

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİ AJANLARIN, GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ  
POLİPROPİLENİN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mete Evren BERKTAŞ**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**AĞUSTOS 2019**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİ AJANLARIN, GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ  
POLİPROPİLENİN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mete Evren BERKTAŞ**

**145101010**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ**

**AĞUSTOS 2019**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mete Evren BERKTAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİ AJANLARIN, GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİPROPİLENİN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ**  
Yalova Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ**  
Yalova Üniversitesi

**Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR**  
Marmara Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi İdris KARAGÖZ**  
Yalova Üniversitesi

**Teslim Tarihi : 26 Temmuz 2019**

**Savunma Tarihi : 23 Ağustos 2019**





*Aileme,*





## ÖNSÖZ

Öncelikle, danışmanlığımı üstelenen, pek çok konuda tecrübesini ve bilgisini benden esirgemeyen ve beni yönlendiren Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ 'e, yardımlarından ve öğreticiliğinden ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitim hayatım boyunca desteğini hissettiğim, Sayın Prof. Dr. İsmail Gökhan TEMEL 'e ve tez çalışmam boyunca beni sürekli yönlendiren, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi İdris KARAGÖZ 'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, çalışmalarım esnasında destek veren ve yardımcı olan değerli meslektaşım Sayın Aysun EKİNCİ 'ye de teşekkür ederim.

Uzun yıllardır devam eden dostluğumuz ve gönül birliğimizin yanında, çalışmalarımın tamamlanması için de değerli zamanlarını benim için kullanan ve sürekli yanımda olan değerli meslektaşlarım, Sayın Zehra Betül AHİ 'ye ve Uğur BALTA 'ya teşekkür ederim. Hem çalışmam için malzemelerin hazırlanması sürecindeki yardımları için hem de Yalova Üniversitesi, Polimer İşleme Laboratuvarı 'nda yarattığı pozitif ve çözüm odaklı ortam için Öğr. Gör. Sayın Hüseyin Çağdaş ASLAN 'a teşekkürlerimi sunarım.

PETKİM Petrokimya Holding A.Ş 'den değerli yöneticilerim, Sayın Sultan GARAYEV 'e, Ayhan EZDEŞİR 'e, Atakan BÜYÜKADA 'ya, Hikmet Tahsin Uğur OKUTAN 'a desteklerinden ötürü ve değerli çalışma arkadaşlarım Adalet KUL 'a, Bige BATI 'ya, Halit TUNCAY 'a ve Alp ALPARSLAN 'a katkılarından ve yardımlarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca bana her zaman destek olan, her konuda beni cesaretlendiren, en iyi şekilde hayata hazırlanmam için beni zorlayan ve bu amaçla çabalayan annem, Hatice DAĞLI 'ya ve kendi ailesini kurana kadar, tüm enerjisini bana harcayan dünyanın en şanslı çocukları olan yeğenlerimin annesi, değerli ablam, Çilem YARAMIŞ 'a minnetlerimi sunarım.

Tanıştığım günden bu yana sevgisini, sıcaklığını ve desteğini içimde hissettiğim, özellikle son yıldaki yoğun çalışmalarım esnasında, onlarla geçirmem gereken zamanlarından fedakarlık eden, tüm mücadelelerimde yanımda olmasını istediğim değerli eşim, Merve BERKTAŞ 'a ve oğlumuz Ömer Ceyhun BERKTAŞ 'a teşekkür ederim.

Temmuz 2019

METE EVREN BERKTAS  
Kimya Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	2
1.2 Literatür Özeti.....	4
1.3 Hipotez.....	20
<b>2 GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>23</b>
2.1 Polimerlerin Tarihçesi .....	23
2.2 Polipropilen ve Kullanım Alanları .....	32
2.3 Polimerlerin Termal Degredasyonu.....	35
2.4 Polimerlerin Geri Dönüşümü ve Geri Dönüşüm Polipropilen .....	36
2.5 Polimerlerde Çekirdeklenme ve Kristallenme.....	39
2.6 Çekirdekleştirici Katkılar ve Kullanım Amaçları.....	43
<b>3 MATERYAL ve METOD</b> .....	<b>47</b>
3.1 Malzeme Hazırlığı .....	47
3.1.1 Polipropilen .....	47
3.1.2 Çekirdekleştirici/berraklaştırıcı katkı .....	47
3.1.3 Geri dönüşüm polipropilen.....	48
3.2 Test Metodları.....	51
3.2.1 Eriyik akış indeksi (MFI) analizleri.....	51
3.2.2 Sertlik analizleri (Shore 9).....	51
3.2.3 Bükülme dayanımı analizleri.....	51
3.2.4 Çekme analizleri .....	51
3.2.5 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri .....	52
<b>4 BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	<b>53</b>
4.1 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizleri .....	53
4.2 Sertlik Analizleri (Shore 9).....	54
4.3 Bükülme Dayanımı Analizleri (Flexural Modulus).....	55
4.4 Çekme Analizi .....	58
4.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri.....	61
<b>5 SONUÇ ve ÖNERİLER</b> .....	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>71</b>
<b>EKLER</b> .....	<b>75</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>81</b>



## KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>i-PP</b>	: İzotaktik Polipropilen
<b>recPP</b>	: Geri dönüşüm/Tekrar İşlenmiş Polipropilen
<b><math>\alpha</math>-PP</b>	: $\alpha$ Kristal Yapıda İzotaktik Polipropilen
<b><math>\beta</math>-PP</b>	: $\beta$ Kristal Yapıda İzotaktik Polipropilen
<b>ÇA</b>	: Çekirdekleştirici ve Berraklaştırıcı Katkı/Ajan
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>NaOBz</b>	: Sodyum Karboksilat Tuzları
<b>NA-S</b>	: Sorbitol Asetat Tuzları
<b>NA-P</b>	: Fosfat Ester Tuzları
<b>HDT</b>	: Heat Deflection Temperature
<b>ÇDKNT</b>	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp – Multiwall Carbon Nanotube
<b>KNT</b>	: Karbon Nanotüp – Carbon Nanotube
<b>KNF</b>	: Karbon Nanofiber – Carbon Nanofiber
<b>LiBe</b>	: Lityum Benzoat
<b>Millad</b>	: Sorbitol Türevi Çekirdekleştirici Ajan
<b>XRD</b>	: X-Ray Saçılma – X-Ray Diffraction
<b>MFI</b>	: Eriyik Akış İndeksi – Melt Flow Index
<b>DMA</b>	: Dinamik Mekanik Analiz – Dynamic Mechanical Analysis
<b>TMC-328</b>	: N, N', N'' trisikloheksil 1,3,5 benzen trikarboksilamid
<b>TMB</b>	: Arilamid Türevi $\beta$ Çekirdekleştirici Ajan
<b>MA</b>	: Maleik Anhidrit
<b>ZnAA</b>	: Çinko Adipat
<b>AA</b>	: Adipik Asit
<b>ZnO</b>	: Çinko Oksit
<b>MPa</b>	: Megapascal (Newton/milimetrekare)
<b>y.y.</b>	: Yüzyıl
<b>POM</b>	: Polarize Optik Mikroskop
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskobu – Transmission Electron Microscope
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskop
<b>T<sub>g</sub></b>	: Camı Geçiş Sıcaklığı
<b>T<sub>c</sub></b>	: Kristalizasyon Pik Sıcaklığı
<b>T<sub>m</sub></b>	: Erime Sıcaklığı
<b>LDPE</b>	: Alçak Yoğunluklu Polietilen
<b>MDPE</b>	: Orta Yoğunluklu Polietilen
<b>LLDPE</b>	: Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
<b>VLDPE</b>	: Çok Alçak Yoğunluklu Polietilen
<b>HDPE</b>	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
<b>HMWPE</b>	: Yüksek Molekül Ağırlıklı Yüksek Yoğunluklu Polietilen
<b>UHMWPE</b>	: Çok Yüksek Molekül Ağırlıklı Yüksek Yoğunluklu Polietilen
<b>PB-1</b>	: Polibütillen



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1</b> Hazırlanan numunelerin formülasyonu ve numune kodları.....	21
<b>Tablo 1.2</b> Yapılacak testler, test metotları ve sonuç birimleri.....	21
<b>Tablo 2.1</b> Polimerlerin sınıflandırılması.....	27
<b>Tablo 2.2</b> Çeşitli polimerlerin sentezlenme tarihleri ve kullanım alanları[28]. .....	30
<b>Tablo 2.3</b> Bazı polimerlerin yapısal sınıflandırması ve yoğunlukları[29]. .....	32
<b>Tablo 2.4</b> Farklı eriyik akış oranlarındaki polipropilenin kullanım alanları. ....	35
<b>Tablo 3.1</b> Petkim petoplen MH-418 isimli ürünün bazı özellikleri.....	47
<b>Tablo 3.2</b> Hazırlanan numunelerin formülasyonu ve numune kodları.....	49
<b>Tablo 3.3</b> Ekstrüzyon parametreleri. ....	50
<b>Tablo 3.4</b> Enjeksiyon parametreleri. ....	50
<b>Tablo 4.1</b> Tüm numuneler için MFI test sonuçları.....	54
<b>Tablo 4.2</b> Shore 9 sertlik analiz sonuçları. ....	55
<b>Tablo 4.3</b> Tüm numunelerin bükülme dayanımı analiz sonuçları. ....	56
<b>Tablo 4.4</b> Tüm numunelerin bükülme dayanımı analiz sonuçları.....	59
<b>Tablo 4.5</b> İzotaktik polipropilen 'in saf ve katkılı durumlarındaki çekme testi analiz sonuçları.....	60
<b>Tablo 4.6</b> Geri dönüşüm içeren polipropilen numunelerinin çekme testi sonuçları..	61





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 Çekirdekleştirici katkıların kristallenme pik sıcaklığına etkisi [1].....	4
Şekil 1.2 Homojen ve heterojen çekirdeklenme [10].....	5
Şekil 1.3 Homojen ve heterojen çekirdeklenmenin optik mikroskop görüntüsü.....	6
Şekil 1.4 Beraklaştırıcı katkı içeren ve içermeyen polipropilen ürün [24].....	7
Şekil 1.5 Katkısız PP 'nin (a) ve % 0,5 oranında katkı içeren PP 'nin polarize optik mikroskop görüntüsü.....	9
Şekil 1.6 Çeşitli oranlarda ÇDKNT katkı içeren numunelerin X-Ray saçılma grafikleri ve DSC analizler ile kristallenme pik sıcaklıkları karşılaştırması [5].....	10
Şekil 1.7 TMC 'nin kimyasal yapısı [6].....	11
Şekil 1.8 Farklı oranlarda TMC içeren numunelerin X-Ray saçılma analizleri grafikleri [6].....	11
Şekil 1.9 Saf i-PP (a), TMC 0.05 (b), TMC 0.1 (c), TMC 0.5 (d) kodlu numunelerin polarize optik mikroskop görüntüleri (Tüm görüntülerin ölçeği a ile aynıdır) [6].....	12
Şekil 1.10 Saf i-PP ve %0,01 oranında çekirdekleştirici içeren numunelerin 135°C 'deki POM görüntüleri.....	14
Şekil 1.11 4 Farklı çekirdekleştirici katkının, farklı oranlarındaki nükleasyon verimliliği.....	15
Şekil 1.12 PP, PP/WF, PP/WF/TMB kodlu numunelerin erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri.....	16
Şekil 1.13 Erimiş haldeki a-PP ve b-PP ile ahşap fiber karışımının polarize ışın mikroskopik görüntüsü (a)-saf PP, b)-PP/%0,3TMB, c)-PP/Ahşap Fiberi, d)-PP/%0,3TMB/Ahşap Fiber).....	17
Şekil 1.14 Adipik asit ve çinko oksit reaksiyonu.....	18
Şekil 1.15 DSC erime (a) ve DSC kristalizasyon (b) eğrileri.....	18
Şekil 1.16 Çinkoadipat 'ın <i>in-situ</i> ve toz karışımlarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.17 <i>in-situ</i> ve toz karışımların etkisinin TEM görüntülenmesi.....	19
Şekil 2.1 Henri Baekeland tarafından, bakalit üretimi için kullanılan ilk reaktör[13]. .....	24
Şekil 2.2 Monomer ve polimer kavramlarının şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.3 Polietilenin polimerleşme reaksiyonunun şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.4 Termoplastik ve termoset malzemelerin zincirler arası etkileşiminin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.5 Doğal kauçuk üretimi görselleri.....	29
Şekil 2.6 Polipropilenin polimerleşme reaksiyonu.....	33
Şekil 2.7 Polipropilene ait farklı taktisitelerin şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.8 2017 yılı global polipropilen pazar payı.....	34
Şekil 2.9 Polimerlerin fotooksidasyon mekanizması.....	36
Şekil 2.10 Geri dönüşüm süreçleri.....	37

Şekil 2.11 Yaygın kullanılan polimerlerin kimyasal yapısı ve kullanım alanları.....	38
Şekil 2.12 Homojen ve heterojen çekirdeklenmenin şematik gösterimi [38].....	41
Şekil 2.13 Soğuyan polipropilenin izotermal olmayan kristallenme eğrisi (a) ve kristalizasyon piki (b).....	45
Şekil 2.14 Berraklaştırıcı katkının etkisi.....	46
Şekil 3.1 Gerinim - gerilim eğrisi ve test çubuğu şematik gösterim.....	52
Şekil 3.2 Çekme testi farklı aşamalarında test çubuğunun şematik gösterimi.....	52
Şekil 4.1 Geri dönüşüm oranlarına göre MFI analizi sonuçları.....	53
Şekil 4.2 Bükülme dayanımı analiz sonuçları.....	57
Şekil 4.3 Bükülme dayanımı analiz sonuçları.....	58
Şekil 4.4 Geri dönüşüm oranlarına göre elastik modül değeri analiz sonuçları.....	59
Şekil 4.5 Saf ve katkılı polipropilenin erime sıcaklığı değişimi.....	62
Şekil 4.6 Tüm numunelerin erime sıcaklığı değişimi.....	62
Şekil 4.7 Tüm numunelerin kristallenme pik sıcaklıkları.....	63
Şekil 4.8 Orjinal izotaktik polipropilenin erime ve kristallenme pik sıcaklıkları.....	63
Şekil 4.9 %75recPP DSC grafikleri.....	64
Şekil 4.10 %100recPP DSC grafikleri.....	64
Şekil 4.11 %100recPP+%6 ÇA katkılı numunenin DSC grafikleri.....	65

# ÇEKİRDEKLEŞTİRİCİ AJANLARIN, GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİPROPİLENİN YAPISAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların, polipropilenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkilerinin tartışıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Polipropilenin, fazla sayıda çalışmaya konu olmasının sebeplerinin en başında, endüstriyel anlamda önemli bir polimer olması gelmektedir. Poliolefinler grubuna ait bir polimer olan polipropilen, en yaygın kullanım alanına sahip plastiklerin başında gelmektedir. Polipropilen, otomotiv, gıda, ambalaj, tekstil v.b. başta olmak üzere pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır.

Çok sayıda kullanım alanına sahip olan polipropilenin, son ürün olarak kullanım özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler, polimerin işlenmesi esnasındaki parametrelerin optimizasyonu, çeşitli polimerler ile bir arada kullanım ya da özel katkıları ile özelliklerin iyileştirilmesi şeklinde özetlenebilir.

Herhangi bir ürünün daha faydalı hale getirilmesi, tüm mühendislik çalışmalarının temel hedefi olsa da, artan çevre bilinci ile birlikte, kullanılmış malzemelerin tekrar ve tekrar kullanılması da ana hedeflerden birisi haline gelmiştir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı kullanılarak izotaktik polipropilenin mekanik ve termal özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Bu duruma ek olarak, farklı oranlarda, geri dönüşüm polipropilen ile orijinal malzemenin karıştırılması ve bu karışımların, hem olduğu hali ile hem de çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları ile özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak, granül formdaki orijinal polipropilen malzeme, geri dönüşüm ve tekrar işleme esnasında maruz kaldığı termal ve fiziksel gerilimlere maruz bırakılmak için çift vidalı ekstrüzyon ile işlenmiş ve granülatör yardımıyla tekrar granül haline getirilmiştir. Granül formdaki malzeme, tekrar çift vidalı ekstrüzyon ile işlenmiş ve geri dönüşüm etkisinin arttırılması hedeflenmiştir. İkinci kez işlenmiş ve granül forma getirilen malzeme, geri dönüşüm polipropilen olarak kodlanmıştır.

Geri dönüşüm polipropilen ile orijinal polipropilen, sırasıyla kütlece % 0/100, % 50/50, % 75/25 ve % 100/0 (geri dönüşüm/orijinal) olacak şekilde blend edilmiştir. Bu karışımlar, kütlece %0, %1, %3 ve %6 Akkat Clarifier/Nucleator PP/F 109311 içerecek şekilde harmanlanmıştır. Tüm numuneler tekrar çift vidalı ekstrüzyondan geçirilerek masterbatch formuna getirilmiştir. Toplam 16 farklı parametreye sahip numunelerde, MFI, Çekme, Darbe, Bükülme, Sertlik ve DSC analizleri yapılmıştır.

Analiz sonuçlarına göre, geri dönüşüm polipropilen oranı arttıkça, eriyik akış indeksi değerleri artmıştır. Shore 9 sertlik analizi sonuçlarında gözle görülür değişiklik kayıt altına alınmazken, % 50 ve % 75 geri dönüşüm içeren tüm numunelerde ortalama 5 % oranında artış tespit edilmiştir.

Bükülme dayanımı analiz sonuçları, geri dönüşüm oranı ile ters orantılı olarak azalırken, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların sisteme dahil edilmesiyle birlikte ciddi oranda iyileşme göstermiştir.

Benzer sonuçlar, çekme testleri ile de elde edilmiştir. Elastik modülü, geri dönüşüm oranı arttıkça azalırken, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ile artış göstermektedir. Akma dayanımı değerleri değeri dönüşüm oranında azalırken, aynı oranlarda geri dönüşüm malzeme içeren numunelere eklenen çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ile birlikte orijinal malzemeye yakın değerler elde edilmektedir. Benzer durum kopma dayanımı ve kopma noktasındaki uzama değerleri için de geçerlidir.

Hem geri dönüşümün hem de çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkının, malzemenin termal davranışlarına etkisini incelemek için DSC analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda geri dönüşüm oranına bağlı olarak erime noktasında gözle görülür bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak, özellikle orijinal polipropilen malzemede ve özellikle % 6 çekirdekleştirici katkı içeren numunelerin erime noktası 1,4 °C kadar artmıştır.

DSC analizleri, çevrimler halinde gerçekleştirilmiştir. Geri dönüşüm oranının artması ile birlikte kristallenme sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların sisteme dahil edilmesiyle birlikte de heterojen çekirdeklenme sürecinin sonucu olarak kristallenme sıcaklığı artmıştır.

Tüm analizler ile birlikte % 50 oranında geri dönüşüm polipropilen ve ortalama % 3 çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ile MFI hariç pek çok mekanik ve termal özellikte, orijinal malzemeye eş değer analiz sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, orijinal malzeme kullanım zorunluluğu olan ürünler için geri dönüşüm malzemelerin kullanılabilirliği konusunda olasılık yaratmaktadır. Ayrıca doğrudan geri dönüşüm malzemelerin kullanıldığı ürünlerde de daha iyi mekanik özelliklere sahip olunabileceğini göstermektedir.

# THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE NUCLEATING ADDITIVES ON THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED POLYPROPYLENE

## SUMMARY

There are a lot of studies which entreated the effects of nucleating and clarifying agents on polypropylene 's properties. This is because, polypropylene is one of the most popular industrial plastic. Polypropylene is a polyolefine which is on of the most comman termoplastik material. Polypropylene find itself a place in a lot of application such as automotive, food, packacing, textile etc.

Several ways can consider to improve the properties of final products which have produced from polypropylene via several processing methods. Some of the ways are parameters optimisation during processing, blendin with different polymers and special additives.

The most basic purpose of the engineering is to produce more profitable and usefel items. But with increasing environmental awareness, the term of reuse or recycle is getting more and more important.

The subject of this study is the effects of nucleating and clarifying agents on the isotactic virgin polypropylene 's mechanical and termal properties via changing the content ratio of nucleating and clarifying agent. In addition of this, recycling effect also studied.

Virgin polypropylene extruded twice with twin screw extruder to create thermal and physchical stress on the samples. A granulator use to granulate samples again and again. This material called "Recycled polypropylene".

Virgin polypropylene and racycled polypropylene were blended with the ratios of 0/100%, 50/50%, 75/25% and 100/0% (recycled/virgin) respectively. Akkat Clarifier/Nucleator PP/F 109311was also added the system with the ratios of 0%, 1%, 3% and %6 by weight. Whole compounds produced by twin screw extruder to increase homogenization. Melt Flow Index, Tensile Strength, Shore Hardness, Flexural Strength and DSC analyses performed with whole 16 samples.

The analyse results of Shore Hardness tests, there are no visible increase contingently recycle or additive ratio. Buti interestingly, slight increase (5 %) can observe with the content of 50 % and 75 % recycle polypropylene presence.

*Flexural modulus a of the samples are inversely correlated with the recycle ratio. But, flecural modulus values have some serious increase by adding the nucleation and clarifying agents to the samples,*

*Tensile strength analyses have same results. The value of the young modulus were inversely correlated with the recycle ratio. Bu there is a correlation with the nucleating and clearifying agent content.*

*Nucleating and clearifying agents did cause the increase of the crystallisation peak temperature. Also, they did 1,4 °C increase on the melting point of samples with the content of 6 % nucleating and clearifying agents.*

*With the results of thermal and mechanical analyses, it can be easlily said that, adding the 3 % nucleating and clearifying agents can provide almost same properties 50 % recycle polypropylene comparing with the virgin isotactic polyproply*



## 1 GİRİŞ

Polimerler; mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Termoplastik polimerik malzemelerin işlenmesi esnasında, termal ve mekanik gerilimlere bağlı olarak degradasyon denilen bir durum ortaya çıkmaktadır. Degradasyon, polimer ya da polimer esaslı malzemelerin, ısı, ışık, kimyasal ve/veya biyolojik dış etkenlere bağlı olarak çeşitli özelliklerinin kötü yönde değişmesi olarak tanımlanmaktadır. Değişimin nedeni ise, az önce de bahsedildiği gibi termal, mekanik, kimyasal ya da biyolojik faktörlere bağlı olarak polimer zincirleri arasındaki kovalent bağların kopması ve temelde polimer zincir uzunluklarının azalmasıdır. Polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri, zincir uzunluğu ile birlikte bu zincirlerin ne kadar düzenli kristal yapılar oluşturdukları ile ilişkilidir. Polimer ve polimer esaslı termoplastik malzemeler, her işleme sürecinde maruz kaldıkları gerilimlere bağlı olarak, tekrar işlenmiş ya da geri dönüştürülmüş malzeme, orijinal malzemelere göre giderek daha kötü performans özellikleri göstermektedir.

Polimerlerin, işlenebilirlik ve dayanıklılık gibi özelliklerinin yanında kullanım alanlarını geliştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu açıdan, polimerlerin işlenmesi ve şekillendirilmesi esnasında çeşitli katkı maddeleri kullanılması en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Özellikle, yarı kristalin polimerlerin, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için çekirdekleştirici ajan ya da nükleasyon ajanı olarak bilinen katkı maddeleri tercih edilmektedir. Çekirdekleştirici ajanların görevi, eriyik haldeki polimerin, soğuma sırasında daha düzenli bir kristal yapıyı daha hızlı şekilde oluşturmasını sağlamaktadır. Soğuma esnasında polimer zincirlerinin düzenli bir hale geçmesi ile daha iyi mekanik ve fiziksel özellikler elde edilmektedir [1].

Diğer taraftan, orijinal malzemelerin performansının daha da iyi olabilmesi için kristal kafes yapısının düzenlenmesi üzerine çalışılmaktadır. Çekirdekleşme prosesi, çekirdek oluşumu ve çekirdek büyümesi olarak iki adımda ilerler. Çekirdekleştirici katkılar, erimiş ve aşırı soğutulmuş polimer kristallenirken heterojen bir yüzey oluşturur. Termodinamik açıdan, polimer zincirlerinin yönlendirilmesi ile kristallenmenin

başlaması ve ilerlemesi heterojen yüzey yönüne doğru olmaktadır. Bu ilerleme, heterojen ve homojen çekirdeklenme olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır [2].

Homojen çekirdeklenme, çekirdek büyüklüklerinin değişken olmasından dolayı polimerin, her noktada aynı özellik göstermesini sağlayamamaktadır. Bu durum, kristallenme davranışı ve proses parametreleri ile doğrudan bağlantılıdır. Heterojen çekirdeklenmede ise, heterojen yapılar, çekirdek oluşumunu başlatacak sürecin ilk adımında ortamda bulunmaktadır. Bu duruma bağlı olarak, kararlı ve değişken olmayan çekirdek büyüklükleri oluşur. Bu nedenle, heterojen çekirdeklenmede, ortamda bulunan çekirdeklerin varlığı, kristalizasyon kinetiğini, kristal büyüklüğünü ve malzeme özelliklerini etkilemektedir. Buna ek olarak, farklı kristal formlarında kristallenebilen yani polimorfik yapıdaki polimerler, çekirdekleştirici katkıları sayesinde istenilen kristal yapıyı oluşturabilir.

Polipropilen (PP), göreceli olarak kristallenme oranı düşük olan bir termoplastik polimerdir. PP'ye çekirdekleştirici ajan katıldığı zaman kristalizasyon sıcaklığının yükselmesi ile birlikte kristallenme oranı ve kristallenme etkinliği de artmaktadır [2]. Bunun yanında, çekirdekleştirici katkıları daha küçük ve fazla sayıda siferülitler oluşumuna neden olur. PP'ye çekirdekleştirici katkı ilave edildiğinde, çekirdek yoğunluğunun artmasıyla mekanik ve ısıl özelliklerinde, olumlu yönde değişimler gözlemlenmektedir [1].

## **1.1 Tezin Amacı**

Polipropilen (PP), metallere göre hafif, ucuz, kolay işlenebilir ve geri dönüştürülebilir olmasıyla sektörde ilgi odağı haline gelmiştir. PP otomotiv, beyaz eşya, inşaat gibi sektörlerde çeşitli uygulamaların mekanik, ısıl ve optik performans ihtiyaçlarını karşılayabilen bir malzemedir. Sektördeki talebi karşılama ve diğer malzeme grupları ile rekabeti güçlendirme adına polipropilenin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

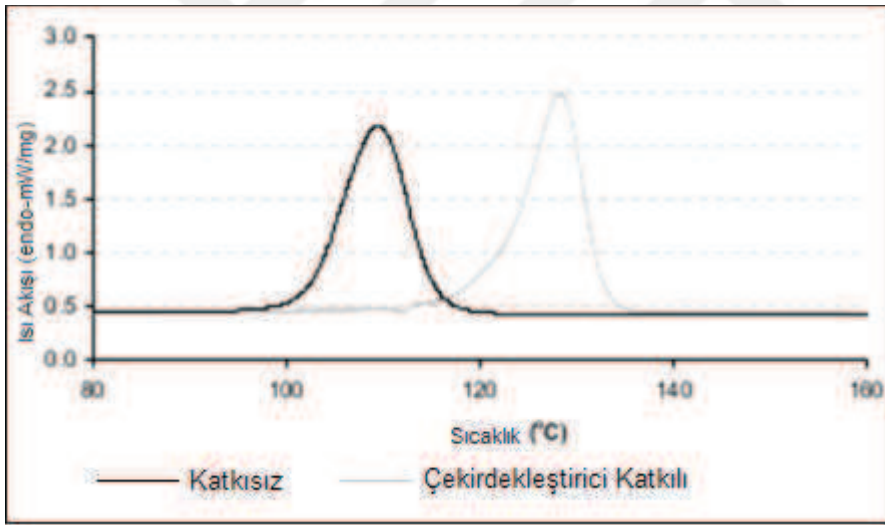


Termoplastik polimerik malzemelerin işlenmesi esnasında maruz kaldıkları termal ve mekanik gerilimlere bağlı olarak, degradasyon denilen bir durum ortaya çıkmaktadır. Degradasyon, polimer ya da polimer esaslı malzemelerin, ısı, ışık, kimyasal ve/veya biyolojik dış etkenlere bağlı olarak çeşitli özelliklerinin kötü yönde değişmesi olarak tanımlanmaktadır. Değişimin nedeni ise, az önce de bahsedildiği gibi termal, mekanik, kimyasal ya da biyolojik faktörlerden kaynaklanan, polimer zincirleri arasındaki kovalent bağların kopması ve temelde polimer zincir uzunluklarının azalmasıdır. Polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri, zincir uzunluğu ile birlikte bu zincirlerin ne kadar düzenli kristal yapılar oluşturdukları ile ilişkilidir.

Polimer ve polimer esaslı termoplastik malzemeler, işleme ve şekillendirme süreçlerinde maruz kaldıkları gerilimlere bağlı olarak, tekrar işlenmiş ya da geri dönüştürülmüş malzeme olarak adlandırılmakta ve orijinal malzemelere göre giderek daha kötü performans özellikleri göstermektedir. Diğer taraftan, orijinal malzemelerin performansının daha da iyi olabilmesi için kristal kafes yapısının düzenlenmesi üzerine çalışılmaktadır. Bu amaçla, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkılar olarak adlandırılan ve katılma esnasında daha düzenli ve benzer yapıda kristallerin oluşmasına yardım eden kimyasallar kullanılmaktadır. Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları sayesinde, orijinal malzemenin kristal matriks yapısı iyileşmektedir ve katkılı malzemeler, orijinal haline göre daha iyi özelliklere sahip olmaktadır. Bu çalışmada, geri dönüşüm malzemenin, yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı kaybettiği bazı mekanik ve fiziksel özelliklerinin, piyasada çekirdekleştirici ya da berraklaştırıcı ajan olarak ifade edilen ve ürünün kristal yapısını daha düzenli hale getiren katkılara bağlı olarak özelliklerindeki değişimler tartışılmıştır. Bu sayede, geri dönüşüm süreci esnasında kaybedilen mekanik ve fiziksel özelliklerde, iyileşme sağlanması hedeflenmiştir.

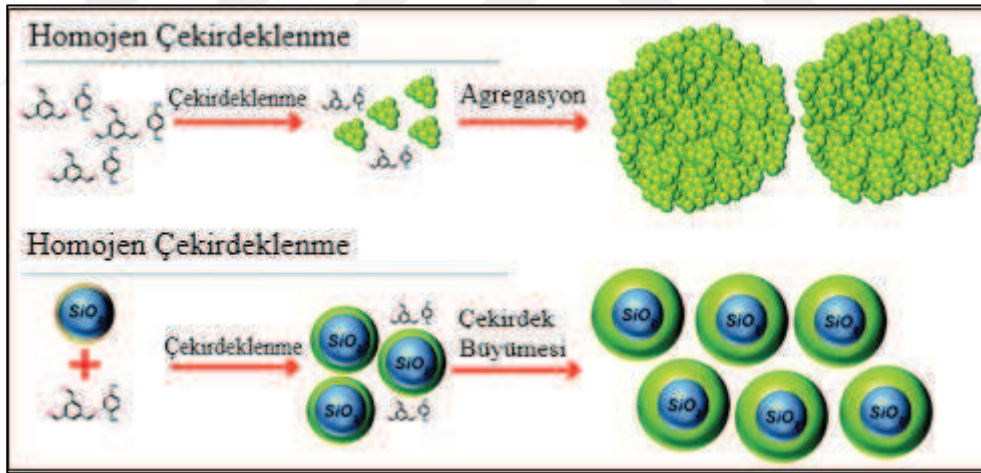
## 1.2 Literatür Özeti

Polimerler; mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Polimerlerin, işlenebilirlik ve dayanıklılık gibi özelliklerinin yanında kullanım alanlarını geliştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu açıdan, polimerlerin işlenmesi esnasında, çeşitli katkı maddelerinin kullanılması en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Bu amaçla özellikle, yarı kristalin bir polimerin, fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek için çekirdekleştirici ajan ya da nükleasyon ajanı olarak bilinen katkı maddeleri tercih edilmektedir. Çekirdekleştirici ajanların görevi, eriyik haldeki polimerin soğuma sırasında daha düzenli bir kristal yapı oluşturmasını sağlamaktadır. Ayrıca, Şekil 1.1 'de de görülebildiği üzere, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları sayesinde kristallenme sıcaklığı da yükselmektedir. Soğuma esnasında, daha yüksek sıcaklıklarda daha düzenli bir yapı oluşturan polimerler sayesinde daha iyi mekanik ve fiziksel özellikler elde edilmektedir [1].



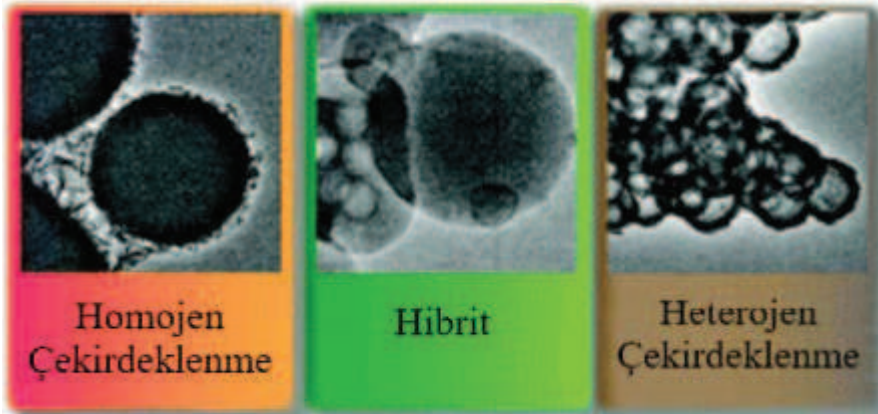
Şekil 1.1 Çekirdekleştirici katkıların kristallenme pik sıcaklığına etkisi [1].

Çekirdekleşme prosesi, çekirdek oluşumu ve çekirdek büyümesi olarak iki adımda ilerler. Eriyik halde bulunan ve aşırı soğutulmuş polimerler kristallenirken ortamda bulunan çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları, heterojen bir yüzey oluşturur. Heterojen bölgedeki yüzey enerjisinin daha düşük olması nedeniyle, termodinamik açıdan, polimer zincirlerinin yönlendirilmesi, kristallenmenin başlaması ve ilerlemesi heterojen yüzey yönüne doğru olmaktadır. Bu ilerleme, heterojen ve homojen çekirdeklenme olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır [2]. Homojen çekirdeklenme, çekirdek büyüklüklerinin değişken olmasından dolayı polimerin özelliklerinin stabil olmasını sağlayamamaktadır. Bu durum, kristallenme davranışı ve proses parametreleri ile doğrudan bağlantılıdır. Heterojen çekirdeklenmede ise, heterojen yapıların prosesin ilk adımında ortamda bulunması, kararlı ve değişken olmayan çekirdek büyüklükleri oluşturur. Bu nedenle, heterojen çekirdeklenmede ortamda bulunan çekirdeklerin varlığı, kristalizasyon kinetiğini, kristal büyüklüğünü ve malzeme özelliklerini etkilemektedir. Buna ek olarak, farklı kristal formlarında kristallenebilen yani polimorfik yapıdaki polimerler, çekirdekleştirici katkıları sayesinde istenilen kristal yapıyı oluşturulabilir.



Şekil 1.2 Homojen ve heterojen çekirdeklenme [10].

Polipropilen (PP), kristallenme oranının düşük olduğu termoplastik bir polimerdir. PP 'ye çekirdekletirici ajan katıldığı zaman, kristalizasyon sıcaklığının yükselmesi ile, kristallenme oranı ve kristallenme etkinliği de artmaktadır [2]. Bunun yanında, çekirdekletirici katkıları daha küçük ve fazla sayıda siferülitler oluşumuna neden olur ve dolayısıyla çekirdek yoğunluğu artar. Çekirdek yoğunluğunun artmasıyla, mekanik özellikleri ve ısı özelliklerinde olumlu yönde değişimler gözlemlenmektedir [1]. Polipropilenin özelliklerine, çekirdekletirici ajanların etkisi, literatürde ilk olarak Beck ve Binsbergen tarafından incelenmiştir [3]. Çekirdekletirici katkılarının etkinliği, diferansiyel taramalı kalorimetre ile polimerin kristalizasyon yarılanma ömrü ve kristalizasyon pik sıcaklığının değişimine göre belirlenmektedir. Çekirdekletirici ajanlar, aşırı soğumaya maruz kalmış polimer eriyiğinin kristallenmeye başladığı sıcaklığın yükselmesine neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, polipropilenin enjeksiyon yöntemi kalıplanmasında, düşük çevrim süresi ve yüksek kalıplama verimliliği sağlamaktadır [4].



**Şekil 1.3** Homojen ve heterojen çekirdeklenmenin optik mikroskop görüntüsü.

Polipropilenin optik özellikleri, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkılar ile iyileştirilebilmektedir. Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları sayesinde küçülen siferülit boyutları ile artan çekirdek yoğunluğu, polipropilenin görünür ışıktaki transparanlığını arttırmaktadır. Bu nedenle, optik özellikleri iyileştiren ve “clarifying” ajanlar olarak bilinen katkılar, aynı zamanda bir çekirdekleştirici ajandır. Clarifying ajanlar, polimer içerisinde heterojen yüzeyler oluşturarak, kristallenme oranını arttırmaktadır. Genellikle toz formunda olan çekirdekleştirici ajanların fiziksel ve kimyasal etkileşimler sonucunda polimerin içerisinde iyi dağılamadığı için topaklaşmaya (agregasyon) sebep olmaktadır [2]. Polimer içerisindeki topaklaşma, çekirdekleşme verimliliğinin azalmasına ve özelliklerin homojen olmamasına neden olmaktadır. Ayrıca, PP'nin hidrofobik yapısı ve  $\beta$  kristal form oluşturan çekirdekleştirici katkıların ise hidrofilik yapısından dolayı iyi bir dispersiyon sağlanamamaktadır [1].



**Şekil 1.4** Berraklaştırıcı katkı içeren ve içermeyen polipropilen ürün [24].

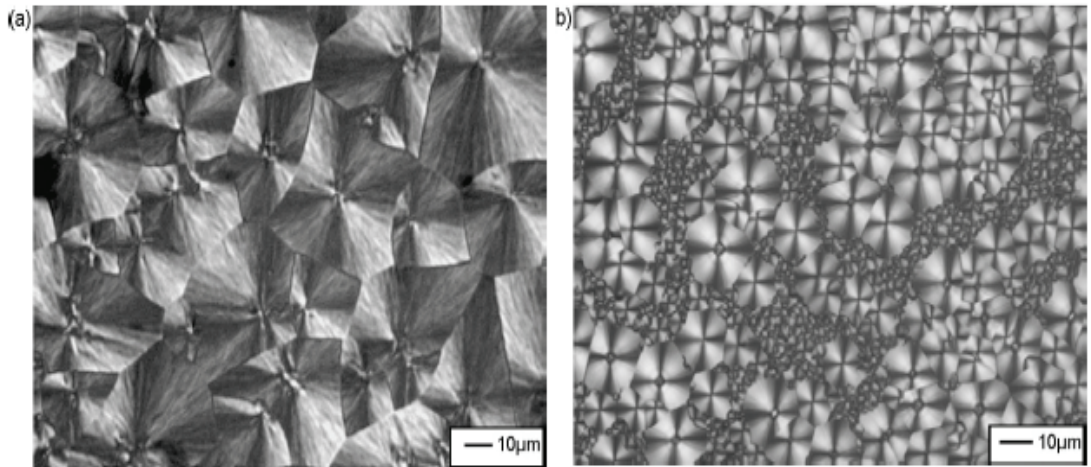
Birçok çalışmada, polipropilene, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların etkisi incelenmiştir. Polipropilen için çekirdekleştirici ajan olarak genellikle talk, kalsit, kil, kaolin gibi mineraller ve fosfat ester tuzları kullanılmaktadır. Mika, talk, cam elyaf ve karbon fiber gibi geleneksel katkıların, istenilen mekanik özellikleri sağlayabilmesi için yüksek oranlarda (kütlece %20–30) kullanılması gerekmektedir. PP'nin çekirdekleşme verimliliğinin artırılması amacıyla günümüzde en çok kalsit, talk ve karboksilat tuzları tercih edilmektedir. Son yıllarda geliştirilmiş özel nükleasyon katkıları ise çok daha az miktarlarda kullanıldığında aynı etkiyi göstermektedir [1, 2].

La Mantia (1999) tarafından, geri dönüştürülmüş polipropilenin, hem geri dönüştürme işlemi hem de normal yaşam döngüsü esnasında ortaya çıkan degradasyon (bozunma) problemi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, polimer zincir boyutlarının değişimine bağlı olarak özellikle kopma noktasındaki uzama ve darbe dayanım özelliklerinin olumsuz etkilendiği belirtilmiştir. Bunun yanında, optik ve estetik özelliklerin kötü yönde değişiminin de dikkate alınması gerektiği söylenmiştir. Çalışmada, polipropilenin kolayca degrade olmasının önüne geçmek için stabilizörlerin sisteme dahil edilmesi ve bu sayede degradasyon hızının yavaşlatılabileceği ve mekanik özelliklerinin de orijinal malzeme düzeyine çekilebileceği belirlenmiştir [25].

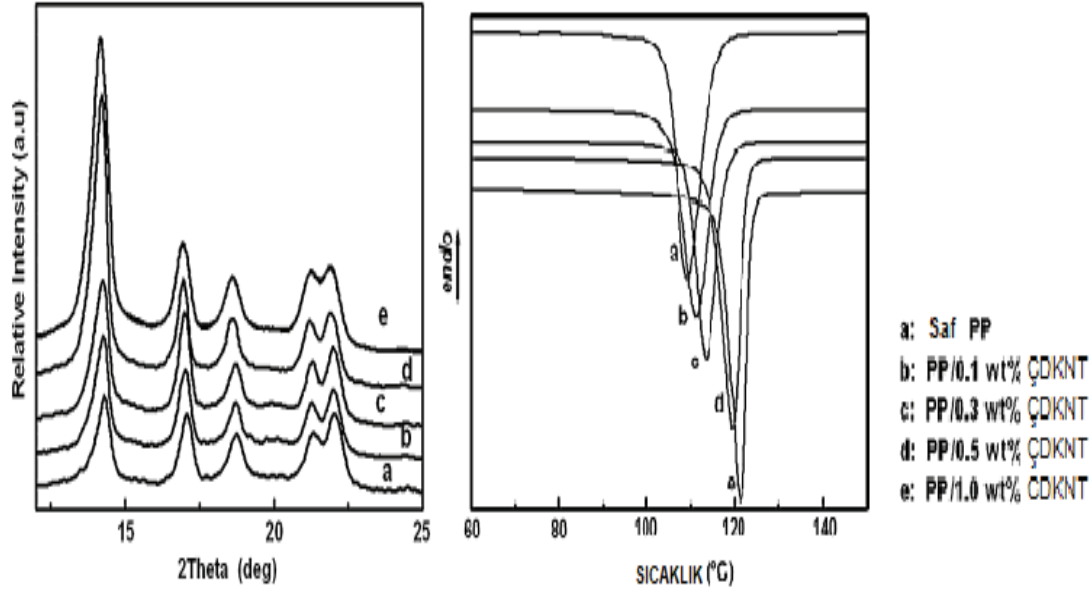
Botkin ve diğerleri (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, PP'nin çekirdeklenme davranışına, çekirdekleştirici ajan türünün etkisi incelenmiştir. Çalışmada, katkı maddesi olarak sodyum karboksilat (NaOBz), sorbitolasetal (NA-S) ve fosfat ester tuzu (NA-P) kullanılmıştır. Polipropilenin farklı oranlarda ve türde çekirdekleştirici ajan ile çift vidalı ekstruderde komponentleri hazırlanmıştır. Daha sonra enjeksiyon ile test numuneleri üretilmiştir. Hazırlanan numunelerin kristallenme davranışları DSC ile incelenmiştir. DSC analizi sonucunda, NaOBz, NA-S ve NA-P katkılarının, PP'nin kristallenme pik sıcaklığını yükselttiği ve kristallenme yarılanma ömrünün kısalttığı görülmüştür. Çekirdekleştirici katkısı sayesinde, PP'nin çekirdek boyutlarının küçüldüğü ve artan çekirdek yoğunluğuna bağlı olarak, elastikiyet modülünde ve tokluk/darbe dayanımı dengesinde iyileşme meydana geldiği belirtilmiştir. Isıl özellikler incelendiğinde ise, sabit yük altında artan sıcaklıklara daha iyi dayanıyor olduğu gözlemlenirken hem HDT hem de Vicat yumuşama sıcaklığında iyileşme olduğu belirlenmiştir. PP'nin çekirdek boyutlarının küçülmesi ile artan çekirdek yoğunluğuna bağlı olarak optik özelliklerde de iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca, heterojen katkıların partikül büyüklüğü ve dispersiyon özellikleri, siferülit boyutunun ve özelliklerin homojen olduğu gözlemlenmiştir. NA-P fiziksel özellikleri ve kalıplama özelliklerini iyileştirmektedir. Sorbitol bazlı katkılar ise daha çok optik özelliklerin iyileşmesini sağlamıştır.



Bao ve Tjong (2007) tarafından, nanopartiküllerin, polipropilenin kristallenme davranışı üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) heterojen çekirdekleştirici ajanı olarak kullanılmıştır. Kütlece, farklı oranlarda (%0,1, %0,3, %0,5 ve %1) ÇDKNT katkısı içeren polipropilen örnekleri ekstrüzyonda kompond hazırlanmıştır. Hazırlanan kompondlar daha sonra enjeksiyon ile test barı şeklinde kalıplanmıştır. Farklı oranlarda ÇDKNT katkısının PP'nin özelliklerine etkisi, X-ray saçılma testi (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve dinamik mekanik test (DMA) ile incelenmiştir. Şekil 1.6 'da gösterildiği üzere, X-ray analiz sonuçlarına göre, ÇDKNT ile çekirdeklenmiş PP,  $\alpha$  yapıda kristallenmektedir. Yani, ÇDKNT katkısı i-PP'nin kristal yapı düzenini değiştirmemektedir. DSC analizine göre, ÇDKNT katkısı, kütlece %0,5 'den fazla olduğu durumlarda kristallenme derecesinde değişim gözlemlenmiştir. Ayrıca, heterojen çekirdeklenme süreci nedeniyle siferülit boyutları küçülmüştür. Bu durum Şekil 1.5 'teki polarize optik mikroskop resimlerinden de görülmektedir. DMA sonucunda ise, kristal yapının daha düzenli olması zincir hareketliliği azalmasıyla akma dayanımı ve Young modülü değerlerinde de iyileşme sağlamıştır. [5].



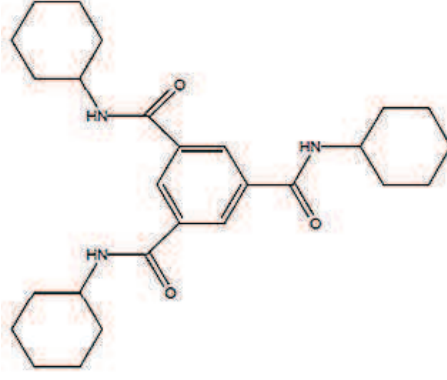
**Şekil 1.5** Katkısız PP 'nin (a) ve % 0,5 oranında katkı içeren PP 'nin polarize optik mikroskop görüntüsü.



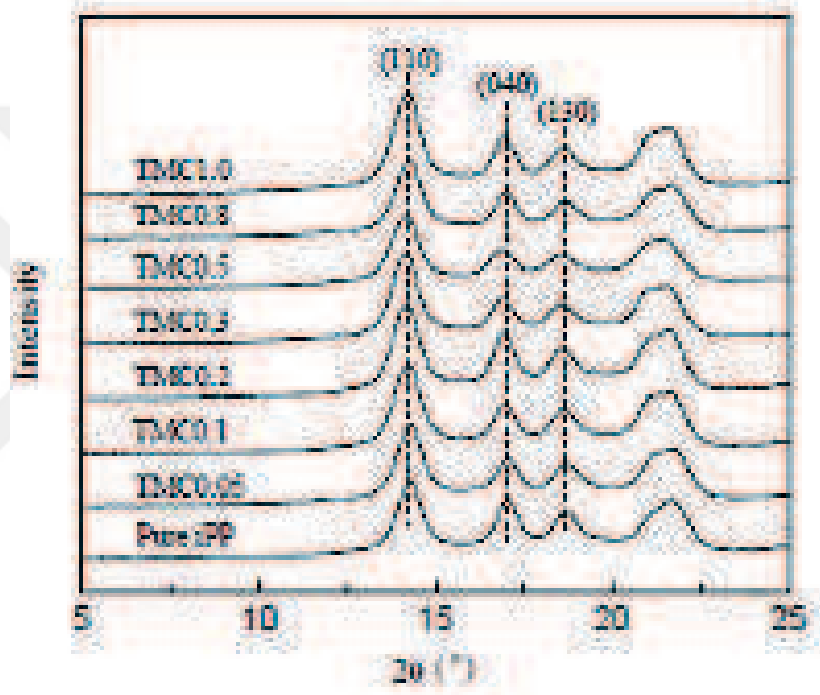
**Şekil 1.6** Çeşitli oranlarda ÇDKNT katkı içeren numunelerin X-Ray saçılma grafikleri ve DSC analizler ile kristallenme pik sıcaklıkları karşılaştırması [5].

Xu ve diğerleri (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, izotaktik polipropilenin (i-PP) kristallenme davranışına, multiamid çekirdekletirici ajan miktarının (kütlece %0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8 ve 1) etkisi incelenmiştir. Çalışmada, multiamid çekirdekletirici ajan olarak, ticari ismi TMC-328 olan N, N', N'' trisikloheksil 1,3,5 benzen trikarboksilamid tercih edilmiştir. Çekirdekletirici ajanın miktarının, i-PP'nin son ürün özelliklerine etkisi incelenirken diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı, geniş açılı X-ray saçılım cihazı ve polarize optik mikroskobu kullanılmıştır. Çalışma sonunda, TMC-328 katkılı i-PP ile katkısız i-PP'nin kristallenme davranışı kıyaslanmıştır. DSC analizine göre, %0,1 oranındaki TMC-328 katkısı, PP'nin kristalizasyon yarılanma ömrünü 39,41 dakikadan 3,97 dakikaya kadar düşürmüştür. Çekirdekletirici ajanın çok az miktarlarda kullanıldığında bile kristalizasyon süresini düşürsede, Avrami modeli kullanılarak elde edilen izotermal kristalizasyon eğrilerine göre, çekirdekletirici ajan miktarına bağlı olarak i-PP'nin kristalizasyon mekanizmasında değişim olmamıştır. Ancak, TMC-328 miktarının artışı ile iPP'nin çekirdek boyutunun küçüldüğü ve i-PP'nin daha yoğun çekirdeklenme davranışı sergilediği gözlemlenmiştir [6].

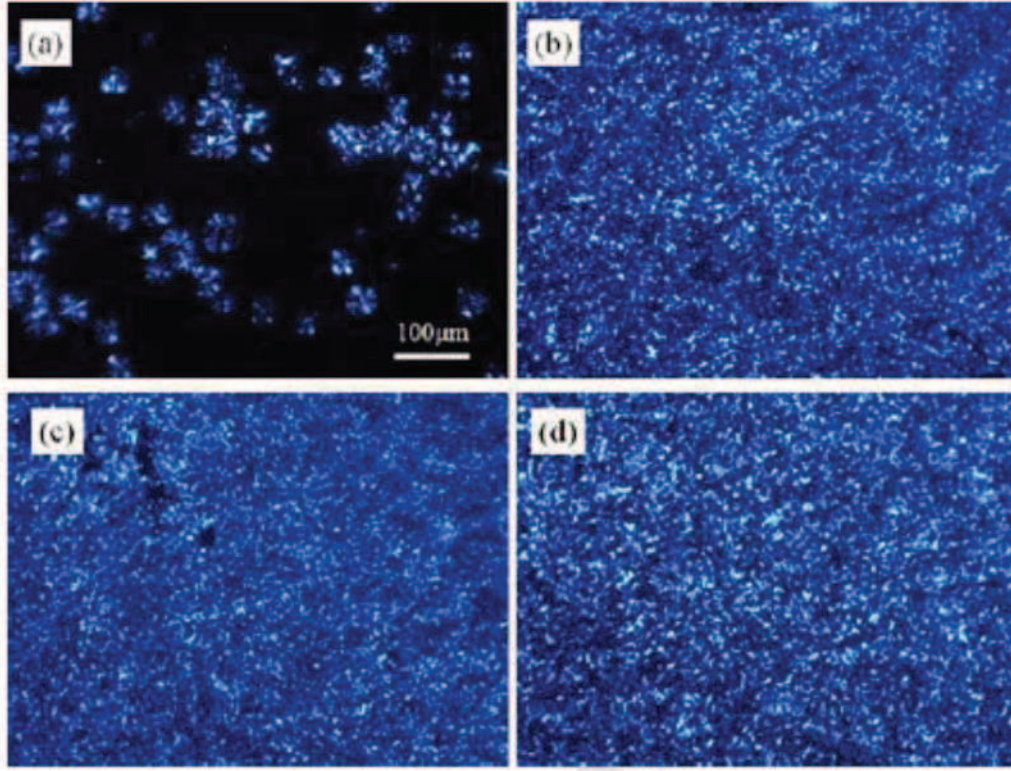




Şekil 1.7 TMC 'nin kimyasal yapısı [6].



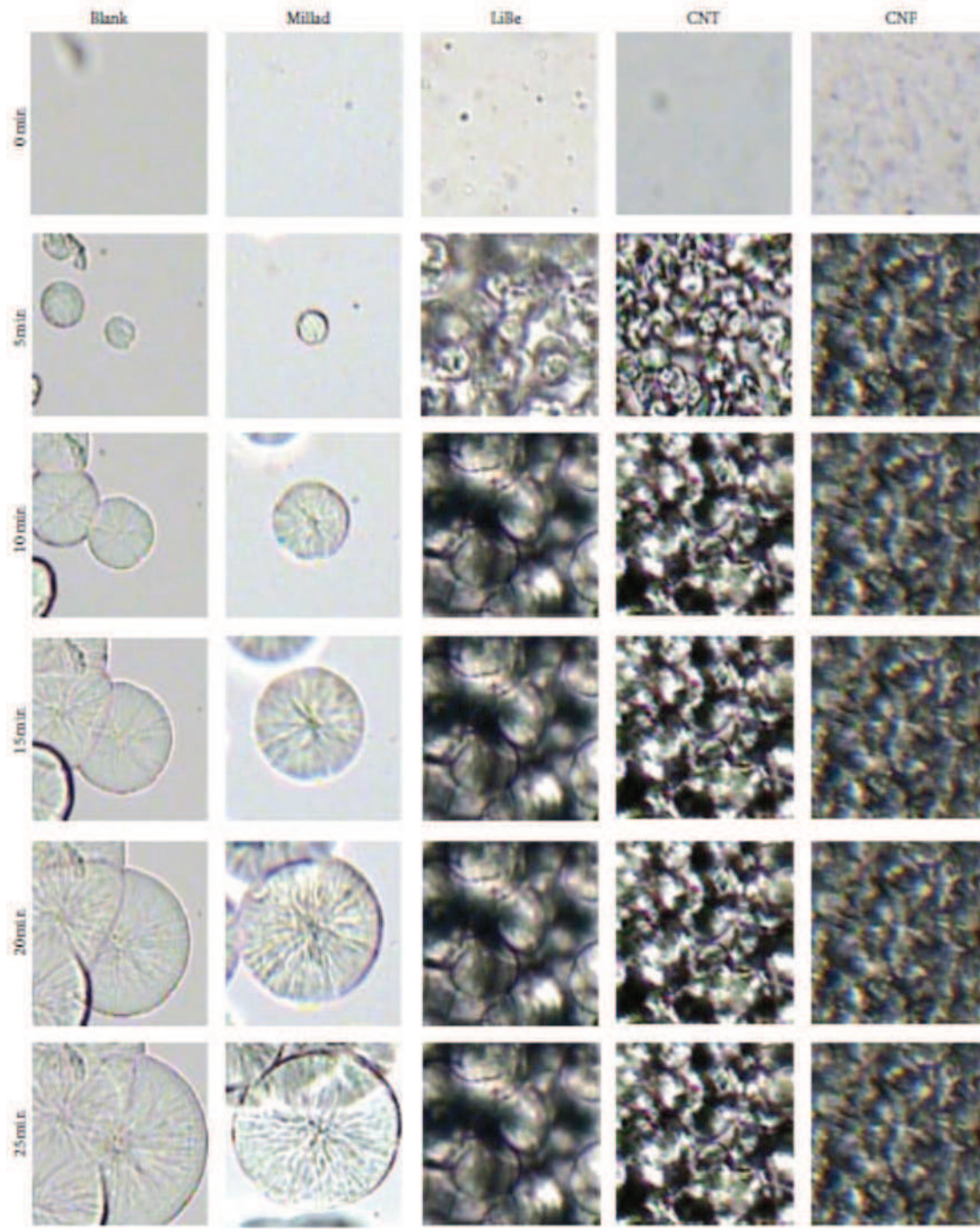
Şekil 1.8 Farklı oranlarda TMC içeren numunelerin X-Ray saçılma analizleri grafikleri [6].



**Şekil 1.9** Saf i-PP (a), TMC 0.05 (b), TMC 0.1 (c), TMC 0.5 (d) kodlu numunelerin polarize optik mikroskop görüntüleri (Tüm görüntülerin ölçeği a ile aynıdır) [6].

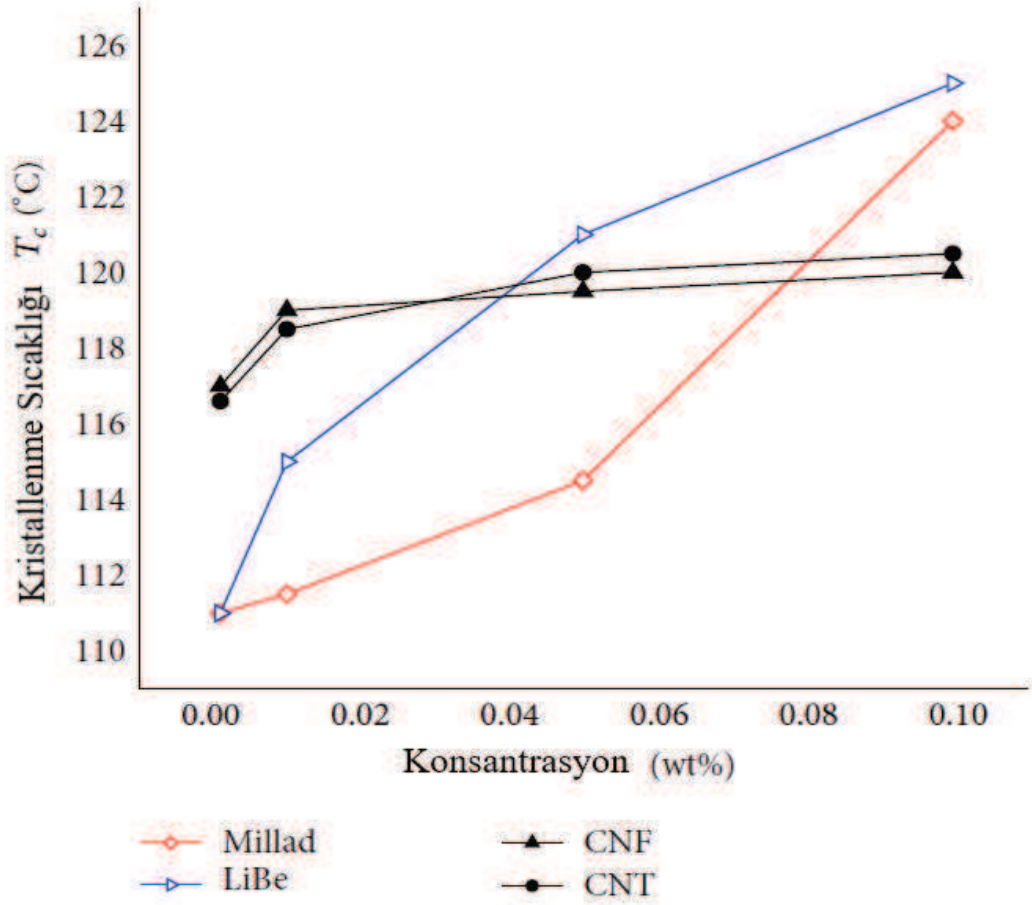
Geri dönüşüm ya da tekrar işlenmiş polipropilen ile dolgu malzemeleri kullanılarak oluşturulmuş kompozitlerin, mekanik ve termal davranışlarının incelendiği bir çalışmada, geri dönüşüm polipropilene, katkı maddesi olarak ağırlıkça %5 silika ve grafit eklenmiştir. Eriyik hale getirildikten sonra enjeksiyon yöntemi ile numuneler hazırlanmıştır. Silika ve grafit katkısı ile, gerilme ve bükülme dayanımı artmış ancak kopma noktasındaki uzama, azalmıştır. Sertlik ise silika varlığında da artmış olmasına rağmen, grafit katkısı ile önemli derecede iyileşmiştir [26].

Belmontes ve diğeri (2016), yaptıkları çalışmada, Ziegler Natta katalizörleri ile üretilmiş izotaktik polipropilenin kristalizasyon özelliğine, farklı tür ve tipteki çekirdekletiricilerin etkisini incelemiştirlerdir. Çalışmada, çekirdekletirici katkıları olarak, karbon nanotüp (KNT), karbon nanofiber (KNF), lityum benzoat (LiBe) ve ticari adı Millad olan sorbitol türevi kimyasal ajanlar kullanılmıştır. Çekirdekletirici katkılarının %0,1'lik masterbatch formunda üretimi yapılmıştır. Daha sonra her bir ajandan farklı oranlarda (%0,001, %0,01, %0,05 ve %0,08) çekirdekletirici ajanı içeren polipropilen kompozit numuneleri hazırlanmıştır. Numunelerin, kristalizasyon sıcaklığına, çekirdekletirici katkısının etkisini incelemek için DSC analizi yapılmıştır. KNF ve KNT katkıları çok düşük konsantrasyonlarda dahi, daha yüksek kristallenme pik sıcaklığı sağladığı LiBe ve Millad katkılarının ise, yüksek konsantrasyonlarda daha etkili olduğu görülmüştür. Bütün katkıları, i-PP'nin morfolojik düzenini değışmeden,  $\alpha$  kristal formu oluşumu yönünde katkı sağlamıştır. Kütlece %0,1 oranında kullanılan ajanların, kristalizasyon yarılanma ömrüne etkileri 120°C sıcaklıkta karşılaştırılmıştır. KNF ve KNT katkıları ile 25 kat, LiBe ve Millad katkıları ile 15 kat daha hızlı kristalizasyon gerçekleşmiştir. Polarize optik mikroskop analizi sonucunda ise, çekirdekletirici katkıları siferülit boyutunu küçülttüğü görülmüştür. Şekil 1.10, tüm katkıları için %0,01 oranında buldukları sistemin, 135 °C 'deki durumunun, polarize optik mikroskop görüntülerini içermektedir. Şekil 1.11 'de de farklı oranlardaki katkıları, kristalizasyon pik sıcaklıklarına etkisi görülmektedir [7].



Şekil 1.10 Saf i-PP ve %0,01 oranında çekirdekletirici içeren numunelerin 135°C 'deki POM görüntüleri.

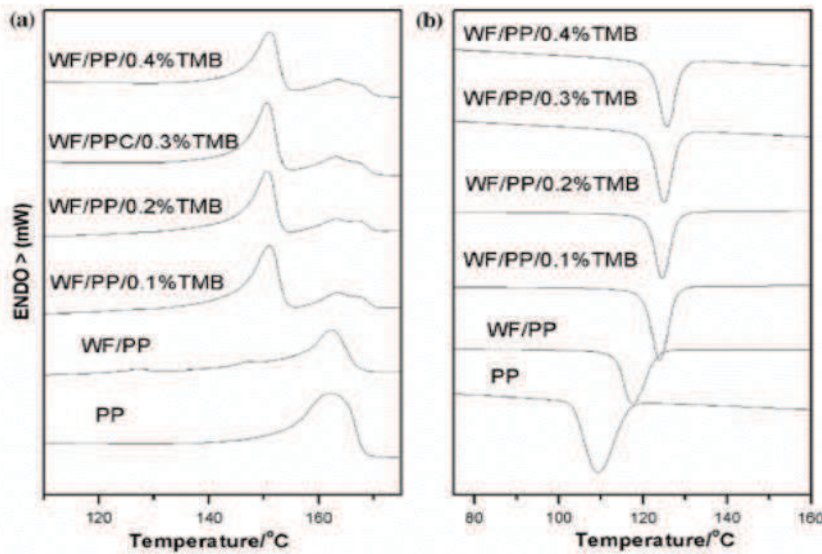




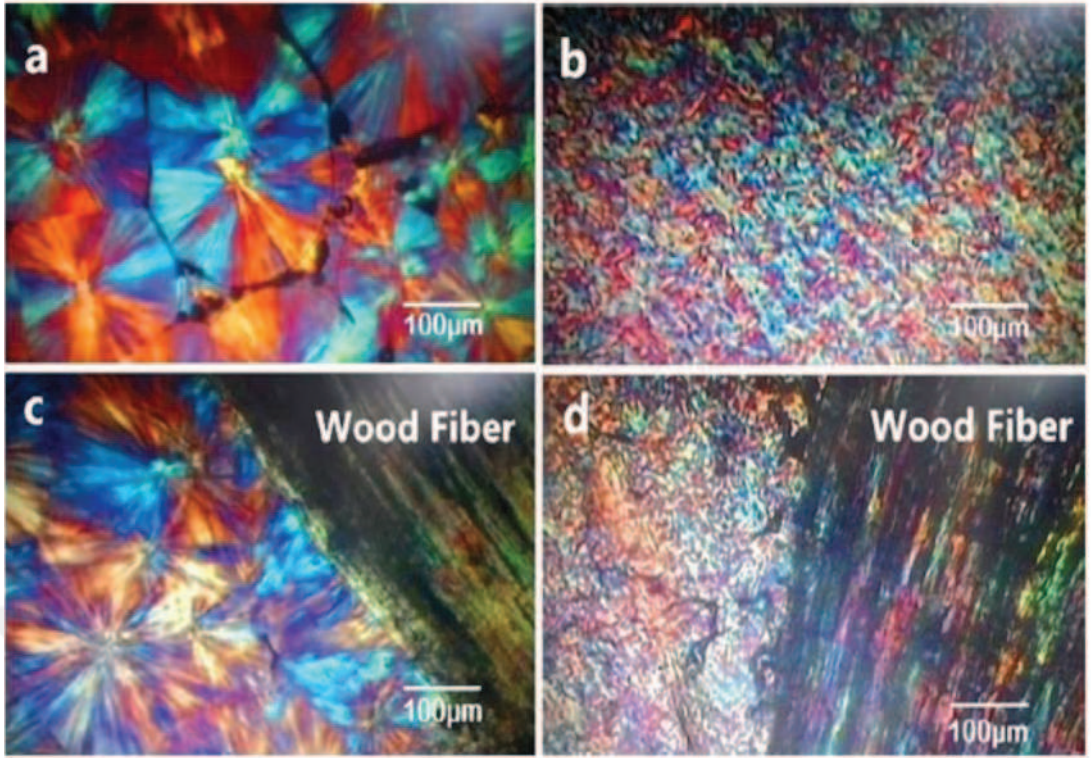
Çekirdekleştirici Katkı Oranı (% wt)	Millad	LiBe	CNF	CNT
0.001	111	111	117	116.6
0.01	110	116	119	118.5
0.05	111	123	119.5	120
0.10	124	125	120	120.5

Şekil 1.11 4 Farklı çekirdekleştirici katkının, farklı oranlarındaki nükleasyon verimliliği.

Huang ve diğeri (2018) tarafından, ahşap fiber takviye edilmiş polipropilen kompozitlerine, farklı türdeki çekirdekletirici katkısının etkisi incelenmiştir. Çalışmada, polipropilen ve ahşap fiber kompozitlerinin fiziksel ve termal özellikleri ve bu özelliklere TMB (arilamid türevi) ticari isimli,  $\beta$  nükleasyon ajanının etkisi incelenmiştir. Ayrıca, sadece son ürün özellikleri değil, çekirdekletirici ajan ile PP'nin, kristal yapısı ve ara yüzey özellikleri de incelenmiştir. Siferülit boyutu ve kristal büyüme mekanizması, yani matriksin mikro yapısının, kompozit performansının belirlenmesinde önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Bu çalışmada, TMB ile PP önce masterbatch formunda üretilmiştir.  $\beta$  form yapıda kristallenen polipropilen masterbatchlere ( $\beta$ -PP), ahşap fiber ve maleik anhidrit aşılanmıştır. PP (PP-g-MA), kütlece 66/30/4 olacak şekilde kompozitleri üretilmiştir. Kompozitlerin, TMB içeriği (kütlece %0, 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4) olacak şekilde ayarlanmıştır. Numuneler üzerinde yapılan analizlere göre, arilamid türevi bir nükleasyon ajanı olan TMB 'nin, PP/ahşap fiber kompozit sistemi için iyi bir  $\beta$  kristal form ajanı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 1.12 'de görüleceği üzere, TMB katkısı ile daha yüksek sıcaklıklarda kristalize olan PP/ahşap fiber kompozitlerinin siferülit boyutlarının küçüldüğü ve buna bağlı olarak çekirdek yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. PP ve PP/ahşap fiber kompozitlerine, TMB katkısı ile, gerilme ve bükülme özellikleri %10–20 aralığında azalırken, darbe dayanımının %50 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Tüm analizler ve numuneler için görece olarak optimum TMB katkısı oranının %0,3 olduğu da anlaşılmıştır [8].



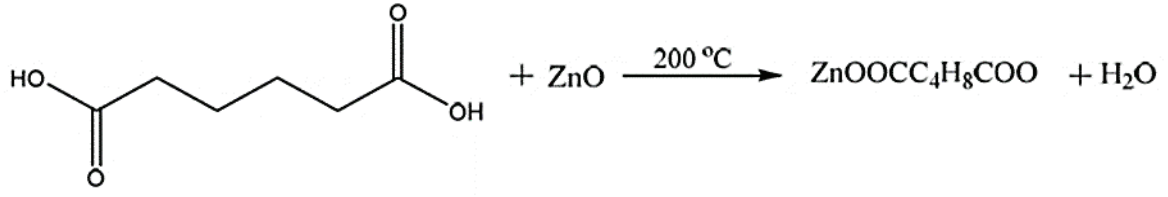
Şekil 1.12 PP, PP/WF, PP/WF/TMB kodlu numunelerin erime (a) ve kristalizasyon (b) eğrileri.



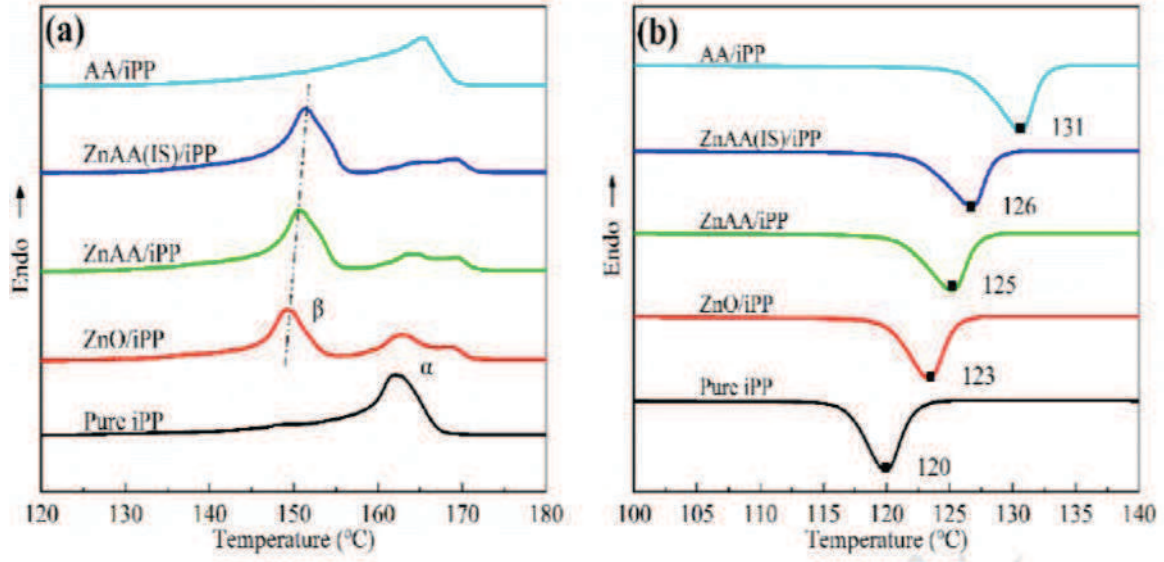
**Şekil 1.13** Erimiş haldeki a-PP ve b-PP ile ahşap fiber karışımının polarize ışın mikroskopik görüntüsü (a)-saf PP, b)-PP/%0,3TMB, c)-PP/Ahşap Fiberi, d)-PP/%0,3TMB/Ahşap Fiber).

Zhao ve diğerleri (2018) tarafından, polipropilen için  $\beta$  kristal yapı oluşumuna yol açan çinko adipatın (ZnAA), dispersiyon probleminin aşılması adına yenilikçi bir yaklaşım çalışılmıştır. Bu amaçla,  $\beta$  çekirdekleştirici ajan olarak kullanılacak çinko adipatın (ZnAA), in-situ (eş-anlı) hazırlanması hedeflenmiştir. Bu sayede hem daha iyi dağılım hem de daha küçük heterojen yüzeylerin ortaya çıkacağı iddia edilmiştir. Çekirdekleşme verimliliğinin hem çekirdekleştirici ajanının fiziksel durumu hem de çekirdekleştirici ajanının dağılımına bağlı olduğunu kanıtlamak adına, FTIR, polarize optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ile analizleri yapılmıştır. İzotaktik polipropilenin masterbatch formunda hazırlanırken, reaktif ekstrüzyona olanak sağlayan bir ekstruderde, adipik asit (AA) ve çinko oksit (ZnO) reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.14). Bu sayede, daha küçük tane boyutu ve çok daha iyi dağılım gözlemlenmiştir. Toz ve kompozit halinde hazırlanan çekirdekleştirici ajan ile in-situ çekirdekleştirici ajanı karşılaştırıldığında, çekirdekleşme verimliliği, çekirdek sayısı ve izotaktik polipropilenin tokluğunu ciddi şekilde artırmıştır. Aynı özelliklerdeki polipropilenin,  $\beta$  kristal yapısının,  $\alpha$  kristal yapıya göre, darbe dayanımının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1.15, 1.16, 1.17) [9].

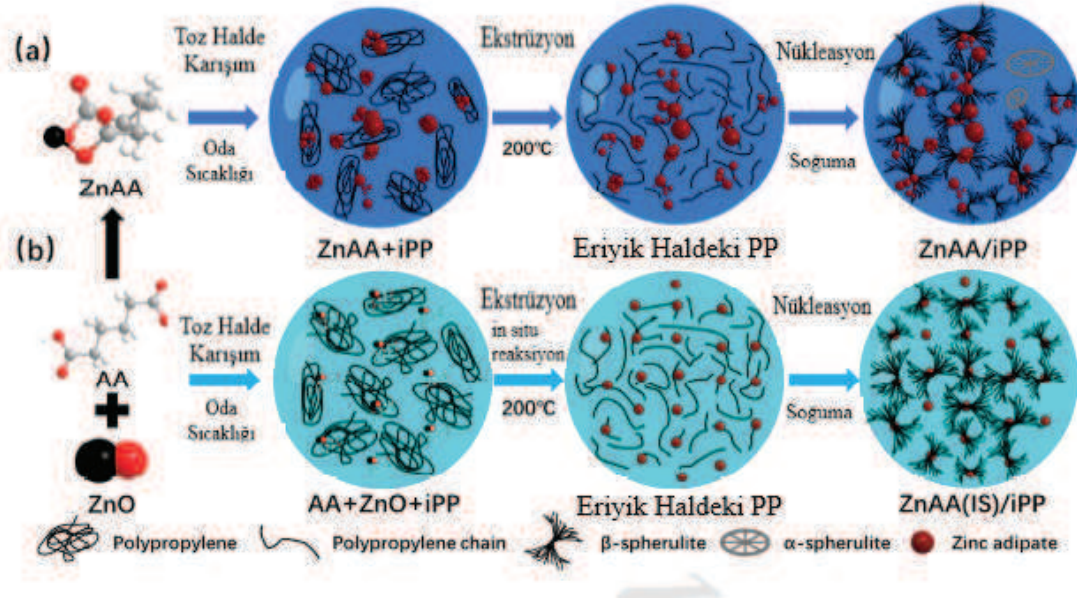




Şekil 1.14 Adipik asit ve çinko oksit reaksiyonu.

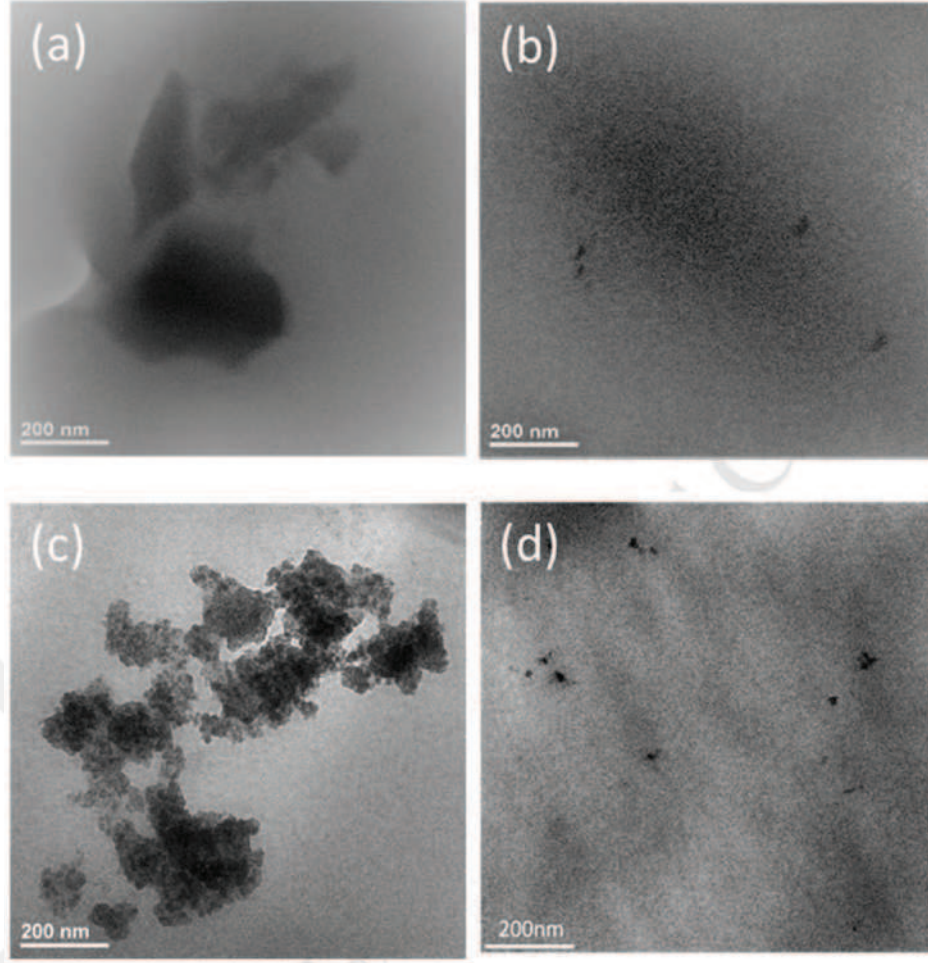


Şekil 1.15 DSC erime (a) ve DSC kristalizasyon (b) eğrileri.



Şekil 1.16 Çinkoadipat'ın *in-situ* ve toz karışımlarının şematik gösterimi.





Şekil 1.17 *in-situ* ve toz karışımların etkisinin TEM görüntülenmesi.

Yukarıda da bahsedildiği üzere, çekirdekleştirici ajanların dispersiyon özelliklerinin iyi olmaması ve agregasyona meyilli yapıları nedeniyle nükleasyon verimliliği homojen şekilde sağlanamamaktadır. Nükleasyon katkıları genelde toz formda bulunmakta ve hem komponent hazırlama durumunda hem de doğrudan şekillendirme esnasında sisteme karıştırılması halinde, çeşitli kimyasal ve fiziksel etkileşimler ile agregat oluşturmaya yatkın davranış sergilemektedir. Nükleasyon verimliliği de bu nedenle azalabilmektedir. Ayrıca, polipropilenin hidrofobik yapısı ve başta  $\beta$  kristal form oluşturan nükleasyon katkıları olmak üzere, çeşitli nükleasyon katkılarının hidrofilik yapısından dolayı üniform bir dispersiyon elde etmek zor olmaktadır. Sonuç olarak, nükleasyon ajanlarının verimliliği, konsantrasyon, tanecik boyutu, tanecik şekli, taneciklerin hidrofilik özelliği, çekirdekleştirici ajanını fiziksel hali ve proses koşullarına bağlı olmaktadır. Ayrıca, yapılan çalışmaların tamamında çeşitli çekirdekleştirici katkıları ile polipropilenin fiziksel ve termal özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenebilmektedir. [5, 8, 9]

### 1.3 Hipotez

Geri dönüştürülmüş ya da birden fazla kere işlenmiş termoplastikler üzerine, çekirdekleştirici katkıların etkisinin incelenmesi adına çalışma yapılacaktır. Bu çalışmada, orijinal izotaktik polipropilen ve aynı izotaktik polipropilenden üretilmiş geri dönüşüm polipropilen kullanılacaktır. Farklı oranlarda geri dönüşüm polipropilen içeren numunelere, farklı oranlarda çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı ajanın etkisi çalışılacaktır. Geri dönüşüm polipropilen elde edebilmek için, orijinal malzeme iki kere ekstrüzyon ile şekillendirilecektir. Temel olarak, degradasyon kaynaklı fiziksel ve mekaniksel özelliklerin, çekirdekleştirici katkıların etkisi ile iyileştirmeye ve geri dönüşüm malzemelerin orijinal malzeme yerine kullanılabilirliği üzerine çalışılacaktır.

Deney aşamasında, orijinal PP, %50 geri dönüşüm katkılı PP, %75 geri dönüşüm katkılı PP ve %100 geri dönüşüm PP olarak 4 farklı malzeme oluşturulacaktır. Bu malzemelere, %1, %3 ve %6 oranlarında çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ilave edilecektir. Her bir numune için hem katkısız hem de katkılı olarak standart test çubukları üretilecektir. Üretilen test çubuklarında, DSC analizleri, MFI analizleri, Çekme ve darbe dayanımı analizleri, gerilme dayanımı analizleri yapılacaktır. Sonuçlar karşılaştırılarak hem orijinal malzeme ile geri dönüşüm malzemelerin özellik değişimleri hem de farklı oranlarda çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların bu malzemeler üzerine etkisi karşılaştırılacaktır.

**Tablo 1.1** Hazırlanan numunelerin formülasyonu ve numune kodları.

No	FORMULASYON	NUMUNE KODLARI
1	% 100 i-PP	i-PP
2	% 100 i-PP + %1 ÇA	i-PP + %1 ÇA
3	% 100 i-PP + %3 ÇA	i-PP + %3 ÇA
4	% 100 i-PP + %6 ÇA	i-PP + %6 ÇA
5	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP	%50 recPP
6	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP + %1 ÇA	%50 recPP + %1 ÇA
7	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP + %3 ÇA	%50 recPP + %3 ÇA
8	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP + %6 ÇA	%50 recPP + %6 ÇA
9	%75 geri dönüşüm PP + % 25 i-PP	%75 recPP
10	%75 geri dönüşüm PP +% 25 i-PP + %1 ÇA	%75 recPP + %1 ÇA
11	%75 geri dönüşüm PP +% 25 i-PP + %3 ÇA	%75 recPP + %3 ÇA
12	%75 geri dönüşüm PP +% 25 i-PP + %6 ÇA	%75 recPP + %6 ÇA
13	%100 geri dönüşüm PP	%100 recPP
14	%100 geri dönüşüm PP + %1 ÇA	%100 recPP + %1 ÇA
15	%100 geri dönüşüm PP + %3 ÇA	%100 recPP + %3 ÇA
16	%100 geri dönüşüm PP + %6 ÇA	%100 recPP + %6 ÇA

**Tablo 1.2** Yapılacak testler, test metotları ve sonuç birimleri.

YAPILACAK TESTLER	TEST METOTLARI	BİRİM
MFI	ASTM D 1238	gram/10 dakika
Elastik Modülüs	ASTM D 638	MPa
Akmada Uzama	ASTM D 638	%
Akma Mukavemeti	ASTM D 638	MPa
Kopma Uzaması	ASTM D 638	%
Kopma Mukavemeti	ASTM D 638	MPa
Bükülme Dayanımı	ASTM E 2769	MPa
Sertlik (Shore9)	ASTM D 2240	Shore 9
DSC Analizleri	ASTM D 3418-15	



## 2 GENEL BİLGİLER

### 2.1 Polimerlerin Tarihçesi

Tarih sahnesinde, insanoğlunun malzemelere ve metallere üstünlük sağlamaya ve kendi faydasına bu malzemeleri kullanmaya başlaması, “Bronz Çağı” ve “Demir Çağı” ifadeleri ile isimlendirilmiştir. Doğadaki malzemelerin kullanım süreci, Paleolitik (eski taş) ve Neolitik (yeni taş) çağları ile başlamaktadır. Milattan önce 3500 ‘lü yıllara kadar devam eden bu süreç, Bronz Çağı ve Demir Çağı ile devam etmiş ve yazının keşfine kadar sürmüştür. [11, 12]. İnsanların, metali işlemeye başlaması ve bu sayede malzemeler üretmesi, giderek bu malzemeleri geliştirmesi süreci, neredeyse 2000 yıl sürmüştür. İlerleyen zamanlarda ise maddelerin sadece şekilleri ya da amacına uygun davranıp davranmadığı değil, mikro yapıları da incelenmeye başlanmıştır. Polimerler için ise, polimerik malzemelerin metallere çok daha karmaşık olduğu bilinmekle birlikte yaklaşık 200 yıllık bir geçmişten bahsedilmektedir [13].

Gazların, fiziksel bir faz olarak yorumlanmasının temelleri, 17. yüzyılın başlarında, Johannes Baptista Van Helmont ‘un, atmosferdeki havanın farklı gazlardan oluştuğunu farketmesine dayanmaktadır [14]. Modern kimyanın gelişiminin merkezinde, gaz fazındaki maddeler bulunmaktadır. Bu durumun sebebi, Antoine Lavoisier, John Dalton ve Joseph Black isimli bilim insanlarının çalışmalarıdır. Gaz fazındaki maddeler ile çalışmanın kolaylığı, bu maddelerin hem saf halde kolayca hazırlanabilmesinden hem de girdi ve çıktılarının hacimleri arasında kolay matematiksel formüller bulunmasından ileri gelmektedir [15].

Her ne kadar İsveçli bilim insanı, Jöns Jakob Berzelius tarafından farklı ifade edilmiş olsa da, kavramsal olarak “polimer” ve “polimer bilimi” ifadelerinin temeli, 1830 ‘lu yıllara kadar dayanmaktadır [16]. 1830 yılında J. J. Berzelius, benzenin ( $C_6H_6$ ), asetilenin (ya da etin ( $C_2H_2$ )) bir “polimeri” olduğunu belirtmiştir. Bu ifade, bilimsel olarak doğruluğundan ziyade, modern polimer kavramına uygunluğundan ötürü dikkate alınmıştır. J. J. Berzelius’a göre, asetilen ya da etin molekülleri, sistemin

yapıtaşı yani “monomerleri” olacak ve belirli bir düzende, bir araya gelmesiyle birlikte benzer denilen “polimer” yapısını oluşturacaktır [17].

J. J. Baerzelius ‘un öne sürdüğü polimer tanımlamasının değişmesine sebep olan ilk polimerler <yani modern polimer tanımına uyan ilk polimerler>, doğal bir polimer olan selülözün, selüloid ve selüloz asetat olarak, yarı sentetik üretimi ile gerçekleşmiştir. Bu üretim, birbirinden habersiz olarak, Fransız bilim insanı Henri Braconnot ve İsveçli bilim insanı Christian Friedrich Schönbein tarafından ayrı ayrı çalışılmıştır. Daha sonra, doğal kauçuğun kükürt ve sıcaklık ile vulkanize edilmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesine olanak sağlayan çalışmalar, Friedrich Ludersdorf ve Nathaniel Hayward ile başlamıştır. Ancak vulkanizasyon prosesi için Amerika Birleşik Devletleri ‘nde Charles Goodyear ve İngiltere ‘de (o zamanki adıyla Büyük Britanya Krallığı), Thomas Hancock patentler almışlardır. Bu proses, doğal kauçuğun, kükürt ile muamele edilerek fiziksel özelliklerinin kuvvetlendirilmesi ve bu esnada esnekliğini kaybetmemesini temel almıştır. 1907 yılına gelindiğinde, geçen zamanda yapılan yüzlerce çalışmayla birlikte, Belçika asıllı Amerikalı kimyacı Leo Hendrik Baekeland, dünyanın ilk tam sentetik polimeri olan ve termoset fenol formaldehit reçinesi olan Bakalit ‘i sentezleyerek patentini almıştır [13, 20].

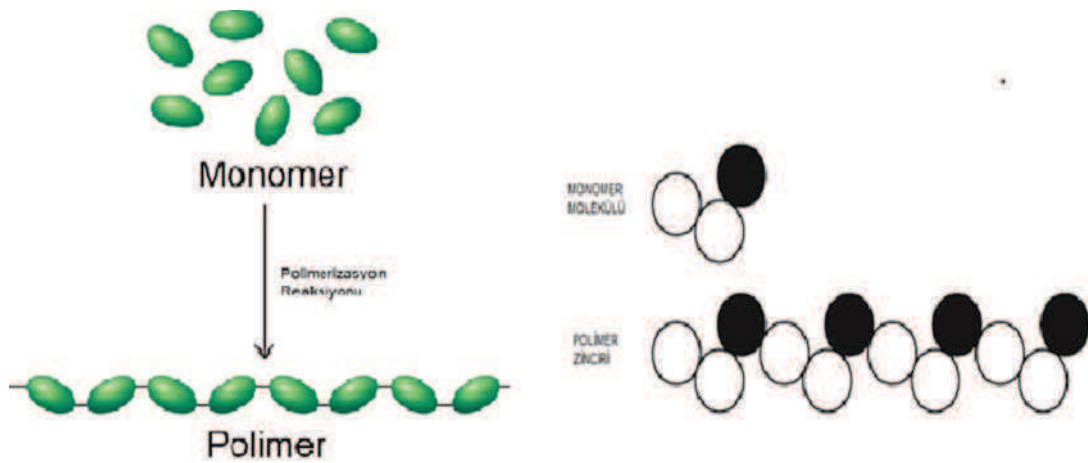


**Şekil 2.1** Henri Baekeland tarafından, bakalit üretimi için kullanılan ilk reaktör[13].

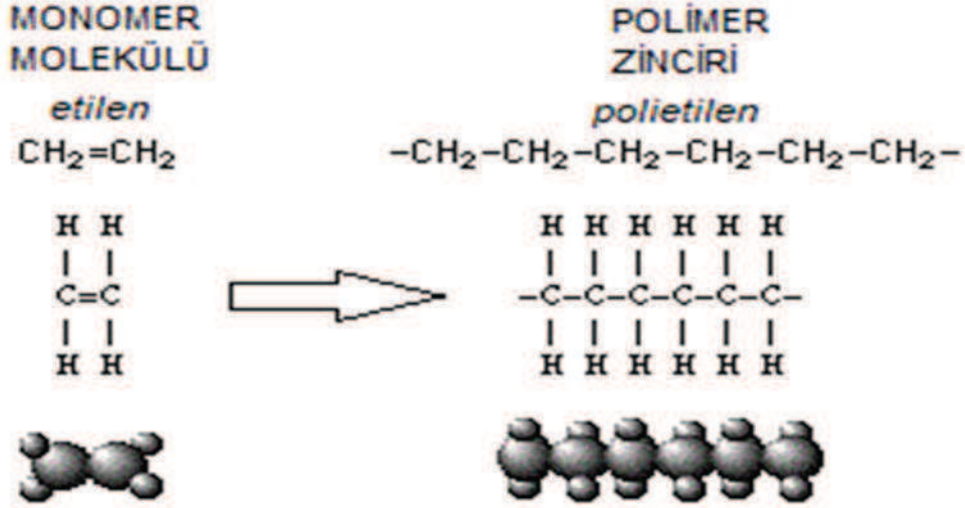


Yirminci yüzyılın ilk çeyreğinde, dünyayı etkileyen siyasal ve sosyal olaylar ile, kimya biliminin bir kolu olan polimer bilimi alanında da gelişmeler yaşanmaya devam etmiştir. Özellikle, çeşitli dezavantajları bulunan doğal malzemeleri daha kullanılabilir ve sentetik olarak üretilebilir hale getirme çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır. 2. Dünya Savaşı, kendi içinde bir trajedi olsa da doğal ipek, kauçuk ve selüloz gibi kısıtlı arzın ve yüksek talebin olduğu malzemelere alternatif arayışında ve dolaylı yoldan da polimer biliminin ve polimer endüstrisinin gelişiminde adeta bir itici güç olmuştur [14]. Aynı yıllarda sentezlenen kevlar, teflon, nylon v.b. malzemeler ile polimer biliminin gelişimi devam etmiştir.

Polimer biliminin temelini oluşturan yukarıdaki çalışmalar, gelişen ve değişen bilimsel metotlar ile, bir tanım ortaya çıkmasına neden olmuştur. Az önce de bahsedildiği üzere, genel anlamda polimer ifadesi, monomer denilen mikro yapıların belirli bir düzende bir araya gelerek oluşturdukları makro yapılar olarak tanımlanabilir. Biraz daha kapsamlı bir tanım yapmak gerekirse, Alman kimyager ve bilim insanı Hermann Staudinger 'in ifadesiyle, makromoleküller, yani polimerler, 1000 ve daha fazla molekülün, kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu yapılardır [16].



**Şekil 2.2** Monomer ve polimer kavramlarının şematik gösterimi.



Şekil 2.3 Polietilenin polimerleşme reaksiyonunun şematik gösterimi.

Polimer bilimi, doğal ve sentetik plastikleri, fiberleri, kauçukları, kaplamaları yapıştırıcıları vb. pek çok malzemenin üretimini, geliştirilmesini ve geri dönüştürülmesini kapsayan bir bilim dalı haline gelmiştir. Pek çok adaylık ile bir tanesi fizik, altı tanesi kimya alanında yapılan çalışmalar olmak üzere, polimer bilimi kapsamında yapılan çalışmalarda, toplamda yedi adet Nobel ödülü kazanılmıştır [20].

Polimerleri, diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu nedenle, polimer kelimesi, belirli bir seviyeden sonraki bütün yüksek ağırlıklı molekülleri kapsar. Davranış ve özellikleri nedeniyle katıların bir alt grubunu oluştururlar [21].

Polimerler, farklı filtrelemlere göre farklı sınıflandırmalara tabi tutulabilirler. Sınıflandırma kriterleri genelde, kaynağına göre sınıflandırma, kimyasal yapısına göre sınıflandırma, ısı davranışına göre sınıflandırma ve zincir şekline göre sınıflandırma olarak ayrılmaktadır [27]. Bu sınıflandırmalar, birbirlerinden kesin çizgiler ile ayrılmamak ile polimerin, hangi bakış açısı ile ele alındığını göstermektedir. Örneğin, vulkanize kauçuk, yarı sentetik bir polimer olup yapısında bulunan inorganik elementlerden ötürü kimyasal yapısına göre sınıflandırmada, inorganik polimerler sınıfına dahil edilmektedir. Zincir şekline göre ise dallanmış ve çapraz bağlı zincir yapısına sahiptir. Bu nedenle, ısı özelliklerine göre ayrıma tabi tutulursa, elastomer sınıfına girmektedir. Ayrıca, son yıllarda bu sınıflandırmaya,



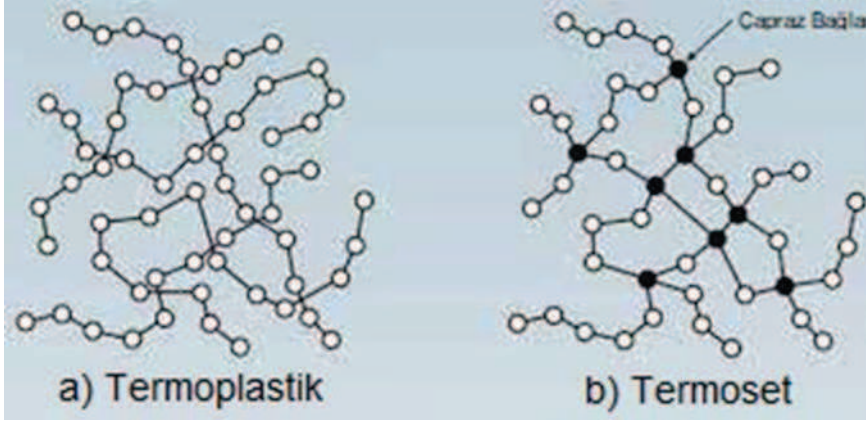
monomerleri biyolojik moleküller olan biyo bazlı ya da biyopolimerler de eklenebilmektedir.

**Tablo 2.1** Polimerlerin sınıflandırılması.



Vulkanize kauçuk örneğinde olduğu gibi, kimyasal yapıya göre sınıflandırma detaylı bir sınıflandırma olmayıp polimer yapısında bulunan elementlere göre organik ve inorganik olarak ikiye ayrılmaktadır. Polimeri oluşturan elementler içerisinde karbon, hidrojen ve oksijen harici bir molekül yok ise yani sadece organik elementlerden oluşuyor ise bu polimerlere, organik polimerler denmektedir. Benzer şekilde, polimerin yapısında inorganik elementler bulunuyor ise inorganik polimerler sınıfında kendine yer bulmaktadır [27].

Isıl davranışlarına göre polimerleri sınıflandırırken, sabit basınç altında ısıtılan polimerin nasıl davrandığına bakılmaktadır. Polimer ısıtılıp eritildikten sonra işlenmekte ve temel özelliklerini kaybetmeden bu işlem tekrarlanabilirse termoplastikler sınıfına girmektedir. Termoplastik polimerler, bir diğer ifade ile, erime noktası, bozunma noktasından daha düşük olan polimerlerdir. Bu duruma uymayan polimerler ise termoset polimerler sınıfına girmektedir. Termoset polimerler, zincir yapılarına bağlı olarak, ısıtılırken erime noktasına ulaşmadan bozunmaya uğramaktadır ve tekrar işlenebilme özelliğini kaybetmektedir. Bu duruma, yapılarındaki çok sayıda çapraz bağ neden olmaktadır [23].



**Şekil 2.4** Termoplastik ve termoset malzemelerin zincirler arası etkileşiminin şematik gösterimi.

Polimerlerin bir diğer sınıflandırma yöntemi olan zincir şekline göre sınıflandırma, polimer zincirlerinin durumunu inceler. Polimer zincirleri doğrusal, dallanmış, az oranda çapraz bağlı ya da yoğun çapraz bağlı (network) yapıda olabilmektedir. Zincir şekline göre, polimerlerin ısıl davranışı da etkilenmektedir. Doğrusal ve dallanmış zincir yapısına sahip polimerler genelde termoplastik, yoğun çapraz bağ içeren polimerler ise genelde termoset olarak adlandırılmaktadır. Çapraz bağ oranının az olduğu polimerler ise elastomer adını almaktadır [27].

Kaynağına göre sınıflanan polimerler, doğal, yarı-sentetik ve tam sentetik olarak üç ana gruba ayrılabilir. Doğal polimerler, az önce de örnekleri verildiği gibi doğada, çeşitli bitki ve hayvanlar tarafından üretilen polimerlerdir. Kauçuk, selüloz ve ipek, en yaygın doğal polimerlerdir. Ayrıca proteinler, DNA, RNA da doğal polimerler olarak kabul edilebilir ve proteinleri ayrı tutarak bir inceleme yaptığımızda, doğada bulunan polimerlerin hem mevcut tüketim miktarını karşılamaması hem de çeşitli fiziksel ve kimyasal dezavantajlara sahip olması nedeniyle, göreceli olarak kullanışlı değillerdir.



Şekil 2.5 Doğal kauçuk üretimi görselleri.

Yarı sentetik polimerler ise çeşitli doğal polimerlerin, çeşitli kimyasal maddeler ve süreçler ile modifiye edilerek üretilmiş türevleridir. Burada amaç, doğal polimerlerin özelliklerinin iyileştirilerek kullanılmasıdır. Ancak polimerlerin üretim için temel girdi olan doğal polimerlerin kısıtlı varlığından ötürü, yine de istenilen verim elde edilememiştir.

Doğal polimerler, ilk olarak olduğu gibi kullanılmış, daha sonra çeşitli kimyasal ve fiziksel süreçler ile modifiye edilmiştir. Analiz metodlarının iyileşmesi ile birlikte, petrokimya ve rafineri teknolojilerindeki ilerlemelere bağlı olarak, tam sentetik polimerler ortaya çıkmıştır. Az önce de bahsedildiği gibi, doğal kauçuk yerine, vulkanize kauçuğun geliştirilmesi ve doğal selüloz yerine selüloz asetat ve selüloz nitratın sentezlenmesi ile bir süreç başlamıştır. Ardından bu süreç, doğaldan yarı-sentetiğe doğru evrilmiştir, Nylon, polyamid, polietilen tereftalatın sentezlenmesi, teflon ve kevlar ürünlerin kullanılmaya başlaması gibi ihtiyaç duyabileceğimiz ürünler için doğala alternatif malzemelerin ortaya çıkmasıyla tam sentetik ürünlere doğru çalışmalar çoğalmıştır.

**Tablo 2.2** Çeşitli polimerlerin sentezlenme tarihleri ve kullanım alanları[28].

<b>TARİH</b>	<b>MALZEME</b>	<b>GENEL KULLANIM ALANI</b>
1968	Slüloz nitrat	Gözlük çerçevesi
1909	Fenol-formaldehit	Ankesörlü telefon parçaları
1919	Kazein	Örgü şişleri
1926	Alkidler	Elektrik izole malzemeleri
1927	Selüloz asetat	Diş fırçaları, ambalajlar
1927	Polivinil klorür	Su geçirmez elbiseler, kaplamalar
1929	Üre-formaldehit	Elektrik anahtaları
1935	Etil selüloz	El feneri
1936	Poliakrilonitril	Temizlik fırçaları
1936	Polivinil asetat	Yapıştırıcılar
1938	Selüloz asetat bütirat	Sulama boruları
1938	Polistiren	Mutfak gereçleri, oyuncaklar
1938	Natlon (poliamid)	Fiber, film
1938	Polivinil asetal	Koruyucu gözlük
1939	Poliviniliden klorür	Oto koltuk kılıfları, film, kaplama
1939	Melamin-formaldehit	Tabak, çanak
1942	Poliester (çapraz bağlı)	Levha
1942	Polietilen (A.Y.)	Gıda, ambalaj
1943	Floropolimerler	Contalar
1943	Silikon	Kauçuk malzemeler
1945	Selüloz propionate	Kalemler
1947	Epoksiler	Aletler ve kaplamalar
1948	ABS Kopolimer	TV, radio kasaları
1949	Allilik	Elektrik bağlantıları
1954	Poliüretan	Köpük uygulamalar
1956	Asetal reçine	Otomotiv parçaları
1957	Polipropilen	Koruyucu baretler
1957	Polikarbonat	Otomotiv
1959	Klorlanmış Polieter	Vana ve parçaları
1962	Fenoksi Reçine	Yapıştırıcı ve kaplamalar
1962	Poliallomer	Daktilo kasaları
1964	Iyonomer Reçineler	Kaplama ve kalıplama ürünleri
1964	Polifenilen oksit	Yüksek sıcaklık kalıplama ürünleri
1964	Poliimid	Contalar, yüksek sıcaklık dayanımı
1964	Etilen-vinil asetat	Esnek performans ürünleri
1965	Polibüten	Filmler
1965	Polisülfon	Elektronik ürünler
1970	Termoplastik Poliester	Elektronik ürünler, ambalaj
1971	Hidroksi akrilatlar	Optik ürünler
1973	Polibutilen	Borulama
1974	Aromatik Poliamidler	Yüksek dayanımlı lastik katkısı
1975	Nitril Reçineler	Ambalajlar

Tam sentetik polimerler, petrol başta olmak üzere, petrol ve türevlerinin, kimyasal süreçlerden geçirilerek çeşitli monomerler elde edilmesi ve bu monomerlerin yine farklı kimyasal süreçlerle polimerleştirilmesi sonucu elde edilirler. Polimerleşme süreçleri yani polimerizasyon reaksiyonu, neredeyse tüm polimerler için kendine has bir şekilde ilerlemektedir. Ancak az önce de bahsedildiği gibi, temel olarak, çok sayıda küçük molekül, kovalent bağlar ile birbirlerine bağlanarak uzun zincirleri ya da polimeri oluşturmaktadır [28].

Yukarıda da bahsedildiği üzere, İkinci Dünya Savaşı ve sonrasında polimer biliminin ilerlemesi devam etmiştir. Özellikle, Alman bilim insanı Prof. Karl Ziegler ve İtalyan bilim insanı Prof. Giulio Natta 'nın geliştirdiği stereo-spesifik katalizörler bu duruma katkı sağlamıştır. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen bu katalizörler, yaratıcılarına Nobel Ödülü kazandırırken, polimerlerin moleküler yapısı kontrol edilmeye ve bunun sonucu olarak da özel amaçlara, özel üretim polimerler üretilmeye başlanmıştır [18].

Günümüzde, polimerlerin yapı ve özellikleri arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılmasının bir sonucu olarak yeni polimerizasyon teknikleri, düşük maliyetli polimerler ve daha da spesifik olarak isteğe özel polimerler üretilmeye başlanmıştır. Bazı polimerlerden elde edilmek istenilen performansa göre, farklı girdiler ile üretim mümkün olabilmektedir. Önümüzdeki yıllarda da polimer endüstrisinin gelişeceği ve büyüyeceği açık bir şekilde görülmektedir. Bu büyüme, sadece yeni polimerler ile değil ayrıca mevcut polimerlerin fiziksel ve kimyasal olarak modifikasyonu ile de sağlanacaktır. Ayrıca, üretim tekniklerinin gelişmesi ile birlikte son ürün maliyetleri de giderek azalmaktadır. Bunun yanında, çevresel faktörlerin de giderek önem kazanması ile birlikte polimerlerin geri dönüşümü ve tekrar kazanımı konusundaki zorluklar üzerine yapılan çalışmalar da yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmalar, şimdiye dek üretilmiş polimerlerin geri dönüştürülerek orijinal malzemeler ile birlikte kullanımı, kompozit oluşturulması ya da blend edilmesi şeklinde olabilmektedir. Ayrıca, yeni üretilen polimerlerin de doğada daha kolay şekilde parçalanabilmesi konusunda çalışmalar da yapılmaktadır [28].

Olefin grubu monomerlerden üretilen polimerler, yani poliolefinler, göreceli olarak hammadde bolluğu, kolay işlenebilirliği, sağladığı fiziksel ve mekaniksel özellikler ile endüstriyel uygulamalarda geniş yer bulmaktadır. Kullanımının bu kadar yaygın



olmasına bağı olarak, fiziksel, mekaniksel ve termal başta olmak üzere, çeşitli özelliklerinin iyileştirilmesi adına fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. [19].

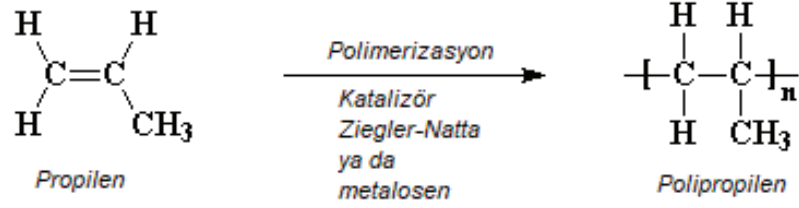
Poliolefinler, etilen, propilen, metil penten, büten, izopren v.b. basit bir alken ya da olefin monomerinin polimerizasyonu ile üretilirler. Temel olarak, termoplastik poliolefinler ve elastomer poliolefinler olarak iki grupta incelenebilirler. Elektronik, otomotiv, gıda ve ambalaj, giyim, inşaat, spor v.b. olmak üzere farklı alanlarda şekillendirilerek doğrudan ya da çeşitli malzemeler ile kompozit olarak kullanılırlar. [22].

**Tablo 2.3** Bazı polimerlerin yapısal sınıflandırması ve yoğunlukları[29].

POLİETİLEN TİPİ	MAKROMOLEKÜL SINIFLANDIRMASI	YOĞUNLUK ARALIĞI (g/cm <sup>3</sup> )
LDPE	Homopolimer	0,910-0,925
MDPE	Homopolimer	0,926-0,940
LLDPE	Kopolimer	0,910-0,940
VLDPE	Kopolimer	0,890-0,915
HDPE	Kopolimer	0,941-0,959
HDPE	Homopolimer	0,960 (en az)
HMWPE	Homopolimer	0,947-0,955
UHMWPE	Homopolimer	0,940
Polipropilen (PP)	Homopolimer	0,904-0,906
Etilen-Propilen Kopolimer	Kopolimer	0,904-0,907
PB-1	Homopolimer	0,910
Poli(4metil) penten	Homopolimer	0,830

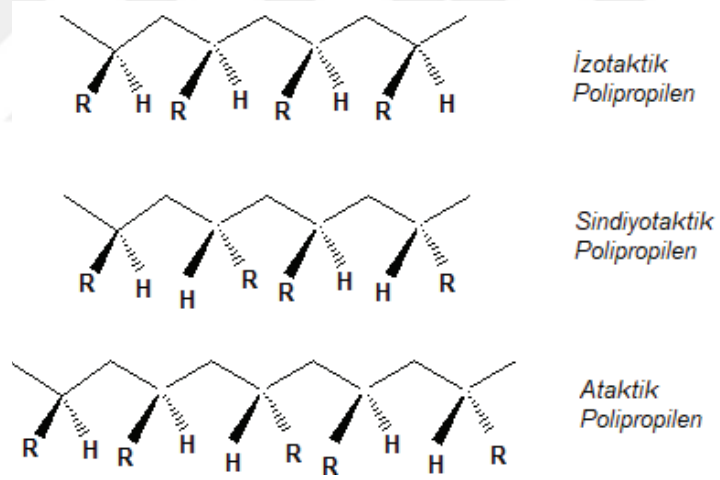
## 2.2 Polipropilen ve Kullanım Alanları

Poliolefin grubu polimerlerden en yaygın kullanım alanına sahip olanlarından birisi de polipropilendir. Polipropilen, ilk olarak 1951 yılında J. Paul Hogan ve Robert L. Namks (Philips Petroleum) tarafından sentezlenmiştir. Ancak, ilk izotaktik yapıdaki polipropilen, 1954 yılında üretilmiştir. Yukarıda da bahsedildiği ve Şekil 2.6 'da şematize edildiği üzere, istenilen yapıdaki üretim için Ziegler-Natta katalizörleri, bazı metal katalizörler ve dietil alüminyum klorür kullanılmıştır [27].



**Şekil 2.6** Polipropilenin polimerleşme reaksiyonu.

Termoplastik bir polimer olan polipropilen, farklı taktisitelere sahip olmakla birlikte, yarı kristalin izotaktik polipropilen en yaygın kullanılanıdır. Bu durum, izotaktik polipropilen zincirlerinin, ataktik ve sindiyotaktik polipropilene göre daha düzenli dizilimi, daha yüksek erime noktasına sahip olması ve daha yüksek kristal oranına sahip olmasından ileri gelmektedir. Polipropilenin tüm taktisitelerinin, hidrofilik özellikleri ve foto-oksidasyona direncinin yetersiz oluşu nedeniyle bu özelliklerin iyileştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Polar monomerler ile kopolimerizasyon, graft ve blend yöntemleri ya da başta fiberler olmak üzere çeşitli katkıları ile yapılan modifikasyonlar bu çalışmalardan bazılarıdır [19].

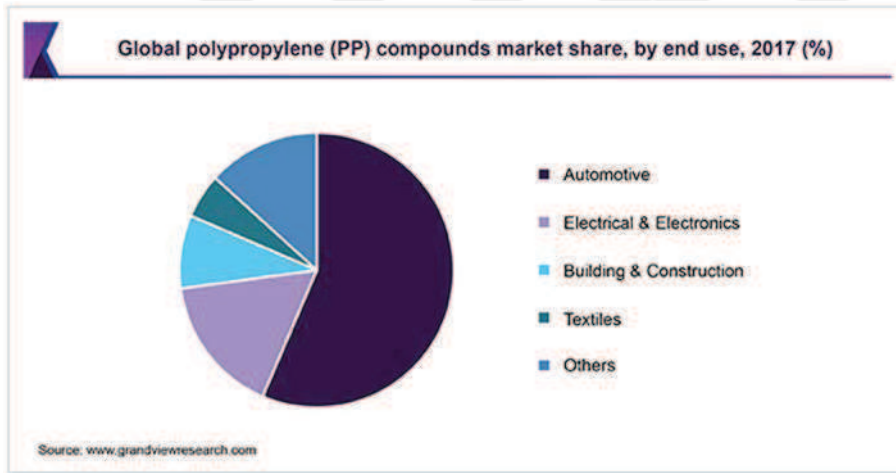


**Şekil 2.7** Polipropilene ait farklı taktisitelerin şematik gösterimi.

Polipropilenin, solvent/slurry ve gaz faz polimerizasyonu olmak üzere farklı üretim yöntemleri mevcuttur. Ayrıca son yıllarda hibrit proses için de patentler alınmış ve endüstriyel ölçekte üretimi başlatılmıştır [27].

Yukarıda da bahsedildiği ve Şekil 2.8 'de görüldüğü üzere polipropilen, otomotivden, tekstil sektörüne, gıda ve ambalaj sektöründen, medikal malzemelere kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Extruder ile pellet, fiber ya da filament halinde üretilirler. Polipropilenin bu yaygın kullanımına bağlı olarak, küresel pazar payının 2017 verilerine göre 15,78 milyar \$ (USD) olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Özellikle, Çin endüstrisinin, inşaat, otomotiv ve yapı malzemeleri üretiminde kapasite arttırmasına bağlı olarak polipropilen ve çeşitli kompozitlerine olan talep artmıştır [30].

Yaygın plastıklere göre polipropilenin, düşük yoğunluğu, organik çözücülere, ısıya dayanımı ve sürünmeye karşı dayanımının iyi olması yukarıda belirlenen alanlarda kullanımına olanak sağlamaktadır. Bu özelliklere tek başına sahip olduğu gibi farklı polimerler ile kopolimer halinde de kullanılabilir. Ayrıca kopolimerizasyon da yaygındır. Kabaca, üretilen polipropilenin %30 'u etilen ile kopolimer halinde son ürüne çevrilmiştir. Bu sayede polipropilenin darbe dayanım özellikleri artmaktadır [31].



Şekil 2.8 2017 yılı global polipropilen pazar payı.

Polipropilen, farklı tür ve özelliklere göre farklı uygulamalarda kullanılmaktadır.



**Tablo 2.4** Farklı eriyik akış oranlarındaki polipropilenin kullanım alanları.

<b>MFR (gr/10dk)</b>	<b>Kullanım Alanı</b>
2,0-3,0	Film casting, gıda ambalajları, film-film laminasyonları
2,0-3,0	Yüksek şeffaflık gerektiren gıda uygulamaları
1,4-1,9	Woven bag teknolojisi ile üretilen bigbag
0,2-0,5	Boru, boru ekleme parçaları, termoforming levhalar ve şişirme ile kalıplama ürünleri
2,0-3,0	Film ve ambalaj
20-28	Enjeksiyonla kalıplama ve elyaf üretimi

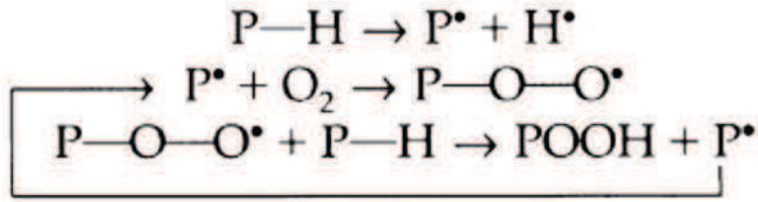
### **2.3 Polimerlerin Termal Degredasyonu**

Polimerler, fiziksel ve kimyasal süreçlere maruz kaldığında çeşitli özellik kayıplarına uğramaktadırlar. Degredasyon adı verilen bu özellik kaybı üzerine, atık yönetiminden uzay teknolojisine kadar pek çok alanda çalışılmaktadır. Polimerlerin degredasyonu ile, gerilme dayanımı, kopma noktasında uzama, darbe dayanımı, renk, opaklık, molekül ağırlığı v.b. özelliklerde kötü yönde değişimler olmaktadır [32].

Organik polimerlerin degredasyonu dört farklı grupta incelenirken, degredasyonun temel etkisi zincir yapısı üzerinde görülmektedir. Bu etkilerden ilki, zincirlerin rastgele kırılmasıdır (random-chain scission). Bir diğer etki de, polimer zincirlerinin sonunda meydana gelen deformasyonlardır (end-chain scission). Yan grupların, ana zincirden ayrılmasıyla ortaya çıkan zincir stripping 'de, degredasyonun izleyeceği yollardan birisi olabilir (chain stripping). Son olarak, fiziksel ve kimyasal etkiler ile zincirler arasında çapraz bağlar meydana gelebilmektedir [33].

Degredasyonun izleyeceği yol, tamamen polimer zincirlerinin kimyasal yapısı ile alakalıdır. Polietilen ve polipropilen, rastgele zincir kırılmasına maruz kalırken, PVC, zincir stripping ile degrade olacaktır. Bu noktada, degredasyon sonrası ortaya çeşitli yanıcı olmayan gazlar, sıvılar, inert katı partiküller ve karbonlaşmış kalıntılar çıkabilir [33]. Şekil 2.9 'da gösterilen degredasyon prosesi, polimeri oluşturan oligomere ve hatta monomere kadar ilerleyebilmektedir [32].

Tüm polimerlerde, degradasyon süreci yukarı bahsedilen şekillerde ilerleyebilmektedir ancak polipropilen özelinde, zincirde bulunan tersiyer karbondan ötürü, fotooksidasyona ve termal mekanik degradasyonu daha dirençsizdir.



Şekil 2.9 Polimerlerin fotooksidasyon mekanizması.











## 2.4 Polimerlerin Geri Dönüşümü ve Geri Dönüşüm Polipropilen

Kullanılmış plastiklerin, dünya yaşamına, çevreye ve ekosisteme olan etkisinden ötürü, kullanım sonrası ortadan kaldırılması ya da tekrar kullanılması önemli bir konudur. Plastik atıklarının, yaşam alanları etrafında bulunan düzenli katı atık depolama tesislerinde depolanması hem kanuni açıdan hem de çevresel açıdan giderek daha az tercih edilebilir olmaktadır. Çevresel farkındalığın artması, katı atık depolama tesislerinin kapasitelerinin yetersizliği ve atıkların çevresel etkisi nedeniyle, geri dönüşüm çalışmaları önem kazanmaya başlatılmıştır. Bu çalışmalar, biyobozunur polimerlerin üretilmesi, termal geri dönüşüm, kimyasal geri dönüşüm ve tekrar kullanım olarak adlandırılabilir. Özetle, geri dönüşüm, ekolojik nedenler, çevresel farkındalığa bağlı olarak geri dönüşüm plastıklere artan talep, kanuni yükümlülükler ve maliyetlerin düşürülmesi adına önemlidir [31].



**Şekil 2.10** Geri dönüşüm süreçleri.

Polimerleri geri dönüşüm sürecine dahil etmeden önce tasnif etmek ve kontaminasyonu göz önüne almak gereklidir. Bu durumu kolaylaştırmak adına 1990 'lı yıllarda Amerika Birleşik Devletleri Plastik Endüstri Derneği, şu anda da kullanılan bir işaretleme yöntemi geliştirmiştir. Şekil 2.11 'de de görüleceği üzere, yaygın kullanılan ve geri dönüştürülen plastikleri refere eden bir numara, bir üçgen içerisinde plastik ürünlerin üzerine işlenmiştir.

Sembol	Polimer	Kimyasal Yapı	Uygulama
 PET	Polietilen tereftalat	$\text{---}(\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O})\text{---}$	Ambalaj, gıda ve otomotiv
 HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)\text{---}$	Ambalaj, gıda ve otomotiv
 PVC	Polivinil klorür	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---}$ Cl	Borulama ve inşaat
 LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)\text{---}$	Gıda ve ambalaj
 PP	Polipropilen	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---}$ CH <sub>3</sub>	Ambalaj, gıda ve otomotiv
 PS	Polistiren	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---}$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ambalaj ve köpük uyg.
 OTHER	Polimetil metakrilat	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---C}(\text{CH}_3)\text{---})\text{---}$ C(=O)OCH <sub>3</sub>	Ambalaj ve cam benzeri ürün
 OTHER	Polikarbonat	$\text{---}(\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O})\text{---})\text{---}$	Ambalaj ve cam benzeri ürün
 OTHER	Naylon 6	$\text{---}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO})\text{---}$	Fiber
 OTHER	Akrilonitril bütadien stiren	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))\text{---}$	Otomotiv

Şekil 2.11 Yaygın kullanılan polimerlerin kimyasal yapısı ve uygulama alanları.

Geri dönüşüm sürecinde, kontamine ve kirlilik derecesi fazla olmayan termoplastik polimerlerin ayrılarak ve tekrar işlenebilir hale getirilerek doğrudan kullanılabilmesi mümkündür. Kontamine olanların ise temizlenmesi gereklidir. Geri dönüşüm için kullanılan bir yöntem de tersiyer-dönüşüm diyebileceğimiz, çeşitli zincir kırıcılar, solventler ve kimyasallar ile atık plastiklerin monomerlerine ve çeşitli yakıtlara kadar ayrılması yöntemidir. Eritilemeyen, temizlenemeyen ve kimyasallar yollar ile yok

edilemeyen polimerler de mevcuttur. Son durumda ise polimerler doğrudan yakılarak enerji kazanımı düşünülmektedir. Ayrıca geri dönüşüm polimerler ile orijinal polimerlerin karıştırılarak kullanılması da bir seçenektir.

Tüm polimerlerde olduğu gibi polipropilenin geri dönüştürülmesi konusunda da bazı sınırlayıcılar bulunmaktadır. Polipropilenin, kullanım ömrü boyunca foto-oksidasyona karşı dirençsiz oluşu, işlenmesi ve tekrar işlenmesi esnasında kolay şekilde degradasyonu, en önemli sınırlayıcıdır. UV radyasyonu, ısı ve mekanik gerilimler, polipropilenin yapı ve morfolojisini değiştirdiği için özelliklerini etkilemektedir. Yukarıda da bahsedildiği üzere, kopma noktasında uzama ile darbe dayanımı, zincir yapısının değişmesine bağlı olarak en çok etkilenen özelliklerin başında gelmektedir.

Şekil 2.9 'dan da görüleceği üzere, degradasyona yol açan, ısı, ultraviyole ışın ve mekanik gerilimler gibi dış kuvvetlerin, polimer üzerindeki etkisinden bağımsız olarak, degradasyon reaksiyonu aynı şekilde ilerlemektedir. Degradasyon kinetiği en başta, dış gerilimlerin şiddetine ve polimerin morfolojisine bağlıdır. Genelde yüzeyde okside olmuş gruplar, katalizör gibi davranarak degradasyonu hızlandırır ve sürekli hale getirirler. Polipropilen özelinde ise, degradasyon süreçleri en çok molekül ağırlığının azalmasına, molekül ağırlığı dağılımının değişmesine ve oksitlenmiş grupların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Polipropilenin yapı ve morfolojisini etkilemekte olan bu değişimlere bağlı olarak da reolojik, mekanik, elektriksel, fiziksel v.b. özelliklerde de negatif yönde değişimler olmaktadır. Ekstrüzyon ile işleme ve enjeksiyon ile kalıplama sayılarının degradasyon etkisi üzerine yapılan çalışmalar, polipropilenin degradasyonu esnasında, zincir kopmalarına bağlı olarak, eriyik akış indeksinde giderek artış olduğunu göstermiştir. Ayrıca kopma noktasındaki uzama değerleri de giderek azalmıştır [25].

## **2.5 Polimerlerde Çekirdeklenme ve Kristallenme**

Gerek endüstri gerekse laboratuvar çalışmaları için kullanılan katı fazdaki tüm malzemelerin fonksiyonelliği, kristal yapısına bakılarak anlaşılabilir. Dolayısıyla, katı malzemelerin daha verimli olabilmesi, daha çevreci koşullarda ve daha az maliyetle üretilebilmesi ve kullanılabilmesi adına çekirdeklenme ve kristallenme alanında mühendislik çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalar ile

birlikte, yarı iletken malzemelerin, katalizörlerin, ilaçların, elektronik malzemelerin ve radyo aktif malzeme kapları gibi malzemelerin hem geleneksel olarak hem de çeşitli kompozitlerle birlikte daha etkin üretimi sağlanabilmektedir. İstenilen özelliklerin ve fonksiyonelliğin sağlanabilmesi için de kristallenme düzeni, boyutu, yapısı, iç etkileşimleri, kiralite (simetri/asimetri) gibi parametrelere dikkat edilmesi gerekir [34].

Katılma süreci esnasında, kristallerin oluşumu, çekirdeklenme ile başlamaktadır. Çekirdeklenme, atom ya da moleküllerin seri halde gerçekleştirdiği bir süreçtir. Bu süreçte, atom ya da moleküller, ikincil etkileşimler ile bir küme ya da kafes yapısı oluşturmak için bir araya gelirler ve ayrılırlar. Bir noktada, tek yönlü bir reaksiyon ile daha büyük bir yapıyı oluştururlar. Burada, tek yönlü reaksiyonun başladığı andaki büyüklüğe çekirdek ya da kritik çekirdek denmektedir [34].

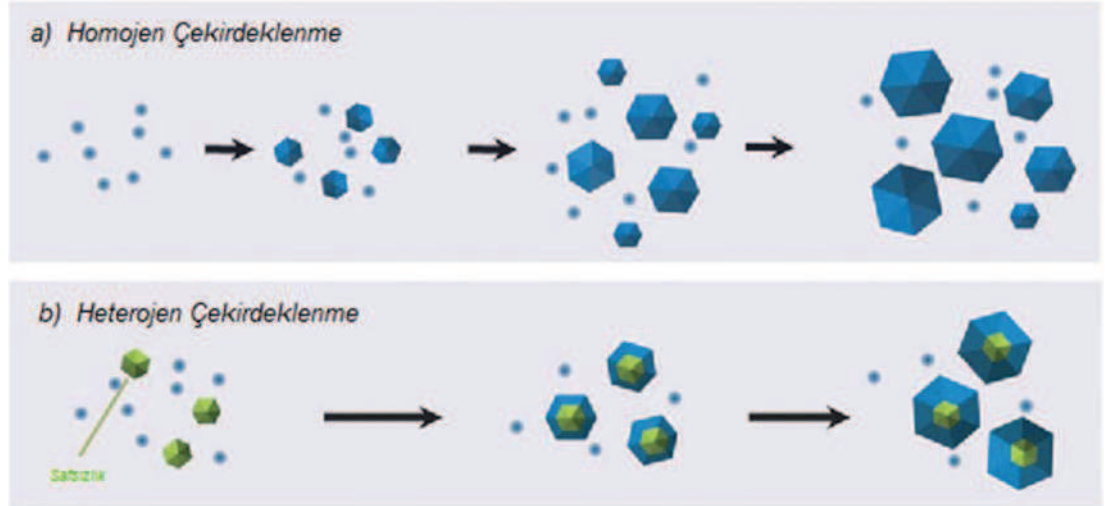
Çekirdek oluşumu ve büyümesi şeklinde devam eden süreci etkileyen faktörlere girmeden önce çekirdeklenme süreci, üç farklı başlık altında incelenebilir. Bu başlıklar, homojen çekirdeklenme, oryantasyon ya da gerilim sebepli çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenmedir [2].

Homojen çekirdeklenme sürecindeki sıvı malzemede, çekirdeklenme, aşırı/hızlı soğutma (supercooling) esnasında malzemenin kendi atom ya da molekülleri üzerinde başlamaktadır ve kristallenmektedir [2]. Bir başka deyişle, sıvı-katı denge halindeki sistemde, herhangi bir yabancı atom ya da molekül bulunmamaktadır. Kendi kendine çekirdeklenme ve kristallenme süreci de olarak adlandırılan bu süreç, aşırı soğuma esnasında kritik yarıçapa ulaşan çekirdekler üzerinde devam eder [35]. Homojen çekirdeklenme esnasında, her ne kadar safsızlık olmadığı kabul edilse de, hiçbir sistemin tamamen safsızlıklardan arındırılmayacağı kabulü yapılmaktadır. Bu duruma örnek vermek gerekirse, sistemde bulunan 10 nm boyutunda ve  $1 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğundaki, 1 ppm safsızlık bile,  $10^{12}$  adet çekirdeğin oluşabileceği bir yüzey yaratabilmektedir. Dolayısıyla en izole durumda bile homojen çekirdeklenmenin varlığından sadece teoride söz edilebilir[36].

Eriyik haldeki polimerlerin kristallenme davranışı, o polimerin mekanik gerilim geçmişine bağlı olarak değişmektedir. Mekanik gerilime maruz kalmamış polimer zincirleri, mekanik gerilime maruz kalmış olanlardan daha farklı kristallenme

davranışı göstermektedirler. Molekül zincirlerindeki mekanik gerilimler esnasında zincirlerde enerji depolanmaktadır. Uygun sıcaklıkta salınan bu gerilim, farklı zincirlere göre farklı süreler alabilmektedir [37]. Oryantasyon ya da gerilim kaynaklı çekirdeklenme olarak adlandırılan bu durumda, zincir üzerinde birikmiş enerjilerin farklılığından kaynaklanmaktadır [2].

Heterojen çekirdeklenmede, oluşmaya başlayan çekirdeklerin etrafında farklı bir molekül bulunmaktadır. Bir başka deyişle, sistemde, çekirdeklenmeyi başlatacak ve birazdan bahsedilecek olan aktivasyon enerjisini düşürecek yabancı moleküller ya da safsızlıklar bulunmaktadır. Bu yabancı atom ya da moleküller sayesinde kristalizasyon kinetikleri etkilenmektedir. Bu sayede, daha düzenli ve tek düze kristal yapısı ve büyüklüğü elde edilebilmektedir [2].



**Şekil 2.12** Homojen ve heterojen çekirdeklenmenin şematik gösterimi [38].

Hem homojen hem de heterojen çekirdeklenme türleri, birincil çekirdeklenme olarak ifade edilmektedir. Bunun yanında, oryantasyon ya da gerilim kaynaklı çekirdeklenme ve birincil çekirdeklenme başladıktan sonra ortaya çıkan kristallerden kaynaklanan çekirdeklenme süreci ise ikincil çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır [34].

Çekirdeklenme ve kristallenme sürecinde itici kuvvet, “aşırı doymunluk” olarak ifade edilen ve çekirdek ile çözelti arasındaki kimyasal potansiyel farkını belirten kuvvettir. Bu kuvvet, kristallenmeyi başlatan çekirdeklerin, kritik yarıçapa ulaşmasına yardımcı olmaktadır. Kritik yarıçapa ulaşan çekirdekler, sistemin yüzey enerjisi bariyerinin üzerinde bir enerjiye sahip olmaktadır. Dolayısıyla, sistemde



bulunan yabancı partiküller, sistemin yüzey enerjisini düşürerek, kristallenme sürecinin daha erken başlamasına olanak sağlamaktadır denilebilir. Yüzey enerjisinin düşmesine bağlı olarak da ikincil çekirdeklenme süreci başlayacaktır[34].

Çekirdeklenme süreci sonrasında, polimerlerin kristal yapısına bağlı olarak değişik özellikler göstermeye başlayacaktır. Bu noktada, polipropilen gibi yarı kristal polimerler için kristallenme derecesi önem kazanmaktadır. Yarı kristal polimerlerde, kristal oranı, kristallerin boyutu ve yapısı, eriyik halde iken çekirdeklenme sürecinin başlaması ile belirlenebilir.

Bir polimerin, eriyik halden katılaşmaya başlayabilmesi ve kristal düzende dizilebilmesi için temel birkaç fizikokimyasal şartı karşılanması gerekir. İlk olarak, polimerin moleküler yapısı, kristallenerek düzenli şekilde dizilmeye müsait olmalıdır. Eğer polimer ana zincirinin hareket kabiliyetinin az olduğu, yan grupların çok düzensiz olduğu, belirli noktalarda yığılmalar gösterdiği ya da fazlaca dallanmış olduğu durumlarda, kristalizasyon süreci başlayamayacaktır.

Kristallenecek polimerde olması gereken ikinci durum ise, kristallenmenin başladığı sıcaklığın, erime sıcaklığından daha düşük olması gerekmektedir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklığına da çok yakın olmamalıdır. Aksi durumda, şekillendirilmek için eriyik hale getirilen polimerin tekrar istenilen özelliklerde düzenli kristallere sahip olabilmesi mantıklı zaman dilimleri içerisinde olmayacaktır.

Diğer şart, ortamda kristallenmeyi başlatarak bir çekirdek oluşabilmesidir. Bu sayede, siferülitler ya da daha büyük yapılara oluşarak kristallenme süreci ilerleyecektir. Bu şartın sağlanabilmesi için yukarıda da bahsedildiği gibi heterojen bir ortam yaratılması mümkündür.

Polimerlerin kristallenebilirliği adına son şart ise, polimerin kristallenme oranının verimli bir üretim sürecine yetecek şekilde yüksek olmasıdır. Bu sayede, kısa zaman dilimlerinde, optimum kristal oranına sahip polimer ürünler üretilebilecektir [39].



## 2.6 Çekirdekleştirici Katkılar ve Kullanım Amaçları

Heterojen çekirdeklenmenin, homojen çekirdeklenmeye göre daha verimli olduğu yukarıda bahsedilmiştir. Kimyasal çekirdeklenme de denilen bu süreçte en temel şartlardan birisi, çekirdekleştirici ile eriyik haldeki polimerin reaksiyona girmemesidir [36]. Ayrıca, heterojen yapılar yani çekirdekleştirici katkıları, polimer matrisi içerisinde ne kadar iyi dispersiyon ve dağılım özellikleri gösterirse etkinliği de o derece artacaktır.

Yukarıdaki paragraflardan da anlaşılacağı gibi, eriyik polimer ile tepkimeye girmeyen, polimer matrisi içerisinde iyi dağılım gösterebilen tüm safsızlıkların çekirdekleşmeye yardımcı olduğu varsayılabilir. Bu noktada az önce bahsedilen özellikleri sağlayabilecek kimyasalların geliştirilmiş olması da söz konusudur. Genel ismi çekirdekleştirici ajanlar ya da berraklaştırıcı ajanlar olarak ifade edilen bu kimyasalların temel hedefi, eriyik polimer içerisinde, daha hızlı, daha tek düze ve daha düzenli çekirdek ve kristallerin oluşumunu sağlamaktır. Bunun sonucunda son ürünün çeşitli özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir.

Üç farklı sınıfta incelenebilecek çekirdekleştirici ajanlar, kristal düzenine ve yapısına etki ettiği için son ürünlerdeki transparanlığı arttırmaktadırlar. Bu nedenle, tüm berraklaştırıcı ajanlar, aynı zamanda çekirdekleştirici ajan olarak da kabul edilebilir ancak tam tersini kabul etmek doğru değildir [2].

Konvensiyonel ya da geleneksel çekirdekleştirici ajanlar, şu anda bile kullanılan çeşitli mineralleri, pigmentleri, karboksilik asit tuzlarını, anti oksidanları ve koruyucuları kapsamaktadır.

Geliştirilmiş çekirdekleştirici katkıları ise 1980 'li yılların sonunda ortaya çıkmış olan ve daha hızlı kristalizasyonu hedefleyen kimyasalları kapsamaktadır. En yaygın kullanılanları ise fosfat ester tuzları olup geleneksel çekirdekleştirici ajanları yarattığı son ürünlerdeki fiziksel ve kimyasal bazı dezavantajları ortadan kaldırarak çekirdekleşme sürecine katkıda bulunmaktadır.

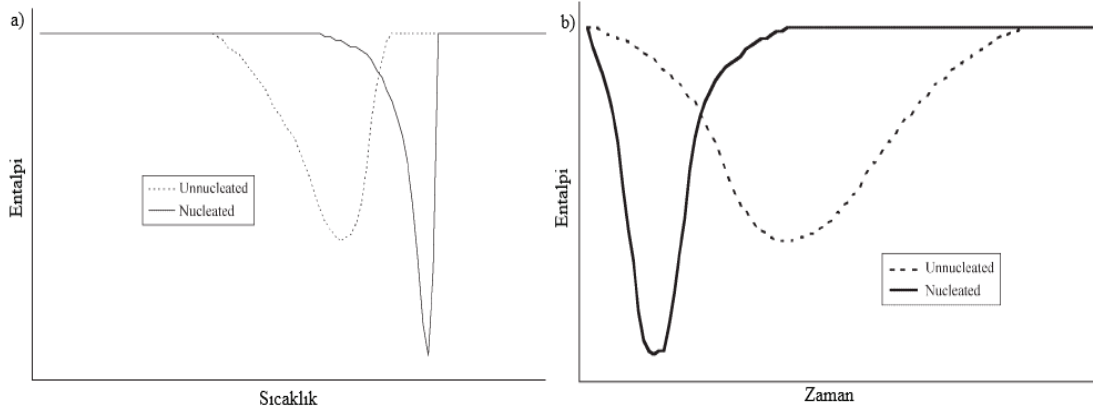
Hiper çekirdekleştirici ajanlar ise, son yıllarda önemi giderek artan ve teknolojik gelişmeler kullanılarak modifiye edilmiş çekirdekleştirici ajanların daha da spesifik hale getirilmesi ile ortaya çıkmıştır. Polimerlerin, ekstrüzyon ve enjeksiyon dahil çeşitli işleme yöntemleri sonrasında, orijinal hallerine göre aynı fiziksel özelliklere

sahip olması için dizayn edilmişlerdir. Bunun yanında, çarpılmaya yol açan bazı pigmentlerin, hiper ajanlar sayesinde çarpılma konusunda iyileştiği iddia edilmektedir. Kimyasal açıdan inert oldukları için farklı katkıları ile birlikte kullanılabilirler [24]. Özetle, nükleasyon katkıları, çekirdek ve ardından gelen kristal yapıların oluşumunun daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Kristallerin yapısına göre de çekirdekleştirici ajanları sınıflandırmak mümkündür. En yaygın kristal kafes şekilleri  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  kristal kafes yapılarıdır. Bazı çekirdekleştirici ajanlar, polimerin kristallenmesi esnasında istenilen yapının elde edilmesini de sağlayabilmektedir.

$\alpha$ -form kristal yapı, yani monoklinik kristal kafes, polipropilen için en yaygın görülen kristal yapı türüdür. Enjeksiyon ya da ekstrüzyon ile şekillendirilmiş malzemelerin %95 'inden fazlası bu yapıda kristallenmektedir [6]. Geriye kalan %5 'lik oran, trigonal kristal yapısını ifade eden,  $\beta$ -form kristal yapıdır.  $\gamma$ , kristal yapı ise özel şartlar altında oluşturulabilen bir yapıdır.

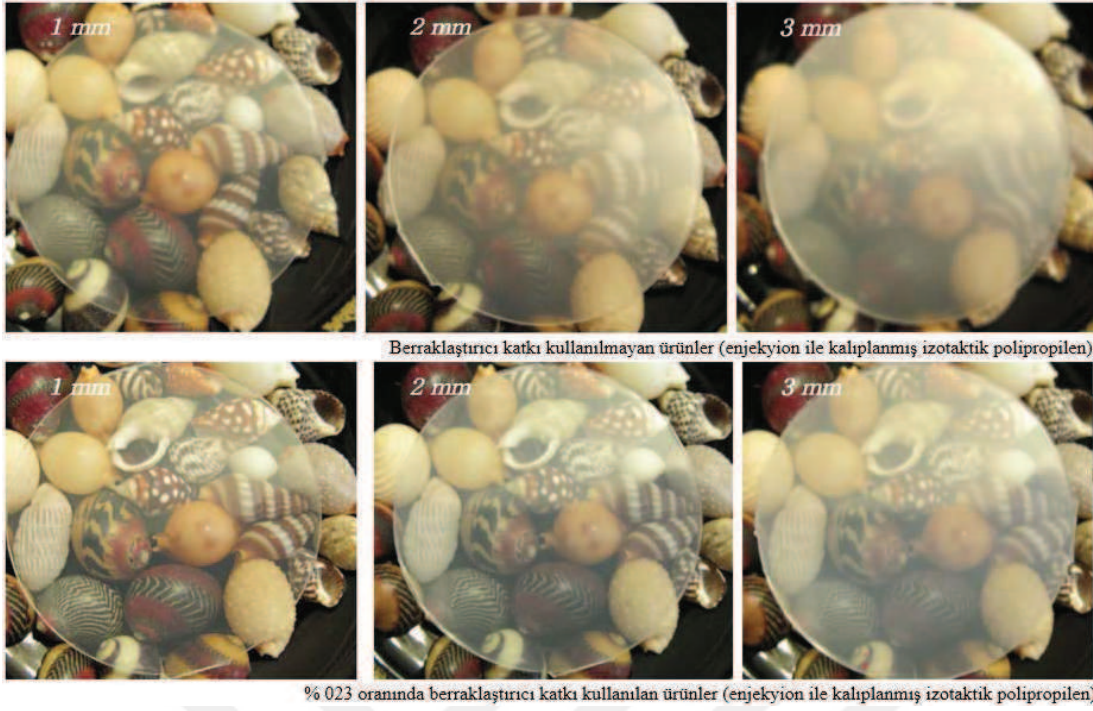
Çekirdekleştirici katkıları, temel olarak polimerlerin, kristalizasyon davranışı, fiziksel özellikleri, optik özellikleri ve difüzyon özellikleri üzerine etki etmektedir. Polimerlerin değişen kristalizasyon davranışı, siferülit büyüklüklerinin değişimi (küçülmesi) ve kristalizasyon pik sıcaklığının değişimi (azalması) ile gözlemlenebilir. En etkili ve basit yöntem, termal analizlerdir. Diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak yapılan bir deneyde, soğuyan polimerin izotermal olmayan kristallenme davranışı Şekil 2.13a 'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, çekirdekleştirici katkıların varlığında daha yüksek sıcaklıklarda kristallenme süreci tamamlanmıştır. Ayrıca, kristalizasyon pikinin, çekirdekleştirici katkı içermeyen örneğe göre daha dik ve entalpi değerinin daha fazla olması da kristalizasyon oranının arttığının göstergesidir. Benzer şekilde, izotermal koşullar altında çalışma yapıldığında Şekil 2.13b elde edilmektedir. Şekil 2.13b' deki grafiğe göre ise, çekirdekleştirici katkı içeren numunede, içermeyene göre set edilmiş bir kristalizasyon sıcaklığında, hem ulaşılabilecek en yüksek kristalizasyon oranına ulaşıldığını hem de toplam kristallenme için daha kısa zaman harcandığını anlaşılmaktadır.



**Şekil 2.13** Soğuyan polipropilenin izotermal olmayan kristallenme eğrisi (a) ve kristalizasyon piki (b).

Çekirdekleştirici katkıların varlığında, çekirdek yoğunluğunun artması ve siferülit boyutlarının küçülmesi ile makro yapının fiziksel özelliklerinde olumlu yönde değişimler meydana gelmektedir. Sertliğin, elastikiyet modülünün, gerilme dayanımının ve kopma noktasındaki davranışların iyileştiği gözlemlenmektedir.

Daha küçük siferülit boyutu ve daha düzenli kristal yapılar, polimerlerin optik özelliklerinin de iyileşmesine yol açmaktadır. Bu durum, çekirdekleştirici katkıların, özellikle film ve transparan ya da opak ürünlerin üretiminde popüler olmasını sağlamaktadır. Yukarıda da bahsedildiği üzere, literatürde, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcılar olmak üzere farklı sınıflarda katkıları bulunmaktadır. Heterojen bir ortam yaratması açısından tüm berraklaştırıcı katkıları aynı zamanda çekirdek özelliklerini de iyileştirmektedir. Ancak, bu durumun tersi olarak tüm çekirdekleştirici katkıların aynı şekilde berraklaştırıcı olarak nitelendirilmesi doğru değildir. Şekil 2.14, enjeksiyon ile farklı kalınlıklarda üretilmiş polipropilen ürünlerde, ticari bir berraklaştırıcı katkının etkisini göstermektedir [40].



**Şekil 2.14** Berraklaştırıcı katkının etkisi.

Aynı yarı kristal polimer için yüksek çekirdek yoğunluğu ve kristal oranının bir sonucu olarak, bariyer ve gaz geçirgenliği özelliklerinin iyileştiği söylenebilir. Bu duruma bağlı olarak, özellikle oksidatif degradasyona yol açan oksijenin polimer zincirleri arasına difüze olması zorlaşacaktır.

### 3 MATERYAL ve METOD

#### 3.1 Malzeme Hazırlığı

##### 3.1.1 Polipropilen

Geri dönüşüm malzemelere, çekirdekletiricilerin etkisinin araştırılması için yapılan bu çalışma için, özellikleri granül yapıdaki Petkim Petoplen MH-418 kodlu polipropilen temin edilmiştir. Petkim Petrokimya Holding A.Ş tarafından, bilimsel araştırmalarda kullanılmak üzere sağlanan polipropilenin bazı özelliklerine ait tipik değerler, Tablo 3.1 'de verilmiştir.

**Tablo 3.1** Petkim petoplen MH-418 isimli ürünün bazı özellikleri.

<b>Reçine Özellikleri</b>	<b>Tipik Değerler</b>	<b>Birim</b>	<b>Test Metodu</b>
Erime Akış Hızı (230 °C/2,16 kg)	4,7	g/10 dakika	ASTM D1238
Yoğunluk	0,905	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D1505
Ergime Noktası (DSC)	163	°C	ASTM D3418
<b>Mekanik Özellikleri</b>	<b>Tipik Değerler</b>	<b>Birim</b>	<b>Test Metodu</b>
Akmada Gerilme Dayanımı	34	MPa	ASTM D638
Bükülme Modülüsü, 23 °C	1450	MPa	TS EN ISO 178
Izod Darbe Dayanımı, 23 °C (çentikli)	22	J/m	ASTM D256
Rockwell Sertliği	94	R-Scale	ASTM D785
<b>Mekanik Özellikleri</b>	<b>Tipik Değerler</b>	<b>Birim</b>	<b>Test Metodu</b>
Deformasyon Sıcaklığı, 0.45 MPa	110	°C	ASTM D648

Zincir yapısına göre homopolimer bir ürün olan Petoplen MH418 'in taktisitesi, izotaktiktir. Orta molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Enjeksiyon, ekstrüzyon başta olmak üzere farklı kalıplama yöntemleri için uygundur [41].

##### 3.1.2 Çekirdekletirici/berraklaştırıcı katkı

Çekirdekletirici ve berraklaştırıcı katkı olarak, Aksoy Plastik Sanayi ve Ticaret A.Ş tarafından masterbatch formda üretilmiş “Akkat Clarifier/Nucleator PP/F 109311”

isimli katkı kullanılmıştır. Toz haldeki malzemeler çift vidalı ekstruderde homojen olarak karıştırılarak granül halde paketlenmiştir. Masterbatchler, %10 oranında çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı içermektedir. Ürün, güvenlik ve bilgi formuna göre, toz haldeki dioksosilane, oksomagneyum hidrat 'ın, toz hale getirilmiş polipropilen ile ekstruderde homojen olarak karıştırılması ile üretilmiştir [42].

### **3.1.3 Geri dönüşüm polipropilen**

Yukarıda da bahsedildiği gibi, deney için orijinal malzeme olarak Petkim Petoplen MH-418 kullanılmıştır (i-PP olarak kısaltılacaktır). Kullanım öncesi herhangi bir işlem yapılmamıştır.

Geri dönüşüm polipropilen elde etmek için Petkim Petoplen MH-418 kodlu ürün kullanılmıştır. Orijinal malzemenin, endüstriyel üretim koşullarında şekillendirilmesi, kırılması ve tekrar işlenmesi esnasında maruz kaldığı termal ve fiziksel gerilmelerin modellenmesi için laboratuvar koşullarında çalışma yapılmıştır. Orijinal malzeme çift vidalı ekstrüzyonda eritilerek tekrar pellet haline getirilmiştir. 4 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra tekrar çift vidalı ekstrüzyona beslenmiş ve tekrar granül getirilmiştir. Elde edilen son ürün, 4 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra %100 geri dönüşüm PP (recPP olarak kısaltılacaktır) olarak etiketlenmiştir.

Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı olarak, masterbatch formdaki Aksoy Plastik Akkat Clarifier/Nucleator PP/F 109311 isimli malzeme kullanılmıştır (ÇA olarak kısaltılacaktır).

Farklı oranlarda geri dönüşüm ile orijinal malzeme üzerinde, hem doğrudan hem de yine farklı oranlarda (%1, %3 ve %6) çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ile çalışılacaktır. Çalışılacak numunelere ait formülasyonlar ve numunelere ait kısaltmalar, Tablo 3.2 'de gösterildiği oranlarda fiziksel olarak harmanlanarak hazırlanmıştır.

**Tablo 3.2** Hazırlanan numunelerin formülasyonu ve numune kodları.

No	Formülasyon	Numuneler Kodu
1	%100 i-PP	i-PP
2	%100 i-PP + %1 ÇA	i-PP + %1 ÇA
3	%100 i-PP + %3 ÇA	i-PP + %3 ÇA
4	%100 i-PP + %6 ÇA	i-PP + %6 ÇA
5	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP	%50 recPP
6	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP + %1 ÇA	%50 recPP + %1 ÇA
7	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP + %3 ÇA	%50 recPP + %3 ÇA
8	%50 geri dönüşüm PP+ %50 i-PP + %6 ÇA	%50 recPP + %6 ÇA
9	%75 geri dönüşüm PP + %25 i-PP	%75 recPP
10	%75 geri dönüşüm PP + %25 i-PP + %1 ÇA	%75 recPP + %1 ÇA
11	%75 geri dönüşüm PP + %25 i-PP + %3 ÇA	%75 recPP + %3 ÇA
12	%75 geri dönüşüm PP + %25 i-PP + %6 ÇA	%75 recPP + %6 ÇA
13	%100 geri dönüşüm PP	%100 recPP
14	%100 geri dönüşüm PP + %1 ÇA	%100 recPP + %1 ÇA
15	%100 geri dönüşüm PP + %3 ÇA	%100 recPP + %3 ÇA
16	%100 geri dönüşüm PP + %6 ÇA	%100 recPP + %6 ÇA

Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı ajan katkılı numuneler hazırlanırken, ilk olarak yukarıda bahsedilen yöntemle geri dönüşüm polipropilen ve farklı oranlarda orijinal karışimli polipropilen harmanları hazırlanmıştır. Ardından, kütlece %1, %3 ve % 6 oranlarında katkı malzemesi içerecek şekilde harmanlar oluşturulmuştur.

Hem katkı içermeyen hem de katkı içeren numuneler, çift vidalı ekstrüzyon cihazından bir kez daha geçirilerek masterbatch formuna getirilmiştir. Granülasyon işlemi, granülatör yardımıyla yapılmıştır. Masterbatch formundaki malzemeler, 4 saat kurutulduktan sonra granül formdaki malzemeler, ENGEL Spex 80 model enjeksiyon makinası ile ASME standartlarında test çubukları hazırlanmıştır. Orijinal polipropilen, geri dönüşüm polipropilen ve masterbatch formundaki çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkılı polipropilenin granül boyutları farklı olduğu için, homojen karışım sağlamak adına besleme silosuna yüklenen malzeme, her 5 dakikada bir karıştırılarak azar azar yüklenmiştir.



**Tablo 3.3** Ekstrüzyon parametreleri.

<b>Bölge Sıcaklıkları (°C)</b>									
Kafa Çıkış	7. Bölge	6. Bölge	5. Bölge	4. Bölge	3. Bölge	2. Bölge	1. Bölge	Besleme Hızı (rpm)	Vida Dönüş Hızı (rpm)
250	240	230	230	210	200	190	40	25	500

**Tablo 3.4** Enjeksiyon parametreleri.

Kalp Kapama Gücü (kN)	Mal Alma Hızı (%)	Ütüleme Basıncı (bar)	Soğutma Süresi (sn)						
400	40	50	10	Mal Alma Miktarı (mm)	Ütüleme Süresi (sn)	Çevrim Süresi (sn)	Enjeksiyon Hızı (mm/s)	Kurutma Sıcaklığı (°C)	
Kalp Açılma Mesafesi (mm)	63	15	35	65	70				
450	<b>Bölge Sıcaklıkları (°C)</b>								
Çıkış	3	2	1	Besleme					
210	200	190	180	40					

Tablo 3.3 'de görülen parametreler belirlenerek deneylere başlanmıştır. İlk olarak, geri dönüşüm işleminin etkisini görmek adına ilk olarak orijinal polipropilene eriyik akış indeksi analizi yapılmıştır. Ardından giderek azalan orijinal malzeme oranları ile sırasıyla, %50 geri dönüşüm , %75 geri dönüşüm ve %100 geri dönüşüm içeren numunelere eriyik akış indeksi analizleri (MFI) yapılmıştır. Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların, eriyik akış indeksine etki etmesi beklenmediği için katkı içeren numunelere kontrollü eriyik akış indeksi analizleri yapılmamıştır.

Daha sonra tüm numunelerin, bükülme dayanımı, sertlik, MFI, izod darbe dayanımı, çekme ve kopma dayanımı ve DSC analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır.

## **3.2 Test Metodları**

### **3.2.1 Eriyik akış indeksi (MFI) analizleri**

Eriyik akış indeksi analizleri, Lloyd MFI 10-AX1 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. Numune analiz metodu olarak ASTM D1238 uygulanmıştır. Bu kapsamda, 2160 gram ağırlık altında 230 °C 'ye şartlandırılan numunelerin, eriyik akış indeksleri analiz edilmiştir gram/10 dakika biriminden kayıt altına alınmıştır. Daha önce hazırlanmış test çubukların sırasıyla, orijinal polipropilen (i-PP), kütlece, %50 geri dönüşüm, %50 orijinal polipropilen (%50recPP), % 75 geri dönüşüm, %25 orijinal polipropilen (%75recPP) ve %100 geri dönüşüm polpropilen (recPP) olanlar seçilmiş ve numaralandırılmıştır. Ardından, tüm numunelere de aynı metot ile eriyik akış indeksi analizi uygulanmıştır.

### **3.2.2 Sertlik analizleri (Shore 9)**

Geri dönüşüm polipropilenin, sertlik özelliklerini incelemek ve bu özelliğe çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların etkisini incelemek adına sertlik analizleri yapılmıştır. Analizler ASTM D 2240 metoduna göre Zwick Roell model Shoremetre9 cihazında gerçekleştirilmiştir.

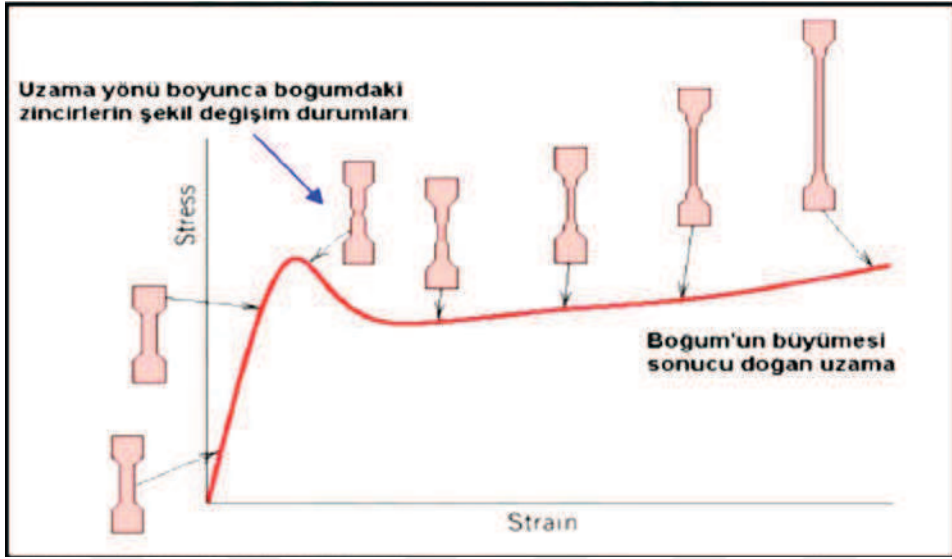
### **3.2.3 Bükülme dayanımı analizleri**

Bükülme dayanımı analizleri, ASTM E 2769 metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre her numuneden 2 adet test çubuğu, INSTRON 4411 H4203 cihazı ile 3 noktalı yükleme deneyine tabii tutulmuştur.

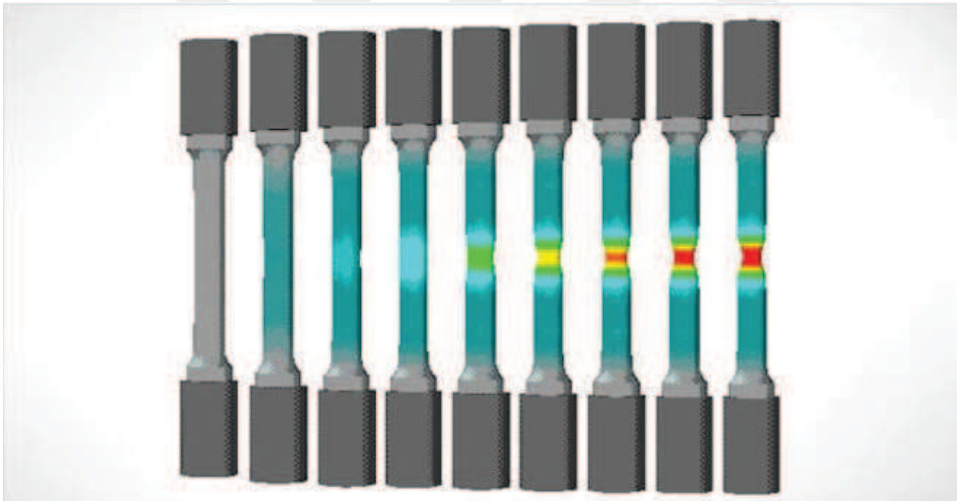
### **3.2.4 Çekme analizleri**

Çekme analizleri, ASTM D 638 metoduna göre yapılmıştır. Analizlerin güvenilirliğinin artırılması adına, her bir parametreden 5 farklı numune yapılmıştır. Laboratuvar ortamı, 24 °C 'ye şartlandırılmıştır. Çekme testleri yapılacak numunelerin ortam sıcaklığından etkilenmemesi için numuneler, 48 saat boyunca laboratuvar ortamında bekletilmiştir. Her bir kompozisyonun, 5 farklı numunesinden yapılan analizler sonucunda, standart sapma hesabı da yapılarak analiz güvenilirliği ölçülmüştür. Ayrıca, 5 farklı numunenin sonuçlarının aritmetik ortalaması da hesaplanarak yorumlanmıştır. Çekme analizleri ile geri dönüşüm oranı ve çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları ile fiziksel özellikler arasındaki ilişki,

belirlenebilmektedir. Yarı kristalin polimerlerin yük altındaki davranışı, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 'de belirtilmiştir.



Şekil 3.1 Gerinim - gerilim eğrisi ve test çubuğu şematik gösterim.



Şekil 3.2 Çekme testi farklı aşamalarında test çubuğunun şematik gösterimi.

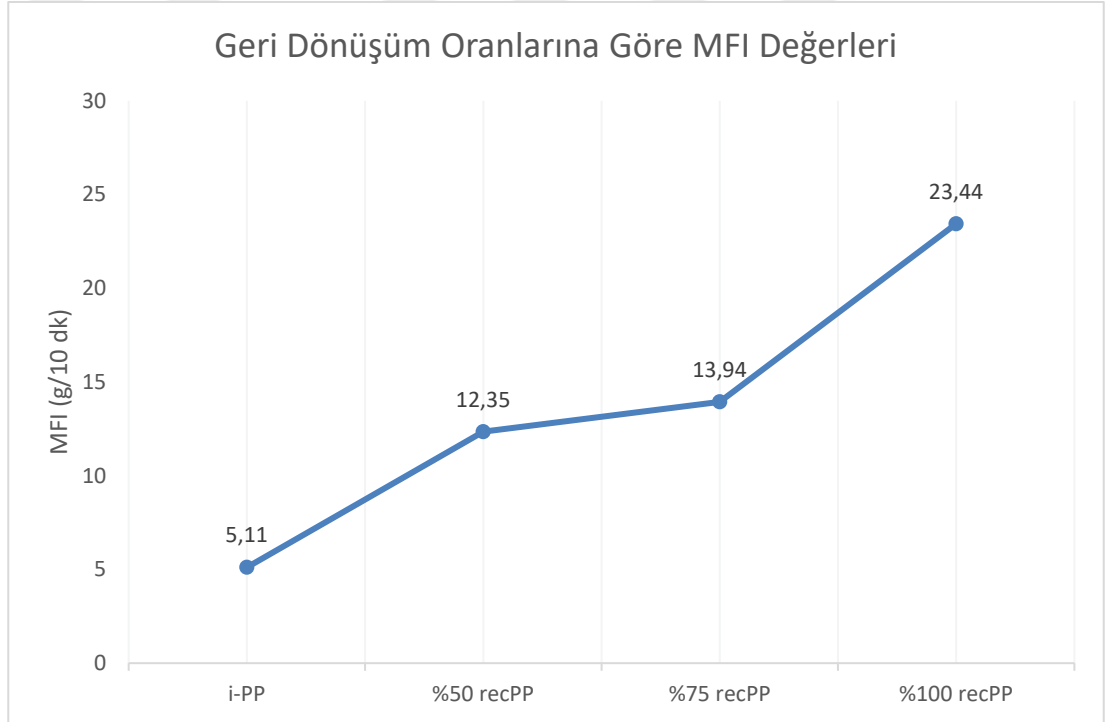
### 3.2.5 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri

DSC Analizleri, dinamik koşullar altında, ASTM D 3418 – 15 metodu ile SHIMADZU 60 Plus marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden 7 mg örnek hazırlanmıştır. Tüm numuneler sadece 1 kere kullanılmıştır. Non-izotermal kristalizasyon analizleri için numuneler, dakikada 10 °C hızla 200 °C 'ye kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilen numuneler, 10 °C hızla 60 °C 'ye kadar tekrar soğutulmuştur. Tüm bu işlemler, azot örtüsü altında gerçekleştirilmiştir.

## 4 BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Eriyik Akış İndeksi (MFI) Analizleri

Analiz sonuçlarına göre, beklendiği üzere, geri dönüşüm miktarı arttıkça eriyik akış indeksinde de artma gözlemlenmiştir. Şöyle ki, Şekil 4.1 'den de görüleceği üzere, orijinal polipropilen ve yukarıda bahsedilen şekilde hazırlanmış geri dönüşüm polipropilen arasında eriyik akış indeksi değerinde 4,7 kat fark ortaya çıkmıştır. Bu durumun, termal ve mekanik gerilmelere bağlı olarak zincir uzunlukları ve ortalama molekül ağırlığındaki azalmanın etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.1 Geri dönüşüm oranlarına göre MFI analizi sonuçları.

Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkının, numunelerin eriyik haldeki akma davranışına etkisi beklenmese de farklı oranlarda katkı içeren, farklı geri dönüşüm oranlarına sahip numunelerden de analizler yapılmıştır. Beklendiği gibi, gözle görülür bir değişim olmamıştır. Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı içeren numunelerin, katkı içermeyenlere göre eriyik akış indekslerinde ortalama %0,7 'lik fark ortaya çıkmıştır. Özellikle, %6 katkı içeren numunelerde hissedilen bu farkın,

çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkının kimyasal yapısından kaynaklandığı ve eriyik haldeki yoğunluğa etkisinden meydana geldiği düşünülmektedir.

**Tablo 4.1** Tüm numuneler için MFI test sonuçları.

NUMUNE	MFI ( g/10 dk)
<b>i-PP</b>	5,11
<b>i-PP + %1 ÇA</b>	5,09
<b>i-PP + %3 ÇA</b>	5,05
<b>i-PP + %6 ÇA</b>	5,03
<b>%50 recPP</b>	12,35
<b>%50 recPP + %1 ÇA</b>	12,35
<b>%50 recPP + %3 ÇA</b>	12,29
<b>%50 recPP + %6 ÇA</b>	12,27
<b>%75 recPP</b>	13,94
<b>%75 recPP + %1 ÇA</b>	13,96
<b>%75 recPP + %3 ÇA</b>	13,88
<b>%75 recPP + %6 ÇA</b>	13,86
<b>%100 recPP</b>	23,44
<b>%100 recPP + %1 ÇA</b>	23,46
<b>%100 recPP + %3 ÇA</b>	23,35
<b>%100 recPP + %6 ÇA</b>	23,28

#### 4.2 Sertlik Analizleri (Shore 9)

Her bir numuneden 3 'er adet analiz yapılmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır. Geri dönüşüm oranı arttıkça sertlik değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların varlığı, sertlik değerinde genel olarak gözle görülür bir etkiye yol açmamıştır. Ancak ilginç bir şekilde, geri dönüşüm oranı %50 olan numuneler ile %75 olan numunelerdeki sertlik değerlerinde, bir miktar artış gözlemlenmiştir. Özellikle, % 75 geri dönüşüm ve %25 orijinal polipropilen içeren numunelerin tamamında Shore 9 sertlik değerinde %5 civarında artış tespit edilmiştir. Test tekrarları artırılarak standart sapma belirlenmelidir. Geri dönüşüm oranı %100 'e ulaştığında ise, numunelerin sertlik değerleri orijinal polipropilene göre daha az olarak analiz edilmiştir. Tablo 4.2 'de tüm numuneler için sertlik sonuçları verilmektedir.

**Tablo 4.2** Shore 9 sertlik analiz sonuçları.

Numune	Sertlik Analizleri (Shore 9)			
	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 3	Ortalama
<b>i-PP</b>	68,1	68,1	68,2	68,1
<b>i-PP + %1 ÇA</b>	68,1	68,2	68,2	68,2
<b>i-PP + %3 ÇA</b>	68,0	68,2	68,0	68,1
<b>i-PP + %6 ÇA</b>	68,0	68,0	68,1	68,0
<b>%50 recPP</b>	68,6	68,4	68,6	69,5
<b>%50 recPP + %1 ÇA</b>	69,1	69,3	69,2	69,2
<b>%50 recPP + %3 ÇA</b>	69,3	69,3	69,1	69,2
<b>%50 recPP + %6 ÇA</b>	69,2	69,3	69,2	69,2
<b>%75 recPP</b>	69,5	69,6	69,8	69,6
<b>%75 recPP + %1 ÇA</b>	69,4	69,6	69,6	69,5
<b>%75 recPP + %3 ÇA</b>	69,6	69,7	69,6	69,6
<b>%75 recPP + %6 ÇA</b>	69,7	69,6	69,7	69,7
<b>%100 recPP</b>	67,8	67,8	67,6	67,7
<b>%100 recPP + %1 ÇA</b>	67,5	67,6	67,8	67,6
<b>%100 recPP + %3 ÇA</b>	67,8	67,7	67,7	67,7
<b>%100 recPP + %6 ÇA</b>	67,6	67,7	67,6	67,6

### 4.3 Bükülme Dayanımı Analizleri (Flexural Modulus)

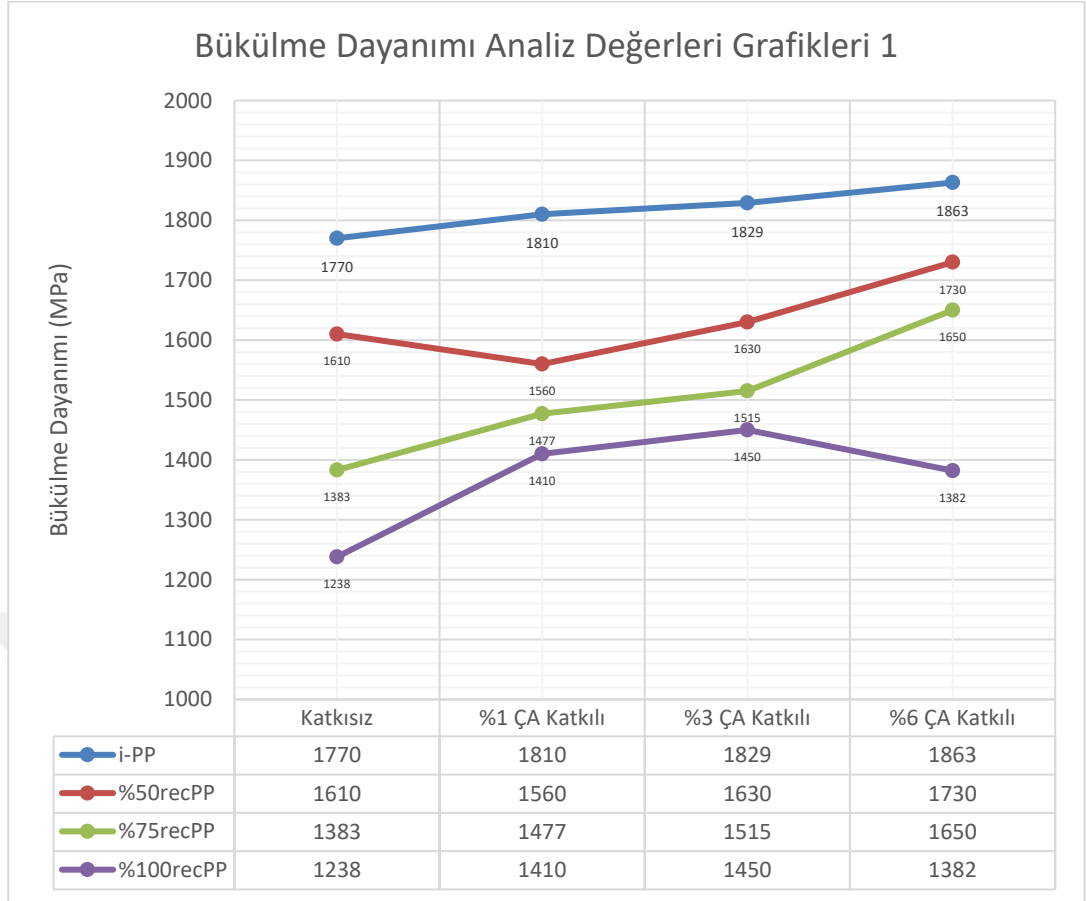
Beklenildiği üzere, geri dönüşüm oranı arttıkça bükülme dayanımı da giderek azalmıştır. Analizler sonrasında oluşturulan Tablo 4.3 'te de görüldüğü gibi, malzeme içerisindeki geri dönüşüm miktarı arttıkça bükülme dayanımı değerleri azalmakta ve %100 geri dönüşüm malzemedeki, orijinal polipropilene göre yaklaşık %32 oranında azalma ortaya çıkmaktadır. Bu azalmaya rağmen çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları, geri dönüşüm malzeme nedeniyle kötü yönde değişim gösteren bükülme dayanımı özelliği, genel anlamda iyileşmiştir. %100 geri dönüşüm polipropilen özelinde ise, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıları sayesinde genel bir iyileşme görülmektedir. Ancak, katkı oranı %3 'e kadar olumlu sonuçlara etki

ederken, %6 seviyesine geldiğinde çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı olumsuz etki yapmakta ve bükümle dayanımını istenilen oranda iyileştirmemektedir.

**Tablo 4.3** Tüm numunelerin bükülme dayanımı analiz sonuçları.

<b>Numune</b>	<b>Bükülme Dayanımı (MPa)</b>
<b>i-PP</b>	1770
<b>i-PP + %1 ÇA</b>	1810
<b>i-PP + %3 ÇA</b>	1829
<b>i-PP + %6 ÇA</b>	1863
<b>%50 recPP</b>	1610
<b>%50 recPP + %1 ÇA</b>	1560
<b>%50 recPP + %3 ÇA</b>	1630
<b>%50 recPP + %6 ÇA</b>	1730
<b>%75 recPP</b>	1383
<b>%75 recPP + %1 ÇA</b>	1477
<b>%75 recPP + %3 ÇA</b>	1515
<b>%75 recPP + %6 ÇA</b>	1650
<b>%100 recPP</b>	1238
<b>%100 recPP + %1 ÇA</b>	1410
<b>%100 recPP + %3 ÇA</b>	1450
<b>%100 recPP + %6 ÇA</b>	1382





**Şekil 4.2** Bükülme dayanımı analiz sonuçları.



**Şekil 4.3** Bükülme dayanımı analiz sonuçları.

#### 4.4 Çekme Analizi

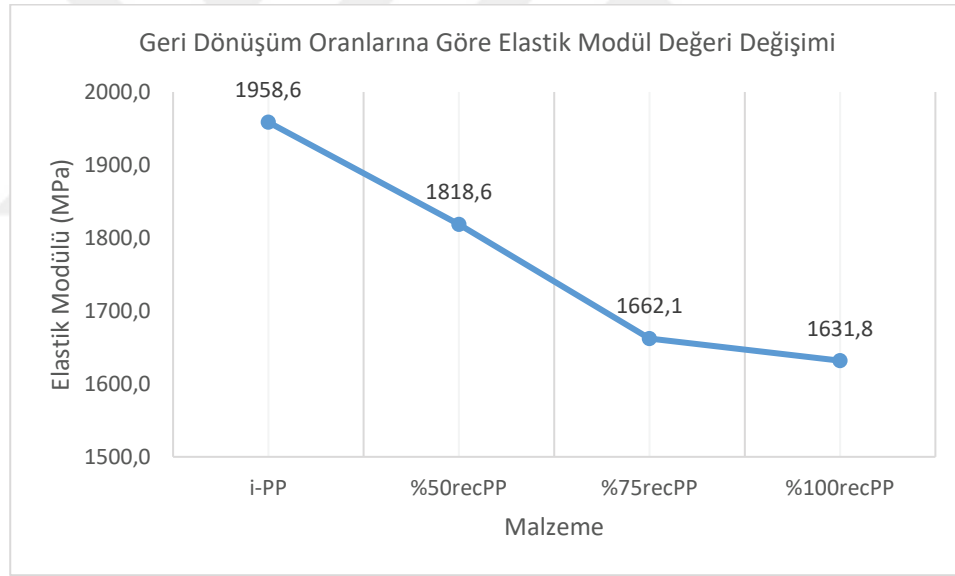
İlk olarak, orijinal polipropilen (i-PP), %50 geri dönüşüm ve %50 orijinal polipropilen içeren numune (%50 recPP), %75 geri dönüşüm ve %25 orijinal polipropilen içeren numune (%75 recPP) ve %100 geri dönüşüm malzemedan hazırlanan test çubukları ile çekme deneyleri yapılmıştır. Katkı içermeyen tüm numuneler için, geri dönüşüm malzeme oranı arttıkça, elastik modülü değeri

azalmıştır. Ayrıca, akma mukavemeti değeri de giderek azalmış ve buna bağlı olarak da akmada uzama oranı giderek artmıştır.

**Tablo 4.4** Tüm numunelerin bükülme dayanımı analiz sonuçları.

Ortalama	Elastik Modülüs [MPa]	Akmada Uzama [%]	Akma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [Mpa]
i-PP	1958,6	6,6	36,2	30,0	14,5
%50recPP	1818,6	7,5	35,8	37,4	15,5
%75recPP	1662,1	8,3	34,5	49,0	10,9
%100recPP	1631,8	8,8	34,5	51,0	9,8

Geri dönüşüm oranı arttıkça Elastik ve plastik şekil değiştirme davranışına tutarlı şekilde, malzemenin kopma mukavemeti de giderek azalmıştır. Bu duruma bağlı olarak da kopma uzama oranları giderek artmıştır.



**Şekil 4.4** Gerri dönüşüm oranlarına göre elastik modül değeri analiz sonuçları.

Numuneler, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı içerik oranlarına göre incelendiğinde ise genel olarak, katkılı numunelerin yukarıda bahsedilen özelliklerinde değışimler meydana gelmektedir.

Orijinal polipropilene, kütlece %1, %3 ve %6 oranlarında çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ilavesi ile Tablo 4.5 'te görülen değerler elde edilmiştir. Katkı oranı %3 'e kadar lineer şekilde artan fiziksel özellikler, %6 katkı oranında beklenildiği düzeyde artmamaktadır.

**Tablo 4.5** İzotaktik polipropilen 'in saf ve katkılı durumlarındaki çekme testi analiz sonuçları.

	<b>Elastik Modülüs [MPa]</b>	<b>Akmada Uzama [%]</b>	<b>Akma Mukavemeti [MPa]</b>	<b>Kopma Uzama sı [%]</b>	<b>Kopma Mukavemeti [Mpa]</b>
<b>i-PP</b>	1958,6	6,6	36,2	30,0	14,5
<b>i-PP+%1 ÇA</b>	2065,6	6	38,4	18	26,2
<b>i-PP+%3 ÇA</b>	2086,6	5,6	38,7	17,8	25,8
<b>i-PP+%6 ÇA</b>	2095,6	5,472	39	14,3	29,2

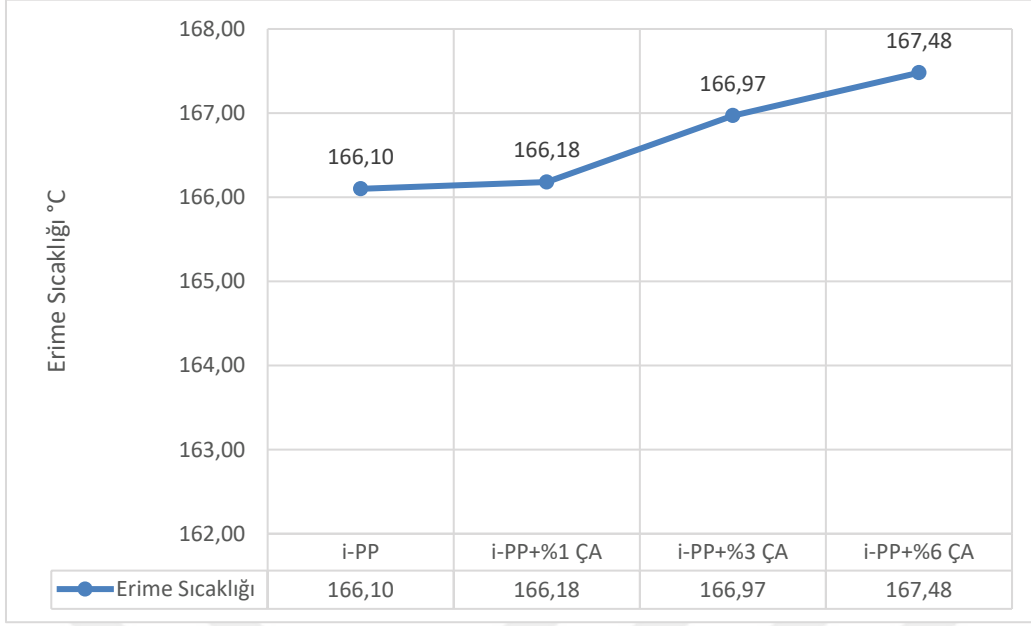
Benzer durum, geri dönüşüm polipropilen içeren tüm numunelerin ve bu numunelere eklenen çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkılarda yaşanmıştır. Şöyle ki, %50 geri dönüşüm ve %75 geri dönüşüm içeren numuneler ile %100 geri dönüşümden oluşmuş numunelerde de çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların sisteme dahil edilmesiyle, tüm numunelerin elastik modülü değerinde artma meydana gelmiştir. %1 ve %3 katkı içeren numunelerde, elastik modülüs değeri orantılı şekilde artarken, katkı oranı %6 seviyesine çıkarıldığında, eksponansiyel olarak artış göstermemektedir. Benzer sonuçlar, akma ve kopma mukavemeti değerlerinde de gözlemlenmiştir. Tablo 4.6 'da, geri dönüşüm polipropilen içeren tüm numunelerin çekme analizlerinden elde edilen sonuçlar tablo haline getirilmiştir.

**Tablo 4.6** Geri dönüşüm içeren polipropilen numunelerinin çekme testi sonuçları.

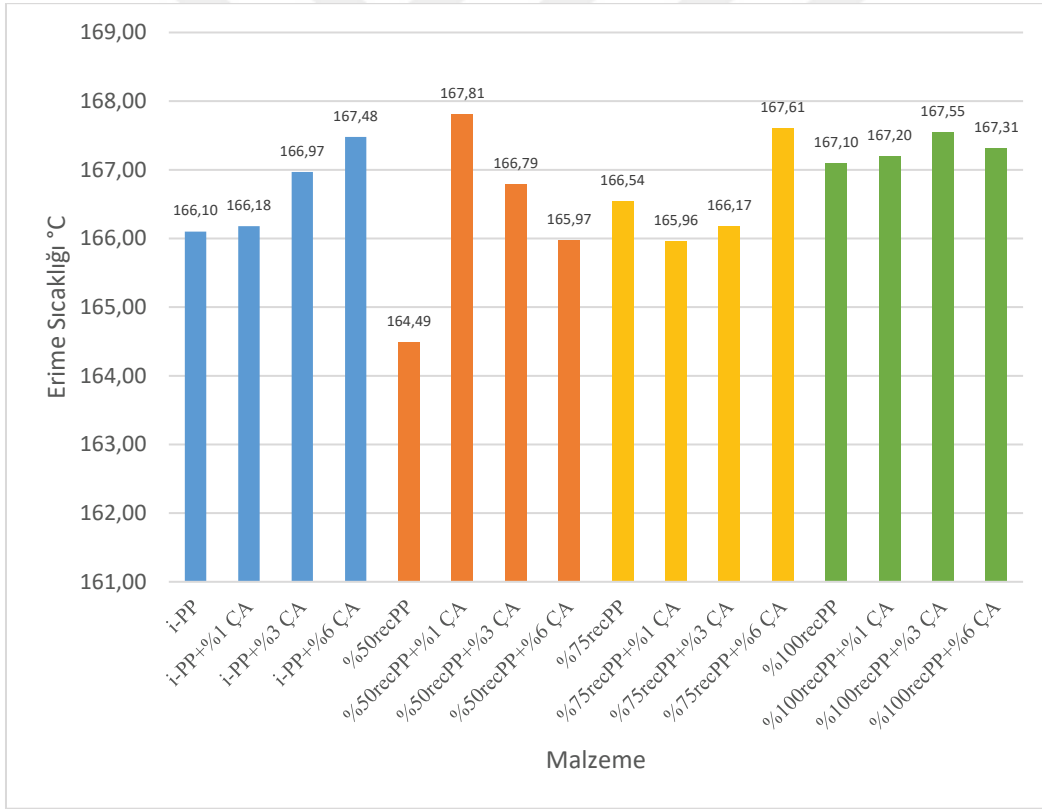
	<b>Elastik Modülüs [MPa]</b>	<b>Akmada Uzama [%]</b>	<b>Akma Mukavemeti [MPa]</b>	<b>Kopma Uzaması [%]</b>	<b>Kopma Mukavemeti [Mpa]</b>
<b>%50recPP</b>	1818,6	7,5	35,8	37,4	15,5
<b>%50recPP+%1 ÇA</b>	1959,9	6,9	37,4	18,7	25,4
<b>%50recPP+%3 ÇA</b>	2109,5	6,0	38,4	17,8	25,8
<b>%50recPP+%6 ÇA</b>	2152,1	5,6	38,7	18,0	26,2
<b>%75recPP</b>	1662,1	8,3	34,5	49,0	10,9
<b>%75recPP+%1 ÇA</b>	1884,0	7,3	37,0	21,7	17,7
<b>%75recPP+%3 ÇA</b>	1935,9	6,9	37,3	21,5	21,9
<b>%75recPP+%6 ÇA</b>	2065,0	6,1	38,2	13,5	29,1
<b>%100recPP</b>	1631,8	8,8	34,5	51,0	9,8
<b>%100recPP+%1 ÇA</b>	1812,2	7,8	36,0	25,5	18,2
<b>%100recPP+%3 ÇA</b>	1922,9	7,1	36,9	15,6	28,2
<b>%100recPP+%6 ÇA</b>	1996,3	6,7	37,5	14,4	29,2

#### 4.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri

Orijinal polipropilen ve sonrasında da giderek artan oranlarda geri dönüşüm polipropilen içeren numunelere yapılan analizlere göre, geri dönüşüm oranı ile erime sıcaklığı arasında gözle görünür ve düzenli bir bağlantı ortaya çıkmamıştır. Tüm numuneler için, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı oranı arttıkça erime sıcaklıklarında artış gözlemlendiği söylenebilir. Bu artış, en fazla %100 orijinal polipropilenin ile %100 orijinal polipropilene %6 çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı eklenmesi ile gözlemlenmiştir. Bu şekilde, erime sıcaklığı 1,4 °C artmıştır. Bu artışın, ölçüm hatası olabileceği düşünülebilir. Ancak, artışın %1, %3 ve %6 oranlarında giderek artması, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkının etkisine bağlı olduğu söylenebilir. Şekil 4.5 ve 4.6 'da bu durum görsel olarak ifade edilmektedir.



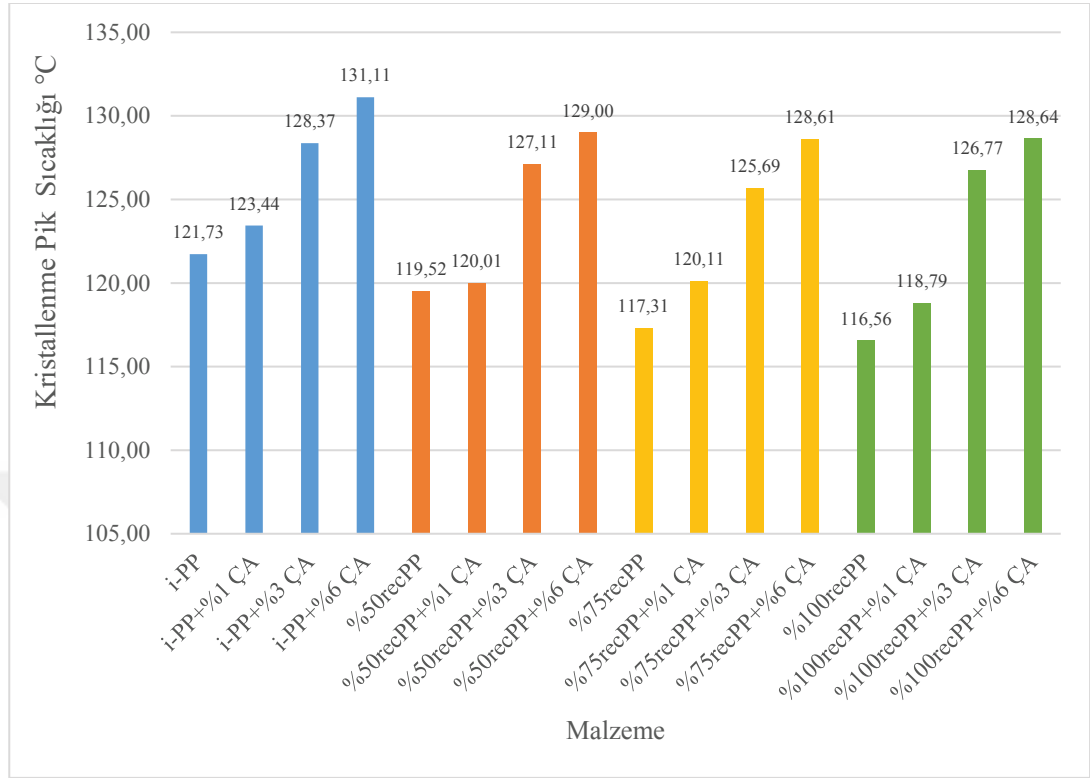
**Şekil 4.5** Saf ve katkılı polipropilenin erime sıcaklığı değişimi.



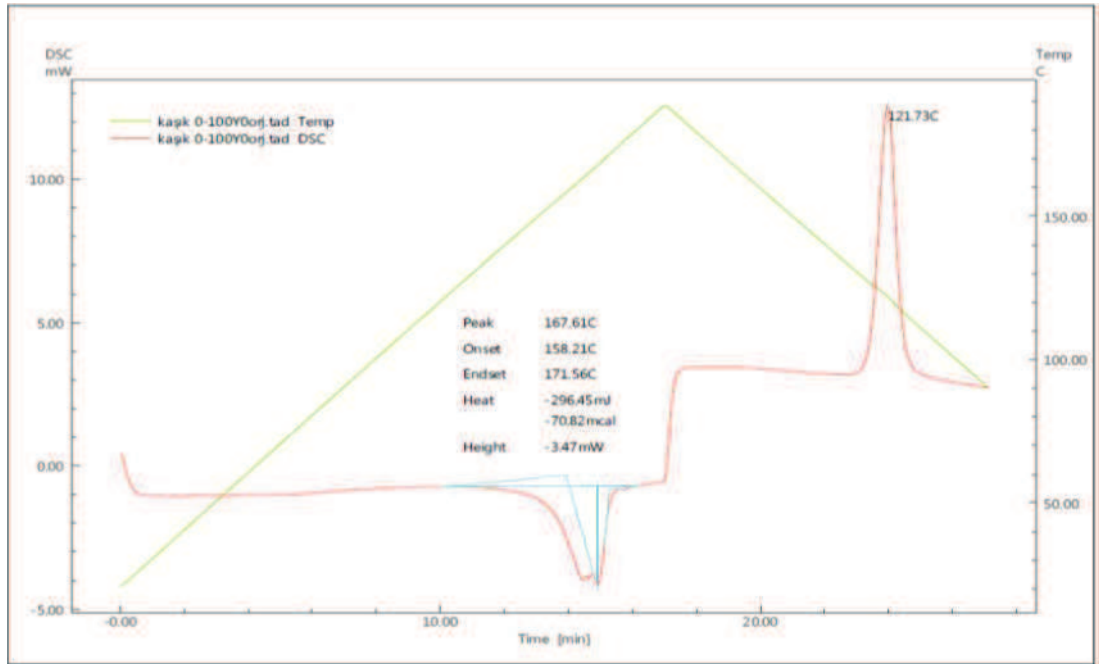
**Şekil 4.6** Tüm numunelerin erime sıcaklığı değişimi.

Çekirdeklenme pik sıcaklıkları incelendiğinde ise, saf izotaktik polipropilen ile %100 geri dönüşüm polipropilenin kristallenme pik sıcaklığı arasında 5,2 °C kadar azalma oluşmuştur. Bu duruma rağmen, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların sisteme

dahil edilmesiyle birlikte, heterojen çekirdeklenme teorisinden beklenildiği üzere, kristallenme pik sıcaklıklarında artış meydana gelmektedir.

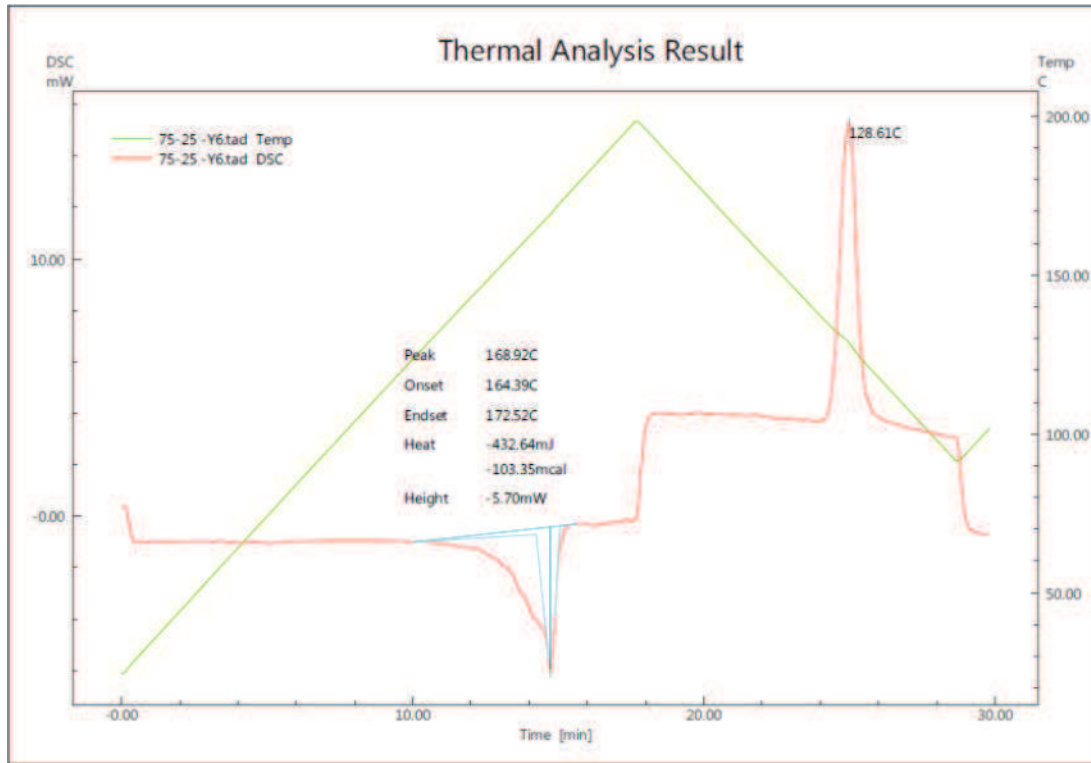


Şekil 4.7 Tüm numunelerin kristallenme pik sıcaklıkları.

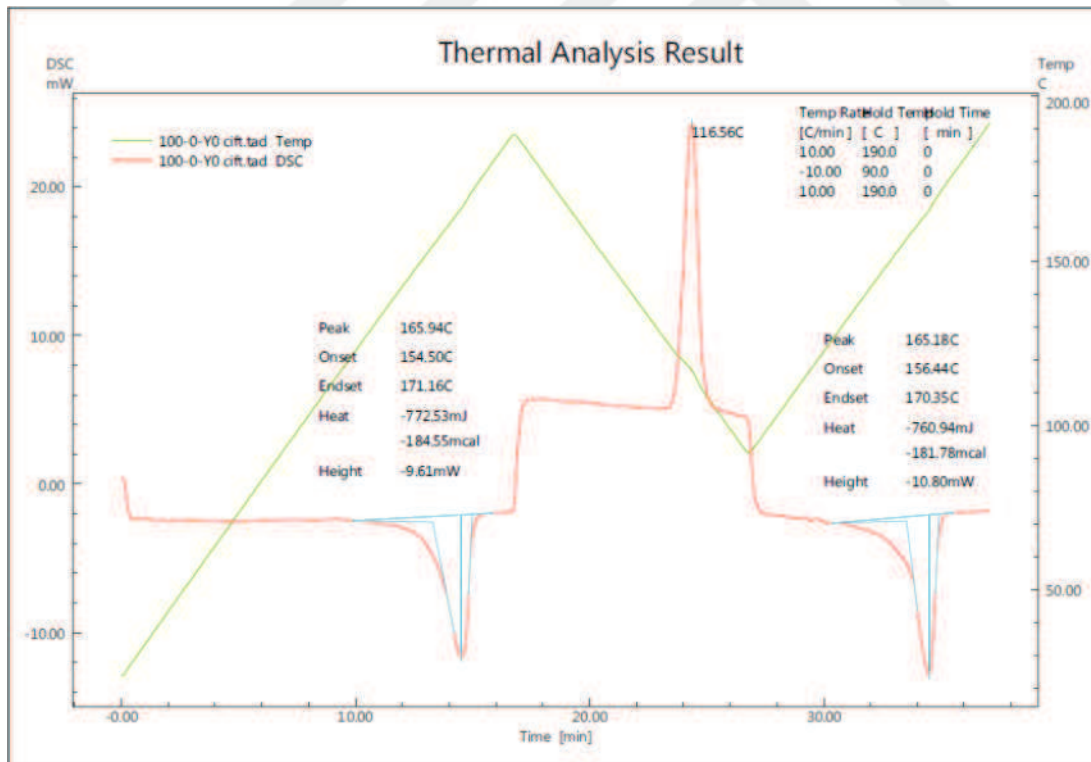


Şekil 4.8 Orjinal izotaktik polipropilenin erime ve kristallenme pik sıcaklıkları.

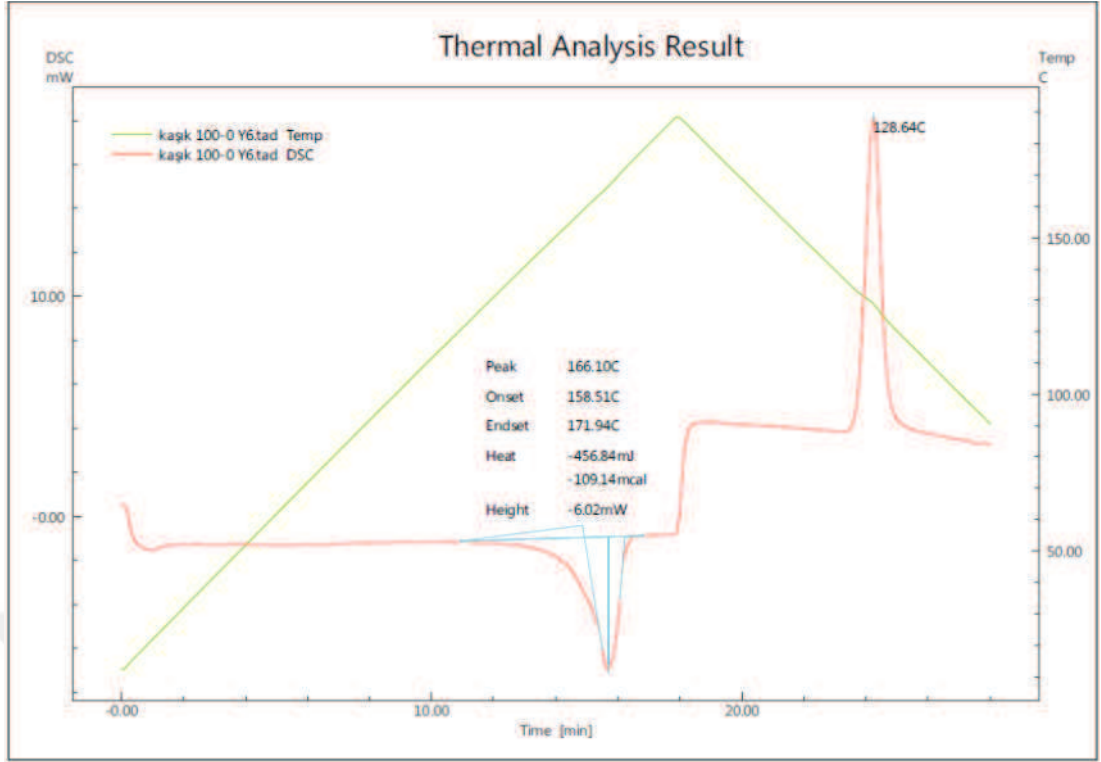




Şekil 4.9 %75recPP DSC grafikleri.



Şekil 4.10 %100recPP DSC grafikleri.



Şekil 4.11 %100recPP+%6 ÇA katkılı numunenin DSC grafikleri.



## 5 SONUÇ ve ÖNERİLER

Çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların, polipropilenin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkilerinin tartışıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Polipropilenin, fazla sayıda çalışmaya konu olmasının sebeplerinin en başında, endüstriyel anlamda önemli bir polimer olması gelmektedir. Poliolefinler grubuna ait bir polimer olan polipropilen, en yaygın kullanım alanına sahip plastiklerin başında gelmektedir. Polipropilen, otomotiv, gıda, ambalaj, tekstil v.b. başta olmak üzere pek çok alanda karşımıza çıkmaktadır.

Çok sayıda kullanım alanına sahip olan polipropilenin, son ürün olarak kullanım özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler, polimerin işlenmesi esnasındaki parametrelerin optimizasyonu, çeşitli polimerler ile bir arada kullanım ya da özel katkıları ile özelliklerin iyileştirilmesi şeklinde özetlenebilir.

Herhangi bir ürünün daha faydalı hale getirilmesi, tüm mühendislik çalışmalarının temel hedefi olsa da, artan çevre bilinci ile birlikte, kullanılmış malzemelerin tekrar ve tekrar kullanılması da ana hedeflerden birisi haline gelmiştir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı kullanılarak izotaktik polipropilenin mekanik ve termal özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Bu duruma ek olarak, farklı oranlarda, geri dönüşüm polipropilen ile orijinal malzemenin karıştırılması ve bu karışımların hem olduğu hali ile hem de çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı hali ile özellikleri incelenmiştir.

Bilindiği gibi, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkıların, yani heterojen çekirdeklenmeye yol açan katkıların kullanılmasındaki ana amaçların başında, kristallenme pik sıcaklığının yükseltilmesi gelmektedir. Bu sayede, özellikle enjeksiyon ile kalıplamada, birim ürün üretmek için harcanan süre azalacaktır. Üretim verimliliği artırılırken, malzemenin fiziksel ve termal özelliklerinin de optimum düzeyde tutulması gerekmektedir.

Yapılan bu çalışmada ilk olarak, orijinal malzemenin özellikleri, yukarıda bahsedilen çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkısı ile incelenmiştir. Tüm teorik önermelere uygun şekilde, eriyik haldeki polimerik malzemeye karıştırılan ve malzeme matrisinde yaratılan heterojen ortam sayesinde, polipropilen, katkısız olan duruma göre daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeye başlamaktadırlar. Bunun sonucu olarak, yapılabirlik etüdüleri ile maliyet hesaplaması yapılarak orijinal polipropilenden üretilecek ürünler için, geri dönüşüm polipropilen ve bu katkının birlikte kullanım olasılığı hesaplanabilir. Orijinal polipropilen ve farklı oranlarda çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı içeren numuneleri için sertlik ve MFI değerlerinde gözle görülür fark tespit edilememiştir. Ancak, katkılar ile birlikte, çekme dayanımı, bükülme dayanımı ve kristalizasyon pik sıcaklık değerlerinde artış meydana gelmiştir. Katkılarının etkisi, %3 oranındaki iken gözle görülür derecede olurken, katkı oranı iki katına çıkarıldığında (%6), beklenen etki artışı görülmemektedir. Bu nedenle, bu çalışma özelinde, orijinal polipropilene %3 oranındaki çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ile erime sıcaklığında bir miktar yükselme elde edilmiştir. Bu durum, daha düzenli ve daha tek düze kristal kafes yapısına bağlı olarak ortaya çıkabileceği gibi, çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkının, polipropilen ile moleküler düzeyde etkileşiminden de kaynaklanabilir. Bu noktada, sadece orijinal malzeme özelinde, çok daha fazla parametre ile Akkat Clarifier/Nucleator PP/F 109311 katkısının etkisi incelenmelidir. Bu çalışmada, %3 olarak belirlenen ve %6 'da istenilen sonuçları vermeyen katkı oranları için, %4, %5 vb. şekilde oranlarla çalışma yapılabilir.

Geri dönüşüm süreçleri ile kaybedilen mekanik ve termal özelliklerin, daha düzenli ve daha tek düze kristal kafes yapısı ile orijinal malzemeye yakın şekilde elde edilebileceği düşüncesi de dikkate alınmalıdır. Şöyle ki, geri dönüşüm polipropilen oranı arttıkça, MFI değerleri artmaktadır. Bu durum, polipropilen için, polimer zincirlerinin kısalması ve eriyik halde malzemenin moleküler hareketlerinin daha da kolaylaşması şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, orijinal malzeme içerisinde geri dönüşüm polipropilen oranı arttıkça, orijinal malzemeye göre elastik modülü değeri azalmaktadır. Gevrekliğin azalmasına bağlı olarak akma ve kopma dayanımları azalmakta, akma ve kopma noktasındaki % uzama miktarları da artmaktadır. Benzer şekilde, malzemenin gevrekliğini kaybetmesine bağlı olarak bükülme dayanımı

değerleri de azalmaktadır. Sertlik değerlerinde ise gözle görülür bir değişim olmamaktadır.

Geri dönüşüm oranı arttırılmış malzemelerin termal davranışı incelendiğinde ise, erime noktalarında herhangi bir değişim olmaz iken, kristallenme pik sıcaklıklarında azalma olmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi, saf izotaktik polipropilen ile %100 geri dönüşüm polipropilenin kristallenme pik sıcaklığı arasında 5,2 °C kadar azalma kayıt altına alınmıştır. Bu durum, geri dönüşüm ve tekrar işlemeye bağlı olarak kısalan polimer zincirlerinin, mikro kristaller oluşturmak için gerekli yüzey enerjisine daha düşük sıcaklıklarda sahip olduğu ve bu nedenle kristalizasyon pik sıcaklıklarında azalma yaşandığı şeklinde yorumlanabilir. Özetle, kısalan polimer zincirleri, eriyik polimer matrisinde daha kararsız ve daha yüksek enerji ile hareket edecektir. Bu kısa zincirlerin, polimer kristal yapısı için çekirdek oluşturması, sistemin toplam enerjisinin azalmasına bağlıdır. Dolayısıyla, polipropilen için, geri dönüşüm ya da tekrar işleme oranı arttıkça zincir boyutları kısalacak ve kristallenme pik sıcaklıkları düşecektir.

Kristallenme pik sıcaklıklarının azalması, özellikle kalıplama süreçlerinde, daha da uzun soğuma süresi demektir. Ayrıca, enjeksiyon ile kalıplama metodu için daha yüksek ütüleme basıncı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, kalıpla süreçlerindeki temel amaç olan daha kısa sürede, daha kaliteli ve daha fazla sayıda ürün prensibine ters düşmektedir.

DSC analizi yapılan numunelerin geri dönüşüm miktarına göre, kristalizasyon pik sıcaklıklarında azalma olduğu belirtilmiştir. Aynı numunelere, Akkat Clarifier/ Nucleator PP/F 109311 çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı eklendiğinde ise tüm numuneler için, Grafik 7 'den de görüleceği üzere kristalizasyon pik sıcaklıklarında artış gözlemlenmektedir.

Tüm çalışmalar ve analizler bir arada incelendiğinde, geri dönüşüm ve tekrar işleme süreçleri ile izotaktik polipropilen malzemenin termal ve mekanik özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Elastik modülüs, akma dayanımı, kopma dayanımı ve kristalizasyon pik sıcaklık değerleri azalmaktadır. Shore 9 sertlik ve erime noktası değerlerinde gözle görülür bir değişim olmamaktadır.

Orijinal izotaktik polipropilenden, %100 geri dönüşüm ve tekrar işlenmiş polipropilene kadar, artan oranlarda geri dönüşüm malzemelere, Akkat Clarifier/ Nucleator PP/F 109311 çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ilavesi ile, her numunenin katkısız durumuna göre MFI değerlerinden değişim olmazken elastik modüllüsünde, akma ve kopma dayanımında, bükülme dayanımında iyileşmeler gözlemlenmiştir.

Akkat Clarifier/ Nucleator PP/F 109311 çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkının, mekanik ve termal özelliklere olumlu etkisi teyit edilmiştir. Tüm testlerde, % 50 geri dönüşüm oranı ve %3 çekirdekleştirici ve berraklaştırıcı katkı ile neredeyse orijinal malzemeye yakın analiz sonuçları elde edilmiştir. Bu katkının, Petoplen MH-418 ticari kodlu ürüne, %3 ile %6 arasındaki oranlarındaki etkisi tekrar çalışılarak optimum katkı oranı tespit edilmelidir.

Bu çalışmada, geri dönüşüm malzemelerin, katkılar ile orijinal malzemeye alternatif olabileceği üzerine çalışılmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Botkin, J. H., Dunski, N., Meeder, D.,** (Producer) (1999). Improving Molding Productivity and Enhancing Mechanical Properties of Polypropylene with Nucleating Agents. Ciba Specialty Corporation, Tarrytown, New York, Ciba Specialty Corporation St. Louis, Missouri, Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel, Switzerland
- [2] **Kucerova, J.,** 2008: Nucleating and Clarifying Agents for Polymers, PhD Thesis, Faculty of Technology, Univerzita Tomase Bati ve Zline
- [3] **Kurla, J., Mehl, N. A.,** Plastics Additives Handbook, Cincinnati, 5th Edition, IV 18, 2001
- [4] **Sichina W. J.,** (Producer) (2000). DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics, New York
- [5] **Bao, S. P., Tjong S. C.,** 2007: Mechanical Behaviours of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites: The Effects of Loading Rate and Temperature, Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, China, Materials Science and Engineering, 2008 A 485, IV508-IV516
- [6] **Xu, T., Wang, Y., Xu, Y., Cao, W., Liu, C., Shen, C., et al,** Crystallization Behavior And Nucleation Analysis Of Isotactic Polypropylene With a Multiamide Nucleating Agent. Polymer Testing, Reference Number POTE 4216, IV73-IV87, 2014
- [7] **Belmontes F. A., Ramos-de-Ville L. F., Espinoza-Martinez A. B., Martinez-Colunga J. G., Ramirez-Vargas., Sanchez-Valdez S., Ortiz-Cisneros J. C., Martinez-Segovia E. E., Beltran-Ramirez F. I.,** Effect of Different Nucleating Agents on the Crystallization of Ziegler-Natta Isotactic Polypropylene, International Journal of Polymer Science, Volume 2016, Article ID 9839201, 2016
- [8] **Huang, L., Wu, Q., Li, S., Ou, R., Wang, Q.,** Toughness and Crystallization Enhancement in Wood Fiber-Reinforced Polypropylene Composite Through Controlling Matrix Nucleation, Journal of Material Science, Volume 53, IV6542-IV6541, 2018
- [9] **Zhao, S., Qin, W., Xin, Z., Shuai, Z., Gong, H., Ni, Y., Zhang, K.,** In-situ Generation of a Self-Dispersed  $\beta$ -nucleating agent with Increased Nucleation Efficiency in Isotactic Polypropylene, Journal of Polymer, Reference Number JPOL 20742, IV618-IV636, 2018
- [10] **Yuana Y. C., Sunc B., Caoa A. M., Wang D., Wan L. J.,** Heterogeneous Nucleation and Growth of Highly Crystalline Imine-linked Covalent Organic Frameworks, Journal of Chemical Communications, Issue 47, 2018
- [11] **Url** <<https://www.tarihiolaylar.com/tarihi-olaylar/demir-cagi-96>>, Alındığı Tarih: 01.06.2019
- [12] **Url** <<https://bilmisler.com/bronz-cagi/>>, Alındığı Tarih: 01.06.2019.
- [13] **Morris, J., T., P.,** (1989). Polymer Pioneers, A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules. (Publication Number 5, 2nd

printing) The American Synthetic and Rubber Research Program, The Chemical Science in Society, University of PennsylvaniaIn Pennsylvania,

- [14] **Url** <<https://www.sciencehistory.org/distillations/a-brief-history-of-chemical-war>> Alındığı Tarih: 11.05.2019
- [15] **Rasmussen. S. C.**, 2018. Acetylene and Its Polymers: 150+ Years of History, Springer Briefs in Molecular Science, Publ. Springer International Publishing, p.12-14, Department of Chemistry and Biochemistry, North Dakota State University, Fargo, ND, USA
- [16] **Jensen, W., B.**, (2008). The Origin of the Polymer Concept. Journal of Chemical Education, Vol 85, 624-625. adres: <http://jce.divched.org>
- [17] **Feldman D.**, (2008). Polymer History. Designed Monomers and Polymers 11:1, 1-15, DOI: 10.1163/156855508X292383
- [18] **Seymour/Carraher 's Polymer Chemistry**, 6th Edition (2003). In Academia. Alındığı tarih: 03.03.2019, adres: [https://www.academia.edu/29185976/Seymour\\_Carrahers\\_Polymer\\_Chemistry\\_Sixth\\_Edition](https://www.academia.edu/29185976/Seymour_Carrahers_Polymer_Chemistry_Sixth_Edition)
- [19] **Şen, B. Ö.**, (2018). Preparation And Characterization Of Some Side Chain Liquid Crystalline Polymer Graft Copolymers Of High Density Polyethylene And Isotactic Polypropylene (Doctoral dissertation). Retrieved from <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [20] **Url** <<http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvUG9seW1lcl9waHlzaWNz>> Alındığı Tarih: 11.05.2019
- [21] **Url** <<http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvUG9seW9sZWZpbG>> Alındığı Tarih: 10.04.2019
- [22] **Url** <<http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvUG9seW1lcl9zY2llbmNl>> Alındığı Tarih: 23.05.2019
- [23] **Url** <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/cc/c8cc02381f/unauth>> Alındığı Tarih: 21.06.2019
- [24] **Url** <<http://chemical.milliken.com/products/additives-clarifying-agents-millad-nx-8000>> Alındığı Tarih: 20.07.2019
- [25] **Mantia L. P.**, Recycling of Polypropylene, Polypropylene: An A-Z Reference, 1999, Kluwer Publishers, Dordrecht, ISBN 0 412 80200 7,
- [26] **Zdiri, K., Elamri, A., Hamdaoui, M., Harzallah, O., Khenoussi, N., & Brendlé, J.** (2018). Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. Green Chemistry Letters and Reviews, 11(3), 296–311.doi:10.1080/17518253.2018.1491645
- [27] **Saçak M.**, Polimer Kimyasına Giriş, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye Yayınları, No: 50, 1998
- [28] **Ashraf R.**, Historical Development of Polymers, (2000). In Academia. Alındığı tarih: 03.07.2019, adres: [https://www.academia.edu/6787099/historical\\_development\\_of\\_polymers](https://www.academia.edu/6787099/historical_development_of_polymers)
- [29] **Url** <[https://www.researchgate.net/figure/Classification-and-Density-of-Polyolefins\\_tbl3\\_289521496](https://www.researchgate.net/figure/Classification-and-Density-of-Polyolefins_tbl3_289521496)> Alındığı Tarih: 10.07.2019
- [30] **Market Research Report**, Polypropylene and Polypropylene Composites Market for Injection Molding, By Product (Polypropylene (PP) and

Polypropylene Composites), Fiber Type (Glass Fiber, Carbon Fiber and Others), and Application (Packaging, Building & Construction, Automotive, Electrical & Electronics and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018 – 2025, 2017

- [31] **Mantia L. P.**, Handbook of plastics recycling. F La Mantia (ed). Rapra Technology, Shrewsbury UK, 2002. pp 441, ISBN 1-85957-325-8
- [32] **Göpferich A.**, Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion, Department of Pharmaceutical Technology, University of Eriangen-Nürnberg, The Biomaterials Silver Jubilee Compendium, 1996
- [33] **Eroğlu D.**, (2008). Electrochemical Synthesis of Poly(methylsilyl) and The Effect of Silicon Based Polymers on The Properties of Polypropylene Based Composites (Master Thesis). Retrieved from <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/>
- [34] **Cubillas, P., Anderson, M. W.** (2010). Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. Zeolites and Catalysis, 1–55. doi:10.1002/9783527630295.ch1
- [35] **De Yoreo, J. J.** (2003). Principles of Crystal Nucleation and Growth. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 54(1), 57–93. doi:10.2113/0540057
- [36] **Mercier, J. P.** (1990). Nucleation in polymer crystallization: A physical or a chemical mechanism? Polymer Engineering and Science, 30(5), 270–278. doi:10.1002/pen.760300504
- [37] **Ikeda, R. M.** (1966). A mechanical effect of orientation. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 4(5), 353–359. doi:10.1002/pol.1966.110040510
- [38] **Url** < <https://www.semanticscholar.org/paper/Thermodynamics-versus-kinetics-in-nanosynthesis.-Wang-He/3ff919168ef828d74d2ddde7dd80370360d19270/figure> /> Alındığı Tarih: 20.07.2019
- [39] **Fairgrieve, S.**, Nucleating Agents, Rapra Technology Report No 187, ISSN: 0889-31 44, 2005.
- [40] **Url** < <http://www.everspringchem.com/nucleating-agents-everspring.html> > Alındığı Tarih: 10.07.2019
- [41] **Url** <<http://petkim.com.tr/Sayfa/1/1779/URUN-VE-HIZMETLER-URUNLER.aspx>> Alındığı Tarih: 10.07.2019
- [42] **Url** <<http://aksoyplastik.com.tr/products.asp?u=46&t=79>> Alındığı Tarih: 12.07.2019



## EKLER

### EK A.1 Çekme Deneyi Analiz Sonuçları Tablosu

Orijinal Pp (İ-Pp)

	Numune	Elastik Modülüs (Akort 0,05%-0,25%) [MPa]	Akmada Uzama [%]	Akma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [Mpa]
<b>i-PP</b>	1	2023,9	6,0	36,4	32,0	15,1
	2	1961,4	6,5	36,3	24,4	11,6
	3	1931,4	6,7	36,1	26,5	13,9
	4	1926,7	6,6	36,0	29,7	17,8
	5	1949,6	6,6	36,1	38,1	13,9
	Ort	1958,6	6,6	36,2	30,0	14,5
	St Sapma	39,1	0,1	0,1	5,5	2,2
<b>i-PP+%1 ÇA</b>	1	2050,0	5,9	38,6	17,7	27,1
	2	2068,4	6,0	38,5	17,1	27,2
	3	2038,4	5,9	38,5	17,3	27,4
	4	2018,0	5,9	38,5	17,3	25,3
	5	2056,6	6,2	38,1	20,5	23,9
	Ort	2065,6	6,0	38,4	18,0	26,2
	St Sapma	19,2	0,1	0,2	3,1	3,4
<b>i-PP+%3 ÇA</b>	1	2060,0	5,6	38,9	14,0	31,4
	2	2089,4	5,7	38,4	21,1	25,9
	3	2059,4	5,8	38,8	17,6	25,2
	4	2067,0	5,5	38,7	15,7	24,6
	5	2077,6	5,7	38,8	20,7	22,1
	Ort	2086,6	5,6	38,7	17,8	25,8
	St Sapma	12,8	0,1	0,2	1,4	1,5
<b>i-PP+%6 ÇA</b>	1	2069,0	5,5	39,1	11,8	28,8
	2	2110,0	5,6	38,9	10,6	34,9
	3	2103,0	5,7	39,0	12,1	27,2
	4	2099,0	5,4	39,0	15,0	28,4
	5	2086,6	5,6	38,9	21,9	26,9
	Ort	2095,6	5,5	39,0	14,3	29,2
	St Sapma	14,4	0,1	0,1	4,6	3,3

%50 recPP

	Numune	Elastik Modülüs (Akort 0,05% - 0,25%) [MPa]	Akmada Uzama [%]	Akma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [Mpa]
<b>%50recPP</b>	1	1822,8	7,5	35,7	46,3	13,5
	2	1821,5	7,5	36,7	46,8	17,7
	3	1817,7	7,6	35,8	36,0	14,8
	4	1836,4	7,4	35,7	24,6	16,8
	5	1794,7	7,6	35,6	33,2	14,8
	Ort	1818,6	7,5	35,8	37,4	15,5
	St Sapma	15,1	0,1	0,2	9,4	1,7
<b>%50recPP+%1 ÇA</b>	1	1986,9	6,7	37,6	17,6	22,8
	2	1978,7	6,9	37,6	15,9	26,6
	3	1907,2	7,1	37,0	16,2	32,0
	4	1967,9	6,8	37,5	22,6	23,2
	5	1958,6	6,9	37,5	21,0	22,5
	Ort	1959,9	6,9	37,4	18,7	25,4
	St Sapma	31,3	0,1	0,2	2,9	4,0
<b>%50recPP+%3 ÇA</b>	1	2156,9	5,9	38,6	14,0	31,4
	2	2107,6	6,0	38,5	21,1	25,9
	3	2102,7	5,9	38,5	17,6	25,2
	4	2100,6	5,9	38,5	15,7	24,6
	5	2079,7	6,2	38,1	20,7	22,1
	Ort	2109,5	6,0	38,4	17,8	25,8
	St Sapma	28,6	0,1	0,2	3,1	3,4
<b>%50recPP+%6 ÇA</b>	1	2156,3	5,6	38,9	17,7	27,1
	2	2169,2	5,7	38,4	17,1	27,2
	3	2128,3	5,8	38,8	17,3	27,4
	4	2151,8	5,5	38,7	17,3	25,3
	5	2154,9	5,7	38,8	20,5	23,9
	Ort	2152,1	5,6	38,7	18,0	26,2
	St Sapma	14,9	0,1	0,2	1,4	1,5

% 75 recPP

	Numune	Elastik Modülüs (Akort 0,05% - 0,25%) [MPa]	Akmada Uzama [%]	Akma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [Mpa]
<b>%75recPP</b>	1	1674,0	8,3	34,9	55,1	10,8
	2	1713,7	8,3	34,9	36,0	9,0
	3	1690,1	8,1	34,6	47,3	11,3
	4	1594,9	8,5	33,7	54,7	14,5
	5	1637,6	8,1	34,3	51,7	8,8
	Ort	1662,1	8,3	34,5	49,0	10,9
	St Sapma	46,6	0,2	0,5	7,9	2,3
<b>%75recPP+%1 ÇA</b>	1	1870,8	7,4	36,7	22,4	11,6
	2	1886,0	7,2	36,7	17,9	27,9
	3	1916,5	7,2	36,9	18,6	24,0
	4	1879,2	7,3	37,3	21,1	11,6
	5	1867,6	7,4	37,2	28,7	13,3
	Ort	1884,0	7,3	37,0	21,7	17,7
	St Sapma	19,5	0,1	0,3	4,3	7,7
<b>%75recPP+%3 ÇA</b>	1	1963,3	6,7	37,5	14,1	25,7
	2	1976,3	6,9	37,3	14,8	25,2
	3	1960,7	6,9	37,4	22,1	20,3
	4	1840,7	7,0	37,3	40,9	13,7
	5	1938,6	6,9	37,1	15,8	24,6
	Ort	1935,9	6,9	37,3	21,5	21,9
	St Sapma	54,9	0,1	0,1	11,3	5,1
<b>%75recPP+%6 ÇA</b>	1	1992,4	6,2	37,9	14,5	25,7
	2	2126,7	5,9	38,5	15,1	28,0
	3	2063,1	6,0	38,0	12,1	28,6
	4	2074,2	6,1	38,3	1,7	30,2
	5	2068,7	6,1	38,3	13,3	33,1
	Ort	2065,0	6,1	38,2	13,5	29,1
	St Sapma	47,9	0,1	0,3	1,2	2,8



%100 recPP

	Numune	Elastik Modülüs (Akort 0,05% - 0,25%) [MPa]	Akmada Uzama [%]	Akma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [Mpa]
<b>%100recPP</b>	1	1602,9	8,8	33,8	54,9	15,2
	2	1637,8	8,7	34,6	49,0	11,6
	3	1649,9	8,9	34,8	77,7	8,4
	4	1621,7	8,8	34,5	22,0	3,6
	5	1646,4	8,9	34,6	51,3	10,0
	Ort	1631,8	8,8	34,5	51,0	9,8
	St Sapma	19,4	0,1	0,4	19,8	4,3
<b>%100recPP+%1 ÇA</b>	1	1815,8	7,8	36,2	18,3	22,1
	2	1856,9	7,8	36,2	17,1	23,2
	3	1781,3	8,0	35,4	48,6	10,7
	4	1778,4	7,8	35,8	25,1	12,0
	5	1828,4	7,9	36,1	16,2	22,9
	Ort	1812,2	7,8	36,0	25,5	18,2
	St Sapma	33,1	0,1	0,3	13,3	6,3
<b>%100recPP+%3 ÇA</b>	1	1938,6	7,1	37,2	17,3	26,9
	2	1935,3	7,3	37,0	13,2	32,6
	3	1930,0	7,1	37,2	22,3	23,5
	4	1937,9	7,0	36,8	11,9	30,0
	5	1872,6	7,0	36,3	12,4	27,9
	Ort	1922,9	7,1	36,9	15,6	28,2
	St Sapma	28,3	0,1	0,4	4,4	3,4
<b>%100recPP+%6 ÇA</b>	1	1956,0	6,8	37,0	11,5	28,8
	2	2002,1	6,6	37,7	10,3	34,9
	3	2020,9	6,4	37,5	12,7	27,2
	4	2003,8	6,7	37,4	15,1	28,4
	5	1998,5	6,7	38,2	22,5	26,9
	Ort	1996,3	6,7	37,5	14,4	29,2
	St Sapma	24,1	0,1	0,4	4,8	3,3

EK A.2 DSC Analiz Sonuçları Tablosu

	Tm Peak (°C)	Tm Onset (°C)	Tm Endset (°C)	Heat (mJ)	Heat (mCal)	Height (mW)
i-PP	166,10	160,40	174,71	-711,55	-169,98	-7,31
i-PP+%1 ÇA	166,18	158,32	171,27	-795,36	-174,25	-7,76
i-PP+%3 ÇA	166,97	158,45	171,63	-983,32	-197,77	-5,40
i-PP+%6 ÇA	167,48	162,91	173,13	-880,33	-186,30	-6,80
%50recPP	164,49	156,89	175,97	-674,04	-161,02	-6,39
%50recPP+%1 ÇA	167,81	157,33	174,60	-1000,02	-243,31	-11,97
%50recPP+%3 ÇA	166,79	155,35	172,92	-771,84	-184,39	-9,14
%50recPP+%6 ÇA	165,97	159,45	173,07	-658,83	-157,39	-8,05
%75recPP	166,54	156,96	174,81	-546,88	-130,65	-6,08
%75recPP+%1 ÇA	165,96	153,70	171,95	-410,05	-97,60	-4,58
%75recPP+%3 ÇA	166,17	153,69	174,26	-771,40	-184,28	-8,07
%75recPP+%6 ÇA	167,61	152,25	174,96	-717,18	-171,33	-7,13
%100recPP	167,10	155,04	173,26	-857,51	-204,85	-10,16
%100recPP+%1 ÇA	167,20	155,92	172,84	-876,49	-209,39	-10,40
%100recPP+%3 ÇA	167,55	155,30	172,40	-713,65	-170,48	-8,35
%100recPP+%6 ÇA	167,31	154,91	172,76	-866,80	-207,07	-10,72

### EK.A.3 Bükülme Deneyi Analiz Sonuçları Tablosu

Numune	Bükülme Dayanımı (MPa)
i-PP	1770
i-PP + %1 ÇA	1810
i-PP + %3 ÇA	1829
i-PP + %6 ÇA	1863
%50 recPP	1610
%50 recPP + %1 ÇA	1560
%50 recPP + %3 ÇA	1630
%50 recPP + %6 ÇA	1730
%75 recPP	1383
%75 recPP + %1 ÇA	1477
%75 recPP + %3 ÇA	1515
%75 recPP + %6 ÇA	1650
%100 recPP	1238
%100 recPP + %1 ÇA	1410
%100 recPP + %3 ÇA	1450
%100 recPP + %6 ÇA	1382

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Mete Evren BERKTAŞ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Kırşehir – 26.06.1986

**E-Posta:** meberktas@gmail.com

### **Eğitim**

#### Lisans

İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye, 2012

#### Yüksek Lisans

Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı, Yalova, Türkiye, 2019

### **Mesleki Deneyim:**

PETKİM, PTA Fabrikası Üretim Uzman Mühendisi, 2015-2017

PETKİM, Genel Bakım Duruşu Direktörlüğü - Turnaround 2018 Team Assistant, 2018.

PETKİM, Üretim Yönetimi Ofisi Uzman Mühendis, 2017-2019.

SOCAR Türkiye Enerji AŞ, SOCAR PMO - Proje Yönetim Ofisi, Proje Başmühendisi, 2019-Devam ediyor.

### **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR**

- **Berktaş M. E.**, Ekinci A., Karagöz İ., Öksüz M., 2019: “Polipropilenin Isıl ve Mekanik Özelliklerine Çekirdekletirici Katkıların Etkisi//The Effect of Nucleating Additives on the Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene”, The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology, 21-23 June 2019, Nevşehir, TURKEY.