

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İLERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİPROPİLEN/YÜKSEK
YOĞUNLUKLU POLİETİLEN HARMANLARININ
ÜRETİM VE KARAKTERİZASYONU**

ERAY EREM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ POLİPROPİLEN
/YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN
HARMANLARININ ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

ERAY EREM
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ MERVE MOCAN

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF
UPCYCLED POLYPROPYLENE/HIGH DENSITY
POLYETHYLENE BLENDS**

ERAY EREM

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE
OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
ASST. PROF. DR. MERVE MOCAN**

**GEBZE
2023**



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/07/2023 tarih ve 2023/38 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/08/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Eray EREM'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Merve MOCAN

(TEZ DANIŞMANI)

ÜYE : Doç. Dr. İlke ANAÇ ŞAKIR

ÜYE : Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yılda 322 milyon ton olarak üretilen plastikler hafif, sağlam ve ucuz olmaları sebebiyle, ambalaj uygulamaları başta olmak üzere günlük hayatın vazgeçilmez malzemeleri hâline gelmiştir. Tek kullanımlık olan bu malzemelerin atıkları denizlere karışarak canlı hayatını tehdit eden mikroplastikleri oluşturarak çevre kirliliği yaratmaktadır. Çalışmalar plastiklerin sadece %14'ünün geri dönüştürüldüğünü, geri kalan %26'sının yakıldığı, %60'ının ise çevreye atık olarak bırakıldığını göstermektedir. Geri dönüşümün bu denli düşük kalmasının sebeplerinden biri bir arada bulunan farklı plastik atıklarının işleme sırasında birbirleri ile iyi karışamayarak son ürün özelliklerinin önemli derecede düşüşe sebep olmasıdır. Bunu önlemek için fiziksel ve/veya kimyasal uyumlaştırıcı malzemelerin kullanımı araştırılmaktadır.

Bu çalışmada bir arada temin edilebilen fakat birbirleri içinde iyi karışamayan %60 yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve %40 polipropilen (PP) içeren ambalaj atıklarının geri dönüşümü, daha doğru bir ifadeyle ileri dönüşümü ile otomotiv, beyaz eşya parçaları gibi katma değeri yüksek ürünlerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bunun için hem fiziksel hem kimyasal uyumlaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fiziksel uyumlaştırma için etilen oktan, etilen propilen dien monomer, etilen vinil asetat ve propilen elastomer gibi ticari elastomerik katkıları kullanılırken; kimyasal uyumlaştırma için dikünil peroksit, dialkil peroksit, titanat, silan kullanılmıştır. Ürünün kristallik yüzdesinin dolayısıyla mekanik özelliklerinin artırılması için ticari bir çekirdeklendirici ajan kullanılmıştır.

Atık YYPE-PP harmanlarının başarı ile ileri dönüşümü gerçekleştirilmesi ile sadece atık yönetimi sağlanmamış olup aynı zamanda otomotiv, beyaz eşya gibi sektörlerde kullanılan katma değeri yüksek ürünlerin üretimi sağlanmıştır. Bu çalışma plastik atık yönetimine daha sürdürülebilir bir yaklaşımın yolunu açmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Geri Dönüşüm, İleri Dönüşüm, YYPE-PP Polimer Harmanları, Kimyasal ve Fiziksel Uyumlaştırma, Beyaz Eşya ve Otomotiv Sektörü.

SUMMARY

Plastics, with an annual production of 322 million tons, have become essential materials in daily life due to their lightweight, durability, and affordability, especially in packaging applications. However, the widespread use of disposable plastic items has led to environmental concerns, as their waste results in pollution and the formation of harmful microplastics for marine ecosystems. Studies reveal that only 14% of plastics are recycled, while 26% are incinerated, and an overwhelming 60% is landfilled. This low recycling rate can be attributed, in part, to the challenges caused by the inadequate mixing of different types of polymers during processing that leads to a considerable decline in the quality of the final product. To address these issues, researchers are actively investigating the use of physical and chemical compatibilizers.

This study specifically focuses on the recycling, rather upcycling of packaging waste comprising of 60% high-density polyethylene (HDPE) and 40% polypropylene (PP) to create high-value products such as components for the automotive and white goods industries. Both physical and chemical compatibilization techniques were employed, by incorporating elastomeric additives, as well as chemical agents like dicumyl peroxide, dialkyl peroxide, titanate, and silane. Additionally, the introduction of a nucleating agent was found to improve the crystallinity and the mechanical properties of the final product.

Successful advancements in the upcycling of HDPE-PP blends not only contribute to waste reduction but also enable the production of high-value products for industries like automotive and white goods. This research paves the way for a more sustainable approach to plastic waste management.

Keywords: Recycling, Upcycling, HDPE-PP Polymer Blends, Chemical and Physical Compatibilization, White Goods and Automotive Sector.

TEŞEKKÜR

Yürütücüsü olduğum ve bu tezinde konusu olan projenin 3210879 numarasıyla Çağrılı 1501-Sanayi Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a,

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Merve MOCAN'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli teknik müdürüm Dr. Tolga GÖKKURT'a,

ve hayatımın her bir anında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem Gülfen EREM, sevgili babam Mehmet Sait EREM ve sevgili abim Koray EREM'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Harmanları	1
1.2. Fiziksel Uyumlaştırma	3
1.3. Kimyasal Uyumlaştırma	4
2. DENEYSEL YÖNTEM	9
2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri	9
2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu	15
2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Termal Analizi	15
2.2.2. Çekme ve Darbe Testleri ile Mekanik Özellik Analizi	16
2.2.3. Eriyik Akış İndeksi Ölçümü ile Fiziksel Özellik Analizi	17
2.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Faz Analizi	17
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	18
3.1. Fiziksel Uyumlaştırma	18
3.1.1. Fiziksel Uyumlaştırma Mekanik Analizler	18
3.1.2. Fiziksel Uyumlaştırma Termal Analizler	20
3.1.3. Fiziksel Uyumlaştırma SEM Analizleri	21
3.2. Kimyasal Uyumlaştırma	23
3.2.1. Kimyasal Uyumlaştırmanın Mekanik Özelliklere Etkisi	23
3.2.1.1. Peroksitler ile Uyumlaştırma	23
3.2.1.2. Silan ile Uyumlaştırma	27
3.2.1.3. Titanat ile Uyumlaştırma	28
3.2.2. Kimyasal Uyumlaştırmanın Termal Özelliklere Etkisi	29

3.2.3. Kimyasal Uyumlaştırmının Morfolojik Özelliklere Etkisi	31
3.3. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma	32
3.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma Mekanik Analizler	32
3.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma Termal Analizler	41
3.3.3. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma SEM Analizleri	42
3.4. Çekirdeklendirici Ajanların Kullanımı	44
3.4.1. Çekirdeklendirici Ajan Kullanımı Sonrası Mekanik Analizler	44
3.4.2. Çekirdeklendirici Ajan Kullanımı Sonrası Termal Analizler	47
3.4.3. Çekirdeklendirici Ajan Kullanımı Sonrası SEM Analizleri	48
4. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	54
EKLER	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar Kısaltmalar

MPa	:	Megapaskal
dk	:	Dakika
g	:	Gram
kJ	:	Kilojoule
cm ³	:	Santimetre küp (hacim)
m ²	:	Metre kare (alan)
L	:	Litre (hacim)
kV	:	Kilovolt
J	:	Joule
T _c	:	Kristalizasyon sıcaklığı
T _m	:	Erime sıcaklığı
ΔH	:	Entalpi değişimi
ΔH _c	:	Kristallenme entalpisi değişimi
ΔH _m	:	Erime entalpisi değişimi
ΔH _m ^o	:	%100 kristal olan polimerin erime entalpi değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Harmanların uyumlaştırılmasının şekilsel gösterimi.	3
1.2: Elastomerik katkı kullanımı öncesi ve sonrası faz morfolojisi değişiminin şematik gösterimi.	4
1.3: Silan çapraz bağlı polimer zincirlerinin olası reaksiyon mekanizması.	5
2.1: Geri dönüşüm öncesi PP-YYPE fireleri.	10
2.2: (a) Etilen oktan kopolimeri (b) EPDM, (c) SEBS ve (d) EVA elastomerik katkılarının kimyasal yapıları.	11
2.3: (a) Silan, (b) titanat, (c) dikünil peroksit, (d) dialkil peroksit ve (e) çekirdeklendirici ajan katkılarının kimyasal yapıları.	12
2.4: Formül çalışmalarında kullanılan ekstrüderin vida konfigürasyonu.	12
2.5: Çalışmalarda kullanılan Poex T27 marka modellenli çift vidalı ekstrüder.	13
2.6: Geri dönüşüm sonrası PP-YYPE harmanının granül hali.	14
2.7: Çalışmada kullanılan Arburg Allrounder 305 ECO marka enjeksiyon cihazı.	15
3.1: Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı ve elastomerik katkıli denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması MFI ve darbe dayanımı bar grafiğı.	19
3.2: Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı ve Eo katkıli denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzama MFI ve darbe dayanımı bar grafiğı.	20
3.3: Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının (a) 5000, (b) 10000 ve (c) 20000X büyötmeli SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	22
3.4: a) Eo5, (b) Px5, (c) Eo10 ve (d) Eo20 formül çalışmalarının 10000 büyötmeli SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	23
3.5: Dikünil peroksit katkıli denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzama, MFI ve darbe dayanımı bar grafiğı.	24

3.6:	Dikünil peroksit ve dialkil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzama, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	25
3.7:	Silan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	28
3.8:	Titanat ve silan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	29
3.9:	(a) Dc0,3, (b) Si1, (c) Si2 ve (d) Si3 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	32
3.10:	(a) Ti1,5 ve (b) Si1Dc0,1 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	32
3.11:	Etilen oktan, silan ve titanat katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	33
3.12:	Etilen oktan ve silan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	35
3.13:	Fiziksel uyumlaştırıcılar ve dikünil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	36
3.14:	Elastomerik katkılar ve silan katkılı numunelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	37
3.15:	Silan ve dikünil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	38
3.16:	Etilen oktan, silan ve dikünil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	39
3.17:	Etilen oktan, silan, dikünil peroksit ve dialkil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	40
3.18:	(a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Eo5Si1, (c) Eo5Si2, (d) Eo5Si3, (e) Eo5Si4 ve (f) Eo5Si5 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	43
3.19:	(a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Si1Dc0,1, (c) Eo5Si1 ve (d) Eo5Si1Dc0,1 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	44

3.20:	Silan ve çekirdeklendirici ajan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	46
3.21:	Etilen oktan, silan ve çekirdeklendirici ajan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.	47
3.22:	(a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Si1 ve (c) Si1Na0,3 denemelerinin 10000X büyütmeli SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	49
3.23:	(a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Eo5Si2 ve (c) Eo5Si2Na0,3 denemelerinin 10000X büyütmeli SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).	49

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ürün formülasyon kodlama tablosu.	9
3.1: Fiziksel uyumlaştırıcı katkılı numunelerin DSC analiz sonuçları.	21
3.2: Titanat ve silan katkılı denemelerin DSC analiz sonuçları.	30
3.3: Etilen oktan, titanat, silan ve dikümil peroksit katkılı denemelerin DSC analizleri.	42
3.4: Çekirdeklendirici ajan katkılı denemelerin DSC analiz sonuçları.	48

1. GİRİŞ

Plastikler hafiflik, sağlamlık, yüksek ısı ve elektrik yalıtımı, biyolojik ve hidrolitik etkilere karşı yüksek direnç gibi özellikler sağlaması ve düşük fiyatlara sahip olması sebebiyle hayatımızda kullanımı önem arz eden bir malzeme grubudur. Dünya genelinde yılda 322 milyon ton plastik üretilmektedir ve bu miktarın %40'ı ambalaj malzemelerinden oluşmaktadır. Üretilen plastiklerin %60'ı, ömrü sona erdikten sonra çöpe atılmakta veya doğada çevre kirliliği yaratmaktadır. 1950'den bu yana, dünya genelinde yaklaşık 8,3 milyar ton plastik üretilmiştir ve bu miktarın %60'ı çöpe atılmıştır. 2019 yılında yapılan bir çalışmada plastik atıklarının sadece %14'ü geri dönüştürüldüğü, %26'sının yakıldığı ve geri kalan %60'ı çöp olarak bertaraf edildiği görülmüştür. 2050 yılına gelindiğinde, denizlerdeki plastiklerin ağırlığı, balıkların ağırlığını geçeceği raporlanmaktadır [1].

Düşük toplama oranları, sınırlı sınıflandırma ve ayırma, geri dönüşüm altyapısının ve ekonomik teşviklerin yetersizliği, karmaşık ve tutarsız yönetmelikler ve geri dönüşüme karşı bilincin gelişmemiş olması, plastik geri dönüşümünün verimliliğini sınırlayan faktörler arasındadır [2]. Ürünlerin üretiminde birçok farklı polimer malzemenin kullanılması ve bunların ayrıştırılamaması durumunda bu atıkların polimerlerin harmanlama şeklinde kullanılması gerekmektedir.

1.1. Polimer Harmanları

Polimer harmanları, iki veya daha fazla farklı polimerin mekanik, termal veya diğer özelliklerini birleştirerek istenen birleşim özelliklerine sahip yeni malzemeler elde etmek için veya birbiri içerisinde ayrımı mümkün olmayan polimer atıkların bir arada kullanıldığı sistemlerdir. Bu harmanlar, beyaz eşya, otomotiv gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer harmanlarının avantajları arasında daha iyi mukavemet, esneklik, dayanıklılık, kimyasal direnç ve sıcaklık dayanımı olarak sayılabilir. Ayrıca, daha düşük maliyetli olabilirler, çünkü bileşen polimerlerin daha ucuz olabilecekleri veya geri dönüşümlü olabilecekleri seçilebilir. Bununla beraber polimer harmanlarının mekanik, termal dayanım gibi gelişmiş son ürün özellikleri polimerlerin birbiri içerisinde iyi karışmasına yani uyumlu olmasına bağlıdır. Polimer harmanının arasındaki uyumluluk termodinamik olarak Gibbs-

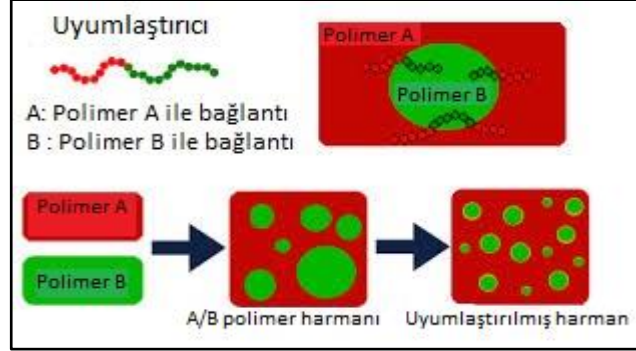
Helmholtz denklemine göre analiz edilmektedir (Denklem 1.1). Burada ΔG_{mix} karışımın Gibbs serbest enerjisi, ΔH_{mix} karışımın entalpi değişimini, T sıcaklığı ve ΔS_{mix} karışımın entropi değişimini ifade etmektedir.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.1)$$

Polimerlerin birbiri içinde iyi karışabilmesi için $\Delta G_{mix} < 0$ olmalıdır. ΔG_{mix} 'in negatif olabilmesi için ΔH_{mix} 'in sıfır veya sıfırdan küçük veya $T.\Delta S_{mix}$ 'ten daha az olması gerekir. Sıcaklık da sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan entropi değişimi de pozitif değerler almaktadır. Bununla beraber polimer çözeltilerinde entropi artışı küçük molekülü maddelerin çözünmesindeki entropi artışından daha düşüktür [3]. Çünkü küçük molekülü maddelerin entropi değişimi moleküllerinin daha fazla hareket kabiliyetine sahip oldukları için daha yüksektir. Polimer çözeltilerinde ise entropi değişiminin ΔG_{mix} 'e etkisi fazla değildir. Bu nedenle polimerlerin çözünürlüğü daha çok ΔH_{mix} 'e bağlıdır. ΔH_{mix} de polimerler arasındaki her polimer karışım için karakteristik Flory etkileşim parametresine (χ) bağlıdır. χ parametresi çoğu polimerler için oldukça düşük olduğu için ($\sim 0,01$) birbiri içinde karışma ancak polimerlerin düşük molekül ağırlıkları için geçerlidir. Bundan dolayı ürünlerin üretiminde kullanılan çoğu ticari polimerler arasında uyumsuzluk bulunmaktadır. Gelişmiş özelliklere sahip polimer harmanları veya ayrıştırılamayan polimer atıklarının kullanılması durumunda oluşan polimer harman sistemlerinde bu uyumsuzluk kaynaklı görülen faz ayrımlarının oluşması nedeniyle malzemelerin özelliklerinde büyük düşüşler meydana gelmektedir [4]. Polimerler arasında uyumluluğu deneysel olarak gözlemlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi yöntemler yer alırken, mekanik özelliklerdeki değişimi gözlemlemek için çekme ve darbe testleri kullanılmaktadır.

Polimer harmanlarının uyumluluğunu artırmak için uyumlaştırıcı (kompatibilizör) adı verilen malzemeler kullanılmaktadır. Uyumlaştırıcılar, birbiri içinde karışmayan polimerler arasındaki ara yüzey gerilimini azaltıp yapışmayı artırarak ara faz hacmini artırarak uyumluluğu artırır. Bu uyumlaştırıcı maddeler, karışmayı artırarak ve polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak karışımın mekanik özelliklerini artırabilirler. Bu mekanizma, polimerlerin moleküler düzeyde dağılımını etkileyerek polimerler arasındaki uyumsuzluğu azaltır ve mekanik özelliklerini artırır.

Uyumlaştırıcıların etkinliği, polimerlerin kimyasal yapısı, molekül ağırlığı, kristallik derecesi ve ara yüzey alanı gibi faktörlere bağlıdır [5]. Uyumlaştırma fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

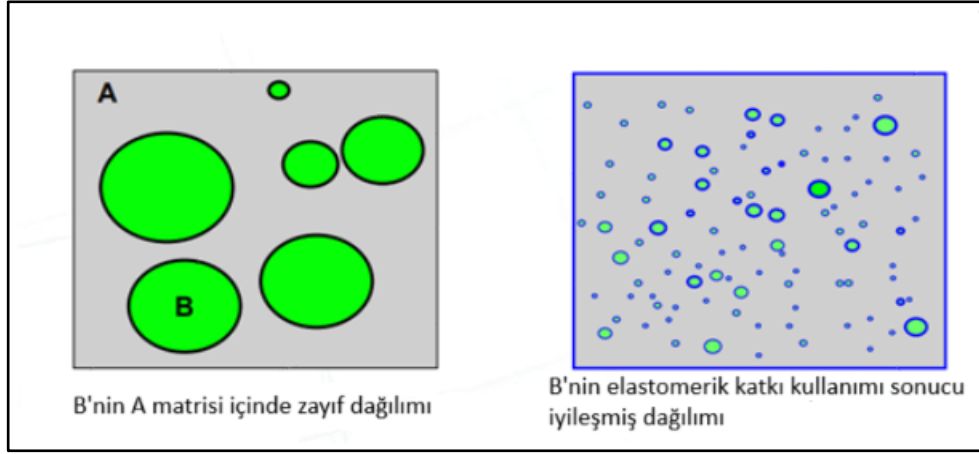


Şekil 1.1: Harmanların uyumlaştırılmasının şekilsel gösterimi.

1.2. Fiziksel Uyumlaştırma

Fiziksel uyumlaştırma, kimyasal bir reaksiyon oluşmadan uyumlaştırıcıların iki polimerle de uyumlu kısımlar içererek ara faz hacmini artırdığı fazlar arasındaki gerilim azaltıldığı bir yöntemdir. Bu uyumlaştırıcı maddeler arasında iki polimer fazına da uyum sağlayabilen etilen-metilakrilat, etilen-vinil asetat ve etilen-akrilat kopolimerleri gibi fonksiyonel grupları olan polar bileşikler sıklıkla kullanılmaktadır [6]. Fiziksel uyumlaştırma için aynı zamanda tarafında ara yüzey yapışmalarını iyileştirmek için oluşan dağınık fazların arasına bariyer görevi gören elastomerik katkılar kullanılmıştır. Böylelikle uyumsuz olarak görülen bu faz yapısındaki dağılmış, şekilsiz fazlar daha küçük ve yuvarlak şekilli fazlara çevrilebilmektedir.

Etilen propilen dien monomer (EPDM), etilen vinil asetat (EVA), stiren-butadien-stiren (SBS), stiren-etilen-bütülen-stiren (SEBS), Stiren-izopren-stiren (SIS) gibi elastomerler bu amaçla sıkça kullanılan uyumlaştırıcı malzemeler arasındadır [7]–[13].

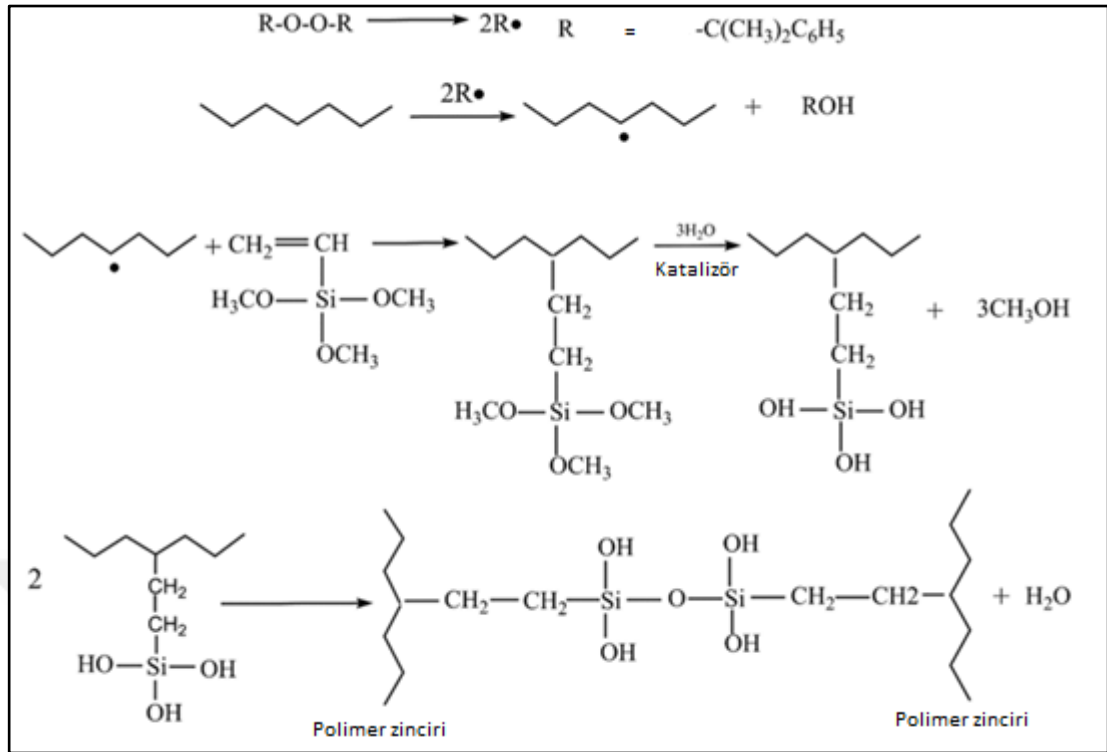


Şekil 1.2: Elastomerik katkı kullanımı öncesi ve sonrası faz morfolojisi değişiminin şematik gösterimi.

Fiziksel uyumlaştırma, düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Fiziksel uyumlaştırma yöntemi, polimer karışımlarının sadece mekanik ve termal özelliklerini değil, aynı zamanda optik, elektriksel ve manyetik özelliklerini de iyileştirebilmektedir [15].

1.3. Kimyasal Uyumlaştırma

Uyumsuz olan bu karışımlardaki fazlar arasındaki zayıf ara yüzey yapışması genellikle zayıf mekanik özelliklere ve sınırlı uygulamalara neden olur. Bu kısıtlamayı aşmak için, kimyasal değişiklikler reaktif işlem yoluyla etkili bir yöntem olarak geliştirilmiştir, böylece polimerler ve uyumlaştırıcı fazları arasında kovalent bağlar oluşarak daha kararlı ve güçlü bir ara yüzey elde edilir. Bu yöntem, polimer karışımlarının mukavemet, esneklik gibi mekanik özelliklerini artırmaktadır. Kimyasal uyumlaştırma polistiren (PS), poli(metil metakrilat) (PMMA), polipropilen (PP) ve etilen vinil asetat (EVA) gibi polimerlerin kullanımını içermektedir. Reaktif gruplar arasında epoksi, maleik anhidrit, silan, peroksitler gibi gruplar yer almaktadır [5], [13], [16], [17]. Kimyasal uyumlaştırmanın bir örneği olarak radikal oluşumu sonrası silan ve radikalın etkileşime girip polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturarak bu karışımların arasında bir kovalent bağ oluşturmaktır. Şekil 1.3'de bu reaksiyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1.3: Silan çapraz bağlı polimer zincirlerinin olası reaksiyon mekanizması

Kristallenme ve Çekirdeklenme Ajanı

Polimerlerin kristallenmesi, moleküler zincirlerinin kısmi hizalanmasıyla ilişkili bir işlemdir. Bu zincirler birlikte katlanır ve “sferülit” adı verilen daha büyük küresel yapılar, bu yapılar da “lamel” adı verilen düzenli tabakalar oluşturmaktadır. Polimerler, eriyik halden veya çözeltiden soğutma suretiyle, mekanik gerdirme yoluyla kristalleşebilmektedir. Kristalleşme, polimerin optik, mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini iyileştirmektedir [19].

Kristalleşme, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki sürece ayrılır. Çekirdeklenme ise klasik teoriye göre indüksiyon ve kararlı olmak üzere iki sürece ayrılır. Kararlı dönem, çekirdeklerin durağan hale geldiği süreçtir. İndüksiyon periyodu ise çekirdeklenme kararlı periyoda ulaşana kadar geçen süreçtir. Çekirdeklenme ise tür olarak ikiye ayrılmaktadır. Birisi homojen çekirdeklenme, diğeri ise heterojen çekirdeklenmedir. Homojen çekirdeklenme, saf aşırı soğutulmuş eriyikte küçük kristal faz bölgelerinin doğum sürecidir. Heterojen çekirdeklenme, yüzeyler üzerinde veya yakınında küçük kristal bölgelerin doğum sürecidir. Eriyikten

kaynaklanan çoğu çekirdeklenme heterojen çekirdeklenmedir. Heterojen çekirdeklenme durumunda, eriyik heterojenlik veya safsızlık içerir. Çekirdeklenmeyi hızlandırmada yüksek performansa sahip özel malzemeler, endüstride çekirdeklenme ajanları olarak adlandırılır. Polimer malzemelerin performanslarını iyileştirmek için sıklıkla bu ajanlar kullanılmaktadır [20], [21].

Çekirdeklenme ajanları, bir polimerdeki kristalleşme bölgelerinin sayısını artırır, bu da genel kristalleşme hızında bir artışa ve fazdaki yapıların boyutunda azalmaya neden olur. Çekirdeklenme ajanları, kristaller arası bağlantılar ve daha küçük fazlar aracılığıyla polimerin darbe mukavemetini, çekme mukavemetini ve berraklığını geliştirir, kırılabilirliğini azaltır. Çekirdeklenme ajanları aynı zamanda, ürün daha kısa soğutma süreleri gerektirdiğinden, ürün döngü süresini de azaltır [22].

Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Plastikler günümüzde her gün kullanmakta olduğumuz birçok üründe almaktadır. Bu kadar yüksek oranda kullanılan bir malzeme doğada bozulmadığı veya geri dönüştürülmediği durumda çevreye yüksek miktarlarda atık olarak geri dönmektedir. Geri dönüşüm ile çevremizde oluşabilecek bu atıkların oluşmasını engelleyerek yeniden kullanımı olanak sağlayacak ve oluşturacağı tahribatı yüksek oranda azaltacaktır. Karışık halde temin edilen ve birbirini içinde iyi karışmayan polimer atıkların işlenmesi sırasında elde edilen ürünler faz ayrışması yaparak üründe delaminasyona sebep olmasından ötürü kopma uzaması, darbe mukavemeti gibi mekanik özelliklerinde zayıf kalmakta ve geri dönüştürülmüş harman halinden daha düşük özelliklerde olmaktadır. Bu çalışmada da polipropilen/yüksek yoğunluklu polietilen (PP/YYPE) ambalaj atıklarının işlenmesinin ardından birbiri ile uyumsuz olması kaynaklı faz yapılarındaki heterojen dağılım sonucu elde edilen delamine yapının ortadan kaldırılmasını temel almaktadır. Daha homojen bir karışım elde etmek için YYPE ve PP arasındaki ara yüzey yapışmalarını iyileştirmek, bunun için de fiziksel ve/veya kimyasal uyumlaştırıcılar kullanılması gereklidir [23], [24].

Çalışmalar kapsamında delamine yapıdaki PP/YYPE temelli atıkları reaktif ve reaktif olmayan uyumlaştırma yöntemleri ile uyumlaştırılarak ve katma değeri yüksek poliolefin esaslı atıklar haline getirilerek orijinal PP hammaddesi yerine kullanılması hedeflenmektedir [25], [26].

Etilen oktan, etilen propilen dien monomer, etilen vinil asetat ve rastgele etilen dağılımlı izotaktik propilen tekrar birimleri gibi elastomerik katkıların kullanılması ile fiziksel uyumlaştırma yapılırken, dikünil peroksit, dialkil peroksit, titanat, silan gibi katkıların kullanılarak kimyasal uyumlaştırma gerçekleştirilmiştir [27], [28]. Ayrıca yapılan bu çalışmada fiziksel uyumlaştırıcıların mekanik özellikleri düşürmekteki etkisini azaltmak için çekirdeklendirici ajan kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Polimerin erime sıcaklığı, kristal hızı, tokluk, darbe dayanımı ve esneklik gibi mekanik özelliklerini iyileştirebilir. Ancak, alfa çekirdeklendirici ajanların dozajı ve işlem koşulları, polimerin mekanik özelliklerine farklı etkiler gösterebilir. Ayrıca, aşırı dozaj, polimerde çatlaklar, bozulmalar ve bozunma gibi olumsuz sonuçlara da yol açabilir. Bu nedenle, alfa çekirdeklendirici ajanların kullanımı özenle planlanmalı ve polimerin özellikleri ve uygulama koşulları göz önünde bulundurulmalıdır [29].

Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının özellikleri incelendiğinde 42 g/10 dk. MFI değerine, 0,91 g/cm³ yoğunluğa, 3,2 kJ/m² darbe dayanımına, 24,7 MPa çekme mukavemetine, 21,2 MPa akma mukavemetine, %3,8 akmada uzama, %40 kopmada uzama, 1070 MPa çekme modülüne ve 69 Shore D sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Geri dönüştürülmesi planlanan bu malzemelerden otomotiv, beyaz eşya gibi katma değeri yüksek dayanıklı tüketim mallarının üretilmesinde kullanılabilmesi darbe dayanımı ve kopmada uzama değerlerini yükseltmemiz gerektiği açıkça görülmektedir. Atıkların ticari olarak kullanılabilmesi için uygun mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Çalışmadaki hammaddemizden belli katkılı formülasyonlar oluşturarak orijinal PP hammaddesi yerine kullanılması başlıca hedeftir. Böyle bir hedef için referans değer aralığı belirlenmesi şarttır. Bu yüzden birçok ticari referans aralığına hitap edebilmesi için darbe mukavemeti değerini minimum 4 kJ/m² olması, yüzde kopma uzaması değerinin minimum %100 olması, çekme mukavemetinin minimum 22 MPa olması ve eriyik akış indeksi (MFI) değerinin ise minimum 15 g/10 dk olması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalardan yola çıkarak farklı özelliklerdeki elastomerlerin, kimyasal uyumlaştırıcıların ve katkıların mekanik özelliklere nasıl etki ettiğini tartışılacaktır.

PP/YYPE harmanlarının tüm formülasyon çalışmaları eş yönlü dönen çift vidalı ekstrüderlerde gerçekleştirilmiştir ve yapılan tüm formüller kuru karışım halinde tek bir ana dozotörden verilmiştir. Granül halinde elde edilen nihai hammaddeler enjeksiyon cihazı ile testler için uygun ölçülerde baskılar oluşturulmuştur. Yapılan her

formül çekme, darbe ve MFI testlerine tabii tutulmuştur. İlgili görünen formüllerin ise DSC ve SEM analizleri alınmıştır.

DSC analizlerinden elde edilen grafiklere göre YYPE ve PP için farklı erime pikleri elde edilse de soğuma esnasında elde edilen kristalizasyon pikleri çakışmaktadır. Bu yüzden kristalizasyon entalpisi hesabı tek pik üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da karışık halde temin edilen ve birbiri içinde iyi karışmayan PP-YYPE ambalaj ve hijyen atıklarının birbiri ile fiziksel ve/veya kimyasal yöntemlerle uyumlaştırılarak başarılı bir şekilde işlenmesi sağlanarak atık polimer karışımının otomotiv ve beyaz eşya gibi dayanıklı tüketim ürünlerinin üretiminde kullanımına uygun hale getirilerek ürünün katma değeri artırılmıştır.



2. DENEYSEL YÖNTEM

Çalışmalarda formüllerin daha net anlaşılması için kodlama tablosu oluşturulmuştur. Oluşturulan bu kodlama geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının içerisine katılan ürünün formülünü vermektedir. Kod ve yanında gelen sayı yüzde oranda kullanılan katkının miktarını vererek daha anlaşılır olmasını sağlamıştır. Kodlar, kodlara karşılık gelen ürünler ve örnek kodlama Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Ürün formülasyon kodlama tablosu.

Katkı Kodu	Açıklama
PP-YYPE	Geri dönüştürülmüş polipropilen/yüksek yoğunluklu polietilen harmanı
Eo	Etilen oktan kopolimeri (LG POE LC 160)
Se	Stiren-etilen-bütülen-stiren (SYM Elastomer Symflex TPV)
Ep	Etilen propilen dien monomer (EPDM) (Mitsui 3092 PM)
Px	Rastgele etilen dağılımlı izotaktik propilen tekrar birimleri (Vistamaxx 6102)
Py	Rastgele etilen dağılımlı izotaktik propilen tekrar birimleri (Vistamaxx 6202)
Ev	Etilen vinil asetat (EVA) (LD 728)
Dc	Dikünil Peroksit (Peroxan DC)
Da	Dialkil Peroksit (Pergaprop HX-20 PP)
Si	Silan (AX2292 Silmalink)
Ti	Titanat (Ken-React Ken-React® Caps® Kpr® 12/LV)
Na	Çekirdeklendirici Ajan (Hyperform HPN-68L)
Örneklendirme	Formüle karşılık gelen kod
%95 PP-YYPE %5 LG POE	Eo5
%94,7 PP-YYPE %5 EVA %0,3 Dikünil peroksit	Ev5Dc0,3
%91 PP-YYPE %5 LG POE %4 Silan	Eo5Si4
%93,5 PP-YYPE %5 LG POE %1,5 Titanat	Eo5Ti1,5
%98,9 PP-YYPE %1 Silan %0,1 Dikünil peroksit	Si1Dc0,1

2.1 Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri

PP-YYPE üretim sonrası ambalaj atıklarından, tek vidalı geri dönüşüm ekstrüderi kullanılarak plastik granüller elde edilmiştir. %40 PP ve %60 YYPE içeriğine sahip geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanları, 42 g/10 dk. MFI, 3,2 kJ/m²

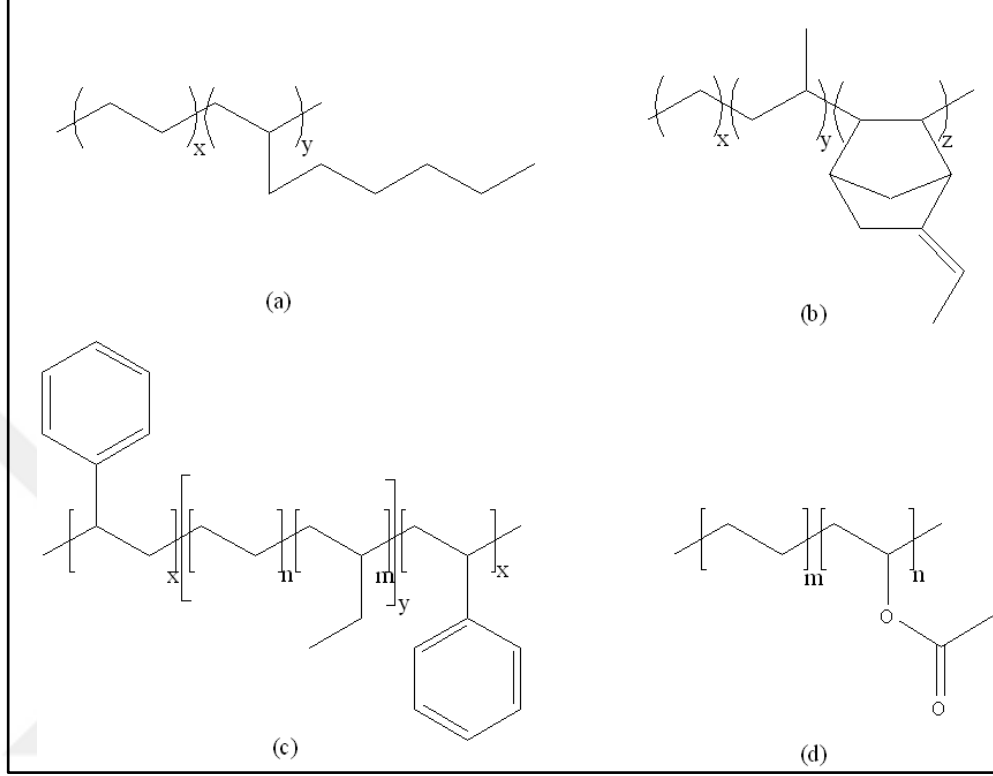
Izod çentikli darbe dayanımı, %40 kopmada uzama değerine sahiptir. Fiziksel uyumlaştırıcı olarak; EPDM (Mitsui 3092 PM), etilen oktan kopolimeri (LG POE LC 160), EVA, rastgele etilen dağılımlı izotaktik propilen tekrar birimleri (Vistamaxx 6102 ve Vistamaxx 6202) ve PP bazlı SEBS (SYM Symflex S 5 Shore A) malzemeleri kullanılmıştır. Kimyasal uyumlaştırıcı olarak; Silmalink firması tarafından AX2292 silan, Kenrich Petrochemicals firmasına ait Ken-React Ken-React® Caps® Kpr® 12/LV titanat, Pergan firmasına ait Peroxan DC dikünil peroksit ve HX-20 PP dialkil peroksit kullanılmıştır. Çekirdeklendirici ajan olarak; Milliken firması tarafından, HPN 68L çekirdeklendirici ajan kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Geri dönüşüm öncesi PP-YYPE fireleri.

LG Chem firmasından LG POE LC 160 ticari adıyla granül olarak temin edilen etilen oktan kopolimeri 0,5 g/10 dk. MFI ve 0,863 g/cm³ yoğunluk değerine sahiptir. ExxonMobil firmasından Vistamaxx 6102 ve Vistamaxx 6202 ticari adlarıyla granül olarak tedarik edilen izotaktik propilen tekrar birimlerinin arasında rastgele dağılımlı etilen içeren bir yapıdır ve sırasıyla 1,4 g/10 dk. ve 9,1 g/10 dk. (MFI; 190 °C, 2,16 kg) MFI değerine, %16 ve %15 etilen içeriğine ve 0,862 g/cm³ yoğunluk değerine sahiptir. LD 728 ticari adıyla yine ExxonMobil firmasından granül olarak tedarik edilen etilen vinil asetat 2,0 g/10 dk. (MFI; 190 °C, 2,16 kg) MFI değerine, %18,2

vinil asetat içeriğine ve 0,943 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Symflex TPV ticari adıyla Symplast firmasından granül olarak tedarik edilen poliolefin fazının içerisinde dağılmış dinamik olarak vulkanize edilmiş bir elastomerdir.

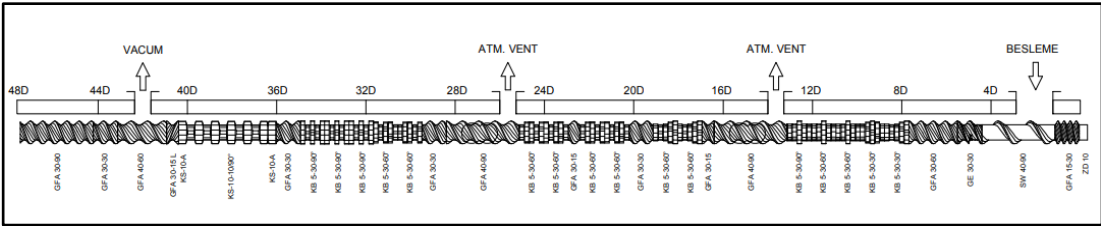


Şekil 2.2: (a) Etilen oktan kopolimeri (b) EPDM, (c) SEBS ve (d) EVA elastomerik katkılarının kimyasal yapıları.

Kimyasal uyumlaştırma için kullanılan ürünler, Kenrich Petrochemicals firmasından Ken React CAPS KPR 12/LV ticari adıyla titanat birleştirici ajanı kullanılmıştır. %20 Ken React LICA 12 titanat içeriğine sahip bu uyumlaştırıcı granül formunda ve sarımtırak rengindedir (%19 alüminosilikat/ponza taşı bağlayıcı, %10 SiO₂, %50 doğrusal düşük yoğunluklu polietilen). AX 2292 ticari adıyla Silma firmasından tedarik edilen silan, %50 vinil trietoksi silan aktif içeriğe sahiptir. Peroxan DC ticari adıyla Univasolutions firmasından tedarik edilen dikünil peroksit, minimum %99 peroksit, %5,86 aktif oksijen oranına sahip, %99 kristalin doğal ve sentetik kauçuk ve poliolefinlerin çapraz bağlanması için kullanılır. Peroxan DC ayrıca toz halinde kullanılmaktadır. Pergaprop HX-20 PP ticari adıyla Univar Solutions firmasından tedarik edilen dilalkil peroksit yaklaşık %20 peroksit ve %2,2 aktif oksijen içeriğine sahip polipropilen esaslıdır. Pergaprop HX-20 PP masterbatch formunda



çekirdeklendirici ajan katkılarının kimyasal yapıları.

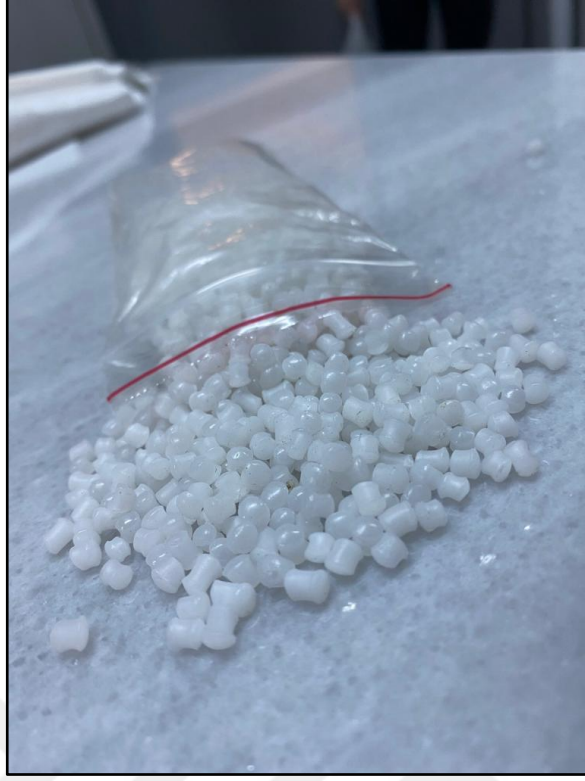


Şekil 2.4: Formül çalışmalarında kullanılan ekstrüderin vida konfigürasyonu.

Çalışmalarda kullanılan ekstrüder Monomex firması tarafından yapılmış Poex T27 marka aynı yönlü çift vidalı ekstrüderdir. Ekstrüderin sahip olduğu vida çapı 27 mm ve L/D oranı 48:1 oranına sahip çift vidalı laboratuvar ekstrüderi numune çalışmaları için kullanılmıştır. Bu ekstrüderde üç gravimetrik ana besleyici, iki gravimetrik yan besleyici, gaz giderme ünitesi, su banyosu ve sabit uzunlukta peletleyici bulunur. Kapalı varil sisteminde ek sıcaklık ve basınç ölçüm noktaları bulunur. ± 1 °C hassasiyete sahip 13 sıcaklık bölgesi vardır. Çalışmalarda kullanılan bölge sıcaklıkları sırasıyla 70, 170, 180, 185, 190, 195, 195, 200, 200, 205, 210, 215, 200 °C'dir. Polimerik malzemeler, sıcaklık ve basıncın etkisiyle varillerde erir. Birleştirme sırasında oluşan gazlar çıkarılır ve bir gaz giderme ünitesi 12. namlu bölgesindeki hortumlarla vakum pompasına bağlanır. Kalıp, ekstrüderin ön ucunda beş telli bir delik ile gerçekleşir. Polimer eriyiği ekstrüderden çıkarlar sonra su banyosuna soğutulur ve sabit uzunluktaki peletleyici veya doğrayıcı ile granül eldesi sağlanır. Kullanılan ekstrüder, birleştirme işlemi için yüksek kesme ve yüksek kalış süresi ile iyi erime ve karıştırma sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 2.5: Çalışmalarda kullanılan Poex T27 marka modelli çift vidalı ekstrüder.



Şekil 2.6: Geri dönüşüm sonrası PP-YYPE harmanının granül hali.

Çalışmalarda kullanılmak üzere mevcut; Arburg Allrounder 305 ECO marka plastik enjeksiyon makinesi ile formül çalışmaları sonrası elde edilen granüllerin çekme, darbe, DSC, SEM analizlerine hazır numuneler elde edebilmek için plastik enjeksiyon baskıları yapılmıştır. Enjeksiyon 1 meme, 1 ön, 2 orta, 1 arka ve 1 boğaz olmak üzere 6 sıcaklık bölgesi vardır. Bu bölge sıcaklıkları sırasıyla, 195, 200, 205, 205, 210 ve 55 °C'dir. Ayrıca makine yağ sıcaklığı 55 °C'dir. Enjeksiyon baskı sonrası test barları 2 saat boyunca desikatör içerisinde şartlandırmaya tabii tutulmuştur. Şartlandırma sonrası fiziksel ve mekanik testler yapılmıştır.



Şekil 2.7: Çalışmada kullanılan Arburg Allrounder 305 ECO marka enjeksiyon cihazı.

Çekme testi için alınan test çubukları ISO 527-2/1B/50 standardına uygun olarak elde edilip test edilmiştir. Darbe testi için alınan çubuklar ISO 180/1A standardına uygun olarak elde edilip test edilmiştir. DSC analizleri için baskı parçalarından küçük bir numune almak yeterli olduğundan ince baskı taraflarından numune elde edilip analize tabii tutulmuştur. SEM analizleri için yine baskıdan alınan tek papyonlu çubuklar SEM analizlerine tabii tutulmadan önce sıvı azot ile soğutulup kırarak kesit numunesi alınmıştır.

2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu

2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Termal Analizi

Atıkların ve geri dönüşüm sonrası elde edilen örneklerin termal özelliklerinin karakterizasyonu ve bu özelliklere bağlı yapısal bileşimlerinin tayini için ISO 11357-3:2018 standardına uygun olarak Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün ölçümler, örneklerin termal bozulmasını engellemek için

50 mL/dk azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Alüminyum bir kroze içerisindeki 9-10 mg ağırlığındaki numuneler, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C'ye ısıtılmış ve örneklerin termal geçmişini silmek amacı ile bu sıcaklıkta 5 dk beklenildi. Daha sonra kristalizasyon davranışlarının karakterizasyonu için örnekler 5 °C/dk hız ile 23 °C'ye soğutulmuştur. Bu soğutma sürecinde, örneklerin kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ile buna karşılık gelen kristalizasyon entalpileri (ΔH_c) belirlendi. Eriyik kristalleşme davranışı olarak da tanımlanabilen bu sürecin sonrasında, numuneler 5 dakika süre ile 23 °C sıcaklık değerinde bekletilmiş ve 5 °C/dk ısıtma hızı ile tekrar 300 °C'ye ısıtılmıştır. Bu ısıtma sürecinde ise örneklerin erime sıcaklığı (T_m) ile buna karşılık gelen erime entalpi değişimleri (ΔH_m) tespit edildi.

Kristalizasyon yüzdesinin hesaplanması aşağıda verilen denkleme göre gerçekleştirilmiştir.

$$\%Kristalizasyon = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \right) * 100 \quad (2.1)$$

ΔH_m^0 terimi polimerin %100 kristal olması durumunda erime entalpi değişimini temsil eder. Polipropilen için bu değer 207 J/g, polietilen için ise 293,6 J/g'dır [30].

2.2.2. Çekme ve Darbe Testleri ile Mekanik Özellik Analizi

Örneklerin çekme mukavemeti, elastisite modülü ve kopma uzaması gibi yapısal uygulamalar için önem arz eden mekanik özellikleri LLYOD LRX Plus çekme cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ISO 527-2:2012 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Testlerde 50 mm/dk çekme hızı uygulanmış olup her örnek için en az 5 farklı test numunesi kullanılmıştır. Izod çentikli darbe mukavemet değeri ise Instron Ceast 9050 marka darbe dayanımı ölçüm cihazı ile ISO 180:2019 standardına göre gerçekleştirildi. Testler sürekli üretime uygun olması için şartlandırma süresi 30 dakika olarak alınmış ve tüm yapılan mekanik testler bu şartlandırma sonrası teste tabii tutulmuştur. Çekme çubukları boyutları ise ISO 527-2'deki Tip 1B'ye göre kalıplanmıştır.

2.2.3. Eriyik Akış İndeksi Ölçümü ile Fiziksel Özellik Analizi

Örneklerin fiziksel özellik analizleri altında, eriyik akış indeks (MFI) değerleri Ceast MF20 marka MFI test ölçüm cihazı ile ISO 1133-1:2012 standardına göre gerçekleştirildi.

2.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Faz Analizi

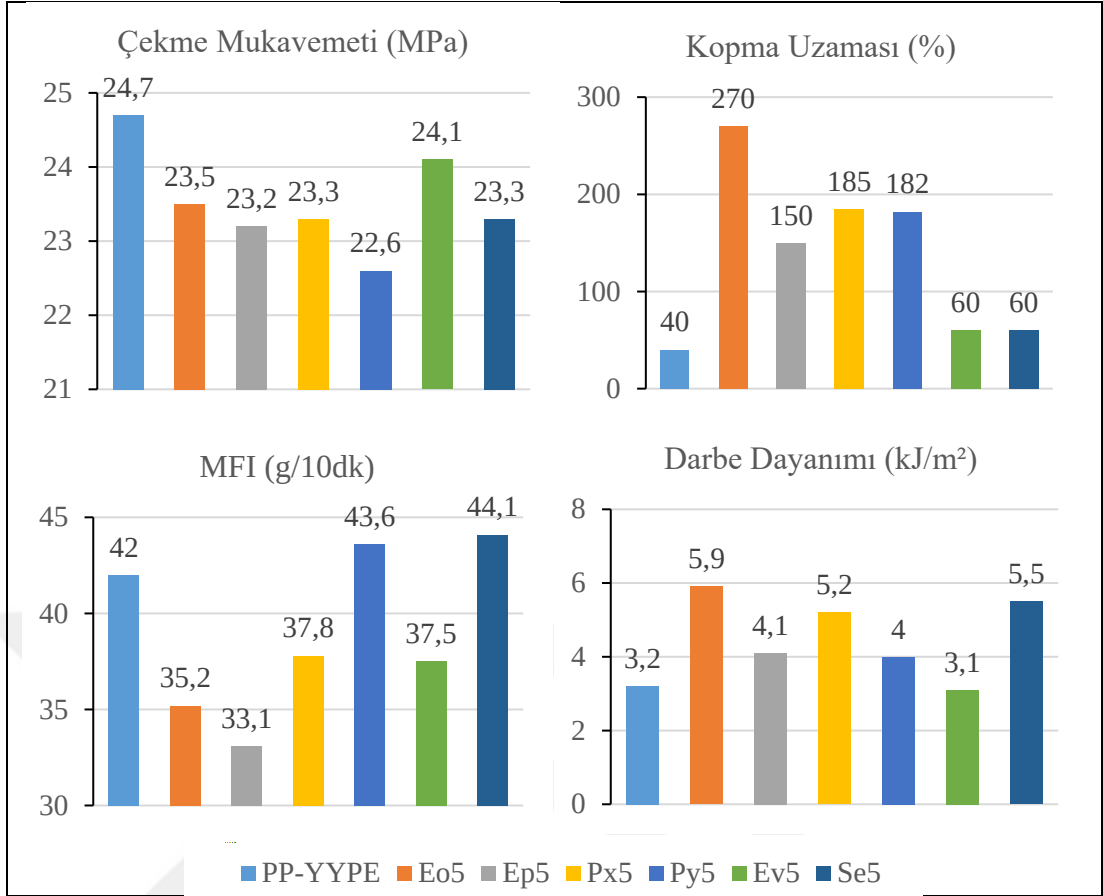
Hazırlanan örneklerin kesitlerinin mikroyapısal incelemesi için bir Philips XL30 SFEG (North Billerica, MA, ABD) Taramalı Elektron Mikroskobu kullanıldı. Örnekler sıvı nitrojene daldırıldıktan sonra kırılarak kesitsel örnek görüntüleri hazırlanmıştır. Şarj etkilerini önlemek için tüm numuneler altın bir tabaka ile kaplanmıştır. Kesit görüntüleri, 5 kV hızlanma gerilimi ile 5000X, 10000X ve 20000X büyütme oranlarında elde edildi. Numunenin temsili bir görüntüsü için en az 3 farklı bölge analiz edildi.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

3.1. Fiziksel Uyumlaştırma

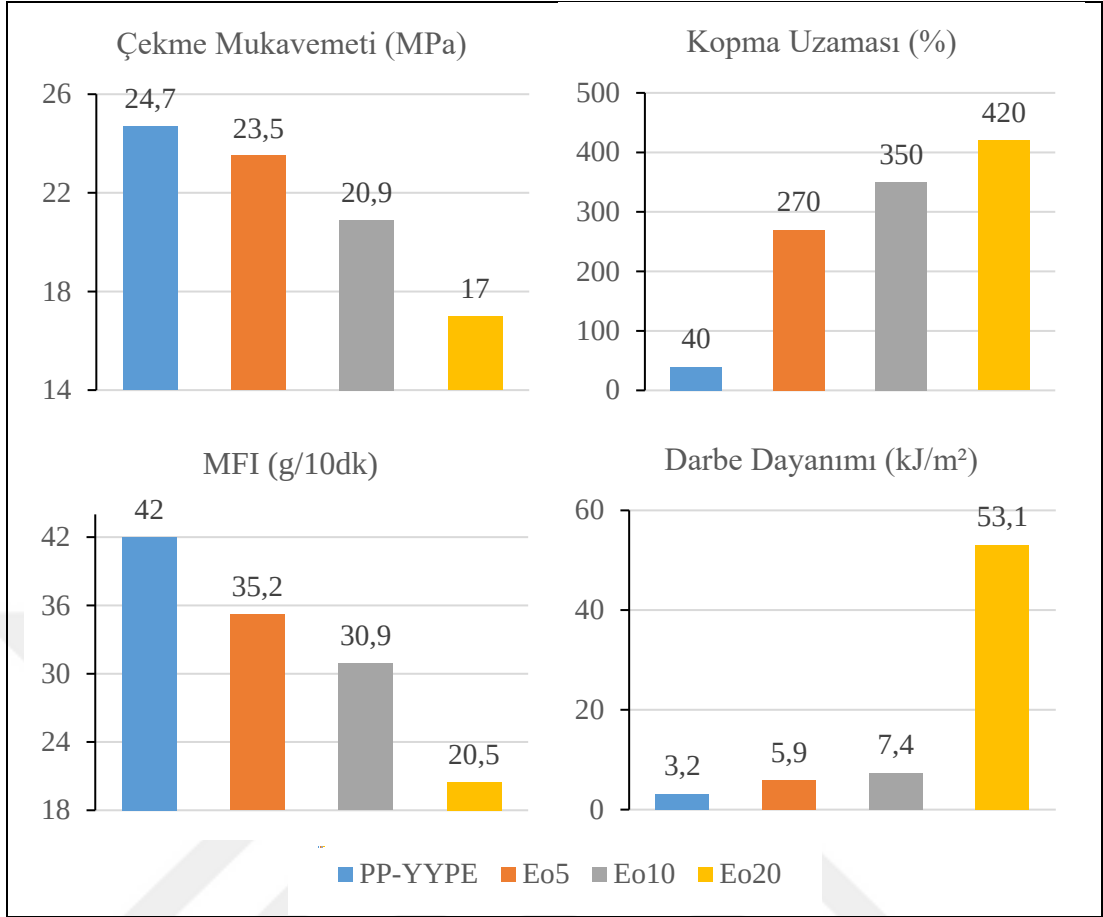
3.1.1. Fiziksel Uyumlaştırma Mekanik Analizler

Elastomerik katkıları beklenildiği gibi çekme mukavemeti değerinin azalmasına sebep olmuştur. En az azalma EVA (Ev) numunesinde görülmüştür. Her ne kadar bu grafikte Ev katkısının en etkin olduğu gözükse de darbe dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde referans aralığını sağlamadığı için bu ürünü etkili sayılmamaktadır. Bununla birlikte darbe dayanımı ve kopmada uzama miktarlarındaki artışlar gerçekleşmiştir. Px ve Py elastomerik katkılarının kimyasal olarak aynı olsa da, katkıların MFI değerleri birbirinden farklıdır. Px5 ve Py5 denemeleri incelendiğinde daha düşük MFI oranına sahip olan Px hammaddesi kullanılması sonucu hem kopma uzama hem de darbe dayanımında daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca çekme mukavemeti değerindeki düşüş Py5 denemesine göre daha azdır. Elde edilen sonuçlara göre darbe dayanımı en etkin şekilde arttıran ürün LG POE (Eo) olarak belirlenmiştir. Ayrıca aynı denemeler üzerinden yüzde kopmada uzama değerleri incelendiğinde yüzde kopmada uzama miktarını en çok arttıran ürün Eo olmuştur. Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı ve bu harmana Ep, Eo, Px, Py, Ev ve Se katkılarının %5 oran ile katılması ile elde edilen çekme mukavemeti kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı değerleri aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı ve elastomerik katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Mekanik test sonuçlarına göre fiziksel uyumlaştırma için kullanabileceğimiz en etkin katkının Eo olduğu saptanmıştır. Ayrıca bundan dolayı formüldeki Eo miktarının mekanik özelliklere etkisini incelenmek için %10 ve 20 katılarak iki ayrı deneme gerçekleştirilmiştir. Denemelere göre darbe dayanımı ve kopma uzaması miktarlarındaki artışlar gözlemlense de çekme mukavemetindeki büyük düşüş gerçekleşmiştir. Ayrıca katkı miktarının artması ile maliyetlerin artacağı da göz önüne alınmalıdır. Ayrıca elastomerik katkının oranının artışı ile darbe dayanımında artış gerçekleştiği gibi çekme mukavemetinde azalma görülmüştür. Hedeflenen minimum 22 MPa olan çekme mukavemeti değerinin 17 MPa değerine düşmesinden ötürü polimer harmana %20 oranında Eo ilavesi ile üretilen ürün artık kullanılabileceği sınıfa hitap etmemektedir.



Şekil 3.2: Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı ve Eo katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzama MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

H. P. Blom ve arkadaşları, PP/YYPE uyumsuzlukları tespiti, modifikasyon çalışmaları, karakterizasyon ve uyumlaştırma çalışmaları gibi çeşitli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Burada harmanların EVA veya EPDM fiziksel uyumlaştırıcılar kullanımı ile yapılan uyumlaştırma çalışmalarının olduğu gibi H. P. Bloom ve arkadaşlarının harmanlarının EVA veya EPDM fiziksel uyumlaştırıcılar kullanımında da yaptığı çalışmayla çıkan sonuçlarda aynı etkiler gözlemlenmiştir. Kendi çalışmalarımızda olduğu gibi bu çalışmalarda da malzemenin darbe dayanımı ve kopma uzamalarında artış gerçekleşmiştir [7], [12], [31], [32].

3.1.2. Fiziksel Uyumlaştırma Termal Analizler

Fiziksel uyumlaştırıcının termal olarak etkilerini incelemek için DSC cihazı kullanıldı. DSC analizleri kristalizasyon sıcaklığı, erime sıcaklığı, erime entalpisi ve kristalizasyon entalpileri değerlerini sağlayarak yorumlama imkânı tanımaktadır. Geri

dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı içerisine %10 ve %20 Eo katılarak DSC analizlerine tabii tutulmuşlardır. Eo kullanımı ile geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanlarının kristalizasyon sıcaklığı ve erime sıcaklıklarında belirgin bir değişim saptanmadı. Eo oranının artması ile kristalizasyon entalpisi, kristalizasyon yüzdesi ve erime entalpilerinde düşüş saptandı. Tablo 3.1’de DSC analiz sonuçları paylaşılmıştır.

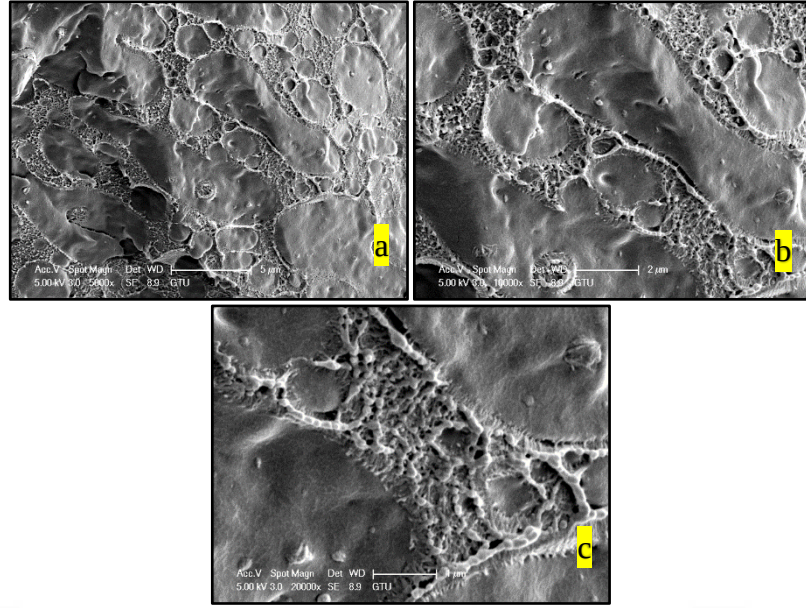
Nina Vranjes ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda elastomerik katkı ilavesinin PP üzerinde kristalleşme yüzdesinin arttığı vurgulansa da [11], kendi çalışmalarımızda PP kristalizasyon yüzdesinde yine bir elastomer olan Eo ilavesi ile birlikte düşüş gözlemlenmiştir. Vranjes’in çalışmasında katılan elastomer miktarı %5 ve 7 iken burada en az %10 elastomer içeren polimer harmanı çalışılmıştır. Düşük yüzdelerde elastomer katkısı çekirdeklenme ajanı olarak davranmış olabileceği gibi daha yüksek yüzdeli elastomer içeriğinde oluşan sterik engellenmeden ötürü polimer zincirleri kristal düzenlenme için yeterli alana sahip olmadığından kristallik yüzdesinin düşmüş olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 3.1: Fiziksel uyumlaştırıcı katkılı numunelerin DSC analiz sonuçları.

Numuneler	T _c (°C)	T _m (°C) (YYPE)	T _m (°C) (PP)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g) (%Krist- YYPE)	ΔH _m (J/g) (% Krist- PP)
PP-YYPE	115,97	129,67	161,93	117,10	76,61 (%26,1)	30,08 (%14,5)
Eo10	116,36	129,99	162,40	98,49	59,08 (%20,2)	27,79 (%13,4)
Eo20	116,99	129,97	162,12	94,37	60,15 (%20,4)	26,21 (%12,7)

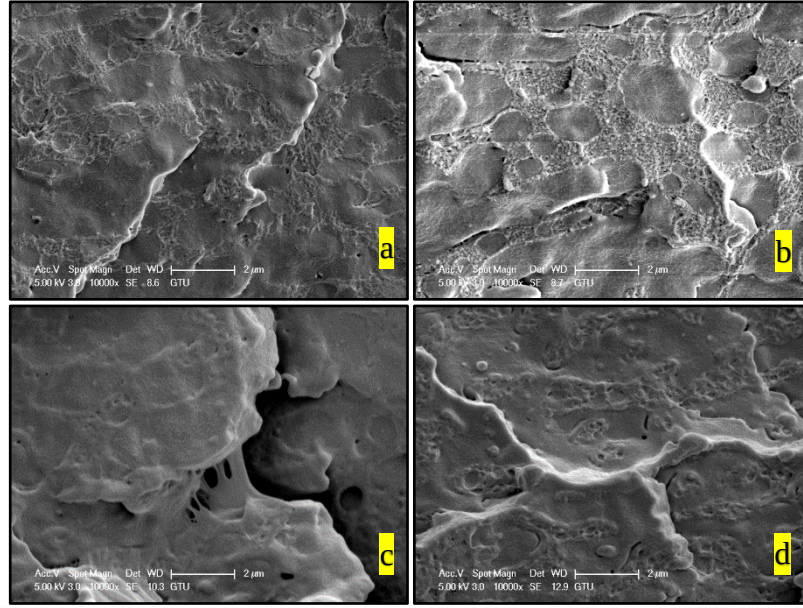
3.1.3. Fiziksel Uyumlaştırma SEM Analizleri

Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanındaki uyumsuzluğun morfolojik tespiti taramalı elektron mikroskobu ile faz yapılarının incelenmesi sonucu elde edilebilmektedir. Şekil 3.3’de geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı 5000, 10000 ve 20000X büyütme görüntüleri verilmiştir. Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanın faz yapısı incelendiğinde YYPE fazlarının (koyu renkli) faz yapısı içerisinde şekilsiz ve düzensiz dağıldığı görülmektedir. PP fazları (beyaz renkli) YYPE fazları etrafında dağılımı fazlar arasındaki uyumsuzluğu belirgin olarak göstermektedir.



Şekil 3.3: Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının (a) 5000, (b) 10000 ve (c) 20000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2 μm 'a eşittir).

Şekil 3.4'de Eo5, Px5, Eo10 ve Eo20 formül çalışmalarının SEM görüntüleri paylaşılmıştır. %5 Eo kullanılan formüllerin SEM görüntüleri incelendiğinde YYPE fazlarının küçülerek homojen dağılıma gösterdiği saptanmıştır. Fakat %5 Px kullanılan deneme de homojen dağılım tespit edilememiştir. Ayrıca %5 Eo uyumlaştırıcı kullanımı ile beraber YYPE fazları faz yapısında daha gömük bir şekilde yer almıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde %10 Eo katkılı polimer harmanının en iyi dağılıma sağladığı görülmektedir. YYPE fazları daha küçük, gömük ve homojen dağılmıştır. Fiziksel uyumlaştırıcıların kullanımı ile beraber fiziksel uyumlaştırıcılar ekstrüzyon sırasında YYPE fazlarının etrafında toplanarak bariyer görevi sağlar. Bu bariyer YYPE fazlarının birleşmesini önler ve daha küçük ve homojen dağılmış YYPE fazları ortaya çıkar.



Şekil 3.4: (a) Eo5, (b) Px5, (c) Eo10 ve (d) Eo20 formül çalışmalarının 10000 büyütmeli SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).

Fiziksel uyumlaştırıcının faz yapısındaki etkisini daha iyi incelemek için uzama ve darbe değerlerinde en etkin sonucu gösteren Eo'nun %10 ve %20 kullanıldığı numunelerin SEM görüntülerinde %5 Eo kullanımdan %10 Eo kullanımına arttırıldığında YYPE fazlarının giderek küçüldüğü ve faz yapısına gömüldüğü buna bağlı olarak uyumluluğun arttığı saptandı. %20 Eo kullanımı ile beraber YYPE fazları %10 Eo kullanımına göre daha belirgin hale geldi. Ayrıca yüksek derece kullanım oranının mekanik özelliklerde azalma ve maliyette artış oluşturmaya da sebep olmuştur.

3.2. Kimyasal Uyumlaştırma

3.2.1. Kimyasal Uyumlaştırmanın Mekanik Özelliklere Etkisi

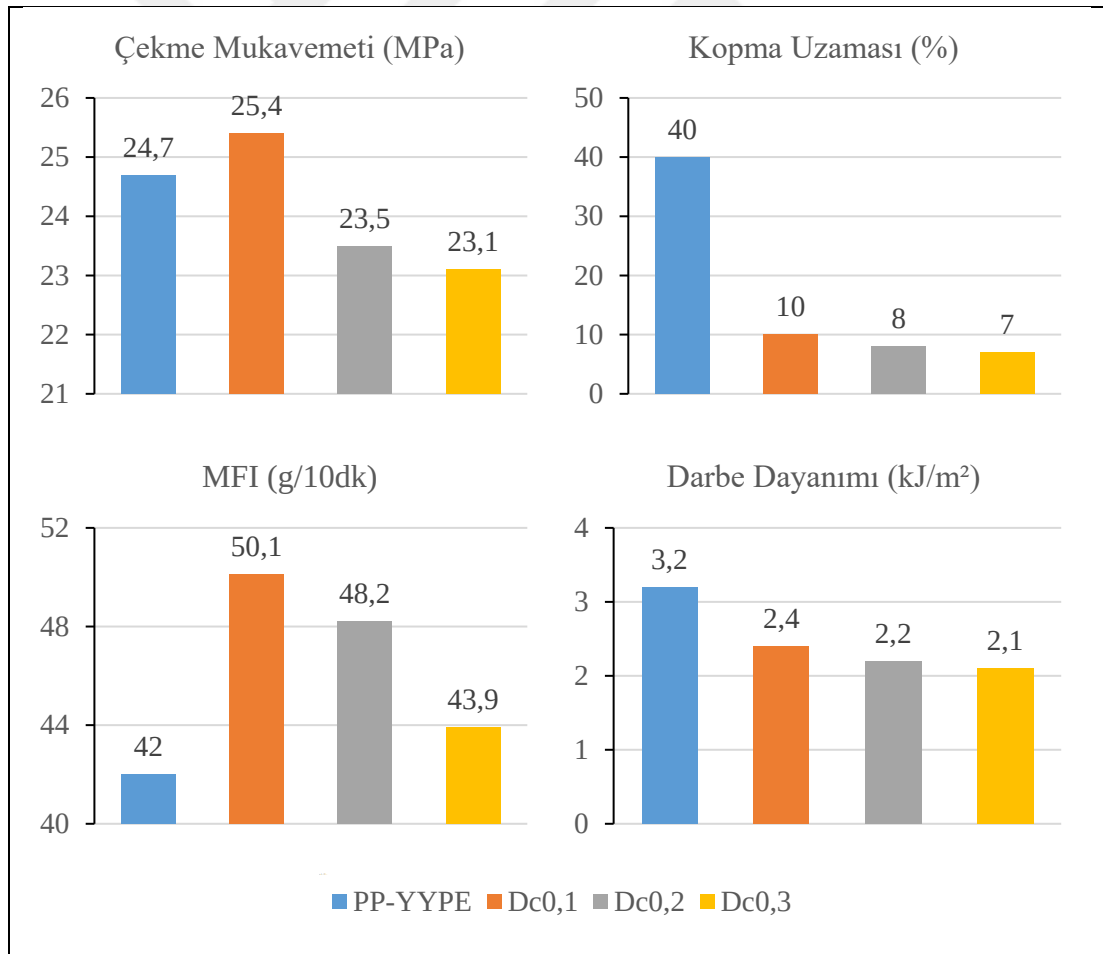
3.2.1.1. Peroksitler ile Uyumlaştırma

Fiziksel uyumlaştırma tarafında olduğu gibi kimyasal uyumlaştırma tarafında gerek uyumlaştırıcılar gerekse kimyasal katkılar ayrı ayrı ve beraber kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Dikümil peroksit (Dc) ve dialkil peroksitler (Da) literatürde de belirtildiği üzere radikaller oluşturarak polimer zincirleri arasında çapraz

bağlanma oluşturacağı için[33], [34] uyumlaştırmayı dolayısıyla son ürün özelliklerini artırması öngörüldüğü için denemeler gerçekleştirilmiştir.

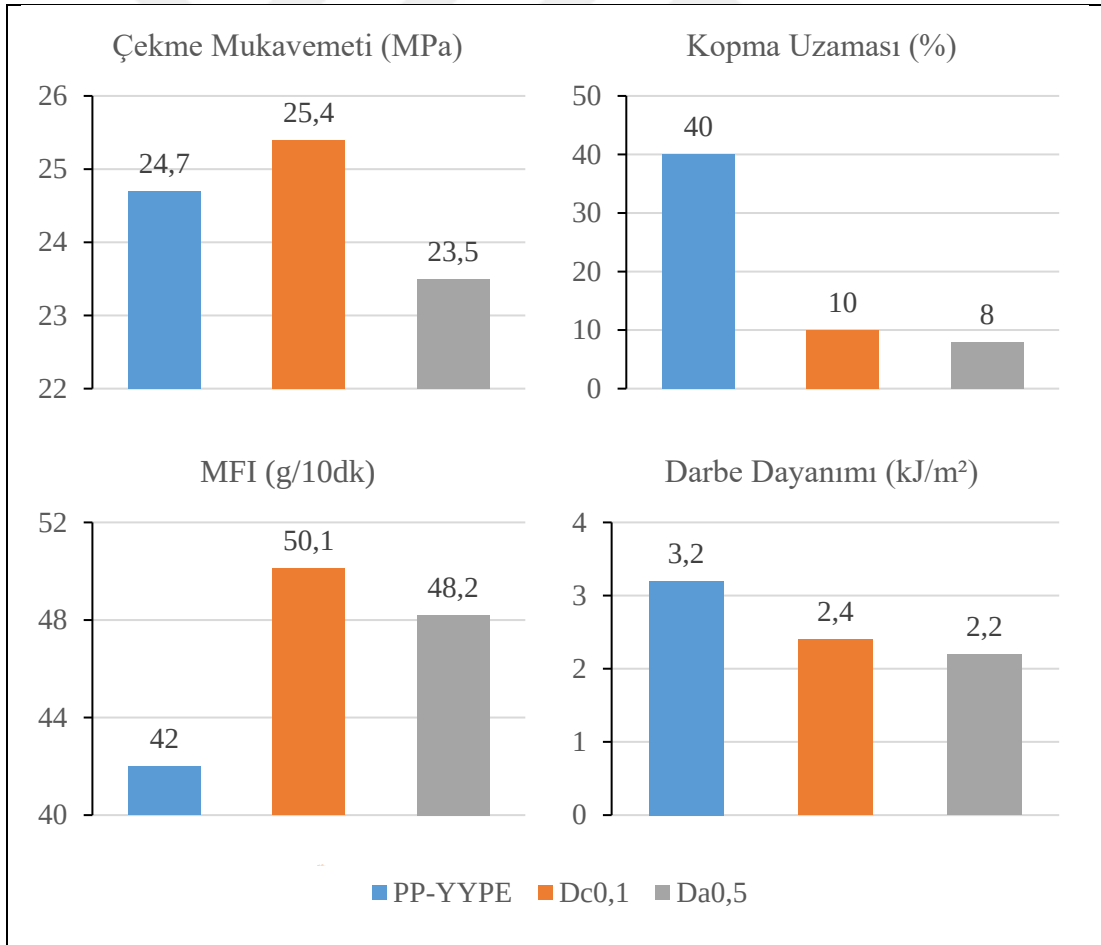
Dc'nin %0,1, 0,2 ve 0,3 olarak geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanına katılarak hazırlanmıştır, test sonuçları Şekil 3.5'de verilmektedir. %0,1 Dc katılmasında çekme dayanımının 24,7 MPa'dan 25,4 MPa yükseldiği görülmüşken %0,2 ve 0,3 ilavelerde bu değerde düşme görülmüştür. Kopma anında uzama ve darbe dayanımı değerlerinin Dc ilavesi ve artan miktarlarda düşme gösterdiği gözlemlenmektedir ve darbe dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde geri dönüştürülmüş harmana göre muazzam düşüşler meydana gelmiştir.

Ayrıca Dc ilavesi ile MFI'da artış gözlemlenmişken en yüksek MFI artışı %0,1 Dc eklenmesi ile elde edilmiştir. Dc molekül kütlelerinde ve viskozitede düşüş sağlar böylece MFI'da artış gözlemlenebilir. Dc miktarı arttıkça MFI değerlerinde azalma meydana gelmektedir.



Şekil 3.5: Dikünil peroksit katkıli denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzama, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, Dc0,1 ve Da0,5 formüllerinin çekme mukavemeti, kopma uzama, MFI ve darbe dayanımı bar grafikleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Dc %99 peroksit içeriğine sahipken Da %20 peroksit oranına sahiptir. Bu peroksit oranlarındaki farktan dolayı formüllerde farklı yüzdelerde ekleme yapılmıştır. Amaç peroksit oranlarını sabit tutmaktır. Böylelikle %0,1 Dc kullanımındaki peroksit oranına eşit oranda peroksit miktarı kullanmak için diğer formülde %0,5 Da kullanmak gereklidir. Beklenenden farklı olarak Da içerikli numunenin hem çekme dayanımı, darbe dayanımı hem de kopma uzaması değeri dikünil peroksit içeren polimer harmandan daha düşük elde edilmiştir. Çekme mukavemeti değeri de 25,4 MPa'dan 23,9 MPa'a düşmüş olup bu değer geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı değerinden (24,7 MPa) dahi daha düşüktür. Eriyik akış indeksi ise 50,1'den 53,5 g/10dk'ya yükselmiştir. Bu da yapının molekül ağırlığının daha düşük olduğunu büyük olasılıkla polimer zincirlerinde daha fazla kırılmalar oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.6: Dikünil peroksit ve dialkil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzama, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Mekanik değerler baz alındığında çekme mukavemeti, kopma uzaması ve darbe dayanımı formülasyonda %0,1 Dc kullanımının gösterdiği değerler %0,2 Dc, %0,3 Dc ve %0,5 Da kullanımı sırasında elde edilen sonuçlara göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Fakat peroksit varlığında uyumlaştırma etkinliği konusunda tam bir yorum yapabilmek için ileriki başlıklarda verilen SEM ve DSC gibi diğer karakterizasyon yöntemleri ile de doğrulama yapılacaktır.

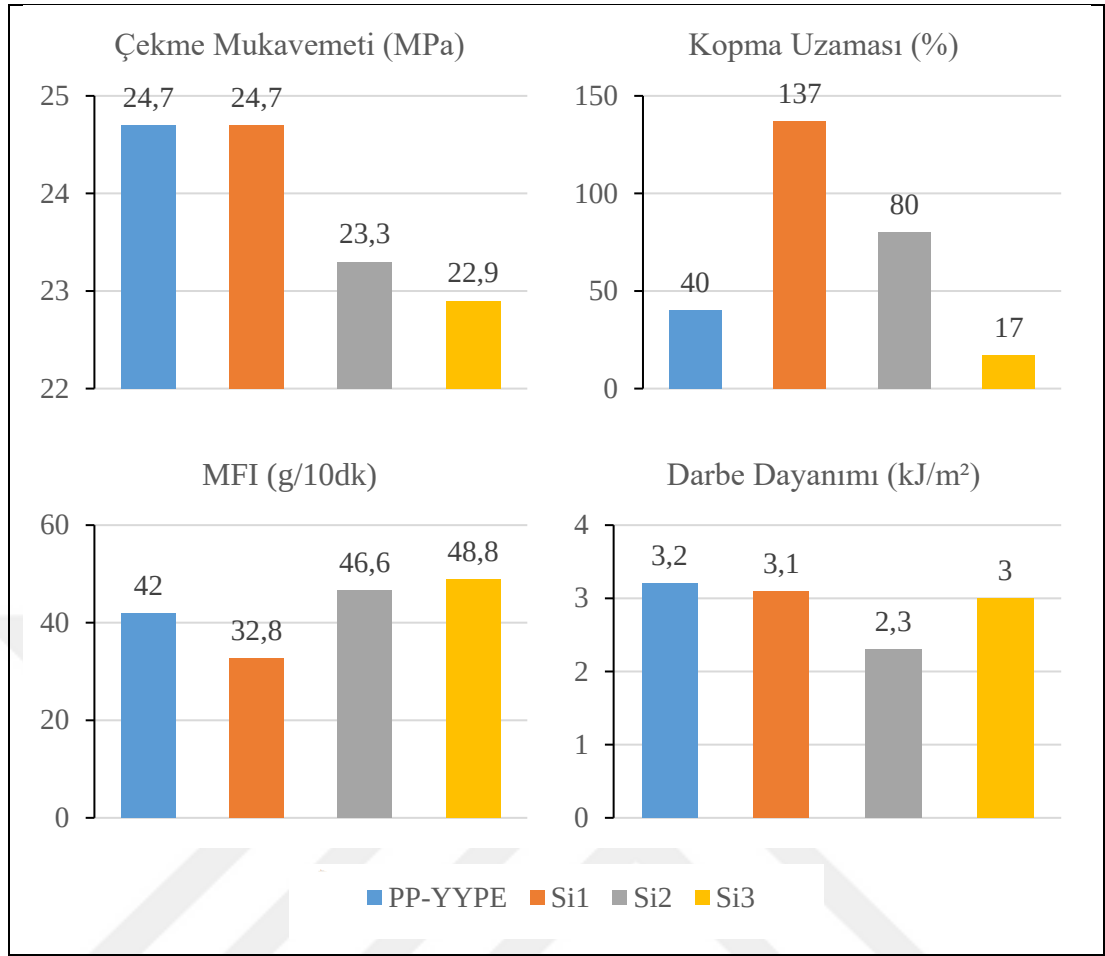
Jiaqi Gu ve arkadaşları, birbirleri ile uyumsuz olan PP/YYPE harmanlarının dikünil peroksit kullanarak kimyasal uyumlaştırmanın metodu ile hazırlayarak dikünil peroksit kullanımının etkilerini incelemiştir. Dikünil peroksit PE moleküllerini çapraz bağlanmaya teşvik ederek PE molekül zincirlerinin hareketliliğini kısıtlamasından ötürü uyumlaşma artmaktadır. Böylelikle uyumlaştırmada tarafında etkin rol aldığı gözlemlenmiştir. Reaktif uyumlaştırma süreçlerinde dikünil peroksit kullanımı ile beraber hammaddenin molekül ağırlığı ve darbe dayanımının belli oranlarda kullanılmasında artış olduğunu tespit etmişlerdir. [17], [35]. Kendi yaptığımız çalışmalarda, Jiaqi Gu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın aksine bu çalışmada aynı polimer harmanı için darbe dayanımlarda artış yerine düşüş gözlemlenmiştir.

T. Vivier ve arkadaşları geri dönüşüm harmanlarının peroksit kullanımı ile beraber modifikasyonlarını incelemiştir. Kullanılan çapraz bağlayıcı peroksit belli oranlarda harman ile ekstrüde edilerek hazırlanıp mekanik test verilerini kontrol ettiler. Kullanılan her oran kopma uzama değerlerinde yüksek oranda bir farklılık göstermemiş, darbe dayanımı üzerinde %0,5 kullanımda artış gözlemlenirken oranın artması ile çok minimal miktarda azalış gözlemlenmiştir. [33].

Pollyana S. M. Cardoso ve arkadaşları, dialkil peroksitin farklı PE türlerindeki etkilerini incelemek için çalışma gerçekleştirmiştir. Gerçekleştirdikleri çalışmada doğrusal düşük yoğunluklu PE ile dialkil peroksit kullanımı sonucu peroksit kullanımının artması ile birlikte kopma uzama ve darbe dayanımı değerlerinde artış yakalamışlardır. Ultra yüksek molekül ağırlıklı PE ile ise peroksit kullanımı sonucu darbe dayanımları oran arttıkça artarken, kopma uzama değerleri kullanım oranının artması ile birlikte azalış gözlemlenmiştir [34]. Fakat kendi yaptığımız tüm peroksit içerikli çalışmalarda kopma uzama ve darbe dayanımında artış değil azalma meydana gelmiştir.

3.2.1.2. Silan ile Uyumlaştırma

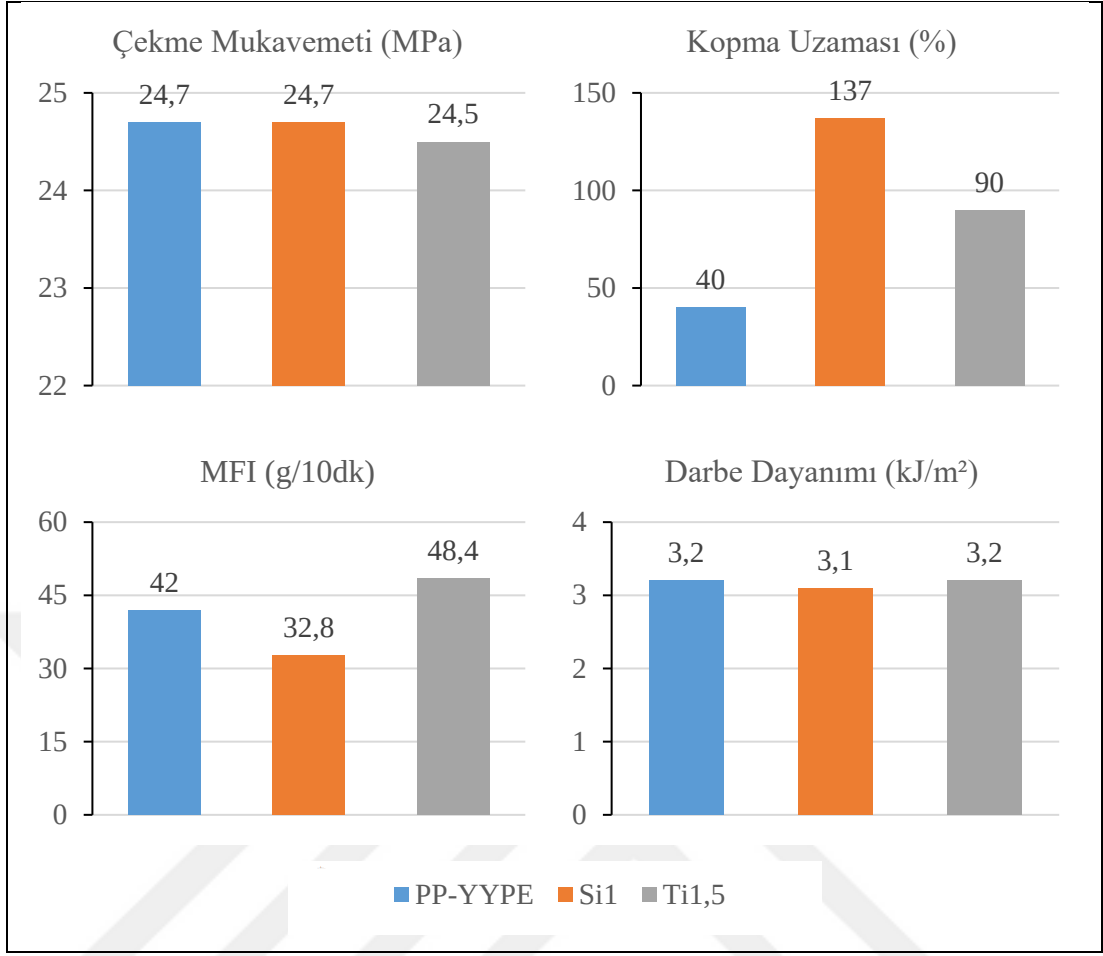
Silan yüksek etkinlikteki uyumlaştırma özelliğinden dolayı [5], [13], [16] bu çalışmada tercih edilen kimyasal uyumlaştırıcılardan biridir. Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanına %1, %2 ve %3 silan (Si) eklenerek denemeler gerçekleştirilmiş olup çekme mukavemeti, kopma uzama, MFI ve darbe dayanımı grafikleri Şekil 3.7’de verilmiştir. %1 Si içeren numunenin çekme dayanımı geri dönüştürülmüş harman ile aynı elde edilmişken (24,7 MPa) Si yüzdesi arttıkça çekme dayanımında düşme tespit edilmiştir. Kopma uzaması geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanına göre %1 Si ilavesiyle %40’tan %137’ye yükselerek %242 arttığı görülmüştür. Geri dönüştürülmüş harmanın darbe dayanımı %1 Si numunesiyle benzer elde edilirken (3,1 kJ/m²) %2 Si’de düşmüş (2,3 kJ/m²) ve %3 Si’de tekrar 3kJ/m² mertebesine yükselmiştir. Ayrıca MFI değerlerine baktığımızda %1 Si numunesinde geri dönüştürülmüş harmana göre %22 düşüş gözlemlenmiş %2 ve %3 Si numunelerinde ise geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanına göre giderek yükselme meydana gelmiştir. Bu polimerin molekül ağırlığında %1 için artış ve %2 ve 3 Si’li numuneler için bir düşüş yaşandığının göstergesidir. Yüksek oranda eklenen Si radikalik reaksiyonlar ile polimer zincirlerinin kırılmasına sebep olmuş olabilir [18].



Şekil 3.7: Silan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

3.2.1.3. Titanat ile Uyumlaştırma

Bir diğer kimyasal uyumlaştırıcı olan titanat (Ti) teknik bilgi formlarında önerilen kullanım oranı (%1,5) baz alınarak %1 Si ile karşılaştırılmıştır. Şekil 3.8’de verilen kopma uzaması, çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde Si numunesinin Ti numunesine göre daha etkin uyumlaştırma sağladığı anlaşılmaktadır. Bununla beraber Ti numunesinin kopma uzaması değerinin geri döndürülmüş PP-YYPE’ye göre yüksek elde edilmesi uyumluluğu bir nebze de olsa artırdığını göstermektedir. Darbe dayanımları arasında büyük bir fark tespit edilmemiştir. MFI değerlerinde ise %1 Si için MFI değeri oldukça düşerken, %1,5 Ti için MFI değeri oldukça yükselmiştir. Burada Ti’nin polimer zincirlerin kırılmasına sebep olduğunu görmekteyiz.



Şekil 3.8: Titanat ve silan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

3.2.2. Kimyasal Uyumlaştırmanın Termal Özelliklere Etkisi

Kimyasal uyumlaştırıcının geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanındaki termal etkisini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile kristalizasyon sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalizasyon entalpisi, erime entalpisi ve kristalizasyon yüzdelерinin verileri elde edilerek yorumlamalar yapılmıştır. Kimyasal uyumlaştırmanın yalnız olarak bulunduğu bu bölümde silan ve titanat içerikli denemelerin DSC analizleri yapılmıştır. Peroksitlerin tek olarak kullanıldığında mekanik analizlerin de uygun olmadığı görüldüğünden dolayı peroksit içerikli numunelerin DSC analizlerinin yapılmasına gerek duyulmamıştır. %1,5 Titanat katkısı ile kristalizasyon sıcaklığı, erime sıcaklıkları, kristalizasyon entalpisi, erime entalpisi ve kristalizasyon yüzdelерinde artış gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda silan katkısının etkileri gözlemlmek için %1, %2 ve %3 Si katkılı formüllerin DSC analizi

yapılmıştır. %1 Si katkısı ile birlikte polipropilen erime sıcaklığında artış, kristalizasyon entalpisinde artış, polipropilen erime entalpisinde artış ve polipropilen kristalizasyon yüzdesinde artış gözlemlenmiştir. %2 Si katkısında ise hem YYPE hem de PP erime sıcaklığında daha yüksek artışlar gözlemlenmiştir. Kristalizasyon entalpisinde %1 Si katkısında artış gösterirken %2 ve %3 Si katkılılarda giderek azalış gözlemlenmiştir. Erime entalpileri ve kristalizasyon yüzdelerinde de silan oranı arttıkça azalma devam etmektedir. Tablo 3.2’de titanat ve silan katkılı denemelerin DSC analiz sonuçları verilmiştir.

Craig M. Clemons ve arkadaşları silanın PP/PE harmanları üzerindeki etkilerini incelemek için yaptıkları çalışmalarda, silan içeriğinin artması (%0-%2-%4) ile kristalizasyon sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Fakat bizim yaptığımız çalışmalarda silan miktarının kristalizasyon sıcaklıklarına bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir [16].

Jiaqi Gu ve arkadaşları, birbirleri ile uyumsuz olan PP/YYPE harmanlarının dikünil peroksit kullanarak kimyasal uyumlaştırmanın metodu ile hazırlayarak dikünil peroksit kullanımının etkilerini incelemişlerdir. Termal özellikler incelendiğinde kristalizasyon sıcaklığı dikünil peroksit varlığında artış olduğu gözlemlenmiştir [17], [35].

Kendi yaptığımız çalışmaların termal analizlerinde ise dikünil peroksit kullanımı ile kristalizasyon sıcaklıklarında değişim sağlamamıştır.

Tablo 3.2: Titanat ve silan katkılı denemelerin DSC analiz sonuçları.

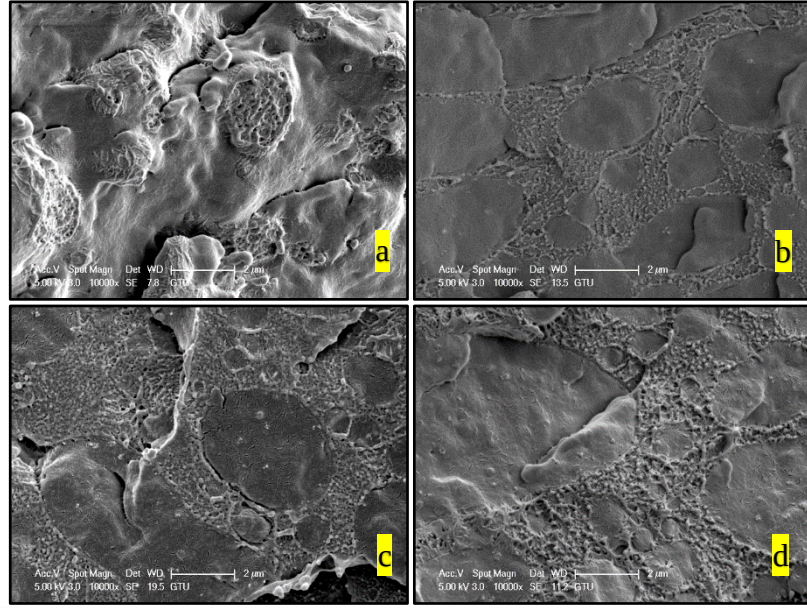
Numuneler	T _c (°C)	T _m (°C) (YYPE)	T _m (°C) (PP)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g) (%Krist- YYPE)	ΔH _m (J/g) (% Krist- PP)
PP-YYPE	115,97	129,67	161,93	117,10	76,61 (%26,1)	30,08 (%14,5)
Ti1,5	116,02	130,40	163,43	119,40	78,03 (%26,6)	34,1 (%16,5)
Si1	115,10	130,84	163,91	121,90	77,81 (%26,5)	33,7 (%16,3)
Si2	114,05	132,46	166,39	108,20	67,56 (%23,0)	28,57 (%13,8)
Si3	115,87	130,79	163,93	94,23	56,75 (%19,3)	30,29 (%14,6)

3.2.3. Kimyasal Uyumlaştırmanın Morfolojik Özelliklere Etkisi

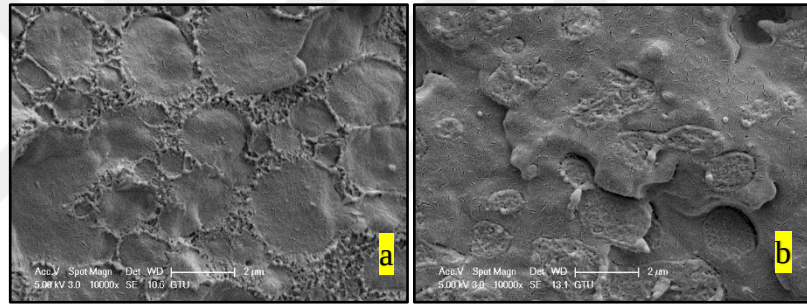
Dikümil peroksit, silan ve titanat kimyasal uyumlaştırıcıların faz yapısındaki etkilerini daha iyi incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile görüntüler alınmıştır. Bütün kimyasal uyumlaştırıcılar faz yapısında etkin sonuçlar göstermektedir. YYPE fazları küçülüp PP fazı içerisinde daha gömük bir şekilde görülmektedir. Dikümil peroksit katkısının fazların küçülmesinde en etkin rol oynayan kimyasal katkı olmuştur. Titanat ve silan katkısı üzerinde karşılaştırma yapıldığında %1 Si katkısı %1,5 Ti katkısına göre daha küçük ve gömük YYPE fazları oluşturmaktadır. %2 Si ve %1,5 Ti katkıları neredeyse eşit derece etki göstermektedir. %3 Si katkısı ise en az etkiyi göstermektedir. Silan oranının artışı ile YYPE fazları şekilsiz ve daha az gömük bir şekilde YYPE fazları elde etmemizi sağladı. Ayrıca dikümil peroksit ve silan katkısının birlikte kullanımı ile beraber YYPE fazları olabildiğince küçük ve gömük bir şekilde faz yapısında bulundu. %1 Si ve %0,1 Dc katkılı deneme kimyasal uyumlaştırıcılar arasında en etkin sonucu göstermiştir. Şekil 3.9'da Dc0,3, Si1, Si2 ve Si3 denemeleri, Şekil 3.10'da Ti1,5 ve Si1Dc0,1 denemelerinin SEM görüntüleri paylaşılmıştır.

Jiaqi Gu ve arkadaşları, birbirleri ile uyumsuz olan PP/YYPE harmanlarının dikümil peroksit kullanarak kimyasal uyumlaştırmanın metodu ile hazırlayarak dikümil peroksit kullanımının etkilerini incelemişlerdir. SEM görüntülerinde faz yapısının giderek tek faz yapısında görüldüğü ve uyumlaşmanın sağlandığı görülmüştür [17], [35].

Kendi yaptığımız çalışmalarda, Jiaqi Gu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın aksine bu çalışmada aynı polimer harmanı için tek faz görüntüsü dikümil peroksit kullanımı ile saptanmamıştır.



Şekil 3.9: (a) Dc0,3, (b) Si1, (c) Si2 ve (d) Si3 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).



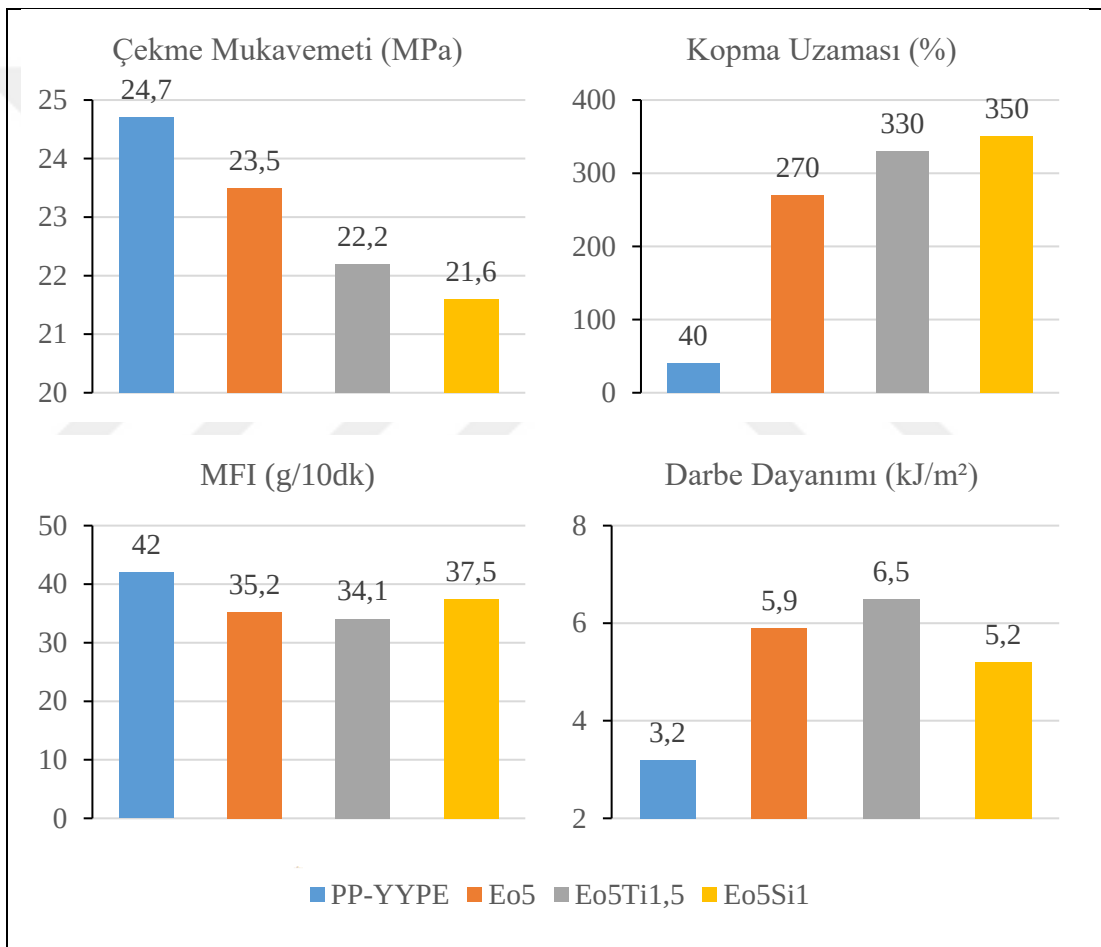
Şekil 3.10: (a) Ti1,5 ve (b) Si1Dc0,1 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).

3.3. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma

3.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma Mekanik Analizler

Fiziksel ve kimyasal uyumlaştırmanın birlikte göstereceği etkileri incelemek için önceki çalışmalarda en iyi özelliklere sahip olduğu tespit edilen Eo fiziksel uyumlaştırıcı ve silan, titanat ve dikünil peroksit kimyasal uyumlaştırıcıları birlikte denenmiştir. Eo katkılı ürüne göre ile titanat katkılı ürünlerin etkisinin karşılaştırılması yapıldığında, titanatın katkısının Eo'ya katkılı ürünlere etkisinde göre darbe dayanımı, kopma uzaması değerlerinde artış, MFI ve çekme mukavemeti değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Titanat katkısının Eo katkılı denemelerindeki etkisinin incelenmesi

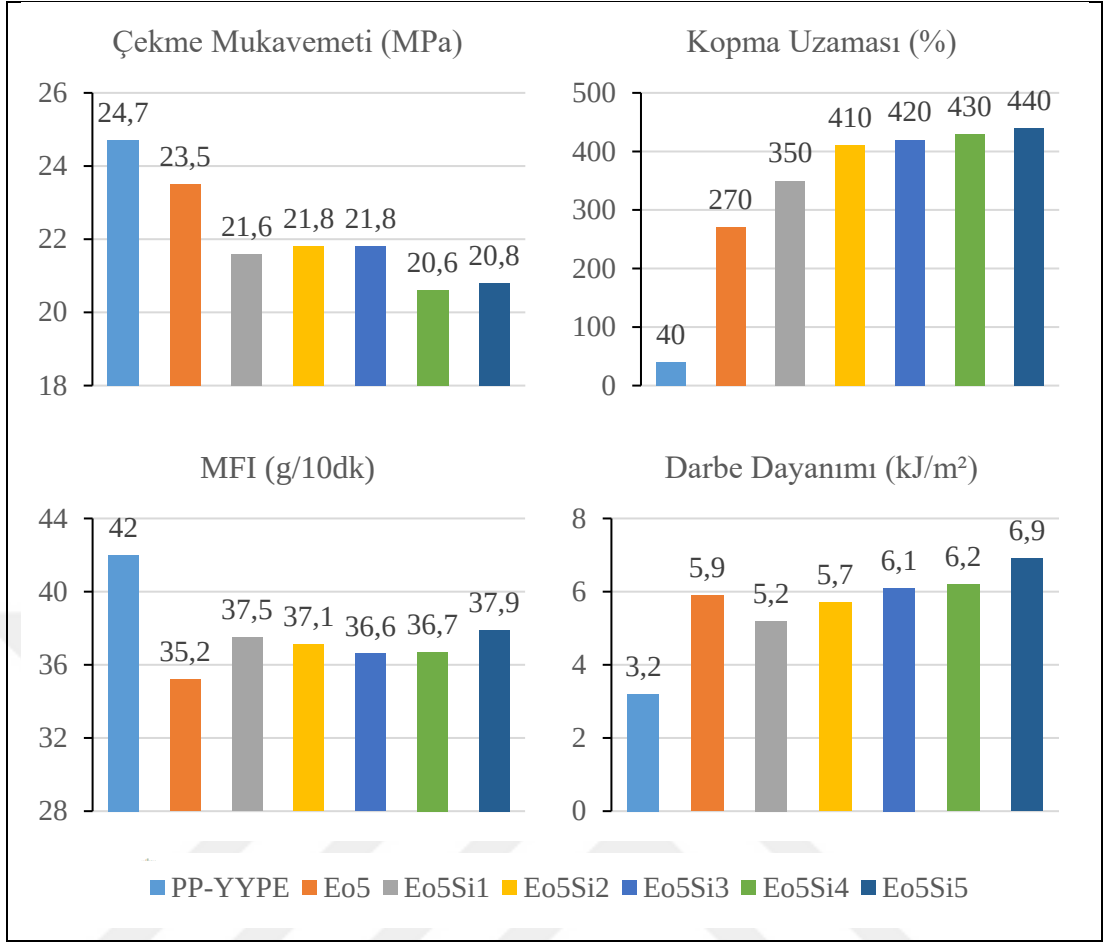
ve bir diğerkimyasal uyumlaştıracımız olan silanın Eo katkılı denemelerinde etkisini karşılaştırmak için bar grafiğı oluşturulmuştur. %5 Eo katkılı numuneyi, %1 Si ve %5 Eo katkılı numune ile karşılaştırdığımızda silan varlığında numunenin MFI değeri 35,2 g/10dk'dan 37,5 g/10dk'ya ve kopma uzaması değeri %270'den %350'ye yükselmiş, çekme mukavemeti değeri 23,5 MPa'dan 21,6 MPa'a ve darbe dayanımı değeri 5,9 kJ/m²'den 5,2 kJ/m²'ye düştüğü tespit edilmiştir. Eo ve silan varlığı, Eo ve titanat varlığına göre ürünlere daha yüksek MFI (37,5 g/10dk - 34,1 g/10dk) ve kopma uzaması (%350 - %330) değeri verirken, daha düşük darbe dayanımı (5,2 kJ/m² – 6,5 kJ/m²) ve çekme mukavemeti (21,6 MPa – 22,2 MPa) değeri vermiştir.



Şekil 3.11: Etilen oktan, silan ve titanat katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiğı.

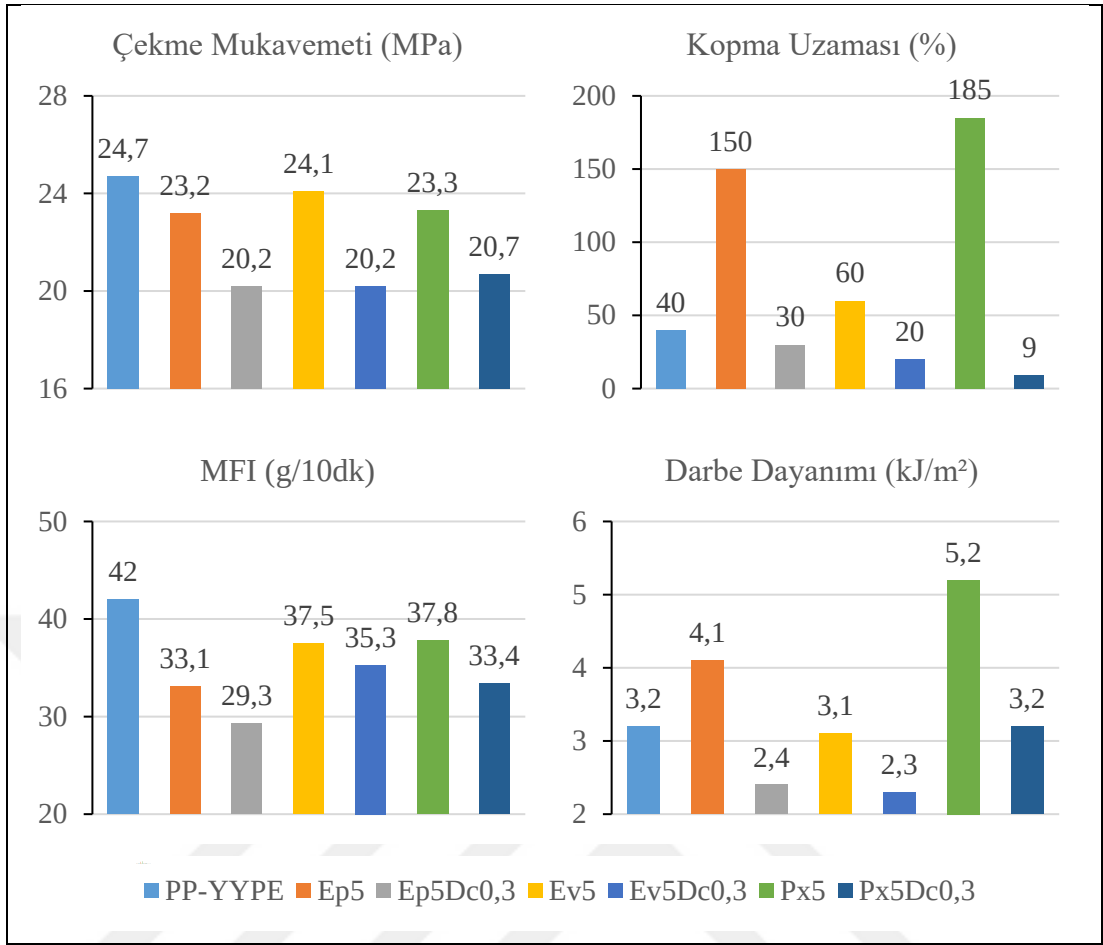
Ayrıca polimer harmanı ve etilen oktan kopolimeri ile birlikte kullanılacak olan silan oranını belirlemek ve karşılaştırmak için farklı oranlarda silan miktarları ile %5 Eo eklenerek denemeler gerçekleştirilmiştir. %5 Eo ve %1'den %5'e kadar değişen

silan miktarlı ürünlerin deneme sonuçları bar grafiği olarak paylaşılmıştır. Denemeler sonucunda, sadece %5 Eo bulunan denemeye göre %5 Eo ve %1 Si ile birlikte katıldığı polimer harmanların darbe dayanımında düşüş gözlemlenmiştir. Sonrasında silan miktarı arttıkça darbe dayanımında sürekli bir artış gözlemlenmiştir. %5 Eo ve %2 Si içerikli numune %5 Eo içerikli numuneye göre darbe dayanımı daha düşük olduğu saptanmıştır fakat %5 Eo ve %3, %4 ve %5 silan oranlarına sahip numunelerin darbe dayanımı %5 Eo katkılı ürüne göre daha yüksek sonuç elde edilmiştir. Silan miktarı arttıkça darbe dayanımı da giderek artmıştır. Ayrıca %5 Eo ve farklı oranlarda silan içerikli numunelerin silan miktarı arttıkça kopma uzaması da artmıştır. Eo ve Si içerikli numunelerin hepsi geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanına göre daha düşük çekme mukavemeti değeri göstermektedir. Eo5Si1, Eo5Si2 ve Eo5Si3 numunelerinde çekme mukavemeti değerleri kendi aralarında büyük bir değişim göstermese de Eo5Si4 ve Eo5Si5 numunelerinde çekme mukavemetleri daha da düşmüştür. Bu sonuçların sebebinin silan uyumlaştırıcısının elastomer ile polimer harmanı arasındaki uyumu artırması ve elastomerin etkilerinin son ürün özelliklerinde daha fazla görülmesi olduğu düşünülmektedir. MFI değerlerinde büyük bir değişim gözlemlenmemiş olsa da tek elastomerli katkıdan daha yüksek elde edilmiştir.



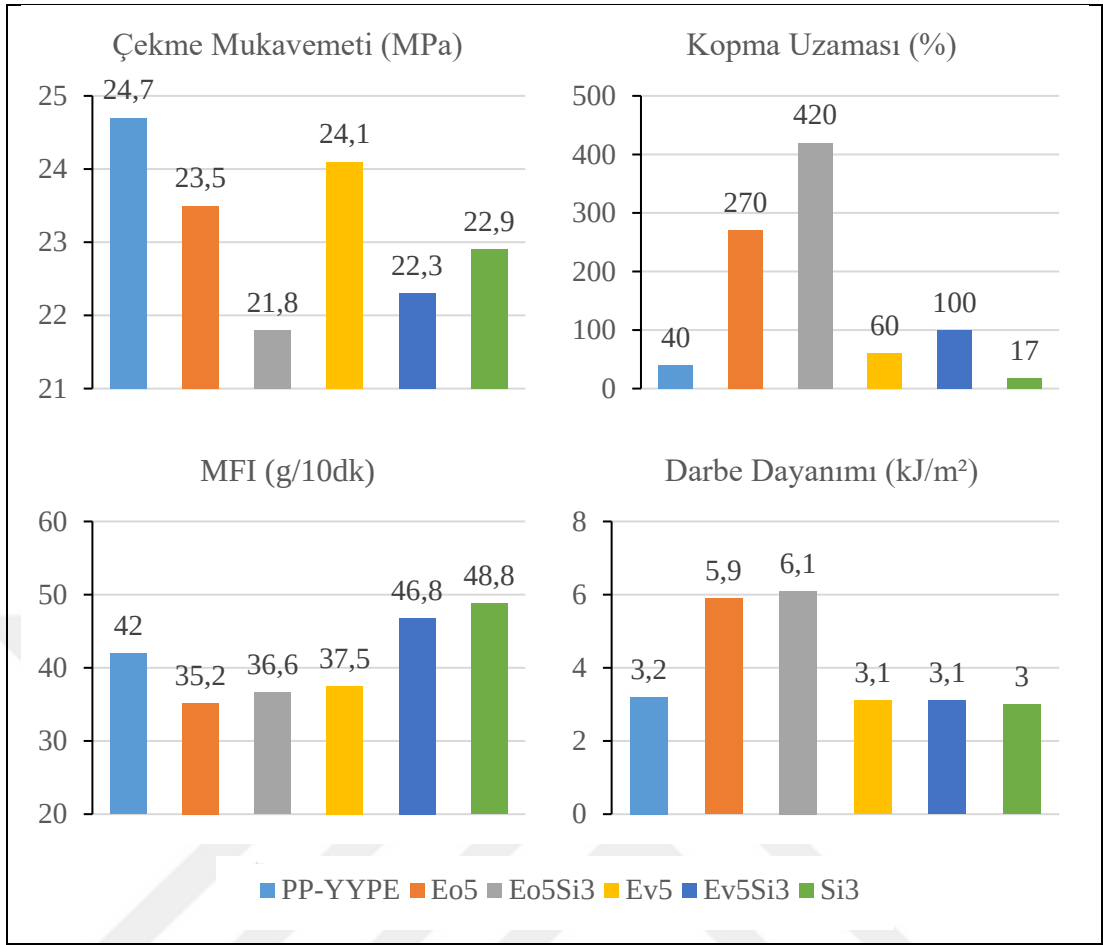
Şekil 3.12: Etilen oktan ve silan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Elastomerik katkılar ile fiziksel uyumlaştırma yaparken kimyasal katkıların eklenmesi ile beraber göstereceği etkileri gözlemlemek için belli başlı elastomerik katkı ekli ürünlere %0,3 dikünil peroksit (Dc) katarak denemeler alınmıştır. EPDM (Ep), EVA (Ev) ve Vistamaxx 6102 (Px) elastomerik katkı formüllere ek olarak yine %0,3 Dc eklenerek ayrı ayrı çalışmalar alınmış ve çift vidalı ekstrüder kullanılarak granül eldesi sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, tüm elastomerik çalışmalara göre Dc eklenmesi ile beraber MFI, çekme mukavemeti, darbe dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Sonuçlar temel alındığında Dc'nin elastomerler ile kullanımında etkin bir sonuç elde edilememiştir.



Şekil 3.13: Fiziksel uyumlaştırıcılar ve dikünil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Fiziksel uyumlaştırıcıların ayrıca kimyasal uyumlaştırıcılar ile birlikte kullanıldığında oluşan mekanik özellik değişimlerini ve elastomerlerin arasındaki kimyasal uyumlaştırıcı ile kullanımı ile oluşacak değişimlerin karşılaştırılmasını incelemek için Ev ve Eo içeren formüllere %3 Si kimyasal uyumlaştırıcısını ekleyerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14'deki bar grafiğinde etilen oktan kopolimerinin silan ile birlikte kullanımında oluşan değişimler gösterilmiştir. Ev kullanarak oluşacak değişimleri gözlemleyerek farklı bir elastomerik katkının nasıl etkileneceği bu deneme ile görebilmekteyiz. %5 Ev katkılı denemeye göre %5 Ev %3 Si katkılı denemede çekme mukavemetinde düşüş, MFI ve kopma uzaması değerlerinde artış gözlenmiş olup darbe dayanımı değerlerinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Fakat farklı %5 Eo katkılı denemeye göre %5 Eo ve %3 Si katkılı denemede darbe dayanımında düşüş gözlemlenmiştir.

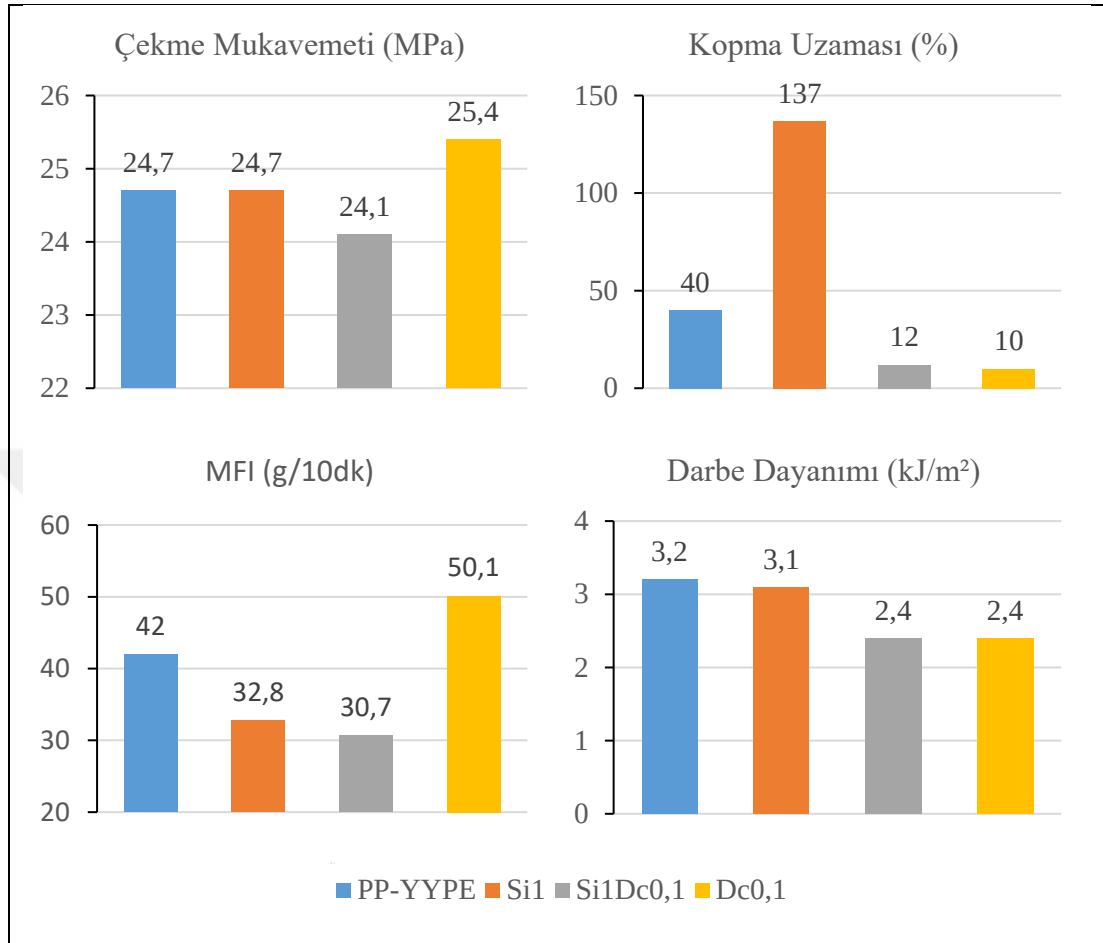


Şekil 3.14: Elastomerik katkıları ve silan katkıları numunelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Hui Peng ve arkadaşları silan çapraz bağlanma reaksiyonlarının etkilerini gözlemlemek için gerçekleştirdikleri çalışmalarda PP ve poliolefin elastomer (POE) kullanımı ile beraber silan ve dikünil peroksit kullanımından oluşacak reaksiyonun mekanizmasını oluşturmuşlardır. Çalışmalar sonucunda dikünil peroksit radikal oluşturarak silana bağlandığı ve bu oluşum PP veya POE taraflarında bağ oluşturarak PP ve POE arasında çapraz bağı mümkün kıldığı tespit edilmiştir[18]. Kendi yaptığımız çalışmalarda da elastomerik katkının YYPE fazları etrafında toplanarak bariyer görevi oluşturduğu, PP ve POE ile oluşacak çapraz bağlanma reaksiyonları ile uyumlaşmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu yüzden bu olası reaksiyonun Hui Peng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.

Silan kimyasal uyumlaştırıcısının dikünil peroksit (Dc) ile birlikte kullanımı sonucu oluşacak mekanik özelliklerdeki değişimleri gözlemlemek için denemeler gerçekleştirilmiştir. %1 Si ve %0,1 Dc katkısının geri dönüştürülmüş PP-YYPE

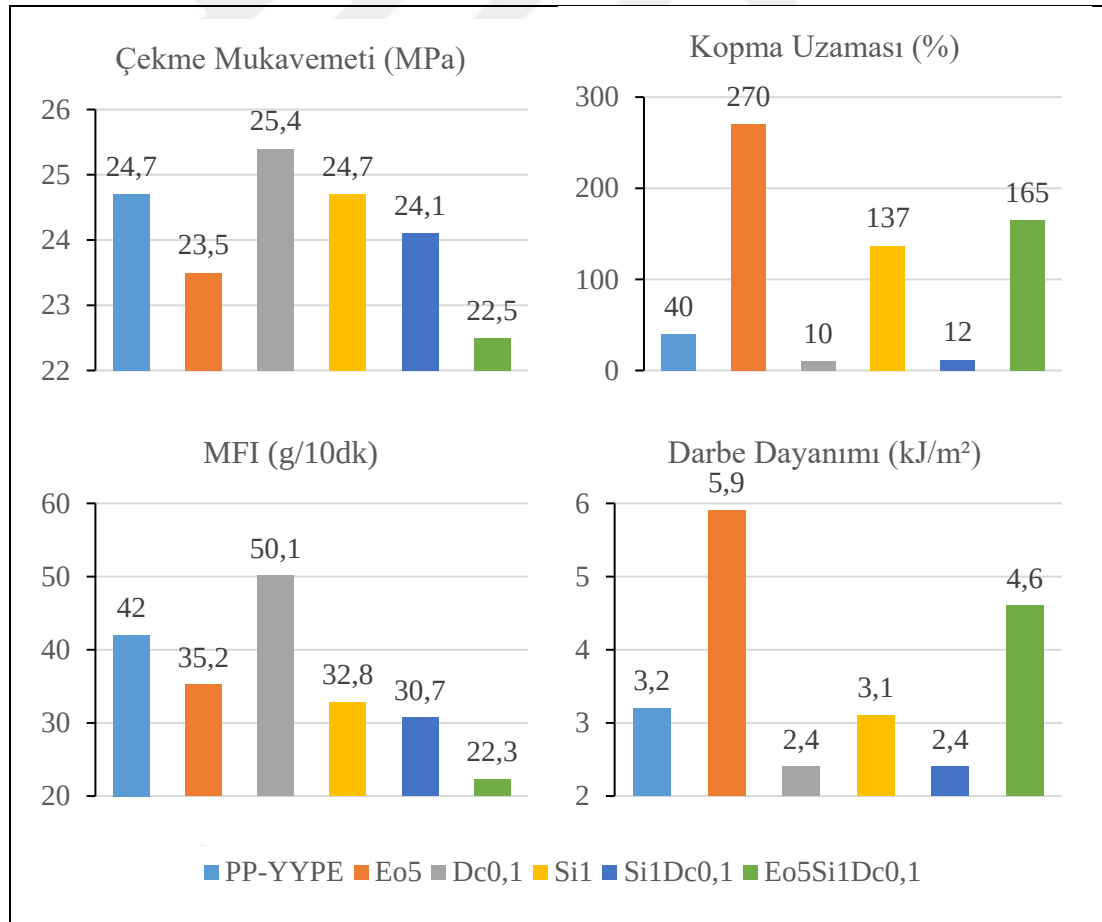
harmanı içerisinde kullanılması ile birlikte %1 Si katkılı ürüne göre, MFI, darbe dayanımı, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 3.15: Silan ve dikünil peroksit katkıli denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

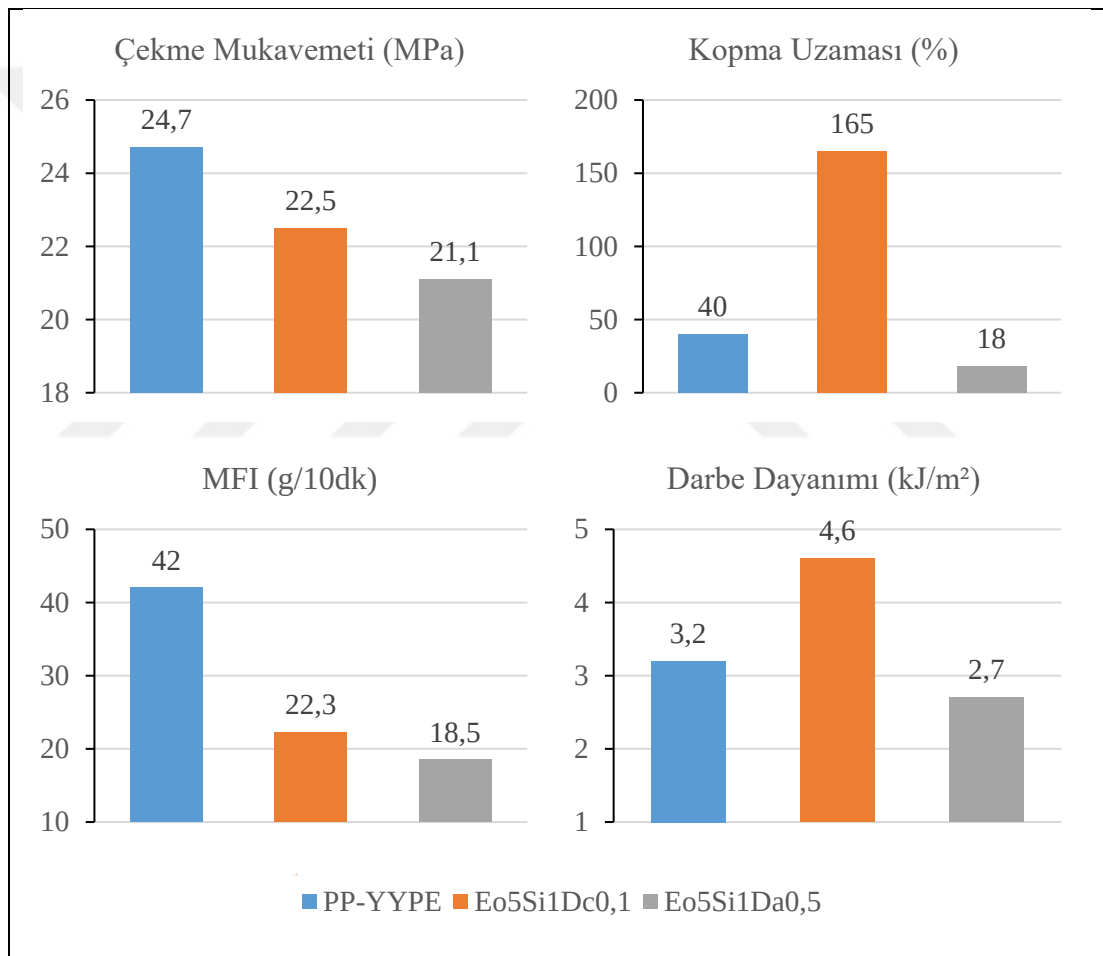
Yapılan çalışmalarda fiziksel uyumlaştırıcılar ve kimyasal uyumlaştırıcıların birlikte kullanımı ile birçok avantaj ve dezavantajlarını tespit ettik. Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanındaki uyumlaştırmayı arttırmak ve mekanik özelliklerini istenen spesifikasyon aralığına tutmak başlıca hedeflerde olduğu için fiziksel uyumlaştırma ve/veya kimyasal uyumlaştırmaların yapıldığı denemeler karşılaştırıldı. Yapılan çalışmalarda Eo katkıli polimer harmanının darbe dayanımı, kopma uzaması değerlerinde önemli derecede artış, çekme mukavemeti ve MFI değerlerinde düşüş sağladığı görüldü. Dc'nin MFI, çekme mukavemeti, çekme modülü üzerinde artış, darbe dayanımı ve kopma uzamasında büyük bir düşüş sağladığı görüldü. Silan katkısının kopma uzaması değerinde büyük bir artış, MFI, değerinde

düşüş sağladığı görülmüştür. Eo ve Si katkısının birlikte kullanımı ile kopma uzaması değerlerinin daha da arttığı, çekme mukavemeti ve az miktarda darbe dayanımının düştüğü görüldü. Silan ve Dc'nin birlikte kullanılması ile darbe dayanımı ve kopma uzaması değerinde etkin bir sonuç elde edilemedi. Darbe dayanımı ve kopma uzaması değerleri geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının özelliklerinden de düşük değerlerde saptandı. Eo, silan ve Dc katkılarının birlikte kullanılması ile birlikte darbe dayanımı kopma uzaması değerleri minimum %100 olan spesifikasyon aralığında bulundu. Çekme testleri sırasında numunelerin her birinde görülen sıyrılma problemleri Eo, Si ve Dc'nin birlikte kullanılması ile neredeyse yok denecek kadar azaldı. Uyumlaştırma durumunda dikkat edilen bir diğer husus olan sıyrılma probleminin azalması bu uyumsuz iki fazın daha uyumlu hale geldiğinin bir kanıtıdır. Oluşturulan formüllerin uyumlaşma derecesini daha iyi anlayabilmek için taramalı elektron mikroskopunda faz yapısı incelenmesi ile doğrulanması gerekmekte olup ileriki başlıklarda verilecektir.



Şekil 3.16: Etilen oktan, silan ve dikünil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Fiziksel ve kimyasal uyumlaştırıcıların birlikte kullanımı sırasında Dc kullanımının yanı sıra çapraz bağlanma oluşumunu daha az etkilediği düşünülen dialkil peroksitte denendi. Denemelerde Eo, silan ve peroksitlerin birlikte kullanılması sonucu mekanik özelliklerde Da kullanımı Dc kullanımına göre daha kötü sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Dc ve Da'nın yalnız kullanılan formüllerinde olduğu gibi bu üçlü formüllerde de Da darbe dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde büyük bir oranda düşürmüştür. Ayrıca çekme mukavemeti ve eriyik akış indeksi değerlerinde de büyük bir azalma gözlemlenmiştir. Bundan dolayı bu harmanlarda Da kullanılmamasına karar verilmiştir.



Şekil 3.17: Etilen oktan, silan, dikünil peroksit ve dialkil peroksit katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

Çapraz bağlanma ve bununla beraber harmanların uyumlaştırması tarafında silan kullanımının önemini Hui Peng ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile daha net anlaşılabilmektedir. Hui Peng ve arkadaşları radikal oluşturularak PP ve elastomer

grubunun silan ile oluşturduğu çapraz bağlanmayı detaylı olarak açıklamaktadır. Radikal oluşturma dikünil peroksit kullanılarak sağlanmıştır. PP, silan ve elastomer arasındaki oluşan çapraz bağlanmalar ile uyumlaştırmaya katkısı olmuştur. Böylelikle yaptığımız çalışmada PP/YYPE harmanının mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılan etilen oktan kopolimerinin silan ve dikünil peroksit katkısı ile izleyeceği yol öngörülmüştür. Yaptığımız çalışmalarda SEM görüntülerinin sonucu olarak uyumlaşmanın bu katkıların birlikte kullanılması ile elde edilmiştir [18].

3.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma Termal Analizler

Fiziksel ve kimyasal uyumlaştırıcıların termal olarak etkilerini incelemek için DSC cihazı kullanıldı. DSC analizleri kristalizasyon sıcaklığı, erime sıcaklığı, erime entalpisi ve kristalizasyon entalpileri değerlerini sağlayarak yorumlama imkânı tanımaktadır. Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının %5 Eo içeren formüllerine silan, titanat ve Dc kimyasal katkılarının katılması ile birlikte DSC analizlerine tabii tutulmuşlardır. %5 Eo ve %1 ile %5 arasında değişkenlik gösteren silan katkılarının termal etkisini inceledik. Sonuçlar neticesinde silan oranının artması ile kristalizasyon entalpisi ve yüksek yoğunluklu polietilenin erime entalpilerinde düşüş gözlemlendi. Kristalizasyon sıcaklığı, erime sıcaklıkları ve polipropilenin erime entalpisinde büyük bir değişim gözlemlenmedi. %5 Eo, %1 Si içerikli numune ile %5 Eo ve %1,5 Ti içeren numune karşılaştırıldığında, titanat içerikli çalışmanın polipropilen erime sıcaklığı, kristalizasyon entalpisi ve erime entalpilerinin daha düşük olduğu saptandı. %5 Eo ve %1 Si içerikli formüle ek olarak %0,1 Dc girilmesi ile beraber polipropilen erime sıcaklığı, kristalizasyon entalpisi ve kristalizasyon sıcaklığında düşüş, PP ve YYPE erime entalpilerinde artış gözlemlenmiştir. Tablo 3.3’de etilen oktan, titanat, silan ve dikünil peroksit katkılı denemelerin DSC analiz sonuçları verilmiştir.

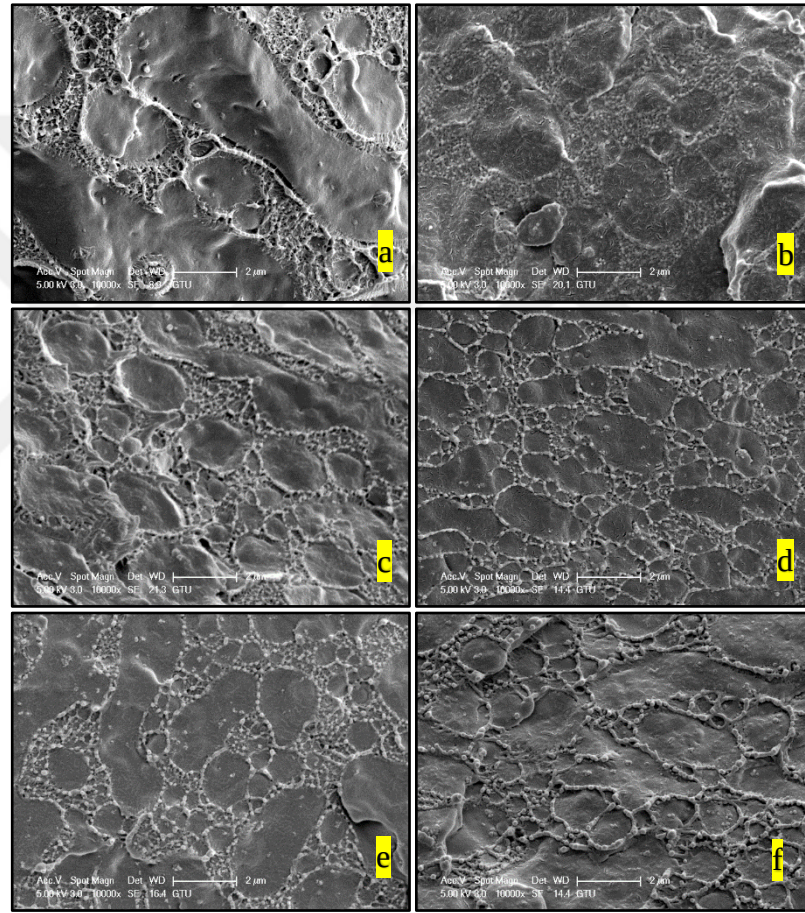
Tablo 3.3: Etilen oktan, titanat, silan ve dikümil peroksit katkılı denemelerin DSC analizleri.

Numuneler	T _c (°C)	T _m (°C) (YYPE)	T _m (°C) (PP)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g) (%Krist- YYPE)	ΔH _m (J/g) (% Krist- PP)
PP-YYPE	115,9	129,6	161,93	117,1	76,6 (%26,1)	30,0 (%14,5)
Ti1,5	116,0	130,4	163,43	119,4	78,0 (%26,6)	34,1 (%16,5)
Eo5Ti1,5	115,7	129,8	163,02	108,8	66,2 (%22,5)	28,9 (%14)
Si1	115,1	130,8	163,91	121,9	77,8 (%26,5)	33,7 (%16,3)
Si2	114,0	132,4	166,39	108,2	67,5 (%23,0)	28,5 (%13,8)
Si3	115,8	130,7	163,93	94,23	56,7 (%19,3)	30,2 (%14,6)
Eo5Si1	115,2	130,9	164,05	119,0	72,7 (%24,8)	30,3 (%14,7)
Eo5Si2	116,3	130,0	163,02	108,6	70,5 (%24,0)	31,6 (%15,3)
Eo5Si3	115,5	130,2	163,47	112,4	71,1 (%24,2)	31,8 (%15,4)
Eo5Si4	115,6	130,1	163,35	107,6	69,4 (%23,7)	31,08 (%15)
Eo5Si5	115,0	130,8	163,96	105,3	68,7 (%23,4)	29,9 (%14,5)
Eo5Si1Dc0,1	115,1	129,2	162,18	117,5	76,6 (%26,1)	34,5 (%16,7)

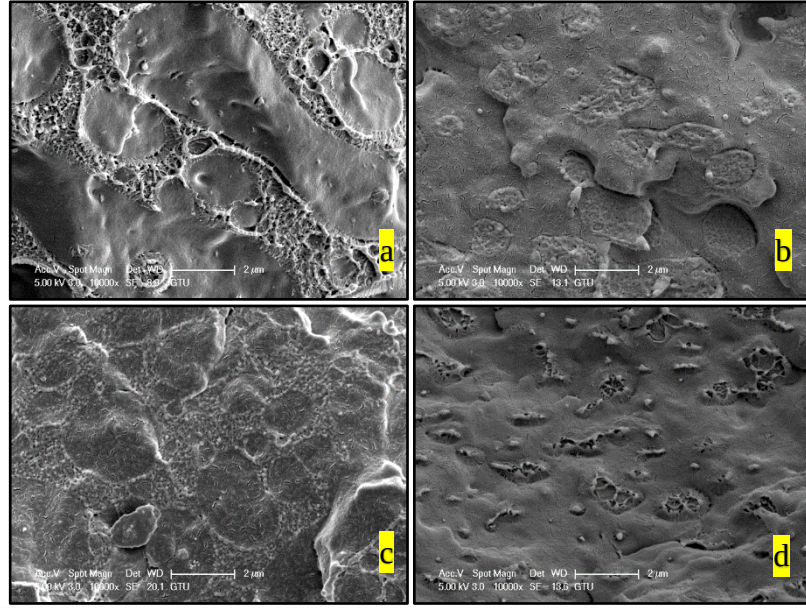
3.3.3. Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma SEM Analizleri

Etilen oktan kopolimeri, dikümil peroksit, silan ve titanat katkılarının faz yapısındaki etkilerini daha iyi incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile görüntüleri alınmıştır. Etilen oktan kopolimeri ve silan katkılarının birlikte kullanıldığı denemelerde silan oranının artması faz dağılımındaki homojenliğe ve YYPE fazlarının küçülmesine yüksek oranda etki etmemiştir. Fakat etilen oktan ve silan

kullanımı yüksek oranda uyumlaşmaya katkı sağlamıştır. Ayrıca silan ve dikünil peroksit katkılarının birlikte kullanılması ile oldukça yüksek uyumlaşma tespit edildi. Etilen oktan kopolimeri, silan ve dikünil peroksit katkıların birlikte kullanılması ile YYPE fazları tespit edilen en küçük boyutlarda görüldü. Faz dağılımı diğer bütün çalışmalara göre en homojen dağılma gösteren çalışma olmuştur. Şekil 3.18’de Eo5Si1, Eo5Si2, Eo5Si3, Eo5Si4 ve Eo5Si5 denemelerinin, Şekil 3.19’da Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, Si1Dc0,1, Eo5Si1 ve Eo5Si1Dc0,1 denemelerinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.18 (a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Eo5Si1, (c) Eo5Si2, (d) Eo5Si3, (e) Eo5Si4 ve (f) Eo5Si5 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm’a eşittir).



Şekil 3.19: (a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Si1Dc0,1, (c) Eo5Si1 ve (d) Eo5Si1Dc0,1 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2µm'a eşittir).

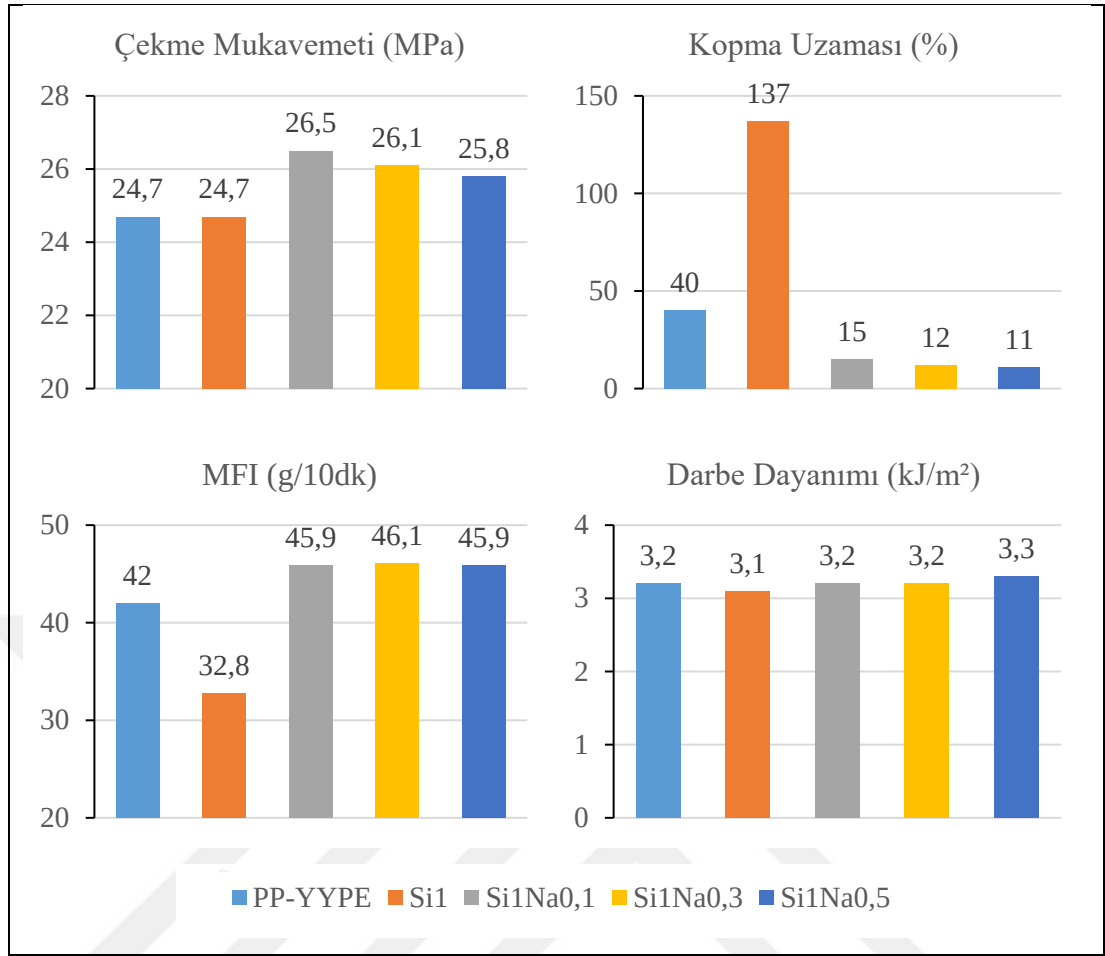
3.4. Çekirdeklendirici Ajanların Kullanımı

Elastomerik katkıların kullanımı sonrası oluşan mekanik değerlerde azalmanın giderilmesi ve hammaddenin mekanik değerlerinin iyileştirilmesi için belli oranlarda çekirdeklendirici ajan kullanılması düşünüldü. Çalışmalar farklı oranlarda çekirdeklendirici ajan kullanımının hem kimyasal uyumlaştırıcı içerikli hammadde üzerindeki etkileri hem de fiziksel ve kimyasal uyumlaştırıcı içerikli hammadde üzerindeki etkileri incelenmek istendi. %1 Si içeriğine sahip hammaddeye %0,1, %0,3 ve %0,5 çekirdeklendirici ajan (Na) ilavesi ile mekanik, termal ve morfolojik sonuçları incelenmiştir. Aynı zamanda %5 Eo ve %2 Si içerikli hammaddeler üzerinde de aynı denemeler gerçekleştirilip sonuçlar incelenmiştir.

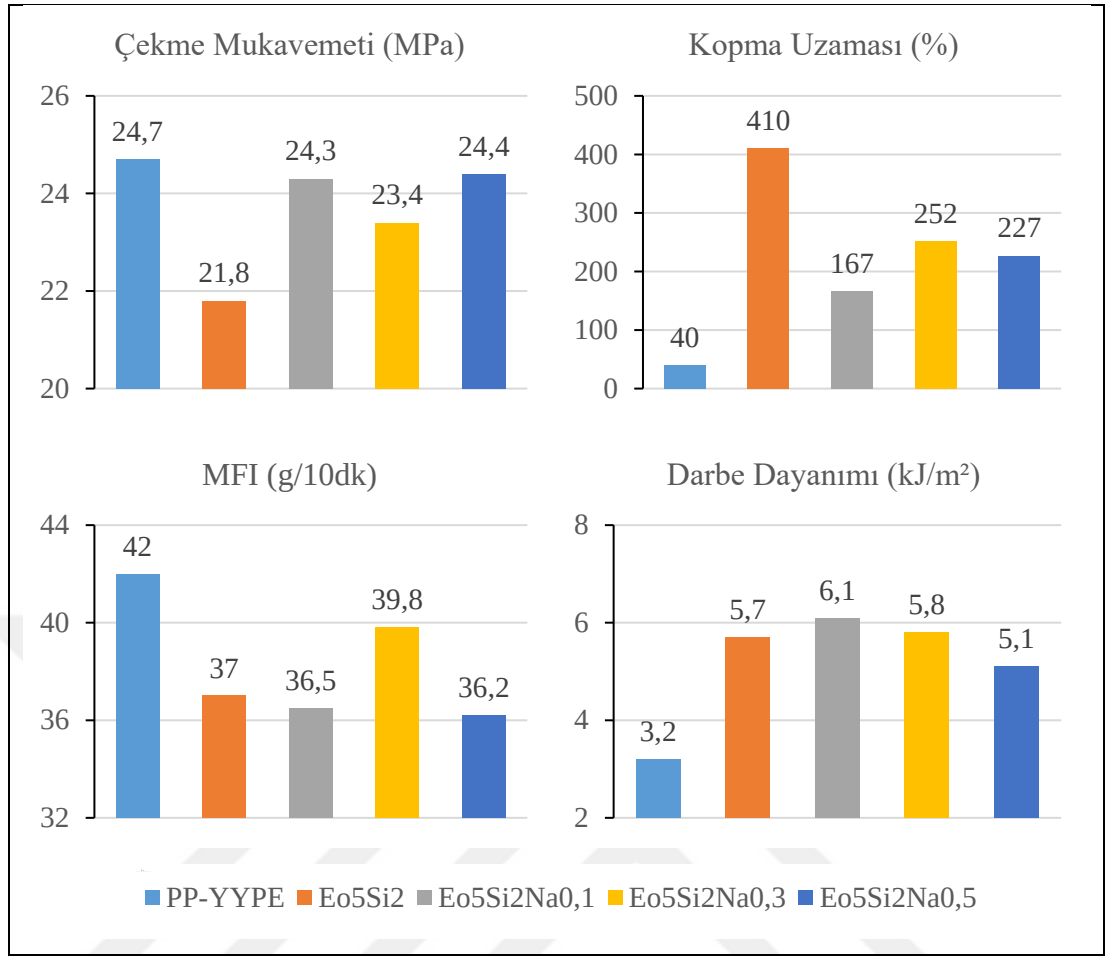
3.4.1. Çekirdeklendirici Ajan Kullanımı Sonrası Mekanik Analizler

Silan ve silan-etilen oktan kopolimeri içerikli hammaddeler üzerinde çekirdeklendirici ajan kullanımı sonrası mekanik özelliklerde artış gözlemlenmiştir. %1 Si içerikli ürün ile karşılaştırıldıklarında eriyik akış indeksi, darbe dayanımı ve çekme mukavemetinde artış gözlemlenmiştir. Si1 formül çalışmasında numune 24,7

MPa değerinde çekme mukavemetine sahipken, Si1Na0,1'de 26,5 MPa, SiNa0,3'te 26,1 MPa ve SiNa0,5'te 25,8 MPa çekme mukavemetine ulaşılmıştır. Bununla beraber kopma uzaması değerlerinde büyük bir azalış meydana gelmektedir. Si1 formül çalışmasında numune %137 kopma uzaması değerine sahipken, Si1Na0,1'de %15, SiNa0,3'te %12 ve SiNa0,5'te %11 kopma uzaması değerine düşmüştür. Darbe dayanımı değerlerinde büyük değişiklikler gözlemlenmemiştir. Silan ve çekirdeklendirici ajanın birlikte kullanıldığı formülasyonlarda, Si1Na0,1 formülü en yüksek çekme mukavemetine sahip olduğu için en etkin oranın %0,1 Na olduğu tespit edildi. Çünkü çekirdeklendirici ajanın kullanımı sırasında çekme mukavemetini en çok arttıran formülasyon %0,1 Na kullanımı ile gerçekleşti. Silan, Eo ve Na'nın birlikte kullanımı sonrası silan ve Eo kullanılan formül ile karşılaştırıldıklarında, eriyik akış indeksinde büyük bir değişiklik saptanmadı. Çekme mukavemeti değerleri karşılaştırıldığında Eo5Si2 21,8 MPa değerine sahipken Eo ve Si ile birlikte Na kullanımı sonucu Eo5Si2Na0,1' de %11,4 oranında bir artış ile çekme mukavemeti 24,3 MPa değerine yükselmiştir. Eo5Si2 %410 kopma uzaması değerine sahipken, Eo, Si ve Na hammaddelerinin birlikte kullanımı sonucu kopma uzamaları %167, %252 ve %227 değerlerine düşerek büyük bir azalış gözlemlenmiştir. Darbe dayanımında %0,1 çekirdeklendirici ajan kullanımı sonrası artış gözlemlenirken, kullanım oranı arttıkça azalışa geçmiştir. Eo5Si2 formülü 5,7 kJ/m² darbe dayanımına sahipken Eo5Si2Na0,1 formülü ile 6,1 kJ/m² darbe dayanımına çıkarak artış gözlemlenmiştir fakat Eo5Si2Na0,3 ve Eo5Si2Na0,5 formüllerindeki darbe dayanımları sırasıyla 5,8 kJ/m² ve 5,1 kJ/m² değerine düşmüştür. Kopma uzaması değerlerinde gösterdiği bu dezavantaj çekirdeklendirici ajanın kullanımı için olumsuz oldu. Şekil 3.20'de geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, Si1, Si1N0,1, Si1Na0,3 ve Si1Na0,5 denemelerinin, Şekil 3.21'de ise geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, Eo5Si2, Eo5Si2Na0,1, Eo5Si2Na0,3 ve Eo5Si2Na0,5 denemelerinin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.20: Silan ve çekirdeklendirici ajan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.



Şekil 3.21: Etilen oktan, silan ve çekirdeklendirici ajan katkılı denemelerin çekme mukavemeti, kopma uzaması, MFI ve darbe dayanımı bar grafiği.

3.4.2. Çekirdeklendirici Ajan Kullanımı Sonrası Termal Analizler

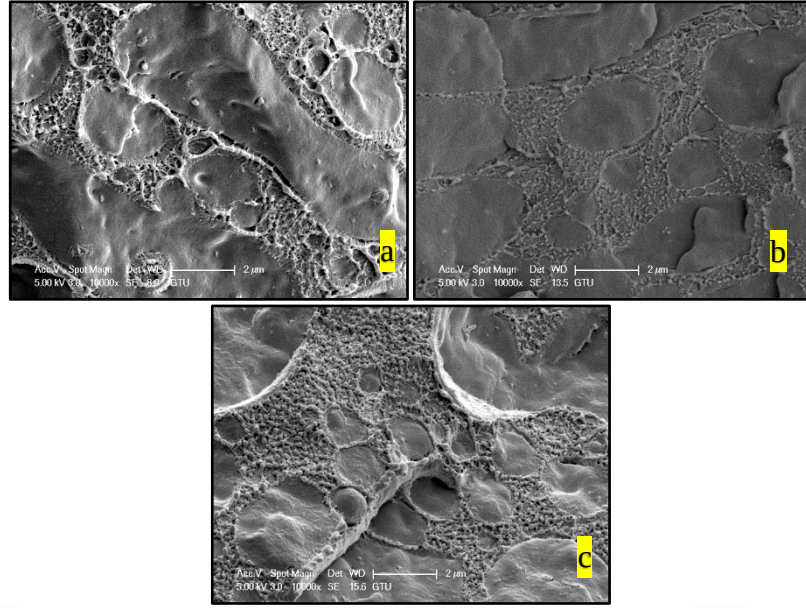
Çekirdeklendirici ajan kullanımının termal olarak etkilerini incelemek için DSC cihazı kullanıldı. DSC analizleri kristalizasyon sıcaklığı, erime sıcaklığı, erime entalpisi ve kristalizasyon entalpileri değerlerini sağlayarak yorumlama imkânı tanımaktadır. Diğer bütün DSC analizlerinde PP ve YYPE kristalizasyon piki tek ve bütün halde karşımıza çıksa da çekirdeklendirici ajan kullanımı sonrası termal analizlerde bu kristalizasyon pikleri birbirinden ayrılarak PP ve YYPE için ayrı kristalizasyon pikleri ortaya çıkmıştır. Ayrıca çekirdeklendirici ajan kullanımı ile PP erime sıcaklığı, PP erime entalpisi ve YYPE erime entalpisinde artışa sebep olmuştur.

Tablo 3.4: Çekirdeklendirici ajan katkılı denemelerin DSC analiz sonuçları.

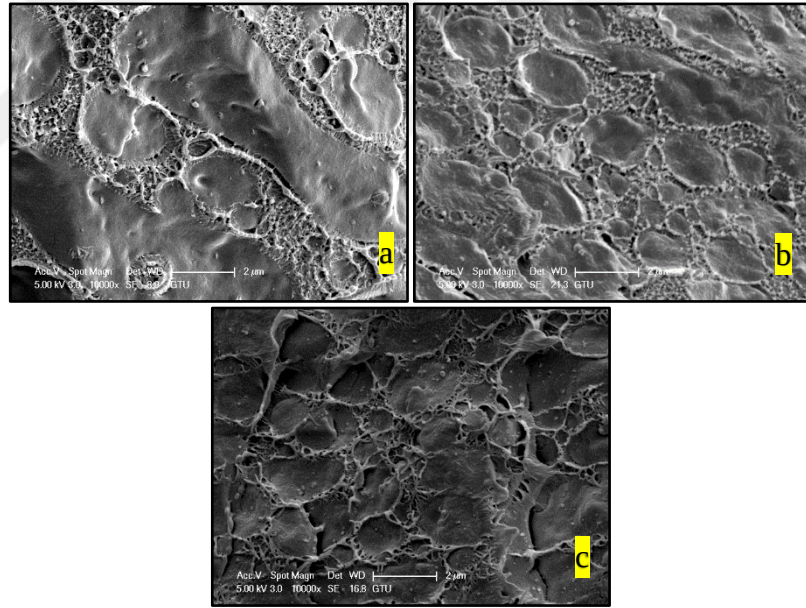
Numuneler	T _c (°C)	T _m (°C- YYPE)	T _m (°C -PP)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g) (%Krist- YYPE)	ΔH _m (J/g) (%Krist-PP)
PP-YYPE	115,9	129,6	161,9	117,1	76,6 (%26,1)	30,0 (%14,5)
Si1	115,1	130,8	163,9	121,9	77,8 (%26,5)	33,7 (%16,3)
Si2	114,0	132,4	166,3	108,2	67,5 (%23,0)	28,5 (%13,8)
Si3	115,8	130,7	163,9	94,23	56,7 (%19,3)	30,2 (%14,6)
Eo5Si2	116,3	130,0	163,0	108,6	70,5 (%24,0)	31,6 (%15,3)
Eo5Si2Na0, 1	116,5- YYPE 131,6-PP	130,9	166,3	69,2- YYPE 40,7-PP	73,9 (%25,2)	36,0 (%17,4)
Eo5Si2Na0, 3	116,9- YYPE 132,1-PP	130,7	166,2	71,7- YYPE 41,5-PP	74,6 (%25,4)	41,5 (%20,0)
Eo5Si2Na0, 5	117,3- YYPE 133,2-PP	130,3	166,1	71,3- YYPE 42,4-PP	73,1 (%24,9)	37,27 (%18,0)

3.4.3. Çekirdeklendirici Ajan Kullanımı Sonrası SEM Analizleri

Çekirdeklendirici ajanın kimyasal olarak göstereceği etkiler düşünüldüğünde morfolojik yapı incelemesi yapıldı. Görüntüsü alınan %0,3 çekirdeklendirici ajan içeriğine sahip iki formülde morfolojik olarak iyileşme sağlamıştır. Fakat Si ve Si-Eo kullanımlı formüllerin gömük ve şekilli fazlar içermesine karşı çekirdeklendirici ajan ilavesi ile bu avantajlar yok olmuştur.



Şekil 3.22: (a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Si1 ve (c) Si1Na0,3 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2 μ m'a eşittir).



Şekil 3.23: (a) Geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı, (b) Eo5Si2 ve (c) Eo5Si2Na0,3 denemelerinin 10000X büyütme SEM görüntüleri (Çizgi ölçek 2 μ m'a eşittir).

4. SONUÇLAR

Çift vidalı ekstrüderde çalışılan tüm formüller ve katkıları incelendiğinde, fiziksel uyumlaştırıcı olarak kullanılan elastomer katkılarının darbe dayanımı, kopma uzaması değerlerini arttırıp YYPE fazlarını küçültüp homojenliğini arttırma da büyük rol oynamıştır. Fakat elastomer katkılarının en büyük dezavantajı beklenildiği şekilde çekme mukavemetini oldukça düşürmesidir. Kimyasal uyumlaştırıcılardan dikünil peroksitin yalnız kullanımı sonucu darbe dayanımı ve kopma uzaması değerleri oldukça düşmektedir. Fakat çapraz bağlanma özelliği gösteren bu katkı faz yapısındaki homojen dağılım ve YYPE fazlarını oldukça küçültmesi uyumlaştırma tarafında oldukça etkin rol aldığı gözlemlenmiştir. Silan veya titanat katkılarının kullanımı ile darbe dayanımı ve kopma uzamalarında artış bu katkıların uyumlaştırma çalışmalarında etkin rol aldığını göstermiştir. Dikünil peroksit tarafında elde edilen darbe dayanımı ve kopma uzaması dezavantajları elastomer katkılarıyla; elastomer ve yine dikünil peroksit varlığında tarafından elde edilen darbe dayanımı ve kopma uzaması dezavantajları ise silan katkısı ile giderilmiştir. Sonuçlar göze alındığında geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanının içerisine etilen oktan kopolimeri, silan ve dikünil peroksit katılması ile birlikte oluşturulan yeni hammaddede iyileşme hem faz yapısında hem de mekanik anlamda büyük oranda uyumlaşmanın gerçekleştiği saptandı. Oluşturulan bu formül çalışmanın en etkin sonucunu verdi. Böylelikle elde edilen geri dönüştürülmüş PP-YYPE harmanı formülasyonu otomotiv ve beyaz eşya parçalarının başarıyla üretimine uygun hale getirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Lebreton L., Andrady A., (2019), “Future Scenarios of Global Plastic Waste Generation and Disposal”, *Palgrave Commun.*, 5 (1), 1–11.
- [2] Lazarevic D., Aoustin E., Buclet N., Brandt N., (2010), “Plastic Waste Management in The Context of a European Recycling Society: Comparing Results And Uncertainties in A Life Cycle Perspective”, *Resour. Conserv. Recycle*, 55 (2), 246–259.
- [3] Flory P., (1953), "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press.
- [4] Fekete E., Földes E., Pukanszky B., (2005), “Effect of Molecular Interactions on the Miscibility and Structure of Polymer Blends”, *Eur. Polym. J.*, 41, 727–736, April.
- [5] Utracki L., (2002), “Compatibilization of Polymer Blends”, *Can. J. Chem. Eng.*, 80 (6), 1008–1016.
- [6] Ajitha T., (2020), "Compatibilization of Polymer Blends", Ajitha and S. B. T.-C. of P. B. Thomas, Eds. Elsevier.
- [7] Blom H., Teh J., Rudin A., (1996), “i-PP/HDPE blends. III. Characterization and compatibilization at lower i-PP contents”, *J. Appl. Polym. Science*, vol. 61 (6), 959–968, August.
- [8] Souza A., Demarquette N., (2002), “Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE Compatibilized Blends”, *Polymer (Guildf)*, 43 (14), 3959–3967.
- [9] Zhou Y., Yin B., Li L., Yang M., Feng J., (2012), “Characterization of PP/EPDM/HDPE Ternary Blends: The Role of Two EPDM with Different Viscosity and Processing Method”, *Polym. - Plast. Technol. Engineering*, 51 (10), 983–990, July.
- [10] George K., Komalan C., Kumar P., Varughese K., Thomas S., (2007), “Dynamic Mechanical Analysis of Binary and Ternary Polymer Blends Based on Nylon Copolymer/EPDM Rubber and EPM Grafted Maleic Anhydride Compatibilizer”, *Express Polymer Lett.*, 1, October.
- [11] Vranjes N., Rek V., (2007), “Effect of EPDM on Morphology, Mechanical Properties, Crystallization Behavior and Viscoelastic Properties of iPP+HDPE Blends”, *Macromol. Symp.*, 258, 90–100.
- [12] Blom H., Teh J., Rudin A., (1996), “iPP/HDPE blends. II. Modification with EPDM and EVA”, *J. Appl. Polym. Science*, 60 (9), 1405–1417, May.
- [13] Al-Malaika S., Artus K., (1998), “Chemical Modification of Polymer Blends by

Reactive Processing: In Situ Reactions of Interlinking Agents in PS/EPDM Blends”, J. Appl. Polym. Science, 69 (10), 1933–1951, Sep.

- [14] Xie M., Sui X., (2020), “Chapter 5 - Compatibilization of Polymer Blends by the Addition of Random Copolymers”, A. A.R. and S. B. T.-C. of P. B. Thomas, Eds. Elsevier, 145–177.
- [15] La Mantia F., Ceraulo M., Giacchi G., Mistretta M., Botta L., (2017), “Effect of a Compatibilizer on the Morphology and Properties of Polypropylene/Polyethyleneterephthalate Spun Fibers”, *Polymers (Basel)*, 9, 47, February.
- [16] Clemons C., Sabo R., Kaland M., Hirth K., (2011), “Effects of Silane on the Properties of Wood-Plastic Composites with Polyethylene-Polypropylene Blends as Matrices”, *J. Appl. Polym. Science*, 119 (3), 1398–1409, February.
- [17] Gu J., Xu H., Wu C., (2013), “The Effect of PP and Peroxide on the Properties and Morphology of HDPE and HDPE/PP Blends”, *Adv. Polym. Technology*, 32 (1), March.
- [18] Peng H., Lu M., Lv F., Niu M., Wang W., (2019), “Understanding the Effect of Silane Crosslinking Reaction on the Properties of PP/POE Blends”, *Polym. Bull.*, 76 (12), 6413–6428, December.
- [19] Carraher C., (2003), "Seymour/Carraher's Polymer Chemistry", Sixth Edition, Taylor & Francis.
- [20] Okada K., Watanabe K., Urushihara T., Toda A., Hikosaka M., (2007), “Role of Epitaxy of Nucleating Agent (NA) in Nucleation Mechanism of Polymers”, *Polymer (Guildf)*, 48 (1), 401–408.
- [21] D. Turnbull D., Fisher J., (2004), “Rate of Nucleation in Condensed Systems”, *J. Chem. Phys.*, 17 (1), 71–73, December.
- [22] Zhang X., Xie F., Pen Z., Zhang Y., Zhou W., (2002), “Effect of Nucleating Agent on the Structure and Properties of Polypropylene/Poly(ethylene–octene) Blends”, *Eur. Polym. J.*, 38 (1), 1–6.
- [23] Deka B., Maji T., (2010), “Effect of Coupling Agent and Nanoclay on Properties of HDPE, LDPE, PP, PVC Blend and Phargamites Karka Nanocomposite”, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 1755–1761, October.
- [24] Ramazani A., Abdi M., Khak M., (2009), “Effect of Poly (Propylene-g-maleic Anhydride) on the Morphological, Rheological, and Mechanical Properties of PP/HDPE Blend”, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 22, 519–530, August.
- [25] Chen H., Sundararaj U., Nandakumar K., (2004), “Investigation of the Melting Mechanism in a Twin-Screw Extruder Using a Pulse Method and Online Measurement”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, September.

- [26] Hamad K., Kaseem M., Deri F., (2013), "Recycling of Waste from Polymer Materials: An Overview of the Recent Works", *Polym. Degrad. Stab.*, 98 (12), 2801–2812.
- [27] Mofokeng T., Ray S., Ojijo V., (2018), "Influence of Selectively Localised Nanoclay Particles on Non-Isothermal Crystallisation and Degradation Behaviour of PP/LDPE Blend Composites", *Polymers (Basel)*, 10, 245, February.
- [28] Qiu Z., (2018), "Crystallization Behavior of Miscible Semicrystalline Polymer Blends", *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*, 213–237.
- [29] Dong M., (2018), "An Effective α/β Nucleating Agent Compound for the Preparation of Polypropylene", *Int. Polym. Process.*, 33, 164–170, May.
- [30] Kong Y., Hay J., (2002), "The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC", *Polymer (Guildf)*, 43 (14), 3873–3878.
- [31] Blom H., Teh J., Rudin A., (1995), "iPP/HDPE Blends: Interactions at Lower HDPE Contents", *J. Appl. Polym. Sci.*, 58 (6), 995–1006, November.
- [32] Blom H., Teh J., Rudin A., (1998), "PP/PE blends. IV. Characterization and Compatibilization of Blends of Postconsumer Resin with Virgin PP and HDPE", *J. Appl. Polym. Science*, 70 (11), 2081–2095, December.
- [33] Vivier T., Xanthos M., (1994), "Peroxide Modification of a Multicomponent Polymer Blend with Potential Applications in Recycling", *J. Appl. Polym. Science*, 54 (5), 569–575, October.
- [34] Cardoso P., Ueki M., Viana J., Filho F., Lazarus B., and Azevedo J., (2021), "The Effect of Dialkyl Peroxide Crosslinking on the Properties of LLDPE and UHMWPE", *Polymers (Basel)*, 13, 3062, September.
- [35] Gu J., Xu H., Wu C., (2014), "Thermal and Crystallization Properties of HDPE and HDPE/PP Blends Modified with DCP", *Adv. Polym. Technology*, 33 (1), March.

ÖZGEÇMİŞ

Eray EREM, 2013 yılında başladığı Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2019 yılında başarıyla tamamlayarak 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 2019 yılından bu yana bir makale yayını, bir kongre sözlü sunumu gerçekleştirdi. 3210879 no'lu “PP ve HDPE İçerikli Plastik Atıkların Reaktif ve Reaktif Olmayan Uyumlaştırma Yöntemleri ile Katma Değeri Yüksek Hammaddelere Dönüştürülmesinin Araştırılması” başlıklı TÜBİTAK projesi ile destek almaya başladı. TÜBİTAK projesinde proje yürütücülüğünü, GTÜ yüksek lisans eğitimini ve Polipro Plastik San. ve Tic. A.Ş. firmasında Araştırma ve Geliştirme Mühendisliği görevini devam ettirdi. Şuanlar da Ravago Petrokimya Üretim A.Ş. firmasında Mühendislik Plastikleri biriminde Araştırma ve Geliştirme Mühendisi olarak görev almaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

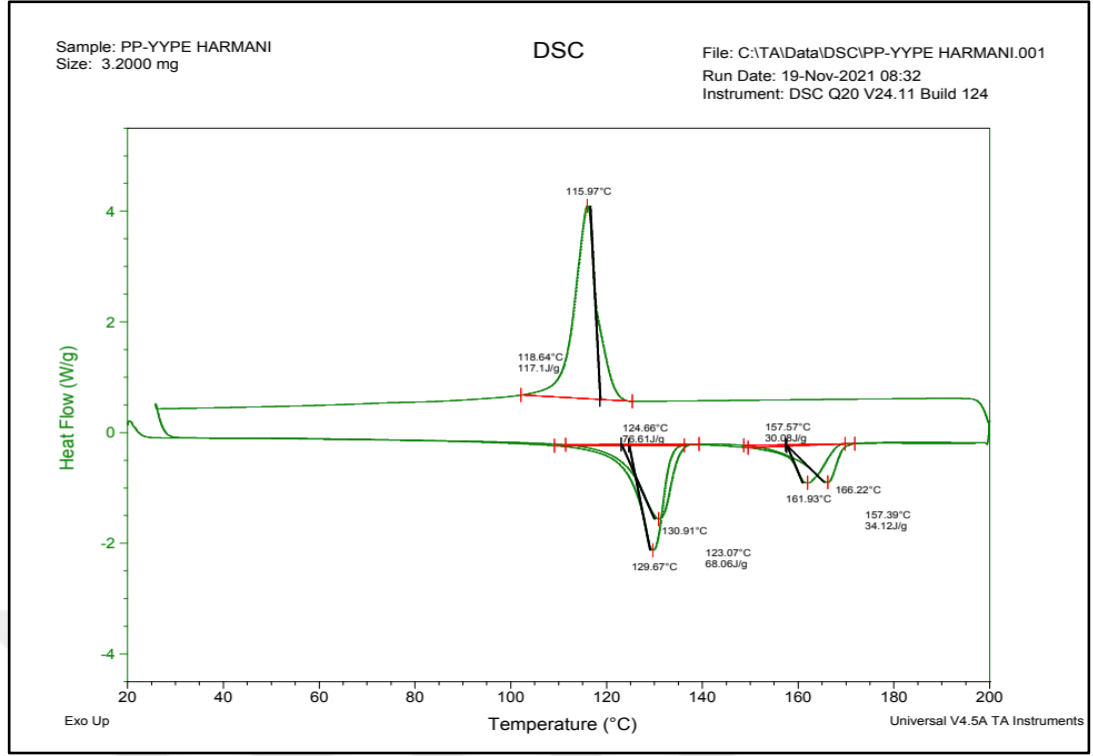
Erem E., Gökkurt T., Mocan M., (2022), “Plastik Atıkların Fiziksel ve Kimyasal Uyumlaştırma Yöntemleri ile Katma Değeri Yüksek Ürünlere Dönüştürülmesi”, 9. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 12, 1213.

Ek B: Tez Çalışmasını Destekleyen Kuruluşlar

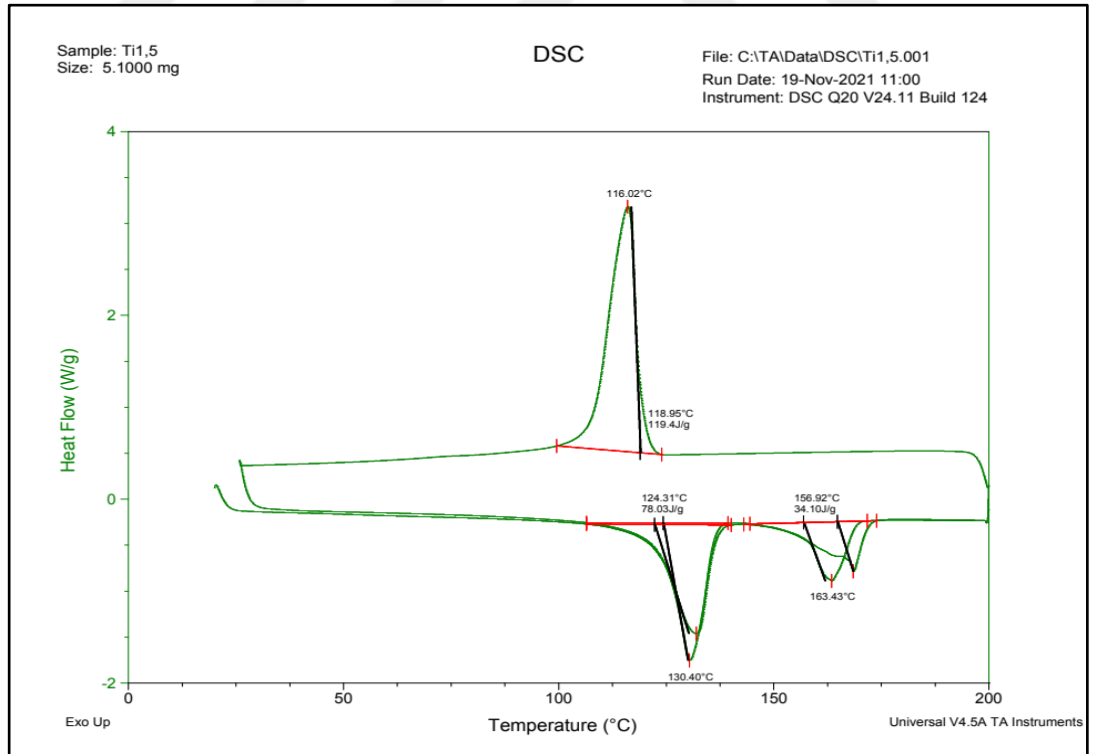
3210879 proje numarasıyla, “PP VE HDPE İçerikli Plastik Atıkların Reaktif ve Reaktif Olmayan Uyumlaştırma Yöntemleri ile Katma Değeri Yüksek Hammaddelere Dönüştürülmesinin Araştırılması” proje adıyla TÜBİTAK tarafından TEYDEB 1501 Sanayi-Ar-Ge programında desteklenmektedir. (Proje Yürütücüsü: Eray EREM-13126789254)

Ek C: Açıklamalar

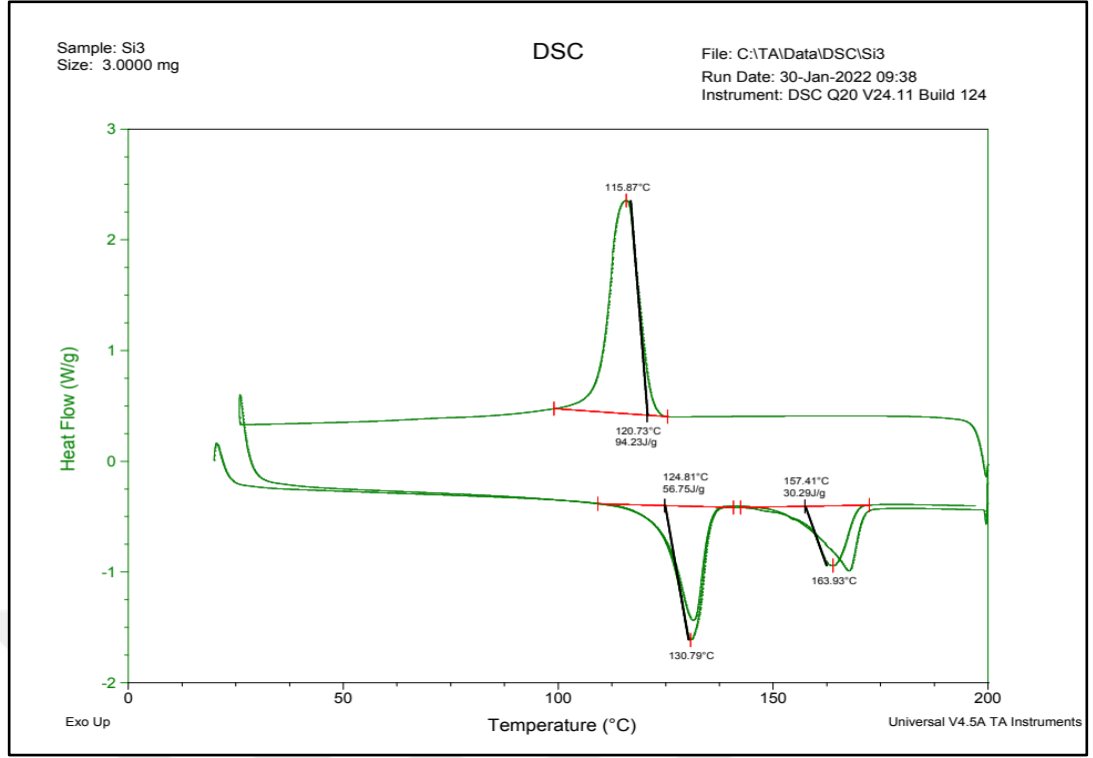
ISO 11357-3:2018 standardına uygun olarak Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) test cihazı ile termal testlere tabii tutulan denemelerin grafikleri aşağıda sunulmuştur.



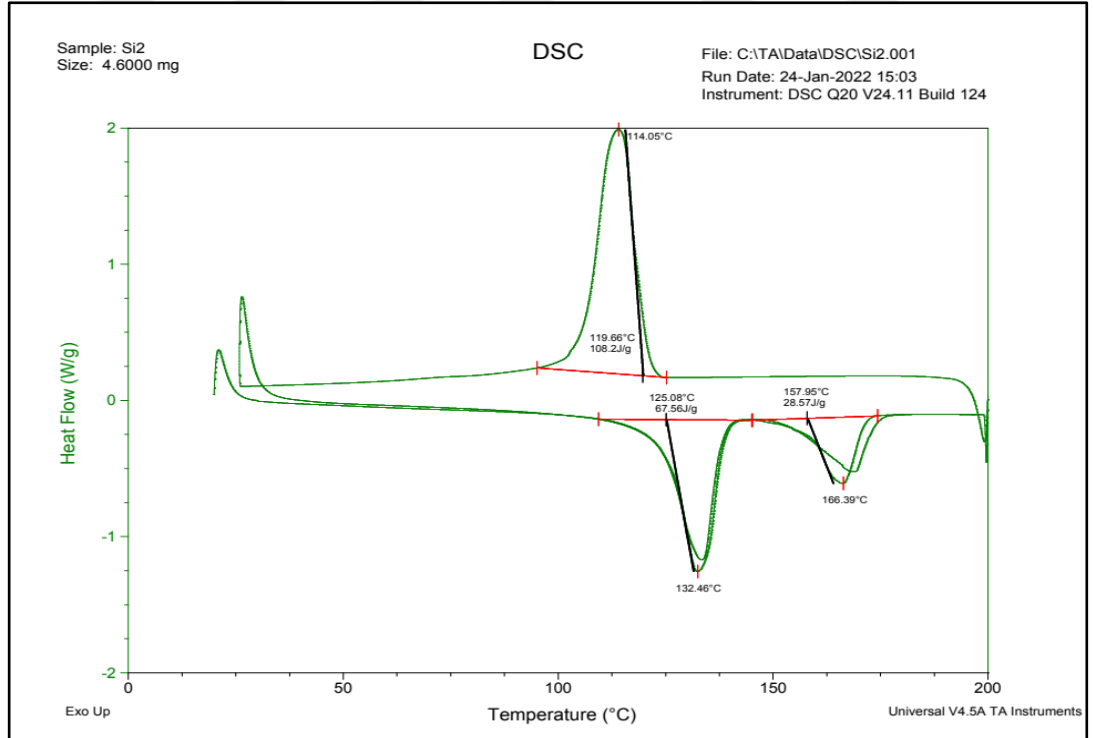
Şekil C1.1: PPY-YYPE harmanının DSC grafiği.



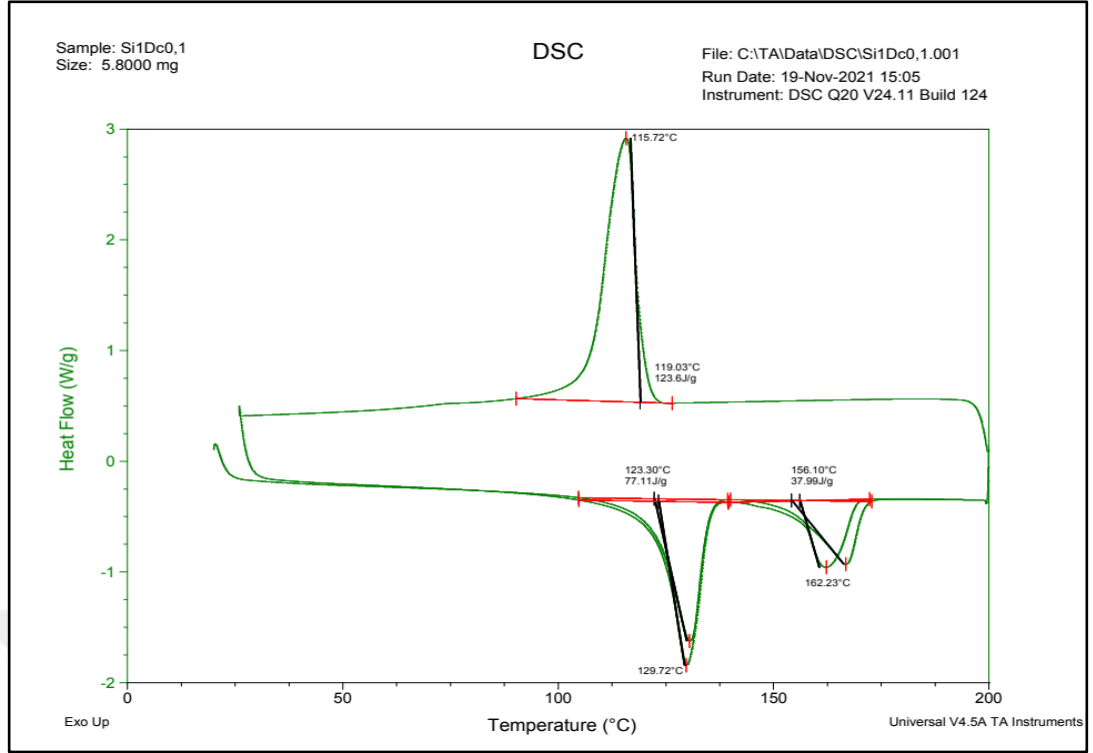
Şekil C1.2: Ti1,5 denemesinin DSC grafiği.



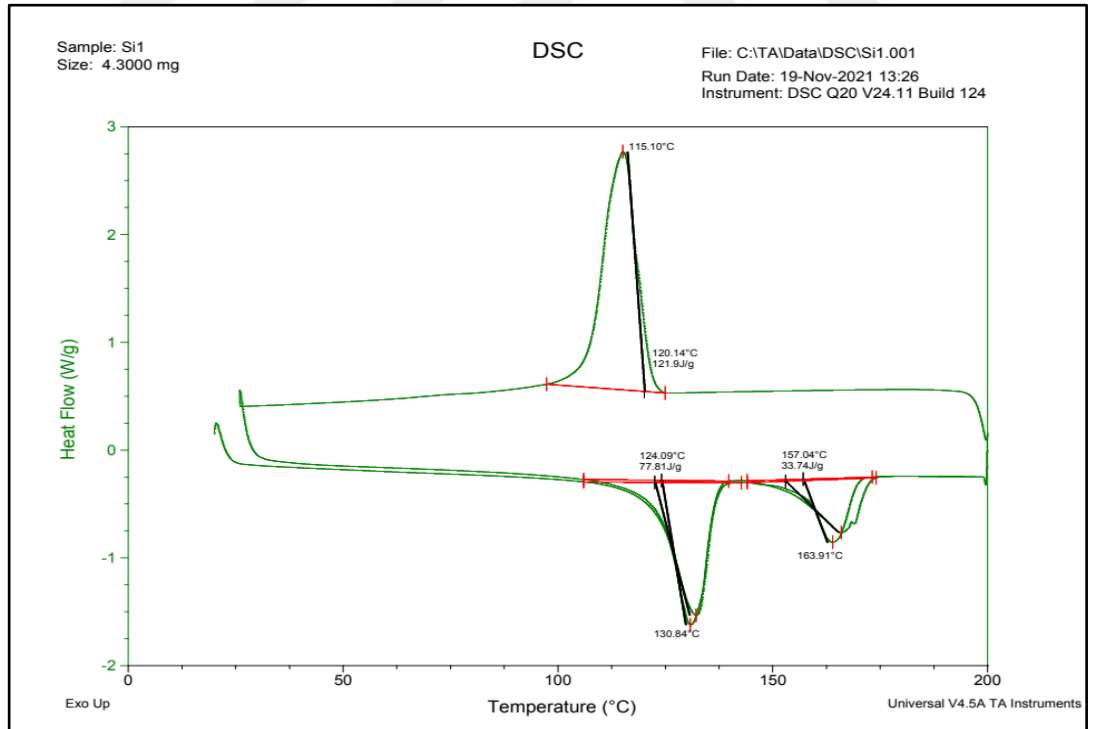
Şekil C1.3: Si3 denemesinin DSC grafiği.



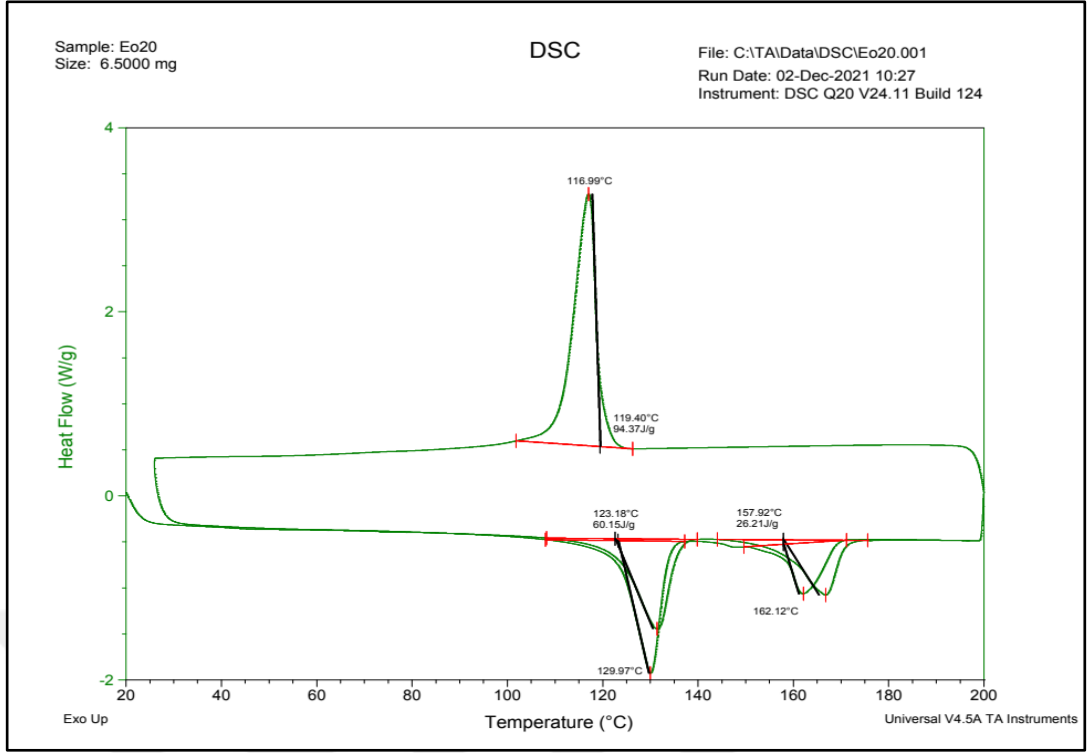
Şekil C1.4: Si2 denemesinin DSC grafiği.



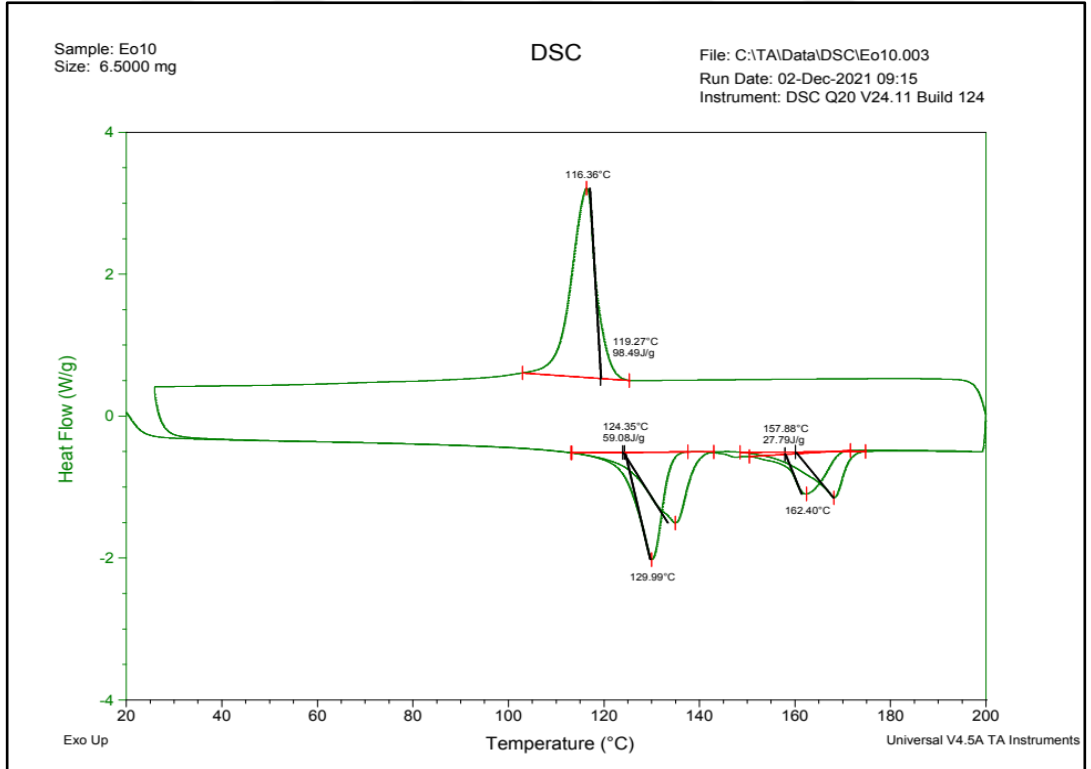
Şekil C1.5: Si1Dc0,1 denemesinin DSC grafiği.



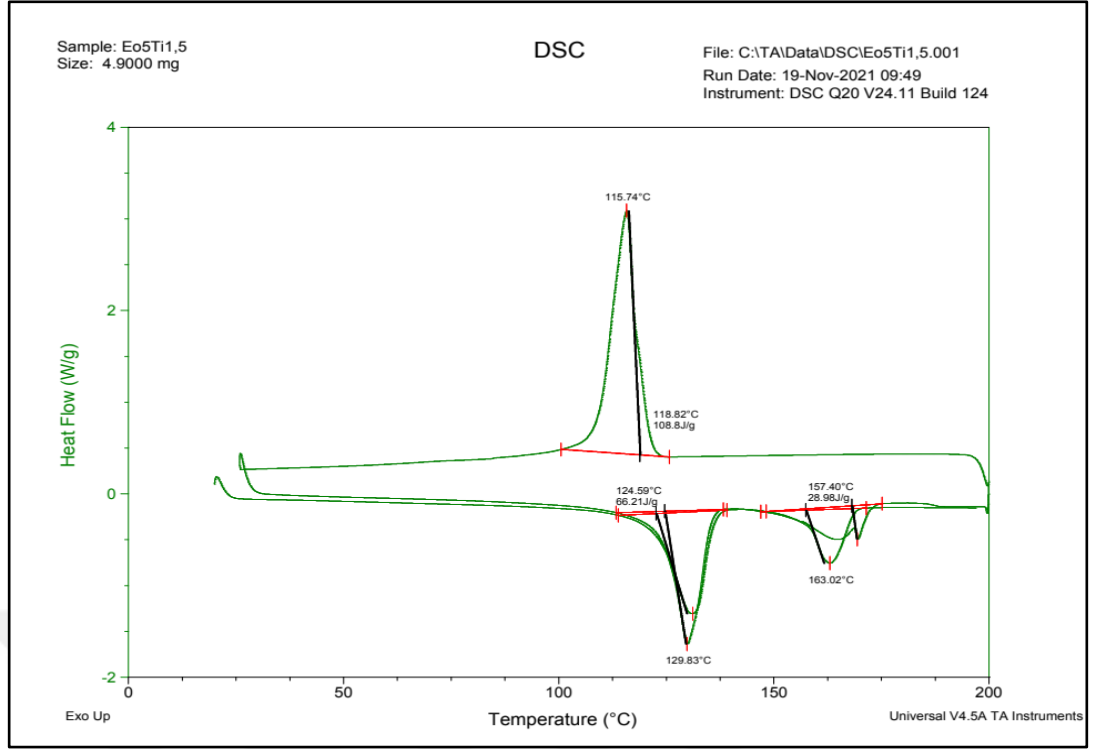
Şekil C1.6: Si1 denemesinin DSC grafiği.



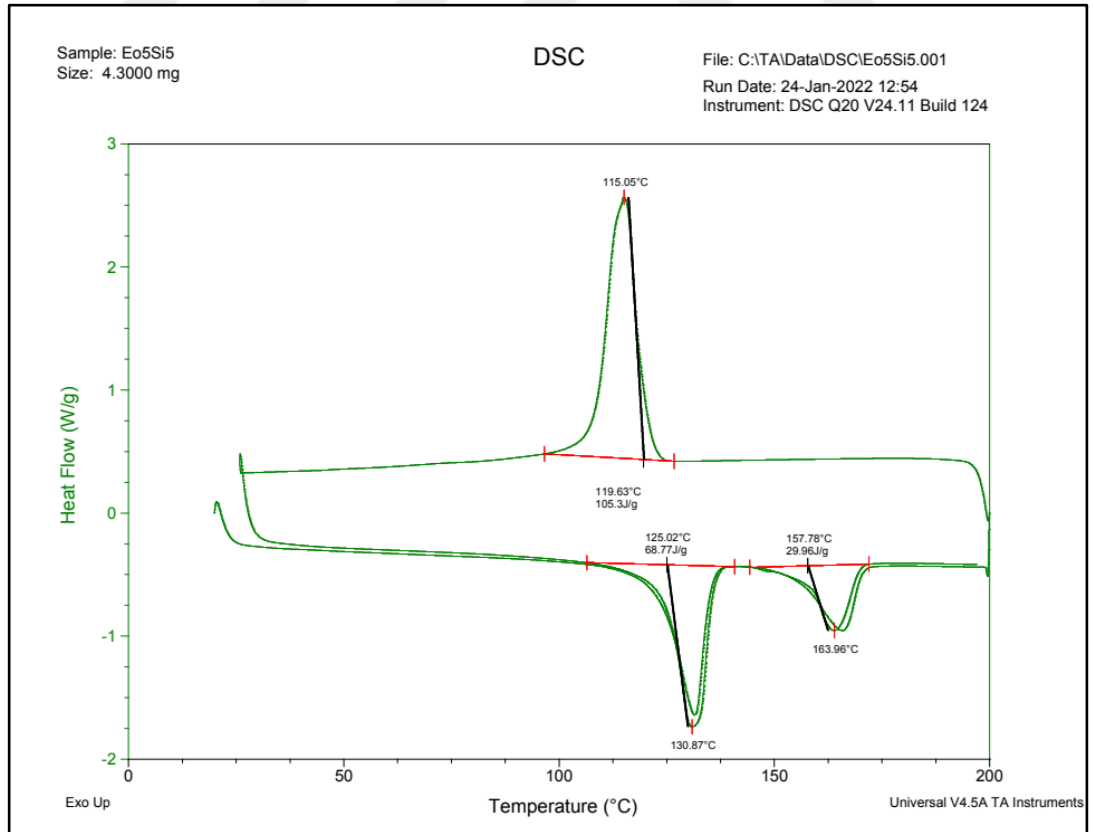
Şekil C1.7: Eo20 denemesinin DSC grafiği.



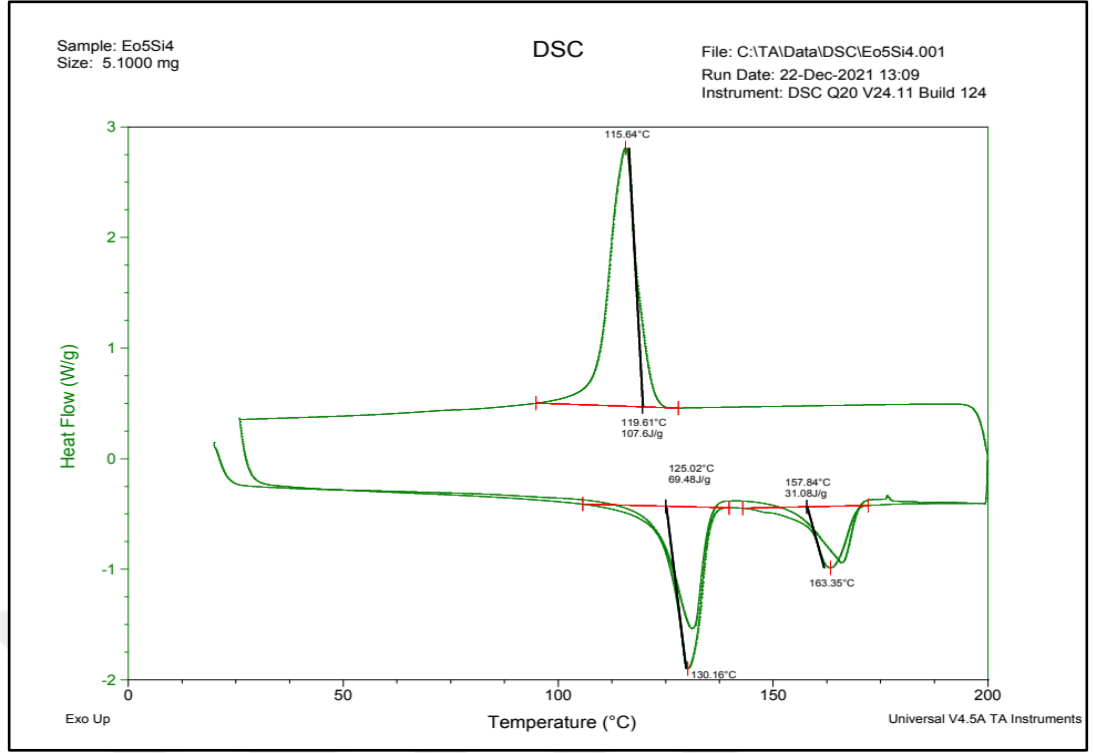
Şekil C1.8: Eo10 denemesinin DSC grafiği.



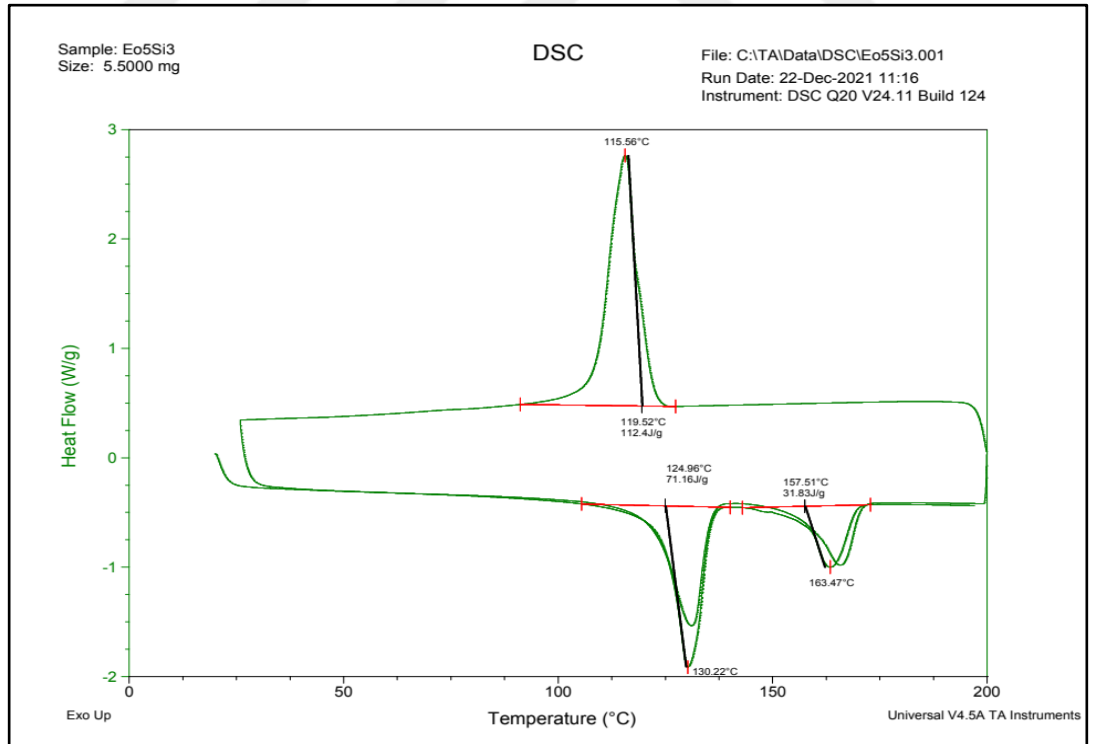
Şekil C1.9: Eo5Ti1,5 denemesinin DSC grafiği.



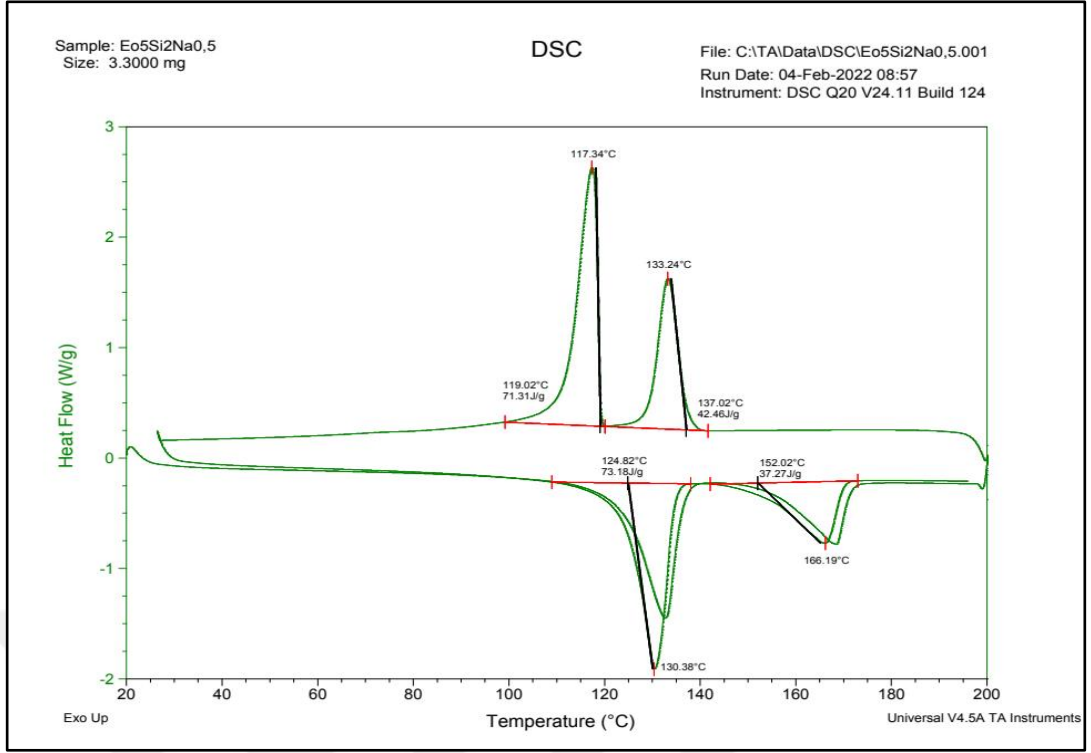
Şekil C1.10: Eo5Si5 denemesinin DSC grafiği.



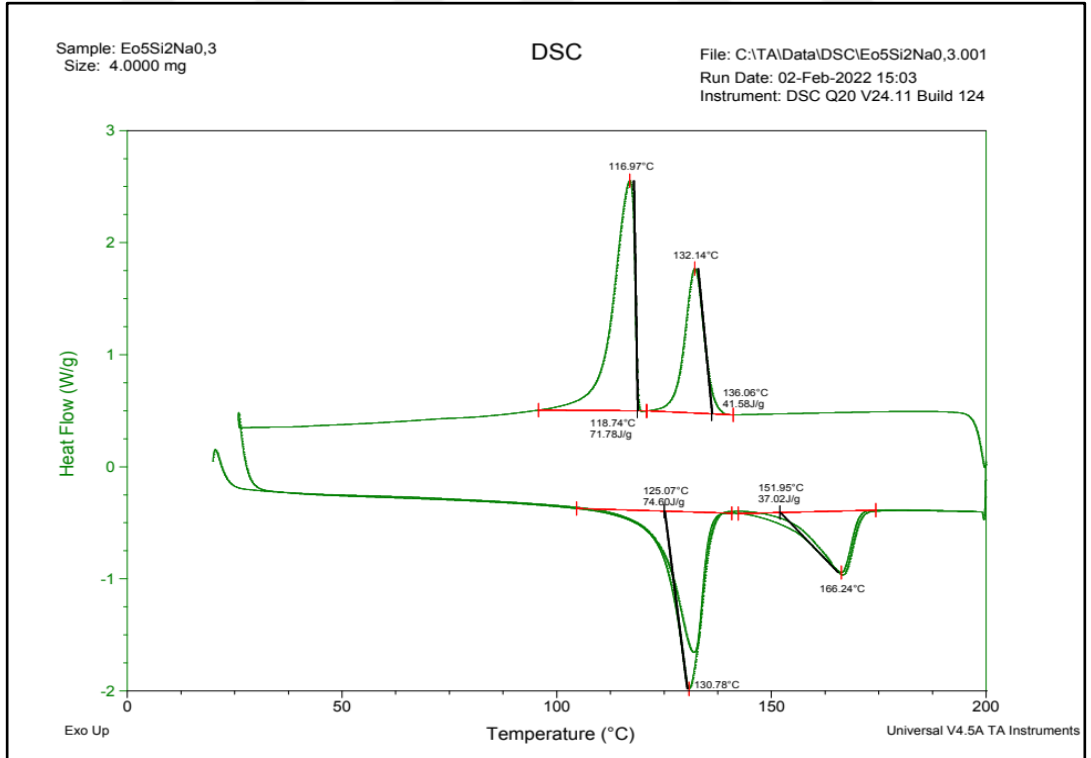
Şekil C1.11: Eo5Si4 denemesinin DSC grafiği.



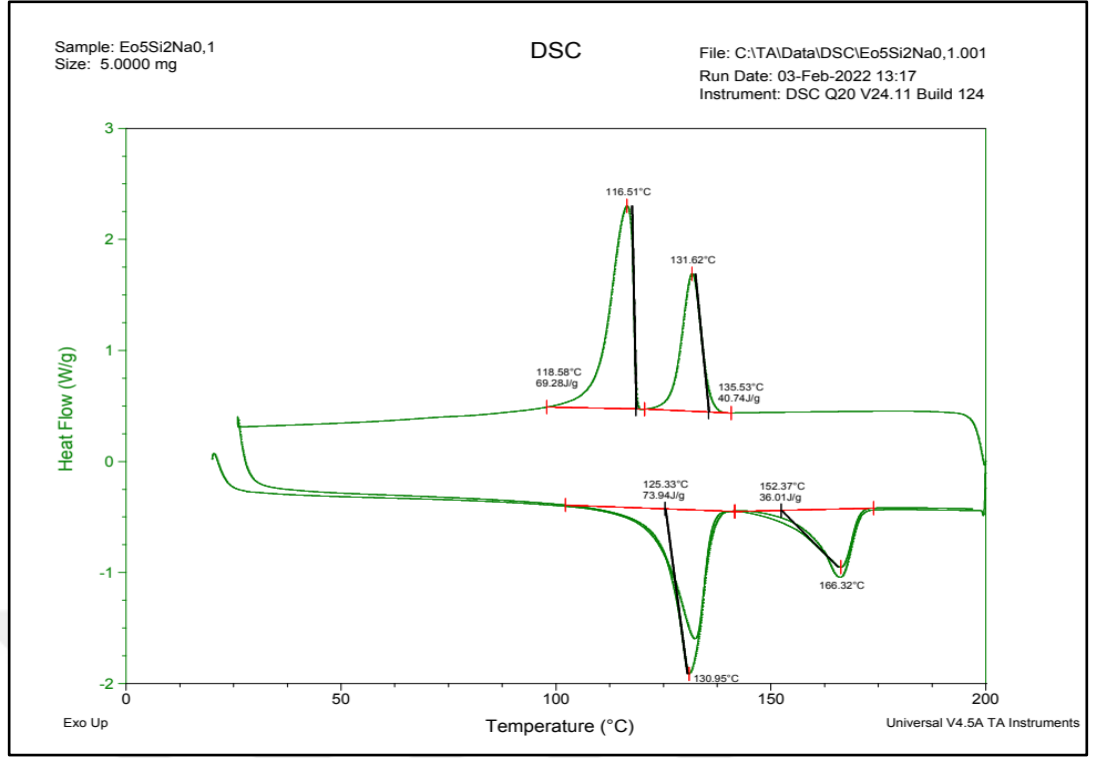
Şekil C1.12: Eo5Si3 denemesinin DSC grafiği.



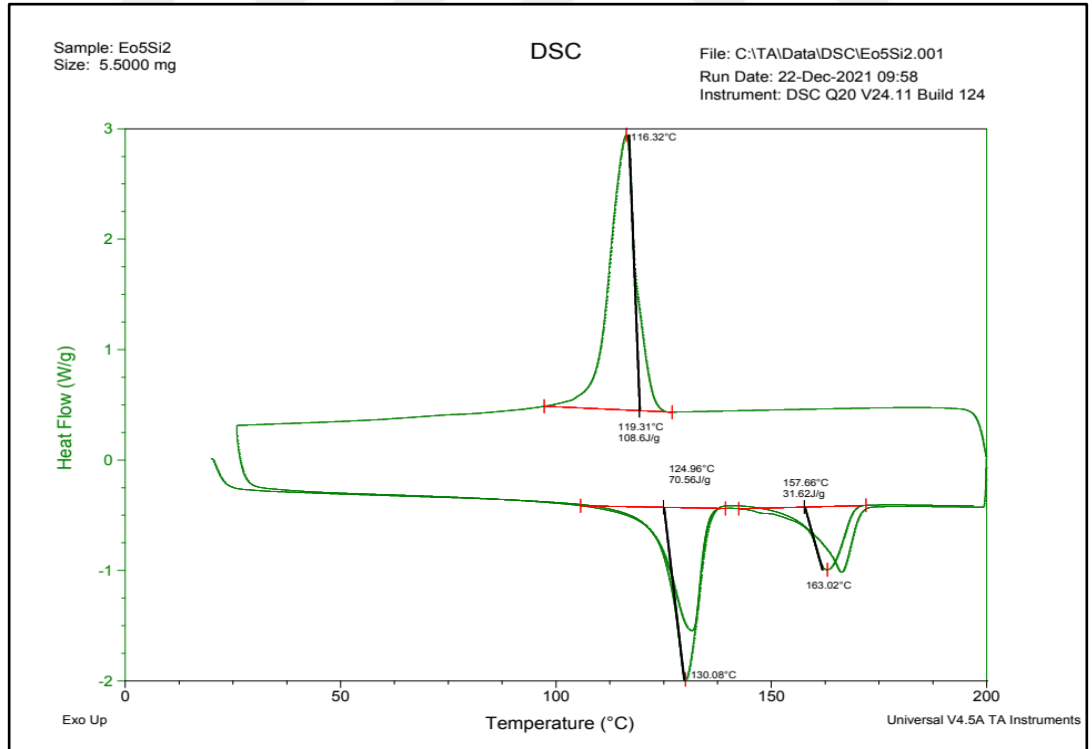
Şekil C1.13: Eo5Si2Na0,5 denemesinin DSC grafiği.



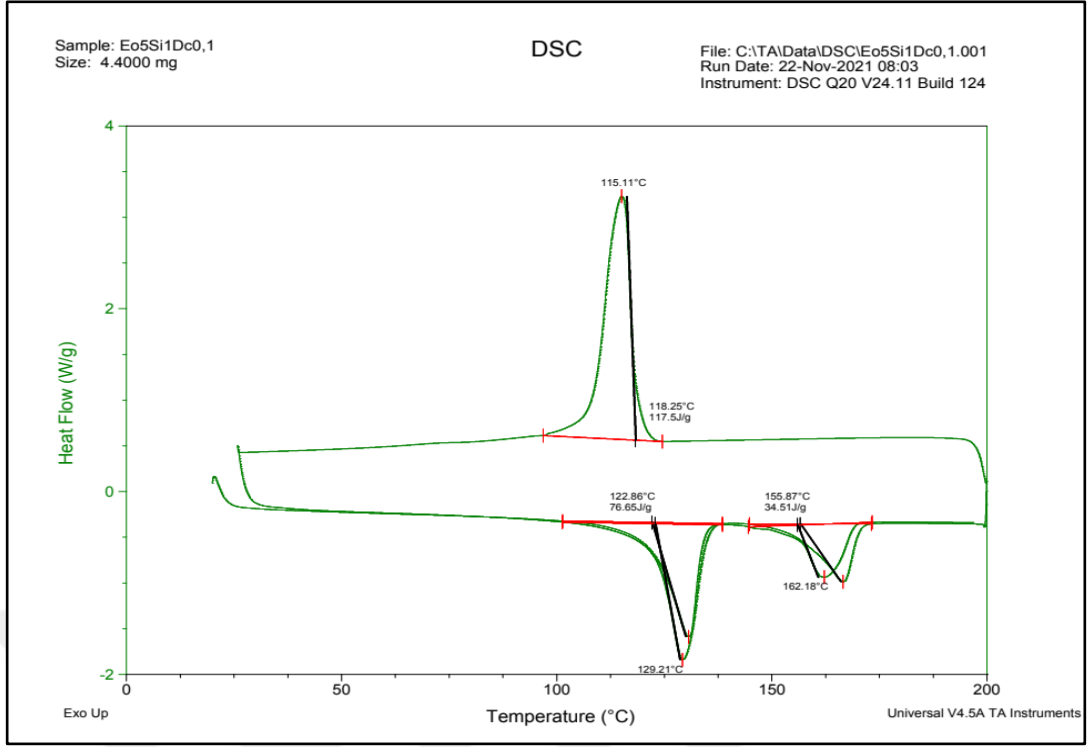
Şekil C1.14: Eo5Si2Na0,3 denemesinin DSC grafiği.



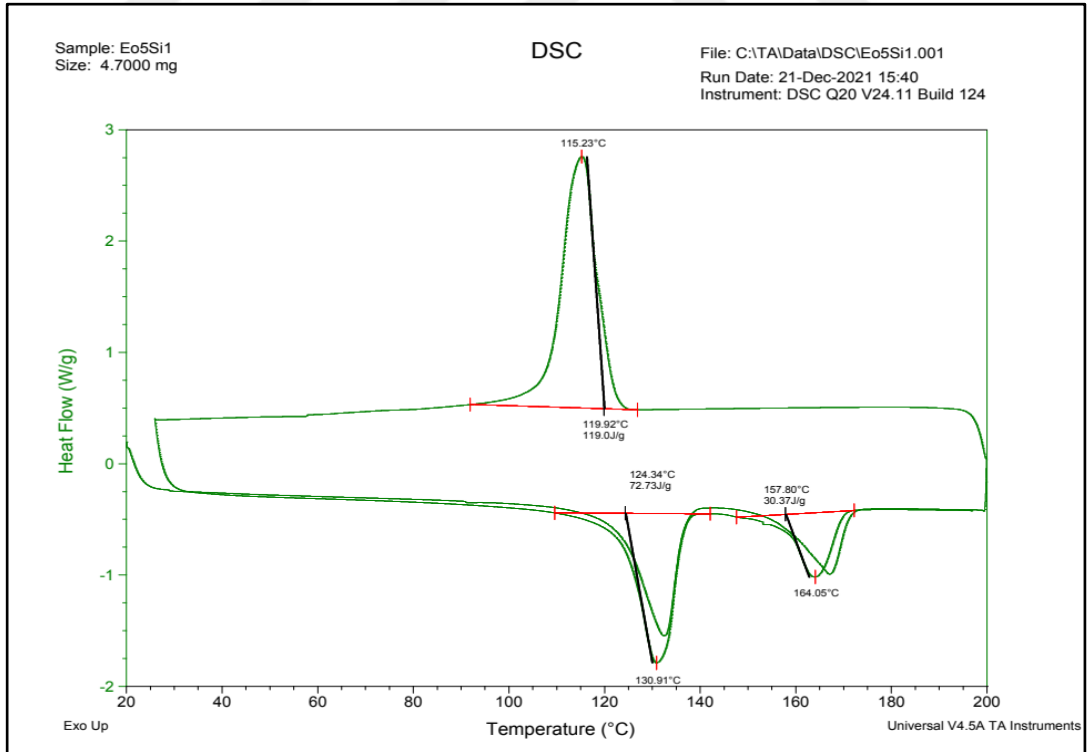
Şekil C1.15: Eo5Si2Na0,1 denemesinin DSC grafiği.



Şekil C1.16: Eo5Si2 denemesinin DSC grafiği.



Şekil C1.17: Eo5Si1Dc0,1 denemesinin DSC grafiği.



Şekil C1.18: Eo5Si1 denemesinin DSC grafiği.