



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMOPLASTİKLERİN BİRİNCİL GERİ DÖNÜŞÜMÜNDE GERİ
DÖNÜŞÜM ORANLARININ SON ÜRÜN ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

İdil MANDIRACI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

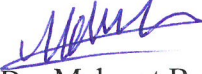
İSTANBUL-2019

Bu çalışma 10.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı Yüksek Lisans Tezi
olarak kabul edilmiştir.

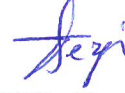
TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Tuncer Yalçmyuva
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte



Prof. Dr. Mehmet Burçin Piřkin
Yıldız Teknik Üniversitesi-Cerrahpaşa
Kimya ve Metalurji Fakültesi



Prof. Dr. Tülin Banu İyim
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimi ve tez çalışmalarım sürecinde bana daima yol gösteren değerli danışman hocam Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA'ya;

Tez ve laboratuvar çalışmalarım aşamasında bana yardımcı olan sevgili hocam Doç Dr. Ali DURMUŞ ve Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim üyelerine;

Yardımlarını benden esirgemeyen, bilgi, beceri ve desteğini her zaman üzerimde hissettiğim GÜR PLASTİK SAN. A.Ş. yönetim kurulu başkanı Sn. Alper VARINCA'ya;

Tecrübesi ve üstün zekâsıyla kariyer hayatımda bana daima yol gösteren ve gelişmemi sağlayan değerli insan GÜR PLASTİK SAN. A.Ş. üretim müdürü Sn. Aydın YAVUZ'a;

Karşıma çıkan bütün zorluklarda yanımda olan sevgili iş arkadaşım Şeyda Akıllı'ya;

Bütün hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve beni maddi-manevi destekleyen çok sevdiğim canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

İdil MANDIRACI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1 POLİMERLER.....	2
2.1.1. Polimer Nedir.....	2
2.1.2 Polimerlerin Tarihi.....	3
2.1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.3.1. Çapraz bağlı plastikler (Elastomerler ve Termosetler).....	5
2.1.3.2. Termoplastikler.....	6
2.2. POLİETİLEN.....	9
2.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (Low Density Polyethylene/LDPE).....	9
2.2.1.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen Polimerizasyonu.....	10
2.2.1.2. Alçak Yoğunluklu Polietilenin Yapısal Özellikleri.....	11
2.2.1.3. Alçak Yoğunluklu Polietilenin Fiziksel Özellikleri.....	12
2.2.1.4. Alçak Yoğunluklu Polietilenin Uygulama Alanları.....	13
2.2.2. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilen (High Density Polyethylene/HDPE).....	14
2.2.2.1. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Polimerizasyonu.....	14
2.2.2.2. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Yapısal Özellikleri.....	14
2.2.2.3. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Fiziksel Özellikleri.....	15
2.2.2.4. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Uygulama Alanları.....	15

2.3. ENJEKSİYONLA KALIPLAMA (INJECTION MOLDING) PROSESİ.....	16
2.3.1. Enjeksiyon ile Kalıplanma	16
2.3.2. Plastik Enjeksiyon Prosesinin Aşamaları	20
2.3.3. Enjeksiyon Makinesi ve Bölümleri.....	22
2.4. ATIK PLASTİĞİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ	24
2.4.1. Kaynaktan Atığa	25
2.4.2. 3R Prensibi.....	26
2.4.2.1. Azaltma.....	26
2.4.2.2. Yeniden Kullanım	26
2.4.2.3. Geri Dönüşüm	27
3. MALZEME VE YÖNTEM	32
3.1. MALZEMELER	32
3.1.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (Low Density Polyethylene/ LDPE).....	32
3.1.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (High Density Polyethylene/ HDPE)	32
3.2. YÖNTEM	32
3.2.1 Ürün Numunelerinin Hazırlanması	32
3.2.1.1. Enjeksiyon Prosesi	33
3.2.1.2. Kırma Prosesi.....	33
3.2.1.3. Karıştırma Prosesi	34
3.2.1.4. Tekrar Enjeksiyon Prosesi	34
3.2.2. Test Numunelerinin Hazırlanması	37
3.2.3. Elek Analizi	38
3.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	39
3.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	39
3.2.6. Erime Akış İndeksi Analizi (Melt Flow Index/ MFI)	40
3.2.7. Gaz/Oksijen Geçirgenliği Analizi	41
3.2.8. Gerilme (Çekme) Dayanımı Analizi (Tensile Strength)	42
3.2.8.1. Akma Dayanımı (Yield Strength).....	42
3.2.8.2. Çekme Dayanımı ve Kopma Dayanımı (Tensile Strength).....	43
3.2.8.3. Elastisite Modülü (Young Modulus, Elasticity Modulus).....	43
3.2.9. Renk-Sararma Analizi.....	45
3.2.10. Boyutsal Analiz	46

3.2.11. Tork Analizi.....	46
4. BULGULAR	48
4.1. ELEK ANALİZİ SONUÇLARI	48
4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI	52
4.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE ANALİZİ (Differential Scanning Calorimetry, DSC) SONUÇLARI	59
4.4. ERİME AKIŞ İNDEKSİ (Melt Flow Index, MFI) ANALİZ SONUÇLARI.....	61
4.5. GAZ/OKSİJEN GEÇİRGENLİĞİ ANALİZ SONUÇLARI	63
4.6. GERİLME (Çekme) DAYANIMI ANALİZ (Tensile Strength) SONUÇLARI....	64
4.7. RENK-SARARMA ANALİZ SONUÇLARI.....	68
4.8. BOYUTSAL ANALİZ SONUÇLARI.....	70
4.9. TORK ANALİZİ SONUÇLARI.....	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	73
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Polimerizasyon.....	2
Şekil 2.2: Polimerlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.3: Elastomer ve termosetlerin yapıları.....	6
Şekil 2.4: Polimer molekülünde ortaya çıkabilecek dallanma türleri.....	6
Şekil 2.5: Yarı-kristal ve amorf yapılar.....	8
Şekil 2.6: Termoplastiklerin kristal özellikleri ve kullanım sıcaklığına göre sınıf diyagramı....	8
Şekil 2.7: Enjeksiyonla kalıplama sisteminin temel öğeleri.....	17
Şekil 2.8: Bir enjeksiyon makinesinin dış görünüşü.....	20
Şekil 2.9: Enjeksiyon vida hareketleri.....	21
Şekil 2.10: Enjeksiyon makinesinin genel bölümleri.....	22
Şekil 2.11: İki parçadan oluşan yolluklu bir enjeksiyon kalıbı.....	23
Şekil 2.12: 3R prensibine göre malzeme çevrimi.....	27
Şekil 2.13: Polietilen atıklarının birincil geri dönüşüm akış şeması.....	28
Şekil 2.14: Plastik kırma makinesi.....	29
Şekil 2.15: Plastiklerin teşhisinde kullanılan kodlar.....	31
Şekil 3.1: Plastik malzemenin kırıldığı mekanik kırma makinesi.....	33
Şekil 3.2: Karışımların iyice karışmasını sağlayan çırpıcı.....	34
Şekil 3.3: Kanül ürün görseli ve teknik resmi.....	35

Şekil 3.4: Kapak ürün görseli ve teknik resmi.....	36
Şekil 3.5: Soğuk pres (sol) ve sıcak pres (sağ).....	37
Şekil 3.6: Kaşık kalıp görseli	37
Şekil 3.7: ASTM D-418-A UL-62-A standardına göre kaşık ölçüleri.....	37
Şekil 3.8: Elek analizinin yapıldığı elekler ve elek sallayıcı.....	38
Şekil 3.9: DSC cihazının fotoğrafı.....	40
Şekil 3.10: MFI analiz cihazının fotoğrafı.....	40
Şekil 3.11: Gaz geçirgenliği test cihazı.....	41
Şekil 3.12: Alüminyum folyo ile maskelenmiş gaz geçirgenliği test numuneleri.....	42
Şekil 3.13: Çekme dayanımı analizi test numuneleri ve cihazın test sırasındaki görüntüsü... ..	44
Şekil 3.14: Renk- Sararma testinin yapıldığı Spectraflash SF600x marka test cihazı.....	45
Şekil 3.15: Dijital kumpas.....	46
Şekil 3.16: Tork kavramının görsel açıklaması.....	46
Şekil 3.17: Vidalı kanül ve kullanıldığı dişli tüp.....	47
Şekil 3.18: Tork ölçüm cihazı.....	47
Şekil 4.1: Kırılmış LDPE malzemesinin farklı delik çaplarındaki eleklerde dağılımı.....	48
Şekil 4.2: LDPE malzemesinin farklı delik çaplarına göre elekten geçemeyen malzeme yüzdelерinin karşılaştırılması.....	49
Şekil 4.3: Kırılmış HDPE malzemesinin farklı boyutlardaki eleklerde dağılımı.....	50
Şekil 4.4: HDPE malzemesinin farklı delik çaplarına göre elekten geçemeyen malzeme yüzdelерinin karşılaştırılması.....	51

Şekil 4.5: Farklı kırma oranlarındaki LDPE malzemelerinin termogravimetrik analiz grafiği.....	53
Şekil 4.6: %50 kırma içeren LDPE numunesinin TGA ve DTG grafiği.....	55
Şekil 4.7: Farklı kırma oranlarındaki HDPE malzemelerinin termogravimetrik analiz grafiği.....	56
Şekil 4.8: %50 kırma içeren HDPE numunesinin TGA ve DTG grafiği.....	58
Şekil 4.9: LDPE numunelerine ait DSC analiz (2. Erime) grafiği.....	59
Şekil 4.10: HDPE numunelerine ait DSC analiz (2. Erime) grafiği.....	60
Şekil 4.11: LDPE numunelerinin artan kırma oranlarına göre MFI değer grafiği.....	61
Şekil 4.12: HDPE numunelerinin artan kırma oranlarına göre MFI değer grafiği.....	62
Şekil 4.13: Orijinal ve %100 kırma LDPE numunelerine ait gerilim-gerinim grafikleri.....	64
Şekil 4.14: Gerilim-Gerinim eğrisi noktaları.....	65
Şekil 4.15: Orijinal ve %100 kırma HDPE numunelerine ait gerilim-gerinim grafikleri.....	66
Şekil 4.16: %0, %16, %33, %50 ve %100 kırma oranı olan LDPE kanül numunelerinin dış görünüşü.....	69
Şekil 4.17: %0, %16, %33, %50 ve %100 kırma oranı olan HDPE kapak numunelerinin dış görünüşü.....	69
Şekil 4.18: LDPE Kanül teknik resim.....	70
Şekil 4.19: HDPE Kapak teknik resim.....	71
Şekil 4.20: LDPE kanül numunelerinin dayandıkları maksimum tork kuvvetlerinin karşılaştırılması.....	72

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Bazı polimerler, bunların monomerleri ve tekrar eden birimleri.....	2
Tablo2.2: Polietilen malzemesi üzerine yıllara göre yapılan çalışmalar.....	3
Tablo 2.3: Çeşitli polietilen türlerin moleküler yapı ve özellikleri.....	15
Tablo 2.4: Alçak yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilenin bazı enjeksiyon proses bilgileri.....	19
Tablo 2.5: Bazı ürünlerin kalorifik değerleri.....	31
Tablo 3.1: LDPE'den hazırlanan numunelerin karışım oranları.....	35
Tablo 3.2: HDPE'den hazırlanan numunelerin karışım oranları.....	36
Tablo 4.1: Kırılmış LDPE malzemesinin farklı boyutlardaki eleklerde dağılımı.....	49
Tablo 4.2: Kırılmış HDPE malzemesinin farklı boyutlardaki eleklerde dağılımı	51
Tablo 4.3: LDPE numunelerinin 1., 2. ve 3. kademe bozunma sıcaklıkları.....	53
Tablo 4.4: LDPE numunelerine ait bazı ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar.....	54
Tablo 4.5: : LDPE numunelerine ait DTG grafiklerinin maksimum piklerinden elde edilen sıcaklıklar.....	55
Tablo 4.6: HDPE numunelerinin 1., 2. ve 3. kademe bozunma sıcaklıkları.....	57
Tablo 4.7: HDPE numunelerine ait bazı ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar.....	57
Tablo 4.8: HDPE numunelerine ait DTG grafiklerinin maksimum piklerinden elde edilen sıcaklıklar.....	58
Tablo 4.9: LDPE numunelerine ait Tonset, Toffset ve Tpeak noktaları.....	59

Tablo 4.10: HDPE numunelerine ait Tonset, Toffset ve Tpeak noktaları.....	60
Tablo 4.11: LDPE numunelerine ait ölçülen MFI değerleri.....	61
Tablo 4.12: HDPE numunelerine ait ölçülen MFI değerleri.....	62
Tablo 4.13: LDPE numunelerinin ölçülen O ₂ geçirgenlik değerleri.....	63
Tablo 4.14: HDPE numunelerinin ölçülen O ₂ geçirgenlik değerleri.....	63
Tablo 4.15: LDPE numunelerine ait gerilme- gerinim grafiklerinden elde edilen analizinde elastik modülü (young modüle), akma dayanımı ve çekme dayanımı noktaları.....	65
Tablo 4.16: HDPE numunelerine ait gerilme- gerinim grafiklerinden elde edilen analizinde elastik modülü (young modüle), akma dayanımı ve çekme dayanımı noktaları.....	67
Tablo 4.17: LDPE numunelerinin CIELAB üç nokta renk analiz değerleri.....	68
Tablo 4.18: HDPE numunelerinin CIELAB üç nokta renk analiz değerleri.....	68
Tablo 4.19: Farklı kırma oranlarındaki LDPE kanül numunesinin boyutsal analizi.....	70
Tablo 4.20: Farklı kırma oranlarındaki HDPE kapak numunesinin boyutsal analizi.....	71

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

LDPE:	Low density polyethylene/ Alçak yoğunluklu polietilen
HDPE:	High density polyethylene/ Yüksek yoğunluklu polietilen
PET:	Polietilen tereftalat
PS:	Polistiren
PVC:	Polivinil tetraklorür
PP:	Polipropilen
MFI:	Melt flow index / Erime akış hızı
DSC:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
TGA:	Termogravimetrik analiz
DTG:	Diferansiyel termogravimetri
° C :	Derece santigrat
ASTM:	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (American Society for Testing and Materials)
kN:	Kilo Newton
cm³:	Santimetreküp
kg:	Kilogram
sa:	Saat
dk:	Dakika
meş (mesh):	Bir elekten geçebilen en büyük parçanın ölçü birimi.
ml:	Mililitre
RH:	Bağıl nem

CIE:	Uluslararası aydınlatma komisyonu (Commission Internationale de l'Eclairage)
L*:	Açıklık-Koyuluk Ekseni Değeri
a*:	Kırmızı-Yeşil Ekseni Değeri
b*:	Sarı-Mavi Ekseni Değeri
N.m:	Newton metre
µm:	Mikrometre
MPa:	Megapascal



ÖZET

**TERMOPLASTİKLERİN BİRİNCİL GERİ DÖNÜŞÜMÜNDE GERİ
DÖNÜŞÜM ORANLARININ SON ÜRÜN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**
YÜKSEK LİSANS TEZİ

İdil MANDIRACI

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

Bu tez çalışmasında, termoplastiklerin birincil geri dönüşümünde kullanılan hammadde karışımlarında farklı kırma oranlarının son ürün üzerindeki ısı, mekanik ve fiziksel etkilerinin gözlemlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, alçak yoğunluklu polietilen (low density polyethylene/ LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilenden (high density polyethylene/HDPE) enjeksiyon tekniği ile elde edilen sırasıyla kapak ve kanül malzemeleri kırılarak %16, %33, %50 oranlarında orijinal hammaddeye karıştırılmış ve % 100 kırılmış hammaddeden tekrar enjeksiyon tekniğiyle aynı ürünler elde edilmiştir. Bu dört numune ve orijinal hammaddeden üretilmiş numunenin ısı özelliklerinin karşılaştırılması amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Erime Akış Hızı (Melt Flow Rate/MFR) testleri uygulanmıştır. Mekanik analiz için ise Çekme dayanımı ve tork testleri yapılmıştır. Bunun yanında boyutsal ölçüm, oksijen geçirgenliği, renk-sararma analizleri de yapılarak numunelerin karakterize edilmesi hedeflenmiştir.

Deneylet sonucunda LDPE ve HDPE ürünlerinin birincil geri dönüşümünde kullanılan kırma oranlarının değışmesinin herhangi bir özelliği belirgin bir şekilde değıştirmediği veya az miktarda etkilediği gözlemlenmiştir.

Temmuz 2019, 96 sayfa.

Anahtar kelimeler: Alçak yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, geri dönüşüm, enjeksiyon



SUMMARY

THE INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF RECYCLING RATIOS ON FINAL PRODUCT PROPERTIES IN PRIMARY RECYCLING OF THERMOPLASTICS

M.Sc. THESIS

İdil MANDIRACI

**Istanbul University-Cerrahpasa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuncer YALÇINYUVA

In this study, it is aimed to observe the thermal, mechanical and physical effects of different crushing ratios on the final product in raw material mixtures used in primary recycling of thermoplastics.

For this purpose, cap and canulla obtained from low density polyethylene and high density polyethylene respectively by injection molding and mixed with original raw materials at ratio of %16, %33 and % 50. Caps and canullas were re-injected by using these mixed materials and %100 crushed raw materials.

Thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and melt flow velocity tests were applied in order to compare the thermal properties of these four samples and the sample produced from the original raw material.

Tensile strength and torque tests were performed for mechanical analysis. In addition, dimensional measurement, oxygen permeability, color-yellowing analysis were performed to characterize the samples.

As a result of the analysis, it has been observed that the change of crushed ratios used in the primary recycling of LDPE and HDPE products have not significant effects on any property.

July 2019, 96 pages.

Keywords: Low density polyethylene, high density polyethylene, recycling, injection



1. GİRİŞ

Birincil geri dönüşüm (primary recycling) plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu geri dönüşümde ürün kırmasının tekrar kullanımdaki oranı ürün kalitesini etkileyip etkilemediği incelenmiştir. Kırma işlemi; enjeksiyon, ekstrüzyon gibi proseslerde işlem görmüş hammaddenin bıçak içeren makineler yardımıyla kırılmasıdır. Bu işlem sonucu elde edilen malzeme saf ham madde ile belirli oranlarda karıştırılarak enjeksiyon veya ekstrüderde tekrar beslemeye verilir. Bu devretme işlemi, üretim maliyetini düşürmek amacıyla endüstride yaygın olarak kullanılır.

Bu tez kapsamında belirli oranlardaki orijinal ve kırılmış ham madde karıştırılmıştır. Bu karışımlar enjeksiyon işlemlerinden geçirilip son ürün elde edilmiştir.

Enjeksiyonda saf (orijinal) ham maddeden elde edilen ürünlere kırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen kırılmış ürünler belirli oranlarda (%0, %16, %33, %50, %100) saf (orijinal) ham madde ile mikserde karıştırılmıştır. Elde edilen karışımlar enjeksiyon işleminden tekrar geçirilerek ürün numuneleri alınmıştır. Bu ürün numunelerine fiziksel, mekanik ve ısı testler (DSC, kopma-çekme, TGA, MFI vb.) uygulanmıştır. Analiz verilerinde farklı kırma oranlarının son ürün özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir. Kırılmış malzeme oranlarındaki değişimin farklı polimerler (H.D.P.E ve L.D.P.E..) üzerinde nasıl fark yarattığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, artan kırma oranıyla birincil geri dönüşümde malzeme özelliğinin ne kadar yitirildiğinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak üretilecek plastik ürünün istenen özelliklere sahip olabilmesi için gereken optimum kırma oranlarının belirlenmesi hedeflenmektedir.

Monomerler küçük mol kütleli kimyasallardır. Bu kimyasal maddeler birbirine kovalent bağlarla bağlanarak daha büyük yapıda moleküller oluştururlar, eğer bu moleküller orta büyüklüğe gelirse bunlara *oligomer* denir, çok daha fazla monomer birleşerek *makro moleküller* oluşturur ise bunlar *polimer* ismini alır. Bu moleküller bir zincire benzediği için bunlara polimer zinciri adı verilir.

2.1.2 Polimerlerin Tarihi

Polimerlerin hayatımıza girişi 19. yüzyılın başlarında bilim adamlarının yaptıkları denemeler sırasında rastlantısal olarak büyük molekül ağırlıklı ürünlerin sentezlenmesiyle olmuştur. Yeni polimer türleri ise 20. yüzyılın ikinci yarısında keşfedilmiş ve geliştirilmiştir. 1953 yılında ilk kez polimerizasyon şartlarının polimer üzerine etkisini ortaya koyan Alman kimyager Hermann Staudinger Nobel ödülünü almaya hak kazanmıştır. 1930 yılında Wallace Carothers Nylon sentezleyerek doğal polimerleri taklit etmeyi başarmıştır.

Polimerlerin endüstriyel olarak üretimi 20. Yüzyılın ikinci yarısından itibaren hız kazanmıştır. Bu alanda yapılan çalışmalar ve destekler sonucu sayısız polimer çeşidi bulunmuş ve geliştirilmiştir.

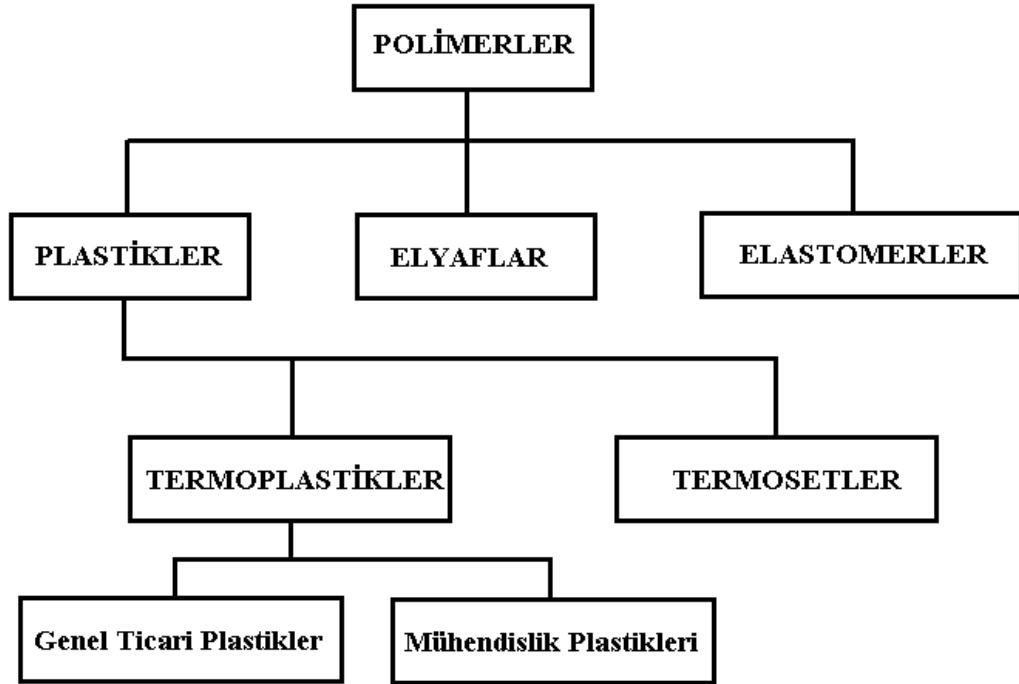
Tablo2.2: Polietilen malzemesi üzerine yıllara göre yapılan çalışmalar [1].

1933	1951	1963	1980	1992
Imperial Chemical Industries tarafından ilk LDPE üretimi (250-350 °C ve 3000 atm)	Phillips Petroleum tarafından düşük sıcaklıkta ve düşük basınçta LDPE üretimi (150 °C ve 30-31 atm)	K.Ziegler tarafından düşük sıcaklıkta ve düşük basınçta HDPE üretimi (Nobel ödülü) (100 °C ve 20 atm)	Değişik yoğunlukta PE ve LLDPE, Ziegler-Natta başlatıcı/katalizörleri ile üretilmiştir.	Erken ve geç geçiş metalleri kullanılarak, tek yerden (single-site) reaksiyon verebilecek, homojen PE üretilmiştir.

2.1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler temel olarak üç gruba ayrılabilir; plastikler, elyaflar ve elastomerler. Plastik malzemeler ise kendi aralarında termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Termoplastikler, istenildiğinde tekrar ısıtılıp-soğutulup katılaştırılabilir ve tamamen fiziksel ve tersinir olan bu dönüşüm tekrarlanabilir. Termosetler, ısı ile farklı bir davranış gösterir ve yalnızca bir kez şekil verilebilir, tekrar ısıtıldığında erimezler, aşırı ısıtıldıklarında bozunurlar (Şekil 2.2). [2]

Termoplastik malzemelerden en yaygın kullanılan ürünler arasında polietilen ve polipropilen yer alır.



Şekil 2.2: Polimerlerin sınıflandırılması.

Elastomerler, termosetler ve termoplastikleri biraz daha ayrıntılı olarak inceleyelim.

2.1.3.1. Çapraz bağlı plastikler (Elastomerler ve Termosetler)

Molekül zincirlerinin enine olarak bağlandığı (köprüler) plastik kategorisidir. Bu enine bağlantılar “çapraz bağlantı” olarak da adlandırılmakta ve bu malzemeler “çapraz bağlı” olarak tanımlanmaktadır. Bu malzeme *elastomer* ve *termoset* olarak da adlandırılan kategoriler olup her biri çapraz bağın yoğunluğuna göre birbirinden ayrılmaktadır. Bu malzemeler moleküler arası kuvvetlerin yanında atomik kuvvetler ile de birbirine tutunurlar.[3]

a) Elastomerler

Elastomerler kısmi çapraz bağlanma göstermekle birlikte zincir molekülleri rastgele dizilmiştir. Bu malzeme sınıfı, kısmen çapraz bağlı geniş bir ağa benzetilebilir.

Elastomer oda sıcaklığında kauçuk gibi davranır. Molekül zincirleri çapraz bağlantılar nedeniyle özgürce hareket edemez. Köprüler arasındaki atomik kuvvetler çok yüksek sıcaklıkta kırılabilir ancak soğutulunca eski halini tekrar kazanmaz. Bu nedenle elastomerler eritilemez ve çözülemez. Moleküller arası çok az çapraz bağ olduğundan benzin ya da yağ gibi küçük moleküllü maddeler elastomerin zincirleri arasına nüfuz edebilir.[3]

b) Termosetler

Moleküller arası düzensizlik bu polimer kategorisinde de hakimdir. Elastomer ile karşılaştırıldığında moleküller arası çapraz bağlanma çok daha yoğundur. Bu yapıda moleküller arası çapraz bağlantıları içeren polimer grubu “termosetler” olarak adlandırılmaktadır. Termosetler oda sıcaklığında çok sert, kuvvetli fakat kırılındıkları, darbe dirençleri düşüktür. Termoplastiklere göre sıcaklığa maruz kaldıklarında çok daha fazla yumuşama gösterirler. Erimezler ve çapraz bağlantılar nedeniyle şişirilemezler.

Şekil 2.3’de elastomer ve termoseterin moleküler düzeni ve çapraz bağlantılarını temsil eden şema gösterilmiştir.[3]



Elastomer : Düşük çapraz bağ yoğunluğu

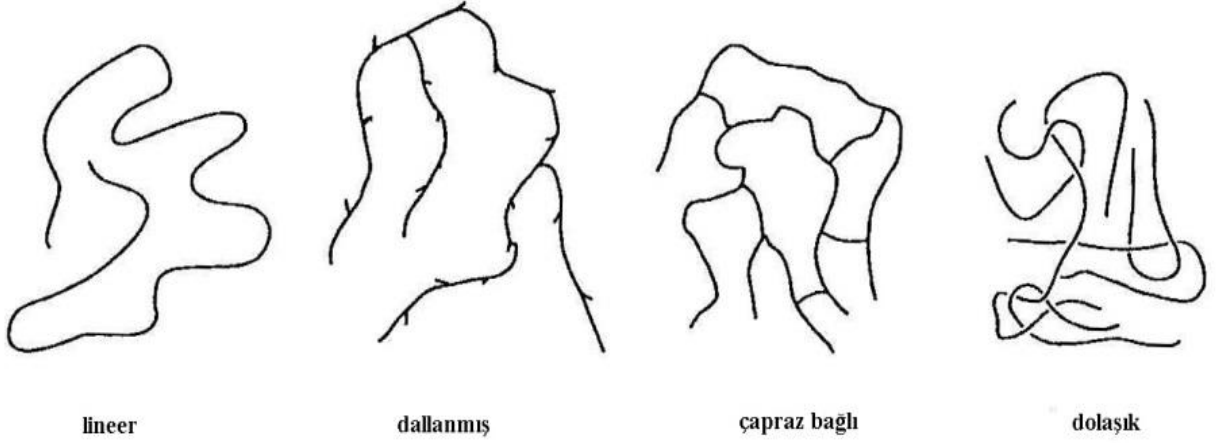


Termoset: Yüksek çapraz bağ yoğunluğu

Şekil 2.3: Elastomer ve termosetlerin yapıları

2.1.3.2. Termoplastikler

Lineer veya dallanmış zincirler ile makro moleküller bulunduran ve bu moleküllerin molekül arası kuvvetler ile bir arada tutulduğu plastiklere “termoplastikler” denir. Molekül arası kuvvetin büyüklüğü dalların ve yan zincirlerin sayı ve tipine göre değişikli gösterir.(Şekil 2.4)



Şekil 2.4: Polimer molekülünde ortaya çıkabilecek dallanma türleri [4]

“Termoplastik” terimi kelime olarak “termos” (sıcaklık, ısı) ve “plastik” (şekil verilebilen, kalıplanabilir) kelimelerinden türemiştir. Çünkü ısı uygulama işlemi ile moleküler arası kuvvetler azaltılıp kalıplama işlemine tabi tutulabilirler.

a) Amorf Termoplastikler

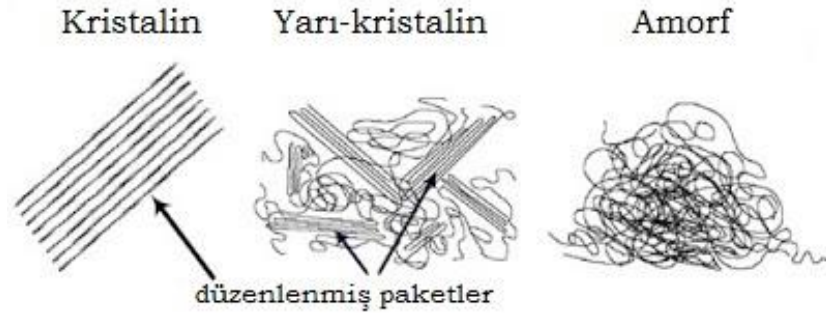
Uzun kenar zincirleri ve yüksek derecede dallanmış molekül zincirleri ile düzensiz yapıda olan bu plastikler paketlenmiş olarak kabul edilemezler. Bu tip plastiklerin zincir yapıları bir yumak gibi karmakarışık birbirine sarılmıştır. “Amorf termoplastik” adı verilmesinin nedeni bu düzenli yapılaşmamış haldir.

Bu plastikler cam gibi şeffaf görünüme sahiptir. Amorf termoplastiklerden üretilen malzemelere örnek olarak Compact Disk’ler (CD) verilebilir. Bu plastiğin cam gibi olması, altın yansıtıcı veya lazer ışını alüminyum katın desteği ile plastik içinde bulunan çukurları tarayabilir. Lazer bu bilgiyi daha sonra müziğe dönüştüren CD çalara iletir.

b) Yarı-kristal Yapılı Termoplastikler

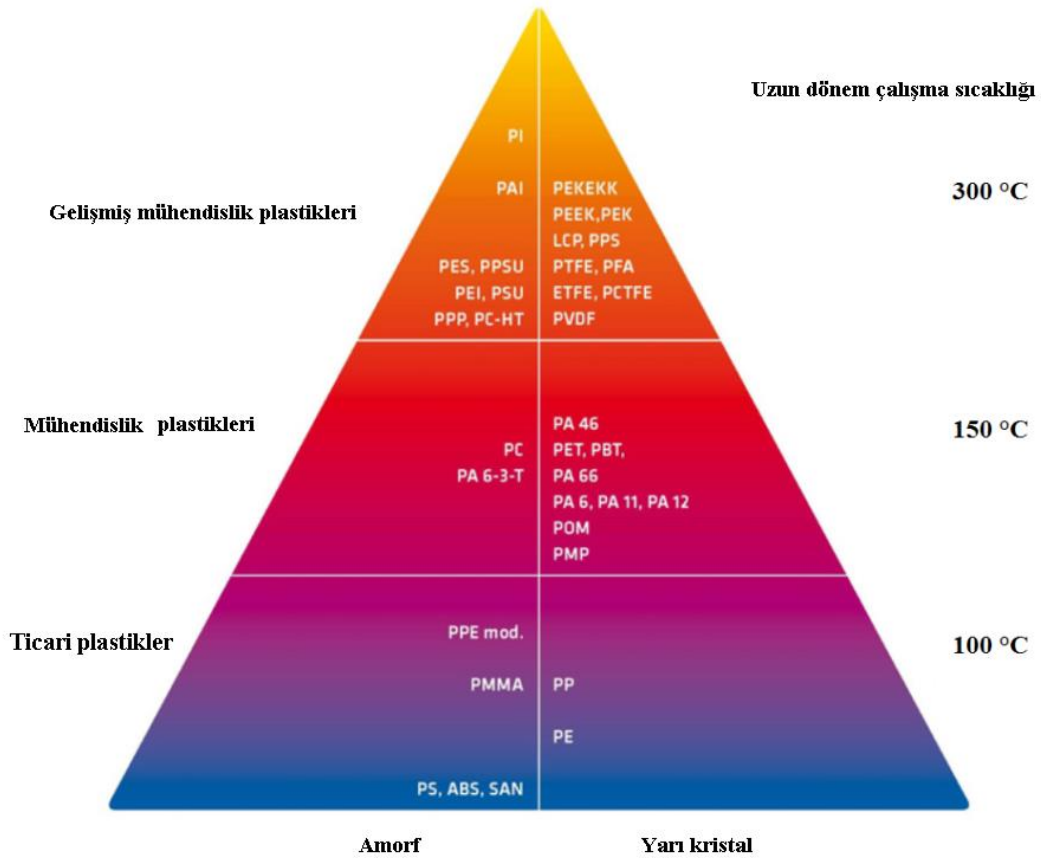
Eğer makro moleküller çok düzenli veya hafif bir dallanma göstermiş ise, molekül zincirinin bazı kısımları sıkıca düzenlenmeye uygun bir şekilde uzanacaktır. Düzenli olan bu bölgeler “kristalizasyon bölgeleri” ya da “kristal bölgeler” olarak açıklanır. Fakat bununla beraber polimerizasyon işlemi birbirine karışmış uzun zincirler tamamen kristalizasyona gitmeyi engeller. Zincirin sadece belirli alanlarında yoğun bir düzen mevcut iken, diğer alanlar oldukça düzensizdir. Bu bölgeler “amorf bölgeler”dir. İşte bu tür her iki bölgeyi de içeren termoplastikler “yarı kristal yapılı (semi-crystalline) termoplastikler” olarak tanımlanır.

Yarı yapılı-kristal termoplastikler renklendirilmeseler dahi asla cam gibi şeffaf bir görünüme sahip olamazlar. Bunun nedeni amorf ve kristal bölgeler arasında ışığın kırılıp plastiğe her zaman dumanlı ya da puslu bir görünüm vermesidir.[3]



Şekil 2.5: Yarı-kristal ve amorf yapılar.

Termoplastiklerin kristal özellikleri ve kullanım sıcaklığına göre sınıflandırmak mümkündür. (Şekil 2.6)



Şekil 2.6: Termoplastiklerin kristal özellikleri ve kullanım sıcaklığına göre sınıf diyagramı [5].

a) Mühendislik Plastikleri

Termoplastiklerin bir alt sınıfı olarak mühendislik plastikleri ısı dayanımı yüksek, yapısal kararlılık, alev geciktirici özellik, sertlik, yüksek mukavemet, üstün elektriksel özellikler ve kimyasal direnç gibi özellikleri ile endüstriyel alanda (otomotiv, tıp ve elektronik vb.) kullanıma uygundur.[6]

b) Genel Ticari Plastikler

Termoplastikler, çok yönlülüğü ve proses kolaylığı nedeniyle yılda 61 milyar lb/yıl üretim oranıyla yerli reçine pazarının yüzde %85'ini oluşturur. Bu reçine sınıfının en önemli ticari üyeleri poliolefinlerdir.

Poliolefinler, özellikle polietilen ve polipropilen, reçine sınıfının en çok talep gören ürünleridir. 1990 yılında polietilen için yerel satış hacmi 20 milyar lb, polipropilen ve kopolimerleri için 8 milyar lb idi. Poliolefinlerin bu geniş satış hacmi çok yönlü kullanım özellikleri, kolay imalatı ve düşük maliyetinden kaynaklanır. Daha düşük maliyet ve avantajlı hammadde tedariki, üretim prosesinde devamlı büyümeyle sonuçlanmıştır.[7]

2.2. POLİETİLEN

2.2.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (Low Density Polyethylene/LDPE)

İlk ticari etilen polimeri dallanmış polietilendir, genelde lineer malzemedden ayırt etmek için alçak yoğunluklu veya yüksek basınçlı malzeme olarak belirtilir. Nispeten yavaş bir büyüme döneminden sonra dallanmış polietilen üretimi 1940'larda istikrarlı bir şekilde büyümeye başladı. 1959'da yıllık üretimi 1 milyar lb'yi geçerken 1979'da 7,9 milyar lb üretim hacmine ulaştı. Ekonomik durgunluk nedeniyle dallanmış polietilenin üretim hacmi 1982'de 6,3 milyar lb'ye geriledi. Polietilen ilk kez İngiltere'de ICI (Laboratories of Imperial Chemical Industries, Ltd.) laboratuvarlarında tesadüfi bir şekilde üretildi. Oksijen, polimerleşmenin gerçekleşmesine neden oldu. Bu reaksiyon ilk kez E. W. Fawcett tarafından Staudinger 1936'da açıklanmıştır.[7]

2.2.1.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen Polimerizasyonu

Etilen buharı ve çeşitli hidrokarbonların katalitik cracking reaksiyonlarıyla elde edilir. 1982'de üretilen etilenin yaklaşık yarısı yani 25 milyon lb'si polimer ve kopolimerlerini üretmek için kullanılmıştır.

Etilenin yüksek polimerleri ticari olarak 1.000 ve 3.000 atm basınç aralığında, 250 °C'lerde üretilir.

Oksijen, etilenin polimerleşmesini kolayca başlatır. Hızlı ekzotermik reaksiyonlar oluşur ve şiddetli patlamalar meydana gelir. Hidrojen ve asetilen gibi safsızlıklar zincir transfer ajanı gibi davranır, eğer yüksek molekül ağırlıklı bir ürün ise bu safsızlıkların dikkatlice uzaklaştırılması gerekir. Oksijenin yanında, peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azot bileşikleri başlatıcı olarak kullanılabilir.

Etilen polimerizasyonu çözücü olarak benzen veya klorobenzen ile gerçekleştirilebilir. Kullanılan basınç ve sıcaklıkta hem monomer hem de polimer bu çözücüler içinde çözünür, böylece reaksiyonlar gerçek çözelti polimerizasyonları olur. Su veya başka sıvılarla reaksiyon sıcaklığı uzaklaştırılabilir.

Etilenin küme polimerizasyonu hızlı ve kontrollü olarak gerçekleştirilemez. İyi ve tutarlı bir kontrol uzun reaksiyon süreleri gerektirir, bu durum ekonomik değildir. Ayrıca yüksek dönüşümlerde zincir dallanması aşırı bir hal alır, bu da ürünün zayıf fiziksel özellikte olmasına neden olur. Bu nedenle dengeli ve sürekli polimerizasyon sistemleri tercih edilir. Emülsiyon polimerizasyonu bu konuda başarılıdır.

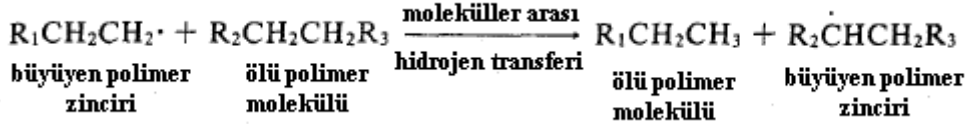
Sürekli bir proses için çapı 1 inçten küçük, 100 ft'den daha uzun tüp reaktörler kullanılır. Paslanmaz çelikten olan boru başlatıcı olarak su ve etilen ile doldurulabilir, bazen benzen de kullanılabilir. Reaktör boyunca başlatıcı konsantrasyonunu sabit tutmak için tüpe belirli noktalarda su veya benzen enjekte edilir. Reaktör sonunda %10 veya daha fazla etilen polimerize edilir. Bu işlemde gaz ve sıvı fazlar sürekli reaktörden alınarak polimer ayrılır ve etilen saflaştırma işleminden sonra tekrar geri dönüştürülür.

Başka bir işlem olarak kule tipi bir reaktörden yararlanılarak toplu polimerizasyon yapılır. 1500 atm ve 190 °C sıcaklıkta oksijen içeren reaktöre etilen yüklenir. Reaksiyon izotermal

şartlarda ve %10-15 dönüşümle gerçekleşir. Reaktörden çıkan atık, dönüştürülmemiş etilenle birlikte geri dönüşüm için kullanılan ayırma kabına geçer. Erimiş polietilen kristalin erime noktası altında soğutulur ve olağan bitirme adımlarına geçilir. [7]

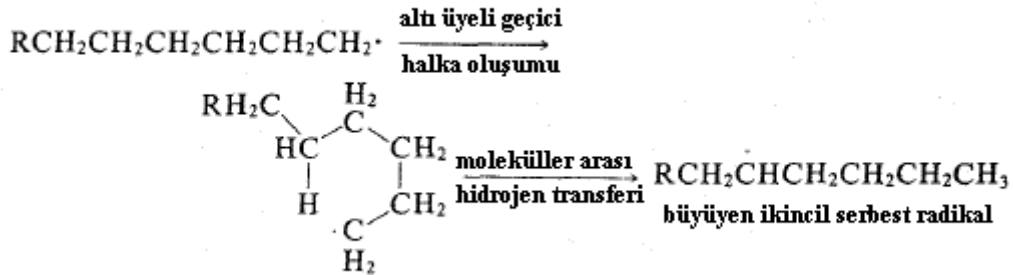
2.2.1.2. Alçak Yoğunluklu Polietilenin Yapısal Özellikleri

Alçak yoğunluklu polietilen kristalin erime noktası yaklaşık 115 °C olan, yoğunluğu 0,91-0,94 g/cm³ aralığında, kısmen kristalimsi (%50-60) bir katıdır. 100 °C'nin üzerinde birçok çözücünün içinde çözünür. 1940'ta kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) alçak yoğunluklu polietilenin dallanmış zincirler içerdiğini ortaya koydu. Bu dallar iki ayrı tiptedir. Moleküller arası zincir transferi nedeniyle,



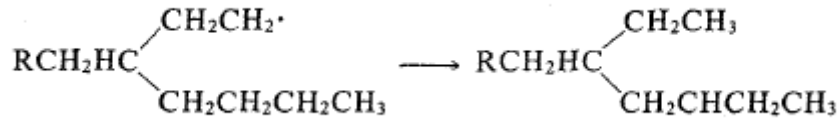
ana polimer zinciri boyunca oluşan tepkimeler sonucu ortalama boyutta dallanmalar meydana gelir. Bu dallanma türünün çözeltinin viskozitesi üzerinde önemli bir etkisi vardır, bu değişim gözlemlenebilir ve dallanmış bir polietilenin viskozitesi aynı molekül ağırlığında lineer zincire sahip polietilenle karşılaştırılarak tespit edilebilir.

Polietilenin ikinci dallanma mekanizması ile moleküller arası zincir transferiyle kısa zincirli dallanma üretmesi beklenir:



Geçici halka mekanizmasında, en olası uzunlukta kısa dalların dört karbonlu olduğu moleküller olarak önerilmektedir. FTIR çalışmaları ve bombardıman altında yüksek enerjili

polietilen radyasyonu hem etil hem bütül dallarının olduğunu göstermektedir. Etil dalları için verilen bir başka mekanizma aşağıda görülmektedir:



Bir monomer biriminin eklenmesinden sonra önceki mekanizmadan kısa zincirli dallarla radikal transfer reaksiyonudur. Kısa zincirli dallanma mekanizmaları FTIR ile gözlemlendiğinde büyük çoğunluğu oluşturmaktadır. Tipik bir polietilen molekülünde ortalama 50 kısa dal mevcuttur.[7]

2.2.1.3. Alçak Yoğunluklu Polietilenin Fiziksel Özellikleri

Alçak yoğunluklu polietilenin fiziksel özellikleri üç bağımsız yapısal değişkenin fonksiyonudur: moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı, uzun ve kısa zincir dallanması. Kısa zincirli dallanma polimerin kristallenme derecesi ve buna bağlı olarak yoğunluğu üzerinde baskın bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, kristalliğe bağlı olan katılık, sertlik, kimyasal direnç, yırtılma mukavemeti, yumuşama sıcaklığı yoğunluğun artmasıyla veya polimerde kısa zincir dallanması azalmasıyla artar aynı zamanda sıvı veya gazlarda geçirgenlik, tokluk ve esneklik ömrü aynı koşullar altında azalır.

Moleküler ağırlık etkisi eriyik özellikleri ve katı deformasyon özellikleri üzerinde kanıtlanabilir. Moleküler ağırlık arttıkça gerilme dayanımı, yırtılma mukavemeti, düşük sıcaklıkta tokluk, yumuşama sıcaklığı, darbe direnci ve çevresel gerinim çatlamasına karşı direnç artarken, eriyik akışkanlığı ve sürtünme katsayısı azalır.

Alçak yoğunluklu polietilenin özellikleri rijit yapıda olan polistiren ve esnek yapıda olan vinillerin arasında yer almaktadır. Polietilen geniş bir sıcaklık aralığında iyi tokluk ve esnekliğe sahiptir. Yoğunluğu oda sıcaklığının üzerinde hızla düştüğü için büyük boyutta değişiklik olduğu zaman imalat uygulamalarında bazı zorluklara neden olur. Elektriksel özellikleri oldukça iyidir. Kalın uygulamalarda kristalliği nedeniyle yarı saydam, ince filmlerde ise yüksek şeffaflıktadır.

Polietilen kimyasal olarak oldukça inerttir. Oda sıcaklığında herhangi bir çözücü içinde çözünmez. 100 °C'de nitrik asitle kömürleştirilmiş sülfirik asit veya hidrolik asitten 24 saat boyunca etkilenmez. Genellikle hidroflorik asit dahil asit içeren kaplar için kullanılır.

Polietilen, uzama ve yırtılma direnci ile güç kaybına uğrarken, ışığa ve oksijene maruz kalıp yaşlanır. Stabilizatörler yaşlanmayı geciktirir, ancak yalnızca birkaçı polimer ile çok iyi uyum sağlar. Ayrıca polimer ısıtıldığında veya yüksek sıcaklığa maruz kaldığında çapraz bağlanma gerçekleşir. %1 veya daha fazla plastikleştirici ya da katkı maddesi polietilen ile uyum sağlar.[7]

2.2.1.4. Alçak Yoğunluklu Polietilenin Uygulama Alanları

Düşük ve orta yoğunlukta üretilen polietilenin yaklaşık üçte ikisi film ve tabaka kullanımı içindir. Alçak yoğunluklu polietilenin film malzemesi olarak çok az alternatifi yüksek yırtılma mukavemeti, esneklik, nem ve kimyasala karşı direnç gibi arzu edilen özellik kombinasyonuna sahiptir. Polimer bir tüpün ekstrüzyonu ve bu tüpün içinde inert bir gaz vasıtasıyla oluşturulan iç basınçla genişlettilererek üretilen şişirilmiş filmler yaygın olarak imal edilmektedir. Tüp kesilebilir veya kesintisiz olarak bırakılabilir. Film kalınlıkları genellikle 0,001-0,005 inç aralığındadır. Üretilen polietilen filminin dörtte üçünden fazlası çantalar, torbalar, tekstil ürünleri, ticari ürünler, dondurulmuş ve bozulabilen yiyecek ambalajları ve diğer birçok ürünün ambalajlama uygulamasında kullanılır. Diğer kullanım alanları perdeler, masa örtüleri, tarım (sera, toprak örtüsü, tank, gölet ve kanal gömlekleri vb.) ve inşaatır (nem bariyerleri ve yardımcı kaplama malzemeleri). Ambalajlama için ekstrüzyonla kaplama alçak yoğunluklu polietilen için ikinci büyük pazardır ve A.B.D.'de bu kullanım neredeyse yüzde onunu oluşturur. Çeşitli yiyecek ve içecekler için süt kartonu tipi folyo, kâğıt ve polietilen laminat yapımlarında kullanılır.

Yüksek frekanslarda elektrik kayıpları vermeden, elektrik kablolarını etkin bir şekilde izole edebilecek bir malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Polietilenin polar olmayan yapısı bu amaç için idealdir. Televizyon, radar ve çok sirkülasyonlu uzun mesafeli telefon gibi aletlerin kullanımı bu tür yalıtıcı malzemeler olmadan imkânsızdır.

Kötü havadan aşınma, polimere karbonil grupları gibi safsızlıkları sokar ve bu durumdan polimer korunmalıdır. Yüksek frekanslı kullanımlara ek olarak, kimyasal direnci ve hafifliği nedeniyle tel ve kabloların mekanik korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen dallanmış

polietilenin yaklaşık %5'i elyaf ve kablo yalıtımında kullanılır. Dallanmış polietilenin diğer kullanım alanları, ev eşyaları, oyuncaklar ve kaplar, enjeksiyon kalıplama ile üretilen kapaklar (üretimin yaklaşık %10'u), rotasyonel kalıplama, toz boya ve boru ekstrüzyonudur [7].

2.2.2. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilen (High Density Polyethylene/HDPE)

Yüksek yoğunluklu polietilen, aşırı yüksek basınçta etilenin radikal polimerizasyonu, kondenzasyon polimerizasyonu ve etilenin metal oksit katalizör destekli polimerizasyonu dahil olmak üzere çeşitli şekillerde üretilir. İkinci ve üçüncü yolları kullanarak lineer polietilenin ticari üretimi 1957'de başlamış ve 1979'da senede 5 milyar lb hacme ulaşmıştır. 1982 yılında hacmi yaklaşık 4,8 milyar lb'ye düşerek liste fiyatı lb başına 0,45-0,50 dolar olmuştur [7].

2.2.2.1. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Polimerizasyonu

Etilenin koordinasyon polimerizasyonu, kolloidal bir dispersiyon olarak hazırlanan bir katalizör kullanılarak (alüminyum alkil veya $TiCl_4$) heptan gibi bir çözücü içerisinde reaksiyona sokulmasıdır. Etilen düşük basınçta 50-75 °C sıcaklıkta reaksiyon kabına ilave edilir. Polimerizasyon ısısı soğutma ile giderilir. Polimer, reaksiyon içinde çözünmeyen toz ya da granüller halinde oluşur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su veya alkol eklenmesiyle katalizör aktivasyonu giderilir ve polimer filtre ve santfrüj edilerek, yıkanır ve kurutulur.

Desteklenmiş metal oksit katalizörleri, sabit yatak, hareketli yatak, akışkan yatak ve bulamaç işlemleri dahil çeşitli çalışma metotlarında kullanılabilir. Etilen 50-600 °C sıcaklık aralığında 500 psi basınçta parafin veya sikloparafin seyreltici ile beslenir. Polimer soğutma veya çözücü buharlaştırma yoluyla geri kazanılır [7].



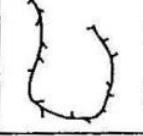
2.2.2.2. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Yapısal Özellikleri

Tipik lineer polietilenler yüksek kristallikte (%90'dan fazla) 200 karbon atomu başına bir yan zincirden daha az düşen polimerlerdir. Erime noktası 127 °C'nin üzerindedir (yaklaşık 135 °C) ve yoğunluğu 0,95-0,97g/cm³ aralığındadır. FTIR polimerin kimyasal ve fiziksel yapısı hakkında detaylı bilgi verir.

2.2.2.3. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Fiziksel Özellikleri

Alçak ve yüksek yoğunluklu polietilenler arasındaki farklılıkların çoğu ikinci polimerin daha yüksek kristallikte olmasına bağlanabilir. Doğrusal polimer dallanmış polimerden kesinlikle daha katıdır, daha yüksek kristal erime noktasına, gerilme mukavemetine ve sertliğe sahiptir. Dallanmış polietilende iyi kimyasal direnç gibi özellikler yüksek iken, lineer polimerde ise düşük sıcaklıkta gevreklik, düşük gaz ve buhar geçirgenliği gibi özellikler yüksektir.

Tablo 2.3: Çeşitli polietilen türlerin moleküler yapı ve özellikleri [4]

PE Tipi	Moleküler Yapı (şema)	Dallanma derecesi (Her 1.000 C atomunda)	Kristallik Derecesi [%]	Erime (Kristali - zasyon) Bölgesi [°C]	Yoğunluk [g/cm ³]	Kuvvet	Dayanıklılık	Maks. kullanım sic. [°C]
LDPE		yüksek, 20-40 uzun ve kısa zincir dalları	40 - 55	100 - 110 (80 - 95)	0.915 - 0.935	düşük	yüksek	ca. 90
LLDPE		orta, 15-30 kısa 6 C atomludan fazla zincir dalları	55 - 65	120 - 130 (105 - 115)	0.92 - 0.94	orta	orta, bazı yerlerde çok yüksek	ca. 95
HDPE		düşük, 1-10 kısa zincir dalları (1-2 C atomlu)	70 - 75	125 - 135 (115 - 120)	0.93 - 0.97	yüksek	düşük	ca. 100

2.2.2.4. Yüksek Yoğunluklu (lineer) Polietilenin Uygulama Alanları

Şişe ve kapların şişirme işlemi ile üretilmesi yüksek yoğunluklu polietilen üretiminin yaklaşık %40'ını oluşturur. Yapı değişkenlerinin ayarlanmasıyla çatlama direncinin artırılması deterjan şişelerinin kullanılmasında önünü açarak uygulama büyük bir genişleme sağlamıştır.

Üretilen yüksek yoğunluklu polietilenin yaklaşık %25'i kasa, kova, küvet, kapak ve ev eşyalarının enjeksiyon kalıplanmasında kullanılır. Yüksek sertlik ve ısı direncinin önemli olduğu yerlerde alçak yoğunluklu polietilenin yerine tercih edilmesine yol açmıştır. Diğer kullanım alanları arasında, film, levha, döndürerek kalıplama (rotational molding), tel ve kablo yalıtımı, ekstrüzyon kalıplama ve boru bulunur [7].

2.3. ENJEKSİYONLA KALIPLAMA (INJECTION MOLDING) PROSESİ

Termoplastiklerin başlıca şekillendirme yöntemleri:

- Ekstrüzyon
- Enjeksiyon
- Kalıplama yöntemleri
- Isıl şekillendirme (termoforming)
- Haddeleme (kalenderleme)
- Döküm
- Köpükleme yöntemleri
- Talaşlı imalat
- Kaynak (welding) ve birleştirmedir.

Enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon prosesleri endüstride en yaygın uygulanan şekillendirme prosesleridir. Bu tez çalışmasında kullanılan ürünler ve deney örnekleri enjeksiyonla kalıplama prosesleriyle üretilmişlerdir.

2.3.1. Enjeksiyon ile Kalıplanma

Enjeksiyonla kalıplama termoplastik malzemelerin şekillendirilmesinde ana proseslerden biridir.

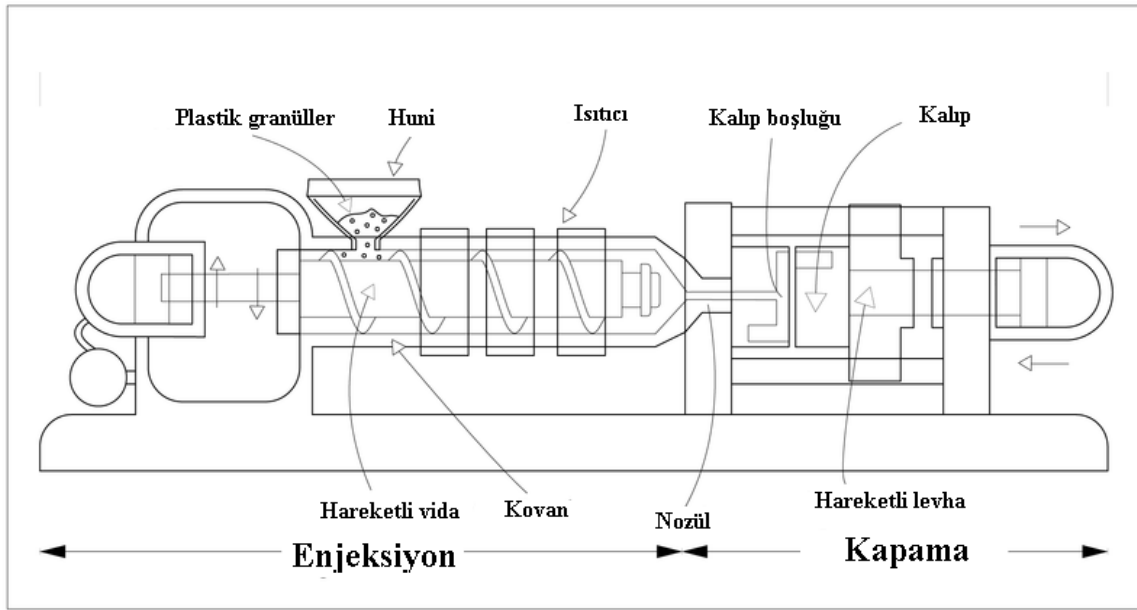
Proses patenti 1872'de John ve Isaiah Hyatt tarafından selüloz nitratın kalıplanmasında alınmıştır. İlk çoklu kalıp 1878'de John Hyatt tarafından tanıtılmıştır. Modern teknoloji 1930'ların sonlarında gelişmeye başlamış ve 2. Dünya Savaşı'nın talepleriyle birlikte hızlanmıştır. Malzeme teknolojisinde benzer bir dalgalanma altmışların sonu ve yetmişlerin başında da yerini almıştır.

Enjeksiyon ile kalıplama temel kavram olarak termoplastik malzemenin ısı ile yumuşatılması, basınç altında şekil verilmesi ve soğutma işlemi ile sertleştirilmesidir. Granül malzeme (plastik reçine) enjeksiyon kalıplama makinesinde bulunan pistonlu bir vida içine, silindirin (eritme cihazı) sonunda bulunan haznedan beslenir. Malzeme ısıtılır ve eritilir, eriyik malzeme zorlanarak nozül boyunca silindirin diğer sonuna doğru itilir. Burada silindire göre nispeten daha soğuk olan kalıba doldurulur, kapama mekanizmasıyla kapatılarak (kapama gücü, 50-260 MPa) malzeme burada bir süre (15-20 sn.) tutulur. Eriyik burada tamamen

soğuyup sertleşinceye kadar bekler. Daha sonra kalıp açılır ve kalıplanmış parça düşer. Bu arada vida tekrar geri gelir [8].

Bu nedenle, enjeksiyonla kalıplamanın temel öğeleri şunlardır:

1. Malzemenin eritilip kalıba itildiği enjeksiyon ünitesi
2. Kalıbın açılma, kapanma ve bir kuvvet ile bekleme sistemi, kapama ünitesi
3. Makine kontrol tipi
4. Parçayı şekillendiren ve bir ısı değiştirici olarak enjeksiyon kalıbı [7]



Şekil 2.7: Enjeksiyonla kalıplama sisteminin temel öğeleri

Bir sonraki periyot için besleme bölgesinden tekrar granül malzeme silindire aktarılır, bu işlem böylece devam eder. Periyotlar arasında tekrar enjekte edilme işlemi için beklenen kısa süreler nedeniyle, enjeksiyon işlemi kesikli çalışan bir tekniktir.

Enjeksiyon prosesini hızlandırmak için, çoklu döner kalıplar kullanılarak bir baskıda birden fazla kalıp doldurma sağlanabileceği gibi; doldurulan kalıp, silindir ağzından çekilerek bu soğuma süresinde diğer kalıpların doldurulması işlemi de yapılabilmektedir.

Klasik ve tek kademeli enjeksiyon sistemlerinde plastik malzemeye ön ısıtma uygulanmaz ve sistemde piston kullanılır. Fakat modern ve seri çalışan (iki kademeli) enjeksiyon sistemlerinde eritme süresini kısaltmak amaçlı bir ön ısıtma yapılır ve sonsuz vida sistemi uygulanır. Günümüzde otomatik ve yüksek hızlı enjeksiyon makineleri geliştirilmiştir.

Enjeksiyonla kalıplama sistemlerinde malzemenin kolay erimesi amaçlı yüksek erime akış hızı olan malzemeler tercih edilmektedir (MFI:6-15). Erime akış hızı düşük olan malzemeler enjeksiyon kalıbını dolduramaz veya makinede zorlanmaya yol açar, bu nedenle harcanacak enerji ve zaman kaybı nedeniyle bu tür malzemelerin kullanımı ekonomik değildir.

Katılma aşamasında parça boyutlarında belirli bir miktar çekme olacağından (yarı kristallerde, LDPE gibi %1-4) erimiş polimerin kalıp boşluklarını iyice doldurması önemlidir. Ayrıca sıkıştırma basıncı kalıpta kalan havayı da atar bu nedenle belirli bir basınç altında çalışıldığında plastik parçada hava boşlukları kalabilir.

Enjeksiyonla kalıplama işleminde kalıbı oluşturan malzeme genelde alüminyum veya paslanmaz çeliktir. Yüksek basınç uygulaması nedeniyle kalıp malzemesi buna dayanıklı olmalıdır. Kullanılacak polimere göre kalıp yüzeyinin türü ve kalitesi farklılık gösterebilir. Plastik malzemenin yapışmaması istendiğinden kalıp iç yüzeyinin genelde pürüzsüz, “ayna kalitesinde” olması beklenir. Kalıplar sistemde defalarca (uzun süreli) kullanılır.

Enjeksiyonla kalıplama işlemlerinde silindir boyutu ve vida özellikleri işlenecek plastik malzeme özelliklerine göre seçilir. Silindirin boy/çap oranı (L/D) genelde 15-20’dir. Termosetlerde ise bu oran 12-16’dır. Kristallliği yüksek olan polimerlerde daha uzun silindirler tercih edilir çünkü bu malzemelerin erime sıcaklığı daha yüksektir.

Vidalı enjeksiyon proseslerinde kullanılan vida besleme, eritme ve itme olarak üç kısımdan oluşur. Besleme bölgesinde bulunan vida dış yüksekliğinin itme bölgesindeki dış yüksekliğine oranı “baskı oranı” olarak adlandırılır.(termoplastiklerde 2-3; termosetlerde 1). Besleme bölümünde polimer malzeme makineye yüklenir, sıkıştırma işlemi yapılır, daha sonra itilir ve ön ısıtma gerçekleşir. Eritme bölgesinde polimer ısıtma işlemi ile eriyik hale gelir ve itme bölgesine gönderilir. Burada burgu önündeki silindir kısmına iletilen polimer iyice erimiş, sıvı hal almış ve karışmış haldedir. Enjeksiyon ile kalıplama işlemi ilk aşamada kalıp ve makine maliyeti açısından pahalı olsa da seri ve çok sayıda üretim sağlaması nedeniyle ekonomiktir[9].

Tablo 2.4’te alçak yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilenin bazı enjeksiyon proses bilgileri verilmiştir:

Tablo 2.4: Alçak yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilenin bazı enjeksiyon proses bilgileri [3]

Malzeme Adı	Alçak yoğunluklu polietilen	Yüksek yoğunluklu polietilen
Grup	Poliolenfinler	Poliolenfinler
Spesifikasyon	DIN 16776-UNİ 7054	DIN 16776-UNİ 7054
Moleküler Yapısı	Yarı kristal yapılı	Yarı kristal yapılı
Özgül ağırlık	1,918-0,930 g/cm ³	1,950-0,965 g/cm ³
Erimiş maddenin viskozitesi	Erime akış hızına göre değişken	Erime akış hızına göre değişken
Erime Derecesi	110 C°	130 C°
Kalıpla çekme (lineer)	%1-3	%1,5-4
Ön Kurutma	Hava ile 70 C° (2-4 saat)	Hava ile 70 C° (2-4 saat)
Geçici bekleme	Isıları düşür	Isıları düşür
Enjeksiyon tazyiki	500-1000 bar	800-1200 bar
Ütüleme tazyiki	250-500 bar	400-600 bar
Karşı tazyik	50-100 bar	80-120 bar
Enjeksiyon meme tipi	Supaplı meme	Supaplı meme
Materyal değişimi ve kovan vida temizliği	Temizliğe ihtiyaç yok.	Temizliğe ihtiyaç yok.
Meme ve roket grubu temizliği	Tricloretilen ve tel fırça	Tricloretilen ve tel fırça



Şekil 2.8: Bir enjeksiyon makinesinin dış görünüşü

2.3.2. Plastik Enjeksiyon Prosesinin Aşamaları

Plastik enjeksiyon prosesinin aşamaları temel olarak şunlardan oluşmaktadır;

a) Kalıp Kapama

Bir enjeksiyon makinesini oluşturan üç ana parça vardır. Bunlar: kapama ünitesi, enjeksiyon ünitesi ve kalıp. Enjeksiyon ve soğutma işlemi sırasında kalıbı basınç altında tutan sistem kapama ünitesidir. Enjeksiyon kalıbının iki parçasını bir arada tutar.

b) Hammadde Alma ve Eritme

Kovanın içinde bulunan ısıtıcılar hammadde, vida ve kovani ısıtır. Bu sırada vida döner hammadde burada sıkışır, burada oluşan sürtünme sonucunda da ısı açığa çıkar. Vida dönerken üzerinde yürüyen hammadde yavaşça eriyerek roket grubunun içinden geçer ve vidanın ön kısmında birikmeye başlar. Hidromotor vidayı istenen hızda çevirir, bu sayede hammadde yürür ve ön tarafa doğru dolar. Malzeme dolduğunda sıkışır ve vidayı geri iter.

c) *Enjeksiyon*

Vida geri giderken bilezik ön tarafa kayar ve rokete dayanır. Öncesinden programlanmış makine, alınan malzeme miktarı kalıbı doldurduğunda malzeme alma, vida dönüşü ve geri itme durur.

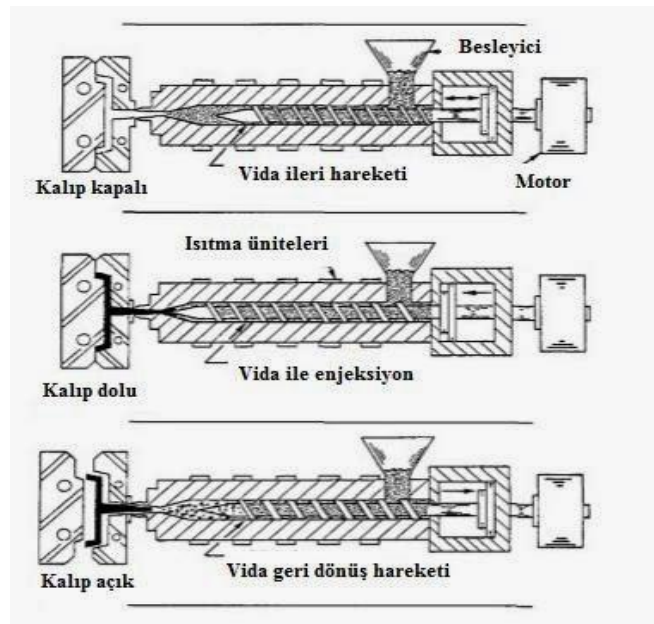
Bilezik geri kaçıp yüksüğe basar böylece malın geriye kaçmasını önler. Bunun sonucunda malzeme memeden ve yolluktan geçerek kalıbı doldurur.

d) *Ütüleme*

Parçanın ölçülerinin istenen değerlerde olması çekme veya çökme gibi istenmeyen durumların engellenmesi için belirli bir süre vida vasıtasıyla kalıba belirli bir basınç uygulanır. Böylece kalıp içindeki eriyik kalıp boşluklarını iyice doldurur. Eriyik kalıp içinde katılaşına kadar bu işlem uygulanır. Hammadde özellikleri, parça büyüklüğü veya kütesine göre bu işlemin süresi değişir.

e) *Soğutma*

Kalıbın soğutulmasıyla içerisindeki plastik maddenin iyice katılaşması sağlanır. Bu donma zamanı vidanın geri gelerek tekrar mal alıp enjeksiyon işlemi yapması için bir zaman fırsatı yaratır.(Şekil 2.9)



Şekil 2.9: Enjeksiyon vida hareketleri

f) Kalıp Açma

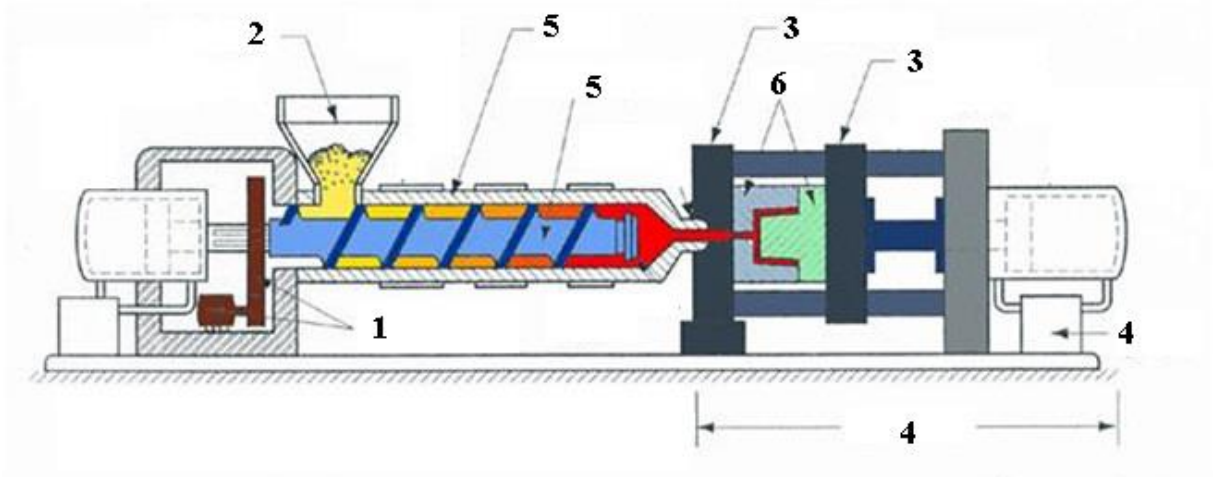
Kalıp açılırken, kalıplanmış plastik dişi taraftan ayrılır. Bu işlemin olduğu sırada malzeme ve kovan kontrollü olarak ısıtmaya devam eder.

g) Çıkarma

Bitmiş ürün kalıptan iticiler (ejectors) aracılığı ile çıkarılır.

2.3.3. Enjeksiyon Makinesi ve Bölümleri

Enjeksiyon makinesinin genel bölümleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir:



Şekil 2.10: Enjeksiyon makinesinin genel bölümleri

1. Motor
2. Besleme Hunisi
3. Sabit ve Hareketli Plakalar
4. Mengene ve Hidrolik Piston
5. Kovan ve Vida
6. Kalıp Ünitesi

a) Enjeksiyon Ünitesi

Enjeksiyon ünitesinin görevi plastik malzemeyi eritmek ve kalıba doldurmaktır. Elde edilen son ürünün sürekli aynı kalitede ve ağırlıkta olması için kalıba basılan malzeme miktarının her zaman aynı olması gerekmektedir. Bu nedenle enjeksiyon ünitesi devamlı aynı sıcaklıkta ve homojen malzeme baskısı yapmalıdır.

Enjeksiyon grubu elemanları;

- Hidrolik motor
- Besleme Hunisi
- Kovan ve Vida Grubu

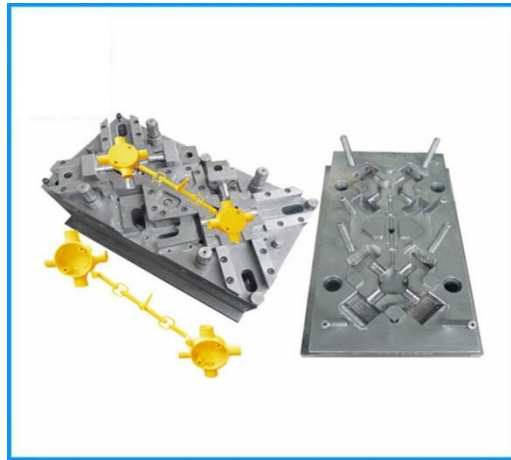
b) Kapama (Mengene) Ünitesi

Kapama grubunun başlıca işlevleri;

- Kalıbı kapatmak.
- Enjeksiyon sonucu eriyik malzemenin katılaşp istenen şekli alması için kalıbı kapalı tutmak.
- Kalıbı açıp ürünün çıkmasını sağlamak.

c) Kalıp

Baskı kalıba yapıldığından belki de enjeksiyon prosesinin en önemli bölümlerinden biridir. Kalıp iki ya da daha fazla parçadan oluşabilir.



Şekil 2.11: İki parçadan oluşan yolluklu bir enjeksiyon kalıbı

Bir enjeksiyon kalıbı;

- Erimiş plastiğin kalıbın boşlukları arasına rahatça akışını sağlayabilmeli.
- Erimiş plastiğe arzu edilen son şekli verebilmeli.
- Gerekli soğumayı sağlayarak son şeklini almış ürünü son ürün özelliğine getirebilmeli.
- Ürünü sorunsuz bir şekilde dışarı çıkarabilmelidir.

2.4. ATIK PLASTİĞİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Toplumumuz her yıl çelikten çok plastik üretmektedir ve bunun sonucunda geri dönüşümde büyük zorluklar yaşanmaktadır. Plastiklerin geri dönüştürülerek yüksek değerli ürünlerin üretilmesi toplama, ayırma ve kimyasal işlemler gibi uygulamaları gerektirmektedir.

Plastiklerin günlük hayatın her alanında kullanılmasından sonra modern dünyada plastiksiz bir yaşam vazgeçilmez olmuştur. Çoğu plastik ürün kullanıldıktan sonra çöpe atılır, bu nedenle çevre, insan sağlığını korumak, kaynak ve toprak kullanımını azaltmak için iyi bir atık yönetimi gereklidir.

Plastik olarak adlandırdığımız bu makro sentetik molekülü ürünlerin ilk kullanımından bu yana yaklaşık 100 yıl geçmiştir. Selüloz, nitrik asit ve kâfurdan elde edilen selüloit modern plastiğin öncüsü olarak 1880'lerde üretilmiştir. 1860'larda ham petrolün yüksek derecede mevcut olması biyolojik kaynaklı ürünlerin kullanımının sona ermesine neden oldu. Yeni petrokimya yolları ile kimyasalların geliştirilmesiyle, tamamen sentetik ilk plastik malzeme bakalit olarak (bir tür fenol formaldehit reçinesi) elde edilmiştir. Bu ürün hala elektronik aletlerde kullanılmaktadır.

Günümüzde kullanılan en önemli plastik malzemeler (polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), polietilen (PE)) 1920'lerde ve 1930'larda geliştirilmiştir. Ancak asıl atılım 2. Dünya Savaşı'ndan sonra gerçekleşmiştir. Günümüzde plastik malzemelerin üretimi çeliğinkinden daha yüksektir ve çağımızı plastik çağı olarak adlandırmamız mümkündür [10].

2.4.1.Kaynaktan Atığa

Çoğu plastik malzemeyi üretmek için her ikisi fosil türevi olan kimyasal ve enerji kullanılır. Ham petrol üretimin yaklaşık %5'i kimyasala dönüştürülür, geri kalan %95'i otomobillerde, evlerde ve enerji santrallerinde enerji kaynağı olarak kullanılır. Ham petrol doğrudan kullanılamaz, kullanılmadan önce işlenmesi gerekir. Ham petrol çoğunluğu hidrokarbonlar olan ve kaynama noktalarıyla birbirinden ayrılan –rafinelere yıllık arıtma kapasitesi 500.000 ile 1.000.000 ton arasında değişmekte- binlerce bileşikten oluşur. Petrokimyasal ürünler yüzlerce bileşikten oluşur ve kaynama noktalarına göre sınıflandırılır: kaynama noktası oda sıcaklığının altında olan gazlar, oda sıcaklığında sıvı olanlar (benzin, nafta, kerosen vb.) ve oda sıcaklığında katı olanlar (parafin mumu ve asfalt gibi).

Ham petrol düşük piyasa değerine sahip yüksek kaynama noktalı bileşikler içerir, bu nedenle bileşiklerin kimyasal reformasyonlar ile değeri yükseltilir: uzun molekül zincirleri ısı ve katalitik craking reaksiyonları ile azaltılır. Rafineri ve craking tesislerinde ham petrolün işlenmesinde gerekli enerjiyi sağlamak için bu tesislerde yüksek kaynama noktalı fraksiyonlar da yakılır.

Değerli bileşikler kimya endüstrisinde kullanılmak üzere ayrılabilir. Eten, propen ve bütadien gibi gazlar PE, PP ve bütadien kauçuğu (BR) polimerlerin, ayrıca plastik üretiminde bazı kimyasalların üretiminde doğrudan kullanılır, bunlar: vinil klorür, etilen oksit, akrilnitril. Ham petroldeki önemli sıvı bileşikler benzen, toluen ve ksilendir. Bu bileşikler doğrudan plastik üretimi için kullanılmaz. Ancak PS (polistiren), fenol reçinesi, poliüretan (PU) ve poliüretan teraftalat (PET) için kullanılan sırasıyla stiren, fenol, toluendiizosiyanat veya tereftalik asit için önemli kimyasalların üretiminde kullanılırlar.

Çoğu plastik malzeme kullanımından hemen sonra ya çöpe ya da yakma yoluyla bertaraf edilir. Plastik geri dönüşümü içeren kaynak odaklı bir geri dönüşüm topluluğunun kurulmasında, değerli ürünler elde etmek için plastik atığın ayırma işlemindeki ürünlerin birçok farklı sınıf içermesiyle nedeniyle zorluklar doğurmaktadır. Plastiklerin üretim yönteminin benzer olmasından da kaynaklı olarak bunların ayrılması ve geri kazanılması işleminde her biri için spesifik yöntem bulunması gerekir [10].

2.4.2. 3R Prensibi

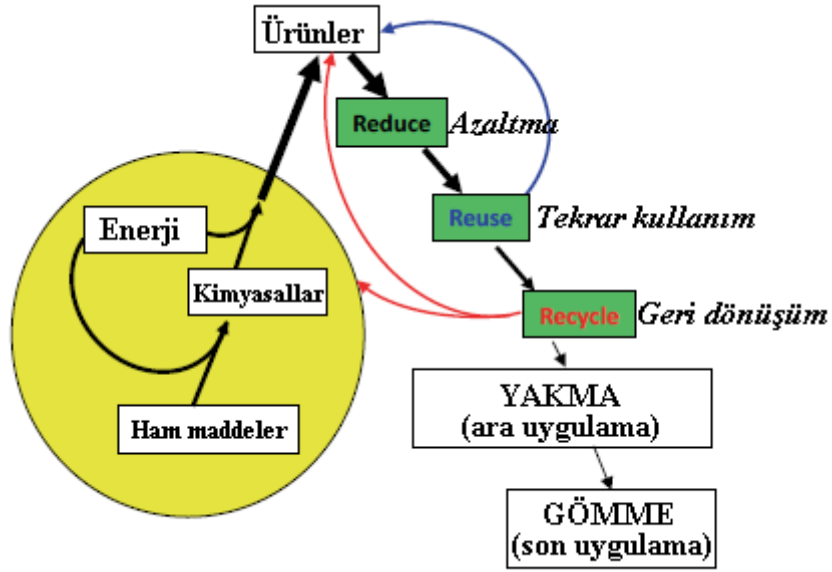
Artan atık hacmi ve kaynakların hızla tüketilmesi çok daha gelişmiş bir atık yönetimin gerekliliğini doğurdu. Atık olarak sonlanan her ürünün üretiminde bir kaynak ve enerji kullanılır ve bu ürün atık halinde de kimyasal ve yapısal bilgi içerir. Üretim bu malzemede fizikokimyada sistemin entropisi denilen özelliği düşürürken, düzen ve organizasyonu artırır. Bu düzen bozulduktan sonra yani artan entropi ile malzemedeki enerji geri kazanımı olmadan yakıldığında veya toprağa gömüldüğünde bu enerji kalıcı olarak kaybolur. Modern atık yönetimi kaynak ve düzende bu enerji kaybını önlemeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle 3R (azalt, yeniden kullan, geri dönüştür) atık yönetim kuralları geliştirilmiştir (reduce, reuse, recycle) [10].

2.4.2.1. Azaltma

Atığın azaltılması farklı yollarla sağlanır. ‘Aşağı ölçme (Down-gauging)’ , belirli bir amacı yerine getirebilmek için gereken malzemenin azaltılmasını amaçlamaktadır. Bir ürünün ambalaj katmanlarını azaltarak veya bir cihazın işlevselliğini etkilemeden tekrar tasarlanarak bu amaca ulaşılabilir. Yeniden tasarım sadece görsellikle de sınırlı kalmayabilir. Örneğin televizyon setindeki modüllerin daha verimli hale getirilmesi veya kâğıt veya folyo kesiminde kullanılan formların tekrar düzenlenmesi gibi. Bazı düzenleyici önlemler plastik atıkların azaltılmasına ayrıca yardımcı olabilir; plastik poşetlerin kullanımında ücretlendirme, sınırlama hatta yasaklama vb. [10].

2.4.2.2. Yeniden Kullanım

Malzemelerin bir kere kullanıldıktan sonra birkaç kez daha kullanılabilmesi veya kullanım ömrü bittiğinde başka amaçlar için de kullanılabilmesi fikrini içermektedir. Örneğin boş PET ve cam şişeler müşteri tarafından kullanıldıktan sonra mağazaya tekrar iade edilir. Bu uygulama genellikle bir geri ödeme, toplama ve şişeleme tesisine ulaştırma sistemi gerektirir. Yeniden doldurma ve satış arasındaki mesafe az olduğundan bu yöntem çevre açısından en faydalı olanıdır, çünkü uzun mesafelerde taşıma işlemi için harcanan enerji yeniden kullanımda tasarruf edilen enerjiyi aşabilir. Başka bir örnek olarak parçalanmış elektronik cihazlardan gelen modüllerin aynı cihazlar için tekrar kullanımıdır. Kompleks olarak bütün parçalar tekrar kullanıldığı için düzen kaybı (entropi) kaybı minimuma indirilir [10].



Şekil 2.12: 3R prensibine göre malzeme çevrimi [10].

2.4.2.3. Geri Dönüşüm

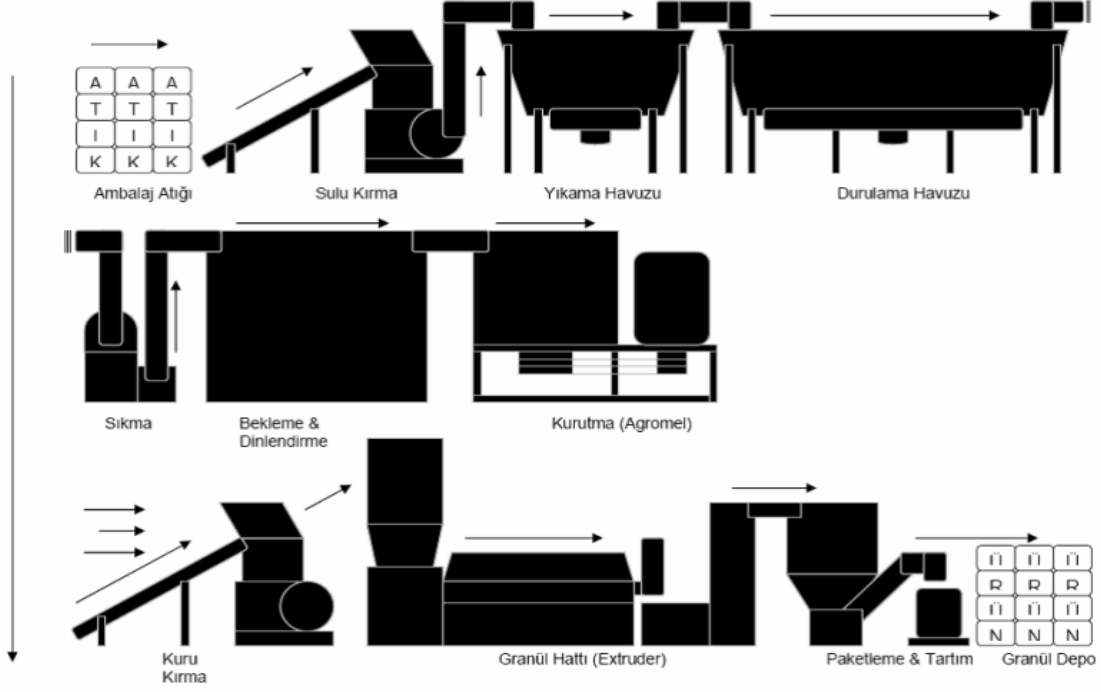
Atıkların azaltılması için geri dönüşüm, çok farklı önlemleri kapsar.

a) Birincil (Mekanik) Geri Dönüşüm

Geri dönüştürülmüş malzemenin mekanik özellikleri orijinal malzemenin mekanik özelliklerine benzediyse, mekanik geri dönüşüm “birincil geri dönüşüm” olarak tanımlanır. Bu sadece birkaç plastik malzeme için sağlanabilir, çünkü aynı moleküler yapıya sahip malzemeler bile molekül ağırlığı ve dallarının sıklığı bakımından farklılık gösterir. Bu da özelliklerinde farklılıklara neden olur. Ayrıca kirlilikler ve katkı maddeleri geri dönüşü üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Birincil geri dönüşüm özelliklerini sağlayan malzemelerden biri PET’dir. PET üretiminin yaklaşık %40’ı PET şişe üretimi ile alakalıdır. PET diğer plastiklerden ayrıldıktan sonra temizlenir ve işlenir. PET geri dönüşümleri gıda ile temas halinde kullanılabilir. Bu işlem genellikle termoplastikler için tercih edilir.

Özellikle bu geri dönüşüm yönteminde temiz olarak toplanan atıkların işleme alınmasına dikkat edilir. Çünkü bu tür atıkların geri dönüşümü hem ucuz hem basittir. Eğer plastik herhangi bir dış etkiye maruz kaldıysa ya da kirlendiyse bu ürünlere uygulanacak işlemler çok daha pahalı ve karmaşıktır. Bu yöntemde temel amaç, atık plastikten orijinaline eşdeğer olan ürün elde etmektir [11].

Şekil 2.13’de polietilen atıklarının birincil geri kazanımının akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.13: Polietilen atıklarının birincil geri dönüşüm akış şeması

Birincil geri dönüşümde kullanılan ana ekipmanlardan biri kırma makinesidir. Kırılacak malzemenin ölçüsü kırma makinesinin ağız ölçüsünü, motor gücünü ve bıçak tipini etkiler. Kırma makinesinin üretim kapasitesi önemli bir unsurdur.

- Eğer üretim kapasitesi yüksek ve parça büyüklüğü ufak olan bir ürün ise kırma makinesinin besleme ağızı büyük, motor gücü ise yüksek olmalıdır.
- Takoz şeklinde, ağır, içi dolu ve kalın bir ürün için motor gücü yüksek, çok kademeli bıçak sistemi olan, mümkünse çift volanlı kırma makineleri uygundur.
- İçi boş olan şişirme ürünlerinin kırılması için nispeten daha az motor gücü olan, besleme ağız alanı geniş, tek bıçaklı kırma makineleri uygundur.



Şekil 2.14: Plastik kırma makinesi

Cidar kalınlığı kırma makinesi seçiminde ana unsurlardan biridir. Ayrıca toz yapması istenmiyorsa düşük devirli kasnak yapısına sahip makine seçilmelidir.

b) İkincil Geri Dönüşüm

Geri dönüşümün orijinal spesifikasyonları geri getirememesi durumunda “ikincil geri dönüşüm” uygulanır. Özellikle farklı kökenlerden gelen plastikler karıştırıldığında, özellikler tutarlı olarak korunamaz. Örnek olarak; LDPE, HDPE ve PP’den oluşan bir poliolefin karışımı çok benzer yoğunluklara sahiptir ve ayrılması çok zordur. Bu nedenle saf fraksiyonları elde edilemez ve düşük kaliteli malzeme yapımında kullanılır. Birincil ve ikincil geri dönüşümde malzemenin yapısal organizasyonu öğütme sırasında kaybolurken, moleküler yapı değişmeden kalır. Örneğin; PET şişenin geri kazanımı ile halı lifi üretimi.

c) Tersiyer (üçüncül) Geri Dönüşüm

Tersiyer geri dönüşümde amaç, kimya endüstrisinde özelliklede plastik üretiminde kullanılan kimyasalların geri kazanılmasıdır. Bu amaçla makromoleküllerin zincirleri kimyasal veya ısı olarak bölünür ve monomerler geri kazanılır. Örneğin; polimetilmetakrilat (PMMA), 450 °C’de ısı olarak ayrışır ve metil metakrilat (MMA) oluşur, bu üründe tekrar PMMA polimerize etmek için kullanılır. PET’ten geri kazanım daha fazla karmaşık ve ek kimyasallar gerektirir. Suyun varlığında teraftalik asit ve etilen glikol elde edilir, bis-hidroksietil teraftalat (BHET) oluşur ve bu bileşikler PET üretimi için kullanılabilir. Temiz ve iyi ayrılmış

maddeler tercih edilir. Bu nedenle makromoleküler zincir tahrip olsa bile, düşük moleküllü bileşiklerin oluşumu ile kimyasal yapı bozulmadan kalır.

Tersiyer geri dönüşümün ikinci bir biçimi, piroliz ile plastik atıkların yakıtlara dönüştürülmesidir. Bu, çoğunlukla sıvılaştırma ve gazlaştırma işlemlerini içerir. Her iki yöntem de plastik, biyokütle ve diğer malzemeleri içeren karışık atık fraksiyonları için kullanılabilir. Sıvılaştırmada, polimerlerin moleküler yapısını parçalamak için oksijenin yokluğunda esas olarak ısı kullanılır. Amaç, petrokimya tesislerinde işlenebilecek yüksek hidrokarbon içeriğine sahip sentetik bir ham petrol elde etmektir. Reaktif olarak buhar, oksijen veya karbon dioksit kullanılır.

Ancak karbon monoksit ve hidrojen, hidrokarbonların (Fisher-Tropschprosesi), amonyağın (Haber-Bosch prosesi) ve diğer önemli maddelerin sentezi için kullanılabilir. Kimyasal bilgiler bu işlemler sırasında çoğunlukla tahrip olmaktadır.

d) Dördüncül (kuarterner) Geri Dönüşüm

Kuarterner (dördüncül) geri dönüşüm terimi atıkların kontrollü bir şekilde yakılması ve ortaya çıkan ısı enerjisinden faydalanma işlemi için kullanılmaktadır. Polimerik malzemelerin yeni biokütlelere dönüştürülmesinde başvurulur.

Enerji geri kazanımı, atık malzemelerin kullanımındaki son adımdır. Santrallerde atıkların yakılması elektrik ve kullanılabilir ısı ile sonuçlanır. Atık plastikler ayrıca kok fırınlarında, yüksek ısılı fırınlarda kullanılan koka dönüştürülebilir. Ayrıca, demir cevherinin indirgenmesi için atık plastikler doğrudan yüksek sıcaklıkta fırınlara da sokulur. Çoğunlukla geri dönüşüm için uygun bulunmayan ve atık kökenli yakıt olarak ayrılmış malzemeler bu işlem için kullanılır. Hem yapısal hem de moleküler düzen yok edilir. Kalan inorganik küller genellikle toprak dolgusunda yerini alır [10].

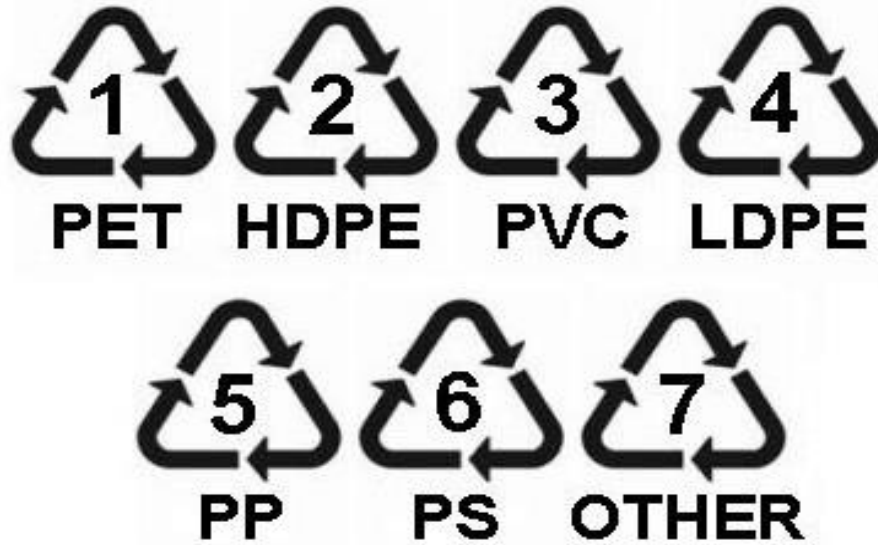
Plastiklerin kalorifik değerleri oldukça yüksektir. Bu nedenle bu işlem için uygundur. Tablo 2.5’de bazı ürünlerin kalorifik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.5: Bazı ürünlerin kalorifik değerleri [11].

ÜRÜNLER	Kalorifik Değerler (kcal/kg)
Polietilen (PE)	11060
Polipropilen (PP)	11030
Polistiren (PS)	9900
Lastik	9900
Gazete	4800
Deri	4000
Odun	3750
Çöp	2500
Gıda atığı	1450
Fuel-oil	11600
Linyit Kömürü	5330

e) Plastik Kodları

Plastikleri geri dönüşüm işlemlerinde teşhis etmek için genelde içinde buldukları ürün üzerine basılan kodlar kullanılır. Kullanılan 7 çeşit plastik teşhis etme kodu vardır. Bu kodlar Şekil 2.15’de verilmiştir.

**Şekil 2.15:** Plastiklerin teşhisinde kullanılan kodlar [12].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

3.1.1. Alçak Yoğunluklu Polietilen (Low Density Polyethylene/ LDPE)

Birincil geri dönüşümde kullanılmak üzere enjeksiyon prosesinde üretilecek numunelerin hazırlanması için Petkim Petrokimya Holding şirketinin ürettiği PETİLEN i22-19 T kodlu alçak yoğunluklu polietilen hammaddesi kullanılmıştır. Enjeksiyonla kalıplama ve compound uygulamalarına yönelik imal edilen ürün, hiçbir katkı maddesi içermemektedir. Ürünün erime akış hızı (190 °C/ 2,16 kg) 22 g/10 dk (ASTM D1238), yoğunluğu (23 °C) 0,919 g/cm³ (ASTM D1505), erime noktası (DSC) 105 °C (ASTM D3418)'dir.

3.1.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (High Density Polyethylene/ HDPE)

Birincil geri dönüşümde kullanılmak üzere enjeksiyon prosesinde üretilecek numunelerin hazırlanması için Petkim Petrokimya Holding şirketinin ürettiği PETİLEN i668 kodlu yüksek yoğunluklu polietilen hammaddesi kullanılmıştır. Enjeksiyonla kalıplama uygulamalarında esnemeye dayanıklı ve sert mamullerin üretimi için ideal bir malzemedir. Ürünün erime akış hızı (190 °C/ 2,16 kg) 5,5 g/10 dk (ASTM D1238), yoğunluğu (23 °C) 0,965 g/cm³ (ASTM D1505), erime noktası (DSC) 134 °C (ASTM D3418)'dir.

3.2. YÖNTEM

3.2.1 Ürün Numunelerinin Hazırlanması

Farklı birincil geri dönüşüm oranlarındaki plastik ürünün özelliklerindeki değişimin incelenmesi amacıyla test edilecek numuneler sırasıyla aşağıdaki işlemlerle hazırlanır:

- Orijinal hammaddenin enjeksiyon prosesinde şekillendirme işlemi
- Şekillendirilmiş ürünlerin kırma prosesi
- Elde edilen kırma ürünlerin orijinal hammadde ile farklı oranlarda karıştırılma işlemi
- Elde edilen karışımların tekrar enjeksiyon prosesinde şekillendirme işlemi

Hazırlanan numuneler doğrudan veya çeşitli şekillendirme yöntemleriyle bazı testlere tabi tutulur.

3.2.1.1. Enjeksiyon Prosesi

Ürün numuneleri, 3500 kN mengene gücünde 372 cm³ enjeksiyon hacminde Özben- Mak marka enjeksiyon makinesinde basılmıştır.

3.2.1.2. Kırma Prosesi

Enjeksiyon prosesinde elde edilen ürünlerin tamamı Şekil 3.1'de görseli bulunan Kırmasan marka 150 kg/sa hıza sahip kırma makinesinde kırılmıştır.



Şekil 3.1: Plastik malzemenin kırıldığı mekanik kırma makinesi.

3.2.1.3. Karıştırma Prosesi

Kırılmış ürünler farklı oranlarda orijinal hammadde ile 20 devir/dk hıza sahip bir karıştırıcı (Şekil 3.2) ile karıştırılmıştır.



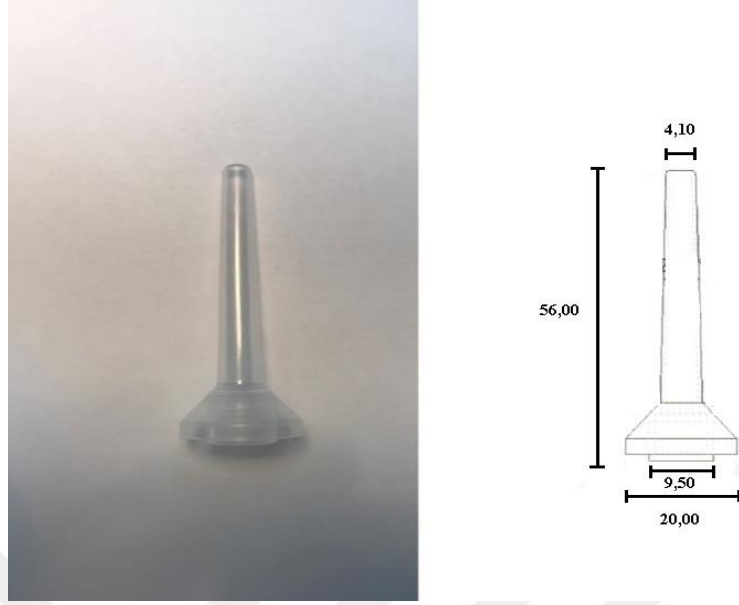
Şekil 3.2: Karışımların iyice karışmasını sağlayan karıştırıcı.

3.2.1.4. Tekrar Enjeksiyon Prosesi

Elde edilen karışımlar ilk enjeksiyon prosesi ile aynı şartlarda tekrar enjeksiyon ile şekillendirilmişlerdir.

a) Alçak Yoğunluklu Polietilen Numunelerinin Hazırlanması

Alçak yoğunluklu polietilen numuneleri kanül kalıbında basılmıştır. Ürün görseli Şekil 3.3'de verilmiştir. Bu işlemde 25 kg granül halinde alçak yoğunluklu polietilen kullanılmıştır. Proses sıcaklığı 160 °C, basıncı 45 bar, soğuma bekleme süresi 8 saniyedir. Operasyon süresi 16 adet/ dk'dır. Ürün ağırlığı 1,2 gr'dır. Ürünün cidar kalınlığı 0,90 mm'dir.



Şekil 3.3:Kanül ürün görseli ve teknik resmi.

Enjeksiyon işlemi sonrası kırılan ürün Tablo 3.1’de verilen oranlarda orijinal hammadde ile karıştırılarak 5’er kg’lık karışımlar halinde tekrardan aynı şartlar altında enjeksiyon prosesine tabi tutulmuştur.

Tablo 3.1:LDPE’den hazırlanan numunelerin karışım oranları

NUMUNE ADI	KIRMA ORANI (ÜRÜN KIRMASI/ TOPLAM KARIŞIM)	MİKTAR
LDPE 0	0%	5 KG
LDPE 16	16%	5 KG
LDPE 33	33%	5 KG
LDPE 50	50%	5 KG
LDPE 100	100%	5 KG

b) Yüksek Yoğunluklu Polietilen Ürün Numunelerinin Hazırlanması

Yüksek yoğunluklu polietilen ürün numuneleri kapak kalıbında basılmıştır. Ürün görseli Şekil 3.4’de verilmiştir. Ürün numunelerinin hazırlanmasında 25 kg granül halinde yüksek yoğunluklu polietilen kullanılmıştır. Proses sıcaklığı 220 °C, basıncı 50 bar, soğuma bekleme süresi 10 saniyedir. Operasyon süresi 16 adet/ dk’dır. Ürün ağırlığı 2,96 gr’dır. Ürünün cidar kalınlığı 1,80 mm’dir.



Şekil 3.4: Kapak ürün görseli ve teknik resmi

Elde edilen numuneler kırma işleminden sonra Tablo 3.2’de verilen oranlarda orijinal hammadde ile karıştırılarak 5’er kg’lık karışımlar, tekrardan aynı şartlar altında enjeksiyon prosesine tabi tutulmuştur.

Tablo 3.2:HDPE’den hazırlanan numunelerin karışım oranları

NUMUNE ADI	KIRMA ORANI (ÜRÜN KIRMASI/ TOPLAM KARIŞIM)	MİKTAR
HDPE 0	0%	5 KG
HDPE 16	16%	5 KG
HDPE 33	33%	5 KG
HDPE 50	50%	5 KG
HDPE 100	100%	5 KG

3.2.2. Test Numunelerinin Hazırlanması

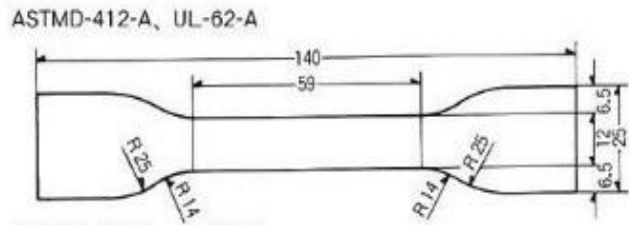
- Termogravimetrik Analiz, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, Erime Akış İndeksi, Tork testleri için numuneler: Ürün numunelerinden doğrudan kesit alınarak test yapılmıştır.
- Gerilme (Çekme) Dayanımı testi için numuneler: Ürün numuneleri sıcak preste (Şekil 3.5) kaşık kalıbında 10 dakika tutulmuş (170 °C) ardından soğuk preste (Şekil 3.5) soğutulularak elde edilmiştir. Ürün kalıbı Şekil 3.6' te gösterilmiştir. Kaşık kalıbı ASTM-D-412-A, UL-62-A standart ölçülerindedir. (Şekil 3.7)



Şekil 3.5: Soğuk pres (sol) ve sıcak pres (sağ)



Şekil 3.6: Kaşık kalıp görseli
kaşık ölçüleri



Şekil 3.7: ASTM-D-418-A UL-62-A standardına göre

- Gaz/ Oksijen Geçirgenliği ve Renk-Sararma testleri için numuneler: Ürün numuneleri sıcak preste 150 mm çapında daire şeklindeki kalıpta 10 dakika tutulmuş (170 °C) ardından soğuk preste soğutularak film halinde elde edilmiştir.
- Boyutsal Analiz için ise doğrudan ürün numuneleri kullanılmıştır.

3.2.3. Elek Analizi

Kırma prosesinden sonra polimer parçalarının hangi boyutlarda ve ne oranda ufalandıklarını tespit etmek amacıyla elek analizi yapılmıştır.

Elek analizi için kullanılan elekler Kalyen marka ve meş(mesh) numaraları 4, 5, 10, 16, 20, 25 mesh'tir. Mesh numarası bir elekte birim alan başına düşen delik sayısını göstermektedir. Eleklerde malzemenin titreşime uğrayarak elekten geçişini sağlamak için ise bir elek sallayıcı kullanılmıştır. Bu cihaz Retsch marka 80 watt gücündedir. Analize ait bu ekipmanların görseli Şekil 3.8'de yer almaktadır.



Şekil 3.8: Elek analizinin yapıldığı elekler ve elek sallayıcı

3.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA) numunenin ısıtılarak sıcaklık ve/veya zamana bağı olarak ağırlık kaybının analiz edilmesini sağlar. Bu analiz hava, oksijen veya inert gaz ortamında yapılır. Yüksek sıcaklıkta bozulan malzemelerin incelenmesinde hassas ölçüm yapabilme kabiliyeti nedeniyle güvenilir bir yöntemdir.

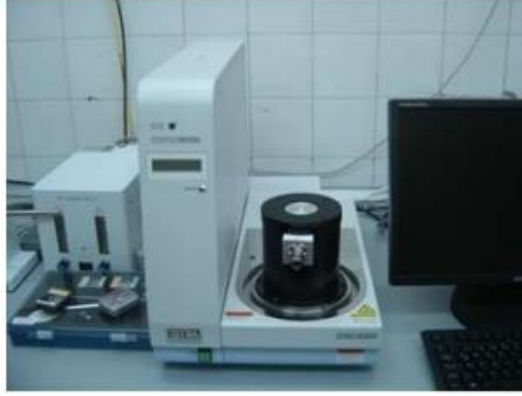
Yapılan çalışmada 25 mg ağırlığındaki parçalar tartılarak TGA cihazının hücresine konulmuştur. Parçalar hava ortamında 600 °C 'ye kadar 10 °C/dk hızla ısıtılmışlardır. Analiz sonuçları, bu sıcaklığa kadar olan zamana bağı kütle kaybı grafikleri üzerinden değerlendirilmiştir.

3.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi, numune ve referansa ait ısı akışı arasındaki farkı kontrollü bir sıcaklık programında, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak inceleyen yöntemdir. Ekzotermik ve endotermik değişimlerde yapıda meydana gelen değişimler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar.

Yapılan çalışmada 5 mg ağırlığındaki parçalar tartılarak DSC 6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazının hücresine konulmuştur. DSC cihazının fotoğrafı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

5 mg olarak tartılan numuneler, 20 °C'den 180 °C 'ye 10 °C/dak. hız ile ısıtılmış ve bu sıcaklıkta numunelerin ısı geçişlerini ortadan kaldırmak amacıyla 2 dakika bekletilerek yine 10 °C/dak. hız ile 20 °C'ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Kontrollü soğutma işlemi cihaza bağı olan Thermo Haake marka elektrikli soğutma cihazıyla yapılmıştır. Sonrasında numuneler 20 °C'den 180 °C'ye, 10 °C/dak. hızla tekrar ısıtılarak örneklerin erime ve kristallenme eğrileri kaydedilmiştir. Tüm ısıtma ve soğutma işlemleri, 50 ml/dak. akış hızıyla ortamdan geçen azot (N₂) gazı akımı altına yapılmıştır. Örneklerin erime piklerinden, erime sıcaklıkları arasında karşılaştırma yapılmıştır.



Şekil 3.9: DSC cihazının fotoğrafı

3.2.6. Erime Akış İndeksi Analizi (Melt Flow Index/ MFI)

Erime akış hızı testi polimerlerin erime akış hızını ölçmek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Malzemenin belirli bir sıcaklık ve yük altında, belirli bir zaman dilimi içerisinde eriyerek gösterdiği akma miktarının hesaplanmasını sağlar. Böylece proses sırasında kullanılacak hammaddenin davranışı önceden gözlemlenerek uygunluğu test edilmiş olur.

Yapılan çalışmada 20 g ağırlığındaki numuneler tartılarak Devotrans EA marka MFI cihazının hücreesine konulmuştur. MFI cihazının fotoğrafı Şekil 3.10'da yer almaktadır.

Numuneler 190 °C'de 2,16 kg (ASTM D1238) altında ısıtılmışlardır. Analiz sonuçları, aynı zaman diliminde eriyen numunelerin akma miktarına bağlı olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.10: MFI analiz cihazının fotoğrafı

3.2.7. Gaz/Oksijen Geçirgenliği Analizi

Plastik filmlerin, kompozit filmlerin, yüksek engelleyicilikte malzemelerin, levhaların ve alüminyum folyoların farklı sıcaklıklardaki gaz geçirgenlik değerinin belirlenmesinde profesyonel olarak kullanılabilir.

Hazırlanan malzeme karışımlarının sıcak ve soğuk preste basılarak film haline getirilmesi yöntemiyle hazırlanan numunelerin Brugger GDP BC-2000 cihazı ile O₂ geçirgenlik değeri ölçülmüştür. Cihaz, “sabit-değişken basınç” prensibine göre (ASTM D 1434) çalışmaktadır.

Cihazın görseli Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11: Gaz geçirgenliği test cihazı

Gaz geçirgenlik ölçümlerinin tamamı oda sıcaklığında %99,8 saflıkta O₂ kullanılarak oda sıcaklığında (25±2 °C, %50RH) ve test hücresi etrafındaki ısıtma soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yüzeyindeki kalınlık farklarını en aza indirmek için örneğin yüzey alanı yapışkanlı alüminyum (P=0) folyo ile maskelenerek uygun alana küçültülmüştür.

Şekil 3.12’de örneğin alüminyum folyo ile maskelenmiş görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 3.12: Alüminyum folyo ile maskelenmiş gaz geçirgenliği test numuneleri

3.2.8. Gerilme (Çekme) Dayanımı Analizi (Tensile Strength)

Malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla en yaygın kullanılan analizlerden biri çekme analizidir. Çekme analizi standartlara göre hazırlanmış deney numunesinin tek ekseninde, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparıncaya kadar çekilmesidir. Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulandığında, bu sırada da numunenin uzaması kayıt edilir. Çekme deneyi sonucunda malzemenin *elastik modülü*, *akma değeri*, *kopma dayanımı*, *çekme dayanımı* gibi mukavemet değerleri belirlenir.

3.2.8.1. Akma Dayanımı (Yield Strength)

Malzeme çekilirken kuvvet arttıkça boy uzaması artar. Belirli bir yerde kuvvet artmasa bile malzemenin boydaki uzaması devam eder. Bu noktaya akma noktası denir. Bu noktaya gelene kadar malzeme elastik olarak şekil değiştirmiş demektir. Yani malzeme üzerindeki kuvvet kaldırıldığında malzeme tekrar eski haline dönebilmektedir. Fakat bu noktadan sonra malzeme şekil değişimine uğrar ve üzerindeki kuvvet kaldırılrsa bile bir daha eski haline gelemmez.

3.2.8.2. Çekme Dayanımı ve Kopma Dayanımı (Tensile Strength)

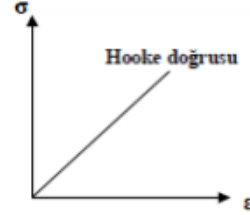
Bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar dayanabildiği en yüksek çekme gerilmesi, çekme dayanımı olarak adlandırılır. Bu gerilme çekme diyagramındaki en yüksek gerilme değeri olup, uygulanan en yüksek kuvvet ile bulunur.

Kopma dayanımı ise malzemeye kopma anında uygulanan kuvvetin orijinal alana bölünmesiyle elde edilen değerdir.

3.2.8.3. Elastisite Modülü (Young Modulus, Elasticity Modulus)

Elastisite modülü, malzemenin rijitliğinin bir ölçüsüdür. Bu diğer adıyla Young Modülü'dür. Bir malzemenin elastisite modülü ne kadar büyük ise o kadar rijit demektir. Yani şekil değişimine karşı da o kadar dirençli anlamına gelir. Elastisite modülü birim uzama ile normal gerilme arasındaki ilişki ile hesaplanır.

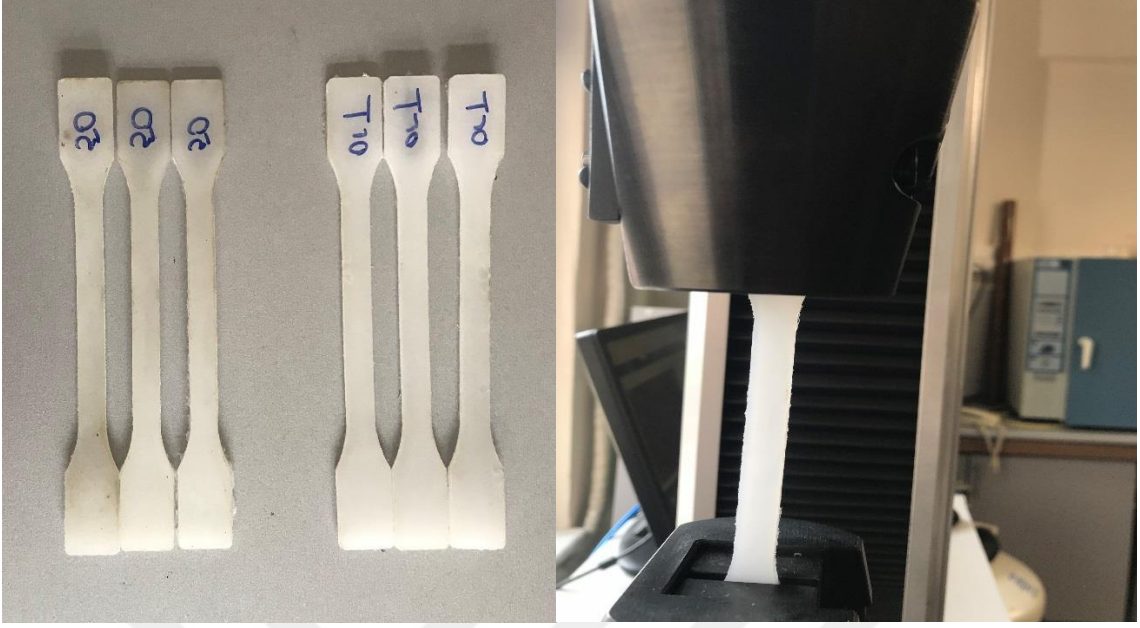
$$\text{Elastisite Modülü (E)} = \frac{\text{Normal Gerilme (} \sigma \text{)}}{\text{Birim Uzama (} \epsilon \text{)}}$$



Gerilme uzama ile orantılıdır bu ilişkiye “Hooke Kanunu” denmektedir. Yani Hooke doğrusunun eğimi ya da orantı katsayısı Elastisite modülünü verir.

Hazırlanan malzeme karışımları preste standart kaşık numunesi haline getirilerek üniversal çekme-kopma test cihazında ISO 527 standardına göre oda sıcaklığında teste tabi tutulmuştur. Çekme hızı 50 mm/dak. olarak uygulanmış ve her bir bileşimden en az üç parça test edilerek numunelerin mekanik özelliklerini belirten parametreler ortalama değer ve bağıl hata değerleri ile birlikte verilmiştir.

Şekil 3.13’de test numunelerinin ve çekme test cihazının ölçüm sırasındaki fotoğrafları gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Çekme dayanımı analizi test numuneleri ve cihazın test sırasındaki görüntüsü

Numunelerin test sonucu elde edilen gerilme-uzama grafiklerinden yararlanarak elastisite modülleri karşılaştırılmıştır.

3.2.9. Renk-Sararma Analizi

Malzemenin değişen kırma oranlarına göre sararma miktarını gözlemek için yuvarlak film haline getirilmiş test numunelerine CIE (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) lab sistemine göre test uygulanmıştır. Bu, matematiksel bir renk tanıma sistemidir. Buradan yola çıkarak yapılan modelleme sonucunda her renk; L, a ve b kısaltmalarıyla üç bileşen üzerinden aktarılır.

Renk ve renk farklılığı CIE'nin geliştirdiğı yonteme göre enstrümantal olarak değerlendirilir. Bu yöntem, "1976 CIELab, CIELab üç nokta ölçüm yöntemi" olarak bilinmektedir.

Bu üç nokta ölçüm yönteminde L*/L, ışık geçirgenlik değerlerini, 0 (geçirgenlik yok) ve 100 (tamamen geçirgenlik), a*/a kırmızılık (- a*/-a, yeşillik) ve b*/b sarılık (-b*/-b, mavilik) değerlerini göstermektedir.

L*: Açıklık-Koyuluk Eksen Değeri

a*: Kırmızı-Yeşil Eksen Değeri

b*: Sarı-Mavi Eksen Değeri

Analiz Spectraflash SF600x marka cihaz ile yapılmış ve görseli Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Renk- Sararma testinin yapıldığı Spectraflash SF600x marka test cihazı

3.2.10. Boyutsal Analiz

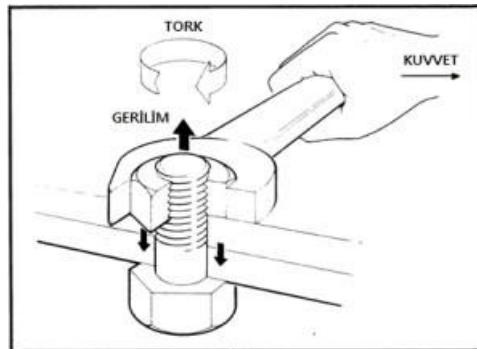
Numunelerin boyutsal özellikleri dijital kumpas ile ölçülüp aralarında karşılaştırma yapılmıştır. Dijital kumpasın görseli Şekil 3.15’de verilmiştir. Her orandan 5’er tane alınarak yapılan ölçümlerin ortalaması alınarak sonuçlar kaydedilmiştir.



Şekil 3.15: Dijital kumpas

3.2.11. Tork Analizi

Tork, hareket parçalarına (tekerlek, dişli, palet... vb.) iletilen itme kuvveti (Şekil 3.16) ya da dönme momentidir. Tork kuvvetinin birimi N.m’dir.



Şekil 3.16: Tork kavramının görsel açıklaması

Kanül numunelerinin vidalı kısmının (Şekil 3.17) dayandığı maksimum tork kuvveti Gester marka GT-ST-20 B model tork ölçüm test cihazıyla analiz edilmiştir. Elde edilen kuvvet verileri arasında karşılaştırma yapılmıştır.



Şekil 3.17: Vidalı kanül ve kullanıldığı dişli tüp

Tork ölçüm test cihazının görseli Şekil 3.18’de verilmiştir.



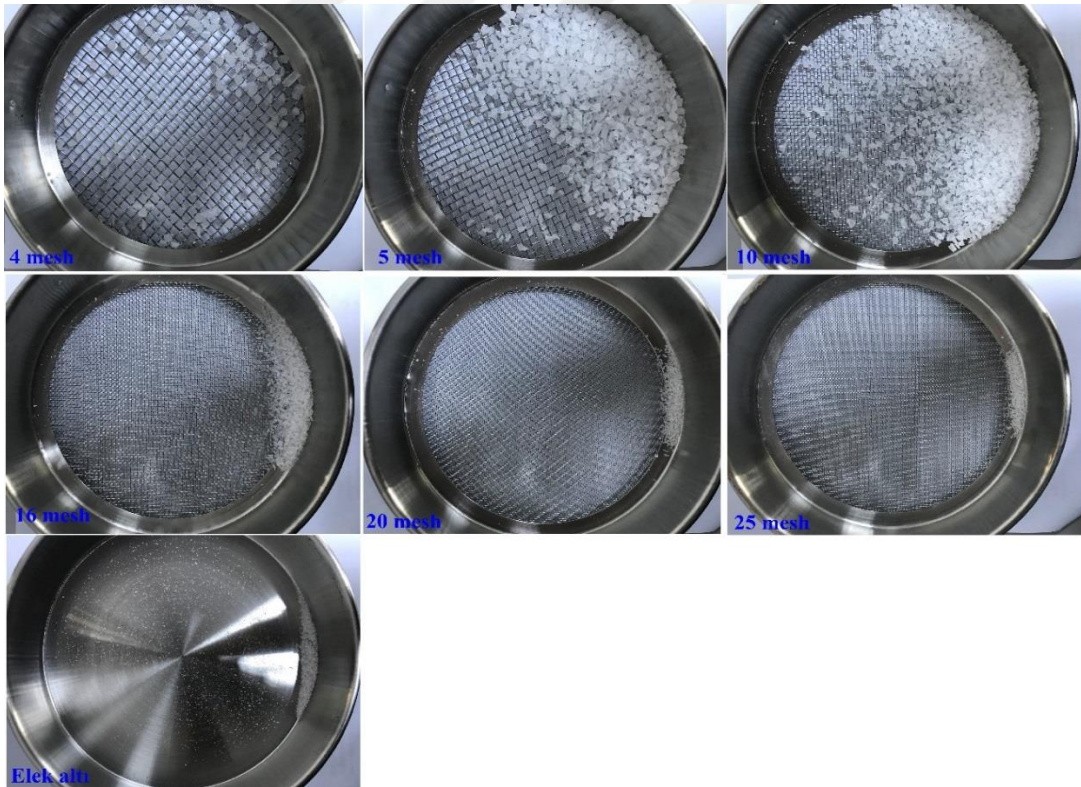
Şekil 3.18:Tork ölçüm cihazı.

4. BULGULAR

4.1. ELEK ANALİZİ SONUÇLARI

Bu tez çalışmasında alçak yoğunluklu polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilenin özellikleri üzerinde farklı kırma oranlarının etkisi incelenmiştir. Bu inceleme için kırılmış hammaddelerin tane büyüklüğünü tespit etmek amacıyla Şekil 3.1’de gösterilmiş olan kırma makinesi kullanılarak elde edilen ürün kırmasına elek analizi uygulanmıştır.

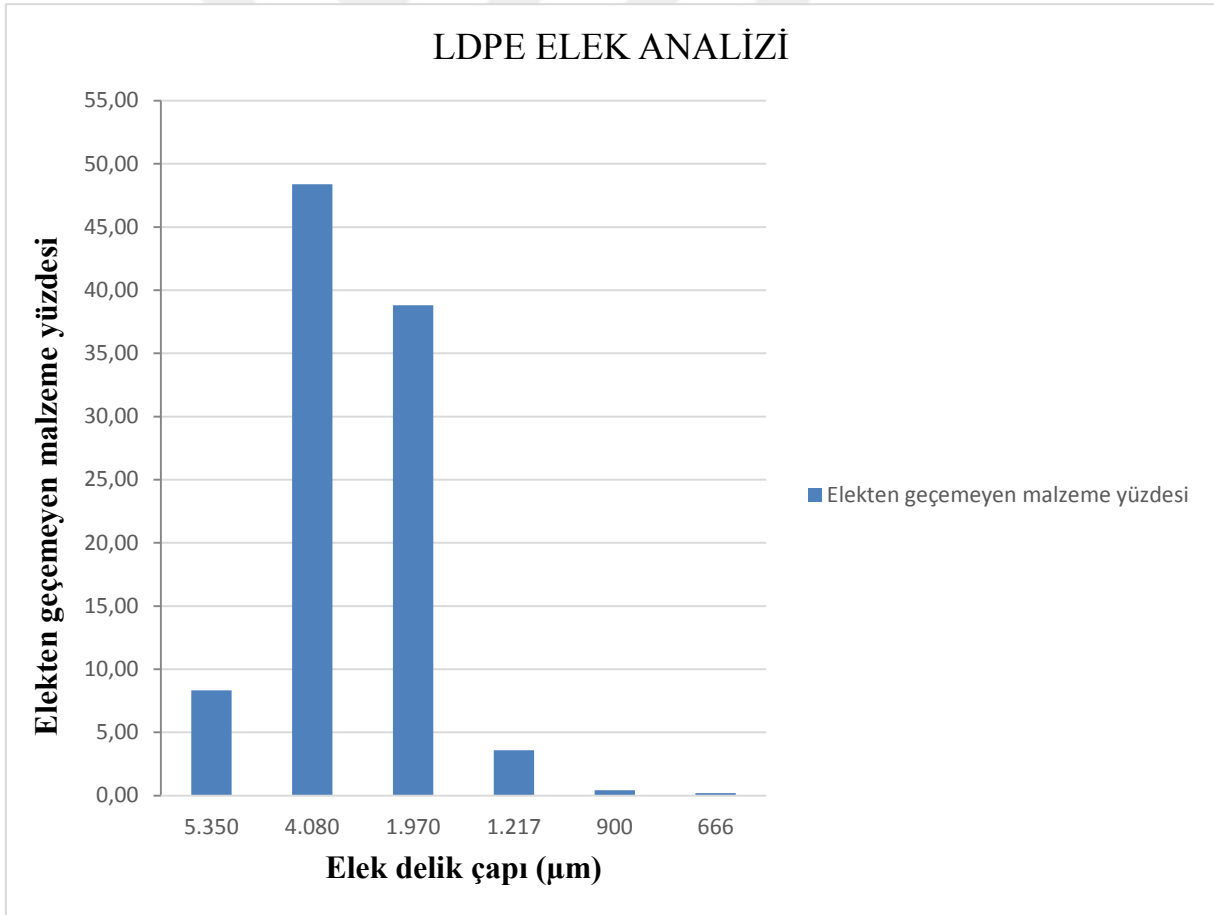
Alçak yoğunluklu polietilen (Low density polyethylene /LDPE) kırılmış malzemesine yapılan elek analizi sonuçları Tablo 4.1 ‘de verilmiştir. Taneciklerin boyutsal dağılımı ise Şekil 4.1 ve 4.2’de yer almaktadır.



Şekil 4.1: Kırılmış LDPE malzemesinin farklı delik çaplarındaki eleklerde dağılımı

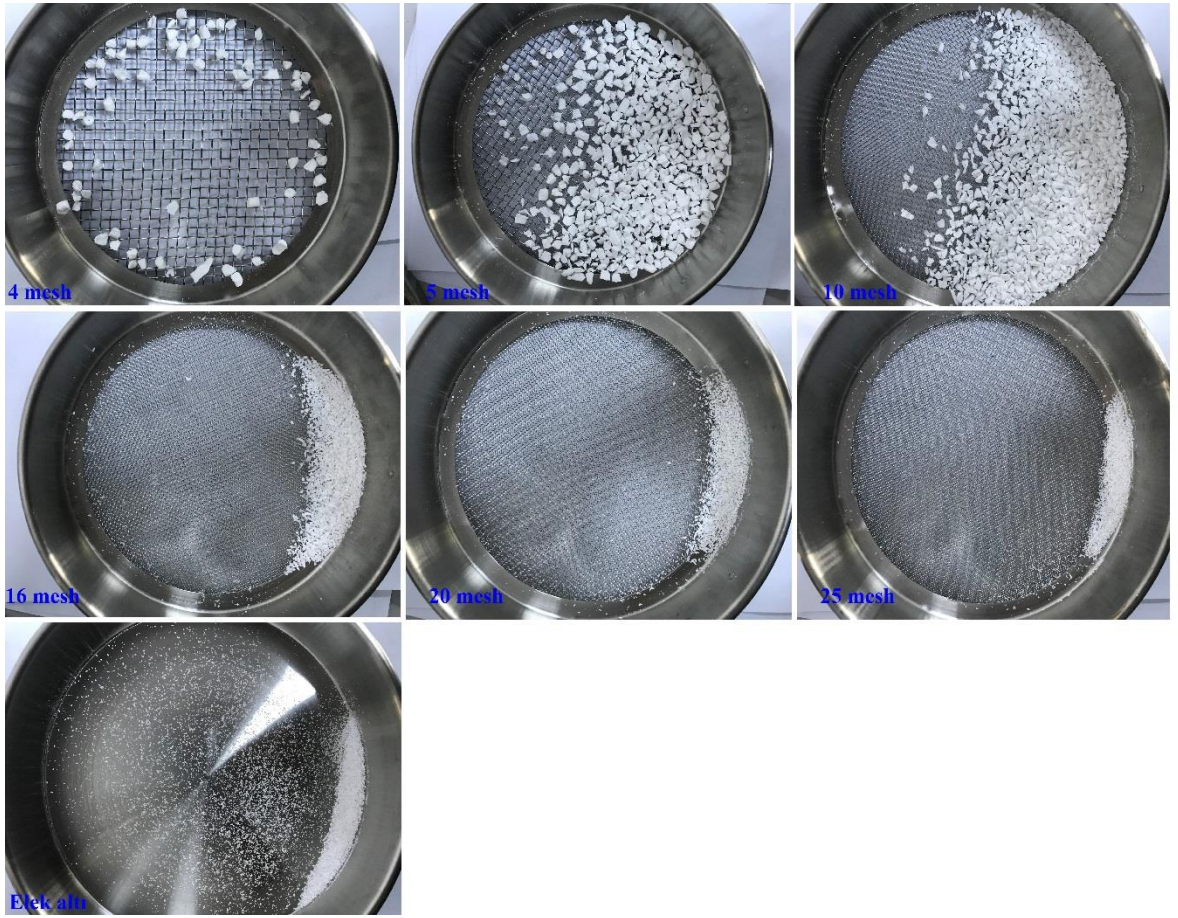
Tablo 4.1: Kırılmış LDPE malzemesinin farklı boyutlardaki eleklerde dağılımı.

Elek no	Elek delik çapı (µm)	Elekten geçemeyen malzeme yüzdesi	Eleklerde takılan toplam madde miktarı	Tamamen geçen malzeme (%)
4 mesh	5.350	8,34	8,34	91,66
5 mesh	4.080	48,39	56,72	43,28
10 mesh	1.970	38,81	95,54	4,46
16 mesh	1.217	3,59	99,13	0,87
20 mesh	900	0,42	99,55	0,45
25 mesh	666	0,19	99,74	0,26
Elek altı	-	0,26	100,00	0,00

**Şekil 4.2:** LDPE malzemesinin farklı delik çaplarına göre elekten geçemeyen malzeme yüzdelерinin karşılaştırılması.

Ağırlıkça en fazla malzeme %48,39 ile çapı ortalama 4.080 μm (5 mesh) olan elekte birikmiştir. Bunu sırasıyla 1.970, 5.350, 1.217, 900, 666 μm takip etmektedir. LDPE hammaddesinin granül çapı 4.360 μm 'dir. Bu granül boyutuna yakın olan kırılmış malzeme boyutu çoğunlukta olduğu gözlemlenmiştir.

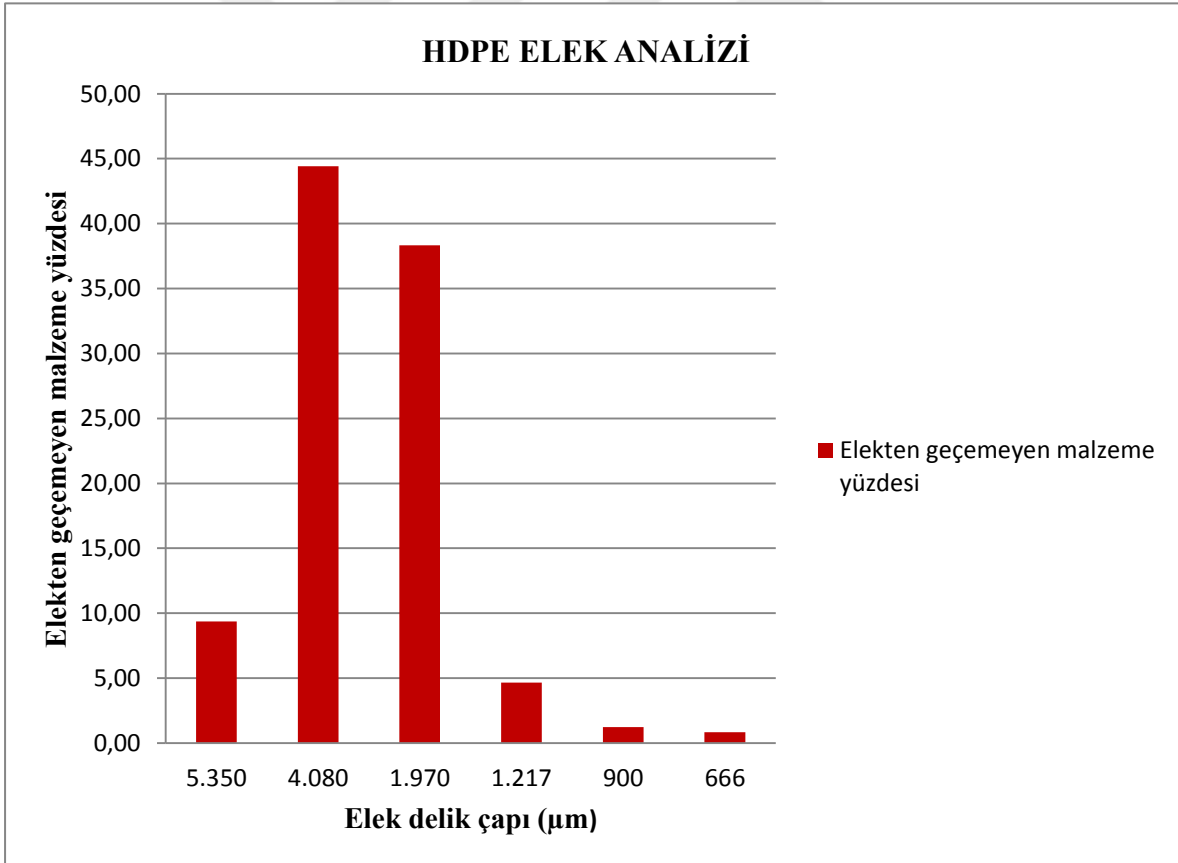
Yüksek yoğunluklu polietilen (High density polyethylene /HDPE) kırılmış malzemesine yapılan elek analizi sonuçları Tablo 4.2 'de verilmiştir. Taneciklerin boyutsal dağılımı ise Şekil 4.3 ve 4.4'de yer almaktadır.



Şekil 4.3: Kırılmış HDPE malzemesinin farklı boyutlardaki eleklerde dağılımı.

Tablo 4.2: Kırılmış HDPE malzemesinin farklı boyutlardaki eleklerde dağılımı.

Elek no	Elek delik çapı (µm)	Elekten geçemeyen malzeme yüzdesi	Eleklerde takılan toplam madde miktarı	Tamamen geçen malzeme (%)
4 mesh	5.350	9,37	9,37	90,63
5 mesh	4.080	44,41	53,77	46,23
10 mesh	1.970	38,34	92,11	7,89
16 mesh	1.217	4,64	96,75	3,25
20 mesh	900	1,24	97,99	2,01
25 mesh	666	0,84	98,83	1,17
Elek altı	-	1,17	100,00	0,00

**Şekil 4.4:** HDPE malzemesinin farklı delik çaplarına göre elekten geçemeyen malzeme yüzdelерinin karşılaştırılması.

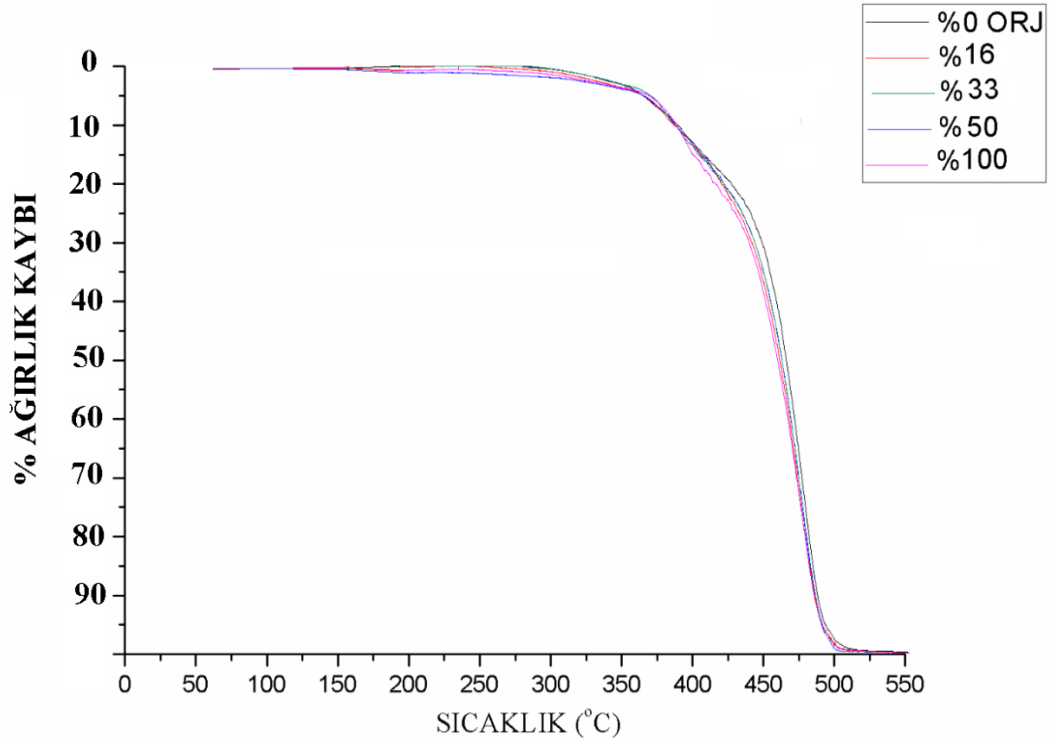
Ağırlıkça en fazla malzeme %44,41 ile çapı ortalama 4.080 μm (5 mesh) olan elekte birikmiştir. Bunu sırasıyla 1.970, 5.350, 1.217, 900, 666 μm takip etmektedir. HDPE hammaddesinin granül çapı 4.070 μm 'dir. Bu granül boyutuna yakın olan kırılmış malzeme boyutu çoğunlukta olduğu gözlemlenmiştir.

Analiz sonucunda da görüldüğü üzere kırılmış polimerlerin tanecik boyutu bir dağılım göstermekle birlikte denemelerde kullanılan orijinal LDPE ve HDPE hammaddelerinin granül çapları (sırasıyla 4.360,4.070 μm) kırma granüllerin ortalama tanecik boyutuna yakındır. Orijinal hammadde ve kırma malzemeler mikserde karıştırılarak enjeksiyon makinesine beslenmektedir. Hammaddelerin tanecik büyüklüğünün uyumlu olması karıştırma prosesinin daha homojen bir şekilde gerçekleşmesini sağlayacaktır.

4.2. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI

Bu tez çalışmasında farklı kırma oranlarının LDPE ve HDPE malzemelere olan etkileri incelenmektedir. Kırma malzeme yüzdesinin ürünlerin ısı dayanımlarına olan etkisini incelemek üzere termogravimetrik analiz (TGA) uygulanmıştır.

Alçak yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilenden hazırlanan numunelerin termogravimetrik analizlerinden elde edilen, sabit sıcaklıkta zamana karşı kütle kaybı oranlarını gösteren grafikler Şekil 4.5 ve 4.7'de verilmiştir. Tablo 4.3 ve 4.6'da ise malzemelere ait bozunma sıcaklıkları yer almaktadır. Hem LDPE hem de HDPE üç bozunma geçirmiştir.



Şekil 4.5: Farklı kırma oranlarındaki LDPE malzemelerinin termogravimetrik analiz grafiği.

Şekil 4.5'te gösterilen grafikte de görüldüğü gibi LDPE numunelerinin sıcaklığa karşı ağırlık kaybında belirgin farklılıklar yoktur. Ancak yine de orijinal granülden elde edilmiş LDPE numunesinin diğer numunelere göre daha ileri sıcaklıkta, %100 kırmadan oluşanın ise diğerlerine göre daha önceden bozunduğu gözlemlenmiştir. Tablo 4.3'de bu malzemelerin bozunma sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 4.3: LDPE numunelerinin 1., 2. ve 3.kademe bozunma sıcaklıkları.

LDPE kırma oranları	1.kademe bozunma (başlangıç) (°C)	2. kademe bozunma (°C)	3. kademe bozunma (°C)
0%	264	357	438
16%	259	361	440
33%	263	361	437
50%	149	362	439
100%	147	369	422

Tablo 4.3’de görüldüğü üzere orijinal LDPE malzemelerde ağırlık kaybı 264 °C’tan başlamaktadır ve kırma oranı artan diğer örneklerde ısıl bozunmanın başlangıç sıcaklığı giderek azalmakta , %100 kırma ürün için 147 °C’ye kadar düşmektedir. Buradan numunedeki kırma oranı arttıkça ısıl dayanımın da zaldığı özellikle %33’ün üzerindeki kırma oranlarında çok daha erken bozunma gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Malzemelerde üç kademedede bozunma gerçekleşmektedir. 500 °C civarında ağırlık kaybı %100 tamamlanmaktadır. Böylece 500 °C üzerinde malzemelerin tamamen parçalandığı herhangi bir katı bakiye kalmadığı tespit edilmiştir. 3.bozunma kademesinde orijinal ile %100 kırma numunesi arasındaki fark 16 °C’dır.

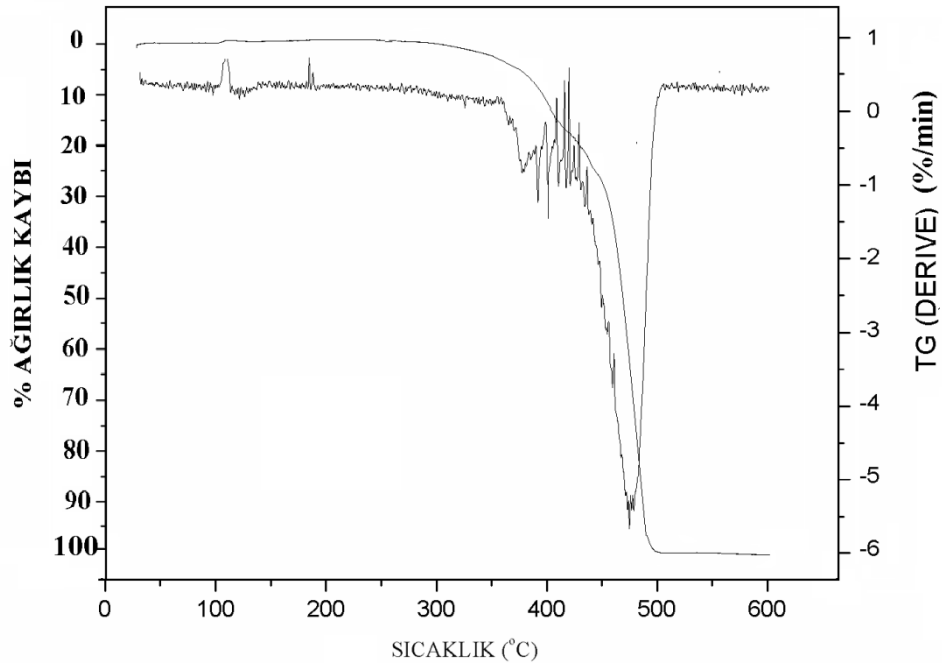
LDPE numunelerine ait %10, %20, %30, %40, %50 ve %60 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar Tablo 4.4’de verilmiştir

Tablo 4.4: LDPE numunelerine ait bazı ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar.

Ağırlık kaybı (%)	Sıcaklık (°C)				
	0%	16%	33%	50%	100%
%10	386	386	386	386	386
%20	425	417	417	417	414
%30	448	441	443	443	438
%40	459	453	455	455	451
%50	465	461	462	462	459
%60	471	468	469	469	467

Tablo 4.4’te LDPE numuneleri için farklı yüzdelerde ağırlık kayıplarına tekabül eden sıcaklıklar gösterilmektedir. Benzer şekilde numuneler arasında kırma oranı arttıkça belirli yüzde ağırlık kaybı değerine daha düşük sıcaklıklarda erişildiği gözlemlenmiştir. Diğer bir deyişle yüzde kırma oranı arttıkça ısıl bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. En hızlı bozunan numunenin %100 kırma malzemedan oluştuğu tespit edilmiştir. Farklı oranlarda kırılmış malzeme içeren numunelerin bozunma davranışları birbirine oldukça yakındır.

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere TGA analizlerinde ilgili yazılım tarafından Diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrileri de oluşturulmaktadır. İlgili DTG grafikleri incelendiğinde 1. ve 2. kademelere ait ağırlık kayıplarının çok titreşimli olduğu ancak 3. kademe bozunmaya ait ağırlık kaybının en hızlı olduğu sıcaklıklar tespit edilebilmektedir. İlgili veriler farklı kırma oranları için Tablo 4.5’de gösterilmektedir.

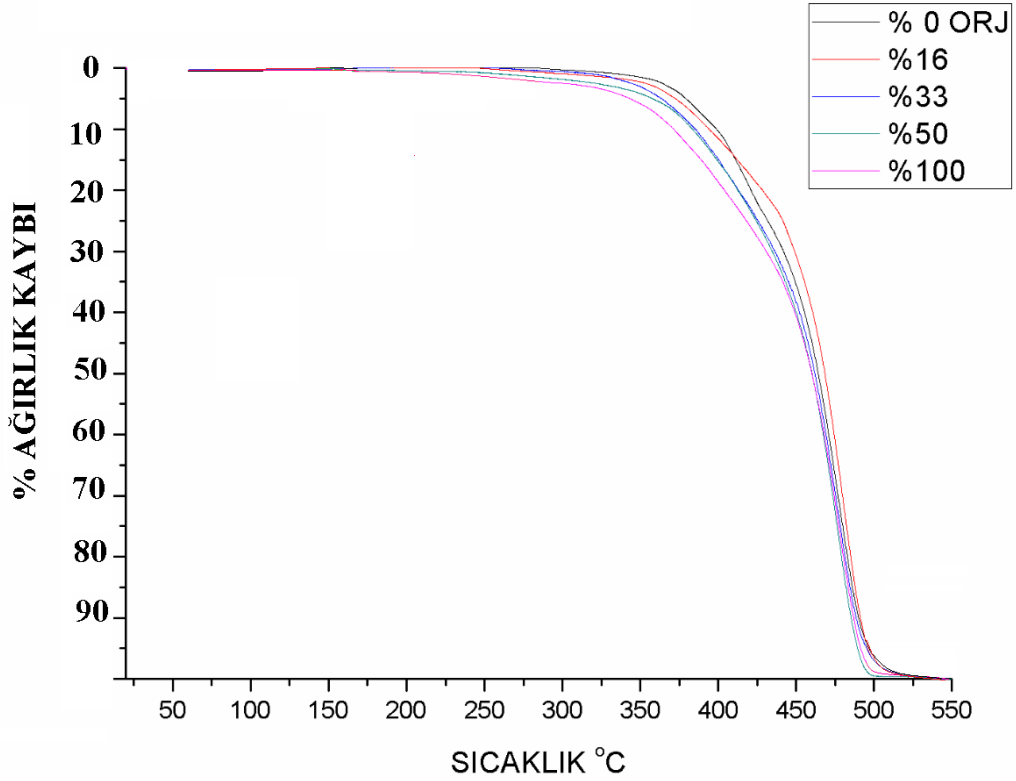


Şekil 4.6: %50 kırma içeren LDPE numunesinin TGA ve DTG grafiği.

Tablo 4.5: : LDPE numunelerine ait DTG grafiklerinin maksimum piklerinden elde edilen sıcaklıklar.

LDPE kırma oranları	Bozunmanın maksimum hızda olduğu sıcaklıklar (°C)
0%	478
16%	476
33%	476
50%	474
100%	473

Tablo 4.5'e göre LDPE numunelerinin farklı kırma oranlarında ağırlık kaybının maksimum hıza ulaştığı sıcaklık değerleri oldukça yakındır.



Şekil 4.7: Farklı kırma oranlarındaki HDPE malzemelerinin termogravimetrik analiz grafiği.

Tablo 4.6'da görüldüğü üzere orijinal HDPE malzemelerde ağırlık kaybı 284 °C'tan başlamaktadır ve kırma oranı artan diğer örneklerde ısıl bozunmanın başlangıç sıcaklığı giderek azalmakta, %100 kırma ürün için 104 °C'a kadar düşmektedir. Özellikle %33'ün üzerindeki kırma oranlarında çok daha erken bozunma gözlemlendiği tespit edilmiştir.

HDPE numuneleri de benzer şekilde üç kademe bozunma gerçekleşmekte ve 500 °C'de ağırlık kaybı sonlanmakta olup yüksek sıcaklıklarda bakiye kalmamaktadır. LDPE'den farklı olarak farklı kırma oranlarında ağırlık kayıpları arasındaki fark biraz daha geniştir. Tablo 4.6'da görüldüğü üzere 2. kademe bozunma başlangıcı kırma oranı arttıkça 350 °C'lerden 280 °C'lere düşmektedir (350 °C-280 °C =70 °C). 3. kademenin başladığı bozunma sıcaklıkları ise yakın olduğu görülmektedir. Tablo 4.7'de farklı yüzde ağırlık kayıpları için sıcaklıklar gösterilmiştir. Yine kırma oranları arttıkça farklı yüzde ağırlık kayıplarına daha düşük

sıcaklıklarda ulaşıldığı görülmektedir. Orijinal HDPE numunesi ile %100 kırılmış numune arasındaki sıcaklık farkları aynı ağırlık kayıpları için gittikçe azalmaktadır. Diğer bir deyişle ısı bozunmaların başında kırma oranı arttıkça malzeme daha düşük sıcaklıklarda bozunurken yüksek yüzdelerdeki ağırlık kayıplarında fark minimize olmaktadır. Benzer şekilde DTG eğrilerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.8’de sunulmuştur.

Tablo 4.6: HDPE numunelerinin 1., 2. ve 3. kademe bozunma sıcaklıkları.

HDPE kırma oranları	1. kademe bozunma (başlangıç) (°C)	2. kademe bozunma (°C)	3. kademe bozunma (°C)
0%	284	350	450
16%	250	330	448
33%	239	330	448
50%	104	300	445
100%	104	280	445

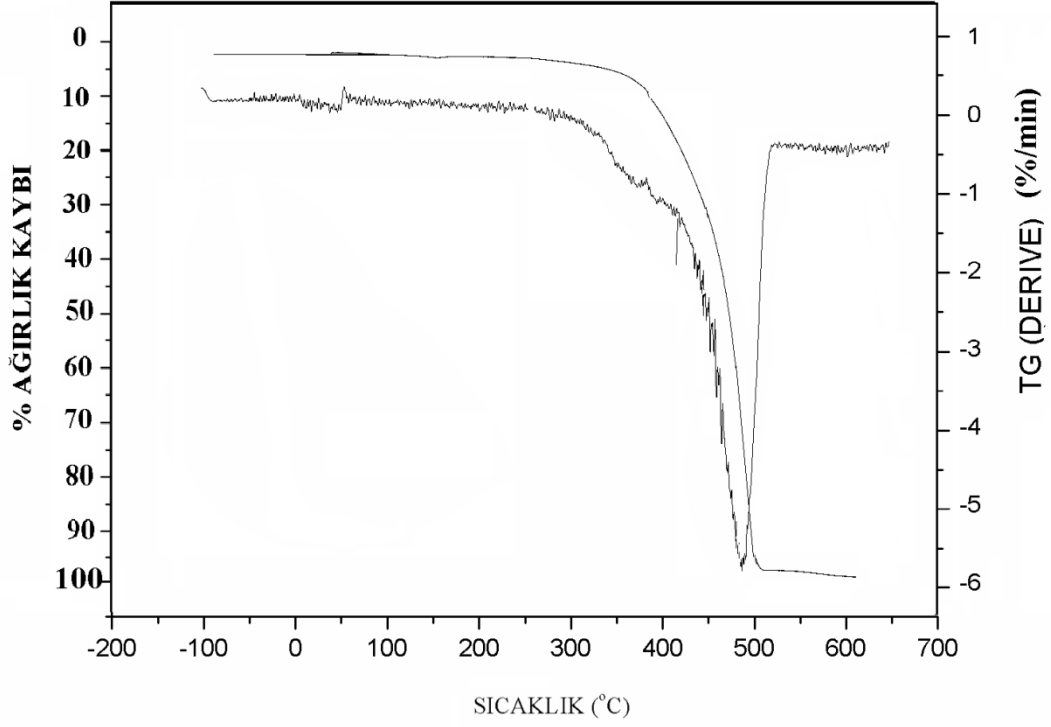
LDPE numunelerine ait %10, %20, %30, %40, %50 ve %60 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: HDPE numunelerine ait bazı ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar.

Ağırlık kaybı (%)	Sıcaklık (°C)				
	0%	16%	33%	50%	100%
%10	399	392	379	379	370
%20	419	426	411	411	401
%30	441	448	435	434	429
%40	455	460	452	450	448
%50	463	468	461	459	459
%60	470	474	468	467	467

Tablo 4.7’de görüldüğü gibi belirli yüzdelerde gerçekleşen ağırlık kayıpları yakın sıcaklıklarda seyretmiştir. Yine de %100 kırma HDPE numunesinin daha erken sıcaklıklarda daha fazla ağırlık kaybına maruz kaldığı gözlemlenmektedir. %33 ve %50 kırma HDPE

içeren numunelerin ise neredeyse tüm ağırlık kayıplarını aynı sıcaklıklarda yaşadığı görülmektedir.



Şekil 4.8: %50 kırma içeren HDPE numunesinin TGA ve DTG grafiği.

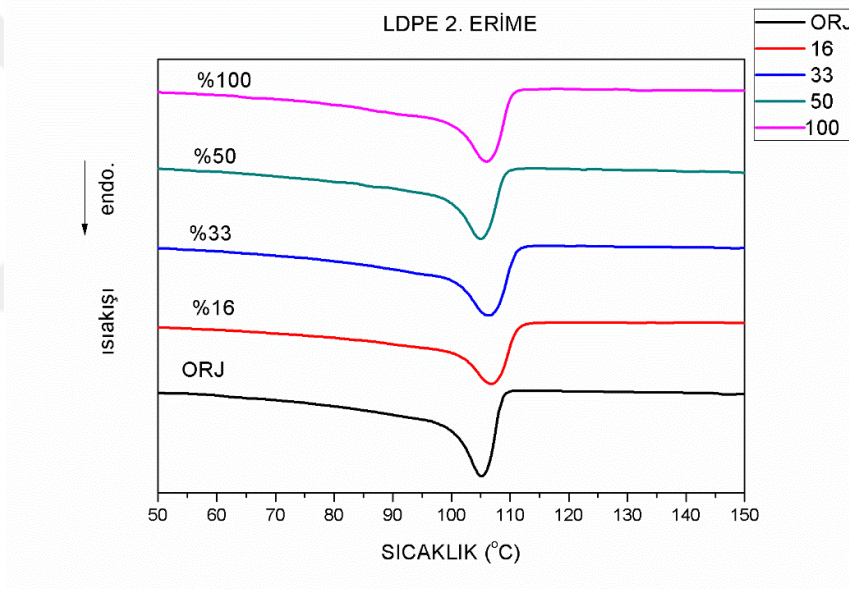
Tablo 4.8: HDPE numunelerine ait DTG grafiklerinin maksimum piklerinden elde edilen sıcaklıklar.

HDPE kırma oranları	Bozunma hızının maksimum hızda olduğu sıcaklıklar (°C)
0%	480
16%	478
33%	476
50%	476
100%	474

4.3. DİFERANSİYEL TARAMALI KALORİMETRE ANALİZİ (DIFFERENTIAL SCANNING CALORİMETRY, DSC) SONUÇLARI

Bu tez çalışmasında farklı kırma oranlarının LDPE ve HDPE malzemelerin özellikleri üzerine etkileri incelenmektedir. Kırma malzeme yüzdesinin ürünlerin erime noktasına olan etkisini incelemek üzere diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi uygulanmıştır.

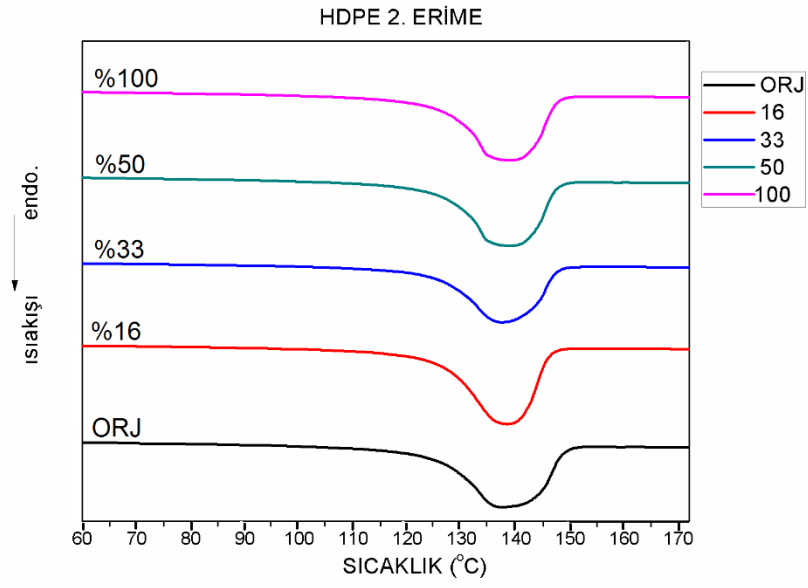
DSC analizi ile elde edilen Tonset, Toffset ve Tpeak noktaları Tablo 4.9 ve 4.10'da yer almaktadır. Şekil 4.9. ve 4.10'da yer alan grafiklerde de gözlemlenen sonuçlara göre farklı kırma oranları arasında önemli bir sıcaklık farkı yoktur. Pratik olarak kırma oranının değişmesiyle bu malzemelerde erime noktası değişmemektedir.



Şekil 4.9: LDPE numunelerine ait DSC analiz (2. Erime) grafiği.

Tablo 4.9: LDPE numunelerine ait Tonset, Toffset ve Tpeak noktaları

LDPE kırma oranları	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{offset} (°C)
0%	98	105	110
16%	98	106	112
33%	98	106	111
50%	98	105	110
100%	99	106	110



Şekil 4.10: HDPE numunelerine ait DSC analiz (2. Erime) grafiği.

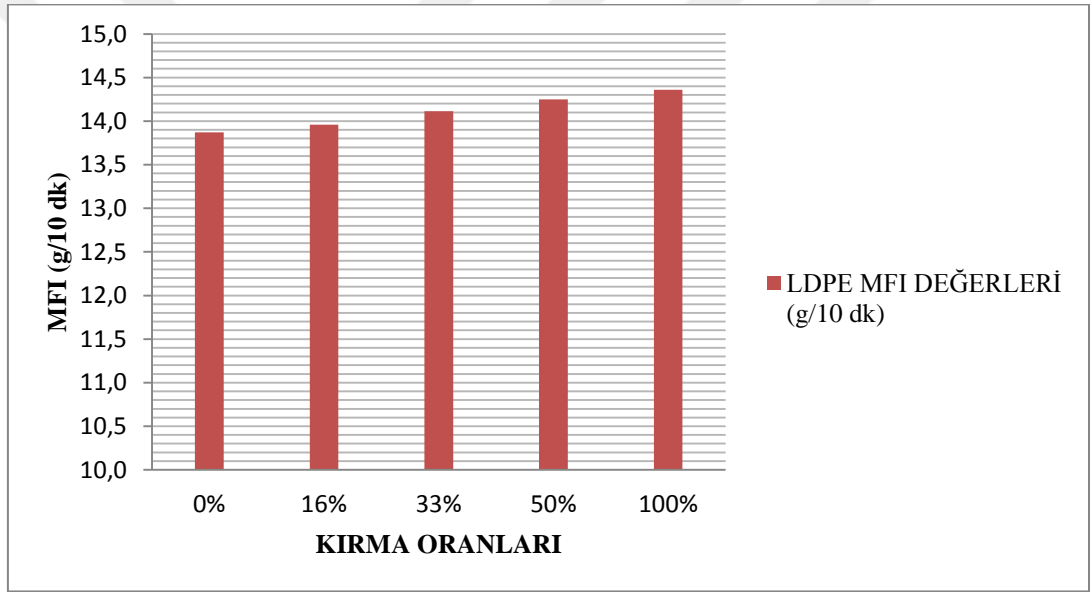
Tablo 4.10: HDPE numunelerine ait Tonset, Toffset ve Tpeak noktaları

HDPE kırma oranları	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{offset} (°C)
0%	126	136	148
16%	126	137	145
33%	126	137	146
50%	127	137	146
100%	127	137	146

Bu analiz sonucunda LDPE malzemesinin erime aralığı 98 °C ile 110 °C iken HDPE malzemesinin erime aralığı 126 °C ile 148 °C arasında olduğu tespit edilmiştir.

4.4. ERİME AKIŞ İNDEKSİ (MELT FLOW INDEX, MFI) ANALİZ SONUÇLARI

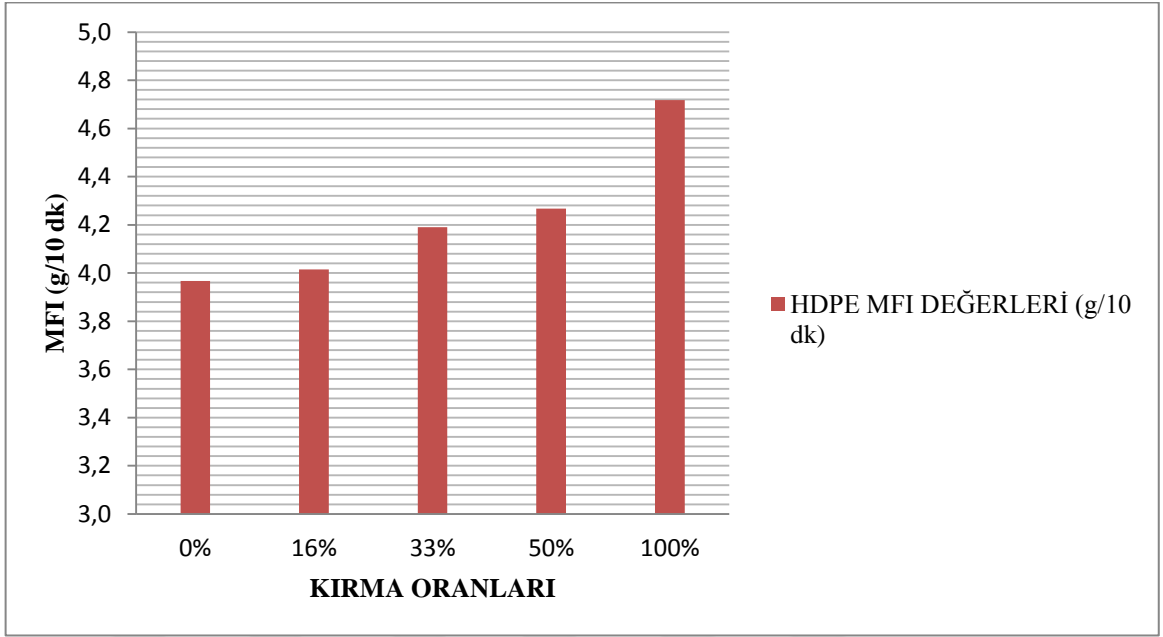
Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) malzemelerine kendi kırmalarının farklı oranlarda karıştırılması erime akış hızlarını çok fazla değiştirmemiştir. Kıırma ürünlerin daha önceden ısıtıl işlem görmesi nedeniyle ısıtıl dayanımının azalması ürün akışkanlığının artmasına az da olsa etki etmiştir. Ölçülen MFI değerleri incelendiğinde LDPE (Şekil 4.11) ve HDPE (Şekil 4.12) numunelerinin her ikisinde de yükselen kıırma oranıyla MFI değerlerinin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Ancak yine de MFI değerleri birbirine yakın kalmıştır. LDPE ve HDPE numunelerine ait MFI test sonuçları sırasıyla Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.11: LDPE numunelerinin artan kıırma oranlarına göre MFI değer grafiği

Tablo 4.11: LDPE numunelerine ait ölçülen MFI değerleri.

KIRMA ORANI	LDPE MFI DEĞERLERİ (g/10 dk)
0%	13,9
16%	14,0
33%	14,1
50%	14,2
100%	14,4



Şekil 4.12: HDPE numunelerinin artan kırma oranlarına göre MFI değer grafiği

Tablo 4.12: HDPE numunelerine ait ölçülen MFI değerleri

KIRMA ORANI	HDPE MFI DEĞERLERİ (g/10 dk)
0%	4,0
16%	4,0
33%	4,2
50%	4,3
100%	4,7

4.5. GAZ/OKSİJEN GEÇİRGENLİĞİ ANALİZ SONUÇLARI

Polimerlerde özellikle gıda ve ilaç ambalajlarında değişen kırma oranlarıyla oksijen geçirgenliğinin değişip değişmediği kontrol edilmesi gereken bir özelliktir. Çünkü oksijen, gıdalarda birçok kimyasal, enzimatik ve mikrobiyolojik reaksiyonların başlamasına neden olur.

Oksijen geçirgenliği, bir malzemenin iki yüzeyi arasından birim zamanda (gün) ve birim alandan (m^2) belirli bir basınç (bar) farkı altında geçen oksijen miktarıdır. Bu nedenle geçirgenlik basınca bağlı bir parametredir.

Tablo 4.13 ve 4.14’de sırasıyla LDPE ve HDPE’nin hiç kırma karıştırılmadan (orijinal) ve ısı işlem gördükten sonra kırılmış üründen alınmış numunesine (%100 kırma) yapılan oksijen geçirgenliği testlerinin sonuçları verilmiştir. Orijinal ve %100 kırmadan elde edilen numunelerin oksijen geçirgenliği analiz sonuçlarının arasındaki fark istatistiksel olarak önemsizdir. Bu sonuçlardan yola çıkarak ara değerlerde de (%16,%33,%50) sonucun değişmediği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.13:LDPE numunelerinin ölçülen O_2 geçirgenlik değerleri

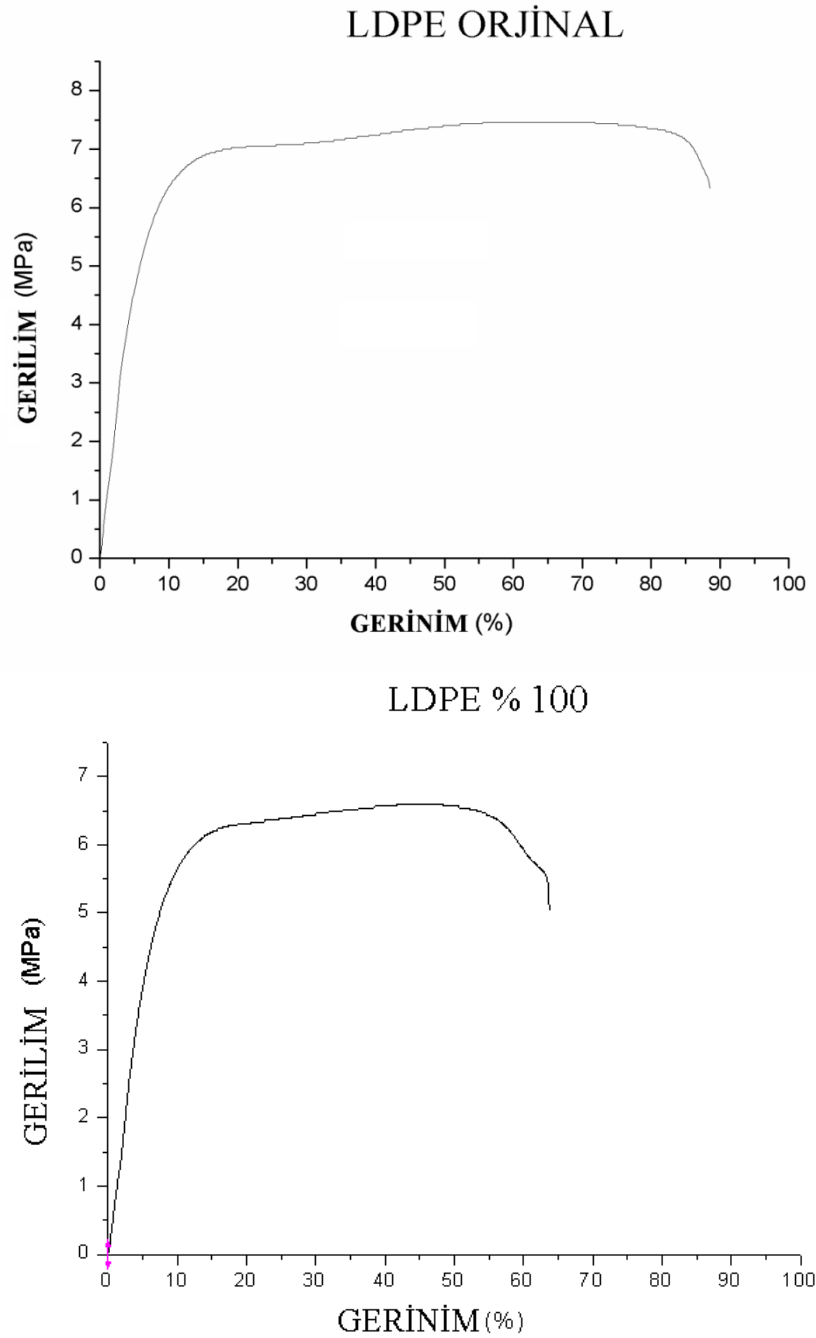
LDPE	O_2 GEÇİRGENLİĞİ (cc.100mikron/ m^2 .gün.bar)
ORJİNAL	1642
100% KIRMA	1640

Tablo 4.14:HDPE numunelerinin ölçülen O_2 geçirgenlik değerleri

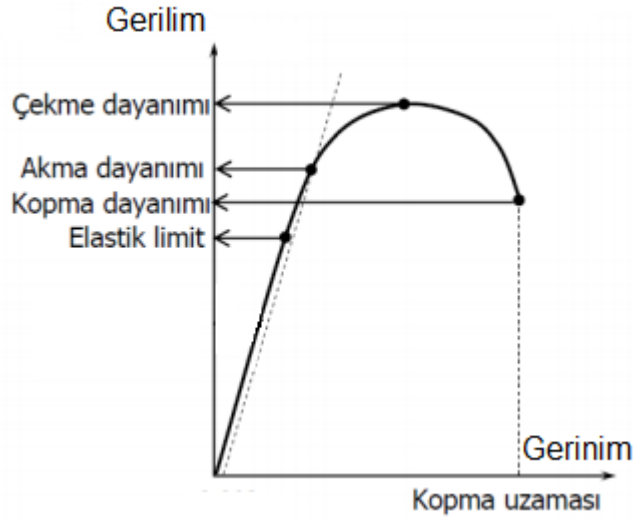
HDPE	O_2 GEÇİRGENLİĞİ (cc.100mikron/ m^2 .gün.bar)
ORJİNAL	668
100% KIRMA	670

4.6. GERİLME (ÇEKME) DAYANIMI ANALİZ (TENSİLE STRENGTH) SONUÇLARI

LDPE ve HDPE numunelerine yapılan gerilme dayanımı analizinde elastik modülü (young modüle), akma dayanımı ve kopma dayanımı verileri belirlenmiştir. Bu noktalar Tablo 4.15 ve 4.16'da yer almaktadır.



Şekil 4.13: Orijinal ve %100 kırma LDPE numunelerine ait gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 4.14: Gerilim-Gerinim eğrisi noktaları

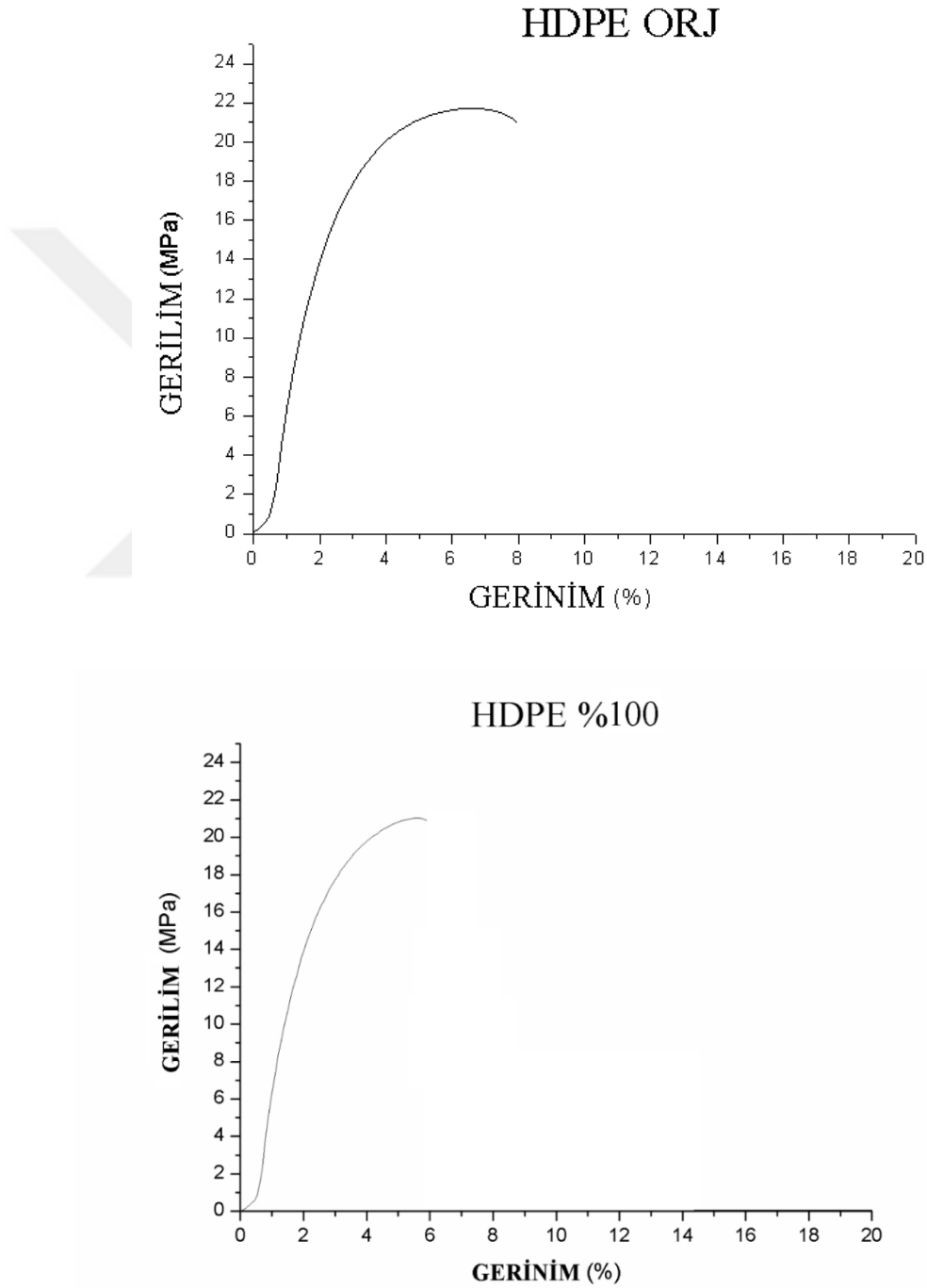
Tablo 4.15: LDPE numunelerine ait gerilme- gerinim grafiklerinden elde edilen analizinde elastik modülü (young modüle), akma dayanımı ve çekme dayanımı noktaları

LDPE kırma oranları	Elastik modülü (N/m ²)	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Kopma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Tokluk (toughness) J/m ³
0%	0,8	6,8	7,5	6,1	89,1	474,1
16%	0,9	6,7	7,1	5,0	87,6	444,2
33%	0,9	6,7	6,8	5,0	79,1	436,1
50%	1,0	6,1	6,7	5,0	66,1	379,1
100%	1,0	5,9	6,6	4,9	64,2	375,2

Kırma oranı arttıkça elastik modülünün arttığı, akma ve çekme dayanımının azaldığı görülmüştür. Bu verilerden yola çıkarak LDPE numunelerinde kırma oranı arttıkça elastikliğin ve dayanıklılığın azaldığı ve malzemenin giderek sertleştiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.15 incelendiğinde kopma-uzama değerleri kırma oranı arttıkça azalmaktadır. Bu durum akma noktasından itibaren kopmaya kadar gerçekleşen soğuk akış uzama miktarının gittikçe azaldığını göstermektedir. Orijinal ürün için kopma uzaması %89,1 iken bu değer %100 kırma oranlı üründe %64,2'ye kadar gerilemektedir. Bu sonuç kırma oranı arttıkça malzemenin esnekliğini kaybettiğini ve kopma uzamasının kısaldığını göstermektedir. Diğer taraftan aynı numuneler için tokluk değerleri incelendiğinde benzer şekilde kırma oranı

artıkça değerlerin azaldığı görülmektedir. Polimer malzemelerde tokluk değeri malzemenin derilime karşı dayanıklılığının bir göstergesidir. Kırma oranlarındaki artışla birlikte LDPE ürünlerin mekanik dayanımının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.15: Orijinal ve %100 kırma HDPE numunelerine ait gerilim-gerinim grafikleri

Tablo 4.16 incelendiğinde kopma-uzama değerleri kırma oranı arttıkça azalmaktadır. Bu durum akma noktasından itibaren kopmaya kadar gerçekleşen soğuk akış uzama miktarının gittikçe azaldığını göstermektedir. Orijinal ürün için kopma uzaması %8,7 iken bu değer %100 kırma oranlı üründe %6,1'e kadar gerilemektedir. Bu sonuç kırma oranı arttıkça HDPE malzemenin de esnekliğini kaybettiğini ve kopma uzamasının kısaldığını göstermektedir. Diğer taraftan aynı numuneler için tokluk değerleri incelendiğinde benzer şekilde kırma oranı arttıkça değerlerin azaldığı görülmektedir. Orijinal numunede tokluk $141,5 \text{ J/m}^3$ iken %100 kırma malzeme içeren HDPE numunesinde $112,2 \text{ J/m}^3$ 'e gerilemiştir. Kırma oranlarındaki artışla birlikte HDPE ürünlerin mekanik dayanımının azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.16: HDPE numunelerine ait gerilme- gerinim grafiklerinden elde edilen analizinde elastik modülü (young modüle), akma dayanımı ve çekme dayanımı noktaları

HDPE kırma oranları	Elastik modülü (N/m^2)	Akma dayanımı (MPa)	Çekme dayanımı (MPa)	Kopma dayanımı (MPa)	Kopma uzaması (%)	Tokluk (toughness) J/m^3
0%	4,5	-	21,8	21,2	8,7	141,5
16%	4,9	-	22,2	21,3	8,3	139,2
33%	5,0	-	21,8	21,0	7,4	135,2
50%	6,0	-	21,8	21,2	7,0	129,1
100%	6,1	-	21,0	20,9	6,1	112,2

Kırma oranı arttıkça elastik modülünün arttığı görülmüştür. Ancak akma dayanımı tespit edilememiştir. Bunun nedeni HDPE maddesinin kuvvet altında belirgin bir akma yani uzama göstermeden kopmasıdır. Ürünlerin kopma dayanımı davranışlarında ise belirgin farklılıklar olmamakla beraber az da olsa dayanım azalmıştır. Bu verilerden yola çıkarak HDPE numunelerinde kırma oranı arttıkça esnekliğin azaldığı sonucuna varılmış ancak çekme dayanımı özellikleri arasında kırma oranları arttıkça belirli bir değişime rastlanmamıştır.

4.7. RENK-SARARMA ANALİZ SONUÇLARI

Malzemelerde renk ve renk farklılıklarının enstrümantal olarak uluslararası l'Eclairagekomisyonu (CIE) tarafından geliştirilen bir yöntemle göre belirlenmesi yaygındır. Bu testteki amacımız değişen oranlarda kendi kırmasıyla karıştırılan polimerde oranlara göre sararma miktarının değişimidir. 1976 CIE L*, a*, b*, CIELAB üç nokta ölçüm yöntemine göre bu malzemelerdeki sararmayı b* değeri verir.

LDPE ve HDPE'nin farklı kırma karışımları için ölçülen değerler sırasıyla Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.17:LDPE numunelerinin CIELAB üç nokta renk analiz değerleri

LDPE	CIE L*	CIE a*	CIE b*
0% (ORJİNAL)	74,85	-1,12	-3,29
16%	74,20	-1,09	-3,28
33%	73,19	-0,94	-3,27
50%	73,58	-1,18	-3,22
100%	73,16	-1,04	-2,90

Tablo 4.18:HDPE numunelerinin CIELAB üç nokta renk analiz değerleri

HDPE	CIE L*	CIE a*	CIE b*
0% (ORJİNAL)	97,80	-0,81	0,93
16%	97,56	-0,79	1,10
33%	97,34	-0,80	1,09
50%	97,79	-0,84	1,11
100%	97,17	-0,83	1,14

Tablolarda verilen CIE L*, CIE a*, CIE b* değerleri sırasıyla açıklık-koyuluk eksen değeri, kırmızı-yeşil eksen değeri, sarı-mavi eksen değeridir. Dolayısıyla CIE b* değeri sararma miktarının yorumlanması için kullanılacaktır. “-“ değere gidildikçe mavilik artarken “+” değere gidildikçe sarılık artar.

Hem LDPE hem HDPE analiz sonuçlarında CIE b* değerlerinde kırma miktarları ile orantılı bir artma ya da azalma söz konusu değildir. Ancak her iki malzemedeki de sararma (b*) orijinal numuneye göre %100 kırma içerikli numunelerde açıkça artmıştır. %100 kırma oranında orijinal numuneye göre HDPE deki sararma oranının LDPE numunelerine göre daha fazladır.

Çıplak gözle gözlemlendiğinde ise iki malzeme için de ayırt edilebilecek bir sararma söz konusu değildir. (Şekil 4.16 ve 4.17)



Şekil 4.16: %0, %16, %33, %50 ve %100 kırma oranı olan LDPE kanül numunelerinin dış görünüşü



Şekil 4.17: %0, %16, %33, %50 ve %100 kırma oranı olan HDPE kapak numunelerinin dış görünüşü

4.8. BOYUTSAL ANALİZ SONUÇLARI

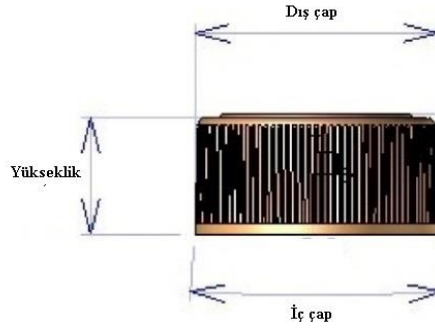
LDPE kanül malzemesine ve HDPE kapak malzemesine elektronik kumpas ile yapılan boyut ölçüm sonuçları Tablo 4.19 ve 4.20' de verilmiştir.



Şekil 4.18: LDPE Kanül teknik resim

Tablo 4.19: Farklı kırma oranlarındaki LDPE kanül numunesinin boyutsal analizi

LDPE KANÜL	YÜKSEKLİK (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	DIŞ ÇAP (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	TEPE İÇ ÇAP (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	VİDA İÇ ÇAP (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	CİDAR KALINLIĞI (mm)
Teknik Resim	56,00	-	20,00	-	4,10	-	9,50	-	-
0%	55,02	1,75	19,87	0,65	3,99	2,68	9,39	1,16	0,90
16%	55,03	1,73	19,87	0,65	3,99	2,68	9,42	0,84	0,89
33%	55,06	1,68	19,92	0,40	4,00	2,44	9,42	0,84	0,89
50%	55,10	1,61	19,99	0,05	4,03	1,71	9,47	0,32	0,90
100%	55,17	1,48	20,01	0,00	4,07	0,73	9,48	0,21	0,91



Şekil 4.19: HDPE Kapak teknik resim

Tablo 4.20: Farklı kırma oranlarındaki HDPE kapak numunesinin boyutsal analizi

HDPE KAPAK	YÜKSEKLİK (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	DIŞ ÇAP (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	İÇ ÇAP (mm)	Teknik resime göre sapma (%)	CIDAR KALINLIĞI (mm)
Teknik Resim	17,00	-	34,50	-	30,60	-	-
0%	16,86	0,82	34,23	0,78	30,27	1,08	1,80
16%	16,87	0,76	34,32	0,52	30,26	1,11	1,80
33%	16,87	0,76	34,32	0,52	30,27	1,08	1,80
50%	16,91	0,53	34,32	0,52	30,38	0,72	1,82
100%	16,96	0,24	34,48	0,06	30,57	0,10	1,80

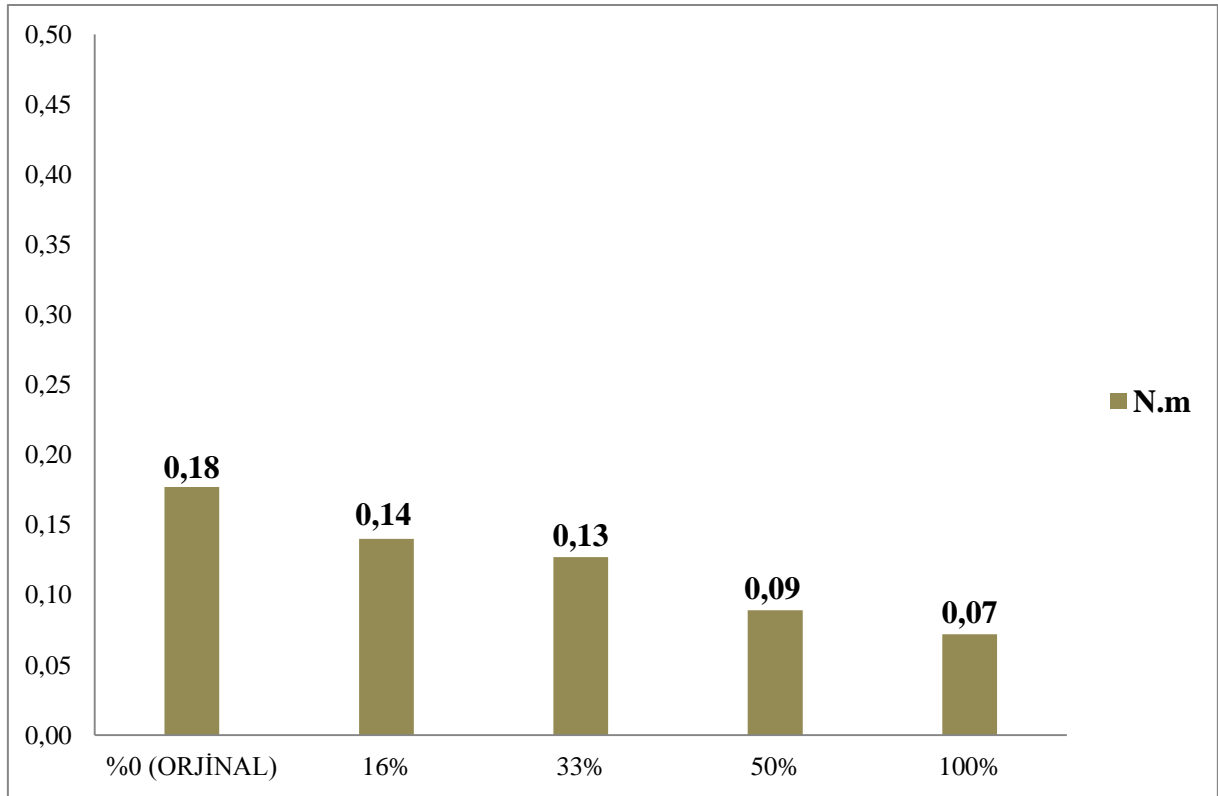
Tablo 4.19’de LDPE kanül numunelerinde yükseklik, dış çap, tepe iç çap ve vida iç çap değerlerinde orantılı bir azalış söz konusu değilken yine de %100 kırma oranında ölçülen değerlerin arttığı görülmüş, buna bağlı olarak çekmenin azaldığı sonucuna varılmıştır. Cidar kalınlıkları ise neredeyse değişmeden kalmıştır.

Tablo 4.20’de HDPE kapak numunelerinde yükseklik, dış çap ve iç çap değerlerinde orantılı bir azalış söz konusu değilken yine de %100 kırma oranında ölçülen değerlerin arttığı görülmüş, buna bağlı olarak çekmenin azaldığı sonucuna varılmıştır. Cidar kalınlıkları ise neredeyse değişmeden kalmıştır.

Bunun sonucunda çekme oranının karışımda kullanılan kırma oranıyla ters orantılı olduğu sonucuna varılmıştır.

4.9. TORK ANALİZİ SONUÇLARI

LDPE kanül numunelerinde bulunan vida sistemine tork kuvveti uygulanarak dayanabildiği maksimum kuvvet test edilmiştir. Vidanın attığı son kuvvet değerleri kayıt edilmiştir. Bu kuvvet değerleri (kg.cm) Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.20: LDPE kanül numunelerinin dayandıkları maksimum tork kuvvetlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.17’e göre vidanın atması için gereken en çok kuvvet orijinal numuneye aittir. Gereken bu itme kuvveti kırma oranı arttıkça azalır ve kırma oranı daha fazla olan numuneler daha az kuvvette yani daha kolay atar.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında elde edilen bulguların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Alçak yoğunluklu polietilen (Low density polyethylene/ LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilenin (High density polyethylene/ HDPE) orijinal (%0) ve %16, %33, %50, %100 kırılmış malzeme (birincil geri dönüşümden elde edildi) içeren numunelerine ısı, fiziksel ve mekanik testler uygulanmış ve bu özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

Kırılmış ürünlerin orijinal granülle boyutsal açıdan karşılaştırılması amacıyla kırılmış LDPE ve HDPE elek analizi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre boyut olarak hem LDPE hem de HDPE kırılmış malzemelerinin neredeyse %40 oranla orijinal granüllerinin ortalama çapına yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Orijinal hammadde ve kırılmış ürün karışımının ürün beslemesinde sorun yaşatmaması için kırılmış ürün boyutunun orijinal hammadde boyutuyla yakın değerlerde olması homojen bir karışım için avantaj yaratır.

Yapılan denemelerin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarına bakıldığında ağırlık kaybı başlangıç sıcaklıklarında %33 ve üzerindeki kırılmış ürün oranına sahip numunelerde belirgin olarak çok daha düşük sıcaklıklarda tespit edilmiştir. Bu durum LDPE ve HDPE numuneleri için benzerdir. Isıl dayanımdaki bu düşüş sebebiyle endüstride kullanılan kırılmış ürün oranının %50'inin altında olması tercih edilir (örneğin; %10, %20, %30). Genel olarak LDPE ve HDPE ürünlerin bozunmaları üç kademede gerçekleşmektedir. 2. ve 3. kademe bozunma sıcaklıklarına bakıldığında kırılmış ürün miktarı arttıkça bozunmanın az da olsa daha düşük sıcaklıklarda başladığı gözlemlenmektedir. Bu durum %100 kırılmış ürün numunelerinde daha da belirgindir. LDPE'de hava ortamında ısı bozunmalara ait eğrileri birbirine çok yakın olarak seyretmektedir. Buna karşılık HDPE'de bozunmanın başlangıcında yüzde kırma oranı arttıkça daha düşük sıcaklıklarda bozunma gerçekleşmektedir. Örneğin %10 ağırlık kaybı için orijinal ile %100 kırma numunesi için aradaki fark 30 °C'dir.

Kırılmış ürün miktarı arttıkça bozunma sıcaklıklarının azalması, malzemede kullanılan birincil geri dönüşüm oranı arttıkça ısı bozunmaya karşı dayanımının azaldığına işaret eder. Her iki malzemede de orijinal numuneler diğerlerine göre daha yüksek sıcaklıklarda

bozunmuştur. Bozunmaların en hızlı olduğu sıcaklık değerleri diferansiyel termogravimetri (DTG) yöntemi ile incelenmiş, sonuçların yakın olmasının yanı sıra kırılmış ürün oranı arttıkça en hızlı bozunma sıcaklığının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tezde yapılan çalışmada LDPE ve HDPE numuneleri için %16, %33, %50 kırılmış malzemeler kullanılarak ve %100 kırma ürün ile numuneler elde edilmiştir. Kapak ve kanül şeklindeki bu ürünlerin diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential scanning calorimetry, DSC) analizlerinde yüzde kırma oranının erime sıcaklığına etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Bilindiği üzere termoplastik malzemelerin tekrar proses edilmesinden ısıl ve mekanik stres gibi etkiler sonucunda polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımında değişiklikler gözlenir. Molekülde yer alan kovalent bağların parçalanması ile mol ağırlığının azalması söz konusudur. Mol ağırlığındaki düşme ve mol ağırlığı dağılımındaki değişiklikler polimerin proses sıcaklığındaki viskozitesinde azalmaya sebep olurlar ve reolojik davranışlarda farklılaşmaya neden olurlar. Tez konusu olarak seçilen ürünler için farklı yüzde kırma oranlarıyla elde edilen numunelerle bu durumun tespit edilmesi için numunelere erime akış indeksi (Melt Flow Index/MFI) testi yapılmıştır. LDPE numunelerinde farklı kırma oranları için elde edilen MFI değerlerinde kırılmış ürün oranı arttıkça bir artış gözlemlenmekle birlikte bu artış çok düşük mertebelere düşmektedir. Orijinal LDPE değeri 13,9 gr/10 dk iken %100 kırma oranında bu değer 14,4 gr/10 dk'ya yükselmektedir. HDPE numuneleri ise orijinal numune ile %100 kırma numunesinin MFI değerleri sırasıyla 4,0 ve 4,7 gr/10 dk'dır. Elde edilen MFI değerlerinden kırma oranı arttıkça ortalama molekül ağırlığının bir miktar azaldığı gözlemlenmekle birlikte bu etkinin düşük mertebede olduğu görülmektedir.

Teze konu olan kanül ve kapak gibi tıbbi termoplastik ürünlerinde nem, karbondioksit, oksijen geçirgenliği önem arz etmektedir. Birincil geri kazanım gibi geri dönüşüm proseslerinde üretilen ürünlerde gaz geçirgenliğinin artışı istenmeyen bir durumdur. Tez kapsamında LDPE ve HDPE malzemeleri ile üretilmiş numunelerde oksijen geçirgenliği testleri gerçekleştirilmiştir. İki türdeki polimer için de orijinal numune ile %100 kırma numunelerinin oksijen geçirgenlikleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmektedir. Söz konusu ürünler için birincil geri kazanımın oksijen geçirgenliğine herhangi bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Termoplastik ürünlerde birincil geri kazanma prosesinde orijinal hammaddeye ilave edilen yüzde kırma malzeme miktarı arttıkça diğer polimer özelliklerinin yanı sıra mekanik özelliklerde kötüleşme söz konusudur ve bu özellik birçok üretimde yüzde kırma oranını belirleyen faktördür. Bu bağlamda söz konusu LDPE ve HDPE numuneleri için gerilme dayanımı analizi yapılmıştır. LDPE'ye ait elde edilen gerilim-gerinim eğrileri elastik modülü, akma dayanımı, çekme dayanımı, kopma dayanımı, kopmada uzama ve tokluk değerleri tespit edilmiştir. Yüzde kırma oranı arttıkça elastik modülün arttığı, akma dayanımı, çekme dayanımı, kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin azaldığı gözlemlenmektedir. Elastik modülündeki artış malzemenin esnekliğini bir miktar kaybettiğini göstermektedir. Paralel olarak kopmada uzama değerleri de azalmaktadır. Kırılmış ürün oranı arttıkça daha düşük gerilimlerde soğuk akışın başladığı ve kopmanın gerçekleştiği görülmektedir. HDPE numunelerinde ise gerilim analiz eğrileri incelendiğinde başlangıçtaki elastik değerler gözlenmekte ancak akma noktasından hemen sonra malzeme fazla bir soğuk akış bölgesi göstermeksizin kopmaktadır. HDPE ürünlerde LDPE ürünlere benzer şekilde kırılmış ürün oranı arttıkça elastik modül artmaktadır. HDPE numunelerinin esnekliğinin oldukça düşük olduğu buna karşılık çekme ve kopma dayanımlarının yüksek olduğu görülmektedir. Test sırasında malzemelerin çok fazla uzama göstermeden diğer bir deyişle soğuk akış göstermeden kopması söz konusudur. Her iki malzeme de kopma uzama miktarları kırma oranı arttıkça azalmaktadır. Tokluk değeri (toughness) polimerik malzemenin mekanik gerilime karşı dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Gerilim-gerinim eğrilerinin altında kalan alandan elde edilen tokluk değerleri Tablo 4.5 ve 4.6'da verilmiş ve değerlerin kırma miktarı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle LDPE ve HDPE malzemelerde kırma oranı arttıkça mekanik mukavemetin azaldığı sonucuna varılmıştır.

İlaç ve gıda sektöründe beyaz ve şeffaf malzemelerde sarılık istenmeyen bir durumdur. Birincil kırma oranının artmasının LDPE ve HDPE malzemelerinde sararmaya neden olup olmadığı renk analizi (CIE) ile incelenmiştir. Sonuçlarda artan kırma oranıyla sararmanın arttığı gözlemlenmiştir. LDPE numuneleri şeffaftır, yapılan testte %33 kırma oranına kadar neredeyse sarılığın aynı kaldığı daha sonra %100 kırma numunesine kadar sarılığın orijinale göre yaklaşık %12 arttığı gözlemlenmiştir. HDPE malzemesinde ise sarılık %100 kırma numunesinde orijinale göre yaklaşık %23 kadar artmıştır. Ancak bu sarılıklar çıplak gözle ayırt edilememektedir.

Ürün numunelerine dijital kumpas kullanılarak boyutsal analiz yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında, numunelerin içerdiği kırma oranları azaldıkça boyutların da diğerlerine göre giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum orijinal numunenin daha fazla çektiğini, birincil geri dönüşüm içeriğinin artmasıyla ise çekmenin azaldığına işaret eder. Ürünlere ait spektlerde teknik resme göre çekmeye bağlı sapma +/- %3 ile sınırlıdır. Bu sınıra göre tüm kırma oranları tolerans içinde kalmaktadır ve kabul edilebilirdir. Cidar kalınlıkları ise değişmemektedir. Buna bağlı olarak LDPE malzemesinden yapılan vidalı kanül numunelerine uygulanan tork testinde, vidanın atması için gereken kuvvetin kırma oranı arttıkça azalmakta olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin kırma oranı fazla olan numunenin çekme miktarının az olması nedeniyle tüpün ağzını tam kavrayamaması olarak düşünülmektedir. Orijinal LDPE numunesinin ise vida iç çapı daha dar olduğundan tüpün ağzını daha sıkı kavrayıp atması için gereken tork kuvvetini arttırdığı gözlemlenir.

Bu tez çalışması kapsamında, LDPE ve HDPE'den elde edilen tıbbi malzemelerin üretimi sırasında kullanılan kırılmış ürün oranının ürün performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucu elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde; orijinal LDPE ve HDPE malzemesine ait olan ürün ile birincil geri dönüşümden elde edilen ürün arasında ısı, mekanik ve fiziksel olarak büyük farklar gözlemlenmemiştir. Ancak üretilecek üründe istenen özelliklerin hassasiyetine göre bu durum değişiklik gösterebilir yani istenen hassasiyete göre kırılmış malzeme yüzdesi azalıp artabilir. Örneğin daha dayanıklı, daha sert ürün veya girintili bir kalıbın içini doldurması için akışkanlık vb. özellikler isteniyorsa birincil kırma oranındaki farklılıklar dikkate alınabilir. Ayrıca orijinal malzeme ile %16-20 arasında kırılmış malzeme içeren ürünün özellikleri arasındaki benzerlik, üretimde orijinal yerine %16-20 arası kırılmış malzeme oranının tercih edilmesine olanak sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Keskingöz, S. , 2018, *Poliytilen Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Dolgu Maddelerinin Etkisi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi
- [2]. Margolis, L.M., 2006, *Engineering Plastics Handbook: Thermoplastics, Properties and Applications*, McGraw-Hill Handbooks.
- [3].Meriç, A. ve diğ.,2011, *Kovan-Vida Sistemlerinin Bakım ve Montaj Yönergeleri*, Enformak, Türkiye
- [4]. Ehrenstein, G.W., 2001, *Polymeric Materials*, Hanser, Munich
- [5].İnternet: <http://www.yalitimli-aluminyum.com/termoplastik>
- [6]. Ergin, G. , 2018, *Polioksimetilenlerin Isıl Kararlılığının Çeşitli Katkılarla Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi
- [7] . Billmeyer, F.W., 1984,*Hidrocarbons Plastics And Elastomers*, Textbook of Polymer Science, In:Wiley, J. (ed.), 13, A Wiley-Interscience Publication, Singapore, 361-368
- [8]. Berrins, M.L., 1991, *Injection Molding of Plastics*, Plastics Engineering Handbook of The Society of The Plastics Industry, In:Berrins, M.L. (ed), 5, Van Nostrand Reinhold, United States of America, 133-150
- [9]. Savaşçı, Ö.T. ve diğ., 2008, *Plastiklerin (Talaşsız) İşlenme Yöntemleri*, Plastikler ve Plastik Teknolojisi, 4.2, Pagev Yayınları, Türkiye, 197-199
- [10]. Tanaka, Y. ve diğ., 2015, *Recycling of Waste Plastics*, Topical Themes In Energy Resources, 10, Springer, London, ISBN:978-4-431-55309-3
- [11]. İnternet: <https://cevrececihendisler.wordpress.com/2017/01/26/plastikler-ve-geri-kazanimi/>
- [12]. Akdoğan, A., 2009, *Plastik Malzemelerin Geri Kazanımı*,
http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/plastikmalzeme/Plastiklerin_Geri_Kazanimi.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	İdil Mandıracı
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	11.05.1992
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05396889771
E-Posta Adresi	idilmandiraci@outlook.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler