



B₂O₃ katkısının PET'in kimyasal bozunma davranışı, termal ve mekanik performansı üzerine etkisi

Bilal Demirel^{1,*}, Ali Yaraş², Fatih Akkurt³, Sedat Sürdem⁴

¹Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, 38039, Türkiye

²Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın, 74110, Türkiye

³Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06570, Türkiye

⁴Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı, Ankara, 06500, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:
İlk gönderi 25 Temmuz 2022
Kabul 12 Kasım 2022
Online 31 Aralık 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1148497

Anahtar kelimeler:
B₂O₃
Kimyasal bozunma
PET şişe
Termal ve mekanik özellik

ÖZET

Bu çalışmada, ekstrüzyon yöntemiyle bor oksit (B₂O₃) farklı miktarlarda (kütlece %0,05-0,8) polietilen tereftalat'a (PET) katkılanarak önce PET/B₂O₃ granülleri sonrasında ise sırasıyla enjeksiyon ve gerdirme-şişirme-kalıplama (SBM) yöntemleriyle şişe üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen PET/B₂O₃ kompozitler mekanik performans, kimyasal ve termal özellikler açısından karakterize edilmiştir. B₂O₃ içeriğinin artmasıyla PET kompozitin viskozitesi azaldı ve en düşük viskozite değeri %0,8 B₂O₃ katkısı için 0,385 dL/g olarak ölçülmüştür. %0,2'den daha yüksek B₂O₃ içeriği viskozitenin düşük olmasına neden olduğundan şişe üretimi gerçekleştirilememiştir. PET kompozitlerin kristalleşme sıcaklığı (T_c), B₂O₃ miktarının artışına bağlı olarak yaklaşık 8,2°C yükselmiştir. PET'in bozunması sonucu açığa çıkan izofoalik asit (IPA) üzerinde B₂O₃ katkısının herhangi bir etkisi görülmezken asetaldehit (AA) miktarında azalma, karboksilik asit (COOH) ve dietilen glikol (DEG) miktarında ise artış meydana gelmiştir. PET kompozit şişelerin mekanik performanslarının saf PET şişelerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, %0,05 ve %0,1 oranlarında B₂O₃ kullanımı PET şişelerin taşınması ve depolanması sırasında oluşabilecek sorunların azaltılmasına katkı sağlayabilir.

Effect of B₂O₃ additive on chemical decomposition behavior, thermal and mechanical performance of PET

ARTICLE INFO

Article History:
Received July 25, 2022
Accepted November 12, 2022
Available online December 31, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1148497

Keywords:
B₂O₃
Chemical decomposition
PET bottle
Thermal and mechanical properties

ABSTRACT

In this study, different amounts of boron oxide (B₂O₃) (0.05-0.8% by mass) were incorporated to polyethylene terephthalate (PET) by extrusion method, followed by production of PET/B₂O₃ granules and bottles using the injection and stretch-blow-molding (SBM) methods, respectively. The produced PET/B₂O₃ composites were characterized in terms of mechanical performance, chemical and thermal properties. With the increase of B₂O₃ content, the viscosity of PET composite decreased and the lowest viscosity value was measured as 0.385 dL/g for %0.8 B₂O₃ additive. Bottle could not be produced since B₂O₃ content higher than 0.2% caused low viscosity. The crystallization temperature (T_c) of PET composites increased by about 8.2°C due to the increase in the amount of B₂O₃. While there was no effect of B₂O₃ additive on isophthalic acid (IPA) released as a result of the degradation of PET, there was a decrease in the amount of acetaldehyde (AA) and an increase in the amount of carboxylic acid (COOH) and diethylene glycol (DEG). It was determined that the mechanical performances of PET composite bottles were higher than that of pure PET bottles. Therefore, the use of 0.05% and 0.1% B₂O₃ can contribute to reducing the problems that may occur during the transportation and storage of PET bottles.

1. Giriş (Introduction)

Gıda ambalaj sektöründe kullanılan polietilen tereftalat (PET), etilen glikol (EG) ve tereftalik asit (TA) veya dimetil tereftalat (DMT) polimerizasyonu ile üretilen bir termoplastiktir. Gaz bariyer performansının iyi olması,

yüksek şeffaflık, kolay işlenebilirlik ve nispeten düşük maliyet nedeniyle PET gıda ambalaj uygulamalarında en fazla tercih edilen üçüncü polimerdir. En popüler kullanım alanı şişe üretimi olup genellikle gazlı/gazsız içecekler, meyve suları, su gibi içeceklerin paketlenmesinde kullanılmaktadır [1, 2].

*Corresponding author: bilaldemirel@erciyes.edu.tr

PET hidrolitik, termal, kimyasal ve mekanik etki ile çeşitli mekanizmalar sonucu bozunabilir ve bu durum gıda ürünleri için ciddi bir tehdittir [3-5]. Nitekim, bu bozunma süreçleri sonunda PET bünyesinde renk değişimi, çatlak oluşumu gibi makro/mikro seviyede deformasyonlar meydana gelebilir [6]. Örneğin, PET'in hidrolitik bozunması ile amorf bölgedeki ester bağlarının kopması sonucu alkol ve asit fonksiyonel grupları açığa çıkar ve polimerin molekül ağırlığı azalır. Bu ise PET'in nem, karbondioksit ve oksijen geçirgenliğini olumsuz etkiler [7]. Termal bozunmada ise yaklaşık 250-350°C sıcaklık aralığında oksijen yokluğunda ester gruplarının parçalanmasıyla karbonil ve vinil esterler oluşur ki bu süreç önce vinil alkol sonra AA oluşuncaya kadar devam eder [8]. Bununla birlikte, etilen ve benzen'in yanı sıra çeşitli aromatiklerin ve aldehytlerin açığa çıkması da muhtemeldir [4]. Termal bozunmanın oksijen varlığında gerçekleşmesi durumunda ise bozunma PET ana zincirinde hidroperoksitlerin oluşmasıyla başlar ve farklı radikal reaksiyonlarla devam eder [3]. Yukarıda bahsi geçen bozunma türlerinin meydana gelmesi PET'in mekanik performansını, camı geçiş sıcaklığını (T_g) ve erime sıcaklığını (T_m) etkileyebilir [9].

PET'in bozunması sonucu özelliklerinde gözlenen olumsuzlukları en aza indirgeyebilmek amacıyla literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Örneğin; çok tabakalı bor nitrür kullanılarak PET'in termal ve mekanik özellikleri iyileştirilmiştir [10]. PET'e antibakteriyel özellik kazandırmak için titanyum dioksit (TiO_2) ve demir (III) oksit (Fe_2O_3), PET'in UV ışık geçirgenliğini arttırmak için ise çinko oksit (ZnO) katkı maddesi olarak kullanılmıştır [11, 12]. Nano boyuttaki hidroksiapatit'in (nHAp) farklı oranlarda (kütlece %0,1'den %0,8'e) PET'e katıldığı bir diğer çalışmada, nHAp miktarının artmasıyla açığa çıkan COOH miktarı üzerinde katalitik etki gösterirken AA miktarı üzerinde ise inhibisyon etkisi gösterdiği bildirilmiştir. Diğer taraftan, açığa

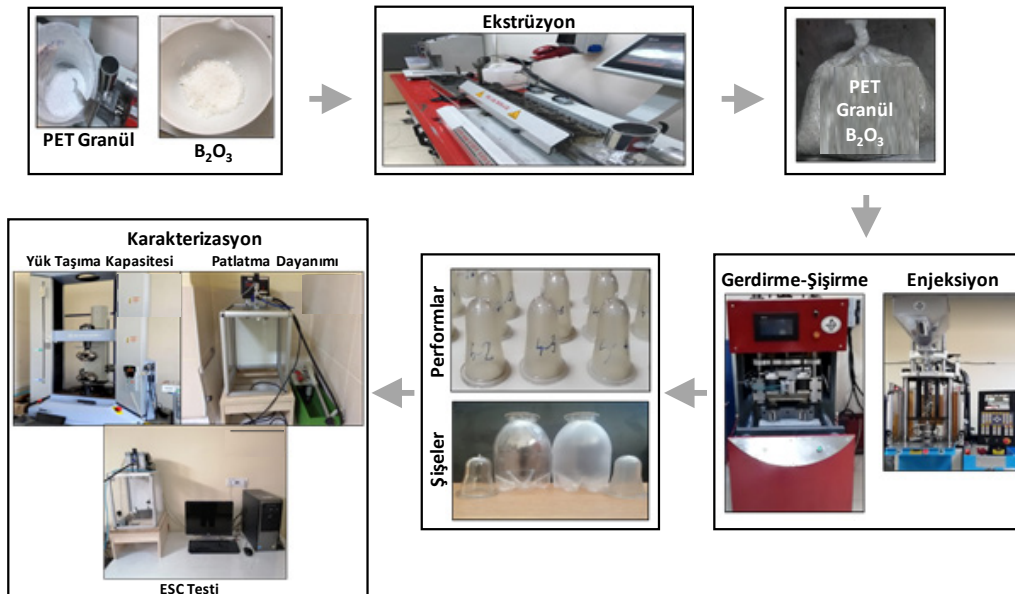
çıkan DEG ve IPA seviyelerinde saf PET'e nazaran önemli bir fark gözlenmemiştir [13].

Bor bileşikleri bir takım karakteristik özelliklerinden dolayı farklı uygulamalarda kullanılabilir. Alev geciktirici olarak çinko borat [14], piezoelektrik özellikteki lityum borat, yüksek optik performans özelliğine sahip baryum borat, ferroelektrik özellikteki kalsiyum borat [15] ve lüminesans özellik gösteren magnezyum borat [16] bileşikleri bunlardan bazılarıdır. Bir diğer bor bileşiği de borik asitin (H_3BO_3) dehidrasyonu sonucu elde edilen bor oksit'tir (B_2O_3). Bu çalışmada, PET polimer matrisine farklı oranlarda B_2O_3 eklenerek üretilen PET/ B_2O_3 kompozitlerinden şişe üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen şişelerin termal, mekanik ve kimyasal özelliklerine B_2O_3 katkısının etkisi incelenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Deneylerde katkı maddesi olarak kullanılan B_2O_3 analitik saflıkta olup Kimetsan Kimya'dan (Ankara/Türkiye) temin edilmiştir. 0,84 dL/g gerçek viskozite ve 1 ppm (maksimum) AA içeriğine sahip PET ise Köksan Plastik ambalaj firmasından (Gaziantep/Türkiye) granül formunda temin edilmiştir.

PET granülleri ve B_2O_3 tozları ekstrüzyon işleminden önce 80°C'de 24 saat süreyle kurutuldu. PET/ B_2O_3 kompozitler, uzunluk/çap oranı 40:1 olan birlikte dönen çift vidalı ekstrüderde (Gülmar Makina, Türkiye) 100 rpm vida dönme hızında eritilerek harmanlandı. Besleme bölgesinden nozula doğru ekstrüder sıcaklıkları 50, 200, 205, 210, 215 ve 220°C olarak ayarlandı. Kurutulmuş B_2O_3 tozları kütlece beş farklı oranda (kütlece %0,05, %0,1, %0,2, %0,4 ve %0,8) PET granülleri ile birlikte ekstrüdere beslendi. PET/ B_2O_3 kompozitleri ekstrüderden granül halinde alındı ve enjeksiyon prosesinde kullanılmak üzere kapalı bir kap içinde muhafaza edildi. PET/ B_2O_3 şişe üretimine ait proses akış diyagramı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. PET/ B_2O_3 şişe üretimine ait proses akış diyagramı (Process flow diagram of PET/ B_2O_3 bottle production).

Enjeksiyon kalıplama öncesinde üretilen PET/B₂O₃ granülleri 80°C'de 12 saat kurutuldu. Şişe üretimi için kurutulan granüller dikey enjeksiyon cihazına (YH-15V, Yuhdak Makina, Tayvan) beslenerek önkalıp (preform) kalıba enjekte edildi. Dikey enjeksiyon cihazının kalıp sıcaklığı 15°C, kovan bölgesel sıcaklıkları sırasıyla 260°C, 275°C ve 280°C olarak ayarlandı. Üretilen preformlara şişe üretimi için gerdirme-şişirme-kalıplama yöntemi uygulandı.

Yarı otomatik olan SBM makinesinde ısıtma işlemi sekiz adet IR lambaları tarafından sağlandı. SBM sürecinde önkalıbın yüzey sıcaklığı 90°C ile 95°C aralığında değişmektedir. Gerdirme ve şişirme sırasında basınç 0,5 saniye süreyle 0,09 MPa'da tutuldu. Ardından basınç 2 saniyede 1,5 MPa'a yükseltildi ve 1,5 MPa basınçta 2 saniye bekledi. Gerdirme çubuğunun hızı 0,75 m/s olup 1,13 saniyede şişe tabanına ulaştı. Şişirme işlemi boyunca kalıp sıcaklığı ve kalıpta kalma süresi sırasıyla 20°C ve 2 saniye olarak ayarlandı.

2.1. Karakterizasyon ve Analizler (Characterization and Analyses)

Deneylerde kullanılan B₂O₃ tozlarının partikül boyut dağılımı yaş yöntemine göre Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd. UK) kullanılarak gerçekleştirildi. Saf PET ve PET/B₂O₃ kompozitlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri (Perkin Elmer 400) 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 20 taramanın ortalaması alınarak gerçekleştirildi. B₂O₃, PET ve PET/B₂O₃ kompozitlerin faz yapıları 2 θ =5° ile 90° aralığında gerçekleştirilen X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri (Bruker AXS D8) ile belirlendi. Numunelerin yüzey morfolojik özellikleri de Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi (ZEISS LS-10) ile karakterize edildi.

Numunelerin termal özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Perkin Elmer Diamond) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) (Hitachi-High TechSTA-7300) analizleri ile belirlendi. DSC ve TGA analizleri 10°C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferinde gerçekleştirildi.

Viskozite ölçümleri için 50 mL'lik balon jøjeye 250 mg PET ve 25 mL çözücü karışımı (fenol/1,2-diklorbenzen) eklendi. Ardından PET'in çözelti içerisinde 110°C sıcaklıkta 30 dakika karıştırılarak çözülmesi sağlandı. Çözeltinin ortam sıcaklığına kadar soğuması bekledi. Viskozimetre ölçümleri Lauda viskozimetresi kullanılarak alındı ve sonuçlar dL/g olarak elde edildi.

AA, COOH, IPA ve DEG'in kimyasal bozunma analizleri sırasıyla F2013-01, DIN/ISO 2114, IQ10694 ve IQ10687 standartlarına göre yapıldı. COOH analizi için 4 g ve 50 mL (1:1 fenol/kloroform) bir behere alındı ve berrak çözelti elde edilinceye kadar 1 saat reflux yapıldı. Daha sonra çözeltiye oda sıcaklığında 0,5 mL %0,1 Etanolik tetrabromofenol blue çözeltisi eklendi ve karıştırıldı.

Hazırlanan çözeltinin rengi sarı renkten mavi renge dönünceye kadar 0,1 N Benzilalkolik KOH çözeltisi ile titre edildi. AA analizi için PET/B₂O₃ numuneleri sıvı azot ile soğutulduktan sonra öğütülerek 750 μ m'lik bir elekten geçirildi. Numunelerin oda sıcaklığına gelmesi için yaklaşık 10 dk bekledi, 0,2 g tartılan öğütülmüş numune analiz kabına (headspace) konuldu ve AA miktarı gaz kromatografisinde analiz edildi.

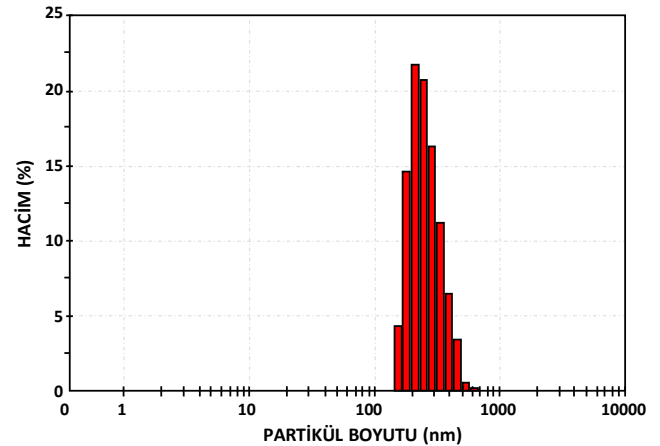
IPA ve DEG'nin analiz prosedürüne göre öğütülmüş numune 50 mL'lik ağzı kapalı bir kaba konulduktan sonra üzerine 10 mL standart çözelti ve 1 mg çinko asetat ilave edildi. Kap 22°C'deki fırında 2 saat boyunca bekletildi. Kabın sıcaklığı ortam sıcaklığına ulaştıktan sonra üzerine 15 mL kloroform ilave edildi. Numune membran filtreden geçirildi, süzüntü analiz kabına (headspace) alındı ve gaz kromatografisinde analizi gerçekleştirildi. Analizler üç tekrarlı gerçekleştirildi ve hesaplamalarda ortalama değerler kullanıldı.

Mekanik testler, EN ISO 527-3 standardına göre 100 mm/dk hızında çekme cihazı (DVT GP E NN) kullanılarak gerçekleştirildi. Her numune için çekme testi üç kez tekrarlandı ve ortalama değerler alındı.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. XRD, FTIR ve Partikül Boyut Analizleri (XRD, FTIR and Particle Size Analysis)

B₂O₃'ün partikül boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 2'de verilmiştir. Buna göre deneylerde kullanılan B₂O₃'ün ortalama partikül boyutunun 234,5 nm olduğu belirlenmiştir.

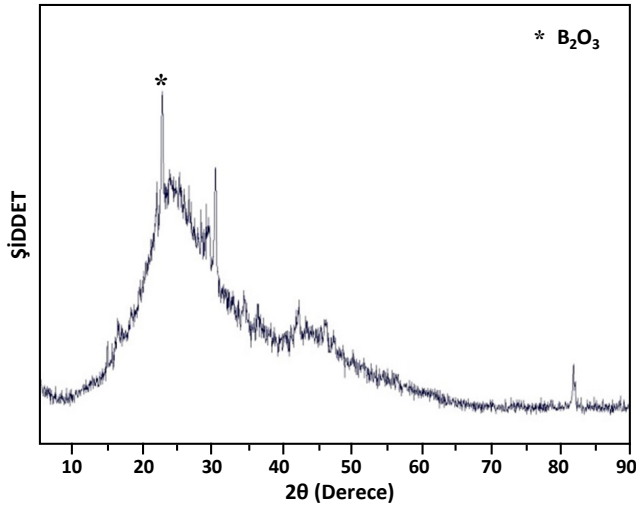


Şekil 2. B₂O₃'ün partikül boyut analizi (Particle size analysis of B₂O₃).

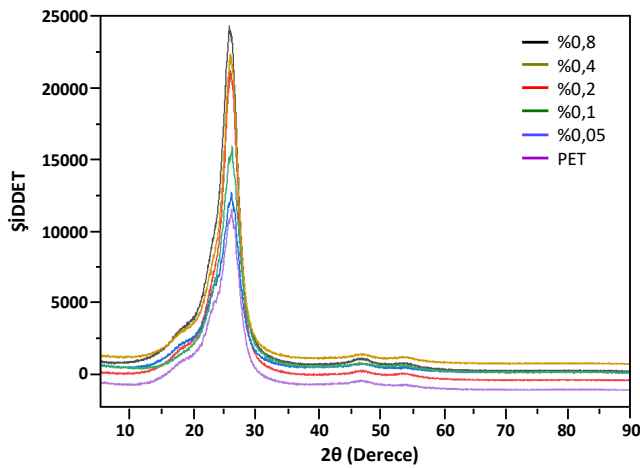
Şekil 3'de B₂O₃ tozlarının XRD grafiği verilmiştir. Buna göre; yaklaşık 24°'de B₂O₃'ün karakteristik piki gözlemlenmiştir. Şekil 4'deki saf PET ve PET/B₂O₃ kompozitlerin XRD verilerinde ise, yaklaşık 26,5°'de gözlenen pik PET'e aittir [13, 17, 18] ve pik şiddeti B₂O₃ ilavesiyle artmıştır.

Şekil 5'de görüldüğü üzere, 3100-2800 cm⁻¹ dalga sayısındaki IR spektrumları, PET'in karakteristik aromatik ve alifatik C-H gerilmelerine aittir. 1712 cm⁻¹ deki

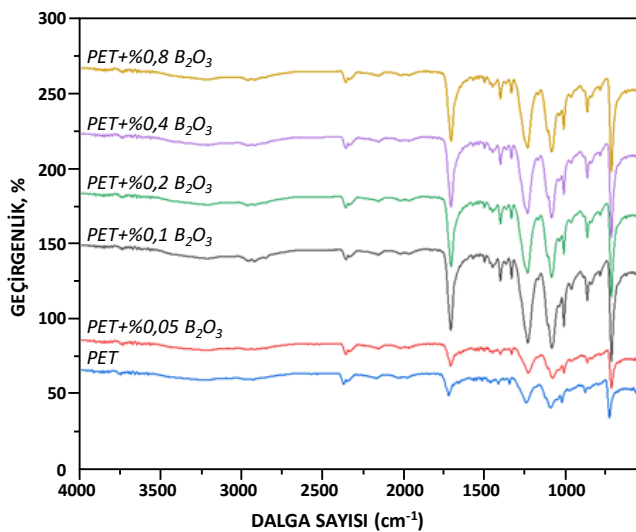
pik ve 1300 cm^{-1} civarındaki pikler sırasıyla PET bünyesindeki karbonil grubuna (C=O gerilmesi) ve ester gruplarına karşılık gelir. 1100 cm^{-1} ve 1165 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla metilen gruplarına ait gerilmelerden ve



Şekil 3. B_2O_3 'ün XRD grafiği (XRD graph of B_2O_3).



Şekil 4. Saf PET ve PET/ B_2O_3 kompozitlerin XRD grafikleri (XRD plots of pure PET and PET/ B_2O_3 composites).

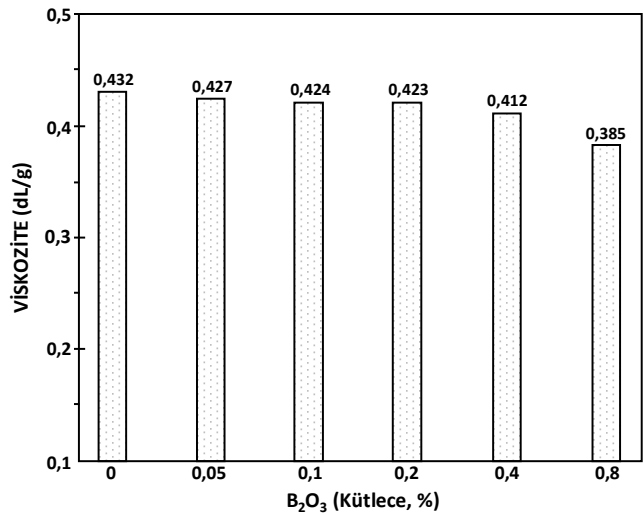


Şekil 5. Saf PET ve PET/ B_2O_3 kompozitlerin FTIR analiz sonuçları (FTIR analysis results of pure PET and PET/ B_2O_3 composites).

C-O-C asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [19, 20]. Ayrıca, B-O gerilme titreşimine ve B-O-B eğilme titreşimine ait pikler sırasıyla yaklaşık 722 cm^{-1} ve 1404 cm^{-1} 'de görülmektedir [21-23].

3.2. Viskozite Ölçümleri (Viscosity Measurements)

Şekil 6'da B_2O_3 'ün PET matrise dahil edilmesi durumunda viskozitenin azaldığı görülmektedir. Kütlece %0,8 B_2O_3 ilavesiyle saf PET'e göre viskozite %10,8 oranında azalarak $0,385\text{ dL/g}$ olarak ölçülmüştür. Bu duruma, PET yapısındaki H atomlarının B_2O_3 molekülü ile etkileşime girerek PET zincir hareketliliğini (dönme, itme, çekme vb.) arttırmasının neden olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde; TiO_2 , montmorillonit ve SiO_2 gibi inorganik katkı maddelerinin PET'in viskozitesini azalttığını gösteren çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür [24, 25].



Şekil 6. B_2O_3 katkısının viskoziteye etkisi (Effect of B_2O_3 additive on viscosity).

3.3. Mekanik Özellikler (Mechanical Properties)

Tablo 1'de görüldüğü üzere saf PET şişenin yük taşıma kapasitesi ($86,49\text{ N}$), kütlece %0,05 ve %0,1 B_2O_3 içeren PET şişelere kıyasla daha düşüktür. Saf PET şişe ile karşılaştırıldığında %0,1 B_2O_3 katkısıyla şişenin yük taşıma kapasitesi %27,76 oranında bir

Tablo 1. B_2O_3 katkısının PET şişelerin yük taşıma kapasitesi, büzülme, çevresel stres dayanımı ve iç basınç dayanımına etkisi (Effect of B_2O_3 additive on load carrying capacity, shrinkage, environmental).

B_2O_3 (%)	Yük Taşıma Kapasitesi (N)	Büzülme (%)	Çevresel Stres Çatlaması (dk.)	İç Basınç Dayanımı (MPa)
0,00	86,49	26,90	0,3	6,61
0,05	134,80	28,04	4,0	5,44
0,10	110,5	29,39	-	4,14
0,20	68,40	-	-	-
0,40			Şişe üretilmedi	
0,80			Şişe üretilmedi	

artış göstermiştir. Bu artış B_2O_3 ilavesinin PET polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini sınırlandırmasına atfedilebilir [13]. Demirel vd. kütlece %0,05'den %0,8 oranına kadar farklı CaB_2O_4 oranları için PET şişelerin yük taşıma kapasitelerini ölçmüşler ve %0,8 CaB_2O_4 içeren şişelerin yük taşıma kapasitesinin saf PET şişeye nazaran yaklaşık %208 daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir [26]. Bu çalışmada ise %0,4 ve %0,8 B_2O_3 katkılı PET kompozit granüller üretilmiştir ancak bu katkı oranlarında viskozite düşük olduğundan dikey enjeksiyon cihazı ile şişe üretimi gerçekleştirilememiştir (Şekil 6). Ayrıca, %0,2 B_2O_3 içeren şişenin yük taşıma kapasitesi saf PET şişesinden daha düşüktür (68,4 N). Bunun daha yüksek B_2O_3 oranlarında PET yapısının bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 3'deki kimyasal bozunma ürünlerinden COOH miktarındaki artış buna işaret etmektedir.

Saf PET ve B_2O_3 katkılı şişelerin büzülme değerleri %26,9 ile %31,97 arasında değişim göstermektedir. Saf PET şişeye kıyasla B_2O_3 katkısının büzülmeyi artırdığı açıktır. Bu artışta şişe ağırlığının ve şişe gövde kalınlığının etkili olduğu düşünülmektedir. Bu, şişenin birim ağırlığının (ağırlık/alan) artışı anlamına gelir ki böylece gerdirme işlemi sırasında şişe tabanına daha fazla malzeme taşınır (Tablo 2) [26].

Tablo 2. Şişelerin baş, gövde ve taban bölgelerindeki ağırlık dağılımları (Weight distribution of bottles in the head, body and base regions).

B_2O_3 (%)	Baş (g)	Gövde (g)	Taban (g)
0,00	5,8	113	2,3
0,05	5,6	1,1	2,5
0,10	5,8	1,0	2,6
0,20	5,6	0,9	2,8
0,40	-	-	-
0,80	-	-	-

PET şişeler, kullanım ve uygulama alanlarına bağlı olarak aynı anda hem mekanik gerilmelere hem de içinde bulunan çeşitli akışkanlara maruz kalabilir [27]. Bu olayların şişelerin mekanik performansları üzerindeki etkileri "çevresel stres çatlama testi (ESC)" ile belirlenebilir. Bu test, sodyum hidroksit (NaOH) gibi agresif çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu test yönteminde, kimyasal bozunma sonucu PET zincirlerini kısaltarak daha düşük molekül ağırlığına sahip makromoleküllerin oluşumuna neden olduğundan NaOH çözeltisi kullanıldı [28]. Bu çalışmadaki ESC testleri, test süresini kısaltmak amacıyla %2'lik NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi [29]. Tablo 1'deki verilere göre, %0,05 B_2O_3 ilavesiyle PET şişenin ESC değeri 4 dakika olarak ölçülürken %0,1 ve %0,2 B_2O_3 katkı oranlarındaki şişelerin ESC değeri ölçülemedi. Bu durumun, NaOH çözeltisinin varlığından dolayı sudaki OH gruplarına karşı ilgisi yüksek olan bor elementinin reaksiyona girerek borik asite dönüşmesinden ve bu nedenle PET zincir bütünlüğünün kaybolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

B_2O_3 katkılı şişelerde iç basınç dayanımı açısından saf PET şişeye göre azalma meydana gelmiştir. B_2O_3 katkı oranına bağlı olarak iç basınç dayanımındaki azalmaya PET ve B_2O_3 arasındaki zayıf etkileşim ve B_2O_3 'ün polimer matristeki homojen olmayan dağılımı neden olabilir [30, 31].

3.4. Kimyasal Bozunma (Chemical Decomposition)

Isıl ve oksidatif bozunma esnasında PET bünyesinde meydana gelen esterleşme tepkimeleri ortamdaki karboksil uç gruplarının miktarında artışa sebep olur. Diğer bir ifadeyle, PET'in ısıl kararlılığı karboksil uç gruplarının varlığından etkilenir. Tablo 3'deki numunelerin kimyasal bozunma verilerine göre; saf PET'in COOH⁻ bozunma değeri 60,05 mmol/kg olup B_2O_3 ilavesiyle bu değer artarak en yüksek 85,19 mmol/kg seviyesine ulaşmıştır. Bu durum, B_2O_3 varlığında PET zincirlerinin kırılarak uç grupların açığa çıkmasından kaynaklanabilir. Nitekim, PET'in hidrolizi ile açığa çıkan COOH⁻ miktarının artması beklenen bir durumdur [7]. Benzer şekilde, CaB_2O_4 [26] ve nHAp'ın [13] PET'e katkılı olduğu literatürdeki çalışmalarda artan katkı oranlarının COOH⁻ degradasyonu üzerinde katalitik etkisinin olduğu bildirilmiştir.

Tablo 3. Saf PET ve PET/ B_2O_3 kompozitlerin kimyasal bozunma sonuçları (Chemical degradation results of pure PET and PET/ B_2O_3 composites).

B_2O_3 (%)	DEG (kütlece %)	IPA (%)	AA (ppm)	COOH (mmol/kg)
0,00	1,52	1,81	6,36	60,05
0,05	1,76	1,76	6,30	65,91
0,10	1,79	1,77	5,79	77,86
0,20	1,79	1,79	5,23	79,58
0,40	1,80	1,80	4,98	83,69
0,80	1,81	1,81	4,46	85,19

Saf PET'in AA değeri 6,36 ppm iken artan B_2O_3 katkı oranıyla bu değerde kısmi bir azalma kaydedilmiştir. Bu azalmanın açığa çıkan AA bünyesindeki hidrojen iyonlarının B_2O_3 yapısındaki bor iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, kimyasal bozunma sonucu açığa çıkan DEG miktarı da B_2O_3 içeriğine bağlı olarak artış göstermiştir. Diğer taraftan, B_2O_3 katkısı IPA'nın kimyasal bozunması üzerinde herhangi bir katalitik veya inhibisyon etki göstermemiştir. Katkı maddesi olarak nHAp'ın PET matrisine katkılı olduğu çalışmada da kimyasal bozunma ürünleri için benzer sonuçlar elde edilmiştir [13].

3.5. Termal Özellikler (Thermal Properties)

Saf PET ve PET/ B_2O_3 kompozitlerin T_g , T_m ve T_c Tablo 4'de verilmiştir. Buna göre; T_m sıcaklıklarında herhangi bir değişim olmazken T_g sıcaklığı saf PET'e kıyasla en fazla 1,2°C azalmıştır. Polimer matrisine katkı maddelerin ilave edilmesinin polimer kompozitin kristalleşme sıcaklığını etkilediği bilinmektedir [32, 33]. Bu

çalışmada, PET/B₂O₃ kompozitlerin kristalleşme sıcaklıkları saf PET'e kıyasla daha yüksektir. Daha önceki çalışmalarda çeşitli katkı maddelerinin PET bünyesine dahil edilmesiyle kristalleşme sıcaklıklarının arttığı bildirilmiştir [34-36].

Tablo 4. Saf PET ve PET/B₂O₃ kompozitlerin T_m, T_g ve T_c değerleri (T_m, T_g and T_c values of pure PET and PET/B₂O₃ composites).

B ₂ O ₃ (%)	T _m (°C)	T _g (°C)	T _c (°C)
0,00	249,3	81,2	188,4
0,05	249,4	80,9	192,2
0,10	249,2	80,8	193,6
0,20	249,4	80,0	195,7
0,40	249,4	80,3	196,1
0,80	249,8	80,0	196,6

3.6. SEM Analizi (SEM Analysis)

Şekil 7'deki SEM görüntülerinde, saf PET ve B₂O₃ katkılı PET kompozitlerin yüzeylerinde farklı boyutlarda mikro çatlaklar görülmektedir. Saf PET'e kıyasla PET/B₂O₃ kompozitlerdeki çatlakların azaldığı görülmektedir. Bu, ambalajların bariyer özelliklerinin geliştirilmesi açısından önemlidir. Böylece, B₂O₃ bileşiğinin PET bünyesindeki mikro çatlakları azaltarak H₂O, CO₂ ve O₂ geçirgenliğini de azaltacağı düşünülmektedir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

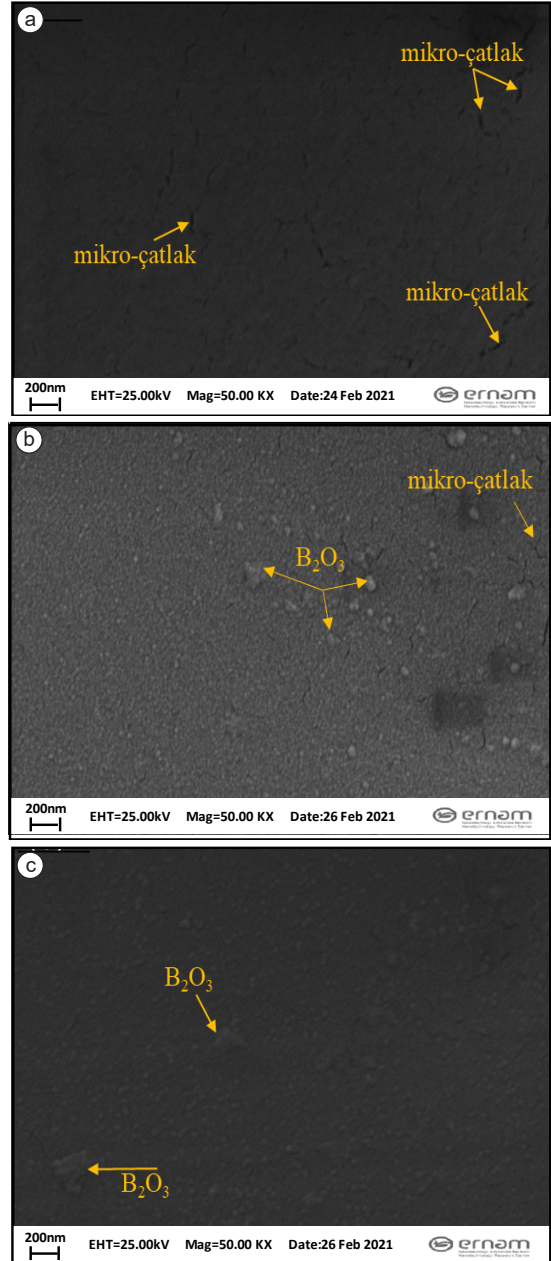
Bu çalışma kapsamında elde edilen deneysel bulgular aşağıda listelenmiştir;

Artan B₂O₃ katkı oranı ile viskozite azalma eğilimindedir. En düşük viskozite değerine (0,385 dL/g) %0,8 B₂O₃ içeriğinde ulaşılmıştır. Viskozite de meydana gelen bu düşüş nedeniyle dikey enjeksiyon cihazı kullanılarak şişe üretimi gerçekleştirilememiştir. Dolayısıyla, şişe üretiminin gerçekleştirilebilmesi için %0,2'den daha yüksek B₂O₃ katkı oranlarında çalışılmaması önerilmektedir.

T_m sıcaklığında ciddi bir değişim söz konusu değilken saf PET'e kıyasla %0,8 B₂O₃ katkı oranı için T_g sıcaklığı 1,2°C azalmış ve T_c sıcaklığı yaklaşık 8,2°C artış göstermiştir.

B₂O₃ katkısının PET'in bozunması sonucu açığa çıkan IPA üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Diğer taraftan, artan B₂O₃ içeriği AA miktarını azaltırken DEG ve COOH miktarında artışa neden olmuştur. Bu şekilde, B₂O₃ varlığının PET'in bazı kimyasal bozunma reaksiyonlarını inhibe edebilmesi gıda kalitesine ve dolayısıyla da halk sağlığına önemli katkılar sağlayabilir.

Sonuçlar, PET kompozit şişelerin mekanik performanslarının saf PET şişeden üstün olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla belirtilen oranlarda B₂O₃



Şekil 7. Saf PET (a), %0.05 B₂O₃ katkılı PET (b) ve %0.1 B₂O₃ katkılı PET numunelerin SEM görüntüleri (SEM images of pure PET (a), 0.05% B₂O₃ added PET (b), and 0.1% B₂O₃ added PET samples).

kullanımı gıda ihtiva eden PET şişelerin taşınması ve depolanması sırasında oluşabilecek sorunları azaltabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma TENMAK-BOREN Bor Araştırma Enstitüsü (Proje No: 2019-31-07-25-004) tarafından finansal olarak desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Gerassimidou, S., Lanska, P., Hahladakis, J. N., Lovat, E., Vanzetto, S., Geueke, B., ... Lacovidou, E. (2022). Unpacking the complexity of the PET drink bottles value

- chain: A chemicals perspective. *Journal of Hazardous Materials*, 430, 128410.
- [2] Kawai, F. (2021). Emerging strategies in polyethylene terephthalate hydrolase research for biorecycling. *ChemSusChem*, 14(19), 4115-4122.
- [3] Venkatachalam, S., Nayak, S. G., Labde, J. V., Gharal, P. R., Rao, K., & Kelkar, A. K. (2012). Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate). In *Polyester* (pp. 75-98). *InTech Rijeka, Croatia*.
- [4] Das, P., & Tiwari, P. (2019). Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochimica Acta*, 679, 178340.
- [5] Mutsuga, M., Tojima, T., Kawamura, Y., & Tanamoto, K. (2005). Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 22(8), 783-789.
- [6] Frache, A., & Camino, G. (2012). *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri, Collana AIM testi*, Edizioni Nuova Cultura, Roma (Italy), ISBN 978886134817.
- [7] Golike, R. C., & Lasoski Jr, S. W. (1960). Kinetics of hydrolysis of polyethylene terephthalate films. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(7), 895-898.
- [8] McIntyre, J. E. (2005). *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin*. Taylor & Francis US.
- [9] Demirel, B., Kılıç, E., Yaraş, A., Akkurt, F., Daver, F., & Gezer, D. U. (2022). Effects of magnesium borate on the mechanical performance, thermal and chemical degradation of polyethylene terephthalate packaging material. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 38(4), 589-607.
- [10] Sahoo, A., Gayathri, H. N., Sai, T. P., Upasani, P. S., Raje, V., Berkman, J., & Ghosh, A. (2020). Enhancement of thermal and mechanical properties of few layer boron nitride reinforced PET composite. *Nanotechnology*, 31(31), 315706.
- [11] Hwang, S. H., Kim, Y. K., Seo, H. J., Hong, S. H., Lim, S. K., Lee, S. H., & Kim, D. K. (2019). The morphological effects of ZnO upon the antimicrobial and deodorant activities of polyethylene terephthalate/ZnO composite filaments. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(12), 7721-7728.
- [12] Calvo, M. E., Castro Smirnov, J. R., & Míguez, H. (2012). Novel approaches to flexible visible transparent hybrid films for ultraviolet protection. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50(14), 945-956.
- [13] Demirel, B., Inaner, N. B., Gezer, D. U., Daver, F., Yaras, A., & Akkurt, F. (2021). Chemical, thermal, and mechanical properties and ultraviolet transmittance of novel nano-hydroxyapatite/polyethylene terephthalate milk bottles. *Polymer Engineering & Science*, 61(7), 2043-2054.
- [14] Mergen, A., Tektas, E., Karakoc, G., & Gündüz, M. (2003). Effect of process variables on the fabrication of zinc borate by a wet chemical method. *CFI. Ceramic Forum International* (Vol. 80, E40-E50).
- [15] Li, J., Gao, S., Xia, S., Li, B., & Hu, R. (1997). Thermochemistry of hydrated magnesium borates. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 29(4), 491-497.
- [16] Furetta, C., Kitis, G., Weng, P. S., & Chu, T. C. (1999). Thermoluminescence characteristics of MgB4O7: Dy, Na. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 420(3), 441-445.
- [17] Vedula, J., & Tonelli, A. E. (2007). Reorganization of poly (ethylene terephthalate) structures and conformations to alter properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(7), 735-746.
- [18] Zhang, G. Q., Sun, F., Gao, L. P., Wang, L. N., Shao, M., & Liu, J. Q. (2007). Thermodynamics properties and isothermal crystallization kinetics of carbon black/poly (ethylene terephthalate) composites. *Journal of Composite Materials*, 41(12), 1477-1485.
- [19] Ganeshan, G., Shadangi, K. P., & Mohanty, K. (2018). Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats-Redfern method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(2), 1803-1816.
- [20] Holland, B. J., & Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(6), 1835-1847.
- [21] Rojas, S. S., Yukimitu, K., De Camargo, A. S. S., Nunes, L. A. O., & Hernandez, A. C. (2006). Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35), 3608-3612.
- [22] Özdemir, Z., Özbayoğlu, G., & Yilmaz, A. (2007). Investigation of thermoluminescence properties of metal oxide doped lithium triborate. *Journal of Materials Science*, 42(20), 8501-8508.
- [23] Pekpak, E., Yilmaz, A., & Özbayoğlu, G. (2011). The effect of synthesis and doping procedures on response of lithium tetraborate. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2466-2472.
- [24] Harris, B. (1999). *Engineering composite materials*, (2nd Edition). The Institute of Materials.
- [25] Ari, A. G. (2009). Investigation of the effects of various nanoparticles on properties of polymer nanocomposites. [Ph.D. Thesis, İstanbul University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 283157). Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4-7 .
- [26] Inaner, N. B., Demirel, B., Yaras, A., Akkurt, F., & Daver, F. (2022). Improvement of environmental stress cracking performance, load-carrying capacity, and UV light barrier property of polyethylene terephthalate packaging material. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(7), 2352-2361.
- [27] Barros, A. B. D. S., Farias, R. D. F., Siqueira, D. D., Luna, C. B. B., Araújo, E. M., Rabello, M. S., & Wellen, R. M. R. (2020). The effect of ZnO on the failure of PET by environmental stress cracking. *Materials*, 13(12), 2844.
- [28] Wright, D. C. (1996). *Environmental stress cracking of plastics*, Rapra Technology Limited.
- [29] Moskala, E. J. (1998). A fracture mechanics approach

to environmental stress cracking in poly (ethyleneterephthalate). *Polymer*, 39(3), 675-680.

- [30] Leong, Y. W., Ishak, Z. A. M., & Ariffin, A. (2004). Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(5), 3327-3336.
- [31] Thio, Y. S., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Weinberg, M. (2002). Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles. *Polymer*, 43(13), 3661-3674.
- [32] Wan, T., Chen, L., Chua, Y. C., & Lu, X. (2004). Crystalline morphology and isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(4), 1381-1388.
- [33] Farhoodi, M., Mousavi, S. M. A., Sotudeh-Gharebagh, R., Emam-Djomeh, Z., & Oromiehie, A. (2014). Effect of spherical and platelet-like nanoparticles on physical and mechanical properties of polyethylene terephthalate. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(8), 1127-1138.
- [34] Guan, G., Li, C., Yuan, X., Xiao, Y., Liu, X., & Zhang, D. (2008). New insight into the crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(21), 2380-2394.
- [35] Farhoodi, M., Mohammadifar, M. A., Mousavi, M., Sotudeh-Gharebagh, R., & Emam-Djomeh, Z. (2017). Migration kinetics of ethylene glycol monomer from pet bottles into acidic food simulant: effects of nanoparticle presence and matrix morphology. *Journal of Food Process Engineering*, 40(2), e12383.
- [36] Bandyopadhyay, J., Ray, S. S., & Bousmina, M. (2007). Thermal and thermo-mechanical properties of poly (ethylene terephthalate) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(4), 614-623.