



**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALFA TİPİ ÇEKİRDEKLENDİRİCİ KATKILARIN
EVSEL ATIKLARDAN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ
POLİPROPİLEN BLENDLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Ece MURAÇAL

BURDUR, 2017

**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALFA TİPİ ÇEKİRDEKLENDİRİCİ KATKILARIN
EVSEL ATIKLARDAN GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ
POLİPROPİLEN BLENDELERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Ece MURAÇAL

Danışman: Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI

II. Danışman: Prof. Dr. Serdar SALMAN

BURDUR, 2017

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Ece MURAÇAL tarafından Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI yönetiminde hazırlanan “Alfa Tipi Çekirdeklendirici Katkılarının Eysel Atıklardan Geri Dönüştürülmüş Polipropilen Blendleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 08/05/2017

Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI (Başkan)
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi (İmza)

Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK (Jüri Üyesi)
Giresun Üniversitesi (İmza)

Yrd. Doç. Dr. Gültekin BASMACI (Jüri Üyesi)
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi (İmza)

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

.....
Prof. Dr. İskender GÜLLE

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“Alfa Tipi Çekirdeklendirici Katkılarının Evsel Atıklardan Geri Dönüştürülmüş Polipropilen Blendleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

08 / 05 / 2017

Ece MURAÇAL

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisansım boyunca kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikiminin kaynağı değerli hocam Sayın Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI' ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yardımlarını ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Serdar SALMAN' a ve deneylerim sırasında yardımlarda bulunan Sayın Dr. Tolga GÖKKURT ' a çok teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında varlığını hissettiren, bana inanan, hayatım boyunca tüm sıkıntılarımı paylaşan, her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni en üst düzeyde yapan, değerlerini kelimelerle ifade edemeyeceğim sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2017

Ece MURAÇAL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLDİZİNİ.....	iv
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Ambalaj ve Ambalaj Atıkları.....	3
2.2. Geri Dönüşüm Teknoloji ve Plastikler.....	3
2.2.1. Plastik Atıkların Geri Dönüşüm Basamakları.....	5
2.2.1.1. Plastik Atıkların Sınıflandırılması ve Tipleri.....	7
2.3. Plastiklerin Geri Kazanımı.....	8
2.4. Kauçuk Kavramı.....	10
2.4.1. Kauçuk Çeşitleri.....	10
2.4.1.1. Etilen-Propilen Monomer (EPM) ve Etilen-Propilen Dien Monomer (EPDM) Kauçukları.....	12
2.5. Polipropilen.....	14
2.6. Polimerlerin Kristallenme Davranışı ve Çekirdeklendirici maddeler.....	15
2.6.1. Polimerlerin Kristallenme Davranışı.....	15
2.6.2. Çekirdeklendirici Ajanlar.....	18
2.6.2.1. Polipropilende Kullanılan Çekirdeklendirici Ajanlar.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Geri Dönüşümlü Polipropilen (G.PP).....	23
3.1.2. Ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM).....	23
3.1.3. α Tipi Çekirdeklendirici Ajanlar (Hyperform).....	23
3.1.4. Antioksidan.....	24
3.2. Aletler ve Cihazlar.....	24
3.2.1. Çift Vidalı Ekstrüder.....	24
3.2.2. Enjeksiyonlu Kalıp Makinesi.....	25
3.2.3. FT-IR Spektrometresi.....	25
3.2.4. Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	25
3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	25
3.2.6. Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA).....	25
3.2.7. Çekme-Basma Test Cihazı.....	26
3.2.8. Yoğunluk Belirleme Kiti.....	26
3.2.9. Eriyik Akış İndeks Makinesi (MFI).....	26
3.2.10. İzod Darbe Test Makinesi.....	26
3.2.11. Kıyı Sertliği Test Cihazı.....	27
3.2.12. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	27
3.3. Yöntem.....	27
3.3.1. Blendlerin Hazırlanması.....	27

3.3.2. Bileşim Prosedürü ve Bileşik İşlem Parametreleri	29
3.3.3. Enjeksiyon Kalıplama Makinesi ve Proses Parametreleri	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1.Yapısal Özelliklerin Test Sonuçları	31
4.1.1. FTIR Analizleri	31
4.2.Termal Özellikleri Test Sonuçları.....	34
4.2.1. DSC Analizi	34
4.2.2. TGA Analizi.....	35
4.3.Mekanik Özelliklerinin Test Sonucu	37
4.3.1. Çekme Testleri	37
4.3.2. İzod Darbe Mukavemetinin Belirlenmesi	40
4.3.3. Shore-D (Kıyı Sertliği).....	42
4.4. Morfolojik Özelliklerinin Test Sonucu.....	44
4.4.1. SEM Analizi.....	44
4.5. Yoğunluk Ölçümü.....	44
4.6. MFI Değerlerinin Belirlenmesi.....	46
5. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	52
EKLER.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Plastik atıkların geri dönüşüm basamakları.	6
Şekil 2.2. EPM' in kimyasal formülü	13
Şekil 2.3. EPDM' in kimyasal yapısı.....	13
Şekil 2.4. Polipropilenin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.5. Çekirdeklendirici ajanların poliolefinlere etkisi.....	16
Şekil 3.1. HPN 68 L' nin kimyasal formülü	23
Şekil 3.2. HPN 20E' nin kimyasal yapısı	24
Şekil 3.3. Irgafos 168' in kimyasal yapısı.....	24
Şekil 3.4. Blendlerin görüntüsü.....	29
Şekil 4.1. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.....	32
Şekil 4.2. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.....	32
Şekil 4.3. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.....	33
Şekil 4.4. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.....	33
Şekil 4.4. Farklı blendlerin TGA eğrileri.	36
Şekil 4.5. Farklı blendlerin TGA eğrileri.	36
Şekil 4.6. Blendlerin çekme-uzama testi grafiği.	39
Şekil 4.7. Dört farklı blendin çekme dayanımı grafiği.....	40
Şekil 4.8. Dört farklı blendin elastite modülü grafiği	40
Şekil 4.9. İki bileşenli numunelerin izod darbe mukavemeti sonuçları grafiği.....	41
Şekil 4.10. Üçlü bileşenli numunelerin izod darbe mukavemeti sonuçları grafiği.	42
Şekil 4.11. İki bileşenli numunelerin shore-d ölçüm sonuçları grafiği.	43
Şekil 4.12. Üç bileşenli numunelerin shore-d ölçüm sonuçları grafiği.	44
Şekil 4.13. İkili blendlerin numunelerin yoğunluk değerleri.	45
Şekil 4.14. Üçlü blendlerin yoğunluk değerleri.	46
Şekil 4.15. İkili blendlerin MFI değerleri grafiği.....	47
Şekil 4.16. Üçlü blendlerin MFI değerleri grafiği.....	48
EK 1- Şekil 4.1. G.PP blendinin FTIR spektrumu.....	56
EK 1- Şekil 4.2.G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin FTIR spektrumu.	56
EK 1- Şekil 4.3. G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin FTIR spektrumu.	57

EK 1- Şekil 4.4. G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 20E + %0.2 AO 168 blendinin FTIR spektrumu.....	57
EK 1- Şekil 4.5. G.PP + %10 EPDM + %5 NA 68L blendinin FTIR spektrumu.....	58
EK 1- Şekil 4.6. G.PP + %5 EPDM + %5 NA 68L blendinin FTIR spektrumu.....	58
EK 1- Şekil 4.7. G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin FTIR spektrumu.....	59
EK 1- Şekil 4.8. G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin FTIR spektrumu.....	59
EK 2- Şekil 4.1. G.PP blendinin TGA eğrileri.....	60
EK 2- Şekil 4.2. G.PP + % 10 EPDM +% 0.5 NA 20E blendinin TGA eğrileri.....	60
EK 2- Şekil 4.3. G.PP + % 5 EPDM + % 0.5 NA 20E blendinin TGA eğrileri.....	61
EK 2- Şekil 4.4. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin TGA eğrileri.....	61
EK 2- Şekil 4.5. G.PP + % 10 EPDM + % 5 NA 68L blendinin TGA eğrileri.....	62
EK 2- Şekil 4.6. G.PP + % 5 EPDM + % 5 NA 68L blendinin TGA eğrileri.....	62
EK 2- Şekil 4.7. G.PP + % 5 EPDM +% 0.5 NA 68L + % 0.2 AO 168 blendinin TGA eğrileri.....	63
EK 2- Şekil 4.8. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 68L + % 0.2 AO 168 blendinin TGA eğrileri.....	63
EK 3 - Şekil 4.1. G.PP blendinin yüzey kesitinden SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.....	64
EK 3- Şekil 4.2. G.PP Blendinin kenar kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.....	65
EK 3- Şekil 4.3. G.PP + %5 EPDM + %0,5 NA 20E Blendinin yüzey kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.....	66
EK 3- Şekil 4.4. G.PP + %5 EPDM + %0,5 NA 20E Blendinin kenar.....	67
EK 3- Şekil 4.5. G.PP + %5 EPDM + %0,5 NA 68L Blendinin yüzey.....	68
EK 3 - Şekil 4.6. G.PP+ %5 EPDM + %0,5 N.A 20E+ % 0,2 AO 168 Blendinin yüzey kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.....	69
EK 3 - Şekil 4.7. G.PP+ %5 EPDM + %0,5 N.A 20E+ % 0,2 AO 168 Blendinin kenar kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.....	70

EK 4- Şekil 4.1. G.PP blendinin DSC termogramı.....	71
EK 4- Şekil 4.2. G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin DSC termogramı.	71
EK 4- Şekil 4.3. G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin DSC termogramı.	72
EK 4- Şekil 4.4. G.PP + %10 EPDM + %0.5 20E + %0.2 AO 168 blendinin DSC termogramı.	72
EK 4- Şekil 4.5. G.PP + %10 EPDM + %5 NA 68L blendinin DSC termogramı.	72
EK 4- Şekil 4.6. G.PP + %5 EPDM + %5 NA 68L blendinin DSC termogramı.	73
EK 4- Şekil 4.7. G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin DSC termogramı.	73
EK 4- Şekil 4.8. G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin DSC termogramı.	73
EK 5- Şekil 4.1. G.PP blendinin DMA grafikleri.....	74
EK 5- Şekil 4.2. G.PP + % 10 EPDM +% 0.5 NA 20E blendinin DMA grafikleri.	75
EK 5- Şekil 4.3. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin DMA grafikleri.	76
EK 5- Şekil 4.4. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin DMA grafikleri.	77
EK 5- Şekil 4.5. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin DMA grafikleri.	78

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı kauçukların kimyasal formülleri.....	10
Çizelge 3.1. Blendlerin ağırlıkça % formülasyonları.....	28
Çizelge 4.1. Blendlerin DSC analiz sonuçları.....	34
Çizelge 4.2. Örneklerin TGA analiz sonuçları.....	35
Çizelge 4.3. Blendlerin gerilme testi belirleme sonuçları.....	38
Çizelge 4.4. Dört farklı blendin çekme testi belirleme sonuçları.....	39
Çizelge 4.5. Örneklerin izod darbe mukavemeti sonuçları.....	41
Çizelge 4.6. Örneklerin shore-d ölçüm sonuçları.....	43
Çizelge 4.7. Numunelerin yoğunluk değerleri.....	45
Çizelge 4.8. Blendlerin MFI değerleri.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AO	: Antioksidant
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E_{izod}	: İzod Darbe Mukavemeti
EPDM	: Etilen-Propilen-Dien Monomeri
L/D	: Uzunluk/Çap
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
MPa	: Mega Paskal
NA	: Çekirdeklendirici Ajan
PP	: Polipropilen
G.PP	: Geri Dönüşümlü Polipropilen
T_c	: Kristallenme sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
XRD	: X Işınları Kırınımı
α	: Alfa
β	: Beta
ΔH_c	: Kristalizasyon Entalpi
ΔH_m	: Füzyon Entalpi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Alfa Tipi Çekirdeklendirici Katkıların Evsel Atıklardan Geri Dönüştürülmüş Polipropilen Blendleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Ece MURAÇAL

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI
II. Danışman: Prof. Dr. Serdar SALMAN

Mayıs, 2017

Tekstil, otomotiv, ambalaj, elektronik gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılabilen polipropilen, ülkemizde ve dünyada tüketimi en fazla olan plastik çeşitlerinden birisidir. Tüketimi en fazla olan Polipropilenin (PP) nedeni; düşük yoğunluk, iyi işlenebilme, mükemmel nem ve kimyasal direnç, yüksek mekanik değerler ve düşük maliyet gibi diğer plastik malzemelere kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri yanında, başta darbe mukavemeti olmak üzere, diğer mühendislik plastiklerine kıyasla düşük mekanik özellikleri göstermektedir. Bu olumsuzluğun giderilmesi için, polipropilen ile farklı fonksiyonel katkıların eklenerek çeşitli harman (Blend) yada alaşımlarının (Compound) hazırlanması son zamanlar da yaygın araştırma konularından biridir.

Bu tez kapsamında; Farklı oranlarda kullanılan G.OPP, EPDM, antioksidan ve alfa tipi çekirdeklendirici katkıları ile blendler elde edilerek özellikleri incelendi. Bu blendlerin eldesi için: Şişeler, bebek emzikleri, poşetler, filmler vb. PP esaslı evsel atıklardan geri dönüştürülmüş G.PP ve EPDM kauçuğu kullanıldı. Antioksidan olarak Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (Irgafos 168) ve Bicyclo (2.2.1)heptane-2,3-dicarboxylic acid, disodium tuzu (HPN 68L) ve 1,2-Cyclohexanedicarboxylic Acid, Calcium tuzu (HPN 20E) alfa tipi çekirdeklendirici katkıları kullanıldı.

Elde edilen bu blendlerin yapısal (FT-IR), termal (DSC ve TGA), mekanik (Germe-Çekme, DMA), Numunelerin yoğunluğu, Erime akış indeksi (MFI), Izod darbe mukavemeti ve Shore-D sertlik değerleri ve morfolojik (SEM) analizleri yapılarak özellikleri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Geri Dönüştürülmüş Polipropilen, Alfa tipi Çekirdeklendirici ajan, Antioksidan

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNETİM BİRİMİ tarafından 0291-YL-16proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Investigation of the Effects of Alpha Type Nucleating Reagents on the Recycled Polypropylene Blends from Domestic Wastes

Ece MURAÇAL

**Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Material Technologies Engineering Department**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI
Co-Supervisor: Prof. Dr. Serdar SALMAN**

May, 2017

Polypropylene is one of the most consumed plastic types in our country and in the world which can be widely used in many sectors such as textile, automotive, packaging, electronics. Low density, good workability, excellent moisture and chemical resistance, high mechanical properties and low cost compared to other plastic materials and such properties are the reasons why PP is the most consumed plastic. It also has a drawback that restricts its use in the automotive industry and end product applications where high impact strength and superior mechanical properties are desired. Despite these drawbacks, polypropylene is one of the most consumed plastic types with a usage rate of 20% in the world. In order to overcome this drawback, the recent years of preparation of various blends or compounds by adding different functional additives with polypropylene is one of the common research topics.

Within the scope of this thesis; Properties of G.OPP, EPDM, antioxidant and alpha type nucleating additives and blends were investigated at different ratios. To obtain these blends: bottles, baby pacifiers, bags, films etc. Recycled G.OPP and EPDM rubber from PP based domestic waste was used. As Antioxidant, Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-, phosphite (Irgafos 168) ve Bicylco[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid, disodium tuzu (HPN 68L) ve 1,2-Cyclohexanedicarboxylic Acid, Calcium tuzu (HPN 20E) Alpha type nucleating additives were used.

The obtained blends were evaluated for structural (FT-IR), thermal (DSC and TGA), mechanical (Stretch-Draw, DMA), density of samples, melt flow index (MFI), Izod impact strength and Shore-) Were analyzed and their properties examined.

Keywords : Nucleation, Polymers, Nucleating agent

The present M.Sc. Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Commission Under the Project number of 0291-YL-16.

1. GİRİŞ

Dünyanın her yerindeki tasarruf yöntemlerinin bir simgesi ve adı olarak kullanılan geri dönüşüm ya da geri kazanım; atıkların, çöplerin veya endüstriyel atıkların çeşitli geri dönüşüm prosesleri kullanılarak tekrar ham madde olarak kazanılması anlamına gelir. Bir örnek vermek gerekirse; Polipropilen en çok kullanılan plastik türlerinden biridir. Polipropilen üretiminde 77-85 MJ/Kg enerji gerekirken, geri dönüşüm kullanılarak Polipropilen üretimi için çok daha düşük enerjiye (35-45 MJ/Kg) gereksinim vardır. Diğer bir deyişle 1 ton plastiğin geri dönüşümü ile 14000 kWh değerinde enerji kazanımı elde edilebilir. Kısaca geri kazanılabilecek malzemenin tekrar kullanımıyla da enerji tasarrufu başarılabilir. Plastik endüstrisinde geri dönüşüm teknolojisinin geliştirilmesi, doğanın atık yükünü azaltmak ve kaynakları daha etkin kullanmasında her geçen gün daha da önem kazanmaktadır (Mudgal, 2013).

Polipropilen (PP) tıbbi ürünler, şişeler, gıda kapları, boru ve kimyasal depolar gibi plastik malzemelerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer polimerlere kıyasla iyi işlenebilirliği, yüksek mekanik özelliklere ve düşük maliyete sahip olması nedeniyle dünyanın en önemli plastikleri arasında üçüncü sıradadır. İşleme ve uygulama sırasındaki bozulmaları özelliklerini etkilediği gibi, bozunması da ısı, ışık, oksijen, nem vb. sayesinde olur ve bunlar kimyasal, optik, fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyerek ömrünü kısaltır. Ağırlık oranı, doğada kimyasal açıdan inert olması ve yüksek hacime sahip olması gibi özellikleri nedeniyle belediye atıkları arasında çokça bulunmakta ve büyük bir problem olarak da algılanmaktadır (Nasir vd., 2010; Şentürk, 2014).

Günümüzde polimerik malzemelerin geri dönüşümü bazı polimerler haricinde sınırlı olduğundan dolayı bu malzemeler hala bir depolama alanında yakılarak imha ediliyor. Mevcut toplumda ham malzemenin ekstrakte edilirken çevreyi etkilemesinin yanı sıra doğal kaynakları da azaltması sebebiyle polimer atıklarının geri dönüşümü için gittikçe artan bir baskı söz konusudur. Toplumumuz için ham malzemelerin yerini büyük ölçüde geri dönüştürülmüş polimerik malzemelerin alması oldukça yararlıdır. Malzemelerin geri dönüşümünü uygun ve yararlı uygulamalarda kullanmayı arttırmak için, o geri dönüştürülmüş malzemenin özelliklerinin iyi bilinmesi ve uygun proseslerden geçmesi gereklidir (Yokoyoma ve Ricco, 1997).

İstenilen dengelenmiş özelliklerde yeni malzemeler elde edilebilmesi için polimer bileşikleri veya blendlerinin elde edilmesi tercih edilmektedir. Tokluğu artırmak için genellikle elastomerler kullanılır, fakat bu durumda polimer modülü kaybolur. İnorganik dolgu ilavesi tokluğun azalmasına neden olurken, sertliği artırabilir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için polimer/elastomer/dolgu üçlü bileşenleri ile aynı anda tokluğu ve sertliği arttırmak için yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu üç bileşenli bileşiklerin iyi mekanik özellikler ve en iyi kombinasyonu elde edilebilmesinde önemli olan dispersiyon ve faz morfolojisini iyi bir şekilde kontrol edilmelidir (Yang vd., 2006; Şentürk, 2014).

Polipropilen polimerinin iyi işlenebilirlik, düşük yoğunluk, iyi süneklik ve sertlik, kimyasal ve neme karşı iyi dirençli, düşük maliyetli ve çok yönlü kullanılan hammaddelerden biri olmasına rağmen, düşük darbe direnci mühendislik polimeri olma potansiyelini ciddi bir şekilde sınırlamaktadır. Darbe tokluğunu iyileştirmek ve uygulama aralığını genişletmek için, özellikle etilen propilen kauçuk parçacıkları üzerine yapılan çalışmalar bulunmaktadır. PP' in sertleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda kauçuk katılarak sertleştirilmesi mukavemetinin ve modülünün kaybına yol açar. Üçlü sistemler üzerinde yapılan çalışmalarda bileşenlerin karışabilirliği, faz yapısı ve boyutu gibi özelliklerin uyumsuzluğu, kompozitin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. PP' in monoklinik (α), altıgen (β) ve ortorombik (γ) vb. gibi birçok kristal yapılarına sahip yarı kristal ve polimorfik bir materyal olduğu iyi bilinmektedir. Zhuo vd., tarafından α -PP seçici β çekirdekleyici ajanı ile hazırlanan β form (β -PP) ile kıyaslandığında daha düşük sıcaklıkta bozulma ve daha düşük darbe mukavemeti gibi özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir (Zhuo ve Levendis, 2013).

Bu çalışmada; Farklı oranlarda kullanılan G.PP, EPDM, antioksidant ve alfa tipi çekirdeklendirici katkıları ile blendler elde edildi. Elde edilen bu blendlerin yapısal (FT-IR), termal (DSC ve TGA), mekanik (Germe- Çekme, DMA) ve morfolojik (SEM) analizleri yapılarak özellikleri incelendi. Üstelik numunelerin yoğunluğu, Erime akış indeksi (MFI), izod darbe mukavemeti ve Shore-D sertlik değerleri de belirlendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ambalaj ve Ambalaj Atıkları

Çevre ve Şehircilik Bakanlığınca yayınlanan Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliğine göre ambalaj; "Hammaddeden, işlenmiş ürüne kadar, bir ürünün üreticiden kullanıcıya veya tüketiciye ulaştırılması aşamasında, taşınması, korunması, saklanması ve satışa sunumu için kullanılan herhangi bir malzemeden yapılmış ve Ambalaj Atıkları Yönetmeliğinin ekinde yer alan Ek-1 Ambalaj Tanımına İlişkin Açıklayıcı Örneklerde belirtilen, geri dönüşsüz olanlar da dahil tüm ürünleri kapsar" (Bülül, 2013).

Yukarıda yapılan ambalaj tanımına ilave olarak, ambalaj; "ürünün korunmasını sağlayan, tüketicileri üzerindeki marka ve etiket bilgileri ile bilgilendiren ve üreticilere perakendeci kurumlar açısından taşıma, depolama, stoklama ve tutundurma kolaylıkları sağlayan, değişik maddelerden yapılmış her türlü muhafaza olarak da tanımlanabilir (Altunışık vd., 2001).

Koruma, taşıma, depolama, saklama amacıyla yapılan ambalajlamanın insanoğlunun değerli mallara sahip olmasıyla başladığı bilinmektedir. İlk başlarda tahta fiç, sandık, toprak kaplar, deri tulumlar ve çuvalardan oluşan ambalajlar günümüzde daha uygun ve ekonomik hale gelerek çoğunlukla kâğıt/ karton, plastik, cam ve metal malzemelerden oluşmaktadır. Bunlar arasında gün geçtikçe artan plastik ambalajların kullanımında üretimi ve tüketimi giderek artmaktadır. En çok kullanılan plastik ambalajlar PET (Polietilentetraftalat), PVC (Poliviklorür), PP (Polipropilen), PS (Polistren) ve PE (Polietilen)' dir (DPT, 2001).

Doğada bulunan porfirinler, porfirin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil) bağlanmasıyla oluşurlar. Porfirin halkasında her pirol halkasının dört karbon atomundan sadece ikisinde hidrojen vardır ve toplam sekiz olan hidrojen atomları yerine organik sübstitüentlerin geçmesi ile porfirin halka sistemi oluşur.

2.2. Geri Dönüşüm Teknoloji ve Plastikler

Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV) verilerine göre 2015 yılında Türkiye plastik sektörü dünya da 6. sırada Avrupa da ise 2. sırada yer almaktadır. Türkiye'de 2015 yılında 25,8 milyon ton atık üretildi. Üretilen miktardan yaklaşık yüzde 20'lik pay alan ambalaj atıkları 5 milyon tonunu üstlendi. 2015 yılında bu atıkların 1 milyon 300 bin tonu ise yetkilendirilmiş kuruluşlar tarafından

belgelendirilerek geri dönüşüme kazandırıldı. 2014 yılında, resmi kaynaklara göre 25,8 milyon ton tüketim sonrası oluşan plastik atık elde edildi. Bu atıkların % 69,2 si geri dönüşümle enerji geri kazanılırken %30,8' i ise hala depolanmaktadır. Farklı plastik uygulamalarında, plastik ambalajlar % 39,5 ile en yüksek geri dönüşüm oranına ulaşmıştır. Böylelikle plastiklerin geri dönüşümü toplam geri dönüşüm miktarının %80'inden fazlasını oluşturur.

TÜDAM (Değerlendirilebilir Atık Malzemeler Sanayicileri Derneği) Geri Dönüşüm Sektörü Ağustos 2016 yılındaki teşvik raporuna göre: Dünyada ve Avrupa da ortalama kişi başı atık üretimi günlük 1,2 kg dır. Belediye kaynaklı atıklar dünyada yıllık ortalama 2,9 milyar ton iken AB ülkelerinde bu oran 240 milyar ton, Türkiye de ise 30 milyar tondur. Geri dönüştürülüp geri kazanılan toplam atıklar miktarı yaklaşık Dünyada 1,2 milyar ton iken AB ülkelerinde yıllık 242 milyar tondur. Türkiye de ise belediye atıklarının %15-20' si geri kazanılmaktadır.

Plastikler kullanım alanları çok olmasına rağmen, belli bir kullanım ömrü sonunda atık haline gelmektedir. Plastiklere çevresel etkileri açısından yaklaşıldığında; UV ışınlarına dayanıklı olmaları, bozunma sıcaklıklarının yüksek olması ve doğadaki biyolojik aktivitelere karşı dayanıklı olmaları nedeniyle doğada uzun süre bozulmadan kalabildikleri görülmektedir. Plastiklerin bu özelliklerinden dolayı doğaya verdikleri zarar göz önünde bulundurularak geri kazanımlarını zorunlu kılmaktadır. Plastikler geri kazanıldığında, katı atık depolama alanlarının ömrü uzamakta, katı atık taşıma ve depolama alanı işletme maliyeti düşmekte, doğal kaynaklar korunmakta, doğaya verilen kirletici miktarı minimuma indirilmekte ve enerji kaynaklarının korunması büyük ölçüde sağlanmaktadır (Öztürk, 2005).

İnsan aktiviteleri birçok çeşitli atık üretir. Endüstriyel atıklar, inşaat atıkları, tarımsal atıklar, madencilik atıkları, otomobil atıkları, küller ve kanalizasyon çamurları hariç "Belediye Katı Atıklar (MSW)" evlerde, ticari kuruluşlarda ve kurumlarda üretilen tehlikeli olmayan atık olarak tanımlanmaktadır. Atık yönetimi bir bakımdan "çöpten kurtulma" olarak da tanımlanabilir, ancak daha geniş bir tanım aşağıdakileri de kapsar:

- Nasıl daha önce atık olarak kabul edilen malzemeleri, şirket içi geri dönüşüm şemalarını kurarak yeniden değerlendirebiliriz.
- Nasıl bizim atık olarak değerlendirdiğimiz fakat başkaları tarafından bir kaynak sayılabilecek malzemeleri elde eder ve değerini arttırabiliriz.
- Bir ürünün ömrünü uzatarak veya tekrar kullanarak atık haline geldiği noktayı nasıl ertelersiniz.

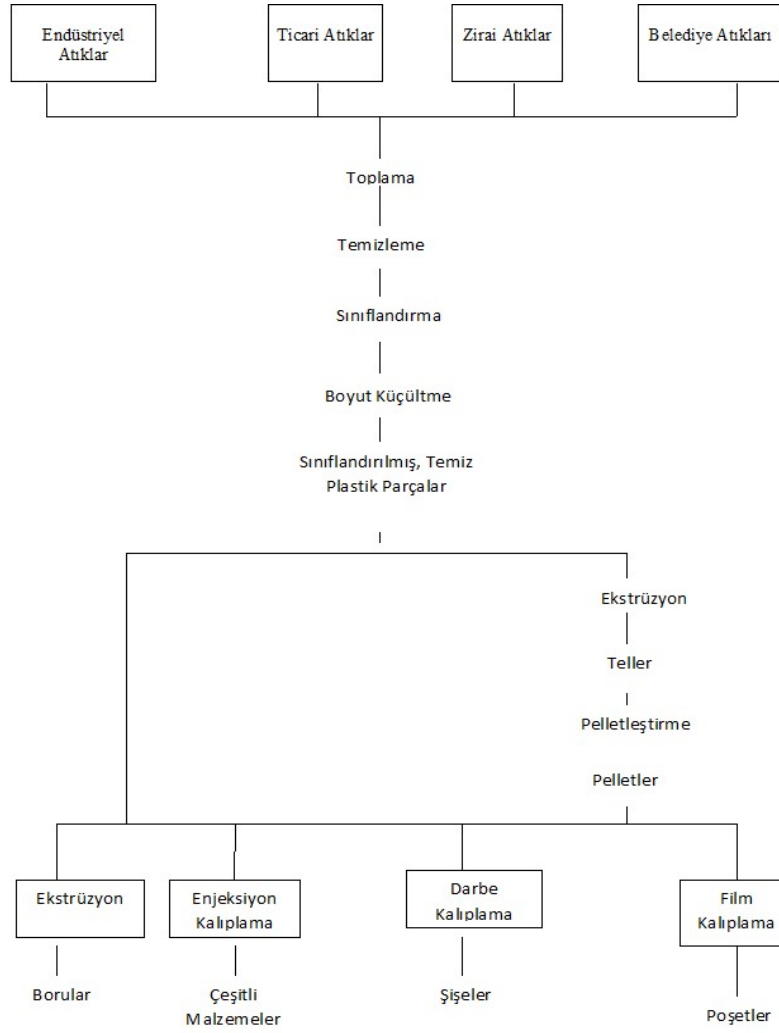
- Modifiye tasarımlar ve teknoloji vasıtasıyla malzeme tüketimini azaltarak malzemelerin atık olmasını nasıl önleyebilirsiniz.

Belediye Katı Atıklarının plastik bölümü genel olarak Belediye Katı Atık yönetiminden ayrı olarak tartışılmaz. Çünkü bu toplam Belediye Katı Atıklarının yalnızca küçük bir kısmını oluşturur. Bu durum potansiyel faydaların yanı sıra, plastik bölümü ile ilgili herhangi bir özel düzenlemenin önemli maliyetler ile ilişkili olacağı anlamına gelir(Tall, 2000).

Plastik atık yönetiminin genel olarak atık yönetimiyle bağımlılığının bir örneği: enerji geri kazanımı ile yakma, baskın bir yöntemse, mekanik geri dönüşüm için plastik bölümü sınıflandırmamak caziptir. Bunun sebebi plastiklerin yakıt değerinin yüksek olmasıdır. Diğer bir yandan, depolama yöntemi yaygın bir yöntem ise, plastik için ayrı geri dönüşüm şemaları daha cazip olacaktır, çünkü plastik atıklar genellikle belirli bir hacme sahiptir(Tall, 2000).

2.2.1. Plastik Atıkların Geri Dönüşüm Basamakları

Plastiklerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır; bununla karşı karşıya kalan özellikle sanayileşmiş ülkeler de plastik atıklar büyük sorunlar yaratmaktadır. Atıkların uygun bir şekilde bertaraf edilmesi ise toplumsal ve çevresel tartışmalara neden olmuştur. Plastiklerin iyi yüzey özellikleri ve görünümü, hafifliği, mukavemeti ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle kullanımı artmaktadır.



Şekil 2.1.Plastik atıkların geri dönüşüm basamakları (Şentürk, 2013).

Kuşkusuz, çeşitli plastik türlerinin karışımı olan ve bazı kirlilik türlerini de içeren hacim olarak çok büyük yer kaplayan plastik atıkların üstesinden gelebilmek için entegre atık yönetimine ihtiyaç vardır. Malzemenin kullanımı ve geri dönüşümü ile etkili bertarafı için, çevre ve enerji konularının dikkatle düşünülerek planlama yapılması gerekir (Şentürk, 2013).

Bu nedenle, plastiktiklerin üretim süreçleri, mevcut hammaddeler, bitmiş ürünlerin tasarımı ve imalatı gibi arka planlamanın farklı adımları, her ögenin tekrar kullanımı ve atıkların uygun bir şekilde bertarafı bu atık yönetim modelini oluşturmak için incelenmiştir. Bu model aşağıdaki basamaklardan oluşur:

- Kaynak azaltma
- Yeniden kullanma
- Geri dönüşüm

- Depolama
- Enerji israfı

Plastik atıklar da dahil olmak üzere belediye atıklarının da üstesinden gelmek için geçmişte en yaygın kullanılan yöntem düzenli depolama sahalarında biriktirme yöntemidir. Batı Avrupa, Kuzey-Batı Amerika ve Japonya gibi nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler de böyle bir amaç için kullanılacak uygun alanlar giderek azalmakta ve bu işlem giderek pahalılaşmaktadır. Önerilen depolama alanına alternatif bir yaklaşım da stratejik depolama tesislerinin kurulması fikridir (Tall, 2000).

Geri dönüşüm ve yakma işlemi kurtarma yöntemlerinin klasik olarak odaklandığı yanlardan biridir. Isı geri kazanım yöntemi zehirli gazların (PVC varlığı yüzünden) ve toksik küllerin plastik atıkların yakılarak üstesinden gelmek için kullanılan bir yöntemdir. Bunun sonucunda oluşan kalıntı kül ise kadmiyum ve kurşun içerir. Bunun yanı sıra enerji tasarrufu açısından plastik yakma yöntemi çok az verimle gerçekleşir.

Geri dönüşüm, bu gibi sorunlarla baş etmek, plastik atıkları yönetmek, çevre sorunlarını olabildiğince azaltmak ve kaynakları kurtarmak için iyi bir seçimdir. İdeal olarak, atık miktarını en aza indirmek ve fosil yakıt tüketimini azaltmanın en iyi yolu geri dönüşümdür. Bu hem malzemeden hem de enerjiden tasarruf sağlar, çünkü plastiklerin geri dönüşümü yeni ham reçinelerin üretiminden daha az enerji gerektirir. Buda geri dönüştürülmüş plastiklerin ham reçinelerle güçlü bir şekilde rekabet edebilmesini sağlar.

Plastiklerin geri dönüşümü dört basamaktan meydana gelir;

- Toplama
- Ayırma
- İşleme
- Pazarlama

Geri dönüştürülmüş plastiklerde daha iyi bir kaliteye sahip için toplanan plastik atıklarda birbirinden farklı polimer türleri ayrılmak zorundadır. Karışık bir plastik atık dönüşümü ile yapılan malzeme, yeni ham reçinelere kıyasla düşük bir kaliteye sahiptir. Bu yüzden, tüketici sonrası karışık olan plastik atıkları ayırmak için verimli bir sistem gereklidir.

2.2.1.1. Plastik Atıkların Sınıflandırılması ve Tipleri

Günümüzde plastik atıklar Belediye atıkları ve endüstriyel atıklar olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Teknolojik gelişmelerle yeni plastik çeşitlerinin artması ve işleme

tekniklerinin gelişmesiyle plastiklerin kullanım alanları da genişlemekte, toplam plastik üretimi de bu ihtiyaca paralel olarak hızla artmaktadır (Tan vd., 2007). En çok kullanılan plastik türleri polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), poli vinil klorür (PVC), polistiren (PS) ve polipropilen (PP)'dir. PET ve PVC yanı sıra POM (polioksümetilen) mühendislik atığı olarak da sınıflandırılabilir. Endüstriyel atıklar genellikle plastik işleme, paketlenme ve imalat endüstrilerinden elde edilir. Bu katı atık maddeler geri dönüşüm için uygun ve temiz olur. Belediye atıkları ise genellikle sokaklardan, parklardan, ev halkının kullandığı malzemelerden oluşur. Böyle atıklar depolama alanların da depolanır ya da yakılarak yok edilir (Mohammad, 2009).

Plastiklerin geri kazanımında birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri kazanım olmak üzere toplam 4 yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birincil geri kazanımda atık plastikler orijinal plastiklerle karıştırılarak orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer özellikte ürün elde etmektir. İkincil geri kazanım, orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalitede mamul üretimine yönelik atık plastik geri kazanım yöntemidir. Üçüncül geri kazanımda plastik atıklar kendi polimerinin üretimi için monomer üretmek üzere değerlendirilmekte ya da hammadde ve ara madde olarak kullanılmak üzere çeşitli kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Dördüncül geri kazanım ise; plastik atıkların ısı geri kazanımı için yakılması işlemi olup, plastik atıklar yakılarak enerjisinden faydalanılmaktadır (Tan vd., 2007).

2.3. Plastiklerin Geri Kazanımı

Günlük hayatımızın bir parçası olan plastikler, pek çok dezavantajına rağmen; kolay şekil alma, elastikiyet, nakliyyede rahatlık ve ucuzluk gibi nedenlerden dolayı tercih edilen malzemeler olmuşlardır. Ancak plastikler çevre kirliliği açısından en büyük sorunlardan biri haline gelmiştir (Page, 1992). Petrolden elde edilen sentetik polimerler, plastik atık olarak doğaya terk edildiklerinde, toprakta uzun süre parçalanamadığından çevre kirliliğine ve toksik madde birikimine neden olmaktadır (Beyatlı, 1996).

Kullanım sonrası ve proses sonucu oluşan plastik atıkların değerlendirilmesinde dört ana yöntem uygulanmaktadır. Bunlar birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri kazanım yöntemleridir (Tan vd., 2007).

Birincil Geri Kazanım: Birincil geri kazanımda temel amaç atık plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere eşdeğerde ürünler elde etmektir. Bu yöntemde mekanik

kırıcılarda boyutları küçültülen atık plastikler orijinal plastiklerle karıştırılarak tekrar işlenmektedir. Bu yöntemde özellikle proses atıklarının yeniden kullanılması ve kullanım sonrası atıklardan temiz olarak toplanabilen toptan dağıtım merkezlerinde açılan büyük koli paketlenmelerinde kullanılan kirlenmemiş ambalaj plastikleri kullanılmaktadır. Bu tip atıkların geri kazanılması ucuz olduğu kadar da basit olmakla birlikte, eğer plastikler herhangi bir madde ile ya da dış etkilerle kirlenmişse bunlara uygulanacak işlemler daha karmaşık ve pahalı olmaktadır (Tan vd., 2007).

İkincil Geri Kazanım: Orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalitede mamul üretimine yönelik atık plastik geri kazanım yöntemidir (Andrady, 2003). Bu yöntemde kullanım sonrası kirlenmiş plastik atıklar eritilerek ekstruderden geçirilmekte temizleme, kurutma vb. işlemlerden sonra bir kırıcıyla küçük boyutlara ayrılarak tekrar işlenmektedir. Bu işlemler genel olarak üretim sırasında polimerin içine fazla katkı maddesi katılması ve kullanım sonrasında kirlenmeden dolayı kalitesinde düşmeler olan plastik atıklara uygulanmaktadır. Bu yöntemle geri kazanılan plastik atıklar genel olarak ikinci sınıf kalitesiz mamullerin üretiminde kullanılmaktadır (Tan vd., 2007). Birincil ve ikincil geri kazanım mekanik geri kazanım olarak da bilinmektedir. Bu yöntemle geri kazanılan plastikler ürünle aynı ya da farklı özelliklerde olabilmektedirler (Goodship vd., 2007).

Üçüncül Geri Kazanım (Kimyasal Geri Kazanım) : Üçüncül geri kazanım plastik malzemelerin, yeni petrokimyasal malzeme ve plastiklerin üretiminde hammadde şeklinde kullanılarak genellikle sıvı ve gazlar olmak üzere daha küçük moleküllere dönüştürülmesi prosesidir (Al-Salem vd., 2009). Kimyasal geri kazanım olarak da tanımlanan üçüncül geri kazanımda temel amaç atık plastiklerden, plastiğin üretildiği polimerin monomerinin, orijinal polimerinin ya da diğer amaçlar için kullanılmak üzere çeşitli kimyasal maddelerin üretilmesidir (Tan vd., 2007). Hammadde geri kazanımı ve kimyasal geri kazanım olarak da bilinen üçüncül geri kazanımda plastiklerden yeni polimerlerinin üretimi için gerekli olan hidrokarbon ve yağ bileşenleri yeniden elde edilmektedir (Goodship, 2007).

Kimyasal terimi, polimerin kimyasal yapısında bir değişiklik görülmesi nedeniyle kullanılmaktadır. Kimyasal geri kazanımın ürünleri yakıt olarak kullanılmaya uygun ürünlerdir. Kimyasal geri kazanımın başarısının arkasında, verimli ve sürdürülebilir bir endüstriyel akış, yüksek ürün verimi ve minimum atık sağlayan depolimerizasyon teknolojisi vardır. Kimyasal geri kazanım kapsamında kullanılan teknolojiler arasında piroliz, gazlaştırma, sıvı-gaz hidrojenasyonu, viskozite azaltımı, buharlı veya katalitik parçalama ve plastik atıkların patlamalı fırınlarda indirme elemanı olarak kullanılması gibi

teknolojiler sayılabilir. Bu teknolojiler özellikle petrokimya endüstrisinde de sıklıkla kullanılmaktadır (Al-Salem vd., 2009).

Dördüncül Geri Kazanım (Yakma İle Enerji Kazanımı) : Dördüncül geri kazanım plastik atıklardan ısı geri kazanımı için yapılan bir yakma işlemi olup, plastik atıklar yakılarak enerjisinden faydalanılmaktadır (Goodship, 2007). Bu yöntem son yıllarda çıkan çevre kanunları ve diğer yaptırımlar nedeniyle en son düşünülmesi gereken yöntemlerden biridir. Bunun yanında atıkların yakılması sonucu meydana gelebilecek toksik özellikteki gazlar nedeniyle insan sağlığı açısından da sakıncalı bir yöntemdir (Tan vd., 2007).

2.4. Kauçuk Kavramı

Kauçuklar çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı(bal kıvamı) akış özelliği gösterirler. Böylece uygun şartlar altında şekillendirilebilirler. Lastik kavramı, elastomer kavramı ile eşanlamlıdır.

Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işlemidir. Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır (Yalım, 2010).

2.4.1. Kauçuk Çeşitleri

Çizelge2.1.Bazıkauçukların kimyasal formülleri (Saçak, 2010).

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü
Tabii Kauçuk (NR)	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ <p>Cis 1-4 poliisopren</p>
Butadien Kauçuklar (BR)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Polibütadien</p>

<p>Isopren Kauçuklar (IR)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---CH}_2 \quad \text{H}_2\text{C} \end{array} \right)$ <p>Cis 1-4 Poliisopren Dogal Kauçuk</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C} \quad \text{---CH}_3 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \right)$ <p>Trans 1-4 Poliisopren</p> </div> </div>
<p>Butil Kauçuk (IIR)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ <p>Isobütülen</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]$ <p>Isopren</p> </div> </div>
<p>EPM, EPDM Kauçuklar</p>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{---C---} \right)_m \left(\text{---C---} \right)_n \\ \\ \text{H} \end{array} \right)$ <p>EPM</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left(\text{---C---} \right)_m \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ <p>EPDM</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \left(\text{---C---} \right)_m \left(\text{---C---} \right)_n \\ \\ \text{H} \end{array} \right)$ <p>EPM</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\left(\text{---C---} \right)_m \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ <p>EPDM</p> </div> </div> </div>
<p>Akrilonitrilbütadien Kauçuğu (NBR)</p>	<div style="text-align: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---C} = \text{C} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H}_2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---C} \quad \text{---} \\ \\ \text{HC} = \text{N} \end{array} \right)$ <p>Akri lonitril Bütadi en</p> </div>
<p>Kloropen Kauçuklar (CR)</p>	<div style="text-align: center;"> $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right)$ <p>Kloropen</p> </div>
<p>Polisülfid Kauçuklar</p>	<div style="text-align: center;"> $\left(\text{---C---C---S}_4 \right)_n$ <p>Polisülfid</p> </div>

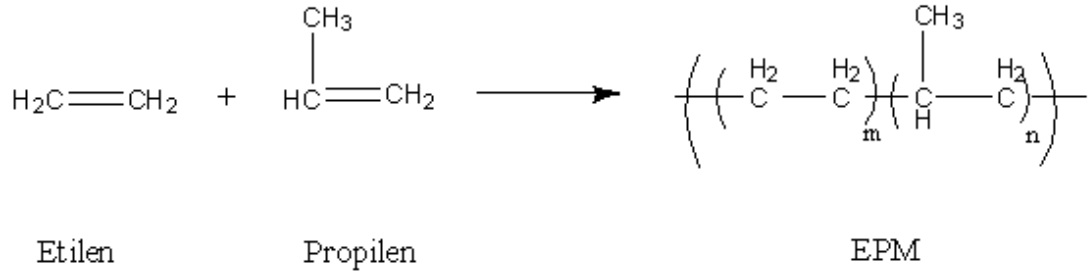
<p>Akrilik Kauçuklar (ACM)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>Etil Akrilat</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} =\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ <p>Bütül Akrilat</p> </div> </div>
<p>Floro Elastomerler (FKM)</p>	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{F}_2)=\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{F}_2)=\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{F}_2)=\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(\text{F})-\text{CF}_3$
<p>Poliüretan Kauçuklar (AU)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$ <p>Ürethan</p>
<p>Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO)</p>	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Cl} \end{array} \right)_n - \text{O} -$ <p>Poli epiklorohidrin (CO)</p>

2.4.1.1. Etilen-Propilen Monomer (EPM) ve Etilen-Propilen Dien Monomer (EPDM) Kauçukları

Ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilen EPM; koordinasyon katalizörlerinin varlığında, etilen ile propilenin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Organik peroksitlerle çapraz bağlar oluşturur. Diğer polimerlerle karışabilme olanağı yoktur. Vulkanize edilmiş kopolimer oksidasyon, ısı ve ozona karşı mükemmel dayanım gösterir (Savran, 2002).

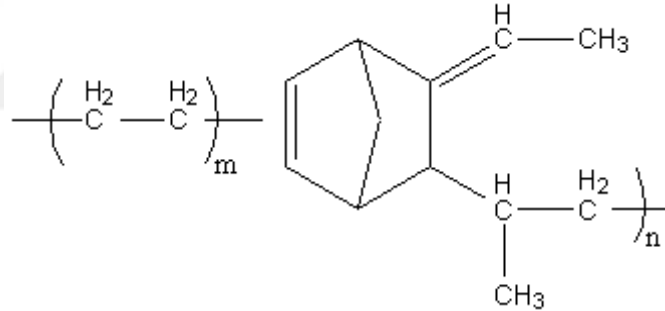
Etilen-propilen kauçukların genel özellikleri de:

- Hava şartları ve ozona mükemmel dayanım,
- Isı ve oksidasyona çok iyi dayanım,
- Kimyasallara dayanım,
- Düşük ısılarda çok iyi elastik özellikler (etilen miktarına bağlı olarak),
- Mükemmel elektrik izolasyonu (yüksek dielektrik özellikler),
- Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliği (ekonomik karışımlar),
- Düşük yoğunluk (düşük gramajda mamul üretimi) şeklinde sıralanabilir (Saçak, 2010).



Şekil 2.2.EPDM' in kimyasal formülü (Saçak, 2010).

Etilen, propilen, üçüncü bir dienin (3 monomerin) reaksiyona katılması ile Terpolimer EPDM meydana gelmektedir. Dien'in reaksiyona katılması sonucunda polimer zincirde çift bağlar yani doymamışlık oluşması peroksitlerin yanı sıra kükürtle vulkanizasyonu ve diğer polimerlerle karıştırılabilmesine de olanak sağlamaktadır (Tokita ve Scott, 1968).



Şekil 2.3.EPDM' in kimyasal yapısı (Saçak, 2010).

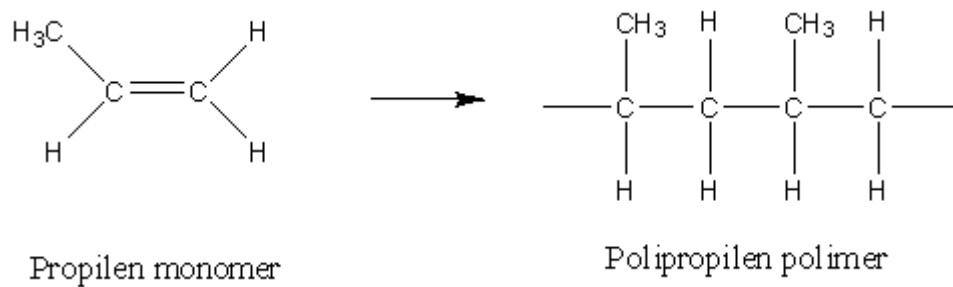
EPDM Kauçuklarının Genel Özellikleri

- Isı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılık gösterir.
- Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğinden düşük maliyette karışımlar oluştururlar.
- Sulu ve konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler.
- Düşük yoğunluklu olduğu için hafif malzemeler üretmek mümkündür.
- İyi dielektrik özellikler vermektedir (Cho, 1997).

2.5. Polipropilen

1950 yılında Ziegler-Natta polimerizasyonu tarafından elde edilmiştir. keşfedilen polipropilen yaklaşık 4 yıl sonra Enjeksiyon ve ekstrüzyonla elyaf olarak üretilmeleri sonucu, makine ve dişli parçaları gibi sanayide parça üretiminde ve ev eşyalarında kullanılmaya başlanmıştır. Kimyasal direnci iyi olan polipropilenin, yarı kristalin termoplastik bir polimerdir. kristalinite derecesi arttıkça direnci artmaktadır. Halojenleri içeren nitrik asit, sülfürik asit, potasyum dikromat, kerosen karbon tetra klorür ve çok kuvvetli oksitleyici maddelerden başka kimyasal maddelerden etkilenmez. polipropilen oda sıcaklığında hiçbir çözücüde çözünmez, deterjanlar polipropileni etkilemezler (Çakır, 2003).

Polipropilen; kaynama noktası $-47,8^{\circ}\text{C}$ olan propilen monomerinin katılma polimerizasyonu veya stereospesifik (koordinasyon) polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen bir polimerdir. Bu monomerin çok saf olması gerekmektedir. Çünkü monomerin yapısında bulunabilecek su, katalizörü ve polimerizasyonu engelleyerek uzun zincirli yani yüksek molekül ağırlıklı yapıyı polipropilen elde edilemez. Bu nedenle polipropilenin polimerizasyonu gaz fazında gerçekleşmektedir. Polipropilen kopolimer eldesinde, propilenin yanında kauçuksu özelliğe sahip monomerlerle kopolimerizasyonu gerçekleştirildiğinde; kopolimerin oranına bağlı olarak kauçuksu özellik artar ve oluşan polimer elastomer özellik kazanır (Öksüz, 1995).



Şekil 2.4. Polipropilenin kimyasal yapısı (Saçak, 2010).

Polipropilenin yapısındaki CH₃ grubunun zincir boyunca konumuna bağlı olarak dizilişine (taktisite) göre üçe ayrılır. Bu taktisite, polimerlerin kristalinitesini fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir.

Ataktik Polipropilen: Amorf yapıdadır.Hava şartlarına ve yorulmaya karşı dayanıklıdır. Bağlayıcı özelliğe sahip olduğu için otoyol işaretlerinin yapımında ve tekstil sanayisinde özellikle elyaf haline getirilerek yaygın olarak kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı ve yönlenme arttıkça gerilmelere dayanımı düşer. 100 °C'nin altında yumuşar ve erir.

İzotaktik Polipropilen: Kristalin bir polimerdir. Atomlar arası bağ mukavemetlerinin kuvvetli olmasından dolayı kristalin bir yapıya sahiptir. Amorf polipropilene göre daha belirgin bir ergime sıcaklığı vardır.

Sindiyotaktik Polipropilen: Kristal yapıya sahiptir. Sindiyotaktik polipropilenin izotaktik polipropilen gibi kristal yapıya sahip bir polimerdir. İzotaktik yapıdaki özelliklerin aynısına sahiptir sindiyotaktik yapıdaki polipropilen (Çakır, 2003).

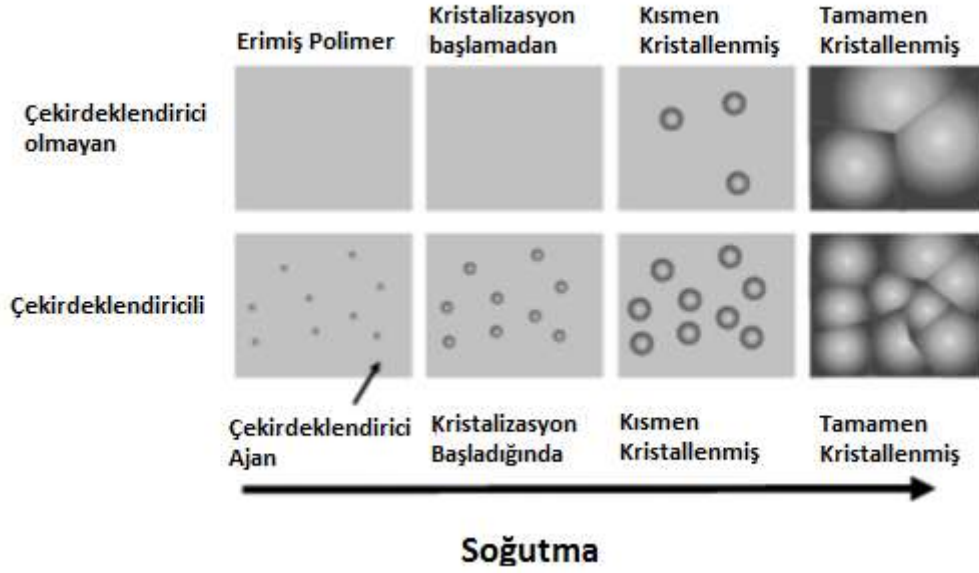
2.6. Polimerlerin Kristallenme Davranışı ve Çekirdeklendirici maddeler

Nükleasyon maddeleri genel olarak küçük bir ortalama parçacık boyutuna ve yüksek bir erime noktasına sahip inorganik maddelerdir. Nükleasyon maddeleri, polimerlerdeki kristallerin büyümesi için çekirdekler meydana getiren kimyasal maddelerdir. Örneğin, polipropilene, adipik, benzoik asit veya bazı metal tuzları gibi çekirdekleştirici bir ajan eklenerek, daha yüksek bir kristallik derecesi ve daha düzgün kristal yapı elde edilir.

2.6.1. Polimerlerin Kristallenme Davranışı

Polimerlerin kristalleştirilmesi: erime sıcaklığının altına düşürülerek soğutulmuş olan polimerlerin içerisinde çekirdeklenmelerin meydana gelerek yeni bir kristalin faz oluşumu olarak tanımlanabilir. Bu süreç birkaç çekirdeklenme ve büyüme aşamalarından oluşur. Homojen ve heterojen olmak üzere iki çekirdeklenme türü vardır. Eriyik içerisindeki polimer zincirlerinin istatistiksel değişimlerinin çekirdeklenmenin sabit oranlara sahip olmasıdır. Diğer bir yandan heterojen çekirdeklenme ise ani ve aşırı soğutulmuş değişken oranlarda meydana gelir. erimiş polimer içerisinde yabancı maddelerin bulunması, kritik çekirdeklenmenin şekillenmesi için serbest enerjinin indirgenmesi oluşan Heterojen çekirdeğin tek başına davranarak kristallenme oranının artması gibi nedenler erimiş polimer heterojen çekirdeklenmeyi meydana getirir. Yarı kristalin polimerler; kürelerin birleşerek ilk çekirdeği oluşturması ve bu çekirdeğin tabakalar halinde kristallenmesidir. Küreselleşme olayı; Kürelerin diğer bir küreye çarpma kadar büyümesi olayıdır(Basan,2013).

Bu olayla spherulit yapılar polimerlerin çoğu özelliklerini belirler. Kristal büyümenin başlayabilmesi için çekirdeklenmenin başlaması ilk işlemdir. Kristallenme olayı aşağıda belirtilmektedir(Basan, 2013).



Şekil 2.5. Çekirdeklendirici ajanların poliolefinlere etkisi(Şentürk, 2014).

İkinci proses de ise kristal büyümenin diğer bir şekli çekirdeklenmeyle başlar ve bu poliolefinlerin karakteristik özelliğidir.

Kısacası kristalleşme iki şekilde gerçekleşebilir, erimiş polimerin soğutulmuş kısmen kristalleşme meydana gelen kürelerin birleşmesiyle tam kristalizasyonun gerçekleşmesi. Diğer bir şekli ise çekirdeklendirici ajan konularak kristallenmenin başlaması ve kürelerin oluşarak birbiriyle birleşmesi sonucunda tam kristalizasyonun gerçekleşmesi olayıdır. Her iki kristalizasyon olayında da soğutma işlemi yapılmalıdır. Polimerin kristallenmeye başladığı sıcaklık ile erime sıcaklığı arasındaki fark aşırı soğuma olarak tanımlanır.

Polipropilen kristallendirileceği zaman aşırı soğumaya maruz kalır. Örneğin; rast gele PP kopolimerleri erime sıcaklığı 145 °C erir, herhangi çekirdeklendirici ajan kullanılmadan yaklaşık 112 °C polimerleşmeye başlar. Bu sıcaklık farkı, kristallenmeye başlamadan önce PP'in eriyen bölümlerinin erime noktasının altında soğutuldu anlamına gelir. PP tamamen soğuyunca, yaklaşık %60 kristalin ve %40 kristal olmayan veya amorf

alanlardan meydana gelir. PP' in kristallenme oranı PP zincirlerinin kristallene bildiği eriyik içindeki yabancı parçacıkların varlığıyla artar.

Nükleasyon ajanları (çekirdekletiriciler) ve berraklaştırıcı ajanlar (temizleyiciler) kristalleşme sıcaklığının başlangıcını arttırarak reçinelerde aşırı soğutma derecesini düşürür. Bu maddeler, eriyen polimer zincirlerinin kristalleşerek yığılma biçimini değiştirirler ve PP zincirlerinin kristalleşebileceği sayısız çekirdeklenme alanı sağlarlar. Oluşan Çok sayıdaki çekirdeklenme bölgeleri reçinedeki kristalinite miktarını arttırmasına rağmen küreciklerin ortalama boyutunu azaltmakta ve boyut aralığını daraltmaktadır(Kucerova, 2010).

Çekirdek haline getirilmiş bir reçine bir ekstrüzyon presin de eritildiğinde, çekirdekletirme maddesi katı kalır ve etrafında PP küreciklerinin oluşabileceği bir alan sağlar.

Bir çekirdekletirici madde PP' ye ilave edildiğinde kristal büyümesi artar ve bu büyüme, katkı maddesi bulunmayan bölgelere kıyasla daha hızlı ve daha yüksek bir sıcaklıkta (15 ila 20 °C) gerçekleşir. Aşırı soğutma derecesi azaldığından, çekirdekli PP reçinelerden yapılan parçalar daha yüksek sıcaklıklarda kalıptan çıkartılabilir ve sonuç olarak, devir süreleri azaltılır ve son ürün miktarını yükseltir. Bunun yanı sıra, Çekirdeklendirici maddeler ince duvarlı ve çok oyuklu püskürtme kalıplarında, kalıp boşluğu tamamen doldurulmadan önce katılaşmaya ve kısa vurmalara neden olabilir. Diğer bir potansiyel kayıp ise, çekirdeklendirici ajan olarak kullanılan sodyum benzoatın kırmızı pigmentlerle karışarak turuncu renge dönüşür. Nükleasyon ajanları rastgele kopolimer PP reçinelerinde kullanılamazlar çünkü polimerlerin berraklığı azalır. Polipropilen, taktisiteye, basınça, sıcaklık ve soğutma hızı gibi kristalleşme koşullarına bağlı olarak farklı morfolojik formlarda bulunabilir. Koşullar değiştirildikçe, bu farklı morfolojik şekiller bir arada bulunabilir ve bir şekilden başka bir polimorfik şekile dönüşebilir. Bu yapıların şekilleri ve özellikleri POM ve DMA kullanılarak hesaplanabilir. PP' in üç formu vardır: α fazı(monoklinik), β -fazı (altıgen) ve γ -fazı (ortorombik) dır.

α fazı (monoklinik): normal işleme koşullarında elde edilen polipropilenin birincil formudur. İzotaktik polipropilenin α formundaki polimer zincirleri monoklinik birim hücrede sarmal bir yapı oluşturur. Lamelin radyal büyümesi baskın ve kalınlıkları 5-20 nm'dir.

β -fazı (hegzagonal): Özel kristallenme koşullarında ve özellikle belirli çekirdeklendirici ajanlar varlığında β formunda kristallenebilir. İzotaktik PP β formu, α formundan daha çok olmasıyla hegzagonal birim hücre yapısına sahiptir.

γ -fazı (ortorombik): İzotaktik polipropilenin γ -şekli, başlangıçta α -forma benzer boyutları ile triklinik birim hücresi olarak göz önüne alınmasına rağmen son zamanlarda kristal yapısı paralel olmayan, çapraz bağlı lamel ile ortorombik birim hücre olarak düzenlenmiştir. Bu İzotaktik polipropilenin herbir morfolojik yapısı farklı fiziksel özellikler gösterir. Örneğin termodinamik açıdan en kararlı, en yüksek erime sıcaklığına ve elastisite modüle sahipken; β -formu çarpma mukavemeti ve çekilebilirliği açısından önemli iyileştirilebilir(Kucerova, 2010).

Çekirdeklendiriciler ve berraklaştırıcılar nihai ürünün sertliğini artırır ve az miktarda darbe mukavemetini azaltır(Kucerova, 2010).

2.6.2. Çekirdeklendirici Ajanlar

Bir çekirdeklendirici ajan; erimiş polimerin içerisinde kristalin büyümesi için çekirdek oluşturan polimer ile reaksiyona girmeyen kimyasal bir maddedir. Heterojen çekirdeklenme, malzemenin berraklığının, iyileştirilmesinde de uygulanabilir. Bu malzemeler polimerin opaklığını azaltan ajanlar bir diğer deyişle berraklaştırıcı ajanlar olarak isimlendirilir. Genellikle üç sınıf nükleasyon ajanı vardır:

- Geleneksel nükleasyon ajanı;
- Gelişmiş çekirdekleştirici ajan;
- Hiper çekirdekleştirici ajandır.

Konvansiyonel çekirdeklendirici ajanları: Talk, sodyum benzoat ve aromatik karboksilik asit tuzları, günümüzde çok yaygın olarak kullanılan ve en eski çekirdeklendirici ajanlardandır. Birçok organik ajanlar polimerin α ve β morfolojik formlarına sahiptir. Bazı endüstriyel uygulamalarda talk düşük fiyatından dolayı tercih edilir. Genellikle Talk gibi çekirdeklendirici ajanlar kullanımı izotaktik PP' in α formun özelliklerini öne çıkarır.

Çekirdekleştirici ajanların yeni bir sınıfı olan gelişmiş çekirdeklendirici maddeler 1980'lerden beri bilinmektedir. Hızlı kristallenme ve modülüsün iyileştirilmesi istenildiğinde kopolimer içerisinde yaygın olarak kullanılır. Fosfat ester tuzları bu çekirdeklendirici ajanlar arasında en önemlileridir(Kucerova, 2010). Hiper çekirdeklendirici teknolojiler; geleneksel çekirdeklendiricilerin yararlarını içeren, optimizasyon performansı, boyut ve özelliklerin dengesini de birleştirir. Son zamanlarda geliştirilen hiper çekirdeklendirici ajanlar kalite performansı iyileştirilen izotropik büzülme kontrolü yüksek kristalizasyon oranını birleştirmekte kullanılan bir işlem görür. Üstelik geleneksel mekanik özellikleri de arttıran en yeni sınıftır. Bu yüzden PE ve PP yaygın

olarak kullanılır(Kucerova, 2010). En etkili nükleasyon ajanları benzoik asidin kimyasal türevlerinden oluşur.

2.6.2.1. Polipropilende Kullanılan Çekirdeklendirici Ajanlar

PP içerisinde kullanılan çekirdeklendirici madde fiziksel özellikleri geliştirmek ve estetik açıdan iyileştirmek için kullanılır. α -form çekirdeklendirici ajanlar genellikle iki gruba ayrılır: α -faz kristalleşmeye neden olan α çekirdekleştirici madde ve trigonal β -faz oluşumunu sağlayan β -NA olmak üzere ikiye ayrılır.

α fazı çekirdeklendirici katkıları; sodyum benzoat, kaolin veya talkdan oluşur. En yaygın kullanılan sorbitol bazlı çekirdeklendiriciler, hem çekirdeklenme etkisini hem de berraklığın önemli ölçüde düzeltilmesini sağlayan konvansiyonel çekirdeklendirici ajanlardır. Bunlar dispersiyon tipi çekirdeklendiricilere benzemeyen ve erimiş iPP içerisinde çözülen matriks içerisinde tek bir dağılım şeklinde dağılabilen malzemelerdir. En çok kullanılan çekirdeklendiriciler şunlardır:

- 1,2,3,4-bis-(p-methylbenzylidene sorbitol) (MBDS)
- 1,2,3,4-bis-(p-methoxybenzylidene sorbitol) (DOS)
- 1,2,3,4-bis-dibenzylidene sorbitol (DBS)
- 1,3, 2,4-di-(3,4-dimethylbenzylidene sorbitol) (DMDBS)

PP içerisinde en yaygın olarak kullanılan ise; 1.2.3.4- bis-(p-methylbenzylidene sorbitol) (MBDS) dir.

Bu tez kapsamında kullanılan α tipi çekirdeklendirici katkıları HPN 20E ve HPN 68L ticari kodlu maddelerdir.

β form trigonal faz genellikle. Belirli heterojen çekirdeklendirici kullanmaksızın veya kristalleşme meydana gelmedikçe çok az yüzde meydana gelir. β -NAs kullanılan yaygın olarak kullanılan örnekler trifenoditazin, pimelik asit, kalsiyum stearat ve benzerleridir.

Rizvi vd., saf iPP'e, ticari α -çekirdeklenme ajanı olan HPN-20E'i (Milliken Inc.) dışarıdan ekleyerek gerilme ve çekme özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İPP ye ağırlıkça % 1 Çekirdekleştirici madde olan HPN-20E ilave etmişler ve (MFI- 11 g / 10 dk) karıştırılarak hazırlamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre ; İPP' nin toplam kristal yapısı ve kristal boyutu, önemli ölçüde iyileştirebildiğini, ilave olarak, α -çekirdekli iPP' nin saf iPP le kristallikleri karşılaştırıldığında; iki katından daha fazla ve α -çekirdekli iPP

kristallerinin saf iPP' e göre % 30 daha küçük boyutlara sahip olduğunu gözlemlemişlerdir(Rizvi vd., 2017).

Incarnato vd., birçok geri dönüşüm prosesinden geçirilen polimerlerin reolojik ve mekanik özelliklerinin araştırılması üzerine çalıştılar. Bunun için yedi kez geri dönüşüm basamağından geçirilen ticari polipropilenin (PP) kullandılar. Birkaç kez geri dönüştürülen polimerin çeşitli yüzdelerde saf PP ile ikili karışımlarını hazırladılar. Tek komponentli filmlerin mekanik analizi sonucunda geri dönüşüm işlemlerinin artmasıyla kopma uzamasında bir düşüş gösterdi. Bu sonuçların polimerin moleküler yapısı (Mw, MWD) ve filmlerin morfolojisine (yönelimi, kristal yapısı) bağlı olduğunu belirttiler. Yapılan deneysel çalışmalar donucunda PP ile geri dönüştürülmüş polipropilenin yüksek oranda (%70 w/w) oluşturulan blendlerinin film halindeki mekanik performansında belirgin bir azalma olmayabileceği olarak yorumlamışlardır. sonucunu ortaya koymuştur(Incarnato vd., 2010).

Saf PP ve NA ile çekirdeklenmiş PP' nin izotermal olmayan kristalleşme davranışlarını, kristalinite yapıları ve erime davranışları Bai vd., tarafından araştırıldı.Farklı çekirdeklendirici ajanlar kullanarak morfolojik özellikleri değerlendirildi. Elde ettikleri verilere göre; NA kullanılarak çekirdeklenmiş PP' in kristalizasyonunun büyük ölçüde bileşime özellikle de çekirdekleştirici ajanın içeriğine bağlı olduğunu belirttiler (Bai vd., 2008).

Ticari çekirdekleştirme ajanları üzerine çalışan Jacoby, α -tipi çekirdeklenmiş polipropilenlerin birçoğunun piyasada mevcut olmasına rağmen, beta çekirdekli PP piyasada neredeyse olmadığını belirtmektedir. Bu durum, beta çekirdekli polipropilenin ticari uygulamaları sayısını sınırlamaktadır. Jacoby, çekirdeksiz PP'ye ilave edilebilen beta çekirdekli masterbatchler geliştirdiler ve çalışmalarında PP' in kristalleşme ve mekanik özellikler; örneğin sertlik ve mukavemet de çekirdekleştirici ajanların önemini vurguladı(Jacoby, 2008).

Jacoby' nin diğer bir çalışmasında ise; boyutu 1. ve 3. nesil beta masterbatchler kullanarak beta çekirdeklenmenin polipropilen üzerindeki etkilerini araştırdı. DSC analizlerinde; daha yüksek beta erime ve T_c (kristalleşme sıcaklığı) değerlerini kullandılar. DSC diyagramlarından Beta masterbatch' leri T_c sıcaklığında erime piki boyutlarını karşılaştırdılar(Jacoby, 2012).

Xin vd., α/β bileşikli çekirdeklendirici ajan kullanıldığında çekirdeklenmiş PP' nin kristalleşme kinetiği ve kristalizasyon morfolojisi üzerine çalıştılar. Üç farklı α/β bileşimli NAs, olarak; Fosfat/Amid, Sorbitol/Amid ve Fosfat/Karboksilat kullandılar. IPP' nin

izotermik ve izotermal olmayan kristalleşme kinetiği sonuçlarına göre: bu üç farklı α/β bileşik NAs tarafından çekirdekleştirildiğinde, NAs ile bileşik oluşturulan PP' in kristalleşme sıcaklığını artıracığı, kristallenme süresini yarıya indireceği ve İPP' in kalıplama döngü süresinin net bir şekilde azaldığını gözlemlemişlerdir ki bu durum polimer prosesleri için oldukça büyük önem taşımaktadır. Polarize optik mikroskop sonuçlarına göre; çekirdekli iPP' deki küreciklerin boyutunun saf iPP' e kıyasla çok daha küçük olduğu ve farklı NA' lar tarafından çekirdeklenmiş iPP' nin farklı kristalizasyon morfolojileri gösterdiğini gözlemlemişlerdir(Xin vd., 2012).

Yang vd., 2012 yılında, β -TPV 'lerin kullanımıyla tetiklenen sertleştirilmiş sistemlerin tokluğunun ve diğer mekanik özelliklerinin çeşitliliğini inceledi. Sertleştirilmiş sistemlerin performans farklılıkları karşılaştırılmıştır. Sertleştirilmiş sistemlerin kristal yapıları, faz morfolojisi incelenmiş ve PP / β -TPV karışımlarının faz yapısı ve tokluğu arasındaki ilişkiler tartışılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre; β kristalleri, β -TPV'lerin sertleştirilmiş PP karışımlarında β -NA ile etkili bir şekilde indüklenmiştir. B-NA içeriği arttıkça, karşılık gelen PP / β -TPV karışımlarındaki β kristallerinin içeriği arttı ve PP / β -TPV karışımlarının darbe tokluğunu da buna göre arttırdı. TPV parçacıklarının ve PP'nin β kristalinin sinerjik bir şekilde sertleştirilmesi önerilmiştir(Luo vd., 2012).

(23 °C) – (-15 °C) arasındaki test sıcaklıkların da α ya da β çekirdeklendirici ajan ilavesinin PP kopolimerlerinin sertliği üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak araştırıldı.. Matrisin amorf kısmı ve çok fazlı morfoloji, zincir hareketliliği ve polimorfik kompozisyon sertliği ilişkilendirilerek NA modifiye edilmiş IPC' de fiziksel kökenli sertlik davranışları gözlemlenerek aydınlatılmıştır(Luo vd., 2012).

İki propilen-etilen rastgele kopolimerlerinin kristalleşme davranışı araştırıldı. Ağırlıkça %7 oranında etilen birimi içeren farklı özelliklere sahip her iki rastgele kopolimerin kristalleşme davranışı DSC ile araştırıldı. Polimerlerin kristal yapısının kristalizasyon davranışlarına oldukça bağlı olduğu gösterildi (Papageorgiou vd., 2013).

2002 yılında yapılan bir çalışmada sodyum benzoat içeren çekirdekleştirici maddenin polipropilenin (PP) kristalin morfolojisi üzerindeki etkisini araştırıldı. Bu çalışmaya göre kullanılan çekirdekleştirici madde miktarının hem yüksek hem de düşük seviyelerdeki kristalin yapıyı etkilediği ve heterojen bir çekirdeklenme etkisi sergilediği belirtilmektedir. Devam eden araştırmalara sonucunda bir çekirdekleştirici ajan ile PP malzemelerinin heterojen çekirdeklenme teorisi detaylı olarak aydınlatılamamıştır (Xu vd., 2002).

2014 yılında Piorkowska vd., İzotaktik polipropilenin (iPP) monoklinik alfa, hegzagonal (trigonal) beta ve ortorombik gama biçimlerini belirterek, yüksek basınç gama formunun izotaktik polipropilenin çekirdeklenmesi üzerine çalıştılar göstermişlerdir. Genellikle iPP' nin atmosferik basınç altında alfa veya beta fazında kristalleştiğini ve gama formunun kristalleştirilmesinin ise yüksek basınç ile yapılabileceğini gama formu alfa formundan farklı mekanik özelliklere gösterdiğini belirttiler. Bu çalışmada, iki alfa ve beta formu çekirdekleştirici madde kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar da, α -NAs'nin gama formundaki yüksek basınç altında iPP' nin kristalleşmesini hızlandırdığını, buna karşılık beta-çekirdekleştirici ajanın ise hızlandırmadığını gözlemlemişlerdir. Bu etkiyi α -NA'nın "tohumlarının" bir sonucu olduğu, muhtemelen alfa "tohumlarını" çekirdekleştirerek hareket ettiğini ve bu etki ile ilgili olarak yüksek basınç altında iPP' nin gama formunda gama kristalleştirilmenin olabildiğini belirtmektedirler(Piorkowska vd., 2014).

Şentürk' ün 2014 yılında yaptığı "Investigation Of The Effects Of Nucleating Agents On The Mechanical Behaviour Of Recycled Polypropylene" başlıklı tezinde; tek vidalı ekstrüderi ile geri dönüşümlü PP elde etmiştir. Elde edilen granül haline getirilmiş üretim sonrası çocuk bezi ve ambalaj atıklarından, geri dönüştürülmüş PP'ye; %5 ve %10 oranında etilen- propilen dien monomer (EPDM); %0,5 oranında 3 farklı " α " tipi çekirdeklendirici katkı ve ikincil antioksidan katılarak eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Çekirdeklendirici katkı ve proses iyileştiricinin geri dönüştürülmüş PP üzerindeki etkilerini gözlemek amacıyla tekli, ikili ve üçlü katkı karışımları hazırlayarak araştırmışlardır. Çalışılan numunelerin farklı oranlarda EPDM, çekirdeklendirici ajan ve antioksidan içeren örneklerin yoğunlukları arasında fark olmadığı, EPDM katkısının oranı arttıkça malzemenin erime akış indeksinin düştüğünü, çekirdeklendirici ve antioksidan katkısının eriyik akış indeksini çok fazla etkilemediğini gözlemlemişlerdir. DSC analizi sonuçlarından çekirdeklendirici katkıların geri dönüştürülmüş PP'ye göre kristalizasyon sıcaklığını arttırdığını, çekirdeklendirici katkıların geri dönüştürülmüş PP'nin kristalizasyon sıcaklığını yükselttiği ve kristal yapılarınının (spherulite) boyutunu küçülttüğünü belirtmektedir (Şentürk, 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Geri Dönüşümlü Polipropilen (G.PP)

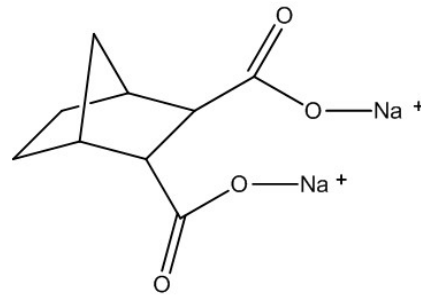
Şişeler, bebek emzikleri, poşetler, filmler vb. PP esaslı evsel atıklardan geri dönüştürülmüş Oriented PP (G.PP), polipro plastik A.Ş firması tarafından RPB 9021K kod no ile ticari olarak üretilen geri dönüşüm esaslı siyah renkli bir hammaddedir. Bu hammadde; PP esaslı evsel atıkların ayrıştırılması, yıkanması ve bir tek vidalı geri dönüşüm ekstrüderi vasıtası ile granüle edilmesi ile elde edilmiştir. $0,94 \text{ g/cm}^3$ yoğunluk ve 10 g/10 dak (23°C ve 2,16 kg) akışkanlık değerine sahiptir. Yapı içerisinde maksimum %10 safsızlık bulunmaktadır.

3.1.2. Ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM)

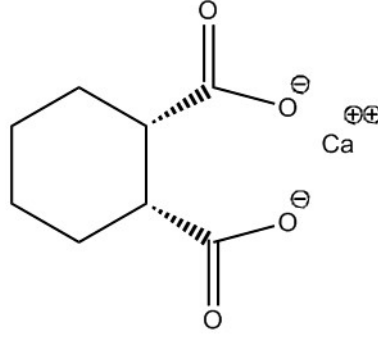
Mitsui marka 78 ML (1+4) 125°C mooney viskoziteye sahip 3110 M ticari kodlu Etilen-propilen dien monomeri kullanılmıştır. Bu monomer % 56 etilen ve %5 dien oranına, dar molekül ağırlığına ve düşük erime akış indeksine sahiptir.

3.1.3. α Tipi Çekirdeklendirici Ajanlar (Hyperform)

Bu çalışmada iki farklı α tipi çekirdeklendirici ajan Bicylco (2.2.1) heptane-2,3-dicarboxylic acid, disodium tuzu (HPN 68L) ve 1,2-Cyclohexanedicarboxylic Acid, Calcium tuzu (HPN 20E) kullanılmıştır. Bu çekirdeklendirici ajanlar, Hyperform (HPN 68L ve HPN 20E) ticari ismi ile Milliken firmasından temin edilmiştir. Şekil 1.1'de kimyasal yapısı gösterilen HPN 68L, Na bazlı dikarboksilat bileşiği içeren toz halinde katı bir maddedir. Kimyasal yapısı Şekil 1.2' de gösterilen HPN 20E, benzer şekilde toz halindeki katı bir ajandır.



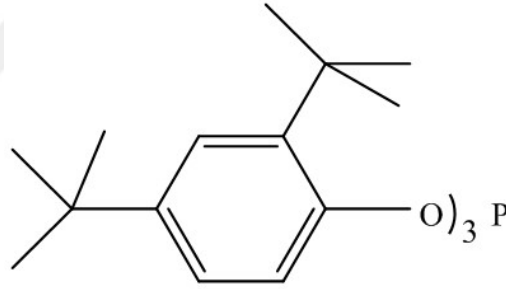
Şekil 3.1. HPN 68 L' nin kimyasal formülü(Şentürk,2014).



Şekil 3.2. HPN 20E' nin kimyasal yapısı(Şentürk,2014).

3.1.4. Antioksidan

Ticari ismi Irgafos 168 ve kimyasal adı Tris (2,4-di-tert-bütilfenil) fosfit (Şekil 3.3) olan İşlem stabilizatörü olarak kullanılan ikincil antioksidan, Ciba firması tarafından temin edilmiştir.



Şekil 3.3. Irgafos 168' in kimyasal yapısı (Şentürk,2014).

3.2. Aletler ve Cihazlar

3.2.1. Çift Vidalı Ekstrüder

Blendlerin hazırlanmasında; Vida çapı 27 mm ve L/D oranı 48: 1 olan birbirine takılı çift yönlü çift vidalı Polimer Teknik Poex T-27 marka ekstrüzyon makinesi kullanılmıştır. Bu ekstrüzyon makinesinde bir adet hacimsel ana besleyici, iki adet hacimsel yan besleyici, gazdan arındırma ünitesi, su banyosu ve sabit uzunlukta pelletizer bulunmakta olup, kapalı varil sisteminde ilave sıcaklık ve basınç ölçüm noktaları vardır.

3.2.2. Enjeksiyonlu Kalıp Makinesi

ISO 527 standardına göre numuneler üretmek için enjeksiyon ünitesi, hazne ve sı kontrollü fiçılar-silindir, vida ve motor içeren Arburg marka enjeksiyon makinesi kullanılmıştır.

3.2.3. FT-IR Spektrometresi

G.PP blendlerinin yapı analizi; film halinde örnekler kullanılarak Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer Spotlight 400 Imaging System model FT-IR/FT-ATR cihazında yapılmıştır.

3.2.4. Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Çalışma da elde edilen blendlerin erime sıcaklıkları (T_m), kristalleşme sıcaklığı (T_g), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalleşme entalpisi (ΔH_c) Perkin Elmer DSC 400 marka diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılarak elde edildi. Blendlerin analizleri 25°C-300°C çalışma aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında, azot atmosferi altında yapıldı.

3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numunelerin termal bozunma ve % kütle kayıp değerleri 15-1000 °C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında Seiko SII TG/DTA 7200 model termogravimetrik analiz cihazı ile kaydedildi.

3.2.6. Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA)

DMA analizleri; 10.52x7.20x2.96 mm boyutlarında, N₂ (azot) atmosferinde, 1 Hz frekansta, 1 N uygulama kuvvetinde, % 0.5 static strainde, (-150 °C)-(200 °C) sıcaklıkları arasında 3 °C min-1 ısıtma oranında, PERKIN ELMER DMA 8000 cihazı kullanılarak yapıldı. Blendlerin elastik özelliklerini, viskoelastik özellikleri, camı geçiş sıcaklıkları sırası ile storage modülü (E'), loss modülü (E'') ve $\tan \delta$ (E''/E') değerleri ile incelendi.

3.2.7. Çekme-Basma Test Cihazı

Numunelerin çekme-gerilme özellikleri; 80mm x 102,5mm x 40mm boyutlarında 50mm/min deney hızında Shimadzu AG-XD 50 kN çekme-basma test cihazı kullanılarak ISO 7500/1, ASTM E4 standartlarına göre yapıldı.

3.2.8. Yoğunluk Belirleme Kiti

Numunelerin yoğunluğu ISO 1183 standardına göre Radwag Was 220/X yoğunluk skalası ile ölçülmüştür. Bu metot arşimet prensibine ve spesifik graviteye göre yapılmıştır. Spesifik gravite; örneğin yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna oranını göstermektedir (ISO 1183, Şentürk, 2014).

3.2.9. Eriyik Akış İndeks Makinesi (MFI)

Sıcaklığın ve moleküler ağırlığın fonksiyonu olan viskozite; Termoplastik polimerlerin erime davranışlarının belirlenmesinde anahtar bir rol oynar. Yüksek sıcaklıkta hem Polimer zincirlerinin hareketinin artması ile polimer zincirlerindeki kimyasal bağların kırılarak daha küçük polimer zincirlerinin oluşması viskozitenin artmasıyla Eriyik Akış İndeksinin artmasına neden olur. Üstelik bu durum polimerlerin mekaniksel özelliklerini sınırladığı gibi özellikle geri dönüşümlü plastikler üzerinde oldukça büyük bir probleme sebep olmaktadır. mekaniksel özelliklerinin düşüşlerinin nedeni geri dönüşüm prosesinden önce, onların yapısındaki termal ve oksidatif bozulmalar; sıcaklık yükselmeleri ve zincirlerdeki gerilimlerdir. Bu durum son ürün uygulamalarında; mekaniksel kararlılığın sınırlılığı, malzemenin kırılabilirliği ve yüzey üzerindeki bozulmalar şeklinde görülebilir (Basan, 2013). Erime akış indeksi (MFI) veya Eriyik Akış Oranı (MFR); erimiş polimerlerin akış özelliklerini tanımlar. Bu tez kapsamında; blendlerin MFI değerleri ISO 1133 test Standardına göre 40 ila 500 °C sıcaklık aralığında çalışabilen Ceast Modüler Baz Model test makinesi kullanılarak ölçülmüştür (ISO 1133, Şentürk, 2014).

3.2.10. İzod Darbe Test Makinesi

İzod darbe mukavemeti 0,5- 25 Joule enerji aralığı arasında çalışabilen Ceast 9050 İzod darbeli makine kullanılarak ölçülmüştür. ISO 180 1A standardına göre değerlendirilmiştir. Blendlerin İzod darbe dayanımı testi (KJ/m²) cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Izod Darbe Testi} = A_k / (X \times Y_k) \times 10^3 \quad (3.1)$$

A_k : darbe enerjisi (joule),

X : Kalınlık (mm),

Y_k : Geniřlik ve çentik derinliđi (mm)

3.2.11. Kıyı Sertliği Test Cihazı

Blendlerin kıyı sertliği ISO 868 Standardına göre Shore-D sertlik test cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.12. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Örneklerin morfolojik yapısı; Leo 1430 VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) da, numuneler altın kaplama yapılarak X500, X1000, X5000, X10000 büyütmelede yüzey ve kenar görüntüleri incelenmiştir.

3.3. Yöntem

3.3.1. Blendlerin Hazırlanması

Formülasyonları Çizelge 3.1' de gösterilen blendler, birlikte dönen çift vidalı ekstrüder de geri dönüştürülmüş polipropilen (G.PP), EPDM 3110 PM, α - tipi çekirdeklendirici katkıları (HPN 68L veya HPN 20E) ve ticari ismi Irgafos 168 olan antioksidan kullanılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1.Blendlerin ağırlıkça % formülasyonları.

Numune	G.PP %	EPDM %	HPN-68L %	HPN- 20E %	Irgafos- 168 %
G.PP	100	-	-	-	-
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L	94,5	5	0,5	-	-
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168	94,8	5	0,5	-	0,2
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	89,5	10	0,5	-	-
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	94,5	5	-	0,5	-
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	94,8	5	-	0,5	0,2
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	89,5	10	-	0,5	-
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	89,3	10	-	0,5	0,2



Şekil 3.4. Blendlerin görüntüsü.

3.3.2. Bileşim Prosedürü ve Bileşik İşlem Parametreleri

Ekstrüzyon makinesi 1 ana besleyici ve 2 adet yan besleyici olmak üzere 3 adet volumetrik besleyici bulunur. Hammaddeler öncelikle karıştırıldı. Karışımlar birinci besleyiciyi kullanarak giriş bölgesinden ekstrüzyon presine beslendi. Bileşik materyaller, kalıptan delikler vasıtasıyla ekstrüderden alındı ve su banyosu içinde soğutuldu. Daha sonra peletleyici ile pelet haline getirildi. Sıcaklık, vida hızı gibi bilinen işlem parametreleri son ürünün özelliklerini etkiler. Bu nedenle G.PP için tercih edilen sıcaklık profili $70\text{ }^{\circ}\text{C} / 170\text{ }^{\circ}\text{C} / 170\text{ }^{\circ}\text{C} / 175\text{ }^{\circ}\text{C} / 185\text{ }^{\circ}\text{C} / 185\text{ }^{\circ}\text{C} / 190\text{ }^{\circ}\text{C} / 190\text{ }^{\circ}\text{C} / 195\text{ }^{\circ}\text{C} / 195\text{ }^{\circ}\text{C} / 205\text{ }^{\circ}\text{C} / 210\text{ }^{\circ}\text{C} / 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ dir. Vida hızı, EPDM' yi dağıtmak için 500 dev/dak olarak belirlendi. Ürün özelliklerinin olumsuz etkilememesi için tüm işlem parametreleri sabit tutuldu.

3.3.3. Enjeksiyon Kalıplama Makinesi ve Proses Parametreleri

Enjeksiyon kalıplama: akışkan haldeki polimerin kalıp içerisine doldurulmasıyla şekillenen polimerin soğutulduğu bir süreçtir. Bir plastik enjeksiyon makinesi çoğunlukla kalıp, sıkma ünitesi ve enjeksiyon ünitesi olarak bilinen üç kısımdan oluşur. Peletler halindeki polimerik malzemeler enjeksiyon işlemi sırasında üst hazneye yüklenir. Enjeksiyon makinesinde besleme haznesinden beslenen peletler eriyene kadar ısıtılır. Erimiş haldeki plastik malzeme; enjeksiyon işlemi başladığında, vidanın hız kontrollü ile ileri hareketi, kalıp boşluğuna itilmeye zorlanır. Kalıplanmış parçanın büzülmesinin en aza indirmek amacı ile bir süre kuvvet uygular. Erimiş plastiklerin soğuması için kalıp kapalı tutulur ve enjeksiyon işleminin bitmesiyle basıncın tutulmasından sonra şekil verilir. Ardından kalıp açılarak kalıpla şekilli parçalar alınır. Bu çalışmada, varil sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 210 °C ve 30 °C dir. ISO 527 standardına göre numunelerin erime akış endeksi, çekme, İzod darbe ve sertlik testi enjeksiyon makinesi ile yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, Bölüm 3.3.1' de verilen Çizelge 3.1' de gösterilen formülasyonlara göre geri dönüşüm esaslı G.PP' ye ağırlıkça % 5-10 EPDM 3110, % 0,5 çekirdeklendirici ajan ve % 0,2 antioksidan eklenerek blendler hazırlanmıştır.

Blendlerin yapısal özellikleri FT-IR spektroskopisi, termal özelliklerini TGA ve DSC, morfolojik değerlendirmesini SEM, mekaniksel özellikleri germe-çekme ve DMA analizleri kullanılarak belirlenmiştir. Üstelik Numunelerin yoğunluğu, Erime akış indeksi (MFI), Izod darbe mukavemeti ve Shore-D sertlik değerleri de belirlendi.

4.1. Yapısal Özelliklerin Test Sonuçları

4.1.1. FTIR Analizleri

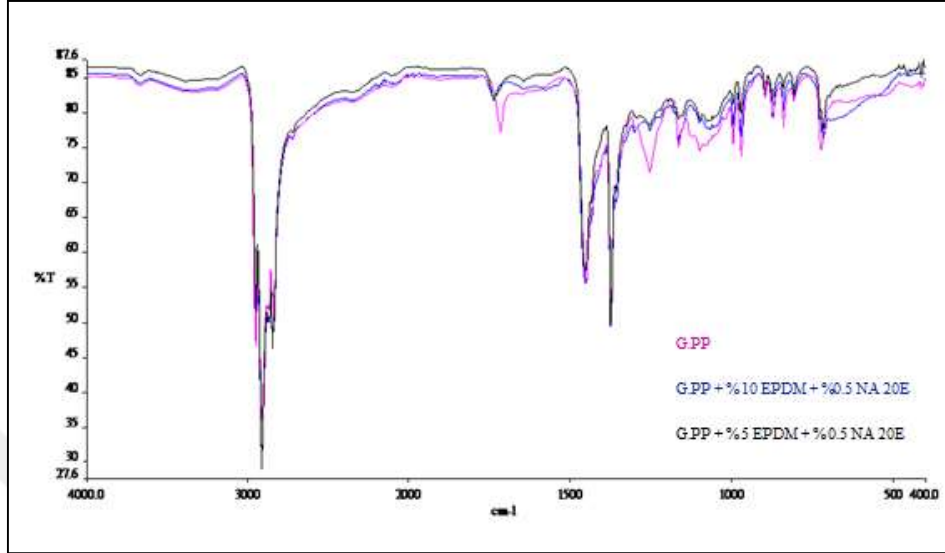
Blendlerin yapısal özellikleri FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. FTIR analizi, Bölüm 3.2.3 de açıklandığı gibi yapıldı. Geri dönüşümlü PP (G.PP) ve EPDM - NA - AO ilaveleri ile olan blendlerin karşılaştırılmalı spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4' te gösterildiği gibidir. Ayrıca her bir blendin FTIR spektrumları EK-1' de verilmiştir. Şekil 4.1' de G.PP'in yaklaşık 2916 cm^{-1} de asimetric C-H piki, CH_3 ün asimetric titreşim piki 1454 cm^{-1} ' de, simetric bağ titreşim piki ise 1376 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca CH_3 , $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, CH-CH_2 , CH-CH_3 pikleri sırasıyla 1166 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 873 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} de görülmüştür(Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4). G.PP' e %5 ve % 10 EPDM ilavesi ile 1717 cm^{-1} ' de görülen pik 1737 cm^{-1} lere kaymıştır (Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4).

Şekil 4.2 de verilen blendlerin karşılaştırılmalı spektrumunda; G.PP blendi, G.PP, %5 oranında NA 20E ile %5 veya %10 EPDM' e, % 0,2 oranında Irgafos 168L katılmasıyla oluşan üç farklı blendin FTIR spektrumu görülmektedir. % 0.2 oranında AO 168L (Irgafos 168L) içeren blendlere ait spektrumlarda; 1080 cm^{-1} de P-O-C₆H₅ ait piki, çekirdeklendirici ajan olan HPN-20E deki Sikloheksana ait şiddetli pikin 1376 cm^{-1} görülmesi yapıların doğruluğunu göstermektedir.

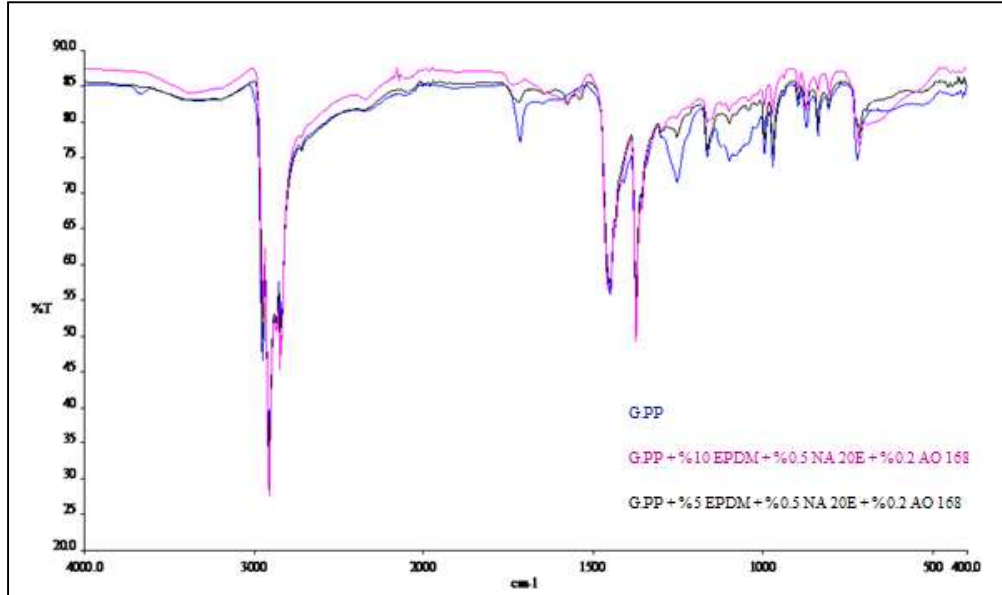
Benzer şekilde ise; Şekil 4.3' de, G.PP blendi, G.PP, %5 oranında NA 68L ile %5 veya %10EPDM içeren üç farklı blendin karşılaştırılmalı FTIR spektrumu görülmektedir. %5 oranında NA 68L içeren blendlere ait spektrumlarda; G.PP ve EPDM'ye ait piklerin dışında 1646 cm^{-1} de ester piklerinin görülmesi yapıyı doğrulamaktadır.

Diğer bir karşılaştırılmalı spektrumları gösteren Şekil 4.4' de ise; G.PP blendi, G.PP, %5 oranında NA 68L ile %5 veya %10EPDM'e % 0,2 oranında AO 168L katılmasıyla üç

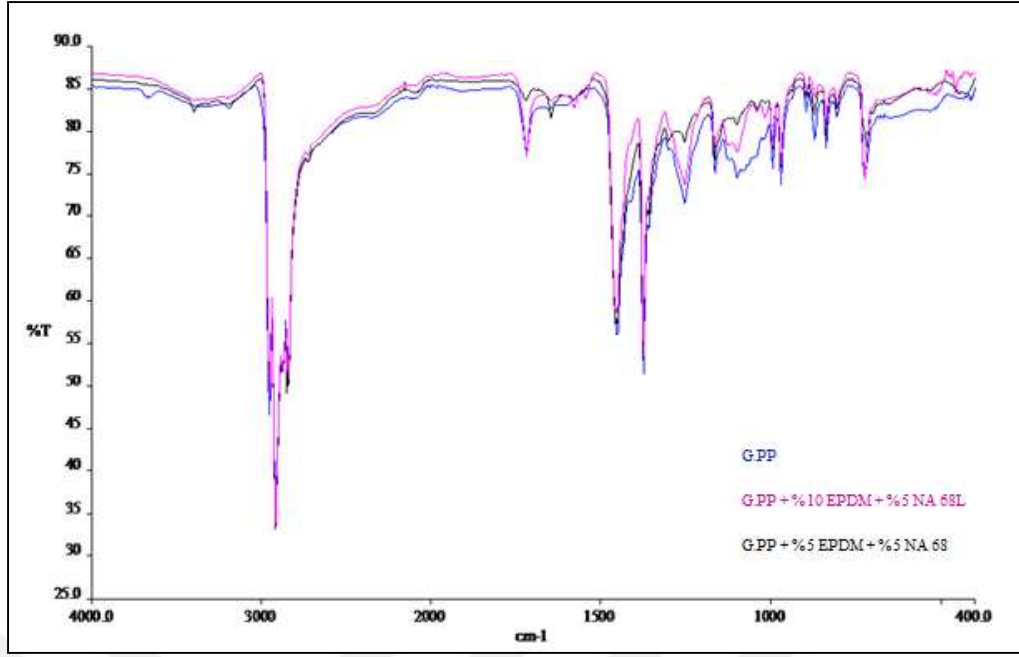
farklı blendin FTIR spektrumu görülmektedir. % 0.2 oranında AO 168L içeren blendlere ait spektrumlarında; G.PP, EPDM ve Irgafos 168L ye ait piklerin dışında HPN 68L ye ait ester piklerinin görülmesi blendlerin oluştuğunu göstermektedir.



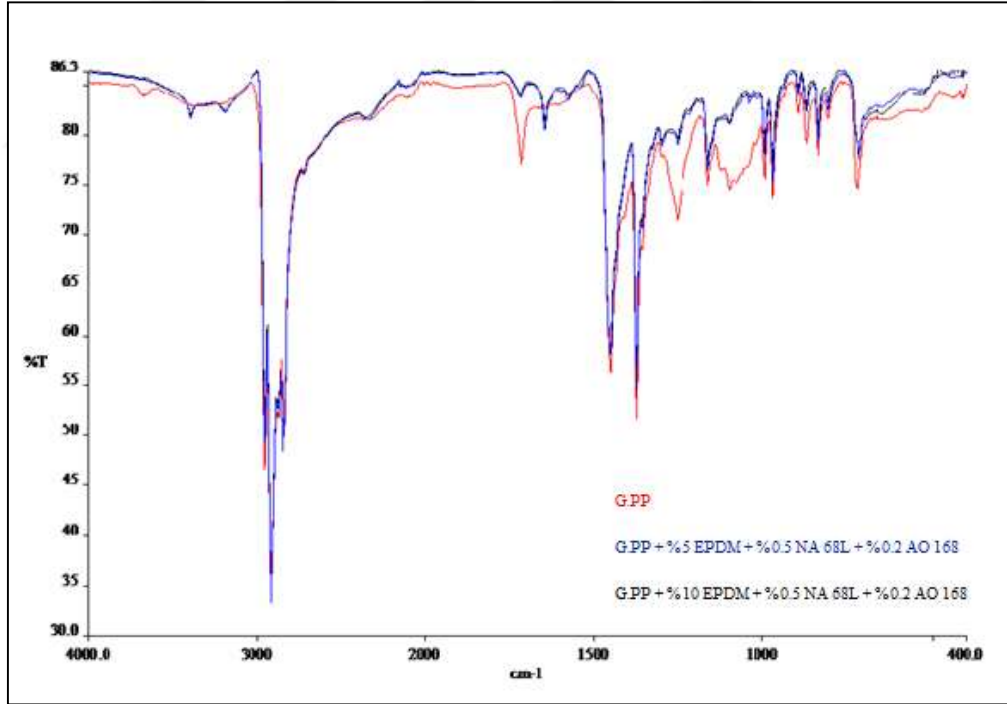
Şekil 4.1. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.



Şekil 4.2. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.



Şekil 4.3. Üç farklı blendin FTIR spektrumu.



Şekil 4.4.Üç farklı blendin FTIR spektrumu.

4.2. Termal Özellikleri Test Sonuçları

4.2.1. DSC Analizi

Çizelge 4.1.Blendlerin DSC analiz sonuçları.

Numune	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	ΔH _{c2} (J/g)
G.PP	162,80	-	-58,1076	-
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L	164,18	-	-53,4608	-
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168	124,29	165,23	-4,9370	-44,5824
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	163,98	391,07	-46,6045	-17,6659
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	154,94	328,53	-55,4492	-4,6945
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	123,30	157,15	-6,1248	-56,1639
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	123,89	164,74	-7,9240	-60,4434
G.PP/% 10 EPDM/ HPN- 20E/ Irgafos 168	123,59	163,71	-5,6974	-56,9538

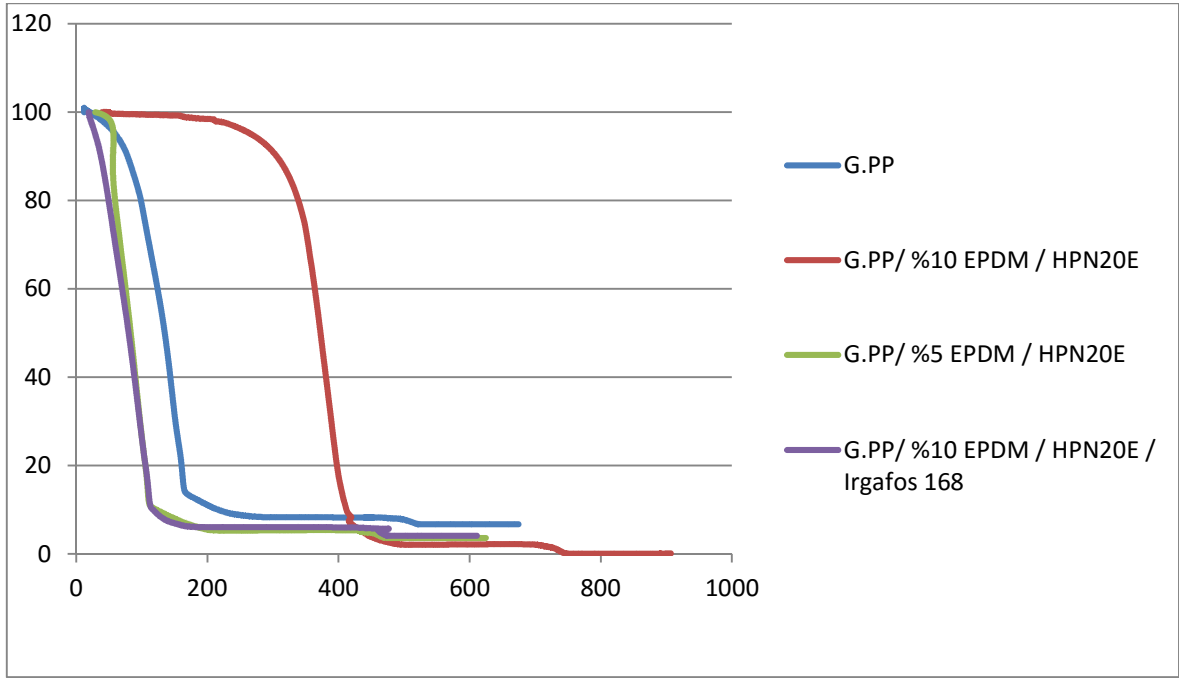
4.2.2. TGA Analizi

Elde edilen blendlerin termogravimetrik analiz testi Bölüm 3.2.5' de açıklanan prosedüre göre yapıldı. G.PP ve farklı oranlardaki blendlerin sonuçları Çizelge 4.2' de ve karşılaştırmalı TGA Eğrileri Şekil 4.4. ve Şekil 4,5' de gösterilmektedir. Ayrıca, numunelerin test sonuçlarının grafiksel gösterimleri EK-2' de verilmiştir.

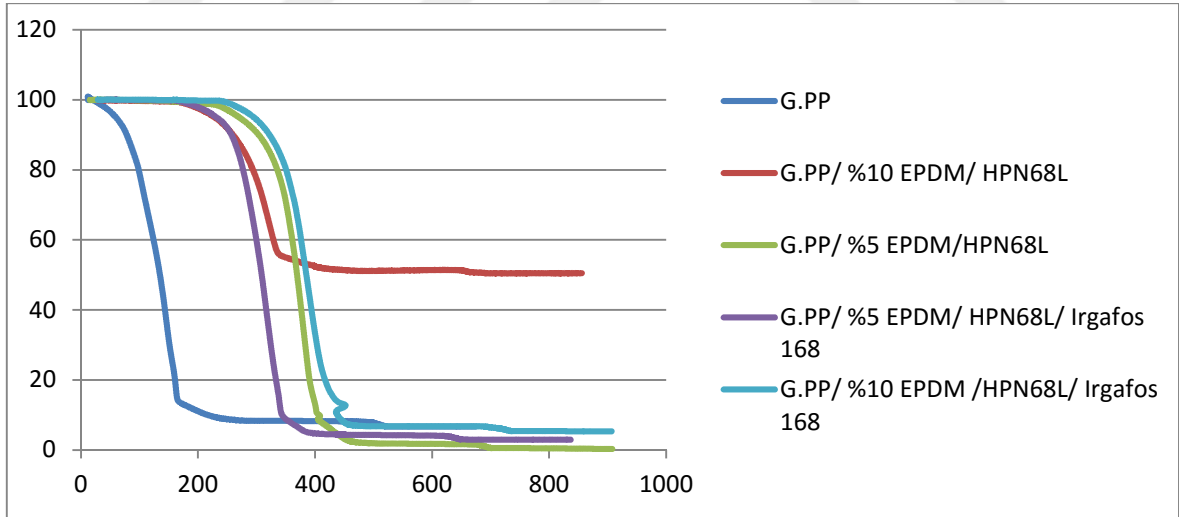
Şekil4.4 ve Çizelge 4.2' de gösterilen TGA analiz sonuçlarına göre; Bozunma sıcaklıkları G.PP' in 56-176 °C arasındadır. G.PP/EPDM/ HPN- 68L blendine %5 veya %10 oranında EPDM ilavesinde ise bozunma sıcaklıkları sırasıyla (300-411⁰C) ve (271-453⁰C) arasında olduğu ve EPDM oranının artmasıyla bozunma sıcaklığının da yükseldiği gözlemlenmiştir. G.PP/EPDM/ HPN- 68L blendine Irgafos 168 L eklendiğinde ise bozunma sıcaklığının daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Blendlere HPN 68L yerine HPN 20E alfa tipi çekirdeklendirici ajan eklendiğinde bozunma sıcaklığı düşmektedir (Çizelge 4.2 – EK 2).

Çizelge 4.2.Örneklerin TGA analiz sonuçları.

Numune	TGA (°C)				Td ₃ (°C)	Ağırlık kaybı (%)
	Td ₁ (°C)	Ağırlık kaybı (%)	Td ₂ (°C)	Ağırlık kaybı (%)		
G.PP	18-21	7	56-176	81	176-252	6
G.PP/%5EPDM/ HPN-68L	208-300	10	300-411	83	410-470	5
G.PP/%5 EPDM/ HPN-68L/Irgafos 168	178-250	9	250-340	79	340-392	5
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	-	-	271-453	93	-	-
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	20-55	4	55-122	86	122-203	5
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	-	-	181-340	45	340-423	4
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	146-251	4	251-460	91	-	-
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168			21-119	91	159-177	3



Şekil 4.4.Farklı blendlerin TGA eğrileri.



Şekil 4.5.Farklı blendlerin TGA eğrileri.

4.3. Mekanik Özelliklerinin Test Sonucu

G.PP ve blendlerinin mekanik özelliklerine ait DMA özellikleri bölüm 3.2.6' da, çekme-uzama özellikleri Bölüm 3.2.7' de, İzod darbe özellikleri 3.2.10 ve Shore-D (kıyı sertliği) ise Bölüm 3.2.11' de açıklanan prosedüre göre yapılarak belirlendi.

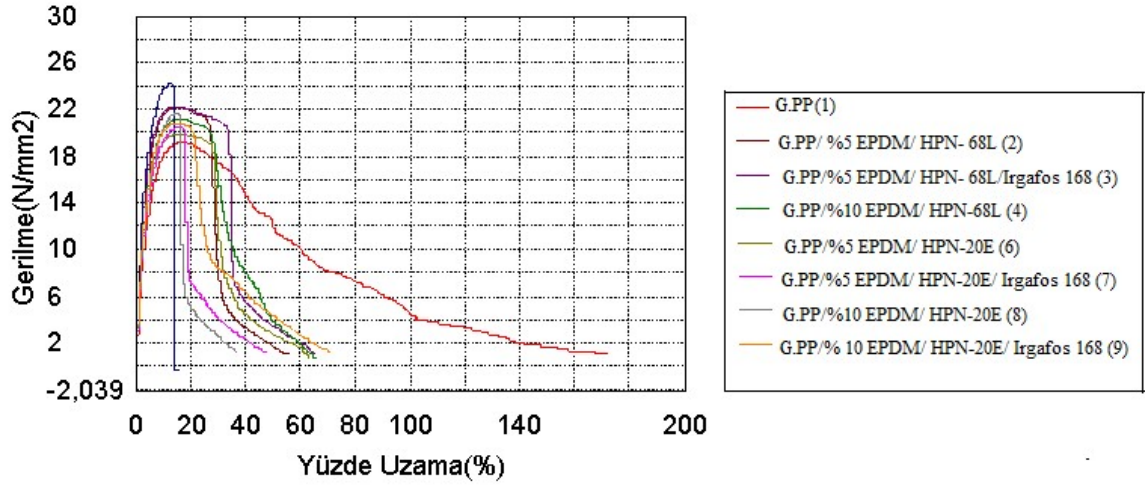
4.3.1. Çekme Testleri

Çekme testi, TS EN 13559 standart prosedürüne göre Bölüm 3.2.7' de açıklandığı gibi yapıldı. Her bir blend de değişen oranlarda; (% 5- % 10) EPDM, çekirdekleştirici ajan (HPN 20E - HPN 68L) ve antioksidanın çekme uzama değerleri Çizelge 4.3 ve 4.4' de verilmektedir. Karşılaştırma amacıyla; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm blendlerin çekme-uzama grafikleri Şekil 4.6' da, Şekil 4.7' de çekme dayanımı grafiği ve Şekil 4.8' de elastite modülü grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.3' e göre G.PP Max gerilmesi yaklaşık 19.2 N/mm^2 iken ; % uzaması $16,2 \text{ N/mm}^2$, elastisite kuvveti $566,9 \text{ N/mm}^2$ dir. G.PP' ye % 5 EPDM ve HPN 68L eklendiğinde max gerilmesi ve elastisite kuvveti artmakta % uzaması ise düşmektedir. Fakat Irgafos 168L eklendiğinde ise 2 nolu blendle 3 nolu blendin max gerilmeleri ve % uzamaları aynı kalırken elastisite kuvvetinin düştüğü görülmektedir. %10 EPDM eklendiğinde(2 ve 4 nolu blendler karşılaştırıldığında) ise; max gerilmesi ve elastisite kuvveti düşerken, % uzaması yaklaşık 1 birim kadar artmaktadır. 1,6 ve 7 nolu blendleri G.PP' ye göre karşılaştırıldığında; max gerilme ve % uzama değerleri arttığı halde elastisite kuvveti düşmektedir. 6 ve 7 nolu blendler karşılaştırıldığında ise; Irgafos 168L eklendiğinde elastisite kuvvetinin düştüğü görülmüştür. 8 ve 9 nolu blendler karşılaştırıldığında; yani Irgafos 168 L eklenmesiyle elastisite kuvvetini arttırdığı gibi % uzamayı da 1 birim arttırmaktadır. Bütün bu sonuçların hepsi değerlendirildiğinde en yüksek max gerilmeye G.PP sahip iken elastisite kuvveti en yüksek olan 3 nolu (G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168) blendidir, ve en yüksek % uzamaya da 4 nolu (G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L) blendi sahiptir.

Çizelge 4.3.Blendlerin gerilme testi belirleme sonuçları.

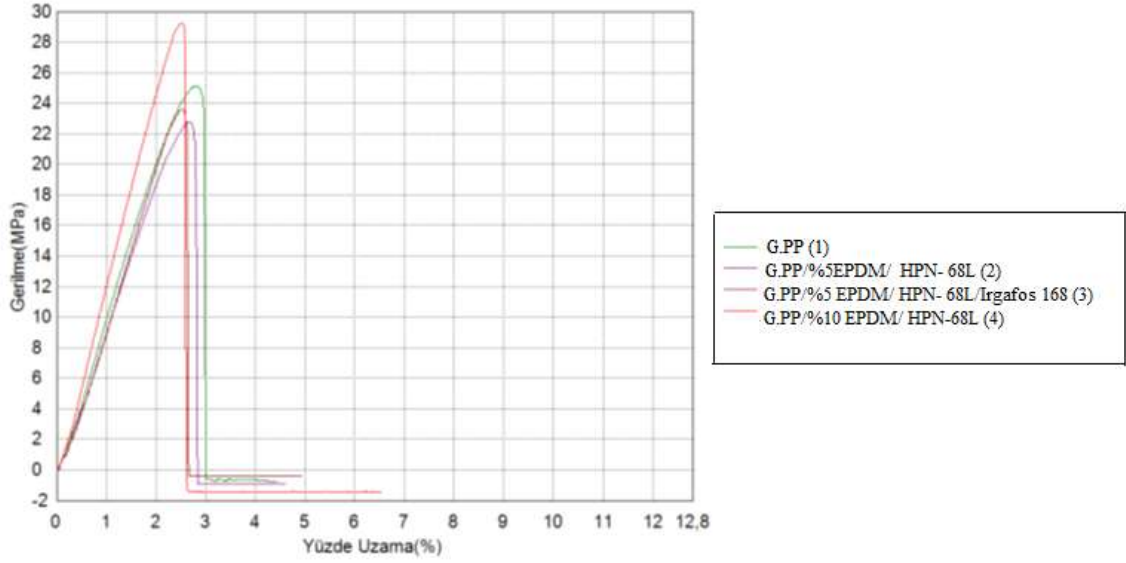
Numune	Max Gerilme (N/mm²)	Elastik Kuvvet (N/mm²)	Yüzde Uzama (%)
G.PP (1)	19,1642	566,954	16,6221
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L (2)	22,1911	854,940	14,6365
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168 (3)	22,2791	826,972	14,2655
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L (4)	21,1468	735,268	15,6771
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E (6)	19,8980	691,039	15,4126
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168 (7)	20,4287	660,437	15,1821
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E (8)	20,7940	684,938	15,0615
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168 (9)	21,6612	868,702	16,0888



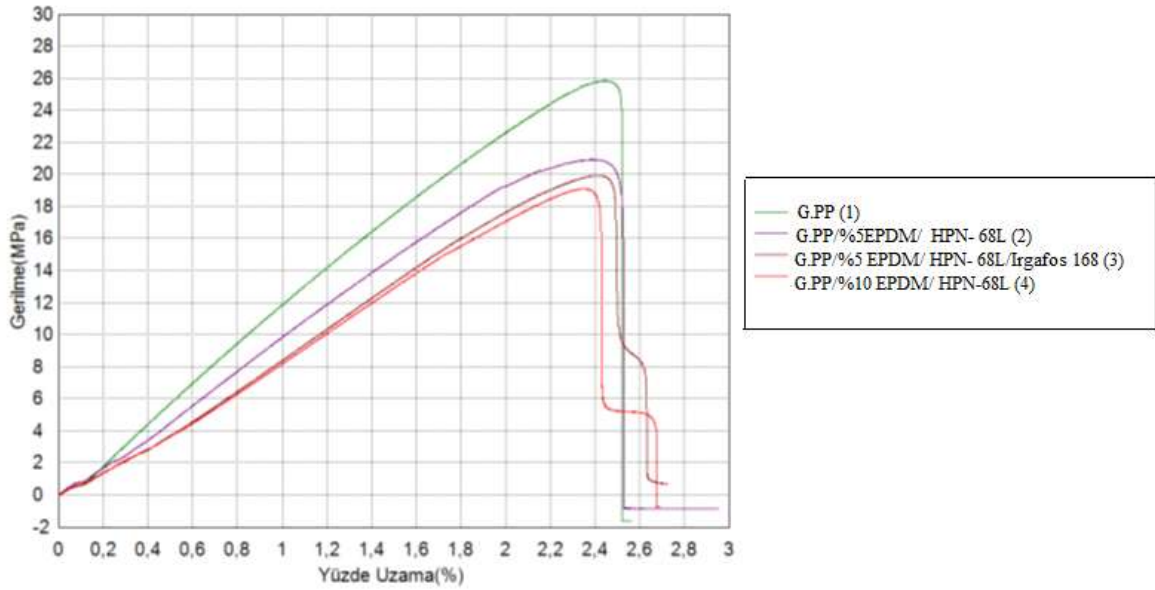
Şekil 4.6.Blendlerin çekme-uzama testi grafiği.

Çizelge 4.4. Dört farklı blendin çekme testi belirleme sonuçları.

Numune	Max Gerilme (MPa)	Elastite Modülü (MPa)	Yüzde Uzama (%)
G.PP (1)	29,2447	806,650	2,6
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L (2)	23,5860	652,403	2,7
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168 (3)	22,7349	918,889	2,81
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L (4)	25,1227	758,381	3



Şekil 4.7. Dört farklı blendin çekme dayanımı grafiği.



Şekil 4.8. Dört farklı blendin elastite modülü grafiği

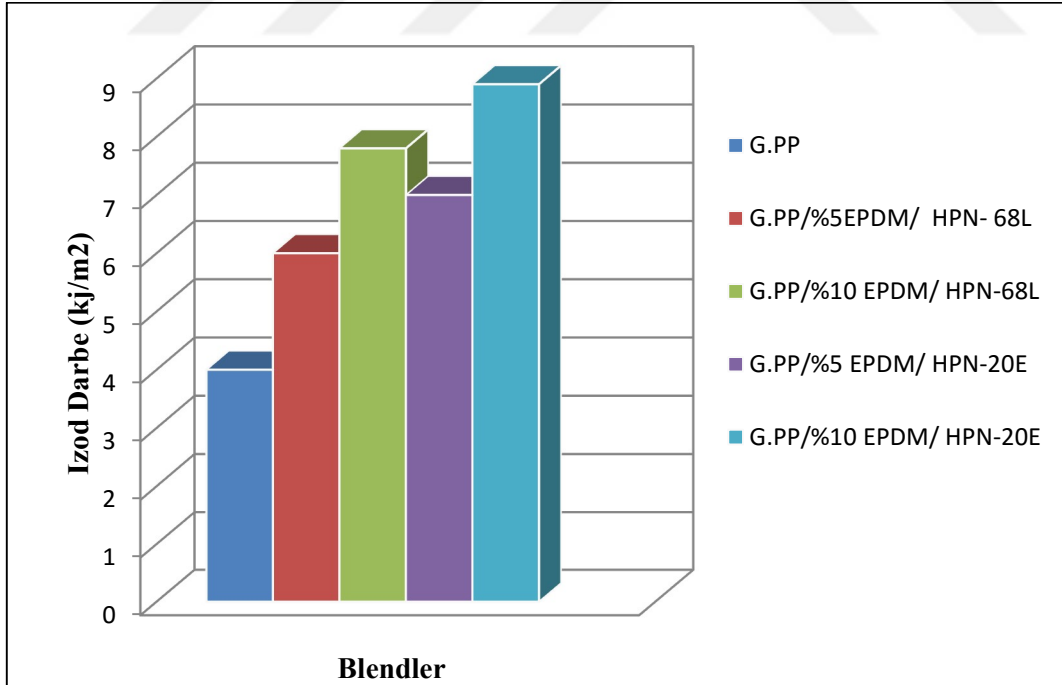
4.3.2. İzod Darbe Mukavemetinin Belirlenmesi

İzod darbe testi, Bölüm 3.2.10' de açıklandığı gibi ISO 180/1A standardına göre yapılmıştır. Test sonuçları Çizelge 4.5 'de verilmektedir. İki bileşenli blendlerle üç bileşenli blendlerin izod darbe mukavemeti grafikleri Şekil 4.9 ve 4.10' da verilmiştir. G.PP' nin izod darbe mukavemeti başlangıçta 4 kJ/m^2 iken bu değer EPDM miktarının artmasıyla 6 -

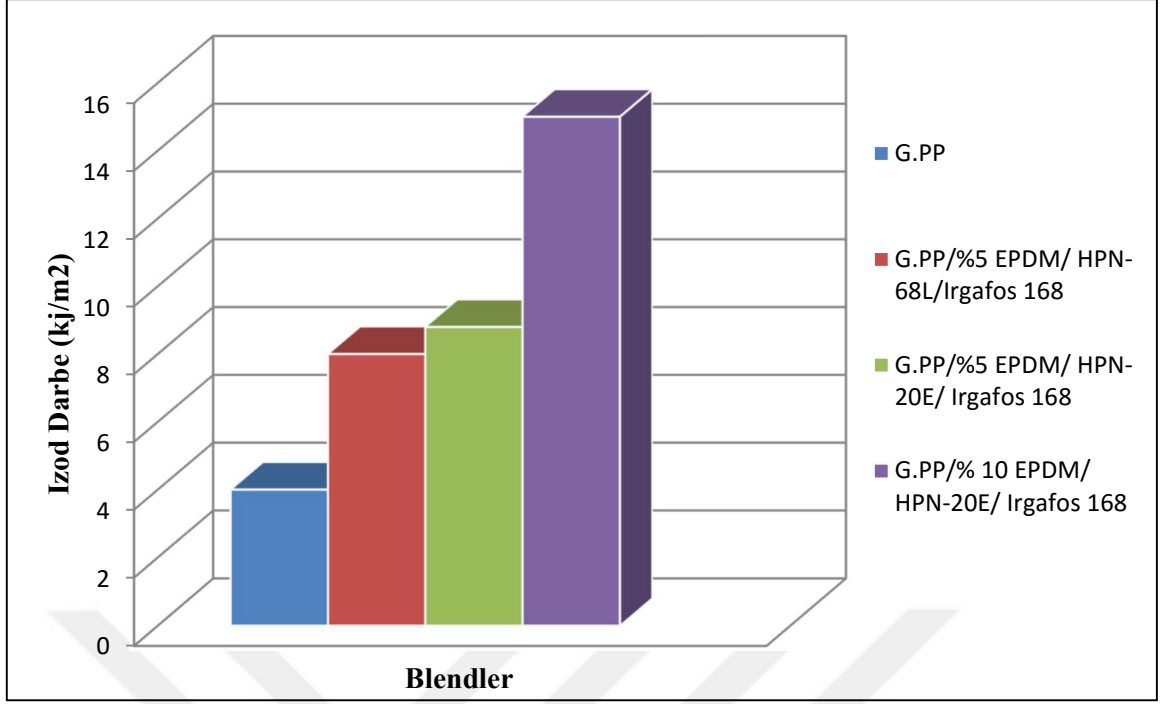
7,8 - 8,9 kJ/m^2 gibi değerlere çıkmaktadır. Aynı zaman da antioksidan(Irgafos 168L) ilavesinin de izod darbe mukavemeti değerlerini arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.5.örneklerin izod darbe mukavemeti sonuçları.

Numune	$E_{\text{izod}} (\text{kJ/m}^2)$
G.PP	4
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L	6
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168	8
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	7,8
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	7
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	8,8
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	8,9
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	15



Şekil 4.9. İki bileşenli numunelerin izod darbe mukavemeti sonuçları grafiği.



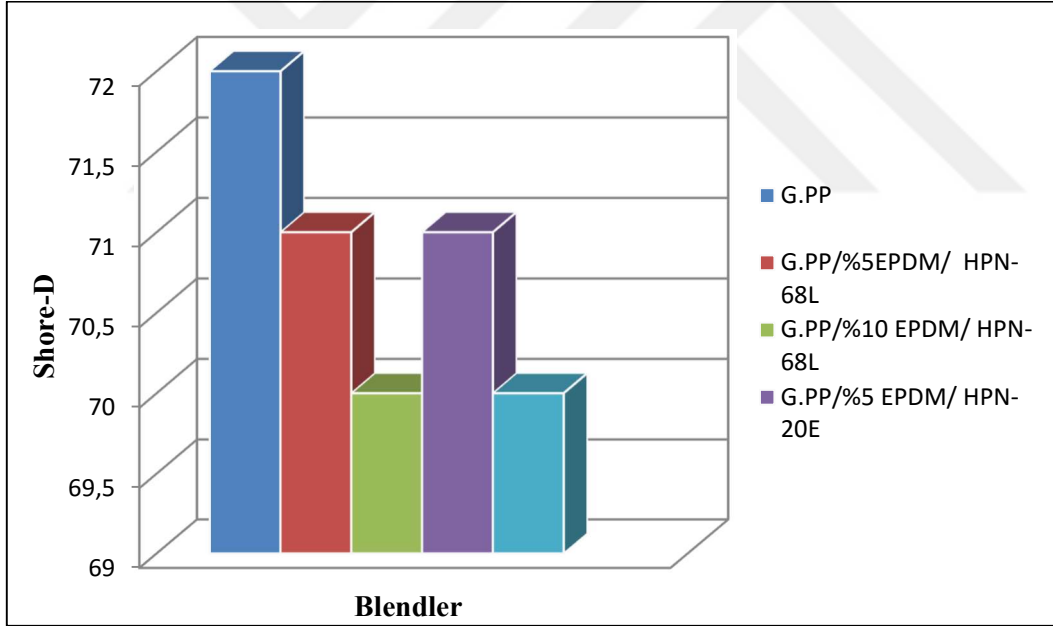
Şekil 4.10. Üçlü bileşenli numunelerin izod darbe mukavemeti sonuçları grafiği.

4.3.3. Shore-D (Kıyı Sertliği)

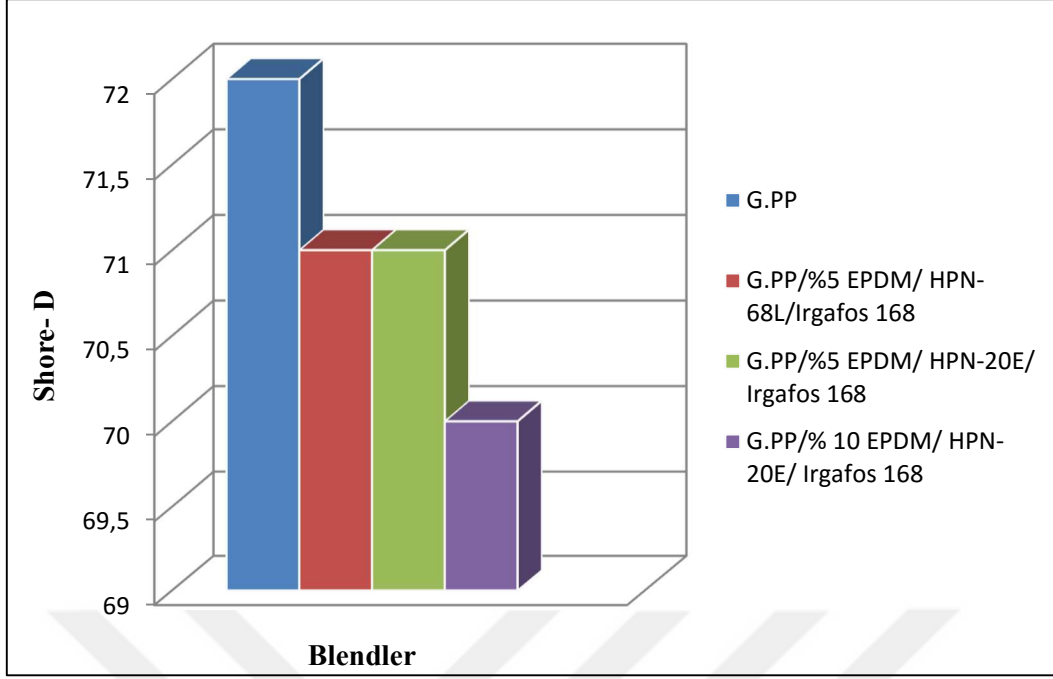
Shore-D sertlik testi, Bölüm 3.2.11' de bahsedildiği gibi ISO 868 standart prosedürüne göre yapılmıştır. Test sonuçları Çizelge 4.6' de verilmiştir. İki bileşenli blendlerle üç bileşenli blendlerin izod darbe mukavemeti grafikleri sırası ile Şekil 4.11 ve 4.12 de verilmektedir. Bu test sonuçlarına göre, G.PP' nin 72 olan shore-D değeri yapıya EPDM ilavesinin artmasıyla 71 ve 70 değerlerine düştüğü, ayrıca antioksidan (Irgafos 168L) ilavesinin Shore-D değerini değiştirmedeği görülmektedir.

Çizelge 4.6.Örneklerin shore-d ölçüm sonuçları.

Numune	Hardness (Shore D)
G.PP	72
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L	71
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168	71
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	70
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	71
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	71
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	70
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	70



Şekil 4.11. İki bileşenli numunelerin shore-d ölçüm sonuçları grafiği.



Şekil 4.12. Üç bileşenli numunelerin shore-d ölçüm sonuçları grafiği.

4.4. Morfolojik Özelliklerinin Test Sonucu

4.4.1. SEM Analizi

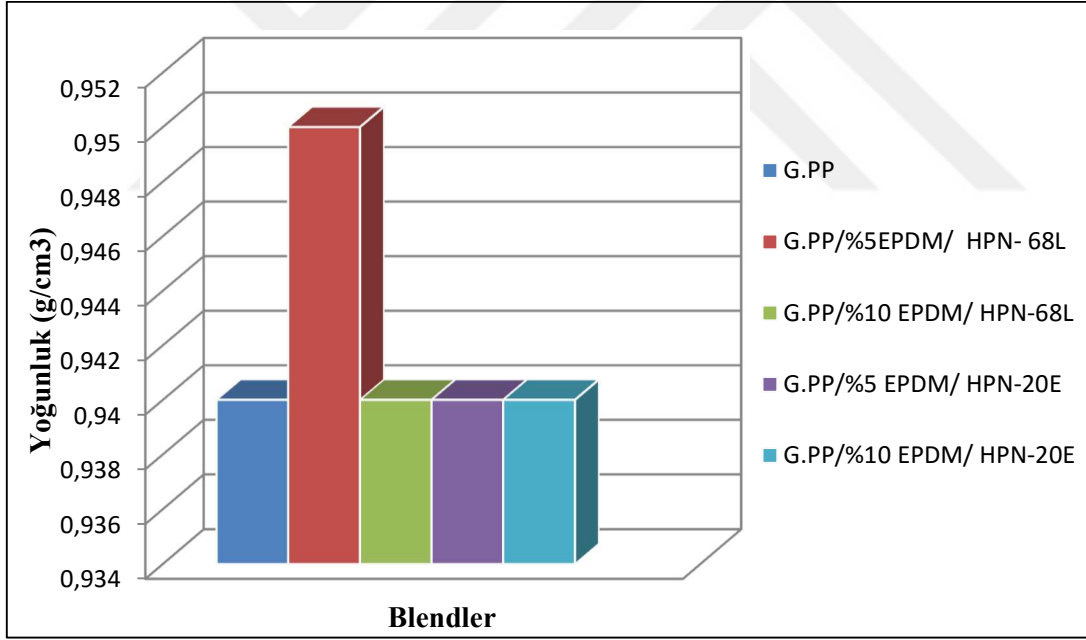
Prosess koşullarının G.PP içerisinde EPDM ve antioksidan dağılımı üzerine etkisini Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelendi. Blendler altın kaplama yapılarak incelendi, G.PP ve farklı oranlardaki blendlerin yüzey ve kenar görüntüleri 500, 1000, 5.000 ve 10.000 büyütme yapılarak incelendi ve SEM fotoğrafları EK-3' de verilmiştir. Buna göre; blendlerin yüzey görüntüleri oldukça homojen dağılım görülmektedir.

4.5. Yoğunluk Ölçümü

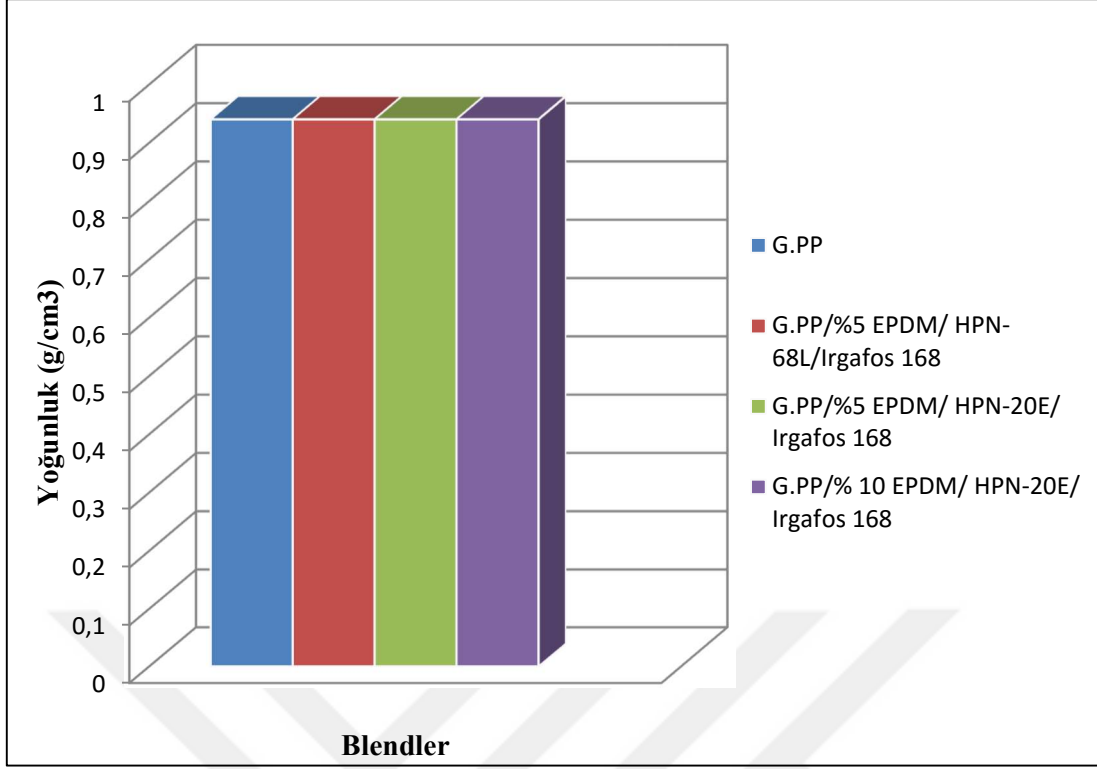
Yoğunluğun ölçümü, ISO 1183 standardın da tanımlandığı (Bölüm 3.2.8) gibi yapıldı. Sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmektedir. Bu sonuçlara göre, G.PP için yoğunluğun 0,94 g/cm³ olduğunu ve bu değer G.PP' ye EPDM, çekirdekleştirici maddeler ve/veya antioksidan gibi dolgu maddeleri ilave edilmesi hemen hemen hiç değişmediği görülmektedir.

Çizelge 4.7. Numunelerin yoğunluk değerleri.

Numune	Yoğunluk (g/cm ³)
G.PP	0,94
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L	0,95
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168	0,94
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	0,94
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	0,94
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	0,94
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	0,94
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	0,94



Şekil 4.13. İkili blendlerin numunelerin yoğunluk değerleri.



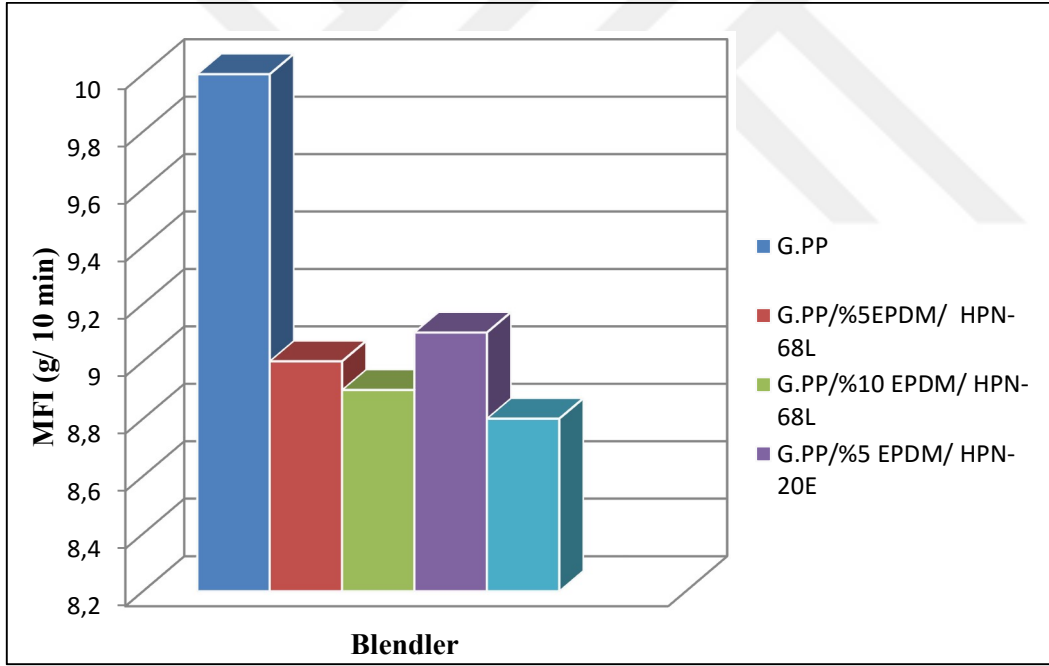
Şekil 4.14. Üçlü blendlerin yoğunluk değerleri.

4.6. MFI Değerlerinin Belirlenmesi

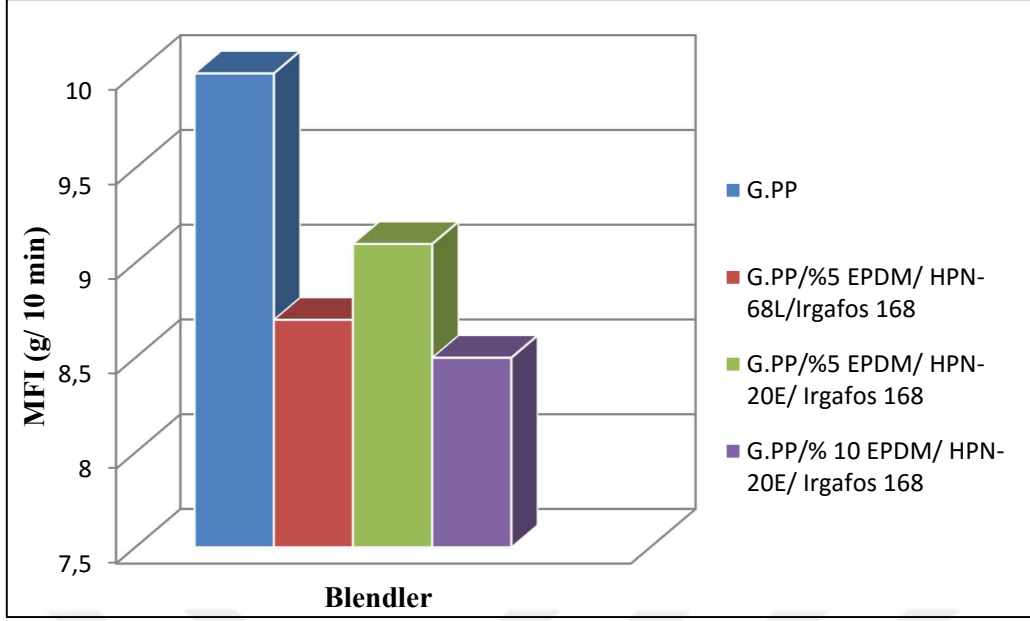
Eriyik akış indeksi (MFI) testi ISO 1133 standardın da açıklandığı gibi (bölüm 3.2.9) yapıldı. Test sıcaklığı 230 ° C ye ve ağırlık 2.16 kg' a ayarlandı. Sonuçlar Çizelge 4.8' de verilmektedir. Bu sonuçlara göre blendlerin MFI değerleri, EPDM miktarının artmasıyla azalma göstermiştir. Geri dönüşüm esaslı G.PP' de MFI değeri 10 g/10min iken bu miktar %5 EPDM ilavesinde 9' a , %10 EPDM ilavesinde ise 8,9 değerine düştüğü gözlemlendi. Çekirdeklendirici ajanların(HPN 20E, HPN 68L) 0,3 g/10min ve antioksidan(Irgafos 168L) ilavesi ile yaklaşık 0,5 g/10 min değerinde düşürdüğü görülmüştür.

Çizelge 4.8.Blendlerin MFI değerleri.

Numune	MFI (g/10 min)
G.PP	10
G.PP/%5EPDM/ HPN- 68L	9
G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168	8,7
G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L	8,9
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E	9,1
G.PP/%5 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	9,1
G.PP/%10 EPDM/ HPN-20E	8,8
G.PP/% 10 EPDM/ HPN-20E/ Irgafos 168	8,5



Şekil 4.15. İkili blendlerin MFI değerleri grafiği.



Şekil 4.16.Üçlü blendlerin MFI değerleri grafiği.

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında; şişeler, bebek emzikleri, poşetler, filmler vb. PP esaslı evsel atıklardan geri dönüştürülmüş G.PP üzerine elastomerik katkı maddesi (EPDM), α -NAs(HPN 68L veya HPN 20E)ve antioksidanın (ırgafos 168)ile termal, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması amacı ile ikili ve üçlü blendleri hazırlandı. Elde edilen sonuçlar geri dönüşümlü polipropilen ile karşılaştırıldı. Blendlerin elde edilmesi için hammaddeler önceden karıştırıldı ve daha sonra birlikte döndüren ekstrüder de bir araya getirildi. G.PP için uygun sıcaklık aralığı kullanılarak vida hızı, EPDM' yi dağıtmak için 500 rpm olarak belirlendi. Numunelerin hazırlanmasında ilave etkileri önlemek için tüm işlem parametreleri sabit tutulmuştur.

Bu çalışmanın Şentürk'ün 2014 yılında yaptığı çalışmadan farkları; G.PP elde ederken, yaklaşık % 5 oranında polietilen içeren üretim sonrası çocuk bezi ve ambalaj atıkları yerine; şişeler, bebek emzikleri, poşetler, filmler vb. PP esaslı evsel atıklar kullanılmıştır. Şentürk çalışmasında EPDM olarak Mitsui marka % 65 etilen % 4,6 oranında dien monomeri içeren EPDM 3092 ticari kodlu ürünü kullanırken, bu tez kapsamında Mitsui marka% 56 etilen ve %5 dien monomeri içeren 3110 M ticari kodlu EPDM kullanılmıştır.

Sentezlenen blendlerin yoğunluk ölçümlerinin sonuçları, EPDM, çekirdekleştirici ajan ve antioksidan içeren karışımlar arasında herhangi bir fark olmadığını gösterdi. G.PP' nin yoğunluğu 0.94 g/cm³' tür ve EPDM/N.A/A.O içeren bileşikler yaklaşık 0.94 veya 0.95 g/cm³' e sahiptir, bu nedenle sonuçlar, yoğunluk değerleri açısından bileşikler geri dönüşüm esaslı G.PP için önemli bir farklılık olmadığını göstermiştir. Buradaki en dikkat çekici sonuç, G.PP' nin yoğunluk değerinin, bazı inorganik katkı maddelerinin varlığı nedeniyle saf PP' den daha yüksek olmasıdır.

Mekanik ve termal özellikler; blendler de EPDM' nin% 5 veya % 10 gibi farklı oranlarda kullanılması sonucunda değişiklikler gözlenmiştir. Blendlerin erime akış indeksi (MFI) değerlerinin EPDM' nin yükleme seviyesinin artması ile önemli ölçüde düştüğünü göstermektedir. G.PP' nin MFI değeri 10 g /10 dk'dır. Ağırlıkça % 10 olan EPDM' nin en yüksek yüklemesi MFI' yi 8.5 g/10 dk' ya kadar düşürdü. Bu sonuçlara göre; EPDM' nin matrise dahil edilmesi G.PP' nin zincir hareketlerinin azalmasına neden olmakta ve eriyik akış indeksi değerleri düşürmektedir. Bununla birlikte, çekirdekleştirici madde veya antioksidan ilavelerinin MFI üzerinde herhangi bir farklılığa neden olmadığı görülmektedir.

Elde edilen blendlerin termal analiz sonuçlarına göre, EPDM oranının artmasıyla bozunma sıcaklığının da yükseldiği gözlemlenmiştir. G.PP/EPDM/ HPN- 68L blendine Irgafos 168 L eklendiğinde ise bozunma sıcaklığının daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Blendlere HPN 68L yerine HPN 20E alfa tipi çekirdeklendirici ajan eklendiğinde bozunma sıcaklığı düşmektedir. Erime ve kristalizasyon sıcaklıklarında da farklılıklar görülmektedir.

Numunelerin mekanik özellik analizlerinde, özel olarak üçlü karışımların bu malzemelerin gerilme özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. G.PP Max gerilmesi yaklaşık 19.2 N/mm^2 iken ; % uzaması $16,2 \text{ N/mm}^2$, elastisite kuvveti $566,9 \text{ N/mm}^2$ dir. G.PP' ye % 5 EPDM ve HPN 68L eklendiğinde max gerilmesi ve elastisite kuvveti artmakta % uzaması ise düşmektedir. Fakat Irgafos 168L eklendiğinde ise 2 nolu blendle 3 nolu blendin max gerilmeleri ve % uzamaları aynı kalırken elastisite kuvvetinin düştüğü görülmektedir. %10 EPDM eklendiğinde(2 ve 4 nolu blendler karşılaştırıldığında) ise; max gerilmesi ve elastisite kuvveti düşerken, % uzaması yaklaşık 1 birim kadar artmaktadır. 1,6 ve 7 nolu blendleri G.PP' ye göre karşılaştırıldığında; max gerilme ve % uzama değerleri arttığı halde elastisite kuvveti düşmektedir. 6 ve 7 nolu blendler karşılaştırıldığında ise; Irgafos 168L eklendiğinde elastisite kuvvetinin düştüğü görülmüştür. 8 ve 9 nolu blendler karşılaştırıldığında; yani Irgafos 168 L eklenmesiyle elastisite kuvvetini arttırdığı gibi % uzamayı da 1 birim arttırmaktadır. En yüksek max gerilmeye G.PP sahip iken elastisite kuvveti en yüksek olan 3 nolu (G.PP/%5 EPDM/ HPN- 68L/Irgafos 168) blendidir, ve en yüksek % uzamaya da 4 nolu (G.PP/%10 EPDM/ HPN-68L) blendi sahiptir. Mekanik sonuçlar, EPDM' nin yüklenme seviyesinin artmasıyla gerilme mukavemetinin ve elastik modülün azaldığını gösterir. Öte yandan, çekirdekleştirici maddenin yüklenmesi, EPDM' ye kıyasla olumsuz etkiye neden olmuştur.

Shore-D sertlik ölçüm sonuçları, EPDM' nin yüklenmesinin sertliği azalttığını göstermiştir. Bu noktada; katkılar arasındaki sinerjik etkilerin etkisini vurgulamak için darbe, çekme testi ve sertlik sonuçları birlikte değerlendirilmelidir. EPDM kullanılarak elde edilen yüksek darbe mukavemeti, sadece çekirdekleştirici madde ilave edilen karışımlarda görülemez. Yüksek gerilme mukavemeti, elastik modül ve sertlik değerleri çekirdekleştirici maddeler kullanılarak elde edilmiş ancak aynı karışımlarda çok düşük darbe mukavemeti değerleri görülmüştür. Aynı zamanda, çekirdekleştirici madde veya antioksidan içeren ikili karışımlar, gerilme ve darbe mukavemeti değerlerini düşürme eğiliminde olan yüksek gerilme mukavemeti, elastik modül ve sertliğe sahiptir. Ek olarak,

sadece EPDM içeren mono karışımlara kıyasla, üçlü karışımlarla darbe mukavemeti artmıştır. Kısaca; Üçlü karışımların kullanımı, geri dönüşümlü polipropilen mühendislik plastiği olarak değerlendirildiğinde hem yüksek darbe direncine sahip olmasını hem de yüksek çekme özelliklerinin olmasına yol açmıştır.



KAYNAKLAR

- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., 2009. Recycling And Recovery Routes Of Plastic Solid Waste (Psw): A Review. *Waste Management*, 29, 2625-2643.
- Andrady, A.L., 2003. Plastics And The Environment. *John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Canada*. 783 P.
- Androsch, R., Monami, A., Kucera, J., 2014. Effect of an alpha-phase nucleating agent on the crystallization kinetics of a propylene/ethylene random copolymer at largely different supercooling. *Journal of Crystal Growth*, 408, 91-96.
- Arjaree, P., Natthaporn, C., Suttasinee, P., Duangduen, A., Chiravoot, P., 2014. Surface Modified CaCO₃ by Palmitic Acid as Nucleating Agents for Polypropylene Film: Mechanical, Thermal and Physical Properties. *Energy Procedia*, 56, 264 – 273.
- Ay, İ., 1992. Plastik Malzemelerin İşlenme Teknikleri, Plastiklerin Geri Dönüşümü (Recycling). Balıkesir Üniversitesi. 10 S.
- Bai, H., Wang, Y., Liu, L., Zhang, J., & Han, L., 2008. Nonisothermal crystallization behaviors of polypropylene with α/β nucleating agents. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(17), 1853-1867.
- Basan, S., 2013. Polimer Kimyası, ISBN 6053440635.
- Beyatlı, Y., 1996. Mikrobiyal Termoplastik Üretimi. *Kökem Dergisi*, 19 (2), 23-32.
- Bülbül, H., 2013. Türkiye' nin Avrupa Birliğine Giriş Sürecinde Ambalaj Atıkları Yönetimi: Bursa Örneği, Yüksek Lisans Tezi. Okan Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Bursa, Türkiye
- Corselli N.L., 2014. In 2012, 42% of treated municipal waste was recycled or composted. *Eurostat News Release*, 48-50.
- Çakır, R., 2003, Polipropilen Polimerinin Genel Özellikleri. İstanbul.
- Dannenber, E.M., 1975. The effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 48(3), 410-444.
- Ersöz, G., 2010. Çanakkale Şehri İçin Bir Plastik Geri Dönüşüm Tesisinin Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, Türkiye
- Golynskiy, Kimberly Nicole. *From Waste to Wares: Upcycling Plastic Bags for International Relief, Aid, and Development*. 2012. PhD Thesis. UNIVERSITY OF MINNESOTA.

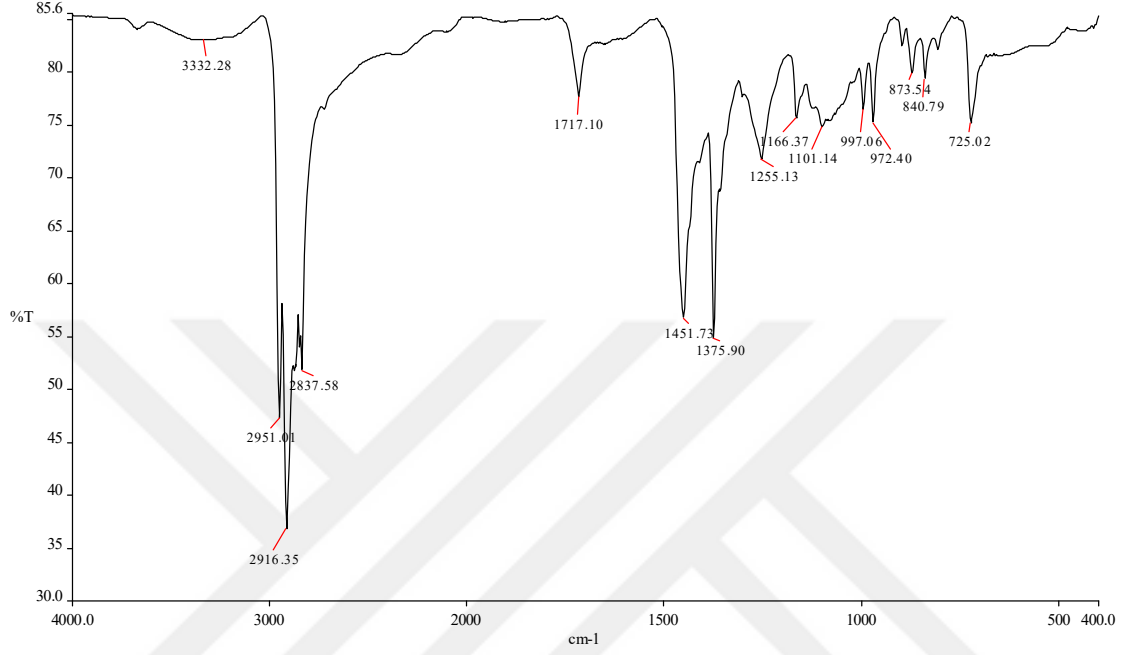
- Goodship, V., 2007. Introduction To Plastics Recycling (Second Ed.). *Smithers Rapra Technology Limited*, Uk. 184 P.
- Incarnato, L., Scarfato, P., Acierno, D., 1999. Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, 39(4), 749-755.
- ISO 1183-1:2012, Plastics- Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method.
- Jacoby, P., 2007. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products. *Plastics, Additives and Compounding*, 9(3), 32-35.
- Jacoby, P., 2009. The use of beta nucleation to improve the properties and lower the cost of polypropylene geogrids. *Geosynthetics in Civil and Environmental Engineering*, 74-77.
- Jacoby, P., 2012. Using beta nucleation to improve the thermoforming characteristics of polypropylene. *Plastics Engineering*, 68(7), 32.
- Kılıç, V., 2013. Ambalaj Atık Yönetim Sisteminin Etkinleştirilmesi Ve Öneriler, Atık Yönetimi Sempozyumu, Antalya, 14-18 Nisan.
- Kucerova, J. 2010. Long Chain Branched Polypropylene With Nucleating Agent, Yüksek Lisans Tezi, Tomas Bata University In Zlin Faculty Of Technology.
- Liu, Y., Zhang, X., Gao, J., Huang, F., Tan, B., Wei, G., & Qiao, J., 2004. Toughening of polypropylene by combined rubber system of ultrafine full-vulcanized powdered rubber and SBS. *Polymer*, 45(1), 275-286.
- Luo, F., Xu, C., Wang, K., Deng, H., Chen, F., & Fu, Q., 2012. Exploring temperature dependence of the toughening behavior of β -nucleated impact polypropylene copolymer. *Polymer*, 53(8), 1783-1790.
- Ma, L.F., Wang, W.K., Bao, R.Y., Yang, W., Xie, B.H., Yang, M.B., 2013. Toughening of polypropylene with β -nucleated thermoplastic vulcanizates based on polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends. *Materials & Design*, 51, 536-543.
- Mohammad, M. 2009. Characterization Of Recycled Thermoplastic Polymers, Yüksek Lisans Tezi, University Of Boras School Of Enginnering, Se-501 90 Boras.
- Mudgal, S., Lyons, L., Kong, M.A., 2013. Study on an Increased Mechanical Recycling Target for Plastics-Final Report Prepared for Plastic Recyclers Europe: Bio-Intelligence Service.
- Nasir, A., Yasin, T., Islam, A., 2011. Thermo-oxidative degradation behavior of recycled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6), 3315-3320.
- Öksüz, M., 1995. Polipropilenin Enjeksiyonla Kalıplanmasında Kalıp Deformasyonunun Giderilmesi, İstanbul.

- Öztürk, M., 2005. Plastikler ve Geri Kazanılması.
- Page, W.J., 1992. Production of polyhydroxyalkanoates by *Azotobacter vinelandii* UWD in beet molasses culture. *FEMS Microbiology Reviews*, 9(2-4), 149-157.
- Papageorgiou, D.G., Papageorgiou, G.Z., Bikiaris, D.N., Chrissafis, K., 2013. Crystallization and melting of propylene–ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and β -nucleating agents. *European polymer journal*, 49(6), 1577-1590.
- Patil, N., Invigorito, C., Gahleitner, M., Rastogi, S., 2013. Influence of a particulate nucleating agent on the quiescent and flow-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*, 54(21), 5883-5891.
- Rizvi, S.J.A., Singh, A.K., Bhadu, G.R., 2017. Optimization of Tensile Properties of Injection Molded α -Nucleated Polypropylene Using Response Surface Methodology. *Polymer Testing*, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.03.021.
- Saçak, M., 2010, Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Savran, H., Ekim 2002. Etilen Propilen Kauçuklar, Pagev, İstanbul.
- Savran, H., Ömer, M., 1988. Elastomer Teknolojisi-1, Kauçuk Derneği yayınları, İstanbul.
- Sowinski, P., Piorkowska, E., Boyer, S., A., E., Haudin, J., M., Zapala, K. 2014. Nucleation Of High Pressure Gamma Form İn Isotactic Polypropylene, *Polychar 22world Forum On Advance Materials*, South Africa.
- Şentürk, B., 2014. Çekirdeklendirici Katkıların Geri Dönüştürülmüş Polipropilenin Mekanik Davranışına Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, 2013. Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği 24.08.2011/28035, Mevzuat Web Sitesi
- Tall, S., 2000. Recycling Of Mixed Plastic Waste–Is Separation Worthwhile?., Doktora Tezi, Department Of Polymer Technology , Royal Institute Of Technology, Se-100 44 Stockholm, Sweden.
- Tan, E., Tarakçılar, A.R. ve Yurtseven R., 2007. Plastik Geri Kazanımları Ve Plastik Atıklardan Plastik Üretim Teknolojileri. *Metal Dünyası Dergisi*.(Temmuz, 2007).
- Technical Brief, 2012. Recycling Plastics.
- Technical Topic, Equistar. Additives: Nucleating And Clarifying Agents, 7972e/0501.

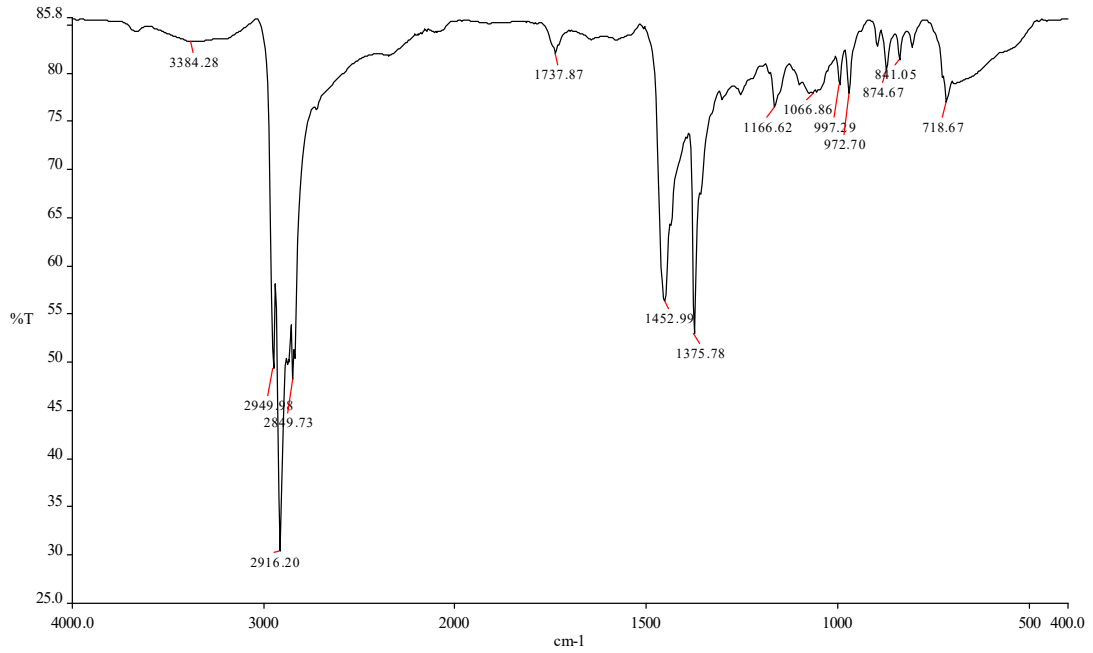
- Teşkilatı, D. P., Sanayii, K., İlaçları, T., & Komisyonu, Ö. İ. 2001. *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Kimya Sanayii (Tarım İlaçları) Özel İhtisas Komisyonu raporu*. DPT.
- Tokita, N., Scott, R., 1969. Rheological Properties and Molecular Structure of Elastomers: EPM, EPDM. *Rubber Chemistry and Technology*, 42(3), 944-955.
- Verma S., 2004. Plastics Recycling And Integrated Waste Management, The Ninth Annual Conference On Recycling Of Fibrous Textile And Carpet Waste, Georgia, Usa.
- Wu, H., Li, X., Chen, J., Shao, L., Huang, T., Shi, Y., Wang, Y., 2013. Reinforcement and toughening of polypropylene/organic montmorillonite nanocomposite using β -nucleating agent and annealing. *Composites Part B: Engineering*, 44(1), 439-445.
- Xu, T., Lei, H., Xie, C.S., 2003. The effect of nucleating agent on the crystalline morphology of polypropylene (PP). *Materials & design*, 24(3), 227-230.
- Yalım, N., 2010. Polipropilen (PP)/ Etilen- Propilen- Dien- Monomer (EPDM) Termoplastik Vulkanizatlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- Yang, H., Zhang, Q., Guo, M., Wang, C., Du, R., Fu, Q., 2006. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites. *Polymer*, 47(6), 2106-2115.
- Yokoyama, Y., Ricco, T., 1998. Toughening of polypropylene by different elastomeric systems. *Polymer*, 39(16), 3675-3681.
- Z. Xin, Y. Shi., 2012. Controlled crystallization of isotactic polypropylene based on alpha/beta compounded nucleating agents: from theory to practice First Zaharii Zakhariiev (Ed.), Polycrystalline Materials - Theoretical and Practical Aspects, *InTech China*, Shanghai, pp. 125–140
- Zhuo, C., Levendis, Y.A., 2014. Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(4).

EKLER

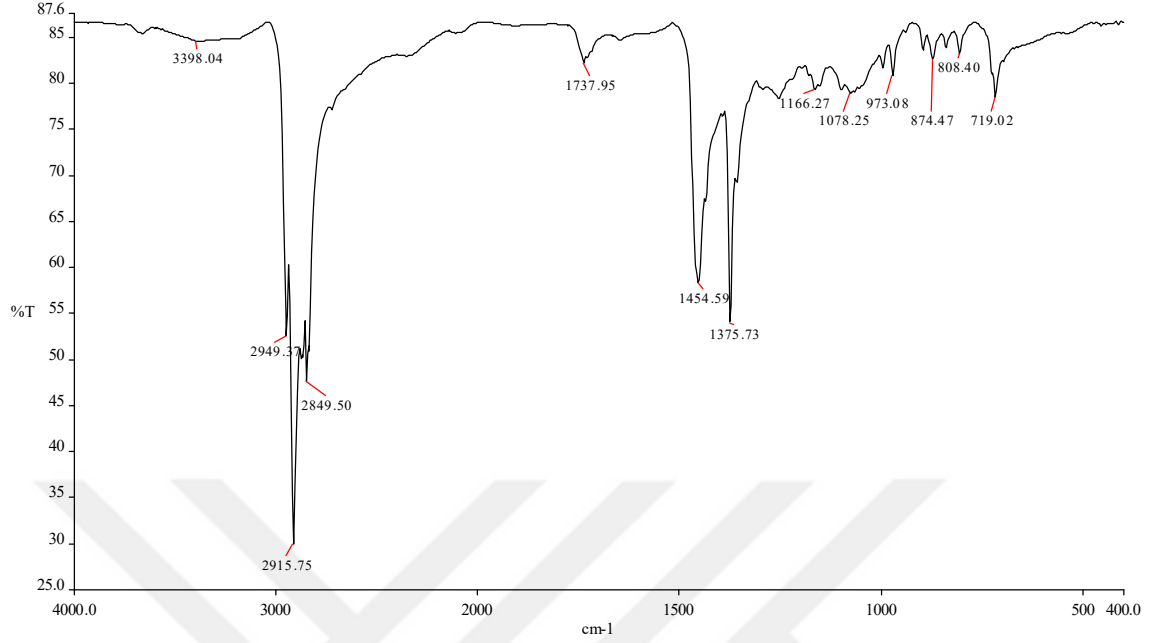
EK 1 IR Spektrumları



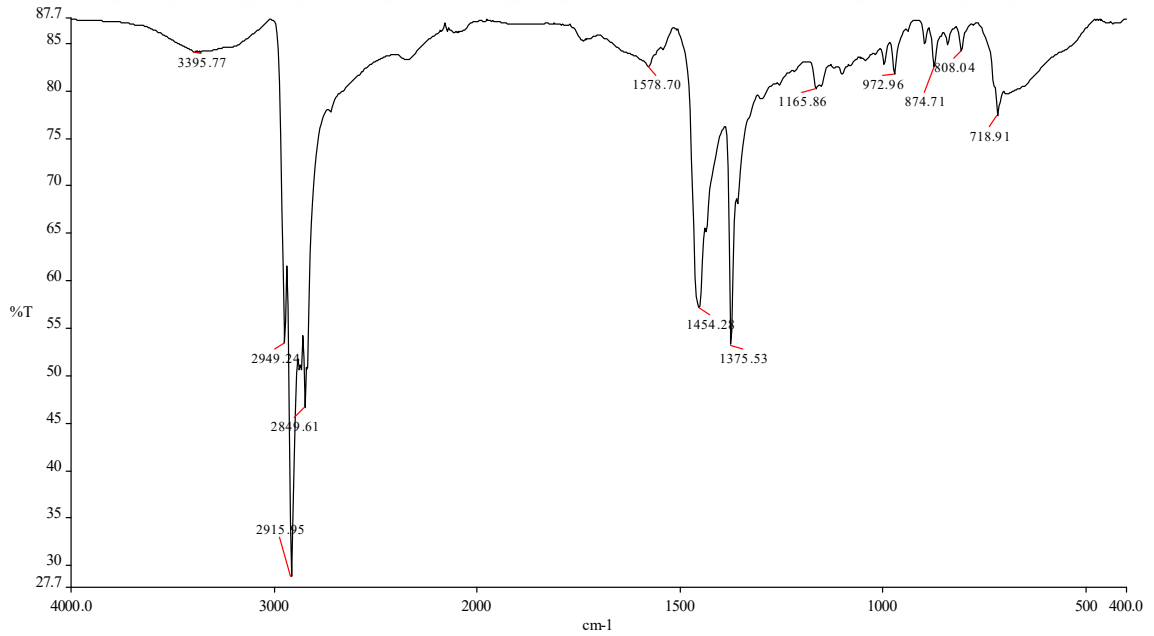
EK 1- Şekil 4.1. G.PP blendinin FTIR spektrumu.



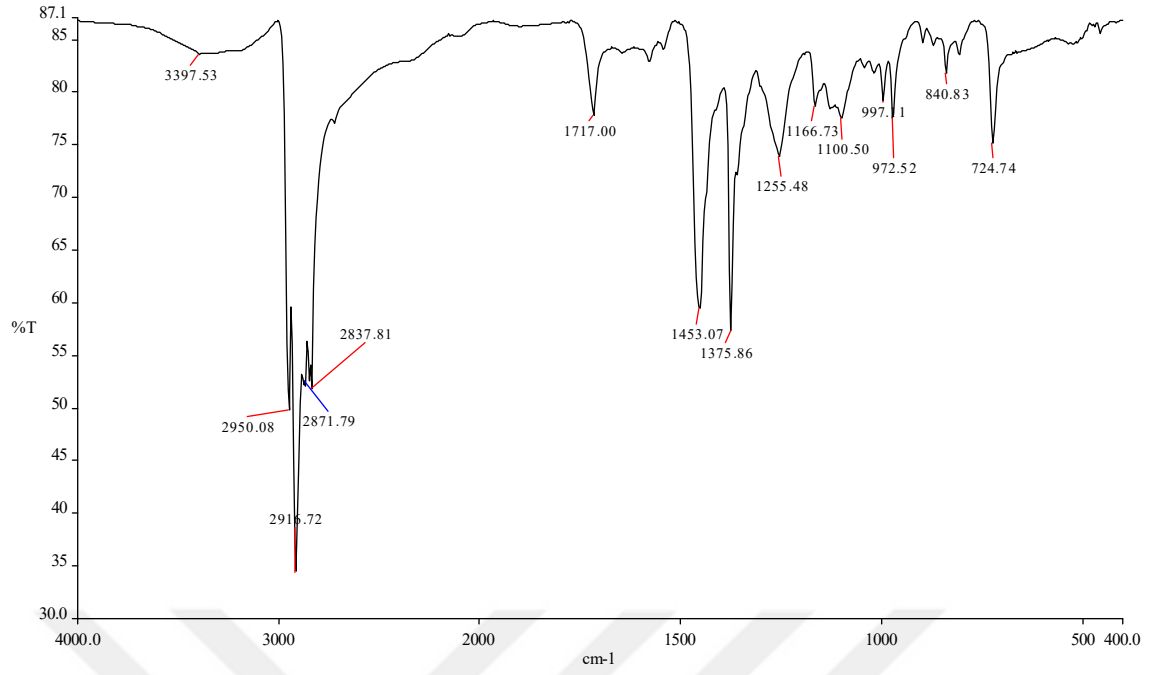
EK 1- Şekil 4.2.G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin FTIR spektrumu.



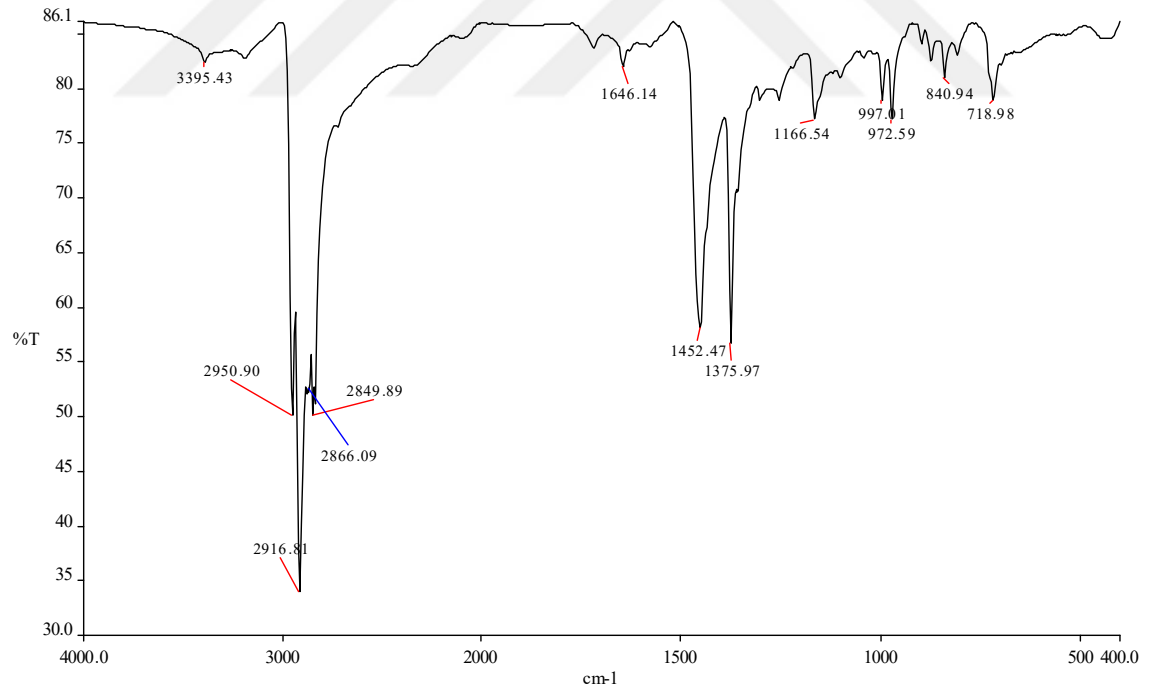
EK 1- Şekil 4.3.G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin FTIR spektrumu.



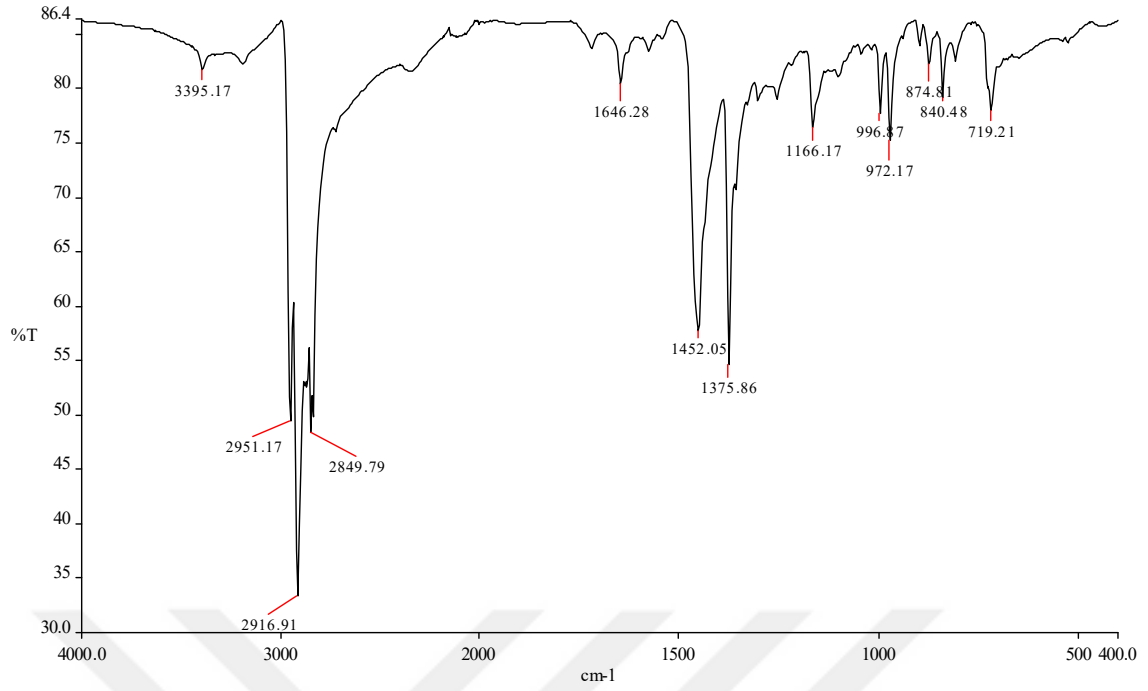
EK 1- Şekil 4.4.G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 20E + %0.2 AO 168 blendinin FTIR spektrumu.



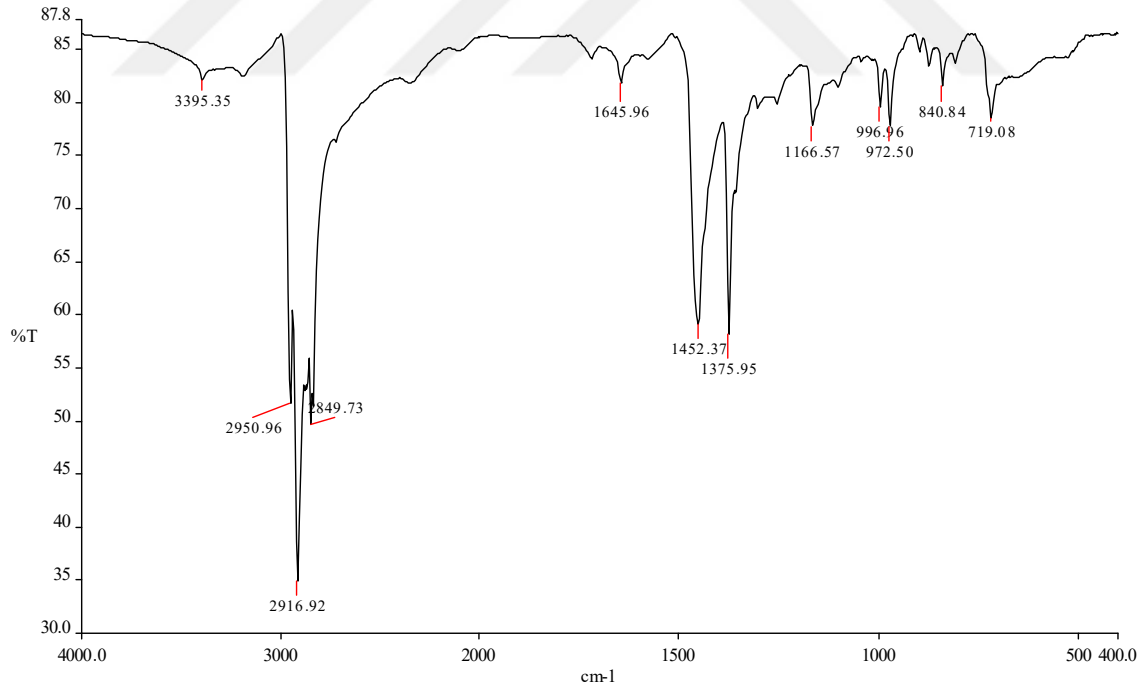
EK 1- Şekil 4.5.G.PP + %10 EPDM + %5 NA 68L blendinin FTIR spektrumu.



EK 1- Şekil 4.6.G.PP + %5 EPDM + %5 NA 68L blendinin FTIR spektrumu.

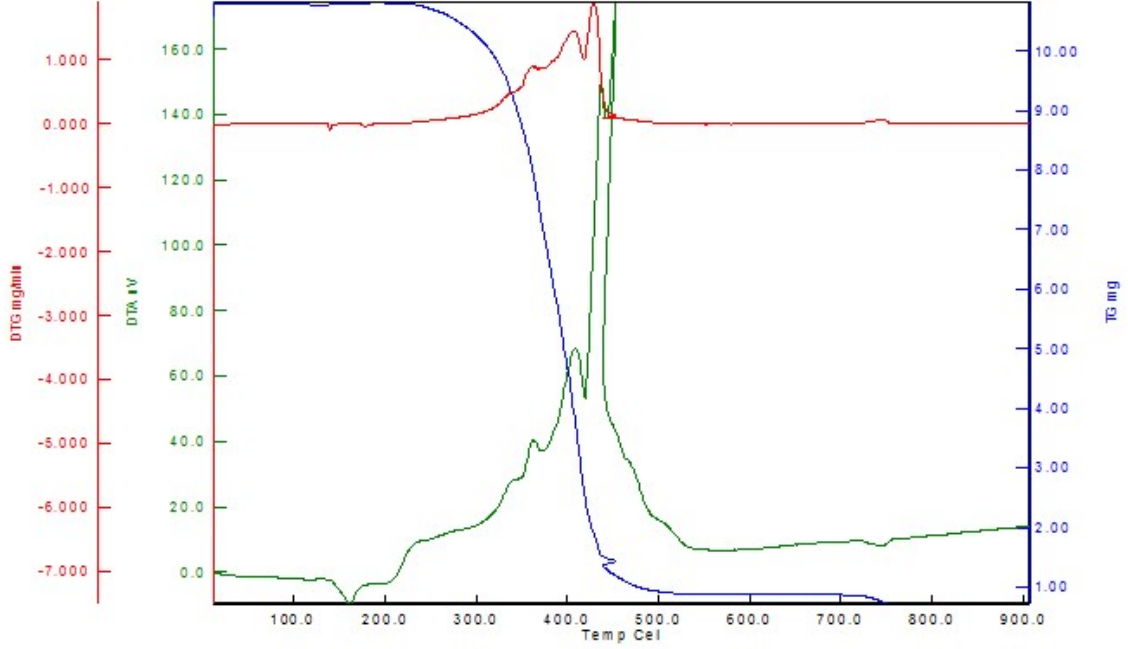


EK 1- Şekil 4.7.G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin FTIR spektrumu.

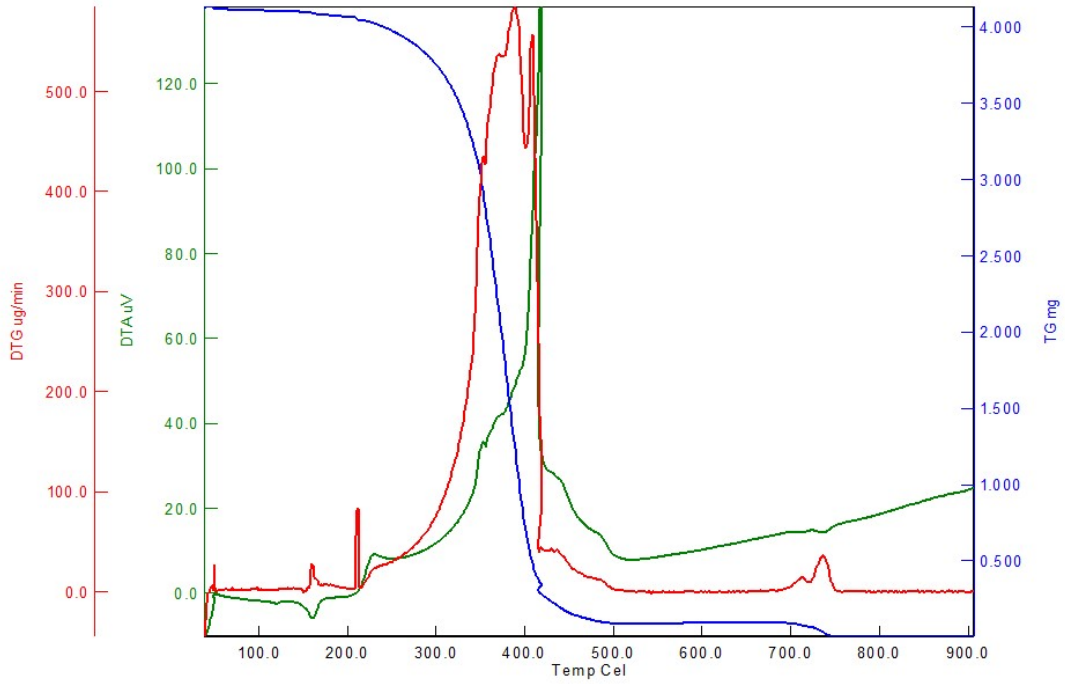


EK 1- Şekil 4.8.G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin FTIR spektrumu.

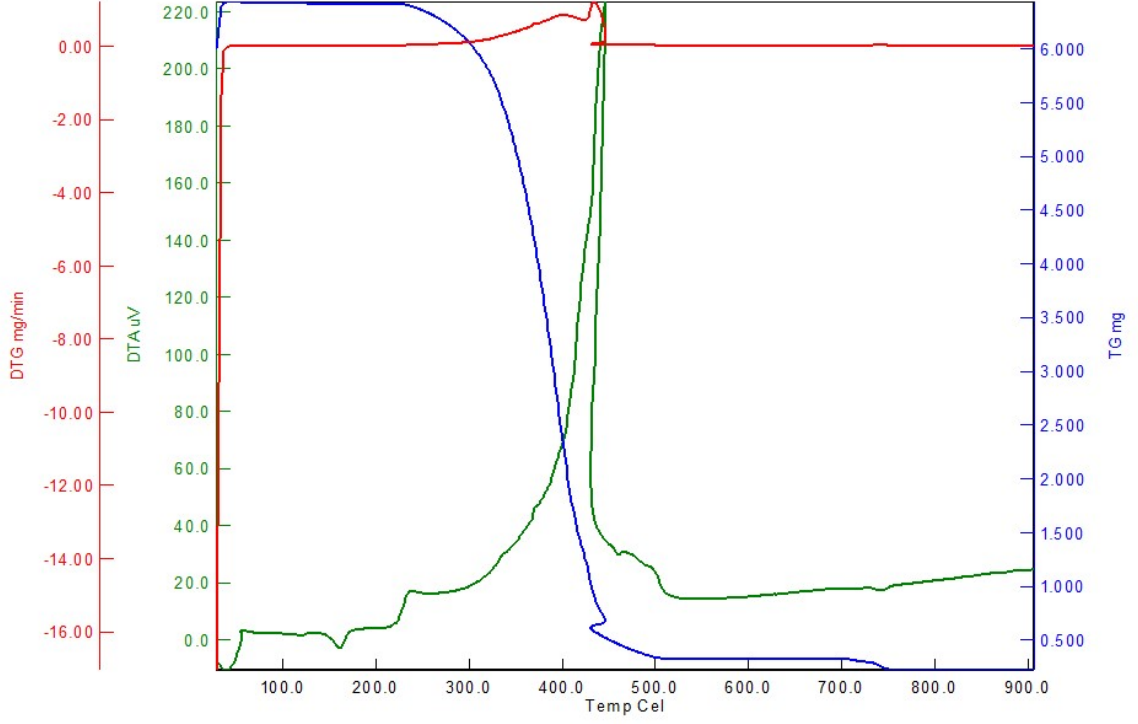
EK 2 TGA Eğrileri



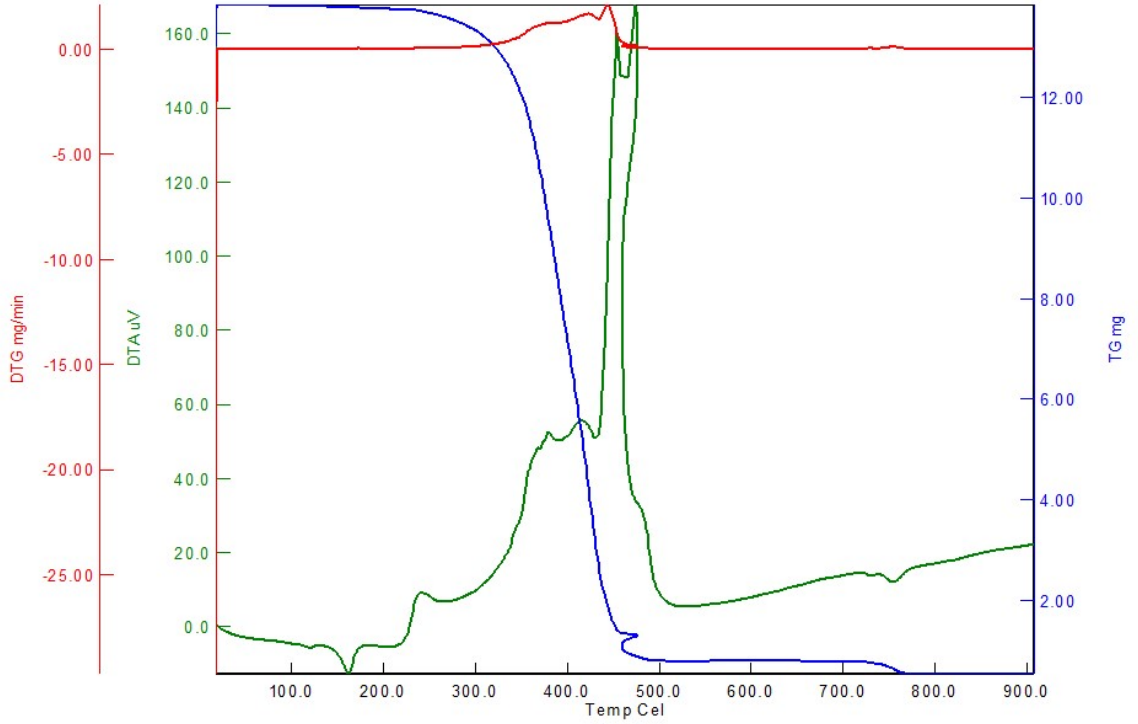
EK 2- Şekil 4.1.G.PP blendinin TGA eğrileri.



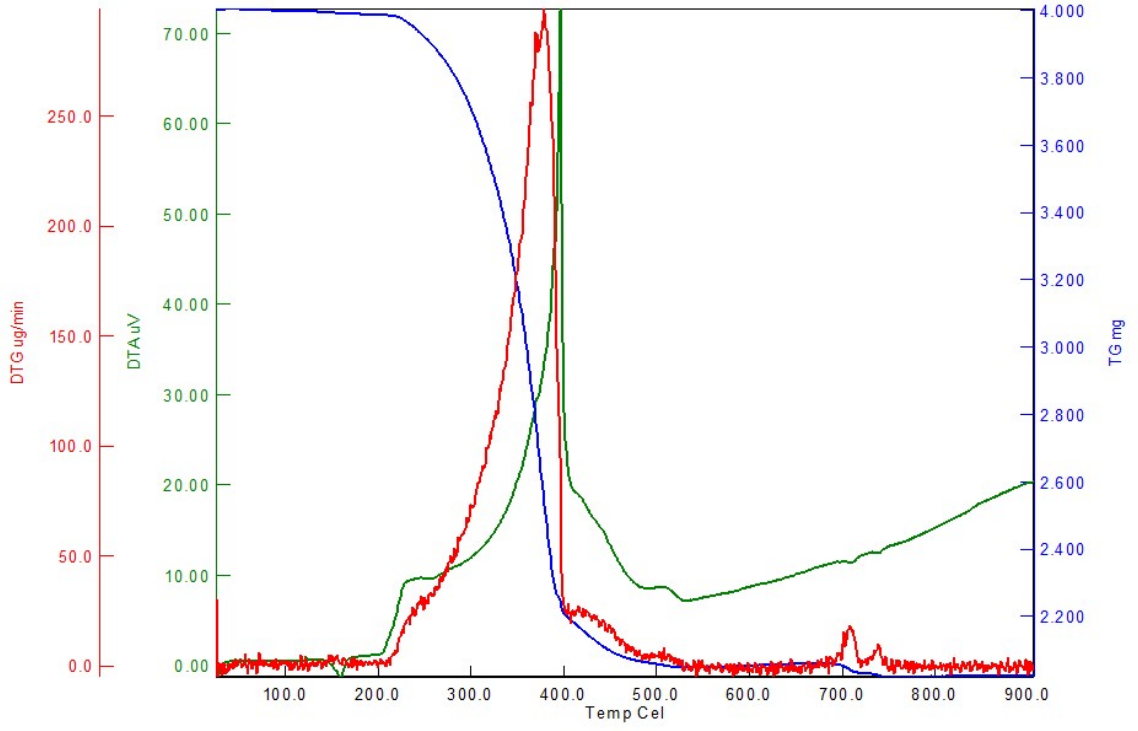
EK 2- Şekil 4.2.G.PP + % 10 EPDM +% 0.5 NA 20E blendinin TGA eğrileri.



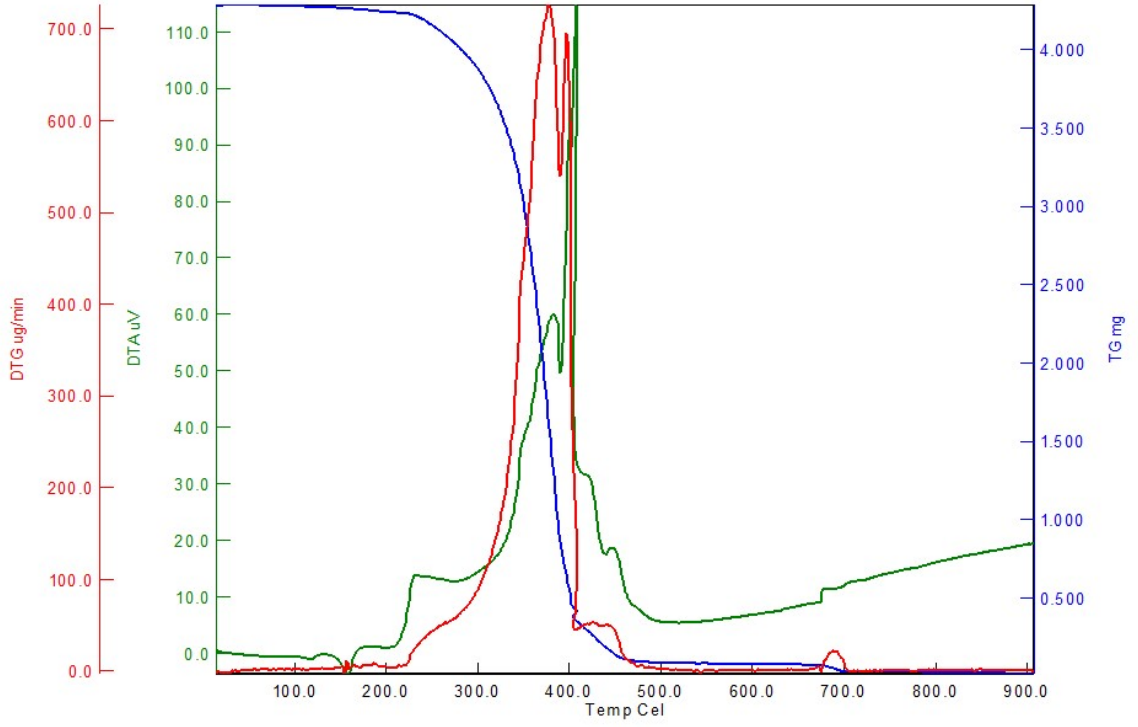
EK 2- Şekil 4.3.G.PP + % 5 EPDM + % 0.5 NA 20E blendinin TGA eğrileri.



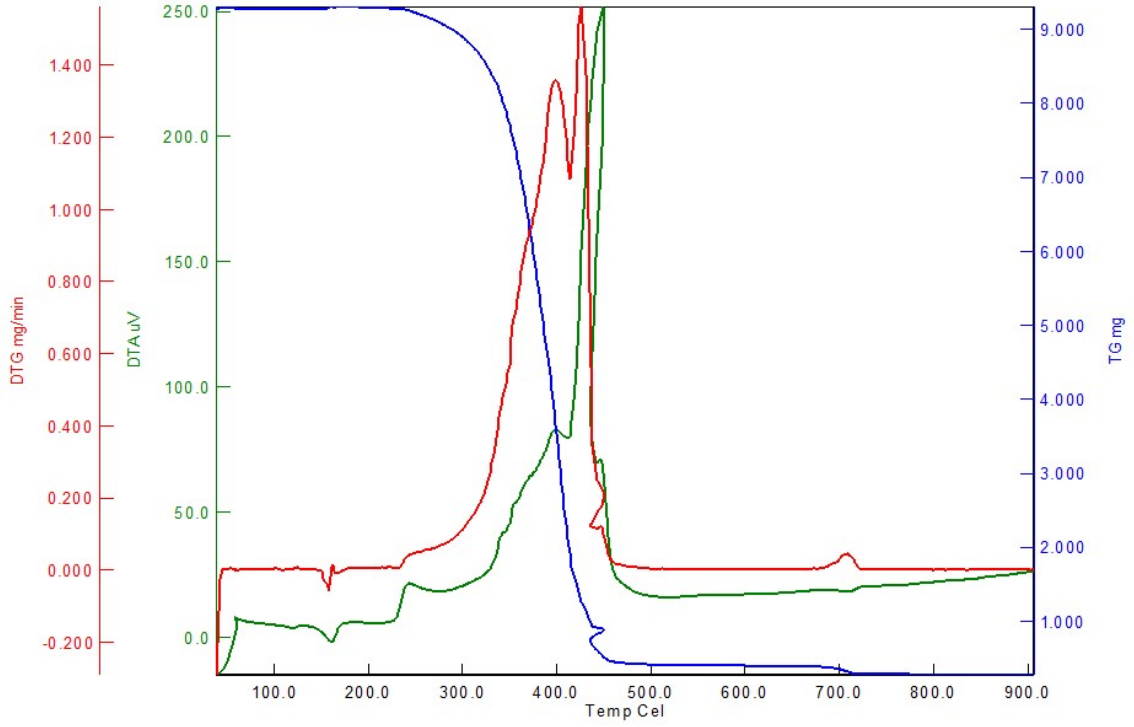
EK 2- Şekil 4.4.G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin TGA eğrileri.



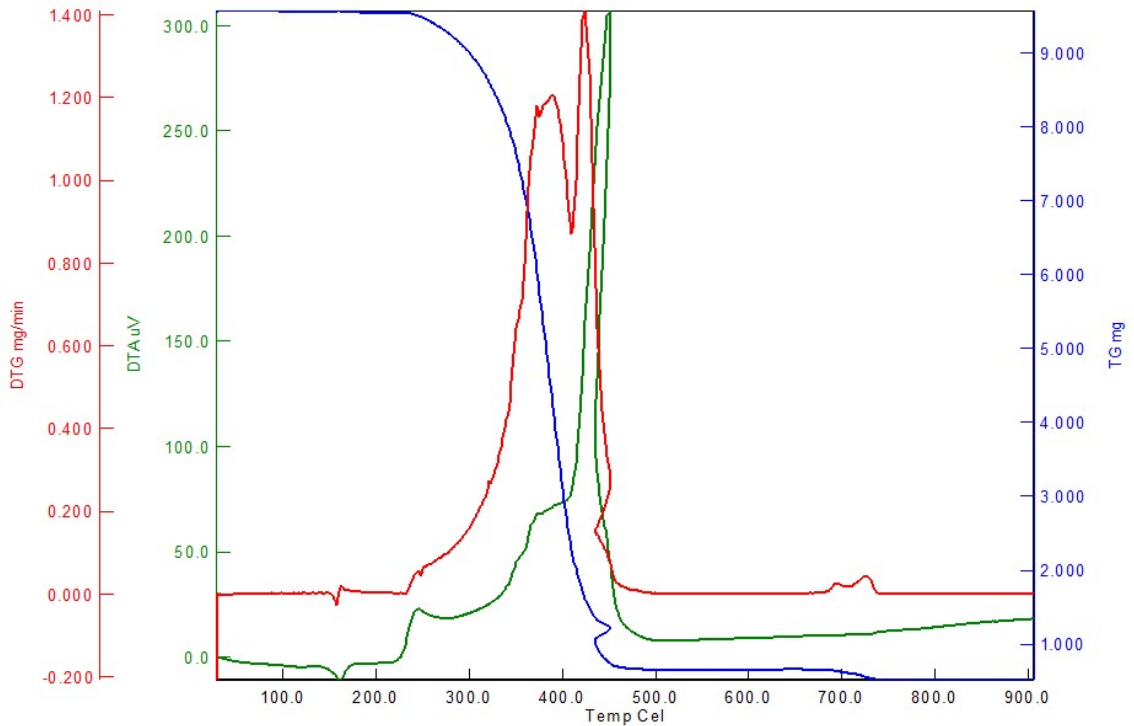
EK 2- Şekil 4.5. G.PP + % 10 EPDM + % 5 NA 68L blendinin TGA eğrileri.



EK 2- Şekil 4.6. G.PP + % 5 EPDM + % 5 NA 68L blendinin TGA eğrileri.

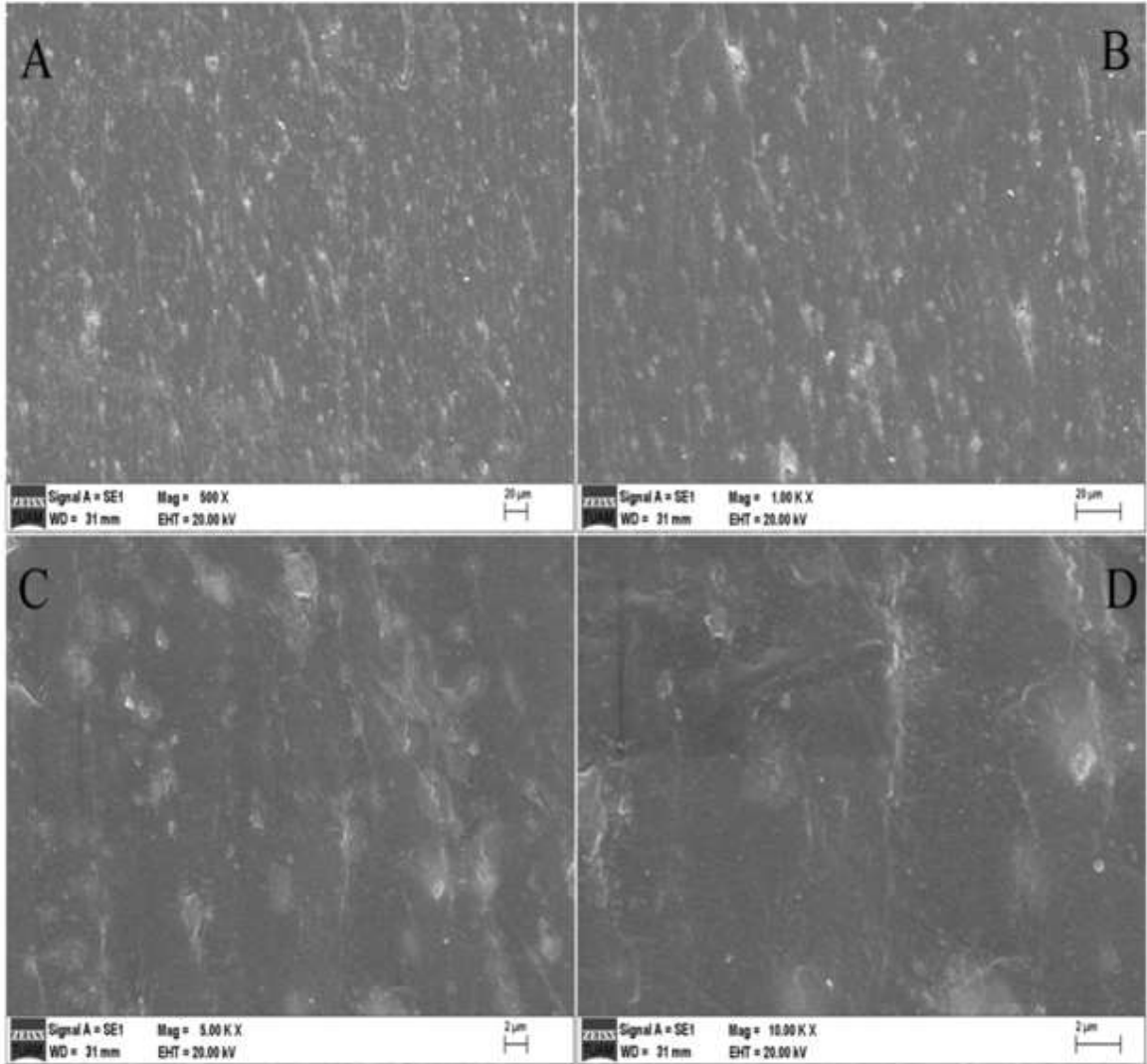


EK 2- Şekil 4.7.G.PP + % 5 EPDM + % 0.5 NA 68L + % 0.2 AO 168 blendinin TGA eğrileri.

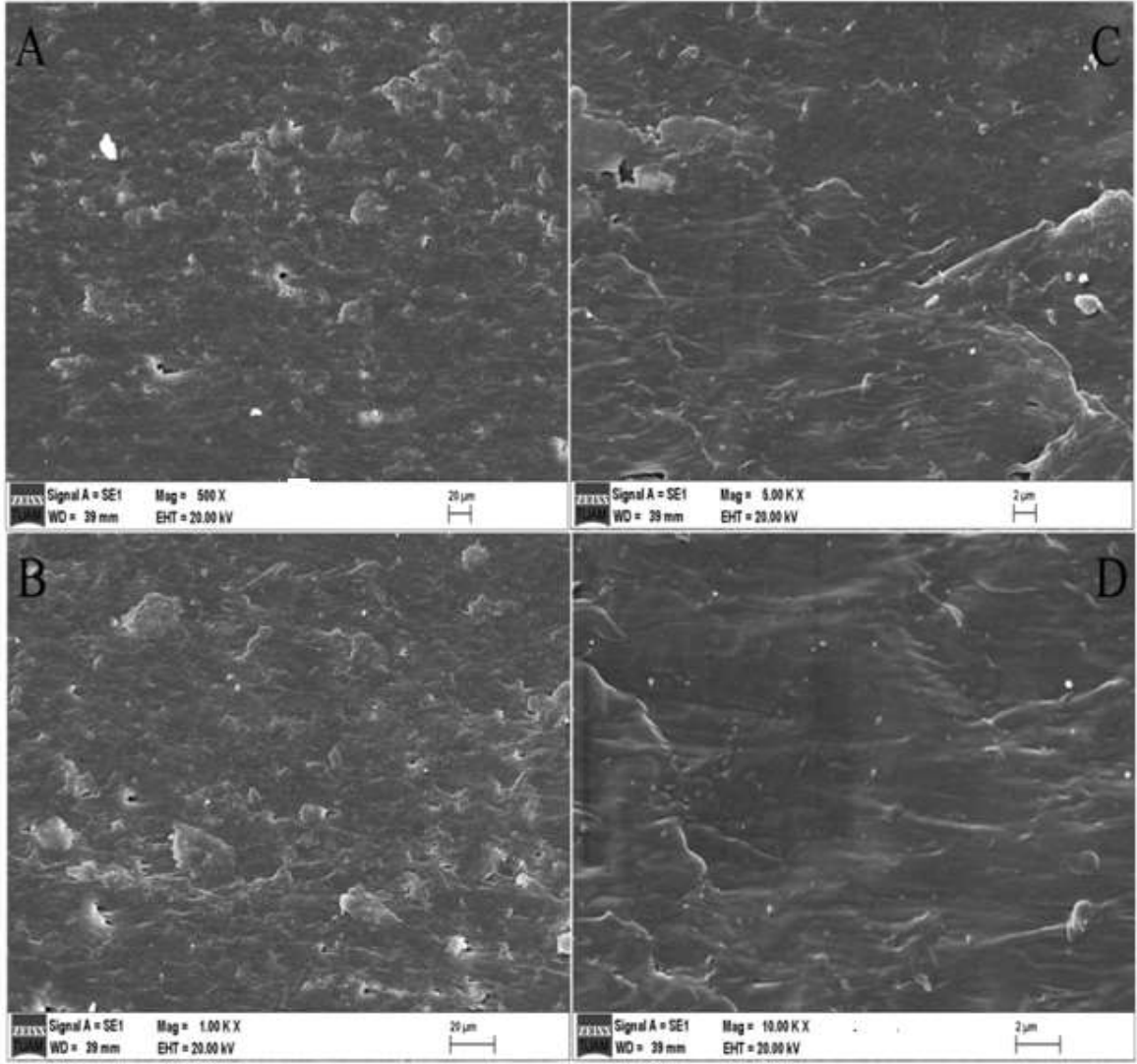


EK 2- Şekil 4.8.G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 68L + % 0.2 AO 168 blendinin TGA eğrileri.

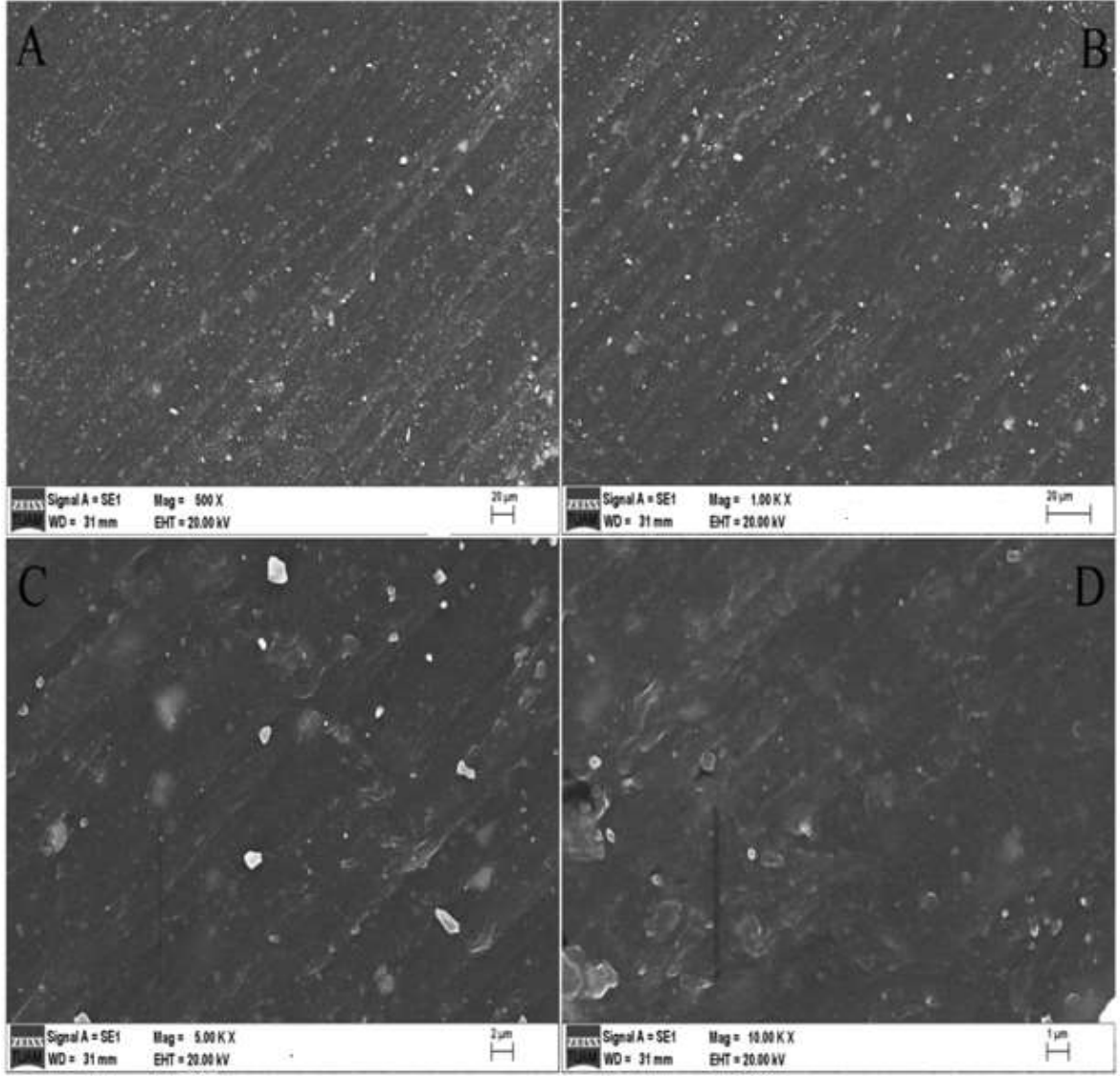
EK 3 SEM Görüntüleri



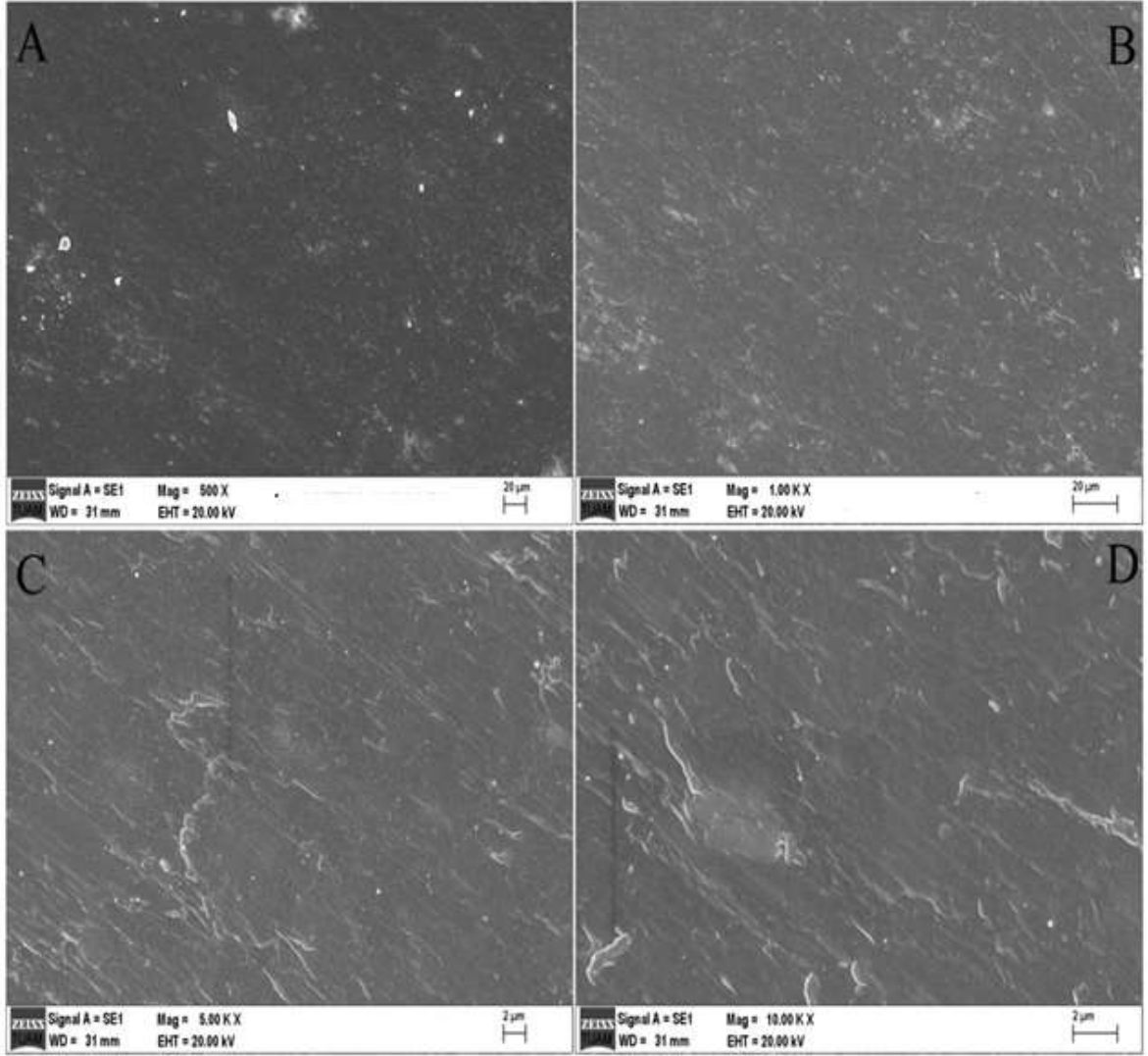
EK 3 - Şekil 4.1.G.PP blendinin yüzey kesitinden SEM görüntüleriA) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyütme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.



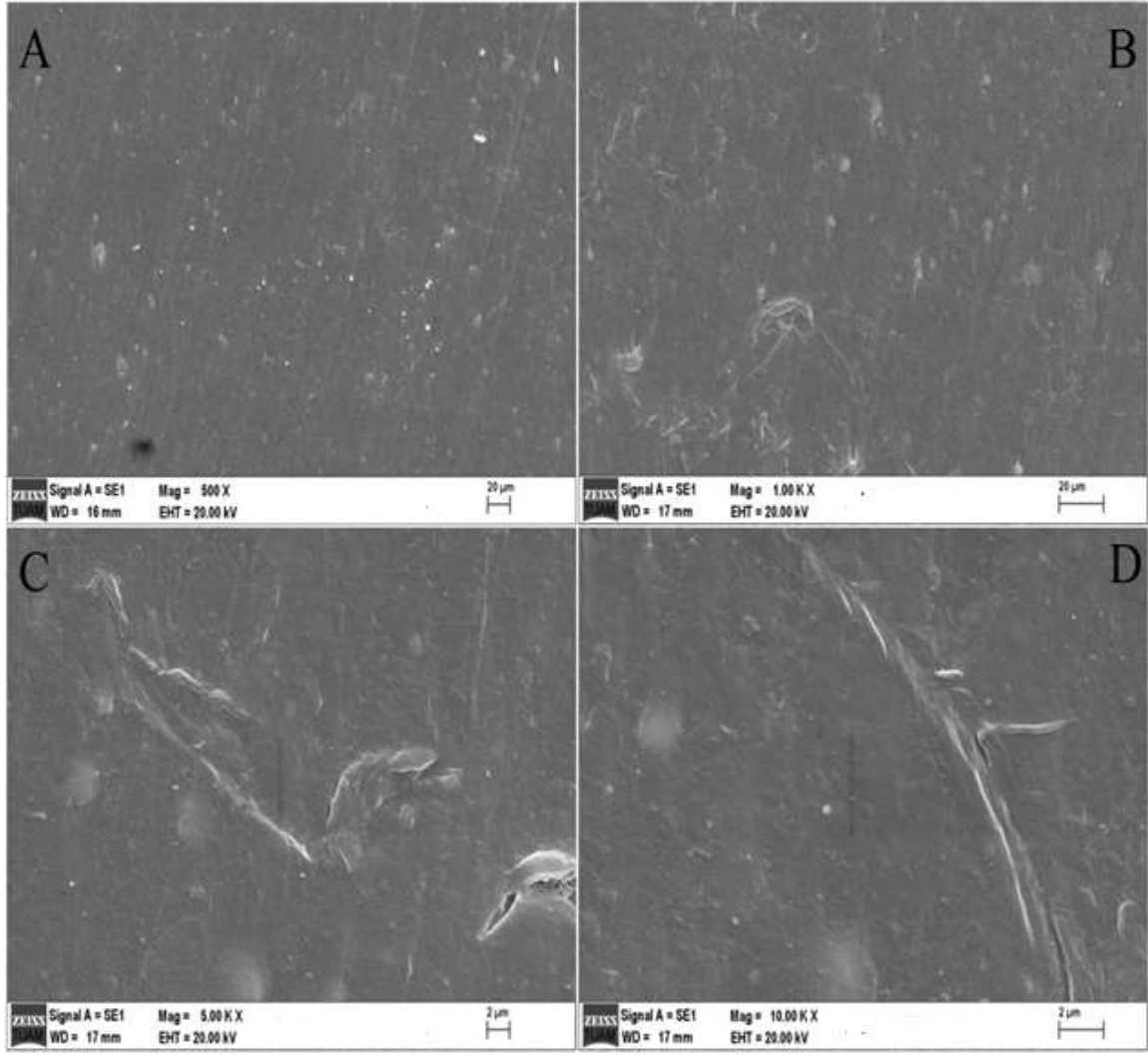
EK 3- Şekil 4.2.G.PP Blendinin kenar kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.



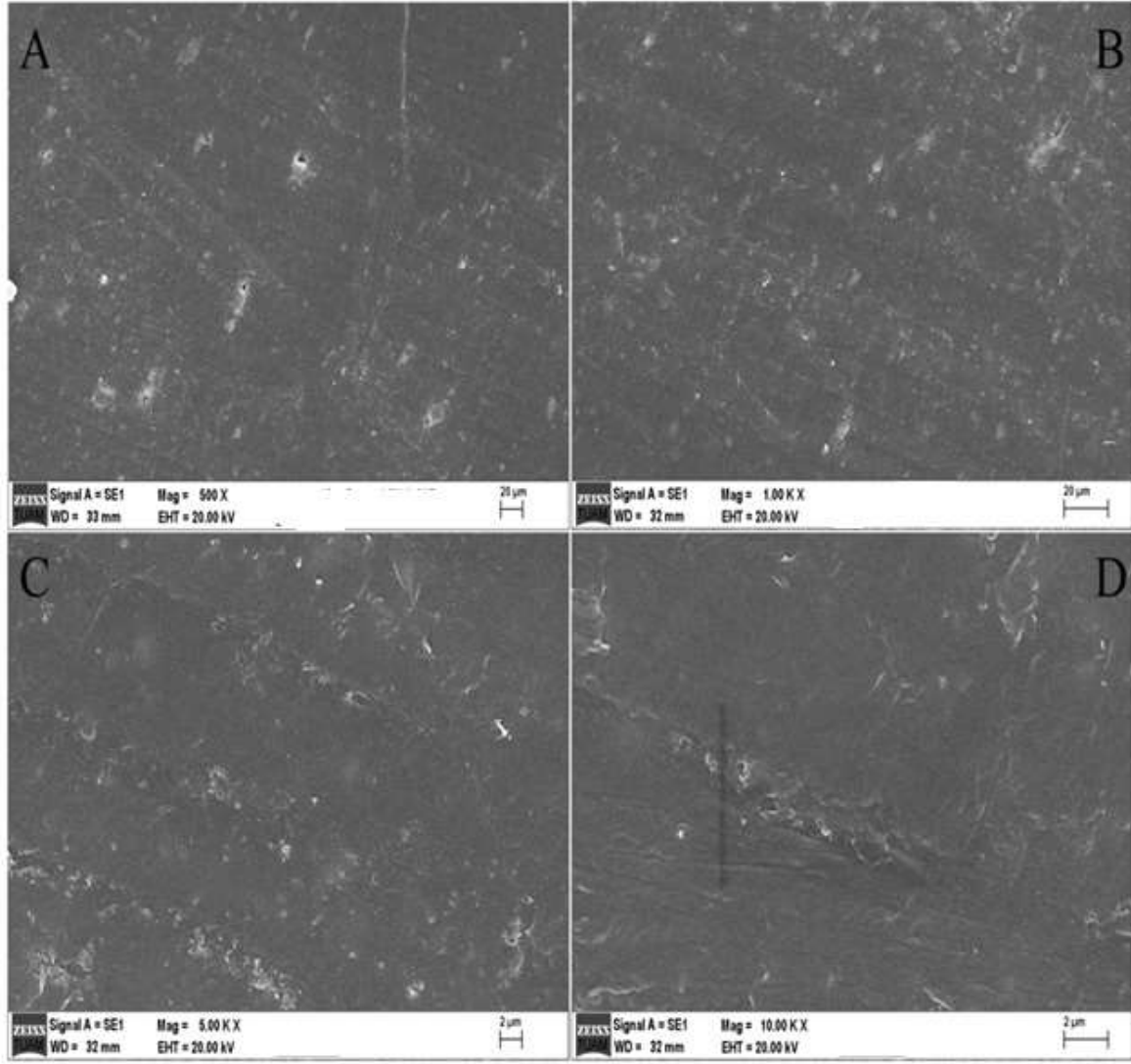
EK 3- Şekil 4.3.G.PP + %5 EPDM + %0,5 NA 20E Blendinin yüzey kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.



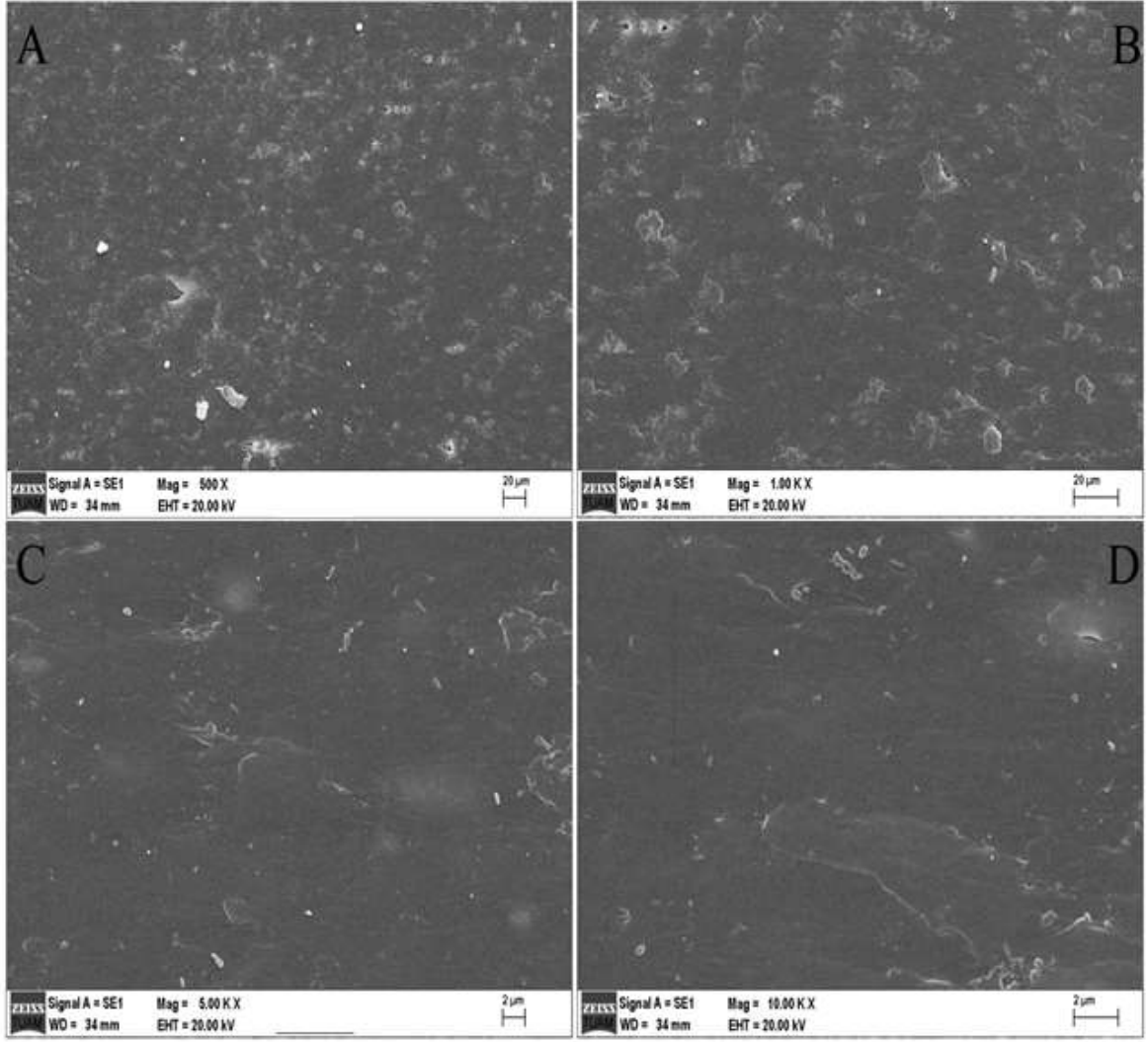
EK 3- Şekil 4.4.G.PP + %5 EPDM + %0,5 NA 20E Blendinin kenar kesitinin SEM görüntüleri. A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.



EK 3- Şekil 4.5.G.PP + %5 EPDM + %0,5 NA 68L Blendinin yüzey kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüme X 5.00 D) Büyütme X 5.00

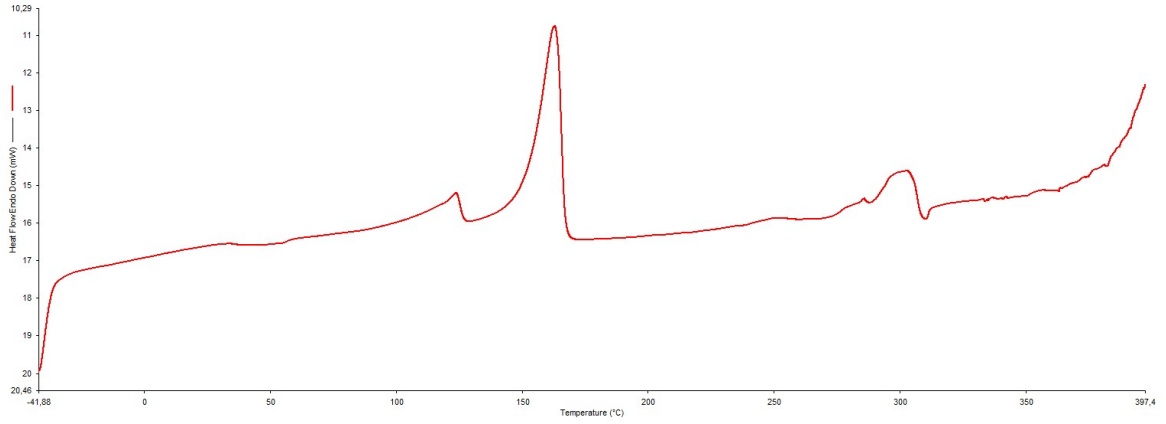


EK 3 - Şekil 4.6.G.PP+ %5 EPDM + %0,5 N.A 20E+ % 0,2 AO 168 Blendinin yüzey kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyütme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.

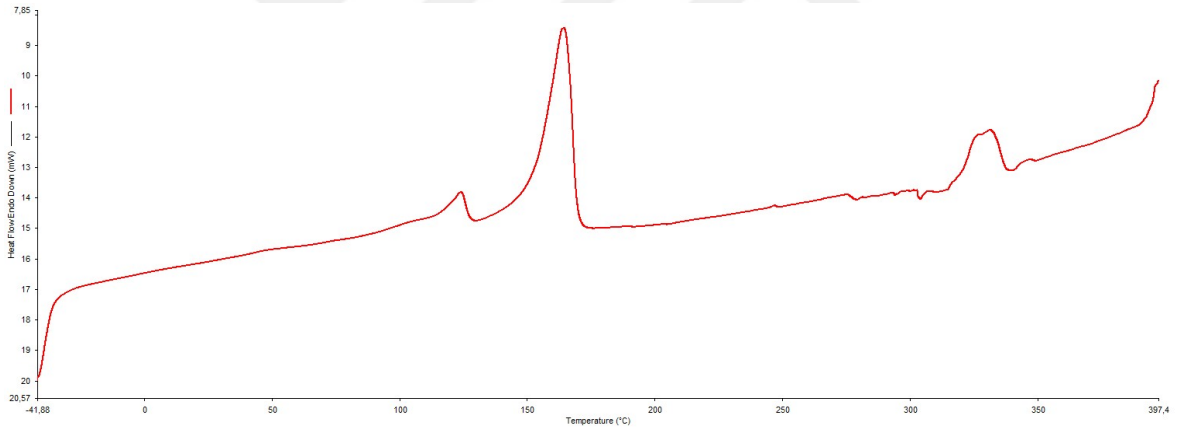


EK 3 - Şekil 4.7. G.PP+ %5 EPDM + %0,5 N.A 20E+ % 0,2 AO 168 Blendinin kenar kesitinin SEM görüntüleri A) Büyütme X 500 B) Büyütme X 1.00 C) Büyüteme X 5.00 D) Büyütme X 5.00.

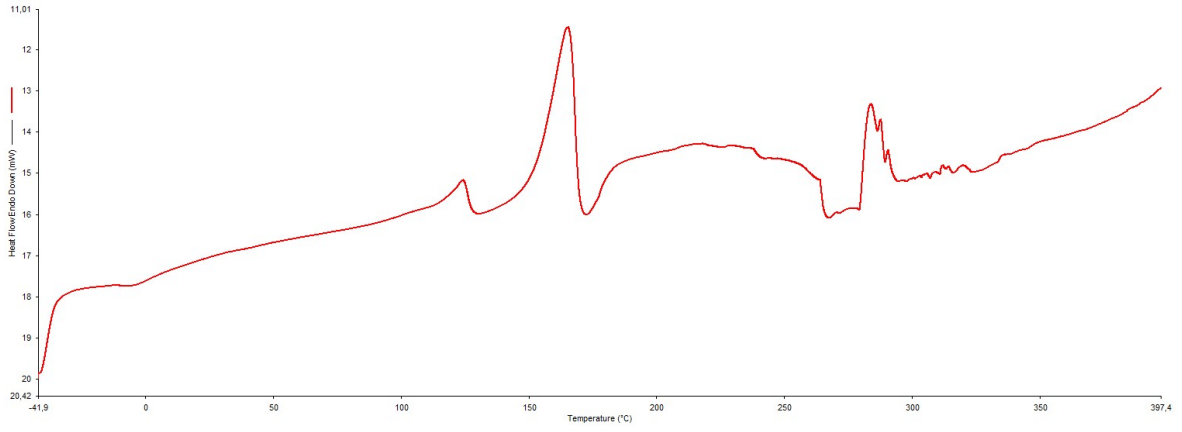
EK 4 DSC Termogramları



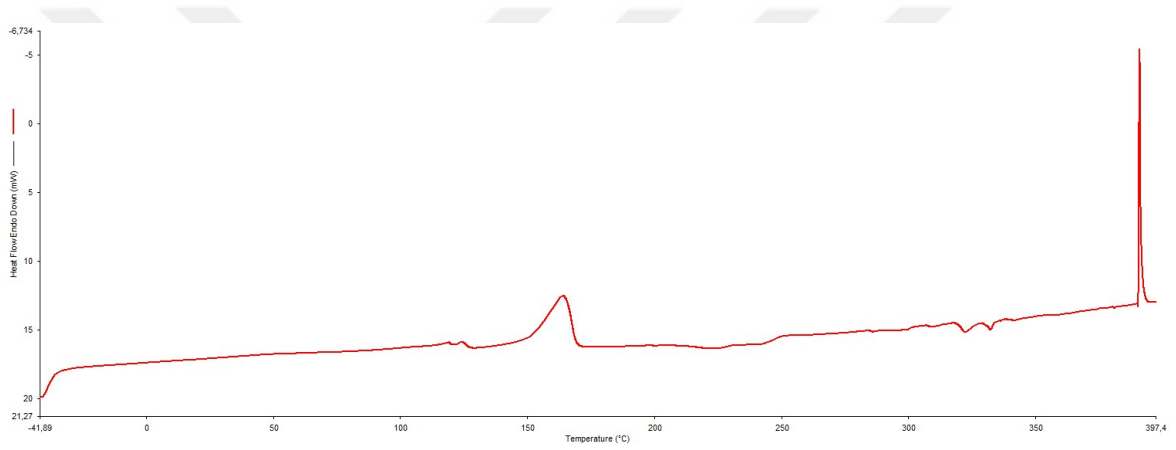
EK 4- Şekil 4.1.G.PP blendinin DSC termogramı.



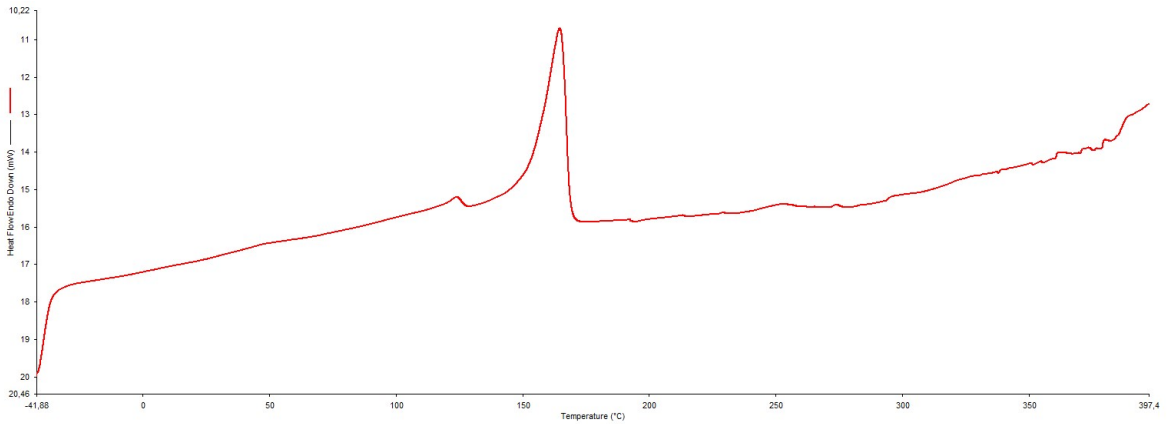
EK 4- Şekil 4.2.G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin DSC termogramı.



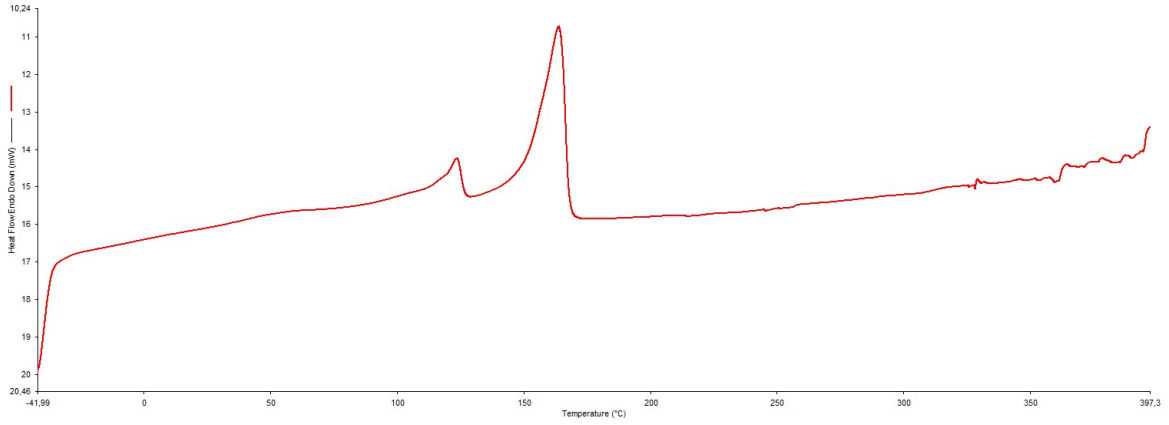
EK 4- Şekil 4.3.G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 20E blendinin DSC termogramı.



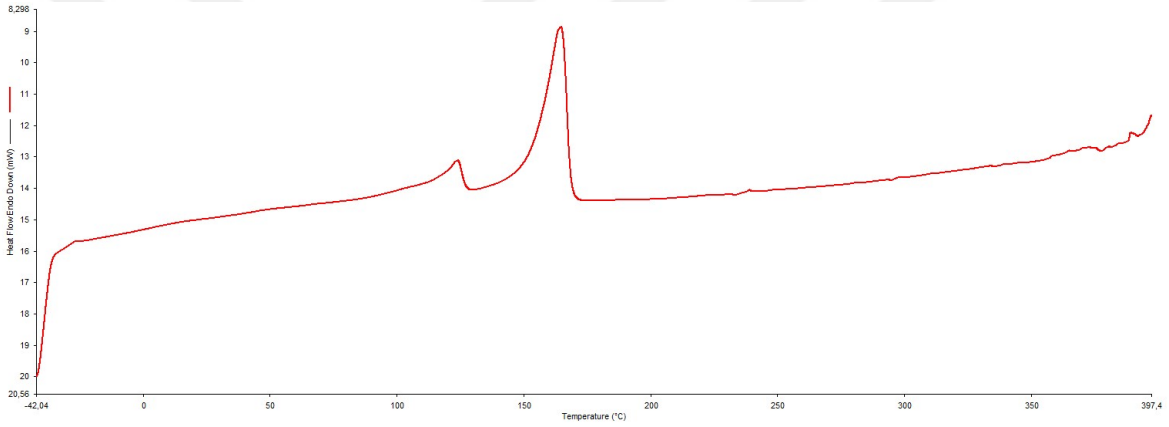
EK 4- Şekil 4.4.G.PP + %10 EPDM + %0.5 20E + %0.2 AO 168 blendinin DSC termogramı.



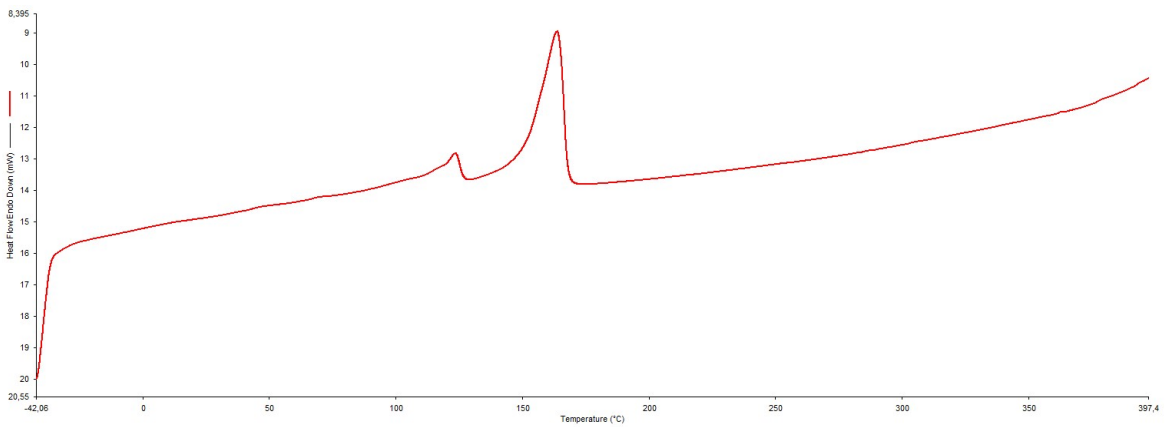
EK 4- Şekil 4.5.G.PP + %10 EPDM + %5 NA 68L blendinin DSC termogramı.



EK 4- Şekil 4.6.G.PP + %5 EPDM + %5 NA 68L blendinin DSC termogramı.

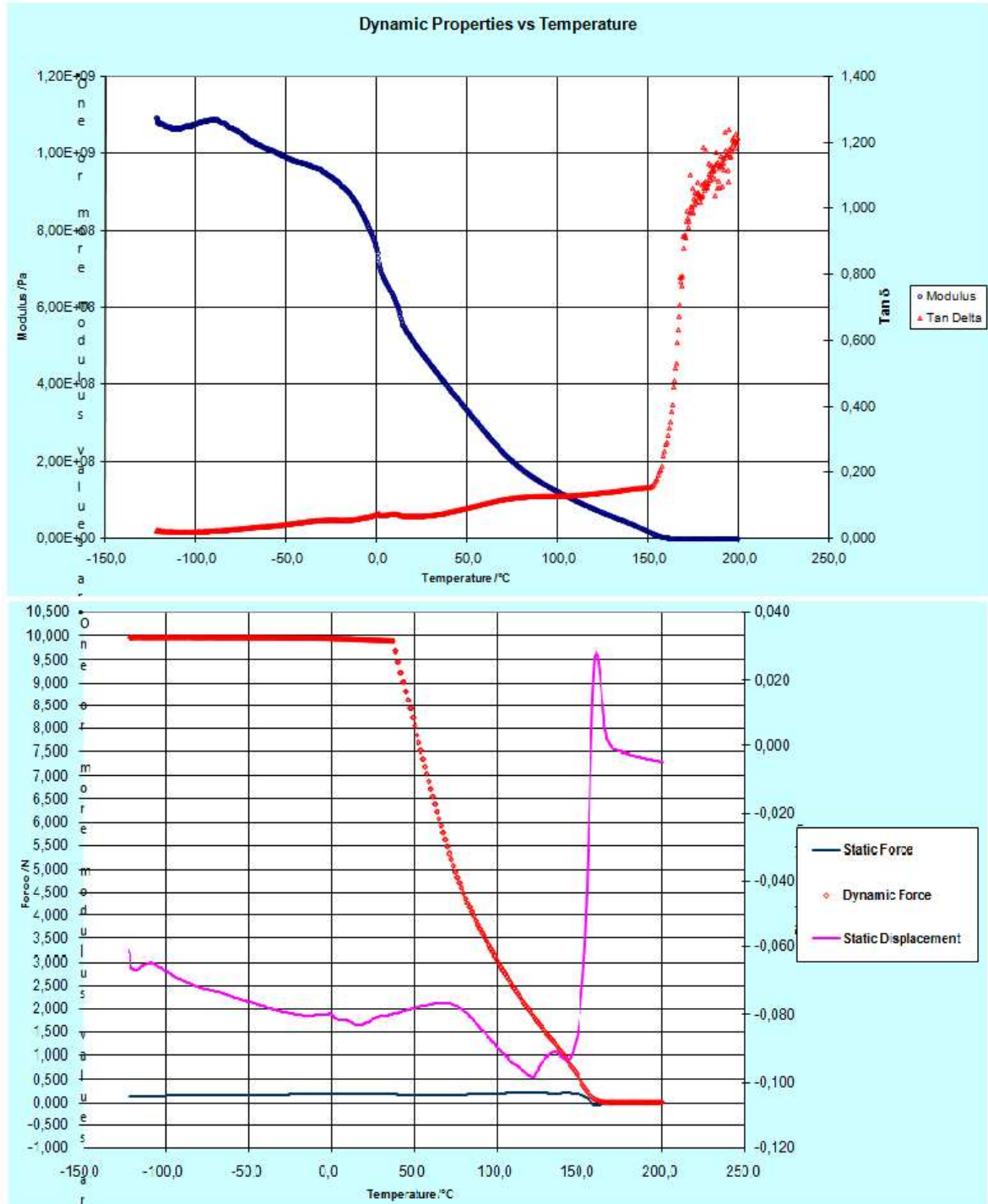


EK 4- Şekil 4.7.G.PP + %5 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin DSC termogramı.

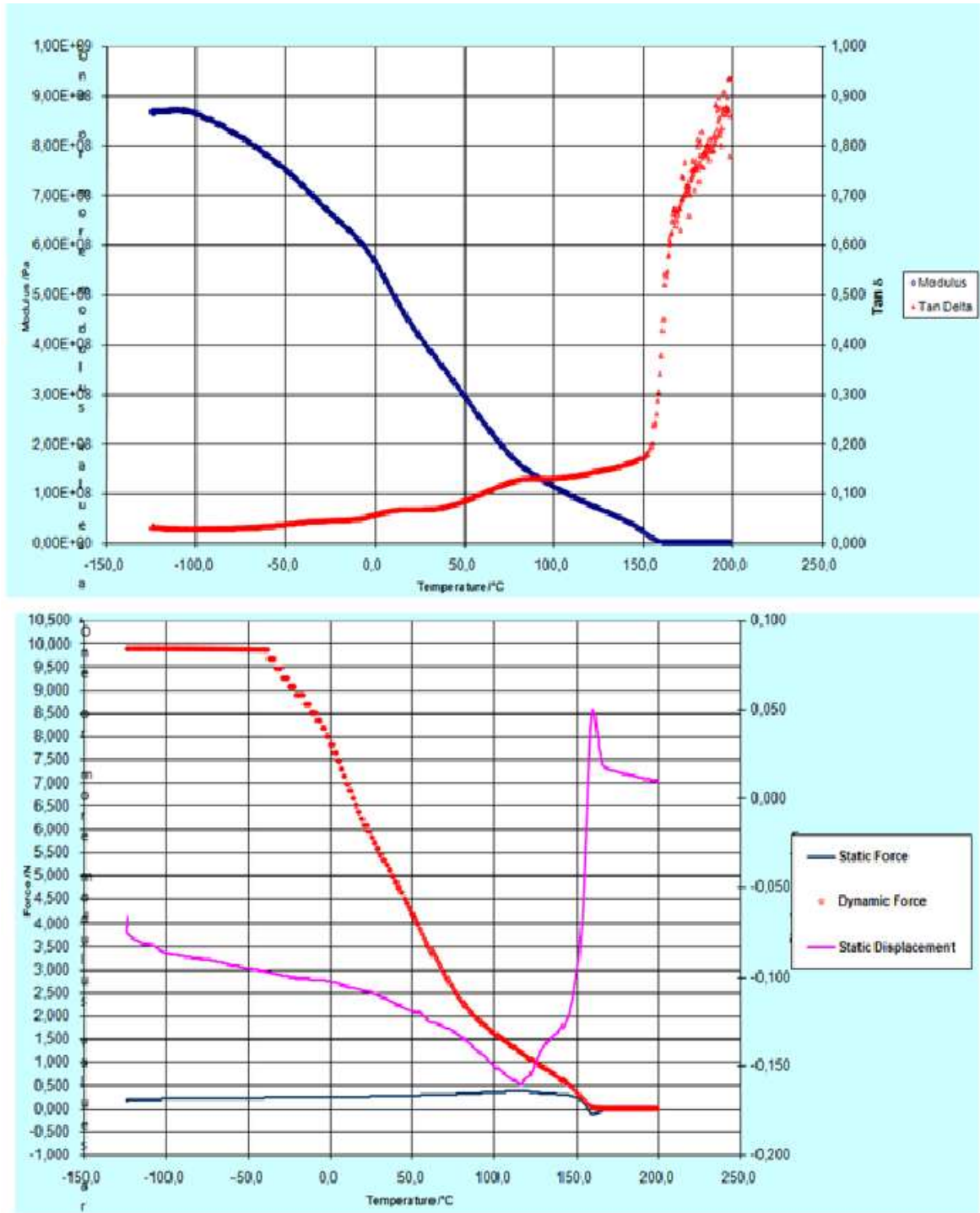


EK 4- Şekil 4.8.G.PP + %10 EPDM + %0.5 NA 68L + %0.2 AO 168 blendinin DSC termogramı.

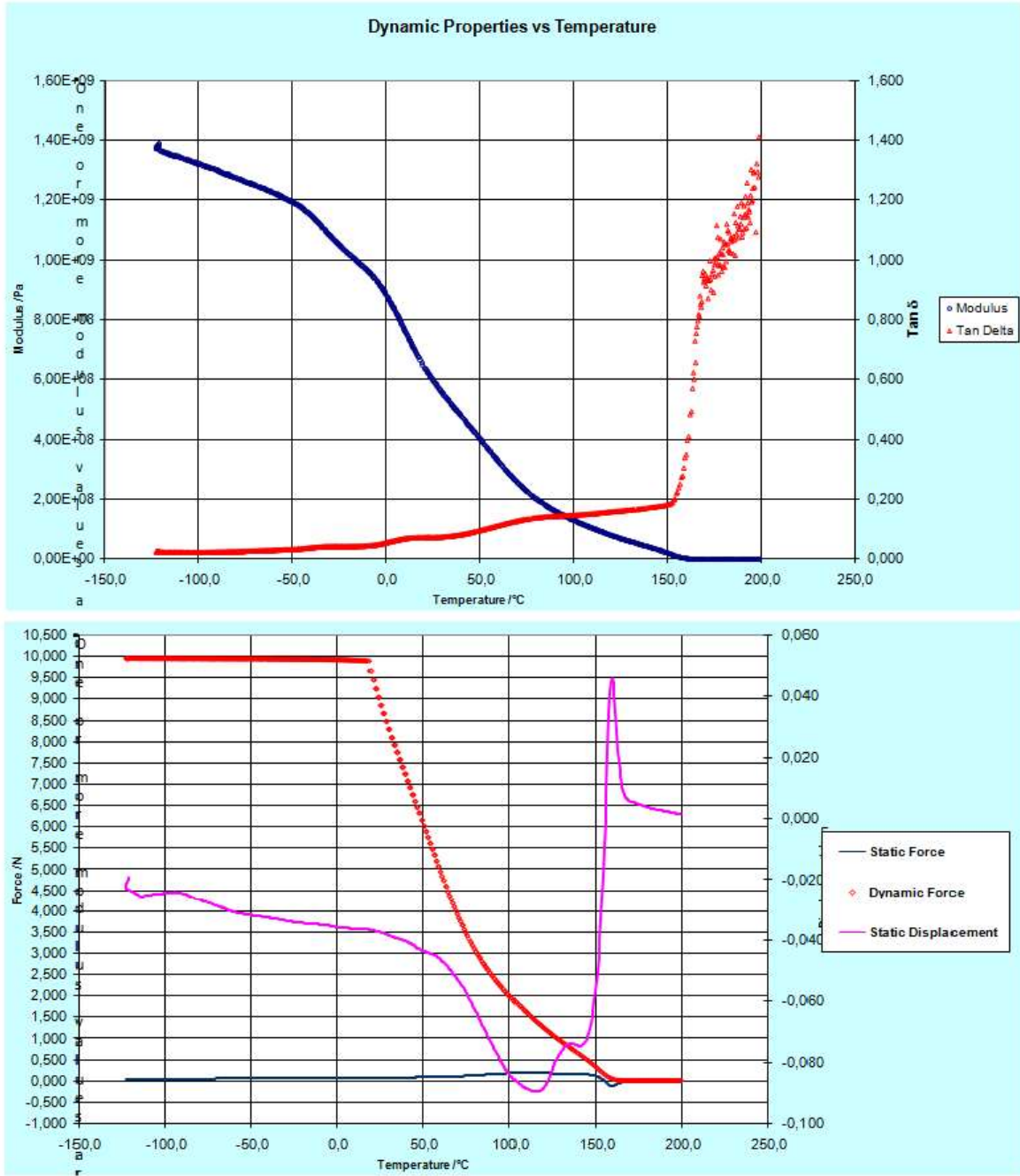
EK 5 DMA Analizleri



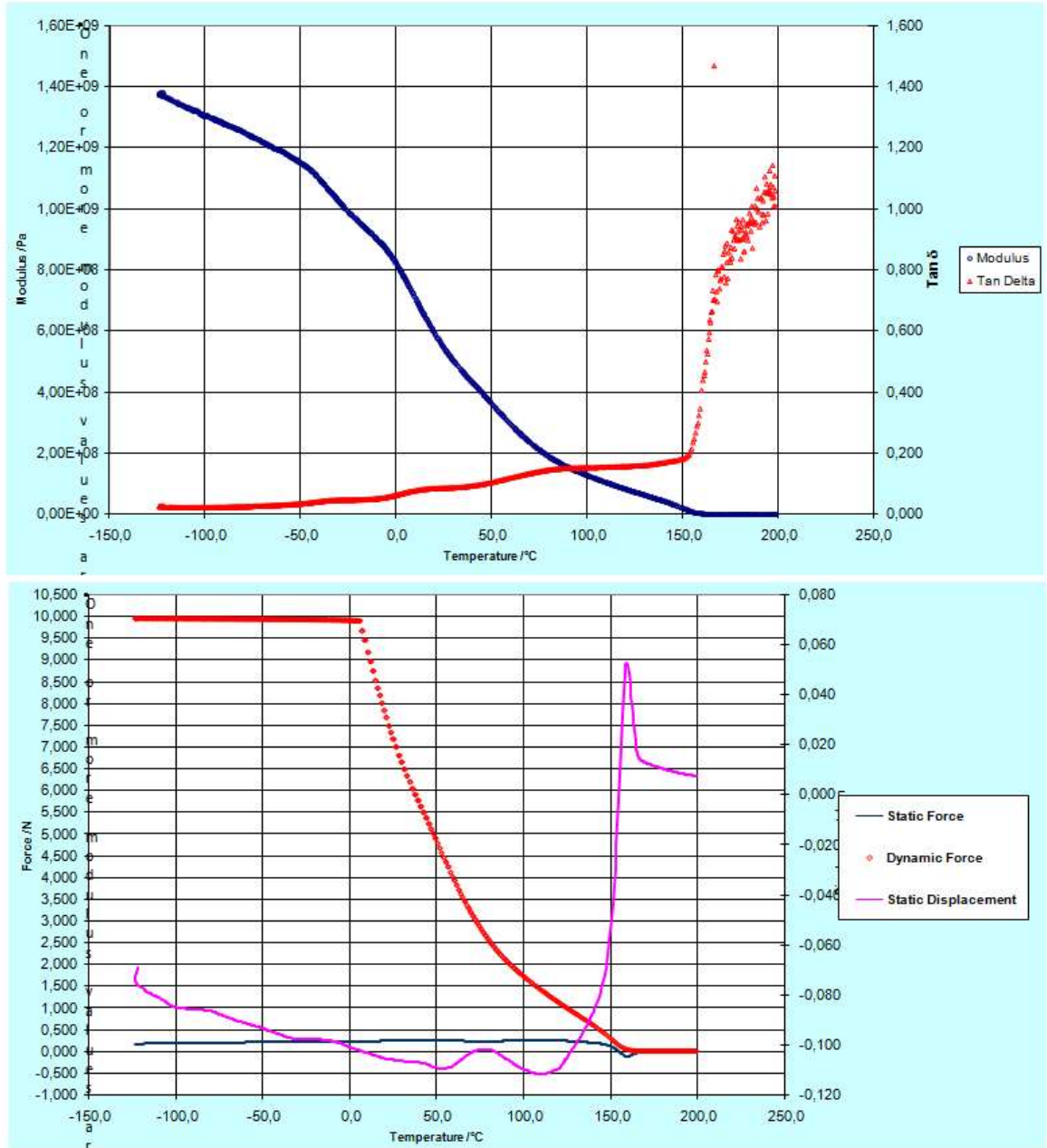
EK 5- Şekil 4.1.G.PP blendinin DMA grafikleri.



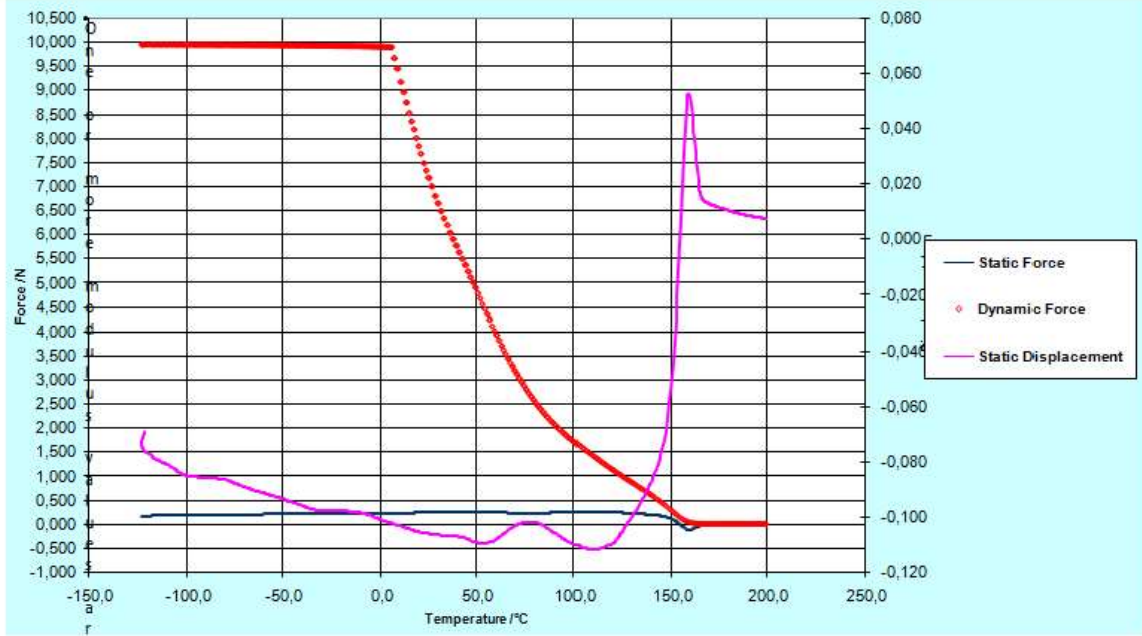
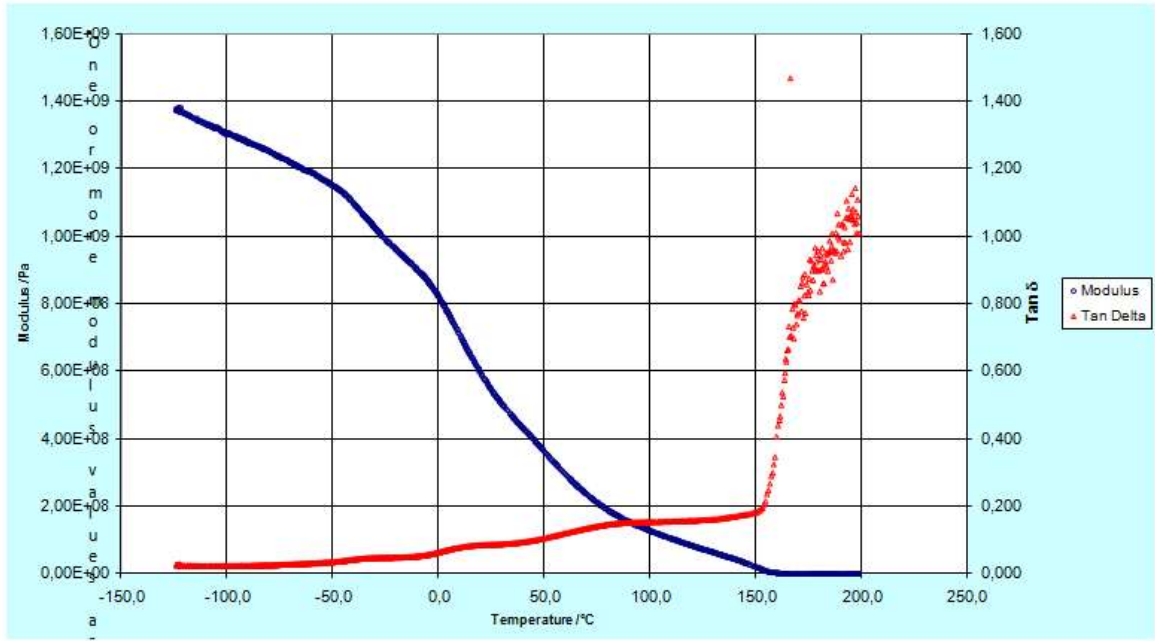
EK 5- Şekil 4.2. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E blendinin DMA grafikleri.



EK 5- Şekil 4.3. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin DMA grafikleri.



EK 5- Şekil 4.4. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin DMA grafikleri.



EK 5- Şekil 4.5. G.PP + % 10 EPDM + % 0.5 NA 20E + % 0.2 AO 168 blendinin DMA grafikleri.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ece MURAÇAL
Doğum Yeri ve Yılı : İZMİR, 07.06.1989



<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise : Nevvar Salih İşgören Lisesi	2006
Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi / Kimya Bölümü	2012
Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi / Kimya A.B.D	2015
Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi / Malzeme Teknolojileri A.B.D	2017

