İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HURDA POLİETİLEN KARAKTERİZASYONU VE GERİ DÖNÜŞÜMÜN ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Kim.Müh. Nesrin OĞUZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman
Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Temmuz, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 01/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Tuncer Yalçınyuva (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülten Atun
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gamze Güçlü
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam Sayın Doç.Dr.Tuncer YALÇINYUVA'ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen başta Yard.Doç.Dr. Ali Durmuş, Arş.Gör.Dr.Serkan Emik, değerli arkadaşlarım Ayça Bal ve Koray Yurdakul olmak üzere tüm Kimyasal Teknolojiler ile Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı akademisyenlerine teşekkür ederim.

Malzeme temini, ekstruder çalışmaları ve testlerin yapılmasına olanak tanıyarak tez çalışmalarımın gerçekleşmesinde destek olan Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş. yönetimine ve Ar-Ge Sorumlusu Kimya Yüksek Mühendisi Telfun Karagöz, Ar-Ge Mühendisi Melis Can Özdemir, Kalite Kontrol Sorumlusu Burcu Özarı'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi olarak her zaman beni destekleyen başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme sonsuz şükranlarımı sunar, çalışmanın yeni araştırmalara ışık tutmasını temenni ederim.

Temmuz, 2011 **Nesrin OĞUZ**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... **İ**

İÇİNDEKİLER ..... **İİ**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **V**

TABLO LİSTESİ ..... **VIII**

ÖZET ..... **IX**

SUMMARY ..... **X**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL KISIMLAR **3**

2.1. POLİETİLEN VE POLİETİLENİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ **3**

2.1.1. Polietilen Plastikler **3**

2.1.2. Polietilenin Tarihçesi **4**

2.1.3. Polietilenin Üretimi ve Molekül Yapısı **5**

2.1.4. Polimer Özellikleri **7**

2.1.4.1.Yoğunluk **7**

2.1.4.2.Kristalinite **8**

2.1.4.3.Molekül Ağırlığı **11**

2.1.5. Polietilenin Üretim Yöntemleri **12**

2.1.5.1. Yüksek Basınç Polimerizasyonu **13**

2.1.5.2. Ziegler-Natta Tipi Katalize Edilmiş Polimerizasyon **16**

2.1.5.3. Metal Oksit Katalizli Polimerizasyon **17**

2.1.5.4. Metalosen (Metallocene) Polimerizasyonu **18**

2.2. POLİETİLENİN TÜRLERİ **21**

2.2.1. Çok Alçak Yoğunluklu Polietilen (VLDPE) **21**

2.2.2. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE) **21**

2.2.3. Doğrusal (Lineer) Alçak Yoğunluklu Polietilen (LLDPE) **21**

2.2.4. Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE) **21**

2.2.5. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) **22**

2.2.6. Yüksek Molekül Ağırlıklı Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HMW-HDPE) **22**

2.2.7. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) **22**

2.2.8. Halkalı Olefin Kopolimerleri (COC) **23**

2.2.9. Etilen-Vinil Ester Kopolimerleri 23
2.2.10. İyonomerler 25
2.2.11. Çapraz Bağlı Polietilen (XLPE, PEX) 26
2.3. POLİETİLENİN KULLANIM ALANLARI 27
2.4. POLİETİLENİN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ 29
2.4.1. Ekstrüzyon 29
2.4.2.1. Film Ekstrüzyonu 30
2.4.2.2. Ko-Ekstrüzyon 31
2.4.2.3. Levha Ekstrüzyonu 31
2.4.2.4. Kompakt ve Köpük Polietilen Ekstrüzyonu 32
2.4.2.5. Ram Ekstrüzyon 32
2.4.2.6. Tel ve Kablo Kaplama Ekstrüzyonu 32
2.4.2.7. Tekli Elyaf (Monofilament) Ekstrüzyonu 32
2.4.2.8. Döküm veya Şişirilmiş Film 32
2.4.2.9. Şişirme ile Kalıplama 33
2.4.2.10. Boru Ekstrüzyonu 34
2.5. POLİETİLENİN GERİ KAZANIMI 42
2.5.1.Plastik Atıkların Yönetimi 42
2.5.2. Plastiklerin Geri Dönüşümünün Gerekliliği 43
2.5.3. Geri Dönüşüm Yöntemleri 44
2.5.3.1. Fiziksel (Mekanik) Geri Dönüşüm 47
2.5.3.2. Kimyasal Geri Dönüşüm 49
2.5.3.3. Isıl Geri Dönüşüm 49
2.5.3.4. Yakma (Incineration) 50
2.5.4. Geri Dönüştürülmüş Polimelerin Özelliklerinin İyileştirilmesi 50
2.5.5. Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Geri Dönüşümüne Genel Bakış 51
2.5.6. Geri Dönüştürülmüş Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile İlgili Zorluklar 53
2.5.6.1. Renk 53
2.5.6.2. İşleme Süresince Polimerin Bozunması 54
2.5.6.3. Geri Dönüşümün Maliyeti 54
2.5.6.4. Malzemeleri Ayırma 54
2.5.6.5. Koku 56
2.5.6.6. Malzeme Özelliklerinin Değişmesi 56
2.5.7. HDPE İçin Geri Dönüşüm Prosesi 57
2.5.8. Geri Dönüştürülmüş HDPE'deki Safsızlıklar 57
2.5.9. Geri Dönüştürülmüş HDPE Pazarları 59

3. MALZEME VE YÖNTEM **60**

3.1. KİMYASAL MADDELER **60**

3.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen **60**

3.1.2. Geri Dönüştürülmüş Yüksek Yoğunluklu Polietilenler **60**

3.1.3. Isı Stabilizatörleri **60**

3.1.4. Kaydırıcı **60**

3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER **61**

3.2.1. Ekstruderler **61**

3.2.1.1. Laboratuvar Ölçekli Ekstruder Çalışmaları **61**

3.2.1.2. Endüstriyel Ekstruder Çalışmaları **62**

3.2.2. Analiz ve Testlerde Kullanılan Cihaz ve Yöntemler **63**

3.2.2.1. Eriyik Akış Hızı (MFR) Test Cihazı **63**

3.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) **63**

3.2.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı **63**

3.2.2.4. Fourier Trasform İnfrared Spektrometresi (FTIR) **63**

3.2.2.5. Sıcak Pres ve Kalıplar **64**

3.2.2.6. Hidrolik Pres ve Kaşık Kalıbı **64**

3.2.2.7. Çekme Test Cihazı **66**

4. BULGULAR **67**

4.1. KARIŞIMLARIN HAZIRLANMASI **67**

4.1.1. Laboratuvar Tipi Ekstruder ve Gerçekleştirilen Çalışmalar **67**

4.1.2. Endüstriyel Ekstruder Çalışmaları **68**

4.2. HAMMADDELERİN ERİYİK AKIŞ HIZLARI **69**

4.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC) ANALİZLERİ **70**

4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ ÇALIŞMALARI **73**

4.5. FTIR ANALİZLERİ **77**

4.6. MEKANİK ÖZELLİKLER **80**

4.6.1. E-Modül **81**

4.6.2. Çekme Dayanımı **84**

4.6.3. Kopma Dayanımı **86**

5. TARTIŞMA VE SONUÇ **90**

KAYNAKLAR **96**

ÖZGEÇMİŞ **101**

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : PE üretimi **5**

Şekil 2.2 : Saf Polietilenin kimyasal yapısı **6**

Şekil 2.3 : Küreciğin, lamelin ve amorf faz yapılarının şematik gösterimi. **9**

Şekil 2.4 : Lamelin yapısı; (a) yarı kristalin polimer için düzenli olarak katlı zincir modeli; (b) yarı kristalin polimer için düzensiz katlı zincir modeli **10**

Şekil 2.5 : PE'nin yarı kristalin yapısı **10**

Şekil 2.6 : Eriyik Akış Testi (ASTM D1238) **12**

Şekil 2.7 : Etilen polimerizasyonunda kullanılan metalosen türleri **20**

Şekil 2.8 : Metalosenin MAO ile aktivasyonu **20**

Şekil 2.9 : Farklı türdeki polietilenlerin şematik gösterimi, (a) HDPE; (b) LDPE; (c) LLDPE; (d) VLDPE; (e) EVA; (f) çapraz bağlı polietilen **25**

Şekil 2.10 : Bir iyonomer grubunun şematik gösterimi **26**

Şekil 2.11 : PE'nin başlıca kullanım alanları **27**

Şekil 2.12 : Ekstrüzyon Sistemi **29**

Şekil 2.13 : Çeşitli türde kalıplar ve tipik ürünler. **30**

Şekil 2.14 : Ekstrüzyon Üflemeli Kalıplama İşlemi. **33**

Şekil 2.15 : PE boru üretim tesisi. **34**

Şekil 2.16 : Boru ekstrüzyonunu gösteren tipik tek vidalı bir ektruder **36**

Şekil 2.17 : Standart ekstruder vidası. **36**

Şekil 2.18 : Karıştırıcı Pimler **37**

Şekil 2.19 : Yivli karıştırıcı **37**

Şekil 2.20 : Sarmal karıştırıcı **37**

Şekil 2.21 : Boru ekstrüzyon hattının şematik gösterimi **38**

Şekil 2.22 : Şeritli Karıştırıcı. **38**

Şekil 2.23 : Tipik bir ekstruder besleme hunisi **39**

Şekil 2.24 : Besleme hunisinde meydana gelen akış türleri **39**

Şekil 2.25 : Spider tasarımlı boru kalıbı **40**

Şekil 2.26 : Küçük ve orta çaplı borular için iç (basınç) boyutlandırma **40**

Şekil 2.27 : Boruların vakumla boyutlandırılması **40**

Şekil 2.28 : Kırıcı **47**

Şekil 2.29 : Plastiklerin mekanik geri dönüşümü **48**

Şekil 2.30 : Mekanik geri dönüşüm basamakları **49**

Şekil 2.31 : Geri kazanılabilir ambalaj sembolü **55**

Şekil 2.32 : Plastikleri tanımlamada kullanılan kodlar **56**

Şekil 3.1 : Boru örneklerinin hazırlandığı ekstrüzyon hattının şematik gösterimi. **62**

Şekil 3.2 : Polietilenin mekanik testler için hazırlanması. (a), s-HDPE; (b), i-HDPE; (c), HDPE plaka; (d), kaşık örneği. **64**

Şekil 3.3 : 1BA tipi kaşık örneğinin boyutu. **65**

Şekil 3.4 : Boru parçasından kaşık örneğinin alınması **66**

Şekil 4.1 : Hammaddelerin erime endotermleri **71**

Şekil 4.2 : D11, D12, D13, D14 ve D21 örneklerine ait erime endotermleri. **72**

Şekil 4.3 : Saf HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'lerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı termogramı. **74**

Şekil 4.4 : s-HDPE ve G1 ile hazırlanan boru örneklerinin sıcaklığa bağlı ağırlık kayıpları termogramı. **75**

Şekil 4.5 : B1, B3, B6 ve B7 boru örneklerinin ağırlık kaybı termogramı. **75**

Şekil 4.6 : s-HDPE'nin FTIR spektrumu. **78**

Şekil 4.7 : Hammaddelerin FTIR spektrası (saf HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'ler) **79**

Şekil 4.8 : Saf HDPE ve işlenmiş HDPE'nin belli oranlardaki karışımlarının stabilizatör içeriğine bağlı E-modül grafiği. **81**

Şekil 4.9 : Saf HDPE'nin geri dönüştürülmüş PE içeriğine bağlı E-modül grafiği **82**

Şekil 4.10 : % 20 geri dönüştürülmüş PE ve işlenmiş HDPE içeren saf HDPE'nin % 0,1 stabilizatörlü, stabilizatörsüz örneklerinin ve boru örneklerinin E-modül grafiği. **83**

Şekil 4.11 : % 80 s-HDPE ve % 20 i-HDPE karışımının stabilizatör içeriğine bağlı E-Modül değişimi grafiği. **83**

Şekil 4.12 : Saf HDPE ve işlenmiş HDPE'nin belli oranlardaki karışımlarının stabilizatör içeriğine bağlı çekme dayanımı grafiği. **84**

Şekil 4.13 : Saf HDPE'nin geri dönüştürülmüş PE içeriğine bağlı çekme dayanımı grafiği. . **85**

Şekil 4.14 : % 20 geri dönüştürülmüş PE ve işlenmiş HDPE içeren saf HDPE'nin % 0,1 stabilizatörlü, stabilizatörsüz örneklerinin ve boru örneklerinin çekme dayanımı grafiği. **85**

Şekil 4.15 : % 80 s-HDPE ve % 20 i-HDPE karışımının stabilizatör içeriğine bağlı çekme dayanımı değişimi grafiği. **86**

Şekil 4.16 : s-HDPE ve i-HDPE'nin belli oranlardaki karışımlarının i-HDPE ve stabilizatör içeriğine bağlı kopma dayanımı grafiği. **87**

Şekil 4.17 : s-HDPE'nin geri dönüştürülmüş PE içeriğine bağlı kopma dayanımı grafiği. **87**

Şekil 4.18 : % 20 geri dönüştürülmüş PE ve i-HDPE içeren saf HDPE'nin % 0,1 stabilizatörlü, stabilizatörsüz örneklerinin ve boru örneklerinin kopma dayanımı grafiği. **88**

Şekil 4.19 : % 80 s-HDPE ve % 20 i-HDPE karışımının stabilizatör oranına bağlı kopma dayanımı değişim grafiği. **89**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Polietilenin temel uygulama alanları **28**

Tablo 2.2 :Çeşitli PE ürünler için ekstrüzyon parametreleri..... **31**

Tablo 2.3 : Plastiklerin geri dönüşümü için proseslerin standart isimleri..... **46**

Tablo 2.4 : Plastikler için ambalaj işaretleme sistemi..... **55**

Tablo 4.1 : Plaka örneklerinin ağırlıkça bileşimleri..... **67**

Tablo 4.2 : Plakaların ekstrüzyon koşulları **68**

Tablo 4.3 : Boru örneklerinin bileşimi..... **69**

Tablo 4.4 : Boru örneklerinin ekstrüzyon koşulları **69**

Tablo 4.5 : Hammaddelerin Eriyik Akış Hızları..... **70**

Tablo 4.6 : Hammaddelerin DSC eğrilerine ait erime sıcaklıkları ve erime entalpileri. **71**

Tablo 4.7 : D11, D12, D13, D14, D21'in erime sıcaklıkları ve erime entalpileri. **72**

Tablo 4.8 : B6 ve B7 boru örneklerinin erime sıcaklıkları ve erime entalpileri. **73**

Tablo 4.9 : Boru örneklerinin dört geçiş bölgesindeki sıcaklık ve % ağırlık kayıpları. **76**

Tablo 4.10 : Boru örneklerinin değişik sıcaklıklardaki % ağırlık kayıpları..... **76**

Tablo 4.11 : HDPE'nin karakteristik FTIR absorbsiyon frekansları. **77**

Tablo 4.12 : Örneklerin E-Modül, Çekme Dayanımı ve Kopma Dayanımı değerleri..... **80**

Tablo 4.13 : Boru örneklerin E-Modül, Çekme Dayanımı ve Kopma Dayanımı değerleri..... **81**

ÖZET

HURDA POLİETİLEN KARAKTERİZASYONU VE GERİ DÖNÜŞÜMÜN ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada ekstrüzyonla boru üretimi esnasında oluşmuş yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) borulardan elde edilmiş hurdalar ve piyasadan temin edilen geri dönüştürülmüş polietilenlerin üretimde tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Laboratuvar tipi ve endüstriyel ölçekli ekstruderde olmak üzere iki grup çalışma yapılmıştır. Geri dönüştürülmüş polietilenler ile saf polietilen değişik oranlarda karıştırılarak laboratuvar tipi ekstruderde harmanlanmıştır. Harmanların hazırlanmasında geri dönüştürülmüş polietilenlerin ısıl dayanımını arttırmak ve proses esnasında bozunmayı azaltmak için bazı denemelerde iki farklı ısı stabilizatörü farklı oranlarda formülasyonlara ilave edilmiş ve ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir. Saf polietilen, geri dönüştürülmüş polietilen ve harman ürünlerin çeşitli özellikleri incelenerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca endüstriyel ölçekli bir ekstruderde saf polietilen ile farklı türde geri dönüştürülmüş polietilenler farklı oranlarda karıştırılarak plastik boru üretilmiştir. Üretilen boruların çeşitli özellikleri de incelenerek mukayese edilmiştir.

Hammadde ve ürünlerin karakterizasyonu için akış, ısıl, yapısal ve mekanik özellikleri sırasıyla Eriyik Akış Hızı (MFR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) ve Üniversal Çekme Testi ile incelenmiştir.

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF SCRAP POLYETHYLENE AND EFFECTS OF RECYCLING ON PRODUCT PROPERTIES

In this study, reusability of scraps generated from high density polyethylene pipe production by extrusion and recycled polyethylenes supplied from market, in the same production was investigated.

Two groups of studies with laboratory and industrial-scale extruders were carried out. Pure and recycled polyethylenes were blended by mixing with various ratios in a laboratory-type extruder. In order to increase the thermal resistance of recycled polyethylene in the preparation of blends and reduce degradation during the process, two different heat stabilizers were added to formulations in different ratios in some of the experiments, and their effects on products were investigated. The various properties of pure polyethylene, recycled polyethylenes and blended products were comparetively examined. In addition, plastic pipe samples were manufactured in an industrial-scale extruder by mixing different types of recycled polyethylene with virgin polyethylene in different ratios. Various features of the produced pipes were also analyzed and compared.

In order to the characterization of raw materials and products, flow, thermal, structural and mechanical properties were analyzed by Melt Flow Rate (MFR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Universal Tensile Test respectively.

1. GİRİŞ

Plastikler ucuz, kullanımı kolay, hafif ve dayanıklı malzemeler olduğundan günlük yaşantımızın birçok alanına girmiştir. Plastiklerin kullanımının artmasına paralel olarak evsel ve endüstriyel plastik atık miktarı da artarak çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Plastiklerin uzun yıllar boyunca bozunmadan yeryüzünde kalması atık sorununu ortaya çıkarmıştır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için bir çok teknolojik yöntem geliştirilmiştir.

Plastik atık yönetiminde genellikle başvurulan yöntem atıkların gömülmesi ve yakılmasıdır. Bununla birlikte atıklara mekanik geri dönüşüm, kimyasal geri dönüşüm ve enerji geri kazanımı gibi teknikler de uygulanarak bunların üretime tekrar kazandırılması ve atıkların çevresel etkilerinin azaltılması amaçlanmaktadır.

Plastik sektöründe faaliyet gösteren kuruluşlar, hammadde maliyetlerini azaltmak için üretim esnasında oluşan firelerini, hatta ekonomik olması durumunda piyasada bulacakları aynı polimere ait plastik atıkları geri dönüşüm için kullanmaktadırlar. Proses firelerini yeniden değerlendirmek ve maliyetleri azaltmak amacıyla söz konusu fireler parçalanarak saf hammaddeye belirli bir yüzdede ilave edilerek yeni ürün imalatında kullanılırlar. Bu şekilde yapılan uygulamalar plastiklerin geri kazanımında birincil (primer) geri kazanım olarak adlandırılır.

Geri dönüşüm terim olarak, kullanım dışı kalan geri dönüştürülebilir evsel veya endüstriyel atık malzemelerin çeşitli geri dönüşüm yöntemleri ile hammadde olarak tekrar imalat süreçlerine kazandırılmasıdır. Geri dönüşüm teknikleri uygulanarak elde edilen ürünler ise geri dönüştürülmüş malzeme olarak adlandırılır. Hurda (scrap) plastikler, kalıplama veya şekillendirme işleminde elde edilen, çapak, yolluk gibi kalıplanması hedeflenen ürüne ait olmayan parçalar ya da standart dışı olan üretim fireleridir. Bu fireler üretici firmalarda, kırıcılarda küçük parçalara (bu ara ürün “kırma”

olarak adlandırılır) ayrıldıktan sonra saf polimer malzeme ile karıştırılarak kullanılabilmektedir. Bazı firmalar söz konusu fireleri kırdıktan sonra bir ekstruderde bazı katkılarla birlikte eriterek granül haline dönüştürmekte ve bu ürünü geridönüşümlü hammadde olarak piyasaya sürmektedir.

Bu tez ile sunulan çalışmada polietilen üretiminde oluşan hurda plastiklerin ve sektörden temin edilen çeşitli geri dönüştürülmüş polietilenlerin özellikleri incelenmiş ve geri dönüştürülmüş plastikler saf polietilen malzeme ile belirli oranlarda karıştırılarak üretimde kullanılmıştır. Ayrıca ısı stabilizatörlerinin geri dönüştürülmüş ürün özelliklerine etkisini incelemek amacıyla değişik oranlarda ısı stabilizatörü kullanarak geri dönüştürülmüş malzemeyle karışımlar hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen ürünlerin testleri yapılarak saf hammaddeye göre özelliklerindeki değişiklikler mukayese edilmiştir. Sonuçlar değerlendirilerek yeni alınacak veya ele geçen hurda polimerin üretimde kabul edilebilir ürünler vermek üzere kullanılıp kullanılmayacağı, hangi oranlarda kullanılabileceği sadece belirli test ve analizler yapılarak tespit edilebilecektir. Böylece herhangi bir geri dönüştürülmüş ya da hurda plastiğin üretimde denenerek olumsuz sonuçlar alınmasıyla meydana gelebilecek zararın önüne geçilecektir.

Bu çalışmada polietilen plastiklerin özellikleri, üretim yöntemleri, türleri, şekillendirme yöntemleri, kullanım alanları ve geri dönüşümü ile ilgili detaylı bilgi tezin “Genel Kısımlar” bölümünde verilmiştir. Tezin “Malzeme ve Yöntem” bölümünde, deneyde kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Deneylerde bulduğumuz sonuçlar, tablolar halinde ve grafiksel olarak “Bulgular” bölümünde verilmiştir. “Tartışma ve Sonuç” bölümünde ise deneysel olarak elde edilen sonuçlar mukayese edilerek yorumlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİETİLEN VE POLİETİLENİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1.1. Polietilen Plastikler

Plastikler akma ile şekillendirilebilen, bir ya da birden fazla polimerik madde içeren katı malzemelerdir. Plastiklerin esas bileşeni olan polimerler, doğal ve sentetik polimerleri kapsayan geniş türde malzemelerden oluşur. Hemen hemen tüm ticari plastikler sentetik polimerlerden üretilir. Bir polietilen boru bileşimi, fabrikasyon ve servis süresince özelliklerini geliştirmek ve korumak için gerekli olan renklendiriciler, stabilizatörler, anti-oksidantlar ya da diğer bileşenlerle kombine edilmiş polietilenden (PE) oluşur.

Plastikler termoset ve termoplastik olmak üzere iki temel gruba ayrılır. Bunların her ikisi de plastik boru üretiminde kullanılır [1].

Termoplastik polimerler, yan zincirleri veya grupları olan veya olmayan uzun polimer moleküllerinden oluşur. Yan zincirler veya gruplar varsa, bunlar diğer polimer moleküllerine bağlanmaz (yani çapraz bağlı değildir). Termoplastik polimerler genellikle tanecikli bir yapıda elde edilir. Bu nedenle ısıtma veya soğutma ile defalarca eritilebilir veya katılaştırılabilirler. Isı malzemeyi yumuşatır veya eritir, böylece malzeme şekillendirilebilir. Daha sonra yapılan soğutma malzemeyi belirli şekilde sertleştirir veya katılaştırır [2]. Termoplastikler genel olarak polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC) formülasyonlarını içerir. Termoplastiklerin katı hali, polimer zincirlerini hareketsizleştiren ve onların birbirleri üzerinden kaymasını engelleyen fiziksel kuvvetlerin sonucudur. Isı uygulandığında bu kuvvetler zayıflar ve malzemenin yumuşamasına veya erimesine neden olur. Soğutmayla moleküler zincirlerin kayması durur ve katı durumda birbirlerine sıkıca tutunurlar. Termoplastikler, polimerin eriyik fazda bulunduğu sürece şekillendirilebilir ve böylece boru şeklinde ekstrude edilebilir veya boru bağlantı parçaları (fitting), flanşlar, valfler gibi çeşitli şekillerde kalıplanabilir.

Termoset plastikler, çapraz bağlanmadan önce termoplastiklere benzer. Çapraz bağlanma, polimer zincirlerin birbirine yeni çapraz bağlar ile kimyasal olarak bağlandığı kimyasal bir reaksiyondur. Çapraz bağlanma genellikle son ürünün şekillenmesinden hemen sonra veya şekillendirme süresince yapılır. Çapraz bağlanma, moleküllerin büyük üç boyutlu bir ağ oluşturmak üzere birbirlerine gelişigüzel bağlanmasıdır. Termoset polimerler, ısı veya bir çapraz bağlama ajanının uygulanmasından sonra çözünmez ve erimez bir yapı kazanır. Bunlar çapraz bağlandıktan ve şekillendirildikten sonra tekrar eritilemezler. Bu durum, termosetler ve termoplastikler arasındaki temel farktır. Isıyla çapraz bağlanan polimerler, güçlü kompozitler oluşturmak üzere takviye edici malzemeler ile birleşirler. Cam elyafı (fiberglas) en popüler takviye edicidir ve cam elyafı takviyeli boru termoset tipi boruların en yaygın olanıdır [1].

2.1.2. Polietilenin Tarihçesi

PE'yi ilk olarak 1933'te İngiltere'deki Imperial Chemical Company (ICI) bulmuştur. İlk polimerizasyon proseslerinde, yüksek basınçlı (14.000-44.000 psi) otoklav reaktörleri ve 200-600 ^{o}F (93-316 ^{o}C) sıcaklıklar kullanılmıştır. Bu reaktörde oluşan PE, "yüksek basınçlı PE" olarak adlandırılmıştır. Bu PE, eser miktarda oksijen veya peroksitin yüksek basınç altında etilen gazı ile birleştirilerek, serbest radikal zincir reaksiyonu yoluyla üretilmiştir.

Orijinal proses tehlikeli ve pahalı olduğu için daha güvenli ve daha ucuz prosesler geliştirilmiştir. Düşük basınçta ve düşük sıcaklıkta üretilen PE, 1950'lerde geliştirilmiştir. Bu proseste yüksek derecede aktif katalizörler kullanılarak lineer PE (ya da yüksek yoğunluklu polietilen, HDPE) üretilmiştir [1,3].

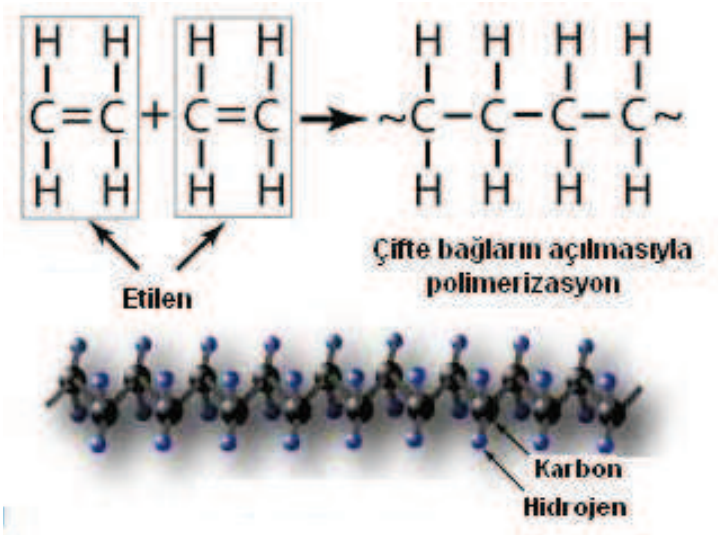
Katalizör teknolojisindeki gelişmeler az miktarda α-olefin'li etilenin kopolimerlerinin üretimini sağlamıştır. Polimerizasyonun bu yöntemiyle etilen iskeleti üzerindeki kısa yan zincirler veya dallar birleşir. Bu yöntemle oluşan lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE), ticari olarak ilk kez 1970'lerin sonunda geliştirildi. Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), HDPE'ye benzer yapıdadır ve Ziegler prosesi ile üretilir. Yüksek erime viskozitesinden dolayı, yüksek molekül ağırlığı (MW) ve polimer zincir dolaşıklıklarının derecesinin bir sonucu olarak UHMWPE'yi işlemek oldukça

zordur. UHMWPE kullanmanın avantajı, yüksek kaliteli çarpma özellikleri, yüksek aşınma direnci, düşük kopmada uzama ve bu malzemelerin gerilim çatlamasına karşı iyi dayanımından kaynaklanır.

1990'ların sonlarında metalosen (metallocene) katalizörlerindeki gelişmelerle yapısal olarak yüksek kaliteli PE'ler üretilmiştir. Çok alçak yoğunluklu polietilenler (VLDPE) veya ultra alçak yoğunluklu polietilenler (ULDPE), metalosen katalizörlerle üretilen PE'ler olarak bilinir [3].

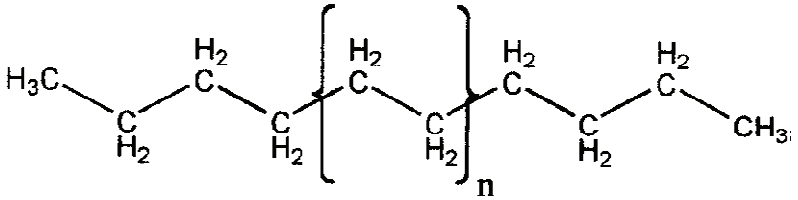
2.1.3. Polietilenin Üretimi ve Molekül Yapısı

Polimerler, tekrarlanan küçük moleküler birimlerin polimerizasyonu ile oluşan büyük moleküllerdir. PE üretiminde başlangıç birimi, dört hidrojen atomu ve iki tane çifte bağlı karbon atomundan oluşan renksiz bir gaz olan etilendir (Şekil 2.1) [1].



Şekil 2.1: PE üretimi [4].

Bir polietilen molekülü en basit şekliyle, zincir sonu metil grubuyla biten her bir karbona bir çift hidrojen atomu bağlı olan ve karbon atomlarını kovalent olarak bağlayan uzun bir iskeletten oluşur. Bu yapı Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Saf Polietilenin kimyasal yapısı

Kimyasal olarak saf polietilenler, polimerizasyon derecesi n olan yani zincir oluşturmak için çok sayıda etilen monomerinin polimerleştiği $C_{2n}H_{4n+2}$ formüllü alkanlardan oluşur. Polietilen, bir dizi farklı uzunluktaki zincirlerden oluşur. Tipik olarak, polimerizasyon derecesi 100 den fazladır ve 250.000 veya daha fazla olabilir, yani molekül ağırlığı 1.400'den 3.500.000'e kadar değişebilir. Polimerizasyon derecesi 8-100 arasında olan düşük molekül ağırlıklı polietilenler (oligomerler), plastik ile ortak özelliklere sahip olmayan, kolay şekil alabilen katılardır. Polimerizasyon derecesi 8'den düşük olduğunda, normal sıcaklık ve basınçta alkanlar gaz veya sıvıdır. Polietilen molekülleri çeşitli derecelere dallanmış olabilir ve az miktarda doymamışlık içerebilir [5].

PE üretimi için başlıca üç düşük basınç yöntemi vardır: sulu çamur (slurry), gaz fazı ve çözelti yöntemleri.

1. Sulu çamur (slurry) işlemi: Sulu çamur işlemi için polietilen çözünmediğinde izobütan, hekzan, n-alkan gibi hidrokarbonlar kullanılır. Polimerizasyon sıcaklığı 70-90 ^{o}C, etilen basıncı da 0,7-3,0 MPa arasında değişir. Polimerizasyon süresi 1-3 saattir ve verim % 95-98 dir. Üretilen polietilen seyreltici içerisinde ince parçacıklar şeklinde elde edilir ve süzme işlemi ile ayrılabilir. Molekül ağırlığı hidrojen ile kontrol edilebilir; moleküler ağırlık dağılımı katalizör tasarımının değişimiyle veya değişen koşullar altında birkaç adımdaki polimerizasyon ile düzenlenebilir. En iyi hazırlanış karıştırmalı kap içerisinde veya çevrimsel reaktörlerde meydana gelir.

Bazı işlemlerde polimerizasyon, molekül ağırlığı dağılımını kontrol etmek için çalışma basamakları süresince hidrojen konsantrasyonunun değişimine izin vermek için bir seri ardışık reaktörde gerçekleşir. Sulu çamur ağırlıkça yaklaşık % 40 polimer içerir. Bazı

işlemlerde seyreltici süzme işleminden sonra geri kazanılır ve saflaştırmaksızın geri dönüştürülür.

2. Gaz fazı polimerizasyonu: Sulu çamur işlemine kıyasla gaz fazı polimerizasyonda seyrelticinin kullanılmaması avantajı vardır. Karıştırmalı olabilen akışkan yatak, desteklenen katalizörlerle kullanılır. Polimerizasyon 2,0-2,5 MPa ve 85-100 ^{o}C arasında tamamlanır. Polimer periyodik olarak reaktörden geri alınır.

3. Çözelti polimerizasyonu: Alçak molekül ağırlıklı polietilenin sentezi için çözelti işlemi kullanılabilir. Siklohekzan veya başka bir uygun çözücü 140-150 ^{o}C'ye ısıtılır. Katalizörün ilavesinden sonra çok hızlı bir şekilde polimerizasyon başlar. Kap, su ile dolaylı olarak soğutulmuş olmalıdır. Sıcaklık kontrolü, 0,7-7,0 MPa arasında değişebilen etilen basıncı aracılığı ile gerçekleştirilir [6].

Proses türü ne olursa olsun kimyasal işlem aynıdır. Reaksiyon şartları altında karbon atomları arasındaki çift bağ Şekil 2.1'de gösterildiği gibi bir başka karbon atomuyla tek bağ oluşturmak için kırılır. Böylece, PE zinciri oluşur. Bu işlem zincir uzunluğu sabit olana kadar ve reaksiyon sonlanana kadar tekrar eder. PE binlerce monomerik etilen biriminin bağlanmasıyla oluşur [1].

2.1.4. Polimer Özellikleri

PE polimerleri, nihai kullanım ve işleme özelliklerini büyük ölçüde etkileyen üç temel karakteristiği ile anlatılabilir. Bunlar yoğunluk, molekül ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımıdır. PE'lerin fiziksel özellikleri ve işleme karakteristikleri üzerine bu üç büyük parametrenin oynadığı rolü anlamak gerekir.

2.1.4.1.Yoğunluk

PE'nin ilk üretimi büyük "yan dallanma"lar içeren bir ürün ile sonuçlanan yüksek basınç prosesi kullanılarak yapılmıştır. Yan dallanma, kısa polimer zincirlerinin ana polimer zincirlerine gelişi güzel bağlanmasıdır. Dallanmış zincirler sıkı bir şekilde birbirini saramadığı için, oluşan malzeme oldukça düşük bir yoğunluğa sahip olur ve bunlar düşük yoğunluklu PE (LDPE) olarak adlandırılır.

Zaman geçtikçe farklı derecelerde dallanmış PE'ler üretildiği için yoğunluğa göre polimerleri sınıflandıran bir endüstri standardına ihtiyaç duyulmuştur. American Society for Testing and Materials (ASTM) aşağıdaki sınıflandırma sistemini kurmuştur (ASTM D1248; ASTM D3350).

Türü	**Yoğunluk (g/cm^3)**
I	0,910-0,925 (alçak)
II	0,926-0,940 (orta)
III	0,941-0,959 (yüksek)
IV	0,960 ve üstü (yüksek, homopolimer)

I.tür PE, çoğunlukla yüksek basınç işlemiyle üretilen alçak yoğunluklu bir polimerdir. Aynı zamanda bu aralıkta, düşük basınç işlemi kullanarak PE alanında yeni bir gelişme gösteren doğrusal düşük yoğunluklu polietilenler (LLDPE) mevcuttur.

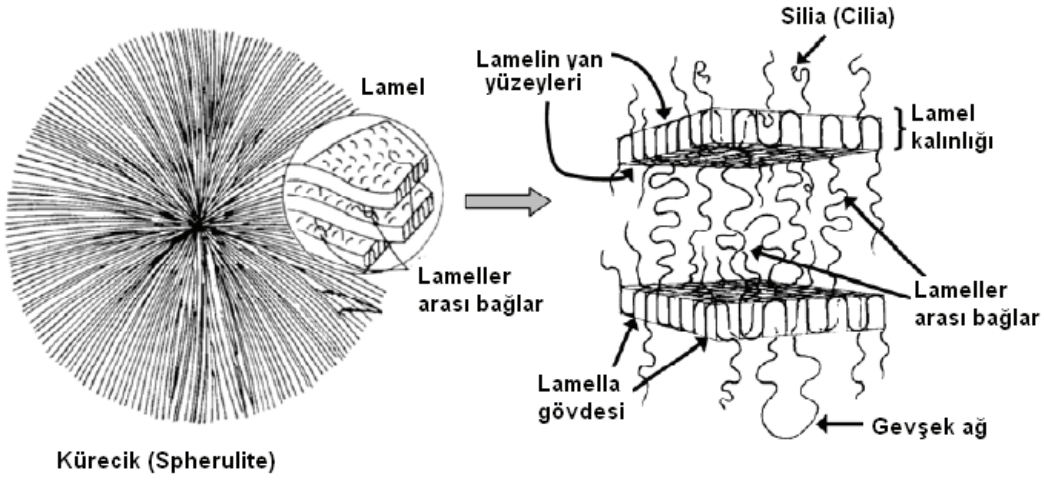
II.tür PE, hem alçak hem de yüksek basınç işlemiyle üretilen orta yoğunluklu bir polimerdir.

III. ve IV.tür PE'ler, yüksek yoğunluklu polietilenlerdir. III.tür malzemeler, genellikle zincir dallanmasını kontrol etmek için kullanılan az miktarda bir komonomer (büten veya hekzen) ile üretilir. IV.tür polimerler, polimerizasyon prosesinde sadece etilen kullanıldığı için en az dallanmış ve en yüksek yoğunluklu malzemeler olan homopolimer olarak bilinirler [1].

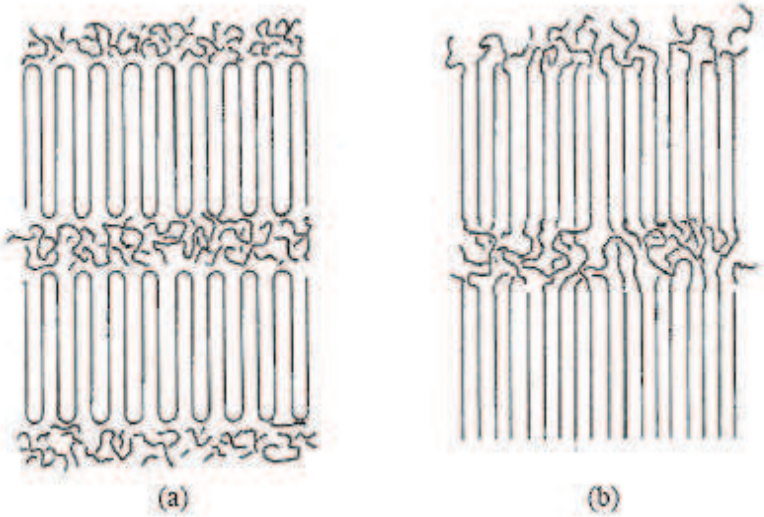
2.1.4.2.Kristalinite

Polietilen, tekrarlanan temel birimi ($-CH_2–CH_2-$) olan kimyasal olarak basit bir polimerdir. Kristalin ve amorf fazları bulunan yarı kristal polimerik bir malzemedir. Kristalin lamel (ince tabaka), polietilenin yapısal bütünlüğünü sağlarken; amorf kısımlar polietilende elastik özellikler sağlar. Polietilenin yarı kristal (semi crystalline) yapısı dünya çapında en çok kullanılan polimer olmasını sağlamıştır.

Seyreltik çözeltilerde, neredeyse % 100 kristalinite ile yalnız polietilen kristallerini elde etmek mümkündür. Pratik uygulamalarda polietilen genellikle bir eriyikten kristalleştirilir. Eriyikten kristallendirilmiş polietilen, lamellerden oluşan küreciklerin (spherulites) , amorf malzemenin bir matrisinde gömüldüğü "spherulite" bir morfolojiye sahiptir. Kürecikler Şekil 2.3'te gösterildiği gibi ince düz lamellerden oluşur. Lamelin yapısı genellikle moleküler zincirlerin dik olarak yan lamel yüzeylerine sıralanması ile düzenli zincir kıvrım dizilişlerinden oluşur (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4a). Bir lamelin düzenli zincir katlama büyümesi sonucu yan taraf boyutu (1-50 μm) kalınlığından (2-25 nm) daha fazla olan kristaller oluşur. Zincir katlama modeline ek olarak Flory ve Yoon büyüyen bir kristalin herhangi bir uygun zincir ile beslendiği ve Şekil 2.4b'de gösterildiği gibi bir düzenleme oluşturduğu başka bir lamel yapısı önermiştir. Çalışma her iki kristal yapının eriyikten kristallenmiş polietilende bulunduğunu göstermiştir. Polietilen çalışmaları için düzenli olarak katlanmış zincir modeli, düzensiz katlı zincir modelinden daha geniş çapta kullanılır. Şu anda polietilenin kırılma mekaniği üzerine yapılan çalışmaların çoğu düzenli zincir katlı modele bağlıdır.

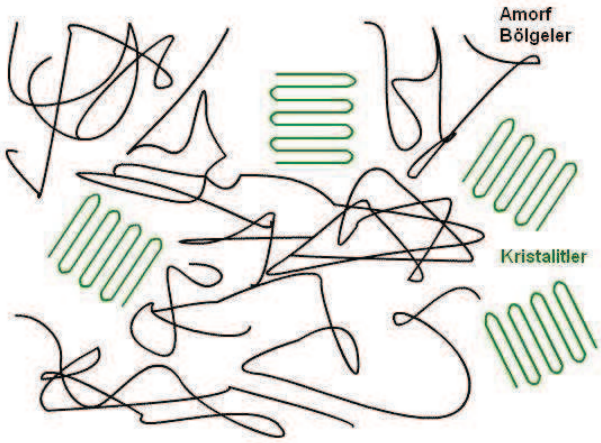


Şekil 2.3: Küreciğin, lamelin ve amorf faz yapılarının şematik gösterimi.



Şekil 2.4: Lamelin yapısı; (a) yarı kristalin polimer için düzenli olarak katlı zincir modeli; (b) yarı kristalin polimer için düzensiz katlı zincir modeli [7].

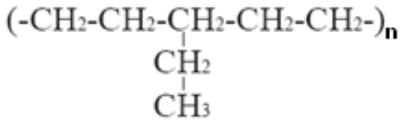
Yan dallanma miktarı, PE molekülünün yoğunluğunu belirler. Yan dallanmalar ne kadar çok olursa yoğunluk o kadar düşük olur. PE'de meydana gelen sıkışma (packing) olayı da Şekil 2.5'te gösterildiği gibi amorf bölgelere karşı kristalin bölgelere göre açıklanabilir. Moleküller birbirine doğru sıkıştığında moleküller arası aralık azalır.



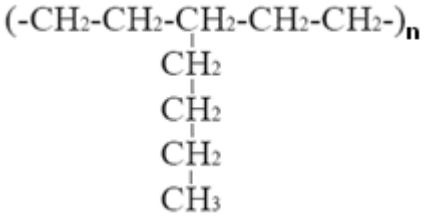
Şekil 2.5: PE'nin yarı kristalin yapısı [8].

Polietilen hem kristalin hem de amorf bölgeler içerdiğinden bunlara yarı kristalin maddeler denir. Yüksek yoğunluklu PE'nin bazı türleri % 90'a kadar kristal bölgelerden oluşmasına karşın, düşük yoğunluklu PE % 40 kristal bölgeden oluşur. Bunların daha yakın sıkışmalarından (packing) dolayı kristal bölgeler amorf bölgelerden daha yoğundur. Bu yüzden polimer yoğunluğu, kristallinite derecesini yansıtır.

Zincir dalları polietilen zincirine kopolimerizasyon ile bağlandığı için zincir dallarının yeri ve sıklığı kristalin/amorf ağın görünüşünü etkiler. Örneğin, komonomer olarak büten kullanmak yapıda aşağıda gösterildiği gibi 'etil' yan zinciri ile sonuçlanır:



ya da hekzen kullanmak 'bütil' yan zinciri ile sonuçlanır:



Eğer biri bütil ve diğeri hekzen olan monomerler kullanılarak iki polimer üretilirse, meydana gelen bütil dalları içeren polimer daha düşük yoğunluğa sahip olur. Daha uzun yan dallar kristaliniteyi düşürür ve bu yüzden yoğunluğu azaltır. Yüksek yoğunluklu PE için kısa zincir dallarının sayısı 1.000 karbon atomu başına 3-4 yan zincir şeklindedir.

Polimer yoğunluğu birçok fiziksel özelliği etkiler. Çekme-kopma testindeki akma gerilimi ve bükülmezlik gibi karakteristikler yoğunluk arttığı için artar.

2.1.4.3.Molekül Ağırlığı

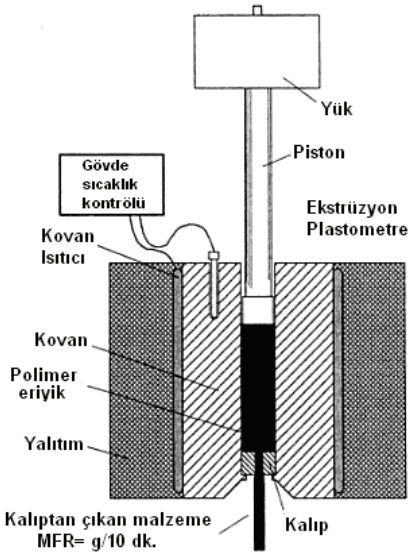
Molekül ağırlığın, polimerin son fiziksel ve mekanik özellikleri ve işlenebilirliği üzerine büyük bir etkisi vardır.

Molekül ağırlığı, üretim işlemi boyunca kontrol edilir. Uzunluk değişim miktarı genellikle katalizör, polimerizasyon şartları ve kullanılan prosesin türü ile belirlenir.

Molekül ağırlığı, bir polimerin dayanıklılığı ile ilgili özellikleri belirleyen esas faktördür. Uzun süreli dayanım, tokluk, sünme/çekilebilirlik ve yorulma dayanımı molekül ağırlığı arttığında iyileşir. Son zamanlardaki yüksek dayanıklı malzeme türleri polimerin yüksek molekül ağırlığının sonucudur.

Molekül ağırlığı polimerin erime viskozitesini ya da eriyik durumdaki akışını etkiler. Bu akıcılığı belirlemek için kullanılan standart bir yöntem Şekil 2.6'da gösterilen eriyik akış hızı (Melt Flow Rate/Melt Flow Index) cihazı ile yapılır. Eriyik akış hızını ölçmek için ASTM D1238 standardından yararlanılır. Test cihazı, özel bir ağırlık altında ve önceden belirlenmiş bir sıcaklıkta, verilen bir sürede (10 dk.) malzemenin belirli bir boyuttaki orifizden (delikten) geçen miktarını ölçer. Tipik bir gösterimi olan 190/2,16 koşulu, testin 190°C'de pistonun üstünde 2,16 kg'lık bir ağırlık kullanılarak yapıldığını gösterir. Diğer ağırlıklar; 5 kg, 10 kg, 15 kg ve 21,6 kg'dır.

Eriyik akış hızı, polimerin işlenebilirliğini ve molekül ağırlığını kabaca belirler. Bu sayı, molekül ağırlığıyla ters ilişkilidir. Düşük molekül ağırlıklı polimerler orifizden kolaylıkla akar ve yüksek eriyik akış hızına sahiptir. Daha uzun zincir uzunluğuna sahip polimerler akmaya karşı direnir ve düşük erime akış hızına sahiptir [1].



Şekil 2.6: Eriyik Akış Testi (ASTM D1238) [9].

2.1.5. Polietilenin Üretim Yöntemleri

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), Ziegler-Natta ve krom katalizörleriyle hazırlanan doğrusal bir yarı kristal etilen homopolimeridir. Öte yandan alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta serbest radikal prosesiyle hazırlanan yüksek derecede dallanmış etilen homopolimeridir. Doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE), etilen ile 1-büten, 1-hekzen ya da 1-okten gibi

α-olefinlerin gelişigüzel bir kopolimeridir ve Ziegler-Natta ve metalosen katalizörleri kullanılarak üretilir [10].

2.1.5.1. Yüksek Basınç Polimerizasyonu

Alçak yoğunluklu polietilenler (LDPE), sadece yüksek basınç serbest radikal polimerizasyonu ile üretilirler. Reaktör basıncı 7.500-50.000 psi arasındadır. Reaksiyon sıcaklıkları 180-200 ^{o}C arasındadır, fakat bu aralık 100-300 ^{o}C'ye kadar uzanabilir. Monomerler yüksek basınç ile yakınlaşmaya zorlandığında serbest radikaller polimerizasyon işlemini başlatır. Büyüyen bir zincir üzerindeki serbest radikal bir başka zincire transfer edildiğinde veya bir başka radikal tarafından söndürüldüğünde zincir büyümesinin sonlanması gerçekleşir. Uygulamada, dallanma ve erken zincir sonlanması ile sonuçlanan birbiriyle yarışan birçok yan reaksiyon meydana gelir. Ürünün yapısı, başlatıcı konsantrasyonu, sıcaklık, basınç, vinil komonomerlerinin kullanılırlığı ve zincir transfer ajanlarının varlığı ile kontrol edilir.

1. Başlama

Etilenin yüksek basınç polimerizasyonu, çeşitli moleküllerin serbest radikal oluşturmak için ayrışması ile başlar. Radikal, daha sonra yeni başlayan bir polimer zincirini oluşturmak için etilen monomerinden bir hidrojen atomunu koparır. Çeşitli başlatıcılar kullanılır. Bunların en önemlileri oksijen, organik peroksitler ve çeşitli azo bileşikleridir.

Başlatıcı oksijen olduğunda;

$$RH + O_2 \longrightarrow ROOH \qquad R= \text{Bir alkil grup (Etil)}$$

Peroksitler ve azo bileşikleri, herbiri eşleşmemiş bir elektron taşıyan iki veya daha fazla türü oluşturmak için uygun şartlar altında reaksiyon kabında ayrışır. Bu reaksiyonlar:

Başlatıcı	**Reaksiyon**
Hidrojenperoksit	$ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + HO^{\bullet}$
Dialkil peroksit	$ROOR' \longrightarrow RO^{\bullet} + R'O^{\bullet}$
Tersiyer perester	$RCOOCOCR'_3 \longrightarrow RCO^{\bullet} + R'_3COCO^{\bullet}$
Azodialkil	$RNNR' \longrightarrow RN^{\bullet} + R'N^{\bullet}$

R ve R′= bir alkil veya aril grubu veya diğer organik parçacıklar.

Başlatıcının ayrışmasından sonra, işlem bir etilen molekülüne serbest radikalin bağlanmasıyla devam eder. Eşleşmemiş elektron, monomerin sonuna geçerek yerini değiştirir:

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet}$$

2. Zincir Çoğalması

Polietilen zincirinin büyümesi, büyüyen bir zincirin sonundaki serbest radikalin yüksek basıncın etkisiyle çok yakına getirilen bir etilen molekülüyle reaksiyona girmesiyle ilerler. Gelen etilen, bir karbon-karbon kovalent bağı vasıtasıyla zincir sonuna bağlanır ve eşleşmemiş elektron yeni zincirin sonuna transfer edilir.

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet}$$

3. Komonomer Katılımı

Vinil grubu içeren çeşitli komonomerler büyüyen zincire katılabilir. En çok kullanılan komonomerler vinil asetat ve metakrilik asittir. Bunların katılımı, büyüyen zincir sonuna etilen ilavesi gibi aynı düzeni izler. Polar yapılarından dolayı böyle komonomerler tercihen etilene katılır.

4. Zincir Dallanması

Zincir büyümesinden sorumlu son radikal önceden bulunan bir polietilen zincirinden bir hidrojen atomunu kopardığında zincir dallanması olur. Sonuçta orijinal yerinde büyüme sonlanır ve yeni bir yerde sürekli çoğalır. Radikal transferi molekül içinde gerçekleştiğinde, bu kısa zincir dallanması ile sonuçlanır (SCB: short chain branching); moleküller arası transfer ise uzun zincir dallanmalarına neden olur (LCB: long-chain

branching). Zincir dallanmasının türü ve sıklığı çoğunlukla polimerizasyon şartlarıyla kontrol edilir. Bundan dolayı polimerin son özellikleri, reaksiyon şartları değiştirilerek bazı büyüklükler için kontrol edilebilir. Genel bir kural olarak, daha yüksek sıcaklıklar dallanmaya teşvik eder.

Bir radikalin molekül içi veya moleküller arası transferi ile önceden bulunan bir zincirin uzunluğu boyunca bir yerden yeni bir polimer zinciri büyümesi olur.

5. Zincir Transferi

Zincir transferi, bir polietilen zincirinin büyümesinin sonlandırıldığı işlemdir, şöyle ki; kendisine bağlı serbest radikali, başka zincir büyümesinin meydana geldiği bir diğer moleküle transfer eder, yani serbest radikal sayısı ve büyüyen zincirler sabit kalır. Serbest radikalin transfer edildiği molekül, etilen veya bir çözücü molekülü gibi bilerek eklenmiş bir zincir transfer vasıtası (CTA; aynı zamanda telojen olarak bilinir) olabilir. Zincir transfer vasıtasının ilave edilmesi, polimerin ortalama molekül ağırlığını düşürür. Genel bir kural olarak, zincir transfer vasıtası ilave etmek yerine reaksiyon şartları değiştirilerek zincir transferi kontrol edilir.

Zincir transferini içeren örnekler;

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH{=}CH_2 + CH_3\text{-}CH_2^{\bullet}$$

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_3 + CH_2{=}CH^{\bullet}$$

ve

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + RH \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_3 + R^{\bullet}$$

R= bir alkil veya aril grubu veya bazı organik kısımlardır.

6. Sonlanma

Zincir büyümesinin tamamen sonlanması, en az bir tanesi aktif bir zincir sonunda olan iki radikalin karşılaşması ve birbirini sonlandırmasıyla meydana gelir. Sonlandırma radikali, başka bir büyüyen zincir sonu, bir başlatıcı parçası veya bir etilen radikali olabilir. Çeşitli saf olmayan moleküller, zincir büyümesini erkenden sonlandırabilir. Bu yüzden tüm reaktantların son derece saf olmasına dikkat edilir.

Radikalleri oluşturan eşleşmemiş elektronlar karşılaştıklarında genellikle kovalent bir bağ oluşturmak için birleşirler.

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + CH{=}CH_2^{\bullet} \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$$

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + RO^{\bullet} \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}OR$$

İki büyüyen zincir sonu karşılaştığında sonuçta, ya zincirler bağlanarak tek bir polimer molekülü oluşur ya da orantısız bir şekilde ayrık moleküller oluşur [5].

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2\text{-}CH_2\sim\sim\sim\sim \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\sim\sim\sim\sim$$

$$\sim\sim\sim\sim CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2\text{-}CH_2\sim\sim\sim\sim \longrightarrow \sim\sim\sim\sim CH{=}CH_2 + CH_3\text{-}CH_2\sim\sim\sim\sim$$

2.1.5.2. Ziegler-Natta Tipi Katalize Edilmiş Polimerizasyon

Ziegler-Natta katalizi, katalizör olarak geçiş metal bileşiklerinin varlığında ve ılık şartlar altında olefinlerin hızlı polimerizasyonundan oluşur. Bu proses 1955'te Karl Ziegler ve Giulio Natta tarafından keşfedilmiştir [11].

Hemen hemen tüm polipropilenler, çoğu yüksek yoğunluklu polietilenler ve doğrusal alçak yoğunluklu polietilenler bu katalizörler kullanılarak üretilir [12].

İlk Ziegler-Natta katalizörleri, 4-8. grup geçiş metallerinin bir geçiş metal bileşiği (halojenür, alkoksit, alkil veya aril türevi) ve 1-3. grup baz metallerin bir metal alkil ya da alkil halojenüründen oluşan iki bileşenli sistemleridir. 4. grup geçiş metal (Ti, Zr gibi) bileşikleri ve alüminyum alkiller ($AlEt_3$, Al-*i*-Bu_3, $AlEt_2CI$, $AlEtCI_2$ ve $AlEt_2OR$ gibi) çoğunlukla tercih edilmiştir [11]. Ziegler-Natta katalizör sistemine örnek olarak titanyum tetraklorür "$TiCI_4$" ve alüminyum trietil "$Al(C_2H_5)_3$" verilebilir. Vanadyum ve kobalt klorür de $Al(C_2H_5)_2CI$ ile kullanılır [13].

Polimerizasyon genellikle n-hekzan gibi hidrokarbon bir çözücü içerisinde gerçekleşir. Başlatıcı sistemde geçiş metal bileşiği daha önemlidir. I-III grubu metal bileşiğinin

görevi, reaksiyonu başlatmak için geçiş metal bileşiğini etkinleştirmek ve değiştirmektir [14].

Alçak basınç polietilen üretim tesisleri sulu çamur, gaz fazı veya sıvı bir fazdaki reaksiyon karışımları olmak üzere üç yöntemden biriyle çalışır.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılan Ziegler-Natta katalizörleri genellikle çözünebilirken (homojen kataliz), gaz-fazı ve sulu çamur polimerizasyonu için kullanılan katalizörler silika veya alüminyum gibi inert bir maddeyle desteklenir (heterojen kataliz). Destekli katalizörler genelde destekli olmayanlardan daha yüksek bir aktiviteye sahiptir [5].

2.1.5.3. Metal Oksit Katalizli Polimerizasyon

Etilenin metal oksit katalizli polimerizasyonu orta basınç ve sıcaklık şartları altında gerçekleşir. Phillips prosesi ve standart yağ prosesi (Hint prosesi) metodlarına göre gerçekleşir. Phillips prosesi, krom oksit katalizine bağlı iken; standart yağ prosesinde molibden oksit kullanır. Krom oksit katalizi, yüksek yoğunluklu polietilenin üretimi için kullanılan en yaygın yöntemdir [5].

Etilenin polimerizasyonunda kullanılan Phillips Cr_x/SiO_2 katalizörü, Phillips Petrol Şirketi'nde Hogan ve Banks tarafından keşfedilmiştir. Katalizör; amorf, gözenekli bir silika jel desteğine krom bileşiklerinin (çoğunlukla Cr(III) asetat, Cr(III) nitrat ve Cr(VI) trioksit) sulu çözeltisinin emdirilmesiyle hazırlanır. Ardından kuru havada birkaç saat 600-800 ^{o}C de kalsinasyonu yapılır [15]. Kalsinasyon işlemine, termal aktivasyon da denir [16]. Aktivasyon işlemi Cr(IV)'ün Cr(II)'ye indirgenmesi bakımından katalizörün hazırlanması veya polimerizasyon reaksiyonu süresince çeşitli aktivasyon ajanları ile yapılabilir. Bu aktivasyon ajanları; etilen monomeri, CO ve metal alkil kokatalizörleridir [17].

Ziegler-Natta ve metalosen katalizörlerinden farklı olarak Phillips katalizörleriyle etilenin polimerizasyonu, kokatalizör olarak organik alüminyum bileşikleri olmadan gerçekleşir. Hidrojen, Ziegler-Natta ve metallocene katalizörlerinde olduğu gibi zincir

transfer vastası olarak polietilenin molekül ağırlığını kontrol etmek için etkili değildir. Polietilenin molekül ağırlığı, polimerizasyon sıcaklığı ile kontrol edilir [18].

Phillips polimerizasyon işlemi; sulu çamur, çözelti ve gaz fazı olmak üzere üç farklı şekilde yapılır. Bu işlemerin hepsi 20-30 bar arasındaki etilen basıncında gerçekleşir [19].

2.1.5.4. Metalosen (Metallocene) Polimerizasyonu

Poliolefinlerin metalosen bazlı katalizörlerle polimerizasyonu genellikle ılımlı şartlarda gerçekleşir [20]. Metalosen polimerizasyonu, Ziegler-Natta üretim tesislerinde kullanılana benzer reaksiyon koşulları altında meydana gelir [5]. IVB ya da VB grubu geçiş metal (Zr, Ti, Hf…gibi) merkezleri içeren metalosen katalizörleri, dar molekül ağırlık dağılımlı polieolefinleri üreten α-olefinlerin polimerizasyonunda çok aktiftir [21].

Metalosen bazlı katalizörlerle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) gibi farklı türde polietilenler üretilebilir [22].

Metalosen katalizörleriyle üretilen polietilenler, Ziegler Natta katalizörleri ile üretilen polietilenlerden farklıdır [23]. Metalosen katalizörleri genelde yüksek verimlilik gösterir. Katalizör verimliliği yüksek olursa, katalizör maliyeti azalır ve daha temiz polimer üretilir. Metalosen katalizörleriyle üretilen PE'ler, diğer iki katalizör sistemiyle üretilen polimerlerden daha dar molekül ağırlık dağılımına (MWD) sahiptir. Metalosen polimerleri, diğer polimerlerden daha düşük molekül ağırlıklı malzemelerdir. Bu da düşük molekül ağırlıklı polimerlerle ilgili işleme zorluklarını azaltır. Öte yandan dar molekül ağırlıklı polimerlerin mevcut ekipmanlar ile işlenmesi zordur. Metalosen polimerlerinin Ziegler-Natta ve krom oksit katalizli polimerlerden daha iyi özelliklere sahip olmasının bir diğer nedeni de metalosen polimerlerinin molekül ağırlık kesrinin (molecular weight fraction) daha yüksek olmasıdır. Metalosen katalizörleri, diğerleriyle aynı yoğunluğa ulaşmak için daha az komonomer gerektirdiği için alçak yoğunluklu polimerlerin üretim maliyetini azaltır [24].

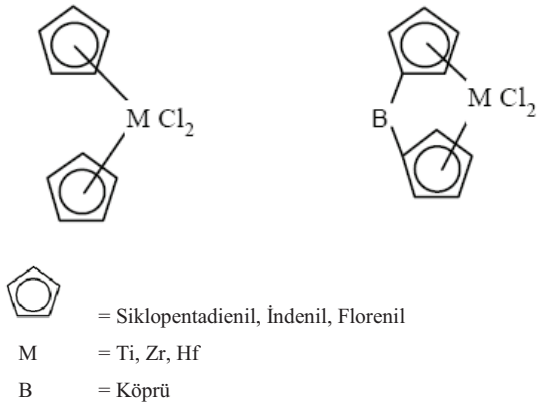
Heterojen Ziegler-Natta katalizörlerine kıyasla metalosen katalizörlerinin homojenliğine bağlı olan birçok avantajı vardır. Bu katalizörlerin en önemli özelliği, katalitik davranışları üzerindeki güçlü ligand etkisidir [25]. Metalosen katalizörleri, Ziegler Natta katalizörlerinden daha yüksek katalitik aktiflik ve komonomer tepkisi gösterir. Ayrıca metalosen katalizörleri dar molekül ağırlık dağılımlı çok düzenli polimer zincirlerini oluşturur [24, 26]. Ziegler-Natta katalizörlerinde farklı reaktivite oranları olan birçok farklı aktif polimerizasyon yeri bulunurken, metalosen katalizörlerinde yalnızca tek bir aktif polimerizasyon yeri bulunur [25].

Metalosen katalizörleri genellikle 4. grup geçiş metalleri (Ti, Zr, Hf) ve alüminyum bileşiklerinin bir kokatalizöründen oluşur. Bunlar arasında zirkonyum bileşikleri en aktif ve yaygın olan katalizördür. Yüksek sıcaklıklarda zirkonyum katalizörleri, titanyum ve hafniyum katalizörlerinden daha aktif ve kararlıdır [28].

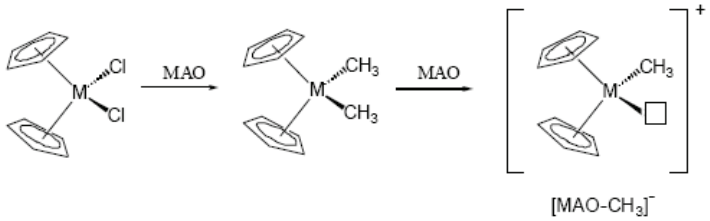
Metalosenler yalnız başlarına polimerizasyon için aktif değildir. Genelde metalosen katalizörünü aktifleştirmek için metilalüminoksan (MAO) veya borat bileşikleri gibi bir kokatalizör gereklidir [24]. En aktif kokatalizör, trimetilalüminyumun kontrollü hidrolizi ile elde edilen metilalümoksandır (MAO). Bu kokatalizörler, genel förmülü [-Al(Me)O-]*n* olan oligomerik bileşiklerdir [28].

Metalosen katalizörlerinin kullanıldığı üç farklı ticari olefin polimerizasyon işlemi vardır. Bunlar; çözelti, gaz fazı ve sulu çamur prosesleridir. Homojen ya da heterojen katalizörler çözelti prosesinde kullanılır. Metalosen katalizörleri doğası gereği çözülebilir (homojen) katalizörlerdir. Bu yüzden çözelti prosesi, polietilen üretmek için metalosen katalizörlerinin kullanıldığı ilk ticari prosestir. Gaz fazı ve sulu çamur işlemi, heterojen katalizör gerektirir. Olefin polimerizasyon işleminde gaz veya sulu çamur fazında çalışabilmek için metalosen katalizörlerinin desteklenmesi gerekir. Bunlar üç farklı şekilde desteklenir:

1. Metalosen bileşiğinin destekli bir katalizör üretmesi için destekli MAO ile reaksiyona girmesi,
2. Hidrokarbon içinde çözünmeyen çapraz bağlı bir MAO ile reaksiyona girmesi,
3. Metalosen bileşiğini desteklemesi ve çözünebilir MAO ile reaksiyona girmesidir [24].



Şekil 2.7: Etilen polimerizasyonunda kullanılan metalosen türleri



Şekil 2.8: Metalosenin MAO ile aktivasyonu [24].

Metalosen katalizörlerle hazırlanan metalosen polietilen (mPE), çok yüksek molekül ağırlıklı (6-7 Milyon g/mol) ve dar molekül ağırlığı dağılımlı üretilebilmektedir. Metalosen katalizörlerle üretilen mPE'nin mikroyapıları çok iyi tanımlanmıştır; istenen taktisite ve stereodüzenlilikte hazırlanabildiği gibi film berraklığı ve çekme mukavemeti yüksek olduğundan mukavemet, tokluk, optik, sızdırmazlık, elastik ve yapışma performanslarında üstünlük gösterir. Tüm ambalaj sanayinde özellikli malzeme gerektiğinde tek başına veya belli bir yüzdede LDPE ile birlikte tek katlı veya koekstrüze film olarak kullanılmaktadır. Kendi fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanında daha ince film haline getirilebildiğinden daha az işleme enerjisi gerektirmekte, bu da üretim hızının artmasına neden olmaktadır. Kutu süt ve meyve suyu ambalajlarında, taşıma için kullanılan büzülebilen film ambalajlarda, taşıma torbalarında, (düşük sıcaklıkta mükemmel yapışma sağlandığından) her türlü ambalajlamada rahatlıkla kullanılabilmektedir [29].

2.2. POLİETİLENİN TÜRLERİ

2.2.1. Çok Alçak Yoğunluklu Polietilen (VLDPE)

Bazı üreticiler tarafından ultra alçak yoğunluklu polietilen olarak da bilinen çok alçak yoğunluklu polietilen (VLDPE), α-olefin komonomerleri kullanılarak Ziegler-Natta katalizörleriyle üretilmiştir. Yoğunlukları 0,855-0,915 g/cm^3 arasında değişir. Tek bölgeli katalizörler (single site catalysts) ile üretilen VLDPE'nin özel türleri poliolefin plastomerler (POP) ve poliolefin elastomerler (POE) olarak bilinir. Çünkü ürünler hem termoplastik hem de elastomerik özellikler taşır.

2.2.2. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), yalnızca etilenin serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Polimerizasyon, organik peroksitler veya serbest radikallere ayrıştıran başka reaktifler ile başlatılır. Yoğunlukları genellikle 0,915-0,930 g/cm^3 arasındadır. LDPE, polietilen türleri arasında en kolay işlenenidir ve çoğunlukla işlenebilirliği arttırmak için lineer alçak yoğunluklu polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilen ile karıştırılır. LDPE yüksek derecede dalanmıştır ve oldukça fazla amorf yapı içerir.

2.2.3. Doğrusal (Lineer) Alçak Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

LLDPE, krom ya da tek bölgeli katalizörlerle desteklenmiş Ziegler-Natta kullanılarak α-olefin ile etilenin kopolimerizasyonu ile üretilmiştir. LLDPE, serbest radikal polimerizasyonu ile üretilemez. Yoğunluğu 0,915-0,930 g/cm^3 arasındadır. Büten-1, hekzen-1 ve okten-1, sırasıyla etil, n-bütil ve n-hekzilin kısa zincir dallı LLDPE ile sonuçlanan en çok kullanılan komonomerleridir. Komonomer miktarı istenen polimere bağlı olarak değişir. Genellikle komonomer içeriği molar olarak % 2-4 arasındadır. Daha fazla miktarda komonomer kopolimere katıldığında yoğunluk azalır. LLDPE, alçak yoğunluklu polietilene bağlı mekanik özellikleri geliştirmiştir ve gıda, perakende ambalajları gibi üflemeli ve dökme film uygulamalarında kullanılır.

2.2.4. Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE)

MDPE, krom ya da tek bölgeli katalizörlerle desteklenmiş Ziegler-Natta kullanılarak α-olefin ile etilenin kopolimerizasyonuyla üretilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu ile üretilemez. MDPE'nin, LLDPE'ye benzer bir lineer yapısı vardır, fakat komonomer

içeriği daha azdır. Yoğunlukları 0,93-0,94 g/cm^3 arasındadır. Bunlar geomembran ve boru uygulamalarında kullanılır.

2.2.5. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

HDPE, Ziegler-Natta veya krom destekli (Phillips) katalizörler kullanılarak etilenin polimerizasyonu ile üretilir. HDPE, serbest radikal polimerizasyonu ile üretilemez. Yoğunlukları 0,94-0,97 g/cm^3 arasındadır. Düşük konsantrasyonlarda kısa zincir dallanması oluşturarak işlenebilirliği arttırmak, dayanıklılığı ve çevresel gerilim çatlaması dayanıklılığını arttırmak için az miktarda (%1>) α-olefin komonomeri kullanılır. HDPE; LLDPE ve MDPE'ye kıyasla yüksek modül, akma ve gerilme özelliklerine sahiptir. Ayrıca daha yüksek kristalinitesi olduğu için LDPE ve LLDPE'nin berraklığıyla eşleştirilemez. HDPE içme suyu ve gaz dağıtımı için boru uygulamalarında geniş çapta kullanılır. Bir başka önemli uygulaması da çamaşırsuyu, şampuan, deterjan gibi kimyasallar için üflemeli kalıplanmış ambalajlardır.

2.2.6. Yüksek Molekül Ağırlıklı Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HMW-HDPE)

HMW-HDPE, Ziegler-Natta ve destekli krom katalizörleri ile üretilir. Serbest radikal polimerizasyonu ile üretilemez. Molekül ağırlıkları 200.000-500.000 arasında değişir. Yoğunlukları ise 0,94-0,96 g/cm^3 arasındadır. Kullanım alanları boru, market torbaları ve otomotiv yakıt tanklarıdır.

2.2.7. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)

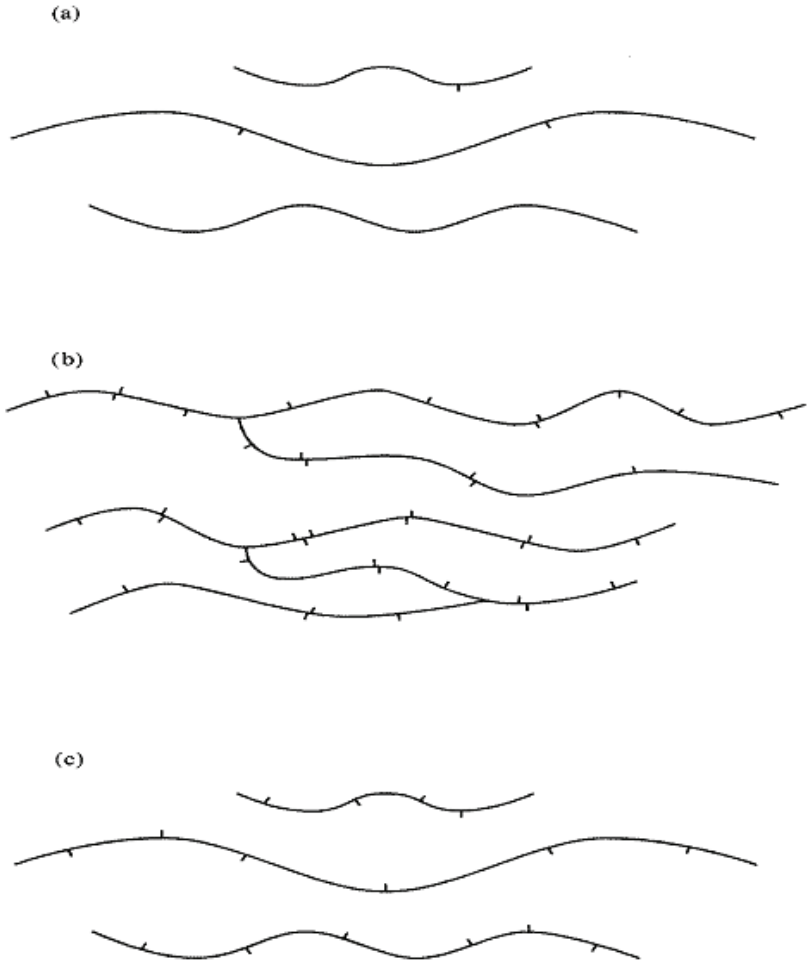
Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), Ziegler-Natta katalizörleri ile üretilirler. Komonomer genellikle kullanılmaz. Molekül ağırlıkları 3.000.000- 7.000.000 arasında değişir. UHMWPE düşük yoğunluğa (~0.94 g/cm^3) sahiptir [30]. Bunlar diğer polietilenlere kıyasla olağanüstü aşınma ve çarpma direncine sahiptir. Bu özelliklerine bağlı olarak zincir dişlileri, contalar, vana yatakları, taşıma bandı parçaları ve diğer yüksek aşınma direnci uygulamalarında kullanılır. Son derece yüksek molekül ağırlığından dolayı UHMW polietilenler normal termoplastikler gibi akmaz veya erimezler ve bunların çoğunun imalatı değiştirilmiş basınçla kalıplama tekniklerine bağlıdır [31].

2.2.8. Halkalı Olefin Kopolimerleri (COC)

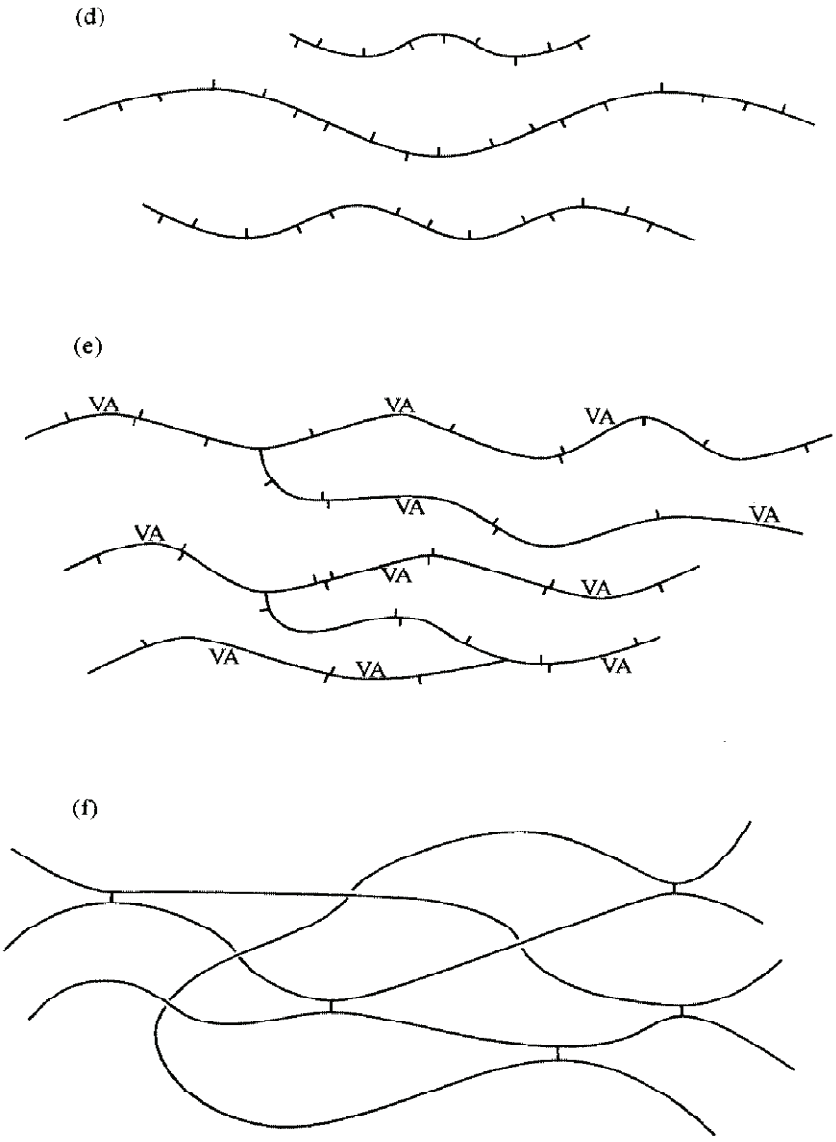
COC, halkalı olefinlerle etilenin kopolimerizasyonu ile üretilen amorf polimerlerdir. COC mükemmel optik özelliği olan özel polimerlerdir. Tek bölgeli katalizörlerle üretilirler, fakat Ziegler-Natta katalizörleriyle üretilemezler. Polietilenin diğer türlerine kıyasla çok az üretilirler. Çoğu ticari türleri için yoğunlukları 1,02-1,08 g/cm^3 arasındadır. Temel uygulamaları, ilaçlar için kapsül ambalajlama ve yansıma önleyici polarize eden filmlerdir [30].

2.2.9. Etilen-Vinil Ester Kopolimerleri

En yaygın karşılaşılan etilen vinil ester kopolimeri etilen vinil asetattır (EVA). Bu kopolimerler, alçak yoğunluklu polietilenler gibi yüksek basınç işlemi ile üretilir ve bu yüzden asetat grubuna ek olarak hem kısa hem de uzun zincir dalları içerir. Etilen vinil asetat polimerlerinin genel yapısı Şekil 2.9'da şematik olarak gösterilmiştir. Asetat grupları, kümelenmeye eğilimi olan dispersiv (ayırıcı) kuvvetler sayesinde birbirleriyle etkileşim içindedir. Polar grupların katılması, yüksek yoğunluklu, alçak yoğunluklu veya lineer alçak yoğunluklu polietilenlerden daha fazla kimyasal reaktifliği olan kopolimerler olmasını sağlar. Asetat dalları, bunların katılma seviyelerine orantılı olarak kristalizasyonu engeller; düşük seviyelerde bu kopolimerler alçak yoğunluklu polietilene benzer fiziksel özelliklere sahiptir. Fakat yüksek seviyelerde bunlar elastomeriktir. Oksijen katılımından dolayı etilen vinil asetat kopolimerleri verilen bir kristalinitede, sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşan polietilen polimerlerinden daha yüksek yoğunluklar verir.



Şekil 2.9: Farklı türdeki polietilenlerin şematik gösterimi. (a) HDPE; (b) LDPE; (c) LLDPE

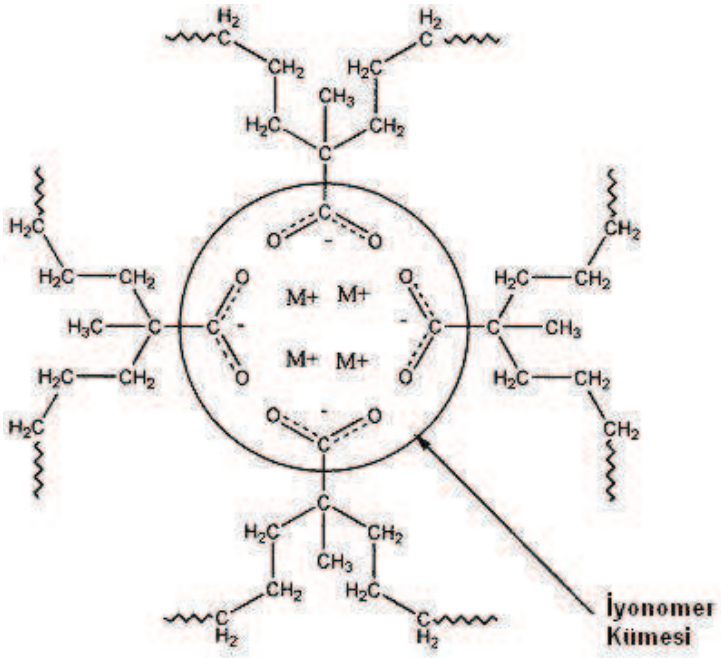


Şekil 2.9: Farklı türdeki polietilenlerin şematik gösterimi, (d) VLDPE; (e) EVA; (f) çapraz bağlı polietilen

2.2.10. İyonomerler

İyonomerler, metal tuzları oluşturmak için (tamamen veya kısmen) nötürleştirilebilen akrilik asitler ve etilenin kopolimerleridir. Bu moleküllerin kopolimerizasyonu, alçak yoğunluklu polietilende yapılana benzer şartlar altında meydana gelir. Böylece polar gruplara ek olarak iyonomerler, düşük yoğunluklu polietilene bağlı olan tüm dalları içerir.

Komşu zincirlerdeki nötralize edilmiş fonksiyonel asit grupları, komşu zincirleri bir araya bağlayan kümeleri oluşturmak üzere bağlı metal katyonlar ile etkileşim içindedir. İyonomer kümesinin iki boyutlu gösterimi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. İyonomerlerin karmaşık dallanma yapıları ve polar grupların varlığı kristallenme yeteneklerini azaltır. Bunların kristalinitesinin düşük seviyede olmasına rağmen iyonik gruplardaki metal atomları ve oksijenin atom ağırlığının oldukça yüksek olması sebebiyle iyonomerlerin yoğunluğu genellikle tüm polietilenlerden yüksektir [5].



Şekil 2.10: Bir iyonomer grubunun şematik gösterimi [5].

2.2.11. Çapraz Bağlı Polietilen (XLPE, PEX)

PEX; peroksitler, UV veya elektron ışınlamasıyla oluşturulan serbest radikaler kullanılarak polietilenin (çoğunlukla HDPE ve MDPE) çapraz bağlanmasıyla üretilir [30].

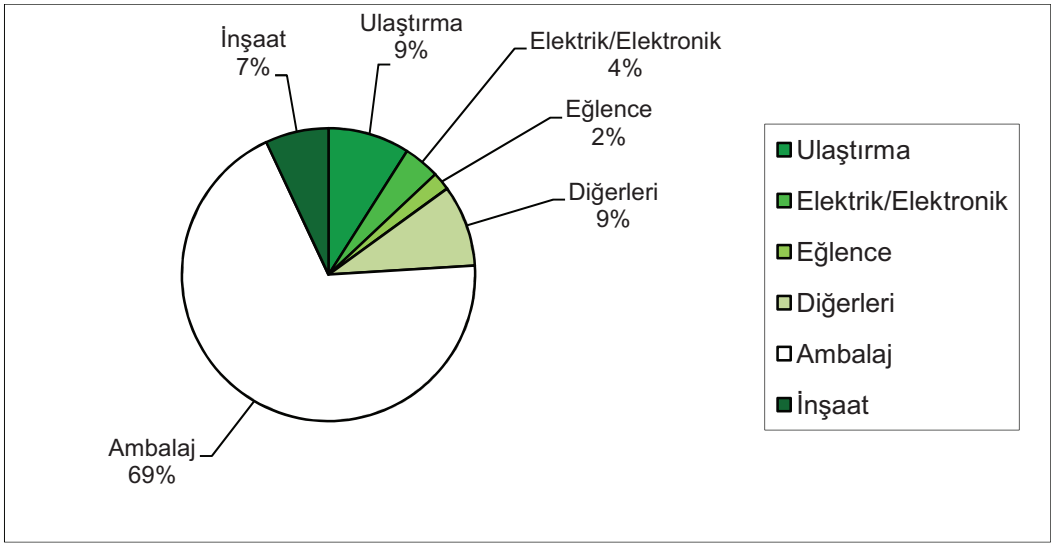
Çapraz bağlar, siloksanlar gibi köprü (Si-O-Si) oluşturan türden ya da doğrudan karbon-karbon bağlarından oluşur. Çapraz bağlar, zincirler boyunca rastgele aralıklarda oluşur; konsantrasyon, büyük ölçüde birkaç bin karbon atomu başına bir taneden, birkaç düzüne karbon atomu başına bir taneye kadar değişebilir. Çapraz bağın etkisiyle, birbirine bağlı

zincirler jel gibi bir ağ oluşturur. Ağ gerçekte çözünmezdir, fakat yine de çeşitli organik çözücüler ile şişirilebilir. Bu durum yüksek sıcaklıkta uygun bir çözücü içerisinde çözünebilen çapraz bağlı olmayan polietilen türleri için dolaylı bir farklılıktır. Çapraz bağlar büyük ölçüde zincirlerin serbest hareketlerini sınırlayarak kristalizasyonu engeller. Bundan dolayı çapraz bağlı polietilenin yoğunluğu, diğer polietilen polimerlerden daha düşüktür [5]. XLPE mükemmel çevresel gerilim çatlaması dayanımı (ESCR) ve düşük creep özellik gösterir. Yerleşim bölgelerinin boru tesisatları için üretilen borularda kullanılır [30].

2.3. POLİETİLENİN KULLANIM ALANLARI

Genelde plastiklerin, özellikle de PE'nin kullanım alanları sayılamayacak kadar çoktur. PE'nin başlıca uygulamaları Şekil 2.11 ve Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

LDPE başlıca; film (% 59), ekstrüzyonla kaplama (% 17), enjeksiyonla kalıplama (% 6), tel ve kablo (% 4), yapıştırıcı ve dolgu macunları (% 4), levhalar (% 2), üflemeli kalıplama (% 1), boru, boru hatlarında ve çeşitli alanlarda (% 7) kullanılır. Ayrıca medikal alanda, otomotiv sektöründe, kozmetikte, sıvı yiyecek ambalajında da PE kullanımına olan eğilim artmaktadır. HDPE de kanalizasyon borularında (% 17), enjeksiyon kalıplama ürünlerinde (% 20), endüstriyel kaplarda, ambalajlarda, kap kacaklarda ve buna benzer alanlarda kullanılır [32].



Şekil 2.11: PE'nin başlıca kullanım alanları

Tablo 2.1: Polietilenin temel uygulama alanları [32].

PE Türü	**Uygulamaları**
HDPE	Su için boru ve boru bağlantı elemanları, petrol tankları, oyuncaklar, bowling topları, kovalar, süt şişeleri, kasalar, kutular, ambalaj için filmler, gıda şişeleri, yiyecek kesme tahtaları, korozyona dayanıklı duvar kaplamaları, boru flanşları, lavabo bölmeleri, radyasyon koruyucu kılıf, iplikler, kimyasal kapları, benzin bidonları, damacanalar, piknik eşyaları, ev ve mutfak gereçleri, yalıtımlı kablolar, poşetler, gıda ambalaj malzemeleri.
LDPE	Kimyasallara dayanıklı bağlantı elemanları, kimyasal kapları, tanklar, su depolama kapları, çoğu sıvı gübreler, böcek zehirleri, bitki öldürücüler, mantar ilaçları, gıda depolama kapları, laboratuvar gereçleri, gaz ve su boruları, kovalar, bardaklar, tel ve kablolar, tek kullanımlık eşyalar, eldivenler, mutfak gereçleri, ısıl şekillendirilmiş ürünler, korozyona dayanıklı çalışma yüzeyleri, nem kesiciler, sıvı ambalajı, fotoğraf kağıdının esnek ve ticari ambalajı, bağlantı parçaları ve aksesuarlar, ambalajlama için film yada levhalar, banyo perdesi, şişeler, kâseler, kapaklar, contalar, oyuncaklar, ambalaj filmleri, film astarlar, poşetler, yüksek frekanslı elektrik yalıtımı, kimyasal tank astarı, genel ambalajlama.
LLDPE	Ambalajlama, özellikle çanta ve levhalar için film. LDPE'ye kıyasla daha az kalınlık (ölçü) kullanılabilir. Kablo kaplama, oyuncaklar, kapaklar, kovalar, kaplar ve borular.
UHMWPE	Taşıma Ünitesi: zincir gergisi, besleme vidası. Madencilik: kamyon kasaları, bunker ve bunker astarları. Kağıt hamuru ve kağıt: emici kasa kılıfları, silindirler, metal levha bıçakları. Medikal: ortopedik protezler, diz, omuz ve kalça implantları. Tarımsal: yiyecek hazırlama yüzeyleri. Lifler: balistik kumaşlar, oltalar, balıkçı ağları. Eğlendirici: kar kayak tabanları. Diğerleri: süzme malzemeleri.
EVA'lı malzemeler	Derin dondurucu poşetleri, tarımsal filmler, ayakkabı tabanları, tutma kulpları, esnek borular, elektrikli süpürge hortumları.
Klorlu PE	Polivinil klorür (PVC) için düzenleyici veya dayanıklılığı arttırmak için LDPE ya da HDPE ile karışmış film; filmler astar olarak ve tarımsal uygulamalar için, alev geciktirici olarak kullanılır.
Wax emülsiyonları, PE waxlar (molekül ağırlığı ~2.000)	PE de iç yağları (eriyik akış indeksini arttırır, çevresel gerilim çatlamasına duyarlılığı arttırmaz)

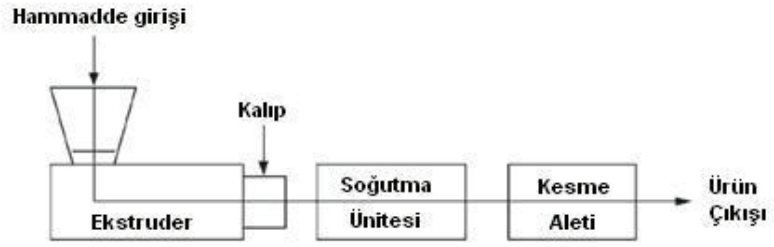
2.4. POLİETİLENİN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ

Polietilenler; enjeksiyon, ekstrüzyon, basınçla kalıplama, şişirme ile kalıplama, ısıyla şekillendirme, döndürerek kalıplama, transfer kalıplama, döküm, sinterleme ve kaplama gibi bilinen tüm işleme yöntemleriyle şekillendirilebilir [32].

Bu tezle sunulan çalışmada ekstrüzyon ile boru üretim prosesi kullanıldığından aşağıda ekstrüzyon yöntemi hakkında bilgi verilmektedir.

2.4.1. Ekstrüzyon

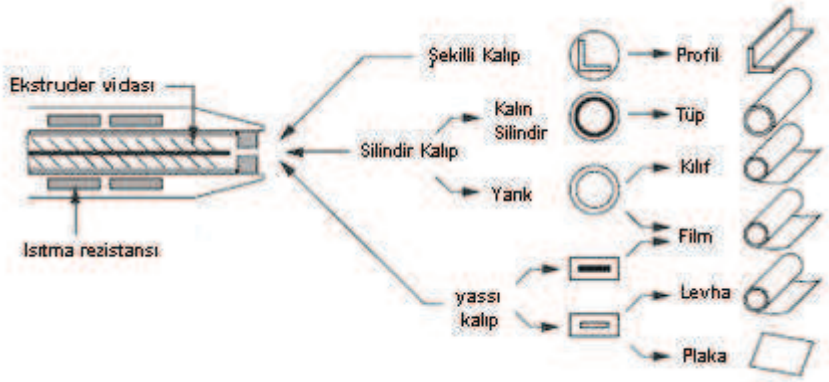
Ekstrüzyon, levha ya da boru gibi sabit kesite sahip ürünleri üretmek için kullanılan sürekli bir prosestir [33]. Ekstrüzyon prosesinde, toz veya tanecikli (granül/pellet) halindeki plastik, ısıtılmış bir silindire beslenerek dönen vidalarla homojenleştirilir ve bir kafa çıkış ağzı (die) vasıtasıyla sıkıştırılarak bitmiş ya da yarı bitmiş ürün elde edilir. Granüller tek vidalı ekstrüderlerde kullanılır, tozlar ise çift vidalı ekstrüderlerde kullanılır. Kafa kalıbı, son ürüne istenilen şekli vermek için tasarlanır [32]. Şekil 2.12'de basit bir ekstrüzyon sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Ekstrüzyon Sistemi

Ekstruderler, tek vidalı, çift vidalı veya çok vidalı makinalar olmak üzere sınıflandırılırlar. Tek vidalı ekstruderlerin adından da anlaşıldığı gibi tek bir Arşimet vidası bulunur. Çift vidalı ekstruderlerdeyse ya eş yönde dönen ya da ters yönde dönen vidalar bulunur. Eş yönde dönen çift vidalı ekstruderler genellikle karıştırmak için kullanılır. Ters yönde dönen vidalar ise PVC borular ve levhalar gibi ısıya duyarlı malzemeleri işlemek için kullanılır.

Kafa kalıpları, ekstruderin uç kısımlarına yerleştirilir ve ekstruderden çekilen malzemeye şekil verirler [33].



Şekil 2.13: Çeşitli türde kalıplar ve tipik ürünler [34].

Dış soğutma birimi, erimiş malzemeyi soğutmaya yarar. Suyla dolu veya su püskürten bir banyoda yapılır. Silindirler malzemeyi kesme cihazına taşımak için kullanılır.

Kesme Cihazı, ekstruderden çekilen malzemeyi uygun bir boyutta kesmeye yarar [33].

2.4.2.1. Film Ekstrüzyonu

PE film ekstrüzyonu, en geniş özel plastik işleme sektörlerinden biridir ve toplam polimer pazarının % 20'sinden daha fazlasını temsil eder. Taleplerin büyük bir bölümü ticari LDPE'nin (~ % 55) kullanımına tekabül eder. Fakat diğer türdeki PE'nin kullanımı, özellikle lineer ve metalosen polimerler, % 28 civarına artmıştır. Shrink ve stretch film en güçlü işlemekte olan pazar sektörü olarak ortaya çıkar ve teknik ko-ekstrüzyon HDPE polimerleri ve lineer türler için isteklerin arttığını gösterir. Yine de metalosen polimerleri bu pazarlar üzerine etki etmiştir. PE filmi için en geniş son kullanım uygulaması yaklaşık % 40'a tekabül eden çantalar ve çuvallardır ve PE film pazarının yaklaşık % 25'ine tekabül eden shrink ve stretch ambalajdır. PE için uygun ekstrüzyon koşulları Tablo 2.2'de verilmiştir [32].

Tablo 2.2:Çeşitli PE ürünler için ekstrüzyon parametreleri [32].

PE Türü	Sıcaklık (°C)						Basınç (Mpa)	Ekstrüzyon Sıcaklığı(°C)	L/D Oranı
	Kovan Bölgesi				Şekillendirme Aleti	Kafa Kalıbı			
	1	2	3	4					
LDPE borular	125	125	130	130	130	125	7,5-15	160-190	18
LDPE kablo kılıfı	160	210	230	240	230	235	25		
HDPE borular	140	160	165	165	165	170	10-17	170-230	20-24
HDPE levhalar	220	190	170	165	165	170	10-17		
HDPE kablo kılıfı	200	210	240	250	240	245	25-30		

2.4.2.2. Ko-Ekstrüzyon

Ko-ekstrüzyon, çok tabakalı bir film üretmek için iki ya da daha fazla polimerin tek bir kafada birleştirilmesidir [35]. Her bir malzeme için özel bir ekstruder bulunur. Bu ekstruderler eriyik malzemeleri birleştirmek için özel bir kalıba besler.

Bu işlemle çok tabakalı boru veya levhalar üretilebilir [33]. Ko-ekstrüzyon şişirilmiş ve döküm film üretiminde önem kazanmıştır.

Ko-ekstrüzyonlu filmler, farklı özellikteki bir çok tabakadan ve komşu tabakalar arasında birbirine yapışmasını sağlayan farklı bağ tabakalarından oluşan çok kompleks bir yapıya sahiptir. Polimerlerin viskozitesi ve tabakalar arasındaki yapışma çok önemlidir.

LDPE/EVA/LDPE tipik bir üç tabaka filmidir. LLDPE'in mekanik özellikleri iyi olduğundan örtüleme (mulching) için kullanılır.

2.4.2.3. Levha Ekstrüzyonu

Levhalar 0,25 mm'den daha kalın olan filmlerden de kalındır. Bunlar çeşitli genişlikte ve kalınlıkta aralık içeren kalıplar (slit die) ile üretilebilir. Levhanın genişliği 2,5 m kadar olabilir. Levhalar; ısıl şekillendirme, talaşlı imalat, kaynaklama ve astarlama gibi fabrikasyonlarda kullanılır. Bunlar alçak MFR'li malzemelerden üretilir. PE levhaların en önemli avantajları ; iyi bükülmezlik-kalınlık oranı, dayanıklılık, nem dayanımı, kimyasal dayanım, zehirli olmama ve iyi nem kesme özellikleridir.

2.4.2.4. Kompakt ve Köpük Polietilen Ekstrüzyonu

Kompakt ekstrüzyon ve köpük polietilen aynı tür ekstruderlerde meydana gelir. Kaliteli köpük için kalıbın başından sonuna kadar düzgün bir akış gereklidir. Genleşme derecesi; vida dönme hızı ve ekstruderde alıkonma süresi ile ters orantılıdır [32].

2.4.2.5. Ram Ekstrüzyon

UHMWPE'nin üretimi, UHMWPE tozunun basınçla kalıplanması ya da ram ekstrüzyonu ile yapılır [36].

Bu proses, toz UHMWPE'yi sıkıştırmak ve kafa çıkış ağzından transfer etmek için ileri geri hareket edebilen bir piston (ram) kullanmaktadır. Piston geri gittiğinde taze toz boşalan oyuk içerisine akar ve proses tekrar eder. Art arda gelen şarj sürekli bir profili oluşturduğu için sıkıştırılmış ve erimiş toz kalıbın başından sonuna kadar hareket eder [32]. Kalıp deliğinin şekli ürünün profilini belirler. Ürünler ; çubuklar, borular ve levhalardan oluşur [5].

2.4.2.6. Tel ve Kablo Kaplama Ekstrüzyonu

Tel ve kablo kaplama işlemi, boru ekstrüzyonu için kullanılan işleme benzer. Farklı olan yönü, iletkenin kaplanması için sürekli olarak mandrel (mil) vasıtasıyla çekilmesidir. Polietilen, naylon ve plastikleştirici katılmış PVC gibi termoplastikler için kaplama su kanalı içinden geçerek Tm ya da Tg altına soğutularak sertleştirilir [37].

2.4.2.7. Tekli Elyaf (Monofilament) Ekstrüzyonu

Tekli elyaflar genellikle bir dizi delik içeren bir kalıp vasıtasıyla oldukça küçük boyutlu klasik bir vidalı ekstruder kullanılarak ekstrüde edilir. Tekli elyaflar önce bir su tankına (soğutma tankı) sonra buradan elyafların gerileceği ve oriente edileceği çekme merdanelerine giderler. İpliklerin (strand) fiziksel özellikleri, ekstrüzyon şartlarına, gerilme derecesine ve gerildiğindeki sıcaklığa bağlıdır. HDPE için 260-290 ^{o}C arasındaki sıcaklıklar genellikle en uygundur. LDPE için yaklaşık 30 ^{o}C'den düşük sıcaklıklar daha iyidir.

2.4.2.8. Döküm veya Şişirilmiş Film

Şişirilmiş veya döküm film ekstrüzyonu film üretiminde kullanılan yaygın metotlardır. Şişirilmiş film ekstrüzyonu LDPE, LLDPE ve HDPE'den yapılan çantaların üretimi için önemli bir yöntemdir.

Film şişirme, erimiş termoplastiğin ekstrüderden çekilmesi ve doğrudan kullanılabilen ince boru şeklindeki bir ürünü oluşturmak için şişirilmesi veya düz bir film oluşturmak için uzunluğuna kesilmesi işlemlerinden oluşur [32].

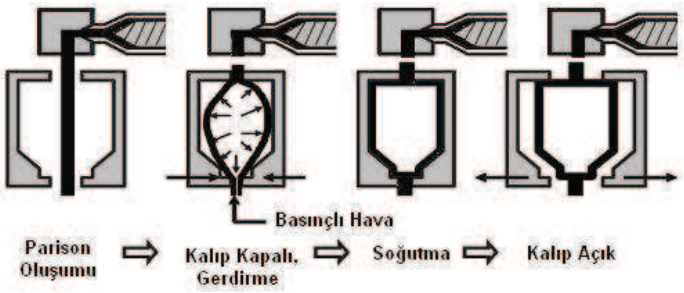
Bir döküm film ekstrüzyon prosesinde ince bir film, bir yarık içerisinden, soğutulmuş, yüzeyi çok iyi parlatılmış, döner silindirler üzerine ekstrude edilir. Silindirin dönme hızı çekme oranını ve ürün filmin kalınlığını belirler. Silindirin hızı, çekme hızı ve son film kalınlığı ile kontrol edilir. Film daha sonra soğutmak için ikinci silindire gönderilir. Son olarak film silindirler sistemi arasından geçer ve bir silindir üzerine sarılır [38].

2.4.2.9. Şişirme ile Kalıplama

Şişirme ile kalıplama işlemi; ekstrüzyon ile şişirme, enjeksiyon ile şişirme ve gerdirmeli şişirme kalıplama olmak üzere üç şekilde yapılır.

Ekstrüzyon ile şişirme yönteminde, erimiş polimer boru şeklinde ektruderden çıkar. Bu boru şeklindeki ön şekillendirilmiş polimere parison da denir. Şişirme ucu parisona yerleştirildikten sonra kalıplar kapatılarak hava basıncıyla kalıp boşluğu doldurulur. Soğutulduktan sonra kalıplar açılır ve şişe çıkarılır.

Gerdirmeli şişirme ile kalıplamada ise parison şişirilirken iki eksende gerilir. Böylece hem eksenel hem de radyal yönde yönlenme sağlanır [39].



Şekil 2.14: Ekstrüzyon Üflemeli Kalıplama İşlemi [40].

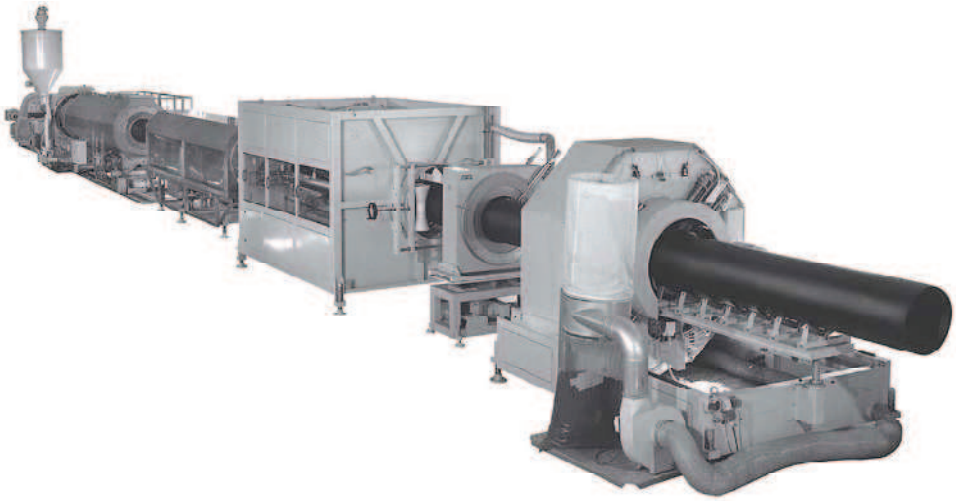
Genellikle küçük hacimli şişirme ile kalıplanmış eşyalar, çoğunlukla ev ile ilgili, eczacılığa ait uygulamalar için LDPE kullanılır [32].

2.4.2.10. Boru Ekstrüzyonu

PE boru ekstrüzyon prosesi sürekli bir işlemdir. Bu nedenle borular teorik olarak sonsuz uzunlukta yapılabilir [41].

Polietilen; daha düşük ağırlık, daha yüksek kimyasal ve korozyon dayanımı, bağlantı kolaylığı, düşük dağıtım, inşa ve bakım maliyeti gibi metalden üstün bir çok özelliğinden dolayı gaz ve su boru hatları için önemli bir polimerik malzemedir [42]. Borularda kullanılan plastikler arasında PVC, plastik boru uygulamalarının % 75'ini oluştururken; PE, % 20'sini oluşturur. HDPE borular, doğal gazın taşınması ve dağıtımı için yaygın olarak kullanılır [43, 44]. LDPE ve LLDPE, plastik borular için HDPE'den daha az kullanılır. Tipik uygulamaları; sulama hatları veya küçük çaplı esnek tüplerdir. XPE, su tedarik hatları ve sulama boru hatları için kullanılır [32].

PE boru üretim tesisinin temel görünüşü Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15: PE boru üretim tesisi.

Polimer malzemenin kalitesi polimer imalat yerinde yakından takip edilir. Polimerin kalitesinden emin olmak için bir seri test yapılır. Eriyik indeksi, yoğunluk, çevresel gerilim çatlaması dayanımı (ESCR), yavaş çatlak büyümesi (SCG), stabilizatör testleri ile önemli fiziksel özellikleri belgelenerek boru ve bağlantı elemanları üreticilerine bir sertifika gönderilir.

Genellikle PE hammadde pigmentsiz granüller şeklinde boru üreticilerine verilir. PE granüller, ısı ve UV koruması için stabilize edilir. Genellikle pigment, üreticinin

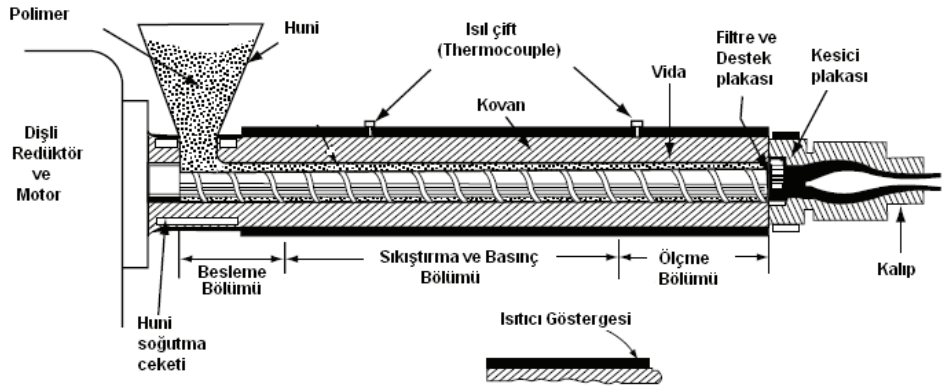
tesisinde masterbatch olarak boruya ilave edilir [1]. Masterbatch, yüksek derişimlerde pigment veya katkı maddelerini içeren, granül formunda sunulan plastik ve katkı maddesi karışımlarıdır. Renk "Masterbatch"leri, temiz bir uygulama ve renklendirilmiş plastikte istenilen renk tonlarının hassas bir biçimde tutturulması amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır [29]. Kuzey Amerika'da en yaygın olan renkler siyah ve sarı renkleridir. Renk seçimi, tasarlanan uygulamaya ve boru müşterisinin ihtiyacına bağlıdır. Karbon siyahı; su, endüstriyel, lağım ve yeryüzü kullanımları için en yaygın olan pigmenttir. Sarı sadece doğalgaz uygulamaları için ayrılır, fakat bu uygulama için sarı çizgili siyah renge de izin verilir. Diğer renkler telekomünikasyon ve özel pazarlarda kullanılır.

Malzemeler, polimer üreticilerin kalite kontrol testlerini geçtikten sonra boru imalatçılarının tesisine gönderilir.

Her bir boru üretim tesisi spesifikasyon isteklerine karşı, gelen polimeri test etmek için kalite kontrol prosedürlerini kurar. Genellikle test edilen parametreler: eriyik akış hızı, yoğunluk, nem içeriği ve kirlilik kontrolleridir. Çoğu polimer üreticileri, ürünün uygunluğundan emin olmak için bazı fiziksel özellikler üzerinde istatistiksel proses kontrolünü (SPC) kullanır.

Polimer, fabrikada yük taşıyıcısından silolara hava basıncıyla taşınır. Daha sonra polimer silolardan boru ekstruderine bir vakum transfer sistemiyle nakledilir. Önceden renklendirilmiş malzemeler ekstrüderdeki besleme hunisine doğrudan taşınır. Eğer doğal bir malzeme kullanılırsa bu öncelikle bir renk masterbatch'i ile homojen olarak karıştırılmalıdır.

Ekstruderin işlevi malzemeyi ısıtmak, eritmek, karıştırmak ve malzemeyi borunun şekillendirildiği kalıba taşımaktır. Ekstruderin vida tasarımı, borunun kalitesi ve ekstruderin performansı için çok önemlidir. Vidanın karıştırma bölümleri homojen bir karışım elde etmek için önemlidir. Tipik bir ekstruder Şekil 2.16'da gösterilmektedir [1].

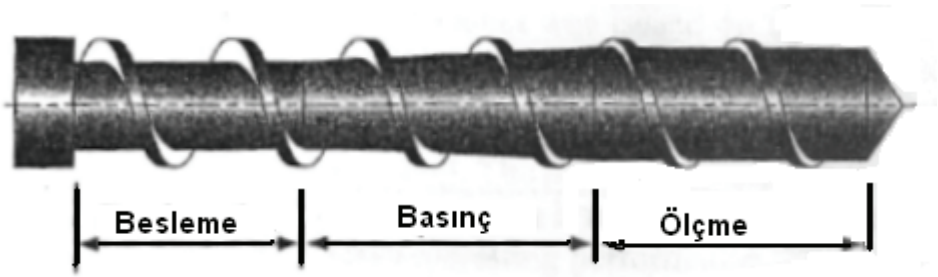


Şekil 2.16: Boru ekstrüzyonunu gösteren tipik tek vidalı bir ektruder [37].

Birçok farklı türde vida tasarımı vardır. Her vida ekstruderden çekilen malzemenin türüne göre belirli bir şekilde tasarlanır. Standart tek vidalı bir ekstruder vidası Şekil 2.17'de gösterilmektedir.

Vida döndükçe malzemeyi ileri yönde zorlar ve polimer vida kanalları içerisinde kovan (barrel) boyunca ilerler.

Bu işlemler süresince polimer ısınmaya, basınca ve kaymaya (shear) maruz kalır. Malzemenin bu üç şarta maruz kaldığı büyüklük; vida hızının, kovan sıcaklık ayarlarının ve vida tasarımının fonksiyonudur. Vida tasarımı yüksek kaliteli boru üretimi için önemlidir [1].

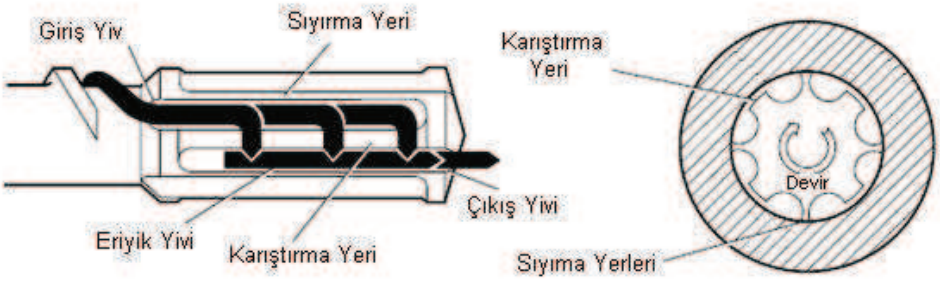


Şekil 2.17: Standart ekstruder vidası [45].

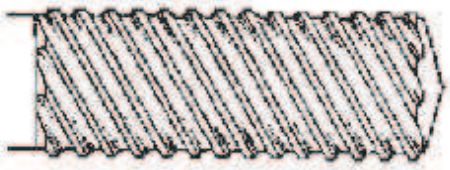
Eğer doğal bir polimer ve masterbatch kullanılırsa vida, doğal polimerin içine renklendiriciyi katmak zorundadır. Aşağıdaki şekillerde gösterildiği gibi ektruder vidalarında kullanılan çeşitli karıştırma sistemleri bu amaç için kullanılır. Bunlar

karıştırıcı halkalar veya pimler, yivli veya oyuk aktarma sistemleri, blister halkaları ve vidanın ayrılmaz bir parçası olan heliks şekilli karıştırıcılardan oluşur.

Şekil 2.18: Karıştırıcı Pimler

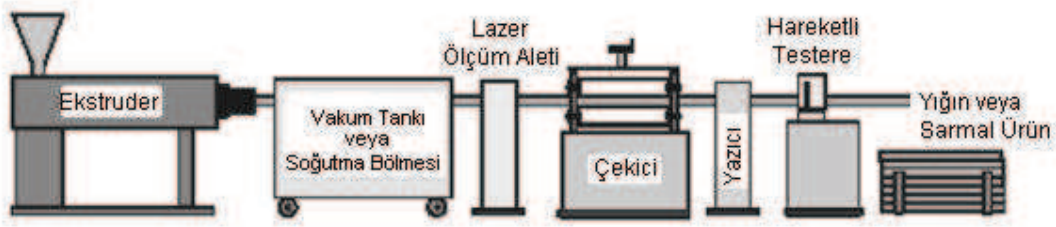


Şekil 2.19: Yivli karıştırıcı



Şekil 2.20: Sarmal karıştırıcı

Boru ekstrüzyon hattı genellikle ekstruder, metal kalıp, soğutma sistemleri, çekici, yazıcı, testere ve sarma aletinden (take-off equipment) oluşur [1]. Boru ekstrüzyon hattı, vakum boyutlandırma soğutma ünitesi, çekici ve testere ya da kesici ile profil hattına çok benzer. Şekil 2.21'de boru ve tüp hattı gösterilmiştir [46].

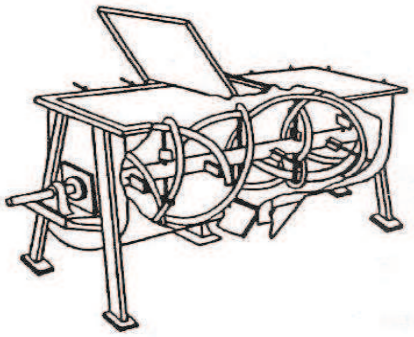


Şekil 2.21: Boru ekstrüzyon hattının şematik gösterimi [46].

Ekstruderler, genellikle kovan iç çapı ve uzunluğu ile tanımlanır. Silindir gövde uzunluğunun (L) gövde iç çapına (D) oranı, L/D, ekstruder için karakteristik bir değerdir. Boru ekstruderleri genellikle oyuk çapının 20-32 katı silindir (kovan) uzunluğu ile 2-6 inç iç çapa sahiptir. L/D oranı 24:1 veya daha büyük olan bir ekstruder homojen bir karışım oluşturmak için yeterli ekstruderde kalma süresi sağlar.

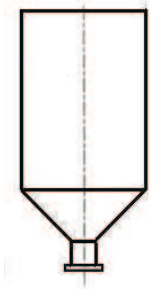
Ekstruder, hammaddeyi ısıtmak için kullanılır ve sonra erimiş polimeri ekstruder gövdesinin başından sonuna kadar iter. Ekstruder kovanı bir seri ısıtıcı banda sahiptir. Her bir bandın sıcaklığı tek tek ısıl çift (thermocouple) ile kontrol edilir. Üretim işlemi süresince polimere verilen ısının büyük bir kısmı vida ve motor sürücü sistemiyle oluşan enerjidir. Bu ısı bir dizi hava veya su soğutma sistemli ekstruder üzerindeki çeşitli kovan bölmelerine ısıtma ya da soğutma uygulayarak kontrol edilebilir [1].

Karıştırıcı, ürün ihtiyaçlarına bağlı olarak ekstrüzyondan önce bileşenleri karıştırmak için kullanılır [46]. Karıştırıcının görevi homojen bir karışım elde etmek için bileşenleri karıştırmaktır. Bu işlem kuru bir harman elde etmek için tamburlu harmanlamayla oda sıcaklığında yapılır [32]. Şekil 2.22'de şeritli karıştırıcının şematik gösterimi verilmiştir.



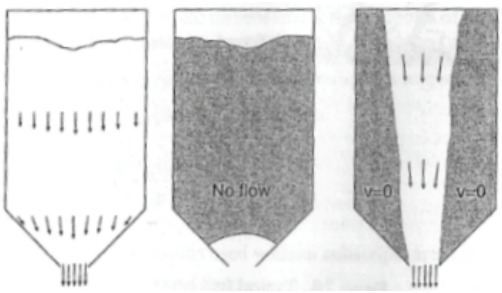
Şekil 2.22: Şeritli Karıştırıcı [47].

Besleme Hunisi, granül malzemeyi ekstrudere besler. Çoğu besleme hunilerinin silindirik bir üst bölmesi ve kesik konik bir alt bölmesi bulunur. Çoğu durumda malzeme yerçekimiyle kendi kendine besleme hunisinden ekstrudere akar. Bazı yığın malzemeler çok zayıf akış özellikleri gösterir ve ekstruderin içinde sürekli akışı sağlamak için ek sistemler gerektirir.



Şekil 2.23: Tipik bir ekstruder besleme hunisi

Yığın malzeme huniden iki şekilde akar. Kütlesel akışta, katı parçacıklar çıkışa doğru hareket eder, hareketsiz bölge yoktur. Diğer tür akış olan huni akışta ise yığın malzeme bir akış kanalından akar.



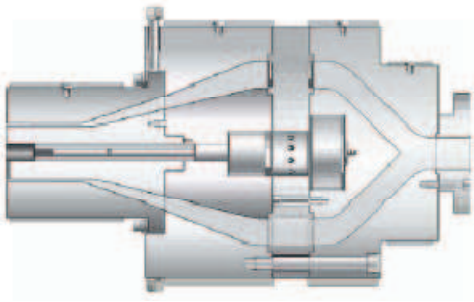
Kütlesel Akış Kemer oluşumu (Akış yok) Huni Akış

Şekil 2.24: Besleme hunisinde meydana gelen akış türleri [45].

Kalıp (Die), homojen polimer eriyiği, katı duvarlı boru için halka kesitli bir şekil verecek olan metal bir mandrel etrafına besler ve dağıtır.

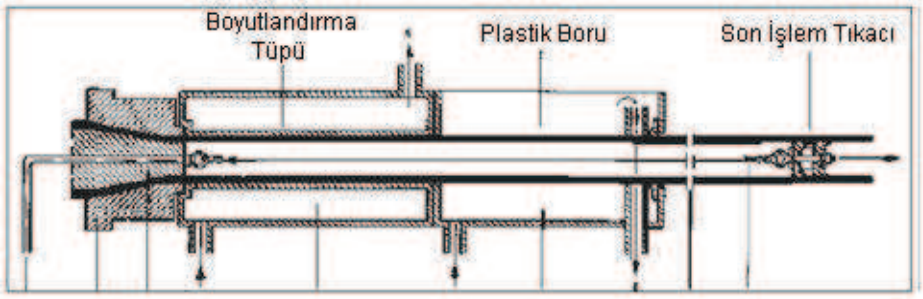
Sert/katı cidarlı duvar boru (solid wall pipe) için iki tür kalıp tasarımı vardır. Bunlar; “spider” kalıp tasarımı ve “basket” kalıp tasarımıdır. Spider kalıpta eriyik akımı bir koni ile mandrel etrafına dağıtılır. Eriyik spider askı kollarıyla ayrıldığı için akım tekrar

birleştirilmektedir. Basket tasarımı, eriyiğin yaklaşması bakımından spider kalıba göre avantajlıdır. Erimiş polimer yüzlerce küçük deliği olan delikli bir manşon veya plakaya itilir. Polimer daha sonra yuvarlak bir profil olarak basınç altında yeniden birleştirilir.

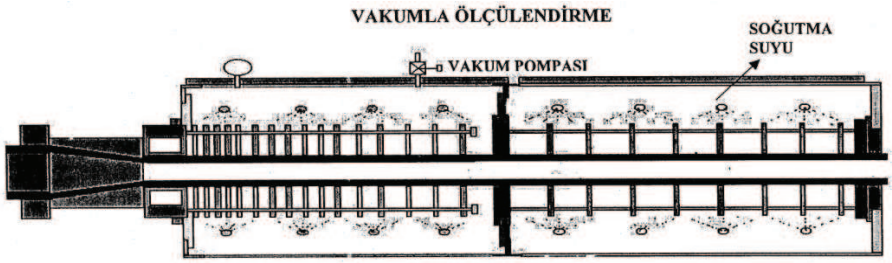


Şekil 2.25: Spider tasarımlı boru kalıbı

Boru boyutlandırma sistemi, boruyu erimiş malzemenin soğutulması süresince uygun boyutlarda tutar. Sert cidarlı boru için proses, sıcak malzemenin kalıptan bir boyutlandırma kolu vasıtasıyla soğutma tankına çekilmesiyle gerçekleşir. Boyutlandırma basınç ve vakum tekniklerinin her ikisini de kullanarak gerçekleştirilebilir. Vakum boyutlandırma genellikle tercih edilen yöntemdir.



Şekil 2.26: Küçük ve orta çaplı borular için iç (basınç) boyutlandırma



Şekil 2.27: Boruların vakumla boyutlandırılması

Soğutma, boruda kalan ısıyı uzaklaştırmak için kullanılan yöntemdir. Boru boyutuna bağlı olarak tam daldırma veya püskürtmeyle soğutma uygulanabilir. Püskürtmeyle soğutma, tam daldırmanın uygun olmadığı geniş çaplı borulara uygulanır. Küçük çaplı borular bir su banyosuna daldırılır. Soğutma suyu sıcaklığı genellikle 4-10 ^{o}C arasındadır.

Çekiciler, bütün soğutma işi süresince boruyu çekmek için gerekli olan gücü sağlamaktadır. Ayrıca, sabit bir çekme hızı sağlayarak uygun duvar kalınlığı kontrolünü sağlar. Boru çekildiğindeki hız, ekstrüder vida hızı ile birlikte bitmiş borunun duvar kalınlığını belirler. Sabit bir vida hızında artan çekici hızı duvar kalınlığını azaltırken, aynı vida hızında azalan çekici hızı duvar kalınlığını arttırır.

Sarma Aleti (Take-off), borunun çeşitli uzunluklarda sarılmasını sağlar. 4 inç veya daha küçük çaplı esnek/bükülebilir borular rahat taşıma ve nakliyat için sarılabilir. Boru çapına bağlı olarak 10.000 feet'e (3048 m) kadar uzunlukların sarılması mümkündür. Bu durum borunun kesintisiz uzunlukları gerektiğinde, örneğin gaz veya su boruları kurulduğunda avantajlıdır.

Testere Aleti, üretilen boruların istenilen uzunlukta kesilmesini sağlar. 4 inç veya daha büyük çaplı borular, depolama ve nakliyat için belirlenmiş uzunluklarda kesilir. Genel kullanımdaki uzunluklar 40-50 feet'tir (12-15 m). Boru yük aracına yerleştirilmeden önce genellikle paketlenir. Paketleme, yükleme ve boşaltma süresince güvenlik ve taşıma kolaylığı sağlar [1].

Plastik boru üretiminde kullanılan malzemeler;

- **Polivinil Klorür (PVC)**, en çok kullanılan plastik borudur. Basınçlı ve basınçsız uygulamaların her ikisinde de kullanılır. Temel kullanım alanları, içme suyu, diğer akışkanlar ve drenaj uygulamalarının tümüdür.
- **Klorlanmış Polivinil Klorür (CPVC)**, PVC'nin klor atomuyla kimyasal bir modifikasyonudur. PVC borulardan daha yüksek çalışma sıcaklık sınırlarını sağlar.

- **Polipropilen (PP)**, plastik borular arasında organik çözücülere en dayanıklı olanıdır. Laboratuvar drenaj amaçları için kullanılır. Pigmentsiz kullanıldığında saf su dağıtım sistemleri için de kullanılır.
- **Polietilen (PE),** yüksek dayanım, sünme/çekilebilirlik ve esneklik gibi özellikler gösterdiği için geniş çapta kullanılır. Gaz dağıtım boruları, sulama sistemleri ve içme suyu boruları için kullanılır.
- **Çaprazbağlı Polietilen (PEX),** fiziksel ya da kimyasal reaksiyonlarla PE zincirlerinin moleküllerinin birbirine bağlandığı bir polietilen türüdür. Bu yapı esnekliğini sağlar. Su tesisatı ve ısıtma uygulamaları için yüksek sıcaklıklarda mükemmel özellikler gösterir.
- **Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS),** iç ve dış drenaj, havalandırma sistemleri ve basınçlı sıvı hatları için kullanılır. PVC'den daha serttir ve plastik malzemeler arasında çözücüye en az dayanan malzemedir.
- **Polibütilen (PB);** sabunlara, çoğu asit ve bazlara ve yüksek sıcaklıklardaki polar çözücülere dayanıklıdır. PB borular genellikle su için kullanılır. Basınçlı sıvılar, gazlar, sulu çamur hatları ve kimyasal atık hatlarında daha az oranda kullanılır.
- **Florlu Plastikler,** termoplastiklerin birkaç veya tüm hidrojenlerinin flor ile yer değiştirtiği türleridir. Politetrafloretilen (PTFE) borular, standart ve yüksek saflıkta basınçlı su dağıtım sistemler, kimyasal atıklar için drenaj sistemleri ve sıvı kimyasal sistemleri için kullanılır.
- **Takviyeli Termoset Reçine Borusu (RTHP),** basınç ve yerçekimi ile drenaj amaçları için kullanılır. En yaygın kullanılan takviye edici cam elyafıdır [48].

2.5. POLİETİLENİN GERİ KAZANIMI

2.5.1.Plastik Atıkların Yönetimi

Çevreyi ve kaynakları korumayla ilgili genel kaygılar, farklı türdeki atıkların çevresel etkilerini ve doğal kaynakların tüketimini azaltmak için pek çok katı atık yönetim tekniklerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Atık yönetimi dört hiyerarşik yaklaşıma bağlıdır:

- **Boyut Küçültme**: Ürünlerin tasarımındaki geliştirmeler sayesinde hammaddelerin tüketimini en aza indirmek, atık miktarında önemli bir azalma sağlar. Fakat bu azalma ürünün mekanik özellikleri ve performansını etkilediği için ağırlık azalması ile yapılabilen gelişmeler sınırlıdır.
- **Yeniden Kullanım**: Bu genelde ambalaj parçalarının yardımcı ürünlerin desteğiyle ya da desteği olmadan aynı amaçlar için yeniden kullanıldığı çalışma olarak tanımlanan ambalaj eşyalarına uygulanır.
- **Geri Dönüşüm**: Çoğu durumda geri dönüştürülmüş ürünler temiz olanlardan daha düşük kaliteli olduğu için atıklar genellikle ikincil uygulamalarda tüketim döngüsüne yeniden kazandırılır. Plastikler, mekanik ve hammadde geri dönüşümü olmak üzere iki yaklaşım kullanılarak geri dönüştürülür. İlk durumda plastikler polimer olarak geri dönüştürülürken, ikinci durumda plastik atıklar kimyasallara ve yakıtlara dönüştürülür.
- **Enerji Geri Kazanımı:** Atıkların geri dönüşümü elverişli değilse ve geri dönüştürülmüş ürün için pazar yoksa, atıklardan enerji oluşturmak için yakma işlemi kullanılabilir.

Bu yaklaşımlara dayanarak, geri dönüştürülemeyen ve enerji değeri olmayan atıklar gömülerek de bertaraf edilebilirler [49].

2.5.2. Plastiklerin Geri Dönüşümünün Gerekliliği

Bazı çevreciler atığın elden çıkarılma probleminden dolayı plastiklerin tamamen yasaklanması gerektiği görüşüne sahiptir. Fakat bu durum, sorunun çözümü için yasal değildir. Çünkü plastikler ucuz, uygun ve dayanıklı malzemeler olduğu için yaşamın her alanına girmiştir [50].

Plastiklerin üretim ve tüketim miktarlarının artmasıyla, atık akımındaki plastik atık miktarı da artmıştır. Geri dönüşüm prosesi katı atıkların elden çıkarılması için anahtar bir strateji olmuştur. Fakat plastiklerin geri dönüşümü gelişiminin ilk aşamalarındadır. Bu aşırı plastik atık sorunu için en çok kullanılan yöntem araziye gömmedir veya atıkların yakılarak yok edilmesidir. Çevresel etki bakımından çoğu plastikler diğer malzemeler gibi biyobozunur değildir. Çoğu durumda plastikler araziye gömüldüklerinde tehlikeli hiçbir şey yeryüzüne veya yer altı sularına geçmez. Plastik

ürünler çok uzun bir süre burada değişmemiş bir şekilde kalır. Bununla birlikte plastik malzemelerin bertarafı, arazi gömme maliyetinin de artmasıyla yasalarla gittikçe kısıtlanmıştır. Bugün ki dünya eğilimi de yakma yoluyla plastik atıklardan enerji geri kazanımıdır. Yakma işlemi önemli derecede artmaktadır, fakat karmaşık sorunlar, sermaye-yoğun teknolojinin maliyeti ve potansiyel olarak toksik emisyon yakma işleminin kabul edilmesini engellemiştir. Atık polimerleri tekrar hammaddeye veya yakıta dönüştürmek için çaba gösterilmektedir ve bu teknolojilerin ticarileştirilebilmesi mümkündür. Bununla birlikte şu anda en iyi alternatif geri kullanım ve geri dönüşüm için yeni yollar bulmaktır.

Kullanım sonrası plastik malzemelerin geri dönüşümünün avantajları:

1. Plastiklerin geri dönüşümü petrol ürünlerinin geri dönüşümü demektir.
2. Geri dönüşüm, araziye gömme ile uzaklaştırılan plastik hurda miktarını azaltır. Bu da araziye gömmede yer tasarrufu sağlar ve atıkların elden çıkarılma masraflarını azaltır.
3. Ürünler geri dönüştürüldüğünde hammadde maliyet tasarrufu yaklaşık % 75-80'e ulaşmış olabilir.
4. Geri dönüştürülmüş plastikleri kullanmak, hammaddelerden plastik üretimi için gerekli olan enerjinin neredeyse % 90 tasarrufunu sağlar.

Bu gerçeklere rağmen plastiklerin geri dönüşüm oranı, kâğıt, cam ve metaller gibi geri dönüştürülebilen diğer malzemelere nazaran son derece düşüktür. Plastik geri dönüşümünün düşük oranda olması ekonomik, teknolojik ve performans gibi faktörlerden kaynaklanır.

2.5.3. Geri Dönüşüm Yöntemleri

Plastiklerin geri dönüşümüyle ilgili yaklaşımları değerlendirmek için geri dönüşüm prosesinden elde edilen ürünün türüne ve geri kazanılmış olan ekonomik değerlerin yüzdesine göre çeşitli teknolojileri gruplara ayırmak gerekir. Geri dönüşüm işlemi için sınıflandırma dört şekilde yapılır. Bunlar; birincil geri dönüşüm, ikincil geri dönüşüm, üçüncül geri dönüşüm ve dördüncül geri dönüşümdür.

Birincil geri dönüşüm, standart plastik işleme yöntemleri kullanılarak hurda plastiklerin aynı veya benzer tür ürünlere dönüştürülmek üzere işlenmesidir. Geri dönüştürülmüş ürün, orijinal ürüne benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bazı durumlarda kullanım sonrası öğütülmüş malzemenin az bir miktarı aynı kalitede ürün üretmek için temiz malzeme ile karıştırılır. Çoğu işlemci kalıplanmış parçalardan oluşan hurdayı öğütür ve bitmiş bir eşyayı üretmek için belirli bir yüzdede öğütülmüş olarak temiz polimere yeniden katar. Üretim hatlarında oluşan hurda plastiklerin geri dönüşümü yıllardır gerçekleştirilmektedir. Buna fabrika içi geri dönüşüm de denir [51].

Birincil geri dönüşümde en çok karşılaşılan problemeler;

1. Tekrarlanan işlemeden dolayı malzemenin bozunması, mekanik özellikler kimyasal dayanım, işlenebilirlik ve görünüm gibi özelliklerinin değişmesi,
2. Yeniden işlenmiş plastiklerin kirlenmesi,
3. Film ya da köpük gibi düşük yoğunluklu hurdaların taşınırken çok yer kaplamasıdır.

Plastiklerin yüksek sıcaklıklarda işlendikten sonra gözlemlenen fiziksel özelliklerindeki değişiklikler polimer yapısındaki değişikliklerden kaynaklanır. Moleküler yapıda meydana gelen değişiklikler ; (1) Ortalma molekül ağırlığındaki azalma, (2) çapraz bağlanmadan dolayı ortalama molekül ağırlığındaki artış ve (3) yan zincir reaksiyonlarından dolayı halka oluşumu (siklizasyon) ya da doymamışlık oluşumudur.

Yüksek sıcaklıklarda işlenen plastiklerin bozunması; erime viskozitesindeki değişiklikler, renkteki değişiklikler, kimyasal dayanımdaki azalma ve mukavemet, çarpma dayanımı, bükülmezlik gibi fiziksel özelliklerdeki değişiklikler gibi bir çok şekilde ortaya çıkabilir [52].

İkincil geri dönüşüm, atık ve hurda plastikleri orijinal malzemeden beklenenden daha düşük özellikteki ürünlere dönüştürür. Bu proseste, genellikle homojen olmaması veya safsızlığından dolayı yeniden işleme için doğrudan kullanımı uygun olmayan kullanım sonrası atıklar, plastik atıklar kullanılır. Böyle uygulamalarda geri dönüştürülmüş malzemelerin kirliliği veya kimyasal bozunma olasılığından dolayı kalite beklentileri temiz polimerlerden daha düşüktür [51].

İkincil geri dönüşüm için çeşitli teknik yaklaşımlar mümkündür:

1. Bir dereceye kadar modifiye edilmiş standart plastik işleme ekipmanları kullanarak yeniden işlemek.
2. Özel işleme ekipmanları kullanarak yeniden işleme.
3. Karışık plastik atıkların kimyasal modifikasyonu.
4. Plastik atıkları temiz plastiklerle birlikte kullanmak.
5. Plastik veya plastik olmayan diğer malzemelerde plastik atık dolgu kullanmak.
6. Plastik atığı düşük maliyetli dolgular ile kombinasyon halinde bir matris olarak kullanmak.

Bu altı yaklaşımdan sadece; özel ekipman kullanarak yeniden işleme (2), plastik atıkların sandviç yapılarda dolgu olarak kullanımı (4), plastiklerde dolgu olarak toz haline getirilmiş atıkların kullanımı (5) ticarileştirilmiştir [52].

Üçüncül geri dönüşümde plastik atıklar ticari olarak kullanışlı çeşitli kimyasal ürünlere ayrışır. Üçüncül geri dönüşüm genellikle kimyasallar, ısıl enerji veya her ikisi kullanılarak polimer molekülünün monomerlerine parçalanması işlemidir. Sonuçta, yeni plastikler ve çeşitli ürünlerin yapılabildiği daha düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilir.

Dördüncül geri dönüşüm plastik atıkların enerji içeriğinin geri kazanılmasıdır. Çoğu durumda plastikler yakılır (Incineration), diğer atıklarla karıştırılır [51].

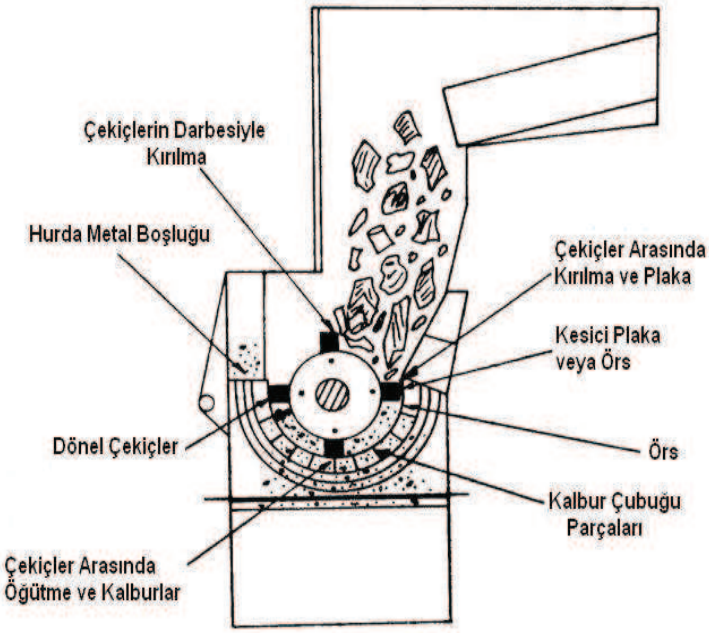
Geri kazanım için kullanılan diğer teknolojiler Tablo 2.3'te listelenmiştir.

Tablo 2.3: Plastiklerin geri dönüşümü için proseslerin standart isimleri [33].

Terim	**Geri dönüşüm türü**
Birincil geri dönüşüm	Mekanik geri dönüşüm (Aynı proseste fiziksel geri dönüşüm)
İkincil geri dönüşüm	Mekanik geri dönüşüm (Farklı proses ve ürün için)
Üçüncül geri dönüşüm	Kimyasal geri dönüşüm (Hammadde ve kimyasallara geri dönüşüm)
Dördüncül geri dönüşüm	Yakma (Enerji geri kazanımı)

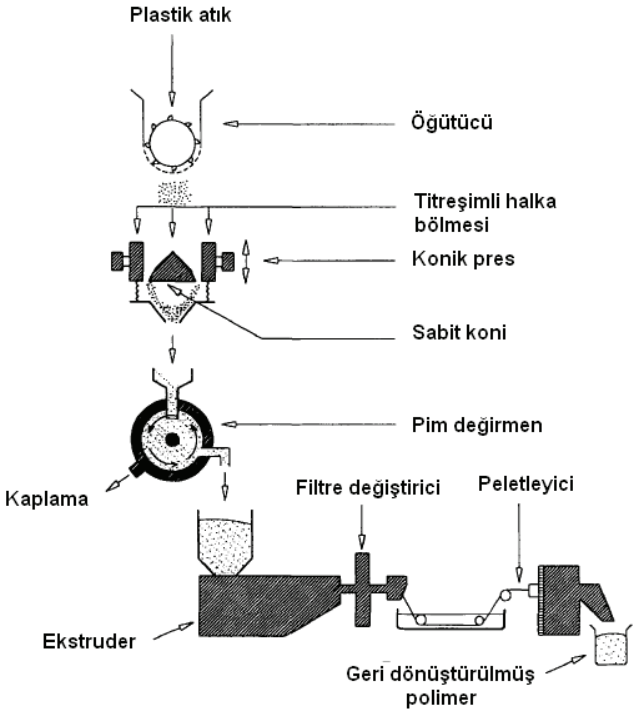
2.5.3.1. Fiziksel (Mekanik) Geri Dönüşüm

Fiziksel geri dönüşüm; malzemelerin şeklini ve boyutunu değiştirmeyi, kirleticileri uzaklaştırmayı, istendiğinde katkılarla karıştırmayı ve geri dönüştürülmüş malzemenin görünümünü değiştiren işlemleri kapsar. Fiziksel geri dönüşüm malzemenin temel kimyasal yapısını değiştirmez. Bu kategorinin içinde, plastik kapların genel işleme yöntemleri; örneğin, öğütme, yıkama, sudan daha hafif olan bileşenlerden sudan daha ağır olan bileşenleri ayırmak için yerçekimine bağlı olan bir sistem, eleme, yıkama, kurutma, sıklıkla eritme, granül şekline getirme, bazen de renklendiricilerin, ısı stabilizatörlerin veya diğer bileşenlerin ilavesi gibi işlemler bulunur. Bugün mevcut olan plastik geri dönüşüm çalışmalarının büyük çoğunluğunu fiziksel geri dönüşüm oluşturur [53].



Şekil 2.28: Kırıcı [52].

Şekil 2.29'da gösterildiği gibi plastiklerin mekanik veya malzeme geri dönüşümü bir seri işlemden oluşur [49].

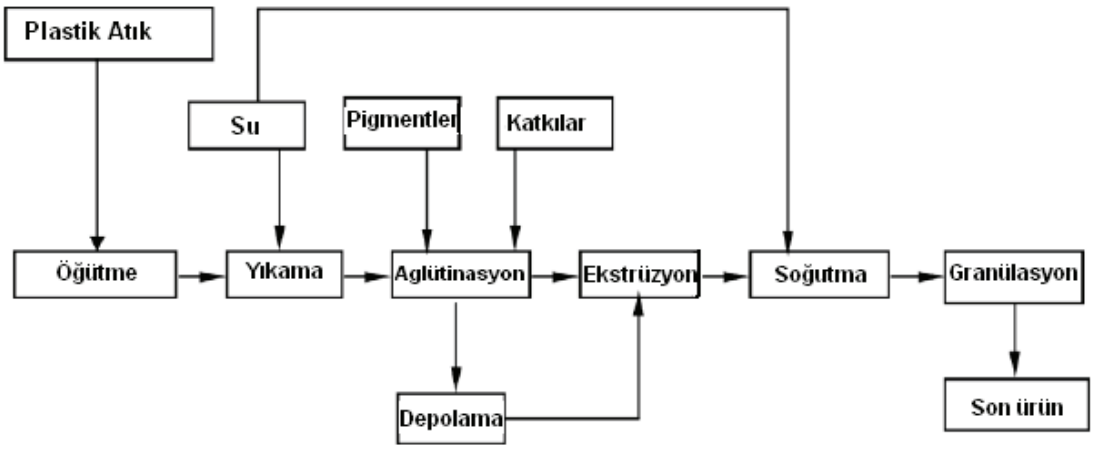


Şekil 2.29: Plastiklerin mekanik geri dönüşümü [49].

Mekanik geri dönüşüm basamakları:

- **Kesme/Doğrama**: Geniş plastik parçalar, makas veya testere ile kesilir.
- **Kirletici ayırma**: Genellikle bir siklon içerisinde kağıt, toz ve diğer kirlilikler plastiklerden ayrılır.
- **Yüzdürme**: Farklı türdeki plastik parçacıklar yoğunluklarına göre bir yüzdürme tankında ayrılır.
- **Öğütme**: Ayrı, tek polimer plastikler birlikte öğütülür. Bu adım dünya çapında çoğu geri dönüşümcü için ilk adım olarak alınır.
- **Yıkama ve Kurutma**: Bu adım ön yıkama aşamasıdır. Asıl plastik yıkama işlemi başka işlemler gerekirse sonradan yapılır. Her iki yıkama aşaması su ile gerçekleşir. Sudkostik ve yüzey aktif maddelerin kullanıldığı bazı durumlarda (çoğunlukla plastiklerden yapıştırıcı uzaklaştırmak için) kimyasal yıkama da kullanılır.
- **Aglütinasyon**: Ürün, pigment ve katkılar ilave edildikten sonra depolanmak ve daha sonra satılmak için toplanır veya ilave işlemeye (processing) gönderilir.
- **Ekstrüzyon**: Plastiğin ekstruderden geçirilmesi ve sonra tek bir polimer plastiği üretmek için granül haline getirilmesidir.

- **Soğutma**: Plastiği granül şekline getirebilmek için su ile soğutulması işlemidir.



Şekil 2.30: Mekanik geri dönüşüm basamakları [54].

2.5.3.2. Kimyasal Geri Dönüşüm

Kimyasal geri dönüşüm , kimyasal reaksiyonlar kullanarak polimerin molekül yapısının parçalanması işlemidir [54]. Bu da genellikle yüksek sıcaklık altında ve çeşitli katalizörlerin varlığında gerçekleşir [55]. Reaksiyon ürünleri daha sonra aynı veya benzer türden bir polimer üretmek için saflaştırılıp tekrar kullanılabilir. Örneğin PET'i geri dönüştürmek için PET'in monomerlerine parçalandığı, kristallendirildiği ve tekrar işlendiği hidroliz veya glikoliz işlemi kullanılabilir. Kimyasal geri dönüşüm için PET, naylon ve poliüretan gibi kondenzasyon polimerleri poliolefinler, polistiren ve PVC gibi katılma polimerlerinden daha uygundur.

2.5.3.3. Isıl Geri Dönüşüm

Isıl geri dönüşüm de polimerin kimyasal yapısının bozulması işlemidir [53]. Isıl işlem ile termoplastikler çok yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Daha sonra plastik soğutulduğunda yeni ürüne dönüşür [55].

Genellikle hava ihtiyacına göre ayırt edilen bir çok farklı kategori vardır:

1. **Piroliz**: Oksijen olmadığında yapılan ısıl işlemdir. Pirolizin, oksijeni boşaltımış bir ortamda gerçekleşen iki türü vardır. Alçak sıcaklık pirolizi (450-600 ^{o}C) bir

depolimerizasyon yöntemiyken, yüksek sıcaklık pirolizi (750-950 ^{o}C) bir ısıl bozunma tekniğidir.

2. **Hidrojenasyon**: Pirolize benzer bir yöntemdir. Fakat bu işlemde plastik atık hidrojen ile ısıtılır. Moleküller parçalanırken doymuş bir sıvı ve gaz hidrokarbonları oluşturmak için hidrojen molekülleri ile doyururlur. Üretilen sentetik ham petrol çok yüksek bir kalitededir.
3. **Gazlaştırma**: Bir yakıtın sınırlı hava ile yakıldığı kısmi yakmadır. Kömür ve petrol ile kullanmak için geliştirilmiştir. Kullanılan gazın türüne bağlı olarak bir çok çeşidi vardır. Bunlar; hava formundaki oksijen, buhar, saf oksijen, oksijence zengin hava veya karbon dioksitten oluşur. Üretilen sentetik gaz; bileşimine, ısı değerine ve uygulamalarına göre sınıflandırılabilir [33].

2.5.3.4. Yakma (Incineration)

Plastik atıkların ısı içeriği yakma ile geri kazanılabilir. Çoğu polimerler neredeyse kömüre eşdeğer bir ısı değerine sahip olduğu için plastik atıklar iyi bir yakıt kaynağıdır. Alternatif enerjinin cazip bir kaynağını sağlamaktadır. Yakma ayrıca çöp hacmini yaklaşık % 90-95 civarında azaltır. Fakat bazı toksik dumanların emisyonundan dolayı istenmez. Yeni teknolojiler emisyonun problem olmayacağı bir yöntem ile yakma fabrikalarının çalışmasına olanak sağlamaktadır.

Yakma işlemi ile iki çeşit kül üretilir; uçucu kül (yakma fırınında egzoz gazlarıyla sürüklenen çok ince partiküller) ve yok edilmesi gereken dip külüdür (yakma yatağından uzaklaştırılan geniş ve ağır partiküller). Kurşun ve kadmiyum gibi ağır metalleri taşıyan sızıntı suyu, yeraltı suyu ve toprak kirliliği için potansiyel oluşturduğundan kül kalıntılarının araziye gömülmesi uygun değildir. Yeraltı suyunu ve toprağı, sızıntı suyundan koruma yöntemleri pahalı olabilir ve çevresel açıdan her zaman etkili olmaz [56].

2.5.4. Geri Dönüştürülmüş Polimelerin Özelliklerinin İyileştirilmesi

Yeniden işleme; ısıl-mekanik bozunmalara, özelliklerin bozulmasına ve özellikle de kopmada uzama gibi bazı mekanik özelliklerin bozulmasına neden olabilir. Geri dönüştürülmüş polimerlerin özelliklerindeki bazı gelişmeler uygun yeniden işleme sistemleri ve farklı katkılar kullanılarak sağlanabilir. Antioksidanlar, yeniden işleme

süresince ısıl-mekanik bozunmadan kaynaklanan mekanik özelliklerindeki bozulmayı durdurabilir veya yavaşlatabilir. İnert dolgular ve düzenleyici ajanlar; modül, kopmada uzama ya da çarpma direnci gibi bazı özellikleri iyileştirebilir. Bu katkıların rolü homojen polimerler ve heterojen polimerler için test edilmiştir ve çoğu durumda mekanik özelliklerde önemli gelişmeler gözlenmiştir [57].

2.5.5. Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Geri Dönüşümüne Genel Bakış

HDPE, ekstrüzyonla (üflemeyle kalıplama) şekillendirilmiş süt, su ve deterjan şişelerinin temel bileşenidir ve plastik geri dönüşüm pazarında en hızlı büyüyen alanlardan biridir. Geri dönüştürülmüş üflemeyle kalıplanmış hurda oldukça yüksek eriyik molekül ağırlığına, yüksek viskoziteye ve düşük eriyik indeksine sahiptir.

Geri dönüştürülebilen yüksek yoğunluklu polietilen çoğunlukla kentsel atık programının bir parçası olarak toplanır. Çoğu durumda bu geri dönüştürülmüş malzemeler bilinmeyen kirliliklerden dolayı orijinal uygulamalarda tekrar kullanılamaz. Geri dönüştürülmüş malzemelerle çalışıldığında daima kirlilikler için bir potansiyel vardır. Plastik geri dönüşüm fabrikaları, polimerleri faydalı ve pazarlanabilir ürünlere dönüştürebilmek için toplama, etiket çıkarma, sınıflandırma, granül haline getirme, yıkama, kirlilikleri giderme ve geri dönüştürülmüş plastiklerin yeniden granül (pellet) haline getirilmesi işlemlerini yaparlar.

Bu işlem aynı zamanda bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlar; kullanım sonrası plastikler için nispeten temiz bir kaynağa ihtiyaç duyulması, genellikle saf temiz polimeri elde etmek için verimli ayırma teknolojisi ihtiyacı, bazı güncel son kullanım pazar sınırlamaları ve yoğun bir emek süreci olmasıdır [51].

Polietilen, yakıt (gaz) üretim teknolojileri için potansiyel bir hammadde olarak hedef alınmıştır. Al-Salem ve arkadaşları HDPE'nin ısıl parçalanma davranışını araştırmışlardır. PE'nin ısıl olarak aşağıda gösterildiği gibi beş primer ve iki sekonder reaksiyon vasıtasıyla gazlara, sıvılara, vakslara, aromatiklere ve kömüre parçalandığı bildirilmiştir.

$$[\mathrm{HDPE}]\begin{bmatrix} \xrightarrow{k_1}[G] \\ \xrightarrow{k_2}[L] \\ \xrightarrow{k_3}[W] \\ \xrightarrow{k_4}[A] \\ \xrightarrow{k_5}[C] \end{bmatrix} \quad [W]\begin{bmatrix} \xrightarrow{k_6}[L] \\ \xrightarrow{k_7}[A] \end{bmatrix}$$

G: Gaz, L: Sıvı, W: Vaks, A: Aromatikler, C: Kömür [54].

Geri dönüştürülmüş HDPE, bir çok uygulamada kullanılabilir. Çoğunlukla sel ve drenaj boru üretiminde kullanılırlar. Geri dönüştürülmüş HDPE'nin alçak çevresel gerilim çatlaması dayanımı (ESCR) sorunundan dolayı üreticiler düşük kaliteli işlenmemiş HDPE kullanmaya yönelir. Geri dönüştürülmüş HDPE'nin çevresel gerilim çatlaması dayanımındaki iyileşmeler geri dönüştürülmüş malzemeler için büyük pazarlar açacaktır.

Kullanım sonrası HDPE polimerlerinin geri dönüşümüyle ve bunların uygulamalarıyla ilgili sorunlar:

1. Kullanım sonrası geri dönüştürülmüş polimerler düşük kopmada uzama özellikleri gibi kalitesiz özelliklere sahiptir ve tekrar işleme süresince gerilim çatlamasına, eş zamanlı bozunmaya ve çapraz bağlanmaya eğilimlidir. Bu kalitesiz özellikler, uygulama alanlarını daraltır.
2. Sanayi desteğinin eksikliği ve geri dönüştürülmüş ürünlerden haberdar olmama.
3. Geri dönüştürülmüş HDPE doğrudan gıda temasına uygunluk için kullanılamaz.
4. İyileştirilmiş özellikleri olan malzemeleri geliştirmek ve dolayısıyla uygulama alanlarını genişletmek için çok yararlı olabilecek özellikler ile tekrar işleme (reprocessing) ilişkisini anlamak önemli bir gerekliliktir.

Geri dönüştürülmüş HDPE'nin eriyik işlenebilirliği kötüdür. Düzenli et kalınlıkları için önemli olan eriyik dayanımı yetersizdir. Geri dönüştürülmüş HDPE'nin eriyik dayanımı özellikleri ekstrüzyondan önce veya ekstrüzyon süresince katkılar kullanılarak iyileştirilebilir.

Genelde geri dönüştürülmüş HDPE'nin özelliklerini geliştirmek için üç yöntem kullanılır:

- İşlenmemiş malzemeyle karıştırmak
- Dolgu maddesi kullanmak
- Serbest radikal başlatıcı kullanmak

Geri dönüştürülmüş HDPE içeriğinin artması kopmada uzama değerini büyük ölçüde etkiler. Bozunma ve kirlilik de özellikleri bir dereceye kadar etkiler. Süt şişelerinden geri dönüştürülmüş HDPE'nin işlenmemiş polimerlerle neredeyse benzer özellikler taşıdığı görülmüştür. Dolayısıyla bunlar farklı uygulamalar için uygun konsantrasyonlarda işlenmemiş HDPE'ye katılarak kullanılabilirler.

Kullanım sonrası geri dönüştürülmüş HDPE polimerlerinin potansiyel uygulamalarından biri basınçsız boru üretimidir. Bu boruların başlıca uygulamaları; gaz dağıtımı, su servisi hatları, çamurlu suyun taşınması, yangın ana boruları ve enerji kanal sistemleridir. Yüksek basınç boru uygulamaları yavaş çatlak büyümesine direnç gerektirir, fakat alçak veya basınçsız boru uygulamaları genellikle daha alçak kalıcı gerilim seviyelerine bağlıdır. Şimdilerde kullanım sonrası geri dönüştürülmüş HDPE'ler oluklu drenaj boruları üretimi için kullanılmaktadır [58].

2.5.6. Geri Dönüştürülmüş Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile İlgili Zorluklar

2.5.6.1. Renk

Plastik parçalar genellikle boyanmaz ve tüketici talebini arttırmak için renklendirici, polimere düşük konsantrasyonlarda ilave edilir. Çoğu geri dönüşüm tesisi, doğal renkli malzemelerden pigmentli olan malzemeleri sınırlı bir şekilde ayrır. Bu özellikle HDPE için geçerlidir. Çünkü deterjan ve sabun ambalajı için kullanılan pigmentli polimerler tipik olarak bir kopolimer iken; su ve süt şişeleri için kullanılan doğal pigmentsiz polimerler HDPE homopolimerinden üretilir. Pigmentli plastik malzemelerin karışımıyla yeşil/grimsi bir renkteki geri dönüştürülmüş polimer meydana gelir. Bu rengi, dış tabaka üzerinde açık bir rengi olan çok tabakalı üflemeli kalıplanmış kaplarda gizlemek zordur ve % 100 geri dönüştürülmüş plastikten yapılan ürünlerde gizlemek neredeyse imkânsızdır. Bu renk kirliliği problemi, kullanım sonrası iyileştirilen plastik malzemeler için birçok uygulamayı kısıtlar.

2.5.6.2. İşleme Süresince Polimerin Bozunması

Polimerik bir malzeme, işleme esnasında önemli mekanik gerilimlere ve yüksek sıcaklıklara dayanmalıdır. Bu koşullarda kısa bir zaman periyodunda kalmasına rağmen, kimyasal yapı değişebilir ve malzemenin son durumundaki özelliklerini etkileyebilir. Moleküler ağırlık ve yapıdaki değişiklikler malzemenin özelliklerinin büyük çoğunluğunu değiştirebilir. Isı ve oksijen etkileşimi, hidroperoksit ve serbest radikal oluşturan tersinmez kimyasal reaksiyonlara neden olur. Yapıyı veya moleküler ağırlığı değiştirmesiyle birlikte çarpma ve gerilme özelliklerini de etkiler ve HDPE'nin çevresel gerilim çatlaması dayanımına zarar verebilir. İşlenmemiş malzemeye özel ısı stabilizatörleri katılırsa ısısal bozunma azalabilir.

2.5.6.3. Geri Dönüşümün Maliyeti

Plastik malzemelerin geri dönüşüm işlemi geliştirilmektedir ve birçok problem çözülmüştür; fakat hâlâ birçok önemli problem bulunmaktadır. Geri dönüşüm tesisine kullanım sonrası atıkların toplanması ve nakliyatı daha uygun olmak zorundadır. Çünkü plastik malzemeler düşük bir yoğunluğa sahip oldukları ve şişe gibi hacimli uygulamalarda yaygın olarak kullanıldıkları için kullanım sonrası geri kazanılmış malzeme (Post Consumer Reclaim, PCR)'nin uygun bir şekilde taşınması zordur.

Malzeme, geri dönüşüm tesisinde uygun şekilde işlemden geçirildikten sonra tekrar kullanılmadan önce plastik malzeme işlemcisine ikinci kez taşınır. Malzemenin taşınması, geri dönüştürülmüş plastik malzemenin en önemli maliyetidir. Şimdilerde geri dönüştürülmüş HDPE'nin maliyeti saf polimer maliyetinin biraz altındadır. Plastik malzeme ve ambalaj üreticileri genelde geri dönüştürülmüş polimer maliyetinin yüksek olduğunu kanıtlayamaz.

2.5.6.4. Malzemeleri Ayırma

Birçok plastik malzeme, ürünleri ve ambalajları üretmek için kullanılır. Ürün imalatında kullanılan plastik malzemelerin türünü belirtmek için ürünler/ambalajlar üzerine etiketlenen kodlar geliştirilmiştir. Fakat bu geri dönüşüm kodları, plastik malzeme ailesi içerisindeki farklı türler arasındaki farkı ayırt edemediği için tam olarak tamamlanmamıştır. Ambalaj ürün çok tabakalı üflemeli kalıplanmış deterjan kutuları gibi birden fazla malzemeden yapılmışsa başka problemler ortaya çıkar. Düşük

seviyelerdeki polimer kirlilikleri bile geri dönüştürülmüş polimerin işleme davranışında ve son kullanım performansında azalmaya neden olabilir [51].

Çevre ve Orman Bakanlığının düzenlemiş olduğu "Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği"ne göre; ambalaj atıklarının geri toplanması, tekrar kullanılması, geri kazanımının kolaylaştırılması ve tüketicinin bilgilendirilmesi amacıyla ambalajlar üretimleri sırasında işaretlenir.Ambalaj üreticileri, ürettikleri ambalajların üzerinde, bu yönetmelikte bulunan ambalajların üzerinde kullanılacak sembol (Şekil 2.31) ile ambalaj işaretleme sistemine (Tablo 2.4) göre ambalajın cinsini belirten kısaltma ve malzeme cinsine ait numarayı bulundurur [59].

Şekil 2.31: Geri kazanılabilir ambalaj sembolü [59].

Tablo 2.4: Plastikler için ambalaj işaretleme sistemi [59].

MALZEME	KISALTMALAR	NUMARALAMA
Polietilen teraftalat	PET	1
Yüksek yoğunluklu polietilen	HDPE	2
Polivinilklorür	PVC	3
Düşük yoğunluklu polietilen	LDPE	4
Polipropilen	PP	5
Polistiren	PS	6
		…
		19

Şekil 2.32: Plastikleri tanımlamada kullanılan kodlar [49].

2.5.6.5. Koku

Genelde gözden kaçırılan bir problem de kullanım sonrası geri kazanılmış malzemelerin içerdiği kokudur. Çoğu kullanım sonrası geri kazanılmış plastik malzemeler süt, yağ veya deterjan gibi maddeleri içeren ambalajlardır. Bu ambalajlar granüle edilir, yıkanır, kurutulur ve tekrar granül haline getirilir. Bu işlemlerden sonra bazen malzemede ürünün kokusu kalır. Koku bazı durumlar için kabul edilebilir, fakat genelde istenmez. Kokuyu gidermek için güzel koku katkıları geliştirilmesine rağmen geri dönüştürülmüş malzeme genelde kokunun önemli olmadığı uygulamalarda kullanılabilir.

2.5.6.6. Malzeme Özelliklerinin Değişmesi

Kullanım sonrası geri dönüştürülmüş HDPE kullanımındaki büyük sorunlardan biri de farklı türler için malzeme özelliklerinin uyuşmazlığıdır. Tek bir kullanım sonrası geri kazanılmış HDPE türüne ulaşmak için farklı türleri birbirine karıştırmak işlemeyi zorlaştırır. Geri kazanılmış polimer için gerilme, çarpma ve büzülme gibi son özellikler, saf (virgin) polimere göre çok farklıdır.

Çoğu plastikler hızlı bir şekilde işlenebilirken, buna karşın tekrar işlemenin molekül ağırlığında bir azalmayla sonuçlandığı ve geri dönüştürülmüş üründeki performansı düşürdüğü fark edilmiştir. Bu sorundan dolayı geri dönüştürülmüş plastikler aynı ürün veya uygulamalarda nadir olarak tekrar kullanılır. Örneğin, geri dönüştürülmüş süt şişesinin eriyik dayanımındaki, mekanik özelliklerindeki ve bu uygulamalarda gerekli olan diğer özelliklerindeki bozulmadan dolayı üflemeli kalıplama uygulamalarında tekrar kullanılmaz. Bu sınırlayıcı faktörün üstesinden gelmenin bir yolu da geri dönüştürülmüş ürünü işlenmemiş bir polimerle karıştırmaktır [51].

2.5.7. HDPE İçin Geri Dönüşüm Prosesi

Geri dönüşüm için toplanan HDPE ilk olarak pigmentsiz kutuları sınıflandırmak üzere türlerine göre ayırılır. Bazı durumlarda pigmentli HDPE başka bir renk ailesine ayrılır. Pigmentsiz şişeleri türlerine ayırma işlemi genellikle balyalamadan önce yapılır.

Plastik işlemcisinde balyalanmış HDPE kutular öğütülür, yıkanır ve ağır kirleticileri ayırmak için bir yüzdürme-çökeltme tankı ya da bir hidrosiklona gönderilir. Temiz malzemeler kurutulur ve sonra plastik olmayan atık kirlilikleri uzaklaştırmak için eriyik filtresiyle donatılmış bir ekstruderde granül haline getirilir. Karışık renkler işlendiğinde ürün grimsi bir renkte olur ve siyah ürünler üretmek için çoğunlukla siyah renkli bir masterbatch ile birleştirilir.

2.5.8. Geri Dönüştürülmüş HDPE'deki Safsızlıklar

Geri dönüştürülmüş HDPE'deki safsızlıklar bir çok kaynaktan ortaya çıkar. Bu safsızlıklar ürünün yaşam döngüsünün bir çok aşamasında meydana gelebilir.

HDPE'nin PP Safsızlığı

HDPE'deki PP safsızlığı, HDPE şişelerle karıştırılan PP şişelerden ve enjeksiyonla kalıplanmış PP kapaklardan kaynaklanır. Her iki polimerin özgül ağırlığı suyun özgül ağırlığından düşük ve birbirine yakın olduğu için HDPE geri dönüşüm akımındaki bu tür PP safsızlıkları yüzdürme-çökeltme ayırma prosesinde kolaylıkla uzaklaştırılamaz. PP safsızlığı düşük seviyelerde bile geri dönüştürülmüş HDPE'nin mekanik özelliklerini etkiler.

Homopolimer HDPE'deki Kopolimer HDPE Safsızlığı

Geri dönüştürülmüş homopolimer HDPE'ler, evsel ve endüstriyel kimyasal şişeler ile deterjan şişelerin üretiminde kullanılan etilen-büten kopolimerleri gibi HDPE kopolimerlerle kirlenebilir.

HDPE'deki PET Safsızlığı

PET gazlı içecek şişelerinde geniş çapta kullanıldığından toplama ve ayırma aşamalarında PE'deki kirliliklerden biridir. Özgül ağırlıklarındaki farklılıktan dolayı bu polimerler yüzdürme-çökeltme metoduyla kolaylıkla ayrılabilir. Kimyasal ve reolojik

özelliklerindeki farklılıktan dolayı HDPE ve PET birbiriyle uyuşmaz. Geri dönüşüm süresince bu iki polimerin karışımını başarılı bir şekilde eritmek için uyumlaştırıcılar (etilen vinil asetat, etilen akrilik asit, etilen metakrilik asit) kullanılabilir.

HDPE'deki Yapıştırıcı Kirliliği

Isıyla eriyen yapıştırıcılar (hotmelt) HDPE geri dönüşümünde özellikle sorun yaratabilir. Hotmeltler yeniden işleme süresince HDPE ile karışabilir ve geri dönüştürülmüş ürünün mekanik özelliklerini değiştirebilir.

Kağıt Kirliliği

Çoğu HDPE ve PET şişelerde geri dönüşüm işleminin yıkama aşamasında uzaklaştırılan kağıt etiketler bulunur. Selülozik fiber şeklindeki atık kağıdın yeniden işleme süresince büyük problemler ortaya çıkardığı görülmüştür.

Ambalaj İçeriği ile Kirlenme

HDPE şişeler, standart temizleme yöntemleriyle uzaklaştırılması zor olan kalıntıları veya polimere geçen içindekilerle kirlenebilir. Deterjan, çamaşır suyu, gres yağı, beyaz ispirto (white sprit: ham petrolün distilasyonundan elde edilen karakteristik bir kokusu ve suyla çözünürlüğü çok düsük olan renksiz organik solventlerden biridir) şişeleri geri dönüştürülmüştür. Kirliliklerin kutu duvarına absorblandığı ve yıkamayla uzaklaştırılamadığı görülmüştür. Geri dönüştürülmüş granüllerdeki başlıca kirlilikler; ağırlığça % 1-2 beyaz benzin, % 0,7 hidrokarbon yağı ve ağartıcılardan gelen 100-500 ppm klordur. Kullanım sonrası geri dönüştürülmüş HDPE şişelerdeki bir diğer kirlilik de motor yağı kalıntısıdır.

Katkılarla Kirlenme

Pigment kirliliği HDPE geri dönüşümündeki büyük problemlerden biridir. PE şişelerde ve torbalarda kullanılan pigmentler metal oksit bazlıdır. HDPE süt şişelerinin geri dönüşümünde renkli kapaklar kirlilik için büyük bir sorundur. Yeniden işleme sırasında pigmentin bozucu etkisini azaltmak için antioksidanlar kullanılır.

Yeniden İşlemeyle Kirlenme

HDPE'nin ekstrüzyon ile geri dönüşümü, polimer üretimi sırasında antioksidanlar ilave edildiği için yeniden ısıl işleme süresince çapraz bağlanmaya yol açar. Az miktardaki çaraz bağlı bölgeler (Jel olarak bilinir) filmlerde gerilim konsantrasyonları oluştururlar ve geri dönüştürülmüş HDPE'den yapılan filmlerde "balon sönmesi" ve şişelerde "patlamalara" neden olur. Polimerin yeniden stabilizasyonu, jel oluşumunu ve molekül ağırlığındaki değişiklikleri önlemek için istenir.

Geri dönüştürülmüş HDPE'nin bir diğer kirlilik kaynağı "kara noktalar"dır (black speck). Bunlar ekstruderdeki aşırı kalma süresinden dolayı yüksek oranda bozunmuş polimerin kömürleşen küçük parçalarıdır. Kara noktalar beyaz şişelerin üfleme ile kalıplanmasında estetik olarak istenmeyen görünüme yol açar ve mekanik dayanım da azalabilir [60].

2.5.9. Geri Dönüştürülmüş HDPE Pazarları

Geri dönüştürülmüş HDPE için ilk büyük pazar tarımsal drenaj borularıydı. Borular önemli bir pazar olmaya devam etmektedir. Fakat bir çok yeni pazarlar da geliştirilmiştir. Özellikle iç tabakası geri dönüştürülmüş HDPE içeren koekstrude edilmiş şişeler büyük bir pazar oluşturmaktadır. Motor yağları temiz ve geri dönüştürülmüş HDPE'nin karışımından yapılmış tek tabaka şişelerde satılır.

Oduna kıyasla daha uzun ömürlü olduğundan bahçe sektöründe, plastik kereste ve çimlerde kullanımı artmaktadır. Odun lifi ve HDPE ya da LDPE'den hazırlanan plastik kompozitlerin kullanımı da artmaktadır.

Geri dönüştürülmüş HDPE, film üretiminde özellikle de poşet yapımında kullanılır. Bunun için kullanılan malzeme geri dönüştürülmüş süt şişeleridir. Geri dönüştürülmüş HDPE'nin diğer kullanımları süt kasaları, paletler ve levhalardır [61].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

3.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen

Bu çalışmada kullanılan polietilen, beyaz granül şeklinde, kimyasal ismi *etilen-hekzen-1* kopolimer olan POLYETHYLENE PE 6948C (486H3) ticari isimli yüksek yoğunluklu polietilendir (HDPE). Bu polietilenin yoğunluğu 0,946-0,950 g/cm^3 ve eriyik akış hızı 0,25-0,4 g/10 dk. (5,0 kg/190 ^{o}C'de) arasındadır. Denemelerde kullandığımız bu saf (virgin) polietilen, s-HDPE olarak adlandırılmıştır.

3.1.2. Geri Dönüştürülmüş Yüksek Yoğunluklu Polietilenler

Deneylerde kullandığımız geri dönüştürülmüş polietilenler, Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş. tarafından yurtdışından ticari olarak tedarik edilen üç farklı türde, siyah renkli, granül şeklindeki yüksek yoğunluklu polietilendir. Bunlar G1, G2, G3 olarak adlandırılmıştır. G1, G2 ve G3'ün Eriyik Akış Hızı (MFR) değerleri sırasıyla 1,88; 0,71; 1,05 g/10 dk.dır (2,16 kg /230 ^{o}C).

3.1.3. Isı Stabilizatörleri

Isı stabilizatörü olarak Ciba Specialty Chemicals Inc. firmasından alınan kimyasal adı *pentaeritrol tetrakis (3-(3,5-di-tert-bütil-4-hidroksifenil)propionat)* olan açık yeşil granül şeklindeki "Irganox 1010" ticari isimli stabilizatör ile kimyasal adı *tris(2,4-di-tert-bütilfenil)fosfit* olan beyaz toz görünümündeki "Irgafos 168" ticari isimli stabilizatör kullanılmıştır.

3.1.4. Kaydırıcı

Akdeniz Kimya San. ve Tic.A.Ş'den alınmış ticari ismi AKSAB CA-3 olan ince beyaz toz görünümündeki kalsiyum stearat, ısı stabilizatörlerinin polietilen yüzeyini homojen bir şekilde kaplaması için kaydırıcı olarak kullanılmıştır.

3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1. Ekstruderler

Ekstruder çalışmaları, laboratuvar ve endüstriyel çapta olmak üzere iki farklı ekstruderde yapılmıştır.

3.2.1.1. Laboratuvar Ölçekli Ekstruder Çalışmaları

Örnekler, Rondol marka, Microlab Twin Screw model, 10 mm vida çapına sahip, L/D (uzunluk/çap) oranı 20 olan, laboratuvar ölçekli eş yönlü (co-rotating) çift vidalı bir ekstruderde hazırlanmıştır.

Laboratuvarda gerçekleştirilen çalışmalarda, endüstride hurda (srap) olarak ifade edilen aynı proseste standart dışı ürün veya kesme talaşı gibi malzemeleri simüle edebilmek için saf polimer (s-HDPE) ekstruderden bir kez geçirilmiş, sonra kesilerek granül hale getirilmiştir. Bu malzeme, tezde işlenmiş polimer adı ve i-HDPE kodu ile gösterilmekte olup, laboratuvar ölçekli ekstruderde hurda (scrap) polimer yerine kullanılmıştır. Çalışmalarımızda kullanılmamakla birlikte endüstriyel tesiste elde edilen hurda (kırma) polimerin MFR değeri 0,12 g/10 dk. iken laboratuvarda hazırlanan i-HDPE'nin MFR değeri 0,13 g/10 dk. olarak tespit edilmiştir.

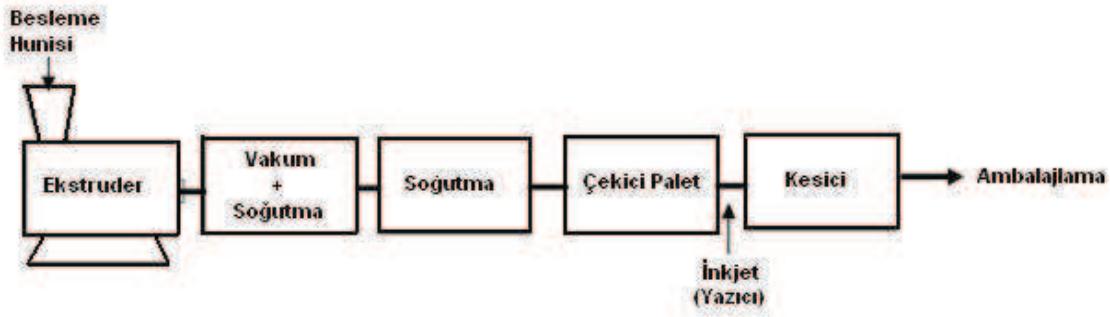
Söz konusu çift vidalı ektruderde s-HDPE değişik oranlarda sırasıyla i-HDPE, G1, G2, G3 polimerleri ile karıştırılarak granül halinde örnekler elde edilmiştir. Ayrıca s-HDPE ile farklı oranlarda i-HDPE ve % 20'lik G1, G2, G3 karışımlarının oluşmasında Irganox 1010 ve Irgafos 168 adlı stabilizatörler ve kalsiyum stearat kullanılarak benzer şekilde granül örnekler elde edilmiştir. Bu kısımda 29 farklı deneme gerçekleştirilmiştir.

Ekstrüzyon şartları olarak ekstruder gövde sıcaklıkları s-HDPE ve i-HDPE karışımları için 150-185 ^{o}C, geri dönüştürülmüş PE'ler için 150-175 ^{o}C sıcaklık aralığı kullanılmıştır. Vida devir hızı 50 rpm'dir. Masterbatch yöntemiyle incelendiğinde ekstruderde kalma süresi yaklaşık olarak 5 dk. tespit edilmiştir. Karışımların hazırlanmasında toplam kütle 35 g olacak şekilde farklı polimerler belirli oranlarda ayrı bir kap içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra her bir örnek için karışım 5 dk. süreyle ekstruderden geçirilmiştir.

Karışımlar Tablo 4.1'de verilen oranlarda hazırlanarak ekstruder besleme hunisinden ekstrudere beslenmiştir. Tablo 4.2'de verilen çalışma şartlarında çalışarak 5 dk süreyle polimer ekstruderden geçirilerek (residence time) örnek toplamaya başlanmıştır. Örnek, ekstruderin tek delikli 2 mm çapındaki kafa çıkış ağzından 1,8 g/dk. debi ile makarna şeklinde çıktıktan sonra su soğutma kabına, oradan da ekstruder kırıcısına geçerek 2 mm'lik granüller elde edilmiştir.

3.2.1.2. Endüstriyel Ekstruder Çalışmaları

Boru örnekleri, Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş.ye ait Krauss Maffei marka, KME 1-90 model, 90 mm çapında, L/D (uzunluk/çap) oranı 30 olan endüstriyel tek vidalı bir ekstruderde hazırlanmıştır. Boru örneklerinin hazırlandığı ektrüzyon hattı Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Boru örneklerinin hazırlandığı ekstrüzyon hattının şematik gösterimi.

Saf HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'lerin karışımından oluşan boru örnekleri Novaplast Plastik San. ve Tic. A.Ş. fabrikasında hazırlanmıştır. Tablo 4.3'te verilen oranlarda karıştırılan hammaddeler ekstruder besleme hunisinden 117,68 kg/saat besleme hızı ile ekstrudere otomatik olarak beslenir. 25 devir/dk. vida hızı ve 7,6 m/dk. çekici hızı ile çalışılmıştır.

Karışımların MFR'si değiştikçe sıcaklığa müdahale edilmiştir. Eriyik olarak ekstruderin kafa kısmındaki kalıptan 200°C sıcaklık ve 200 bar basınç ile çıkan boru örnekleri soğutma ünitesine geçer. Burada boruya 0,20-0,25 bar vakum uygulanır ve 17-18 ^{o}C

sıcaklığındaki su ile soğutularak çekicilerler vasıtasıyla yazıcıya (inkjet) ve sonra da kesime geçer. Bu çalışmada elde edilen borular 25 mm çapındadır.

3.2.2. Analiz ve Testlerde Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

3.2.2.1. Eriyik Akış Hızı (MFR) Test Cihazı

Polietilenlerin eriyik akış hızları (MFR), Zwick 4100 marka cihazı ile belirlenmiştir.

Örneklerin eriyik akış hızlarını tespit etmek için cihazın sıcaklığı 230 ^{o}C'ye ayarlanmıştır. Tartımı alınan örnekler, sıcaklık 230 ^{o}C'ye ulaştığında cihazın üzerindeki delikten silindire bırakılmıştır. Daha sonra bu silindire 2,16 kg'lık ağırlık yerleştirilerek 10 dk.da orifizden alınan örnek tartılmıştır.

3.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Hammaddelerin ısıl analizleri, SETARAM DSC 131 cihazı ile yapılmıştır.

Alüminyum krozede tartılan örnekler DSC cihazına yerleştirilmiştir. Cihazın sıcaklığı 10 ^{o}C/dk. ısıtma hızıyla 30 ^{o}C'den 180 ^{o}C'ye kadar arttırılarak hava atmosferinde örneklerin erime değerlerine bakılmıştır.

3.2.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Hammaddelerin termogravimetrik analizi Seiko marka, EXTAR 6000 TG/DTA 6300 model TGA cihazıyla, ürünlerin termogravimetrik analizi ise LINSEIS marka, STA PT 1750 model TGA cihazıyla yapılmıştır.

Alümina krozelerde tartılan örnekler cihaza yerleştirilmiş ve 3 atm basınç, 100 ml/dk. hava akımında, 40-700 ^{o}C sıcaklık aralığında 10 ^{o}C/dk. ısıtma hızı ile çalışarak örneklerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır.

3.2.2.4. Fourier Trasform İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Örneklerin FTIR analizi için DIGILAB marka FTS 3000 MX model cihaz kullanılmıştır.

8-9 mg ağırlığındaki örnekler, 13 mm çapında bilyeler arasında 10 ton kuvvet uygulanarak soğuk pres ile ince şeffaf film haline getirildikten sonra FTIR cihazına yerleştirilerek infrared analizleri yapılmıştır.

3.2.2.5. Sıcak Pres ve Kalıplar

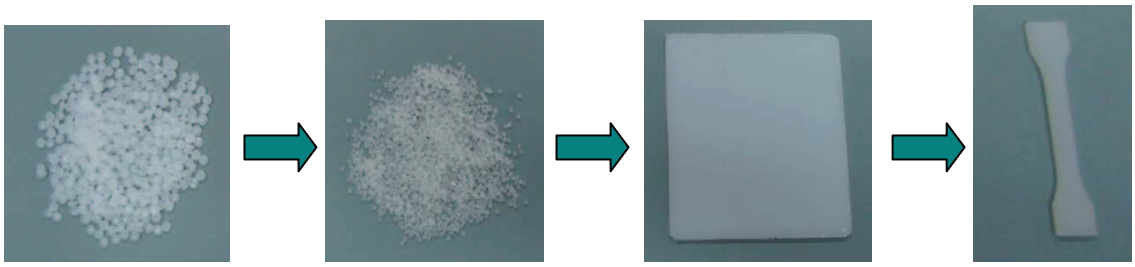
Plakaların hazırlanmasında, Qualitest marka sıcak pres ve 2 mm kalınlığında, üzerinde 9 cm x 9 cm'lik 4 adet boşluk içeren 30 cm x 30 cm boyutunda paslanmaz çelik levha, kalıp olarak kullanılmışır. Laboratuvar ölçekli ekstruderde elde edilen granüllerden, çekme testinde kullanılacak olan kaşık numunelerini hazırlayabilmek için öncelikle granüller sıcak preste basılarak plaka haline getirilmiştir. Bunun için; delikli kalıp plakası sıcak presin çeneleri arasına sırasıyla metal plaka, teflon film tabakası, delikli kalıp plakası, teflon film ve metal plaka şeklinde dizilerek yerleştirilmiştir. Kalıp arasındaki boşluklara yaklaşık 15 g polimer örneği doldurulmuştur ve önce 150 ^{o}C pres sıcaklığında basınç uygulanmadan malzemenin erimesi sağlanmış, sonra 60-65 kg/cm^2 basınç 2-3 dk. süre ile uygulanarak plakalar elde edilmiştir. Daha sonra, plakalar soğutma suyu ile soğutularak kalıptan çıkarılmıştır.

3.2.2.6. Hidrolik Pres ve Kaşık Kalıbı

Kaşık numunelerinin hazırlanması için maksimum 40 MPa kuvvet kapasiteli hidrolik pres ve ISO 527 standardına uygun CEAST 8170-020 marka kaşık kalıbı kullanılmıştır.

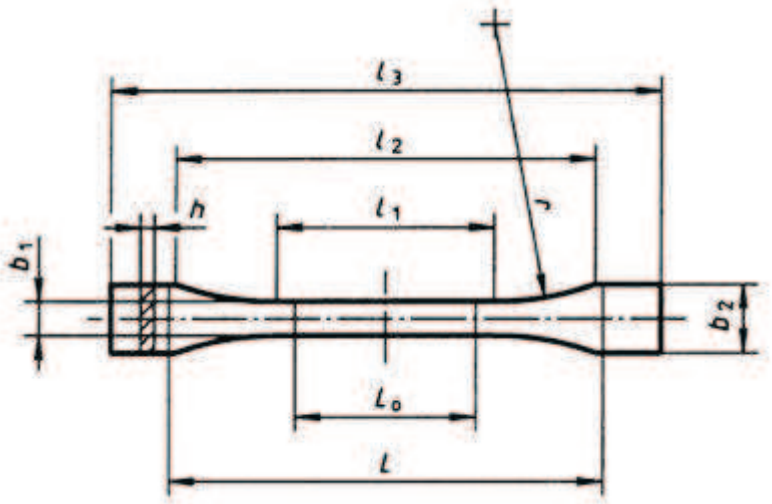
a)Plakalardan Kaşık Numunelerinin Hazırlanması

Plakalardan kaşık numunesi alabilmek için ISO 527 standardında belirtildiği gibi tip 1BA boyutuna göre tasarlanmış olan kaşık kalıbı ve hidrolik pres kullanılmıştır. Bunun için plakaların üzerine kaşık kalıbı yerleştirilerek hidrolik pres ile yaklaşık 5 MPa basınç uygulanmış ve her bir plakadan 5'er adet olmak üzere Şekil 3.3'te ki gibi kaşık numuneleri alınmıştır.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 3.2: Polietilenin mekanik testler için hazırlanması. (a), s-HDPE; (b), i-HDPE; (c), HDPE plaka; (d), kaşık örneği.

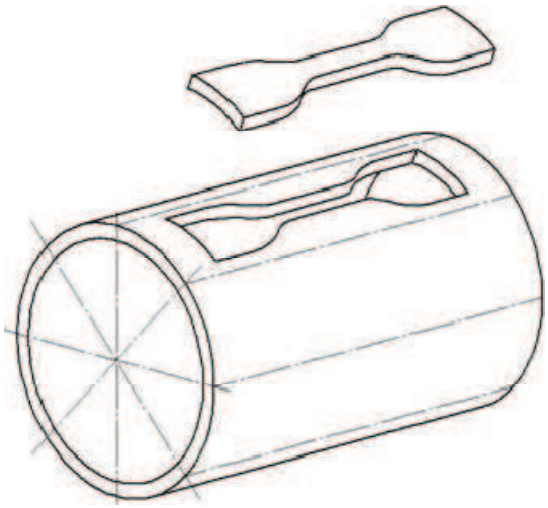


l_1	: Paralel yüzeyli dar bölgenin uzunluğu	30 mm ± 0,5 mm
l_2	: Paralel yüzeyli geniş bölgenin uzunluğu	58 mm ± 2 mm
l_3	: Toplam uzunluk	≥ 75 mm
r	: Yarıçap	≥ 30 mm
b_1	: Paralel yüzeyli dar bölgenin genişliği	5 mm ± 0,5 mm
b_2	: Uçlardaki genişlik	10 mm ± 0,5 mm
L	: Çeneler arası mesafe	l_2 + 2 mm
L_o	: Ölçme uzunluğu	25 mm ± 0,5 mm
h	: Kalınlık	≥ 2 mm

Şekil 3.3: 1BA tipi kaşık örneğinin boyutu [62].

b) Borulardan Kaşık Numunelerinin Hazırlanması

Endüstriyel ekstruderde üretilen boru örneklerinden çekme testinde kullanılmak üzere kaşık örnekleri hazırlanmıştır. Boru örneklerinden kaşık numunesi alabilmek için öncelikle borular boyuna kesitte testere ile kesilmiştir. Kaşık numuneleri, ISO 527 standardında belirtildiği gibi tip 1BA boyutuna göre tasarlanmış olan kaşık kalıbı yardımıyla boru örnekelerinden alınmıştır. Bunun için üzerine kaşık kalıbı yerleştirilen boru örneğine hidrolik pres ile yaklaşık 5 MPa basınç uygulayarak her bir borudan 5'er adet olmak üzere Şekil 3.4'te ki gibi kaşık numuneleri alınmıştır.



Şekil 3.4: Boru parçasından kaşık örneğinin alınması [63].

3.2.2.7. Çekme Test Cihazı

Örneklerin mekanik özellikleri Zwick marka Z010 model üniversal test cihazı ile belirlenmiştir. Cihazın maksimum çekme ve basma kuvveti 10 kN'dur.

Çekme testi, ISO 527 standardına göre yapılmıştır. Örneklerin uzunlama ekseniyle deney cihazının ekseni aynı doğrultu üzerinde olacak şekilde örnekler cihazın çeneleri arasına yerleştirilmiş ve sonra uzama ölçer (ekstensometre) örneğin üzerine yerleştirilerek ölçüm uzunluğuna ayarlanmıştır. Örnekler, sabit hızda, uzunlamasına ekseni boyunca kopana kadar cihaz tarafından çekilmiştir. Oda sıcaklığında, 20 mm/dk. çekme hızı uygulanarak her bir örnek için beş tekrar yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. KARIŞIMLARIN HAZIRLANMASI

4.1.1. Laboratuvar Tipi Ekstruder ve Gerçekleştirilen Çalışmalar

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen örneklerin karakterizasyonu ve karşılaştırılmasıyla işlenmiş ve geri dönüştürülmüş polimerlerin saf polietilen ile hangi oranlarda karıştırılarak kullanılabileceği ve bu ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

Tablo 4.1: Plaka örneklerinin ağırlıkça bileşimleri

Örnek Kodu	s-HDPE (%)	i-HDPE (%)	G1 (%)	G2 (%)	G3 (%)	Irganox 1010 (%)	Irgafos 168 (%)	Ca Stearat (%)
D1	100	0						
D2	80	20						
D3	60	40						
D4	40	60						
D5	20	80						
D6	0	100						
D7	90		10					
D8	80		20					
D9	70		30					
D10	60		40					
D11	90			10				
D12	80			20				
D13	70			30				
D14	60			40				
D15	90				10			
D16	80				20			
D17	70				30			
D18	60				40			
D19	80	20				0,1	0,1	0,1
D20	80		20			0,1	0,1	0,1
D21	80			20		0,1	0,1	0,1
D22	80				20	0,1	0,1	0,1
D23	60	40				0,1	0,1	0,1
D24	40	60				0,1	0,1	0,1
D25	20	80				0,1	0,1	0,1
D26	0	100				0,1	0,1	0,1
D27	80	20				0,05	0,05	0,05
D28	80	20				0,2	0,2	0,2
D29	80	20				0,4	0,4	0,4

Laboratuvar tipi ekstruderde s-HDPE değişik oranlarda i-HDPE, G1, G2, G3 polimerleri ve ısı stabilizatörleri ile karıştırılarak 29 farklı polimer örneği hazırlanmıştır. Karışım oranları Tablo 4.1'de verilmektedir.

Isı stabilizatörleriyle hazırlanmış olan karışımlarda, Irganox 1010 ve Irgafos 168 ısı stabilizatörleri ile Ca-Stearat kaydırıcı vasıtası eşit miktarlarda ve değişik oranlarda (% 0,05, % 0,1, % 0,2, % 0,4) kullanılmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.2'de görüldüğü üzere ekstruderde 4 ve ekstruder kafasında da 1 tane sıcaklık bölgesi bulunmaktadır. Bu sıcaklıklar; s-HDPE ve i-HDPE ile hazırlanan tüm karışımlar için 185/180/175/150/100 ^{o}C, geri dönüştürülmüş PE'ler ile hazırlanan tüm karışımlar için 165/165/175/150/100 ^{o}C olarak ayarlanmıştır.

Tablo 4.2: Plakaların ekstrüzyon koşulları

Örnek Kodu	**Ekstruder Kafa Sıcaklığı (^{o}C)**	**Ekstruder Sıcaklıkları (^{o}C)**				**Vida Hızı (rpm)**
		4. Bölge	**3. Bölge**	**2. Bölge**	**1. Bölge**	
1-6, 19, 23-29 (s-HDPE ve i-HDPE)	185	180	175	150	100	50
7-18, 20-22 (geri dönüştürülmüş PE'ler)	165	165	175	150	100	50

4.1.2. Endüstriyel Ekstruder Çalışmaları

Endüstriyel ekstruder çalışmalarında, ekstrudere s-HDPE ile birlikte değişik oranlarda G1, G2, G3 geri dönüştürülmüş hammaddeler beslenerek mekanik geri dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Kullanılan oranlar Tablo 4.3'te verilmektedir.

Ekstruderin gövdesinde toplam sekiz adet sıcaklık bölgesi bulunmaktadır. Boru örneklerin hazırlandığı endüstriyel ekstruder için ekstüzyon koşulları Tablo 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.3: Boru örneklerinin bileşimi

Örnek Kodu	s-HDPE (%)	G1 (%)	G2 (%)	G3 (%)
B1	100			
B2	90	10		
B3	80	20		
B4	70	30		
B5	60	40		
B6	80		20	
B7	80			20

Tablo 4.4: Boru örneklerinin ekstrüzyon koşulları

Örnek Kodu	Ekstruder Bölge Sıcaklıkları (^oC)								Vida Hızı (rpm)
	1	2	3	4	5	6	7	8	
B1	180	180	180	180	175	175	175	175	25
B2	185	185	185	185	190	190	190	190	25
B3	185	185	185	185	190	190	190	190	25
B4	185	185	185	185	190	190	190	190	28
B5	175	175	175	175	180	180	180	180	23
B6	175	175	175	175	187	187	187	187	26
B7	187	187	187	187	190	190	190	190	26

4.2. HAMMADDELERİN ERİYİK AKIŞ HIZLARI

Hammaddelerin 230 ^oC sıcaklık ve 2,16 kg ağırlık altındaki eriyik akış hızları Tablo 4.5'te görülmektedir.

Tablo 4.5: Hammaddelerin Eriyik Akış Hızları

Malzeme	MFR (g/10 dk.)
s-HDPE	0,10
i-HDPE	0,13
G1	1,88
G2	0,71
G3	1,05

Atık ve hurda polietilenler tekrar kullanılmak için geri dönüştürüldüklerinde ekstrüzyon sırasında sıcaklığa maruz kalırlar ve yüksek sıcaklıklarda molekül zincirleri kırılarak daha düşük molekül ağırlığına sahip olurlar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler akmaya karşı direnir ve böylece düşük eriyik akış hızına sahip olurlar. Daha düşük molekül ağırlıklı polimerler ise orifizden kolaylıkla akar ve eriyik akış hızı daha yüksektir. Tabloda da görüldüğü gibi saf HDPE'nin eriyik akış hızı işlenmiş ve geri dönüştürülmüş PE'lerden daha düşüktür. i-HDPE'nin eriyik akış hızı, geri dönüştürülmüş PE'lere kıyasla s-HDPE'nin eriyik akış hızına daha yakın olduğu için i-HDPE'nin, geri dönüştürülmüş PE'lere kıyasla üretimde tekrar kullanılma yüzdesi daha yüksektir. Geri dönüştürülmüş polietilenlerin eriyik akış hızları s-HDPE'nin eriyik akış hızından yüksek olduğu için bu polietilenler işlenirken proses şartlarını ve ürün özelliklerini etkileyecektir. Geri dönüştürülmüş PE'ler arasında G2, 0,71 g/10 dk.lık eriyik akış hızıyla s-HDPE'ye daha yakın bir davranış göstermektedir.

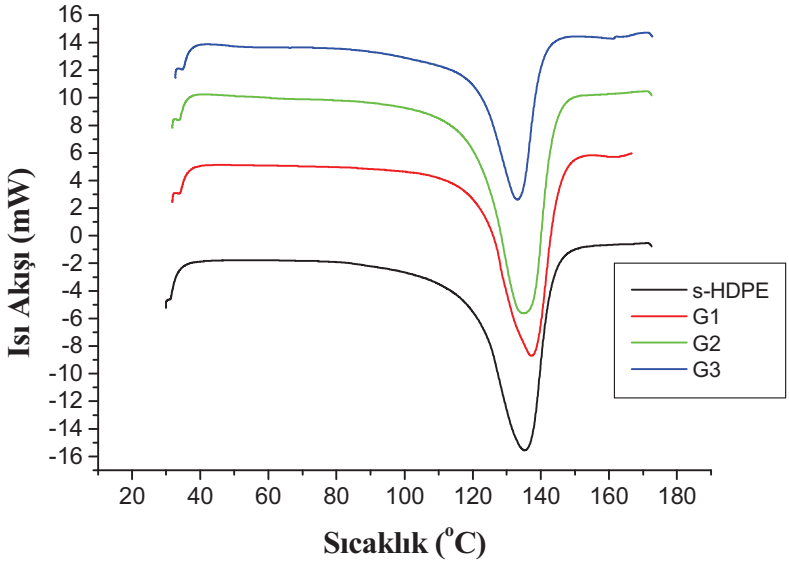
4.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRİ (DSC) ANALİZLERİ

Hammaddelerin ve hazırlanan örneklerden bazılarının hava atmosferinde DSC analizleri yapılarak erime sıcaklık tepeleri (peak), erimenin başladığı sıcaklıklar (onset), erimenin sonlandığı sıcaklıklar (offset), erime entalpileri (ΔH_m) tespit edilmiştir.

Tablo 4.6'da s-HDPE, G1, G2, G3 örnekelerine ait erime sıcaklıkları, erime entalpileri (ΔH_m) ve Şekil 4.1'de HDPE, G1, G2, G3 örnekelerine ait ilgili DSC eğrileri görülmektedir.

Tablo 4.6: Hammaddelerin DSC eğrilerine ait erime sıcaklıkları ve erime entalpileri.

Malzeme	Tepe (°C)	Onset (°C)	Offset (°C)	ΔH (J/g)
s-HDPE	135,3	119,0	143,4	131,0
G1	137,4	122,4	145,3	115,5
G2	135,0	120,7	143,8	119,0
G3	133,1	119,5	140,2	101,6



Şekil 4.1: Hammaddelerin erime endotermleri

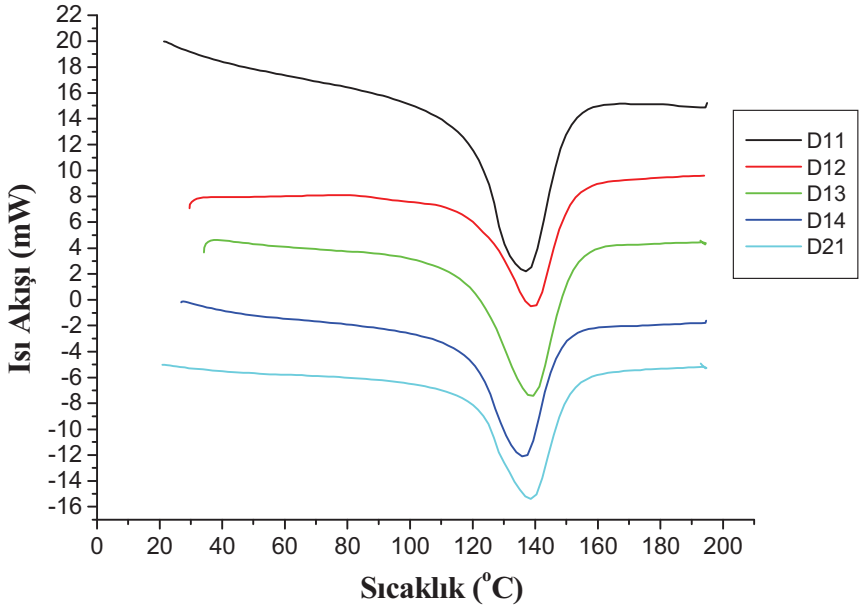
DSC analizleriyle, geri dönüştürülmüş PE'lerin erime sıcaklık değerlerinde s-HDPE'ye göre önemli ölçüde fark olmadığı tespit edilmiştir. G2'nin erime sıcaklığı s-HDPE'nin erime sıcaklığıyla hemen hemen aynı çıkmıştır. Geri dönüştürülmüş PE'lerin erime entalpilerinin, s-HDPE'den daha düşük olduğu görülmüştür.

Laboratuvar tipi ekstruderde yapılan çalışmalardan D11, D12, D13, D14 ve D21 kodlu örnekelere ait DSC eğrileri Şekil 4.2'de ve ilgili erime sıcaklıkları ile erime entalpileri Tablo 4.3'te gösterilmektedir. Bu çalışmada s-HDPE ile sırasıyla % 10, % 20, % 30, % 40 G2 polimerini içeren karışımların (D11, D12, D13, D14) DSC eğrileri

incelendiğinde saf polimere kıyasla erime tepe noktalarının geri dönüşümlü ürünlerde 2-3 ^{o}C yüksek olduğu gözlemlenmektedir.Geri dönüştürülmüş PE (G2) oranının artışı erime noktasını çok fazla değiştirmemiştir. G2 oranı arttıkça erime entalpilerinde s-HDPE'ye kıyasla (ΔH=131 J/g) bir azalma gözlemlenmektedir. % 80 s-HDPE, % 20 G2, % 0,1 stabilizatör kullanılan D21 de ise stabilizatörün kullanılmadığı aynı formülasyona sahip D12'ye kıyasla erime tepe noktasında büyük bir değişiklik görülmemiştir. Stabilizatör ilavesinin erime noktasına fazlaca etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Ancak stabilizatör kullanılan D21 örneğinde D12'ye kıyasla erime entalpisi daha yüksektir.

Tablo 4.7: D11, D12, D13, D14, D21'in erime sıcaklıkları ve erime entalpileri.

Örnek	Peak (^{o}C)	Onset (^{o}C)	Offset (^{o}C)	ΔH_m (J/g)
D11 (%90 s-HDPE + %10 G2)	137,3	119,7	150,1	116,37
D12 (%80 s-HDPE + %20 G2)	139,3	120,4	151,0	72,78
D13 (%70 s-HDPE + %30 G2)	138,8	117,5	151,9	86,30
D14 (%60 s-HDPE + %40 G2)	136,5	118,0	147,8	110,78
D21 (%80 s-HDPE + %20G2 + %0,1 Stabilizatör)	138,6	120,7	150,9	92,31



Şekil 4.2: D11, D12, D13, D14 ve D21 örneklerine ait erime endotermleri.

% 80 s-HDPE ile % 20 G2 kullanılan B6 ve % 80 s-HDPE ile % 20 G3 kullanılan B7 boru örneklerine ait DSC analizi sonucunda elde edilen erime sıcaklıkları ve erime entalpileri Tablo 4.8'de verilmektedir. Bu örneklerde % 20 oranında G2 ve % 20 G3 kullanılnasının erime tepe noktasını değiştirmediği, bununla birlikte % 20 G3 kullanılan boru örneğinde erime entalpisinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum G3 hammaddesinin erime entalpisinin düşük olması ile açıklanabilir.

Tablo 4.8: B6 ve B7 boru örneklerinin erime sıcaklıkları ve erime entalpileri.

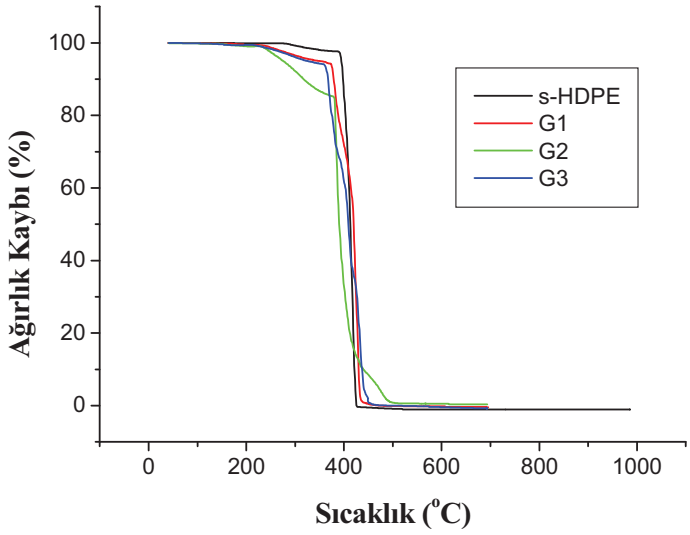
Örnek	Peak (^oC)	Onset (^oC)	Offset (^oC)	ΔH (J/g)
B6 (%80 s-HDPE + %20 G2)	137,7	119,7	151,2	132,29
B7 (%80 s-HDPE + %20 G3)	138,3	116,9	153,9	114,46

4.4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ ÇALIŞMALARI

Kaynaklarda polietilenin ısıl oksidatif bozunmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Polietilenin hava atmosferinde ısıtılmasıyla kütlesinde azalma olur. Yanma yaklaşık olarak 280 ^oC'de başlar ve sıcaklık arttıkça polietilenin kütlesi azalır. Polietilenin oksitadif ısıtılması sonucu H_2O ve CO_2 nin yanında hidrokarbonlar da oluşur [64]. 264 - 289 ^oC sıcaklık aralığında polietilenin havada ısıl bozunması sonucu oluşan ürünler; CO_2, H_2O, eten, propen, propan, siklopropan, büten, bütan, penten, pentan, hekzen, hekzan, hepten, heptan, okten, oktan, metanol, etanol, furan, tetrahidrofuran, formaldehit, asetaldehit, propanal, akrolein, bütanal, isobütanal, pentanal, aseton, metil vinil keton, metil etil keton, 2-pentanon, 2-hekzanon, 2-heptanon, formik asit, asetik asit, propionik asit, akrilik asit, bütirik asit, izovalerik asit, hidroksivalerik asit, krotonik asit, kaproik asit, butirolakton, valerolaktondur [65].

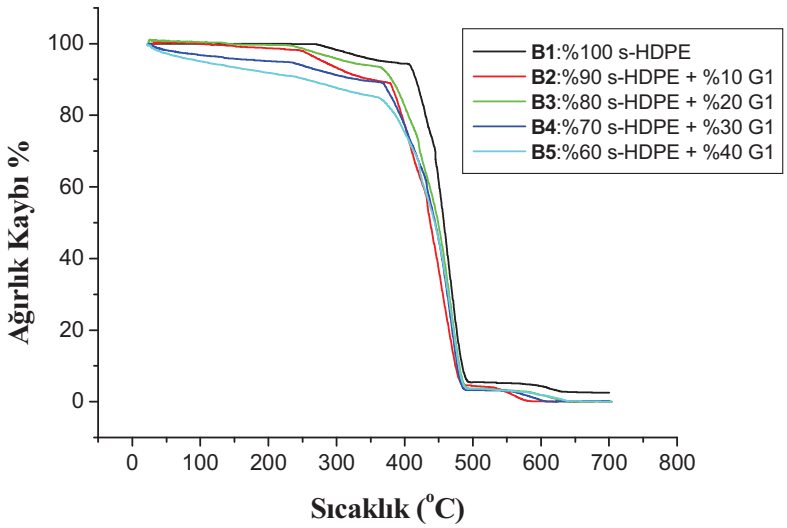
Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda hammaddeler olan s-HDPE, G1, G2, G3 polimerleri ve çeşitli oranlarda geri dönüşümlü hammadde ile hazırlanmış boru numunelerinden alınan örneklerin TGA analizleri gerçekleştirilerek, geri dönüşümde kullanılan hammaddenin türüne ve miktarına bağlı olarak endüstride üretilen boru örneklerinin ısıl dayanımlarındaki farklanmalar incelenmiştir.

Şekil 4.3'te s-HDPE ve geri dönüşümlü PE'lerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı termogramı verilmiştir. Geri dönüşümlü PE'lerin sıcaklık artışıyla bozunma davranışları s-HDPE'nin bozunma davranışına benzer çıkmıştır. Tüm hammaddeler yaklaşık 300 ^{o}C'de bozunmaya başlamış ve yaklaşık 400 ^{o}C'de hızla bozunarak ağırlığını önemli ölçüde kaybetmiştir. 600-700 ^{o}C arasında ise tamamen bozunmuştur.



Şekil 4.3: Saf HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'lerin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı termogramı.

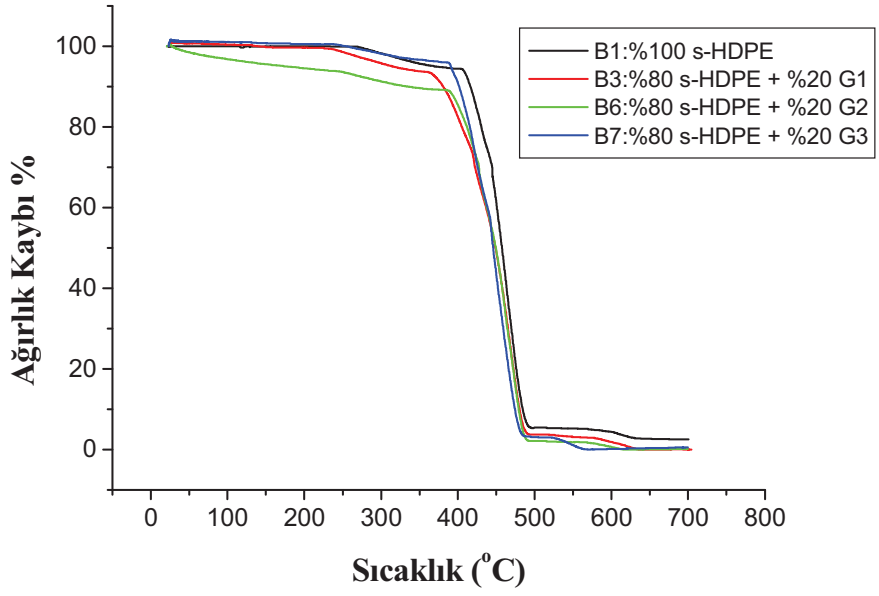
Şekil 4.4'te s-HDPE ve farklı oranlarda G1 kullanılmasıyla hazırlanan boru örneklerinin sıcaklığa bağlı ağırlık kayıpları görülmektedir.



Şekil 4.4: s-HDPE ve G1 ile hazırlanan boru örneklerinin sıcaklığa bağlı ağırlık kayıpları termogramı.

%20 G2 içeren B6 boru örneği, % 100 s-HDPE'den yapılan B1 boru örneğine benzer bir şekilde bozunmuştur. Fakat B6 örneğinin bozunması daha erken ve daha hızlı olmuştur.

Şekil 4.5'te % 20 oranında geri dönüştürülmüş PE'ler içeren boru örneklerinin s-HDPE ile karşılaştırmalı TGA eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.5: B1, B3, B6 ve B7 boru örneklerinin ağırlık kaybı termogramı.

Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te görüleceği üzere gerek s-HDPE ve geri dönüştürülmüş G1, G2, G3 polimerleri gerekse çeşitli oranlarda G1, G2, G3 içeren boru örneklerinin TGA analizinde malzemelerin dört ana bozunma bölgesi içerdikleri gözlemlenmektedir. Tablo 4.9'da söz konusu boru örneklerinde bozunma bölgesi geçişlerinin hangi sıcaklık ve % ağırlık kayıplarında gerçekleştirildiği gösterilmektedir.

Tablo 4.9: Boru örneklerinin dört geçiş bölgesindeki sıcaklık ve % ağırlık kayıpları.

Örnek	Bileşim	I.Geçiş		II.Geçiş		III.Geçiş		IV.Geçiş	
		Sıcaklık (^oC)	Ağırlık Kaybı %	Sıcaklık (^oC)	Ağırlık Kaybı %	Sıcaklık (^oC)	Ağırlık Kaybı %	Sıcaklık (^oC)	Ağırlık Kaybı %
B1	%100 s-HDPE	271,8	0,1	406,0	5,8	444,5	29,1	493,6	94,6
B2	%90 s-HDPE + %10 G1	246,3	1,7	378,5	11,0	432,8	42,6	485,0	95,4
B3	%80 s-HDPE + %20 G1	236,2	0,5	365,7	6,6	419,0	27,5	489,3	96,1
B4	%70 s-HDPE + %30 G1	235,1	5,2	368,3	12,9	431,8	38,0	488,2	96,8
B5	%60 s-HDPE + %40 G1	239,4	9,1	360,9	14,9	422,2	33,7	480,4	96,3
B6	%80 s-HDPE + %20 G2	244,7	6,1	384,9	10,7	427,5	29,1	492,0	98,0
B7	%80 s-HDPE + %20 G3	236,7	0	390,7	3,9	443,0	43,0	486,7	96,7

Tablo 4.10'da s-HDPE ve farklı oranlarda G1 içeren boru örneklerinin TGA analizine göre belirli sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları listelenmektedir.

Tablo 4.10: Boru örneklerinin değişik sıcaklıklardaki % ağırlık kayıpları

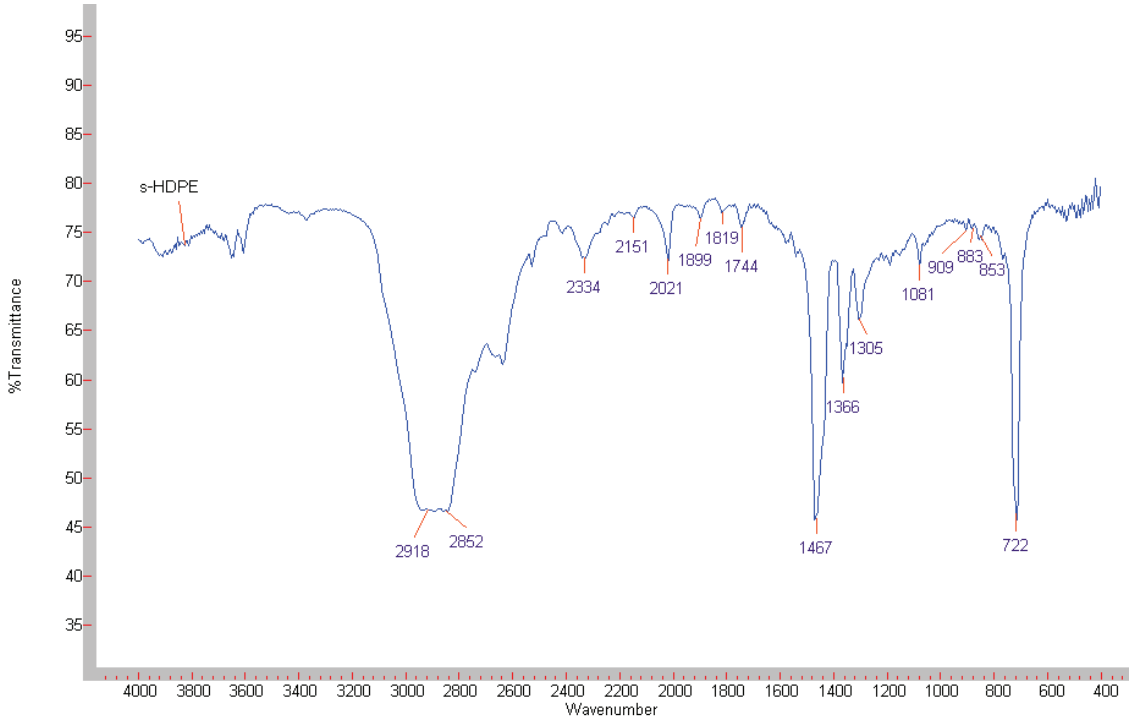
Örnek	Bileşim	Ağırlık Kaybı %						
		200 ^oC	**300 ^oC**	**400 ^oC**	**450 ^oC**	**500 ^oC**	**600 ^oC**	**700 ^oC**
B1	%100 s-HDPE	0	1,8	5,5	40,0	94,7	95,5	97,6
B2	%90 s-HDPE + %10 G1	1,4	6,7	23,0	64,0	95,5	100	100
B3	%80 s-HDPE + %20 G1	0,2	4,3	17,7	52,5	95,9	98,0	100
B4	%70 s-HDPE + %30 G1	4,7	8,7	23,0	55,0	96,8	99,6	100
B5	%60 s-HDPE + %40 G1	8,3	12,3	25,4	55,0	96,4	98,0	100
B6	%80 s-HDPE + %20 G2	5,5	8,7	14,9	51,3	98,0	99,2	100
B7	%80 s-HDPE + %20 G3	0	2,3	8,7	58,2	96,8	100	100

4.5. FTIR ANALİZLERİ

Örneklerin FTIR analizlerinde, dalga sayısı 400-4000 cm^{-1} aralığında değerlendirilmiştir. HDPE'ye ait karakteristik FTIR spektrumları Tablo 4.11'de verilmiştir [66,67].

Tablo 4.11: HDPE'nin karakteristik FTIR absorbsiyon frekansları [66, 67].

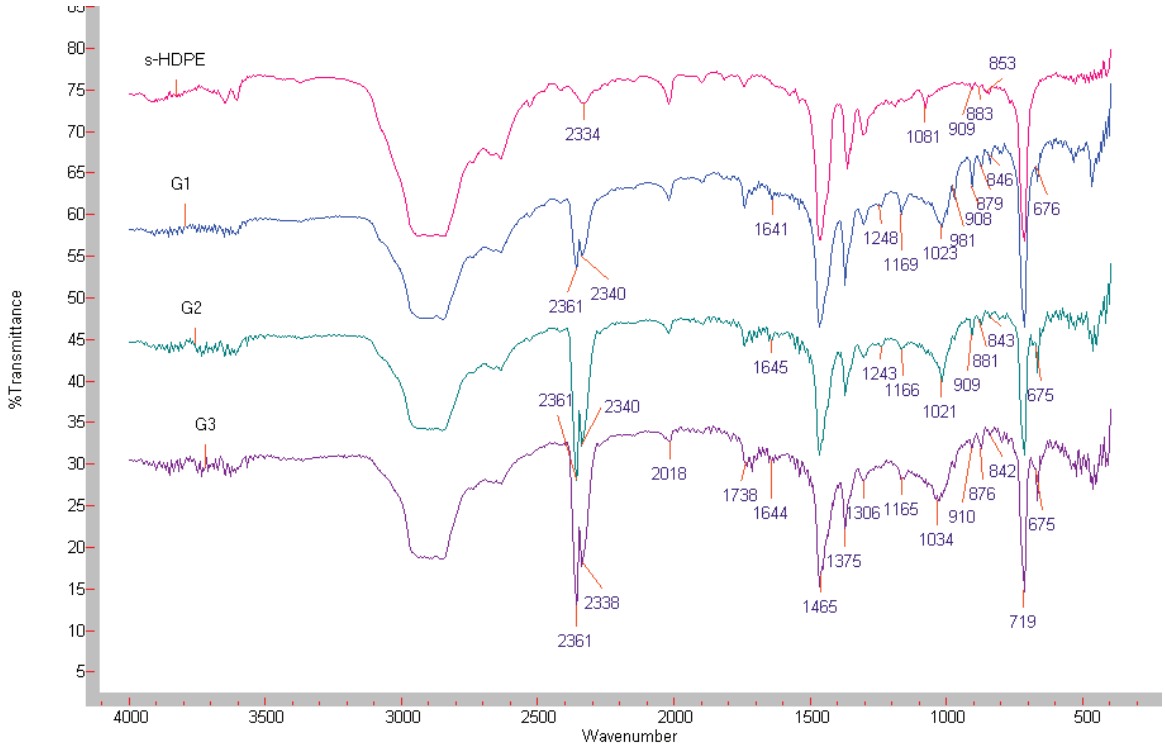
Frekans (cm^{-1})	**Faz**	**Görev**
720	Kristalin Amorf	Birim hücredeki iki zincirin CH_2 düzlem dışı sallanması CH_2 sallanması (rocking)
731	Kristalin	Birim hücredeki iki zincirin CH_2 düzlem içi sallanması
888	Amorf	CH_2 sallanması (rocking)
1050	Kristalin	CH_2 bükülmesi (twisting)
1078	Amorf	C-C gerilmesi (stretcing)
1176	Kristalin	CH_2 dalgalanması (wagging)
1303	Amorf	CH_2 dalgalanması
1353	Amorf	CH_2 dalgalanması
1368	Amorf	CH_2 dalgalanması
1463	Kristalin Amorf	CH_2 eğilmesi (bending) CH_2 eğilmesi
1473	Kristalin	CH_2 eğilmesi
1820	Kristalin	1100 veya 1130 + 720, 730 (zayıf) kombinasyonu
1894	Kristalin	CH_2 sallanmasının kombinasyonu. 1168 + 720, 730(zayıf)
2016	Her ikisi	1294 + 720, 730 (zayıf) kombinasyonu
2150	Her ikisi	CH_2'nin 1440 + 720, 730 (zayıf) veya 1100 + 1050
2850	-	CH_2 simetrik gerilme
2918	-	CH_2 asimetrik gerilme



Şekil 4.6: s-HDPE'nin FTIR spektrumu.

s-HDPE'ye ait FTIR spekrumu Tablo 4.11'deki bantlar göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, CH_2'nin düzlem dışı sallanmasından kaynaklanan bant s-HDPE'de 722 cm^{-1}de yer almaktadır. CH_2 sallanmasına ait bant s-HDPE'de 883 cm^{-1}de görülmektedir. C-C gerilmesi s-HDPE'de 1081 cm^{-1}de, CH_2 dalgalanması ise 1305 ve 1366 cm^{-1}de yer almaktadır. HDPE'nin CH_2 eğilmesine ait bant, s-HDPE'de 1467 cm^{-1}de görülmektedir. CH_2 simetrik gerilmesi ve CH_2 asimetrik gerilmesine ait bantlar sırasıyla s-HDPE'de 2852 ve 2918 cm^{-1}de yer almaktadır.

s-HDPE ve geri dönüştürülmüş hammaddelerin FTIR spektrası (Şekil 4.7) incelendiğinde, geri dönüştürülmüş polietilenlerde s-HDPE'ye ait karakteristik bantların mevcut olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7: Hammaddelerin FTIR spektrası (saf HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'ler)

s-HDPE'den farklı olarak geri dönüştürülmüş PE'lerde 876 ve 675 cm^{-1} de zayıf pikler görülmüştür. s-HDPE'de bulunan 1081 cm^{-1} pikinin yerini, G1'de küçük ve orta şiddetli 1023 ve 1169 cm^{-1} pikleri, G2'de 1021 ve 1166 cm^{-1} pikleri, G3'te 1034 ve 1165cm^{-1} pikleri almıştır. s-HDPE'den farklı olarak G1'de 1641 cm^{-1}de, G2'de 1645 cm^{-1}de, G3'te ise 1644 cm^{-1}de orta şiddette bir pik görülmüştür. s-HDPE'de görülen 2334 cm^{-1} bandının yerine tüm geri dönüştürülmüş PE'lerde 2360 cm^{-1} ve 2340 cm^{-1}de keskin iki pik görülmüştür.

PE'de yaygın olarak kullanılan Irganox 1010 ve Irgafos 168 antioksidantlarının karakteristik bantları sırasıyla 1740 ve 850 cm^{-1}dir [68]. s-HDPE'de ve tüm geri dönüştürülmüş PE'lerde Irganox 1010 ve Irgafos 168 stabilizatörlerine ait olan 1740 cm^{-1} ve 850 cm^{-1} bantları da bulunmaktadır.

4.6. MEKANİK ÖZELLİKLER

Boru ve plakalardan hazırladığımız kaşık örneklerinin bileşimi, Elastik Modül (N/mm^2), Çekme Dayanımı (N/mm^2), Kopma Dayanımı (N/mm^2) değerleri Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te verilmektedir. Tablodaki veriler, daha kolay anlaşılması açısından Şekil 4.10 - Şekil 4.21'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Örneklerin E-Modül, Çekme Dayanımı ve Kopma Dayanımı değerleri.

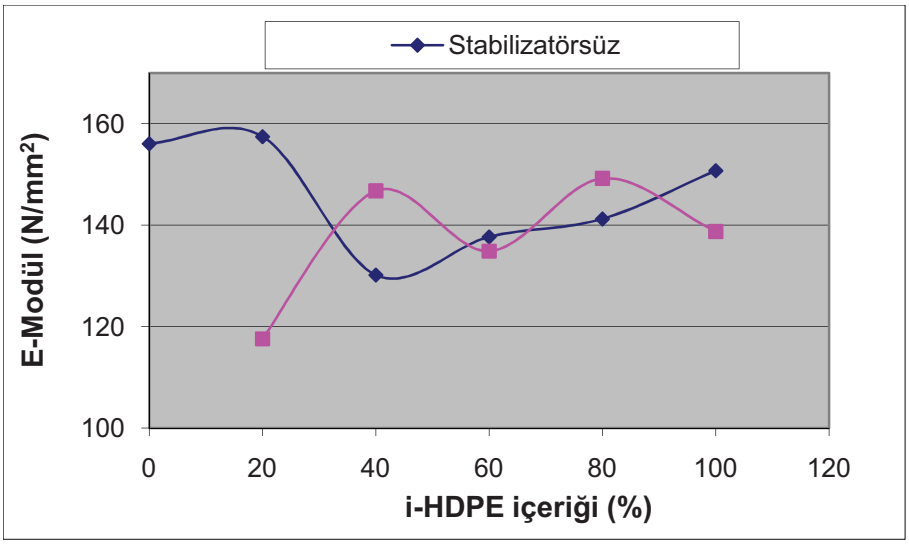
Örnek Kodu	**Örnek Bileşimi**	**Elastik Modül (N/mm^2)**	**Çekme Dayanımı (N/mm^2)**	**Kopma Dayanımı (N/mm^2)**
D1	% 100 s-HDPE	156,1	23,4	19,8
D2	% 80 s-HDPE + % 20 i-HDPE	157,6	22,8	17,6
D3	% 60 s-HDPE + % 40 i-HDPE	130,2	22,3	17,3
D4	% 40 s-HDPE + % 60 i-HDPE	137,7	22,5	16,2
D5	% 20 s-HDPE + % 80 i-HDPE	141,2	24,0	19,0
D6	% 100 i-HDPE	150,7	24,8	19,1
D7	%90 s-HDPE + %10 G1	117,9	21,5	18,8
D8	% 80 s-HDPE + % 20 G1	111,1	19,1	16,3
D9	% 70 s-HDPE + % 30 G1	96,2	18,8	15,7
D10	% 60 s-HDPE + % 40 G1	95,8	18,1	14,4
D11	% 90 s-HDPE + % 10 G2	125,8	23,9	21,3
D12	% 80 s-HDPE + % 20 G2	123,0	20,3	16,3
D13	% 70 s-HDPE + % 30 G2	121,1	20,0	13,2
D14	% 60 s-HDPE + % 40 G2	109,3	21,1	15,0
D15	% 90 s-HDPE + % 10 G3	113,3	20,4	14,8
D16	% 80 s-HDPE + % 20 G3	113,8	19,5	13,8
D17	% 70 s-HDPE + % 30 G3	117,8	19,3	12,1
D18	% 60 s-HDPE + % 40 G3	114,4	19,2	11,6
D19	% 80 s-HDPE + % 20 i-HDPE + % 0,1 St.	157,7	26,4	25,4
D20	% 80 s-HDPE + % 20 G1 + % 0,1 St.	111,1	20,8	19,6
D21	% 80 s-HDPE + % 20 G2 + % 0,1 St.	123,0	24,9	24,8
D22	% 80 s-HDPE + % 20 G3 + % 0,1 St.	113,8	23,1	22,3
D23	% 60 s-HDPE + % 40 i-HDPE + % 0,1 St.	146,8	27,7	27,1
D24	% 40 s-HDPE + % 60 i-HDPE + % 0,1 St.	134,9	29,7	29,5
D25	% 20 s-HDPE + % 80 i-HDPE + % 0,1 St.	149,2	28,1	27,6
D26	%100 i-HDPE + % 0,1 St.	138,8	25,2	24,8
D27	% 80 s-HDPE + % 20 i-HDPE + % 0,05 St.	111,7	24,0	23,4
D28	% 80 s-HDPE + % 20 i-HDPE + % 0,2 St.	125,0	26,8	26,8
D29	% 80 s-HDPE + % 20 i-HDPE + % 0,4 St.	150,4	27,7	27,6

Tablo 4.13: Boru örneklerin E-Modül, Çekme Dayanımı ve Kopma Dayanımı değerleri.

Örnek Kodu	Örnek Bileşimi	Elastik Modül (N/mm^2)	Çekme Dayanımı (N/mm^2)	Kopma Dayanımı (N/mm^2)
B1	% 100 s-HDPE	123,8	20,3	22,4
B2	% 90 s-HDPE + %10 G1	Test edilemedi	Test edilemedi	Test edilemedi
B3	% 80 s-HDPE + %20 G1	79,0	13,7	3,3
B4	% 70 s-HDPE + %30 G1	Test edilemedi	Test edilemedi	Test edilemedi
B5	% 60 s-HDPE + %40 G1	Test edilemedi	Test edilemedi	Test edilemedi
B6	% 80 s-HDPE + %20 G2	100,3	20,1	19,1
B7	% 80 s-HDPE + %20 G3	90,1	19,4	17,9

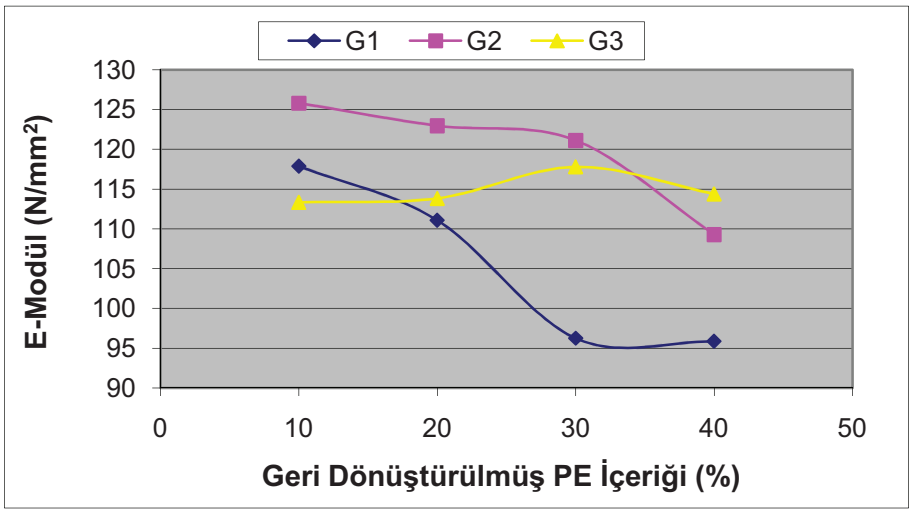
4.6.1. E-Modül

Laboratuvar ölçekli ekstruderde % 100 s-HDPE ve s-HDPE ile i-HDPE'nin % 20, % 40, % 60, % 80, % 100 oranlarında hazırlanan D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 örneklerinden alınan kaşık numunelerinin e-modül değerleri ile aynı oranlarda s-HDPE ve i-HDPE'nin % 0,1 stabilizatör içeren D19, D23, D24, D25 ve D26 örneklerinin e- modül değerleri Şekil 4.7'de grafiksel olarak karşılaştırılmıştır. Geri dönüşüm içeriğinin artması e-modül değerini çok fazla değiştirmemiştir. % 0,1 stabilizatör içeren örneklerin e-modülleri stabilizatörsüz olan örneklerin e-modül değerine yakın çıkmıştır.



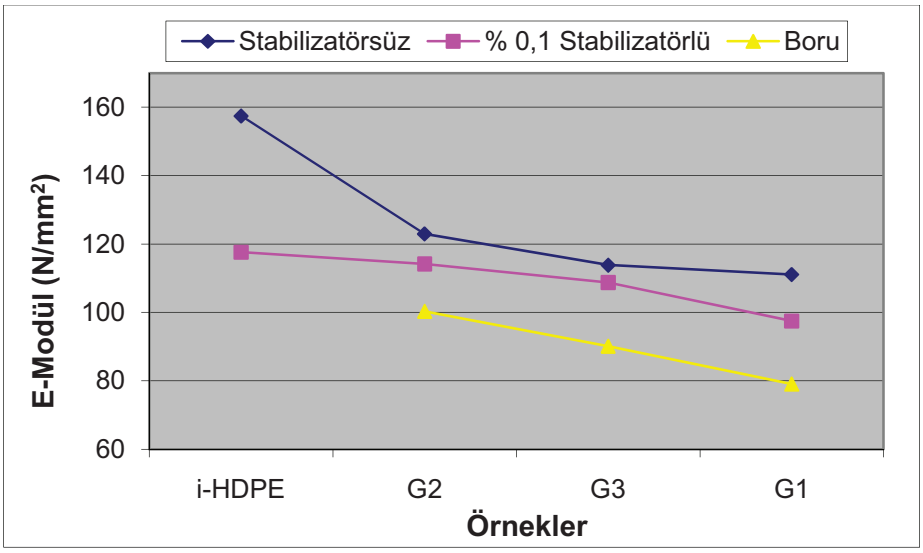
Şekil 4.8: Saf HDPE ve işlenmiş HDPE'nin belli oranlardaki karışımlarının stabilizatör içeriğine bağlı E-modül grafiği.

Saf HDPE'nin % 10, % 20, % 30, % 40 oranlarında farklı geri dönüştürülmüş PE içeren karışımlarının, geri dönüştürülmüş hammadde içeriğine bağlı e-modül grafiği Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Genel olarak geri dönüştürülmüş PE içeriğinin artmasıyla örneklerin e-modül değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. G2 içeren örneklerin e-modülü diğer örneklerden daha fazla çıkmıştır. G3 içeren örneklerde ise e-modülün geri dönüşüm içeriğinden çok fazla etkilenmediği görülmüştür.



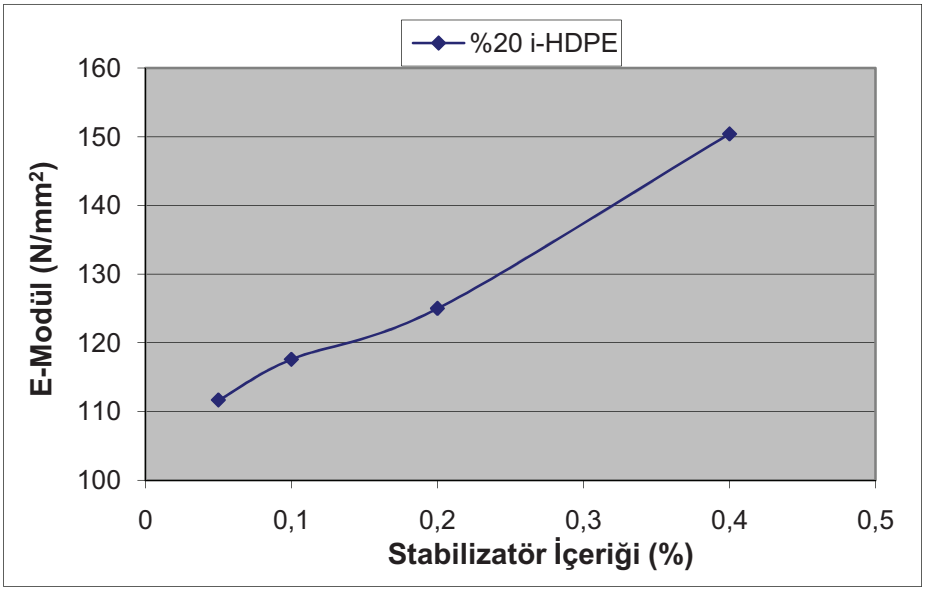
Şekil 4.9: Saf HDPE'nin geri dönüştürülmüş PE içeriğine bağlı E-modül grafiği

Şekil 4.10'da % 20 G1, G2 ve G3 içeren B3, B6 ve B7 boru örnekleri, % 20 i-HDPE, G1, G2 ve G3 geri dönüştürülmüş PE içeren stabilizatörsüz D2, D8, D12, D16 örnekleri ve % 20 i-HDPE, G1, G2 ve G3 geri dönüştürülmüş PE içeren % 0,1 satabilizatörlü D19, D20, D21, D22 örneklerinin e-modül grafiği verilmektedir. Grafikten stabilizatörün e-modül değerini düşürdüğü görülmektedir. Tüm örnekler için e-modülü en yüksek çıkan örnek i-HDPE ile hazırlanmış olan karışımlardır. Geri dönüştürülmüş PE'ler mukayese edilecek olursa en yüksek e-modül değerini veren örnek G2 ile hazırlanan karışımlardır. E-modülü en düşük olan örnek ise G1 ile hazırlanan karışımdır.



Şekil 4.10: % 20 geri dönüştürülmüş PE ve işlenmiş HDPE içeren saf HDPE'nin % 0,1 stabilizatörlü, stabilizatörsüz örneklerinin ve boru örneklerinin E-modül grafiği.

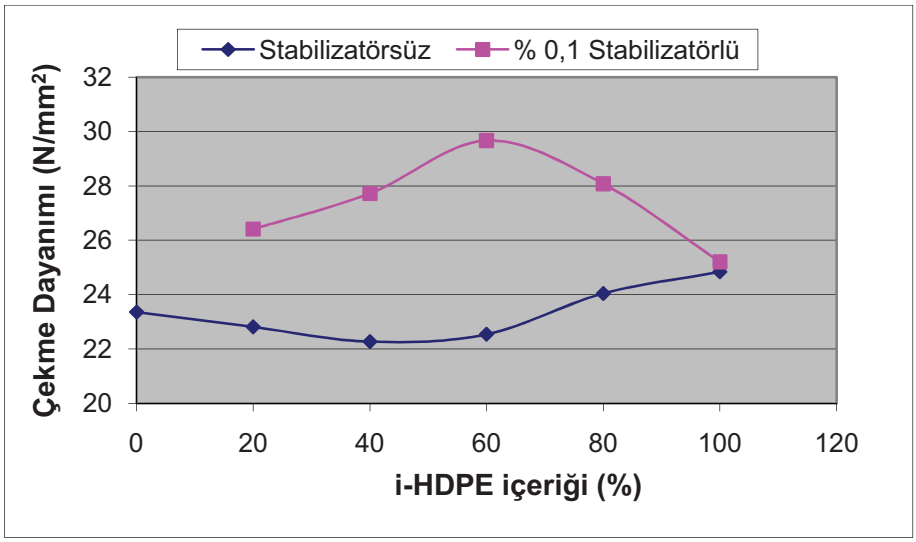
% 20 i-HDPE içeren s-HDPE karışımlarında ısı stabilizatörün içeriğinin artmasıyla e-modül değerlerinde önemli miktarda artış olmuştur (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: % 80 s-HDPE ve % 20 i-HDPE karışımının stabilizatör içeriğine bağlı E-Modül değişimi grafiği.

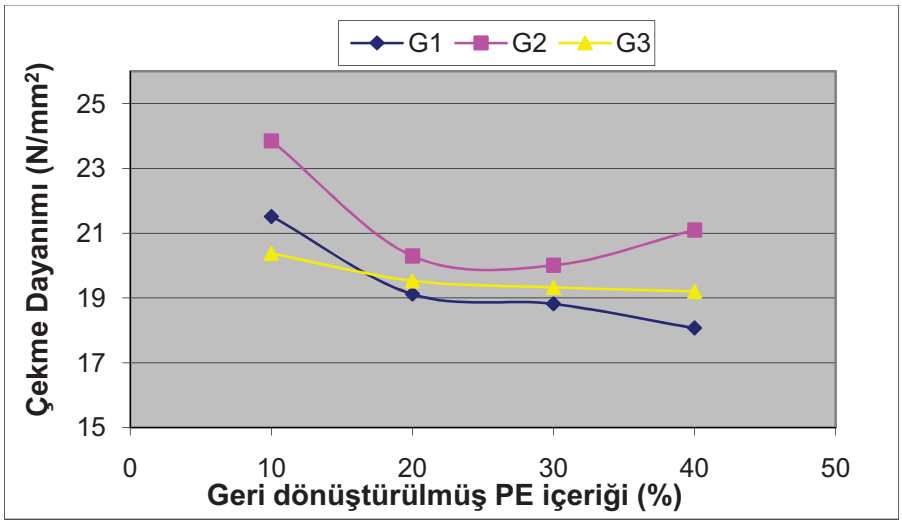
4.6.2. Çekme Dayanımı

Laboratuvar ölçekli ekstruderde % 100 s-HDPE ve s-HDPE ile i-HDPE'nin % 20, % 40, % 60, % 80, % 100 oranlarında hazırlanan D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 örnekleri ile aynı oranlarda s-HDPE ve i-HDPE'nin % 0,1 stabilizatör içeren D19, D23, D24, D25 ve D26 örneklerin çekme dayanımı değerleri Şekil 4.12'de grafiksel olarak gösterilmektedir. Stabilizatörsüz olan örneklerde, i-HDPE içeriğinin artmasıyla çekme dayanımında önemli ölçüde değişiklik olmamıştır. % 0,1 stabilizatör içeren örneklerin çekme dayanımı, stabilizatör içermeyen örneklerin çekme dayanımından daha yüksek çıkmıştır.



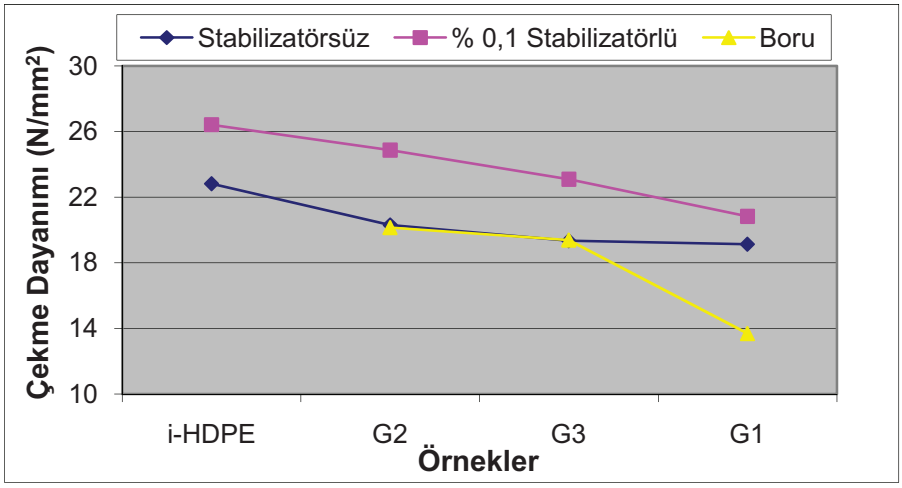
Şekil 4.12: Saf HDPE ve işlenmiş HDPE'nin belli oranlardaki karışımlarının stabilizatör içeriğine bağlı çekme dayanımı grafiği.

s-HDPE'ye % 10, % 20, % 30 ve % 40 oranlarında geri dönüştürülmüş polietilenler karıştırıldığında, geri dönüştürülmüş PE içeriğinin artmasıyla örneklerin çekme dayanımı değerleri azalmıştır. Geri dönüştürülmüş polietilen içeren örnekler arasında G2 içeren örneklerin çekme dayanımı en yüksek iken, çekme dayanımı en düşük olan örnek G1 içeren örneklerdir.



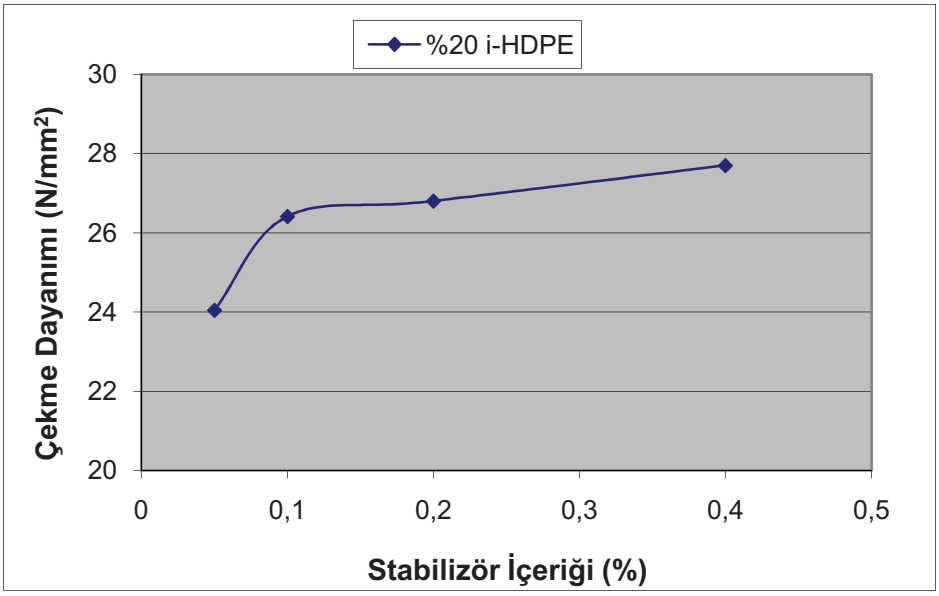
Şekil 4.13: Saf HDPE'nin geri dönüştürülmüş PE içeriğine bağlı çekme dayanımı grafiği.

Şekil 4.14'te stabilizatörün çekme dayanımına etkisi görülmektedir. % 0,1 stabilizatör içerikli örneklerin çekme dayanımının, stabilizatörsüz olarak hazırlanan % 20 geri dönüştürülmüş PE içeren boru ve plaka örneklerinin çekme dayanımından daha yüksek olduğu görülmektedir. Boru örnekleri ile plakadan hazırlanan örneklerin çekme dayanımı değerleri birbirine yakın çıkmış, yalnızca G1 içeren örnekler arasında fark çıkmıştır. % 20 G1 içeren boru örneğin yüzeyi gözenekli olduğu için çekme testi sırasında plakadan hazırlanan aynı oranda G1 içeren örneğin çekme dayanımından daha düşük bir değer göstermiştir.



Şekil 4.14: % 20 geri dönüştürülmüş PE ve işlenmiş HDPE içeren saf HDPE'nin % 0,1 stabilizatörlü, stabilizatörsüz örneklerinin ve boru örneklerinin çekme dayanımı grafiği.

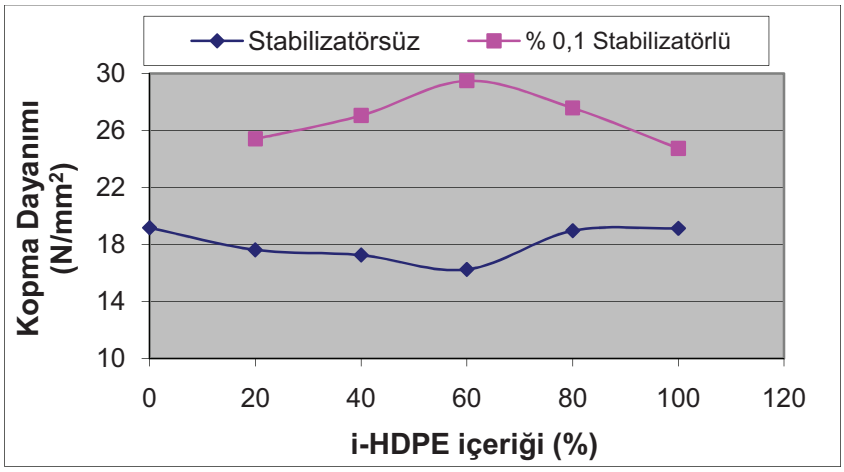
% 20 i-HDPE, % 80 s-HDPE karışımına % 0,05, % 0,1, % 0,2 ve % 0,4 oranlarında ısı stabilizatörü ilave edilerek hazırlanan örneklerin stabilizatör içeriğine bağlı çekme dayanımı değişimi grafiği Şekil 4.15'te verilmektedir. Grafik incelendiğinde karışımdaki stabilizatör içeriğinin artmasıyla çekme dayanımı değerlerinin de arttığı görülmektedir. Stabilizatör içeriğinin % 0,05'ten % 0,1'e artmasıyla çekme dayanımı önemli ölçüde artmıştır. Fakat % 0,1'den sonraki stabilizatör miktarı, çekme dayanımını çok fazla değiştirmeyerek bir miktar arttırmıştır.



Şekil 4.15: % 80 s-HDPE ve % 20 i-HDPE karışımının stabilizatör içeriğine bağlı çekme dayanımı değişimi grafiği.

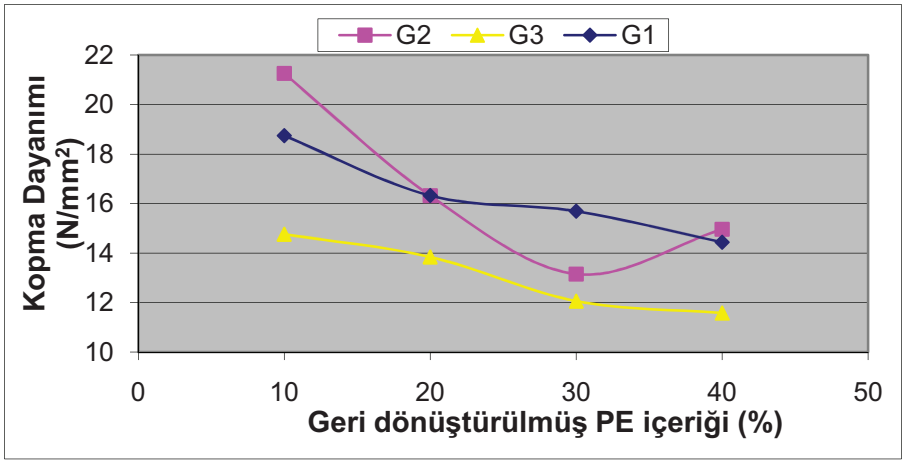
4.6.3. Kopma Dayanımı

% 100 s-HDPE ve s-HDPE ile i-HDPE'nin % 20, % 40, % 60, % 80, % 100 oranlarında hazırlanan D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 örneklerin ve aynı oranlardaki s-HDPE ve i-HDPE'nin % 0,1 stabilizatör içeren D19, D23, D24, D25 ve D26 örneklerin kopma dayanımları, çekme dayanımı değerlerine benzer bir şekilde çıkmıştır. i-HDPE içeriğinin artması kopma dayanımını çok fazla değiştirmezken, % 0,1 stabilizatör içeriği örneklerin kopma dayanımını önemli miktarda arttırmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16: s-HDPE ve i-HDPE'nin belli oranlardaki karışımlarının i-HDPE ve stabilizatör içeriğine bağlı kopma dayanımı grafiği.

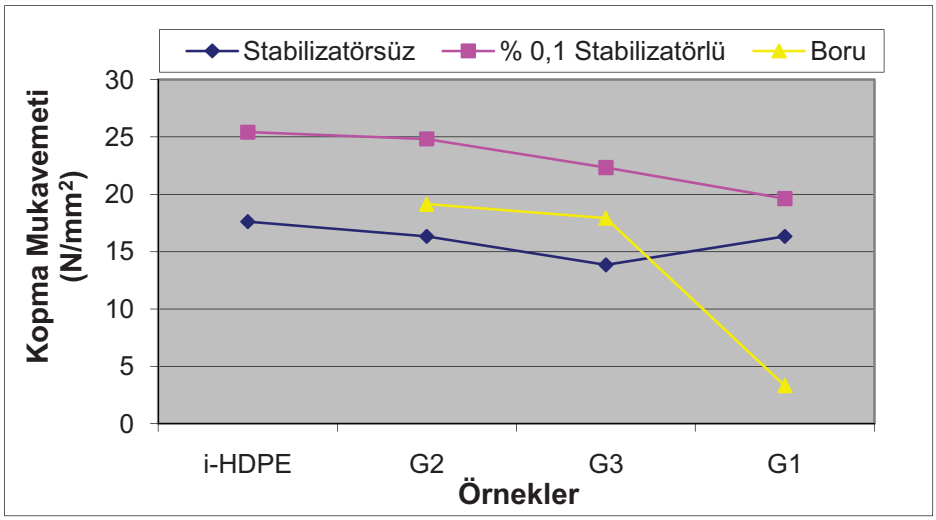
Şekil 4.17'de görüldüğü gibi saf HDPE'ye % 10, % 20, % 30 ve % 40 oranlarında geri dönüştürülmüş polietilenler karıştırıldığında geri dönüştürülmüş polietilen içeriğinin artması ile tüm karışımların kopma dayanımı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Üç farklı geri dönüştürülmüş polietilen kıyaslandığında G2'nin kopma dayanımının en yüksek ve G3'ün kopma dayanımının en düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.17: s-HDPE'nin geri dönüştürülmüş PE içeriğine bağlı kopma dayanımı grafiği.

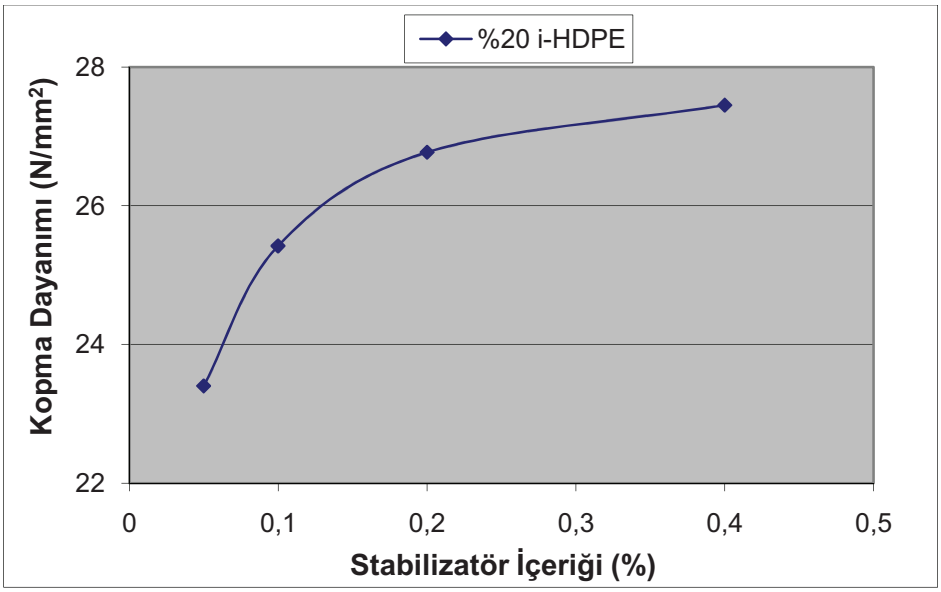
Şekil 4.18'de Laboratuvar tipi ekstruderde, işlenmiş ve geri dönüştürülmüş polietilenlerin saf polietilen ile ağırlıkça % 20 oranında karıştırarak hazırlanan

örneklerin, stabilizatör etkisini test etmek için aynı oranlardaki karışıma % 0,1 stabilizatör ilave ederek hazırlanan örneklerin ve endüstriyel ekstruderde hazırlanan saf polietilen ile % 20 geri dönüştürülmüş hammadde içeren boru örneklerinin kopma dayanımları grafiksel olarak gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde i-HDPE içeren örneğin kopma dayanımının geri dönüştürülmüş PE'ler içeren örneklerin kopma dayanımından daha yüksek olduğu; stabilizatör içeren örneklerin kopma dayanımının, stabilizatörsüz olan boru ve plaka örneklerin kopma dayanımından yüksek olduğu görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere örnekler arasında en yüksek kopma dayanımı gösteren geri dönüştürülmüş PE, G2'dir.



Şekil 4.18: % 20 geri dönüştürülmüş PE ve i-HDPE içeren saf HDPE'nin % 0,1 stabilizatörlü, stabilizatörsüz örneklerinin ve boru örneklerinin kopma dayanımı grafiği.

Stabilizatör içeriğinin etkisini anlayabilmek için hazırlamış olduğumuz % 20 i-HDPE, % 80 s-HDPE karışımına % 0,05, % 0,1, % 0,2 ve % 0,4 oranlarında eşit miktarda Irganox 1010 ve Irgafos 168 ısı stabilizatörleri ilave edilmiştir. Şekil 4.19'da görüldüğü üzere karışımdaki ısı stabilizatör içeriğinin artması ile kopma dayanımı değerleri de artmaktadır.



Şekil 4.19: % 80 s-HDPE ve % 20 i-HDPE karışımının stabilizatör oranına bağlı kopma dayanımı değişim grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması ile yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) boruların ekstrüzyon ile üretimi sırasında oluşan hurda ürünlerin ve piyasadan alınan geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilenlerin üretimde tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Laboratuvar ekstruderi ile yapılan çalışmalarda hurda (kırma) ürün niteliği taşıması amacıyla saf yüksek yoğunluklu polietilen (s-HDPE), işleme parametrelerine uygun olarak bir kez ekstruderden geçirilmiş ve işlenmiş yüksek yoğunluklu polietilen (i-HDPE) elde edilmiştir. i-HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'lerin özellikleri incelenerek saf polietilen ile belirli oranlarda karıştırılmıştır. Bu karışımlardan bir seri de değişik oranlarda kullanılan ısı stabilizatörleri ile hazırlanmış, böylece ısı stabilizatörünün geri dönüştürülmüş polietilenlerle yapılan ürünlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Endüstriyel ekstruderde ise üç farklı geri dönüştürülmüş PE (G1, G2, G3), s-HDPE'ye değişik oranlarda katılarak boru üretilmiş ve bu borulara bir takım test ve analizler yapılarak geri dönüşümün ürün özelliğine etkisi incelenmiştir.

s-HDPE, i-HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'lere uygulanan eriyik akış hızı (MFR) testi sonucunda, eriyik akış hızı değerleri s-HDPE<i-HDPE<G2<G3<G1 şeklinde çıkmıştır (Tablo 4.5). Geri dönüştürülmüş polietilenler ve i-HDPE'ler tekrar kullanılmak amacıyla işlendiğinde yüksek sıcaklıklarda molekül zincirleri kırılır ve daha düşük molekül ağırlığına sahip olurlar. Polimerlerin molekül ağırlığı azaldıkça akmaya karşı dirençleri de düşer, böylece daha yüksek eriyik akış hızına sahip olurlar. Bundan dolayı s-HDPE'nin eriyik akış hızı işlenmiş ve geri dönüştürülmüş polietilenlerin eriyik akış hızından daha düşüktür. i-HDPE'nin eriyik akış hızı s-HDPE'nin eriyik akış hızına çok yakın olduğu için hurda polietilen, üretim fireleri geri dönüştürülmüş polietilenlerden daha yüksek oranlarda s-HDPE'ye karıştırılarak, üretimde tekrar kullanılabileceği söylenebilir. Geri dönüştürülmüş polietlenler arasında erime akış hızı s-HDPE'ye en yakın olanı G2'dir. Diğer test ve analizler de göz önünde tutulduğunda polimerin yalnızca erime akış hızı testi bile geri dönüştürülmüş polietilenin üretimde kullanılıp kullanılamayacağı konusunda bilgi verebilir.

s-HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'lerin DSC analizleri neticesinde bu polietilenlerin erime sıcaklıklarında önemli derecede fark olmadığı, yaklaşık 1-2 ^{o}C fark olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.6 ve Şekil 4.1). Erime sıcaklığı s-HDPE'ye en yakın olan polimer G2'dir. Geri dönüştürülmüş PE'lerin erime entalpileri s-HDPE'den daha düşük çıkmıştır.

% 10, % 20, % 30, % 40 G2 içeren örnek D11, D12, D13 ve D14'ün DSC analizleri sonucunda erime sıcaklıkları birbirine yakın çıkmıştır (Tablo 4.7 ve Şekil 4.2). Geri dönüşüm oranının artışı erime sıcalığını önemli ölçüde değiştirmemiş, fakat erime entalpileri arasında fark oluşmuştur. % 0,1 stabilizatör ve % 20 G2 içeren D21 örneği ile % 20 G2 içeren stabilizatörsüz olan D12 örneğinin erime sıcaklıklık değerleri yakın çıkarken, D21'in erime entalpisi D12'nin erime entalpisinden yüksek çıkmıştır. % 20 G2 içeren B6 ve % 20 G3 içeren B7 boru örneklerinde de erime sıcaklıkları birbirine yakın çıkmıştır (Tablo 4.8). B7 örneğinin erime entalpisi B6 örneğinin erime entalpisinden yüksek çıkmıştır. Örnek D11, D12, D13, D14, D21, B6 ve B7'nin erime sıcaklıkları saf polietilenden 2-3 ^{o}C yüksek çıkmıştır (Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8).

s-HDPE ve G1, G2, G3 polimerlerinin hava atmosferinde TGA ile analizleri sonucunda geri dönüştürülmüş PE'lerin s-HDPE'ye benzer bozunma davranışı sergileyerek dört kademede bozunduğu, yaklaşık 300 ^{o}C'de ağırlık kaybının başladığı ve 600-700 ^{o}C arasında ise tamamen bozunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.3). s-HDPE'nin % 10, % 20, % 30 ve % 40 G1 içeren boru örneklerin hava atmosferinde ısıl bozunması sonucu örneklerdeki geri dönüşüm yüzdesinin artmasıyla ağırlık kaybının daha düşük sıcaklıklarda başladığı ve bozunma hızının arttığı görülmüştür (Şekil 4.4). % 20 oranında G1, G2 ve G3 içeren B3, B6 ve B7 boru örneklerinin oksidatif ısıl bozunması sonucu G2 içeren borunun diğerlerinden daha erken bozunmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4.5).

FTIR analizleri sonucu G1, G2 ve G3 geri dönüştürülmüş polietilenlerde HDPE' ait karakteristik bantların olduğu görülmüştür (Şekil 4.7). Ayrıca bu polimerlerde 800-1200 cm^{-1} bölgesinde s-HDPE'den farklı pikler görülmüştür. Bu bölgedeki bantların HDPE'nin geri kazanımında PP ve PET'ten gelebilecek safsızlıklardan

kaynaklanabileceği düşünülmektedir [60]. PET'te bulunan aromatik halkadaki C-H eğilmesine ait 873 cm^{-1} bandı, G1'de 879 cm^{-1}de, G2'de 881 cm^{-1}de, G3'te 876 cm^{-1}de bulunmaktadır. PET'te ki C-O gerilmesine ait 970 cm^{-1} bandı ve PP'ye ait 973 cm^{-1} bandı, geri dönüştürülmüş polietilenlerde 980 cm^{-1} de bulunmaktadır. PET'te bulunan aromatik halkada C-H eğilmesine ait 1016 cm^{-1} bandı G1'de 1023 cm^{-1} de, G2'de 1021 cm^{-1} de ve G3'te 1034 cm^{-1} de bulunmaktadır.

Örneklerin çekme testi sonucunda elde edilen Elastik Modül (N/mm^2), Çekme Dayanımı (N/mm^2) ve Kopma Dayanımı (N/mm^2), değerleri Tablo 4.12'te verilmektedir. % 10, % 30 ve % 40 G1 içeren B2, B4 ve B5 boru örneklerinin et kalınlıkları fazla olduğundan kaşık örneği alınamış, yüzeyleri pürüzlü ve gözenekli olduğu için çekme testi yapılmamıştır. % 100 s-HDPE ile yapılan B1 boru örneğinden sonra e-modülü, çekme dayanımı ve kopma dayanımı en yüksek çıkan boru örneği % 20 G2 içeren B6'dır (Tablo 4.13).

Saf HDPE'nin % 10, % 20, % 30, % 40 oranlarında farklı geri dönüştürülmüş PE içeren örneklerinde, geri dönüştürülmüş PE içeriğinin artmasıyla örneklerin e-modül değerlerinde düşüş olmuştur (Şekil 4.9). Geri dönüştürülmüş PE'ler arasında G2 içeren karışımların e-modül değeri en yüksek, G1 içeren karışımların e-modül değeri en düşük çıkmıştır.

% 20 geri dönüştürülmüş PE içeren boru örneklerinin e-modül değeri, stabilizatörsüz ve % 0,1 stabilizatörlü olan % 20 geri dönüştürülmüş PE içeren örneklerin e-modül değerinden düşük çıkmıştır (Şekil 4.10). Stabilizatörlü örneklerin e-modül değeri stabilizatörsüz örneklerin e-modül değerinden düşük çıkmıştır. Bu bilgilere dayanarak stabilizatör içeriğinin e-modül değerinde düşüşe neden olabileceği genellemesi yapılabilir. Yine tüm örnekler arasında e-modülü en yüksek olan i-HDPE, geri dönüştürülmüş PE'ler arasında ise G2 ile hazırlanan örneklerdir.

Stabilizatör içeriğine bağlı değişimi görmek için hazırlanan % 20 i-HDPE ile % 0,05, % 0,1, % 0,2 ve % 0,4 stabilizatör içeren örneklerde stabilizatör miktarının artmasıyla e-modül değerinde önemli artışlar olmuştur (Şekil 4.11).

Örneklerdeki geri dönüştürülmüş PE içeriğinin artmasıyla çekme dayanımı değerleri de azalmıştır. Çekme dayanımı; G2 ile hazırlanan örneklerde en yüksek, G1 ile hazırlanan örneklerde en düşük çıkmıştır (Şekil 4.13). Yani G2'nin akma noktasındaki dayanımı diğer iki örnekten daha iyidir.

% 20 geri dönüştürülmüş polimer içeren boru örnekleri ile yine aynı oranda geri dönüştürülmüş PE içeren stabilizatörsüz örneklerin çekme dayanımları çok yakın çıkmıştır, sadece G1 içeren boru örneğinin çekme dayanımı stabilizatörsüz olan aynı oranda G1 içeren örneğin çekme dayanımından daha düşük çıkmıştır. % 0,1 stabilizatör içeren i-HDPE ve geri dönüştürülmüş PE'ler ile hazırlanan karışımların çekme dayanımı boru ve stabilizatörsüz olan örneklerin çekme dayanımından daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.14).

Farklı stabilizatör oranıyla hazırlanan % 20 i-HDPE içeren örneklerde ise stabilizatör içeriğinin artmasıyla çekme dayanımı artmıştır (Şekil 4.15) .

s-HDPE'ye, % 10, % 20, % 30 ve % 40 oranlarında üç farklı geri dönüştürülmüş PE karıştırılarak hazırlanan örneklerde, geri dönüştürülmüş PE içeriğinin artmasıyla kopma dayanımları azalmıştır. G2 ile yapılan karışımların kopma dayanımları diğer iki geri dönüştürülmüş PE ile yapılan karışımların kopma dayanımından yüksek çıkmıştır (Şekil 4.17). G2 ile yapılan karışımların diğerlerine göre daha iyi mekanik dayanım göstermesi, bu geri dönüştürülmüş polietilenin üretimde diğerlerinden daha yüksek oranlarda kullanılabileceğini gösterir. G3 ile yapılan karışımların kopma dayanımı değerleri en düşük çıkmıştır.

% 20 geri dönüştürülmüş HDPE içeren stabilizatörsüz boru örneklerinin kopma dayanımı stabilizatörsüz hazırlanan % 20 geri dönüştürülmüş HDPE içeren plaka örneklerin kopma dayanımından yüksek çıkmıştır (Şekil 4.18). % 0,1 stabilizatör içeren % 20 geri dönüştürülmüş PE ve % 20 i-HDPE'li örneklerin kopma dayanımları ise diğer örneklerden çok daha yüksek çıkmıştır. Stabilizatörlü ve stabilizatörsüz yapılan karışımlarda i-HDPE'li karışımların kopma dayanımları, geri dönüştürülmüş PE'lerin kopma dayanımından yüksek çıkmıştır. Geri dönüştürülmüş PE'ler arasında da kopma dayanımı en yüksek olan örnek G2 ile yapılan karışımdır. Stabilizatörsüz örneklerin

kopma dayanımı s-HDPE'ye göre çok düşükken, stabilizatörlü örnekelerin kopma dayanımları s-HDPE'nin kopma dayanımından daha yüksek çıkmıştır. Bu da % 0,1 oranında kullanılan ısı stabilizatörünün bile kopma dayanımını önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir.

Isı stabilizatörü miktarının mekanik özelliklere etkisini inceleyebilmek için % 80 s-HDPE ile % 20 i-HDPE karışımlarına % 0,05, % 0,1, % 0,2 ve % 0,4 oranında ısı stabilizatörleri karıştırılmıştır. Örneklerdeki ısı stabilizatörünün miktarı arttıkça kopma dayanımı da artmıştır. Kopma dayanımı değerinde, % 0,1 stabilizatör içeriğinden sonra önemli değişiklik olmamıştır (Şekil 4.19). Bu yüzden ürün maliyetini de düşünürsek % 0,1 stabilizatör içeriğinin ürün özelliğini iyileştirmek için optimum bir değer olabileceği söylenebilir.

Sonuç olarak;

- Üretim sırasında oluşan hurda polimerin veya piyasadan temin edilen geri dönüştürülmüş polimerlerin üretimde kabul edilebilir ürünler vermek üzere kullanılıp kullanılmayacağı, hangi oranlarda kullanılabileceği belirli testler ve analizler yapılarak tespit edilebilecektir. Böylece herhangi bir geri dönüştürülmüş ya da hurda plastiğin üretimde denenerek olumsuz sonuçlar alınmasıyla meydana gelebilecek zararın önüne geçilecektir.
- Geri dönüştürülmüş poletilenin s-HDPE ile olan karışımlarında, geri dönüşüm oranının artmasıyla ürünlerin mekanik dayanımlarında azalma olduğu görülmüştür. Bu durum geri dönüştürülmüş polietilenlerin, geri dönüşüm işlemiyle mekanik özelliklerinin zayıfladığını göstermektedir. Kopma dayanımı molekül ağırlığıyla doğrudan ilişkilidir. Molekül ağırlığı ne kadar büyük olursa moleküller arası çekim de o kadar fazla olur ve polimer molekülü arasındaki zincir dolaşıklığı da artar. Böylece molekülleri ayırmak için daha yüksek enerji gerekir, bu durum daha yüksek kopma dayanımı değerleri ile sonuçlanır [51]. Geri dönüştürülmüş polimerlerin geri dönüşüm işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda molekül zincirleri kırılır ve molekül ağırlıkları azalır. Bu sebeple saf polimerden daha düşük molekül ağırlığına sahip olan geri dönüştürülmüş polimerin mekanik özellikleri daha zayıf olur.

- s-HDPE ile geri dönüştürülmüş PE'lerin değişik oranlardaki karışımlarına ısı stabilizatörleri ilave ederek elde edilen ürünlerde mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğu ve stabilizatör içeriğinin artmasıyla kopma dayanımı, çekme dayanımı gibi değerlerin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca stabilizatör içeriğinin % 0,1 değerinden sonra ürünlerin mekanik özelliklerinde çok fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu sebeple, söz konusu polimer malzemeler için % 0,1 stabilizatör içeriğinin mekanik özellikleri iyileştirmek için optimum bir değer olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

1. THE PLASTICS PIPE INSTITUTE, 2007, *Handbook of Polyethylene Pipe*, 469-499-1044.

2. CHANDA, M., ROY, S.K., 1940, *Plastic Fabrication and Recycling*, CRC Press, South Carolina, 987-1-4200-8062-9.

3. CRAN, M.J., 2004, *Characterization and Optimization of Polyethylene Blends*, Victoria University, Australia.

4. http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/polymer.htm, Ziyaret Tarihi 08 Haziran 2011.

5. PEACOCK A.J., 2000, *HandBook of Polyethylene Structures,Properties, and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 0-8247-9546-6.

6. KRICHELDORF, H.R., NUYKEN, O., SWIFT, G., 2005, *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker Inc., New York, 0-8247-5473-5.

7. CHENG, J.J., 2008, *Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics*, University of Waterloo, Canada.

8. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymerbasics/printall.php, Ziyaret Tarihi 08.06.2011.

9. MALLOY, ROBERT A., 1994, *Plastic Part Design for Injection Molding: An Introduction*, Hanser Verlag, New York, 1-56990-129-5.

10. CLOETE, J., 2004, *Synthesis and Applications of Functionalized Pyridinyl Imine Complexes of Palladium*, University of the Western Cape, South Africa.

11. BAJGU, C.S., SIVARAM, S., 2000, The evolution of new generation 'single-site' Ziegler–Natta polymerization catalysts, *Current Science*, Vol.78, No.11.

12. BUKATOV, G.D., ZAKHAROV, V.A., BARABANOV, A.A., 2005, Mechanism of Olefin Polymerization on Supported Ziegler–Natta Catalysts Based on Data on the Number of Active Centers and Propagation Rate Constants, *Kinetics and Catalysis*, Vol.46, No.2.

13. ROSEN, S.L, 1993, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley&Sons Inc., New York, 0-471-57525-9.

14. ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, John Wiley&Sons Inc., New York, 0-471-27400-3.

15. XIA, W., TONOSAKI, K., TANIIKE, T., TERANO, M., FUJITANI, T., LIU, B., 2008, Copolymerization of Ethylene and Cyclopentene with the Phillips CrO_x/SiO_2 Catalyst in the Presence of an Aluminum Alkyl Cocatalyst, *Journal of Applied PolymerScience*, Vol.111, 1869-1877.

16. FANG, Y., LIU, B., TERANO, M., 2006, Various Activation Procedures of Phillips Catalyst for Ethylene Polymerization, *Kinetics and Catalyst*, Vol.47, No.2.

17. XIA, W., LIU, B., FANG,Y., HASABE, K., TERANO, M., 2006, Unique polymerization kinetics obtained from simultaneous interaction of Phillips $Cr(VI)O_x/SiO_2$ catalyst with Al-alkyl cocatalyst and ethylene monomer, *Journal of Molecular Catalysis*, 256, 301-308.

18. IKEDA, H., MONOI, T., SASAKI, Y., 2002, Performance of the $Cr[CH(SiMe_3)_2]_3/SiO_2$ Catalyst for Ethylene Polymerization Compared with the Performance of the Phillips Catalyst, *Journal of Polymer Science*, Vol.41, 413-419.

19. KIMMENADE, E.M.E, 2006, *Ethylene polymerization over flat Phillips model catalysts*, Universiteitsdrukkerij, Netherlands, 90-386-2718-1.

20. MENEGHETTI, S.P.M., MENEGHETTI, M.R., OLIVERIA, O.B.O, BRANDAO, S.T., FREITAS, A.J.D., 2008, Polymerization of ethylene, at high-temperature and high-pressure, in the presence of metallocene catalytst, *GFP,* hal-00325339, version 1-29.

21. LIN, C., 2000, Control of polymer particle size by supported metallocene catalysts,*Catalysis Letters*, 68, 63-65.

22. COUTINHO, F.M.B, IWAMOTO, R.K., COSTA, M.A.S., MARIA, L.C.S., 1998, Polymerization of ethylene by chromium acetylacetonate/methylaluminoxane catalyst system, *Polymer Bulletin*, 40, 695-700.

23. HA, J.W., CHU, K.J., 1997, A Study on the Ethylene Polymerization and Ethylene Copolymerization with Different Kinds of Catalysts, *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, Vol.3, No.2, 113-118.

24. PALACKAL, J.S., RAQABAH, A.A., Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerization, Saudi Arabia.

25. NAKAYAMA, Y., SHIONO, T., 2005, Developments of Chiral Metallocenes as Polymerization Catalysts, *Moleculs*, 10, 620-633.

26. CHUNG, J.S., TAIROVA, G., ZHANG, Y., HSU, J.C., MCAULEY, K.B., BACON, D.C., 2002, Polymer-Supported Metallocene Catalysts for Gas-Phase Ethylene Polymerization, *Korean J. Chem. Eng.,* 19(4), 597-600.

27. NOURI, M.R., HAY, J.N., 2004, Effect of Orientation on Mechanical Properties of Metallocene Polyethylenes, *Irnian Polymer Journal*, 13(6), 521-530.

28. ZOHURI, G., JAMJAH, R., AHMADJO, S., 2005, Polymerization of Ethylene Using Cp_2ZrCl_2 Metallocene and Methylaluminoxane Homogeneous Catalyst System, *Irnian Polymer Journal,* 14(2), 111-116.

29. SAVAŞÇI, Ö.T., UYANIK, N., AKOVALI, G., 2008, *Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi,*PAGYAY Yayıncılık, İstanbul, 975-6816-02-8.

30. MALPASS, D.B., 2010, *Introduction to Industrial Polyethylene*, John Wiley & Sons Inc., 978-0-470-62598-9.

31. BILLMEYER, F.W., 1984, *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., Canada, 471-03196-8.

32. VASILE, C., PASCU, M., 2005, *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology Limited, Shrewsbury, 1-85957-493-9.

33. GOODSHIP, V., 2007, *Introduction to Plastics Recycling*, Smithers Rapra, UK, 978-1-84735-078-7

34. REYNE, M., 2008, *Plastic Forming Processes*, ISTE Ltd, John Wiley & Sons Inc., UK, USA, 978-1-84821-066-0.

35. CRAWFORD, R.J., 1998, *Plastics Engineering*, Elsevier Butterworth-Heinemann, UK, 0 7506 3764 1.

36. TURELL, M.B., BELLARE, A., 2004, A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene, *Biomaterials*, 25, 3389–3398.

37. CHANDA, M., ROY S.K., 1998, *Plastic Technology Handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, 0-8247-0066-X.

38. OSSWALD, T.A., ORTIZ, J.P.H., 2006, *Polymer Processing Modelling and Simulation*, Hanser Publishers, Munich, 978-1-56990-398-8.

39. HEGBERG, B.A., BRENNIMAN, G.R., HALLENBECK, W.H., 1992, *Mixed Plastics Recycling Technology, Noyes Data Corporation*, USA, O-8155-1297-X.

40. WHITE, J.L., CHOI, D.D., 2005, *Polyolefins - Processing, Structure Development, and Properties*, Hanser Publishers, Munich, 1-56990-369-7.

41. BLOMSTER, T.J., STANIMIROV, M., 2004, Continuously extruded long length polyethylene pipes for seawater intakes and marine outfalls, *Desalination* 166, 275–286.

42. LESKOVICS, K., KOLLAR, M., BARCZY, P., 2006, A study of structure and mechanical properties of welded joints in polyethylene pipes, *Materials Science and Engineering,* A 419, 138–143.

43. KRISHNASWAMY, R.K., 2005, Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (HDPE) pipes, *Polymer*, 46, 11664–11672.

44. KRISHNASWAMY, R.K., 2007, Influence of Wall Thickness on the Creep Rupture Performance of Polyethylene Pipe, *Polymer Engineering and Science*, 47, 516–521.

45. RAUWENDAAL, C., 2001, *Polymer Exstrusion*, Hanser Gardner Publications, Munich, 1-56990-321-2.

46. GILES, H.F., WAGNER, J.R., 2005, *Extrusion : The Definitive Processing Guide and Handbook*, William Andrew Inc., New York, 0-8155-1473-5.

47. RODRIGUEZ, F., 1982, *Principles of Polymer Systems,* Hemisphere Publishing Corporation, Singapore, 0-07-Y66514-1.

48. FRANKEL, M., 2010, *Facility Piping Systems Handbook For Industrial, Commercial, and Healthcare Facilities*, McGraw-Hill Companies Inc., USA, 978-0-07-159721-0.

49. CLARK, J.H., 1999, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, The Royal Society of Chemistry, UK, 0-85404-531-7.

50. AHMED, N., KHAN, J.H., 2002, Effect of Recycling of Thermoplastics: Evaluation of the Properties of Mixture of Virgin and Recycling HDPE, *The 6th Saudi Engineering Conference*, Saudi Arabia, Vol.2, 359-368.

51. SHROFF, A.P., 1999, *Recycling of High Density of Polyethylene*, UMI, USA, UMI No:1396117.

52. LEIDNER, J., 1981, *Plastics Waste Recovery of Economic Value*, Marcel Dekker Inc., Canada, 0-8247-1381-8.

53. HARPER, C.A., 1999, *Modern Plastics Handbook*, McGraw-Hill Companies Inc., New York, 0-07-026714-6.

54. SALEM, S.M.A., LETTEIERI, P., BAEYENS, J., 2009, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, 29, 2625–2643.

55. BURILLO, G., CLOUGH, R.L., CZVIKOVSZKY, T., GUVEN, O., MOEL, A.L., LIU, R., SINGH, A., YANG, J., ZAHARESCU, T., 2002, Polymer recycling: potential application of radiation technology, *Radiation Physics and Chemistry*, 64, 41–51.

56. SIDDIQUE, R., KHATİB, J., KAUR, I., 2008, Use of recycled plastic in concrete: A review, *Waste Management*, 28, 1835–1852.

57. DINTCHEVA, N.T., JILOV, N., MANTIA, F.P.L., 1997, Recycling of plastics from packing, *Polymer Degrudatron and Stuhilriy,* 57, 191-203.

58. PARMAR, H., 2007, *Rheology of Peroxide Modified Recycled High Density Polyetylene* , RMIT University, Australia.

59. ÇEVRE ve ORMAN BAKANLIĞI, Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 24.06.2007 Resmi Gazete Sayısı: 26562.

60. SCHEIRS, J., 1998, *Polymer Recycling :Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., USA, NY 10158-0012.

61. HARPER, C.A., 2006, *Handbook of Plastics Technologies The Complete Guide to Properties and Performance*, McGraw-Hill Companies Inc., USA, 0-07-149186-4.

62. Iso 527: Plastics-Determination of Tensile Properties, 1993, ICS: 83.080.01

63. DUSUNCELI, N., COLAK, O.U., 2006, High density polyethylene (HDPE): Experiments and modeling, *Mech Time-Depend Mater*, 10, 331–345.

64. GALLAGHER, P.K., 1998, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 0-444-82085-X.

65. BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., 1998, *Polymer Handbook*,

66. MARK, J.E., 1998, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, US.

67. GULMINE, J.V., JANISSEK, P.R., HEISE, H.M., AKCELRUD, L., 2002, Polyethylene Characterization by FTIR, *Polymer Testing*, 21, 557-563.

68. HUMMEL, D.O., 2002, *Atlas of Plastic Additives*, Springer-Verlag, Germany, 3-540-42414-8.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Malatya'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladıktan sonra 1999 yılında İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimime başladım. 2003 yılında lisans eğitimimi tamamlayarak özel sektörde iş hayatına atıldım. 2003-2008 yılları arasında çalıştığım şirketlerde Kalite Kontrol ve AR-GE mühendisi olarak görev yaptım. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.