

T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

**GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ TERMOPLASTİK ATIKLARIN HOMOPOLİMER
POLİETİLEN VE POLİPROPİLEN İLE OLUŞTURDUĞU KARIŞIMLARIN
TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kadriye Nergiz AYHAN ÖZKAN

Danışman
Prof. Dr. Kamil ŞİRİN



MANİSA-2025

**Kadriye
Nergiz
AYHAN
ÖZKAN**

**GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ TERMOPLASTİK ATIKLARIN HOMOPOLİMER POLİETİLEN
VE POLİPROPİLEN İLE OLUŞTURDUĞU KARIŞIMLARIN TERMAL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

2025

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zekâ ve program kullanmadığımı beyan ederim.

Kadriye Nergiz AYHAN ÖZKAN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Kadriye Nergiz AYHAN ÖZKAN

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman:

Prof. Dr. Kamil ŞİRİN

Kullanım alanı ve üretimi giderek artan plastiğin, atık miktarı da her geçen gün artmaktadır. Plastik kirliliği, çağımızın en büyük çevresel sorunlarından biri olup ekosistemlere ve insan sağlığına geniş kapsamlı zararlar vermektedir. Plastik ham madde ve üretim maliyetlerine ek olarak atık plastiklerin taşınma, depolanma, geri dönüşüm maliyetleri; plastik kirliliğinin sebep olduğu balıkçılık/su ürünleri ve turizm gelirlerinin düşüşü ile temizleme faaliyetlerinin maliyetleri plastik döngüsel ekonomisi için gerekli çalışmaların yapılması gerekliliğini göstermektedir. Son yıllarda tüm dünyada iklim değişikliği, çevre kirliliği, su yönetimi, enerji ve kaynakların verimliliği, sürdürülebilir kalkınma konuları üzerine yoğunlaşmıştır. Türkiye’de Ekim 2023’te yayımlanan On İkinci Kalkınma Planı’nda atıkların geri dönüşümü ile geri dönüştürülmüş ikincil ürüne ait standartların geliştirilmesi ve teşviki konusunda ihtiyacın devam ettiği vurgulanmıştır. Plastik üretimi ve talebini kısıtlamaya yönelik sıkı politikalar, geri dönüşüm oranlarını artırmaya yönelik politikalarla birleştiğinde, birincil üretim yerine geri dönüştürülmüş plastiklerin kullanılmasını desteklemektedir.

Bu çalışmanın amacı geri dönüştürülmüş termoplastik atıkların homopolimer polietilen ve polipropilen ile oluşturduğu karışımların termal ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Ağırlıkça %0, %10, %20, %30 ve %100 geri dönüştürülmüş termoplastik içerecek şekilde homopolimer LDPE, HDPE ve PP ile tüketici sonrası geri dönüştürülmüş plastikler (r-PP ve r-PE) ekstrüder ile karıştırılarak HDPE/r-PE, PP/r-PP ve LDPE/r-PE numuneleri hazırlanmıştır.

Numunelerin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Termogravimetri (DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Şişme Testi ile analiz edilmiştir. TGA/DTA-DTG analizlerinde tüm numunelerin tek kademedeki bozunma sıcaklığının düştüğü ve termal kararlılığın azaldığı görülmüştür. DSC analizlerinde HDPE/r-PE ve PP/r-PP numunelerinde geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça erime sıcaklığı (T_m) değerlerinin değişmediği; erime entalpisi (ΔH_m) değerlerinin ve kristalinite derecelerinin (X_c) azaldığı görülmüştür. DMA analizlerinde tüm numunelerde sıcaklık arttıkça depolama modülünün azaldığı ve numunelerdeki geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça $\tan \delta$ pik sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür. SEM görüntülerinde numunelerin tek fazlı bir morfoloji sergilediği; numunelerdeki geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça boşlukların ve küçük çukurların oluşmaya başladığı görülmüştür. Numunelerdeki geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça şişme değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Termoplastik Atıklar, Atık Yönetimi, Plastik Geri Dönüşümü, Polietilen, Polipropilen, Geri Dönüştürülmüş HDPE, Geri Dönüştürülmüş PP, Sıfır Atık

2025, 106 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Kadriye Nergiz AYHAN ÖZKAN

Manisa Celal Bayar University

Graduate School of Education

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kamil ŞİRİN

The amount of waste of plastic, whose usage area and production is increasing, is also increasing day by day. Plastic pollution is one of the biggest environmental problems of our time and causes extensive damage to ecosystems and human health. In addition to plastic raw material and production costs, the transportation, storage and recycling costs of waste plastics; the decrease in fishery/aquaculture and tourism revenues caused by plastic pollution and the costs of cleaning activities indicate the need for the necessary studies for the plastic circular economy. In recent years, the world has focused on climate change, environmental pollution, water management, energy and resource efficiency, and sustainable development. In the Twelfth Development Plan published in Turkey in October 2023, it was emphasized that the need for the development and promotion of standards for recycling waste and recycled secondary products continues. Strict policies aimed at restricting plastic production and demand, when combined with policies aimed at increasing recycling rates, support the use of recycled plastics instead of primary production.

The aim of this study is to investigate the thermal and mechanical properties of blends formed by recycled thermoplastic waste with homopolymer polyethylene and polypropylene. HDPE/r-PE, PP/r-PP and LDPE/r-PE samples were prepared by mixing homopolymer LDPE, HDPE and PP with post-consumer recycled plastics (r-PP and r-PE) by extruder, containing 0%, 10%, 20%, 30% and 100% recycled thermoplastic by weight.

Thermal, mechanical and morphological properties of the samples were analyzed by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Thermogravimetry (DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Swelling Test. In TGA/DTA-DTG analyses, it was seen that all samples degraded in a single stage; as the recycled material ratio in the samples increased, the degradation onset temperature decreased and the thermal stability decreased. In DSC analyses, it was seen that as the recycled material ratio increased in HDPE/r-PE and PP/r-PP samples, the melting temperature (T_m) values did not change; the melting

enthalpy (ΔH_m) values and crystallinity degrees (X_c) decreased. In DMA analyses, it was seen that the storage modulus decreased as the temperature increased in all samples and the $\tan \delta$ peak temperatures decreased as the recycled plastic ratio in the samples increased. In SEM images, it was seen that the samples exhibited a single phase morphology; It was observed that as the proportion of recycled material in the samples increased, voids and small pits began to form. It was observed that as the proportion of recycled plastic in the samples increased, the swelling values decreased.

Keywords: Thermoplastic Waste, Waste Management, Plastic Recycling, Polyethylene, Polypropylene, Recycled HDPE, Recycled PP, Zero Waste

2025, 106 pages



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi ve deneyimiyle bana rehberlik eden ve beni cesaretlendiren değerli danışmanım Prof. Dr. Kamil ŞİRİN'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Özellikle TGA/DTA-DTG ve DSC analizleri başta olmak üzere tüm çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Ayşe Nur ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasındaki TGA/DTA-DTG, DSC ve SEM analizlerinin gerçekleştirildiği Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (DEFAM) ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ÇOBİLTUM) DMA analizlerini gerçekleştiren Yük. Kim. Mert AKGÜN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında kullanılan geri dönüştürülmüş plastiklerin temin edildiği İzmir Geri Kazanım Yalınsu Plastik ve Geri Dönüşüm firmasına ve Bünyamin YALINSU'ya teşekkür ederim.

Başta Seda KARAKUŞ GÜLTEPE ve Çağrı GÜLTEPE olmak üzere, ismini burada sayamadığım, desteklerini hep hissettiğim arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi – manevi desteğini benden esirgemeyen ağabeyim Ertuğrul ÖZKAN'a, bana olan inançları ve tüm fedakârlıkları için annelerime ve babalarıma, her koşulda yanımda olan değerli eşim Hüseyin ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne maddi desteklerinden dolayı (Proje Numarası 2023-063) teşekkür ederim.

Kadriye Nergiz AYHAN ÖZKAN

Manisa, 2025

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
BBC	Britanya Yayın Kuruluşu
CEFIC	Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi
CEN	Avrupa Standardizasyon Komitesi
CO₂	Karbon dioksit
COVID-19	Korona Virüs Salgını - 2019
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
E'	Depolama modülü
E''	Kayıp modülü
EN	Avrupa Standardı
G.D.	Geri Dönüşüm
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HIS	Hiperspektral Görüntüleme Spektroskopisi
IR	Kızılötesi
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
iPP	İzotaktik Polipropilen
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	Doğrusal Düşük Yoğunluklu Polietilen
MDPE	Orta Yoğunluklu Polietilen
MFI	Erime Akış İndeksi

OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PET	Polietilen tereftalat
PETKİM	PETKİM Petrokimya Holding A.Ş.
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
r-	Geri dönüştürülmüş
RIC	Reçine Tanımlama Kodları
rpm	Dakikada devir sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPI	Plastik Endüstrisi Derneği
T%2	Kütlece %2 bozunma sıcaklığı
T%50	Kütlece %50 bozunma sıcaklığı
T%98	Kütlece %98 bozunma sıcaklığı
tan δ	tan delta, sönümlleme
T_c	Kristallenme Sıcaklığı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
T_m	Erime Sıcaklığı
T_{max}	Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık
T_o	Bozunmanın başladığı sıcaklık
TS	Türk Standartları
TSE	Türk Standartları Enstitüsü

UHMWPE	Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen
ULDPE	Ultra Düşük Yoğunluklu Polietilen
UNEA-4	Birleşmiş Milletler Çevre Asamblesi, 4. Toplantı
UNEA-5	Birleşmiş Milletler Çevre Asamblesi, 5. Toplantı
UNEA-6	Birleşmiş Milletler Çevre Asamblesi, 6. Toplantı
VLDPE	Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen
YDD	Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi
ΔH	Entalpi Değişimi
ΔG_{mix}	Polimer Karışımlarının Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH_f°	Denge Füzyon Entalpisi
ΔH_f	Füzyon Entalpisi
ΔH_m	Erime Entalpisi
ΔS	Entropi Değişimi
X_c	Kristalinite/ kristalleşme derecesi/ kristalinite derecesi
$\emptyset$	Çap

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. 1. Sektörlere göre yıllık küresel plastik kullanımı, 2019.....	2
Şekil 2. 1. Plastik moleküllerinin dizilişi (Akyüz, 2001).....	9
Şekil 2. 2. Polietilen molekül yapıları (Yılmaz, 2007).	11
Şekil 2. 3. Polipropilen molekül yapıları (Hagen, Boersma, & Koten, 2002).	12
Şekil 2. 4. 2019'daki 353 milyon ton plastik atığın yönetimi yüzdeleri ve 2060'taki atık yönetimi yüzdeleri öngörüsü (OECD, 2022).	19
Şekil 2. 5. Atık yönetim hiyerarşisi (Gökçe, 2018).	26
Şekil 2. 6. Sıfır Atık renk kodları.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 2. 8. Saf ve geri dönüştürülmüş PP-PE karışımlarının TGA grafiği (Medar, 2013).	44
Şekil 2. 9. Saf ve geri dönüştürülmüş PP-PE karışımlarının DSC grafiği (Medar, 2013).	44
Şekil 3. 1. Sırasıyla r-PE ve r-PP malzemeler.....	50
Şekil 3. 2. Homopolimer A1, B1 ve C1 numuneleri.....	51
Şekil 3. 3. SJ35 laboratuvar tipi mini tek vidalı ekstrüder.....	52
Şekil 3. 4. Ektrüderde karıştırılarak hazırlanan numuneler.	52
Şekil 3. 5. Hitachi TG/DTA 7300 cihazı.	53
Şekil 3. 6. TA DSC 250 cihazı.....	54
Şekil 3. 7. Perkin ELMER DMA 8000 cihazı.	55
Şekil 3. 8. ZEISS GEMINI 500 SEM cihazı.	56
Şekil 4. 1. A1 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.....	57
Şekil 4. 2. A2 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	58
Şekil 4. 3. A3 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	59
Şekil 4. 4. A4 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	60

Şekil 4. 5. A5 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	61
Şekil 4. 6. B1 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	62
Şekil 4. 7. B2 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	63
Şekil 4. 8. B3 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	64
Şekil 4. 9. B4 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	65
Şekil 4. 10. B5 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	66
Şekil 4. 11. C1 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	67
Şekil 4. 12. C2 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	68
Şekil 4. 13. C3 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	69
Şekil 4. 14. C4 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.	70
Şekil 4. 15. A numunelerinin DSC grafikleri.	73
Şekil 4. 16. B numunelerinin DSC grafikleri.	74
Şekil 4. 17. A1 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	76
Şekil 4. 18. A2 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	77
Şekil 4. 19. A3 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	77
Şekil 4. 20. A4 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	78
Şekil 4. 21. A5 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	79
Şekil 4. 22. B1 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	80
Şekil 4. 23. B2 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	81
Şekil 4. 24. B3 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	81
Şekil 4. 25. B4 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	82
Şekil 4. 26. B5 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.	83
Şekil 4. 27. A numunelerinin SEM görüntüleri.	84
Şekil 4. 28. B numunelerinin SEM görüntüleri.	85

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2. 1. Plastik geri dönüşümü ile ilgili terminoloji (Tanrıver, 2018).	35
Tablo 2. 2. TGA ve DTG verileri, PP/HDPE karışımları ile %iPP oranları arasındaki ağırlık kaybı karşılaştırması (Madi, 2013).	42
Tablo 2. 3. Saf ve geri dönüştürülmüş PP-PE karışımlarının mekanik analiz sonuçları (Medar, 2013).	43
Tablo 3. 1. Numune kodları ve karışım oranları.	51
Tablo 4. 1. Numunelerin TGA/DTA-DTG analiz verileri.	71
Tablo 4. 2. Numunelerin DSC analizi verileri.	75
Tablo 4. 3. Numunelerin şişme değerleri yüzdece şişme oranları.	87

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	II
ABSTRACT	IV
TEŞEKKÜR	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLOLAR DİZİNİ	XII
İÇİNDEKİLER.....	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	6
2. PLASTİK MALZEMELER	8
2.1. Polietilen (PE)	10
2.2. Polipropilen (PP).....	12
2.3. Polietilen – Polipropilen Karışımlar	13
2.4. Polimerlerin Mekanik ve Termal Özellikleri	16
2.4.1. Mekanik Özellikler.....	16
2.4.2. Termal Özellikler	17
2.5. Plastik Atıklar	19
2.5.1. Plastik Atıkların Çevre ve insan Sağlığına Etkisi	20
2.5.2. Plastik Atıkların Ekonomiye Etkisi	23
2.6. Atık Yönetimi	25
2.6.1. Sıfır Atık.....	28
2.6.2. Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi.....	30
2.7. Plastik Atık Ayırma ve Analiz Teknikleri	31
2.7.1. SPI Kodları	33
2.8. Plastik Atık Geri Dönüşümü	34
2.8.1. Polietilen ve Polipropilen Geri Dönüşümü	38
2.9. Literatür Özeti	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM	49
3.1. Materyal	49
3.2. Numunelerin Hazırlanması	50
3.3. Cihazlar	53
3.3.1. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TGA/DTA-DTG).....	53
3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	54

3.3.3.	Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA).....	54
3.3.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	55
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1.	TGA/DTA-DTG Analizleri.....	57
4.2.	DSC Analizleri	72
4.3.	DMA Analizleri	75
4.4.	SEM Analizleri.....	84
4.5.	Şişme (Die Swell) Analizleri	86
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	88
6.	KAYNAKLAR	91



1. GİRİŞ

Plastikler, geleneksel olarak fosil yakıtlardan sentezlenen yarı sentetik organik bileşikler grubudur ancak yeni biyoplastikler yenilenebilir biyokütle kaynaklarından da sentezlenebilir. Dayanıklı, yalıtkan ve hafif olmaları; şekil verilebilme özelliklerinin yüksek olması ve istenilen özellikte üretilebiliyor olmaları plastikler için oldukça fazla kullanım alanı sunar (Kayılı & Çelebi, 2020). Üretimin uygun maliyetli ve hızlı bir şekilde yapılması hem tek kullanımlık hem de kısa ya da uzun ömürlü plastik ürün uygulamalarına imkân sağlar. Plastikler, ambalaj, giyim ve spor malzemeleri, biyomedikal cihazlar, elektronik bileşenler, otomotiv endüstrisi ve diğer birçok uygulamada günlük hayatı kaplamaktadır.

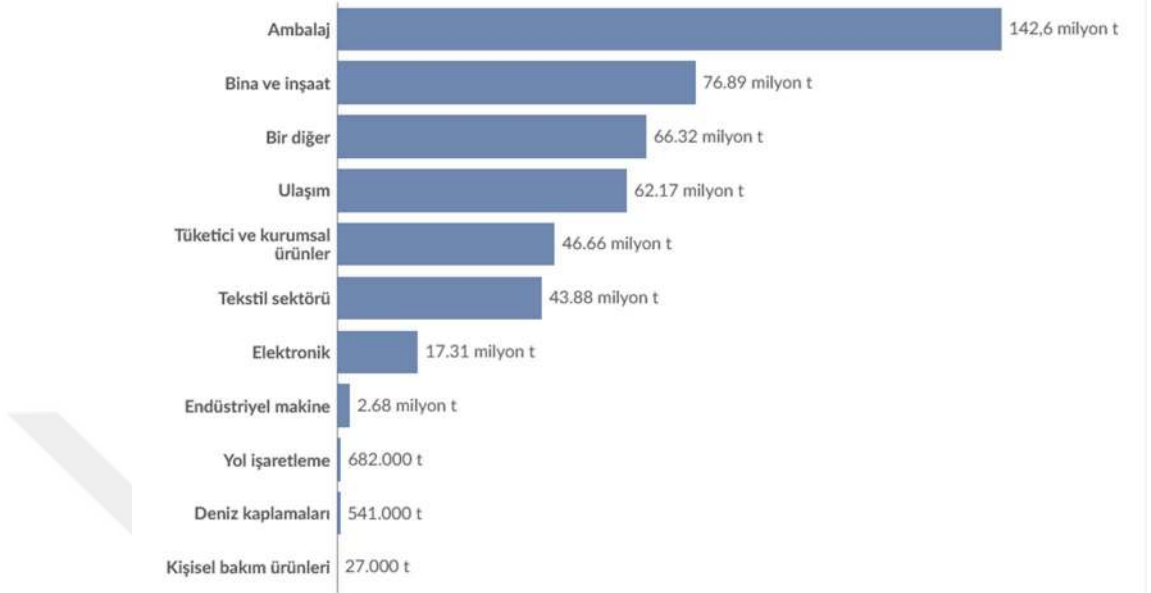
Daha kolay elde edilmesi, ucuz ve kolay taşınabilir olması, esnek ve hijyenik olması gibi nedenlerden dolayı plastik ürünler 20. yüzyılda diğer ürünlere göre daha çok ve daha yaygın kullanılmaya başlanmıştır (Kayan & Küçük, 2020).

İlk sentetik plastik olan Bakalit, 1907 yılında üretilerek küresel plastik endüstrisinin başlangıcı oldu. Küresel plastik üretimindeki hızlı büyüme 1950'li yıllara kadar gerçekleşmedi. Ancak geçen 70 yıl içinde yıllık plastik üretimi yaklaşık 230 kat artarak 2019'da 460 milyon tona yükseldi. Sadece son yirmi yılda bile küresel plastik üretimi iki katına çıktı (Ritchie, Samborska, & Roser, 2023).

Batı Avrupa'da yıllık ortalama plastik tüketimi 2023'te kişi başına 150 kg civarındadır; 2003'te kişi başına 98 kg olan bu değer 1993'te 64 kg'dı (Achilias, Roupakias, Megalokonomos, & Lappas, 2007) (Darko, Shi Yung, Chen, & Acquaye, 2023).

OECD 2022 raporuna göre Şekil 1.1.'de görüldüğü üzere 2019'da 460 milyon ton olan küresel plastik kullanımının, 2060'ta 1231 milyon tona çıkması öngörülmüyor.

2019’da %6’lık pazar payına sahip olan geri dönüştürülmüş (ikincil) plastikler, 2060 yılında toplam plastik kullanımının %12’sini oluşturacak (OECD, 2022).



Şekil 1. 1. Sektörlere göre yıllık küresel plastik kullanımı, 2019.

Türkiye’de 2023 yılında toplam plastik mamul üretiminin 10,9 milyon ton olduğu ve bu üretim içinde yaklaşık 4,58 milyon tonun plastik ambalaj malzemeleri, 2,18 milyon tonun ise plastik inşaat malzemeleri olduğu bildirildi (PAGEV, 2023).

Plastik uygulamalarına artan talep, plastik üretiminin büyümesini desteklemeye devam ederken, kullanım sonu plastiklerin yönetilememesi mevcut plastik atık krizine yol açtı (Hapuwatte, ve diğerleri, 2024). Kullanım alanı giderek genişleyen plastiğin üretimindeki artışla birlikte atık miktarı da artmıştır, bu durum çevreye ve insan yaşamına yönelik ciddi tehdit oluşturmaktadır (Aksay & Güğerçin, 2022).

2010’da tüm dünyada üretilen toplam plastik atık miktarı 275 milyon tondur. Üretilen atık miktarına ülkeler bazında bakıldığında Çin, ABD, Almanya ve Brezilya en çok atık üreten ülkeler arasında ilk sıralardadır (Ocak, 2021).

2019'da 353 milyon ton olan küresel plastik atık miktarı, 2020'de 360 milyon ton iken 2060'ta plastik atık miktarının 1014 milyon tona çıkması öngörülüyor (OECD, 2022; OECD, 2024).

2020 öncesinde, tek kullanımlık plastiklerin azaltılması konusunda küresel ilerleme kaydedilmişti ancak COVID-19 salgını insanların enfeksiyondan korunmak için tek kullanımlık ürünlere yönelmesi nedeniyle plastik kirliliğini daha da artırdı (Rivas, ve diğerleri, 2022). Salgın döneminde, tüketicilerin hijyen endişeleri ve paketli gıda talepleri nedeniyle tek kullanımlık plastik kullanımı artmıştır (Filho, Salvia, Minhas, Paço, & Dias-Ferreira, 2021). Maskeler, güvenlik gözlükleri, yüz siperlikleri, saç boneleri gibi kişisel koruyucu ekipmanlar polietilen tereftalat (PET), polikarbonat, düşük yoğunluklu polietilen vb. gibi plastiklerden yapılmıştır (Joseph, James, Kalarikkal, & Thomas, 2021). Salgın sırasında küresel olarak aylık tahmini 129 milyar yüz maskesi ve 65 milyar eldiven kullanımı gerçekleşti (Prata, Silva, Walker, & Duarte, 2020). COVID-19 salgını, yakma ve vahşi depolama gibi uygun olmayan atık yönetim uygulamalarına da yol açmıştır. Tüm bu nedenlerle salgın Türkiye gibi birçok ülke için çevresel sorunları daha da karmaşık hale getirmiştir (Salman Özdemir, Yontuç, & Sivri, 2024).

Son yıllarda tüm dünyada iklim değişikliği, çevre kirliliği, su yönetimi, enerji ve kaynakların verimliliği, sürdürülebilir kalkınma konuları üzerine yoğunlaşmıştır (G20, 2022). 2017'de T.C. Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nca ülke genelinde düzenli depolama alanlarına giden atık miktarının azaltılması, sınırlandırılması ve atıkların geri dönüşümü ve enerji üretimi için ihtiyaç duyulan hedef ve tesislerin belirlenmesi amacıyla Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı (2016-2023) hazırlanmıştır (T.C. Çevre, 2017).

Avrupa Birliği'nde 19 Aralık 2018 tarihi itibarıyla kulak temizleme çubuğu, pipet, çatal-bıçak, tabak, bardak, içecek karıştırıcı, balon çubukları gibi tek kullanımlık plastiklerin yasaklandığı bildirilmiştir (Yurtsever, 2018).

Birleşmiş Milletler Çevre Kurulu'nun 2019 yılında düzenlenen UNEA-4 oturumunda “Çevresel Sorunlara Yenilikçi Çözümler” ana teması üzerinde durulmuştur (UNEP, 2019). 2021’de online ve 2022’de yüz yüze olmak üzere iki oturumda gerçekleştirilen UNEA-5 teması ise “Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerine Ulaşmak İçin Doğaya Yönelik Eylemlerin Güçlendirilmesi” idi (UNEP, 2022). 2024’te gerçekleştirilen UNEA-6’nın genel teması iklim değişikliği, biyolojik çeşitlilik kaybı ve kirlilikle mücadeleyle yönelik etkili, kapsayıcı ve sürdürülebilir çok taraflı eylemlerdi (UNEP, 2024).

Avrupa Birliği, yeşil dönüşüm sürecine yönelik çerçeve bir politika belgesi olan Avrupa Yeşil Mutabakatını 2019’da yayımlamıştır. Bu mutabakat, Avrupa’yı 2050 yılına kadar sera gazı emisyonlarının net olarak sıfırlandığı dünyanın ilk iklim-nötr kıtası haline getirmeyi hedefleyen bir stratejidir (T.C. Dışişleri Bakanlığı Avrupa Birliği Başkanlığı, 2024). Türkiye’nin sürdürülebilir ekonomiye geçişine katkı sağlanmasını ve Avrupa Yeşil Mutabakatı ile öngörülen kapsamlı değişikliklere, Türkiye-AB Gümrük Birliği kapsamında sağlanan bütünleşmeyi koruyacak ve daha da ileriye taşıyacak şekilde uyum sağlamasını teminen, Eylem Planında, (1) sınırda karbon düzenlemeleri, (2) yeşil ve dögüsel bir ekonomi, (3) yeşil finansman, (4) temiz, ekonomik ve güvenli enerji arzı, (5) sürdürülebilir tarım, (6) sürdürülebilir akıllı ulaşım, (7) iklim değişikliği ile mücadele, (8) diplomasi ve (9) Avrupa Yeşil Mutabakatı bilgilendirme ve bilinçlendirme faaliyetleri başlıkları altında belirlenen hedeflere ulaşılması amacıyla hayata geçirilecek eylemlere yer verilmiştir (T.C. Ticaret Bakanlığı).

Türkiye’de 1 Ocak 2019 tarihinde çevre kirliliğinin önlenmesi, çevre bilincinin artırılması ve kaynakların verimli yönetilmesi amacıyla Plastik Poşetlerin Ücretlendirilmesine İlişkin Usul ve Esaslar yürürlüğe girmiştir. Plastik poşet üretimi miktarının 2019 öncesinde Türkiye’de yıllık 35 milyar adet civarında olduğu ve bir kişinin yılda ortalama 440 plastik poşet kullandığı; 1 Ocak 2019’da başlatılan ücretlendirmeye Türkiye’de plastik poşet kullanımının yüzde 75 seviyesinde azaldığı belirtildi (T.C. Çevre, 2021).

11 Mart 2020’de Avrupa Komisyonu tarafından çevrenin korunması için ürünlerin döngüsel ekonomi süreçlerini yaşam döngüleri süresince teşvik eden, sürdürülebilir tüketimi destekleyen ve kaynakların korunmasını amaçlayan tedbirler içeren "Döngüsel Ekonomi Eylem Planı" açıklanmıştır (T.C. Ticaret Bakanlığı). Avrupa Birliği’nde döngüsel ekonomi ve plastik atıkların azaltılması öncelikli konu durumunda ve bu durum, tam depolama yasakları, genişletilmiş üretici sorumluluğu ve belirli geri dönüşüm hedeflerine yönelik daha sıkı mevzuatlara yol açıyor (Joseph, James, Kalarikkal, & Thomas, 2021).

2020 yılında ABD Kongresi Plastik Atık Azaltma ve Geri Dönüşüm Yasası’nı tanıttı. Bu yasa ile atık azaltma araştırma ve geliştirme programı kurulması, plastik atık geri dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi hedeflendi. ABD kişi başına 90 kg atık ürettiğinden, bu projeyi başlatmak için 85 milyon dolar bütçe de önerildi (Alhazmi, Almansour, & Aldhafeeri, 2021).

G20 Denizdeki Plastik Çöplere Karşı Eylem Raporu’nun dördüncüsü 2022’de yayımlandı. 28 kıyı ili bulunan Türkiye’nin, bu illerdeki valiler başkanlığında Deniz Çöpü İl Eylem Planının hazırlanması için komisyonlar oluşturulduğu rapor edildi. 2020 yılında yürürlüğe giren ve 5 yıl geçerli olan il eylem planlarına ilişkin çalışmalar valilikler tarafından her yıl Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığına raporlanmaktadır (G20, 2022).

Ekim 2023’te hazırlanan On İkinci Kalkınma Planı’nda sürdürülebilir kalkınma, iklim değişikliğiyle mücadele ve yeşil dönüşüm, geri dönüşüme yönelik farkındalığın artırılması hedeflendiği belirtilmiştir. Atıkların geri dönüşümü ile geri dönüştürülmüş ikincil ürüne ait standartların geliştirilmesi ve teşviki konusunda ihtiyacın devam ettiği vurgulanmıştır (T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı, 2023).

Plastics Europe 2024'te yayımladığı Plastikler için Döngüsel Ekonomi – Bir Avrupa Analizi raporunda mekanik geri dönüşüm yoluyla plastik üretiminin 2018'den bu yana %57'den fazla arttığını, ayrıca üye şirketlerin, 2030 yılına kadar yılda 2,8 milyon ton geri dönüştürülmüş plastik üretmek için kimyasal geri dönüşüm projelerine 8 milyar eurodan fazla yatırım yapacaklarını bildirdi (Plastics Europe, 2024).

OECD 2024 raporuna göre mevcut politikalar kapsamında, plastik atık yönetimine yönelik küresel yatırım ihtiyacının 2020 ile 2040 yılları arasında 2,1 trilyon ABD dolarına ulaşması öngörülmüyor. Plastik kirliliğini azaltmaya yönelik eylemleri desteklemek için OECD Resmi Kalkınma Yardımı (Official Development Assistance) akışları son yıllarda artmakta olup, 2022'de özel olarak plastikler için 269 milyon ABD doları ve daha genel olarak katı atık yönetimi için 1.191 milyon ABD doları tutarındadır (OECD, 2024).

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Kullanım ömrü biten plastikler biriktikçe, atık yönetilemez hale gelir ve geri dönüşüm işlemleri daha da zorlaşır. Çevre güvenliği ve plastik atık yönetimi kuralları nedeniyle, plastik atıkların düşük maliyetli ve sürdürülebilir yöntemlerle geri dönüştürülmesine yönelik mekanizmaların geliştirilmesine acil ihtiyaç vardır. Plastik üretimi ve talebini kısıtlamaya yönelik sıkı politikalar, geri dönüşüm oranlarını artırmaya yönelik politikalarla birleştiğinde, birincil üretim yerine geri dönüştürülmüş plastiklerin kullanılmasını destekler. Plastik atık geri dönüşümü, ham madde ihtiyacını karşılaması ve enerji tasarrufu sağlaması açısından döngüsel ekonomi ve sürdürülebilir kalkınma politikalarına katkı sağlar. Plastik atık geri dönüşümü iklim değişikliği ve çevre kirliliği ile mücadele açısından da son derece önemlidir. Tüm bu nedenlerle geri dönüştürülmüş plastik malzeme kullanımına olan ilgi ve ihtiyaç artmıştır. Bu ihtiyaç doğrultusunda geri dönüştürülmüş plastik malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi için araştırmalar hız kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında geri dönüştürülmüş termoplastik atıkların homopolimer polietilen ve polipropilen ile oluşturduğu karışımların termal ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca saf ve geri dönüştürülmüş polietilen ve polipropilen malzemenin termal ve mekanik davranışları arasındaki farklar araştırılmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda hazırlanan numunelerin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Termogravimetri (DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Şişme Testi ile ayrıntılı şekilde analiz edilmiştir.

Bu tez çalışması plastik döngüsel ekonomisi ve sürdürülebilirlik için mekanik olarak geri dönüştürülmüş polietilen ve polipropilen malzemenin yasal standartlara uygun şekilde uygulama alanlarını arttırmaya katkı sağlamıştır.

Bu tez kapsamında ikinci bölümde plastik malzemeler, plastik atıklar, atık yönetimi, plastik atık ayırma teknikleri ve plastik geri dönüşümü anlatılmış ve literatür özetine yer verilmiştir. Materyal ve yöntem ile ilgili detaylı bilgilere üçüncü bölümde yer verilmiştir. Dördüncü bölümde deneysel bulgular şekiller ve tablolar ile verilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Analiz sonuçları beşinci bölümde yorumlanmış ve sonraki çalışmalara öneriler sunulmuştur.

2. PLASTİK MALZEMELER

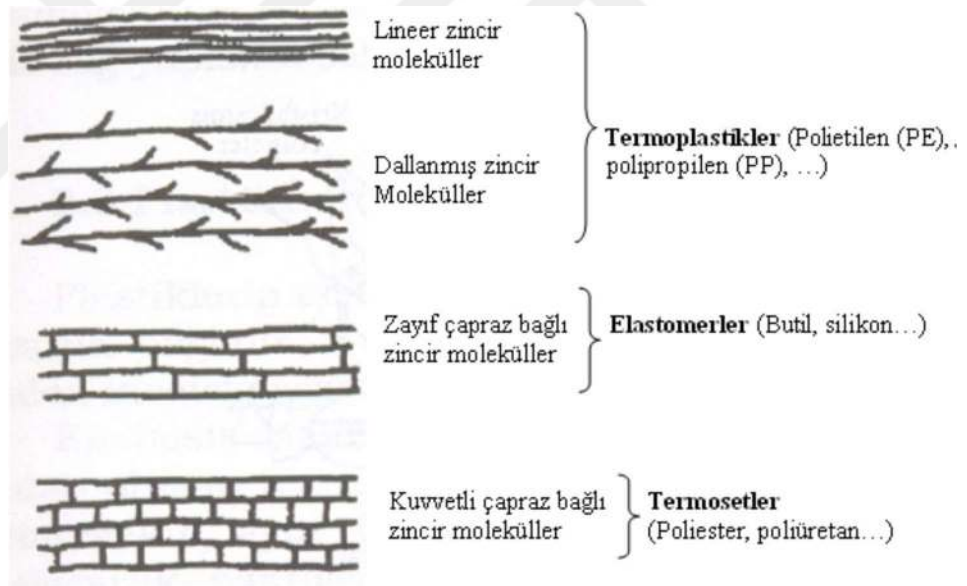
Plastik malzemeler, polimerlerin uygun yöntemlerle işlenmesi sonucu üretilmektedir. Polimerler çoğunlukla petrolden ve petrol türevi kaynaklardan elde edilir (Kayan & Küçük, 2020). Polimerler, tekrarlayan yapı birimlerinden oluşan büyük moleküllerdir. Polimerler, genellikle organik bileşiklerdir ve monomer olarak adlandırılan tekrarlanan küçük moleküllerden oluşurlar. Polimerler doğal kaynaklardan elde edilebilecekleri gibi sentetik olarak da üretilebilirler.

Termoplastikler, ısıyla eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Termoplastik polimerler doğrusal ya da dallanmış yapıda olabilir ancak çapraz bağ içermez. Termoplastikler üretildikten sonra genelde granüller halinde pazarlanır. Üretilen malzemeye göre polimer eritilir ve uygun yöntemlerle şekillendirilir. Termoplastik polimerler, üretim süreçleri, özellikleri ve uygulamaları bakımından çeşitlilik gösterir ve endüstriyel tasarımcılar ve mühendisler tarafından geniş bir yelpazede kullanılırlar. Termoplastik polimerlerin avantajları arasında esneklik, hafiflik, darbelere dayanıklılık, kimyasal direnç ve kolay işlenebilirlik gibi özellikler bulunur. Ayrıca, geri dönüştürülebilir olmaları da termoplastik polimerlerin tercih edilebilir olmalarını sağlar. Polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), polivinil klorür (PVC), polistiren (PS), akrilonitril bütadien stiren (ABS), polikarbonat (PC) ve polimetilmetakrilat (PMMA) termoplastik polimerlerdir. Ambalaj malzemeleri, plastik kaplar ve şişeler, otomotiv parçaları, elektronik malzemeler, inşaat malzemeleri ve tıbbi cihazlar gibi birçok alanda termoplastik polimerler kullanılmaktadır. Termoplastik malzemeler kullanımlarından sonra toplanarak yeniden eriterek işlenebilir (Saçak, 2012).

Günümüzde üretim ve kullanım alanı oldukça fazla olan poliolefinler, olefin (alken) olarak adlandırılan doymamış hidrokarbonların polimerizasyonu ile elde edilen termoplastiklerdir. Poliolefinler genellikle doğal gaz veya düşük molekül ağırlıklı petrol bileşenlerinden elde edilir ve en popüler üyeleri polietilen ve polipropilendir (Avcı, Şengel, & Ebrahimi, 2021).

Termosetler, yoğun çapraz bağ içeren ve ısıyla yeniden şekillendirelemeyen polimerlerdir. Kalıplama sırasında geri dönüşü olmayan bir kimyasal bağ oluşturduğundan dolayı katılaştıktan sonra tekrar kalıplanamazlar (Akash & Vasudevan, 2021). Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücüde çözünmezler ve yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örnektir (Saçak, 2012).

Elastomerler zayıf çapraz bağlı viskoelastik polimerlerdir. Zor kristallenme, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde olma ve amorf yapı elastomer özellikleridir. Günümüzde stiren ve bütadienden üretilen sentetik elastomerler yaygın olarak kullanılmaktadır (Saçak, 2012).



Şekil 2. 1. Plastik moleküllerinin dizilişi (Akyüz, 2001).

Kompozitler, iki ya da daha fazla malzemenin istenilen özellikli yeni bir malzeme elde etmek için fiziksel olarak karıştırılmasıyla elde edilen malzemelerdir. Kompozit malzemeler genel olarak matris ve takviye adı verilen bileşenlerden oluşur. Kompozitler matris malzemesine göre metal matrisli, seramik matrisli ve polimer matrisli olmak üzere üç gruba ayrılır. Takviye bileşenine göre yapılan sınıflandırmada

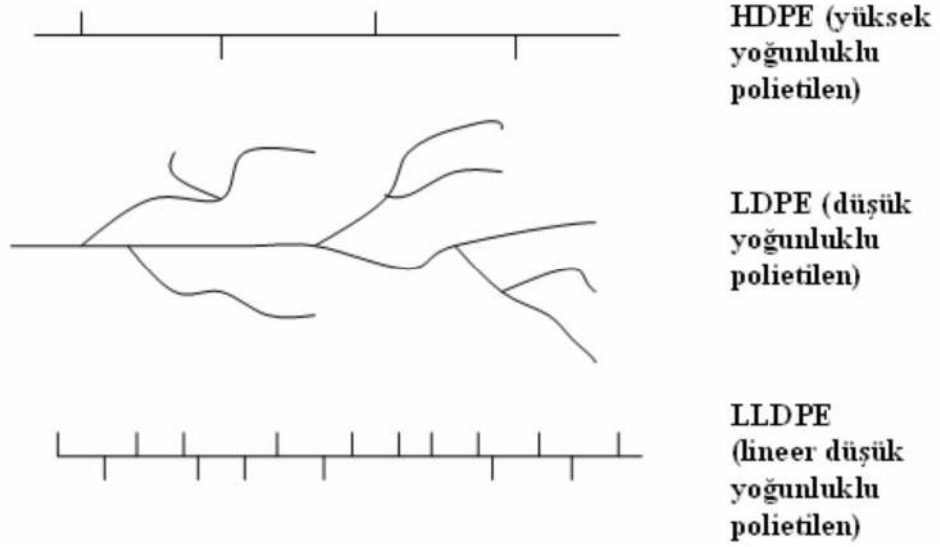
ise elyaflı, parçacıklı, tabakalı ve karma (hibrit) kompozitler olmak üzere dört gruba ayrılır (Demirer & z, 2024). Plastiklerin kâğıt, karton gibi malzemelerin yanı sıra; alüminyum, kalay gibi metallerle birlikte kompozit malzeme üretiminde kullanılması, bu malzemelerin dayanıklılığını artırırsa da atık haline geldiğinde ayrıştırılmasını, geri dönüşümünü veya bertarafını zorlaştırabilmektedir (Yurtsever, 2018).

2.1. Polietilen (PE)

Polietilen (PE), etilen (C_2H_4) monomerinden elde edilen bir termoplastik polimerdir. Polietilen, 1933 yılında keşfedilmesinden bu yana modern yaşamın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Ticari olarak üretilen ilk ürün, serbest radikallerle polimerleştirilen alçak yoğunluklu polietilendir. Dallanmış polietilen genellikle serbest radikal vinil polimerizasyonu ile elde edilirken doğrusal polietilen ise Ziegler-Natta polimerizasyonu ile üretilir (Avcı, Şengel, & Ebrahimi, 2021).

1.400 molekül ağırlığından 3.500.000'e kadar farklı zincir uzunluklarına sahip polietilenler mevcuttur. Dalların konsantrasyonu ne kadar yüksekse, polimerin yoğunluğu o kadar düşüktür (zkan, 2024). Polietilen hem amorf hem de kristalin kısımlardan oluşur. Polietilenin yoğunluğu kristalinite derecesi arttıkça artar; yan zincir dallanması kristaliniteyi azaltır (Şirin, 2008).

Polietilen; retimdeki sıcaklık, basınç ve katalizör farklılıklarına göre yaygın olarak Alçak Yoğunluk Polietilen (LDPE), Yüksek Yoğunluk Polietilen (HDPE) ve Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen (LLDPE) türleri şeklinde bulunur. Ayrıca ok Düşük Yoğunluklu Polietilen (VLDPE), Ultra Düşük Yoğunluklu Polietilen (ULDPE), Orta Yoğunluklu Polietilen (MDPE) ve Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) türleri de bulunur.



Şekil 2. 2. Polietilen molekül yapıları (Yılmaz, 2007).

HDPE nispeten düz bir zincir yapısında, yoğunluğu 0,94-0,96 g/cm³ olan, yarı saydam veya renkli özelliklere sahip bir polimerdir. HDPE, yüksek sertlik değeri ve çözücülere karşı direnci sebebiyle evsel ve endüstriyel uygulamalarda çok kullanılan bir polimer türüdür (Taşdemir, 2021). Çoğunlukla basınçlı borularda, varil, şişe (gıda ürünleri, deterjanlar, kozmetik ürünleri için), mutfak eşyaları, bidon, oyuncak ve elektrikli eşya üretiminde kullanılmaktadır (Atar, Başboğa, Karakuş, & Mengeloğlu, 2016). Tüm dünyada özellikle tek kullanımlık ambalaj sektöründe, HDPE en çok kullanılan plastiklerden biridir (Cruz & Zanin, 2003). LDPE dallanmış yapıda, yoğunluğu 0,91-0,93 g/cm³ olan, daha esnek ve yumuşak bir malzeme olarak bilinir. LDPE streç film, ambalaj filmi, plastik poşetler gibi uygulamalarda kullanılır. PE türleri kateter, eklem protezleri ve implantlar gibi tıbbi uygulamalarda da kullanılır (Joseph, James, Kalarikkal, & Thomas, 2021).

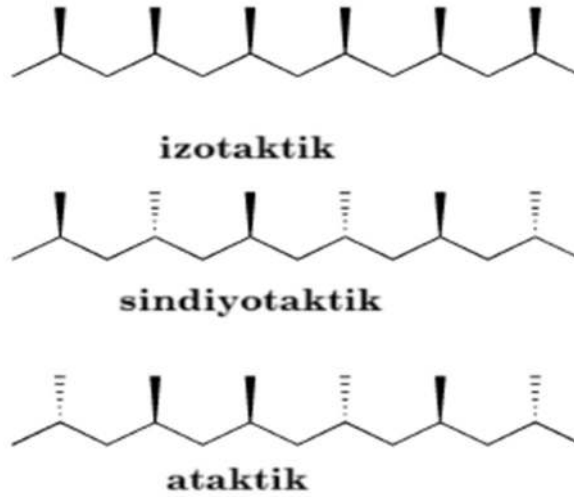
2016 yılındaki küresel LDPE üretimi yaklaşık 20,9 milyon ton (Statista, 2024) ve küresel HDPE üretimi yaklaşık 51,33 milyon tondur (Statista, 2024). 2022'de polietilenin pazar hacmi dünya çapında yaklaşık 110,13 milyon tona ulaştı. 2022 yılında polietilenin piyasa değeri dünya çapında kabaca 168 milyar ABD dolarıydı. Polietilenin küresel piyasa değerinin 2030 yılına kadar yaklaşık 205,29 milyar ABD dolarına yükselmesi bekleniyor (Statista, 2024). 2023'te küresel ortalama fiyatları

HDPE için ton başına 988 ABD doları (Statista, 2024), LDPE için yaklaşık 1100-1500 ABD dolarıdır (imarç, tarih yok).

2.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP), propilen (C_3H_6) monomerinden üretilen termoplastik polimerdir. Propilen, Giulio Natta ve Alman kimyager Karl Rehn tarafından 1954 yılında ilk defa polimerleştirilerek kristalin izotaktik bir polimer haline getirilmiştir. PP, genellikle yüksek dayanıklılık, sertlik ve sıcaklık dayanımı ile tanınır.

Polietilene benzer bir şekilde monomerinden Ziegler-Natta ve/veya metalosen kataliz polimerizasyonu ile üretilir. Polimerizasyon ve katalizör sistemine bağlı olarak, polipropilenin izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç farklı stereokimyasal konfigürasyonu vardır.



Şekil 2. 3. Poliropilen molekül yapıları (Hagen, Boersma, & Koten, 2002).

Ataktik polipropilen şekilsiz ve ticari değeri çok düşük bir polimerdir. İzotaktik ve sindiyotaktik polipropilen ise yüksek erime sıcaklıklarına sahip yarı kristalin

polimerlerdir. İzotaktik polipropilen Ziegler Natta veya metallosen katalizörleri; sindiyotaktik polipropilen ise sadece bazı metallosen katalizörleri ile üretilir. Sindiyotaktik polipropilen daha az ticari kullanıma sahiptir (Şirin M. , 2019).

Polipropilen; gıda ambalajları, mutfak eşyaları, halı lifleri, bahçe mobilyaları gibi uygulamalarda kullanılır. Yüksek kimyasal direnci, yüksek şeffaflığı, tokluğu ve bakteri direnci nedeniyle PP, özellikle paketleme sektöründe olmak üzere çeşitli tıbbi uygulamalarda da kullanılır. Tıbbi sınıf PP ayrıca buhar sterilizasyonuna karşı da iyi bir dirence sahiptir. Tek kullanımlık şırıngalar, hafiflik, çatlamaya dayanıklılık, sızdırmazlık, sterilize edilebilirlik, şeffaflık gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak PP 'den üretilir (Joseph, James, Kalarikkal, & Thomas, 2021).

Polipropilen, üretim hacmine göre polietilenden sonra dünyanın en büyük ikinci plastik reçinesidir. 2018 yılında PP küresel üretim hacmi 56 milyon ton olarak gerçekleşti (Statista, 2024). 2021 yılında toplam yıllık üretimi 75,4 milyon ton olan PP 'nin fiyat oranına göre üstün performansı nedeniyle yaklaşık %40'ı ambalaj için kullanılmaktadır (Traxler, Laske, & Fischer, 2024). 2023 yılında PP 'nin küresel ortalama fiyatı ton başına 968 ABD dolarıdır (Statista, 2024).

2.3. Polietilen – Polipropilen Karışımlar

Karışım, bir polimerin kimyasallar veya diğer polimerlerle karışımını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Polimer karışımları, kimyasal olarak birbirine bağlanmamış ancak fiziksel yöntemlerle bir araya getirilmiş iki veya daha fazla polimerin birleştirilmesiyle elde edilen karışımlardır. Polimerlerin karıştırılmasıyla, her bir bileşenin fiziksel özelliklerine ek olarak üstün niteliklere sahip yeni malzemeler elde edilmesi amaçlanır (Özkan, 2024). Polimer karışımları, polimer bilimindeki en önemli malzemeler arasındadır ve giderek daha fazla yeni ve yüksek performanslı ürünler oluşturmak için kullanılmaktadır (Yahaya, Tarmizi , Taib , Rani, & Chan, 23).

Polimerin mekanik, termal, reolojik ve diğer özellikleri önemli ölçüde karışabilirlik durumundan etkilenir. Polimer karışımları, karışabilir (tek fazlı) veya karışmaz (iki veya çok fazlı) olmak üzere iki gruba ayrılır (Özkan, 2024). Genel olarak, polimer karışımları ΔG_{mix} değerine bağlı olarak tamamen karışabilir, kısmen karışabilir veya karışmaz şeklinde sınıflandırılır. Karışmanın serbest enerjisi Denklem 2.1. ile tanımlanır (Barlow & Paul, 1981).

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T.\Delta S_{mix} \dots\dots\dots$$

(2.1.)

Denklemdeki ΔH , polimer karışımının entalpi değişimini; ΔS , karışımın mutlak sıcaklıktaki entropi değişimini ve T , mutlak karışım sıcaklığını (K) temsil eder. Karışabilirlik için, karışırmanın serbest enerjisi negatif değer olmalıdır. Polimer zincirinin iç içe geçmiş ve karmaşık yapısı nedeniyle, entropi değişimi çok küçük bir değere sahiptir ve genellikle ihmal edilir. Bu nedenle, polimerlerin karışabilirliği, karışımın entalpi değişimine bağlı olarak değişir. Karışımın entalpi değişimi pozitifse, karışımı oluşturan bileşenler iki ayrı faz gibi davranarak karışmayan polimer karışımını oluşturur. Entalpi değişimi, karışımın ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğu ile ilgilidir ve ekzotermik karışım, polimerlerin karışabilirliğini gösterir (Şirin K. , 2008).

Polimer atıklarında miktar olarak baskın olan poliolefinler genellikle karışmaz karışımlar oluştururlar. Karışabilir karışımlarda tek amorf faz oluşur ve bu da tek camsı geçiş sıcaklığına yol açar. Karışmayan karışımlarda, her karıştırılmış polimer için ayrı bir camsı geçiş sıcaklığı belirir (Barlow & Paul, 1981).

Tamamen karışabilir karışımlar homojen karışımlar olarak adlandırılır ve tek fazlı bir morfoloji gösterir. Karışmayan karışımlar ise küresel damlalar, silindirler, lifler, levhalar veya eş-sürekli fazlar gibi farklı morfolojilere sahip olabilir (Ragaert, Delva , & Geem , 2017).

Karışmayan polimer karışımlarında, bileşenler arasındaki etkileşimi sağlamak ve ara yüzeylerde yapışmayı sağlamak amacıyla karışıma uyumlulaştırıcı ilavesi yapılır. Uyumlulaştırıcılar arayüz gerilimini azaltır ve karışım morfolojisinin kararlı bir yapıya ulaşmasını sağlar. Arayüz gerilimi, karışımı oluşturan bileşenler arasındaki etkileşimlerle ortaya çıkan bir parametredir. Arayüz gerilimindeki artış, bileşenlerin iki ayrı faz gibi davranmasına ve kendi içlerinde kümelenmesine; mekanik ve termal özelliklerin azalmasına neden olur (Thomas , Durand, Chassenieux, & Jyotishkumar, 2013).

Polimer karışımları, çözelti karıştırma ve eriyik karıştırma olarak iki yöntemle hazırlanır. Çözelti karıştırma yönteminde, polimerler belirli bir çözücü veya çözücü karışımında çözülür ve yoğun bir şekilde karıştırılır. Karışım ürünü, çözücünün buharlaştırılmasından sonra elde edilir. Eriyik karıştırma yönteminde, bileşenler ekstrüderde erimiş halde karıştırılır. Eriyik karıştırma için en yaygın kullanılan ekipmanlar tek vidalı veya çift vidalı ekstrüderlerdir (Özkan, 2024).

Polietilen ve polipropilen, üründen beklenen özelliklere bağlı olarak mekanik ve termal özellikleri iyileştirmek için karışımları şeklinde yaygın kullanılır. PP 'nin LLDPE, VLDPE ve ULDPE ile karışımlarının sırasıyla karışabilir, kısmen karışabilir veya karışmaz olduğu rapor edilmiştir (Salih, Hamood, & Alsalam, 2013). LDPE-PP karışımlarının uyumsuz olduğu belirtilmiştir ancak uyumlulaştırıcılar veya diğer katkı maddeleri gibi üçüncü bir ürünün eklenmesiyle mekanik performansların artırılmasına yönelik birçok çalışma yayınlanmıştır (Bertin & Robin, 2002). HDPE-PP karışımlarının mekanik özelliklerinin LDPE-PP karışımlarına göre daha yüksek değerler verdiği belirtilmiştir. Hem HDPE-PP hem de LDPE-PP karışımının mekanik özelliklerin PP ağırlık yüzdesi arttıkça arttığı bildirilmiştir (Salih, Hamood, & Alsalam, 2013).

Polietilen ve polipropilen büyük ekonomik öneme sahip olduğundan, bu malzemeleri uyumlulaştırıcılar ile birleştirme stratejileri, sürdürülebilirliği ve ekonomiyi desteklemek için önemli bir potansiyele sahiptir. Uyumlulaştırıcı ilavesi, tüketici

kullanımı sonrası geri dönüşüm süreçlerinde ayırma işlemlerinin maliyetlerini düşürebilir ve geri dönüşüm sonunda daha yüksek değerli malzemeler elde edilmesini sağlayabilir (Eagan, ve diğerleri, 2017).

2.4. Polimerlerin Mekanik ve Termal Özellikleri

2.4.1. Mekanik Özellikler

Polimerlerin mekanik özellikleri, malzemenin yük altında nasıl davrandığını tanımlar. Kullanım sırasında maruz kalınacak yükler altında polimerin ne tür davranış sergileyeceğini anlamak açısından mekanik özelliklerin belirlenmesi büyük önem taşır (Toker, 2021).

Polimerlerin mekanik özellikleri moleküller arası ikincil bağların türü ve kuvveti, çapraz bağ bulunup bulunmaması, molekül zincirinin şekli, molekül ağırlığı, polimerin kristalinitesi ve sıcaklık gibi etkenlere bağlıdır. Kuvvetli çapraz bağlar içeren ya da ağ yapılı polimerlerde yüksek dayanım ve kırılma görülmektedir, zayıf ikincil bağlara sahip polimerlerde şekil değişimi mümkünken düşük dayanım görülür. Polimerlerde kristalinite derecesi ve molekül ağırlığı arttıkça dayanım artar (Toker, 2021).

- Çekme Dayanımı (Tensile Strength): Bir polimerin kırılmadan önce dayanabileceği maksimum çekme gerilmesidir. Yüksek çekme dayanımı, polimerin güçlü olduğunu gösterir.
- Uzama (Elongation): Polimerin, kopmadan önce ne kadar uzayabileceğini gösterir. Bu özellik, polimerin esnekliğini ifade eder. Yüksek uzama, malzemenin daha elastik olduğunu gösterir.
- Elastikiyet Modülü (Elastic Modulus): Young modülü olarak da bilinir. Polimerin elastikiyetini gösterir. Modül, malzemenin şekil değişikliğine karşı

direnç gösterme yeteneğini belirtir. Yüksek modül, malzemenin sert olduğunu gösterir.

- Çekme Gerilmesi (Tensile Stress): Polimerin üzerine uygulanan çekme kuvveti sonucu malzeme içinde meydana gelen gerilmedir.
- Sertlik (Hardness): Polimerin yüzeyine uygulanan kuvvetin, yüzeyde ne kadar bir iz bırakacağı ile ilgilidir. Yüksek sertlik, polimerin aşınmaya karşı dayanıklı olduğunu gösterir.
- Eğilme Dayanımı (Flexural Strength): Polimerin eğilmeye karşı gösterdiği dirençtir. Bu, özellikle polimerlerin yapısal uygulamalarda kullanıldığı durumlar için önemlidir.
- Şekil Değiştirme (Deformation): Polimerin dış kuvvetler altında aldığı şekil değişiklikleridir. Polimerler genellikle elastik, plastik ya da viskoelastik özellikler gösterebilir.

Polimerlerin dayanıklılığını, esnekliğini, sertliğini ve diğer fiziksel özelliklerini incelemek için Çekme, Eğilme, Darbe, Sertlik, Yorulma, Kopma testleri gibi mekanik analizler yapılır.

2.4.2. Termal Özellikler

Termal özellikler, polimerlerin sıcaklık değişimlerine nasıl tepki verdiğini gösterir. Polimerlerin termal özellikleri, işleme koşullarını ve kullanım sıcaklıklarını belirler.

- Erime Noktası (Melting Temperature, T_m): Kristal yapıya sahip polimerler için, erime sıcaklığı polimerin kristalin yapısının bozulduğu noktadır. Amorf polimerlerde ise erime yerine cam geçiş sıcaklığı (T_g) önemlidir.
- Cam Geçiş Sıcaklığı (Glass Transition Temperature, T_g): Amorf polimerlerde, cam (katı) faz ile lastik (yumuşak) faz arasındaki geçiş sıcaklığıdır. T_g 'nin üstünde, polimerler daha esnek ve akışkan hale gelirken, altında cam gibi sertleşir.

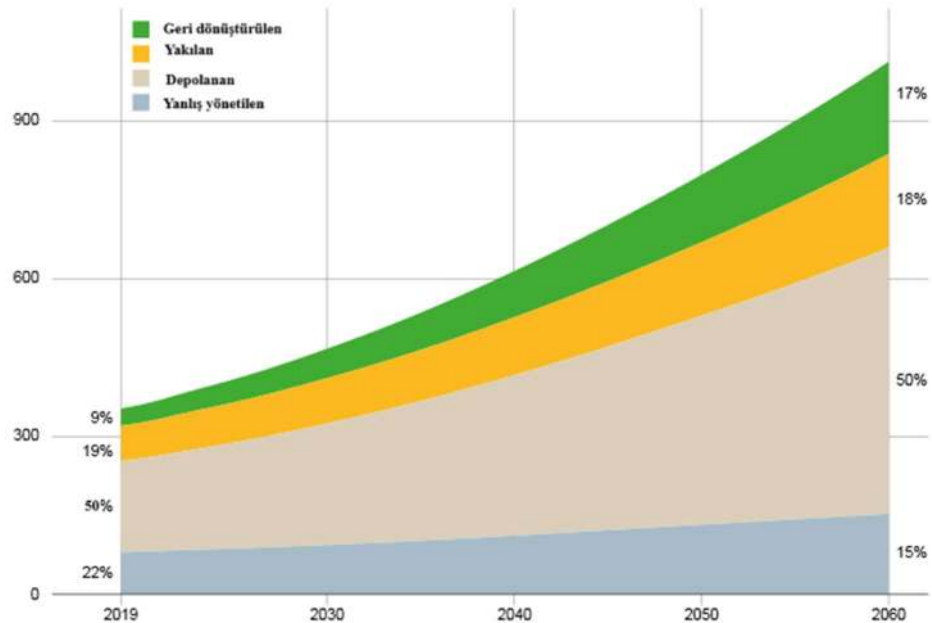
- Termal İletkenlik (Thermal Conductivity): Polimerin ısıyı iletme yeteneğidir. Genellikle polimerler düşük termal iletkenliğe sahiptir, bu nedenle ısı yalıtımı sağlayabilirler. Kristalinite varlığı termal iletkenliğin artmasına sebep olur.
- Özgül Isı Kapasitesi (Specific Heat Capacity): Bir cismin birim kütlesinin sıcaklığını bir derece arttırmak için gerekli olan ısı miktarıdır. Polimerler fazla miktarda ısı absorplayabildiklerinden özgül ısı kapasiteleri metallere ve seramiklerden yüksektir. Kristalinite ısı kapasitesinde azalmaya sebep olur. Polimerdeki katkı maddesinin türüne bağlı olarak ısı kapasitesi değişir (Üreyen & Kaynak, 2021).
- Termal Yayılrlık (Thermal Diffusivity): Termal iletkenliğin ısı kapasitesine oranıdır. Polimerlerin termal yayılrlık özellikleri düşüktür.
- Isı Dayanıklılığı (Heat Resistance): Polimerin yüksek sıcaklıklara karşı gösterdiği dayanıklılıktır. Bu özellik, malzemenin yüksek sıcaklıklarda deformasyona uğramadan dayanabileceği limitleri gösterir.
- Termal Genleşme (Thermal Expansion): Sıcaklık değişimleri nedeniyle polimerin boyutlarında meydana gelen değişiktir. Polimerler genellikle yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir, bu da onları sıcaklık değişimlerine duyarlı kılar.
- Bozunma Sıcaklığı (Degradation Temperature): Polimerin ısıya karşı stabil olup olmadığı, genellikle termal bozunma (degradasyon) ile ölçülür. Polimerlerin termal bozunma sıcaklığı, malzemenin kullanılabilirliğini belirler.

Polimerlerin termal kararlılıkları ve bozunmaları, enerji değişimleri, faz değişimleri, genleşme özellikleri, kristalizasyon davranışları termal analizlerle incelenir. Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Termogravimetri (DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Dinamik Mekanik Analiz (DMA) polimer malzemeler için yaygın olarak kullanılan termal analiz yöntemleridir.

2.5. Plastik Atıklar

4,5 milyar yıllık bir gezegende, 100 yıldan az bir sürede insanlık her kıtayı ve okyanusu plastikle kirletmeyi başardı. Plastik kirliliği, 21. yüzyılın en büyük çevresel sorunlarından biri olup ekosistemlere ve insan sağlığına geniş kapsamlı zararlar vermektedir. Plastik atıkların yüzde 40'ından fazlası tek kullanımlık ürünlerden oluşmakta, plastik ürünlerin yarısından fazlası üç yıldan kısa bir süre içinde atık haline gelmektedir (Onay, Küçüker, Vardar, & Yücel, 2021). Plastik toprağa atıldığında, parçalanması yaklaşık 500 ila 1000 yıl sürüyor, bu da çöplüklere atılan ilk plastik malzemenin henüz parçalanmadığı anlamına geliyor (Alhazmi, Almansour, & Aldhafeeri, 2021).

Küresel olarak plastik atıklar 2000'de 156 milyon tondan 2019'da iki kattan fazla artarak 353 milyon tona çıktı. Kullanım sonrası atık plastiklerinin yalnızca %9'u geri dönüştürüldü, %19'u yakıldı, %50'si çöp depolama alanlarına atıldı, %22'si ise gelişigüzel boşaltma ve yakma yoluyla çevreye sızdı (OECD, 2022).



Şekil 2. 4. 2019'daki 353 milyon ton plastik atığın yönetimi yüzdeleri ve 2060'taki atık yönetimi yüzdeleri öngörüsü (OECD, 2022).

Nehirlerde ve okyanuslarda biriken plastikler 2019'da 140 milyon ton iken 2020'de 152 milyon tona ulaştı. 2060'ta ise 493 milyon tona çıkması öngörülüyor (OECD, 2022); (OECD, 2024).

Türkiye'de 2020 yılında 9,54 milyon ton plastik üretilmiş, bunun 4 milyon tonunu ambalaj malzemeleri oluşturmuştur. Türkiye 2021 yılında 5 milyon 600 bin ton plastik atık çıkarmıştır. Bu plastik atık miktarıyla Türkiye, 2021'de en çok plastik atık çıkaran ülkeler sıralamasında dokuzuncu sıradadır ve bu sonuç Türkiye'de plastik atık yönetiminin önemini ortaya koymaktadır (Yakışık, 2023).

2.5.1. Plastik Atıkların Çevre ve insan Sağlığına Etkisi

Kullanım alanı ve üretimi giderek artan plastiğin, atık miktarı da her geçen gün artmaktadır. Yetersiz atık yönetimi düzenlemeleri nedeniyle bu durum, çevre ve insan sağlığına yönelik ciddi tehdit oluşturmaktadır.

Yüksek pazar payına sahip plastiklerin çoğu, yenilenemeyen ve ekolojik olarak yıkıcı petrol/doğal gaz besleme stokları ve işleme tekniklerinin kullanılmasıyla elde edilir (Thiounn & Smith, 2019). Yaygın olarak kullanılan plastiklerin hiçbiri biyolojik olarak parçalanabilir değildir, bu nedenle atıklar çöplüklerde veya doğal ortamda birikir (Geyer, Jambeck, & Law, 2017).

Yanlış yönetilen plastik atıklardan çevreye makro ve mikro plastik sızıntısı, deniz ve kara ekosistemlerine ve insan sağlığına zarar verir, tatlı su kirliliğine neden olur. Plastik atıklar, su kaynaklarında yaşayan canlı türleri başta olmak üzere tüm ekosistemi (okyanus, deniz, göl, nehir, kara) doğrudan ve dolaylı olarak etkileyen en önemli kirleticilerdendir (Yakışık, 2023).

Mikro plastikler 5 mm'den küçük boyutlardaki plastik parçacıklardır. Çoğu sentetik tekstil lifleri; kozmetiklerde, deterjan ve diş macunlarında bulunan mikro boncuklar, plastik fabrikalarının atıkları, otomobil lastiklerinden aşınıp kopan parçacıklar ve çevredeki plastiklerin çevrede zamanla küçük zerreciklere dönüşmesi mikro plastiklerin kaynakları olarak sayılabilir. Mikro boncuklar ve tekstil lifleri direkt kullanım neticesinde oluşan birincil (primer) mikro plastikler yani doğrudan kirleticilerdir. İkincil (sekonder) mikro plastikler ya da dolaylı kirleticiler ise çevredeki plastiklerin parçalara ayrılması sonucu oluşur. Tek bir plastik ürün parçalanarak milyonlarca mikro plastiğe dönüşebilmektedir. Mikro plastikler bulundukları suyun kalitesini bozabilmekte, deniz canlılarının yiyecek olarak tüketilmesi yoluyla da besin zincirine geçebilmektedir. Çeşitli katkı maddeleri içeren daha küçük organik plastik parçalar deniz organizmaları tarafından yutulur ve tüketildiğinde hayvanlar ve insanlar için potansiyel sağlık riskleri oluşturur (Yurtsever, 2015).

1990'lardan bu yana her yıl kuşlar, deniz kaplumbağaları, balinalar, yunuslar, su samuru ve foklar gibi 140.000'den fazla deniz hayvanının sularda bulunan plastikleri yutarak veya vücutlarına dolaşması sonucu boğularak öldükleri rapor edilmektedir (Yurtsever, 2015).

2016 yılında Akdeniz'in sadece Türkiye'ye ait kıyılarında yapılan bir çalışmada, 28 türe ait 1137 balığın sindirim sisteminde mikro plastik olduğu tespit edilmiştir. Günlük diyetinde sıklıkla deniz canlısı tüketen bireylerin besin yoluyla günde ortalama onlarca mikro plastik aldıkları gözlenmiştir (Kayan & Küçük, 2020).

Mikroplastik Araştırma Grubu'nda Mart 2022'de yayımlanan habere göre Hollanda'da 22 sağlıklı gönüllü insan ile gerçekleştirilen bir çalışmada gönüllülerden alınan kan örneklerinde plastik tespit edildi. Kan örneklerindeki plastikler içerisinde en fazla olanları, tekstil ve ambalaj sektöründe yoğun olarak kullanılan polietilen tereftalat ve toplam plastik üretiminde en fazla yer tutan polietilendir (Mikroplastik Araştırma Grubu, 2022).

BBC’de Ekim 2022’de yayımlanan bir haberde ise anne sütünde ilk kez mikroplastik bulunduğu bildirildi. Roma’da, yeni doğum yapmış sağlıklı 34 anneden alınan süt örnekleri ile yapılan araştırmada, süt örneklerinin yüzde 75’inde mikroplastik tespit edildiği bildirildi (BBC News, 2022).

Jenner vd. 2022’de, yaşları 32-77 arasında olan 5 kadın ve 6 erkek hasta ile yaptıkları çalışmada insan akciğer dokusunda mikroplastik varlığı ilk kez tespit edildi. Tespit edilen miktoplastiklerde 12 polimer tipi tespit edildi; en bol bulunanlar PP (%23), PET (%18) ve PE (%10) idi (Jenner, ve diğerleri, 2022).

Plastikler büyük ölçüde fosil yakıtlardan elde edilir. Plastik üretimi ve atık yönetimi sera gazı emisyonlarına yol açmaktadır. 2019’da 1,8 giga ton CO₂ eşdeğeri emisyon birincil plastiklere atfedilebilir, ancak bunun 2060 yılına kadar iki katından fazla artarak 4,3 giga ton CO₂ olması öngörölüyor. Bu emisyonların yaklaşık %90’ı üretim ve dönüşümden kaynaklanmakta olup, polimerler arasında önemli farklılıklar bulunmaktadır: tekstiller için kullanılan elyaflar en önemli katkıda bulunanlardır, bunu polipropilen ve düşük yoğunluklu polietilen takip ediyor (OECD, 2022).

Plastiklerden katkı maddelerin migrasyonu ve bozunma ürünlerinin çevre ve insan sağlığına etkileri, mikro plastiklerin toprak ve su yaşamını ciddi anlamda tehdit etmesi plastik kirliliğinin önemli sonuçlarıdır. Ayrıca plastiklerin yakılması sonucu hava kirliliğinin ve sera gazı etkisinin artması durumları söz konusudur (TMMOB, 2021).

Plastik atıkların neden olduğu çevresel zararı en aza indirmek, eğitim, farkındalık, sorumlu tüketici davranışı ve katı yasal çerçeveleri içeren çok yönlü bir yaklaşım gerektirir. Bu kapsamlı stratejiler benimsenerek daha sürdürülebilir ve çevreye duyarlı bir toplum yaratılabilir, böylece plastik atıkların çevre ve halk sağlığı üzerindeki zararlı etkileri azaltılabilir (Ciner, ve diğerleri, 2023).

2.5.2. Plastik Atıkların Ekonomiye Etkisi

Plastik atıklar küresel ekonomiye doğrudan ve dolaylı maliyetler ekler. Plastik kirliliği, deniz ekosisteminin bozulması (deniz turizmindeki kayıplar, balıkçılık/su ürünleri yetiştiriciliğindeki gelir düşüşleri) ve hükümetin temizleme harcamalarıyla ilişkili doğrudan maliyetler varken, dolaylı maliyetler halk sağlığı sorunlarını kapsamaktadır (Pilapitiya & Ratnayake , 2024).

Çevre için büyük bir tehdit oluşturan plastiğin %90'dan fazla bir bölümü petrolden üretilmektedir. Plastik ambalaj sektörünün petrole bağımlılığı artmakta ve petrol fiyatlarından en çok etkilenen sektörlerden birisi haline gelmektedir (Keskin & Koçoğlu, 2022).

Türkiye’de plastik mamul üretimi 2023 yılında 2022 yılına kıyasla miktar bazında %4, değer bazında da %3 artış göstererek 10,9 milyon ton ve 45,3 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. Türkiye’de plastik mamul ithalatı, 2023 yılında 2022 yılına kıyasla, miktar ve değer bazında %8 artmış ve 762 bin ton ve 4 milyar 175 milyon dolara çıkmıştır. Plastik mamul ihracatı ise, 2023 yılında 2022 yılına kıyasla miktar bazında %2 değer bazında da %5 gerileyerek 2 milyon 613 bin ton ve 7 milyar 408 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir (PAGEV, 2023).

Türkiye’de plastik hammadde ithalatı 2023 yılında 2022 yılına kıyasla miktar bazında %4 artarken değer bazında %20 gerilemiş ve 8,8 milyon ton ve 12 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. Plastik hammadde ihracatı 2023 yılında 2022 yılına kıyasla miktar bazında %60 artarken değer bazında %45 azalarak 3.183 milyon ton ve 2,06 milyar dolar olarak gerçekleşmiştir. 2023 yılında plastik hammadde arzının %90’ı ithalatla karşılanmıştır (PAGEV, 2023).

Doğrusal ekonomi; ham maddenin elde edilmesi, onun ürüne dönüştürülmesi, ürünün tüketilmesi ve atık hale getirilmesi süreçlerini kapsar. Doğrusal ekonomi yaklaşımının büyüme odaklı olması küresel ısınma, iklim değişikliği gibi birçok çevre

sorununun tetikleyicisi olduğundan buna alternatif olarak “döngüsel ekonomi” kavramı ortaya çıkmıştır.

Döngüsel ekonomi doğal kaynakların daha verimli kullanılmasını amaçlayan ve üretim süreci sonucunda minimum düzeyde atık ortaya çıkmasını sağlayan bir yaklaşımdır. Döngüsel ekonomi alanında yapılan birçok çalışmada atık yönetimi ve geri dönüşüm ile ekonomik büyüme arasındaki ilişki incelenmiş, ülkelerin geri dönüşüme yönelmelerinin gayri safi yurt içi hasıllarını artıracığı sonucuna varılmıştır (Ateş, 2021).

Mevcut akademik literatür, doğrusal ekonomiden döngüsel ekonomiye geçişi karakterize eden ana üst düzey engelleri ve etkenleri belirlemiş ve bunları kültürel, düzenleyici, ekonomik ve teknik olarak sınıflandırmıştır. Kültürel etkene, insanların çevre sorunları hakkındaki farkındalığı; düzenleyici engele, kaynak tüketimi konusunda hükümetler ve kuruluşlar arasındaki farklı görüşler örnek verilebilir. Ekonomik engele saf ve geri dönüştürülmüş malzemelerin fiyatlarındaki fark örnek olarak verilebilir. Teknik etkenin bir örneği, atıkların geri kazanılmasına ve bunun yeni ürünler yaratmak için kullanılmasına yönelik yeni bir süreçtir. Ancak bu etkenler farklı endüstri sektörlerinde var olan engelleri tam olarak karşılayamaz (Baldassarre , ve diğerleri, 2022). Bu nedenle plastik döngüsel ekonomisi için farklı sektörlerde etken araştırmaları devam etmektedir. Örnek bir çalışma olarak Baldassarre vd. 2022’de yayımladıkları makalelerinde Avrupa Birliğindeki otomotiv sektöründe plastik döngüsel ekonomisine geçişin önündeki engelleri araştırdılar. AB otomotiv sektöründe geri dönüştürülmüş plastik kullanımının arttırılmasına yönelik etkenleri aşağıda verilen başlıklar halinde özetledir (Baldassarre , ve diğerleri, 2022).

- Küresel sürdürülebilirlik trendleri ve plastik atıklar konusunda artan tüketici farkındalığı.
- Plastik geri dönüşüme yönelik politika hedefleri.
- Çok yüksek miktarlarda tüketici sonrası plastik atık.
- Kimyasal geri dönüşüm teknolojisinde ilerleme.

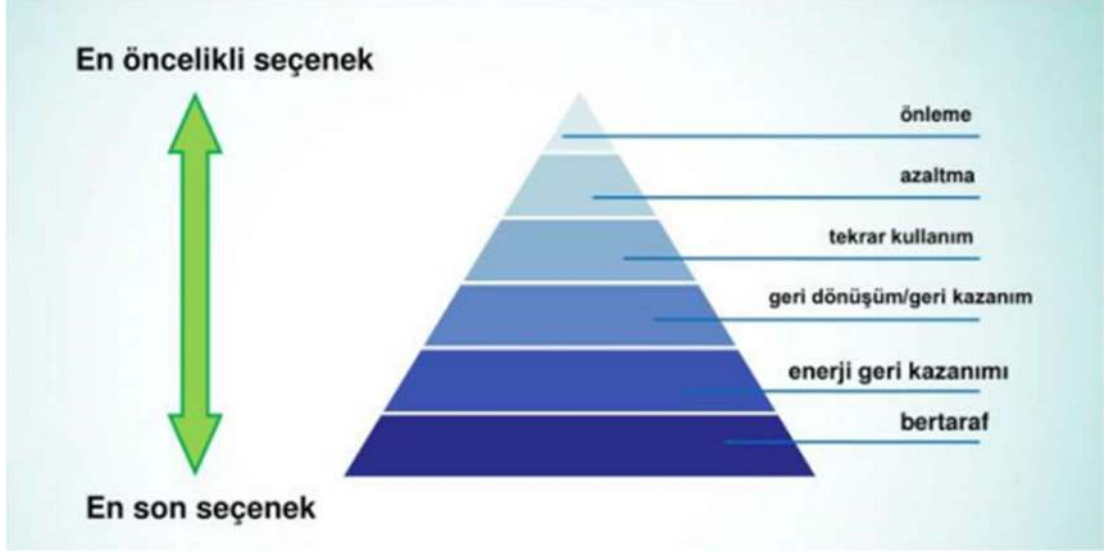
- Otomotiv sektöründeki rekabet avantajı mantığı.
- İthal edilen araçlarda bulunan geri dönüştürülmüş plastiğin izlenebilirliği ile ilgili sorunlar.
- Saf ve geri dönüştürülmüş plastik maliyetlerindeki sürekli dalgalanmalar.
- Tüketici sonrası plastik atıkların çeşitliliği ve zor ayrıştırılmasından kaynaklanan kalite sorunları.

AB tarafından 2018 yılında başlatılan “Döngüsel Ekonomide Plastikler için Avrupa Stratejisi” ile plastik geri dönüşümü, döngüsel bir ekonomiye geçişte önemli bir eylem noktası haline geldi.

2.6. Atık Yönetimi

02.04.2015 tarihli 29314 sayılı Resmî Gazete ‘de yayımlanan Atık Yönetimi Yönetmeliği'nde yer alan tanıma göre atık, üreticisi veya fiilen elinde bulunduran gerçek veya tüzel kişi tarafından çevreye atılan veya bırakılan ya da atılması zorunlu olan herhangi bir madde veya materyali ifade eder.

Atık yönetimi, atığın oluşumunun önlenmesi, azaltılması ve yeniden kullanılması; geri dönüşüm ya da geri kazanım öncesinde atığın özelliğine ve türüne göre ayrıştırılması, biriktirilmesi, toplanması, taşınması, geçici depolanması ve geri dönüşümü süreçleri ile atıktan enerji geri kazanımı ya da atığın bertarafı süreçleriyle birlikte tüm bu süreçlerin izlenmesi ve denetimi faaliyetleridir.



Şekil 2. 5. Atık yönetim hiyerarşisi (Gökçe, 2018).

Türkiye’de atık yönetiminden T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı sorumludur. Bakanlık yasal düzenlemeleri yapar ve atık yönetimiyle ilgili tüm kurum ve kuruluşların denetlenmesini sağlar.

Türkiye’de atık yönetimine ilişkin mevzuat aşağıda sırasıyla kanunlar, yönetmelikler ve tebliğler olarak verilmiştir.

Kanunlar (T.C. Çevre, tarih yok)

- Çevre Kanunu (1983-RG: 18132)
- 5312 Sayılı Denizlerin Petrol ve Diğer Zararlı Maddelerle Kirlenmesinde Acil Durumlarda Müdahale ve Zararların Tazmini Esaslarına Dair Kanun (2005- RG: 25752)
- 7261 Sayılı Türkiye Çevre Ajansının Kurulması ve Bazı Kanunlarda Değişiklik Yapılmasına Dair Kanun (2020 – RG: 31350)

Yönetmelikler (T.C. Çevre, tarih yok)

- Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (2004-RG: 25682)
- Hafriyat Toprağı, İnşaat ve Yıkıntı Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği (2004-RG: 25406)
- Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik (2010-RG: 27533)
- Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik (2010-RG: 27721)
- Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği (2012-RG: 28300)
- Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği (2014-RG: 29115)
- Atık Yönetimi Yönetmeliği (2015-RG: 29314)
- Sıfır Atık Yönetmeliği (2019-RG: 30829)
- Geri Kazanım Katılım Payına İlişkin Yönetmelik (2019-RG: 30995)
- Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği (2021-RG: 31523)
- Atık Ön İşlem ve Geri Kazanım Tesislerinin Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik (2021- RG: 31623)
- Bazı Zararlı Kimyasalların İhracatı ve İthalatı Hakkında Yönetmelik (2023- RG: 32087)

Tebliğler (T.C. Çevre, tarih yok)

- Atık Getirme Merkezi Tebliği (2014-RG: 29222)
- Çevrenin Korunması Yönünden Kontrol Altında Tutulan Atıkların İthalat Denetimi Tebliği (2020-RG: 31351)

Ekonomik, politik ve yasal temeldeki farklılıklar nedeniyle, şu anda plastik geri dönüşümü alanında yalnızca birkaç uluslararası standart bulunmaktadır. Plastik geri dönüşümleri için işleyen bir pazarın geliştirilmesinin temel ön koşulları, malzeme kalitesi, geri dönüşüm özelliklerine ilişkin net sorumluluklar ve tedarik garantisidir.

Bu ön koşulları karşılamak için geri dönüştürülmüş malzemelerin izlenebilirliği, geri dönüştürülmüş malzeme içeren geri dönüştürülmüş malzemeler ve ürünler için standartlaştırılmış örnekleme ve karakterizasyon yöntemleri sağlanmalıdır. Üç uluslararası standart ISO 15270 - Plastik atıkların geri kazanımı ve geri dönüşümü için yönergeler, ISO 14021 - Çevre etiketleri ve beyanları ve ISO 472 - Plastikler - Kelime bilgisi hemen hemen tüm diğer geri dönüşüm standartlarının temelini oluşturur (Shamsuyeva & Endres, 2021). EN 15343 Avrupa standardı, geri dönüştürülmüş plastiklerin izlenebilirliği ve bir ürünün geri dönüştürülmüş içeriğini hesaplama prosedürü için gereken prosedürleri belirtir. Türkiye'deki standartlar TS EN 15347-1: Plastikler - Gruplandırılmış plastik atıklar - Bölüm 1: Genel nitelendirme ve TSE CEN/TS 16010: Plastikler – Geri Kazanılmış Plastikler 'dir.

2.6.1. Sıfır Atık

Sıfır Atık; israfın önlenmesini, kaynakların daha verimli kullanılmasını, atık oluşumunun engellenmesini veya azaltılmasını, atığın oluşması durumunda ise kaynağında ayrı toplanmasını ve geri kazanımının sağlanmasını kapsayan atık yönetim felsefesi olarak tanımlanan bir hedeftir.

Sıfır Atık, döngüsellığe dayalı bir kaynak ve atık yönetimi yaklaşımıdır. Sürdürülebilir üretim ve tüketim alışkanlıklarını teşvik eder ve kaynakların verimli kullanılmasını destekler.

Türkiye'de Sıfır Atık çalışmaları 2017 yılında başlamış, 2018'de Sıfır Atık Bilgi Sistemi kurulmuştur. Yine 2018'de Çevre Kanunu'nda plastik poşetlerin ücretlendirilmesi, geri kazanım katılım payı uygulanması, sıfır atık yönetim sistemlerinin yaygınlaştırılması için ve depozito-iade sistemine yönelik düzenlemeler yapılmıştır.

Sıfır Atık Yönetmeliği 12 Temmuz 2019'da T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından 30829 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanmıştır. Bu

Sıfır Atık çalışmaları kapsamında 2020 yılında Türkiye Çevre Ajansı kurulmuştur. 2021’de Paris Antlaşması onaylanmış ve Türkiye Yeşil Mutabakat Eylem Planı hazırlanmıştır. Aynı yıl, Atık Getirme Merkezlerinin Kurulması ve İşletilmesi ile Sıfır Atık Uygulamalarına İlişkin Usul ve Esaslar yayınlanmıştır.

The infographic displays eight categories of waste and their corresponding recycling bins, arranged in two rows. Each category is represented by a colored banner with a list of items, a recycling symbol, and a bin.

- KAGIT ATIKLARI (Paper Waste):** Includes newspapers, magazines, books, and paper. The bin is blue.
- PLASTİK ATIKLARI (Plastic Waste):** Includes plastic bottles, containers, and packaging. The bin is yellow.
- CAM ATIKLARI (Glass Waste):** Includes glass bottles, jars, and containers. The bin is green.
- METAL ATIKLARI (Metal Waste):** Includes metal cans, containers, and packaging. The bin is grey.
- ORGANİK ATIKLARI (Organic Waste):** Includes food scraps, fruit, and vegetables. The bin is brown.
- ÇERİ DÖNÜŞMEYEN EVSEL ATIKLARI (Non-recyclable Household Waste):** Includes household waste that cannot be recycled. The bin is black.
- YEMEK ARTIKLARI (Food Waste):** Includes food scraps and leftovers. The bin is light grey.
- ZARARLI ATIKLARI (Hazardous Waste):** Includes hazardous waste. The bin is purple.

29

2.6.2. Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi

Atıkların işlenmesi ve değerlendirilmesi için birçok farklı yöntem vardır. Farklı süreçlerin çevresel etkilerini karşılaştırmanın bir yolu, bir sürecin çevre üzerinde olabilecek tüm farklı etkilerini nicelleştirmek ve diğer süreçlerle karşılaştırmaya olanak sağlamak için bir yöntem olan Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi 'dir (YDD) (Alhazmi, Almansour, & Aldhafeeri, 2021). Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi, bir ürünün veya hizmetin çevresel etkilerinin “beşikten mezara” anlaşılmasını sağlayan güçlü bir araçtır. Ham madde çıkarma, üretim, dağıtım, kullanım ve kullanım ömrü sonunda bertaraf veya geri dönüşüm dahil olmak üzere yaşam döngüsünün her aşamasını analiz ederek, çevresel performansına ilişkin kapsamlı değerlendirmeler elde edilir. Bu bütünsel yaklaşım, iyileştirme alanlarının belirlenmesine yardımcı olarak sürdürülebilirliği destekler (TSE, tarih yok).

YDD, belirli atık yönetimi hedeflerine ve amaçlarına ulaşmak için uygun tekniklerin, teknolojilerin ve atık yönetimi programlarının seçilmesine ve uygulanmasına yardımcı olur. Tüm geri dönüşüm süreçlerinde (plastik, metal, kâğıt geri dönüşümü vb.) geri dönüşüm zincirinin her aşamasında, geri dönüşüm yöntemlerinin teknik, ekonomik ve ticari uygulanabilirliği dikkate alınmalıdır (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009). Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO), 1994 yılında YDD 'lerin yürütülmesine ilişkin ISO 14040:2006 ve ISO 14044:2006 gibi dokümanlarda başvurulabilecek kılavuzlar hazırlamıştır. ISO standartları bir YDD çalışmasının dört aşamadan oluşmasını önermektedir (Alhazmi, Almansour, & Aldhafeeri, 2021):

1. Hedef ve kapsam tanımı,
2. Yaşam döngüsü envanter analizi,
3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi,
4. Yorumlama.

Plastik geri dönüşümü üzerine yapılan çok sayıda yaşam döngüsü değerlendirme çalışması, geri dönüştürülmüş malzemelerin %90 ila %100 arasında değişen yüksek oranda bakir malzemenin yerini alabileceğini varsaymaktadır. Ancak Zeilerbauer vd. geri dönüştürülen plastiklerin yüzdesini artırarak geri dönüşümü teşvik etmenin, geri dönüştürülmüşlerin kalitesini ve genel geri dönüşüm verimliliğini dikkate almadan iklim değişikliğini azaltmak için en etkili yaklaşım olmayabileceğini bildirdiler (Zeilerbauer, ve diğerleri, 2024).

Plastiklerin sürdürülebilirliği ve döngüsellığı için kritik öneme sahip olsa da malzemeyi toplamak, ayırmak ve geri dönüştürmek için geliştirilmiş teknolojiler yeterli olmayacaktır. Derin döngüsellik ayrıca geri dönüşümü kolaylaştıran yeni ürün tasarımını da gerektirecektir. Geri dönüşüm tasarımı, polimer malzemelerin çeşitliliğini azaltmayı; katkı maddelerinin kullanımını ve seçimini yeniden gözden geçirmeyi; çok katmanlı filmler gibi kompozit malzemeleri yeniden değerlendirmeyi; kapaklar, etiketler ve kılıflar gibi ürün aksesuarlarını yeniden düşünmeyi ve çok daha fazlasını gerektirir (Lange, 2021).

2.7. Plastik Atık Ayırma ve Analiz Teknikleri

Plastik atıklar, kaynaklarına göre proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak sınıflandırılır (Tayyar & Üstün, 2010). Fabrikalarda üretim sırasında oluşan kırpıntılar, parçalar ve hatalı ürünler proses artıklarıdır. Çeşitli kullanım amaçları için üretilen ve tüketici kullanımı sonrasında oluşan plastik atıklar da tüketim atıkları ya da kullanım sonrası atıklardır (Yurtsever, 2015). Proses atıklarının polimer türleri bellidir ve genel olarak temizdir. Kullanım sonrası atıklar ise tüketici kullanımı sonrasında oluşur, bu nedenle farklı polimer türleri ile kâğıt, cam, metal gibi bileşenlere ve çeşitli kirliliğe sahip olabilir. Kullanım sonrası atıkların geri dönüşüm işlemlerinden önce ilk olarak kir ve diğer bileşenlerinden arındırılması sonrasında da ayrıştırılması gerekir.

Atık toplama yöntemlerine göre ayırma işlemleri kaynakta ayırma, toplama sırasında ayırma ve merkezde ayırma olmak üzere üç başlıkta incelenir. Atıkların karışık olarak toplanması hem ayrıştırma hem de geri dönüşüm sürecini zorlaştırmaktadır.

Atıklar polimer türüne göre malzemelerin şekil, yoğunluk, erime ve elektriksel özelliklerinin farklılıklarına dayanarak ayrıştırılır. Yaygın olarak kullanılan teknolojiler Rahimi vd. tarafından özetlenmiştir (Rahimi & García, 2017).

- Manyetik Yoğunluk Ayrımı
- Triboelektrik Ayrım
- Köpük Yüzdürme Yöntemleri
- Hız Hızlandırıcılar (speed accelerators)
- Çözücü Bazlı Kurtarma
- Hiperspektral Görüntüleme
- Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopi
- X-ışını Floresans ve IR Spektroskopi
- Ultrason Teknolojisi

Çoğu plastik yoğunluk açısından birbirine çok yakın olduğundan yoğunluk ayırma yöntemleri çok yararlı değildir. Yoğunluk ayırmanın etkinliğini arttırmak için genellikle malzemenin ıslana bilirliliğini arttıran hidrosiklonlar kullanılır. Bir triboelektrik ayırıcı, malzemeleri yüzey yük transferi fenomenine göre ayırır. Malzemeler birbirine sürtüldüğünde, bir malzeme pozitif yüklü hale gelir ve diğeri negatif yüklü hale gelir veya nötr kalır. Parçacıklar karıştırılır ve şarja izin vermek için dönen bir tamburda birbirleriyle temas eder. Hız hızlandırıcı tekniği parçalanmış atıkları delaminasyona (tabaka ayırma) uğratmak için yüksek hızlı bir hızlandırıcı kullanır ve delaminasyona uğramış malzeme hava sınıflandırması, elekler ve elektrostatiklerle ayrılır. Boya ve kaplama içeren plastik atıklara aşındırma ve çözücü

sıyırma işlemleri de uygulanabilir (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009). Şeffaf plastikler için etkili olan yakın kızılötesi yöntemi yüksek tanımlama hızı sağlar. Standart kızılötesi dedektörü, bir malzemeyi tanımak için hiperspektral görüntüleme spektroskopisi (HIS) veya Cl ve Br gibi ağır elementleri tanımak için bir X-ışını floresan dedektörü ile değiştirilebilir veya tamamlanabilir (Lange, 2021). X-ışını floresans tekniği, polimerin organik yapısına dayanan bir ayırma tekniğidir (Joseph, James, Kalarikkal, & Thomas, 2021).

Plastik atık toplama ve ayırma işlemleri, atığın malzeme içeriği, atık yığınının miktarı ve kirliliği, atık ayırma teknolojileri ile kalite ve standart gereklilikleri plastik atıkların geri dönüştürülebilirliğini etkileyen faktörlerdir (Thiounn & Smith, 2019).

2.7.1. SPI Kodları

1988 yılında Plastik Endüstrisi Derneği (SPI), plastiklerin uygun şekilde geri dönüştürülmesine yardımcı olmak için bir sınıflandırma sistemi kurdu. Reçine Tanımlama Kodları (RIC) olarak da bilinen bu sistem 2008'den beri ASTM (Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu) tarafından yönetilmektedir.

Plastiklerin geri dönüşüm kodları 1-7 arasında numaralandırılır. Bu kodlarda 1 numara en kolay geri dönüştürülebilir plastiği, 7 numara ise genellikle geri dönüştürülemez plastiği tanımlar.



Şekil 2. 7. Plastik türlerinin SPI kodları.

2.8. Plastik Atık Geri Dönüşümü

T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'na göre geri dönüşüm “katı atıkların özelliklerine göre ayrıştırılarak (kâğıt, cam, plastik vb.) içindeki bileşenlerin fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesidir” şeklinde tanımlanır.

Plastik malzemelerin geri dönüşümünde kritik nokta plastiğin kimyasal yapısını en az etkileyecek yöntemin kullanılmasıdır (Meran, Öztürk, & Yüksel, 2008). Müşteri gereksinimlerinin karşılanması ve yüksek değerli uygulama pazarında işlenmemiş malzemelerle rekabet edebilmesi için geri dönüştürülmüş plastiklerden elde edilen ürünlerin tam olarak karakterize edilmesi ve kalitelerinin güvence altına alınması gerekir (Camacho & Karlsson, 2002).

Polimerler; sentezlenmeleri, depolanmaları, işlenmeleri, nihai ürün olarak kullanılmaları ve geri dönüştürülmüş malzemeler durumunda yeniden işlenmesi sırasında termal-oksidatif bozunmaya maruz kalırlar. Polimerlerin özelliklerini giderek bozan bu işlemler, polimer zincirleri arasında kesilme, dallanma ve çapraz bağ oluşumunu içerebilmektedir (Cruz & Zanin, 2003). Orijinal özelliklerin korunmasına katkıda bulunmak için uyumlaştırıcı ya da antioksidan gibi katkı maddeleri eklenebilir, ancak katkı maddesi ilavesi malzemenin maliyetinde artışa neden olur (Madi, 2013).

Plastik atıkların geri dönüşümünde 4 ana teknik uygulanmaktadır (Tayyar & Üstün, 2010), (Rahimi & García, 2017) :

- Birincil geri dönüşüm
- İkincil geri dönüşüm
- Üçüncül geri dönüşüm
- Enerji geri kazanımı

Tablo 2. 1. Plastik geri dönüşümü ile ilgili terminoloji (Tanrıver, 2018).

ISO* 15270 TANIMI	ASTM** D7209-06 TANIMI	DİĞER TANIMLAR
Mekanik geri dönüşüm	Birincil geri dönüşüm	Yeniden kullanım, kapalı döngü geri dönüşüm
Mekanik geri dönüşüm	İkincil geri dönüşüm	Alt düzey geri dönüşüm
Kimyasal geri dönüşüm	Üçüncül geri dönüşüm	Ham madde geri dönüşümü
Enerji geri kazanımı	Dördüncül geri dönüşüm	Değerlendirme

* Plastik Atıkların Geri Kazanılması ve Geri Dönüştürülmesine İlişkin Standart (yürürlükte)

**Atıkların Azaltılması, Kaynakların Geri Kazanımı ve Geri Dönüştürülmüş Polimerik Malzemeler ve Ürünlerin Kullanımına İlişkin Standart (geri çekilmiş)

Plastik atıkların mekanik prosedürle geri dönüştürülmesi yöntemi, ekolojik açıdan verimli bir seçenek olduğu kadar ekonomik açıdan da en uygun yöntem olarak görülür (Akash & Vasudevan, 2021). Mekanik geri dönüşüm, plastikleri deforme etmek ve bunların bir kalıptan akıp ürün oluşturmalarını sağlamak için ısı ve ufalama kullanan bir ekstrüzyon işlemidir (Darko, Shi Yung, Chen, & Acquaye, 2023).

Birincil geri dönüşüm, birincil plastikte aynı amaçta kullanılacak bir ürün elde etmek için yapılır. Yeniden ekstrüzyon ya da kapalı döngü geri dönüşüm olarak adlandırılan bu yöntem, yalnızca proses hurdası veya bilinen kaynağı olan tüketici sonrası malzemeler gibi bozulmamışa yakın atıkları kullanabilir. Atık plastikler orijinal plastiklerle karıştırılıp tekrar işlenir. Gıda ile temas konusundaki sıkı düzenlemeler nedeniyle oldukça karmaşık olsa da gıda ambalajları için geri dönüşüm süreçlerinde, kapalı döngü tekniği kullanılabilir.

İkincil geri dönüşüm olarak da bilinen mekanik geri dönüşüm, plastik katı atıkların, plastik ürünlerin üretiminde yeniden kullanılmak üzere mekanik yollarla geri kazanılması işlemidir. 1970'li yıllarda tüm dünyada tanıtıldı ve ticarileştirildi (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009). İkincil geri dönüşüm, ikincil kalitede ürün üretimine yöneliktir ve genellikle "düşürme" veya "aşağı dönüştürme" olarak

adlandırılır. Mekanik geri dönüşümün dezavantajı atık plastiğin bozunma ihtimalidir (Rahimi & García, 2017).

Birincil ve ikincil geri dönüşümün her ikisinde de atıklar kesme/parçalama, kırletici uzaklaştırma, farklı polimer türlerini ayrıştırma, öğütme, yıkama-kurutma, ekstrüzyon ve granül hale getirme adımları takip edilerek geri dönüştürülür. Atık ne kadar karmaşık ve kontamine olursa, mekanik olarak geri dönüştürülmesi de o kadar zor olur. Yüksek kaliteli, temiz ve homojen ürünler elde etmek için atıkların ayrılması ve yıkanması çok önemlidir. Ayırma ve yıkama maliyetleri de atık geri dönüşümünü etkileyen unsurlardandır.

Plastik geri dönüşüm terimi, geri dönüştürülmüş plastik malzemelerin farklı formlarının tanımı için kullanılır. Yeniden öğütme (regrind), parçalama veya öğütme sonucu elde edilen bir ürünü temsil eder. Yeniden granüle etme (regranulate), giriş akışının kimyasal bileşimini değiştirmeden ekstrüzyon kullanılarak üretilen bir plastik geri dönüşüm ürününü temsil eder. Yeniden birleştirme veya yeniden oluşturma (recompound or regenerate), giriş akışına kıyasla değiştirilmiş bir kimyasal bileşime sahip bir plastik geri dönüşüm ürününü temsil eder (Shamsuyeva & Endres, 2021).

Üçüncül (kimyasal) geri dönüşüm, plastiklerdeki petrokimyasal bileşenlerin (monomerlerin ya da diğer kimyasalların) geri kazanıldığı süreçtir. Kimyasal geri dönüşüm, mekanik olarak geri dönüştürülemeyen plastik atıklar için de tamamlayıcı bir yöntemdir. Kimyasal geri dönüşüm, polimer atıklarının kimyasal yapılarını değiştirerek kimyasal ham madde üretmek amacıyla monomerlere veya hidrokarbonlara dönüştürülmesi işlemidir. Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi (CEFIC), bu teknolojileri genel olarak üç türe ayırmıştır: ham madde geri dönüşümü, depolimerizasyon ve saflaştırma (Das , 2022).

Ham madde geri dönüşümü termoliz prosesleri olarak da bilinir. Termoliz, plastik atıkların katalizörsüz ortamda kontrollü sıcaklıklar altında ısı varlığında

işlenmesidir. Termoliz prosesler piroliz, gazlaştırma ve hidrojenasyon (hidrokraking) olarak ayrılabilir. Piroliz, polimerlerin inert atmosferde termal olarak parçalanması işlemidir. Piroliz yüksek kalorifik değere sahip gaz üretme yeteneğine sahip gelişmiş bir dönüşüm teknolojisidir. Poliolefinlerin pirolizinde yüksek enerji girişi gerektirdiğinden ekonomik olarak uygulanabilir olmayabilir ancak süreçte bir katalizör kullanılarak ekonomi iyileştirilebilir. Reaksiyon sıcaklığını ve dolayısıyla piroliz için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek enerji tüketimini azaltmanın yanı sıra, katalizör seçimi sürecin verimini ve ürün seçiciliğini de önemli ölçüde etkileyebilir. Gazlaştırma, plastik atığın yüksek sıcaklıklarda buhar, oksijen ya da hava gibi gazlaştırıcı maddelerle yanmadan sentez gazına dönüşümü işlemidir. Kimyasal geri dönüşümün piroliz ve gazlaştırma işlemleri ile ileri kimyasal işlemler için ara ürünler, yakıtlar ve yakıt bileşenleri, monomerler elde edilir. Hidrojenasyon (hidrokraking), atık plastiği düşük oranda olefinlere ve klor, kükürt, azot, oksijen gibi hetero atomlara sahip yüksek kaliteli sıvı yakıtlara dönüştürmek için hidrojen varlığında gerçekleştirilen ısıl parçalama işlemidir (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2009). Solvoliz, plastik atıktan oligomer veya monomer üretimini sağlayan depolimerizasyon işlemidir. İşlem, kullanılan çözücüye göre alkoliz, hidroliz, asidoliz, aminoliz, metanoliz, glükoliz gibi isimler alır. Enzimoliz, plastik atığı monomerlere parçalayan enzimatik biyokimyasal bir depolimerizasyon işlemidir (Chanda, 2021).

Kimyasal geri dönüşüm yüksek oranda kirlenmiş ve heterojen plastik atıkların işlenmesinde mekanik geri dönüşümden daha etkili bir tekniktir ve plastik döngüsel ekonomisi için plastik atıkları değerli bir petrokimyasal ham maddeye dönüştürür (Darko, Shi Yung, Chen, & Acquaye, 2023).

Saflaştırma, fiziksel geri dönüşüm işlemidir. Çözünme (dissolution), atık plastiği polimeri ve katkı maddelerinden oluşan bir çözelti haline getirmek için çözücü ve ısı kullanılarak uygulanan işlemdir. Seçici çözücü yardımıyla yüksek kalitede saflaştırılmış polimerler elde edilir.

Dördüncül geri dönüşüm, enerji geri kazanımı için yakma işlemidir. Plastik atıklar etkin bir şekilde ayrıştırılamadıklarında ya da geri dönüşüme uygun olmadıklarında son çare olarak elektriğe dönüştürülebilen termal enerjiyi çıkarırken zehirli gazları tutmak için kontrollü bir şekilde yakma gerçekleştirilebilir. Bu, fosil yakıt yanmasına alternatif bir enerji üretim kaynağı sağlamanın çevresel avantajına sahiptir (Alhazmi, Almansour, & Aldhafeeri, 2021). Yakma işlemi genellikle aktif karbon eklenmesi, asit nötralizasyonu, yanma odasına amonyak eklenmesi vb. ile kontrol edilebilen zararlı gazlar açığa çıkarır. Atık, başlangıç hacminin neredeyse %1'ine kadar azaltılır. Yakma işlemiyle toksik veya bulaşıcı atıklar etkili bir şekilde yok edildiğinden, bu yöntem tıbbi atıklar için ideal bir geri dönüşüm tekniğidir (Joseph, James, Kalarikkal, & Thomas, 2021). Furanlar, Cıva, Dioksinler ve Poliklorlu Bifeniller gibi toksik gazların atmosfere salınmasına neden olduğu için plastiklerin yakılması kesinlikle önerilmez. PVC'nin yakılması ayrıca tehlikeli halojenler ve CO₂ açığa çıkararak havayı kirletir ve küresel ısınmaya neden olur (Alhazmi, Almansour, & Aldhafeeri, 2021).

2.8.1. Polietilen ve Polipropilen Geri Dönüşümü

Polietilenin nispeten yüksek termal kararlılığı, mekanik geri dönüşüm süreçlerinde birden fazla eritme ve yeniden kalıplama döngüsünden geçmesine olanak tanır. Polipropilen yeniden işleme sırasında oksidasyona karşı daha hassastır. Mekanik geri dönüşüm, polipropilen mekanik özelliklerini polietileninkinden çok daha hızlı kötüleştirir (Rahimi & García, 2017).

Poliolefinlerin mekanik geri dönüşümü sırasında meydana gelen bozunma; alkoller, aldehytler, ketonlar, asitler ve siklik eterler ve esterler ve kısa zincirli hidrokarbonlar gibi çeşitli karbon bazlı moleküller oluşturabilir. HDPE, LDPE ve PP 'nin birbirinden farklı bozunma mekanizmaları vardır ve diğer paketleme polimerlerinden önemli ölçüde farklıdırlar (Schyns & Shaver, 2021).

HDPE’de ilk 30 ekstrüzyon döngüsü boyunca moleküler yapı zincir dallanması tarafından domine edilirken, 30. ekstrüzyon döngüsünden sonra zincir kopması zincir dallanması üzerinde baskın hale gelir. 60. ekstrüzyon döngüsünden sonra, dallanmış molekül zincirleri çapraz bağlanmaya başlar. Bu etki, ekstrüzyon sayısı arttıkça daha belirgin hale gelir, ancak malzemenin yaklaşık dörtte biri çapraz bağlanmış olmasına rağmen 100. ekstrüzyon çevrimine kadar hala zincir kopmasının hakimiyeti devam eder (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupančič, & Aulova, 2015). HDPE’nin geri dönüşüm sırasında bozunması ekstrüder kontrolü ile en aza indirilebilirken, dengeleyici katkı maddelerinin dahil edilmesi de yaygındır. HDPE’yi iyileştirmeye yönelik diğer çabalar arasında başlatıcılar veya parabenzokinon, vinil silanlar, maleik anhidritler, stirenler, oksazolinler ve akrilikler gibi polimerize edilebilir monomerlerle aşılama yer alır (Schyns & Shaver, 2021).

LDPE, dallanmış yapısından dolayı, ekstrüzyon sırasında çapraz bağlanma veya zincir dallanma reaksiyonlarına karşı daha hassastır. LDPE ekstrüde edildiğinde başlangıçta zincir kırılması, ardından zincir dallanması görülür. LDPE çoğunlukla kısa kullanım sürelerine sahip ambalajlarda bulunduğu için, mekanik geri dönüşüm sırasındaki bozunmalara karşı stabilize edilmez ve bu da döngüsel geri dönüşüm sistemleri için sorunlara yol açar (Schyns & Shaver, 2021).

PP'nin tekrarlanan geri dönüşümü, termo-mekanik ve termo-oksidatif zincir kopması nedeniyle moleküler ağırlıkları azaltır, kristalinite derecesini artırarak daha yüksek elastik modüller ve kopmada daha az uzama sağlar (Darko, Shi Yung, Chen, & Acquaye, 2023). Düşük sıcaklıklarda, PP beş ekstrüzyon döngüsüne kadar işleme karşı stabildir. Beş döngünün ötesinde ve/veya daha yüksek sıcaklıklarda, baskın olan zincir kopması performansı sınırlar (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupančič, & Aulova, 2015).

Poliolefinlerin termal yıkımı, belirgin bir zincir transfer mekanizması ve zincir sonlandırıldıktan sonra yeni çapraz bağların oluşma olasılığı olan tipik bir zincir reaksiyonudur. PE 'nin termal ayrışması C-C bağlarının rastgele kesilmesiyle başlar, ancak daha sonra radikal bir mekanizma ile ilerler ve sonunda gaz, sıvı ve katı

ürünlerin (yani oligomerler ve dallanmış makromoleküller) geniş bir dağılımına yol açar. PE 'nin inert bir atmosferde katalitik olmayan termal ayrışması genellikle 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, gaz halindeki ürünler olarak C₂-C₆ hidrokarbonlar; sıvı ve mum fazlarında C₆-C₁₆ parafinler ile gerçekleştirilir. PE 'nin termal ayrışması oksijen varlığında meydana gelirse, çok daha düşük sıcaklıklarda (<150°C) termal oksidasyona uğrar ve sıvı ürünler arasında asitler bulunur (Elmanovich, ve diğerleri, 2022).

Polietilen ve polipropilenin termal krakingi genellikle ya yüksek sıcaklıklarda (>700 °C) olefin karışımı (C₁-C₄) ve aromatik bileşikler üretmek için ya da düşük sıcaklıkta (400 °C – 500 °C) yüksek kalorifik değerli bir gaz, yoğunlaştırılabilir hidrokarbon yağı ve mumlar elde etmek için termolizle gerçekleştirilir (Achilias, Roupakias, Megalokonomos, & Lappas, 2007).

2.9. Literatür Özeti

Meran vd. 2008'de yaptıkları çalışmada LDPE, HDPE ve PP saf plastikleri ile aynı sınıftan geri dönüştürülmüş plastikler ile ağırlıkça belirli oranlarda karıştırarak elde ettikleri numunelerin çekme dayanımını incelediler. LDPE, HDPE ve PP ile yapılan çekme deneylerinde, numunelerdeki geri dönüştürülmüş malzeme yüzdesi arttıkça çekme dayanımı değerleri ile uzama yüzdesi değerlerinin doğrusal olarak azaldığı belirtildi. Tamamı geri dönüştürülmüş LDPE 'den oluşan numunenin saf LDPE 'ye göre çekme dayanımının %36, uzama yüzdesinin ise %28 azaldığı görüldü. Yüksek oranda geri dönüştürülmüş HDPE içeren numunenin saf HDPE 'ye göre çekme dayanımının %24, uzama yüzdesinin ise %40 azaldığı görüldü. Yüksek oranda geri dönüştürülmüş PP içeren numunenin saf PP 'ye göre çekme dayanımının %15 azaldığı görüldü (Meran, Öztürk, & Yüksel, 2008).

Madi 2013 yayımladığı makalesinde saf izotaktik PP 'nin geri dönüştürülmüş HDPE 'nin termo-mekanik özellikleri üzerindeki etkisini inceledi. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle ağırlıkça 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 ve 70/30 oranlarında r-HDPE/PP numuneleri hazırlandı. DSC analizleri sonucunda r-HDPE/PP 'nin ikili karışımları için, PP ve r-HDPE fazı arasındaki uyumsuzluğun korunduğu, özellikle düşük PP içeriklerinde, r-HDPE 'de PP 'nin sınırlı bir karışabilirliği olduğu bildirildi. PP 'nin erime endotermik tepe noktalarının karışımla önemli ölçüde değişmediği; ancak çoğu karışımda geri dönüştürülmüş r-HDPE 'nin erime sıcaklığında PP içeriğinin artmasıyla birlikte bir düşüş gözlemlendiği belirtildi. PP 'nin kristalinite oranının HDPE bileşeni arttıkça azaldığı, HDPE 'nin kristalinite oranının karışımlardaki PP 'nin ağırlık oranıyla azaldığı bildirildi. TGA/DTG analizlerinde, %100 r-HDPE numunesinde, herhangi bir ağırlık kaybının olmadığı 30-184°C arasında stabil kaldığı, bu stabil bölgeyi 184 °C'den 436 °C'ye kadar yavaş bir ayrışma hızının takip ettiği bildirildi. Bu yavaş ayrışma bölgesinde yaklaşık %2'lik bir ağırlık kaybı vardır. Numunede 517 °C'de ve tepe sıcaklığı 496 °C'de tamamen ayrışmaya kadar daha hızlı bir ayrışma başlar. Bu bölgede yaklaşık %59 oranında bir ağırlık kaybı kaydedildi. 95/5 numunesinde tepe sıcaklığı 506 °C ve ağırlık kaybı %64 olarak görüldü. Veriler, r-HDPE moleküllerinin parçalanmasının, PP varlığı nedeniyle biraz geciktiğini açıkça göstermektedir; özellikle düşük PP içeriğinde r-HDPE molekülleri arasındaki etkileşimin daha yüksek düzeyde olmasından kaynaklanabileceği vurgulandı. Tablo 2.2.'de %50 bozunma sıcaklığı değerinin, karışımlardaki PP oranı arttıkça azaldığı görüldü (Madi, 2013).

Tablo 2. 2. TGA ve DTG verileri, PP/HDPE karışımları ile %iPP oranları arasındaki ağırlık kaybı karşılaştırması (Madi, 2013).

TGA			
iPP wt%	T_o (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{end} (°C)
0	436	492	517
5	444	501	524
10	411	471	516
15	410	485	521
20	410	484	513
25	392	467	515
30	373	450	482

DTG			
T_{max1} (°C)	W_{loss1} (%) ^a	T_{max2} (°C)	W_{loss2} (%) ^b
–	–	496	59
–	–	506	64
–	–	473	58
462	28	501	75
468	34	499	70
436	23	491	77
423	24	462	70

a W_{loss1} : ilk bozunmaya karşılık gelen ağırlık kaybı %'si.

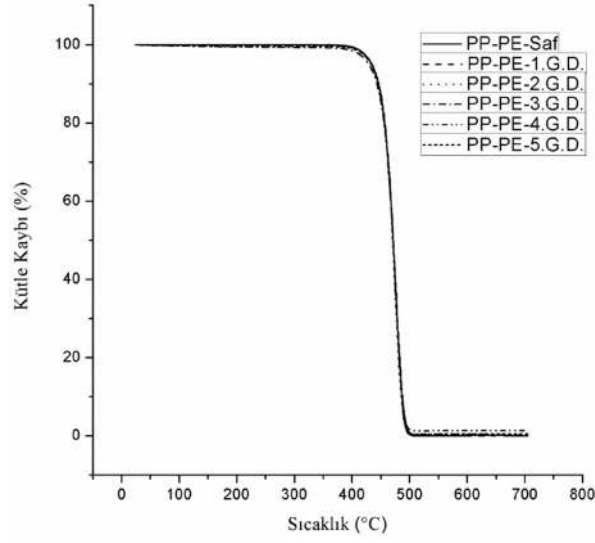
b W_{loss2} : ikinci bozunmaya karşılık gelen ağırlık kaybı %'si.

Medar 2013'teki yüksek lisans tezinde geri dönüşümü yapılmış PP-PE karışımının mekanik ve kimyasal özelliklerini inceledi. Kütlece %53 oranında homopolimer polipropilen, kütlece %40 oranında homopolimer alçak yoğunluklu polietilen ve kütlece %7 oranında uyumlaştırıcı ekstrüderde karıştırıldı ve numuneler hazırlandı. Geri dönüşüm prosesi, kullanılmamış malzeme üzerinden enjeksiyon makinesiyle 5 kez gerçekleştirildi. Tablo 2.3. 'te görüldüğü gibi numunelerin maksimum uzama (%) değerleri geri dönüşüm sayısı arttıkça arttı. Çekme dayanımı 5. geri dönüşüme doğru %9 azalma görüldü. Geri dönüşüm sonrası polimer zincirleri kırıldığı için maksimum uzamanın (%) arttığı, çekme ve %0,2 akma dayanımının düştüğü bildirildi. Numunelerin elastisite modülü sonuçlarının birbirine yakın çıktığı görüldü (Medar, 2013).

Tablo 2. 3. Saf ve geri dönüştürülmüş PP-PE karışımların mekanik analiz sonuçları (Medar, 2013).

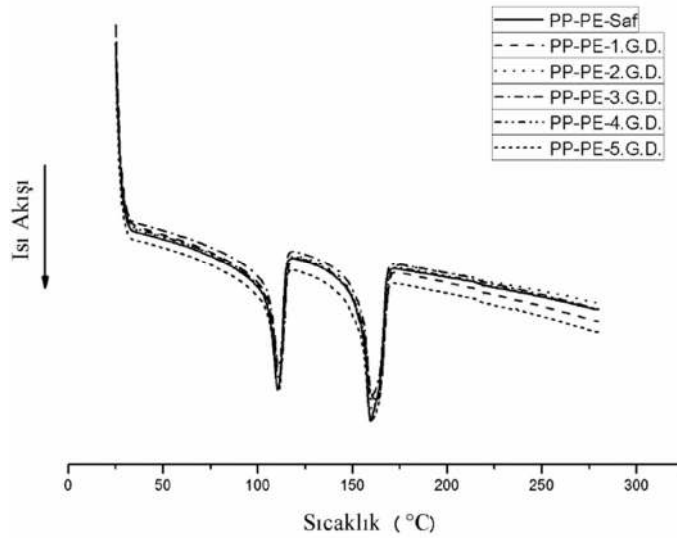
Malzeme	Maksimum Uzama (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	% 0,2 Akma Dayanımı (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)
	Ortalama	Ortalama	Ortalama	
Saf	343,44	21,90	13,54	1,36
1. Geri Dönüşüm (G.D.)	316,24	22,56	14,52	1,33
2. G.D.	324,89	22,21	14,03	1,33
3. G.D.	373,78	21,46	13,34	1,35
4. G.D.	376,01	20,22	13,04	1,33
5. G.D.	373,05	19,96	12,16	1,29

Geri dönüşümle birlikte darbe dayanımı değerlerinin azaldığı; PP-PE karışımının yumuşak ve dayanıklı yapıdan sert ve kırılgan yapıya dönüştüğü belirtildi. Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, geri dönüşüm esnasındaki deformasyona bağlı olarak geri dönüştürülmüş malzemelerin kopma yüzeylerindeki liflenmenin arttığı bildirildi. Şekil 2.8.'deki TGA analiz sonuçları incelendiğinde numunelerin 442 °C sıcaklığında kütle kaybına uğramaya başladığı, tek kademedeki gerçekleşen bozunmanın 498 °C'de sona erdiği görüldü (Medar, 2013).



Şekil 2. 8. Saf ve geri dönüştürülmüş PP-PE karışımlarının TGA grafiği (Medar, 2013).

Numunelerin elde edilmesinde kullanılan PE ve PP homopolimerlerine ait erime sıcaklığı (T_m) değerleri sırasıyla 113,02 °C ve 166,59 °C’dir. Şekil 2.9.’da PP-PE karışım malzemesine ait DSC grafiğinde görülen T_m değerleri yaklaşık olarak 111°C ve 161°C’dir (Medar, 2013).



Şekil 2. 9. Saf ve geri dönüştürülmüş PP-PE karışımlarının DSC grafiği (Medar, 2013).

Oblak vd. 2015'teki çalışmada HDPE'nin mekanik geri dönüşümünü 100 ardışık ekstrüzyon döngüsü ile simüle ederek mekanik geri dönüşümün HDPE'nin işlenebilirliği ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırdılar. Geri dönüşüm sayısının artmasıyla MFI değerinin 30. ekstrüzyon döngüsünden sonra pratik olarak sıfıra düştüğünü belirttiler. Viskozitenin ve malzeme elastikiyetinin 5. ve 20. ekstrüzyon döngüsü arasında önemli ölçüde arttığını bildirdiler. Mekanik özelliklerin ilk 10 ekstrüzyon döngüsü boyunca önemli ölçüde değişmediğini hatta 100 geri dönüşüm döngüsünden sonra bile malzemenin başlangıçtaki mekanik özelliklerinin %80'ini koruyabileceğini bildirdiler. Sertlik ve modülün 10. döngüden hemen sonra belirgin şekilde düştüğünü bildirdiler. Kristalinite derecesinin ilk 20 ekstrüzyon döngüsü boyunca önemli değişiklikler göstermediğini ancak 20. ve 30. döngü arasında önemli bir azalma olduğunu belirttiler. Erime ve kristallenme sıcaklıklarının (T_m ve T_c) 30. Ekstrüzyon döngüsüne kadar sabit kabul edilebildiğini, her iki sıcaklık değerinin de 30. ekstrüzyon döngüsünden sonra sürekli olarak azaldığını bildirdiler. 100. ekstrüzyon döngüsünde kaydedilen T_m ve T_c değerlerinin minimum değerleri %4'ten daha küçük bir azalmayı temsil ettiğini, bu azalmanın da önemli olmadığını belirttiler (Oblak, Gonzalez-Gutierrez, Zupančič, & Aulova, 2015).

Şen vd. 2020'de yaptıkları çalışmada birincil geri dönüşüm yöntemi kullanarak atık plastiklerden, birincil polimer malzemelerin özelliklerine yakın değerde ürün elde etmeyi amaçladılar. Malzemenin enjeksiyon makinesinde üretilmesinden sonra kırılması ve granül haline getirilmesi, sonrasında enjeksiyon makinesinde tekrar üretilmesi işlemlerini kapsayan geri dönüşüm işlemi sonucunda malzemede meydana gelen değişiklikler incelendi. Numunelere çekme, sertlik ve darbe testi uygulandı. Üç kez geri dönüşümü yapılmış PP malzemenin tüm mekanik özelliklerinde azalma olduğu, darbe dayanımındaki değer kaybının %50 den fazla olduğunu belirtildi. Geri dönüşüm ürünlerindeki mekanik özelliklerin takviye elemanları ile desteklenebileceğini önerdiler. Ek olarak ısı deformasyon test değeri ve eriyik akış indeksinde artış olduğu bildirildi (Şen, Şengül, & Uygur, 2020).

Satya vd. 2020'de geri dönüştürülmüş PP (r-PP) ve geri dönüştürülmüş HDPE (r-HDPE) ile yaptıkları çalışmada, malzemelerin çekme dayanımı, sertlik, Young

modülü ve darbe dayanımı özelliklerini incelediler ve elde ettikleri verileri saf PP ve saf HDPE özellikleri ile karşılaştırdılar. Her iki malzeme için de elde edilen çekme dayanımı, sertlik değeri ve Young modülü değerlerinin ilgili saf malzemelerin değerlerinden daha düşük olduğu belirtildi. Çekme dayanımı, sertlik değeri ve Young modülü değerlerinin r-PP 'de r-HDPE değerlerinden biraz daha yüksek olduğu; darbe dayanımında ise r-HDPE değerinin r-PP 'den yüksek olduğu bildirildi (Satya & Sreekanth, 2020).

Cecon vd. 2021'de yaptıkları çalışmalarında tüketici sonrası geri dönüştürülmüş PE ile farklı yoğunluklardaki saf PE türleri karışımlarının özelliklerini incelediler. %0, %20, %40, %60, %80 ve %100 ağırlık oranlarında r-PE içeren LDPE, LLDPE, MDPE (orta yoğunluklu polietilen) ve HDPE numuneleri hazırladılar. r-PE ilavesinin, saf LDPE, LLDPE, MDPE ve HDPE reçinelerine kıyasla yoğunluğu sırasıyla %4,8, %5,4, %1,7 ve %2,0 oranında arttırdığı bildirildi. DSC analizi sonucunda HDPE karışımlarında geri dönüştürülmüş içerik arttıkça ısı kapasitesinde bir azalma ve daha düşük sıcaklıklara doğru bir kayma gözlemlendiği belirtildi. LDPE karışımlarındaki r-PE içeriği artırıldığında ise zıt bir tepki gösterdiği, düşük sıcaklıktaki ısı kapasitesi tepe noktasını düşürdüğü ve aynı anda yüksek sıcaklıktaki tepe noktasını arttırdığı belirtildi. r-PE ilavesinin reçinelerin karıştırılmasında gözle görülür sorunlara yol açmadığı, termal kararlılığı (LLDPE hariç) biraz iyileştirdiği; kristaliniteyi ve eriyik sıcaklıklarını etkileyen ısı kapasitesi tepe noktalarında kaymalara neden olduğu vurgulandı. r-PE ilavesinin LDPE ve LLDPE numunelerinde mekanik özellikleri iyileştirdiği; MDPE ve HDPE numunelerinde ise mekanik özellikleri azalttığı bildirildi (Cecon, Da Silva, Vorst, & Curtzwiler, 2021).

Jones vd. 2023'te yaptıkları çalışmada saf ve geri dönüştürülmüş PP-HDPE karışımların termal ve mekanik özelliklerini incelediler. Ağırlıkça farklı oranlarda saf ve geri dönüştürülmüş PP-HDPE karışımlarının DSC, DMA ve çekme testleri yapıldı. Yapılan çalışma hem saf hem de geri dönüştürülmüş PP-HDPE karışımlarının karışmaz olduğunu doğruladı. Geri dönüşümün erime sıcaklığı (T_m) değerini düşürdüğü, kristallenme sıcaklığı (T_c) değerinde ise çok az fark olduğu görüldü. Geri dönüştürülmüş karışımların, saf karışımlara göre daha düşük genel kristallliğe sahip

olduğu belirtildi. DMA analizlerinde saf ve geri dönüştürülmüş karışımların depolama modülü değerlerinde bileşime bağlı çok az değişiklik olduğu; ağırlıkça PP yüzdeleri arttıkça saf karışımlarda kayıp modülü değerlerinin azaldığı gözlenirken, geri dönüştürülmüş karışımlarda kayıp modülü değerlerinin nispeten sabit kaldığı belirtildi. Geri dönüştürülmüş karışımların, geri dönüşüm sürecinin neden olduğu yapısal bozunma nedeniyle daha düşük tan delta değerine sahip olduğu bulundu. Geri dönüştürülmüş karışımların, saf karışımlarla karşılaştırıldığında daha düşük Young modülü ve akma dayanımı sağladığı görüldü (Jones, ve diğerleri, 2023).

Anto vd. 2023 yılındaki çalışmalarında nanokompozit bir malzeme sentezlemek için geri dönüştürülmüş HDPE numunelere ağırlıkça %0,1, %0,3 ve %0,5 oranlarında alüminyum oksit nanopartikülleri eklediler; numunelerin fiziksel ve termal özelliklerini incelediler. SEM görüntüleri ile polimer matriste bulunan alüminyum oksit nanopartiküllerinin varlığına dair kesin kanıt sağladılar. TGA ve DSC analizleri sonucunda, nano alüminyum oksit ilavesinin geri dönüştürülmüş HDPE 'nin termal kararlılığını arttırdığını bildirdiler (Anto & Rejeesh, 2023).

Konuk vd. 2024'te yaptıkları çalışmada polietilen film üretimi prosesinde açığa çıkan proses firesinin, PE film üretim prosesine tekrar dahil edilmesinin, hammadde tüketiminin azaltılmasıyla ekonomik olarak üretim tesislerine kazanım sağlamasını ve çevreye verilecek büyük bir atık yükünün ortadan kaldırılmasını amaçladılar. Bu amaçla %15-20 oranında geri dönüştürülmüş granül kullanılarak üretilen polietilen filmin özelliklerini incelediler. Mekanik test sonuçları değerlendirildiğinde, Young modülü, akma dayanımı, maksimum çekme dayanımı ve kopma dayanımı değerlerinde, granül kullanılmayan PE filmin değerlerine göre daha yüksek veriler ölçüldü. Bu mekanik iyileşmenin sebebinin, granül içeriğinde HDPE ya da metallosen LLDPE olduğu ihtimali belirtildi. Granüllü ve granülsüz çalışmalar birlikte değerlendirildiğinde her iki DSC diyagramında tespit edilen erime noktalarının birbirine çok yakın olduğu görüldü. Bunun anlamı ise geri dönüştürülmüş granül kullanımının malzemenin erime noktasında bir değişim yaratmadığı ve ekstrüzyon prosesinde herhangi bir negatif etki yaratmayacağıdır (Konuk, ve diğerleri, 2024).

Şengül'ün 2024'teki çalışmasında HDPE ve PP polimer malzemelerin birincil geri dönüşüm yöntemi ile beş kez geri dönüşümü yapıldı. Enjeksiyon yöntemi ile üretilen numunelerin mekanik ve termal özellikleri incelendi. Numunelerin Izod darbe analizinde %8,08 azalma olduğu, ısıl deformasyon analizinde de %31,04 iyileşme olduğu bildirildi. Geri dönüşüm sayısı arttıkça malzemelerin ısıya dayanıklılıklarının arttığı ancak mekanik özelliklerinde kötüleşmeler olduğu belirtildi. Mekanik özellikleri iyileştirmek için katkı maddeleri kullanımı önerildi (Şengül, 2024).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE) H2-21T:

Petkim Petrokimya A. Ş. firmasından temin edilen H2-21T LDPE, yüksek basınç tübüler prosesle üretilen orta molekül ağırlığı dağılımına sahip bir alçak yoğunluk polietilen türüdür. Yoğunluğu $0,921 \text{ g/cm}^3$ (23 °C, ASTM D1505) ve Erime Akış Hızı 2,5g/10dk (190 °C/2,16 kg, ASTM D1238) ve Erime Noktası 108 °C (DSC - 2. ısıtma, ASTM D3418) 'dir.

Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE) S0459:

Petkim Petrokimya A. Ş. firmasından temin edilen S0459 HDPE, şişirerek kalıplama tekniğine uygun olarak üretilmiş, yüksek yoğunluğa ve geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip, bimodal yapıda bir üründür. Yoğunluğu $0,956 \text{ g/cm}^3$ (23 °C, ASTM D1505) ve Erime Akış Hızı 0,40g/10dk (190 °C/2,16 kg, ASTM D1238) ve Erime Noktası 132 °C (DSC - 2. ısıtma, ASTM D3418) 'dir.

Polipropilen (PP) EH251:

Petkim Petrokimya A. Ş. firmasından temin edilen EH251 PP, kontrollü reoloji yöntemiyle üretilmiş, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip homopolimer yapıda bir üründür. Yoğunluğu $0,905 \text{ g/cm}^3$ (23 °C, ASTM D1505) ve Erime Akış Hızı 24g/10dk (230 °C/2,16 kg, ASTM D1238) ve Erime Noktası 163 °C (DSC - 2. ısıtma, ASTM D3418) 'dir.

Geri Dönüştürülmüş PE ve PP Malzemeler:

Bu çalışmada kullanılan geri dönüştürülmüş PE ve PP malzemeler; çeşitli kullanım alanları için üretilmiş ve tüketici kullanımı sonrası ikincil geri dönüşüm yöntemi ile geri dönüştürülmüştür. Şekil 3.1.'de verilen geri dönüştürülmüş malzemeler İzmir Geri Kazanım Yalınso Plastik ve Geri Dönüşüm firmasından Aralık 2023'te temin edilmiştir.



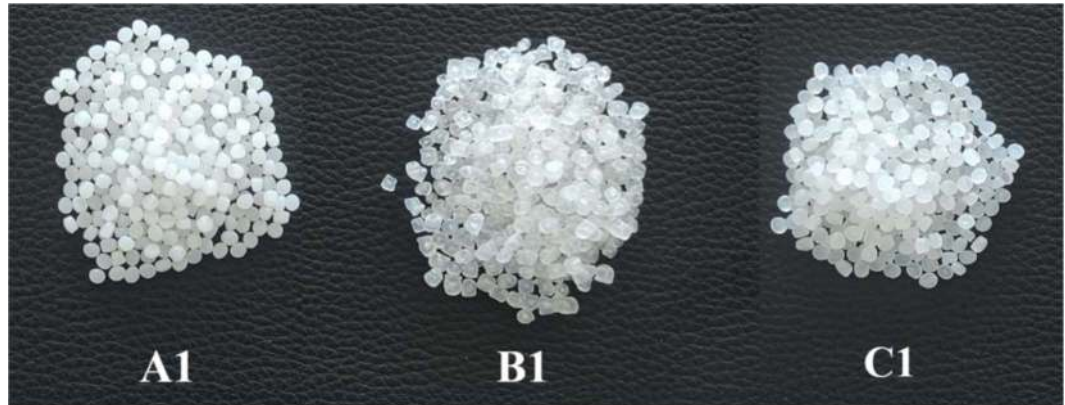
Şekil 3. 1. Sırasıyla r-PE ve r-PP malzemeler.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

Homopolimerler LDPE, HDPE ve PP ile tüketici sonrası geri dönüştürülmüş plastikler (r-PP ve r-PE) ağırlıkça farklı oranlarda ekstrüder ile karıştırıldı. Karışımlar ağırlıkça %0, %10, %20, %30 ve %100 geri dönüştürülmüş plastik içerecek şekilde 3 set olarak hazırlandı. A numuneleri HDPE/r-PE, B numuneleri PP/r-PP ve C numuneleri LDPE/r-PE karışımlarıdır. Karıştırma işlemi Şekil 3.3.'te gösterilen SJ35 model laboratuvar tipi mini tek vidalı ekstrüder ile 180 °C – 200 °C sıcaklıkta, 300 rpm'de yapıldı. Karıştırma işlemi sonucunda Şekil 3.4.'teki numuneler elde edildi. Numunelerin ağırlıkça bileşen oranları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Numune kodları ve karışım oranları.

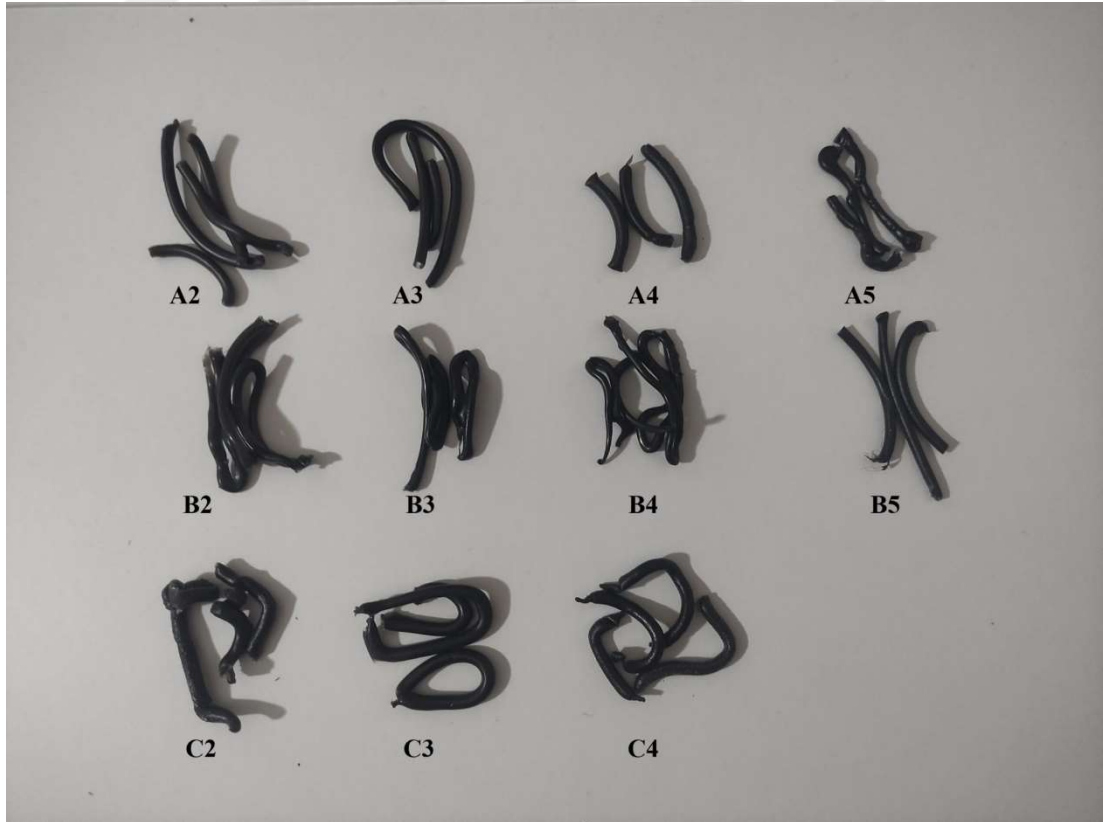
Numune Kodu	% PP	% LDPE	% HDPE	% r-PP	% r-PE
A1	-	-	100	-	-
A2	-	-	90	-	10
A3	-	-	80	-	20
A4	-	-	70	-	30
A5	-	-	-	-	100
B1	100	-	-	-	-
B2	90	-	-	10	-
B3	80	-	-	20	-
B4	70	-	-	30	-
B5	-	-	-	100	-
C1	-	100	-	-	-
C2	-	90	-	-	10
C3	-	80	-	-	20
C4	-	70	-	-	30



Şekil 3. 2. Homopolimer A1, B1 ve C1 numuneleri.



Şekil 3. 3. SJ35 laboratuvar tipi mini tek vidalı ekstrüder.



Şekil 3. 4. Ektrüderde karıştırılarak hazırlanan numuneler.

3.3. Cihazlar

3.3.1. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TGA/DTA-DTG)

Bu çalışmadaki termogravimetrik analizler Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde (DEFAM) Şekil 3.5. 'te gösterilen Hitachi TG/DTA 7300 cihazı ile gerçekleştirildi.

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü atmosferde numunenin kütlesinde meydana gelen değişimin miktarını ve hızını, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçer. Diferansiyel termal analiz (DTA), numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkının zamana veya sıcaklığa göre değişiminin izlenmesi tekniğidir. Diferansiyel termogravimetri (DTG), kütle değişiminin hızını gösterir. TGA eğrisinin sıcaklığa veya zamana göre birinci türevinin, zamana veya sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesiyle DTG grafiği elde edilir (Üreyen & Kaynak, 2021).

Termogravimetrik analizler, malzemenin gerçek fiziksel özelliklerini değerlendirmenin yanı sıra, bir malzemenin farklı koşullardaki ömrünü tahmin etmek, imalatında kullanılan yöntemleri karakterize etmek ve tasarlamak; mekanik ve termal geçmişleri hakkında ışık tutmak için kullanılır (Özkan, 2024).



Şekil 3. 5. Hitachi TG/DTA 7300 cihazı.

3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Bu çalışmadaki DSC analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi DEFAM 'da Şekil 3.6. 'da gösterilen TA DSC 250 cihazı ile gerçekleştirildi.

DSC yönteminde, test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır (Bilici, 2012). DSC analiziyle polimer malzemelerin faz değişim sıcaklıkları (erime noktası, kristallenme noktası, camsı geçiş sıcaklığı vb.) ve faz değişim entalpileri hesaplanabilmektedir.



Şekil 3. 6. TA DSC 250 cihazı.

3.3.3. Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA)

Bu çalışmadaki DMA analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ÇOBİLTUM) Şekil 3.7. 'de gösterilen Perkin ELMER DMA 8000 cihazı ile gerçekleştirildi.

Dinamik mekanik analiz (DMA), malzemelerin mekanik özelliklerini; zamanın, sıcaklığın ve frekansın fonksiyonu olarak ölçer. DMA, stres altında deforme olan malzemelerin özelliklerini ölçen bir tekniktir. DMA, belirli bir frekansta artıp azalan yük motoru kullanarak malzemelerin viskoelastik özelliklerini ölçer; depolama modülü (storage modulus), kayıp modülü (loss modulus) ve kayıp faktörü (tan delta) hakkında bilgi verir.



Şekil 3. 7. Perkin ELMER DMA 8000 cihazı.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu çalışmadaki SEM analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi DEFAM 'da Şekil 3.8. 'de gösterilen ZEISS GEMINI 500 SEM cihazı ile gerçekleştirildi. Numunelere Au/Pd kaplama işlemi Leica EM ACE200 ile yapıldı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin morfolojisini ve mikro yapısını incelemek için kullanılır. SEM görüntüleri, numunenin yüzeyindeki elektronların etkileşimleri ve bu etkileşimler sonucunda elde edilen elektronik sinyallerin görüntülere dönüştürülmesiyle elde edilir.

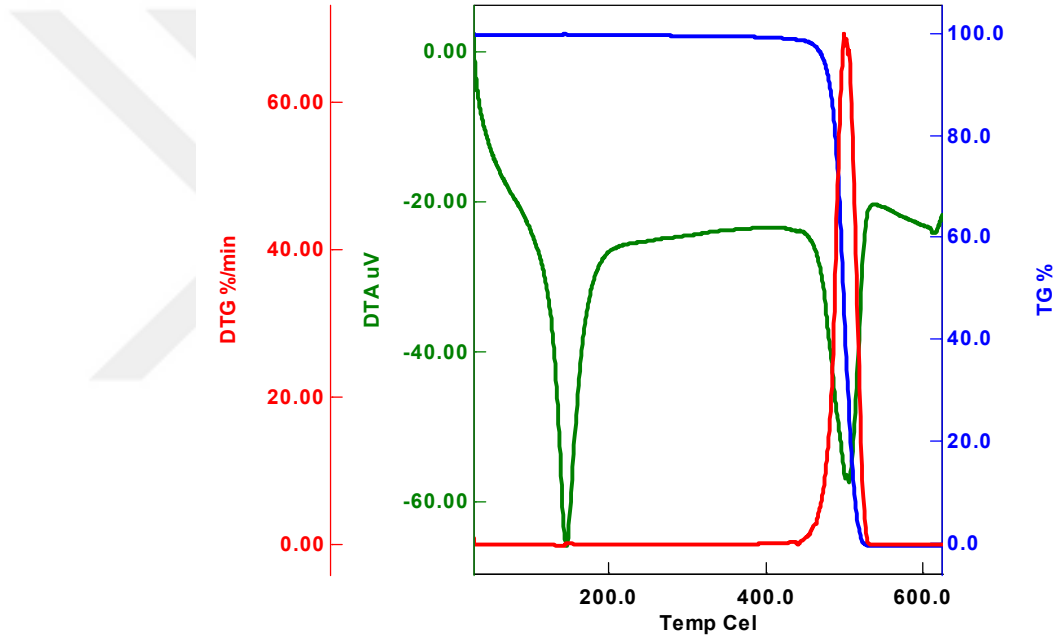


Şekil 3. 8. ZEISS GEMINI 500 SEM cihazı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

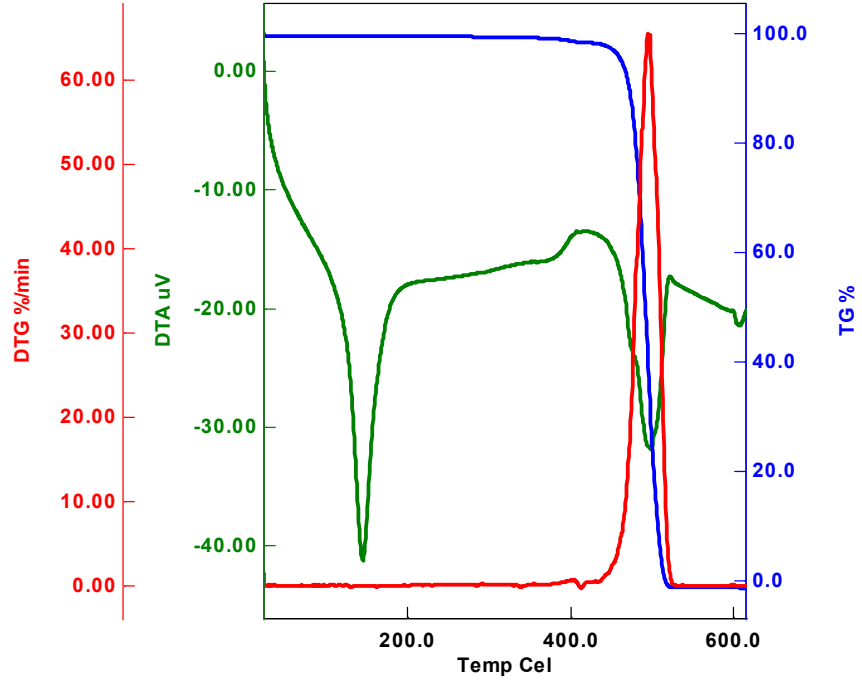
4.1. TGA/DTA-DTG Analizleri

Termogravimetrik analizler 7-22 mg numune kütlelerinde, oda sıcaklığından başlanarak 600 °C'ye kadar 20 °C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelerin TGA/DTA-DTG grafikleri Şekil 4.1. – Şekil 4.14. 'te verilmiştir.



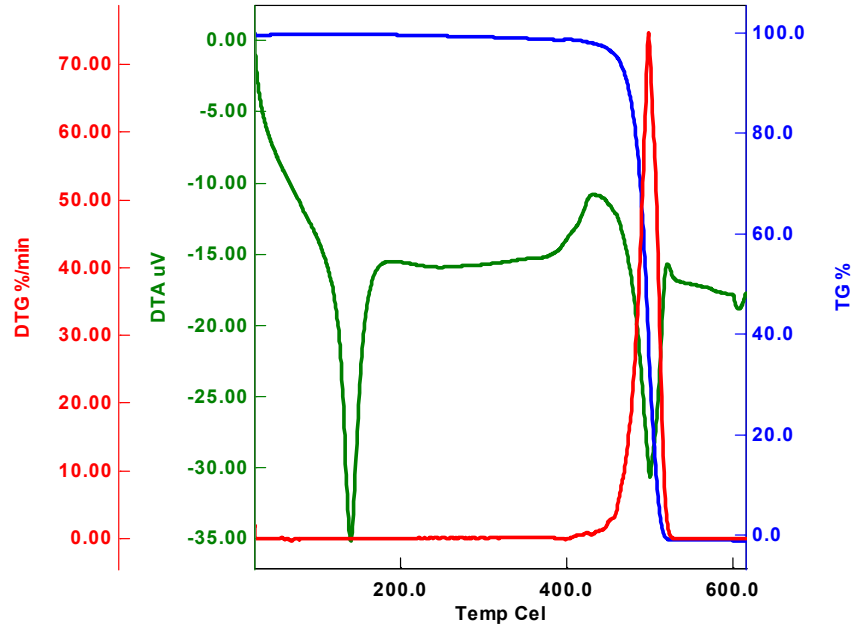
Şekil 4. 1. A1 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.1.' de verilen TGA grafiğine göre A1 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 450 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 525 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 458,7 °C, %50 bozunma sıcaklığı 498,3 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 519 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 145,7 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 505,1 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 503,5 °C'dir.



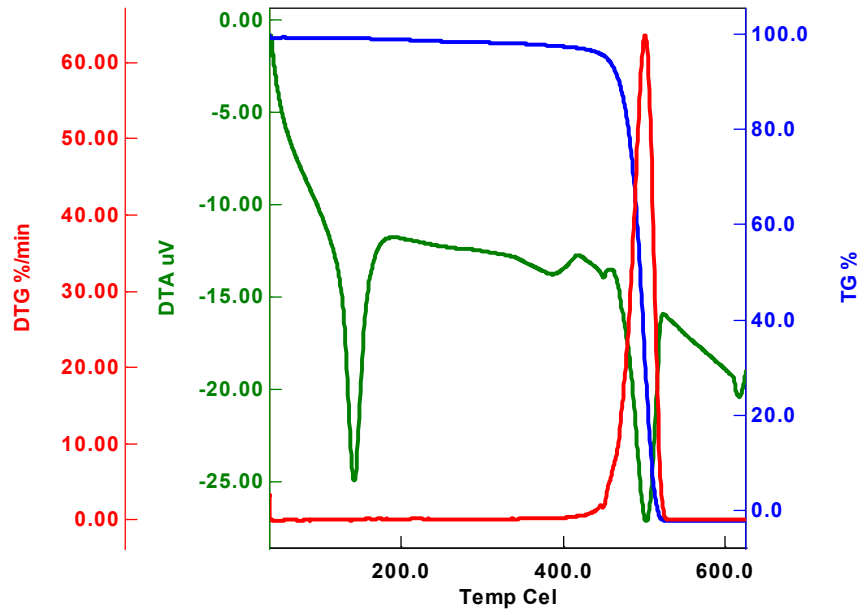
Şekil 4. 2. A2 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.2.' de verilen TGA grafiğine göre A2 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 430 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 525 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 440,6 °C, %50 bozunma sıcaklığı 491,6 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 513 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 144,8 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 499 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 493,9 °C'dir.



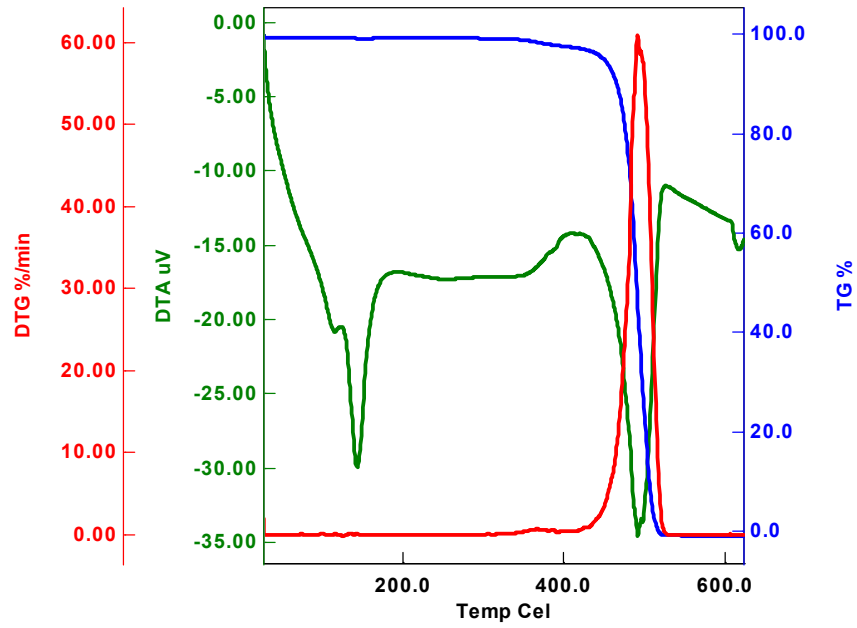
Şekil 4. 3. A3 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.3.' te verilen TGA grafiğine göre A3 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 425 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 525 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 433,7 °C, %50 bozunma sıcaklığı 495,4 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 514 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 140,2 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 500,2 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 498,4 °C'dir.



Şekil 4. 4. A4 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.4.' te verilen TGA grafiğine göre A4 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 365 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 520 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 369,1 °C, %50 bozunma sıcaklığı 494,8 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 514,1 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 141,5 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 502,2 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 500,8 °C'dir.

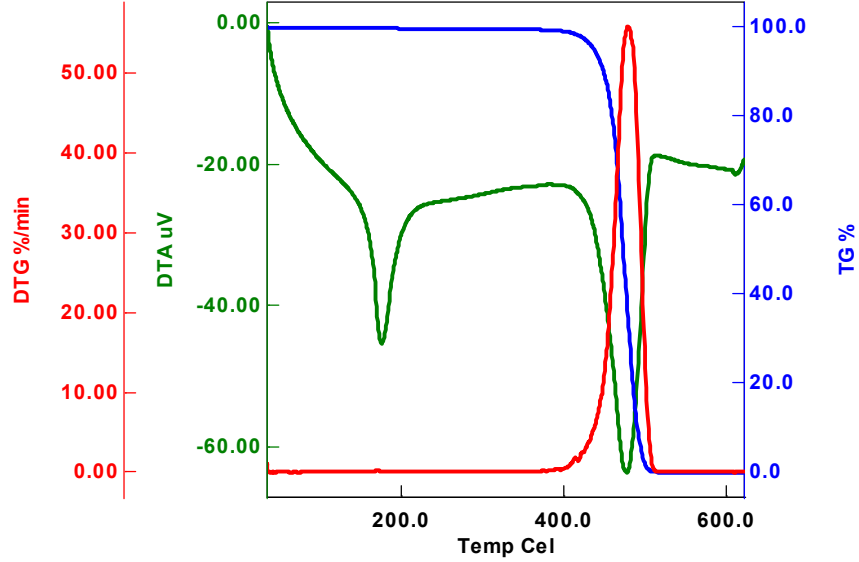


Şekil 4. 5. A5 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.5.' te verilen TGA grafiğine göre A5 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 385 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 520 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 390,1 °C, %50 bozunma sıcaklığı 490,3 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 513,3 °C'dir. DTA grafiğinde 124 °C'de safsızlıktan kaynaklı küçük bir pik olduğu görülmektedir. 142,8 °C numunenin erime sıcaklığı piki ve 491,9 °C bozunma enerjisi değişim sıcaklığı pikidir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 491,7 °C'dir. Bu çalışmadakine yakın sonuçlar literatürde saf r-HDPE için %50 bozunma sıcaklığı 492 °C, bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık 496 °C ve bozunmanın bittiği sıcaklık 517 °C olarak verilmiştir (Madi, 2013).

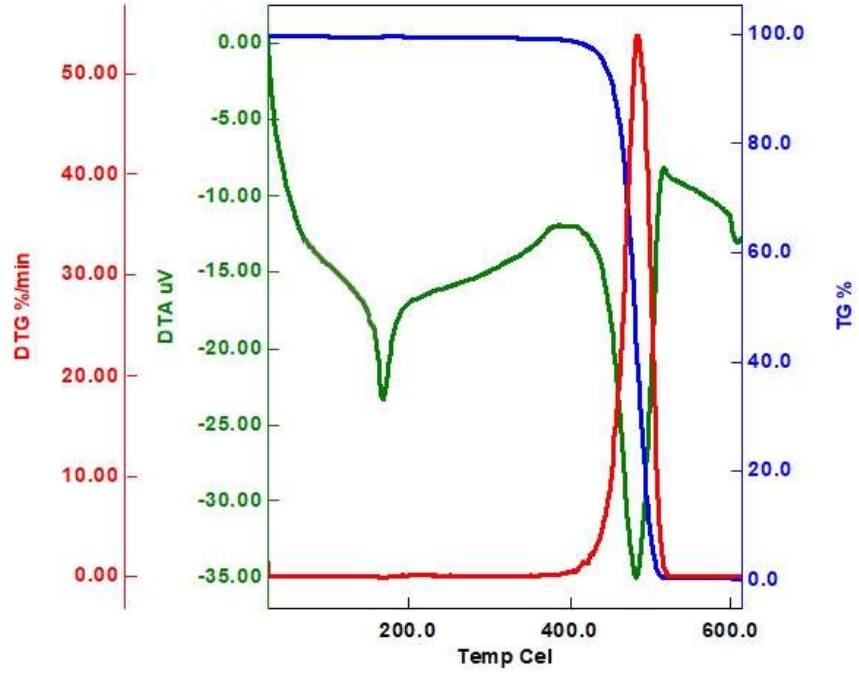
A numunelerinin TGA grafiklerine bakıldığında kütle kaybına başlama sıcaklığının numunedeki geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça düştüğü görülmüştür. TGA grafikleri r-HDPE'nin bozunmasının saf HDPE'den daha düşük bir sıcaklıkta başladığını göstermiştir; çoklu geri dönüşüm işlemleri fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkiler ve daha düşük bozunma sıcaklığına yol açar (Petrović, ve diğerleri, 2022). DTA grafiklerine bakıldığında bozunma piklerinin sırasıyla 505,1; 499; 500,2; 502,2 ve 491,9 °C sıcaklıklarında olduğu görülmüştür. DTG grafiklerine

bakıldığında, numunelerin tamamının tek kademede bozunduğu ve maksimum bozunma sıcaklığının 491,7 °C - 503,5 °C arasında olduğu görülmüştür. 600 °C’de A1, A2, A3 ve A5 numunelerinde kalan miktar %1 civarında; A4 numunesinde ise %2 civarındadır.



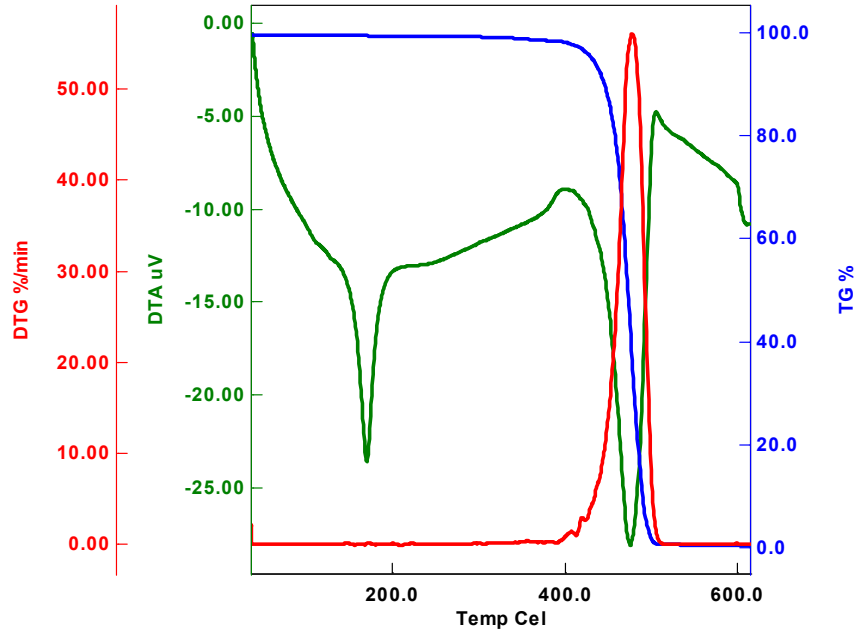
Şekil 4. 6. B1 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.6.’ da verilen TGA grafiğine göre B1 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 410 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 510 °C’de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 418,8 °C, %50 bozunma sıcaklığı 473,3 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 499,2 °C’dir. Bu çalışmadakine benzer sonuçlar literatürde saf PP için termal bozunmanın 400 °C’de başladığı, 450 °C - 475 °C arasında zirveye ulaştığı ve 500 °C civarında sona erdiği şeklinde bildirilmiştir (Bora, Wang, & You, 2020). DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 175,4 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 477,7 °C’dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 478,2 °C’dir.



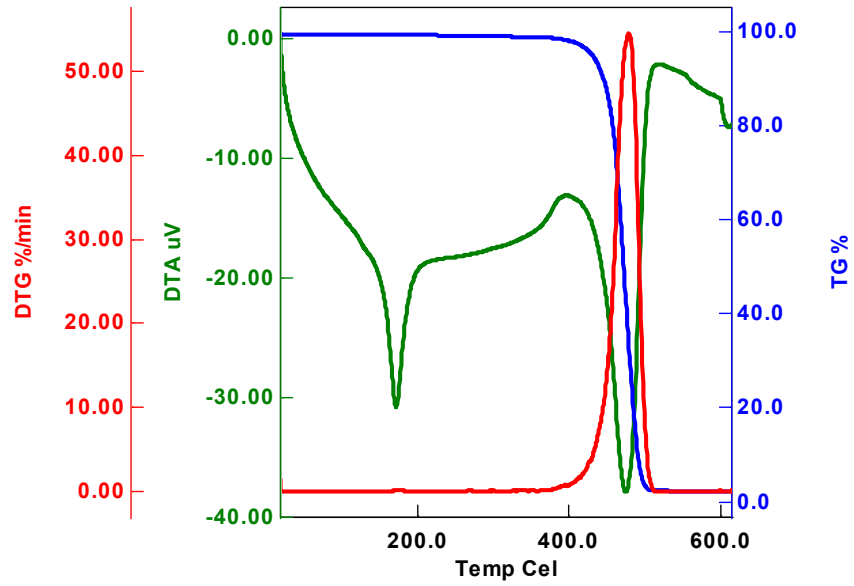
Şekil 4. 7. B2 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.7.' de verilen TGA grafiğine göre B2 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 410 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 510 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 421,5 °C, %50 bozunma sıcaklığı 480,3 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 508,5 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 168,6 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 482,2 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 484,2 °C'dir.



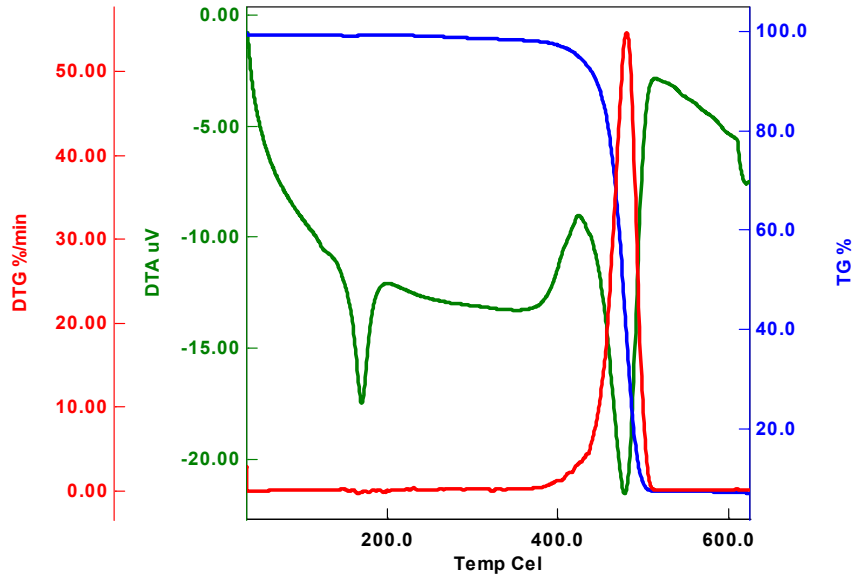
Şekil 4. 8. B3 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.8.' de verilen TGA grafiğine göre B3 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 400 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 510 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 406,3 °C, %50 bozunma sıcaklığı 472,8 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 499,3 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 169,8 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 475,5 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 477,2 °C'dir.



Şekil 4. 9. B4 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

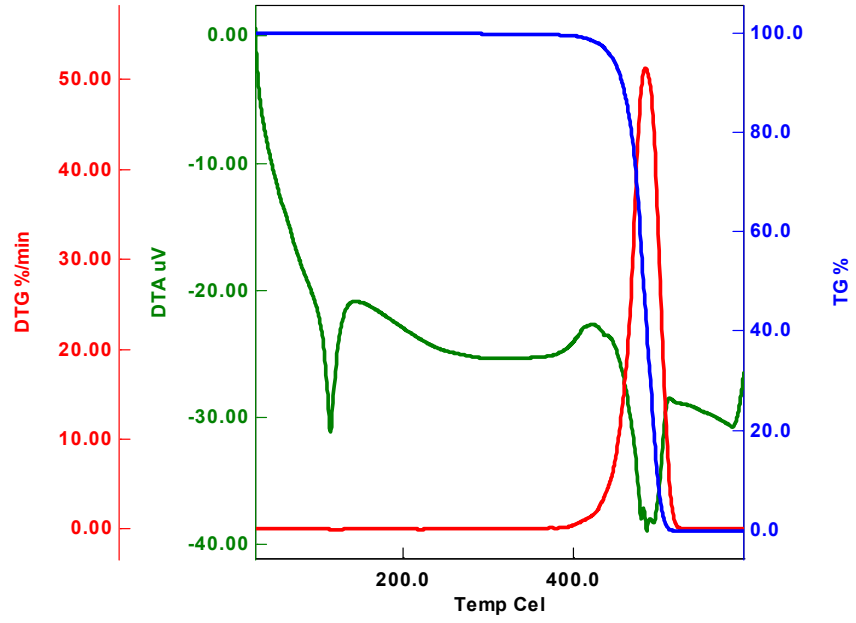
Şekil 4.9.' da verilen TGA grafiğine göre B4 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 400 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 407,4 °C, %50 bozunma sıcaklığı 472,5 °C'dir. 600 °C'de kütlece yaklaşık %2'si bozunmadan kalmıştır. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 171,6 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 474,9 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 479 °C'dir.



Şekil 4. 10. B5 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

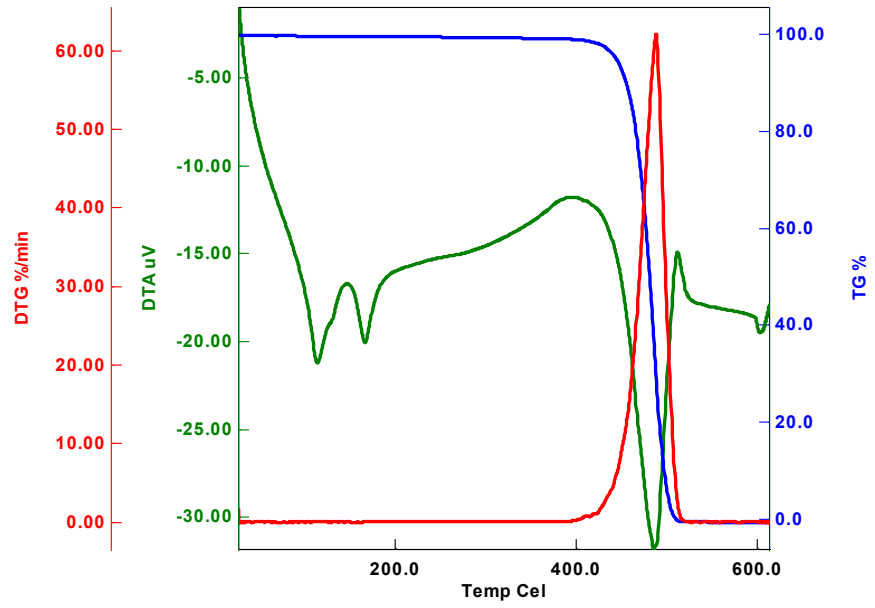
Şekil 4.10.' da verilen TGA grafiğine göre B5 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 380 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 386,8 °C, %50 bozunma sıcaklığı 475,8 °C'dir. 600 °C'de kütlece yaklaşık %7'si bozunmadan kalmıştır. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 170,6 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 478,2 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 480,5 °C'dir.

B numunelerin TGA grafiklerine bakıldığında kütle kaybına başlama sıcaklığının numunedeki geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça düştüğü görülmüştür. DTA grafiklerine bakıldığında bozunma piklerinin sırasıyla 477,7; 482,2; 475,5; 474,9; 478,2 °C sıcaklıklarında olduğu görülmüştür. DTG grafiklerine bakıldığında, numunelerin tamamının tek kademede bozunduğu ve maksimum bozunma sıcaklığının 477,2 °C - 484,2 °C arasında olduğu görülmüştür. 600 °C 'de B1, B2, B3 numunelerinde kalan miktar %1'den az; B4 numunesinde yaklaşık %2 ve B5 numunesinde %7 'dir.



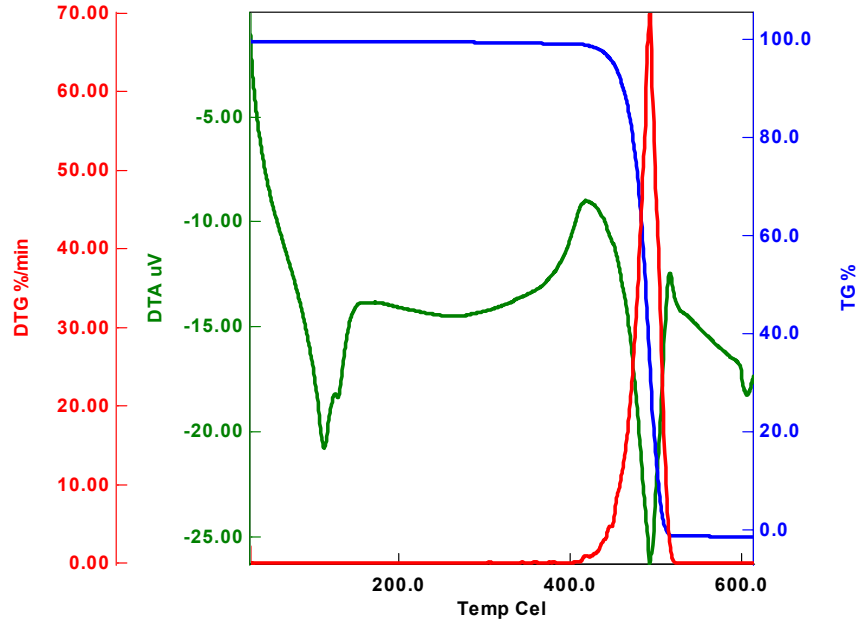
Şekil 4. 11. C1 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.11.' de verilen TGA grafiğine göre C1 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 420 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 510 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 427,7 °C, %50 bozunma sıcaklığı 481,5 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 505,3 °C'dir. DTA grafiğinde numunenin erime sıcaklığı (birinci pik) 115,9 °C ve bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 484,8 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 483,7 °C'dir.



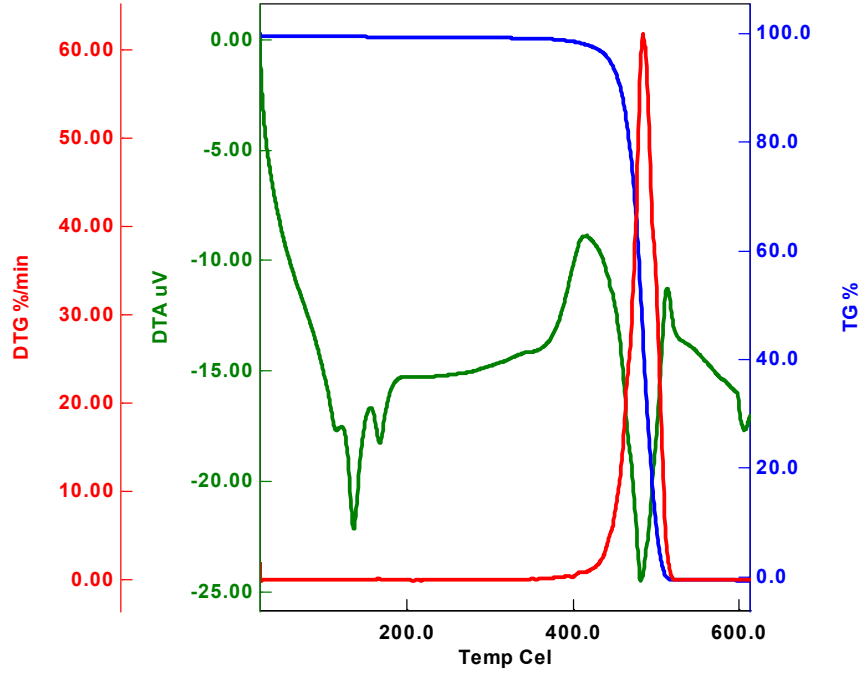
Şekil 4. 12. C2 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.12.' de verilen TGA grafiğine göre C2 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 420 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 510 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 426,1 °C, %50 bozunma sıcaklığı 481,3 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 505,3 °C'dir. DTA grafiğinde 3 pik gözlenmiştir. Grafikteki ilk pik olan 113,8 °C sıcaklığın numunede bulunan LDPE 'ye ait erime sıcaklığı; ikinci pik olan 166,2 °C sıcaklığın ise numunede bulunan r-PE 'ye ait erime sıcaklığı olduğu düşünülmektedir. Numunedeki r-PE 'nin polipropilen safsızlık içerebileceği düşünülmektedir. Bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (üçüncü pik) 485,7 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 488,5 °C'dir.



Şekil 4. 13. C3 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.13.' te verilen TGA grafiğine göre C3 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 430 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 515 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 434,5 °C, %50 bozunma sıcaklığı 487,8 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 508,5 °C'dir. DTA grafiğindeki ilk pik olan 112,1 °C sıcaklığı numunede bulunan LDPE 'ye ait erime sıcaklığıdır. Birinci pikin hemen yanındaki küçük pik 157 °C sıcaklığında oluşmuştur. Bunun numunede bulunan r-PE 'den kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozunma enerjisi değişim sıcaklığı (ikinci pik) 492,3 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 492,8 °C'dir.



Şekil 4. 14. C4 numunesi TGA/DTA-DTG grafiği.

Şekil 4.14.' te verilen TGA grafiğine göre C4 numunesi kütle kaybına uğramaya yaklaşık 410 °C sıcaklığında başlamıştır. Bozunma tek adımda gerçekleşmiş ve yaklaşık 515 °C'de sona ermiştir. Numunenin kütlece %2 bozunma sıcaklığı 417,2 °C, %50 bozunma sıcaklığı 482,2 °C ve %98 bozunma sıcaklığı 507,2 °C'dir. DTA grafiğinde 115,1 °C'de küçük bir pik görülmüştür. Sonraki pikler sırasıyla 135,4 °C ve 167 °C sıcaklıkta oluşmuştur. Numunedeki r-PE 'nin polipropilen safsızlık içerebileceği düşünülmektedir. Bozunma enerjisi değişim sıcaklığı 485,7 °C'dir. Numunenin DTG grafiğinde tek pik gözlenmiştir. Bozunmanın maksimuma ulaştığı sıcaklık 484,1 °C'dir.

C numunelerin TGA grafiklerine bakıldığında kütle kaybına başlama sıcaklıklarının 410 – 430 °C olduğu görülmüştür. DTA grafiklerine bakıldığında bozunma piklerinin sırasıyla 484,8; 485,7; 492,3; 485,7 °C sıcaklıklarında olduğu görülmüştür. DTG grafiklerine bakıldığında numunelerin tamamının tek kademede bozunduğu ve maksimum bozunma sıcaklığının 483,7 °C - 492,8 °C arasında olduğu görülmüştür. 600 °C 'de tüm numunelerde kalan miktar %1 civarındadır.

Tablo 4. 1. Numunelerin TGA/DTA-DTG analiz verileri.

Numune Kodu	T _{%2} (°C)	T _{%50} (°C)	T _{%98} (°C)	T _{max} (°C)
A1	458,7	498,3	519	503,5
A2	440,6	491,6	513	493,9
A3	433,7	495,4	514	498,4
A4	369,1	494,8	514,1	500,8
A5	390,1	490,3	513,3	491,7
B1	418,8	473,3	499,2	478,2
B2	421,5	480,3	508,5	484,2
B3	406,3	472,8	499,3	477,2
B4	407,4	472,5	*	479
B5	386,8	475,8	*	480,5
C1	427,7	481,5	505,3	483,7
C2	426,1	481,3	505,3	488,5
C3	434,5	487,8	508,5	492,8
C4	417,2	482,2	507,2	484,1

* T_{%98} değerleri 600 °C'nin üzerindedir.

Tablo 4.1.'deki veriler incelendiğinde A numunelerinde geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça T_{%2}, T_{%50}, T_{%98} ve T_{max} değerlerinde genel olarak azalma görülmüştür. A numuneleri için T_{%2} sıcaklığı 369,1 °C – 458,7 °C aralığında, T_{%50} sıcaklığı 490,3 °C – 498,3 °C aralığında ve T_{%98} sıcaklığı 513 °C – 519 °C arasında değişmektedir.

B ve C numunelerinde ise sadece T_{%2} azalmış, diğer değerler artış göstermiştir. B numuneleri için T_{%2} sıcaklığı 386,8 °C – 421,5 °C aralığında, T_{%50} sıcaklığı 472,5

°C – 480,3 °C aralığında ve T₉₈ sıcaklığı 499,2 °C – 508,5 °C arasında değişmektedir. B4 ve B5 numunelerinde T₉₈ değerleri 600 °C’nin üzerindedir. C numuneleri için T₂ sıcaklığı 417,2 °C – 434,5 °C aralığında, T₅₀ sıcaklığı 481,3 °C – 487,8 °C aralığında ve T₉₈ sıcaklığı 505,3 °C – 508,5 °C arasında değişmektedir.

Kütlece %100 geri dönüştürülmüş malzemeden oluşan A5 ve B5 numunelerinin, homopolimerler A1 ve B1 numunelerine kıyasla daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, geri dönüşüm süreci sırasında polimer yapısında meydana gelen bozunmalardır. Geri dönüştürülmüş malzemelerdeki katkı maddeleri ve kirletici gibi safsızlıkların varlığı da termal kararlılığı azaltabilir.

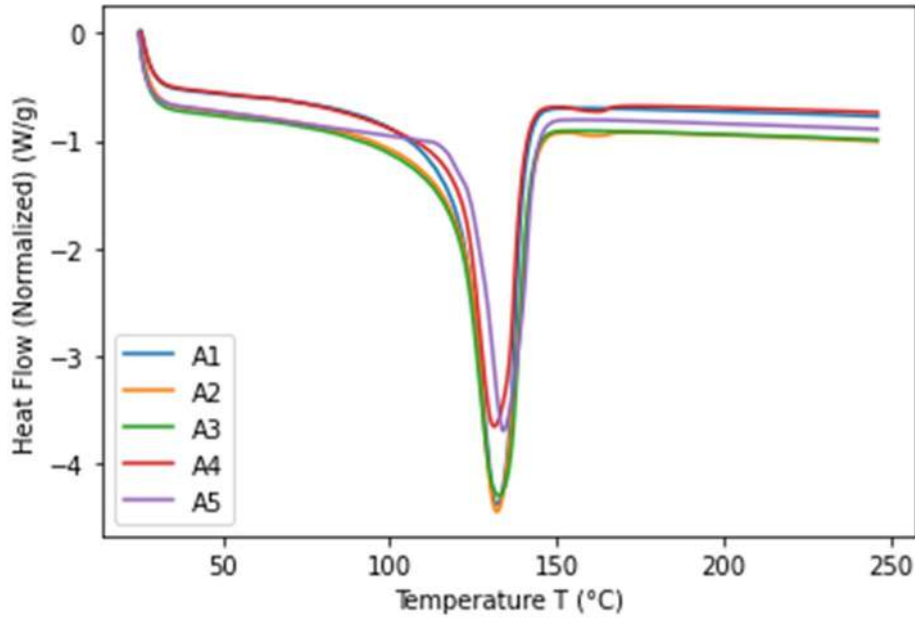
Numunelerin TGA/DTA-DTG analiz sonuçları incelendiğinde A ve C numunelerinde kullanılan r-PE malzemenin yüksek yoğunluklu polietilen olduğu görülmüştür. DSC, DMA, SEM ve şişme analizlerine A ve B numuneleri ile devam edilmiştir.

4.2. DSC Analizleri

Numunelerin DSC analizleri oda sıcaklığından başlanarak 250 °C’ye kadar 20°C /dk ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde iki ısıtma yapılmış ve ikinci ısıtma değerleri kullanılmıştır. DSC grafiklerinde tüm numunelerde tek tepe noktası elde edilmiştir. Tüm DSC grafikleri Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.’da verilmiştir. Analizler sonucunda numunelerin erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalinite derecesi (X_c) değerleri elde edilmiştir. DSC grafiklerindeki endotermik tepe noktası erime sıcaklığını, tepenin altında kalan alan ise erime entalpisini verir. Kristalinite, kristalleşme derecesi ve kristalinite derecesi teknik literatürde eşanlamlı olarak kullanılır ve polimerin kristalin olan yüzdesini gösterir. Numunelerin kristalinite dereceleri Denklem 4.1.’den yararlanılarak hesaplanmıştır.

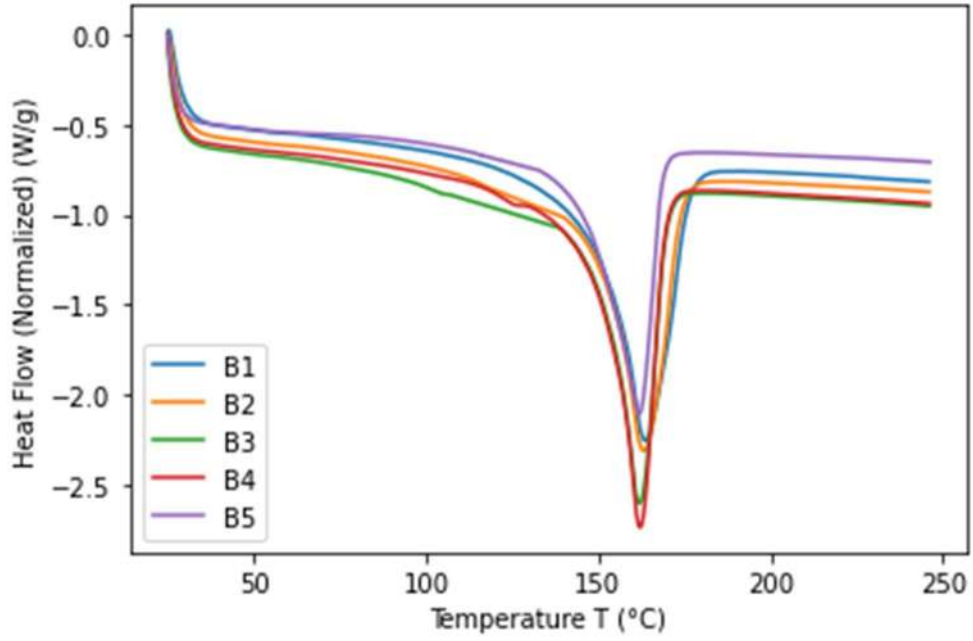
$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} 100 \dots \dots \dots (4.1.)$$

$\%X_c$ kristalinitenin ağırlık kesri ölçüsüdür, ΔH_f erime noktasında ölçülen füzyon entalpisi ve ΔH_f° denge erime noktasında ölçülen tamamen kristalin polimerin füzyon entalpisidir (Kong & Hay, 2002). HDPE ve PP kristalleri için denge erime sıcaklığındaki füzyon entalpileri sırasıyla 290 J/g (Özkan, 2024) ve 209 J/g'dır (Şirin K. , 2008).



Şekil 4. 15. A numunelerinin DSC grafikleri.

Şekil 4.15. 'te verilen DSC grafiklerine göre A1, A2, A3, A4 ve A5 numunelerinin erime sıcaklıkları sırasıyla 132,26 °C, 132,13 °C, 132,80 °C, 131,27 °C ve 134,15 °C 'dir. Numunelerin erime noktalarının, homopolimer HDPE ile uyumlu olduğu; r-PE oranı arttıkça erime sıcaklıklarının çok değişmediği görülmüştür. Numunelerdeki r-PE'nin yüksek yoğunluklu polietilen olduğu bir kez daha anlaşılmıştır. Numunelerin erime entalpileri sırasıyla 174,09 J/g, 170,87 J/g, 171,51 J/g, 142,28 J/g ve 109,65 J/g'dır. Numunelerdeki r-PE oranı arttıkça entalpi değerlerinin düştüğü görülmüştür.



Şekil 4. 16. B numunelerinin DSC grafikleri.

Şekil 4.16. 'da verilen DSC grafiklerine göre B1, B2, B3, B4 ve B5 numunelerinin erime sıcaklıkları sırasıyla 163,74 °C, 163,51 °C, 162,03 °C, 162,14 °C ve 162,00 °C 'dir. Numunelerin erime noktalarının, homopolimer PP ile uyumlu olduğu; r-PP oranı arttıkça erime sıcaklıklarının çok değişmediği görülmüştür. Numunelerin erime entalpileri sırasıyla 90,04 J/g, 65,54 J/g, 70,30 J/g, 74,91 J/g ve 61,35 J/g'dır. Numunelerdeki r-PP oranı arttıkça entalpi değerlerinin düştüğü görülmüştür.

Tablo 4.2.'de görüldüğü gibi A ve B numunelerin erime sıcaklıkları set içinde birbirlerine yakın değerlerdedir. Bunun anlamı ise geri dönüştürülmüş malzeme kullanımının malzemenin erime noktasında bir değişim yaratmadığı ve ekstrüzyon prosesinde herhangi bir negatif etki yaratmayacağıdır (Konuk, ve diğerleri, 2024). Kütlece %100 geri dönüştürülmüş plastikten (r-PE) oluşan A5 numunesinde, saf numuneye göre erime sıcaklığı artmıştır. Kütlece %100 geri dönüştürülmüş plastikten (r-PP) oluşan B5 numunesinde ise erime sıcaklığı saf numuneye göre azalmıştır. Her iki sette de en yüksek entalpi değerleri saf numunelere aittir, en düşük entalpi değerleri %100 geri dönüştürülmüş plastiklere aittir. Geri dönüşüm oranı arttıkça numunelerin erime entalpilerinin ve kristalinite derecelerinin azaldığı görülmüştür.

Literatürde geri dönüştürülmüş poliolefinlerde PP ve HDPE kristalinitesinde azalma rapor edilmiştir (Jubinvill, Esmizadeh, Saikrishnan, Tzoganakis, & Mekonnen, 2020). Tartışılan parametreler dallanma derecesi, safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı, parçacık boyutu veya numunenin termal geçmişi gibi farklı faktörlerden etkilenir. Geri dönüştürülmüş malzemedeki katkı maddeleri ve safsızlıkların içeriği ne kadar yüksekse, erime sıcaklığı o kadar düşüktür (Petrovič, ve diğerleri, 2022).

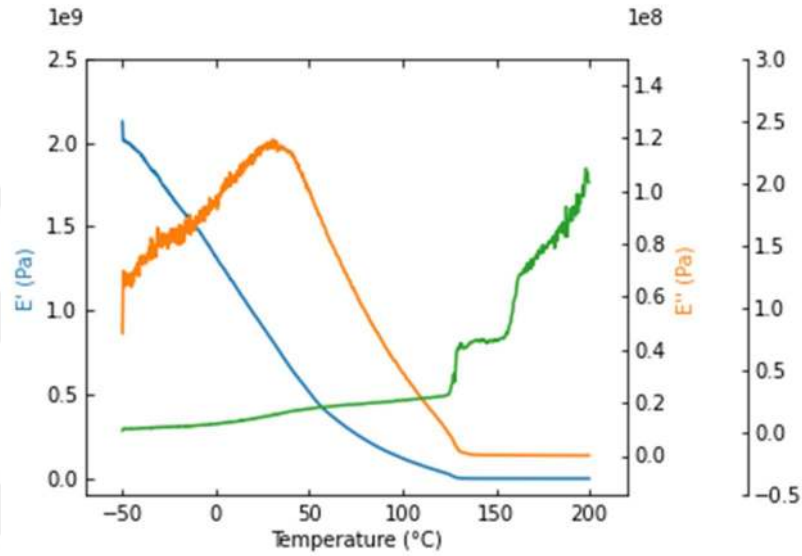
Tablo 4. 2. Numunelerin DSC analizi verileri.

Numune Kodu	Erime Sıcaklığı T_m (°C)	Erime Entalpisi ΔH_m (J/g)	Kristalinite Derecesi %X _c
A1	132,26	174,09	60,03
A2	132,13	170,87	58,92
A3	132,80	171,51	59,14
A4	131,27	142,28	49,06
A5	134,15	109,65	37,81
B1	163,74	90,04	43,08
B2	163,51	65,54	31,36
B3	162,03	70,30	33,64
B4	162,14	74,91	35,84
B5	162,00	61,35	29,35

4.3. DMA Analizleri

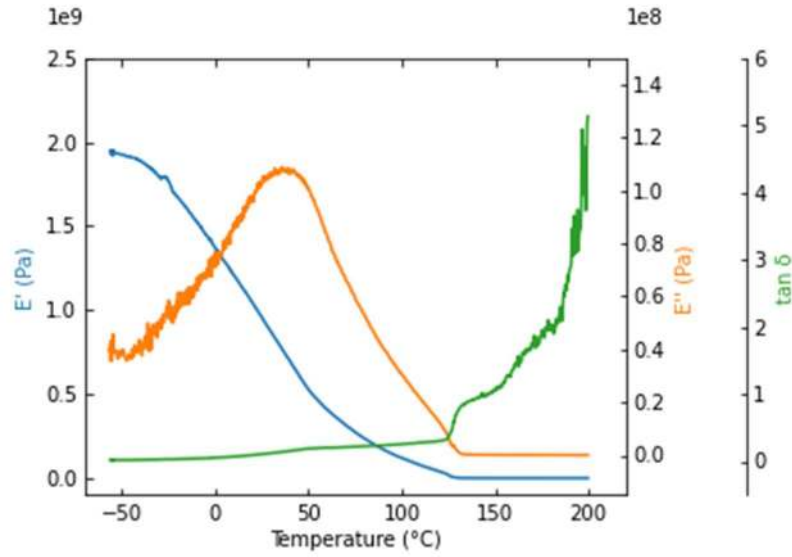
Numunelerin DMA analizleri -50.00 °C'den 200.00 °C'ye, 3.00 °C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DMA, malzemenin sertliğini ve sönümlemesini ölçerek, bunları modül ve tan delta şeklinde raporlar. Depolama modülü (storage modulus, E') numunenin elastik davranışının ölçüsüdür. Kayıp

modülü (loss modulus, E'') numunenin viskoz karakterini tanımlar. Kayıp modülünün depolama modülüne oranı $\tan \delta$ tan deltasıdır ($\tan \delta$) ve genellikle sönümlenme olarak adlandırılır. Sönümlenme, döngüsel yük altında bir malzemedeki enerjinin dağılmasıdır. Bir malzemenin enerjiden ne kadar iyi kurtulabildiğinin bir ölçüsüdür ve faz açısının tanjantı olarak raporlanır. Numunelere ait DMA grafikleri Şekil 4.17. – Şekil 4.26.'da verilmiştir.



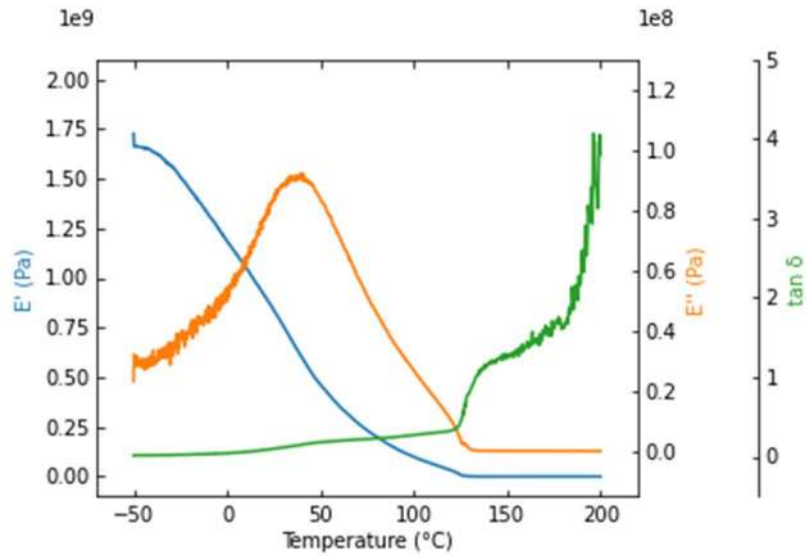
Şekil 4. 17. A1 numunesinin E', E'' ve $\tan \delta$ grafiği.

Şekil 4.17.'de verilen grafiğe bakıldığında A1 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Depolama modülündeki bu azalış malzemenin sertliğinin azaldığını gösterir. Depolama modülü azaldıkça $\tan \delta$ değeri yükselir ve numune yavaş yavaş yumuşamaya başlar (Keskin M. A., 2019). Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 30 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç $\tan \delta$ değeri 0,02'dir. 159 °C'de $\tan \delta$ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. $\tan \delta$, 198,24 °C'de 2,12 değeri en yüksek sönümlenme davranışını temsil etmektedir.



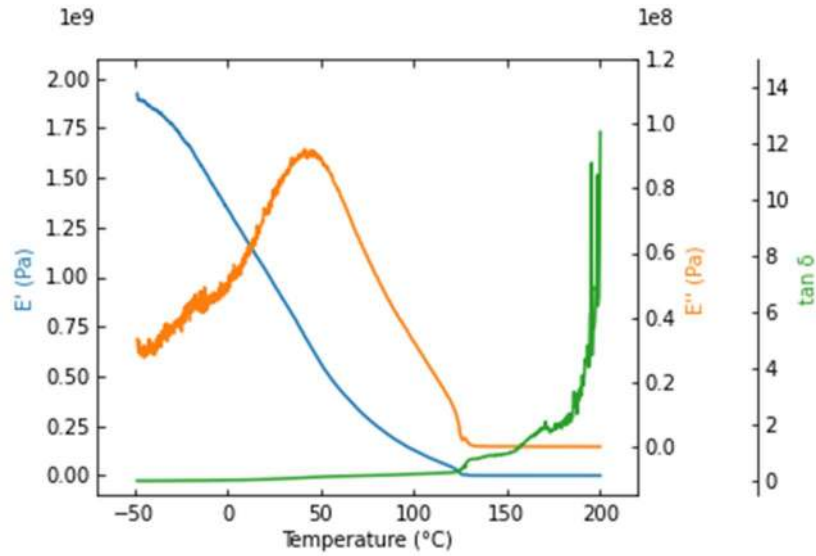
Şekil 4. 18. A2 numunesinin E' , E'' ve $\tan \delta$ grafiği.

Şekil 4.18.'de verilen grafiğe bakıldığında A2 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 39,16 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç $\tan \delta$ değeri 0,02'dir. 145 °C'de $\tan \delta$ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. $\tan \delta$, 199,71 °C'de 5,13 değeri ile en yüksek sönümlleme davranışını temsil etmektedir.



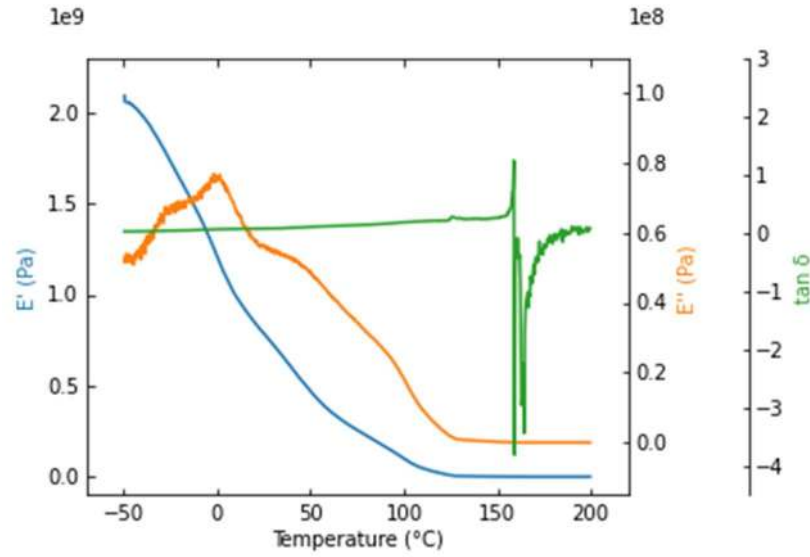
Şekil 4. 19. A3 numunesinin E' , E'' ve $\tan \delta$ grafiği.

Şekil 4.19.'da verilen grafiğe bakıldığında A3 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 38,78 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç $\tan \delta$ değeri 0,01'dir. 133,1 °C'de $\tan \delta$ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. $\tan \delta$, 195,95 °C'de 4,07 değeri ile en yüksek sönümlleme davranışını temsil etmektedir.



Şekil 4. 20. A4 numunesinin E', E'' ve $\tan \delta$ grafiği.

Şekil 4.20.'de verilen grafiğe bakıldığında A4 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 41,16 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç $\tan \delta$ değeri 0,02'dir. 151,15 °C'de $\tan \delta$ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. $\tan \delta$ 200,0 °C'de 12,4 değeri ile en yüksek sönümlleme davranışını temsil etmektedir.



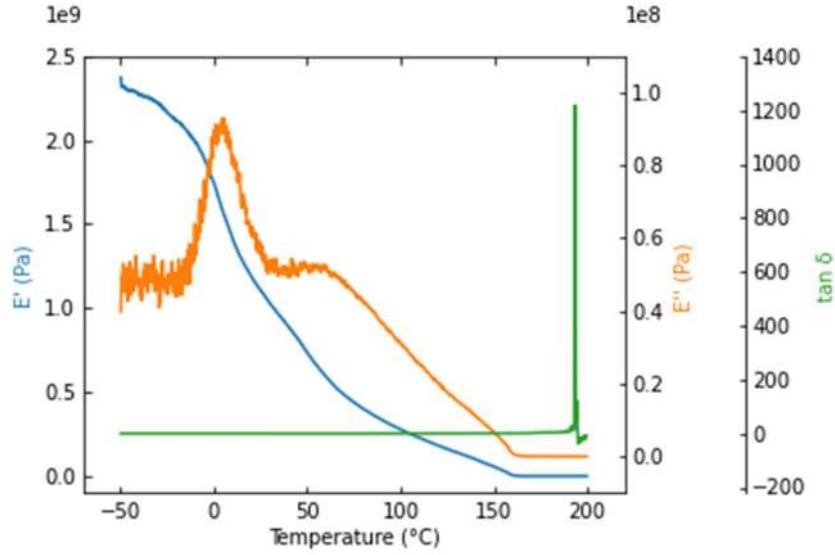
Şekil 4. 21. A5 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.

Şekil 4.21.'de verilen grafiğe bakıldığında A5 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, -1,76 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç tan δ değeri 0,03'tür. tan δ 158,86 °C'de 1,24 değeri ile en yüksek sönümleme davranışını temsil etmektedir.

A numunelerinin depolama modülü – sıcaklık, kayıp modülü – sıcaklık ve tan δ – sıcaklık grafiklerine bakıldığında, tüm numunelerde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Numuneler sıcaklık artışıyla birlikte sert yapıdan daha esnek bir yapıya geçmiştir. A1, A2, A3, A4 ve A5 numunelerinin en yüksek tan δ pik değerleri ve sıcaklıkları sırasıyla 2,12 - 198,24 °C; 5,13 - 199,71 °C; 4,04 - 195,95 °C; 12,4 - 200,00 °C ve 1,24 - 158,86 °C'dir. A2, A3 ve A4 numunelerinin tan δ pik sıcaklıklarının A1 numunesininkine göre arttığı; %100 geri dönüştürülmüş malzeme olan A5 numunesinde bu değer, A1 numunesininkine göre azaldığı görülmüştür.

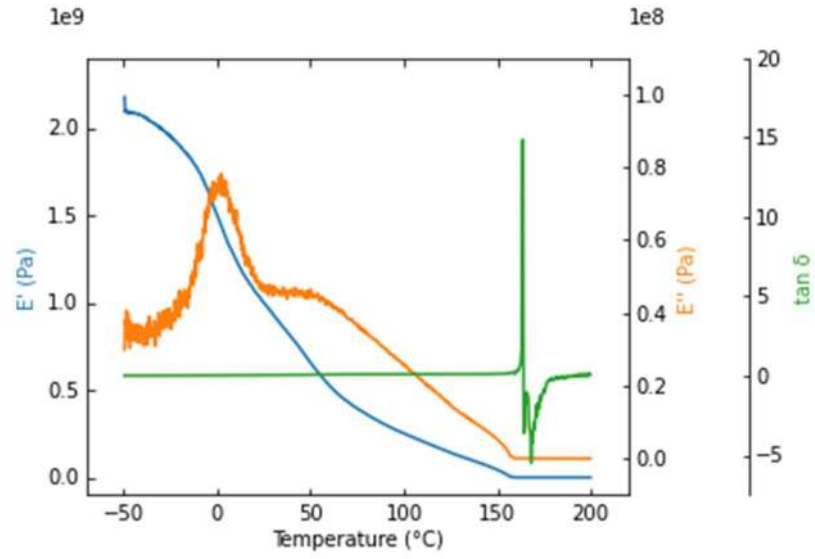
Literatürde kayıp modülünün maksimum noktasının polimer zincirlerinin hareketliliğinde maksimum değişikliğe uğradığı sıcaklığı temsil ettiği (Keskin M. A., 2019) ve kayıp modülü pikinin genişliğinin artmasıyla malzemenin daha iyi mekanik

özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Bayraktar, 2020). A5 numunesinde kayıp modülü pikinin, diğer numunelerin piklerine göre daha dar olduğu görülmektedir. Bu da mekanik özelliklerinin kötüleştiğini göstermektedir.



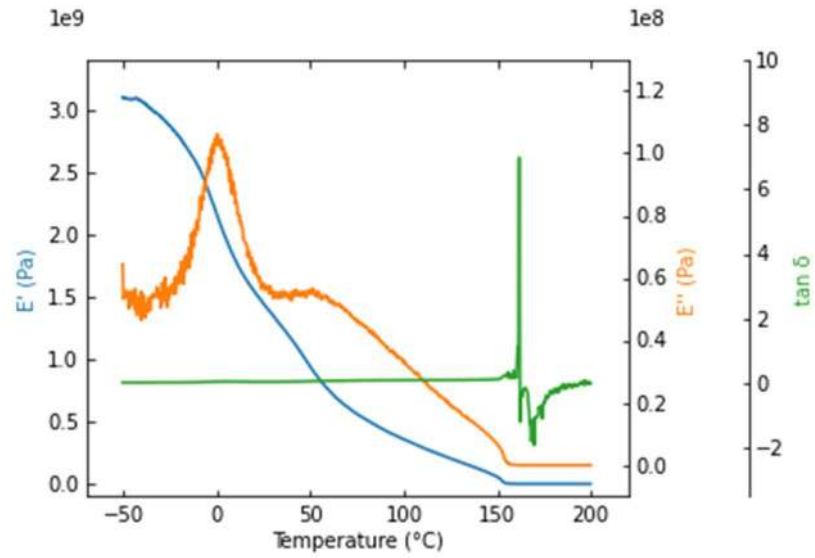
Şekil 4. 22. B1 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.

Şekil 4.22.'de verilen grafiğe bakıldığında B1 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 4,85 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç tan δ değeri 0,02'dir. 166,66 °C'de tan δ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. tan δ 193,46 °C'de 1216,8 değeri ile en yüksek sönümleme davranışını temsil etmektedir.



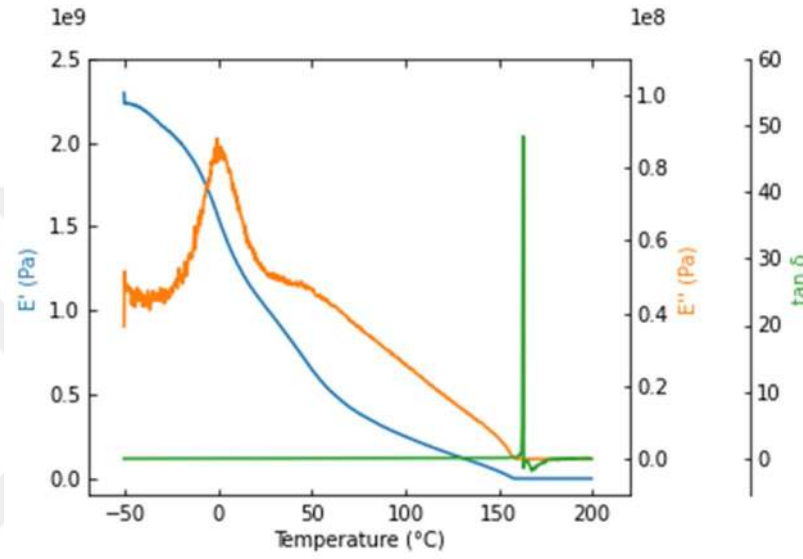
Şekil 4. 23. B2 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.

Şekil 4.23.'te verilen grafiğe bakıldığında B2 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 2,14 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç tan δ değeri 0,01'dir. Yaklaşık 162,8 °C'de tan δ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. tan δ 163,75 °C'de 14,9 değeri ile en yüksek sönümlleme davranışını temsil etmektedir.



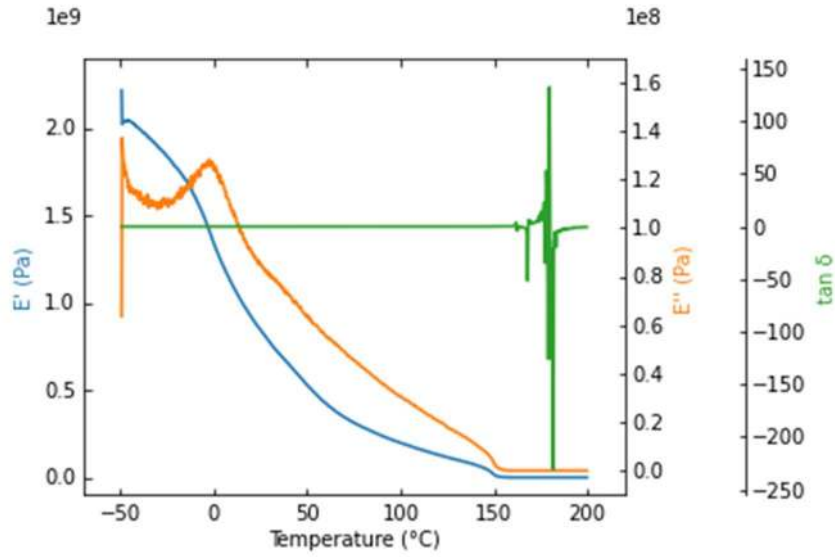
Şekil 4. 24. B3 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.

Şekil 4.24.'te verilen grafiğe bakıldığında B3 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 0 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç tan δ değeri 0,02'dir. Yaklaşık 160,95 °C'de tan δ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. tan δ 161,78 °C'de 6,97 değeri ile en yüksek sönümlenme davranışını temsil etmektedir.



Şekil 4. 25. B4 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.

Şekil 4.25.'te verilen grafiğe bakıldığında B4 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri başlangıçtan itibaren sıcaklık artışıyla birlikte artmış, 0,36 °C'de tek pik yapmış ve sonra azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç tan δ değeri 0,02'dir. Yaklaşık 162,28 °C'de tan δ değeri 1'e eşitlenmiş ve malzeme kauçuksu yapıya geçmiştir. tan δ 163,08 °C'de 48,4 değeri ile en yüksek sönümlenme davranışını temsil etmektedir.



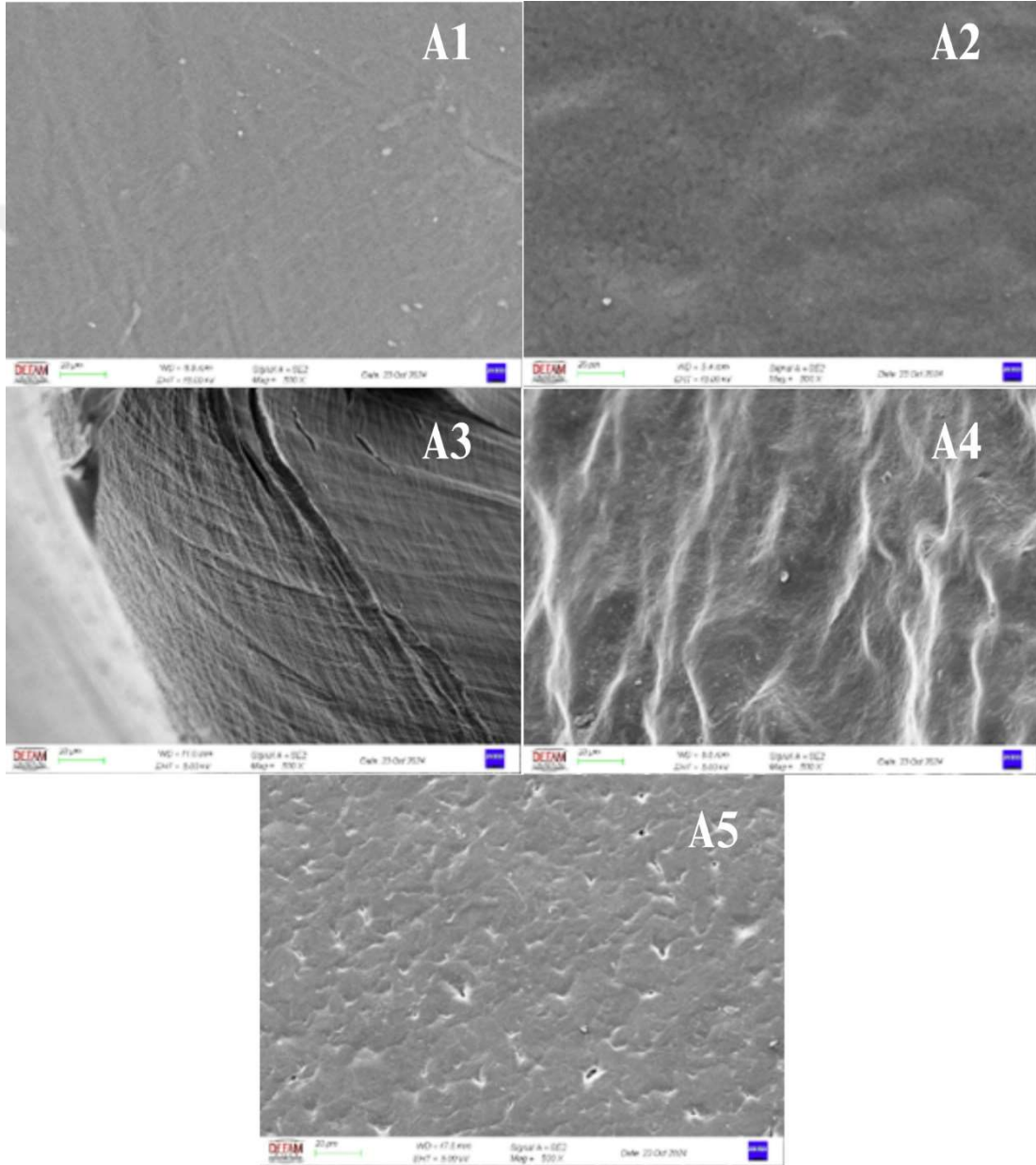
Şekil 4. 26. B5 numunesinin E', E'' ve tan δ grafiği.

Şekil 4.26.'da verilen grafiğe bakıldığında B5 numunesinde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Kayıp modülü değerleri -49 °C 'de ani bir artış yaşamış, artışıyla birlikte önce azalıp sonra tekrar artmış, -1,34 °C'de tek pik yapmış ve sonra yine azalmaya devam etmiştir. Numunenin başlangıç tan δ değeri 0,03'tür. tan δ 177,91 °C'de 52,9 değeri ile en yüksek sönümleme davranışını temsil etmektedir.

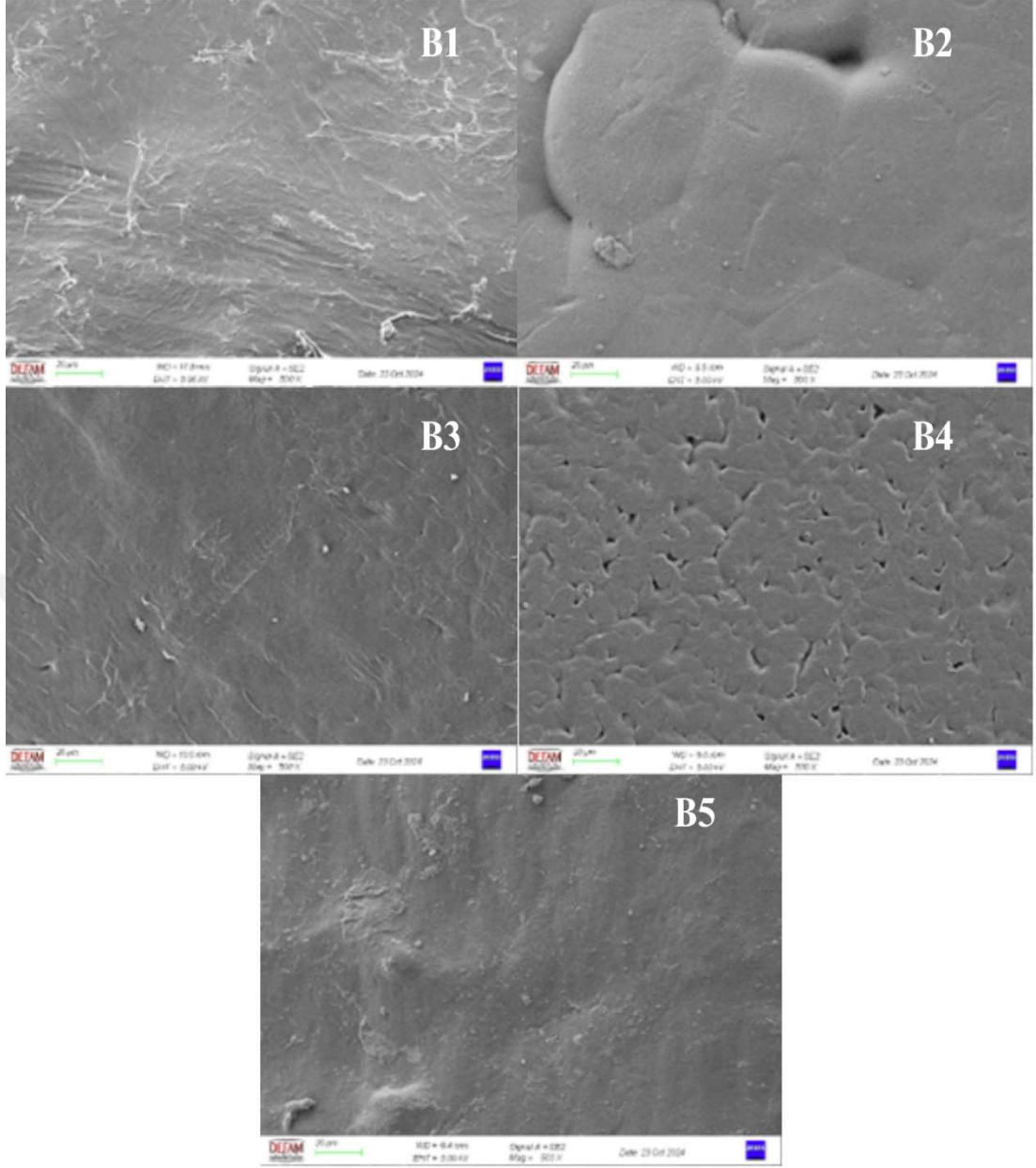
B numunelerinin depolama modülü – sıcaklık, kayıp modülü – sıcaklık ve tan δ – sıcaklık grafiklerine bakıldığında, tüm numunelerde sıcaklık artışıyla birlikte depolama modülünde azalma görülmüştür. Numuneler sıcaklık artışıyla birlikte sert yapıdan daha esnek bir yapıya geçmiştir. B1, B2, B3, B4 ve B5 numunelerinin en yüksek tan δ pik değerleri ve sıcaklıkları sırasıyla 1216,8 - 193,46 °C; 14,9 - 163,75 °C; 6,97 - 161,78 °C; 48,4 - 163,08 °C ve 52,9 - 177,91 °C'dir. B2, B3 ve B4 numunelerinin tan δ pik sıcaklıklarının birbirlerine yakın değerler olduğu ve B1 numunesininkine göre azaldığı görülmüştür. B5 numunesinin de tan δ pik sıcaklığı B1 numunesininkine göre azalmıştır ancak B2, B3 ve B4 numunelerinkinden yüksek olduğu görülmektedir.

4.4. SEM Analizleri

Numunelerin morfolojik özelliklerini incelemek SEM görüntüleri alınmıştır. Tüm numuneler için 500 X (20 µm) büyütme görüntüleri kullanılmıştır. Numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de verilmiştir.



Şekil 4. 27. A numunelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4. 28. B numunelerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.27. ve Şekil 4.28’de verilen A ve B numunelerinin SEM görüntüleri, geri dönüştürülmüş plastik eklendikçe morfolojinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Görüntülerde numunelerin tek fazlı bir morfoloji sergilediğini görülmektedir. Yani, numunelerin homojen karıştığı görülür. Numunelerdeki geri dönüştürülmüş içerik oranı arttıkça boşlukların ve küçük çukurların oluşmaya başladığı görüldü.

B5 numunesinde az miktarda kalıntı görüldü, bu da termogravimetrik analiz sonucunda kütlede kalan %7’lik kısmı destekler niteliktedir. A3 ve A4 numunelerinde görüntüler kesite daha yakın taraflardan alınmıştır.

4.5. Şişme (Die Swell) Analizleri

Polimer eriyikler ekstrüder çıkışında belli miktarlarda şişerler; yani numunenin çapında dairesel ekstrüder çıkış çapına göre büyüme olur. Şişmeye büyük oranda polimerin elastik özellikleri sebep olmaktadır. Polimer eriyik ekstrüder kanalına girerken moleküller akış doğrultusunda çekme gerilmesine ve dar kanal içinde ilerlerken kayma gerilmesine maruz kalırlar. Kanaldan çıkan moleküllere etkiyen gerilme kuvveti ortadan kalkınca elastik enerjiden ötürü moleküller eriyik akış yönüne dik genişler, yani şişer. Bu olaya gerilme gevşemesi de denir (Yılmaz, 2007). Polimer türü, işleme koşulları, kayma hızı ve ekstrüzyon oranı kalıp şişmesini etkiler.

Numunelerin şişme değerleri Absolute Digimatic dijital kumpas (0-150 mm) ile ölçülmüştür. Ölçümler, numuneler ekstrüderde karıştırma işlemi ile üretildikten 24 saat sonra yapılmıştır. Her bir numune için 10 ölçüm yapılmış ve ölçümlerin ortalama değerleri alınmıştır. Numuneleri yüzdece şişme oranları Denklem 4.2. ile hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan ekstrüderin dairesel çıkış çapı 3,5 mm’dir.

$$\% \text{ şişme} = \frac{\phi_{\text{numune}} - \phi_{\text{ekstrüder çıkışı}}}{\phi_{\text{numune}}} 100 \dots\dots\dots(4.2.)$$

ϕ_{numune} : numunenin kumpas ile ölçülen çapı (şişme değeri).

$\phi_{\text{ekstrüder çıkışı}}$: tezde kullanılan ekstrüderin çıkış çapı.

Numunelere ait şişme değerleri ve Denklem 4.2. ‘ye göre yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen % şişme oranları Tablo 4.3.’te verilmiştir. % şişme

oranlarındaki pozitif değerler çıkış çapına göre şişmedeki artışı, negatif değerler ise çıkış çapına göre şişmedeki azalışı göstermektedir.

Tablo 4. 3. Numunelerin şişme değerleri yüzdece şişme oranları.

Numune Kodu	Ölçülen Şişme Değeri (mm)	Şişme Oranı (%)
A1	4,52	+29,1
A2	4,03	+15,1
A3	4,03	+15,1
A4	4,04	+15,2
A5	3,99	+14,0
B1	4,69	+34,0
B2	3,96	+13,1
B3	3,94	+12,8
B4	3,55	+1,43
B5	3,45	-1,43

A numunelerinde en yüksek şişme değerinin A1 numunesinde, B numunelerinde ise en yüksek şişme değerinin B1 numunesinde olduğu görülmüştür. Her iki sette de en düşük şişme değeri %100 geri dönüştürülmüş plastiklere aittir. Geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça şişme değerinin A2, A3 ve A4 numunelerinde birbirine yakın değerlerde olduğu ve A1 numunesine göre azaldığı; B numunelerinde ise geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça şişme değerinin azaldığı görülmüştür. Tüm numunelerde şişmede ekstrüder çıkış çapına göre artış meydana gelirken, B5 numunesinde çapta azalma olmuştur.

Numunelerdeki geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça depolama modülü azalmıştır. Depolama modülündeki düşüş, elastik enerjiyi depolama ve serbest bırakma yeteneğini azaltır, bu da daha az kalıp şişmesine yol açar. Bozunma derecesi ve geri dönüşüm sırasındaki işleme koşulları şişme davranışlarını önemli ölçüde etkiler.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında geri dönüştürülmüş termoplastik atıkların homopolimer PE ve PP ile oluşturduğu karışımların termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca saf ve geri dönüştürülmüş polietilen ve polipropilen malzemenin termal ve mekanik davranışları arasındaki farklar araştırılmıştır.

Homopolimer LDPE, HDPE ve PP ile tüketici sonrası geri dönüştürülmüş plastikler (r-PP ve r-PE) ağırlıkça farklı oranlarda ekstrüder ile karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0, %10, %20, %30 ve %100 geri dönüştürülmüş plastik içerecek şekilde A numuneleri HDPE/r-PE, B numuneleri PP/r-PP ve C numuneleri LDPE/r-PE karışımlarıdır.

Numunelerin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri TGA, DTA, DTG, DSC, DMA, SEM ve şişme analizi ile incelenmiştir.

TGA analizlerinde tüm numunelerin tek kademede bozunduğu; numunelerdeki geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça bozunmaya başlama sıcaklığının düştüğü ve termal kararlılığın azaldığı görülmüştür. T_{50} değerinin HDPE/r-PE numunelerinde 490,3 °C – 498,3 °C aralığında, PP/r-PP numunelerinde 472,5 °C – 480,3 °C aralığında ve LDPE/r-PE numunelerinde 481,3 °C – 487,8 °C aralığında olduğu görülmüştür.

DTA analizlerinde bozunma piklerinin HDPE/r-PE numunelerinde 505,1; 499; 500,2; 502,2 ve 491,9 °C sıcaklıklarında, PP/r-PP numunelerinde 477,7; 482,2; 475,5; 474,9; 478,2 °C sıcaklıklarında ve LDPE/r-PE numunelerinde 484,8; 485,7; 492,3; 485,7 °C sıcaklıklarında olduğu görülmüştür.

DTG analizlerinde tüm numunelerin grafiklerinde tek pik elde edilmiştir. Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık aralıkları HDPE/r-PE numunelerinde 491,7 °C - 503,5 °C; PP/r-PP numunelerinde 477,2 °C - 484,2 °C ve LDPE/r-PE numunelerinde 483,7 °C - 492,8 °C'dir.

DSC analizlerinde HDPE/r-PE numunelerinde r-PE oranı arttıkça erime sıcaklığı değerlerinin hemen hemen değişmediği ve homopolimer HDPE ile uyumlu olduğu, erime entalpilerinin ve kristalinite derecelerinin azaldığı görülmüştür. PP/r-PP numunelerinde r-PP oranı arttıkça erime sıcaklığı değerlerinin hemen hemen değişmediği ve homopolimer PP ile uyumlu olduğu, erime entalpilerinin ve kristalinite derecelerinin azaldığı görülmüştür. r-PE malzemenin kristalinite derecesi homopolimer HDPE'ye göre %37 ve r-PP malzemenin kristalinite derecesi homopolimer PP'ye göre %31,9 azalmıştır.

DMA analizlerinde tüm numunelerde sıcaklık arttıkça depolama modülünün azaldığı görülmüştür. Depolama modülündeki düşüş malzemenin daha yumuşak hale gelmesine neden olur. Numunelerdeki geri dönüştürülmüş plastik oranı arttıkça tan δ pik sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür.

SEM görüntülerinde numunelerin tek fazlı bir morfoloji sergilediği; numunelerdeki geri dönüştürülmüş malzeme oranı arttıkça boşlukların ve küçük çukurların oluşmaya başladığı görülmüştür.

Şişme analizlerinde HDPE/r-PE numunelerinde r-PE oranı arttıkça şişme değerinin HDPE'ye göre azaldığı ancak birbirlerine yakın değerlerde olduğu; PP/r-PP numunelerinde r-PP oranı arttıkça şişme değerinin azaldığı görülmüştür.

Özetle HDPE/r-PE numunelerinin termal analizlerinde %20'ye kadar geri dönüştürülmüş malzeme ilavesinin bozunmaya başlama sıcaklığı, bozunmanın maksimum olduğu sıcaklığı, erime entalpisi değerini ve kristalinite derecesini çok etkilemediği görülmüştür. DMA analizinde %30 r-PE ilavesinin homopolimer HDPE'ye yakın sayısal değerler verdiği görülmüştür. Şişme analizinde %30'a kadar r-PE ilavesinin birbirine çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

PP/r-PP numunelerinin termal analizlerinde %10 r-PP içeren numunenin bozunmaya başlama, T_{50} ve bozunmanın maksimum olduğu sıcaklıklarının homopolimer PP'ye göre arttığı ancak erime entalpisi ve kristalinite derecesinin

azaldığı görülmüştür. %20 ve %30 r-PP içeren numunelerin DMA analizinde %10 r-PP içeren numuneye göre daha iyi sonuçlar verdiği; erime entalpisi ve kristalinite derecelerinin de %10 r-PP içeren numuneninkinden yüksek ve birbirlerine benzer değerler olduğu görülmüştür. Şişme analizinde r-PP ilavesi arttıkça şişme oranının azaldığı görülmüştür.

Geri dönüştürülmüş ikincil ürüne ait standartların geliştirilmesi ve teşviki konusunda ihtiyacın devam ettiği ülkemizde; Avrupa Yeşil Mutabakatı'na uyum sağlamak ve Döngüsel Ekonomi Eylem Planı'nın geri dönüşüm hedeflerine yönelik adımlar atmak için plastik geri dönüşümü çalışmalarına daha fazla ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaç doğrultusunda bu çalışmada plastik atıklar içinde büyük hacmi olan polietilen ve polipropilen termoplastikler araştırma konusu olarak seçilmiştir. Termoplastiklerin mekanik geri dönüşümü atığın toplanması, ayrıştırılması, temizlenmesi, taşınması ile geri dönüştürülmüş malzemenin kalite standartları ve tedarik talebi gibi dezavantajlara rağmen ham madde ihtiyacını, enerji tüketimini ve çevre kirliliğini azaltması bakımından gerekli ve uygun bir yöntemdir. Bu tez çalışmasına ek olarak ayırma maliyetlerini en aza indirmek için karışık atıktan geri dönüştürülmüş termoplastiklerin homopolimerlerle oluşturduğu karışımların mekanik ve termal özellikleri incelenebilir. Farklı katkı maddeleri ilave edilmiş geri dönüştürülmüş termoplastik karışımlarının özellikleri araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., & Lappas, A. A. (2007, Aralık). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.076

Akash, M., & Vasudevan, A. (2021). Experimental analysis of recycled thermoplastic material. *Materials Today: Proceedings*, s. 6198-6203. doi:10.1016/j.matpr.2020.10.516

Aksay, B., & Güğərçin, S. (2022, Haziran). Sürdürülebilir girişimcilik: Adana'daki plastik geri dönüşüm işletmeleri üzerine nitel bir araştırma. *3. Sektör Sosyal Ekonomi Dergisi*, s. 1473-1493. doi:10.15659/3.sektor-sosyal-ekonomi.22.06.1884

Akyüz, F. Ö. (2001). *Plastikler ve plastik enjeksiyon teknolojisine giriş*. İstanbul: PAGEV Yayınları.

Alhazmi, H., Almansour, F. H., & Aldhafeeri, Z. (2021, Mayıs). Plastic waste management: A review of existing life cycle assessment studies. *Sustainability*. doi:10.3390/su13105340

Al-Salem, S., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, s. 2625–2643. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004

- Anto, T., & Rejeesh, C. (2023). Synthesis and characterization of recycled HDPE polymer composite reinforced with nano-alumina particles. *Materials Today: Proceedings*, s. 3177–3182. doi:10.1016/j.matpr.2022.11.190
- Atar, İ., Başboğa, İ. H., Karakuş, K., & Mengeloğlu, F. (2016). The effect of the thermoplastic starch on the mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) based polymer composites. *European Journal of Technic*.
- Ateş, E. (2021). Döngüsel ekonomi kapsamında GSYİH ile geri dönüşüm ilişkisi: Avrupa Birliği ülkeleri örneği. *Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, s. 125-137. doi:10.512901/dpusbe.782974
- Avcı, H., Şengel, T., & Ebrahimi, A. (2021). Lif ve Lifli Malzemeler. H. Avcı (Dü.) içinde, *Polimerler: Özellikleri ve Uygulamalar* (s. 27-68). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yayınları.
- Baldassarre , B., Maury , T., Mathieux , F., Garbarino , E., Antonopoulos , I., & Sala , S. (2022). Drivers and barriers to the circular economy transition: the case of recycled plastics in the automotive sector in the European Union. *Procedia CIRP* (s. 37-42). Science Direct. doi:10.1016/j.procir.2022.02.007
- Barlow, J., & Paul, D. (1981). Polymer blends and alloys—a review of selected considerations. *Polymer Engineering and Science*, s. 985-996. doi:10.1002/pen.760211502
- Bayraktar, G. (2020). Tufal katkılı PE matrisli kompozitlerin tribolojik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Kayseri: Ersiyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

BBC News. (2022, Ekim 7). *Anne sütünde ilk kez plastik bulundu*. BBC News Türkçe: <https://www.bbc.com/turkce/articles/crgxd2n3x4mo> adresinden alındı

Bertin, S., & Robin, J.-J. (2002). Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal*, s. 2255–2264.

Bilici, İ. (2012). Atık plastiklerden kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu. Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bora, R., Wang, R., & You, F. (2020). Waste polypropylene plastic recycling toward climate change mitigation and circular economy: energy, environmental, and technoeconomic perspectives. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. doi:10.1021/acssuschemeng.0c06311

Camacho, W., & Karlsson, S. (2002). Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *Polymer Degradation and Stability*, s. 385–391.

Cecon, V. S., Da Silva, P. F., Vorst, K. L., & Curtzwiler, G. W. (2021). The effect of post-consumer recycled polyethylene (PCRPE) on the properties of polyethylene blends of different densities. *Polymer Degradation and Stability*. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109627

Chanda, M. (2021). Chemical aspects of polymer recycling. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, s. 133e150. doi:10.1016/j.aiepr.2021.06.002

Ciner, M. N., Elmaslar Özbaş, E., Özcan, H. K., Öngen, A., Güneysu, S., & Aydın, S. (2023). Plastik atık ve plastik ayak izi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, s. 86-92.

- Cruz, S., & Zanin, M. (2003). Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, s. 31-37.
- Darko, C., Shi Yung, P. W., Chen, A., & Acquaye, A. (2023, Ağustos). Review and recommendations for sustainable pathways of recycling commodity plastic waste across different economic regions. *Resources Environment and Sustainability*. doi:10.1016/j.resenv.2023.100134
- Das , S. (2022, Kasım 24). *Advanced recycling: beyond pyrolysis*. Plastic Technology: <https://www.ptonline.com/articles/advanced-recycling-beyond-pyrolysis> adresinden alındı
- Demirer, A., & Öz, A. (2024). Otomotiv endüstrisinde polimerler ve polimer matrisli kompozit malzemelerdeki gelişmeler -1-. *Plastik Ambalaj Teknolojisi*. <https://www.plastik-ambalaj.com/tr/plastik-ambalaj-makale/3922-otomotiv-enduestrisinde-polimerler-ve-polimer-matrisli-kompozit-malzemelerdeki-gelismeler-1> adresinden alındı
- Eagan, J., Xu, J., Girolamo, R., Thurber, C. M., Macosko, C. W., LaPointe, A. M., . . . Coates, G. W. (2017). *Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers*. Science. doi:10.1126/science.aah5744
- Elmanovich, I., Stakhanov, A., Kravchenko, E., Stakhanova, S., Pavlov, A., Ilyin, M., . . . Khokhlov, A. (2022). Chemical recycling of polyethylene in oxygen-enriched supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*. doi:10.1016/j.supflu.2021.105503

Filho, W. L., Salvia, A. L., Minhas, A., Paço, A., & Dias-Ferreira, C. (2021, Haziran). The COVID-19 pandemic and single-use plastic waste in households: A preliminary study. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148571

G20. (2022). *G20 report on actions against marine plastic litter fourth information sharing based on the G20 implementation framework 2022*. Osaka: G20.

Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. doi:10.1126/sciadv.1700782

Gökçe, S. (2018). *Entegre atık yönetimi hiyerarşisi nedir?* Sıfıratikco: <https://sifiratik.co/2018/10/17/entegre-atik-yonetimi-hiyerarsisi-nedir/> adresinden alındı

Hagen, H., Boersma, J., & Koten, G. v. (2002). Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of α -olefins. *Chemical Society Reviews*, s. 357-364. doi:10.1039/B205238E

Hapuwatte, B., Hartwell, A., Triebe, M., Chatterjee, A., Mathur, N., Figola, D., & Morris, K. (2024). Recovery pathway assessment of recycled HDPE for circular economy: Shorter-life vs longer-life products. *31ST CIRP Conference On Life Cycle Engineering*. Torino. doi:10.1016/j.procir.2024.02.011

imarc, T. (tarih yok). *Low density polyethylene pricing report 2024: Price trend, chart, market analysis, news, demand, historical and forecast data*. 2024 tarihinde imarc Transforming ideas into impact;: <https://www.imarcgroup.com/low-density-polyethylene-pricing-report> adresinden alındı

Jenner, L. C., Rotchell, J. M., Bennett, R. T., Cowen, M., Tentzeris, V., & Sadofsky, L. R. (2022). Detection of microplastics in human lung tissue using μ FTIR spectroscopy. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.154907

Jones, H., McClements, J., Ray, D., Hindle, C. S., Kalloudis, M., & Koutsos, V. (2023). Thermomechanical properties of virgin and recycled polypropylene—high density polyethylene blends. *Polymers*. doi:10.3390/polym15214200

Joseph, B., James, J., Kalarikkal, N., & Thomas, S. (2021, Haziran). Recycling of medical plastics. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. doi:10.1016/j.aiepr.2021.06.003

Jubinvile, D., Esmizadeh, E., Saikrishnan, S., Tzoganakis, C., & Mekonnen, T. (2020). J A comprehensive review on global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. *Sustainable Materials and Technologies*. doi:10.1016/j.susmat.2020.e00188

Kayan, A., & Küçük, A. (2020, Ağustos 19). Plastik kirliliğin çevresel zararları ve çözüm önerileri. *Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, s. 403-427.

Kayılı, M., & Çelebi, G. (2020, Eylül 30). Plastik atıkların ve yapıda kullanım olanaklarının incelenmesi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, s. 148-157.

Keskin, B., & Koçoğlu, Ş. (2022, Nisan). Ambalaj sektörünün sürdürülebilirliği ve petrol bazlı plastik: Plastik ambalaj sektörünün petrole olan bağımlılığının analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, s. 252-258. doi:10.31590/ejosat.1059720

Keskin, M. A. (2019). Naylon 6.6 nanoelyaf ile takviye edilmiş epoksi nano kompozitlerin üretimi ve dinamik mekanik analizi (DMA). Konya: Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

Kong, Y., & Hay, J. (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, s. 3873-3878. doi:10.1016/S0032-3861(02)00235-5

Konuk, A., Kara, A., Efe Çiğdem, B., Arkon, E., Özmen, İ., & Yıldırım, Ö. L. (2024). Mekanik geri dönüştürme yöntemi ile elde edilen granüllerin polietilen film üretiminde tekrar kullanılması ve kalitesinin değerlendirilmesi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, s. 36-48.

Lange, J.-P. (2021). Managing plastic waste-sorting, recycling, disposal, and product redesign. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, s. 15722–15738. doi:10.1021/acssuschemeng.1c05013

Madi, N. K. (2013). Thermal and mechanical properties of injection molded recycled high density polyethylene blends with virgin isotactic polypropylene. *Materials and Design*, s. 435-441. doi:10.1016/j.matdes.2012.10.004

Medar, M. M. (2013). Geri dönüştürülmüş cam elyaf katkılı ve katkısız polipropilen-polietilen malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi. Gebze: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.

Meran, C., Öztürk, O., & Yüksel, M. (2008). Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene. *Materials and Design*, s. 701-705. doi:10.1016/j.matdes.2007.02.007

Mikroplastik Araştırma Grubu. (2022, Mart 5). *İnsan kanında mikroplastik ve nanoplastik izlerine rastlandı*. Mikroplastik Araştırma Grubu: <https://mikroplastik.org/insan-kaninda-mikroplastik/> adresinden alındı

Oblak, P., Gonzalez-Gutierrez, J., Zupančič, B., & Aulova, A. (2015). Processability and mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, s. 133-145. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.012

Ocak, M. E. (2021, Şubat). Plastik kirliliği. *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*.

OECD. (2022). *Global plastics outlook policy scenarios to 2060 Policy highlights*. Paris: OECD. doi:10.1787/aa1edf33-en.

OECD. (2024). *Policy scenarios for eliminating plastic pollution by 2040*. Paris: OECD. doi:10.1787/76400890-en.

Onay, T. T., Küçüker, M. A., Vardar, S., & Yücel, T. (2021). *Türkiye'de plastik atık sorunu ve politika önerileri*. Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü. WWF-Türkiye.

Özkan, A. N. (2024). Providing conductive properties to polyolefins; examining their thermal and mechanical properties. Manisa, Türkiye: Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

PAGEV. (2023). *Türkiye plastik sektör izleme raporu 2023*. PAGEV.

Petrovič, A., Čolnik, M., Prša, A., Fan, Y. V., Škerget, M., Knez, Ž., Čuček, L. (2022). Comparative analysis of virgin and recycled thermoplastic polymer based on thermochemical characteristics. *Chemical Engineering Transactions*, s. 1321-1326. doi:10.3303/CET2294220

Pilapitiya, P. T., & Ratnayake, A. S. (2024, Mart). The world of plastic waste: A review. *Cleaner Materials*. doi:10.1016/j.clema.2024.100220

Plastics Europe. (2024). *Circular economy for plastics – A European analysis*. Plastics Europe. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/the-circular-economy-for-plastics-a-european-analysis-2024/> adresinden alındı

Prata, J. C., Silva, P. A., Walker, T. R., & Duarte, A. C. (2020, Haziran). COVID-19 pandemic repercussions on the use and management of plastics. *Environmental Science and Technology*. doi:10.1021/acs.est.0c02178

Ragaert, K., Delva, L., & Geem, K. V. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, s. 24-58. doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044

Rahimi, A., & García, J. M. (2017). Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry*. doi:10.1038/s41570-017-0046

Ritchie, H., Samborska, V., & Roser, M. (2023). *Plastic pollution*. Our World In Data: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> adresinden alındı

Rivas, M. L., Albion, I., Bernal, B., Handcock, R. N., Heatwole, S. J., Parrott, M. L., . . . Deschaseaux, E. (2022, Temmuz). The plastic pandemic: COVID-19 has accelerated plastic pollution, but there is a cure. *Science of the Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157555

Saçak, M. (2012). *Polimer kimyası* (8 b.). Gazi Kitabevi.

Salih, S., Hamood, A. a., & Alsalam, A. H. (2013). Comparison of the characteristics of LDPE: PP and HDPE: PP polymer blends. *Modern Applied Science*, s. 33-42. doi:10.5539/mas.v7n3p33

Salman Özdemir, B., Yontu, Y., & Sivri, N. (2024, Ocak). Tek sağlık kapsamında COVID-19 pandemisi plastik kirliliğine nasıl kaynak oluşturdu? güncel araştırmalar ve bilgi boşluklarının belirlenmesi. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*. doi:10.35229/jaes.1404637

Satya, S. K., & Sreekanth, P. R. (2020). An experimental study on recycled polypropylene and high-density polyethylene and evaluation of their mechanical properties. *Materials Today: Proceedings*, s. 920–924. doi:10.1016/j.matpr.2020.01.259

Schyns, Z. O., & Shaver, M. P. (2021). Mechanical recycling of packaging plastics: A review. *Macromolecular Rapid Communications*. doi: 10.1002/marc.202000415

Shamsuyeva, M., & Endres, H.-J. (2021, Ekim). Plastics in the context of the circular economy and sustainable plastics recycling: Comprehensive review on research development, standardization and market. *Composites Part C: Open Access*. doi:10.1016/j.jcomc.2021.100168

Sıfır Atık. (tarih yok). *Sıfır Atık Yolculuğu*. 2024 tarihinde Sıfır Atık: <https://sifiratik.gov.tr/guncel/s%C4%B1f%C4%B1r-at%C4%B1k-yolculugu> adresinden alındı

Statista. (2024). *Price of polypropylene worldwide from 2017 to 2023* . Statista: <https://www.statista.com/statistics/1171084/price-polypropylene-forecast-globally/> adresinden alındı

Statista. (2024). *Production volume of high density polyethylene resin worldwide in 2016 and 2022* . Statista: <https://www.statista.com/statistics/950500/production-volume-hdpe-resin-worldwide/> adresinden alındı

Statista. (2024). *Distribution of low-density polyethylene production worldwide in 2016, by region*. Statista: <https://www.statista.com/statistics/858556/global-low-density-polyethylene-production-distribution-by-region/> adresinden alındı

Statista. (2024). *Price of high-density polyethylene worldwide from 2017 to 2023*. Statista: <https://www.statista.com/statistics/1171074/price-high-density-polyethylene-forecast-globally/> adresinden alındı

Statista. (2024). *Market value of polyethylene worldwide from 2015 to 2022, with a forecast for 2023 to 2030*. Statista: <https://www.statista.com/statistics/939706/global-market-value-polyethylene/> adresinden alındı

Statista. (2024). *Production volume of polypropylene resin worldwide in 2018 and 2026*. Statista: <https://www.statista.com/statistics/1103529/global-polypropylene-production/> adresinden alındı

Şen, N., Şengül, Ö., & Uygur, İ. (2020). Geri dönüşümü yapılmış PP ve ABS prototip malzemelerin bazı mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, s. 246-257. doi:10.29130/dubited.655553

Şengül, Ö. (2024). Geri dönüşümü yapılmış polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilen polimer malzemesinin izod darbe ve ısı özelliklerinin belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, s. 839-846. doi:10.29130/dubited.1268052

Şirin, K. (2008). Preparation of polymer blends and their composites, and determination of their properties. İzmir: Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Şirin, M. (2019). Polipropilen-polietilen karışımlarının mekanik özelliklerine çeşitli dozdaki Co-60 kaynaklı radyasyon etkileri. Manisa: Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı. (2023, Ekim). On İkinci Kalkınma Planı (2024-2028). https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2023/11/On-Ikinci-Kalkinma-Plani_2024-2028_17112023.pdf adresinden alındı

T.C. Çevre, Ş. v. (2017, Aralık). *Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı (2016-2023) hazırlandı*. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı: <https://cygm.csb.gov.tr/ulusal-atik-yonetimi-ve-eylem-plani-2016-2023-hazirlandi.-haber-221234> adresinden alındı

T.C. Çevre, Ş. v. (2019, Temmuz 12). Sıfır Atık Yönetmeliği. Resmi Gazete. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2019/07/20190712-9.htm> adresinden alındı

T.C. Çevre, Ş. v. (2021, Eylül 28). *Plastik poşet kullanımı yüzde 75 oranında azaldı*. T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı: <https://www.csb.gov.tr/plastik-poset-kullanimi-yuzde-75-oraninda-azaldi-bakanlik-faaliyetleri-31995> adresinden alındı

T.C. Çevre, Ş. v. (tarih yok). *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Kanunlar*. 2024 tarihinde T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı: <https://cygm.csb.gov.tr/kanunlar-i-438> adresinden alındı

T.C. Çevre, Ş. v. (tarih yok). *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Tebliğler*. 2024 tarihinde T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı: <https://cygm.csb.gov.tr/tebligler-i-441> adresinden alındı

T.C. Çevre, Ş. v. (tarih yok). *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Yönetmelikler*. 2024 tarihinde T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı: <https://cygm.csb.gov.tr/yonetmelikler-i-440> adresinden alındı

T.C. Dışişleri Bakanlığı Avrupa Birliği Başkanlığı. (2024). *Avrupa Yeşil Mutabakatı*. T.C. Dışişleri Bakanlığı Avrupa Birliği Başkanlığı: https://www.ab.gov.tr/avrupa-yesil-mutabakati_53729.html adresinden alındı

T.C. Ticaret Bakanlığı. (tarih yok). *Yeşil Mutabakat Eylem Planı 2021*. 2024 tarihinde <https://ticaret.gov.tr/data/60f1200013b876eb28421b23/MUTABAKAT%20Y%20C5%9E%C4%B0L.pdf> adresinden alındı

- Tanrıver, K. (2018). Polimerik malzemelerin geri dönüşüm sistemi ile ayrıştırılması. İstanbul: İstanbul Gedik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Taşdemir, M. (2021, Nisan). Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)/pinna nobilis polimer karışımının özelliklerinin incelenmesi. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, s. 208-217.
- Tayyar, A. E., & Üstün, S. (2010). Geri kazanılmış PET'in kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, s. 53-62.
- Thiounn, T., & Smith, R. C. (2019). Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *Journal of Polymer Science*, s. 1347–1364. doi:10.1002/pol.20190261
- Thomas, S., Durand, D., Chassenieux, C., & Jyotishkumar, P. (Dü). (2013). *Handbook of biopolymer-based materials: From blends and composites to gels and complex networks*. Wiley.
- TMMOB. (2021). *Türkiye'de plastik geri dönüşümü ve atık ithalatı raporu*. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi Plastik ve Kauçuk Komisyonu.
- Toker, S. M. (2021). Polimerlerin mekanik özellikleri. H. Avcı (Dü.) içinde, *Polimerler: Özellikleri ve uygulamaları* (s. 69-86). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yayınları.
- Traxler, I., Laske, S., & Fischer, J. (2024). Closed-loop recycling of polypropylene: A case study on mechanical recycling of separately collected yogurt cups in Austria. *Resources, Conservation & Recycling*, s. 10.1016/j.resconrec.2024.107537.

TSE. (tarih yok). *Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi*. 2024 tarihinde Türk Standartları Enstitüsü: <https://www.tse.org.tr/yasam-dongusu-degerlendirmesi/> adresinden alındı

UNEP. (2019). *Fourth session of the United Nations Environment Assembly (UNEA-4)*. UNEP: <https://www.unep.org/environmentassembly/unea4> adresinden alındı

UNEP. (2022). *Fifth session of the United Nations Environment Assembly (UNEA-5)*. UNEP: <https://www.unep.org/environmentassembly/unea5> adresinden alındı

UNEP. (2024). *Outcomes of UNEA-6*. UNEP: <https://www.unep.org/environmentassembly/unea6> adresinden alındı

Üreyen, M. E., & Kaynak, E. (2021). Polimerlerin ısı (termal) özellikleri. H. Avcı (Dü.) içinde, *Polimerler: Özellikleri ve uygulamaları* (s. 87-106). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yayınları.

Yahaya, S. M., Tarmizi , A. A., Taib , N. I., Rani, M. A., & Chan, C. H. (2023). Polymer blend nanocomposites with hybrid nanomaterials for energy storage. S. Thomas, A. R. Ajitha , & M. Jaroszewski (Dü) içinde, *Polymer Blend Nanocomposites for Energy Storage Applications Micro and Nano Technologies* (s. 359-401). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-323-99549-8.00019-4

Yakışık, H. (2023). Plastik atıklar ve sürdürülebilirlik: Türkiye'de plastik atık yönetimi. *Giresun Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, s. 36-55. doi:10.46849/guiibd.1403473

Yılmaz, O. (2007). Polimer malzemelerin ekstrüzyonunun deneysel ve sayısal olarak incelenmesi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yurtsever, M. (2015). Mikroplastiklere genel bir bakış. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, s. 68-83.

Yurtsever, M. (2018). Küresel plastik kirliliği, nano-mikro plastik tehlikesi ve sürdürülebilirlik. A. Akdoğan Eker, F. İ. Türkdoğan, F. G. İskender, N. Tüfekçi, & S. Övez (Dü) içinde, *Çevre, Bilim ve Teknoloji* (s. 171-197). Güven Plus Grup A.Ş. Yayınları.

Zeilerbauer, L., Fischer, J., Fazeni-Fraisl, K., Mager, M., Lindorfer, J., & Paulik, C. (2024). Life cycle assessment of mechanical recycling of low-density polyethylene into film products – towards the need for life cycle thinking in product design. *Resources, Conservation & Recycling*. doi:10.1016/j.resconrec.2024.107807