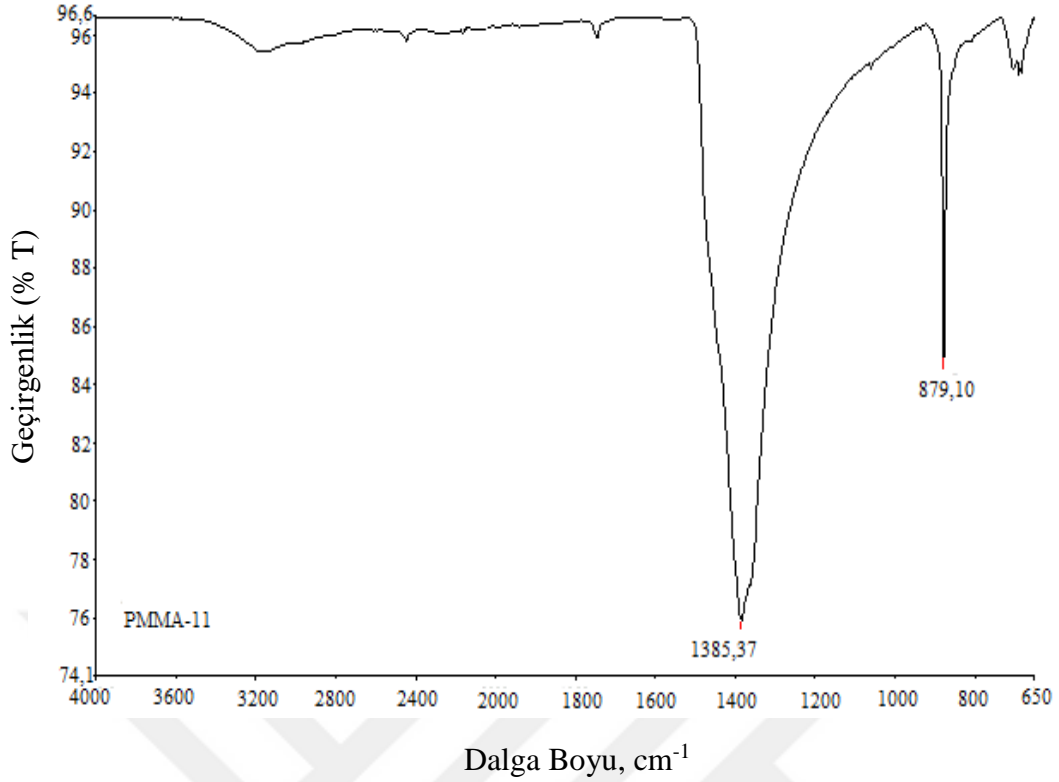
**Şekil 4.9 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-9 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.9’da PMMA-9 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. 1385,61 cm<sup>-1</sup>’de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirlemiştir. 878,87 cm<sup>-1</sup>’de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alken grubu ve 705,36 cm<sup>-1</sup>’de –C≡C–H ve C–H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri mevcuttur. Bir önceki FTIR spektrumları ile kıyaslandığında 3200-2900 cm<sup>-1</sup> dalga boyları aralığında görülen ve –OH ve alifatik –C-H bağlarının bükülmesinden kaynaklanan titreşim gerilmesinin varlığını belirten piklerin, karbonizasyon deney koşullarının değişmesine bağlı olarak görülmediği tespit edilmiştir. Bu durum, karbonizasyon sıcaklığının artması ile C-H bağı gruplarının deformasyona uğramasından kaynaklanır [64-69].



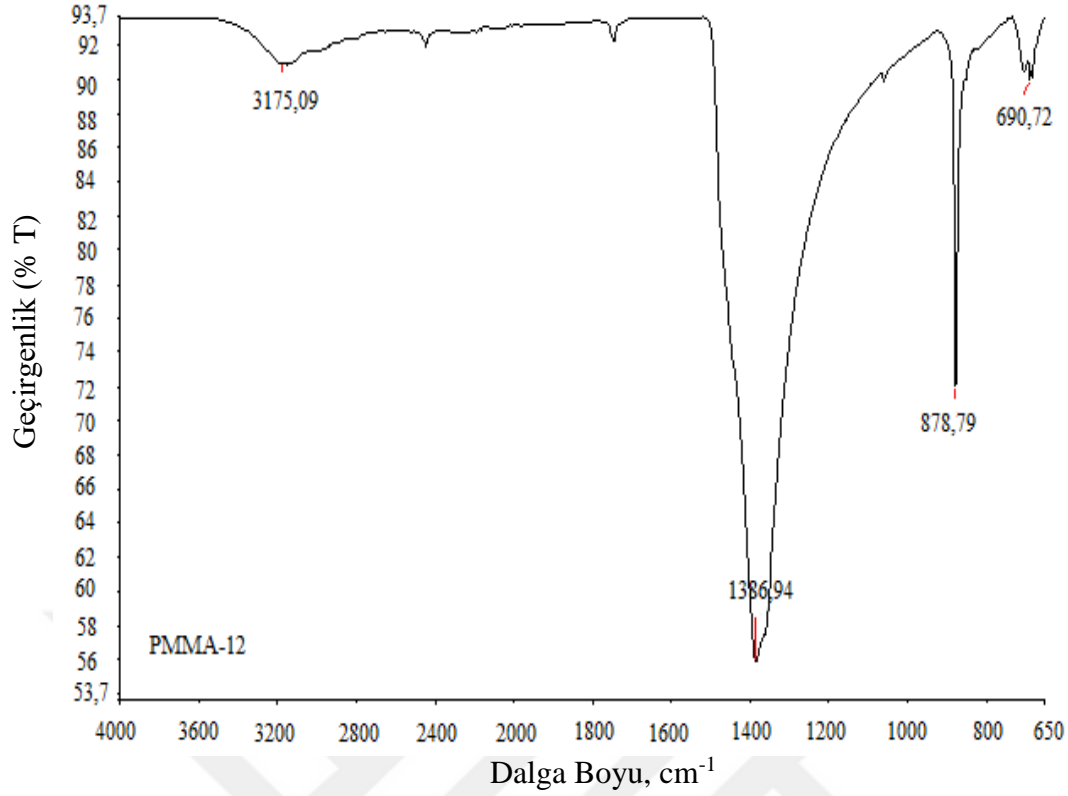
**Şekil 4.10 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-10 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.10'da PMMA-10 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir.  $1384,68 \text{ cm}^{-1}$ 'de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirmiştir.  $878,82 \text{ cm}^{-1}$ 'de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alken grubu yapılanması mevcuttur. Bir önceki FTIR spektrumları ile kıyaslandığında  $850-550 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında görülen ve C-O (ester) bağı grubunun titreşim gerilmesini belirten piklerin, karbonizasyon deney koşullarının değişmesine bağlı olarak görülmediği tespit edilmiştir. Bu durum, karbonizasyon sıcaklığının artması ile C-O (ester) bağı grubunun deformasyona uğramasından kaynaklanır [64-69].



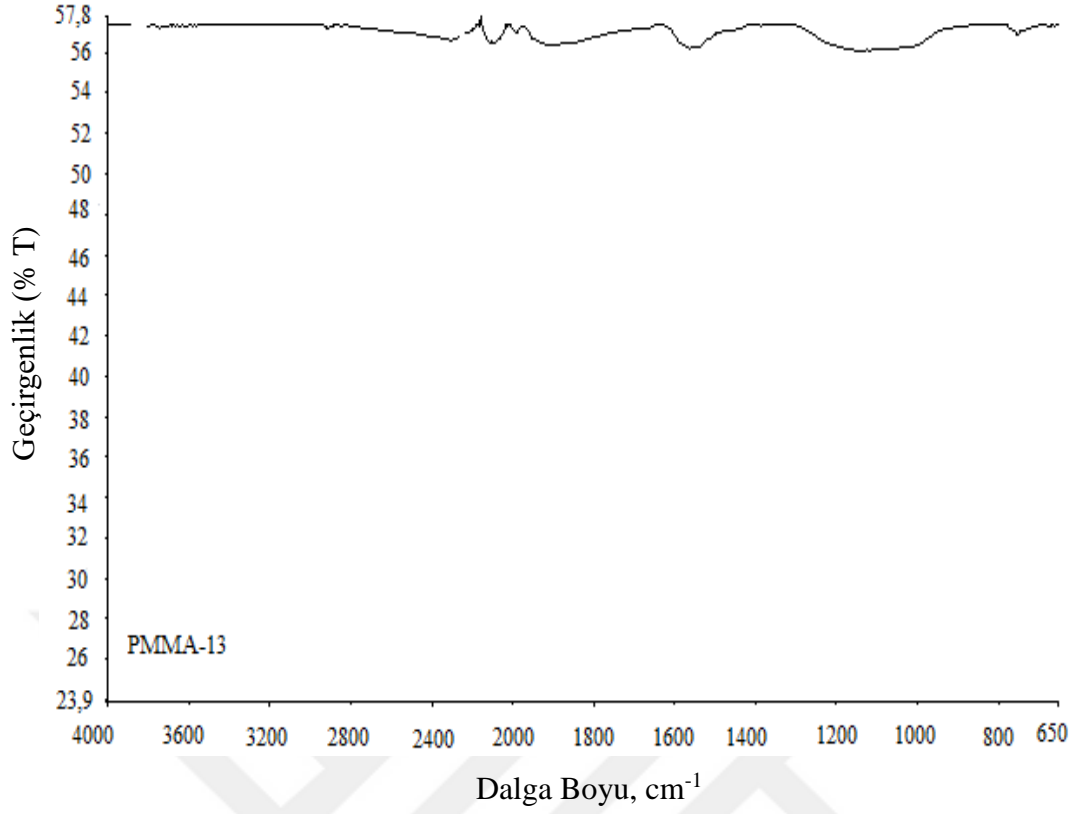
**Şekil 4.11** : Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-11 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.11’de PMMA-11 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir.  $1385,37\text{ cm}^{-1}$ ’de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirmiştir.  $879,10\text{ cm}^{-1}$ ’de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alken grubu yapılanması mevcuttur. Bir önceki FTIR spektrumları ile kıyaslandığında  $850-550\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında görülen ve C-O (ester) bağı grubunu belirten piklerin, karbonizasyon deney koşullarının değişmesine bağlı olarak görülmemeye devam ettiği gözlemlenmiştir [64-69].



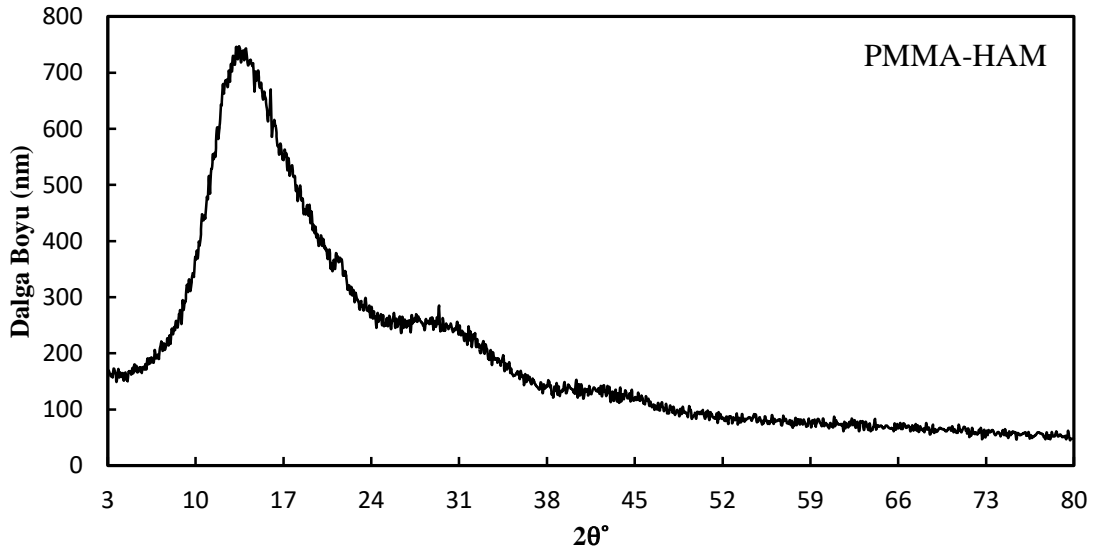
**Şekil 4.12 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-12 numunesinin FTIR spektrumu.

Şekil 4.12’de PMMA-12 numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir.  $3175,09\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik, C-H bağının bükülmesinden kaynaklanan gerilmenin varlığına işaretir.  $1386,94\text{ cm}^{-1}$ ’de hem C-H bağı titreşimi, hem de C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkan grubu belirlemiştir.  $878,79\text{ cm}^{-1}$ ’de =C-H titreşim bağlanmasından kaynaklı olarak alkil halojenür grubu yapılanması ve  $690,72\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  ve C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alkin türevleri oluşumu mevcuttur. Bir önceki FTIR spektrumları ile kıyaslandığında, sırasıyla  $3200\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında görülen ve C-H bağının bükülmesinden kaynaklanan pikler ile  $1000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında görülen ve  $\text{-C}\equiv\text{C-H}$  ve C-H bağı bükülmesinden kaynaklanan alken türevlerini belirten piklerin, karbonizasyon deney koşullarının değişmesine bağlı olarak tekrar bağ yapısı oluşturduğu tespit edilmiştir [64-69].

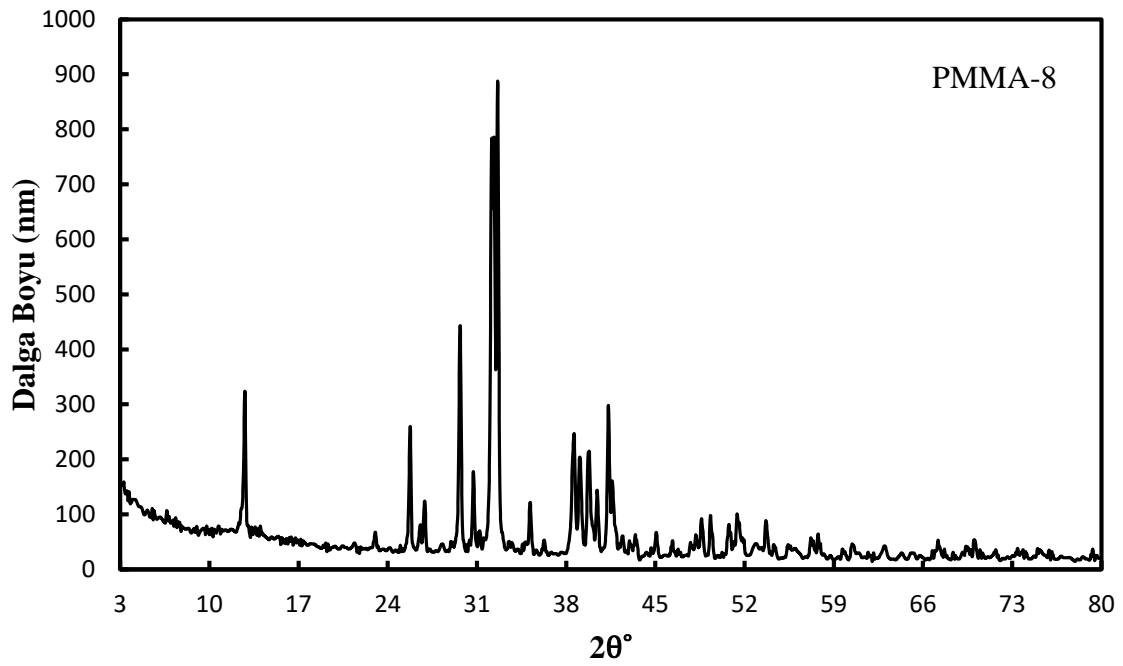
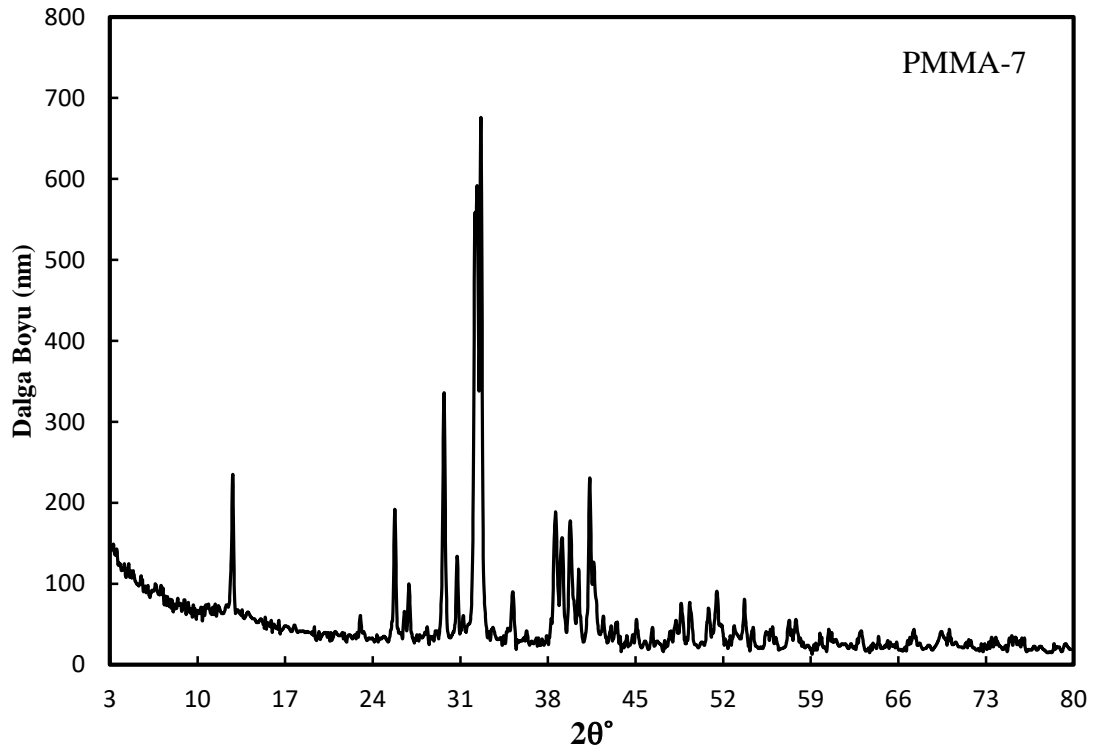


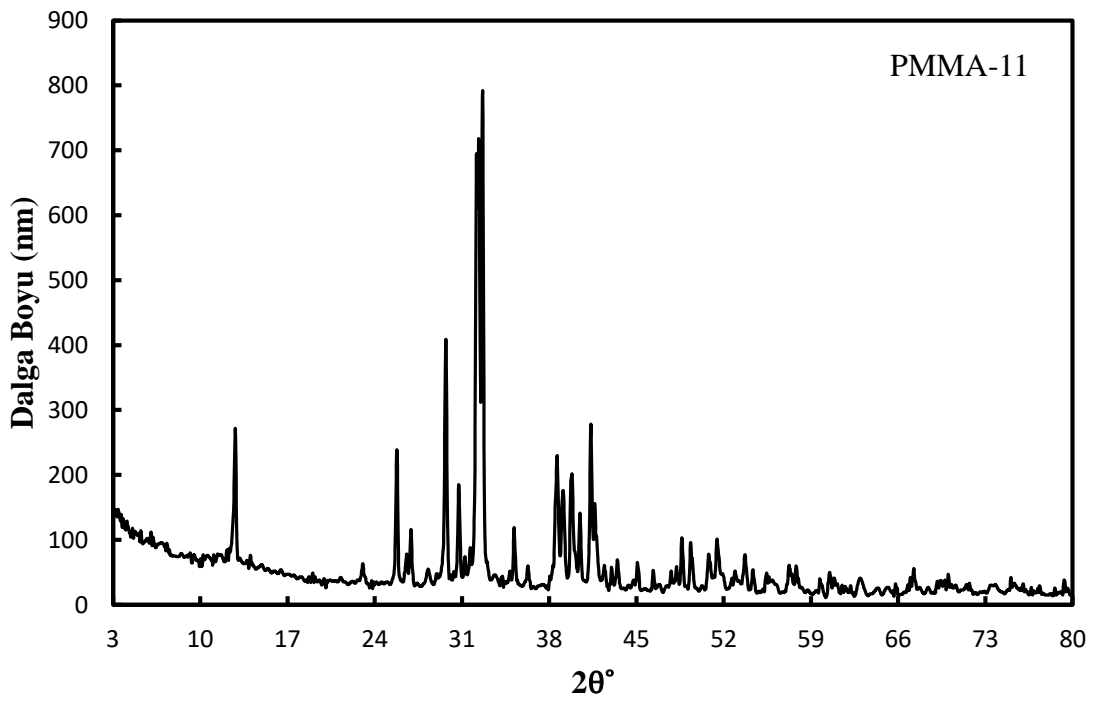
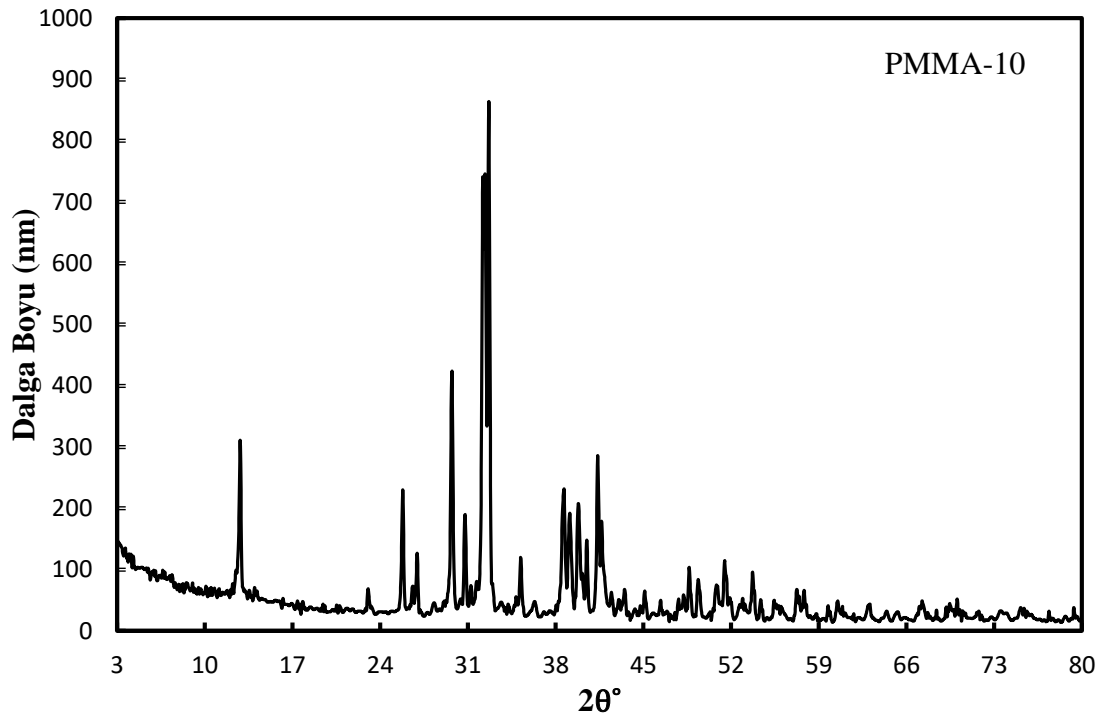
**Şekil 4.13 :** Karbonizasyon işleminde elde edilen PMMA-13 numunesinin FTIR spektrumu.

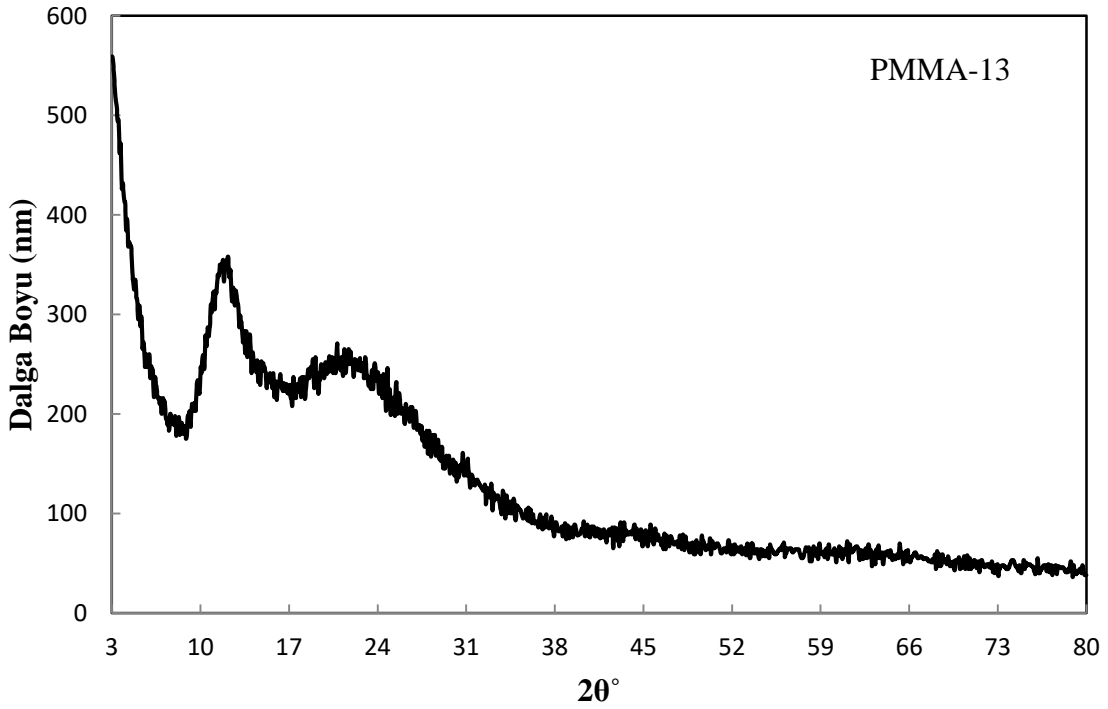
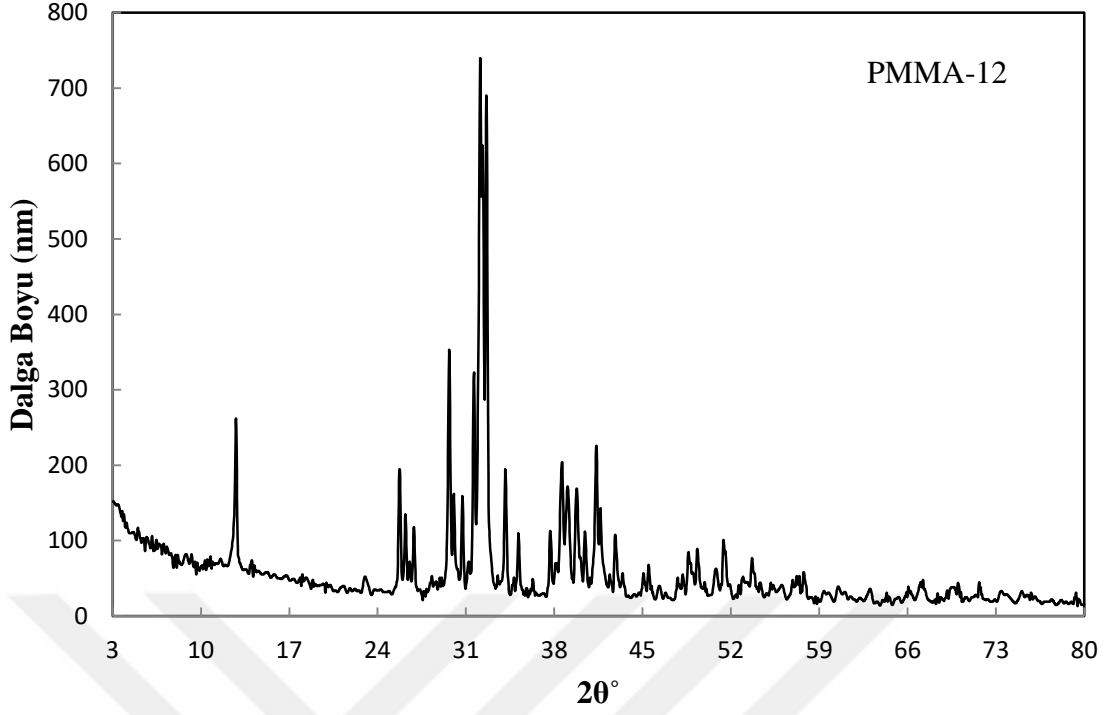
Atık PMMA talaşının malzeme yapısının amorf veya kristal yapılı olup olmadığını belirlemek için Şekil 4.14’te gösterildiği gibi XRD analizi yapılarak yorumlanmıştır.











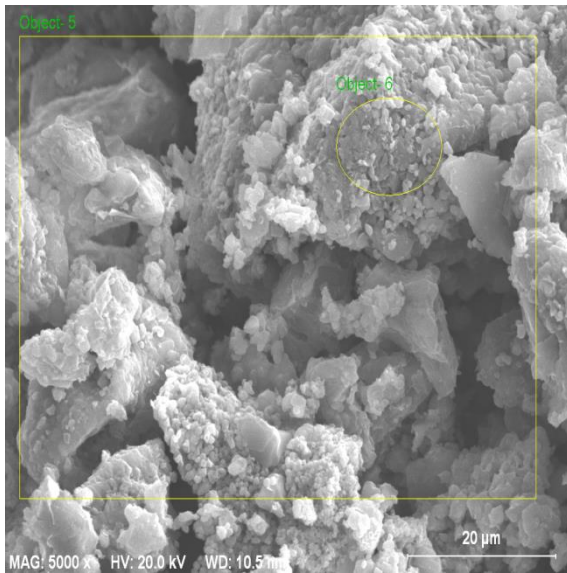
**Şekil 4.14 :** Aktif karbon numunelerinin XRD spektrumları.

Tüm örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.14'te verilmiştir. Ham numuneye ait XRD spektrumu incelendiğinde polimerin büyük oranda amorf yapıda olduğu kısmen de olsa kristalin birimleri de içerdiği ifade edilebilir. Yapı içerisinde üç farklı amorf birim

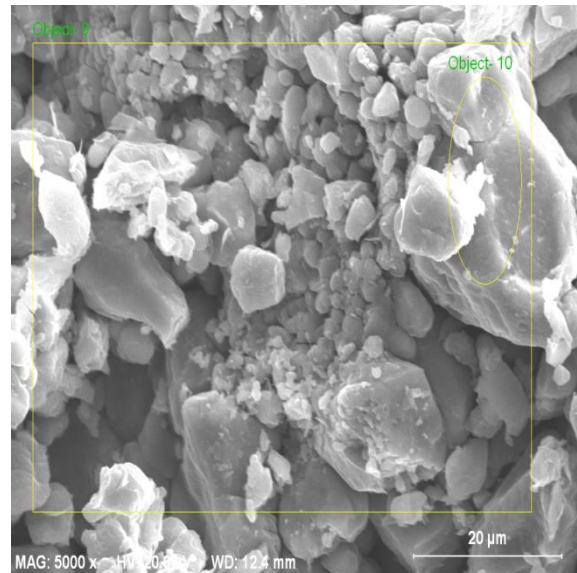
görülmektedir. Yaklaşık 14, 30 ve 43  $2\theta^\circ$  değerlerinde önemli amorf yapılar mevcuttur. 14  $2\theta^\circ$  değerinde geniş ve büyük pik grafitik yapılara, 43  $2\theta^\circ$  zayıf piki grafen benzeri yapılara atfedilmektedir.

PMMA 9-12 kodlu numunelere ait XRD spektrumları birbirine benzer olup büyük oranda kristalin birimler in mevcut olduğu görülmektedir. Kristalin birimler karbonizasyon işlemi öncesi ham PMMA –  $K_2CO_3$  kimyasal etkileşimi sonucu potasyumun karboksil yan gruplar ile oluşturduğu şelat birimler yanında bu birimlerin karbonizasyon sıcaklığında bozulmadan kalmasının sonucu yapılara aittir. Ancak yapıda karbonize ürüne ait kısmen de olsa amorf birimlerin mevcut olduğu da görülmektedir. Bu durum potasyum karbonatın yüksek sıcaklıkta polimerin monomer yapıya dönüşmeden karbonize olduğunu göstermektedir [69,71]. Nitekim kimyasal yöntemle aktif karbon üretimi deneyinden elde edilen PMMA-13 numunesine ait XRD spektrumu incelendiğinde sıcaklığın  $800^\circ C$  olması  $K_2CO_3$ - $K_2O$ - $KOH$ - $K_2CO_3$  dönüşümü sonunda HCl yıkaması ile tuzun yapıdan uzaklaşmasına bağlı olarak aktif karbon yapısına ait  $2\theta^\circ$  değerlerin farklı iki amorf yapıya dönüştüğü görülmektedir [70-72]. Grafit ve grafen dışı bu amorf yapılar PMMA'nın aktif karbon yapısı için önemli bir sonuçtur.

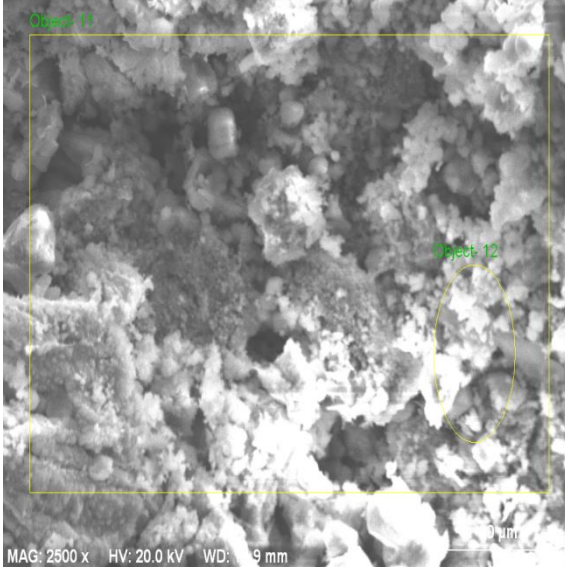
Atık PMMA levha talaşının yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla, karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen numunelerin SEM-EDX analizi yapılmış olup, analiz sonuçları Şekil 4.15-Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



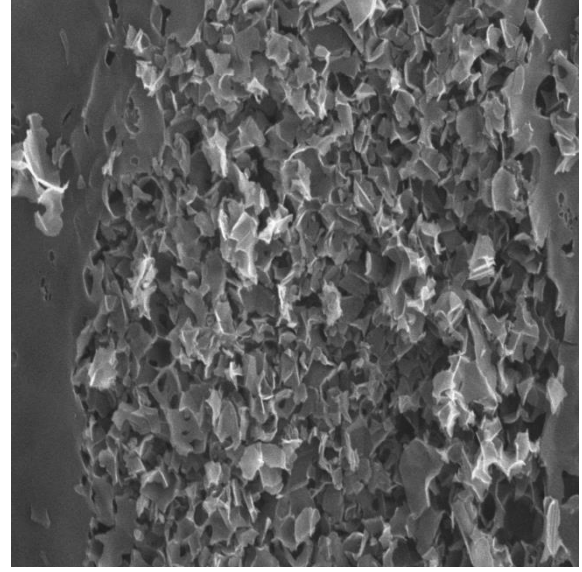
**Şekil 4.15 :** PMMA-4 SEM görüntüsü.  
( $400^\circ C$  Karbonize Sıcaklığı, 1/2 Emdirme Oranı).



**Şekil 4.16 :** PMMA-6 SEM görüntüsü.  
( $500^\circ C$  Karbonize Sıcaklığı, 1/3 Emdirme Oranı).



**Şekil 4.17 :** PMMA-11 SEM görüntüsü. (700°C Karbonize Sıcaklığı, 1/2 Emdirme Oranı).

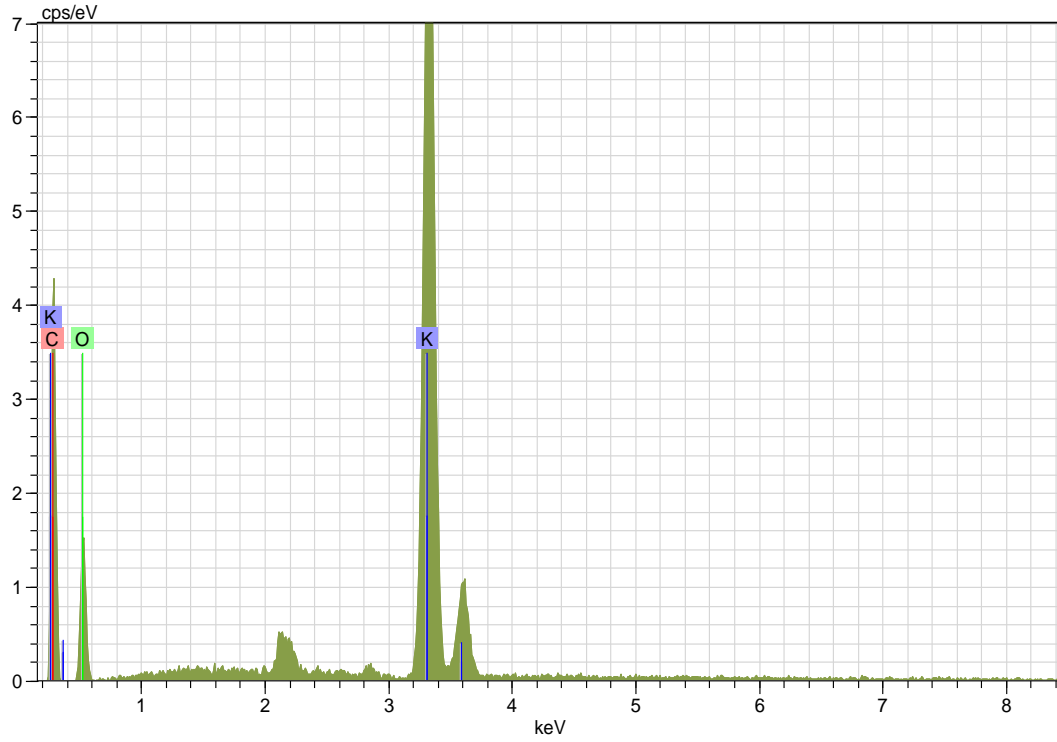


**Şekil 4.18 :** PMMA-11/AK SEM görüntüsü. (700°C Karbonize Sıcaklığı, 1/2 Emdirme Oranı).

Spectrum: Object- 5

El	AN	Series	unn. C norm.	C Atom.	C Error	
			[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
K	19	K-series	57.35	57.93	32.14	1.8
C	6	K-series	23.81	24.05	43.44	5.0
O	8	K-series	17.83	18.01	24.42	4.0
Total:			98.99	100.00	100.00	

**Şekil 4.19 :** PMMA-4 örneğinin EDX sonucu.

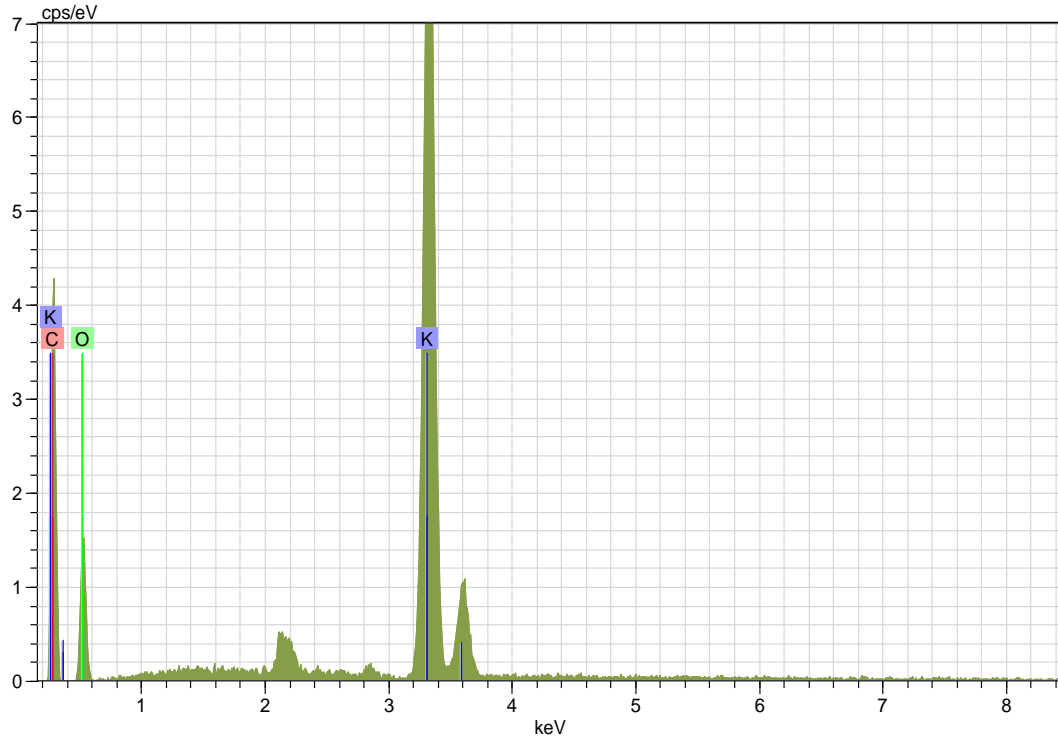


Şekil 4.20 : PMMA-4 örneğinin EDX grafiği.

Spectrum: Object- 10

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
K	19	K-series	51.90	56.31	31.16	1.6
C	6	K-series	20.06	21.77	39.20	4.0
O	8	K-series	20.20	21.92	29.64	3.8
Total:			92.16	100.00	100.00	

Şekil 4.21 : PMMA-6 örneğinin EDX sonucu.

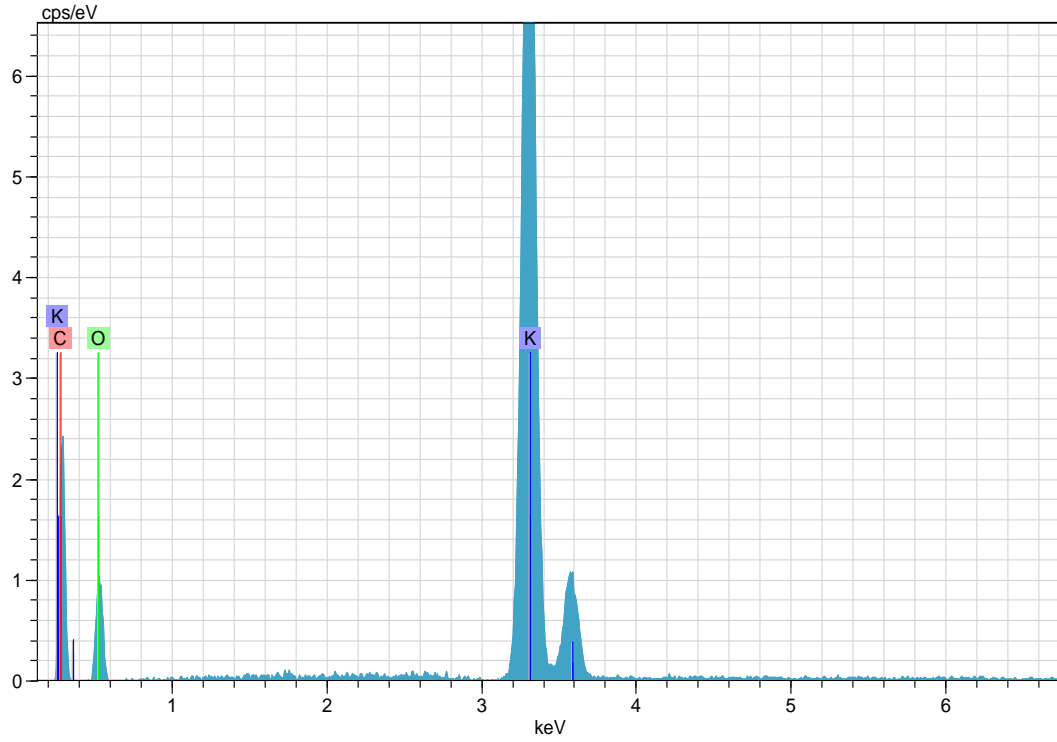


Şekil 4.22 : PMMA-6 örneğinin EDX grafiği.

Spectrum: Object- 11

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error
			[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
K	19	K-series	66.38	55.21	30.36	2.1
C	6	K-series	25.47	21.19	37.92	4.5
O	8	K-series	28.38	23.61	31.72	5.0
Total:			120.24	100.00	100.00	

Şekil 4.23 : PMMA-11 örneğinin EDX sonucu.



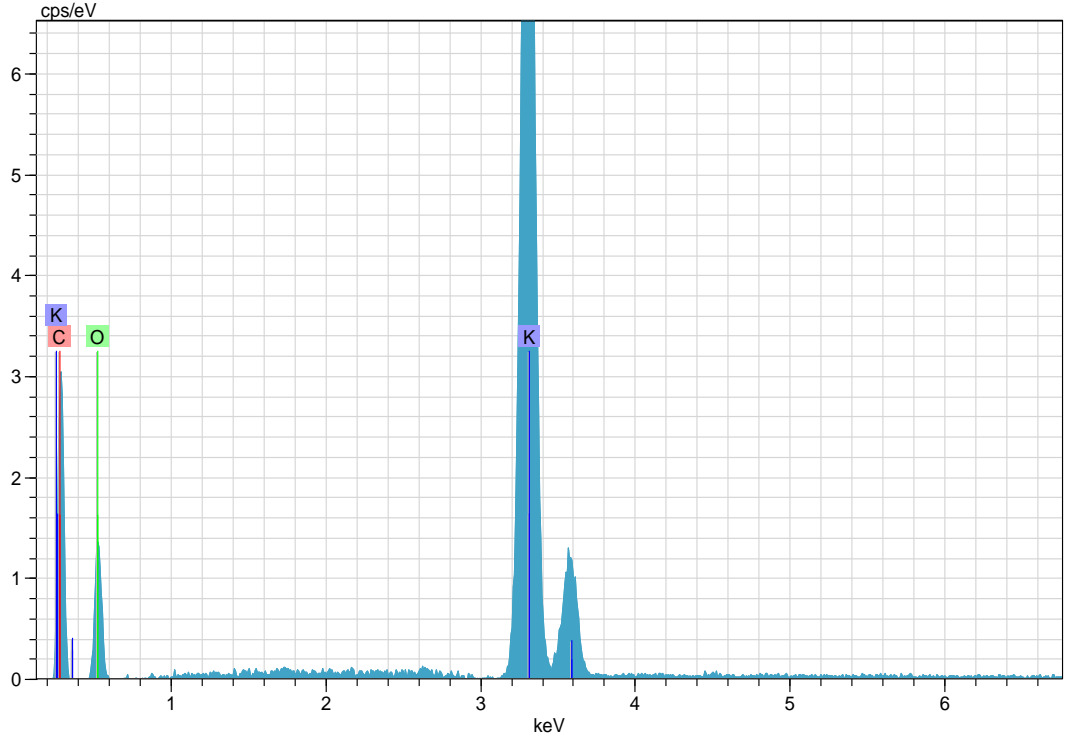
Şekil 4.24 : PMMA-11 örneğinin EDX grafiği.

Spectrum: Object- 9

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	[%]
K	19	K-series	76.63	59.06	34.03	2.4
C	6	K-series	23.06	17.78	33.35	4.4
O	8	K-series	30.05	23.16	32.62	5.7
Total:			129.74	100.00	100.00	

Şekil 4.25 : PMMA-11/AK örneğinin EDX sonucu.





**Şekil 4.26 :** PMMA-11/AK örneğinin EDX grafiği.

Şekil 4.15-Şekil 4.26'te verilen tüm örneklere ait SEM fotoğrafları ve EDX görüntüleri incelendiğinde  $K_2CO_3$  kimyasalı ile sentezlenen aktif karbon numunelerinin SEM görüntülerinde genel olarak yapıların gözenekli ve gözeneklerin düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Ancak gözenek yapısındaki düzenlilik diğer kimyasallar ile yapılan karbonizasyon ürünleri kadar düzenli değildir. Bunun nedeni olarak  $K_2CO_3$  kimyasalının aktivasyonundan kaynaklanan yapısal değişimlerin daha etkili olması ile açıklanabilir. Şekil 4.27'de gösterilen SEM görüntülerinde aktif karbonun mikro ve mezo gözenek yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum yüzey alanını artırmaktadır.

#### **4.2 Atık PMMA Talaşının Karbonizasyon Verimi ve Sonuçları**

Tez çalışmasında hammadde olarak kullanılan atık PMMA levha talaşının farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işleminin uygulanması sonucunda elde edilen katı, sıvı, gaz miktarları hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de gösterilen tabloda belirtilmiştir.

**Çizelge 4.2 : Karbonizasyon işlemleri sonrası katı, sıvı ve gaz miktarları.**

Sıcaklık (°C)	Azot Gazı Akış Hızı (mL/dk)	Atık PMMA/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Karbonize Katı Miktarı (g)	Piroliz Sıvısı Miktarı (g)	Piroliz Gazı Miktarı (g)
		Kütlesel Oranı				
		PMMA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
400	200	1	1	48,71	43,00	8,29
		1	2	51,10	77,31	21,59
500	200	1	2	33,50	86,32	30,18
		1	3	41,46	143,27	15,27
600	200	1	1	49,72	42,69	7,59
		1	2	50,89	119,11	30,00
700	200	1	1	50,44	42,89	6,67
		1	2	90,34	31,84	27,82
		1	1	39,92	8,19	51,89
800	200	1	2	91,52	22,06	36,42
		1	3	124,81	24,83	50,36

**Çizelge 4.3 : Karbonizasyon işlemleri sonrası katı ve toplam verimleri.**

Sıcaklık (°C)	Azot Gazı Akış Hızı (mL/dk)	Atık PMMA/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Karbonize Katı Verimi (%)	Toplam Verim (% Sıvı+Gaz)
		Kütlesel Oranı			
		PMMA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
400	200	1	1	48,71	51,29
		1	2	34,07	65,93
500	200	1	2	22,33	77,67
		1	3	20,73	79,27
600	200	1	1	49,72	50,28
		1	2	33,93	66,07
700	200	1	1	50,44	49,56
		1	2	60,22	39,78
		1	1	39,92	60,08
800	200	1	2	61,01	38,99
		1	3	62,40	37,60

Atık PMMA levha talaşı farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Fırın içerisinden çıkartılan karbonize madde tartılarak katı verimi elde edilmiştir. Sıvı verimi ise fırının çıkış bölgesine bağlanan geri soğutucu vasıtasıyla yoğunlaşarak, geri soğutucunun çıkış kısmına konulmuş kaba dökülen sıvı miktarı tartılarak hesaplanmıştır. Gaz verimi ise hesaplanan katı ve sıvı verimleri toplanıp 100'den çıkartılmasıyla elde edilmiştir. Çizelge 4.3'te gösterilen tabloda olduğu gibi sıcaklığın artması ile katı verimi artmakta, sıvı verimi azalmakta ve gaz verimi değişmemektedir. Katı verimindeki artış oranı karbonizasyon sıcaklığı ile atık PMMA talaşında yapısal düzenlenmenin devam ettiğini ve sıcaklığın etkisi ile ayrılan moleküllerin gaz fazına

geçtiğini göstermektedir. En yüksek katı verimi 800°C sıcaklıkta elde edilen karbonize maddede %62,40 oranı olarak, en düşük katı verimi ise 400°C sıcaklıkta elde edilen karbonize maddede de %34,07 oranı olarak hesaplanmıştır. Bu durumun sebebi olarak sıcaklığın artması ile hammadde yapısında yer alan bileşenlerin yapıdan daha az uzaklaşması gösterilebilir. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak hammaddeden uzaklaşan maddelerin azalması ve uzaklaşan bileşenlerin bir kısmının geri soğutucu vasıtasıyla sıvı formda geri kazanılması ve bir kısmının ise sıvılaşmadan gaz formunda ortamdan uzaklaştırılması sonucunda sıvı verimi ile gaz veriminin sıcaklık arttığında azaldığı gözlenmiştir.

### 4.3 Aktif Karbon Analizi ve Sonuçları

Atık PMMA ürününün 400-800°C aktivasyon sıcaklığında ve farklı emdirme oranlarında  $K_2CO_3$  kullanılarak gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda sentezlenen aktif karbonların kül oranı değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir. Yakma işlemi sonunda elde edilen kül numuneleri hassas terazide tartılmış ve tartım sonucu elde edilen veriler hesaplanarak kayda alınmıştır.

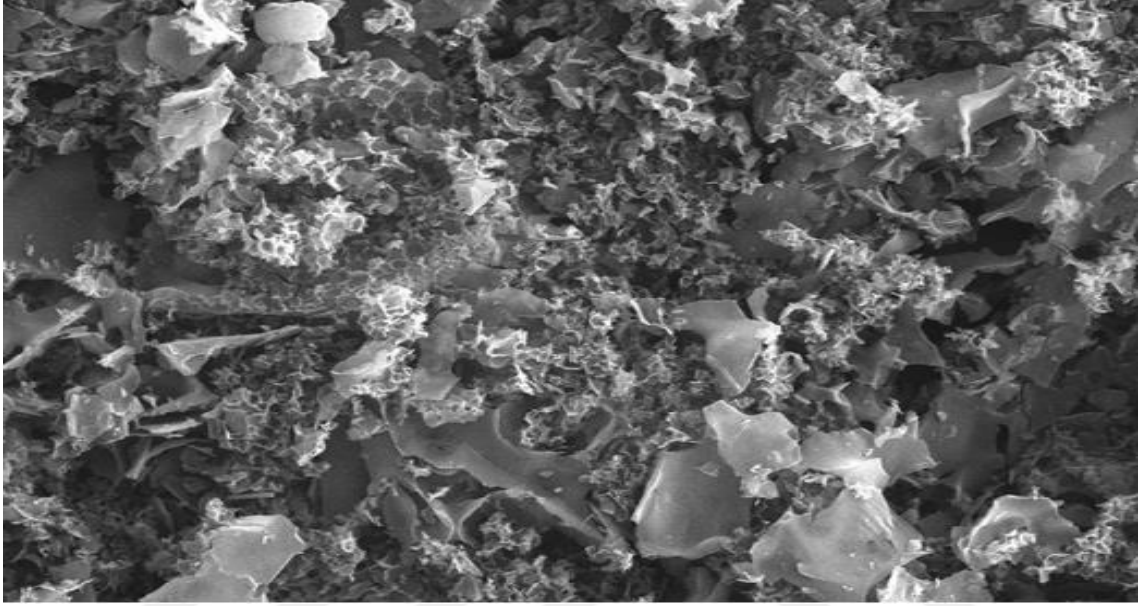
**Çizelge 4.4 :**  $K_2CO_3$  ile elde edilen aktif karbon numunelerinin verimleri ve kül oranları.

Numune Adı	Numune Ağırlığı (g)	Emdirme Oranı	Deney Sıcaklığı (°C)	Deney Sonu Kül Ağırlığı (g)	Kül Oranı (%)
PMMA-3	0,4	1:1	400	0,0456	11,4
PMMA-4	0,4	1:2	400	0,0395	9,875
PMMA-5	0,4	1:2	500	0,0337	8,425
PMMA-6	0,4	1:3	500	0,0308	7,7
PMMA-7	0,4	1:1	600	0,0255	6,375
PMMA-8	0,4	1:2	600	0,0237	5,925
PMMA-9	0,4	1:1	700	0,0192	4,8
PMMA-10	0,4	1:2	700	0,0147	3,675
PMMA-11	0,4	1:1	800	0,0093	2,325
PMMA-11/AK	0,4	1:2	800	0,0091	2,275
PMMA-12	0,4	1:3	800	0,0089	2,225
PMMA-13	0,4	1:4	800	0,0054	1,35
PMMA-13/HCL	0,4	1:4	800	0,0021	0,525

Çizelge 4.4'te gösterildiği gibi karbonize edilen aktif karbonların verimleri hammaddeden sentezlenen aktif karbonların verimlerinden daha yüksektir. Emdirme oranlarının farklılaşmasıyla aktif karbon verimi ve kül değerlerinde değişim gözlenmiştir.

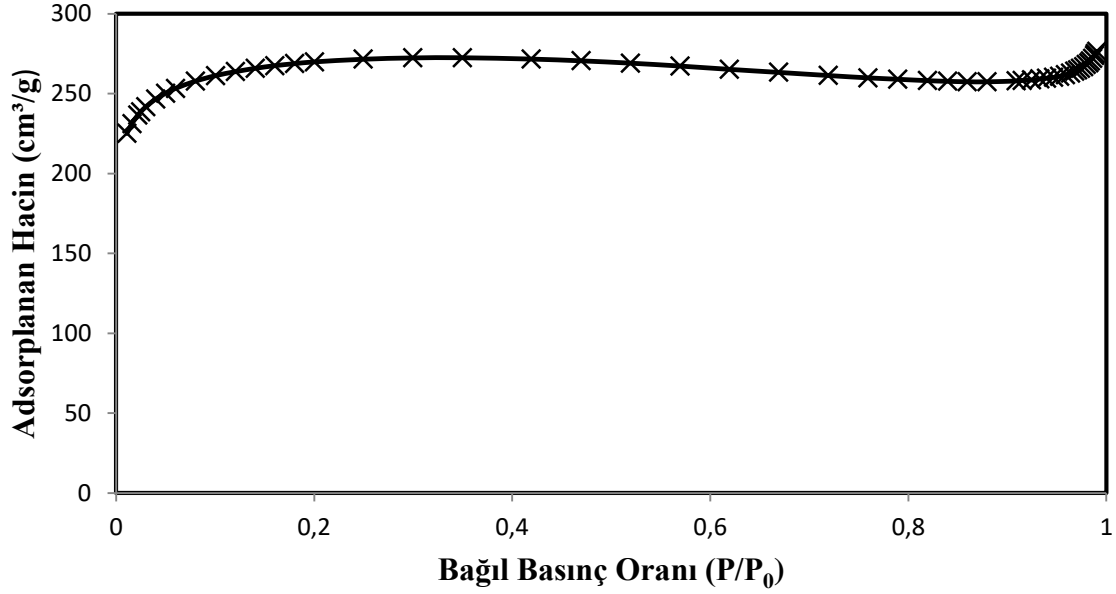
$K_2CO_3$  ile karbonize edilen atık PMMA ürününün yüzey özelliklerini ifade etmek için Şekil 4.27’de gösterilen aktif karbonların SEM görüntüleri yer almaktadır.

Çizelge 4.4’te gösterildiği gibi karbonize edilen aktif karbonların verimleri hammaddeden sentezlenen aktif karbonların verimlerinden daha yüksektir. Emdirme oranlarının farklılaşmasıyla aktif karbon verimi ve kül değerlerinde değişim gözlenmiştir.



**Şekil 4.27 :** Elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

Karbonizasyon işleminde  $800^\circ C$  sıcaklıkta  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile sentezlenmesiyle elde edilen ve HCl ile yıkanmış olan aktif karbon numunesinin azot izoterm grafiği Şekil 4.28’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.28 :**  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbon numunesinin azot adsorpsiyon izotermi.

$K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbonun gözenek hacmi ve yüzey alanı değeri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

**Çizelge 4.5 :**  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbonun gözenek hacmi ve yüzey alanı tablosu.

Aktif Karbon Numunesi	Yüzey Alanı ( $m^2/g$ )			Gözenek Hacmi ( $cm^3/g$ )		
	$S_{Top}$	$S_{Mikro}$	$S_{Mezo}$	$V_{Top}$	$V_{Mikro}$	$V_{Mezo}$
	820,5287	638,6656	181,8631	0,415363	0,337572	0,077791

Çizelge 4.5'te gösterilen tabloya göre  $800^\circ C$  sıcaklıkta  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbonun toplam yüzey alanı ( $S_{Top}$ )  $820,5287 m^2/g$  olarak belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbon numunesinin mikro yüzey alanı  $638,6656 m^2/g$ , mezo yüzey alanı ise  $181,8631 m^2/g$  olarak tayin edilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunesinin toplam gözenek hacmi ( $V_{Top}$ )  $0,415363 cm^3/g$  olarak belirlenmiş olup; mikro gözenek hacmi  $0,337572 cm^3/g$ , mezo gözenek hacmi ise  $0,077791 cm^3/g$  olarak tayin edilmiştir. Sıcaklığın farklı olduğu aktif karbon örnekleri için SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklığın artması ile gözeneklerin daha da derinleştiği, dolayısıyla yüzey alanının arttığı gözlenmiştir. Özetle;  $K_2CO_3$  aktivasyonunda  $K_2CO_3$  oranının ve sıcaklığın artması sonucu gözenek yapısı genişlemekte ve sonuç olarak aktif karbonun yüzey alanı artmaktadır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

“Atık polimetilmetakrilatın (PMMA) geri dönüşümü için karbonizasyonu ve karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tez çalışmasında hammadde olarak değerlendirilen atık PMMA talaşı, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C sıcaklıkta karbonizasyon işlemi uygulanarak geri dönüşüme tabii tutulmuştur. Atık PMMA talaşına kimyasal aktivasyon yöntemi ( $K_2CO_3$  için 400-800°C sıcaklık aralığında 1/1, 1/2, 1/3 gibi farklı emdirme oranları) uygulanarak aktif karbon sentezlenmiş ve sentezlenen aktif karbon numunelerinin FTIR, XRD, SEM-EDX ve elemental analizleri yapılmıştır.

“Atık polimetilmetakrilatın (PMMA) geri dönüşümü için karbonizasyonu ve karakterizasyonu” adlı tez çalışması kapsamında elde edilen başlıca deneysel sonuçlar aşağıda belirtilen maddeler halinde sıralanmıştır:

1. Hiçbir katkı olmaksızın atık PMMA 200oC ve üstü sıcaklıklarda tamamen piroliz sıvısı ve piroliz gaz ürünlerine dönüşmektedir. Kontrollü olarak bu proses ile PMMA hammadde olarak (monomer) değerlendirilebilmektedir.
2. Ancak bu tez çalışmasında deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan atık PMMA ürününün farklı deney koşullarında potasyum karbonat ilavesi ile karbonizasyon yöntemi ile geri dönüşümü sağlanmış; karbonizasyon yöntemi ile aktif karbon numuneleri elde edilmiştir.
3. Atık PMMA ürününün ve karbonizasyon ile elde edilen aktif karbonun elemental analizleri yapılmış; atık PMMA ürününün karbon içeriği %60,17 ve karbonizasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonun karbon içeriği %71,84 olarak belirlenmiştir.
4. Elemental analiz öncesinde ideal numune olarak belirlenen PMMA-11 numunesinin elemental analizi yapıldığında %C oranı %10,48 iken; safsızlıklarından arındırmak ve bünyesindeki tepkimeleri nötrleştirip sonlandırmak için seyreltik HCl asit çözeltisi ile yıkanıldığında elde edilen

PMMA-11/AK numunesinin elementel analizi yapıldığında ise %C oranı %71,84'e kadar arttığı görülmüştür. Bu durumda elde edilen aktif karbon numunelerinin daha verimli olduğu anlaşılmıştır.

5. FTIR analizi ile atık PMMA ürününün ve aktif karbon numunelerinin fonksiyonel yapısı belirlenmiş; diğer literatür çalışmaları ile uyumlu olarak bağ yapıları tespit edilmiştir.
6. XRD analizi ile atık PMMA ürününün ve aktif karbon numunelerinin amorf yapıya sahip olduğu, ancak aktif karbon numunelerinin XRD verilerinde bölgesel olarak yarı kristalin yapı belirtileri görülmüştür.
7. Karbonizasyon deneylerinde sıcaklığın artmasına bağlı olarak katı veriminde artış belirtileri ve toplam verimde azalma belirtileri gözlemlenmiştir.
8. Karbonize edilen aktif karbon numunelerinin kül oranı tayini sonucunda, kül yakma sıcaklığının artmasına bağlı olarak kül oranlarının azaldığı ve karbonize edilen aktif karbonların verimlerinin hammaddeden sentezlenen aktif karbonların verimlerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
9. SEM-EDX ve azot adsorpsiyon izotermi çalışmaları sonucunda  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon numunelerinin yapısında mikro ve mezo gözenek yapılarının var olduğu tespit edilmiştir.
10.  $K_2CO_3$  aktivasyonu ile elde edilen ve HCl ile yıkanan aktif karbonun toplam yüzey alanı ( $S_{Top}$ )  $820,5287 \text{ m}^2/\text{g}$  ve toplam gözenek hacmi ( $V_{Top}$ )  $0,415363 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak ölçülmüştür.

## 5.2. Öneriler

Polimerik malzemelerin üretiminde hammadde kaynaklarının azalmasına rağmen çeşitli sektör faaliyetlerinde polimerik ürünlere olan talebin daha da artması sebebiyle, günümüzde atık polimerik ürünlerin geri dönüştürülmesi ile ortaya çıkan alternatif kaynakların değerlendirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Bu sebeple çeşitli amaçlar için üretilmiş ve kullanım ömürlerini tamamlamış olan polimerik malzemeler birçok ülke tarafından geri dönüşüm uygulamalarına tabii tutularak çeşitli polimer ürünlerinin üretiminde değerlendirilmektedir.

“Atık Polimetilmetakrilatın Karbonizasyon Yöntemi ile Geri Dönüşümü” adlı yüksek lisans tez çalışmasında atık PMMA talaşına uygulanan karbonizasyon işlemi ile atık PMMA ürününün monomerik hammadde formuna geri dönüşümü sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli olarak yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular neticesinde atık PMMA ürünlerinin geri dönüşüm uygulamalarının daha ucuz proses maliyetiyle gerçekleştirilebileceği, sürecin uygulanabilirliği açısından çok aşama gerektirmediği ve daha az işgücü sarfiyatına ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır.

Tez çalışmasında yapılan literatür taramalarına bakılarak ülkemizde atık polimer ürünlerinin geri dönüştürülmesine yönelik çalışmaların sadece akademik faaliyetler ile sınırlandırıldığı görülmektedir. Genellikle hammadde içeriği zengin olan çeşitli polimer atıkları geri dönüşüm altyapısının yetersiz olması nedeni ile yurtdışına gönderilmektedir. Bu da ticari değeri yüksek olan petrokimyasal hammaddelerin elde edilmesi bakımından ülkemizde bilimsel ve ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Atık PMMA ürünleri gibi diğer polimer atıklarının da geri dönüştürülmesi ve malzeme bileşenlerinin geri kazanılması, ülkemizin kalkınması açısından son derece önem arz etmektedir. Bu sebeple çeşitli kamu kuruluşları ve işletmeler tarafından bu tür akademik çalışmaların desteklenmesi ve geri dönüşüm faaliyetlerine yönelik yatırımların ve istihdamların artırılması gerekir. Uygulanacak geri dönüşüm faaliyetleri ile ülkemizin hammadde ihtiyacı bakımından dışa bağımlılığı azaltılabilir, yapılacak yatırımlar ve oluşturulacak çeşitli iş istihdamları ile ülkemizin bilimsel ve ekonomik kalkınması sağlanabilir ve çevre sağlığı açısından uyumlu, çeşitli geri dönüşüm projeleri tasarımına olanak sağlayabilir.

Bu tez çalışması ile doğrudan inert atmosferde karbonize edilemeyen atık polimerlerin kimyasal ilavesi ile (özellikle potasyum ve sodyum tuzları) sodyum ve/veya potasyum katkılı karbonize polimer eldesi mümkün olacak ve bu ürünün tarımsal üretimde yoğun potasyum ihtiyacı olan zirai üretimde kullanılması incelenmelidir.

Polimerik atıkların gelecekte kontrol edilemeyen boyutlara ulaşması düşünüldüğünde bu tez çalışmasının çok önemli sonuçları olacağı açıktır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Polimetilmetakrilat: Geri Dönüşümü**, Retrieved from: <https://pagev.org/pmma>.
- [2] **Polymethyl Methacrylate Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product Type (Extruded Sheets, Pellets, Acrylic Beads), By End Use (Signs & Displays, Construction, Electronics, Automotive), And Segment Forecasts**, Retrieved it: November 10, 2021. Retrieved from: <https://www.grandview-research.com/industry-analysis/polymethyl-methacrylate-pmma-industry>
- [3] **PMMA**, Retrieved from: <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html>
- [4] **PMMA & Science-Applications**, Retrieved from: <https://www.pmma-online.eu/pmma-science/>
- [5] **Polymethyl Methacrylate(PMMA)Market Information-Covid 19 Analysis**, Retrieved from: [www.marketresearchfuture.com/reports/polymethyl-methacrylate-pmma-market4864](http://www.marketresearchfuture.com/reports/polymethyl-methacrylate-pmma-market4864)
- [6] **Bauer Jr., W. (2005). Methacrylic Acid and Derivatives**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [7] **Gogin, L.L., Zhizhina, E.G. & Pai, Z.P. (2021)**. Production of Methacrylic Acid and Metacrylates, *Catalysis In Industry*, 2021(13), 2, 125-131, Pleiades Publishing.
- [8] **Darabi, J., Dubois, J.L., Rostamizadeh, M. & Patience, G.S. (2018)**. Catalysis for the synthesis of methacrylic acid and methyl methacrylate, *The Royal Society of Chemistry*, Researchgate Publications.
- [9] **Biron, M. (2007). Thermoplastics and thermoplastic composites**, Elsevier. <http://books.google.com/> , Erişim Tarihi: 09.11.2021.
- [10] **Feldman, D. & Barbalata, A. (1996)**. Synthetic polymers: technology, properties, applications, Kluwer Academic Publishers, Retrieved it: <http://books.google.com/>, from: 09.11.2021.
- [11] **Koleva, M.(2006). Poly(methyl methacrylate)(PMMA): CAE DS–Injection MouldingMaterials**,[http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/plastics/plastics\\_PMMA.pdf](http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/plastics/plastics_PMMA.pdf) Erişim Tarihi: 11.11.2021
- [12] **Saçak, M. (2005)**. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitapevi, 431 s., Ankara.
- [13] **Shishir, S., Vinay, K. (2010)**. Polymer Systems and Applications, Global Media, <http://site.ebrary.com/lib/hacettepe/Doc?id=10417356&ppg=117>, Retrieved from: November 9, 2021.
- [14] **Sinha, R. (2004)**. Outlines of Polymer Technology: Manufacture of Polymers, PHI Learning Pvt.Ltd., <http://books.google.com/> , Erişim Tarihi: 09.11.2021.
- [15] **Grigoré, M.E. (2017)**. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers, *Recycling*, 2017(2), 24, 1-11, MDPI Journals.
- [16] **Platt, D.K. (2003)**. Engineering and High Performance Plastics Market Report, Rapra Technology, Retrieved from: <http://www.knovel.com>
- [17] **Mastro, P.F. (2016)**. Chapter 3.5.2: Polymethyl Metacrylate (Acrylic), *Plastics Product Design* (Vol. 1, pp. 57-58), Salem, Massachusetts: Scriver Publishing-Wiley.

- [18] **Prado, A.R., Leal-Junior, A.G., Marques, C., Leite, S., De Sena, C.L., Machaldo, L.C., Frizera, A., Ribeiro, M.R.N. & Jontes, M.N. (2017).** Polymethyl Methacrylate (PMMA) Recycling for the Production of Optical Fiber Sensor Systems, 25(24), 1-10, Retrieved from November 27, 2017.
- [19] **Ali, U., Juhanni, K., Karim, A. & Buang, N.A. (2015).** Review of the Properties and Applications of Poly (MethylMethacrylate)(PMMA), *Polymer Reviews*, Taylor-Francis Pub.
- [20] **Moens, E.K.C., De Smit, K., Marien, Y.W., Trigillo, A.D., Van Steenberge, P.H.M., Van Geem, K.M., Dubois, J.L. & D'hooge, D.H. (2020).** Progress in Reaction Mechanisms and Reactor Technologies for Thermochemical Recycling of Poly(Methyl Methacrylate), *Polymers*, 2020(12), 1667.
- [21] **Youssef, A.R. (2019).** Properties & Manufacturing & Applications & Limitations of Polymethylmethacrylate, Researchgate Publications, Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/330180506>.
- [22] **Wypch, G. (2012).** *PMMA*, Handbook of Polymers, ChemTech Publishing, Toronto.
- [23] **Drobny, J.G. (2014).** *Chapter 13: Other Thermoplastic Elastomers*, Handbook of Thermoplastic Elastomers (2.nd Ed., 1.st Vol., pp. 291-294), Elsevier Corporation.
- [24] **Fakirov, S. (2005).** *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [25] **Babo, S., Ferreira, J.L., Ramos, A.M., Micheluz, A., Pamplona, M., Casimiro, M.H., Ferreira, L.M. & Melo, M.J. (2020).** Characterization and Long-Term Stability of Historical PMMA: Impact of Additives and Acrylic Sheet Industrial Production Processes, *Polymers*, 2020(12), 2198.
- [26] **Revell, P.A. (2014).** *Chapter 8: Acrylic cements for bone fixation in joint replacement*, Joint Replacement Technology (2.nd Ed., 1.st Vol, pp. 212-215), Elsevier Corporation.
- [27] **Goseki, R. & Ishizone, T. (2022).** *Polymethyl Metacrylate*, Polymer Chemistry, Royal Society And Chemistry Publishing.
- [28] **Ottenbrite, R.M. & Javan, R. (2005).** *Biological Structure*, Elsevier Corp., Richmond, VA.
- [29] **Manoukian, O.S., Stedman, T. & Kumbar, S.G. (2018).** *Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (Vol. 1, pp. 18-19) Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64098-9>.
- [30] **Zafar, M.S. (2020).** Prosthodontic Applications of Polymethyl Methacrylate (PMMA): An Update, *Polymers*, 2020(12), 2299.
- [31] **Sivakumar, M. & Rao, K.P. (2000).** Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) functional microspheres, *Reactive & Functional Polymers*, 2000(46), 29-37.
- [32] **Duval-Terrie, C. & Lebrun, L. (2006).** Polymerization and Characterization of PMMA, *Journal of Chemical Education* (Vol. 83, pp. 443-446), Retrieved form: [www.JCE.DivCHED.org](http://www.JCE.DivCHED.org).

- [33] **Karagöz, M.H. & Seven, Ş. (2019).** Poli (p-Tolil Metil Metakrilat)'ın Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, *BEU Journal of Science*, 8(3), 806-815.
- [34] **Saydam, N.(2012).** *Polimetil Metakrilat (PMMA) Plâstik Atıkların Katalitik Pirolyzi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [35] **İşler, R.(2001).** Plâstik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Rapor No. 2547), Ankara: Devlet Plânlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu.
- [36] **Yılmaz, B. (2015).** *PMMA/Nanohidroksiapatit Nanokompozitlerinin Sitotoksik Etkilerinin ve Hemouyumluluğunun Araştırılması*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- [37] **Tommaso, J.D. & Dubois, J.L. (2021).** Risk Analysis on PMMA Recycling Economics, *Polymers*, 2021(13), 2074.
- [38] **Ongaro, A.E., Howarth, N., Carrubba, V.L. & Kersaudy-Kerhoas, M. (2018).** Rapid Prototyping for Micro-Engineering and Microfluidic Applications: Recycled PMMA, a Sustainable Substrate Material, *Advances in Manufacturing Technology XXXII*, Retrieved September, 2018, from: <https://www.researchgate.net/publication/327582570>
- [39] **Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., Aguado, R., Olazar, M. & Bilbao, J. (2010).** Recycling Poly-(Methyl Methacrylate) by Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor, *Chemical Engineering and Processing*, 2010(49), 1089-1094, Elsevier Corporation.
- [40] **Smolders, K. & Baeyens, J. (2004).** Thermal degradation of PMMA in fluidised beds, *Waste Management*, 24(2004), 849–857.
- [41] **Popescu, V., Vasile, C., Brebu, M., Popescu, G.L., Moldovan, M., Prejmerean, C., Stanulet, L., Trişca-Rusu, C. & Cojocalu, I. (2009).** The characterization of recycled PMMA, *Journal of Alloys and Compounds*, 483(2009), 432–436.
- [42] **Achilias, D.S. (2007).** Chemical Recycling of Poly(Methyl Methacrylate) by Pyrolysis; Potential Use of the Liquid Fraction as a Raw Material for the Reproduction of the Polymer, *European Polymer Journal*, 43(2007), 2564–2575.
- [43] **Francis, R. (2017).** *Chapter 3.1.11: Chemical Recycling of Poly(methyl methacrylate)*, Recycling of Polymers, Wiley-WCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [44] **Tanrıver, K. (2018).** *Polimerik Malzemelerin Geri Dönüşüm Sistemleri ile Ayırıştırılması*, İstanbul Gedik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mekatronik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [45] **Polimer Geri Dönüşümü**, Erişim: 09.04.2022, <http://tasdelen@yaloiva.edu.tr>
- [46] **Achilias, D.S. (2012).** *Material Recycling-Trends and Perspectives*, Intech Publishing, Rijeka, Croatia.
- [47] **Manring, L.E. (1990).** Thermal Degradation of Poly(Methyl Methacrylate), American Chemical Society, *Macromolecules*, 1991(24), 3304-3309.

- [48] **Van der Venne, R. (2020).** *Feedstock reconstruction and characterization of poly(methyl methacrylate) towards chemical recycling*, Ghent University Faculty of Engineering and Architecture Master's Dissertation, Gent, Belgium.
- [49] **Kikuchi, Y., Hirao, M. & Ookubo, T. (2014).** Design of Recycling System for Poly(Methyl Methacrylate)(PMMA) Part 1: Recycling Scenario Analysis, *Int J Life Cycle Assess*, 2014(19), 120-129.
- [50] **Gong, J., Chen, X. & Tang, T. (2019).** Recent Progress in Controlled Carbonization of Waste Polymers, *Progress in Polymer Science*, 2019(94), 1-32.
- [51] **Al-Salem, S.M., Lettieri, P. & Baeyens, J. (2009).** Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW): A Review, *Waste Management*, Vol. 29, pp. 2625-2643.
- [52] **Placido, A.J. (2010).** *Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) Based Nanocomposites Enhanced With Carbon Nanotubes*, Master's Thesis of Master of Science in Chemical Engineering at the University of Kentucky, Lexington, Kentucky.
- [53] **Grause, G., Bueckens, A., Sakata, Y., Okuwaki, A. & Yoshioka, T. (2011).** Feedstock recycling of waste polymeric material, *Journal Mater Cycles Waste Management*, 2011(13), 265–282.
- [54] **Kutz, M. (2017).** *Applied Plastics Engineering Handbook Processing, Materials and Applications*, William Andrew is an a Elsevier Corporation, Cambridge, MA.
- [55] **Kaminsky, W., Predel, M. & Sadiki, A. (2002).** Feedstock Recycling of Polymers by Pyrolysis in a Fluidised Bed, *Polymer Degradation and Stability*, 85(2004), 1045-1050.
- [56] **Sasse, F. & Eming, G. (1998).** Chemical Recycling of Polymer Materials, *Chemical Engineering Technology*, 21(1998), 10.
- [57] **Kikuchi, Y., Hirao, M., Sugiyama, H., Papadokonstantakis, S., Hungerbühler, K., Ookubo, T. & Sasaki, A. (2012).** Design of recycling system for poly(methyl methacrylate)(PMMA). Part 2: process hazards and material flow analysis, *International Journal Life Cycle Assess*, 2014(19), 307–319.
- [58] **Shackelford, J.F. & Alexander, W. (2001).** *Materials Science And Engineering Handbook*, CRC Press, Baton Ronga, FL.
- [59] **Socrates, G. (2004).** Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, *Chapter 21: Polymers-Macromolecules* (3.rd Ed., pp. 720), John Wiley-Sons Ltd.
- [60] **Dong, J. & Ozaki, Y. (1996).** FTIR and FT-Raman Studies of Partially Miscible Poly(methyl methacrylate)/Poly(4-vinylphenol) Blends in Solid States, *Macromolecules*, 1997(30), 286-292.
- [61] **Nishikida, K. & Coates, J. (2003).** Infrared and Raman Analysis of Polymers, *Chapter 4.2.3: Methacrylate and Acrylate Polymers*, Marcel Dekker Inc.
- [62] **Table of Characteristic IR Absorptions**, Retrieved from: <https://ih.pmf.ukim.edu.mk/materials/download/6669c1363de52d32becb9a1546b799d0>
- [63] **Table of IR Absorptions**, Erişim: 29.10.202. <https://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html>

- [64] **Vijayakumari, G., Selvakumar, N, Jeyasubramanian, K. & Mala, R.** (2013). Investigation on the Electrical Properties of Polymer Metal Nanocomposites for Physiological Sensing Applications, *Physics Procedia*, 49(2013), 67-78.
- [65] **Huszank, R., Szilágyi, E., Szoboszlai, Z. & Szikszai, Z.** (2018). Investigation of chemical changes in PMMA induced by 1.6 MeV He<sup>+</sup> irradiation by ion beam analytical methods (RBS-ERDA) and infrared spectroscopy (ATR-FTIR), Retrieved May 11, 2018, from <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.05.016>.
- [66] **Duan, G., Zhang, C., Li, A., Yang, X., Lu, L. & Wang, X.** (2008). Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template, *Nanoscale Res Lett*, 3(2008), 118–122.
- [67] **Nagai, H.** (1963). Infrared Spectra of Stereoregular Polymethyl Methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 7(1963), 1697-1714.
- [68] **Mas Haris, M.R.H., Kathiresan, S. & Mohan, S.** (2010). FT-IR and FT-Raman Spectra and Normal Coordinate Analysis of Poly methyl methacrylate, *Der Pharma Chemica*, 2(4), 316-323.
- [69] **Kumar, M, Rocha, H., Nunes, J.P. & Pugazhenti, G.** (2018). Mechanical, thermal and morphological characteristics of poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanocomposites reinforced with Cu-Cr layered double hydroxide, 18.th European Conference on Composite Materials, Retrieved June 24-28, 2018, from <https://az659834.vo.msecnd.net/eventsairwesteuprod/production-public/2a2cbf554f424bb49ff8d1b58005fba3>
- [70] **Hashem, M., Al Rez, M.F., Fouad, H., Elsarnagawy, T., Eisharavy, M. A., Umar, A., Assery, M. & Ansari, S.G.** (2017). Influence of Titanium Oxide Nanoparticles on the Physical and Thermomechanical Behavior of Poly Methyl Methacrylate (PMMA): A Denture Base Resin, *Science Adventures Materials*, 9(6), 938-944.
- [71] **Hussain, R. & Mohammad, D.** (1998). X-ray Diraction Study of the Changes Induced During the Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) and Poly (Methacryloyl Chloride), *Turkish Journal of Chemistry*, 28(2004), 725-729.
- [72] **Abasi, C., Donbebe, W. & Dikio, E.D.** (2018). Adsorption Study of Lead(II) Ions on Poly(methyl methacrylate) Waste Material, *Asian Journal of Chemistry*, 4(2018), 859-867.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı-Soyadı** : Mehmet Onur KÖFTECİ.

### ÖĞRENİM DURUMU:

Lise : 2010-Malatya Beydağı Abdülkadir Eriş Anadolu Lisesi

Lisans : 2019-T.C. İnönü Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans : 2023-T.C. İnönü Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği  
A.B.D.

### MESLEKİ DENEYİM :

- 2018 T.C. Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Malatya Şeker Fabrikası'nda stajyer olarak çalıştı.
- 2020-2023 CASTPLAS by Pia Akrilik Sanayii Tic. Ve Ltd. Şti.nde Reaktör ve Hammadde Mühendisi olarak görev yaptı.
- 2023 yılından itibaren NURDİL Teknik Soğutma A.Ş.de Boyahane departmanında Boyama Şefi olarak görev yapıyor.