



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ZİNCİR UZATICILARIN ELYAF VE DOLGU MADDELERİ İLE
GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT)/POLİPROPİLEN
KARIŞIMLARININ YAPI VE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

AYSUN EKİNCİ

DANIŞMAN: PROF. DR. MUSTAFA ÖKSÜZ

**YALOVA
AĞUSTOS 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ZİNCİR UZATICILARIN ELYAF VE DOLGU MADDELERİ İLE
GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT)/POLİPROPİLEN
KARIŞIMLARININ YAPI VE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

AYSUN EKİNCİ

DANIŞMAN: PROF. DR. MUSTAFA ÖKSÜZ

YALOVA
AĞUSTOS 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ZİNCİR UZATICILARIN ELYAF VE DOLGU MADDELERİ İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİ (ETİLEN TEREFTALAT)/POLİPROPİLEN KARIŞIMLARININ YAPI VE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Aysun EKİNCİ



ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca yardımlarını benden esirgemeyen, doğru yolu gösteren, tez danışmanlığımı kabul ederek çalışmamın başından sonuna kadar geçen süreçte değerli vaktini ayıran, akademik bilgi ve tecrübelerini aktararak bana destek olan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum sayın danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitesinde yer alan sayın hocalarım Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM ve Prof. Dr. İsmail AYDIN'a değerli katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora eğitim sürecimde akademik çalışmalarına ışık tutarak bana destek olan sayın hocam Prof. Dr. Murat ATEŞ'e teşekkür ederim.

Doktora tez jürisinde yer alan sayın hocam Prof. Dr. Sinan ŞEN'e teşekkür ederim.

Doktora eğitim sürecimde bana destek olan sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Burcu KEKEVİ'ye teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan, sektörel bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan sayın Elif GÜRAY KAYADUMAN'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında destek veren POLİTEM ve KAPTAN GERİ DÖNÜŞÜM firmalarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının 2018/DR/0005 numaralı proje ile desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi' ne (BAP) teşekkür ederim.

Doktora eğitimim sırasında 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile çalışmalarına destek olan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkür ederim.

Yeni Nesil Kompozitler ve Çok İşlevli Nanokompozit Malzemeler alanında 100/2000 Doktora Burs Programı ile çalışmalarına destek olan Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman beni destekleyen, maddi ve manevi anlamda her zaman yanımda olan, çalışmalarım sırasında bana motivasyon kaynağı olan, her zaman bana inanan, güvenen ve en büyük destekçim olan çok kıymetli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos – 2022

Aysun EKİNCİ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Plastik Atık Yönetimi ve Geri Dönüşüm	5
2.2. Plastiklerin Geri Dönüşümü ve Döngüsel Ekonomi	7
2.3. Plastik Sektöründe Sürdürülebilirlik	10
2.4. Poli(Etilen Tereftalat)’ın Geri Dönüşümü	17
2.4.1 Poli(etilen tereftalat)’ın yapı ve özellikleri	17
2.4.2. PET’in mekanik geri dönüşümü	21
2.4.3. PET’in geri dönüşümünde zincir uzatıcı kullanımı	23
2.4.4. PET’in geri dönüşümünde kullanılan zincir uzatıcılar	26
2.4.5. Karışım hazırlama ile PET’in geri dönüşümü	30
2.5. Polimer Karışımlar ve Kompozitler	32
2.5.1. Polimer karışımlar	35
2.5.2. Termodinamik açıdan polimer karışımlar	36
2.5.3. Polimer karışımları uyumlaştırma	39
2.5.4. Polipropilenin yapı ve özellikleri	43
2.5.5. PP/PET ve PP/rPET karışımları	44
2.6. PP/rPET Karışımlarına Zincir Uzatıcı Etkisi	48
2.7. Yeni Nesil Çok İşlevli Polimer Kompozitler	50
2.8. Hibrit Çok İşlevli Polimer Kompozitler	53
3. MALZEME VE YÖNTEM	63
3.1. Malzemeler	63
3.2. Karışımların Hazırlanması	65
3.3. PP/PET ve PP/rPET Karışımlarının Karakterizasyonu	66
3.3.1. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının yapısal analizleri	66

3.3.2. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının morfolojik analizleri.....	66
3.3.3. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının mekanik analizleri	66
3.3.4. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal analizleri	69
3.4. PP/rPET Kompozitlerin Hazırlanması.....	69
3.5. PP/rPET Kompozitlerinin Karakterizasyonu.....	70
3.5.1. PP/rPET kompozitlerinin termal analizleri	70
3.5.2. PP/rPET kompozitlerinin morfolojik analizleri	73
3.5.3. PP/rPET kompozitlerinin mekanik analizleri	73
3.5.4. PP/rPET kompozitlerinin elektrik iletkenlik analizleri.....	75
3.5.5. PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk analizleri.....	75
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	77
4.1. PP/PET ve PP/rPET Karışımlarının Özellikleri	77
4.1.1. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının yapısal özellikleri	77
4.1.2. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının morfolojik özellikleri	79
4.1.3. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının mekanik özellikleri.....	90
4.1.4. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal özellikleri	95
4.2. PP/rPET Kompozitlerinin Özellikleri.....	102
4.2.1. PP/rPET kompozitlerinin morfolojik özellikleri.....	102
4.2.2. PP/rPET kompozitlerinin mekanik özellikleri.....	110
4.2.3. PP/rPET kompozitlerinin termal özellikleri	116
4.2.4. PP/rPET kompozitlerinin elektriksel özellikleri	120
4.2.5. PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk analizi	122
5. SONUÇLAR	125
KAYNAKLAR.....	129
ÖZGEÇMİŞ	147

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

T_c	: Kristallenme sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
$\%X_c$	: Yüzde kristallenme miktarı
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔH	: Erime entalpisi
ΔS	: Entropi değişimi
ΔH_c	: Kristallenme entalpisi
ΔH_m	: Erime entalpisi
η	: İçsel viskozite
Ω	: Ohm

KISALTMALAR

BPO	: Benzoil Peroksit
CBC	: Karbonil bis(1-kaprolaktam)
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HDT	: Isı deformasyon sıcaklığı
IV	: İçsel viskozite
LCA	: Yaşam döngüsü değerlendirmesi
LCST	: En düşük kritik çözelti sıcaklığı
MFI	: Eriyik akış indisi
MPa	: Mega Paskal
PBO	: Bisoksazolin
PET	: Poli(etilen tereftalat)
rPET	: Geri dönüştürülmüş poli(etilen tereftalat)
PP	: Polipropilen
PP-g-MA	: Maleik anhidrit graft polipropilen
PP/PET	: Polipropilen/poli(etilen tereftalat)
PP/rPET	: Polipropilen/geri dönüştürülmüş poli(etilen tereftalat)
PMDA	: Piromellitik dianhidrit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TPP	: Trifenil fosfat
UCST	: En yüksek kritik çözelti sıcaklığı
VST	: Vicat yumuşama sıcaklığı



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. PET şişe (1 kg için) prosesinin çevresel etkisi (Sarda P. H., 2021).....	11
Tablo 2.2. Ambalaj malzemelerinin yaşam döngüsü değerlendirmesi (Saleh, 2016).....	16
Tablo 2.3. Uygulama alanına göre PET'in içsel viskozite (IV) değerleri.....	19
Tablo 3.1. PP'nin tipik özellikleri (https://www.petkim.com.tr , 2022)	64
Tablo 3.2. PP/PET ve PP/rPET karışım bileşenlerinin ağırlıkça yüzdesi	67
Tablo 3.3. PP/rPET kompozitlerinin bileşenlerinin ağırlıkça yüzdesi	70
Tablo 4.1. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının mekanik analiz verileri.....	91
Tablo 4.2. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının DSC ve HDT verileri	96
Tablo 4.3. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarına ait TGA verileri	100
Tablo 4.4. PP/rPET kompozitlerinin mekanik analiz verileri	115
Tablo 4.5. PP/rPET kompozitlerinin DSC analiz verileri	118
Tablo 4.6. PP/rPET kompozitlerinin HDT ve VST testi verileri	118
Tablo 4.7. PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk değerleri.....	123



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dünya genelinde 1950-2018 yılları arasındaki plastik üretim hacmi (Shanmugam, 2020)	6
Şekil 2.2. Atık yönetimi hiyerarşisi (Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2018)	7
Şekil 2.3. Döngüsel ekonomi ilkelerinin kelebek diyagramı (Bakker, 2021).....	9
Şekil 2.4. Doğrusal ekonomi, geri dönüşüm ekonomisi ve döngüsel ekonominin şematik gösterimi (Collias, 2021)	10
Şekil 2.5. 2017-2018 yılları arasında PET geri dönüşüm oranı (Shanmugam, 2020).....	15
Şekil 2.6. PET şişeye ait kapalı döngü sürecinin şematik gösterimi (Rudolph, 2017).....	17
Şekil 2.7. PET'in tekrarlanan birimi (Mandal, 2019)	18
Şekil 2.8. Farklı standartlara göre plastiklerin geri dönüşüm kodları (Christensen, 2011)	20
Şekil 2.9. PET atıkların mekanik geri dönüşüm sürecinin şematik gösterimi (Kol, 2021)	22
Şekil 2.10. Geri dönüştürülmüş plastiklerin kalite değerlendirmesinde için temel özellikler. (Vilaplana F. K., 2008b).....	24
Şekil 2.11. PET zincirinin parçalanması ve zincir uzatıcı ile uzatma reaksiyonunun basit gösterimi (Villalobos, 2006)	25
Şekil 2.12. PMDA'nın kimyasal yapısı (Ramírez-Herrera, 2018).....	26
Şekil 2.13. PBO'nun kimyasal yapısı (Ramírez-Herrera, 2018).....	27
Şekil 2.14. CBC'nin kimyasal yapısı (Ramírez-Herrera, 2018)	27
Şekil 2.15. Joncryl® ADR ile PET arasındaki etkileşim (Duarte, 2016).....	29
Şekil 2.16. Zincir uzatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak PET'in molar kütle artışı (Tavares, 2016).....	29
Şekil 2.17. Joncryl® ADR zincir uzatıcısının rPET'in a) çekme mukavemetine ve b) % uzamaya etkisi (Makkam, 2014).....	30
Şekil 2.18 a) Polimer karışım ve b) polimer kompozit yapısı (Toh, 2021)	33
Şekil 2.19. Polimer karışımlarının yapı-özellikleri ilişkisi (Favis, 1999).....	37
Şekil 2.20. LCST ve UCST tipi faz davranışına sahip ikili bir karışımın faz diyagramı (Khan, 2019)	38
Şekil 2.21. Polimer karışımlarında morfoloji gelişiminin ilk mekanizması (Scott, 1995).....	39
Şekil 2.22. Karışmayan polimer karışımların uyumlaştırılması (Ajitha AR, 2020).....	40

Şekil 2.23. Aşı kopolimerlerin çeşitli mimarilerini gösteren simülasyon (Tomić, 2020)	41
Şekil 2.24. PET/PLA karışımlarının faz yapıları. (Gere, 2020)	42
Şekil 2.25. Polipropilenin tekrarlanan birimi (Tripathi, 2002)	43
Şekil 2.26. a) İzotaktik PP, b) sindiyotaktik PP ve c) ataktik PP'nin şematik gösterimi (Asua, 2007)	44
Şekil 2.27. Uyumsuz PP/rPET (70/30) karışımının SEM mikrografı	45
Şekil 2.28. PET ile PP-g-MA etkileşimi	50
Şekil 2.29. PP/PET/PP-MA karışımında PET alanlarında PP kristalizasyonu. (Calcagno, 2008)	55
Şekil 2.30. a) PP/PET/PP-MA ve b) PP/PET/PP-MA/kil ile PET kristalizasyonu (Calcagno, 2008)	55
Şekil 2.31. PP/rPET ve PP/rPETGnP numunelerinin çekme özellikleri (Mantia, 2021).....	56
Şekil 2.32. GNP içeriğinin PET/PP kompozitlerinde dağılım durumu a) düşük GSMH içeriği, b) yüksek içerikteki GSMH örtüşmesi ve c) van Der Waals kuvveti ve $\pi \rightarrow \pi$ çekimi nedeniyle GSMH'lerin yeniden istiflenmesi (Inuwa, 2015).....	57
Şekil 2.33. Grafen nanotabakalarla güçlendirilmiş polietilen tereftalat/polipropilen kompozitlerin şematik gösterimi (Inuwa & .Wong, 2014).....	58
Şekil 3.1. PP-g-MA'nın kimyasal yapısı (Mengual, 2017).....	64
Şekil 3.2. Zincir uzatıcının genel kimyasal yapısı. R1–R5 H, CH3 veya bunların kombinasyonları; R6 bir alkil grubudur ve x, y ve z'nin her biri 1 ile 20 arasındadır. (Dörr, 2020)	64
Şekil 3.3. Irganox® 1010 ve Irgafos® 168'in un kimyasal yapısı (Arias, 2009)	65
Şekil 3.4. PP/PET ve PP/rPET karışımları proses aşamasının şematik gösterimi	67
Şekil 3.5. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme testi.....	68
Şekil 3.6. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme testi	68
Şekil 3.7. PP/rPET kompozitlerinin ekstrüzyon prosesi	71
Şekil 3.8. PP/rPET kompozitlerinin enjeksiyon kalıplama prosesi.....	72
Şekil 3.9. PP/rPET kompozitlerinin darbe testi için kalıplanan numuneleri.....	74
Şekil 3.10. PP/rPET kompozitlerinin darbe testi sonrası kırık deney numuneleri	74
Şekil 3.11. P/rPET kompozitlerinin çekme deney numunelerinin kalıbı	75
Şekil 3.12. PP/rPET kompozitlerinin çekme deney numuneleri	75
Şekil 4.1. rPET ve PP-g-MA örneklerinin FTIR spektrumları	78
Şekil 4.2. PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 örneklerinin FTIR spektrumları	78

Şekil 4.3. Saf PP'nin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi	80
Şekil 4.4. Saf PP'nin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi	80
Şekil 4.5. PP/PET/PP-g-MA0'ın x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	81
Şekil 4.6. PP/PET/PP-g-MA1'in x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	81
Şekil 4.7. PP/PET/PP-g-MA3'ün x1000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	82
Şekil 4.8. PP/PET/PP-g-MA3'ün x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	82
Şekil 4.9. PP/PET/PP-g-MA5'in x1000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	83
Şekil 4.10. PP/PET/PP-g-MA5'in x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	83
Şekil 4.11. PP/PET/PP-g-MA10'un x1000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	84
Şekil 4.12. PP/PET/PP-g-MA10'un x2000 büyütmedeki SEM mikrografi.....	84
Şekil 4.13. PP/rPET/PP-g-MA0'ın x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	85
Şekil 4.14. PP/rPET/PP-g-MA0'ın x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	85
Şekil 4.15. PP/rPET/PP-g-MA1'in x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	86
Şekil 4.16. PP/rPET/PP-g-MA1'in x2000 büyütmede SEM mikrografi	86
Şekil 4.17. PP/rPET/PP-g-MA3'ün x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	87
Şekil 4.18. PP/rPET/PP-g-MA3'ün x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	87
Şekil 4.19. PP/rPET/PP-g-MA5'in x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	88
Şekil 4.20. PP/rPET/PP-g-MA5'in x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	88
Şekil 4.21. PP/rPET/PP-g-MA10'un x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	89
Şekil 4.22. PP/rPET/PP-g-MA10'un x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi.....	89
Şekil 4.23. PP/PET karışımlarının çekme gerilim-gerinim eğrisi.....	92
Şekil 4.24. PP/rPET karışımlarının çekme gerilim-gerinim eğrisi	92
Şekil 4.25. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme mukavemeti grafiği.....	93

Şekil 4.26. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme modülü grafiği	93
Şekil 4.27. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme mukavemeti grafiği	94
Şekil 4.28. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme modülü grafiği	94
Şekil 4.29. Saf PP ve PP/PET karışımlarının DSC ikinci ısıtma termogramı.....	97
Şekil 4.30. Saf PP ve PP/PET karışımlarının DSC soğutma termogramı	97
Şekil 4.31. Saf PP ve PP/rPET karışımlarının DSC ikinci ısıtma termogramı	98
Şekil 4.33. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının HDT grafiği	100
Şekil 4.34. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarının DTG termogramları	101
Şekil 4.35. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarının TG termogramları	101
Şekil 4.36. rPET15/T kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	103
Şekil 4.37. rPET15/T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	103
Şekil 4.38. rPET15/GF/CF/T kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	104
Şekil 4.39. rPET15/GF/CF/T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	104
Şekil 4.40. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı.....	105
Şekil 4.41. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	105
Şekil 4.42. rPET15/GF/CF/ T/CE05 kompozitinin x500 büyütmedeki SEM mikrografı	106
Şekil 4.43. rPET15/GF/CF/ T/CE05 kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	106
Şekil 4.44. rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı.....	107
Şekil 4.45. rPET24/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	107
Şekil 4.46. rPET15/CF/T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	108
Şekil 4.47. rPET15/GF/ T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı	108
Şekil 4.48. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin EDX spekturumu	109

Şekil 4. 49. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompoziti çekme mukavemeti grafiği.....	113
Şekil 4. 50. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompoziti. akma mukavemeti grafiği.....	113
Şekil 4. 51. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin Young's modül grafiği	114
Şekil 4. 52. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin darbe mukavemeti grafiği.....	114
Şekil 4. 53. rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin darbe mukavemeti morfoloji ilişkisi grafiği.....	115
Şekil 4.54. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin VST grafiği.....	119
Şekil 4.55. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin HDT grafiği	119
Şekil 4. 56 rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin iletkenlik grafiği	121
Şekil 4. 57. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin özdirenç grafiği	121
Şekil 4.58. Saf PP ve PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk grafiği.....	123



ZİNCİR UZATICILARIN ELYAF VE DOLGU MADDELERİ İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT)/POLİPROPİLEN KARIŞIMLARININ YAPI VE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ÖZET

Son yıllarda, hammadde kaynakların tükenmesi ve fiyatlarındaki artışlar çevresel ve ekonomik kaygıların hızla artmasına neden olmaktadır. Bu durum, atık miktarının azaltılması ve geri dönüştürülebilir ürünlerin kullanımının önemini arttırmıştır. Özellikle dünya genelinde atık hacmi çok fazla olan tüketim sonrası PET şişe atıklarından katma değeri yüksek endüstriyel ürünlerin tasarlanması ve üretilmesi dikkat çekmektedir. Polipropilen (PP)/geri dönüştürülmüş poli(etilen tereftalat) (rPET) karışımı çevre dostu ve ekonomik olması açısından çeşitli endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Bu çalışmada, talk, cam elyaf ve karbon elyaf karışımı ile PP/rPET karışımının özelliklerini iyileştirmek amaçlanmıştır. Bu kapsamda, PP/rPET karışımları ve çok işlevsel PP/rPET kompozitlerinin hazırlanması iki ayrı bölümde incelenmiştir. İlk olarak, PP/rPET karışımları eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlandıktan sonra enjeksiyonla kalıplanmıştır. Hazırlanan karışımlar çekme testi, eğilme testi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ısı deformasyon sıcaklığı (HDT), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. En iyi mekanik ve termal özellikleri sağlayan PP/rPET kompozisyonu tespit edildi. İkinci aşamada, PP/rPET kompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlandıktan sonra enjeksiyonla kalıplanmıştır. Maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MA) ve Joncryl® ADR birleştirme ajanı olarak kullanıldı. PP/rPET hibrit kompozitlerin mekanik, morfolojik, elektriksel ve termal özellikleri bağlayıcı ajanların etkileri açısından değerlendirildi. Kompozitlerin mekanik özellikleri çekme ve çentikli Charpy darbe testleri ile karakterize edildi. Kompozitlerin morfolojisi ve dolgu maddesinin dağılımı SEM ile değerlendirildi. Kompozitlerin termal özellikleri, DSC, HDT ve Vicat yumuşatma sıcaklığı (VST) testleri ile karakterize edildi. Elektrik iletkenliğinin tespitinde ise, katı iletkenlik testi uygulandı. Sonuç olarak, zincir uzatıcı varlığında yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip çok işlevsel PP/rPET kompozitleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: rPET, PP/rPET, zincir uzatıcı, geri dönüşüm, kompozit



EFFECT OF CHAIN EXTENDERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/ POLYPROPYLENE BLENDS REINFORCED WITH FIBER AND FILLER

ABSTRACT

In recent years, the depletion of raw material resources and the increase in prices have caused environmental and economic concerns to increase rapidly. This situation has increased the importance of reducing the amount of waste and using recyclable products. It draws attention to the design and production of industrial products with high added value, especially from post-consumer PET bottle waste, whose waste volume is very high worldwide. Polypropylene (PP)/ recycled poly(ethylene terephthalate) (rPET) blend has gained much attention as an environmentally friendly and economical material in various industrial applications. In this study, it was aimed to improve the properties of talc, glass fiber and carbon fiber mixture and PP/rPET blend. In this context, PP/rPET blends and the preparation of multifunctional PP/rPET composites were examined in two separate sections. First, PP/rPET mixtures were prepared by melt blending method and then injection molded. The prepared blends were examined by tensile test, bending test, differential scanning calorimetry (DSC), heat deflection temperature (HDT), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM). The PP/rPET composition providing the best mechanical and thermal properties was determined. In the second step, PP/rPET composites were injection molded after being prepared by melt blending method. Maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) and Joncryl® ADR were used as coupling agents. Mechanical, morphological, electrical and thermal properties of PP/rPET hybrid composites were evaluated in terms of the effects of bonding agents. The mechanical properties of the composites were characterized by tensile and notched Charpy impact tests. The morphology of the composites and the distribution of the filler were characterized by SEM. The thermal properties of the composites were characterized by DSC, HDT and Vicat softening temperature (VST) tests. In the determination of electrical conductivity, solid conductivity test was performed. As a result, multifunctional PP/rPET composites with high thermal and mechanical properties were obtained in the presence of chain extender.

Keywords: rPET, PP/rPET, chain extender, recycling, composite



1. GİRİŞ

Günümüzde, metal malzemelere kıyasla sahip oldukları düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, yüksek kimyasal direnci, düşük maliyet, estetiklik, yalıtkanlık ve kolay işlenebilirlik gibi özelliklerin yanı sıra geri dönüşüm avantajı sayesinde polimer malzemeler pek çok endüstriyel uygulamada tercih edilmektedir (Oksuz, 2009; Mantia, 2021; Nakayama, 2018; Ahmadlouydarab, 2020). Özellikle otomotiv sektörü, havacılık, savunma sanayi, denizcilik, uzun ömürlü tüketim mamulleri ve ambalaj sektörünün taleplerini karşılamada sıklıkla tercih edilen polimer malzemeler son kullanıcının istediği özellikleri karşılamak amacıyla çeşitli katkı ve dolgu maddeleri ilave edilerek işlenmektedir (Awaja, 2005; Oksuz, 2009; Adekunle, 2020; Tostar, 2016; Alvarez-del-Castillo, 2022).

Polimer malzemelere yeni özellikler kazandırmak amacıyla tercih edilen yöntemlerden birisi, iki veya daha fazla polimerin fiziksel olarak harmanlanmasıyla hazırlanan polimer karışımlarıdır (Öksüz, 2006; Utracki, 2014; Ajitha AR, 2020). Polimer karışımların dolgu ve elyaf takviyesi ile hazırlanan polimer kompozitleri endüstriyel açıdan dikkat çekmektedir (Mantia, 2021; Tao, 2007; Aparna, 2020; Gaduan, 2022; Mishra, 2018; Subramanian, 2017). Polimer karışım ve kompozitlerinin hazırlanma amaçları arasında maliyeti düşürme, yeni uygulama alanı kazandırma, daha üstün mekanik ve termal özellikler elde etme yer almaktadır (Utracki, 2014; Mishra, 2018; Koysuren, 2010; Gaduan, 2022).

Polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı sektörlerden biri olan otomotiv sektöründe çevre dostu, hafif ve daha yüksek performanslı ürün beklentisini karşılamak için yeni nesil çok işlevli polimer kompozit malzemeler geliştirilmektedir (Alvarez-del-Castillo, 2022). Otomotiv sektöründe, dış ve iç trim parçalarının üretiminde ucuz olması, geri dönüştürülebilmesi ve çeşitli mekanik özellikleri sağlaması açısından polipropilen (PP) esaslı malzemeler oldukça fazla kullanılmaktadır (Alvarez-del-Castillo, 2022; Stewart, 2005). Bu açıdan, yenilikçi uygulamalarda polipropilen (PP)/geri dönüştürülmüş poli (etilen tereftalat) (rPET) karışımları, kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde otomotiv uygulamalarında kullanılma potansiyeli oluşturmaktadırlar (Kuroda, 2020; Nonato, 2016; Lima, 2019; Papadopoulou, 2000; Razak, 2013).

Mühendislik plastiklerinden birisi olan PET iyi kimyasal, fiziksel, mekanik ve bariyer (oksijen ve karbondioksit) özellikleri olan termoplastik poliesterdir (Bałazińska, 2021; Welle F. , 2011; Pinter, 2021). PET, yiyecek ve içecek ambalajları, lif üretimi, tekstil ve film üretimi gibi oldukça geniş uygulama alanına sahiptir (Awaja, 2005; Zhu, 2015a; Calcagno, 2008). PET tüketimi en fazla olan ambalaj malzemesi arasında yer almaktadır (OECD, 2019). PET ambalajlar, diğer ambalaj malzemeleri ile kıyaslandığında hafif olmasının yanında nakliye maliyetlerini düşürme ve bozulabilir malların raf ömrünü uzatma imkanı sağladığı görülmektedir (Sarda, 2022). Hem tüketiminin fazla olması hem de ekonomik olması her yıl ciddi miktarlarda tüketici sonrası PET atığının doğaya bırakılmasını da beraberinde getirmektedir (Awaja, 2005; Kosior, 2020; Christensen, 2011; Abejón, 2020). Nüfus artışı, modernleşme ve teknolojik gelişmelerle birlikte polimerlere olan talep artmaya devam edecektir (Kosior, 2020; Abejón, 2020; Christensen, 2011). Bu nedenle, çevre bilincinin önem kazandığı bugünlerde PET'in geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılmasına yönelik yapılan çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir (Awaja, 2005; Incarnatoa, 2009). PET'in yeniden kullanımı sırasında çoğu uygulama için mekanik özellikleri yetersiz kalmaktadır (Awaja, 2005). PET'in hem kullanımı hem de prosesi sırasında yapısında termal, hidrolitik ve oksidatif degradasyonlar sonucunda molekül ağırlığında düşmeler olduğu gözlemlenmektedir (Awaja, 2005; Welle F. , 2011). PET'in yüksek verimle yeniden kazanılması sırasında zincir uzatıcı ajanlar kullanılarak bu problemlerin engellenmesi sağlanmaktadır (Dimonie, 2012; Awaja ve Pavel, 2005). Zincir uzatıcı ajanlar PET'in uç gruplarıyla doğrudan tepkimeye girerek, polimer zincirlerinin birbirlerine bağlanmasını sağlayıp moleküler ağırlığını artırmaktadır (Dimonie, 2012; Awaja ve Pavel, 2005). Böylelikle, PET'in mekanik özellikleri iyileştirilmektedir.

Plastik endüstrisi için “sürdürülebilirlik” hedeflerinin çoğu, yeni hammaddelerin geliştirilmesine yönelik olup düşük maliyet, yüksek ölçekli üretim ve uygulama alanın gereksinimlerini karşılayacak çevreci malzeme gereksinimlerini karşılamak gerekmektedir (Collias, 2021). Tüketici sonrası plastikleri yüksek değerli uygulamalarda yeniden kullanmak için karışımları ve kompozitleri hazırlanmaktadır. Mühendislik uygulamalarına yönelik iki veya daha fazla polimerin fiziksel bir kombinasyonu olan polimer karışımlardan elde edilen kompozitlerle, belirli

performans ve işleme gereksinimlerini karşılanabilir ve seçkin özelliklere sahip yeni malzemeler geliştirilebilir (Li, 2009; Lin, 2013).

Bu çalışmada, elyaf ve dolgu maddeleri ile güçlendirilmiş PP/rPET karışımlarının yapı ve özelliklerine zincir uzatıcıların etkisi ilk defa incelenmiştir. PP/PET karışımlarının özelliklerinin (karışabilme, kristallenme, erime davranışı ve mekanik özellikler) geliştirilmesine dair çeşitli çalışma bulunurken zincir uzatıcılar ile PP/rPET karışımlarının hazırlanmasına dair kısıtlı çalışma bulunmaktadır (Jahania, 2012; Awaja, 2005; Incarnatoa, 2009; Ahmadlouydarab, 2020; Akshaya, 2020; Mantia, 2021; Kordjazi, 2022; Thumsorn, 2011; Zadhoush, 2007; Inuwa, 2015; Calcagno, 2008; Cavaş, 2019). Tez çalışmasında, döngüsel ekonomi modeline uygun olarak tüketici sonrası PET şişe atıklarının yeniden değerlendirilmesini teşvik ettiği edecek PP/rPET karışımlarının uygulama alanını genişletmek için, polimer matrisi takviye (cam elyaf ve karbon elyaf) ve dolgu maddeleri (talk) eklenerek güçlendirilerek yeni nesil çok işlevli kompozitler geliştirilecektir. Hazırlanan PP/rPET kompozitlerinin yapı ve özelliklerine zincir uzatıcıların etkisi; mekanik, morfolojik, termal ve katı iletkenlik testleri ile incelenecektir.

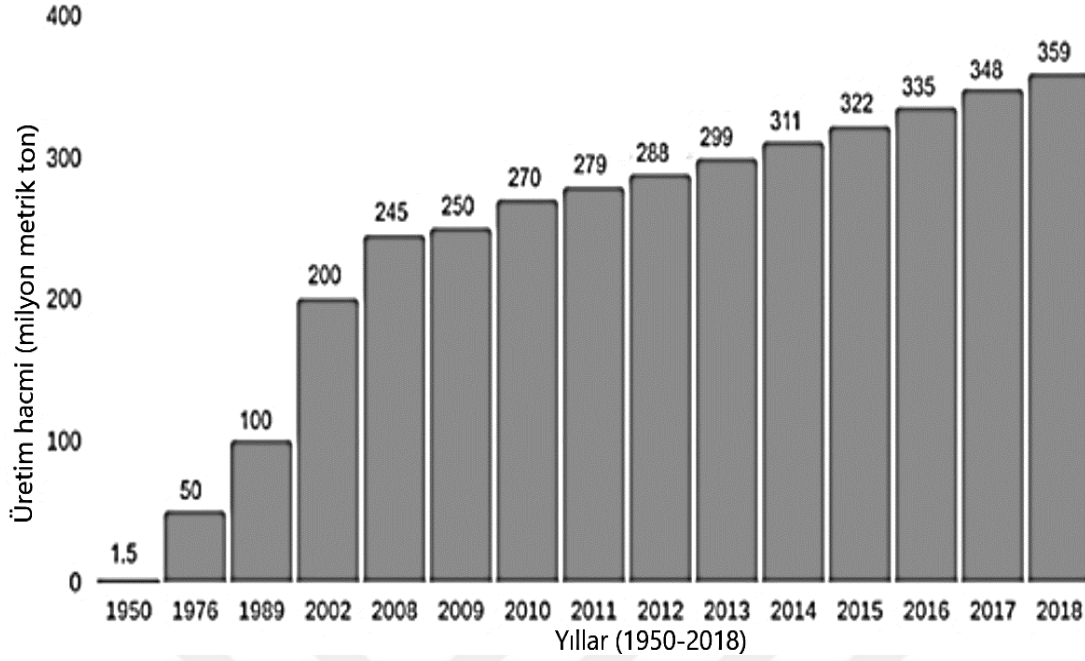


2. GENEL BİLGİLER

2.1. Plastik Atık Yönetimi ve Geri Dönüşüm

Dünya genelinde nüfus, sanayileşme ve kentleşme artarken üretim hızı, hammadde tüketimi, atmosfere salınan CO₂ miktarı, enerji kullanım oranları da artış göstermektedir (Rudolph, 2017). Bunun yanı sıra, üretim ve tüketim hızının artış göstermesi küresel atık sorununu da beraberinde getirmektedir (Christensen, 2011). Atık sorunu artışıyla iklim değişikliği etkileri de artarak ekonomik ve çevresel kaygılara neden olmaktadır (Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2021; Collias, 2021; OECD, 2019; Mısır, 2022; Smol, 2020). Bu nedenle, küresel atık sorununu önleyebilmek ve karşılaşılan zorlukları ortadan kaldırmak adına çevre politika ve stratejilerine yeni düzenlemeler getirilmekte ve atık yönetiminin önemi artırılmaktadır (Collias, 2021; Smol, 2020). Atık yönetimi, atık oluşumunun önlenmesi, kaynağında azaltılması, yeniden kullanılması, özelliğine ve türüne göre ayrılması, biriktirilmesi, toplanması, geçici depolanması, taşınması, ara depolanması, geri dönüşümü, enerji geri kazanımı bertaraf işlemleri sonrası izlenmesi, kontrolü ve denetimi faaliyetlerini kapsamaktadır (Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2018).

Özellikle, plastik atık yönetimi kamuoyunun ilgi odağındadır ve çevre politikasının önemli bir parçasını oluşturur (Tsironi, 2022). Plastikler üretim aşamasında, kaynak verimliliğini artırma açısından büyük potansiyele sahip olmasına rağmen, atık haline gelen çok büyük miktarda plastiğin çevreye bırakılması tüketim ve atık yönetimi aşamasında büyük ölçüde zorluk oluşturmaktadır. (Williams, 2022). Atık sorunu ve yönetimi plastik endüstrisi için çeşitli zorluklar teşkil etmesine rağmen düşük maliyet, hafiflik, dayanıklılık ve çok yönlülük gibi özellikleri sayesinde plastik malzemeler sürekli olarak yüksek talep görüyor (Nikiema, 2022). Plastiklerin üretimi 1950’de 1,5 milyon ton iken 2018’de 360 milyon tona kadar çıkmıştır (Şekil 2.1.) (Shanmugam, 2020). 1950’den 2015 yılına kadar dünya çapında üretilen plastiklerin yalnızca %9’u geri dönüştürülmüştür (Law, 2022). Bu bağlamda, Avrupa Birliği (AB), plastik atık yönetimini iyileştirmek ve yeniden kullanım ve geri dönüşüm gibi çevre dostu kullanım seçeneklerini teşvik etmek için giderek daha katı mevzuatlar getirmektedir (Roosen, 2022). Atık yönetim hiyerarşisi Şekil 2.2.’de verilmiştir.

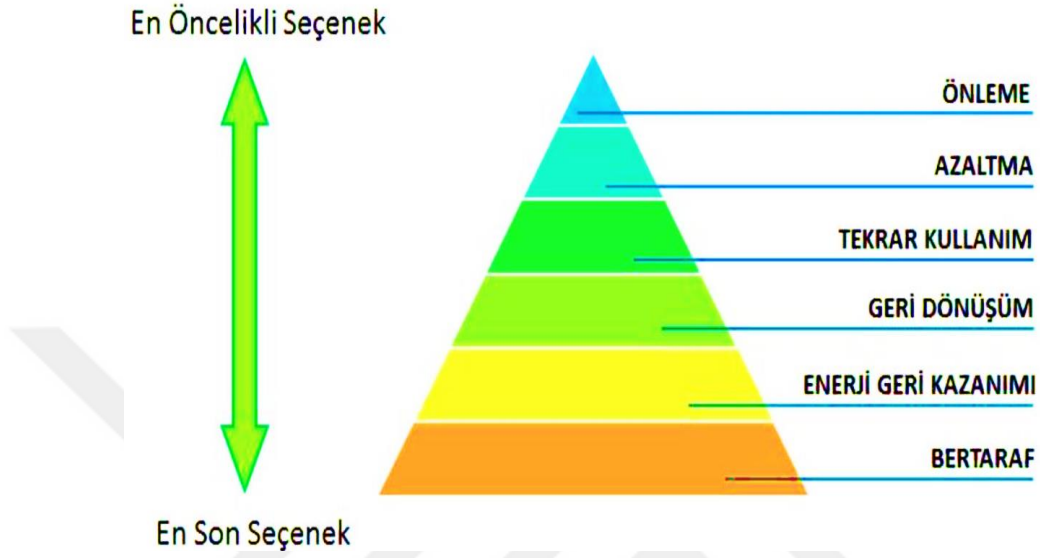


Şekil 2.1. Dünya genelinde 1950-2018 yılları arasındaki plastik üretim hacmi (Shanmugam, 2020)

Ülkemizde ve Avrupa Birliği ülkelerinde katı atık yönetimi hususundaki yeni stratejiler sıfır atık, Avrupa Yeşil Mutabakat ve döngüsel ekonomiye geçiş üzerinedir (Mısır, 2022). Sıfır atık, üretim, tüketim ve hizmet süreçlerinde atık oluşumunun önlenmesi/azaltılması, yeniden kullanıma öncelik verilmesi, oluşan atıkların ise kaynağında ayrı biriktirilerek toplanması ve geri dönüşüm ve/veya geri kazanımının sağlanarak bertarafa gönderilecek atık miktarının azaltılması suretiyle çevre ve insan sağlığının ve tüm kaynakların korunmasını hedefleyen yaklaşımı benimsemektedir (Cevre Sehircilik ve İklim Değişiliği Bakanlığı, 2018).

Avrupa Komisyonu tarafından, 2019 yılında Avrupa Birliği ülkeleri ve vatandaşları için yeni bir büyüme stratejisinin olan Avrupa Yeşil Mutabakat duyuruldu (Seay, 2022). Avrupa Yeşil Mutabakat'ın temel amacı, Avrupa Birliği'ni modern, kaynakları verimli kullanan ve rekabetçi bir ekonomiye sahip, adil ve refah bir topluma dönüştürmektir. Avrupa Komisyonu, 2050 yılında tüm Avrupa Birliği'nde sera gazı net emisyonlarını azaltmak hedeflemektedir. Avrupa Yeşil Mutabakat sürdürülebilir ekonomik büyümeyi ifade etmektedir. Ekonomik büyüme, doğal kaynakların, özellikle gıda ve enerjinin mevcudiyeti ile uyumlu olmalı ve uzun vadede sosyo-kurumsal bir dengeyi koruyabilmelidir. Avrupa Yeşil Mutabakat stratejisinin uygulanmasında Plastik atıkların olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılma sürecinde,

yalnızca çevresel açıdan değil, aynı zamanda ekonomik açıdan da çalışmalar yapılması gerekmektedir. Artan çevresel endişeleri azaltmak ve aynı zamanda plastik talebindeki artışı kolaylaştırmak için, plastik ürün değerini yeniden elde etmeye ve atıkları azaltmaya odaklanan bir modele, yani döngüsel ekonomiye dikkat çekmektedir.



Şekil 2.2. Atık yönetimi hiyerarşisi (Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2018)

2.2. Plastiklerin Geri Dönüşümü ve Döngüsel Ekonomi

Plastiklerin ucuz ve kolay ulaşılabilir çok yönlü malzemeler olması kullanım miktarını artırırken atık miktarının da artışına neden olmaktadır (Bala, 2020). Plastik atıklar kaynağına göre tüketici sonrası atık ve üretim sonrası atık olmak üzere temelde ikiye ayrılmaktadır (Bunjes, 2022). Tüketici sonrası plastik atıklar, çevresel etkileri en aza indirgenmesi istenen atık grubudur. Üretim sonrası atıklar, genellikle üreticiler tarafından kısa bir süre içerisinde geri dönüştürülen atık grubudur (Awaja, 2005). Plastik atık sorunu çözümünde en basit ve kolay olan yaklaşım atıkları düzeli depolamak veya yakmaktır. Düzenli depolama alanlarına gömülen plastik atıklar, hava, su ve toprak kirliliğinin yanı sıra plastik atık sızıntısına katkıda bulunabilir (Benyathiar, 2022). Avrupa genelinde atık yönetiminde geniş bir çeşitlilik söz konusu olup 2014 yılında yaklaşık 8 milyon ton plastik atık düzenli depolamaya tabi tutulmuştur. Belçika, Lüksemburg, Hollanda, Almanya, Danimarka, İsviçre, Avusturya, Norveç ve İsveç'te plastik atıkların %10'dan azı düzenli olarak depolanmaktadır. Plastik atık bertarafında düzenli depolama uygulaması, maliyet ve çevresel etkilerinden dolayı kısıtlanmaktadır. Bir diğer yöntem olan yakma işlemi ise, plastik atıklardan enerji geri

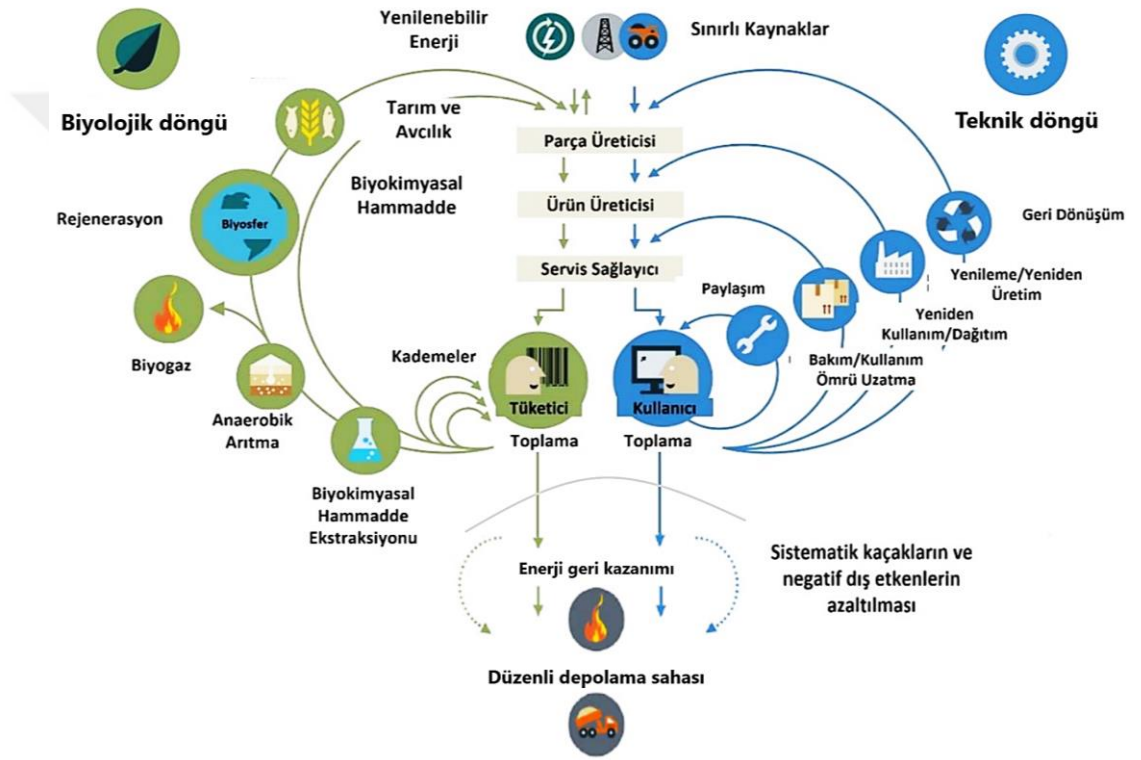
kazanımı sağlamaktadır (Shanker, 2022). Fakat çevresel etkilerinin çok fazla olmasında dolayı son zamanlarda tercih edilmemektedir. PET şişe (1 kg için) yakma, depolama, geri dönüşüm ve üretim prosesinin çevresel etkileri Tablo 2.1.'de verilmiştir. Aynı zamanda, geri dönüşümdeki artışlar yeni ürünleri üretmek için gereken enerjiyi düşürür (Sarda P. H., 2022).

Plastiklerin hem üretim hem de atık yönetiminde çözümler önemli bir konu haline gelmektedir. Plastik atıkları gelişmekte olan ülkelere ihraç etmek, uygun maliyetli olduğu ve atık yönetim tesislerinin plastik atıkları işleme kapasitesi sınırlı olduğu için yaygın bir uygulamaydı. Çin tarafından, 2017 yılında atık yönetimi sorunlarını ve çevresel etkilerini azaltmak için plastik atık ithalatının yasaklanmasıyla birçok ülke atık yönetimi uygulamalarını plastik atıkları geri dönüştürebilecek yerel sisteme yönlendirmek zorunda kaldı (Enfrin, 2022; Gaduan, 2022). Bu bağlamda, plastik sektöründe döngüsel ekonominin önemi dikkat çekmektedir.

Döngüsel ekonomi kavramı, yeniden kullanım, geri dönüşüm ve geri kazanımla minimum malzeme ve enerji kaybı olan bir üretim ve tüketim sistemini ele almaktadır (Kol, 2021). Ürünün döngüsel sürecinde bazen geri dönüşüm, yeniden kullanım ve geri kazanım seçenekleri uygun olmayıp yeşil kimya veya biyoteknolojiye dayalı bazı dönüştürme seçeneklerinin uygun olabilir (Ghisellini, 2016). Bu bağlamda, döngüsel ekonomi, Ellen MacArthur Vakfı'nın 'biyolojik' ve 'teknik' akışları ayrı döngüler olarak tanımlayan kelebek diyagramı tarafından şekillendirilir (Velenturf, 2019). Döngüsel ekonomi kelebek diyagramı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir (Mısıır, 2022).

Döngüsel ekonomi, yalnızca daha uygun atık yönetimine yönelik bir yaklaşım olarak düşünülmemelidir. Döngüsel ekonomi aslında, başlangıcından bu yana, çevrenin temel rolünü, işlevlerini ve çevre ile ekonomik sistem arasındaki etkileşimi kabul eden ekonomik bir modeldir. 2014 yılında AB tebliği ile duyurulan döngüsel ekonomi modeli kaynağından hammaddeyi “al-üret-kullan-at” sistemine dayalı doğrusal ekonomi modelinden, atıkların değerli bir kaynak haline geldiği dairesel bir ekonomi modeline geçişi benimsemektedir. Şekil 2.4.'te doğrusal, geri dönüşüm ve döngüsel ekonomi modellerinin işleyişinin şematik gösterimi verilmiştir (Collias, 2021). Günümüzde, her ne kadar plastik atık yönetimi stratejileri değiştirilerek döngüsel model ile yönetilmek üzere planlansa da plastikler için halen doğrusal ekonomik modeli hakimiyetini korumaktadır. Doğrusal ekonomi, faydalı ürün ömrünün sonunda

atık akışına girer büyük olasılıkla depolama sahasında veya doğal ortamda birikir. Doğrusal ekonomi modelinde, üretim ve tüketim süreçlerinin sonucu olarak ortaya çıkan atıklardan enerji veya hammadde gibi kaynakların geri kazanımı söz konusu değildir (Collias, 2021; Bakker, 2021; Kol, 2021). Örneğin; döngüsel ekonominin hedeflerinden birisi enerji geri kazanımıdır. Özellikle karışık plastik atıkların enerji kazanımı yoluyla bertaraf edilmek için yakılması döngüsel ekonominin bir parçası değildir. Bu durum, çevreye önemli ölçüde zarar veriyor (Collias, 2021; Bakker, 2021; Kol, 2021).

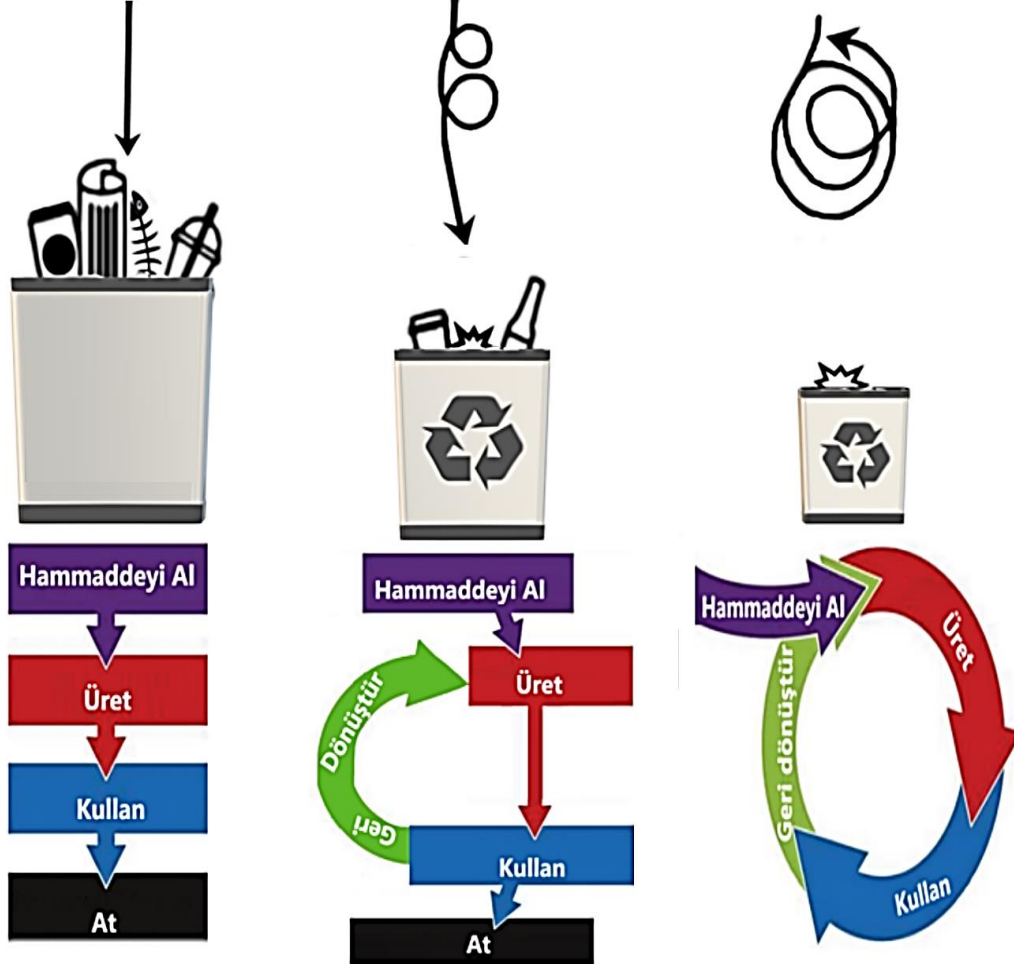


Şekil 2.3. Döngüsel ekonomi ilkelerinin kelebek diyagramı (Bakker, 2021)

Döngüsel ekonomi ve Avrupa Yeşil Mutabakat stratejisinin uygulanmasında AB ülkelerinde plastik sektörü kaynaklarının yönetiminin önemini ortaya koymaktadır. Plastik atıkların olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılma sürecinde, yalnızca çevresel açıdan değil, aynı zamanda ekonomik açıdan da çalışmalar yapılması gerekmektedir. Artan çevresel endişeleri azaltmak ve aynı zamanda plastik talebindeki artışı kolay bir şekilde karşılamak için, plastik ürün değerini yeniden elde etmeye ve atıkları azaltmaya odaklanan bir modele, yani döngüsel ekonomiye dikkat çekmektedir. Döngüsel ekonomi kavramı, plastikler açısından yeniden kullanım, geri dönüşüm ve

geri kazanım sayesinde minimum malzeme ve enerji kullanımı olan bir üretim-tüketim sistemini ele almaktadır.

Doğrusal ekonomi Geri dönüşüm ekonomisi Döngüsel ekonomi



Şekil 2.4. Doğrusal ekonomi, geri dönüşüm ekonomisi ve döngüsel ekonominin şematik gösterimi (Collias, 2021)

2.3. Plastik Sektöründe Sürdürülebilirlik

Plastikler günlük hayatımıza getirdiği kolaylıklara rağmen, fosil yakıtların tükenmesi, küresel ısınma ve çevre kirliliği özellikle okyanuslardaki kirlilik gibi kaygılara neden olmaktadır. Endişe verici bir şekilde, bugün okyanuslarımızda 150 milyon ton plastik atık bulunduğu tahmin ediliyor ve bunun 2025 yılına kadar mevcut oranlarda 250 milyon tona çıkması bekleniyor (Kosior, 2020). Enerji verimliliği ve yenilenebilir kaynakların kullanımı ile geri dönüşüm, genellikle sürdürülebilir kalkınmanın temel unsurlarından biri olarak kabul edilir.

Sıfır atık, Avrupa Yeşil Mutabakat ve döngüsel ekonominin temeli, sürdürülebilir kalkınmadır. Sürdürülebilir kalkınma, incelenen bir ekonominin, sektörün veya bireysel endüstriyel sürecin ekonomik, çevresel, teknolojik ve sosyal yönlerinin ve tüm bu yönler arasındaki etkileşimin dengeli ve eşzamanlı olarak dikkate alınmasını gerektirir (Ghisellini, 2016).

Avrupa Yeşil Mutabakat eylem planının, plastikler için sürdürülebilirliği teşvik etmek amacıyla tek kullanımlık plastik tercih edilmesi ve plastik atıkların azaltılması, döngüsellüğün iyileştirilmesi, yeniden kullanım ve geri dönüşümün artırılması gibi hedefleri bulunmaktadır (Tsochatzis, 2022). Daha sürdürülebilir kaynak yönetiminde, Avrupa Yeşil Mutabakat stratejisi döngüsel ekonomi modelinin uygulanması bağlamında stratejik bir hedef olarak belirtilmiştir. Döngüsel ekonomi ilkeleri arasında hammadde kaynaklarının daha verimli bir şekilde kullanılması ve herhangi bir atık akışından geri dönüştürülmesi ve geri kazanılması dikkat çekmektedir. Plastik malzemelerin döngüsel sürecindeki temel amacı, malzeme verimliliğini artırmaktır. Ürün başına en az miktarda işlenmemiş malzeme kullandığında veya bir birim işlenmemiş malzeme başına maksimum ürün miktarını sunduğunda malzeme açısından verimlilik sağlanır. Döngüsel ekonomi modelleri veya stratejileri arasında biyo-tabanlı, yenilenebilir ve geri kazanılmış malzeme kullanımını, atıkları ikincil hammaddelere geri dönüştürme, ürün ömrünü uzatma, yeni ürün talebini azaltmak, ürünler yerine hizmetlerin pazarlanması modeli önerilmektedir (OECD, 2019).

Tablo 2.1. PET şişe (1 kg için) prosesinin çevresel etkisi (Sarda P. H., 2021)

Proses	Enerji gereksinimi (MJ)	Emisyon (g)	Sera gazı (kg CO ₂ -eşd)
Saf PET üretimi	83.80	2433.20	2.35
Atık geri dönüşümü	27.10	170.25	0.98
Atık depolama	60.00	2177.78	44.65
Atık yakma	32.50	2019.65	1.95

Günümüzde ekonomik ve sosyal beklentilerin yanı sıra Avrupa Birliği direktifleri kullanılabilecek ambalaj malzemelerinin miktarını sınırlandırmakta ve geri dönüşüm oranlarını kontrol etmektedir (Gere, 2020). Plastiklerin yaygın olarak kullanıldığı inşaat, otomotiv, elektrikli ve elektronik ve tarım gibi tüm sektörlerdeki tüketici sonrası atıklarının geri dönüşümü hayati önem taşımaktadır (Tostar, 2016; Nikiema, 2022; Adekunle, 2020). Ayrıca, ambalaj sektörü plastik atıkların geri dönüşümünde en büyük talebe sahiptir. Bu durumun nedeni ise, ambalaj malzemelerinin çok kısa ömürlü olması ve ömürlerinin sonunda büyük miktarda plastik atık oluşturmasıdır (Kuzmanović, 2021). Örneğin; ABD'de her saat 3 milyon su şişesi kullanılmakta ve %30'dan daha azı geri dönüştürülmektedir; ortalama 12 dakika boyunca her dakika bir milyon plastik poşet kullanılıyor (Williams, 2022). Plastik ambalaj üretim ve tüketim miktarlarının artmasının sonucunda plastik atık miktarının da artışı bazı çevrecileri plastiklerin tamamen yasaklanması yönünde çalışmalara yapmasına neden olmaktadır (Roosen, 2022). Modern toplum ihtiyaçlarının çoğunu plastik esaslı malzemelerden karşılar bir duruma geldiği günümüzde plastiklerin kullanımının yasaklanması gerçekçi bir yaklaşım değildir. Plastiklerin tamamen yasaklanması ile küresel atık sorununu tamamen ortadan kaldıracı olduğu düşünülmemelidir (Kuzmanović, 2021).

Plastik ambalajlara alternatif olarak cam veya metalden yapılmış ambalajların da çevresel etkisinin azaltılmasına ilişkin olarak ambalaj atığı yönetimi yeterli olması gerekmektedir. Avrupa genelinde farklı ambalaj atığı toplama sistemleri ve geri dönüşüm teknolojileri yürütülmektedir. Avrupa Birliği, plastiklerin seçici olarak toplanması ve geri dönüştürülmesi için gereksinimler getirmiştir (Bałazińska, 2021). Seçici atık toplama için bir alternatif veya tamamlayıcı seçenek olan belirli türdeki içecek ambalajları için bir depozito-iade sistemidir (Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2021). Bu sistemde, öncelikle ambalajlı ürüne satın alınma esnasında, verimsiz atık yönetimi veya çevreyi kirletici bertaraf potansiyelini yansıtan bir ek ücret uygulanır. Ardından, atık ambalajı sisteme iade eden kişiye, ürünü satın alma esnasında alınan ek ücretin bir kısmını kapsayan bir indirim sağlanır. Bu yaklaşım, atık yönetimini finanse etmeyi, aynı zamanda geri kazanım oranlarını artırmayı ve belirli malzemeleri karma atık akışından uzaklaştırmayı, depolamayı ve çöp miktarını azaltmayı amaçlamaktadır (Abejón, 2020). Finlandiya, Hollanda, Danimarka, Almanya, İsveç veya Norveç gibi ülkeler tarafından yiyecek ve içecek ambalajlarının atıklarının yönetiminde depozito-iade sistemi başarılı bir şekilde

gerçekleştirmektedir (Bala, 2020). Ülkemizde de belirli ambalaj türleri için depozito-iade sistemi uygulamaları başlatılmıştır.

Plastiklerin geri dönüşüm oranları, plastik türlerine bağlı olarak ülkeler arasında farklılık göstermektedir (Shanker, 2022). Avrupa'da geri dönüşüm için toplanan tüketici sonrası plastik atık miktarı 2006'dan 2018'e kadar %92 artış gösterdi. 2018 yılında Avrupa'da 29.1 milyon ton tüketici sonrası plastik atık toplandı ve bunların yalnızca %32'si mekanik geri dönüşüme, %43'ü enerji geri kazanımına ve %25'i düzenli depolama sahasına gönderildi. Avrupa Komisyonu, 2025 yılına kadar toplanan tüm plastik ambalaj atıkları için %50 ve 2030 yılına kadar %55 oranında geri dönüşüm hedefi belirlemiştir (Uslu, 2021). Plastikler için onaylanmış geri dönüşüm süreçlerinin çoğu, yalnızca AB yönetmeliklerine değil, aynı zamanda ülkelerde mevcut olan ulusal mevzuata da uyması hedeflemektedir (Tsochatzis, 2022). Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliğine göre; sıfır atık yaklaşımı temelinde doğal kaynakların korunması ve verimli kullanımı ile sürdürülebilir çevre ve sürdürülebilir kalkınma amaçlarına uyumlu üretimin sağlanması ve atık miktarının azaltılması amacıyla ambalaj atıklarının oluşumunun önlenmesi, atık oluşumunun kaçınılmaz olduğunda ise öncelikle yeniden kullanılması, geri kazanılması ve enerji kaynağı olarak kullanılması sureti ile bertaraf edilecek atık miktarının azaltılması esastır. Ambalaj atıklarının öncelikle maddesel geri dönüşümün sağlanması esas olup maddesel geri dönüşümün ekonomik ve teknik nedenlerle mümkün olmaması durumunda enerji kaynağı olarak kullanımı son tercih olmak üzere diğer geri kazanım işlemleri uygulanır. Geri kazanımı mümkün olmayan ambalaj atıkları bertaraf edilir (Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 2021).

Plastik atıkların yönetimi, yeniden kullanım ve geri dönüşüm seviyelerinin düşük kalması ekonomide değer kaybına neden olmaktadır. Plastik atık bertarafında ekonomik ve çevresel perspektifleri sürdürülebilir bir şekilde bütünleştirmeyi hedefleyen döngüsel ekonominin benimsenmesi gerekmektedir (Karayılan, 2021). Plastikler döngüsel ekonominin bir parçası olarak sürdürülebilirliği teşvik etme açısından önemli bir rolü üstlenmektedir (Shanker, 2022). Plastik ürünleri onararak, yeniden kullanarak ve hatta yeniden üreterek geliştirmek, daha az ürünün atık ürün akışına geçmesine yardımcı olacaktır. Plastik atıklardan yüksek katma değerli ürün elde etmenin en etkili yolu tartışılmaz geri dönüşümdür. Bu sayede, plastik üretimi ve

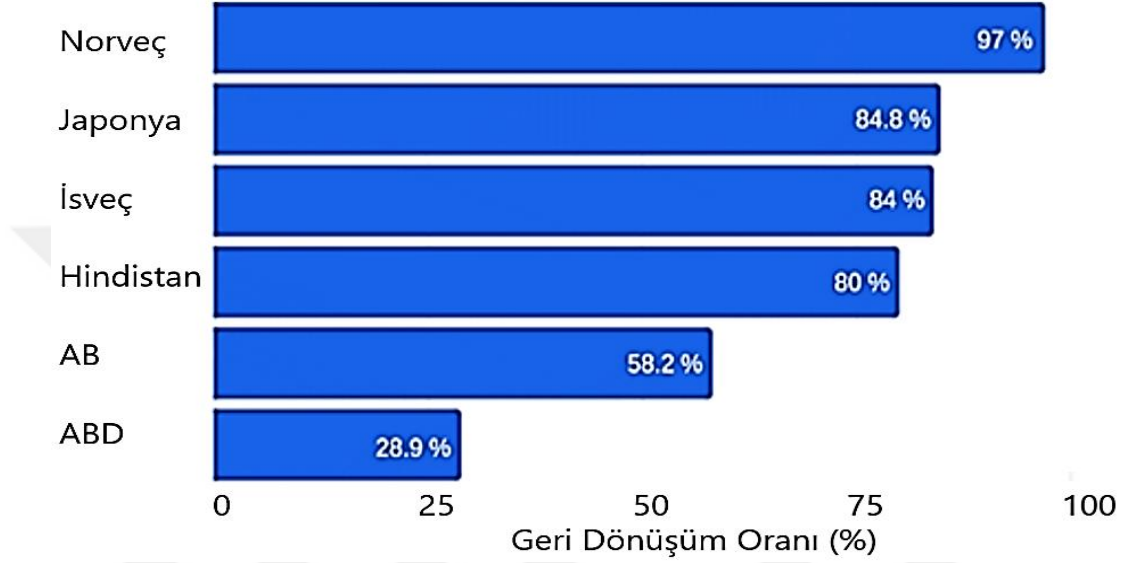
tüketiminin çevresel etkileri önemli ölçüde azaltabilir. Plastiklere yönelik sürekli artan talebin sürdürülebilir bir şekilde karşılanmasında hem plastik sektörünün içinden hem de sektör dışından paydaşlar ile döngüsel tedarik ve kaynak geri kazanım modelleri oluşturarak sağlanabilir (Shanker, 2022). Avrupa çapında plastik ambalaj döngüsel tedarik ve kaynak geri kazanımına ilişkin stratejisinde plastik atıkları sektörler arası değerlendirilmeye teşvik etmek, plastik atıkların geri dönüşümündeki verimlilik artırmak ve biyo-bozunur plastik kullanmak yer almaktadır (Sousa, 2021).

Avrupa Yeşil Mutabakatı ile geri dönüştürülmüş PET ürün ve malzemelerin önemi artmıştır. PET hafiftir ve nakliye maliyetlerinin düşürülmesine ve bozulabilir malların raf ömrünün uzatılmasına önemli ölçüde katkıda bulunur. PET şişe ambalajlar arasında dünya çapında en çok geri dönüşüm hacmine sahip polimerdir (Rudolph, 2017). Atık PET'in azaltılmasına, geri dönüşümüne ve yeniden kullanımına teşvik etmek için önemli çabalar sarf edilmektedir. 2017-2018 yılında ülkelere göre PET geri dönüşüm oranları Şekil 2.5.'te verilmiştir (Shanmugam, 2020) Birçok ülke, PET şişelerin kullanımı ve geri dönüşümü ile ilgili düzenlemeler yapmıştır (Mandal, 2019). Avrupa Komisyonu tek kullanımlık plastik kullanımını minimize etme çalışmalarında Plastik Ürünlerin Çevre Üzerindeki Etkisinin Azaltılması 2019/904 sayılı Direktifi'nde PET şişe üretiminde 2025 yılına kadar en az %25 oranında 2030 yılına kadarsa en az %30 oranında geri dönüştürülmüş PET kullanılması gerektiği yayınlamıştır (Mısır, 2022; Guclu, 2021).

Döngüsel ekonomi ve sürdürülebilirlik bağlamında, çeşitli hizmet ve ürünlerin çevresel performansı önemli bir husustur. Döngüsel ekonomide, plastiklerin geri dönüşümü genellikle ikincil hammaddelerden üretilen ürüne göre kapalı döngü ve açık döngü olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Kapalı döngü geri dönüşüm, geri dönüştürülmüş plastikler, geri kazanıldıkları saf plastik ile aynı ürünü üretmeyi kapsar. Bu yöntem ile üretilen yeni plastik ürün, tamamen geri dönüştürülmüş plastikten olabilir veya geri dönüştürülmüş plastikten ile işlenmemiş plastik ile bir karışım da oluşturulabilir. Böylelikle, plastik ürünün geri dönüştürülmesine devam etmeyi ve geri kazanılan malzemesinin aynı oranda eklenmesini sağlar. Bu, yöntem daha çok PET şişe atıklarından yeniden PET şişe üretimi için yaygın bir geri dönüşüm uygulamasıdır. Açık döngü geri dönüşüm ise, geri dönüştürülmüş plastikler, geri kazanıldıkları üründen farklı bir ürün üretmeyi kapsamaktadır. Bu, yeni uygulama PET şişeden

tekstil elyafı imalatını içermektedir. (Ragaert, 2017). PET'in geri dönüşümünde dikkat edilmesi gereken üç ana faktör vardır (Oromiehie, 2004) :

- i. atıkların toplanması
- ii. geri dönüşüm süreci
- iii. geri dönüşümün son ürünü için bir pazar olması



Şekil 2.5. 2017-2018 yılları arasında PET geri dönüşüm oranı (Shanmugam, 2020)

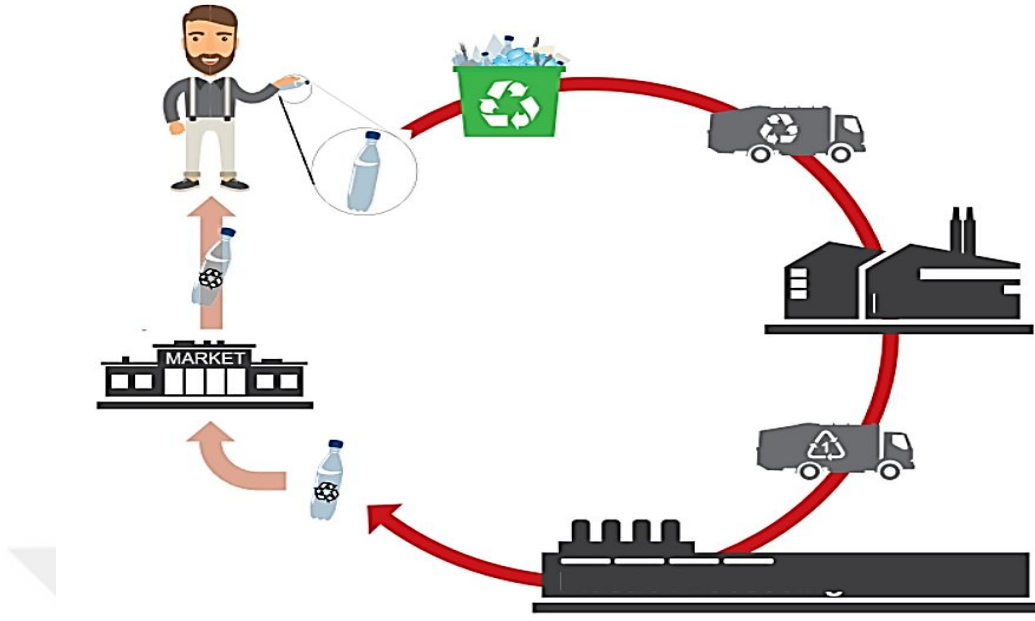
Döngüsel ekonomi ve sürdürülebilirlik amacıyla belirli bir ürün için plastik seçiminin her zaman özelliklerinin yanı sıra geri kazanım ve yaşam sonu sürecine göre yapılması gerekmektedir (Demets, 2021). Bir ekonomik sistem içinde döngüyü kapatan üretim modellerinin benimsenmesini teşvik ederek döngüsel ekonomi, çevre ve toplum arasında daha iyi bir denge ve uyum sağlamak için kentsel ve endüstriyel atıklara özel olarak odaklanarak kaynak kullanımının verimliliğini artırmayı amaçlamaktadır. Ürün ve hizmetlerin yaşam döngüsü boyunca çevresel etkileri, stratejik çevresel değerlendirme (SEA), çevresel risk değerlendirmesi (ERA), malzeme akış analizi (MFA), maliyet-fayda analizi (CBA) ve ekolojik ayak izi (EF) yöntemi ve yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) gibi çeşitli yöntemler yardımıyla ölçülebilir (Wasewar, 2022). Yaşam döngüsü değerlendirmesi, ürün yaşam döngülerinin ve teknolojik süreçlerinin yanı sıra atık yönetim sistemleri ve atık bertaraf süreçlerinin çevresel etkilerini değerlendirmek için umut verici ve popüler yöntemdir. LCA, bir ürün sisteminin ömrü boyunca hammadde çıkarma ile başlar ve kullanım ömürlerinin sonunda elden çıkarmaya kadar devam eden yaşam döngüsü için çevresel faydaların

ve ödünlerin kapsamlı, nicel değerlendirmelerini yapmak için kullanılan bilimsel bir yöntemdir (Sarda P. H., 2021). Bu konuda çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Son yıllarda, sürdürülebilirlik üzerine yapılan araştırmalarda PET'in yaşam döngüsü değerlendirmesine odaklanmaktadır. Araştırmacılar tarafından, karbon elyaf ile güçlendirilmiş PET/PP karışımlarının kullanımıyla ilişkili çevresel etkiyi ölçmek için bir yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) raporlanmıştır (Gaduan, 2022). Literatürde yapılan bir çalışmada, yaşam döngüsü değerlendirmesi metodolojisini kullanarak tüketilen ve bertaraf edilen cam şişe (300 ml), alüminyum kutu (330 ml) ve PET şişe (2000 ml) içecek ambalajlarının potansiyel çevresel etkileri malzeme türüne göre karşılaştırmıştır. Yaşam döngüsü değerlendirmesinde, bu ambalaj türleri arasında 2000 ml PET şişelerinin en az çevresel etkiye sahip olduğu bulunmuştur. 330 ml Al içecek kutularının PET şişelerden sonra ikinci sırada geldiği ve 300 ml'lik cam şişelerin ise en yüksek çevresel etkiye sahip olduğu raporlanmıştır. Bu ambalaj malzemelerine ilişkin çalışmanın sonuçları Tablo 2.2'de özetlenmiştir (Saleh, 2016).

Tablo 2.2. Ambalaj malzemelerinin yaşam döngüsü değerlendirmesi (Saleh, 2016)

Ambalaj türü	Tüketilen enerji (MJ)	Tüketilen su (m ³)	Katı atık (kg)	Sera gazı (kg CO ₂ -eşd)
300 ml cam şişe	9266.30	9.228	721.4	640.66
330 ml Al kutu	12230.60	28.80	43.62	80.32
2000 ml PET şişe	334.40	2.236	24.16	16.91

Pinter ve diğ. (2021), PET şişeyi tekrar tekrar kullanmayı amaçlayan bir geri dönüşüm döngüsü üzerinden gerçek hayattaki endüstriyel süreçleri bir laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. %75 rPET ve %25 işlenmemiş PET oranında harmanlanarak hazırlanan rPET/PET karışımından üretilen PET şişenin kalitesini on bir kapalı döngüde süresiz olarak koruyabileceğini raporlamıştır. Şekil 2.6'da bir PET şişenin kapalı döngü süreci şematik olarak gösterilmiştir (Rudolph, 2017).



Şekil 2.6. PET şişeye ait kapalı döngü sürecinin şematik gösterimi (Rudolph, 2017)

Benavides ve diğ. (2018), hem fosil yakıt tüketimi hem de sera gazı emisyonları açısından biyo-esaslı PET ve geri dönüştürülmüş PET şişelerin çevresel açıdan ticari PET şişelere göre daha avantajlı olabileceğini tespit etmiştir. PET şişe üreticileri, şişe üretimlerine rPET dahil etmeye giderek daha fazla çabılıyor. Kapalı döngü geri dönüşüm ile PET şişe atıkları hammadde olarak kullanılarak yeni PET şişelerin üretimi yapılmaktadır. Ayrıca, literatürde atık PP veya PET'in endüstriyel ölçekte plastik boru imalatında rekabetçi mekanik özelliklere sahip olması açısından üretime saf hammaddenin yerine kullanılabileceği raporlanmıştır (Matias, 2020).

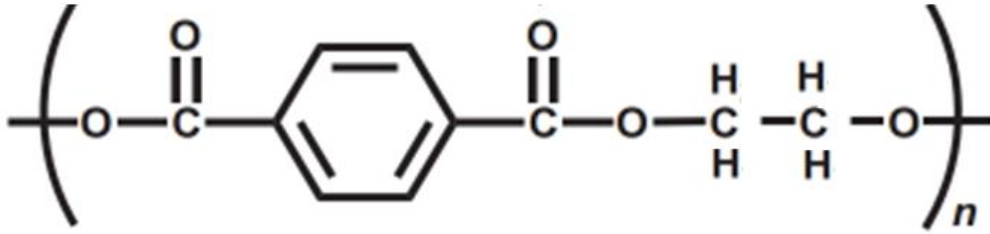
2.4. Poli(Etilen Tereftalat)'ın Geri Dönüşümü

2.4.1 Poli(etilen tereftalat)'ın yapı ve özellikleri

Mühendislik plastikleri sınıfında yer alan poli(etilen tereftalat) (PET) bir termoplastik poliesterdir (Sinha V. P., 2008; Fernández-Menéndez, 2022). PET'in kimyasal yapısı etilen tereftalat grubunun tekrarlanan birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.7). Ana zincir üzerinde tekrarlanan biriminde ester bağları bulunduran PET, yaygın olarak, tereftalik asit ile etilen glikol polimerizasyonu sonucu elde edilir. Mükemmel gaz (oksijen ve karbondioksit) ve nem bariyeri ve yüksek mukavemet özellikleri PET'e ticari olarak değer katmaktadır (Papadopoulou, 2000; Guclu, 2021). Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan PET ambalaj ve tekstil sektörünün yanı sıra

otomotiv, elektronik ve tıp sektörü tarafından tercih edilen bir polimerdir (Sousa, 2021; Fernández-Menéndez, 2022).

PET gerek mühendislik uygulamalarında gerekse ambalaj uygulamalarında üstün fiziksel ve mekanik özellikleri sayesinde en yaygın kullanılması katı atık sorununu da beraberinde getirmiştir (Bałazińska, 2021). PET'in üretim ve tüketim hacminin hızla artması geri dönüşümünün önemini artırmaktadır. PET atıkları üretim sonrası ve tüketici sonrası olarak iki şekilde oluşmaktadır (Welle F. , 2011; Franz, 2022). Özellikle tüketici sonrası oluşan atık PET'in geri dönüşümü sosyo-ekonomik bir gerekliliktir. Son zamanlarda sanayide çevre bilincinin önem kazanmasıyla geri dönüştürülmüş PET kullanımına olan ilgiyi artmıştır.



Şekil 2.7. PET'in tekrarlanan birimi (Mandal, 2019)

Hem rPET'in hem de saf PET'in uygulama alanları ve proses türü belirlenirken içsel viskozite (IV) değeri dikkate alınır (Tablo 2.1). PET'in IV değeri molekül ağırlığı ile ilişkidir. Yüksek IV değerine sahip olan PET düşük IV değerine sahip PET'e kıyasla moleküler ağırlığına sahiptir (Welle F. , 2011). PET yaygın olarak ambalaj sektöründe su ve içecekler şişe üretiminin yanında yağ, sirke, deterjan ve ev kimyasalları gibi diğer uygulamalar için şişe üretiminde de kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde 2021 yılında tek kullanımlık içecek ambalajlarının %44.7'sini PET şişeler oluşturuyordu (Benyathiar, 2022). PET şişelerin yarattığı çevresel yükleri önemli ölçüde azaltacak atık bertaraf seçeneklerinin belirlenmesinde geri dönüşümün önemi artış göstermektedir. PET şişe atıklarının geri dönüştürülmesi, gerekli saf malzemeleri işlemek için gereken yüksek enerji girdileri, geri dönüşüm süreci adımlarının enerji ihtiyaçlarını büyük ölçüde aştığından, yaşam döngüsü boyunca gereken enerjiyi önemli ölçüde azaltabilir. Düzenli depolama ve yakma yerine geri dönüşüm tercih edilerek sera gazları azaltılabilir. Mekanik geri dönüşüm yöntemi PET şişe atıklarının geri dönüştürülmesinde çevresel açıdan en çok tercih edilen yöntemdir.

Tablo 2.3. Uygulama alanına göre PET'in içsel viskozite (IV) değerleri

İçsel viskozite (dl/g)	Uygulama alanı	Kaynaklar
0.40-0.70	Tekstil elyafı	(Awaja, 2005; Welle F., 2011)
0.72-0.98	Teknik Tekstil	(Elamri, 2017)
0.70-1.00	Termoform	(Elamri, 2017)
0.70-0.78	Su şişesi	(Elamri, 2017)
0.73-0.80	Gazlı içecek şişeleri	(Awaja, 2005)

PET'in geri dönüşümü yöntem olarak birincil geri dönüşüm, ikincil geri dönüşüm, üçüncül geri dönüşüm ve dördüncül geri dönüşüm olmak üzere dört sınıfa ayrılmaktadır (Forrest, 2016). Birincil geri dönüşüm, atık PET'in toplanması, parçalanması, granül haline getirilmesi ve hammadde olarak tekrar elde edilme süreci olup en çok bilinen ve tercih edilen mekanik geri kazanım yöntemidir (Sinha V. P., 2008). İkincil geri dönüşüm, atık PET'in mekanik geri kazanım yöntemidir. Bu yöntemde, birincil dönüşüme uygun olmayan atık PET'in diğer polimerlerle karıştırılarak daha ucuz ve düşük kalitede ürünlerin elde edildiği yöntemdir (Forrest, 2016). Üçüncül geri dönüşüm, atık PET'in kimyasal tepkimeler ile geri kazanıldığı yöntemidir. Bu yöntemde, atık PET monomerlere ya da oligomerlere parçalanarak kimyasal yolla geri kazanılır. Kimyasal geri dönüşüm yöntemine kıyasla PET'in mekanik geri dönüşümü daha kolay olup düşük işletme yatırımı gerektiren bir süreçtir. Bunun yanı sıra, mekanik geri dönüşüm prosesinin çevresel etkileri daha azdır (Forrest, 2016). Dördüncül geri dönüşüm, PET atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan ısı enerjisinin değerlendirilmesidir. Başka bir deyişle, enerji geri kazanım yöntemidir. Yakma yöntemi, çevresel etkilerinden dolayı PET'in geri dönüşümü açısından pek tercih edilmemektedir (Sinha V. P., 2008; Seay, 2022). Plastiklerin tanımlanması için kodlar belirlenmiştir. Plastiklerin geri dönüşüm kodları Şekil 2.8.'de verilmiştir. (Christensen, 2011). PET'in geri dönüşümü için "1" kodu kullanılmaktadır.

PET malzemeler "aktif yaşam" sırasında kesme, çekme, burulma ve sıkıştırma gibi mekanik kuvvetlere maruz kaldığından dolayı degradasyona uğrayabilir. Ayrıca, PET şişe atıkları yeniden işleme veya geri dönüşüm sürecinde çeşitli degradasyonlara uğramaktadır. Parçalama, öğütme veya ekstrüzyon işleme nedeniyle PET çok güçlü

mekanik kuvvetlere maruz kaldığında zincir kırılması meydana gelir. Bu durum, PET'in mekanik degradasyonu olarak bilinir ve polimerin ortalama moleküler ağırlığını azaltır. PET'in mekanik degradasyon sonucunda yapısal ve fiziksel özellikleri değişmektedir. Ayrıca, rPET'in mekanik olarak geri dönüşümü sırasında yapısındaki degradasyonlar, mekanik özelliklerde kayıplara ve geri dönüşüm düşük veriminin düşmesine neden olmaktadır (Welle F. , 2011). Bu durum, geri dönüştürülmüş PET'in kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, geri dönüştürülmüş PET'in yapısal ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla vakum sistemleri ve zincir uzatma gibi farklı yöntemler tercih edilmektedir (Welle F. , 2011). Zincir uzatma yöntemi, PET'in mekanik geri dönüşümünde molekül ağırlığının artırılmasını ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi sağlamaktadır (Awaja, 2005).

	CEN WI 261 070	97/129/EC	APME	SPI
PET		1 PET		
HDPE		2 HDPE		
PVC		3 PVC		
LDPE		4 LDPE		
PP		5 PP		
PS		6 PS		
Diğer		7-19		

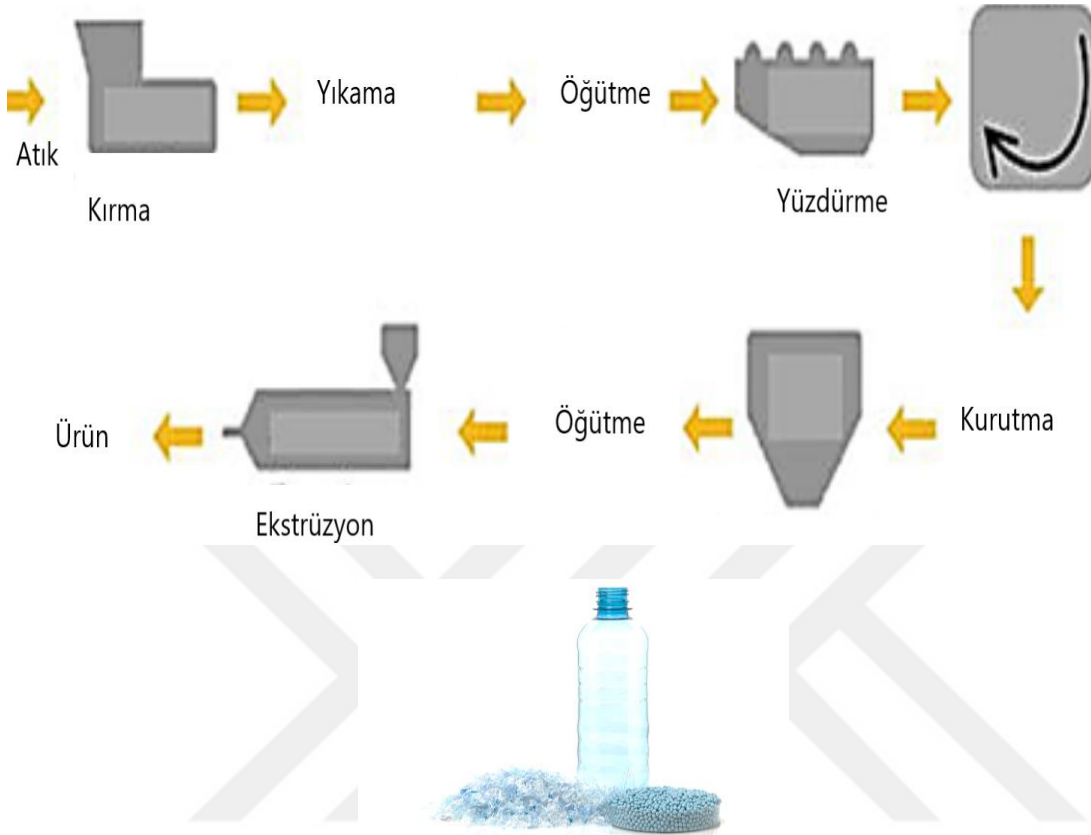
Şekil 2.8. Farklı standartlara göre plastiklerin geri dönüşüm kodları (Christensen, 2011)

2.4.2. PET'in mekanik geri dönüşümü

Polimerlerin mekanik geri dönüşümü, hammadde kaynaklarının kullanımının azalması, hammaddenin üretiminde enerji tasarrufu ve çevresel etkilerin en aza indirgenmesi avantajı sunmaktadır (Welle F. , 2011). Özellikle yiyecek ve içecek ambalajları, lif üretimi, tekstil, film üretimi, elektrik yalıtımı gibi oldukça geniş uygulama alanlarına sahip ve ekonomik olması PET'in kullanımını artırmaktadır (Awaja, 2005; Welle F. , 2011). PET atıkları kullanım ömrü sonunda tüketiciler tarafından çevreye atılmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. PET ambalajlar genellikle belediyeler tarafından toplanmaktadır. Toplanan atıklar ayırma tesislerinde diğer malzemelerden (gıda atıkları, PET olmayan ambalajlar, gıda dışı ambalajlar ve ambalaj haricindeki plastikler) ayrıştırıldıktan sonra, tüketici sonrası PET geri dönüşüm ve dönüştürme tesislerine nakledilir (Tsochatzis, 2022).

Mekanik geri dönüşüm, PET atıklarından kirleticilerin uzaklaştırılması, parçalama, yıkama, ayırma, kurutma ve eriyik halde işleme basamaklarından oluşur. Şekil 2.9.'da mekanik geri dönüşümün adımları şematik olarak gösterilmiştir (Kol, 2021). Ayırma adımı, kirleticileri azaltmak için çok önem bir adım olup atık PET yıkama, öğütme, yoğunluk ayırma, sensörler tarafından sınıflandırma toplanan malzemeler tipik olarak polimer tipine ve diğer malzeme özelliklerine (boyut, renk, yoğunluk) göre sınıflandırılır. Atık PET'ten kirleticileri uzaklaştırmak için yüksek sıcaklıklarda alkali çözeltiler ile yıkama yapılır. Çoğu zaman PET yıkama aşamasından sonra tekrardan mekanik olarak parçalanır, kurutulur ve ekstrüderden geçirilerek granül haline getirilir (Tsochatzis, 2022). Mekanik geri dönüşümde olabildiğince temiz polimer kaynağına ulaşmak, polimer türlerini verimli bir şekilde ayırmak ve yüksek işçilik maliyeti gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır (Welle F. , 2011). Tüketici sonrası PET'in mekanik geri dönüşümündeki ana problem hem kullanım sürecinde hem de işleme sırasında meydana gelen degradasyonlardan kaynaklanmaktadır. PET atıklarının mekanik geri dönüşüm süreci şematik olarak Şekil 2.11.'de gösterilmiştir. Mekanik geri dönüşüm işleminde polimerlerin mekanik olarak parçalanması ve termal işlemlere maruz bırakılması polimeri zincirlerinin kısılmasına neden olmaktadır. Buna ek olarak, kısa polimer zincirleri proses esnasında eriyik haldeki polimerin akışkanlığının daha fazla olmasına neden olmaktadır. Kısa zincir oluşumu sonucunda, geri dönüştürülmüş PET malzemeden üretilen yeni ürünün darbe mukavemeti, çekme mukavemeti ve tokluk

gibi mekanik özellikleri saf PET'e kıyasla daha kötü olmaktadır. Bu nedenle, rPET'in mekanik özellikleri yeterli olmadığı için kullanım alanını kısıtlamaktadır.



Şekil 2.9. PET atıklarının mekanik geri dönüşüm sürecinin şematik gösterimi (Kol, 2021)

Mekanik geri dönüşüm sırasında, kirlilikler, PVC kalıntıları, geri dönüşüm öncesi atık PET'i termal ve hidrolitik degradasyonları sonucunda eriyik viskozitesinde ve molekül ağırlığında düşmeleri engellemek ve rPET'in özelliklerini geliştirmeye yönelik yeni çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, zincir uzatıcıların geri dönüştürülmüş PET'in yapı ve özelliklerini geliştirmede önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Zincir uzatıcılar, PET'in uç gruplarıyla doğrudan tepkimeye girerek, polimer zincirlerini birbirlerine bağlayıp PET'in moleküler ağırlığını artırmaktadır. PET'in mekanik geri dönüşüm sürecinde son zamanlarda dikkat çeken yöntemlerden birisi de şişeden şişeye geri dönüşümdür (Pinter, 2021). Tüketici sonrası PET şişelerin şişeden şişeye geri dönüşümünü sağlamak için geri dönüşüm teknolojileri geliştirilmiştir (Welle F. , 2011). Tüketici sonrası PET şişelerin gıdalarla doğrudan temasa uygun PET'e dönüştürülmesi için ilk ticari tesis 1998 yılında Fransa'da kurulurken onu takiben 1999 yılında ise Almanya'da hizmete girdi (Welle F. , 2013).

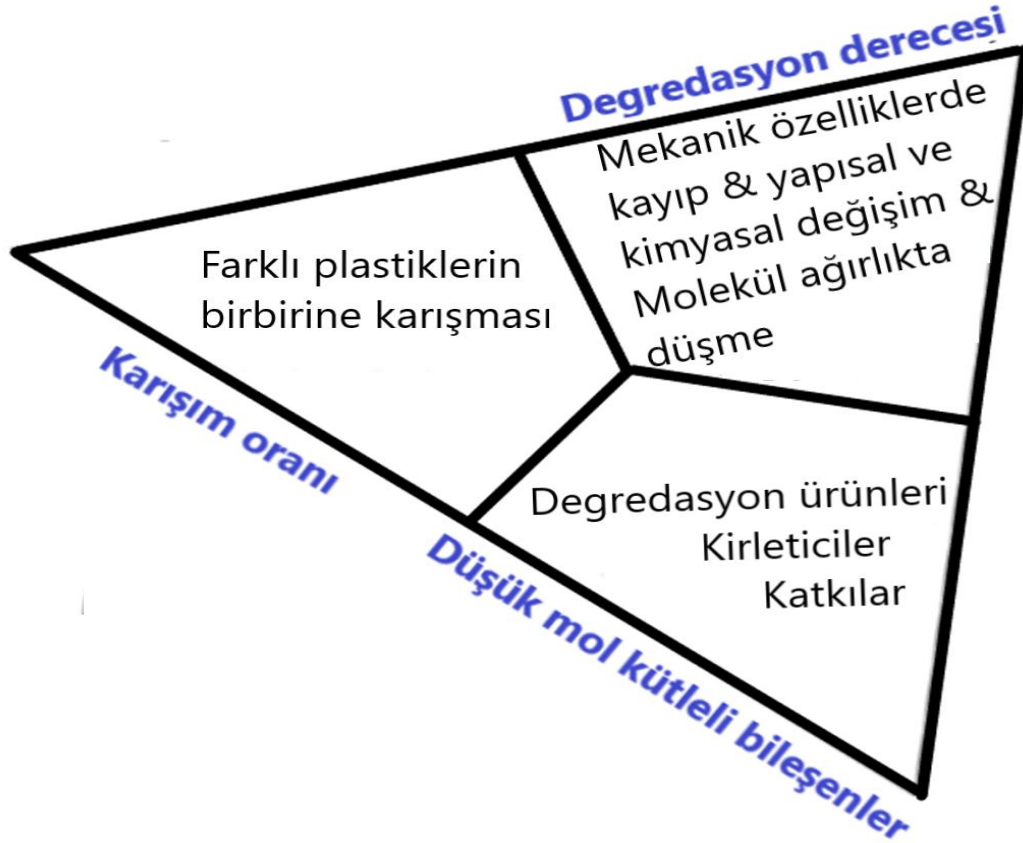
2.4.3. PET'in geri dönüşümünde zincir uzatıcı kullanımı

Günümüzde, plastiklerin geri dönüşümü ve geri dönüştürülmüş plastiklerin saf malzeme yerine kullanımı tüm dünyanın odak noktası haline gelmiştir. Günümüzde, atık plastikler için nispeten yüksek düzeyde ve kalitede geri dönüşüm oranına sahip genellikle maliyet açısından verimli olan geri dönüşüm yöntemi mekanik geri dönüşümdür (Welle F. , 2013; Oromiehie, 2004; Van Kets, 2019). Plastiklerin mekanik geri dönüştürülmesindeki temel zorluk, karışık plastiklerin, bileşenler istenilen özelliklere sahip olsa bile zayıf mekanik, termal ve akış özelliklerine sahip olmasıdır (Lei, 2009). Özellikle, geri dönüştürülmüş plastikler düşük süneklığe ve düşük darbe mukavemetine sahip olduğu için saksı, park bankları ve plastik levha gibi sınırlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Geri dönüştürülmüş polimerlerin karakterizasyonu üzerine yapılan son araştırmalar, geri dönüştürülmüş plastiklerin kalite değerlendirmesi için karışım derecesi (bileşim), degradasyon derecesi ve düşük mol kütleli bileşenler olmak üzere üç temel özelliğin tanımlanmasına yol açmıştır (Vilaplana F. K., 2008b). Avrupa'nın termoplastik geri dönüşüm oranları incelendiğinde, PET'in ilk sırada yer aldığı görülmektedir. PET'in geri dönüşümünde farklı yöntemler ve süreçler söz konusu olsa da hem döngüsel ekonomi hem de maddesel kazanım açısından mekanik geri dönüşüm ana odak noktasıdır.

PP, PE ve PET gibi polimer esaslı atıkların mekanik geri dönüşüm süreci; ayırma, sınıflandırma, yıkama, öğütme ve yeniden işleme gibi farklı adımlardan oluşur. Mekanik geri dönüşümün son aşamasında, ekstrüzyon ile yeniden sürecinde PET degradasyona uğrayabilmektedir (Guclu, 2022). PET, kendi içinde termal olarak kararlıdır, ancak yüksek sıcaklıklarda bozulma, kesme ve hatta daha fazla hidroliz ile kolayca indüklenebilir. Termal degradasyon sonucunda oluşan ana degradasyon ürünleri, siklik oligomerler, alkol ve karboksilik uç gruplar, vinilik kısımlar ve asetik aldehittir (Van Kets, 2019). Böylelikle, PET'in molekül ağırlığında (M_w) azalma meydana gelerek geri dönüştürülmemiş saf PET'e kıyasla mekanik özellikler önemli ölçüde düşmektedir. Atık PET'in ekonomiye yeniden kazandırılması ve çevresel kaygıların önüne geçilmesi amacıyla hem akademik hem de endüstriyel alanda PET'in geri kazanımına yönelik çalışmalara ilgi her geçen gün artış göstermektedir (Sinha V. P., 2008; Sousa, 2021). PET'in geri dönüşüm sürecinde karşılaşılan problemlerin

üstesinden gelmek için önerilen yöntemlerden birisi yeniden işleme sırasında zincir uzatıcı kullanımıdır (Wu, 2022).

Zincir uzatıcılar, iki (çift fonksiyonlu) veya daha fazla fonksiyona sahip (çok fonksiyonlu) düşük moleküler ağırlıklı katı ya da sıvı formdaki kimyasallardır (Standau, 2022). Zincir uzatıcılar, çok az miktarlarda kullanıldıklarında bile yüksek hızda reaksiyonlar verebilen düşük maliyetli malzemelerdir (Şekil 2.11.) (Standau, 2022). Zincir uzatıcılar, poliestерlerin hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) uç grupları reaksiyonu sonucunda polimer zincirleri birbirlerine bağlanarak poliestерlerin moleküler ağırlığının artışı sağlamaktadır (Al-Itry, 2012; Ramírez-Herrera, 2018). Bu avantajı sayesinde, poliestерlerde zincir uzatma işlemi ile geri dönüştürülmüş polimerlerin yüksek verimle yeniden kazanılmasını sağlamaktadır.

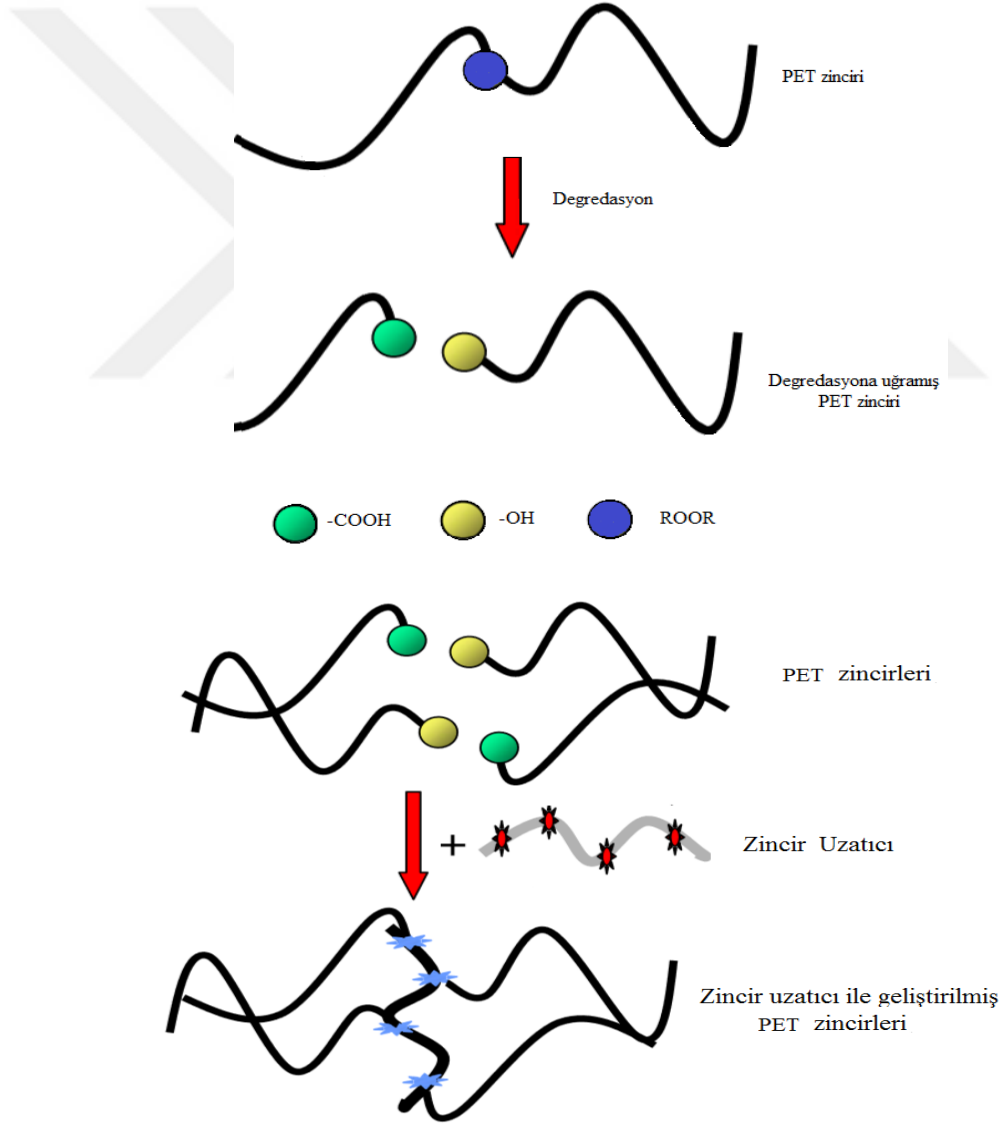


Şekil 2.10. Geri dönüştürülmüş plastiklerin kalite değerlendirmesinde için temel özellikler. (Vilaplana F. K., 2008b)

Zincir uzatıcıların PET'in geri dönüşümünde kullanıldığına dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. PET'in geri dönüşümünde meydana gelen degradasyonlar mekanik özelliklerde kötüleşmeye neden olmaktadır. Aynı zamanda, malzemenin akıcılığında ise yükselişe neden olduğu görülmüştür (Awaja, 2005). rPET, düşük erime

mukavemetine ve viskoziteye sahiptir. Bu nedenle, şişirme kalıplama uygulamaları gibi yüksek erime mukavemetinin gerekli olduğunda rPET kullanımı sınırlıdır. Zincir uzatma işlemi ile geliştirilen geri dönüştürülmüş poliestерlerin eriyik dayanımını artırarak ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama işlemleri için büyük avantaj sağlanmaktadır. Ekstrüderde, zincir uzatıcı ve PET zincirleri arasında gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar (Awaja, 2005):

- i. PET zinciri ve zincir uzatıcı arasında bloklaşma reaksiyonu
- ii. PET zinciri ve zincir uzatıcı arasında bağlanma reaksiyonu
- iii. PET zinciri ve zincir uzatıcı arasında reaksiyon gerçekleşmemesi

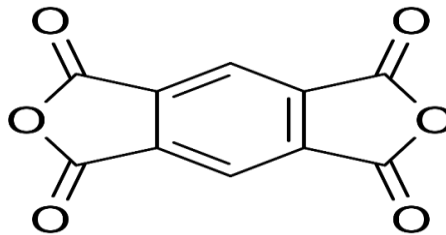


Şekil 2.11. PET zincirinin parçalanması ve zincir uzatıcı ile uzatma reaksiyonunun basit gösterimi (Villalobos, 2006)

2.4.4. PET'in geri dönüşümünde kullanılan zincir uzatıcılar

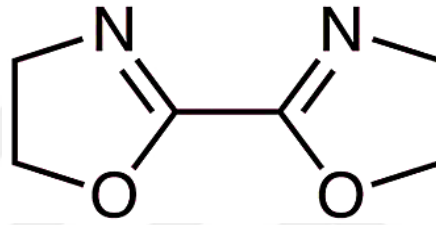
PET için genellikle -OH veya -COOH gruplarıyla ayrı ayrı veya her ikisiyle birlikte reaksiyona girebilen diepoksitler, diizosiyanatlar, karboimidler, bis-oksazolinler, dianhidritler ve bis-dihidrooksazinler zincir uzatıcı olarak kullanılmaktadır (Jang, 2022). Çift fonksiyonlu zincir uzatıcılar lineer zincir uzamasını sağlarken çok fonksiyonlu zincir uzatıcılar ise zincirlerin dallanmalarına neden olmaktadır (Standau, 2022).

PET'in molekül ağırlığını artırmada dianhidrit grubunda yer alan piromellitik dianhidrit (PMDA), oldukça etkili bir zincir uzatıcı olduğu görülmektedir. PMDA, tetrafonksiyonel aromatik karboksilik dianhidrit yapısına sahip olan bir zincir uzatıcı türüdür. PMDA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.12.'de gösterilmiştir (Ramírez-Herrera, 2018). Daver ve diğ. (2008), reaktif ekstrüzyon yöntemi aracılığıyla düşük moleküler ağırlıklı tüketici sonrası rPET'in reolojik özelliklerini iyileştirmek için PDMA kullanılmıştır. Ağırlıkça %0.25'in üzerindeki PMDA konsantrasyonlarda dallanma oluşumunu doğrulamışlardır. Incarnato ve diğ. (2009), PMDA ilavesinin rPET'in molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, reolojik özellikleri ve termal özelliklerine etkisini incelemiştir. rPET'in molekül ağırlığını artırmada PMDA'nın etkili bir zincir uzatıcı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, PMDA miktarının değişimi ile rPET'in reolojik özelliklerinin kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır. Awaja ve diğ. (2005), zincir uzatıcının PET'in kimyasal ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. PMDA zincir uzatıcısının miktarının ve çift vidalı ekstrüderde alıkonma süresinin artışı ile PET'in hidroksil ve karboksil uç gruplarında bir azalma olduğu ve içsel viskozitede ise bir artış olduğu gözlemlenmiştir. PMDA zincir uzatıcısının konsantrasyonundaki artış ile ekstrüder içerisinde alıkonma süresinin artışının PET'in kimyasal ve termal özelliklerini olumsuz etkilere sebep olduğu gözlemlenmiştir.



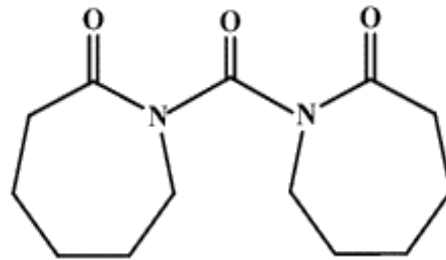
Şekil 2.12. PMDA'nın kimyasal yapısı (Ramírez-Herrera, 2018)

Bis-oksazolin (PBO) grubu zincir uzatıcılar, poliesterlerin karboksil uç gruplarına karşı yüksek bir reaktivite göstererek molekül ağırlığının artırılması sağlamaktadırlar. Bis-oksazolinler zincir uzatıcıların poliesterlerle zincir uzatma reaksiyonunda kararlı esteramid bağlarının oluşumu gözlenir. PET ve geri dönüştürülmüş PET zincir uzatımı reaksiyonlarında genellikle 1,3-fenilen bis-oksazolin (1,3-PBO) ve 1,4-fenilen bis-oksazolin (1,4-PBO) zincir uzatıcıları tercih edilmektedir. Bu zincir uzatıcılar PET'in, karboksilik asit uç grupları ile reaksiyona girerek molekül ağırlığını artırırken eriyik akış indeksinin düşmesine ve viskozite artışına neden olmaktadır. PBO'nun kimyasal yapısı Şekil 2.13.'te gösterilmiştir (Ramírez-Herrera, 2018).



Şekil 2.13. PBO'nun kimyasal yapısı (Ramírez-Herrera, 2018)

Karbonil bis(1-kaprolaktam) CBC, poliester zincirlerinin uç hidroksil gruplarıyla reaksiyona giren bir zincir uzatıcıdır. CBC'nin zincir uzatımı reaksiyonu sırasında poliesterlerin uç grupları ile reaksiyona girmesi sonucunda kaprolaktam açığa çıkar. CBC'nin kimyasal yapısı Şekil 2.14.'te gösterilmiştir (Ramírez-Herrera, 2018).



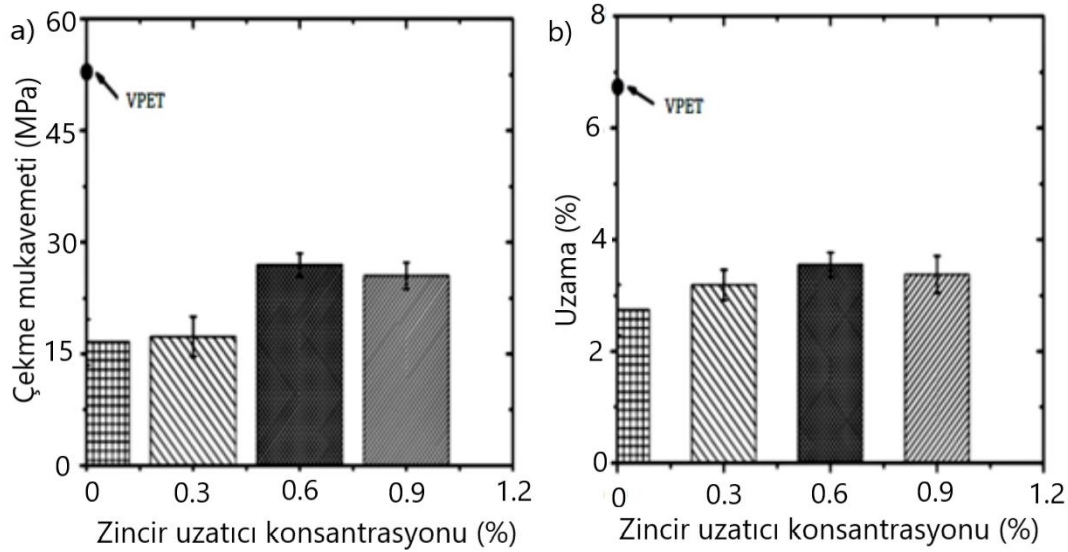
Şekil 2.14. CBC'nin kimyasal yapısı (Ramírez-Herrera, 2018)

Trifenil fosfat (TPP), PET ve geri dönüştürülmüş PET zincirlerinin uzatılmasında kullanılan bir zincir uzatıcıdır. PET'in zincir uzatımı reaksiyonlarında TPP'nin kullanılması sonucunda reaksiyon sırasında termal degradasyonlar ve yan ürünlerin oluşumu gibi dezavantajlarla karşılaşılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, TPP zincir uzatma reaksiyonlarında etkili bir zincir uzatıcı olmasına rağmen pek tercih edilmemektedir (Hu, 2020).

Aromatik veya alifatik yapıdaki diizosiyanatlar amino, hidroksil ve karboksil grupları ile kolaylıkla reaksiyona girebilen izosiyanat ($-N=C=O$) fonksiyonel grubuna sahiptir. Diizosiyanatların hidroksil ve karboksil grupları ile kolaylıkla reaksiyona girebilmesi sayesinde poliestерlerin grubundaki polimerlerin molekül ağırlığının artırılmasında zincir uzatıcı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. PET'in hidroksil uç grupları ile izosiyanat reaksiyonu sonucunda üretan grupları oluşmaktadır. PET'in karboksil uç grupları ile izosiyanat reaksiyonu sonucunda ise, amid grupları oluşmaktadır. PET zincir uzatma reaksiyonlarında, diizosiyanatlar ve TPP oldukça etkin olmasına rağmen, PET'in modifikasyonunda çok az miktarlar kullanıldıklarında bile molekül ağırlığını artırırken çapraz bağlanma ve jel oluşumu gibi istenmeyen durumlara sebep olduğu için pek tercih edilmemektedirler.

Epoksitler, poliestерlerin hem hidroksil hem de karboksil uç grupları reaksiyon giren etkili bir zincir uzatıcı olarak bilinmektedir. Epoksitlerin kimyasal yapısında yer alan epoksi gruplarının karboksil gruplarına karşı oldukça reaktif özellik gösterdiği bilinmektedir. Şekil 2.15.'te Joncryl® ADR ile PET arasındaki etkileşim verilmiştir. Bu fonksiyonel gruplarına sahip zincir uzatıcılar, PET'in zincir uzatımında etkili olduğu, viskoziteyi oldukça fazla artırdığı ve dallanmalara neden olduğu belirtilmiştir. Epoksi zincir uzatıcılarının PET'in viskozitesinin artırmada oldukça etkili bir zincir uzatıcı olduğu görülmektedir (Daver, 2008). Son zamanlarda, özellikle geri dönüştürülmüş polimerlerin yeniden ekstrüzyon sürecinde oligomerik epoksit stiren-akrilik zincir uzatıcılar degradasyonu önlemek ve polimerin nihai özelliklerinin yanı sıra işlem kabiliyetini geliştirmek tercih edilen yöntemlerden biri haline gelmiştir. Oligomerik epoksit stiren-akrilik zincir uzatıcılardan en bilinenlerden birisi Joncryl® ADR hem endüstriyel hem de akademik çalışmalarda dikkat çekmektedir. PET, poli (bütilen tereftalat) (PBT), poliamid (PA), polikarbonat (PC), termoplastik poliüretan (TPU), poli (laktik asit) (PLA) ve karışımlarında Joncryl® ADR kullanımı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama sırasındaki oluşabilecek degradasyon etkilerine karşı koymanın yanı sıra stabilizasyon, geri dönüşüm ve uyumlaştırılması gibi işlemlerde avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, Joncryl® ADR kullanımı, verilen ekstrüzyon işlemi sürecinde ucuz ve kolay uygulanabilir işlemidir. Joncryl® ADR geri dönüştürülmüş polimerlerin proses sürecinin ve polimer malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılır (Standau, 2022).

Makkam ve diğ. (2014), rPET'in molekül ağırlığının artırılmasında Joncryl® ADR zincir uzatıcısının etkisini incelemişlerdir. Zincir uzatıcı miktarı artışı ile rPET'in M_w ve M_n değerleri artmaktadır. Şekil 2.17.'de verilen grafikte Joncryl® ADR zincir uzatıcı ile rPET'in molekül ağırlığı artışı ile rPET'in mekanik özelliklerini önemli derecede etkilendiği görülmektedir. VPET ile farklı konsantrasyonlarda zincir uzatıcı ile hazırlanmış rPET'in hem çekme mukavemeti hem de % uzama özellikleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonunda, Joncryl® ADR zincir uzatıcısının rPET'e ağırlıkça %0.6 zincir uzatıcı eklendiğinde hem çekme mukavemeti hem de % uzama özelliklerini geliştirmede oldukça etkili olduğunu gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.17. Joncryl® ADR zincir uzatıcısının rPET'in a) çekme mukavemetine ve b) % uzamaya etkisi (Makkam, 2014)

2.4.5. Karışım hazırlama ile PET'in geri dönüşümü

Tüketici sonrası atıkların mekanik geri dönüşümü, atık akışlarında çok çeşitli ticari polimerlerin bulunması nedeniyle teknolojik bir zorluktur. Geri dönüştürülmüş polimerlerin tekrar ekonomiye kazandırılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. rPET, işlenmemiş PET ile karşılaştırıldığında zayıf mekanik özelliklere sahip olsa da işlenmemiş polimerler ile karıştırılması önemli iyileştirme kapsamına yol açabilir (Singh, 2021). Geri dönüşüm yaklaşımlarından birisi de PET'in yeniden işleme sürecinde polipropilen, HDPE veya LDPE gibi farklı polimerlerle karışımlarının hazırlanmasıdır (Subramanian, 2017; Shahrabian, 2019; Zhang, 2009). Literatürde, atık PET şişelerin geri dönüşümü için PP ile karışımlar hazırlanmıştır (Oyman, 2003). Geri dönüştürülmüş karışık polimerlerin karışımları, sınırlı arayüzey yapışması

nedeniyle genellikle farklı polimer bileşenleri arasında düşük uyumluluktan dolayı zayıf mekanik özelliklere sahiptir (Vilaplana F. K., 2008a). Karışık atıkların mekanik geri dönüşümü için bir başka olasılık, uygun katkı maddelerinin dahil edilmesi yoluyla karışık polimerik fraksiyonların iyileştirilmesi olabilir (Maris, 2018; Van Kets, 2019).

Otomotiv endüstrisinden veya elektrikli ve elektronik ekipmanlardan mühendislik plastiklerinin geri dönüştürülmesi genellikle ABS, PS, HIPS, SAN, PC, PET, PBT, PVC, PMMA ve poliamidlerle karmaşık karışımları içerir (Kuroda, 2020). Mekanik geri dönüşüm sırasında karışık atık polimerlerin iyileştirilmesi için birçok ticari uyumlaştırıcı ve darbe düzenleyici mevcuttur (Nechifor, 2018). Bu uyumlaştırıcı katkı maddeleri, işlevlerini fiziksel veya kimyasal etkilere dayandırılmaktadır. Reaktif olmayan uyumlaştırıcılar, karışımın her iki polimeri ile iyi karışması nedeniyle arayüzey yapışmasını geliştirirken reaktif uyumlaştırıcılar ise, kimyasal aktiviteye sahiptir ve reaktif ekstrüzyon yoluyla karışımın bileşenleri arasında istenilen etkileşimi oluşturur. Reaktif olmayan uyumlaştırıcılar, genellikle blokların uyumlu hale getirilecek karışım bileşenlerine kimyasal olarak benzeyen ya da özdeş yapıda olan (aşı veya blok) kopolimerlerdir. Bu uyumlaştırıcılar, farklı karışım fazlarında polimerlerin fiziksel olarak karışabilme yeteneğini geliştirir. Arayüzey gerilimini azaltmanın ve karışım bileşenleri arasındaki yapışmayı arttırmanın sonucunda, karışımda daha homojen faz dağılım morfolojisi ve geliştirilmiş mekanik özellikler sergilemektedir (Utracki, 2014). Reaktif uyumlaştırıcılar genellikle, epoksi, anhidritler maleik anhidrit (MA), glisidil metakrilat (GMA) ve akrilik asittir (AA) gibi karışımın bileşenleri ile reaksiyona girebilen bazı fonksiyonel grupları içerir (Singh, 2021).

Poliolefinler ile polyesterler veya poliamidler gibi arasındaki uyumluluk, polyester ve poliamid uç grupları ile reaksiyona girebilen reaktif uyumlaştırıcılar dahil edilerek etkin bir şekilde gerçekleştirilebilir. Zincir uzatıcılar kullanılarak kısmen karışabilir PET/PC karışımlarının kimyasal yapısının yeniden oluşturulması için de kullanılabilir. Poliolefinler, stirenik polimerler, PET ve PVC gibi safsızlıklar içeren belediye katı atıklarından karmaşık atık karışık fraksiyonlarının uyumlaştırma işleminde farklı uyumlaştırıcıların kombinasyonunu gerektirebilir.

Bazı polimerlerin çapraz bağlanmasını, aşılmasını ve yüzey işlevselleştirilmesini oluşturmak için güçlü bir yöntem olan yüksek enerjili radyasyon, seçilen

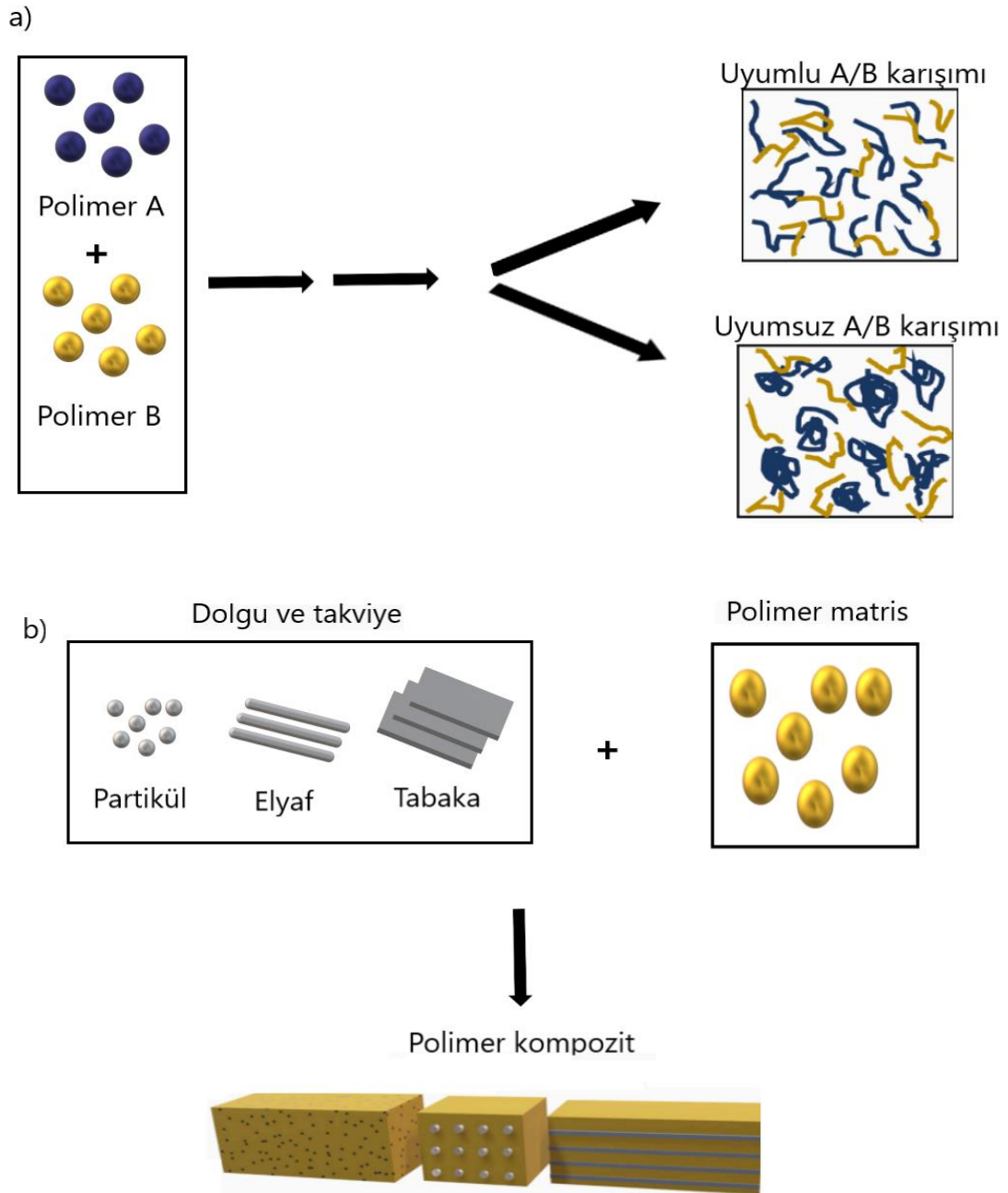
uyumlaştırıcılarla birlikte karmaşık karışımların mekanik geri dönüşümü için kullanılabilir. Farklı karışık polimerlerin zincirleri arasında çapraz bağlı ve aşılınmış yapıların üretilmesi yoluyla atık karışık sistemlerin dayanıklılığını geliştirmek için yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Uyumlaştırıcılar, karışım bileşenlerinin dağılımını ve özelliklerini iyileştirmede büyük verimlilik gösterirler (Vilaplana F. K., 2008a).

PET karışımlar hazırlama, plastik sektöründe geri dönüştürülmüş malzemelere yeni uygulama alanı arayışında basit ve etkili bir yaklaşım oluşturmaktadır (Zhu, 2015b). rPET ve PP polimerlerinin karıştırılmasıyla elde edilen PP/rPET karışımları ilgi konusu haline geldi. Polimer harmanlama yoluyla saf polipropilenin ile geri dönüştürülmüş PET işlenmesi, PP'nin mekanik özelliklerini artırmak için uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Akshaya ve diğ. (2020), PP/rPET karışım oranı 80/20'de tutulmuştur. Çift vidalı ekstrüzyonla hazırlanan polimer karışımları, enjeksiyon kalıplama ile test numunelerine dönüştürülür. Karışımların mekanik ve termal özellikleri, çekme testi ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi karakterizasyon teknikleri uygulanarak incelenir. Uyumlaştırıcının eklenmesi, çekme mukavemetini, kopma uzamasını ve harmanın elastisite modülünü iyileştirdi. %4 PP-g-MA içeren karışım, optimum özellikler kümesi sergiledi. Ahmaddouydarab ve diğ. (2020), PET şişe atıkları kullanılarak hazırladıkları PP/rPET karışımlarının farklı yüzdelerde PP-g-MA ile uyumluluğu incelenmiştir. PP-g-MA'nın PP/rPET karışımlarının uyumluluğunu, morfolojik ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini gösterdi. %10 rPET içeren numunelere yaklaşık %2 oranında uyumlaştırıcı eklenerek mekanik özelliklerde en yüksek iyileştirme elde edilmiştir.

2.5. Polimer Karışımlar ve Kompozitler

Polimer malzemeden istenen geniş performans ve fonksiyon yelpazesini yeni polimerler tasarlamak ve sentezlemek yerine farklı polimerleri harmanlayarak elde etmek çok daha kolaydır. Günümüzde, polimer malzemelerin özellikleri karışımlar ve kompozitler hazırlanarak geliştirilebilmektedir. Polimer karışımları ve kompozitler, polimer özelliklerini değiştirmek için önemli bilimsel ve ticari ilgi alanına sahiptir. Polimer karışım hazırlama, birden fazla polimerin mükemmel özelliklerini birleştiren yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi için uygun bir yoldur. Bu işlemde polimerin yapısına ve fiziksel özelliklerine, eklenen malzemenin yapısına, miktarına, fiziksel özelliklerine ve işleme yöntemlerine bileşenler arasındaki etkileşime bağlıdır.

Ayrıca pek çok uygulama takviyeli malzemelerin kullanımını talep etmekte polimer kompozitlerin geliştirilmesi bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır (Calcagno, 2008). Polimer karışımlar, en az iki farklı polimerin birleştirilmesi ile elde edilen polimer malzeme sistemleridir. Polimer kompozitler ise, bir polimer maris içerisinde dolgu ve/veya takviye malzemesinin ilave edilmesi ile elde edilen polimer malzeme sistemleridir. Şekil 2.18.'de polimer karışım ve kompozit yapısının şematik gösterimi yer almaktadır (Toh, 2021).



Şekil 2.18 a) Polimer karışım ve b) polimer kompozit yapısı (Toh, 2021)

Yüksek performanslı çok işlevli yeni nesil polimerlere yönelik sürekli artan talep polimer yeni karışımların geliştirilmesine yönelik çalışmaların artışı sağlamaktadır. Polimer karışımlar ve kompozitler, ürün performansını belirli özelliklere sahip farklı polimerlerin tek bir malzemede birleştirerek geliştirmektedir. Yapısal ve işlevsel olarak farklı polimerlerden oluşan polimer karışımları ve kompozitleri, örneğin mekanik, optik ve termal özelliklerin iyileştirilmesi açısından çok dikkat çekmektedir. Polimer, karışımlarda ve kompozitlerde polimerler matris malzemesi olarak kabul edilir. Geleneksel polimerlerin harmanlanması, yeni polimerik malzemeler geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer karışımları ve kompozitleri hazırlamak, kimyasal modifikasyona göre nispeten daha basit ve daha ucuzdur.

Son yıllarda, geleneksel kompozitlere polimer karışım esaslı hibrit kompozitler çok daha avantajlar sunmaktadır (Subramanian, 2017). Polimer karışım esaslı kompozitlere ilginin başlıca nedenleri:

- i. Olağanüstü özellikleri bir araya getirmek için basit yol sunar.
- ii. Polimerlere farklı mühendislik uygulamalarında kullanılma imkanı sunarlar.
- iii. Polimeri işleme yeteneğini geliştirir.
- iv. Polimer atıkları basit yolla yüksek performanslı ürünlere geri dönüşümünü sağlar.
- v. Yeni polimerizasyona kıyasla düşük maliyetlidir.
- vi. Sentetik malzemelere alternatif olarak çevreci ürün üretimi sağlar.
- vii. Yeni malzemeler ve ürünler için uygun maliyetli bir yoldur
- viii. Uygulamaya yönelik performansı karşılayacak yeni malzeme üretimdir.

Belirli uygulamalar için sürdürülebilir bir şekilde yeni karışımlar ve kompozit malzemeler üretmeye teşvik etmek için polimer atıkların geri dönüşümü yenilikçi araştırmaların konusu olmuştur.

2.5.1. Polimer karışımlar

Polimer karışımları, iki veya daha fazla polimerin (en az birisinin ağırlıkça %2 veya daha fazla miktarlarda olması) birbiri içerisinde kimyasal bir tepkime olmaksızın mekanik veya fiziksel yöntemler ile karıştırılması ile elde edilen malzeme sistemleridir (Utracki, 2014). Polimer karışımı kavramı, Alexander Parkes tarafından 1846 yılında çözelti yöntemi ile doğal kauçuk (NR, cis-1,4-poliizopren) ve gutta-percha (GP, trans-1,4-poliizopren) karışımı ile alınan patente kadar uzanmaktadır (Utracki, 2014). Polimer karışımlarının ticarileşmesi ise, 1940’larda “polivinil klorür/butadien-akrilonitril kopolimeri” ve “poli (2,6 dimetil-1,4 fenilen oksit)/polistiren” karışımlarının üretilmesi ile başlamıştır (Utracki, 2014). Polimer karışımları, toplam polimer tüketiminin neredeyse üçte birini oluşturmak olup üretim hacmi sürekli olarak artmaya devam etmektedir. Ticari polimer karışımları, genellikle polimerlerin kimyasal dayanımı, boyutsal kararlılığı ve mekanik mukavemeti gibi özelliklerini geliştirmek, uygulama alanına yönelik ürünler üretmek ve maliyeti düşürmek amacıyla hazırlanmaktadır (Utracki, 2014).

Polimer karışımlarının fiziksel özellikleri bileşenlerin özelliklerine bağlı olmasına rağmen karışımın mikro yapısı ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir (Ahmadlouydarab, 2020). Şekil 2.19.’da polimer karışımlarının yapı-özellikleri ilişkisi verilmiştir (Favis, 1999). Polimer karışımlarının homojen bir karışım elde edilmesinde bileşenlerin yapısal özelliklerinin yanında karışımların hazırlanmasındaki proses koşullarının da önemli derecede etkisi olduğu bilinmektedir (Kuzmanović, 2021). Bileşenlerin birbiri içerisinde dağılması hem mekanik özellikler hem de morfolojik özellikler açısından da istenilen sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır. Polimer karışımlarının performansları, karışımı oluşturan bileşenlerin yapısal özelliklerine, konsantrasyonuna ve karışımın morfolojik özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir (Zhang, 2011). Polimer karışımlarının morfolojileri, proses parametreleri (vida hızı, sıcaklık ve karıştırma süresi), bileşenlerin kimyasal yapısı, bileşenlerin etkileşimleri ve karışım konsantrasyonuna bağlı olarak kontrol edilebilmektedir (Turan, 2012). Birbirleri içerisinde homojen bir dağılım göstermediği durumlarda ise, uyumlaştırma teknikleri kullanılmaktadır. Morfolojik özelliklerin kontrol edilerek polimer karışımların fiziksel özellikleri iyileştirilebilmektedir. Polimer karışımları genellikle birbiri içinde homojen olarak karışmayan malzeme

sistemlerinden oluşmaktadır. Bu durum karışımların sınıflandırılmasında önemli rol oynamaktadır. Polimer karışımları termodinamik açıdan, karışabilen polimer karışımları ve karışmayan polimer karışımları olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (Abdel Tawab, 2013; Utracki, 2014).

2.5.2. Termodinamik açıdan polimer karışımlar

Polimer karışımlarında uyumluluktan başka bir deyişle karışımı oluşturan polimerlerin birbiri içerisinde homojen dağılması durumundan bahsedebilmemiz için termodinamik açıdan incelememiz gerekmektedir. Polimer karışımlarının özellikleri, malzeme sistemini oluşturan polimerlerin birbiriyle karışabilme özelliğine bağlı olarak değişim göstermektedir. Polimer karışımlarının karışabilme yeteneği termodinamik açıdan Flory tarafından açıklanmıştır. Flory-Huggins teorisine göre, iki polimer birbirleriyle etkileşimlerinin serbest karışma enerjisi (Gibbs enerjisi) negatif değerde olması koşuluyla uyumlu olabilir.” şeklinde ifade edilmektedir (Utracki, 2014).

Karışım sisteminin Gibbs serbest enerji değişimi ($\Delta G_{\text{karışım}}$):

$$\Delta G_{\text{karışım}} = \Delta H_{\text{karışım}} - T\Delta S_{\text{karışım}} \quad (\text{Eş.2.1})$$

$\Delta G_{\text{karışım}}$: Polimer karışımının Gibbs serbest enerji değişimi

$\Delta H_{\text{karışım}}$: Polimer karışımının entalpi değişimi

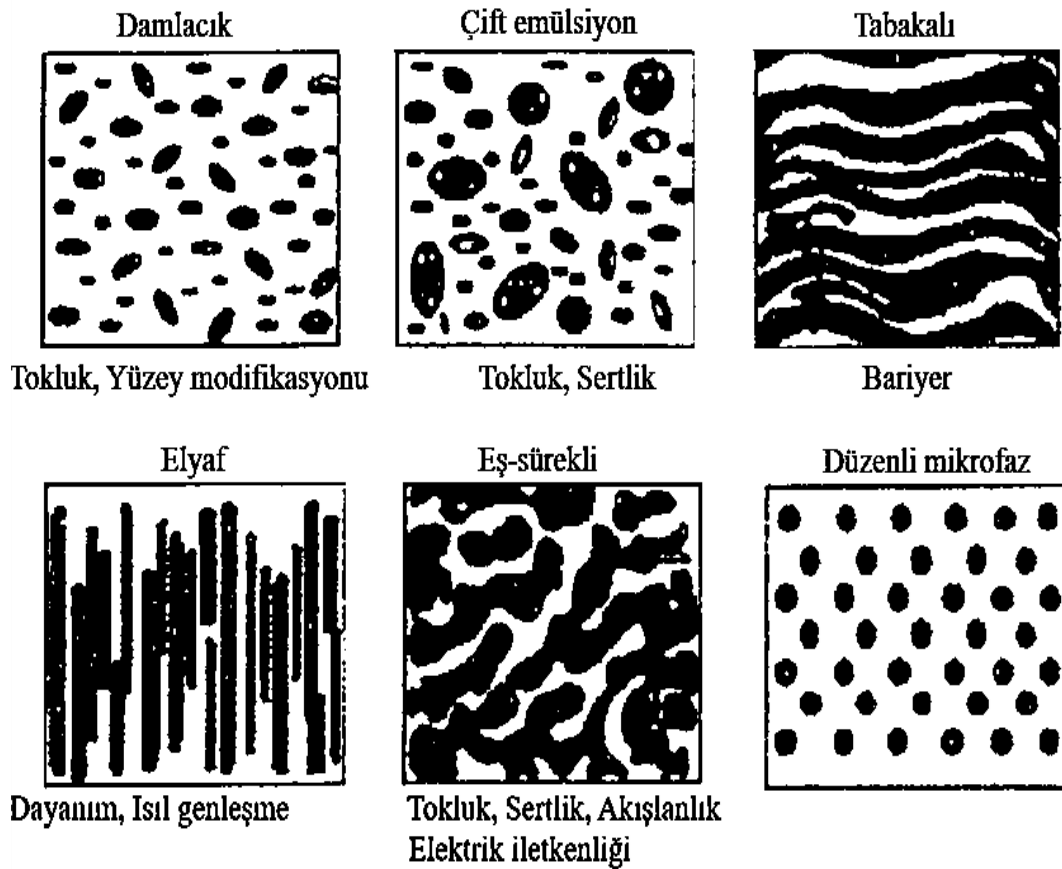
$\Delta S_{\text{karışım}}$: Polimer karışımının entropi değişimi

T : Sıcaklık

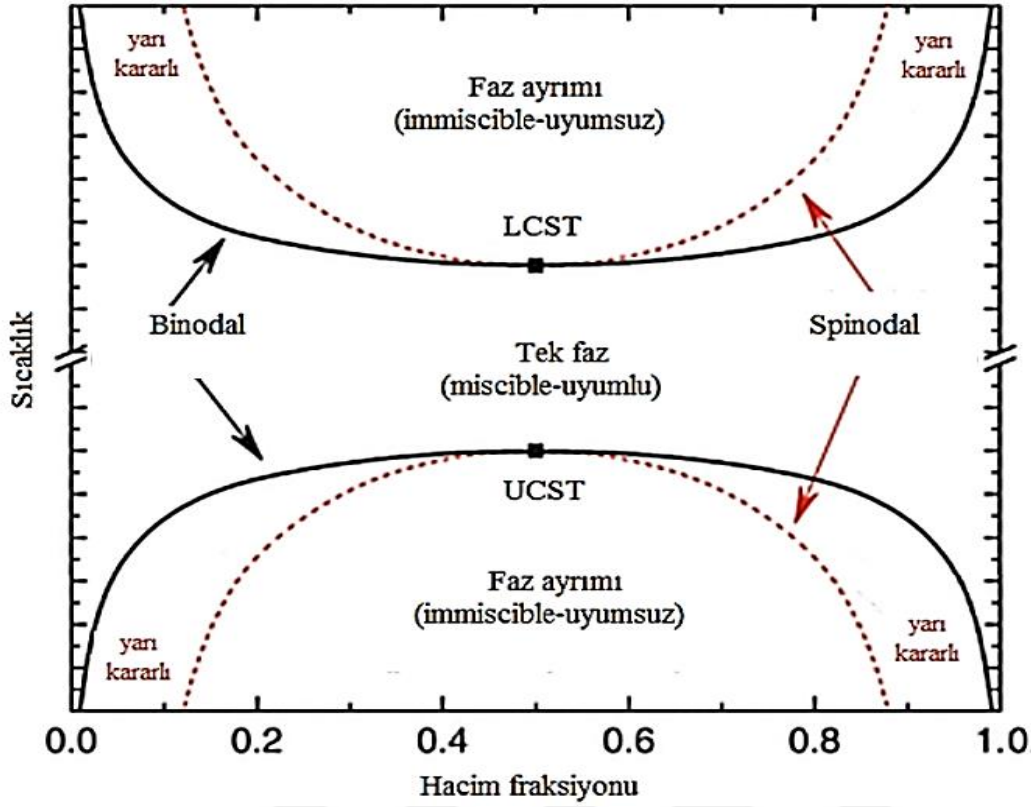
Polimer karışımları, karışabilir (uyumlu) polimer karışımları ve karışmayan (uyumsuz) polimer karışımları şeklinde sınıflandırılmaktadırlar. Polimer karışımları için karışım bileşenleri arasında uyumluğun istenilen bir özellik olup olmadığı uygulama alanına göre değerlendirilmektedir. (Utracki, 2014) Polimer karışımın Gibbs serbest enerji değişimi değerinin negatif olması ($\Delta G_{\text{karışım}} < 0$) durumunda uyumlu karışım elde edilmektedir. Polimer karışımın Gibbs serbest enerji değişimi değerinin pozitif olması ($\Delta G_{\text{karışım}} > 0$) durumunda ise, uyumsuz karışım elde edilmektedir.

Polimer karışımları faz diyagramına göre; UCST (en yüksek kritik çözelti sıcaklığı) ve LCST (en düşük kritik çözelti sıcaklığı) kavramları ile açıklanmaktadır. Şekil 2.20.’de LCST ve UCST tipi faz davranışına sahip ikili bir karışımın faz diyagramı

verilmiştir (Khan, 2019). Bu diyagrama göre, endotermik karışımların karakteristik bir davranış olan UCST ile düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin karışabilme yeteneğini ifade etmektedir. Egzotermik karışımlarda ise, entropi ile ilişkili olan LCST ile polimer karışımların kararlı özelliği ifade edilmektedir. Şekil 2.20.'de verilen LCST ve UCST tipi faz diyagramında düz çizgi, denge durumunda tek fazlı ve iki fazlı bölgeler arasındaki sınır olan "binodal çizgi"dir. Kesikli çizgi ise, bu, bileşime göre karıştırmanın Gibbs serbest enerjisinin ikinci türevinin sıfıra eşit olması koşulunu yerine getiren "spinodal çizgi"dir (Khan, 2019). Blok kopolimer ve katkı maddeleri polimer karışımlarının faz sınırlarını değiştirerek, uyumlu hale getiren bir yöntemdir (Karim, 2020). Yarı kararlı bölge boyunca meydana gelen faz ayrımı, çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile karakterize edilir. Bu genel olarak matris-damlacık morfolojisi ile ifade edilir. Konsantrasyon dalgalanmasındaki kendiliğinden değişiklik, ayırma mekanizması, spinodal ayrışma durumunda eş-sürekli morfolojinin ile ifade edilir.

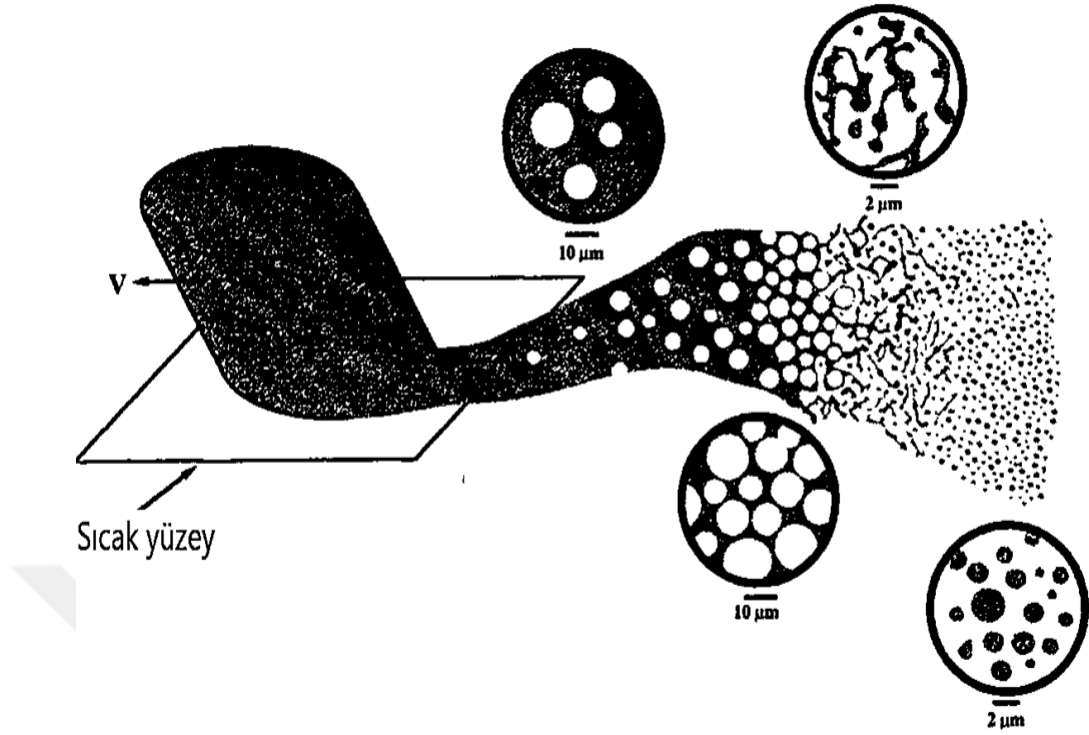


Şekil 2.19. Polimer karışımlarının yapı-özellikleri ilişkisi (Favis, 1999)



Şekil 2.20. LCST ve UCST tipi faz davranışına sahip ikili bir karışımın faz diyagramı (Khan, 2019)

Ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplamada olduğu gibi yüksek deformasyon polimer karışımların işlenmesinde endüstriyel açıdan önemlidir. Bu nedenle, polimer karışımlarının bir akış alanındaki davranışı önemlidir. Son zamanlarda, kesme akışının sistemin termodinamik durumunu değiştirebileceği ve polimer karışımlarının faz diyagramını bozabileceği rapor edilmiştir (Utracki, 2014). Polimer karışımlarında morfoloji gelişiminin ilk mekanizması (Şekil 2.21.), sıcak bir yüzey boyunca dağılmış fazın büyük parçacığının sürüklenmesini içerir. Bu sürüklenme davranışı, dağılmış fazın tabakalarının veya şeritlerinin oluşumuyla sonuçlanır. Oluşan tabakalar veya şeritler, gerilim (kesme ve arayüzey gerilimi) etkisiyle kararsız hale gelir. Daha sonra, boyut ve konsantrasyon olarak büyüyen şeritlerde delikler gelişir. Oluşan bu yapı düzensiz şekilli parçacıklara bölünür ve daha sonra küresel parçacıklara bölünür. Faz boyutundaki azalma, bileşenlerin erimesi veya yumuşaması ile bağlantılı olarak meydana gelmektedir (Scott, 1995). Karışımların morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) veya geçirimli elektron mikroskobu (TEM) karakterize edilebilir (Utracki, 2014).

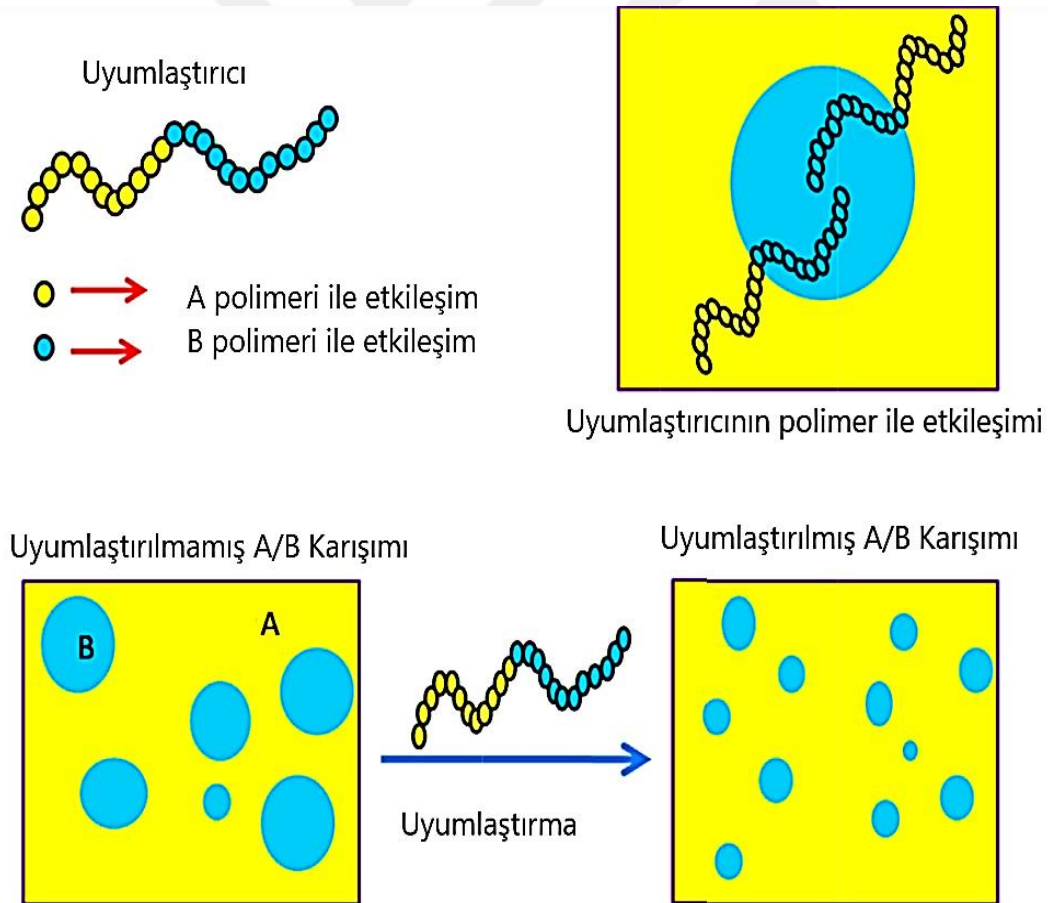


Şekil 2.21. Polimer karışımlarında morfoloji gelişiminin ilk mekanizması (Scott, 1995)

2.5.3. Polimer karışımları uyumlaştırma

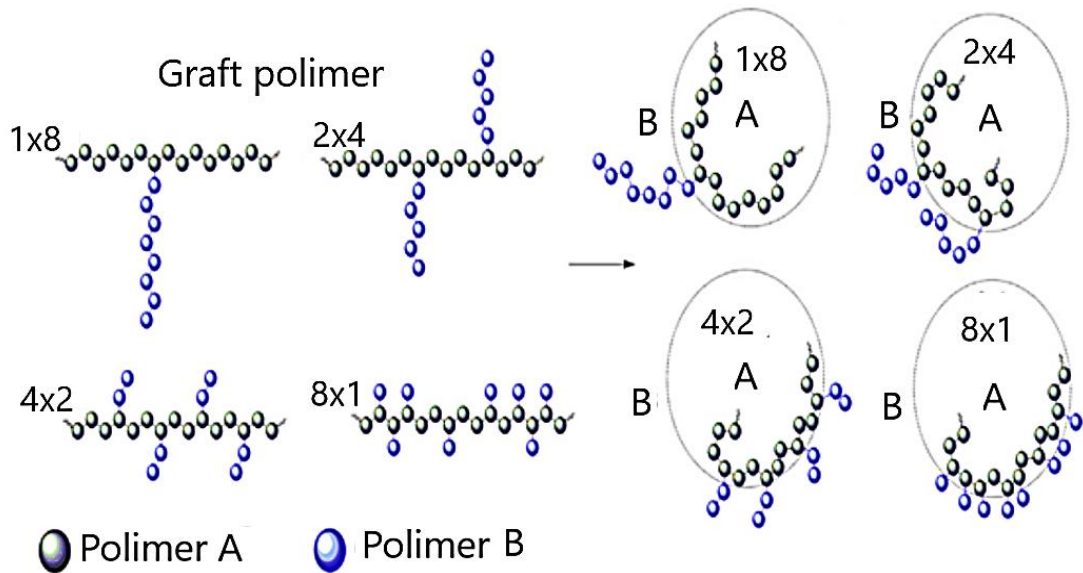
Polimer karışımlarda uyumluluk kavramı, polimerlerin birbiri içerisindeki karışma yeteneği ile aynı anlamda gelmektedir. Polimerin birbirleri ile karışma özelliği bileşenlerin yapısal özelliklerine ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Uyumlu polimer karışımları, moleküler düzeyde homojen bir şekilde karışabilen ve karışma serbest enerji değeri negatif olan polimerik sistemlerdir. Bu karışımlara örnek olarak, PPO/PS, PVC/nitril kauçuk ve PBT/PET karışımları verilebilir. Uyumsuz polimer karışımları, moleküler düzeyde homojen bir şekilde karışamayan ve karışma serbest enerji değeri pozitif olan polimerik sistemlerdir. Bu karışımlara örnek olarak, PET/PP, PC/PBT ve PVC/ABS karışımları verilebilir. Birçok polimer çifti, ara yüzey enerjilerinin düşük olmasından dolayı herhangi bir adhezyon görülmediği için birbiri içerisinde karışma açısından bir uyumsuzluk sergilerler. Polimer karışımlarında bileşenler arasındaki molekül ağırlığı, viskozite ve proses edilebilirlik özelliklerinin farklı olması durumunda polimer karışımlarında faz ayrımı gözlenir. Yüksek performanslı bir PP/PET karışımlarını geliştirmek oldukça zordur. Karışım bileşenlerinin erime sıcaklıklarındaki ve polaritedeki büyük farklılıklardan kaynaklanır. Bu durum, heterojen bir karışım elde edilmesine neden olmaktadır.

Heterojen yapılarda polimerler birbirleri içinde karışmadığı için polimer karışımlara uyumlaştırma işlemi uygulanır. Polimer karışımlarının hazırlanmasında bileşenlerin molekül ağırlıkları ve polariteleri karışım özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Polimer karışımlarının performansı morfoloji ile kontrol edilebilir. Enjeksiyonla kalıplanmış polimer harman liflerinin ilk morfolojisi genellikle ekstrüzyondaki eritme ve karıştırma işleminden gelir. Spesifik özellikleri iyileştirmek için dağılmış damlalardan liflere, lamellere ve eş-sürekli yapılara kadar değişen morfolojiler üretebilir. Laminer morfolojileri bariyer performansının değiştirilmesine izin verir. Uyumlaştırma, yalnızca mikroyapı tekdüzeliğinde iyileşme sağlamamalı aynı zamanda mekanik özelliklerle ilgili iyileşme sağlamalıdır. Polimer yapılar genellikle birbirleri içinde karışmadığı için polimer karışımlarında uyumluluğu sağlamak amacıyla uyumlaştırıcı yapılar kullanılmaktadır. Şekil 2.22.'de karışmayan polimer karışımların uyumlaştırılması verilmiştir (Ajitha, 2020).



Şekil 2.22. Karışmayan polimer karışımların uyumlaştırılması (Ajitha AR, 2020)

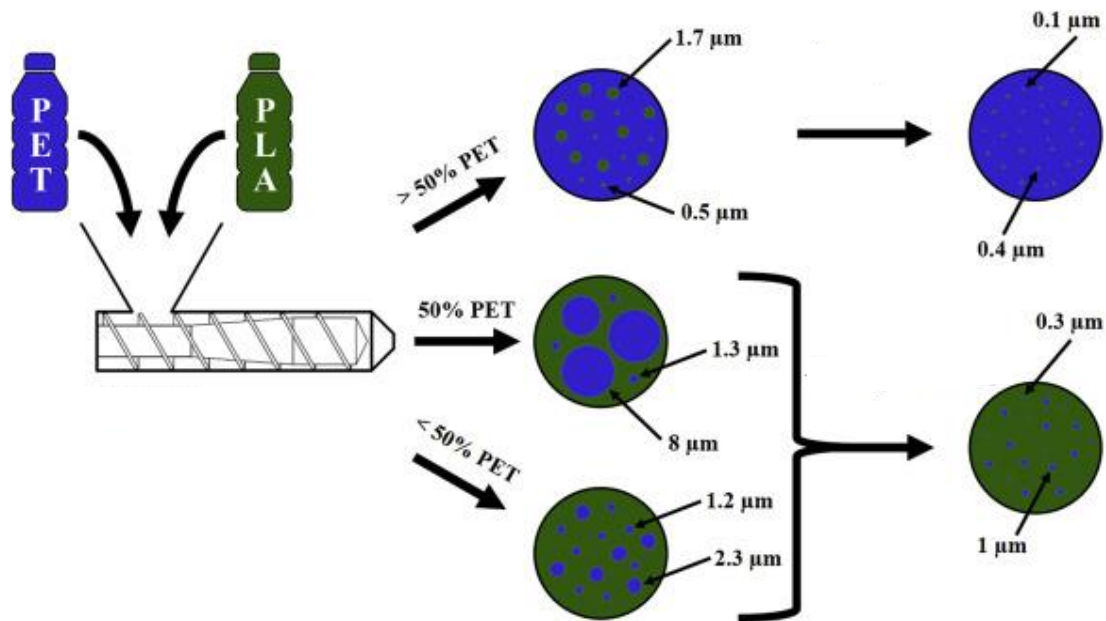
Uyumlaştırıcı olarak çoğu zaman polimer karışımını oluşturan polimer bileşenler ile aynı ya da benzer segmentlere sahip blok kopolimer kullanılsa da bu yapılara alternatif olarak aş kopolimerler ve iyonomerler uyumlaştırıcı olarak oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Uyumlaştırıcılar, iki polimer fazı arasındaki ara yüzeyde etkinleşerek ara yüzey gerilimini düşürüp polimer fazlarının birbiri içerisinde karışma özelliğini geliştirmeyi sağlamaktadır. Uyumlaştırıcılar, dağıtılan polimer fazının boyutunun küçülmesini sağlayarak oluşan faz ayrımını azalmasıyla birlikte homojen bir polimer karışımının elde edilmesini sağlamaktadır. Literatürde uyumsuz karışımların mekanizmalarını anlamak üzere yapılan bir çalışmada, Monte Carlo simülasyonu, aş kopolimeri (A-g-B) ekleyerek uyumsuz A/B karışımlarının uyumluluğunu incelemek için kullanıldı. Simülasyonda aş kopolimeri, bir ana zincir (20 segment) ve bir veya daha fazla yan zincir (yan zincirlerin toplam uzunluğu 8 segment olarak sabitlenir) dahil olmak üzere 28 segmente sahipti. Yan zincirlerin toplam uzunluğu 8 olarak sabitlenerek yan zincir uzunluğu 1'den 8'e yani 1, 2, 4, 8 şeklinde değiştirilmiştir. Bu nedenle, tüm aş kopolimerleri aynı ana zincir ve yan zincir bileşenlerini içeriyordu. Ayrıca, simülasyon sonuçları, yan zincir nispeten uzun olduğunda A-g-B kopolimerlerinin arayüzde yer alma ve birbirine karışmayan iki bileşeni bağlama eğiliminde olduğunu göstermiştir (Zhu, 2007). Simülasyonda incelenen aş kopolimerlerin çeşitli mimarileri Şekil 2.23.'de verilmiştir.



Şekil 2.23. Aş kopolimerlerin çeşitli mimarilerini gösteren simülasyon (Tomić, 2020)

Polimer karışımlarında belirli miktarda kullanılan uyumlaştırıcılar polimer yapılarının arasında adhezyonu geliştirerek uyumlu polimer karışımlarının elde edilmesini sağlamaktadırlar. Böylelikle uyumlaştırıcı kullanımı istenilen morfolojide ve fiziksel özellikte polimer karışımlarının elde edilmesini sağlamaktadır. Reaktif olmayan uyumlaştırma proseslerinde blok ya da aşılantı (graft) kopolimer yapıları tercih edilmektedir. Uyumlaştırma işleminde polimer fazları arasındaki arayüzeyler arasında eş zamanlı olarak kopolimerlerin karışmasıyla fiziksel bir uyumlaştırma gerçekleşmektedir. Aşı kopolimerleri tasarlayarak polimer karışımlarının morfolojik, mekanik ve termal özelliklerini kontrol etmek mümkündür.

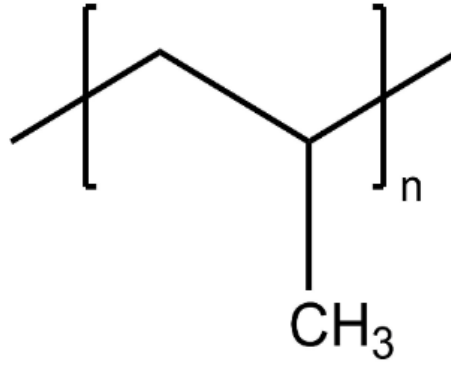
Reaktif olmayan uyumlaştırıcılar, polimer fazları arasındaki yüzey gerilimini düşürme ve adezyon kuvvetini artırma görevi üstlenir. Böylelikle, dağılan ve dağıtılan fazın homojen şekilde karışımı ile uyumlu bir karışım elde edilmesini sağlamaktadır. Reaktif olmayan uyumlaştırıcılar ile polimer fazları arasında etkin bir şekilde uyumlaştırma işlemini gerçekleştirebilmesi için uzun proses süresi gerekmektedir. Gere ve diğ. (2020), karışık PET ve PLA şişelerin geri dönüşüm özelliklerini iyileştirmek için, farklı ağırlık oranlarında uyumsuz ve uyumlu PET/PLA karışımları hazırlamıştır. Uyumlaştırıcı olarak E-GMA terpolimerini kullanırken zincir uzatıcı olarak Joncryl® ADR 4368 içeren bir masterbatch kullanmıştır. SEM mikrografları, tüm karışımlarda dağınık bir faz yapısının oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.24.). Katkı maddeleri, dağılmış parçacıkların çapını ve parçacık boyutu dağılımını azaltmıştır.



Şekil 2.24. PET/PLA karışımlarının faz yapıları. (Gere, 2020)

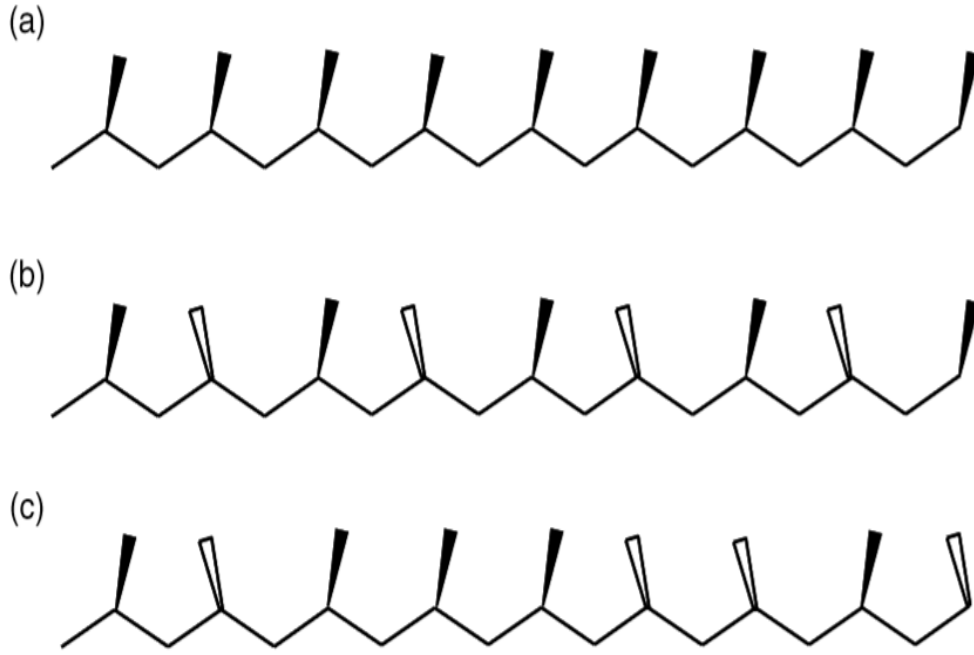
2.5.4. Polipropilenin yapı ve özellikleri

Polipropilen (PP) plastik endüstrisinin önemli bir bileşenidir. Propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen olan ticari termoplastik polimerdir (Tripathi, 2002). PP'nin tekrarlanan birimi Şekil 2.25.'te verilmiştir (Tripathi, 2002). Polipropilen yarı-kristalin bir yapıya sahiptir. Homopolimer ve kopolimer olmak üzere monomer çeşidine iki sınıfa ayrılmaktadır. Ayrıca, polipropilen farklı taksisite yapısına sahiptir. Polipropilen zincirindeki karbon atomlarının üzerinde bulunduğu düzlemde metil grubunun (-CH₃) yönlenmesine bağlı olarak izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik polipropilenin şematik gösterimi Şekil 2.26.'da gösterilmiştir. İzotaktik polipropilen yapısında, metil grupları karbon atomları ile aynı düzlem üzerinde yönlenmektedir. Sindiyotaktik polipropilen yapısında, metil grupları karbon atomlarının bulunduğu düzleme göre bir taraftan diğer tarafa değişerek yönlenmesi sayesinde düzenli yapı olarak bilinmektedir. Ataktik polipropilen ise, iki stereoizomerik yapının birleşimi olup metil gruplarının karbon atomlarının bulunduğu düzleme göre rastgele yönlenmesi sayesinde düzensiz yapı olarak bilinmektedir (Asua, 2007).



Şekil 2.25. Polipropilenin tekrarlanan birimi (Tripathi, 2002)

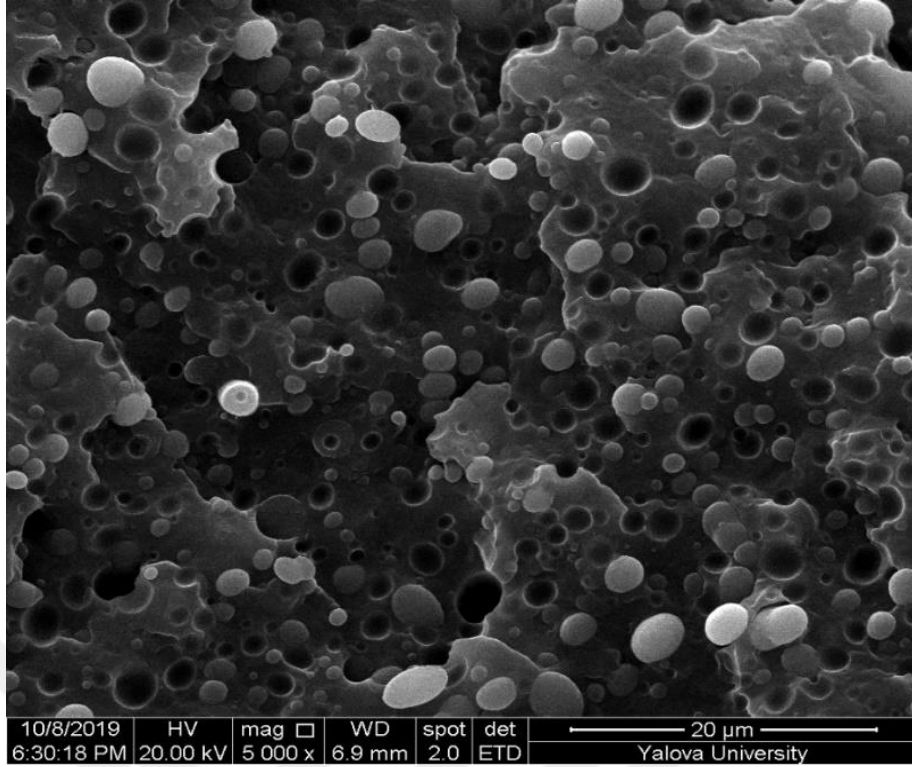
Polipropilen düşük yoğunluk, hafiflik, kolay şekillendirilebilme, geri dönüştürülebilme gibi özellikleri sayesinde çoğu uygulama alanı için tercih edilen bir polimerdir (Asua, 2007). Özellikle otomotiv bileşenleri, mutfak eşyaları, beyaz eşya, tekstil, boru üretimi ve ambalaj uygulamaları için çok yönlü bir malzemedir (Ershad-Langroudi, 2008; Matias, 2020; Alvarez-del-Castillo, 2022). Son yıllarda çeşitli uygulama alanlarının ihtiyaçlarını karşılamak üzere çok işlevsel PP karışımları ve kompozitleri üretilmektedir.



Şekil 2.26. a) İzotaktik PP, b) sindiyotaktik PP ve c) ataktik PP'nin şematik gösterimi (Asua, 2007)

2.5.5. PP/PET ve PP/rPET karışımları

Polipropilen oldukça ucuz olmasının yanında, yüksek kimyasal dayanım ve mekanik olarak dayanıklılık gibi özellikleri sayesinde günlük hayatımızda ambalaj otomotiv ve tekstil gibi farklı sektörlerde yaygın olarak kullanılan poliolefinlerden birisidir (Bernardi, 2022; Lang, 2021). Ancak PP'nin sahip olduğu mekanik özellikler bazı uygulamalarda yetersiz kalmaktadır. PP'nin özelliklerini geliştirmek için, genellikle işleme esnasında farklı katkı ve dolgu maddeleri kullanılmaktadır (Oksüz, 2006). Son yıllarda, polimerlere yeni özellikler kazandırmak amacıyla eklenen katkı ve dolgu maddelerine ilaveten endüstriyel uygulamalarda basit ve ekonomik yöntem olan PP karışımlarının ve kompozitlerinin hazırlanması ön plana çıkmaktadır (Sinha, 2022). PP'nin en az bir farklı polimerle kimyasal etkileşim olmadan fiziksel olarak harmanlanmasıyla PP karışımları elde edilmektedir (Zhu, 2015a). PP karışımları, uygulama kolaylığı düşük maliyet ve nihai ürünün mekanik özelliklerini geliştirmedeki sınırsızlıkları sayesinde endüstriyel uygulamalarda daha fazla tercih edilir hale gelmiştir (Matias, 2020). Uyumsuz bir PP/rPET (70/30) karışımının tipik bir SEM görüntüsü Şekil 2.27.'de gösterilmektedir. PP içinde rPET küresel mikron boyutlu damlacıklar şeklinde dağılmıştır.



Şekil 2.27. Uyumsuz PP/rPET (70/30) karışımının SEM mikrografı

İyi mukavemet, yüksek sıcaklıklara karşı direnç ve iyi bariyer özelliğine sahip olan PET ile hazırlanan PP karışımları mühendislik uygulamaları açısından dikkat çekmektedir. PP/PET karışımları son kullanıcıya düşük yoğunluk, yüksek performans, kolay işlenme ve düşük maliyet gibi özellikler sunmaktadır (Tariq, 2020). PP/PET karışımları termodinamik açıdan, uyumlu ve uyumsuz karışımlar olarak sınıflandırılmaktadır. Uyumsuz karışımlarda polimerler arasında ara yüzey gerilimi farklılığından dolayı faz ayrımı söz konusu olmaktadır (Utracki, 2014). Tostar ve diğ. (2016), atık elektrikli ve elektronik ekipman (AEEE) içindeki plastiklerden bir karışım hazırlayarak geri dönüşüm sağlamıştır. Hazırlanan karışımlarda plastiklerin mekanik ve termal özellikleri üzerine uyumlaştırıcının SEBS kopolimeri etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak, AEEE plastik karışımının sünekliği üzerinde büyük bir etkisi olduğu bulundu. Hazırlanan uyumlaştırılmamış numunelerle ağırlıkça %2.5 uyumlaştırıcı eklenmiş numuneler kıyaslandığında kopma uzamasının beş kattan fazla arttığı görülürken sertlik ve mukavemet değerlerinde küçük bir azalma olduğu görülmüştür. Buna ek olarak, artan uyumlaştırıcı miktarı ile depolama modülünün biraz azaldığı ve darbe mukavemetinin 2.1 kJ/m²'den 3.6 kJ/m²'ye (ağırlıkça %5 uyumlaştırıcı varlığında) yükseldiği tespit edilmiştir.

PP karışımlarının ara yüzey özellikleri proses şartları, uyumlaştırıcı işlemi ve bileşen oranı gibi parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir. PP/PET karışımlarında, PP' nin ve PET' in polarite ve kimyasal yapı farklılıkları ara yüzey geriliminin fazla olmasına neden olmaktadır. PP/PET karışımlarında, polimerler arasındaki ara yüzey geriliminin fazla olması uyumsuzluk problemi oluşturmaktadır (Tao, 2007). PP/PET karışımlarını uyumlaştırmak için, genellikle PET' in hidroksil (-OH) ya da karboksil (-COOH) grupları ile etkileşime girebilen maleik anhidrit (MA), akrilik asit (AA) ve glisidil metil metakrilat (GMA) gibi fonksiyonel gruplara sahip kopolimerler kullanılmaktadır. Kordjazi ve diğ. (2022), uyumlaştırılmamış PP/PET polimer karışımlarının morfolojisi ve reolojik özelliklerine PP-g-MA, PP-g-GMA ve EPDM'in etkisini araştırmıştır. Sonuçlara göre uyumlu ve uyumsuz PP/PET karışımları bir damla matris morfolojisi gösterdi ve bunlar arasında PP-g-MA ile uyumlu polimer harmanı en küçük partikül boyutuna sahiptir. Mi ve diğ. (2019), PP/PET karışımlarının karışabilme ve faz ayrımı davranışına uyumlaştırıcının etkileri incelemiştir. MA fonksiyonlu bir uyumlaştırıcı kullanımının PP/PET karışımlarındaki faz ayrımının kısmen ortadan kaldırmasının yanında PET ve PP bileşenlerinin ara yüzey gerilimini azalttığını tespit etmişlerdir. Li ve diğ. (2009), PP/PET karışımlarına mikro yapı özelliklerine vida hızının ve uyumlaştırıcı miktarının etkisini incelemişlerdir. Hazırlanan karışımların SEM analizlerinde, artan vida hızı ve uyumlaştırıcı (PP-g-MA) miktarına bağlı olarak PET matrisi içerisinde dağıtılan PP'nin ortalama tanecik boyutlarında düşme olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda, PET' in PP matris içerisinde iyi bir dispersiyon göstermesiyle PP/PET karışımlarının işleme ve şekillendirme koşullarının polimerlerin daha iyi etkileşim kurabilmesinde etkili olduğunu açıklanmıştır. Inuwa ve diğ. (2015), termodinamik açıdan tamamen uyumsuz olan PP/PET karışımlarının mekanik özelliklerini incelemiş ve karışımların MA fonksiyonlu bir kopolimer ile uyumlaştırıldıklarında PP/PET karışımlarının eğilme ve çekme mukavemetini iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Turan (2012), çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile uyumlaştırılmamış PET/PP (80/20, 50/50 ve 20/80) ve uyumlaştırılmış PET/PP/PP-g-MA (76/19/5, 47.5/47.5/5 ve 19/76/5) karışımları hazırlanmıştır. Karışımların hazırlanmasında proses parametrelerinin PET/PP karışımlarının mekanik ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Vida hızının artışı ile dağıtılan fazın ortalama tanecik boyutlarında düşme gözlemlenmiştir. PET'in ağırlıkça miktarının fazla olduğu karışımlarda vida

hızı arttıkça MFR'nin azalmıştır. Hem uyumlaştırılmış hem de uyumlaştırılmamış PET/PP karışımlarının hazırlanmasında vida hızının artışı ile PET ve PP'nin daha homojen karıştığı ve mekanik özelliklerin iyileştiği sonucuna varılmıştır. Yi ve diğ. (2010), ekstrüzyon ve gerdirme yöntemiyle hazırlanmış izotaktik PP (iPP)/PET karışımlarının morfolojik özelliklerine viskozite oranının etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, uyumlaştırma işleminin karışımların viskozite oranını artırırken PET ve PP arasındaki ara yüzey gerilimini azalttığı görülmüştür. Polimerler arasındaki yüzey gerilimini azalmasıyla PET liflerini en/boy oranı değiştiği ve daha homojen karışımların elde edildiği açıklanmıştır.

PP/PET karışımlarının mekanik, morfolojik, reolojik ve termal özellikleri uyumlaştırıcı türü ve miktarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Lima ve diğ. (2019), PP/PET karışımlarının termal ve mekanik özelliklerine uyumlaştırıcı türü ve miktarının etkisini incelemişlerdir. Uyumlaştırıcı miktarı arttıkça PP'nin kristallenme davranışının değiştiği ve uyumlaştırılmış karışımların depolama modül (E'), kayıp modül (E'') değerlerinde uyumlaştırılmamış karışımlara göre artış sergilemiştir. Bununla birlikte PP-g-MA, PP/PET karışımlarında bağlayıcı görevi göstererek karışımların mekanik özelliklerinin gelişmesine katkıda bulunduğunu ispatlamışlardır. Mirjalili ve diğ. (2013), uyumlaştırılmış PP/PET karışımlarının termal ve mekanik özelliklerine, katkı miktarı önemini vurgularken, PET miktarındaki artış ile PP'nin kristallenme derecesini düşürürken çekme mukavemetini arttığını gözlemlemişlerdir. Çavuş ve diğ. (2019), ağırlıkça %3 PP-g-MA varlığında PP matrisine %20-40 oranında PET katıldığında saf PP'ye kıyasla PP/PET karışımlarının dinamik mekanik analizinde (DMA) daha yüksek depolama modülü elde edilmiştir. PP/PET karışımlarındaki PET katkısı %40 ve üzerine çıktığı zaman Young's modülün düştüğü ve karışımların homojenliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Papadopoulou ve Kalfoglou (2000), uyumlaştırıcı türünün PP/PET karışımlarına etkisini incelemek için MA fonksiyonlu üç farklı uyumlaştırıcının (SEBS-g-MA, PP-g-MA ve LLDPE-g-MA) kullanmışlardır. Çalışmalar sonunda, PP-g-MA'nın diğer uyumlaştırıcılara (SEBS-g-MA ve LLDPE-g-MA) kıyasla PET ve PP arasında daha iyi bir yapışma sağladığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte uyumlaştırıcı türü ile karışım morfolojisinin ve polimer-polimer arasındaki ara faz özelliklerinin de değişeceği vurgulamışlardır. Friedrich ve diğ. (2005), etilen glisidil metakrilat (E-GMA) kullanılarak uyumlaştırılan PP/PET karışımlarının morfolojik ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. PP/PET

karışımlarında uyumlaştırma işleminin PET lif boyutları ve dağılma özelliğinin farklılaştırmıştır. Araştırmacılar, morfolojik özelliklerin incelenmesinde lif-matris arasındaki yapışma özelliğini mekanik özelliklerle ilişkilendirmişlerdir. Sonuç olarak, elyaf takviyeli PP/PET karışımlarının PP-g-MA ile uyumlaştırılmasıyla darbe mukavemetinde artış olduğu açıklamışlardır. PP-g-MA ilavesi PET ile PP arasında köprü görevi üstlenmektedir. Şekil 2.28.'de PET'in ile PP-g-MA arasındaki etkileşim gösterilmiştir.

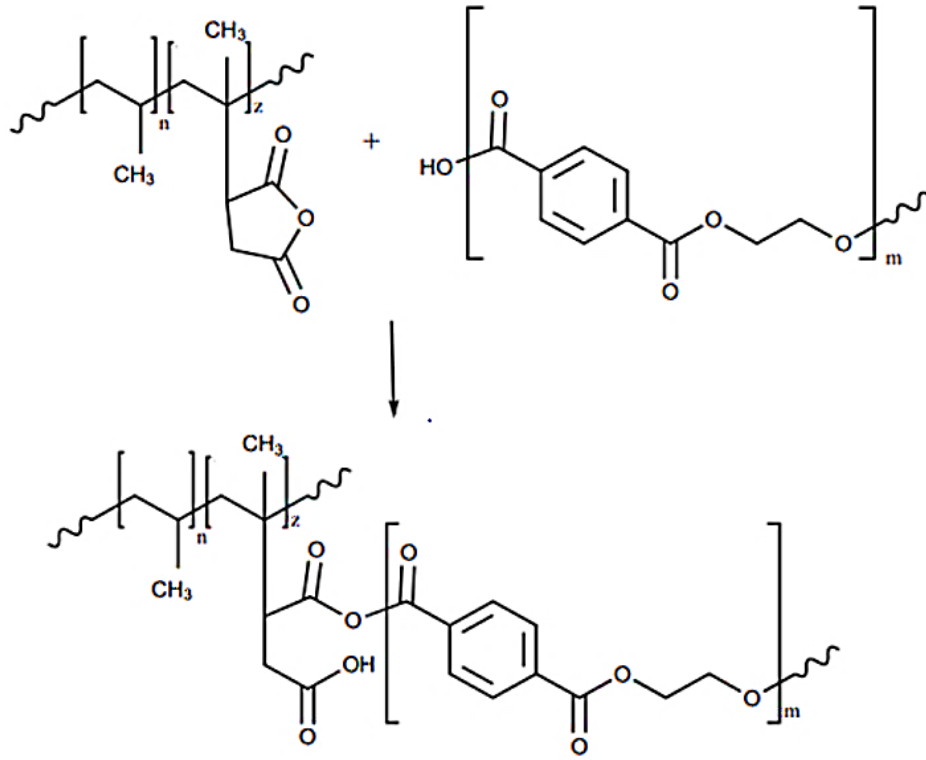
Zadhoush ve diğ. (2007), eriyik harmanlama yöntemi ile uyumlaştırılmamış PET/PP karışımı (70/30) ve maleik anhidrit graft polipropilen (PP-g-MA) (ağırlıkça %5–15) ile uyumlaştırılmış PET/PP karışımları hazırlamışlardır. Hazırlanan karışımların DSC analizinde, uyumlaştırıcı miktarının artışı ile PP'nin T_m değerinde düşmeler görülmüştür. SEM analizi sonucunda ise, uyumlaştırma işlemi ile PET içerisinde dağılan PP fazının partikül boyutunda küçülmelerin ve daha homojen karışımlar elde edildiği görülmüştür. PET/PP karışımlarında uyumlaştırıcı miktarının artışı ile dağılan fazın partikül boyutunda düşme olduğu gözlenmiş ve faz ayrımı oluşturan PET/PP karışımının PP-g-MA ile uyumlaştırılması ile daha homojen bir karışım elde edilmiştir. Sonuçlar, PET/PP karışımlarının özelliklerini geliştirmede PP-g-MA uyumlaştırıcısının etkin olduğu destekler niteliktedir. Razak ve diğ. (2013), PP/PET karışımları ile yaptıkları çalışmada, PET ve PP polimerlerinin kimyasal yapı ve polarite özelliğinin farklı olmasından dolayı mekanik özelliklerin etkilendiği belirtmişlerdir. PP/PET karışımlarının sertlik ve kırılma özelliklerinin uyumlaştırma işlemi ile değiştiğini ispatlamışlardır.

2.6. PP/rPET Karışımlarına Zincir Uzatici Etkisi

PET/PP karışımları uyumsuz karışım sınıfında yer almaktadır. Termodinamik açıdan polimerlerin birbiri içerisinde karışımı polimerlerin etkileşimleri, karışım bileşenleri ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Uyumsuz olan birbiri içerisinde karışmayan polimerlerin ara-yüzey yapışması zayıf olmaktadır. Ara-yüzey yapışmasının zayıf olması mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır. Uyumlaştırma işlemi, plastik sektöründe genellikle uyumsuz olan polimerlerin harmanlanması ile hazırlanan karışımların nispeten zayıf mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanmaktadır. Uyumlaştırma işleminde reaktif uyumlaştırıcılar kolay ulaşılabilir ve eriyik harmanlama sırasında ek bir kimyasal

işleme gerek olmadan uyumlaştırma işlevi gösterdiği için son zamanlarda plastik sektöründe oldukça dikkat çekmektedir. Otomotiv parçalarının üretiminde polimer karışımları, yapısal mukavemet, darbe direnci, düşük ve yüksek sıcaklık özellikleri ve yüzey özelliklerini iyileştirme avantajı sunar (Begum, 2020; Kuroda, 2020).

Endüstriyel olarak en uygun çözümlerden birisi olan reaktif bağlayıcı ajanlar polimer karışımlarını uyumlu hale getirme reaktif olmayan kopolimerlere kıyasla daha yüksek uyumlaştırma verimliliği sağlar. Reaktif birleştirme ajanları, eriyik işleme sırasında polimer harmanlarına basitçe eklenebilir. Düşük miktarda kullanılan reaktif bağlayıcı ajan, karışımı oluşturan polimerler arasında kalıcı bağların kurulmasında rol almaktadır. İkili ve üçlü polimer uyumsuz karışımlarında; silan, karbodiimid, izosiyanat, bisoksazolin, biskaprolaktam, epoksit, anhidrit gibi bağlayıcı ajanlar uyumlaştırıcı etkisi oluşturmaktadır. Son zamanlarda PET'in fiziksel ve mekanik özelliklerinin artırılmasında oldukça fazla tercih edilen epoksi esaslı zincir uzatıcılar dikkat çekmektedir. Joncryl® ADR ticari isimli epoksi reaktif grupları içeren stiren-akrilik kimyasal yapısındaki çok fonksiyonlu oligomerik bir zincir uzatıcı karışımların mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde oldukça etkilidir. Jahani ve diğ. (2012), zincir uzatıcı ile modifiye edilmiş PET ile hazırlanan PP/PET karışımlarının termal ve morfolojik özelliklerine uyumlaştırıcı (PP-g-MA) miktarının etkisi incelemiştir. PET'in çift vidalı ekstrüderde zincir uzatımı reaksiyonunda PMDA (ağırlıkça %0,35) ve PENTA (ağırlıkça %0.07) zincir uzatıcıları kullanmışlardır. Zincir uzatıcılarla modifiye edilen PET'in DSC yöntemiyle kristallenme özellikleri incelenmiştir. Zincir uzatıcı kullanımı ile PET'in kristallenme yüzdesinde artış olduğunu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, PP/PET karışımının kristallenme davranışına PP-g-MA uyumlaştırıcının etkisi incelenmiştir. DSC analizine göre, uyumlaştırıcı varlığının kristalizasyonu, hızlı başlatmak ve kolaylaştırmak açısından olumlu etkilemediğini ispatlamışlardır. Uyumlaştırıcı miktarının PP/PET karışımlarının morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi SEM ile incelenmiştir. Morfolojik analiz sonucunda, uyumlaştırıcı miktarının artışı ile PP/PET karışımlarının daha homojen karıştığı ve PET ile PP arasındaki faz ayrımının azaldığı görülmüştür.



Şekil 2.28. PET ile PP-g-MA etkileşimi

2.7. Yeni Nesil Çok İşlevli Polimer Kompozitler

Geleneksel kompozit malzemeler genellikle, mukavemet, şekillendirme, yalıtkanlık, termal dayanım, iletkenlik, korozyon ve kimyasallara karşı direnç gibi özelliklerini geliştirmek amacıyla hazırlanmaktadır. Kompozitler, temel olarak, seramik, metal veya polimer matris içerisinde bir veya birden çok takviye malzemesinin dağıtılması ile elde edilen bileşenlerinden daha iyi fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyen malzemeler olarak tanımlanabilir.

Polimer kompozitler, polimer malzemedan oluşan matris fazının içerisinde organik ya da inorganik yapıdaki takviye malzemesinin dağıtılmasıyla hazırlanan malzemelere denilmektedir. Polimer kompozit malzemelerin hazırlanmasında kompozitin ana bileşenleri olan “matris” ve “takviye” malzemelerine ek olarak yanma geciktirici, UV stabilizatör ısı stabilizörü ve kaydırıcılar gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır. Polimer kompozitler, ekonomik olmaları, işleme kolaylıkları, düşük yoğunlukları, mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde endüstride birçok uygulama alanında son zamanlarda oldukça yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Gibson, 2010).

Günümüzde kullanılan geleneksel kompozit malzemelerin yerini artık çok işlevli polimer kompozit malzemeler almaya başlamıştır. Çok işlevli kompozit malzemelerin yapısal ve yapısal olmayan özellikleri, endüstriyel uygulamalarında tercih edilmesinde artışa neden olmuştur. Çok işlevli polimer kompozitler, klasik elyaf takviyeli polimerler kompozitlerin sahip olduğu yüksek mukavemet ve sertlik özelliklerinin ötesinde malzemeye işlevsellik eklemeyi amaçlamaktadır. Çok işlevli kompozitlerin yapısal ve yapısal olmayan fonksiyonlar arasında bir ayrım söz konusudur. Son yıllarda hem yapısal hem de yapısal ve yapısal olmayan işlevlerdeki gelişmeleri kapsayan çok işlevli polimer malzemeler geliştirilmektedir. Çok işlevli polimer malzemelere artan ilgi, yapısal işlevleri, birleşik yapısal olmayan ve yapısal işlevleri veya her ikisini aynı anda gerçekleştiren yeni malzemelerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaçtan kaynaklanmaktadır. Çok işlevselliğin sağlanmasında; (Chung, 2019):

- i. yapısal işlevler, mukavemet, termal kararlılık, sönümleme, sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri kapsar.
- ii. yapısal olmayan işlevler arasında elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik, enerji toplama/depolama, biyolojik olarak parçalanabilirlik, elektromanyetik girişim (EMI) koruması, kendi kendini iyileştirme ve geri dönüştürülebilme gibi özellikleri kapsar.
- iii. hem yapısal hem de yapısal olmayan işlevleri birleştiren özelliklerin bir arada bulundurulur.

Çok işlevli malzemelerin umut verici uygulamaları arasında otomotiv endüstrisi de yer almaktadır. Bu alandaki gelişmelerin çoğu, polimerler ve kompozit uygulamaları ile yönlendirilmektedir. Çok işlevsel yaklaşım otomobil yapısının tasarımını, üretimini ve montajını ve iç döşemesini ayrı ayrı ele alma şeklindeki geleneksel yaklaşımın benimsenin değiştirilmesinde önemli hale gelmiştir. Bu işlevler arasında mukavemet, sertlik, kırılma tokluğu ve sönümleme gibi yapısal özellikler ile geri dönüştürülebilme, elektriksel ve termal iletkenlik gibi yapısal olmayan özellikler de yer almaktadır. Polimerler yüksek esneklik, işlenme kolaylığı ve yüksek kimyasal direnç gibi mükemmel özelliklerinden dolayı metallere alternatif koruyucu malzemeler olarak uygulama için büyük ölçüde ilgi çekmiştir (Stewart, 2005). Araştırmacılar, karbon siyahı ekleyerek PP/CF kompozitlerinin alev geciktirici özelliğini iyileştirme yönünde yaptıkları çalışmada karbon siyahı varlığının sadece PP/CF kompozitlerinin alev

geciktirici özelliğini değil, aynı zamanda termal stabiliteyi ve elektriksel iletkenliği de önemli ölçüde iyileştirdiğini gösterdi (Yang, 2015). CFRP kompozitlerinin elektriksel davranışları, elektriksel etkiler altında çok işlevli uygulamalarını büyük ölçüde belirler ve geniş çapta araştırılmıştır (Zhao, 2019). Elektriksel olarak iletken dolguların polimerlere dahil edilmesi, iletkenlik kazandırmak için umut verici bir yöntemdir. Son zamanlarda artan çevresel etki, sürdürülebilirlik ve yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili toplumsal kaygılara bağlı olarak polimer malzemelerin yapısal olmayan işlevi olarak geri dönüştürülebilme önemli rol üstlenmiştir. Ayrıca, hafiflik, otomotiv uygulamalarında temel kriterlerden biridir ve bu nedenle gerçekleştirilecek her bir ağırlık azaltma stratejisi ekonomik ve çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır (Alvarez-del-Castillo, 2022; Lyu, 2015).

Otomotiv sektöründe polimer kompozitler gibi uzun vadeli uygulamalarda geri dönüştürülmüş PET kullanımı, PET atıkları için çevre dostu bir çözüm sağlayabilir (Asensio, 2020). Bu özellik PET şişelerin geri dönüşüm sırasında mekanik özelliklerin olası kaybı söz konusu olsa da mekanik olarak geri dönüştürülerek ile termoplastiklerin özelliklerini iyileştirmede önem arz etmektedir. Günümüzde, antistatik malzemelere artan ihtiyaç nedeniyle elektriksel olarak iletken kompozitlere olan talep artmaktadır. Geleneksel antistatik malzemelerle karşılaştırıldığında, iletken polimer kompozitler ucuz, hafif, esnek ve tasarımı ve üretimi kolaydır. (Yang, 2022). Kendinden iletken polimerler dışındaki polimerlerden hazırlanan elektriksel olarak iletken kompozitler, genellikle elektriksel işlevselliği polimere eklemek için elektriksel olarak iletken dolgu maddeleri içerir (Sadeghi, 2019; Kim, 2022). Polimer kompozitlerdeki elektriksel iletkenlik, iletken dolgu maddelerinin oluşturduğu iletken yol boyunca serbest elektron hareketinden kaynaklanmaktadır. Polimer kompozitlerin elektriksel iletkenliği, matriste iletken ağ yapısının oluşumu ile yakından ilişkilidir (Beyaz, 2022; Lee, 2007). Spoerk ve diğ. (2018), kısa karbon fiber takviye edilmiş polipropilen kompozitlerin için, darbe özellikleri ve termal iletkenlik açısından umut verici ve uygun maliyetli bir malzeme olduğunu raporlamıştır.

Dolgu maddelerinin türü, miktarı ve polimer matris içindeki dağılım durumu, polimer kompozitlerin özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir (Lee, 2007). Son yıllarda, çok işlevli kompozit malzemeler ve yapılar konusundaki araştırma faaliyetleri önemli ölçüde artmıştır. Geri dönüştürülmüş PET'in hızlı ve daha basit işleme döngüleri

nedeniyle, PP kompozitlerin enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon gibi işlemlerle “yeni” kompozitler olarak geri dönüştürülmesinde kullanım potansiyeli oluşturmaktadır (Kaymakci, 2020a). Farimani ve diğ. (2012), PET/PP (20/80) karışımı esaslı karbon siyahı dolgulu iletken polimer kompozitin morfolojisi ve hacim direnci değerlendirdi. Karışım içerisinde karbon siyahı miktarı arttıkça iletkenlik miktarının arttığını raporlamıştır.

2.8. Hibrit Çok İşlevli Polimer Kompozitler

Hibrit kompozit malzemeler, hafiflik, mukavemet/ağırlık oranı, düşük maliyet, yapı geliştirme kolaylığı ve yüksek mukavemet gibi çok işlevsel özellikleri nedeniyle birçok mühendislik uygulamasında kullanılmaktadır (Kim, 2022). Hibrit kompozitler, mevcut malzemeleri değiştirerek fonksiyonel gereksinimin geliştirilmesine katkıda bulunabileceği her yerde geliştirilir (Sinha R. S., 2022). Hibrit kompozitler temelde, bir elyaf takviyesi ile bir polimer matrisin karıştırılmasıyla üretilen kompozitlerden elde edilemeyen özellikleri sergilemektedir (Ravishankar, 2019). Yeni nesil çok işlevli hibrit kompozitler son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmiştir. (Gibson, 2010). Hibrit polimer kompozitlerde gelişmiş mekanik performansı sağlamak için lifli takviyelerin partikül dolgu maddeleri ile hibridizasyonu tercih edilirken dikkat edilmesi gerekenler (Carvalho, 2020):

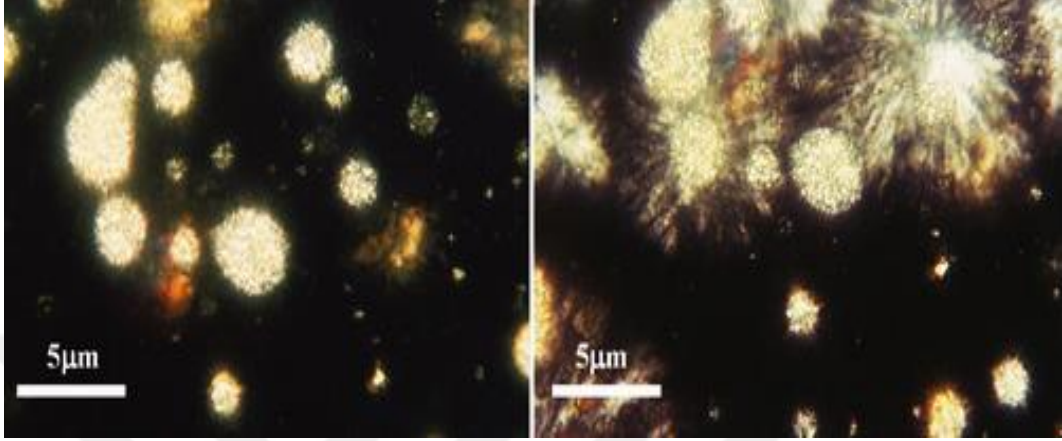
- i. kompozitteki hibrit takviyenin toplam hacim içeriği
- ii. kompozitin toplam içeriğindeki dolgu maddelerinin en boy oranı
- iii. hibrit takviyenin her iki bileşeninin polimer matris ile arayüzey etkileşim derecesi

Kısa cam elyafları (GF) ile güçlendirilmiş polipropilen (PP) kompozitlerin enjeksiyonla kalıplanmış parçaları uygun maliyetli malzemeler olarak kabul edilir (Kufel, 2021). Yüksek en-boy oranlı fiberlerin düşük en-boy oranlı mineral dolgu maddeleri ile hibridizasyonu, anizotropik etkileri en aza indirmek için birleştirilmiş bir endüstriyel tekniktir. GF ile güçlendirilmiş termoplastikleri modifiye etmek için yaygın olarak kullanılan düşük en-boy oranlı partikül dolgu maddeleri örnekleri kalsiyum karbonat, talk, mika ve cam boncuklardır. İnorganik dolgu maddelerinin polimerik matrisler için takviye olarak kullanılması, yeni nesil çok işlevli malzemelerin geliştirilmesi için son yıllarda popüler olmuştur (Papageorgiou, 2016). Ticari polimer malzemelerin çoğu, polimer matris ve dolgu maddelerinden oluşan

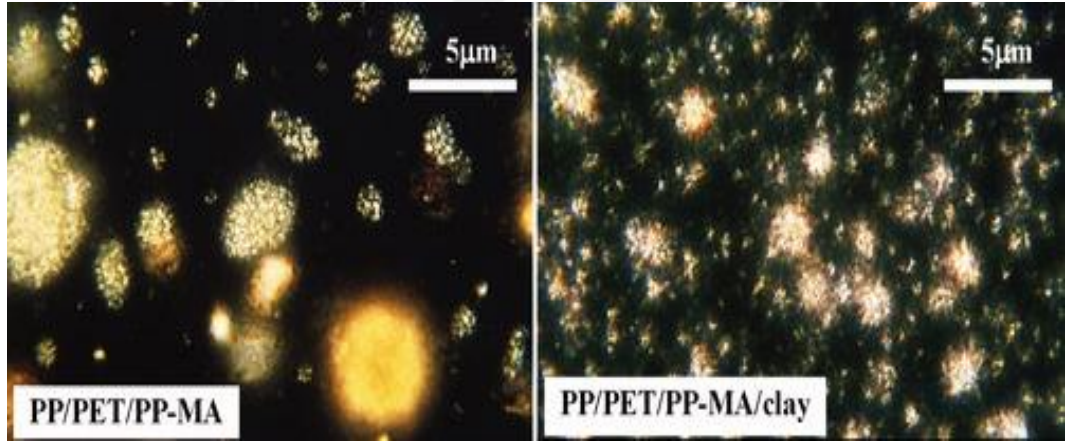
kompozit malzemelerdir. Dolgu maddeleri, polimer formülasyonlarında maliyeti düşürmenin yanı sıra fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileştirici etkiler sağlamaktadır. Dolgu maddeleri; aktif, yarı aktif ve inaktif dolgu maddeleri olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Aktif dolgu maddeleri güçlendirici etkisi olan karbon siyahı, karbon nanotüp, silika gibi dolgu maddeleridir. Yarı aktif dolgu maddeleri, sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, talk ve kaolin gibi kısmen güçlendirici etkisi olan dolgu maddeleridir. Talk, katmanlı yapıya sahip, hidratlı magnezyum silikattan oluşan yumuşak bir mineraldir. İyi termal stabiliteye, yüksek yüzey alanına, düşük maliyete sahiptir. Birçok araştırma grubu, polimer matrisi için dolgu maddesi olarak talk kullanmıştır (Yamada, 2013). Talk aynı zamanda polimerin mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan çekirdekletirici ajanlardır. Ayrıca, matrisin kristallikliğini ve dolayısıyla kompozitin çarpıklığını değiştirmek için işlevsel bir dolgu maddesidir. Sertlik ve dolayısıyla mekanik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak, enjeksiyonla kalıplanmış uygulamalar için daha yüksek darbe mukavemeti gibi yüksek mekanik özellikler gereklidir. Geleneksel mikron ölçekli elyaf veya parçacık takviyelerini içeren yeni hibrit çok ölçekli kompozitlerle çoklu yapısal işlevlerde önemli iyileştirmelerin sağlanabileceğine dair raporlar vardır (Senturk, 2018; Gogoi, 2019; Unterweger C. M., 2020; Jung, 2020; Arao, 2013). Yamada ve diğ. (2013), rPET'in rijitliğini ve termal degradasyon sıcaklığını artırmak için E-GMA ve talk ilaveli rPET karışımları hazırlamışlardır. Sonuç olarak, talkın rPET'in ısı direncini arttırmada önemli bir rol oynadığı bulunmuştur.

Kailasanathan ve diğ. (2022), POM/Talk karışımlarında ağırlıkça %1 oranında talk ilave edildiğinde plastik malzemenin çarpılmasında %12 azalma sağlamıştır. İnaktif dolgu maddelerinin ise, güçlendirici etkisi olmayıp dolgu maddeleri olup polimer formülasyonlarının maliyetini düşürmek amacıyla kullanılmaktadırlar. Dolgu maddesinin miktarı, partikül boyutu, yapısı ve proses yöntemi polimerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Thumsorn ve diğ. (2011), CaCO_3 takviyesinin rPET/rPP karışımlarının termal ve mekanik özelliklerini geliştirmede etkin rol oynadığı gözlemlenmiştir. Calcagno ve diğ. (2008), MMT'nin PP/PET karışımlarına dayalı nanokompozitlerin morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi tartışmıştır. Uyumlaştırıcı olarak PP-g-MA kullanıldı. PP'nin kristallik derecesi, PET alanları tarafından indüklenen daha yüksek çekirdeklenme

yoğunluğu ile açıklanabilen saf PP ile karşılaştırıldığında karışımlarda daha yüksektir. Polarize optik mikroskop görüntüsünde verildiği üzere, PET alanları, karışımlarda PP kristalizasyonunun başlangıç noktasıydı (Şekil 2.29.). PP/PET nanokompozitlerinde çok sayıda PET çekirdeği gözlemlendi (Şekil 2.30.) (Calcagno, 2008).



Şekil 2.29. PP/PET/PP-MA karışımında PET alanlarında PP kristalizasyonu. (Calcagno, 2008)

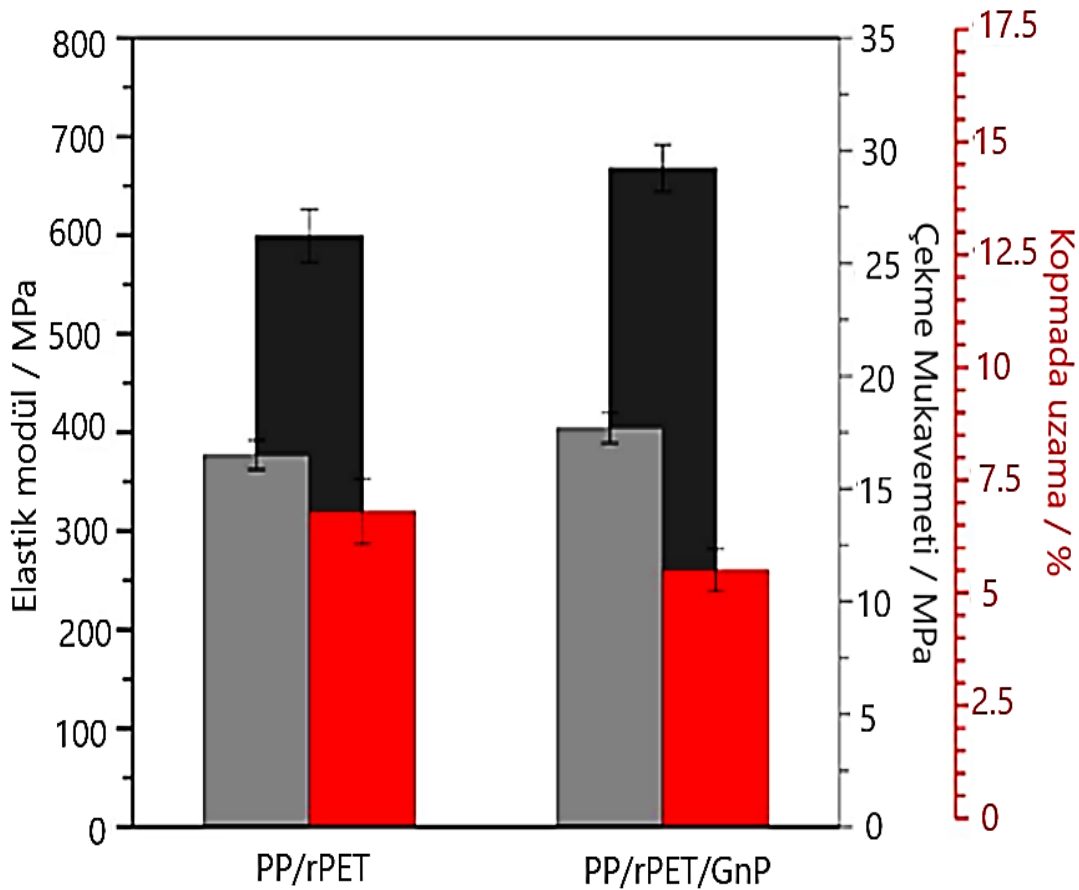


Şekil 2.30. a) PP/PET/PP-MA ve b) PP/PET/PP-MA/kil ile PET kristalizasyonu (Calcagno, 2008)

Mantia ve diğ. (2021), PP/rPET/grafen nanoplate (GnP) nanokompozitin morfolojik, reolojik ve mekanik özellikleri rapor edilmiştir. PP/rPET karışımında GnP'lerin varlığının, karışımın reolojik ve mekanik davranışını önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlendi. PP/rPET karışımının elastik modülü 599 MPa iken, PP/rPET/GnP için 668 MPa'ya yükselmiştir. PP/rPET karışımına kıyasla gerilme mukavemeti PP/rPET/GnP nanokompozitinde %7'lik bir artış göstermiştir. PP/rPET karışımının kopma uzaması %7'ik ortalama değerler gösterirken, PP/rPET/GnP karışımı yaklaşık %6'lik ortalama değerler göstermesi kopma uzamasının neredeyse değişmeden

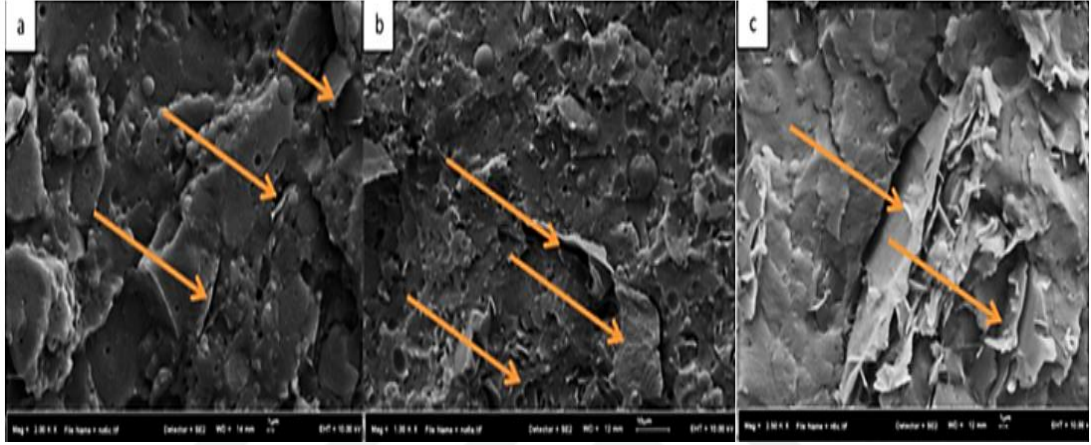
kaldığını göstermektedir. Şekil 2.31.'de PP/rPET ve PP/rPETGnP numunelerinin çekme özellikleri gösterilmektedir.

Inuwa ve diğ. (2014), grafen ve türevleri, geliştirilmiş veya çok işlevli özelliklere sahip polimer kompozitler geliştirmek için stiren-etilen-bütillen-stiren-g-maleik anhidrit ile uyumlaştırılmış PET ve PP karışımına dayalı, grafen nanotabakalar (GNP) takviye ederek eriyik harmanlama ve ardından enjeksiyon kalıplama ile kompozit malzemeler hazırlamışlardır. Şekil 2.32.'de GNP içeriğinin PET/PP/GNP kompozitlerinin morfolojisi üzerindeki dağılım durumu düşük GSMH içeriği, yüksek içerikteki GSMH örtüşmesi ve van Der Waals kuvveti ve $\pi \rightarrow \pi$ çekimi nedeniyle GSMH'lerin yeniden istiflenmesi gösterilmektedir (Inuwa, 2015). Hibrit polimer kompozitler, enjeksiyon kalıplama yoluyla işlenmeleri sayesinde nispeten karmaşık şekillerdeki bileşenlerin yüksek verimli üretimini sağlayabilir. Şekil 2.33.'de grafen nanotabakalarla güçlendirilmiş PET/PP kompozitlerin şematik gösterimi verilmiştir (Inuwa, 2014).



Şekil 2.31. PP/rPET ve PP/rPETGnP numunelerinin çekme özellikleri (Mantia, 2021).

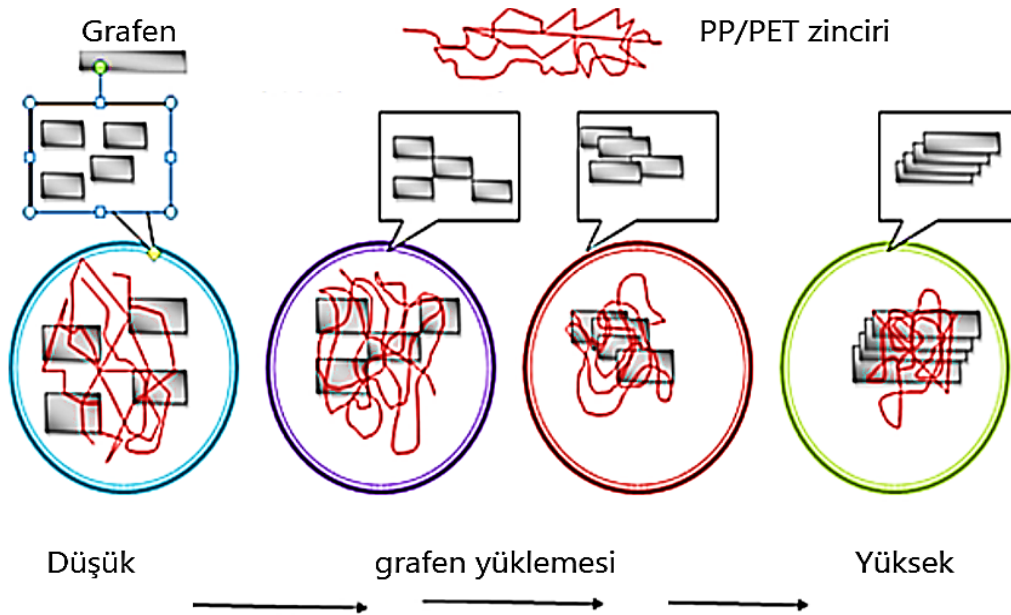
Pham ve diğ. (2020), tarafından CaCO_3 'ün, uyumlaştırıcı olarak stiren-etilen/bütilen-stiren (SEBS) varlığında polietilen PET/PP karışımlarının mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. PET/PP/SEBS (90/10/5) karışımlarına %2 CaCO_3 eklenmesinin karışımın mekanik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, %4'ten fazla CaCO_3 varlığında hem çekme mukavemeti hem de eğilme mukavemeti bir düşüş tespit edilmiştir.



Şekil 2.32. GNP içeriğinin PET/PP kompozitlerinde dağılım durumu a) düşük GSMH içeriği, b) yüksek içerikteki GSMH örtüşmesi ve c) van Der Waals kuvveti ve $\pi \rightarrow \pi$ çekimi nedeniyle GSMH'lerin yeniden istiflenmesi (Inuwa, 2015)

Günümüzde, elyaf takviyeli polimer kompozitler sahip oldukları yüksek özgül mukavemet, tasarım esnekliği, boyutsal kararlılık, yüksek dielektrik direnci ve korozyon dayanımı gibi üstün özellikler sayesinde çoğu metallerin yerine çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Daghighi, 2018; Doddalli Rudrappa, 2020; Donmallam, 2014). Cam elyaflar (GF), yüksek gerilme modülleri ve karbon veya aramid elyaflara kıyasla nispeten düşük maliyetleri nedeniyle uzun yıllardır polimer kompozitleri güçlendirmek için kullanılmaktadır (Papageorgiou, 2016). Polipropilen esaslı kompozitlerde, özellikler ve maliyetler arasında iyi bir dengeye sahip olduklarından, en çok kullanılan takviye maddesi halen cam elyaftır (Etcheverry, 2012; Teixeira, 2015). PP/cam elyaf, otomobil gövdeleri, inşaat malzemeleri ve çeşitli spor malzemeleri gibi çok sayıda uygulamada için polimer kompozit hazırlarken tercih edilen popüler bir takviye malzemesidir (Ronkay, 2011). Cam elyaf takviyeli kompozitler piyasada ticari olarak uzun süredir mevcut olsa da yüksek mukavemet gerektiren uygulamalar gereksinimleri karşılamada çoğu zaman yetersiz kalabilmektedir (Unterweger C. B., 2014). Bu nedenle, daha yüksek fiyatına rağmen

gelişmiş uygulamalar için karbon elyaf takviyeli PP kompozitler üretilmektedir (Várdai, 2020; Yan X. C., 2018). Karbon elyaf (CF), nispeten yüksek maliyetleri nedeniyle CF takviyeli kompozitlerin uygulamaları çoğunlukla havacılık ve uzay gibi yüksek performans gerektiren sektörlerde yaygın olsa da son yıllarda otomotiv uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedir (Kaymakçı, 2020b). Polimer matrise takviye edilen elyafın boy/çap oranı ve matrisle elyafın arasındaki bağlanma performansına göre kompozit malzemelerin özellikleri değişim göstermektedir (Várdai, 2020). CF, yüksek modül ve mukavemet, iyi sertlik ve sürünme direnci gibi çeşitli avantajlarına rağmen, CF/PP kompozitler tatmin edici olmayan mekanik özelliklere sahiptir, çünkü CF polar olmayan yüzeylerinden dolayı çoğu termoplastik polimer ile ara yüzey yapışması zayıftır (Karsli, 2011). CF ve PP matris arasında iyi bir ara yüzey yapışması için yüzey polaritesini arttırmak gerekir (Choi, 2016). Sadece fiber takviyeli termoplastik kompozitlere göre anizotropik etkileri azaltma potansiyeline ek olarak, aynı zamanda yüksek mukavemetli kısa karbon elyafın olarak mevcut seçenekleri vardır (Yan G. W., 2013). Bu kompozitler, ağırlık azaltma, elektriksel iletkenlik ve ses sönümleme gibi özellikleri, otomotiv ve elektronik ev aletleri endüstrileri için hafif ve yüksek mukavemetli malzemelerdeki mühendislik uygulamaları için önemli kazanımlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.33. Grafen nanotabakalarla güçlendirilmiş polietilen tereftalat/polipropilen kompozitlerin şematik gösterimi (Inuwa & .Wong, 2014)

Özellikle otomotiv sektörü için kompozitler, sertlik, kabul edilebilir darbe direnci ve fiyat, uygun lif tipi, kompozisyon ve ara yüzey yapışması seçimi ile hazırlanabilir. Çeşitli uygulamalar için düşük maliyet ve yüksek mukavemet gereksinimlerini karşılamada farklı dolgu maddelerinin özelliklerini birleştiren hibrit kompozitler avantajlı olmaktadır (Yan., 2018; Thodsaratpreeyakul, 2018). Hibrit dolguların sinerjik etkisi, polimer kompozitlerin fonksiyonel özelliklerini büyük ölçüde artırabilir. Mühendislik plastikleri üstün mekanik, termal ve kimyasal özelliklere sahiptir ve bu nedenle otomobil ve elektronik endüstrilerinde yaygın uygulamalar bulmaktadır. Yüksek performanslı kompozit uygulamalar için polimer matrislerdeki bileşenlerden biri olarak rPET'i etkin bir şekilde kullanmak için önemli çabalar sarf edilmektedir. Araştırmacılar, otomobil tamponu üretimi için hammadde olarak uyumlaştırıcı varlığında PET, yüksek yoğunluklu polietilen ve polipropilen polimerlerinin geri dönüşümü başarıyla gerçekleştirmiştir. Bu nedenle rPET geri dönüşümünde karışım hazırlama yöntemi, otomobil sektöründe yüksek potansiyel uygulama gösterir (Adekunle, 2020). Aynı zamanda, karışımlar ve kompozitlerin üretiminin bir koşulu da maliyet etkinliğidir (Gere, 2020). Bu bağlamda, rPET kompozit malzemelerin maliyetini düşürmede yüksek potansiyele sahiptir. PET'in mekanik özellikleri üzerindeki olumsuz etkiler takviye malzemeleri (cam elyaf, karbon elyaf, bazalt elyaf vb.) ve dolgu malzemeleri (mika, CaCO₃, talk, silika, borik asit vb.) takviyesi ile geliştirilmektedir. PP/rPET kompozitlerinin iyi mekanik özellikler için uygun faz morfolojisi ve arayüzey yapışması gereklidir; bu nedenle karışımın uyumlu hale getirilmesi gereklidir. Uyumsuz harmanların çoğu, tek tek polimer bileşenleriyle karşılaştırıldığında zayıf özellikler gösterir (Thumsorn., 2012). Ancak dolgu maddelerinin dahil edilmesi özellikleri çok iyileştirir. Mikro ve nano dolgu maddelerinin uyumlaştırma görevi üstlendiği çalışmalar mevcuttur.

La Manila (2003), tarafından yapılan bir çalışmada geri dönüştürülmüş tüketici sonrası plastik malzemelere inert dolgu maddeleri eklenmesinin etkisi tartışılmıştır. Farklı yapıdaki inert dolgu maddeleri, polimerin malzemelerin sertliğini ve termomekanik direncini güçlü bir şekilde iyileştirdiğini raporlamıştır. Cardfelt (2015), geri dönüştürülmüş PET 'in molekül ağırlığı artırılmasında 1,3-fenil-bis-oksazolin (PBO) ve Joncryn® ADR ticari isimli zincir uzatıcıları kullanmıştır. Zincir uzatıcı ile modifiye edilmiş PET kullanılarak çift vidalı ekstrüder aracılığıyla rPET/PP (30/70) karışımları

ve rPET/PP/GF kompozitleri hazırlanmıştır. Çalışmada, karışım ve kompozitlerin test numuneleri enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak standartlara göre hazırlanmıştır. Hazırlanan test numunelerinin mekanik analizlerinde çekme testi kullanılmıştır. rPET/PP/GF kompoziti ile PP/GF (90/10) kompozitinin mekanik özellikleri kıyaslamıştır. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre, zincir uzatıcı ilave edilerek hazırlanan rPET/PP/GF kompozitinin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu ve PET/PP/GF kompozitinin kopma geriliminin PP/GF kompozitinden %5 daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Elyafın kompozitteki etkinliği esasen matris ve fiber arasındaki yapışmaya bağlıdır, bu nedenle kompozit malzemenin nihai özelliklerini, özellikle mekanik özelliklerini belirlemede kilit bir faktördür.

Kaymakcı ve diğ. (2020a), ağırlıkça %10 karbon elyaf takviyeli PP matrisine geri dönüştürülmüş PET elyafı ekleyerek düşük maliyetli kompozit elde etmişlerdir. Hazırlanan kompozitlerde PP ile hem CF hem de rPET arasında arayüzey yapışmasını geliştirmek için maleik anhidrit aşılı PP (PP-g-MA) (ağırlıkça %0, ağırlıkça %2.5 ve %5 ağırlık) uyumlaştırıcı kullanıldı. Mekanik karakterizasyon sonuçlarında, CF-PP kompozitlerinde rPET mikrofibrillerinin, çekme, eğilme ve Izod darbe özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Franciszczak ve diğ. (2017), PP/cam elyaf kompozitleri hafifletme, maliyetini azaltma ve mekanik özellikleri geliştirilmek amacıyla PP matrisine E-cam elyaf, PET ve rayon viskoz elyafları takviye edilerek PP esaslı hibrit kompozitler geliştirmişlerdir. Çift vidalı ekstrüder aracılığıyla PET elyafı kullanılarak hazırlanan PP kompozitlerinde Joncryl® ADR zincir uzatıcısı ve PP-g-MA uyumlaştırıcısı kullanılmıştır. PET/PP karışımlarında zincir uzatıcı kullanımının çekme, eğilme ve darbe mukavemeti özelliklerini geliştirmede etkin olduğu gözlemlenmişlerdir. Köysüren ve diğ. (2010), PP, PET ve karbon nanotüplerden (CNT) oluşan polimer kompozitler ile elektriksel iletkenliği ve mekanik özelliklerinde gelişme gösterdiğini raporlamıştır. Chen ve diğ. (2021), farklı pirinç kabuğu yüklemeleri ile güçlendirilmiş. rHDPE/rPET kompozitlerinin mekanik, termal kararlılık ve su emme davranışı üzerindeki gama radyasyon dozlarının etkisini araştırmıştır. Sonuç olarak, bu malzemelerin düşük radyasyon dozunda (50 kGy'den düşük), potansiyel olarak otomobil ve inşaat malzemeleri olarak kullanılabileceği raporlanmıştır.

Literatürdeki başka bir çalışmada ise, otomotiv uygulamaları için PET/PP karışımını pratik ve sürdürülebilir bir şekilde yukarı dönüştürmek için ağırlıkça %20 karbon elyaf ilavesinin optimum olduğunu tespit edilmiştir (Gaduan, 2022). Araştırmacılar tarafından, PP-g-MA varlığında hazırlanan PET/PP karışımlarına halloysit nanotüpleri ilave edildiğinde gelişen mekanik özellikler ve yanıcılık özellikleri ile PET/PP kompozitlerinin için otomotiv endüstrisinde kullanılabilecek alternatif bir malzeme olduğunu raporlamıştır (Inuwa, 2018). Literatürde, uyumlaştırıcı ajanlar olarak en çok çalışılan fonksiyonel grup MA olmuştur. Maleik anhidrit aşılınmış kopolimerler ucuzdur, kolay erişilebilirdir ve çoğu polimerde yaygın olarak uygulanır (Nechifor, 2018).





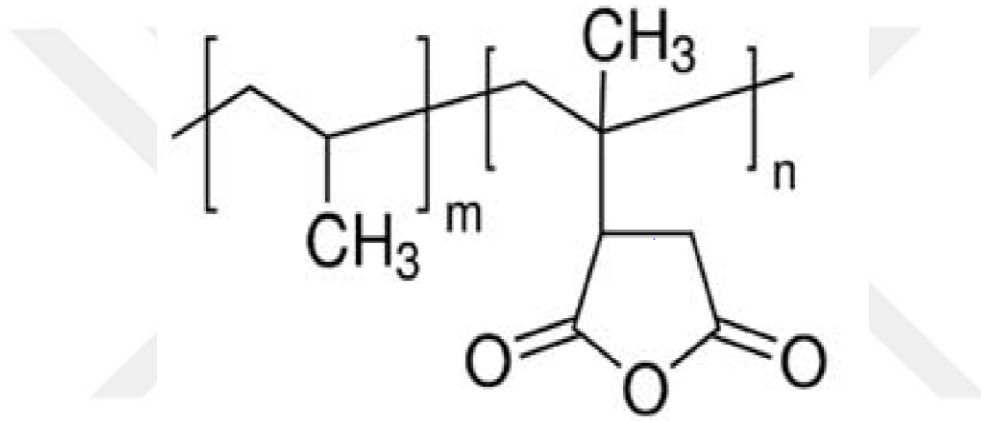
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

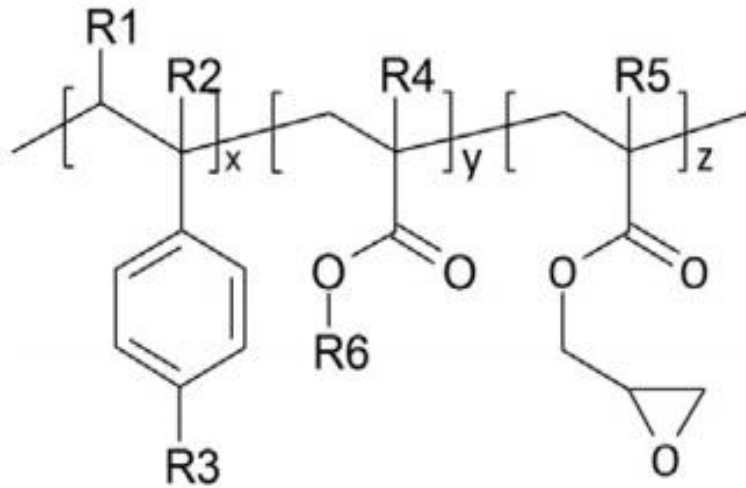
Hem karışımların hem de kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan ticari ismi PETOPLAN MH418 olan PP, Petkim (Aliağa, İzmir, Türkiye)'den tedarik edilmiştir. PP'nin özellikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak, maleik anhidrit graft edilmiş polipropilen (PP-g-MA) Acar Kimya'dan (İstanbul, Türkiye) tedarik edilmiştir. PP-g-MA'nın kimyasal yapısı Şekil 3.1.'de verilmiştir (Mengual, 2017). PP/PET karışımları hazırlanmasında kullanılan IV değeri 0.80 dl/g olan saf PET Indorama Ventures (Tekirdağ, Türkiye)'den tedarik edilmiştir. Geri dönüştürülmüş PET Kaptan Geri Dönüşüm A.Ş. (Tekirdağ, Türkiye)'den tedarik edilmiştir. Ticari adı Joncryl® ADR olan zincir uzatıcı BASF (Almanya) firmasından tedarik edilmiştir. Joncryl® ADR epoksi reaktif grupları içeren stiren-akrilik kimyasal yapısındaki çok fonksiyonlu oligomerik bir zincir uzatıcıdır. Joncryl® ADR'nin kimyasal yapısı Şekil 3.2.'de verilmiştir (Dörr, 2020). PET'in kullanım sırasında ve işlenmesi sırasında meydana gelen olası degradasyonlar, mekanik özelliklerini ve uzun vadeli stabilitesini değiştirir ve daha fazla degradasyona karşı duyarlılıklarını artırır. Bu nedenle rPET'i eriyik sırasında etki eden termo-mekanik degradasyondan korumak ve yeniden kullanım boyunca uygun stabiliteyi sağlamak için yeniden stabilizasyon (örneğin, mekanik geri dönüşüm sürecinde stabilizatörlerin yeni eklenmesi) zorunludur. Yeniden stabilizasyon, degradasyona uğramış malzemeyi etkili bir şekilde geri kazanmaz, fakat başka degradasyon proseslerini önler (Rychlý, 2015). Yoğunluğu 1.03 g/cm^3 ve moleküler ağırlığı 1176.78 g/mol olan Ciba Irganox® 1010 (Ciba Speciality Chemicals Inc, Basel) kimyasal antioksidant olarak kullanılmıştır. Yoğunluğu 1.03 g/cm^3 ve moleküler ağırlığı 646.9 g/mol olan Ciba Irgafos® 168 (Ciba Speciality Chemicals Inc, Basel) kimyasal ısı stabilizatörü olarak kullanılmıştır. Irganox® 1010 ve Irgafos® 168'in un kimyasal yapısı Şekil 3.3.'te verilmiştir (Arias, 2009) PP/rPET kompozitlerinde kullanılan dolgu ve takviye malzemeleri; yüzeyi polipropilen ile uyumlu kaplanmış yaklaşık 6 mm uzunlukta kırılmış poliakrilonitril (PAN) esaslı karbon elyaf (DOWAKSA) kullanılmıştır. Yüzeyi silanla kaplanmış kırılmış cam elyaf ve partikül boyutu yaklaşık $2 \text{ }\mu\text{m}$ olan kaplı talk POLİTEM A.Ş. (Tekirdağ, Türkiye)'den tedarik edilmiştir.

Tablo 3.1. PP'nin tipik özellikleri (<https://www.petkim.com.tr>, 2022)

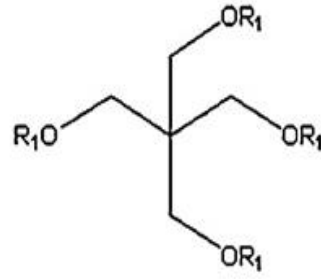
Özellikler	Tipik değer	Birim	Standart
MFI	4.7	g/10 min	ASTM D1238
Yoğunluk	0.905	g/cm ³	ASTM D1505
T _m	163	°C	ASTM D3418
HDT	110	°C	ASTM D648
Sertlik	94	Skala-R	ASTM D785



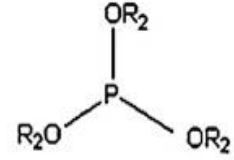
Şekil 3.1. PP-g-MA'nın kimyasal yapısı (Mengual, 2017)



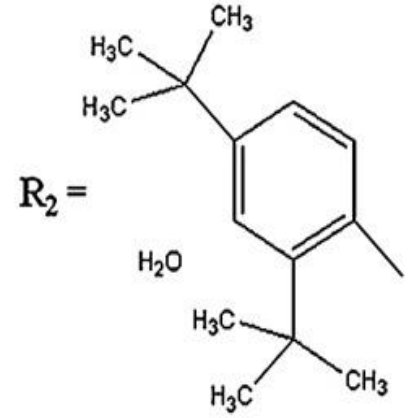
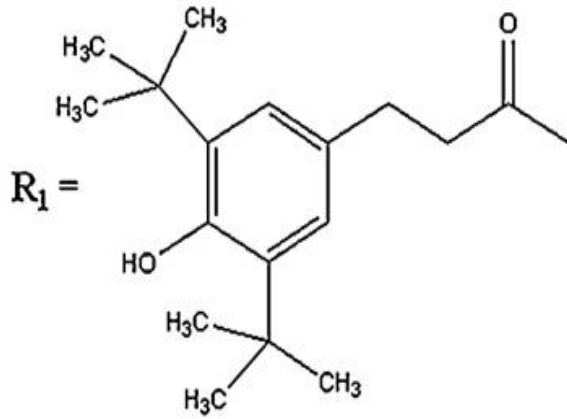
Şekil 3.2. Zincir uzatıcının genel kimyasal yapısı. R1–R5 H, CH₃ veya bunların kombinasyonları; R6 bir alkil grubudur ve x, y ve z'nin her biri 1 ile 20 arasındadır. (Dörr, 2020)



Irganox 1010



Irgafos 168



Şekil 3.3. Irganox® 1010 ve Irgafos® 168'in un kimyasal yapısı (Arias, 2009)

3.2. Karışımların Hazırlanması

Karışımlar hazırlanmadan önce PET ve rPET granülleri 100°C' de vakumlu etüvde 6 saat kurutulmuştur. İlk aşamada, antioksidant, ısı stabilizatörü, PET, rPET PP ve PP-g-MA granülleri ekstrüdere beslenmeden önce ön karıştırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra, PP/PET ve PP/rPET (70/30) karışımı Gülnar marka eş yönlü dönen çift vidalı ekstrüder aracılığıyla (D=16 mm, L/D=32) 200 rpm vida hızıyla harmanlanarak granül formunda hazırlanmıştır. PP ve PET arasındaki ara yüzey enerjisi farkından dolayı birbiri içerisinde faz ayrımı oluşturdıkları için PP-g-MA ile uyumlaştırılmıştır.

PP/PET karışımları için en uygun uyumlaştırıcı miktarını belirlemek amacıyla değişen oranlarda PP-g-MA kullanılmıştır. PP/PET ve PP/rPET karışımların hazırlanma sürecinin şematik gösterimi Şekil 3.3.'te verilmiştir. PP/PET ve PP/rPET karışım bileşenleri ise Tablo 3.2.'de verilmiştir. Buna ek olarak karışımların hazırlanmasında %0,2 antioksidant ve ısı stabilizatörü kullanılmıştır. İkinci aşamada, PP/PET ve

PP/rPET karışım granülleri 100°C’ de etüvde 6 saat ön kurutma yapılmıştır. PP/PET ve PP/rPET granülleri Engel marka Spex Victory80 model 800 kN kapama basıncına sahip enjeksiyon makinesinde kalıplanmıştır. Proses sıcaklıkları besleme ünitesinden kafa bölgesine doğru sırasıyla 60°C/230°C/240°C/250°C/260°C olarak ayarlanmıştır. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının hazırlanma aşamalarının şematik gösterimi Şekil 3.4.’te verilmiştir.

3.3. PP/PET ve PP/rPET Karışımlarının Karakterizasyonu

3.3.1. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının yapısal analizleri

PP/PET ve PP/rPET karışımlarındaki polimerler ile uyumlaştırıcı ajan (PP-g-MA) arasında meydana gelen olası etkileşimleri belirlemek amacıyla “Perkin Elmer Spectrum 100” markalı Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) cihazı ile 4000–650 cm⁻¹ dalga boyları arasında analizler gerçekleştirilmiştir.

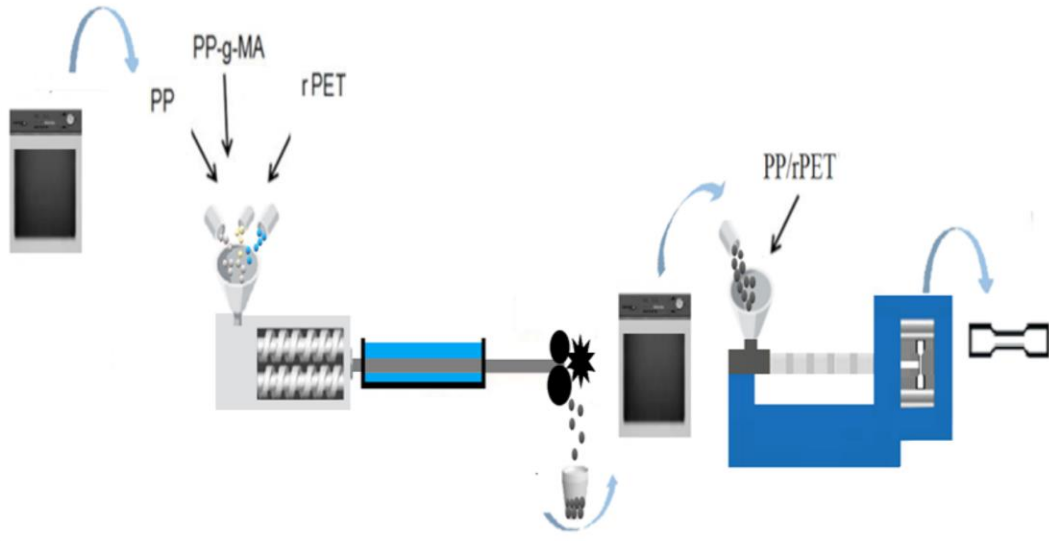
3.3.2. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının morfolojik analizleri

PP/PET ve PP/rPET karışımlarının morfolojilerindeki değişimlerin incelenmesi amacıyla ZEISS marka Supra 40 VP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikroyapı analizi gerçekleştirilmiştir. Analizlerde çekme testinden elde edilen örneklerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Numunelerin yüzeyinde elektrostatik yük birikmesini önlemek için analiz öncesinde tüm numunelerin yüzeyine altın-paladyum ile kaplama uygulanmıştır.

3.3.3. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının mekanik analizleri

PP/PET ve PP/rPET karışımlarının mekanik özelliklerinin belirlenmesinde üç noktalı eğme testi ve çekme testi uygulanmıştır. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme analizleri Zwick/Roell (Almanya) marka universal test cihazı ile gerçekleştirildi. Çekme testi ISO 527 test standardına göre oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çekme testlerinden kompozitlerin çekme gerinim ve mukavemet değerleri elde edilmiştir. Karışımların çekme testi görüntüleri Şekil 3.5.’te verilmiştir.

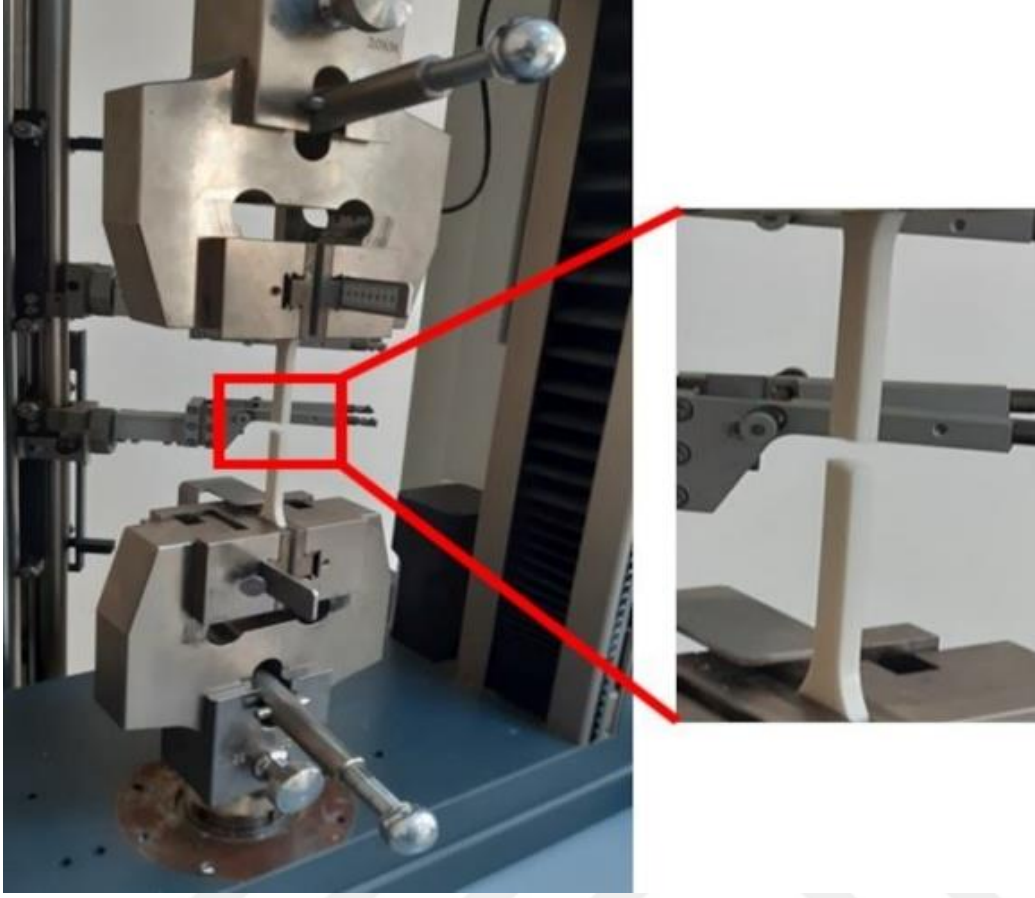
Zwick/Roell (Almanya) marka universal test cihazı ile TS EN ISO 178 standardına göre oda sıcaklığında 2 mm/dk eğme hızıyla üç noktalı eğilme testleri uygulanmıştır. Karışımların eğilme testi görüntüleri Şekil 3.6.’da verilmiştir.



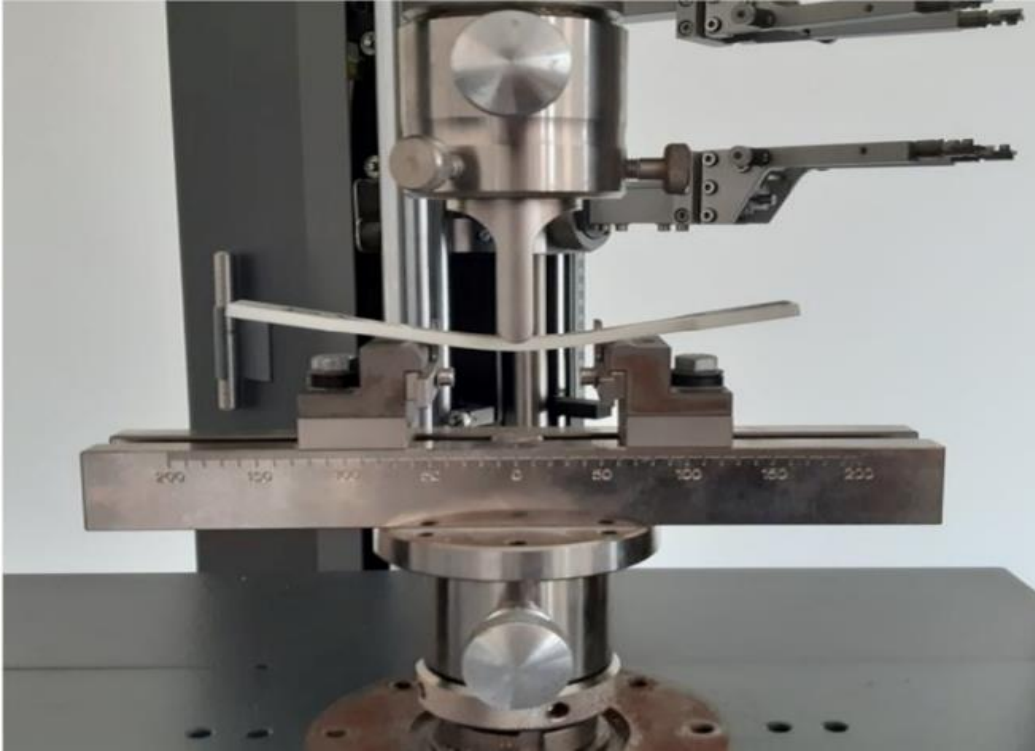
Şekil 3.4. PP/PET ve PP/rPET karışımları proses aşamasının şematik gösterimi

Tablo 3.2. PP/PET ve PP/rPET karışım bileşenlerinin ağırlıkça yüzdesi

Örnek	PP (%)	PET (%)	rPET (%)	PP-g-MA (%)
Saf PP	100	0	0	0
PP/PET/PP-g-MA0	70	30	0	0
PP/PET/PP-g-MA1	70	30	0	1
PP/PET/PP-g-MA3	70	30	0	3
PP/PET/PP-g-MA5	70	30	0	5
PP/PET/PP-g-MA10	70	30	0	10
PP/rPET/PP-g-MA0	70	0	30	0
PP/rPET/PP-g-MA1	70	0	30	1
PP/rPET/PP-g-MA3	70	0	30	3
PP/rPET/PP-g-MA5	70	0	30	5
PP/rPET/PP-g-MA10	70	0	30	10



Şekil 3.5. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme testi



Şekil 3.6. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme testi

3.3.4. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal analizleri

PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal özelliklerinin belirlenmesinde termal gravimetrik analiz (TGA), ısı deformasyon sıcaklığı (HDT) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır.

PP/PET ve PP/rPET karışımlarının TGA analizlerinde Seiko TG/DTA 6300 (Japonya) cihazı kullanılmıştır. Tüm analizler 25-800 °C sıcaklık aralığında inert ortamda azot gazı atmosferinde 10 °C/dk hızında ısıtılarak yapılmıştır.

HDT analizleri Instron marka Ceast HV3 model cihazında ASTM D1525 standardına göre yapılmıştır. HDT cihazında, PP/PET ve PP/rPET karışım numunelerine 1.80 MPa basınç uygulanmıştır.

PP/PET ve PP/rPET karışımlarının erime ve kristalizasyon akışları SII Nanotechnology ExStar 6200 (Japonya) markalı DSC cihazında azot atmosferi altında ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PP/PET ve PP/rPET karışım örnekleri 20 °C/dk hızla 25 °C'den 280 °C'ye kadar ısıtıldı ve termal geçmişin silinmesi için 5 dk beklendi. Daha sonra eriyik malzemeler 10 °C/dk hızla 25 °C'ye soğutuldu. Daha sonra malzemeler 10 °C/dk hızla 280 °C'ye kadar ısıtıldı.

3.4. PP/rPET Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, otomotiv sektöründe oldukça yaygın kullanılan PP/cam elyaf kompozitlerine alternatif malzeme geliştirmek hedeflenmiştir. Otomotiv endüstrisi önemli karbon elyaf tüketicilerinden biri haline geliyor. Bu talep genellikle, araç hafifletme verimliliğinden kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda, rPET/PP karışımlarının özelliklerin dolgu ile birlikte cam ve karbon elyaf ile iyileştirilmesine yönelik bir model çalışma yürütülmüştür. Proses öncesinde geri dönüştürülmüş rPET granülleri vakumlu etüvde 100°C'de 4 saat kurutulmuştur. Karışım bileşenlerine (zincir uzatıcı, cam elyaf, talk, karbon elyaf, rPET, PP, PP-g-MA, antioksidant ve ısı stabilizatörü) proses öncesinde ön karıştırma yapılmıştır. Elyaf ve dolgu maddeleri ile güçlendirilmiş rPET/PP karışımları 2 tane yan beslemeli eş yönlü dönen L/D oranı 44 olan çift vidalı ekstrüderde 160-260 °C aralığında harmanlanarak hazırlanmıştır. Elyaf harmanlama sırasında ekstrüderin yan beslemesinden karışıma ilave edilmiştir. PP/rPET kompozit bileşenleri Tablo 3.3.'de verilmiştir. Buna ek olarak, kompozitlerin

hazırlanmasında %0.2 antioksidant ve ısı stabilizatörü kullanılmıştır. PP/rPET karışımları ekstrüder çıkışında 3 metrelik soğutma banyosundan geçirildikten sonra granül formuna getirilmiştir. Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. PP/rPET karışımlarının granülleri proses öncesinde vakumlu etüvde 80°C'de 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra PP/rPET karışımlarının granülleri enjeksiyonla kalıplanmıştır. Enjeksiyonla kalıplanmış test numuneleri Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. PP/rPET kompozitlerinin bileşenlerinin ağırlıkça yüzdesi

Örnek	PP (%)	rPET (%)	Cam Elyaf (%)	Karbon Elyaf (%)	Talk (%)	PP-g-MA (%)	Joncryl® ADR (%)
rPET15/T	77	15	0	0	2	5	0
rPET15/GF/T	65	15	13	0	2	5	0
rPET15/CF/T	69.5	15	0	13	2	0	0.5
rPET15/GF/CF/T	70	15	10	3	2	0	0
T15/GF/CF/T/MA5	65	15	10	3	2	5	0
rPET15/GF/CF/T/CE05	69.5	15	10	3	2	0	0.5
rPET24/GF/CF/T/MA5	55	25	10	3	2	5	0

3.5. PP/rPET Kompozitlerinin Karakterizasyonu

3.5.1. PP/rPET kompozitlerinin termal analizleri

PP/PET karışımlarının termal özelliklerinin belirlenmesinde HDT, Vicat yumuşama sıcaklığı (VST) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır. HDT analizleri Instron marka Ceast HV3 model cihazında ISO 75 standardına göre yapılmıştır. HDT değeri, PP/rPET kompozit numunelerine 1,80 MPa ve 0,45 MPa basınç uygulanarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. PP/rPET kompozitlerinin ekstrüzyon prosesi



Şekil 3.8. PP/rPET kompozitlerinin enjeksiyon kalıplama prosesi

VST analizleri, Instron marka Ceast HV3 model cihazında ASTM D1525 standardına göre yapılmıştır. ASTM D1525 standardına göre hazırlanan numunelerin Vicat yumuşama sıcaklığı, 50 N standart yük altında 1 mm² kesitli dairesel ucunun numuneye 1 mm derinlikte nüfuz ettiği sıcaklık kompozit numunesinin VST değeri olarak kaydedilmiştir.

Ekstrüderde hazırlanmış polimer kompozitlerin termal analizleri, erime ve kristalizasyon akışları SII Nanotechnology ExStar 6200 (Japan) markalı DSC cihazında azot atmosferi altında ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PET/PP karışım örnekleri 20 °C/dk hızla 25 °C'den 280 °C'ye kadar ısıtıldı ve termal geçmişin silinmesi için 5 dk beklendi. Daha sonra eriyik malzemeler 10 °C/dk hızla 25 °C'ye soğutuldu. Daha sonra malzemeler 10 °C/dk hızla 280 °C'ye kadar ısıtıldı.

3.5.2. PP/rPET kompozitlerinin morfolojik analizleri

Çalışma kapsamında seçilen numunelerin morfolojilerindeki değişimlerin incelenmesi Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ile donatılmış ZEISS marka Supra 40 VP model taramalı SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerde çentikli Charpy darbe testinden elde edilen örneklerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir (Şekil 3.10.). Numunelerin yüzeyinde elektrostatik yük birikmesini önlemek için analiz öncesinde tüm numunelerin yüzeyine altın-paladyum ile kaplama uygulanmıştır.

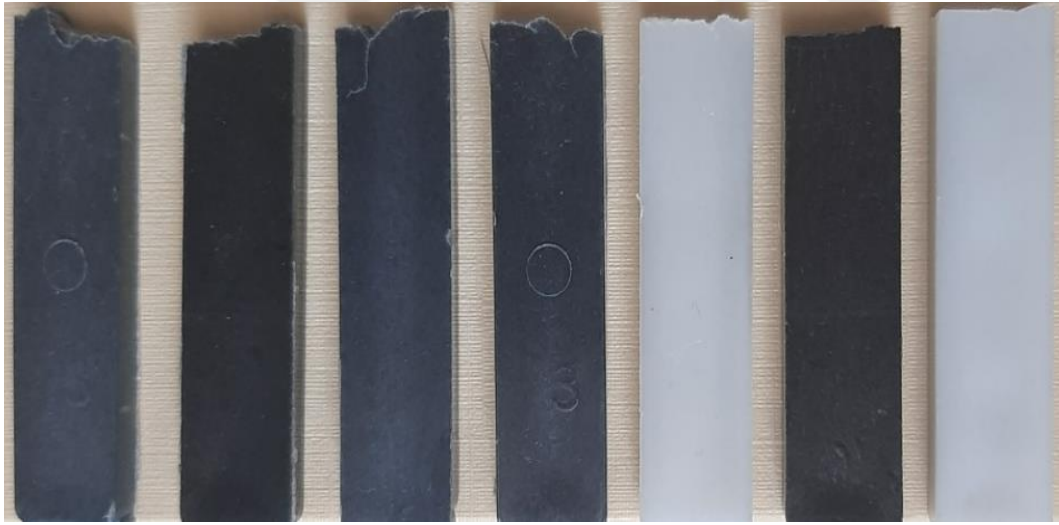
3.5.3. PP/rPET kompozitlerinin mekanik analizleri

PP/rPET kompozitlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde darbe ve çekme testi uygulanmıştır.

Darbe testi ile kompozit malzemeye ani şekilde etki eden, yüksek deformasyon hızındaki yüklemelerde kırılma esnasında malzeme tarafından absorplanan enerjinin malzemenin yüzey alanına oranı hesaplanmıştır. PP/rPET kompozitlerine, Instron marka 120 D model universal test cihazı kullanılarak ISO 179 standardına göre oda sıcaklığında dikdörtgen şeklindeki numunelere çentikli (2 mm çentik) Charpy darbe testi yapılmıştır. Şekil 3.9.'da darbe testi için kalıplanan numuneler gösterilmektedir.

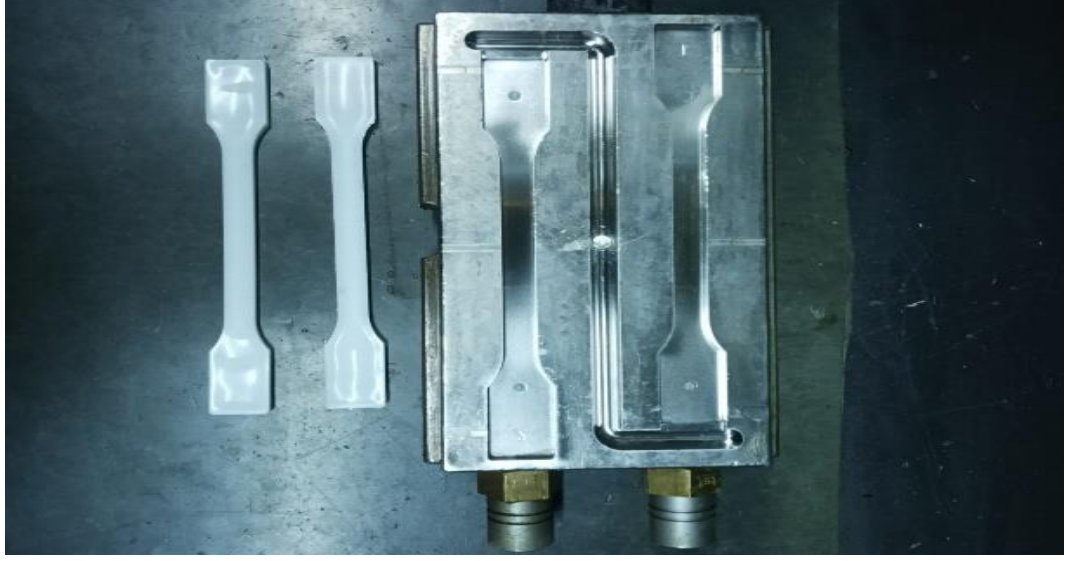


Şekil 3.9. PP/rPET kompozitlerinin darbe testi için kalıplanan numuneleri



Şekil 3.10. PP/rPET kompozitlerinin darbe testi sonrası kırık deney numuneleri

PP/rPET kompozitlerinin çekme testi Instron AUTOX 750 model çekme cihazında ISO 527 standardına göre oda sıcaklığında uygulanmıştır. PP/rPET kompozitlerinin çekme deney numuneleri ve kalıbı Şekil 3.11. ve Şekil 3.12.'de verilmiştir.



Şekil 3.11. P/rPET kompozitlerinin çekme deney numunelerinin kalıbı



Şekil 3.12. PP/rPET kompozitlerinin çekme deney numuneleri

3.5.4. PP/rPET kompozitlerinin elektrik iletkenlik analizleri

PP/rPET kompozitlerinin katı iletkenlik ölçümleri, Qiatek FFP4 (Türkiye) cihazında Keitley (ABD) ile ölçülmüştür. Katı iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk analizleri

PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk ölçümleri 0,0001 g hassasiyetli Shimadzu, Aux-320 model yoğunluk ölçüm cihazında Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Yoğunluk ölçümleri ISO 1183 standardına göre oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



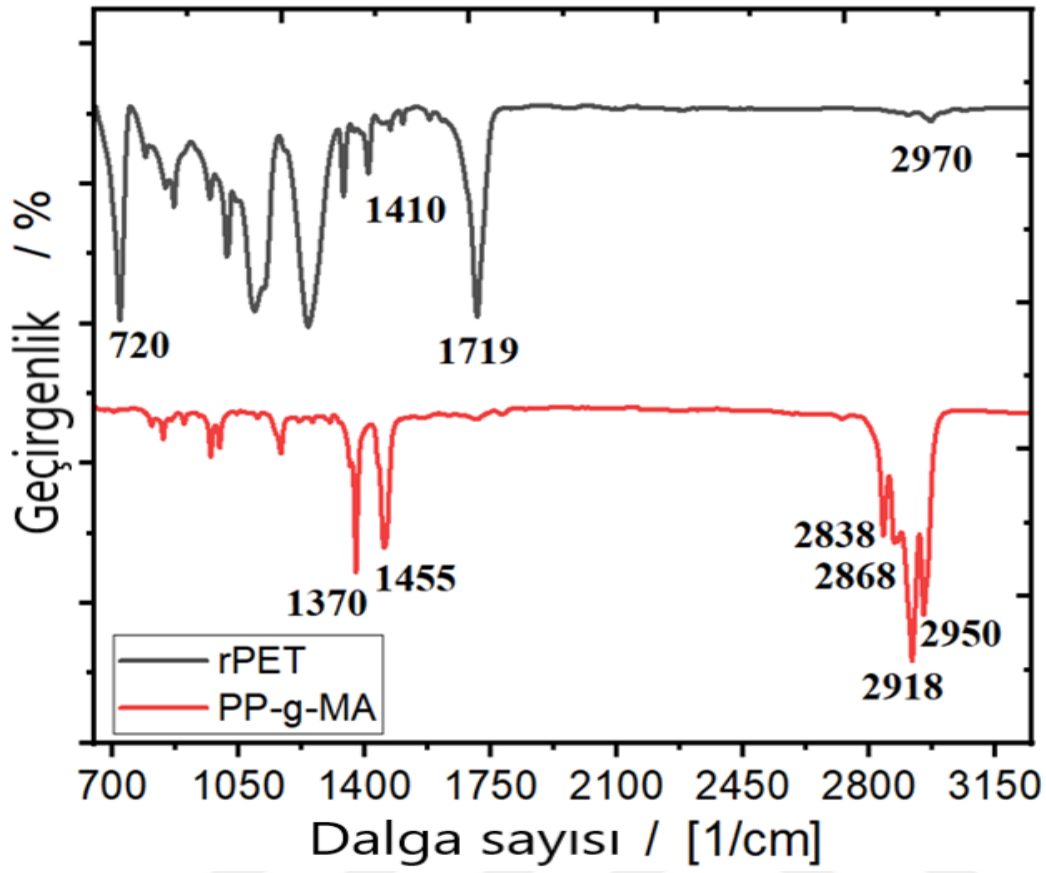
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PP/PET ve PP/rPET Karışımlarının Özellikleri

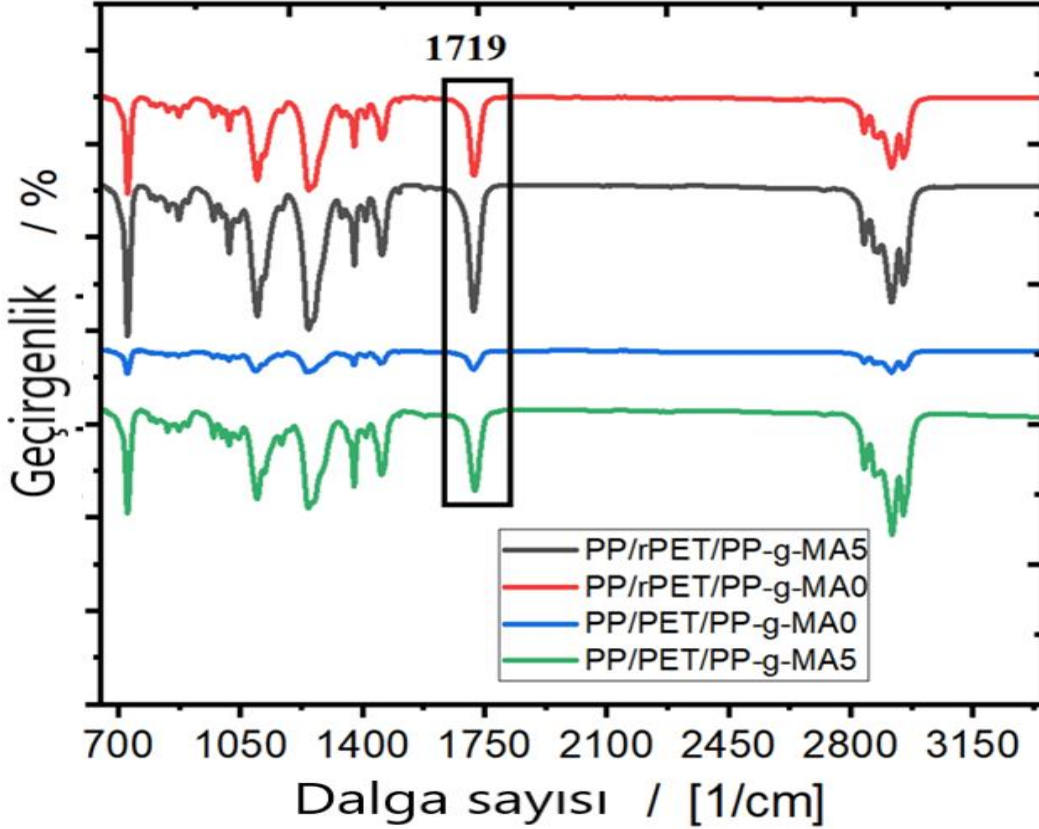
4.1.1. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının yapısal özellikleri

PP/rPET karışımlarında, polarite ve kimyasal yapı farklılıklar uyumsuzluk problemi oluşturmaktadır. PP/rPET karışımlarını uyumlaştırmak için, rPET'in hidroksil (-OH) ya da karboksil (-COOH) grupları ile etkileşime girebilen maleik anhidrit (MA) fonksiyonel gruplara sahip PP-g-MA kopolimerleri kullanılmaktadır. PP/PET ve PP/rPET karışımlarında PET ve rPET'in fonksiyonel uç grupları (-COOH ve -OH) ile PP-g-MA'nın fonksiyonel uç grubu arasındaki etkileşimler FTIR ile izlenmiştir. Şekil 4.1. rPET ve PP-g-MA'nın ve Şekil 4.2.'de PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5'nin FTIR spektrumları verilmiştir. PP'nin karakteristik bantları 1455 cm^{-1} 'de metil gruplarına ait C-H, 2918 cm^{-1} 'de simetrik olmayan alifatik $-\text{CH}_2$, 2838 cm^{-1} 'de simetrik $-\text{CH}$, 2950 cm^{-1} 'de simetrik olmayan $-\text{CH}_3$ ve 2868 cm^{-1} 'de simetrik $-\text{CH}_2$ gerilmeleri görülmüştür. rPET ve saf PET'in karakteristik bantları, 2968 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$ titreşimi, $2335\text{-}2735\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}$ gerilme titreşimleri, 1719 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, $1580\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C gerilme titreşimi ve 1410 cm^{-1} 'de C-C gerilme titreşimi görülmüştür. 1719 cm^{-1} 'deki ester grubuna ait karbonil (C=O) grubu bant şiddetinin düşük olması PP/PET ve PP/rPET karışımının uyumsuz bir karışım olduğunu göstermektedir. 1719 cm^{-1} 'de ester grubuna ait karbonil pik şiddetinin artışı PP-g-MA'nın uyumlaştırıcısının MA grupları ile rPET ve saf PET'in uç grupları arasında etkileşim olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2.'de verilen FTIR bantlarındaki kaymalar, genişlemeler ve tepe pik şiddetindeki artışlar PP-g-MA'nın PP/PET ve PP/rPET karışımını uyumlaştırmada etkili bir kopolimer olduğu göstermektedir.

Mikroskobik teknikler, polimer karışımlarının yapısal özelliklerini incelemeye yaygın olarak kullanılmaktadır (Utracki, 2014). Saf PP, PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme testi sonrası kırık yüzeylerine ait mikro yapı görüntüleri Şekil 4.3.-Şekil 4.22.'de verilmiştir. Saf PP'ye ait SEM görüntüsünde çekme testi sonrası kopmaya bağlı fibrilleşmenin olduğu görülmüştür (Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.).



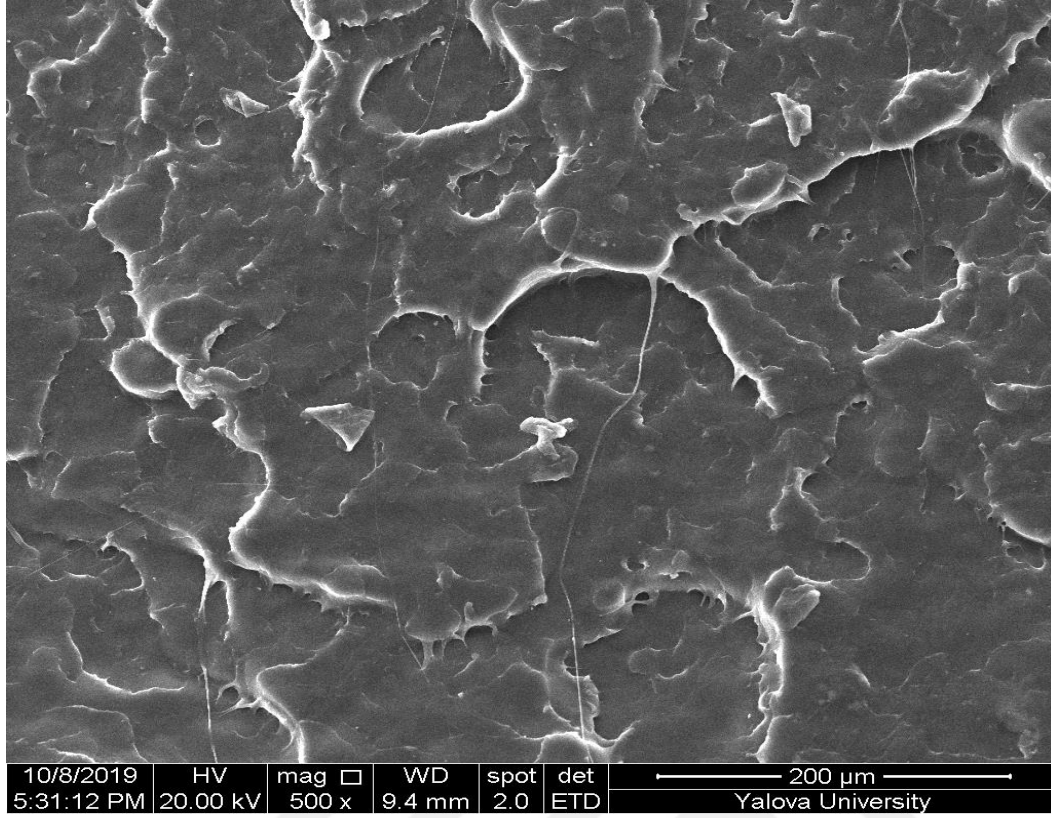
Şekil 4.1. rPET ve PP-g-MA örneklerinin FTIR spektrumları



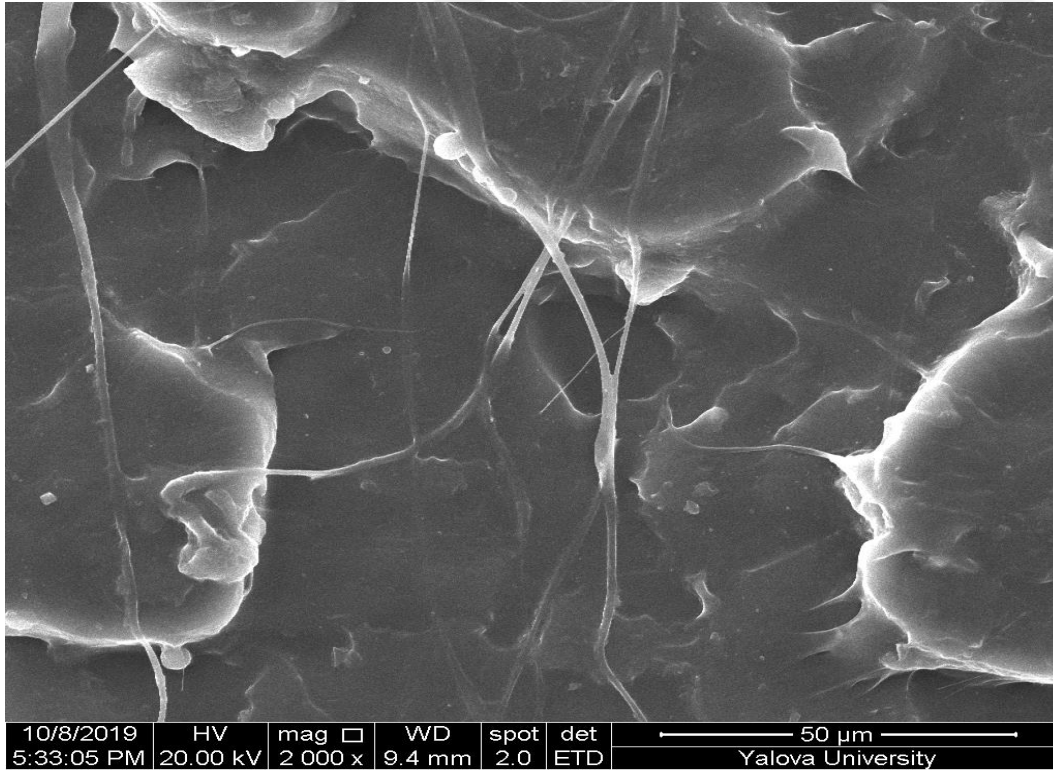
Şekil 4.2. PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 örneklerinin FTIR spektrumları

4.1.2. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının morfolojik özellikleri

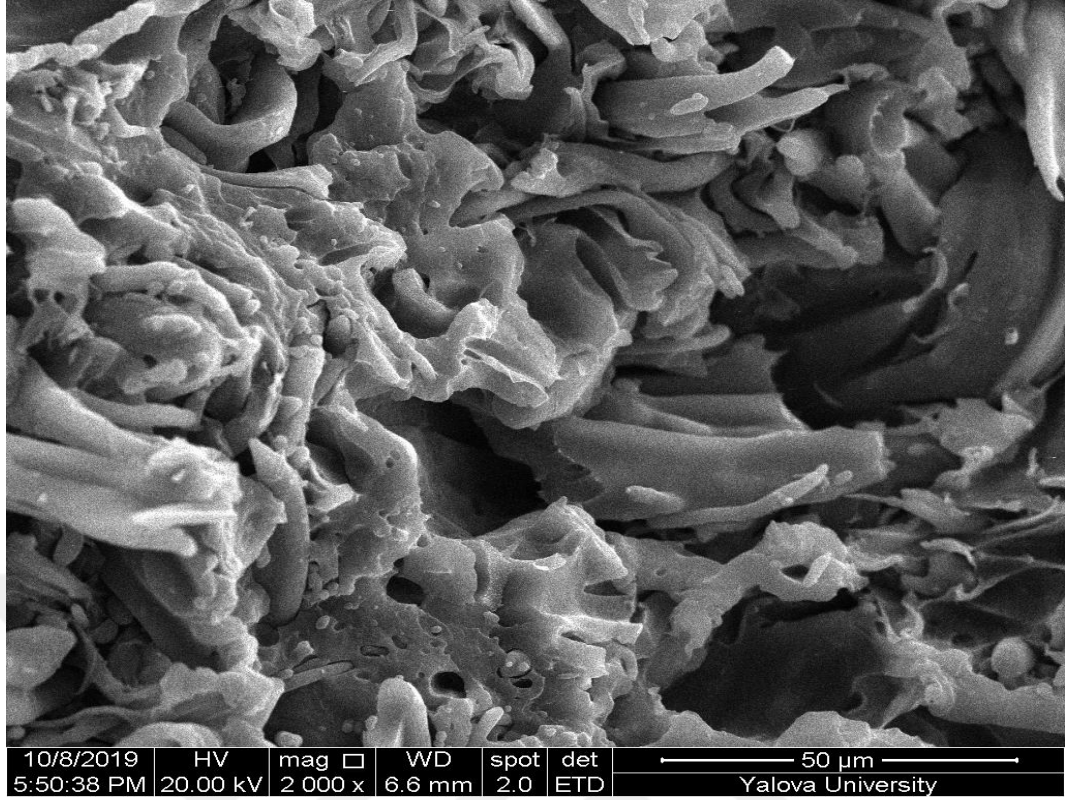
SEM mikrograflarında uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PP ile PET ve PP ile rPET karışımlarının morfolojilerinden uyumluluk davranışları analiz edilmiştir (Şekil 4.3.-Şekil 4.22.). SEM mikrograflarına göre, PP matrisi içerisinde PET veya rPET polimerlerinin dağılım özelliklerinin farklı olduğu görülmüştür. Uyumlaştırılmamış PP/PET karışımlarında PP ve PET polimerleri arayüzey etkileşiminin kötü olduğu görülmüştür (Şekil 4.4.). Kordjazi ve diğ. (2022), uyumlu olmayan PP/PET karışımlarının SEM görüntüleri PP matrisinde ayrılmış adalar halinde PET damlacıklarının dağılımı sonucunda heterojen bir faz-ayrılmış morfoloji gösterdiğini vurgulamıştır. Uyumlaştırılmamış PP/rPET karışımlarında rPET'in PP matrisinde fibriller formunda dağıldığı ve arayüzey özelliklerinin kötü olduğu görülmüştür (Şekil 4.5.). Bu durum, PP/PET ve PP/rPET karışımlarının uyumsuz bir karışım olduğunu doğrulamaktadır. PP/PET karışımlarında PP-g-MA miktarının artışı ile PET'in damlacık boyutlarının küçüldüğü, polimerlerin arayüzey etkileşiminin arttığı ve PET fazının PP içerisinde daha homojen dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Zadhoush ve diğ. (2007), faz ayrımı gösteren PET/PP karışımlarında uyumlaştırıcı miktarının artışı ile dağılan fazın partikül boyutunda düşme olduğu ve daha homojen bir karışım elde edildiği raporlanmıştır. Ayrıca, PP/PET/PP-g-MA5 numunesinde PP içerisinde dağılan PET damlacıklarının birleşerek fibriller oluşturduğu görülmüştür. PP/rPET karışımlarında ise, PP-g-MA miktarına bağlı olarak rPET fazının geometrisinin, dağılım özelliklerinin ve boyutlarının değiştiği tespit edilmiştir. PP/rPET karışımlarının arayüzey etkileşiminin düşük olmasından kaynaklı olarak rPET fazının çekme testinde PP matristen ayrılarak boşluklar oluşturduğu görülmektedir. PP-g-MA miktarı arttıkça yapıdaki boşlukların azalması PP ve rPET polimerinin arayüzey etkileşiminin iyileştiğinin kanıtıdır. PP-g-MA miktarının artışı ile rPET fazının daha homojen dağıldığı ve boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Mi ve diğ. (2019), PP/PET karışımlarının arayüzey özelliklerinin uyumlaştırma işlemiyle iyileştirildiği ifade etmiştir. Bu durum, SEM sonuçları ile FTIR sonuçlarının uyumlu olduğunu göstermektedir. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının morfolojik özelliklerinin iyileştirilmesinde PP-g-MA miktarının önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum literatürde de gözlemlenmiş olup Akshaya ve diğ. (2020), %4 PP-g-MA içeren PP/ PET (80/20) karışımlarında, rPET fazının PP fazında etkin dağılımı için karışımın mikroyapı gelişiminde uyumlaştırıcının önemini vurgulamıştır.



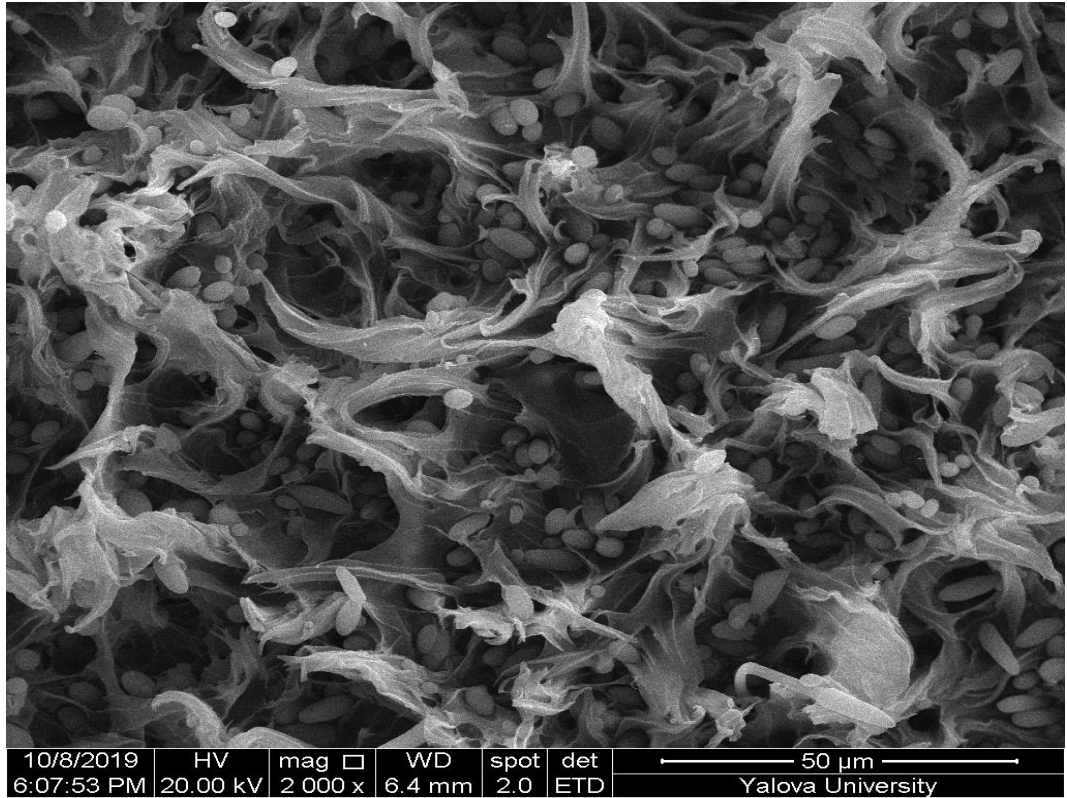
Şekil 4.3. Saf PP'nin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



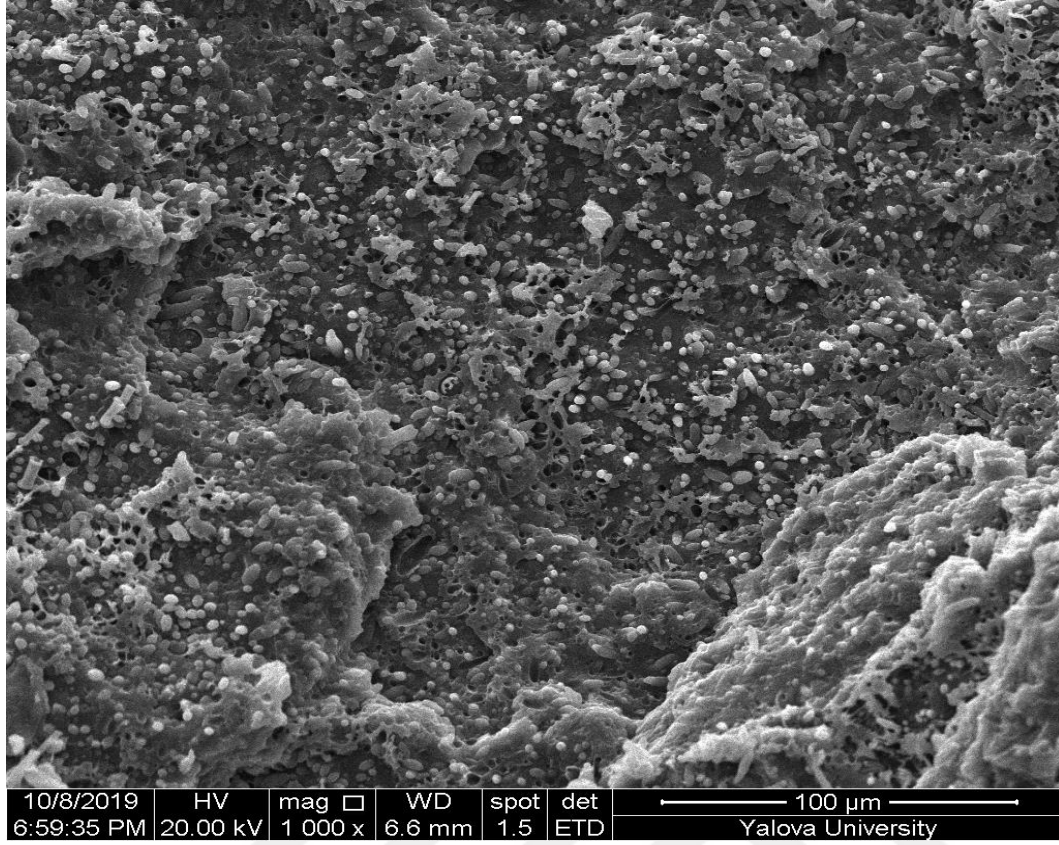
Şekil 4.4. Saf PP'nin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



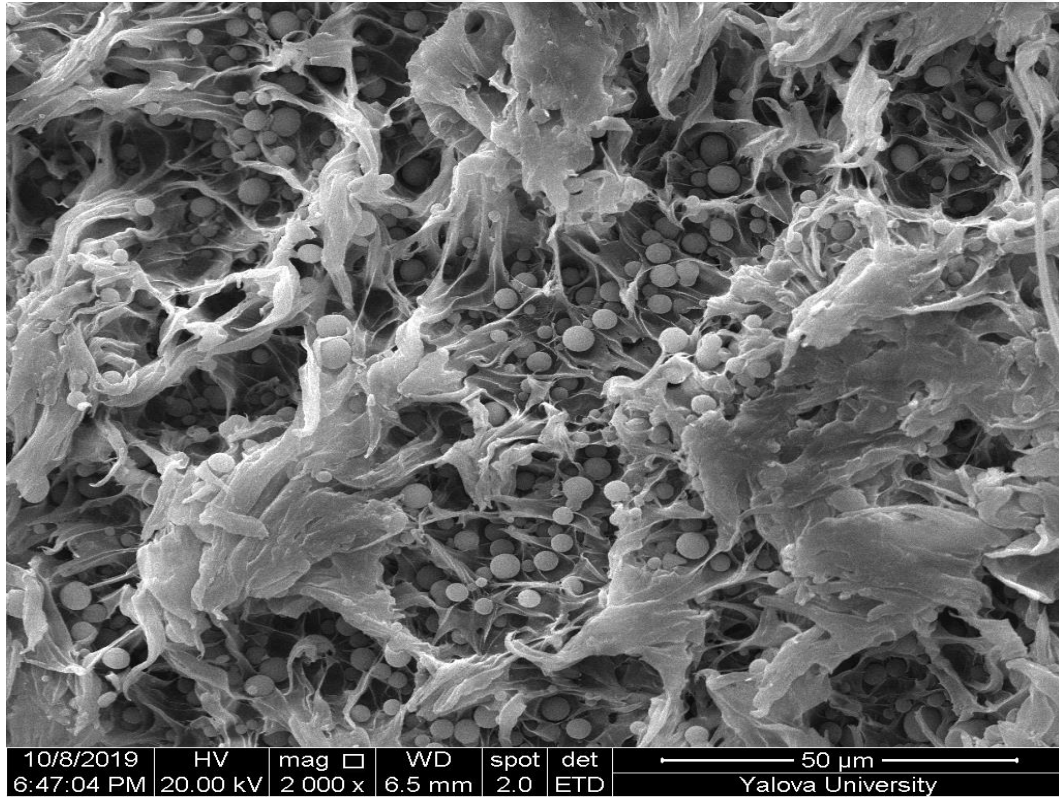
Şekil 4.5. PP/PET/PP-g-MA0'ın x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



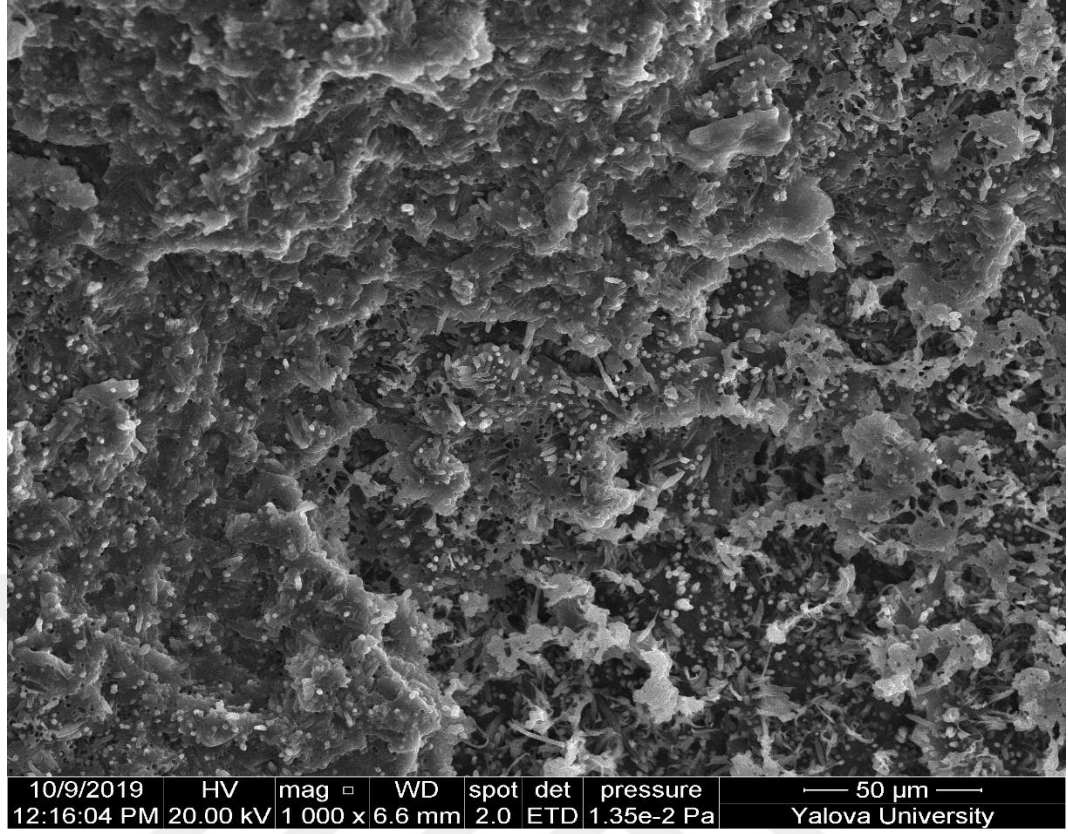
Şekil 4.6. PP/PET/PP-g-MA1'in x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



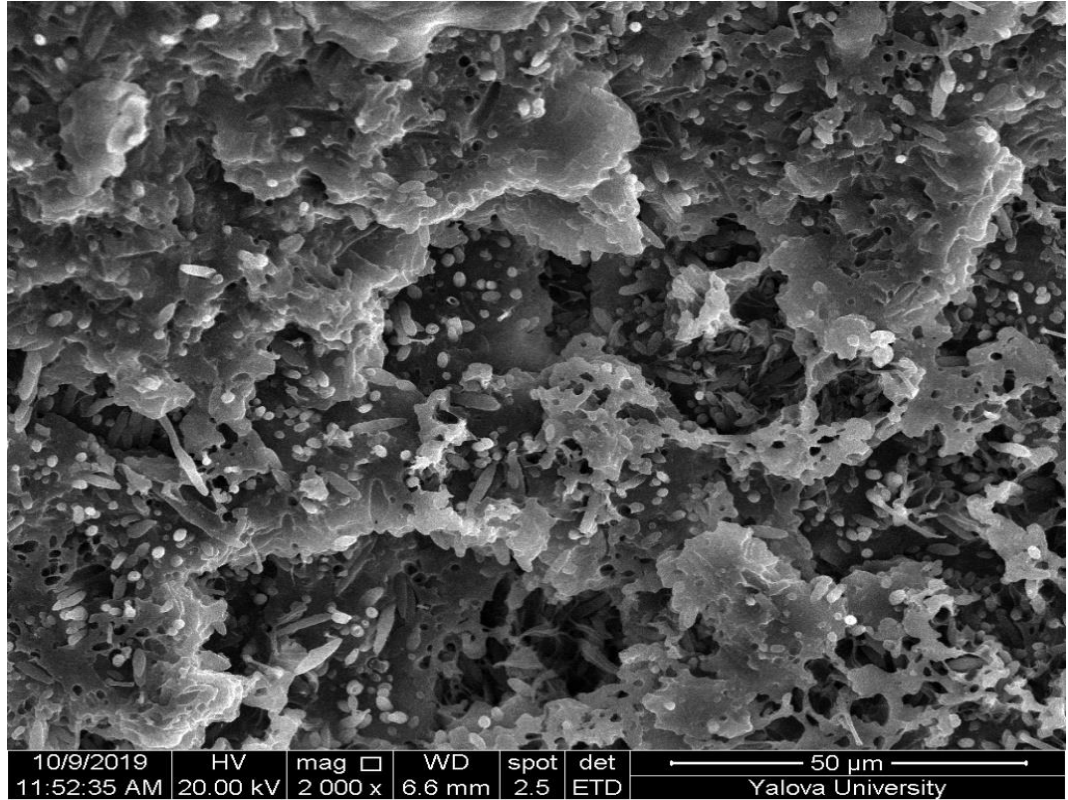
Şekil 4.7. PP/PET/PP-g-MA3'ün x1000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



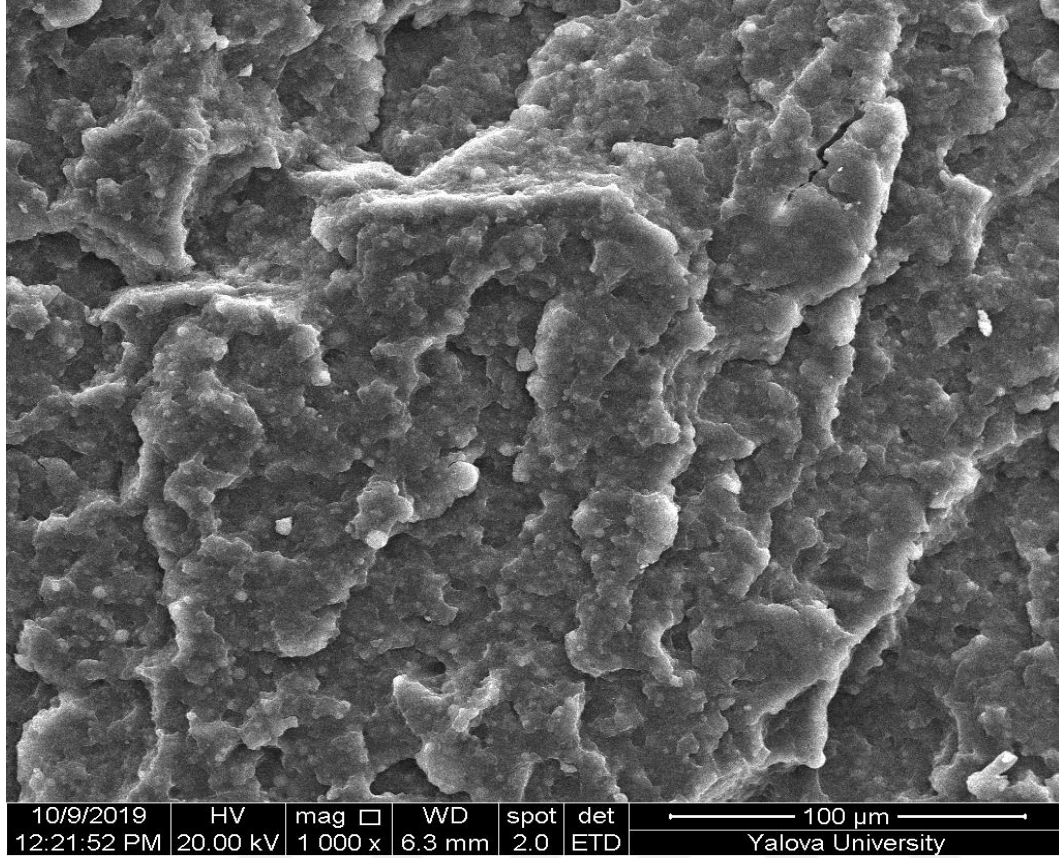
Şekil 4.8. PP/PET/PP-g-MA3'ün x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



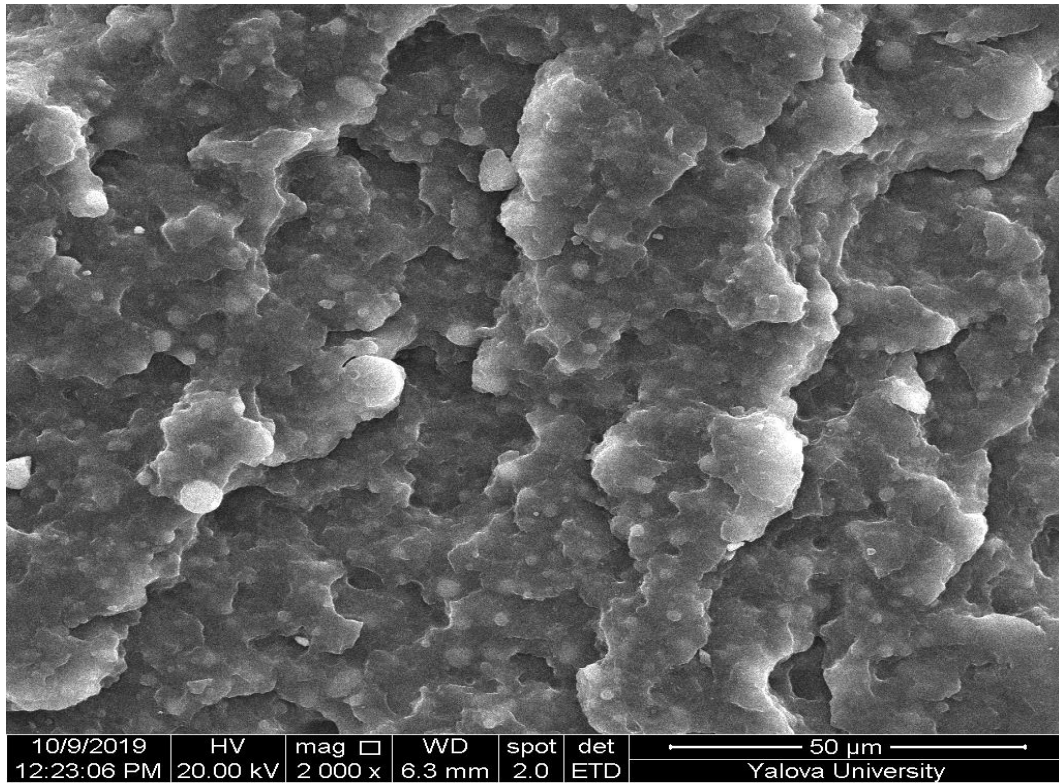
Şekil 4.9. PP/PET/PP-g-MA5'in x1000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



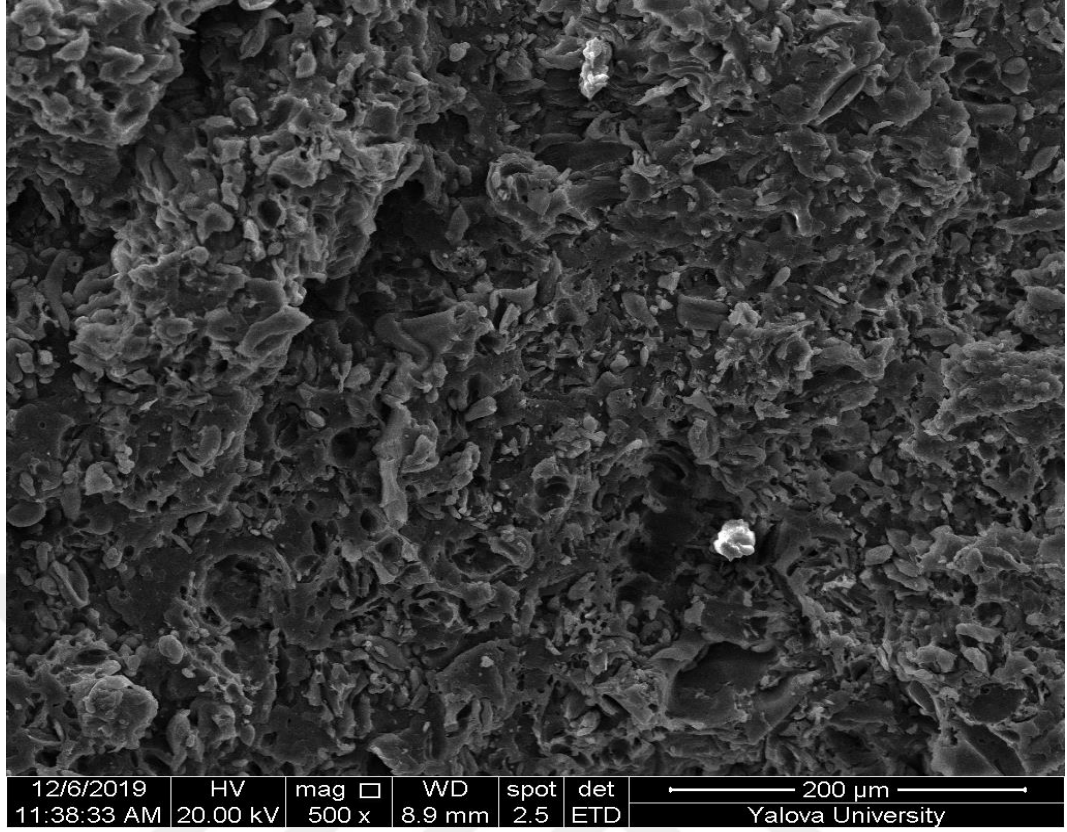
Şekil 4.10. PP/PET/PP-g-MA5'in x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



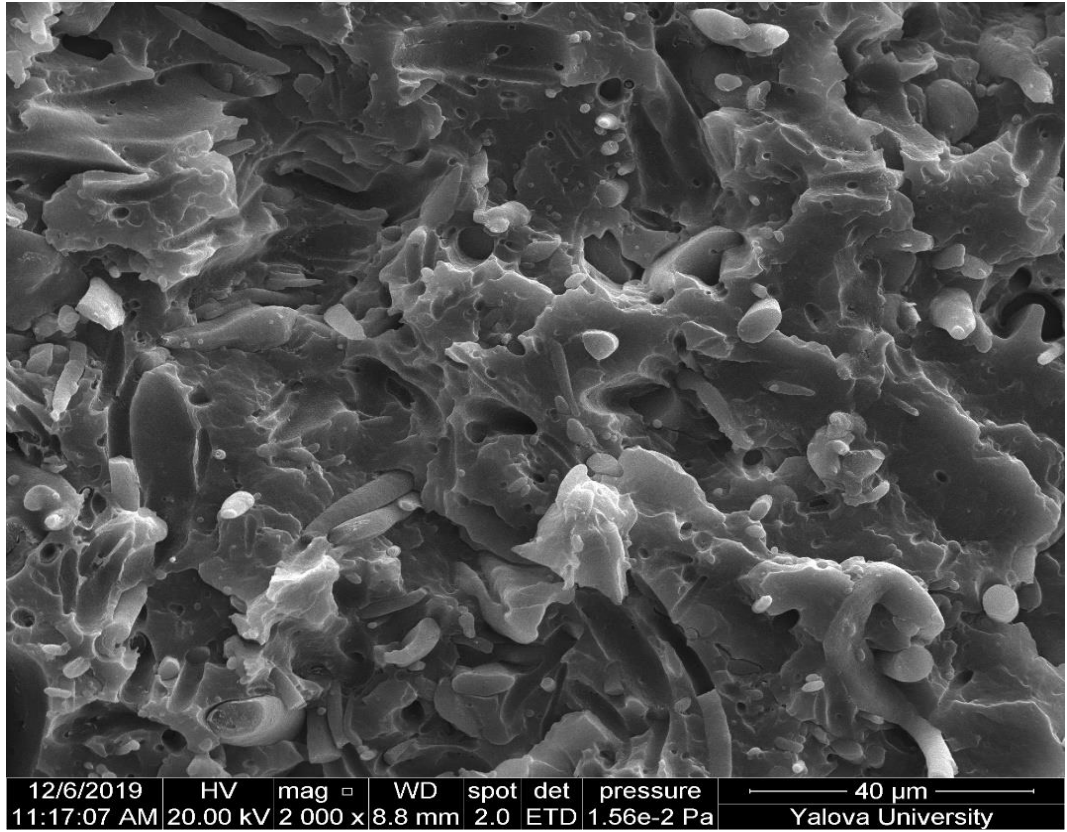
Şekil 4.11. PP/PET/PP-g-MA10'un x1000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



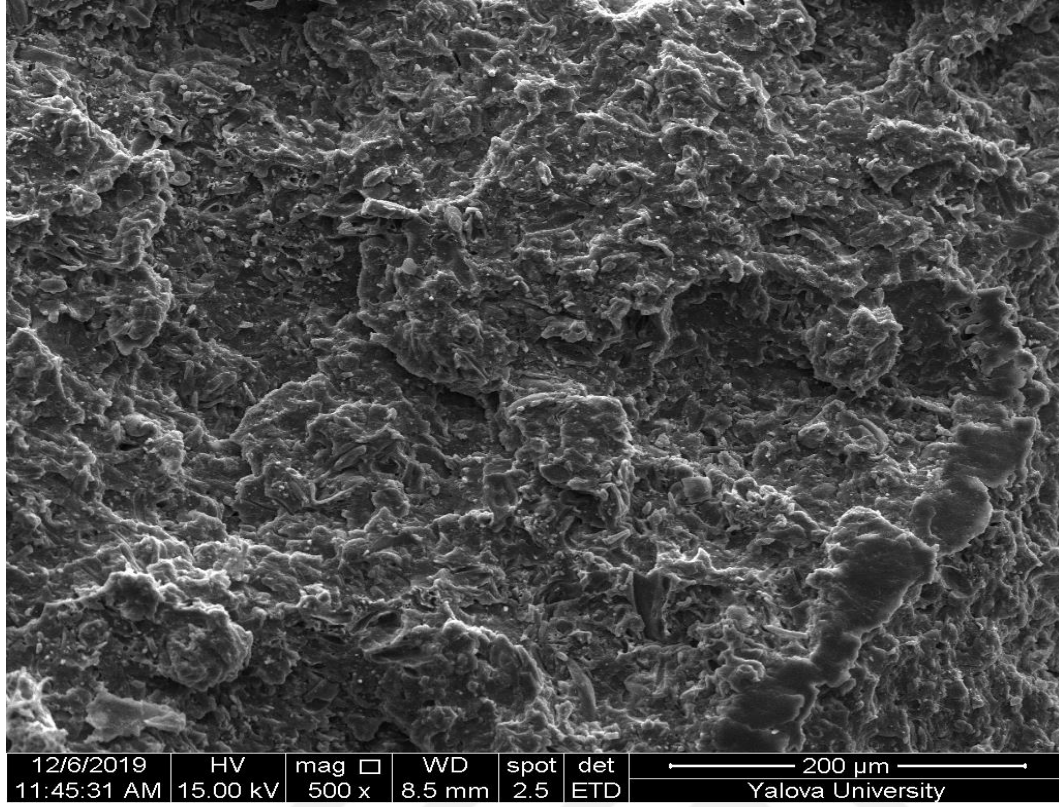
Şekil 4.12. PP/PET/PP-g-MA10'un x2000 büyütmedeki SEM mikrografi



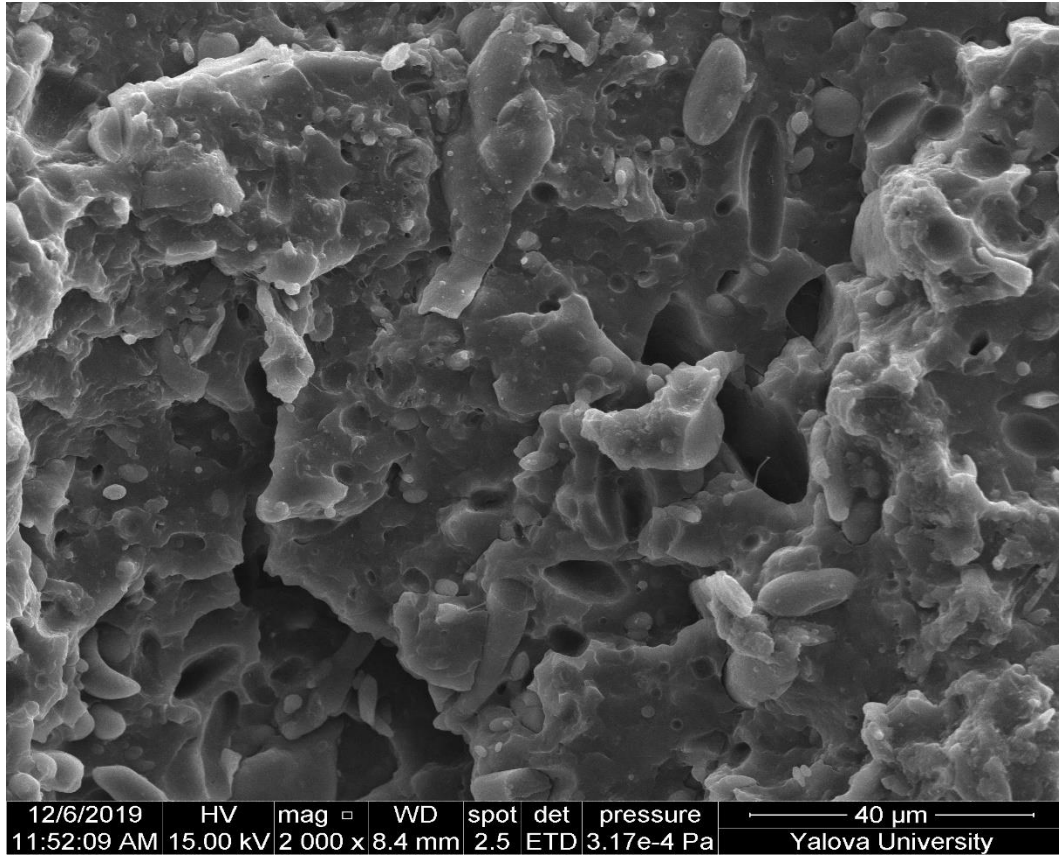
Şekil 4.13. PP/rPET/PP-g-MA0'ın x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



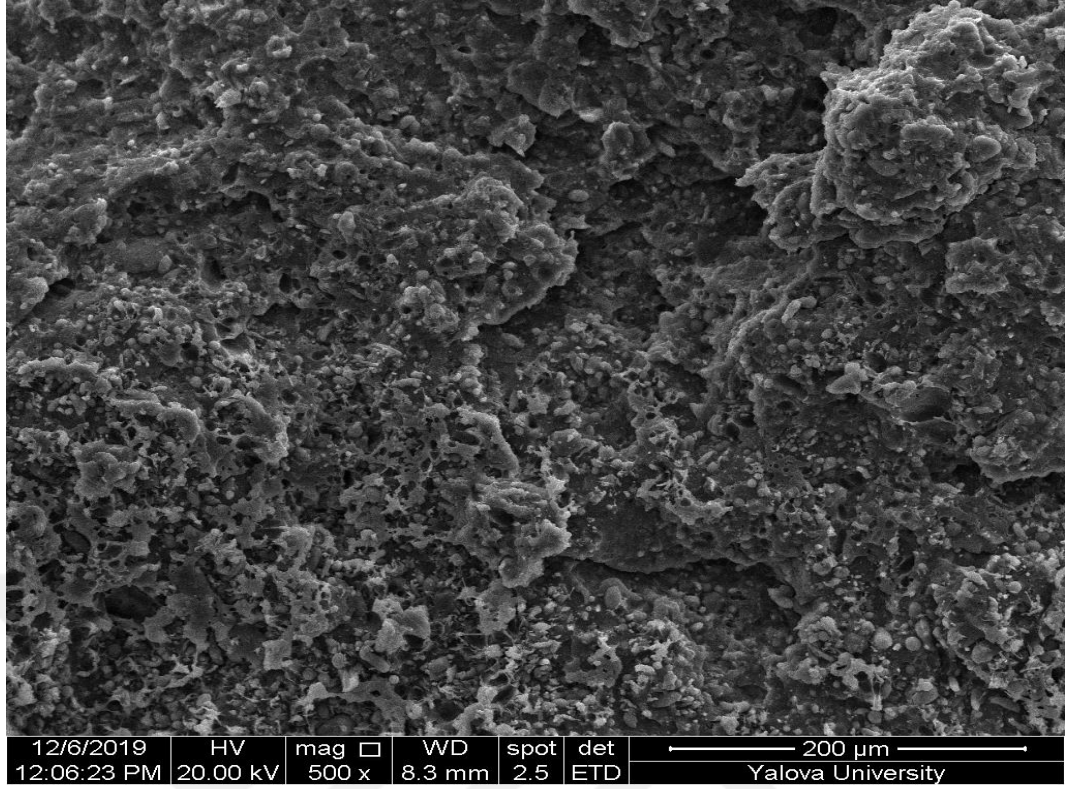
Şekil 4.14. PP/rPET/PP-g-MA0'ın x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



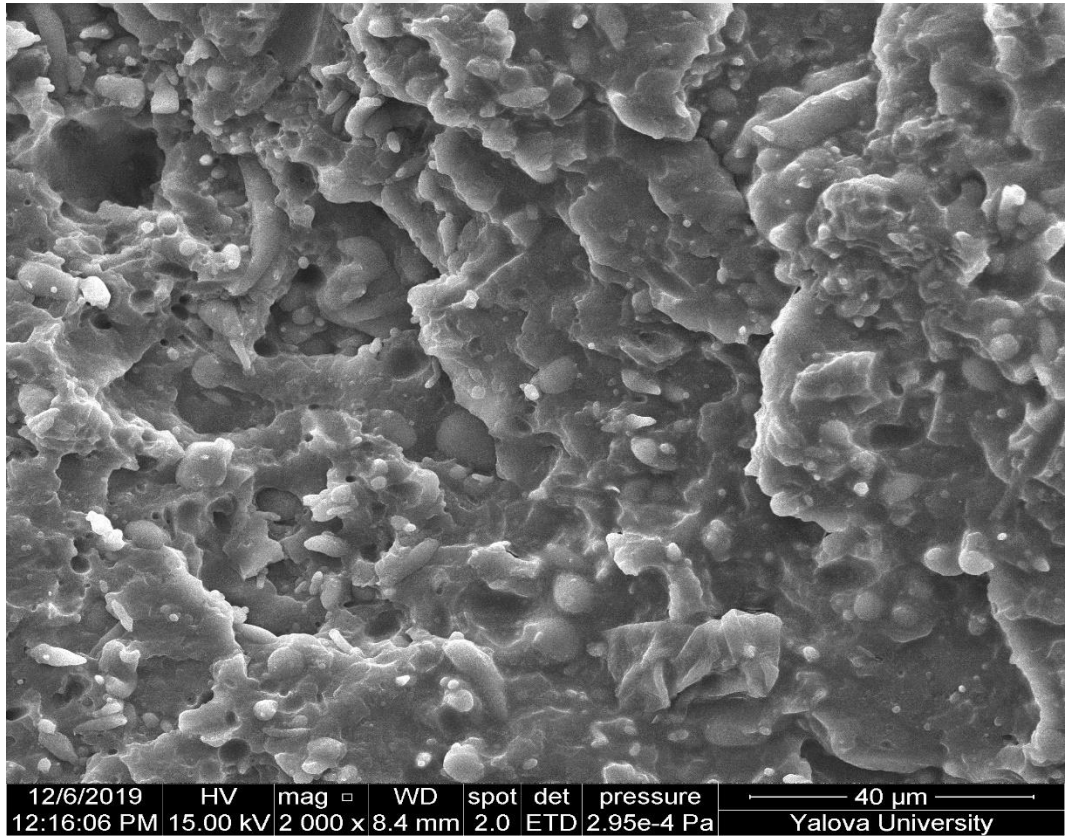
Şekil 4.15. PP/rPET/PP-g-MA1'in x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



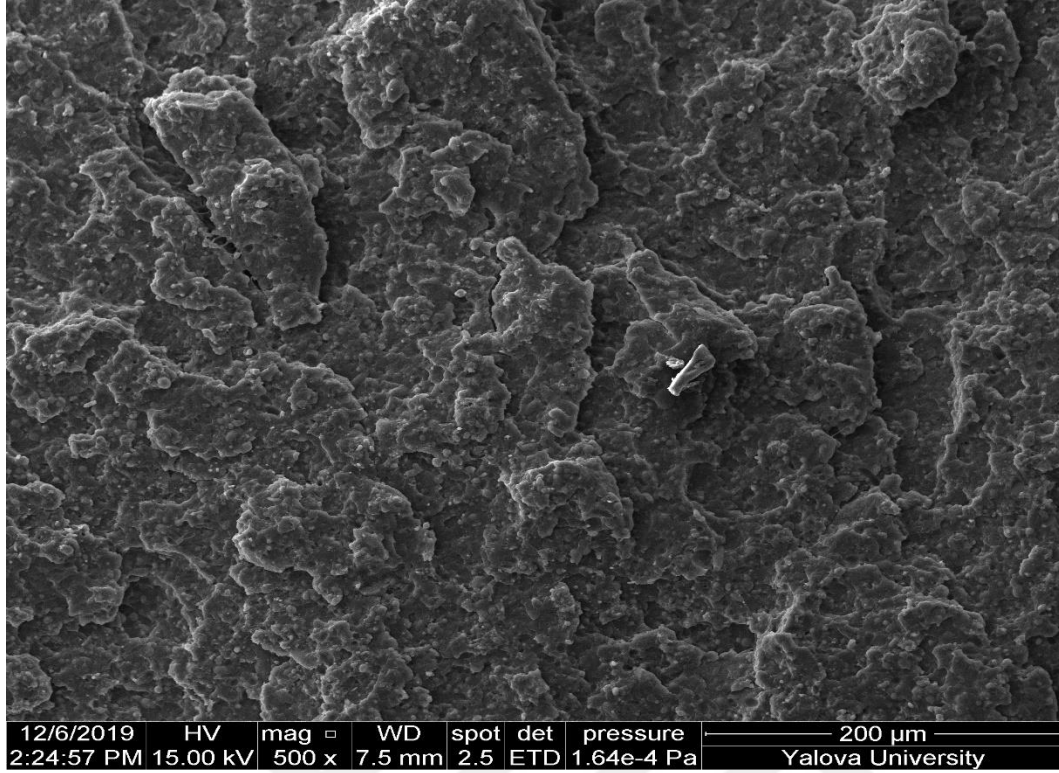
Şekil 4.16. PP/rPET/PP-g-MA1'in x2000 büyütmede SEM mikrografı



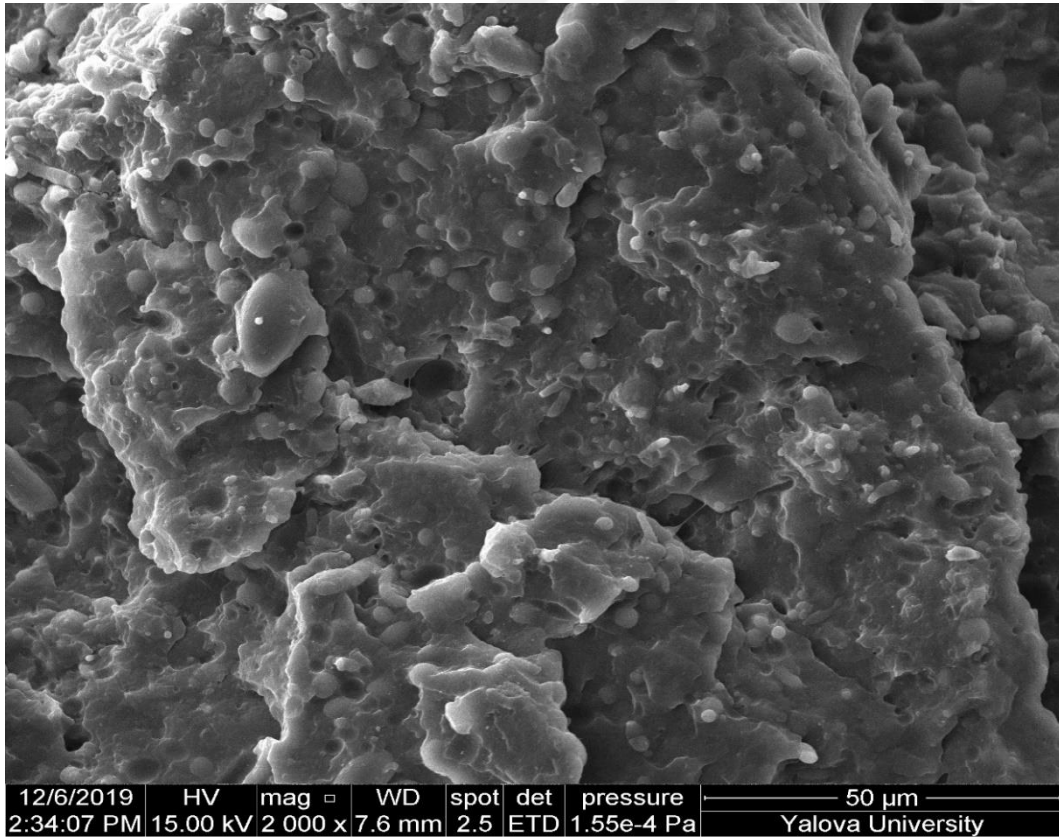
Şekil 4.17. PP/rPET/PP-g-MA3'ün x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



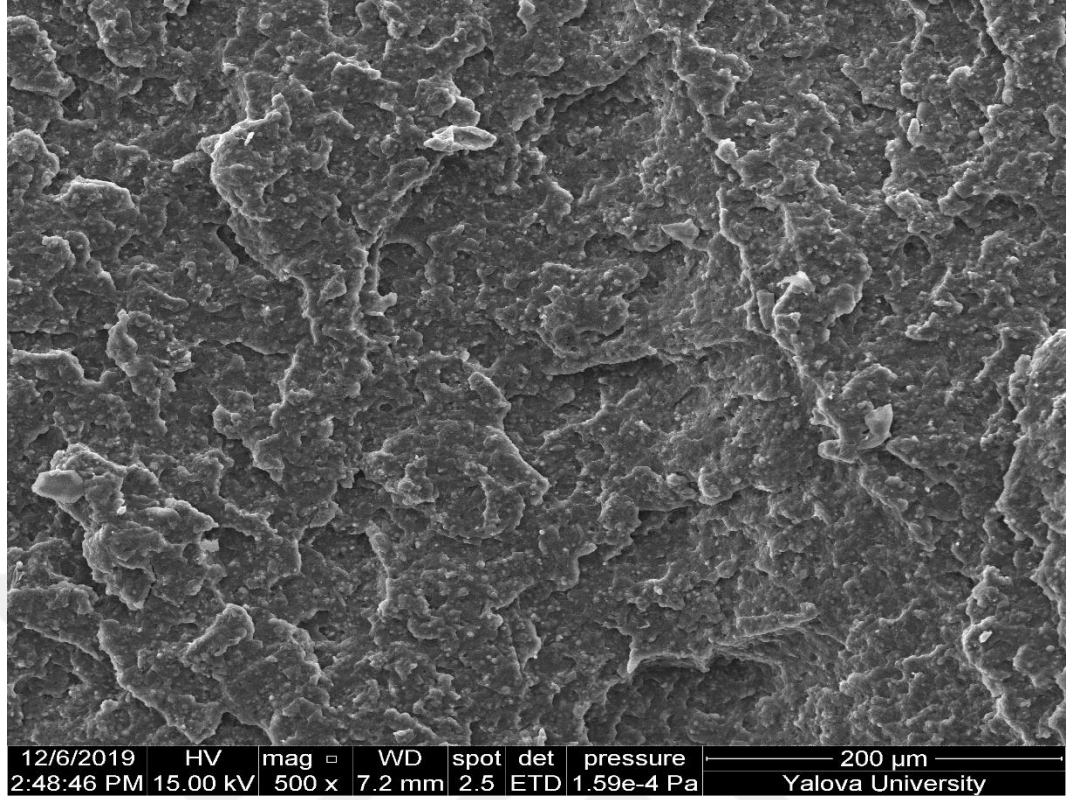
Şekil 4.18. PP/rPET/PP-g-MA3'ün x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



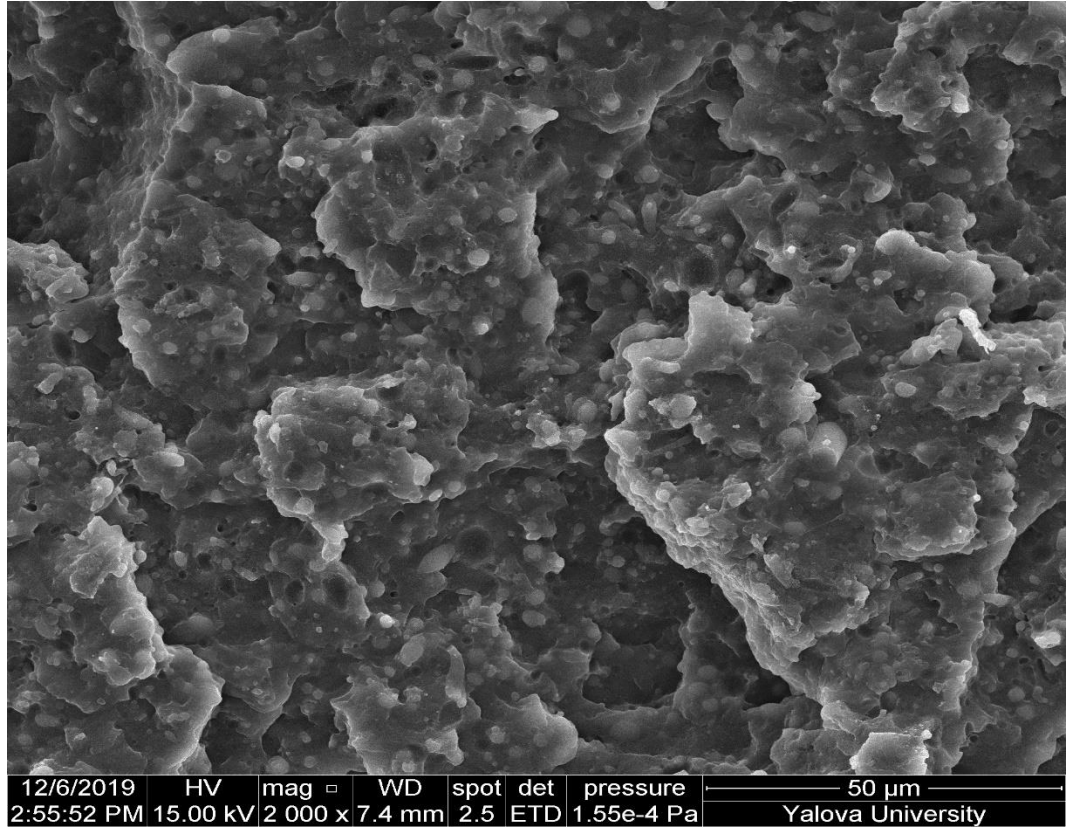
Şekil 4.19. PP/rPET/PP-g-MA5'in x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



Şekil 4.20. PP/rPET/PP-g-MA5'in x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



Şekil 4.21. PP/rPET/PP-g-MA10'un x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



Şekil 4.22. PP/rPET/PP-g-MA10'un x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi

4.1.3. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının mekanik özellikleri

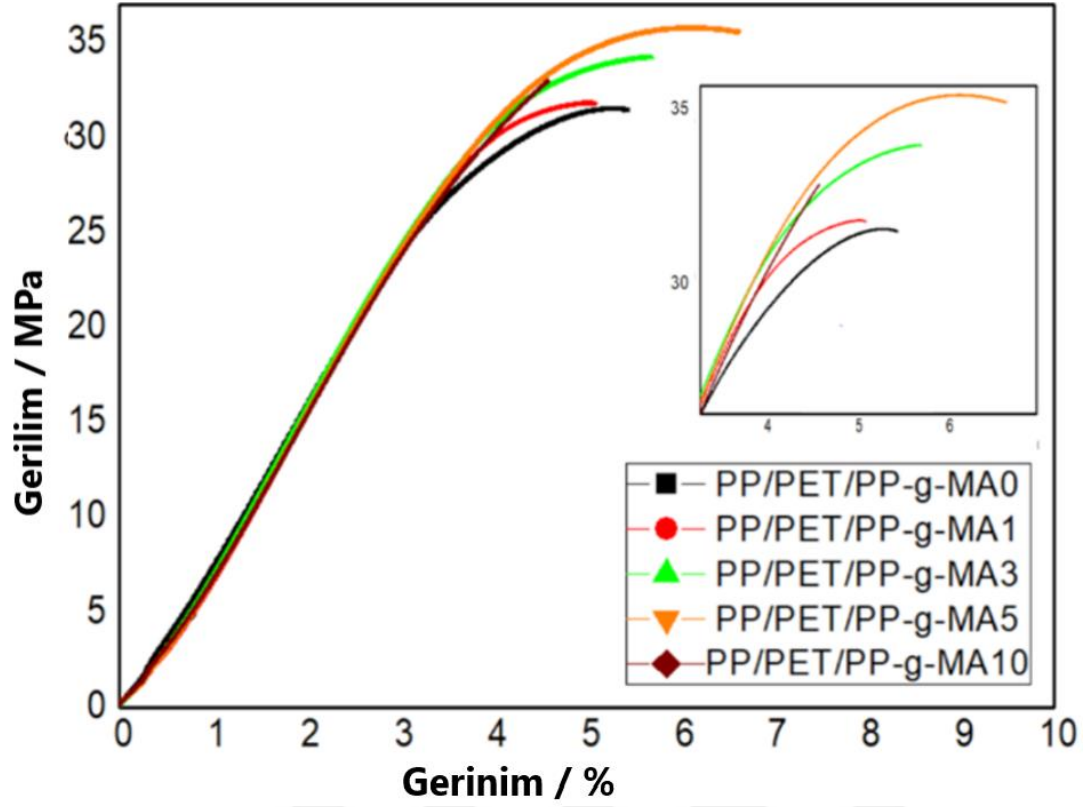
Saf PP ile PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme mukavemeti ve çekme modülü Tablo 4.1.'te verilmiştir. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme özelliklerine PP-g-MA miktarının etkisi Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.'te gösterilmiştir. Uyumlaştırılmamış PP/PET (30.2 MPa) ve PP/rPET (28.4 MPa) karışımlarının çekme mukavemetinin saf PP'ye (31.9 MPa) kıyasla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, PP/PET ve PP/rPET karışımlarındaki polimerler arasındaki arayüzey etkileşiminin kötü olmasından kaynaklanmaktadır. PP-g-MA miktarının artışı ile PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme mukavemetinde artış gözlemlenmiştir. Lima ve diğ. (2019), uyumlaştırma işleminin PP/PET karışımlarının çekme mukavemetini iyileştirilmesinde oldukça etkili olduğunu gözlemlenmiştir. Bu durum, matris ile dağılan faz arasındaki arayüzey özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. PP-g-MA miktarı arttıkça karışımların uyumlu hale geldiği SEM görüntüleri ile desteklemektedir. İki faz arasındaki arayüzey özelliklerinin iyileşmesi daha iyi gerilim transferinin sağlamaktadır. En yüksek çekme modülü PP/PET/PP-g-MA5 ile PP/rPET/PP-g-MA10 karışımlarında elde edilmiştir. Uyumlaştırılmış karışımların çekme modülünün uyumlaştırılmamış karışımlara kıyasla yüksek olması PP-g-MA'nın PP/PET ve PP/rPET karışımlarında oldukça önemli bir bileşen olduğunu kanıtlamaktadır. PP/PET ve PP/rPET karışımlarına kıyasla Saf PP'nin daha yüksek kopma uzaması sergilediği görülmektedir. Bu durum, PET katkısının PP'ye kıyasla daha gevrek bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PP-g-MA miktarı artışı ile karışımların kopma uzamasında artış gözlenmiştir. PP-g-MA miktarının karışımların uzama yüzdesinde fazla etkili olmadığı görülmüştür.

Saf PP ile PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme mukavemeti ve eğilme modülü Tablo 4.1.'te verilmiştir. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme mukavemetine PP-g-MA miktarının etkisi Şekil 4.25.'te gösterilmiştir. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış karışımların eğilme mukavemeti ve eğilme modülünün saf PP'ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. PP-g-MA artışı ile PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme mukavemeti ve eğilme modülü arttığı görülmüştür. Saf PP'nin eğilme mukavemeti 34 MPa iken uyumlaştırılmış PP/PET ve PP/rPET karışımlarında eğilme mukavemeti sırasıyla 52.2 MPa ve 50.3 MPa olarak elde edilmiştir. Uyumlaştırılmamış PP/PET karışımının eğilme mukavemeti 50.3 MPa iken

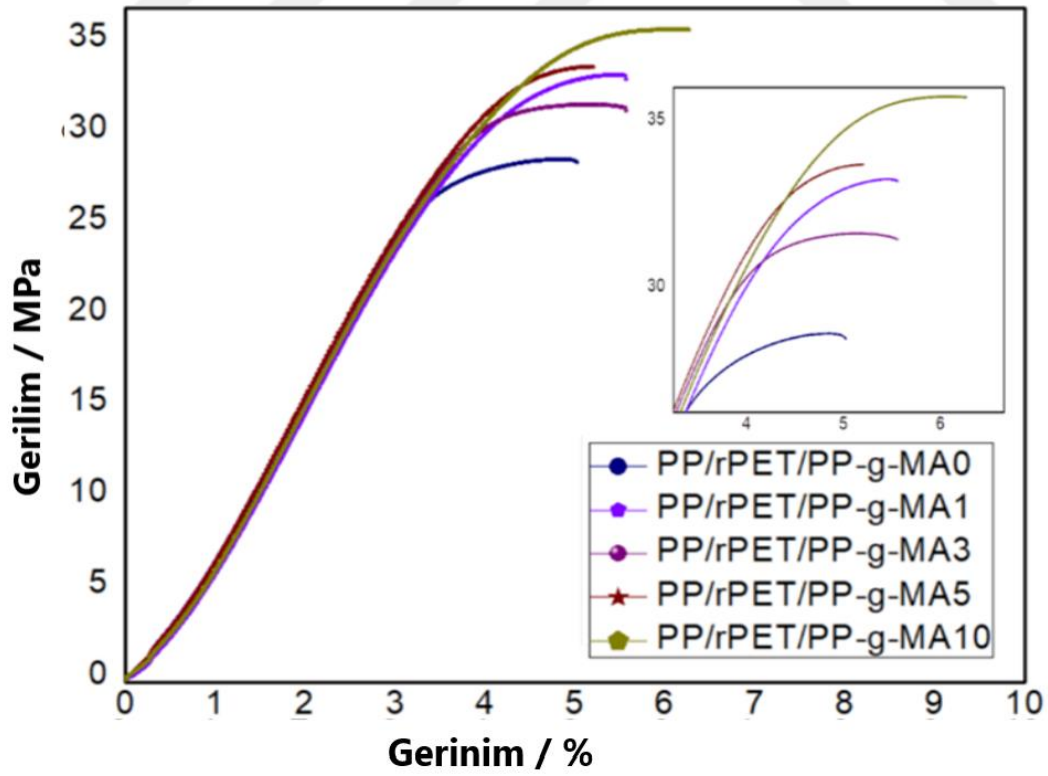
uyumlaştırılmamış PP/rPET karışımının 48.3 MPa olduğu görülmüştür. En yüksek eğilme mukavemeti ağırlıkça %10 PP-g-MA ile uyumlaştırılmış PP/PET ve PP/rPET karışımlarının elde edilmiştir. PP/rPET karışımlarına kıyasla PP/PET karışımlarının eğilme mukavemeti ve eğilme modülü daha yüksek olduğu görülmüştür. Zhang ve diğ. (2019), rPET'in PP matrisine dahil edilmesi, PP'nin eğilme mukavemetini arttırdığını tespit etmiştir. Ayrıca, PP-g-MA eklenmesi, rPET/PP karışımlarının çekme ve eğilme mukavemetini iyileştirmiştir. Sonuç olarak, düşük maliyetli ve yüksek değerli yüksek performanslı PP karışımları hazırlamak için rPET'i kullanmak için etkili bir yöntem sağladığını kanıtlamışlardır. Literatürdeki araştırmalarda, PP içerisine rPET eklemenin, çekme ve eğilme mukavemeti ile çekme ve eğilme modülünü de arttırdığını gözlemlenmiştir (Nonato, 2016; Chaiwutthinan, 2018; Inoya, 2012; Baccouch, 2017). Matias ve diğ. (2020), ağırlıkça %70/30 oranına sahip boru üretimi için PP/PET karışımı hazırladı. Saf PET'in yerini rPET aldığı karışımın eğilme mukavemetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, karışımda rPET ikamesi, eğilme gerilimi ve eğilme modülü üzerinde önemli bir gelişme göstermedi. Maleik anhidrit fonksiyonlu uyumlaştırıcının eğilme mukavemeti üzerinde önemli bir gelişme sağladığını açıkladı.

Tablo 4.1. PP/PET vePP/rPET karışımlarının mekanik analiz verileri

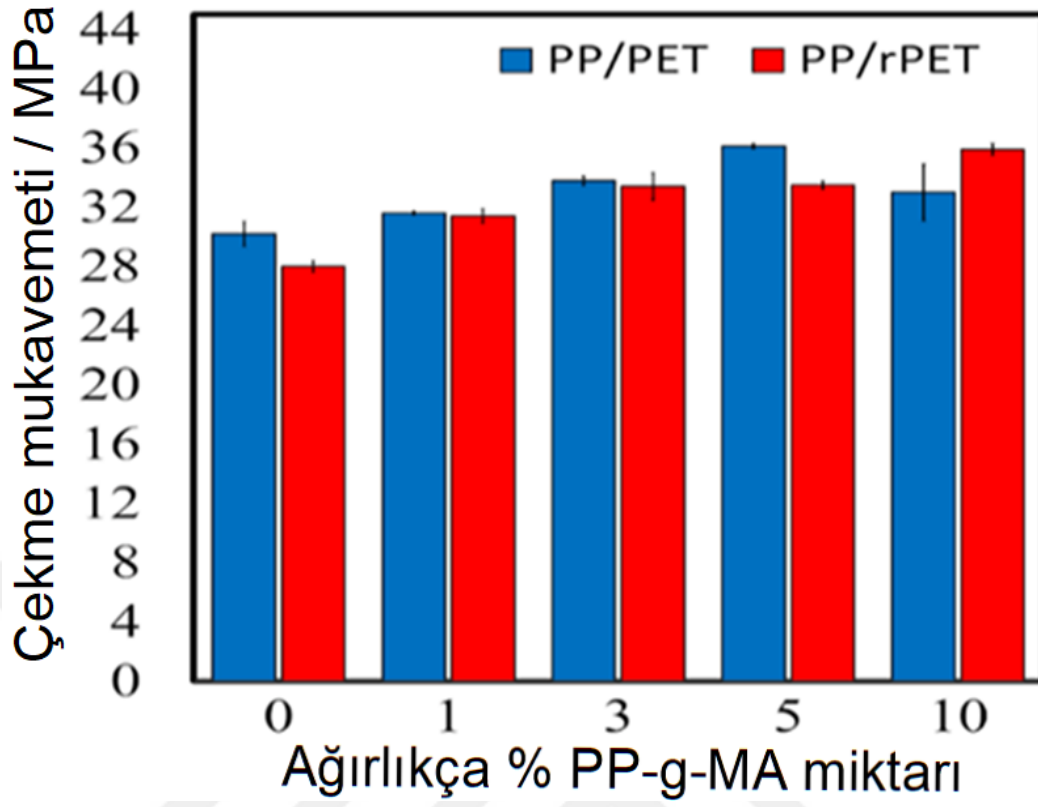
Örnek	Çekme mukavemeti (MPa)	Çekme modülü (MPa)	Eğilme mukavemeti (MPa)	Eğilme modülü (MPa)
Saf PP	31.9±0.20	1595 ± 4.21	34.0±0.50	1700±20.52
PP/PET/PP-g-MA0	30.2±0.80	1510±34.87	50.3±0.40	2515±58.96
PP/PET/PP-g-MA1	31.6±0.10	1580±27.47	50.4±0.80	2520±16.17
PP/PET/PP-g-MA3	33.8±0.30	1690±14.91	51.6±1.47	2580±35.55
PP/PET/PP-g-MA5	36.1±0.15	1805 ± 2.95	51.8±0.60	2590±24.33
PP/PET/PP-g-MA10	33.0±1.90	1650±23.75	52.2±0.70	2610±30.02
PP/rPET/PP-g-MA0	28.4±0.35	1420±14.04	48.3±2.30	2415±22.26
PP/rPET/PP-g-MA1	31.4±0.46	1570±18.48	48.6±0.17	2430±9.23
PP/rPET/PP-g-MA3	33.4±0.90	1670±36.30	49.7±0.30	2485±12.00
PP/rPET/PP-g-MA5	33.5±0.25	1675±10.06	50.1±0.20	2505±8.00
PP/rPET/PP-g-MA10	35.9±0.35	1795±14.04	50.3±0.17	2515±9.23



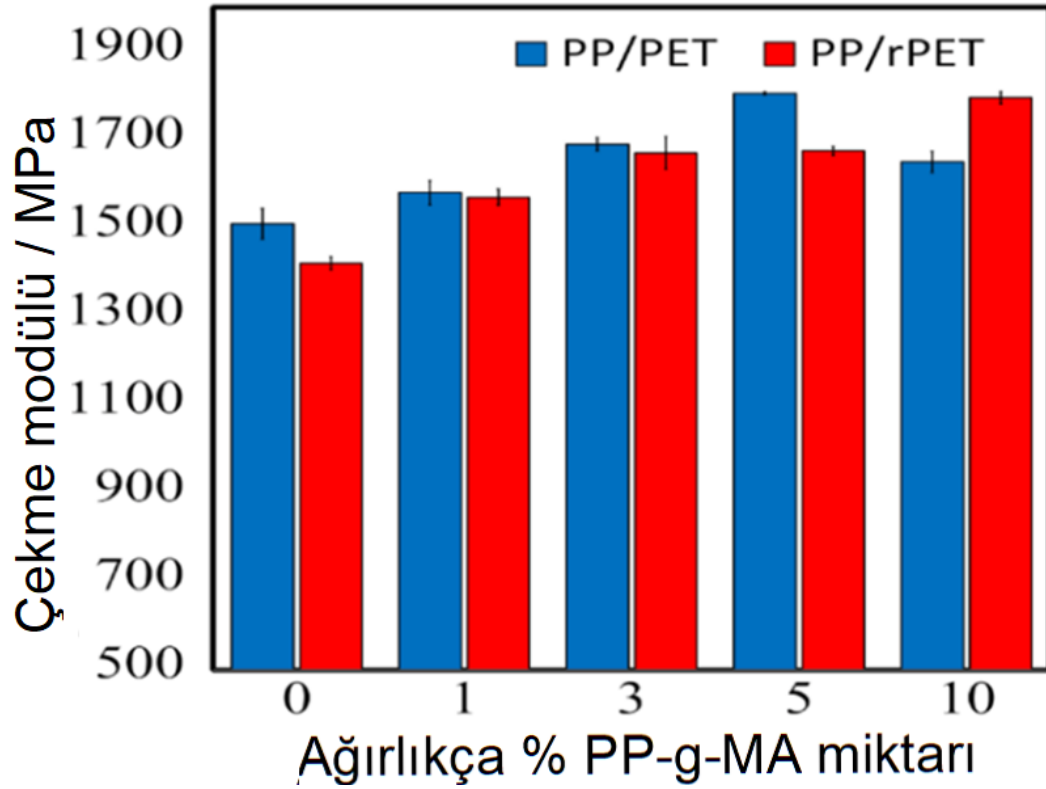
Şekil 4.23. PP/PET karışımlarının çekme gerilim-gerinim eğrisi



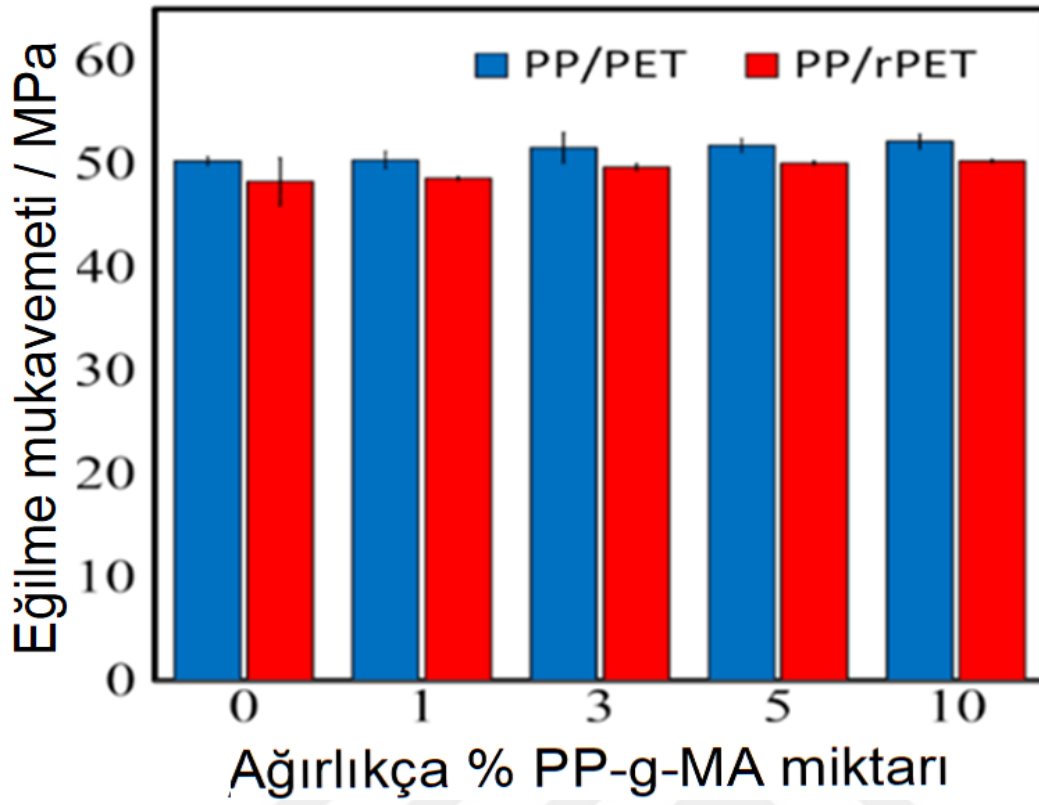
Şekil 4.24. PP/rPET karışımlarının çekme gerilim-gerinim eğrisi



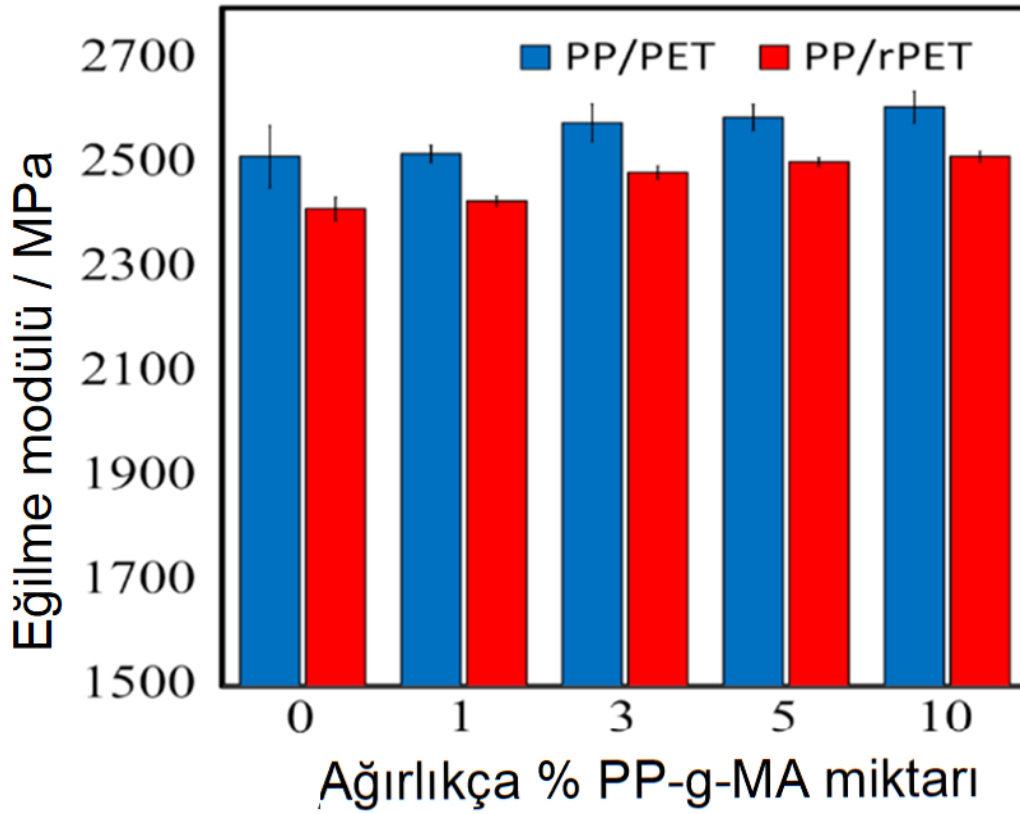
Şekil 4.25. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme mukavemeti grafiği



Şekil 4.26. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının çekme modülü grafiği



Şekil 4.27. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme mukavemeti grafiği



Şekil 4.28. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının eğilme modülü grafiği

4.1.4. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal özellikleri

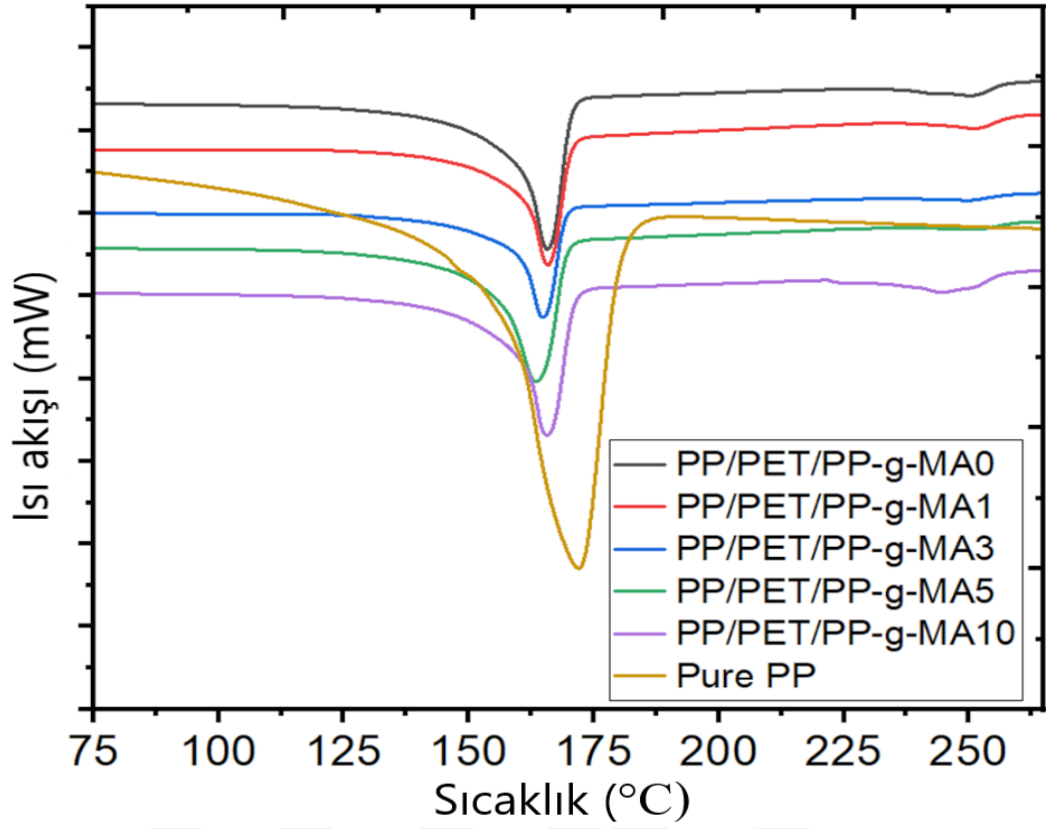
PP/PET ve PP/rPET karışımlarındaki PP'nin erime ve kristallenme davranışına PP-g-MA miktarının etkisi incelenmiştir. Saf PP ile PP/PET karışımların DSC ikinci ısıtma ve soğutma termogramları sırasıyla Şekil 4.26. ve Şekil 4.27.'de verilmiştir. Saf PP ile PP/rPET karışımların DSC ikinci ısıtma ve soğutma termogramları sırasıyla Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.'da verilmiştir. Tablo 4.2.'te PP'nin kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), supercooling derecesi (T_c-T_m), erime entalpisi (ΔH_m), kristalizasyon yüzdesi (X_c) değerleri verilmiştir. DSC soğutma termogramlarından, uyumlaştırıcı ile PET veya rPET varlığının PP'nin kristalizasyon sıcaklığını etkilediği görülmüştür. Uyumlaştırılmamış PP/PET ve PP/rPET karışımlarındaki PP'nin T_c değerinin saf PP'ye kıyasla yüksek olduğu görülmüştür. Saf PP'nin T_c değeri 107,9 °C iken uyumlaştırılmış PP/PET karışımlarında PP'nin en yüksek T_c 122.0 °C olarak elde edilmiştir. Bu durum, PP içerisinde dağılan PET veya rPET fazının çekirdekleştirici ajanı gibi davranmasından kaynaklanmaktadır (Nonato, 2016). Uyumlaştırılmış PP/rPET karışımlarında ise, PP'nin en yüksek T_c 121.8 °C olarak elde edilmiştir. PP-g-MA miktarının artışı ile PP/rPET karışımlarındaki PP'nin kristalizasyon sıcaklığında düşme gözlemlenmiştir. PP-g-MA miktarı arttıkça PP'nin kristalizasyon pik genişliğinin daraldığı görülmektedir. Bu durum, PP/rPET karışımlarında polar maleik anhidrit gruplarının rPET ile PP polimerleri arayüzey etkileşimi artırdığını göstermektedir (Awaja, 2005).

PP'nin kristalizasyon sıcaklığındaki artış enjeksiyon çevrim süresinin düşmesini sağlamaktadır. Ayrıca PET'in heterojen bir çekirdekleştirici ajanı gibi davranması supercooling sıcaklığını düşmesine neden olmuştur. Supercooling sıcaklığının düşmesi enjeksiyonla kalıplanmada eriyik PP'nin erken katılaşmasını ve daha kısa sürede üretilmesini sağlamaktadır. Bu durum, enjeksiyonla kalıplama sırasında çevrim süresini ve ürün maliyetini düşürecektir. Wang ve diğ. (2017), enjeksiyonla kalıplama sırasında çekirdekleştirici ajan kullanımının kristalizasyon sıcaklığını artırdığı ve supercooling sıcaklığını düşürdüğünü belirtmiştir. PP/PET ve PP/rPET karışımlarındaki PP'nin kristalizasyon yüzdesi saf PP'ye kıyasla düşmüştür. Karışımlardaki PP'nin kristalizasyon yüzdesi en yüksek ağırlıkça %5 PP-g-MA ile uyumlaştırılmış PP/PET karışımında %59.9 olarak elde edilmiştir. PP/rPET karışımlarında ise, en düşük kristalizasyon ağırlıkça %1 PP-g-MA ile uyumlaştırılmış

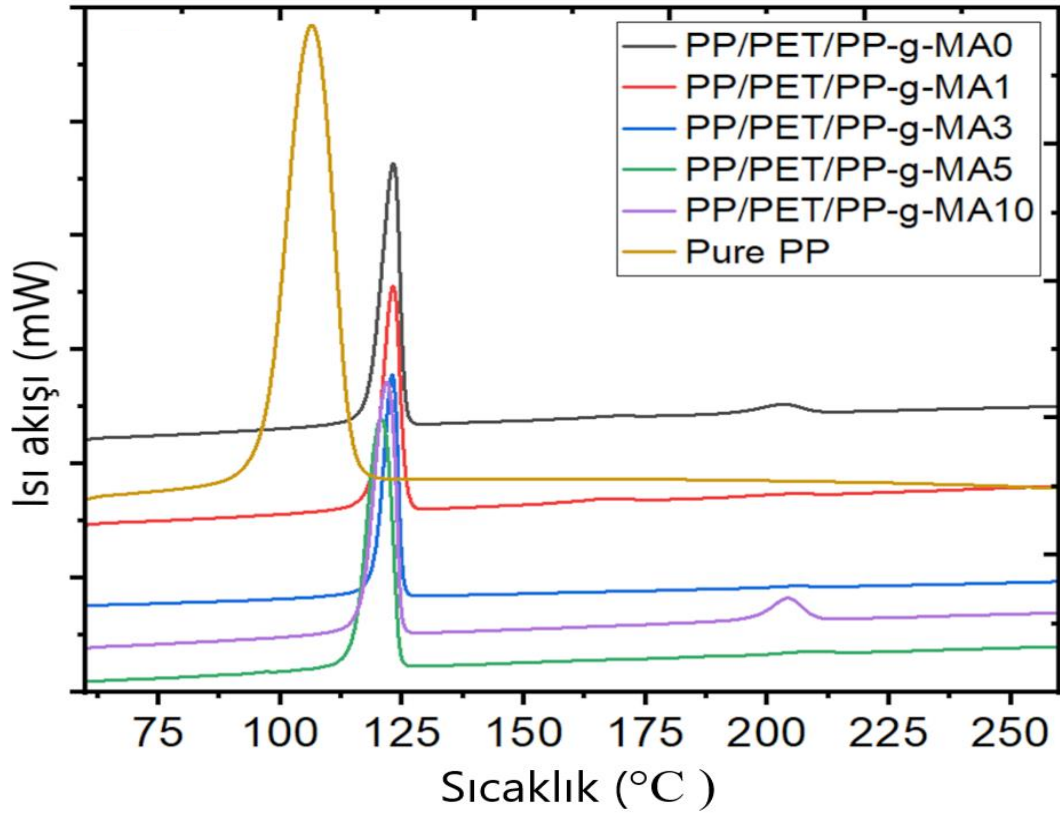
PP/rPET karışımında %39.9 elde edilmiştir. PP'ye hem saf PET hem de rPET ilavesinin PP'nin kristalizasyon yüzdesini düşürdüğü görülmektedir. Bu durumun, PP zincirlerinin hareketinin kısıtlanmasından ve PP içindeki rPET ve PET fazlarının farklı dağılım göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. DSC ikinci ısıtma termogramlarından, PP'nin kristallenme davranışının PP-g-MA miktarı ile değiştiği görülmüştür. PP/PET ve PP/rPET karışımlarındaki PP'nin T_m değerinin saf PP'ye kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Erime entalpisindeki değişimin ise, PP fazı içerisinde dağıtılan fazın (PET veya rPET) homojen çekirdekleştirici etkisi göstermemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde, çalışmalara benzer sonuçlar elde edilerek uyumlaştırıcı miktarındaki artışın kristallenme davranışını değiştirdiği tespit edilmiştir (Papadopoulou, 2000). Kordjazi ve diğ. (2022), polipropilen/polietilen tereftalat (PP/PET) karışımlarının, maleik anhidrit aşıllı polipropilen (PP-g-MA), glisidil metakrilat aşıllı polipropilen (PP-g-GMA) ve etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuğu farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Farklı numuneler arasında, PP-g-MA (5 phr) ile uyumlu hale getirilmiş polimer harmanı, en düşük parçacık boyutunu gösterdi ve PP/PET harmanının uyumluluğunu önemli ölçüde geliştirdiğini tespit etmişlerdir.

Tablo 4.2. PP/PET vePP/rPET karışımlarının DSC ve HDT verileri

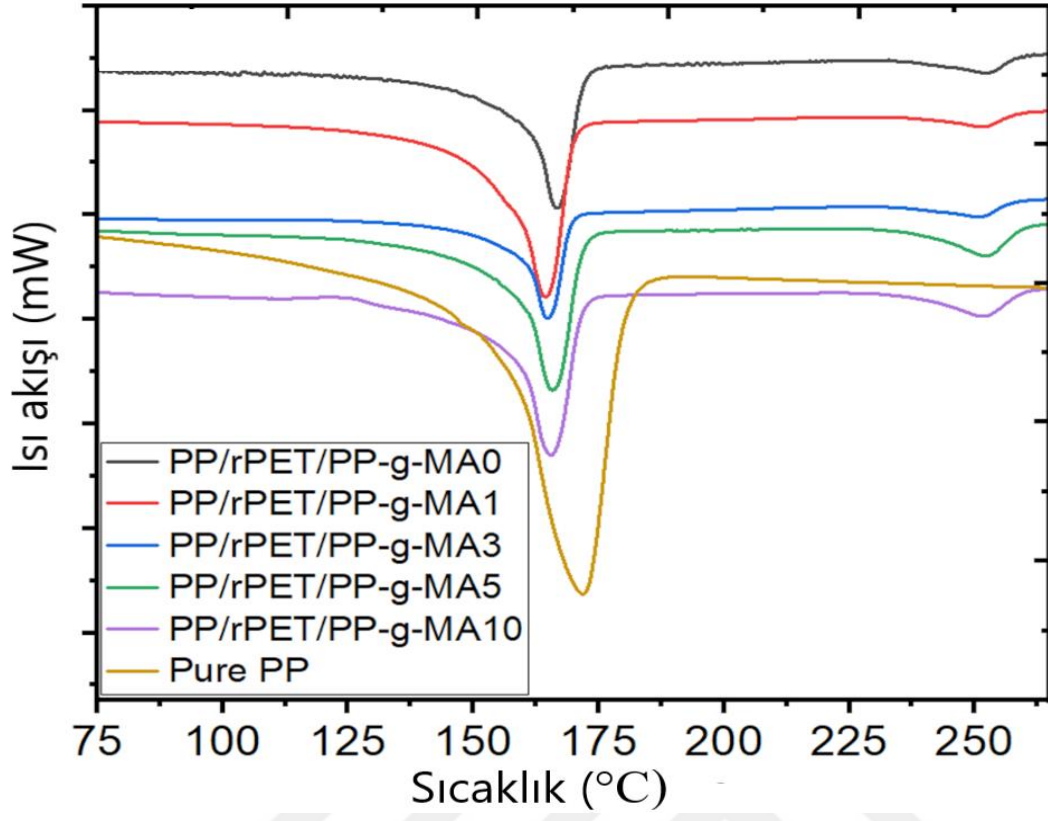
Örnek	T_m^{PP} (°C)	T_m^{PET} (°C)	T_c^{PP} (°C)	$T_c-T_m^{PP}$ (°C)	ΔH_m^{PP} (J/g)	HDT (°C)
Saf PP	170.5	-	107.9	62.6	93.6	57.4±0.44
PP/PET/PP-g-MA0	165.7	251.1	123.2	42.5	79.1	64.4±0.66
PP/PET/PP-g-MA1	165.9	251.1	123.0	42.9	72.1	64.3±0.51
PP/PET/PP-g-MA3	164.9	250.5	122.7	42.2	85.6	64.1±0.44
PP/PET/PP-g-MA5	163.3	251.6	120.9	42.4	87.6	64.8±0.55
PP/PET/PP-g-MA10	165.7	244.8	122.0	43.7	65.2	63.7±0.47
PP/rPET/PP-g-MA0	167.3	252.2	122.5	47.5	63.8	64.7±0.66
PP/rPET/PP-g-MA1	168.4	252.1	121.1	47.9	58.4	65.8±0.51
PP/rPET/PP-g-MA3	166.5	251.5	121.9	45.8	52.0	64.6±0.34
PP/rPET/PP-g-MA5	168.3	253.1	120.8	51.2	57.2	65.2±0.55
PP/rPET/PP-g-MA10	168.3	252.4	121.8	55.1	50.6	64.8±0.47



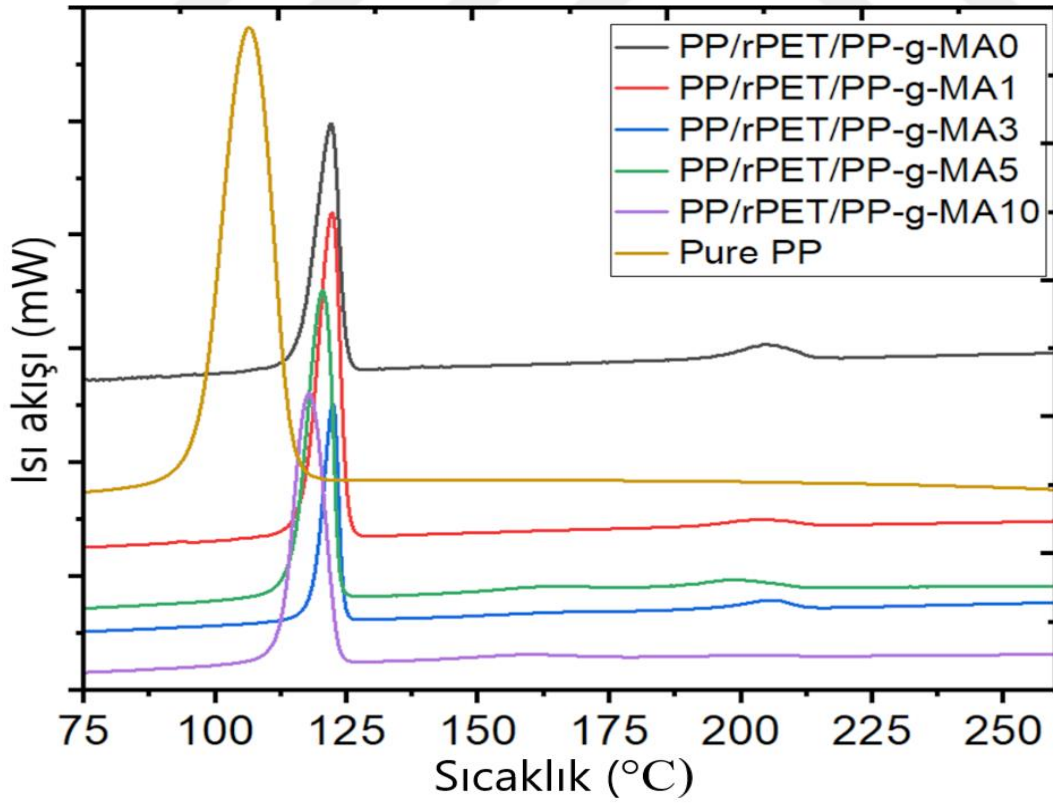
Şekil 4.29. Saf PP ve PP/PET karışımlarının DSC ikinci ısıtma termogramı



Şekil 4.30. Saf PP ve PP/PET karışımlarının DSC soğutma termogramı



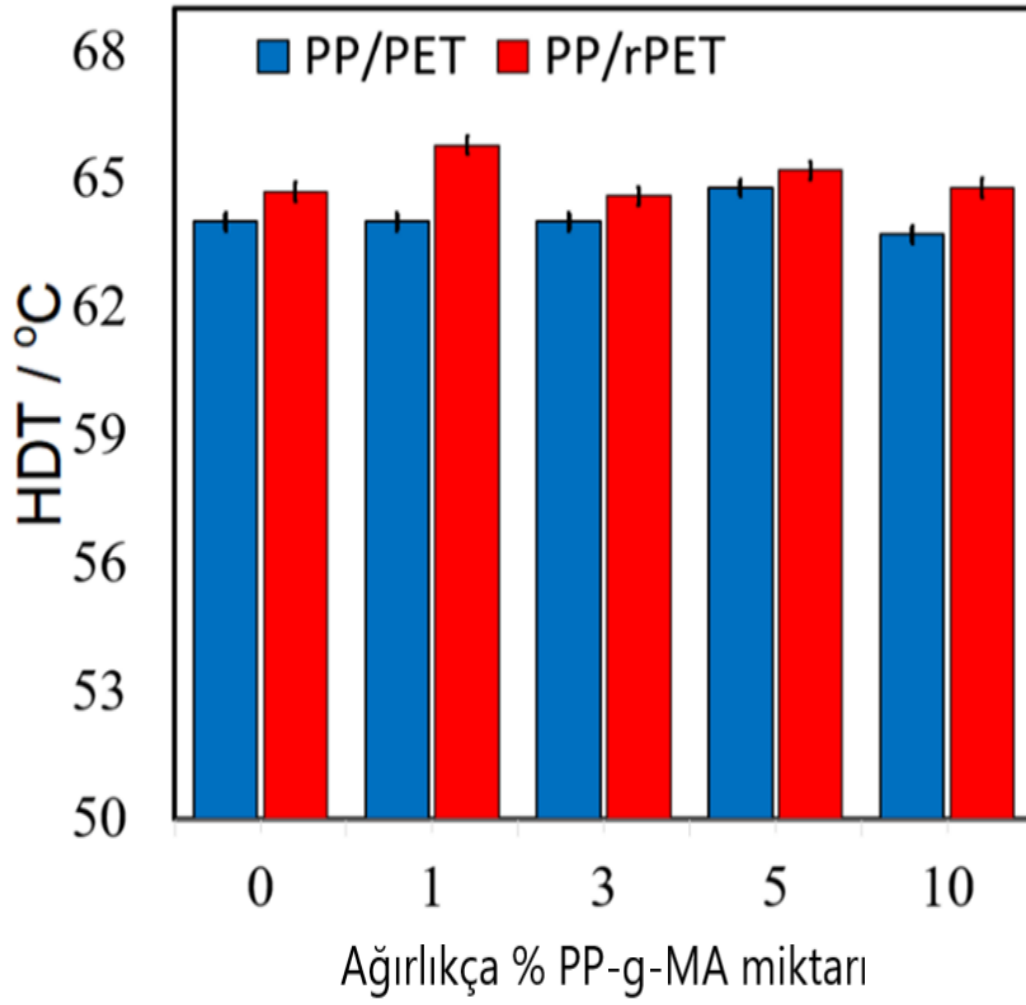
Şekil 4.31. Saf PP ve PP/rPET karışımlarının DSC ikinci ısıtma termogramı



Şekil 4.32. Saf PP ve PP/rPET karışımlarının DSC soğutma termogramı

Saf PP, PP/rPET ve PP/rPET karışımlarının HDT değerleri sırasıyla Tablo 4.2.'de ve Şekil 4.30.'da verilmiştir. Plastik bir malzemenin HDT değeri ürünün uygulama alanı için önemlidir. Malzemenin yük ve termal etki altında büyük ölçüde fiziksel deformasyona uğramadan hizmette olan maksimum stabilite sınırını ifade eder. HDT, malzemenin yapısal özelliği ile doğrudan ilişkili değildir. HDT değerini etkileyen faktörler arasında fazlar arası etkileşim yer almaktadır (Franciszczak, 2017). rPET veya PET ilavesi PP matrisinin HDT değerini önemli ölçüde arttırdı. Saf PP'nin HDT değeri 57.4 °C iken uyumlaştırılmamış PP/rPET karışımının HDT değeri ise 64.6 °C olduğu görülmüştür. Uyumlaştırılmış PP/rPET ve PP/rPET karışımlarında PP'nin HDT değerinin yaklaşık 8 °C yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durumun hem rPET hem de PET'in PP matris içerisinde çekirdekletirici ajan gibi davranmasından kaynaklanmaktadır (Nonato, 2016). PP/rPET ve PP/rPET karışımlarında en yüksek HDT değeri ağırlıkça %5 PP-g-MA içeren karışımda elde edilmiştir. HDT değerinin iyileştirilmesinde PP-g-MA'nın fazla etkili olmadığı tespit edilmiştir. PP/rPET ve PP/rPET karışımlarının HDT değerlerinin birbirine yaklaşık değerde olduğu ve saf PET yerine rPET'in kullanılabileceği görülmüştür. Literatürle benzer sonuçlar elde edilmiş olup uyumlaştırılmış PP/rPET ve PP/rPET karışımlarının hazırlanmasıyla PP'nin termal kararlılığı geliştirildiği görülmüştür (Nonato, 2016). HDT ölçümünde malzeme rijitliğinin arttığı durumlarda artan eğilme mukavemeti ile sonuçlanır (Franciszczak, 2017). Bu durum, mekanik test sonuçları ile desteklenmektedir (Şekil 4.24.).

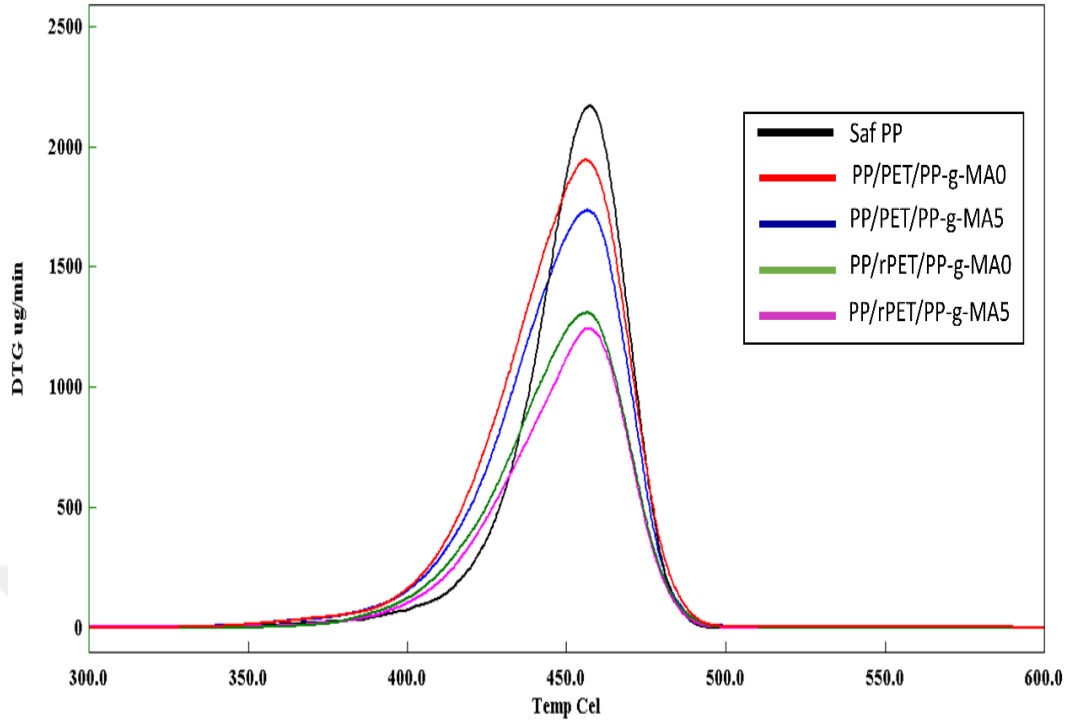
PP-g-MA varlığının PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal stabilitesi üzerindeki etkisi TGA ile araştırıldı. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarının DTG ve TGA termogramları Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.'te sırasıyla gösterilmektedir. TGA analizi verileri Tablo 4.3.'te verilmektedir. Saf PP, PP/PET ve PP/rPET karışımlarının termal degradasyonu, maksimum hızda tek adımda gerçekleşir. Karışımın başlangıç degradasyon sıcaklığı, PET varlığıyla hafifçe düşük bir sıcaklığa kayacaktır. Ek olarak, PP-g-MA varlığında DTG eğrilerinin pik yükseklikleri azaldı.



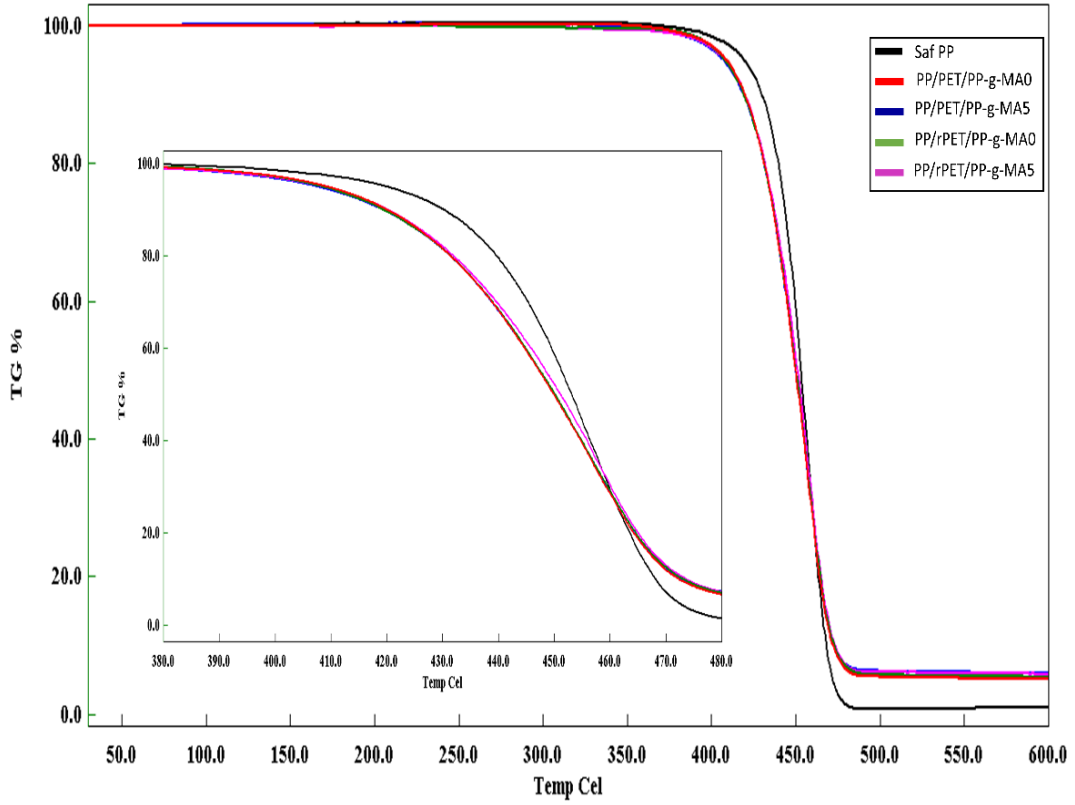
Şekil 4.33. PP/PET ve PP/rPET karışımlarının HDT grafiği

Tablo 4.3. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarına ait TGA verileri

Örnek	T _d _{onset} (°C)	T _d ₅₀ (°C)	Pik maksimum sıcaklığı (°C)	600 °C'deki kül miktarı (%)
Saf PP	427.4	453.0	457.6	1.00
PP/PET/PP-g-MA0	410.6	450.9	456.6	5.90
PP/PET/PP-g-MA5	410.0	449.0	456.0	5.00
PP/rPET/PP-g-MA0	412.5	450.9	456.3	5.90
PP/rPET/PP-g-MA5	413.0	450.1	456.1	5.40



Şekil 4.34. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarının DTG termogramları



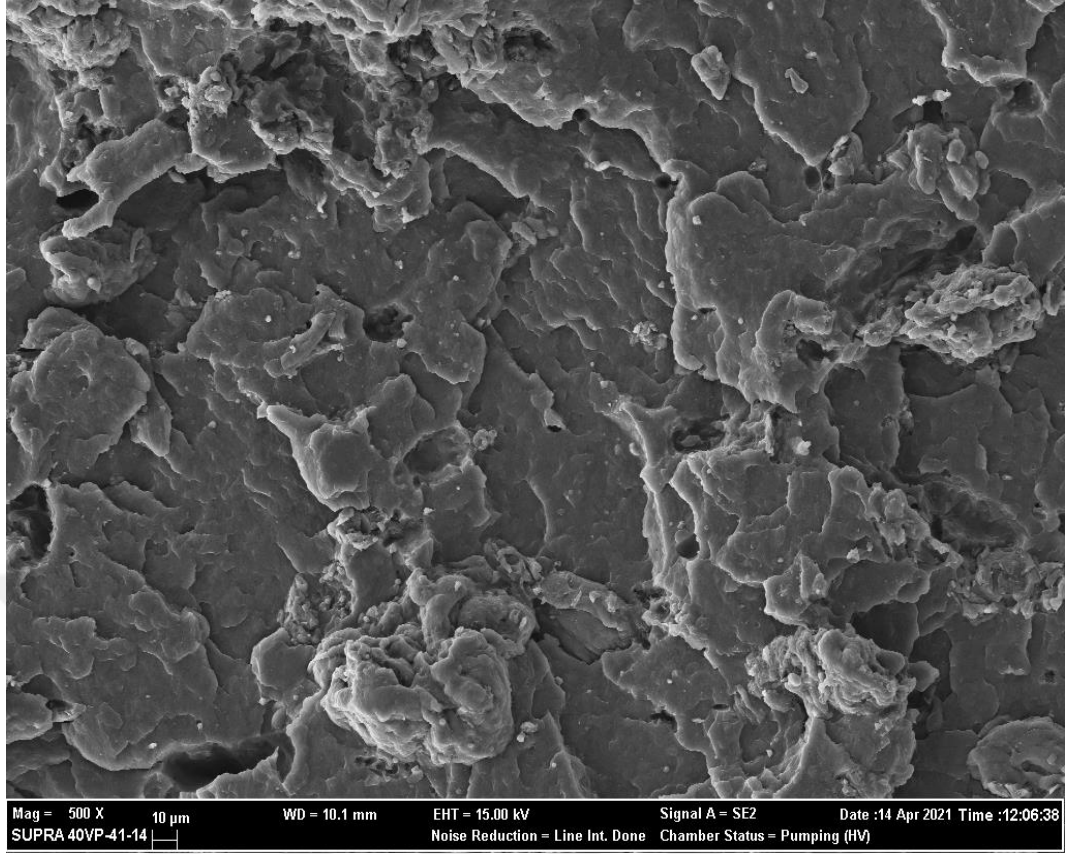
Şekil 4.35. Saf PP, PP/PET/PP-g-MA0, PP/PET/PP-g-MA5, PP/rPET/PP-g-MA0 ve PP/rPET/PP-g-MA5 PP/rPET karışımlarının TG termogramları

4.2. PP/rPET Kompozitlerinin Özellikleri

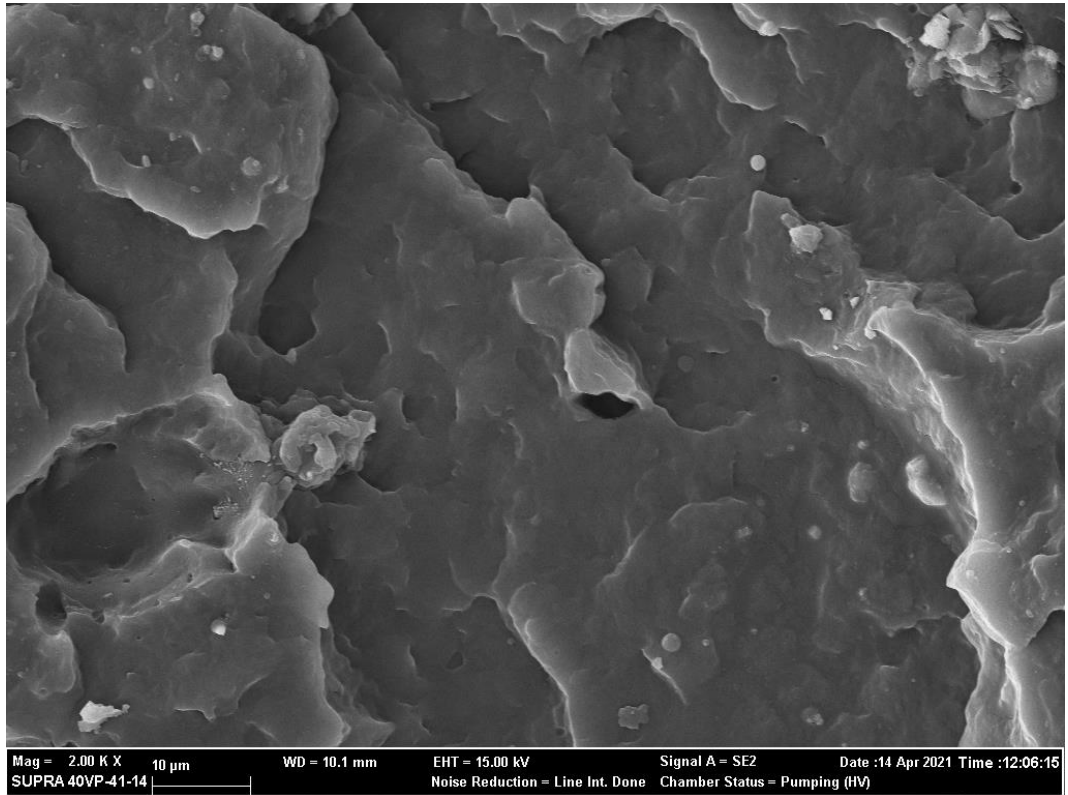
4.2.1. PP/rPET kompozitlerinin morfolojik özellikleri

PP/rPET kompozitlerin çentikli Charpy darbe testi neticesinde elde edilen kırılmış yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Dolgu ve elyaf takviyeli kompozitlerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM mikrografları Şekil 4.36.- Şekil 4.47.'de verilmiştir. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin elementel analizleri EDX analizi Şekil 4.48.'de verilmiştir.

SEM mikrograflarından PP/rPET kompozitlerindeki PET dağılımı, polimer/elyaf etkileşimi, polimer/dolgu etkileşimi, matris içerisinde elyafın dağılımı ve PP/rPET uyumlu olduğu görülmektedir. Elyaf içermeyen talk dolgulu PP/rPET kompozitlerinde tabakalı bir yapı olduğu görülmektedir. Talkın PP/rPET matrisinde topaklaştığı görülmektedir (Şekil 4.31. ve Şekil 4.32.). Uyumlaştırılmamış kompozitlerde PP/rPET faz ayrımı görülmektedir. Kompozit sisteminde PP sürekli faz iken rPET, elyaf ve dolgu ise dağılmış fazdır (Dairi, 2017). Bu durum, PP/rPET karışımlarının uyumsuzluğun göstergesidir (Şekil 4.36. ve Şekil 4.37.). PP/PET karışımları, PET'in küresel şekiller, uzun alanlar ve lifler ile dağınık bir faz olarak görüldüğü iki faz gösterdi. Uyumlaştırılmış sistemlerde PET alanları, uyumsuz sistemlere göre daha küçüktür (Calcagno, 2008). SEM mikrograflarında, genel olarak, PP-g-MA ve Joncryl® ADR varlığında PP/rPET kompozitlerinde hem PP ile rPET hem de elyaf ile matris arasında iyi yapışma olduğu görülmüştür. PP-g-MA içeren kompozitlerde elyafın matris içerisinde oldukça homojen dağıtılabilirdiği (Şekil 4.38. ve Şekil 4.39.), zincir uzatıcı içeren kompozitlerde ise, elyafın homojen dağılmadığı ve arayüzeylerde daha fazla boşluklar olduğu görülmektedir (Şekil 4.40. ve Şekil 4.41.). Bu durumun, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlaması nedeniyle PP matrisinde dolguların topaklaşmasına yol açan Joncryl® ADR ilavesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Chaiwutthinan, 2018). Cam elyafın PP matrisi ile etkileşimi karbon elyafa kıyasla daha yüksektir. PP-g-MA'daki polar grup (MA) varlığı, cam elyaf ve PP arasında geliştirilmiş bir arayüzey etkileşimi sağlamıştır. PET miktarı arttıkça dolgu ve elyafın polimer matris içerisinde homojen dağılmadığı görülmektedir.



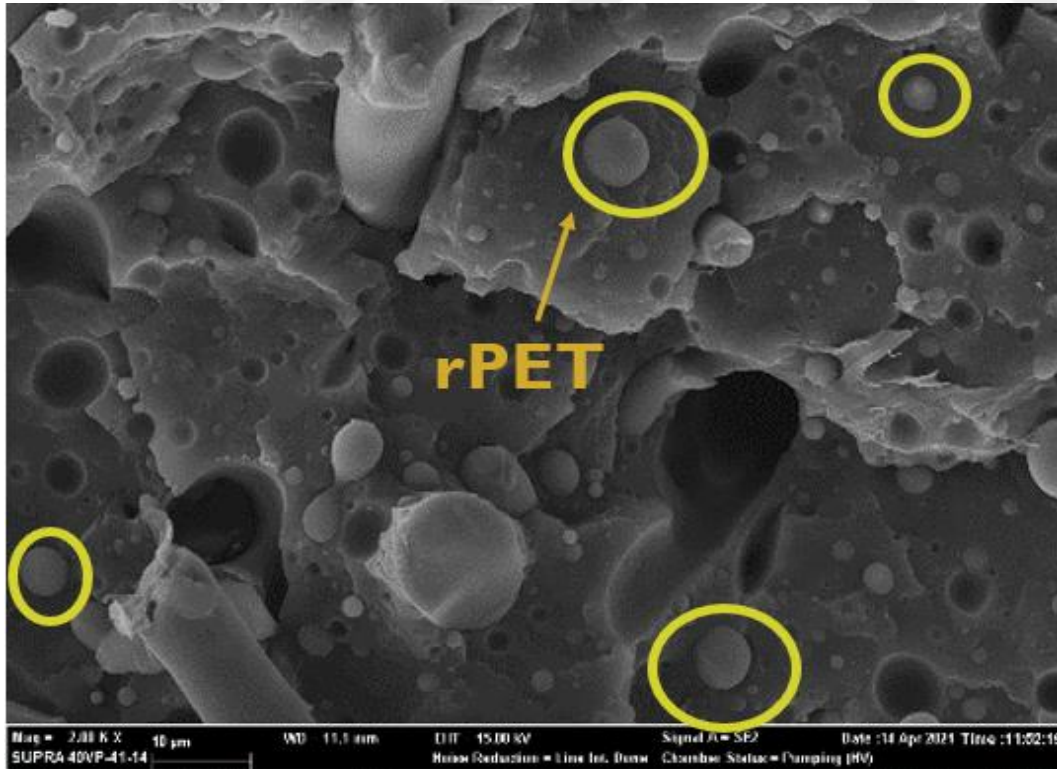
Şekil 4.36. rPET15/T kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



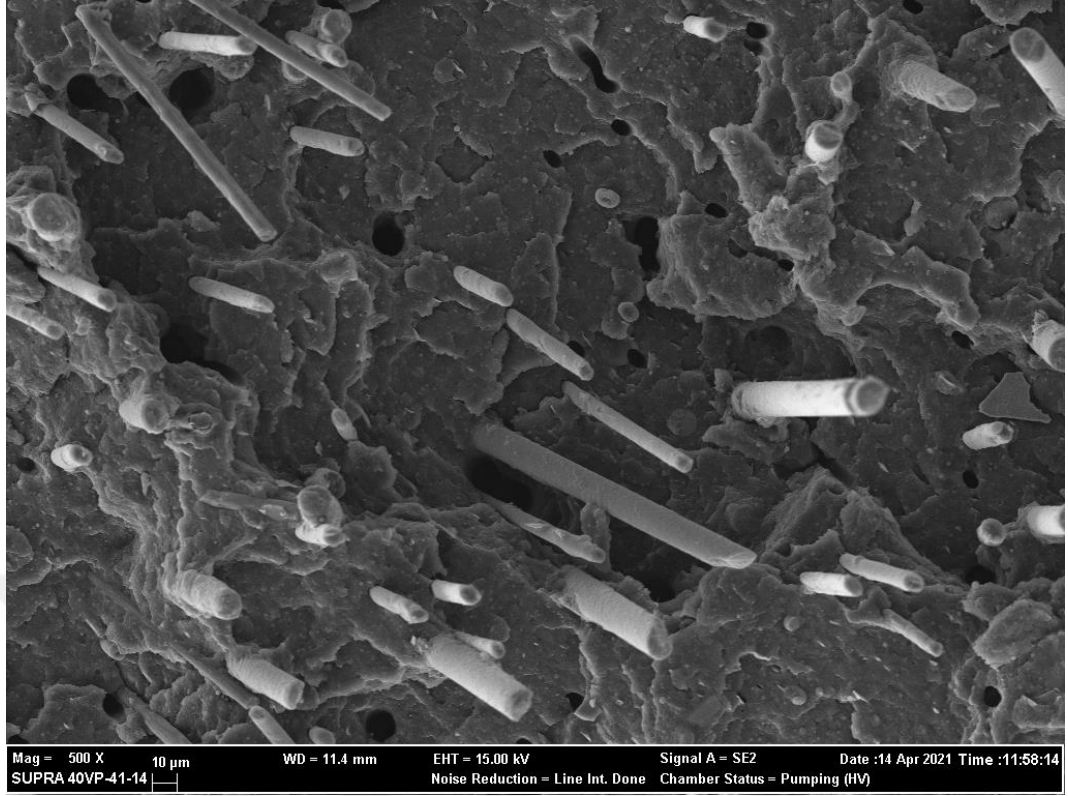
Şekil 4.37. rPET15/T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



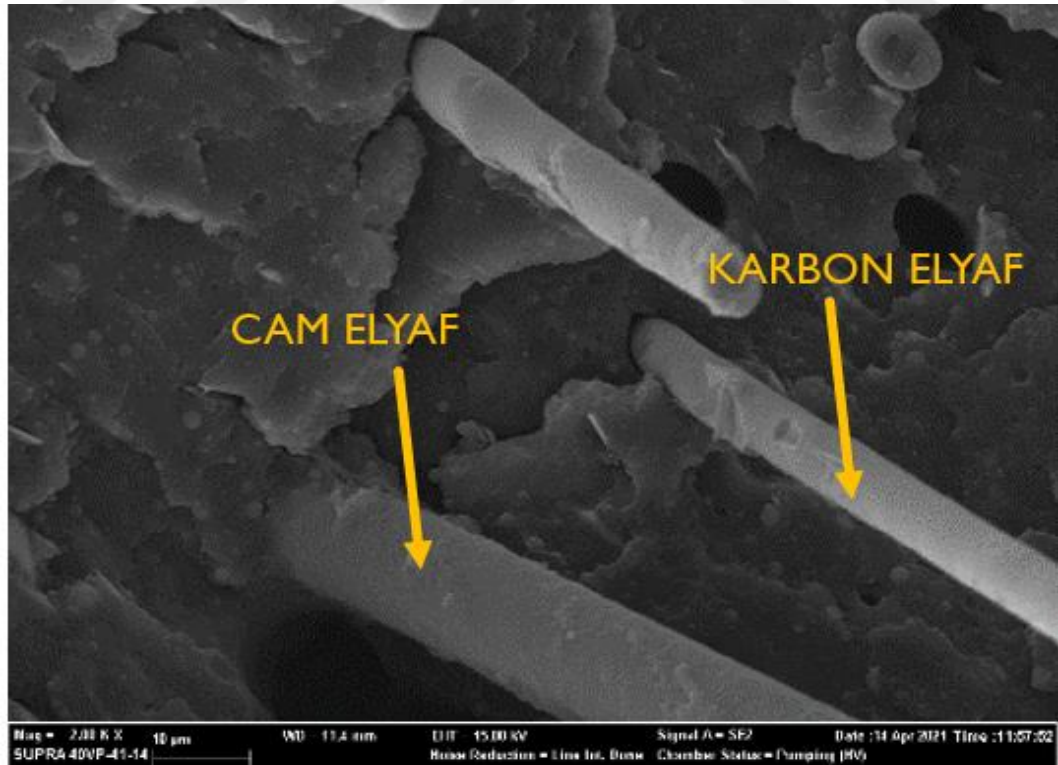
Şekil 4.38. rPET15/GF/CF/T kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



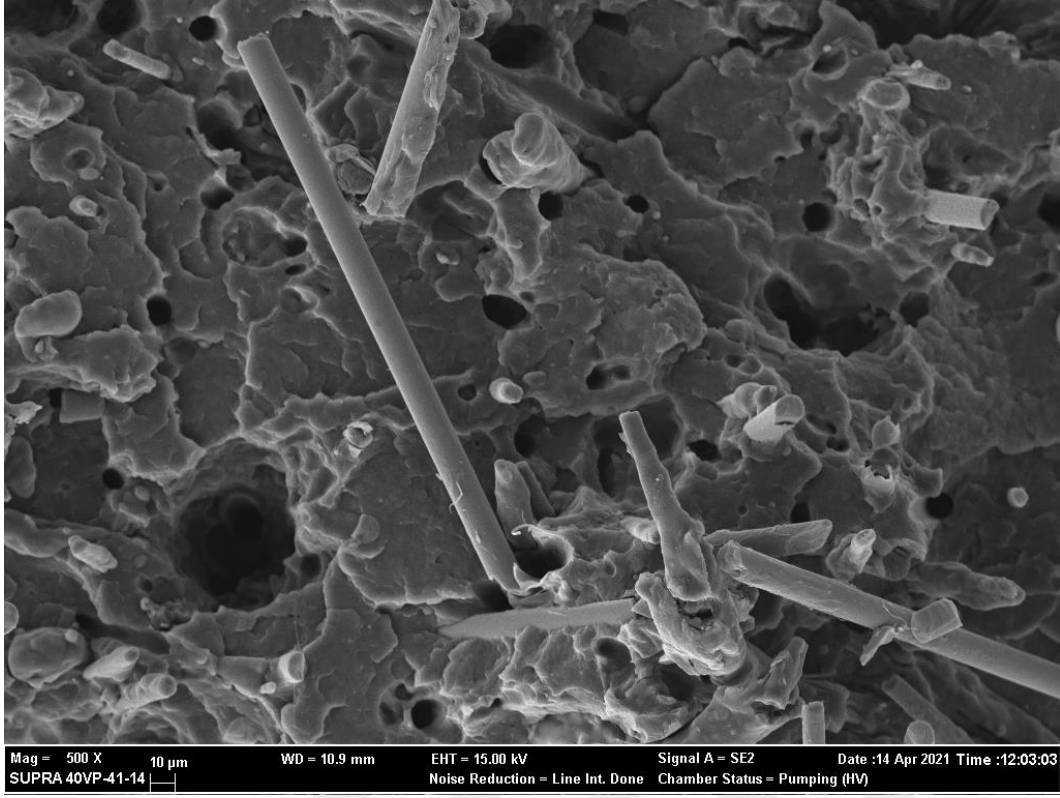
Şekil 4.39. rPET15/GF/CF/T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



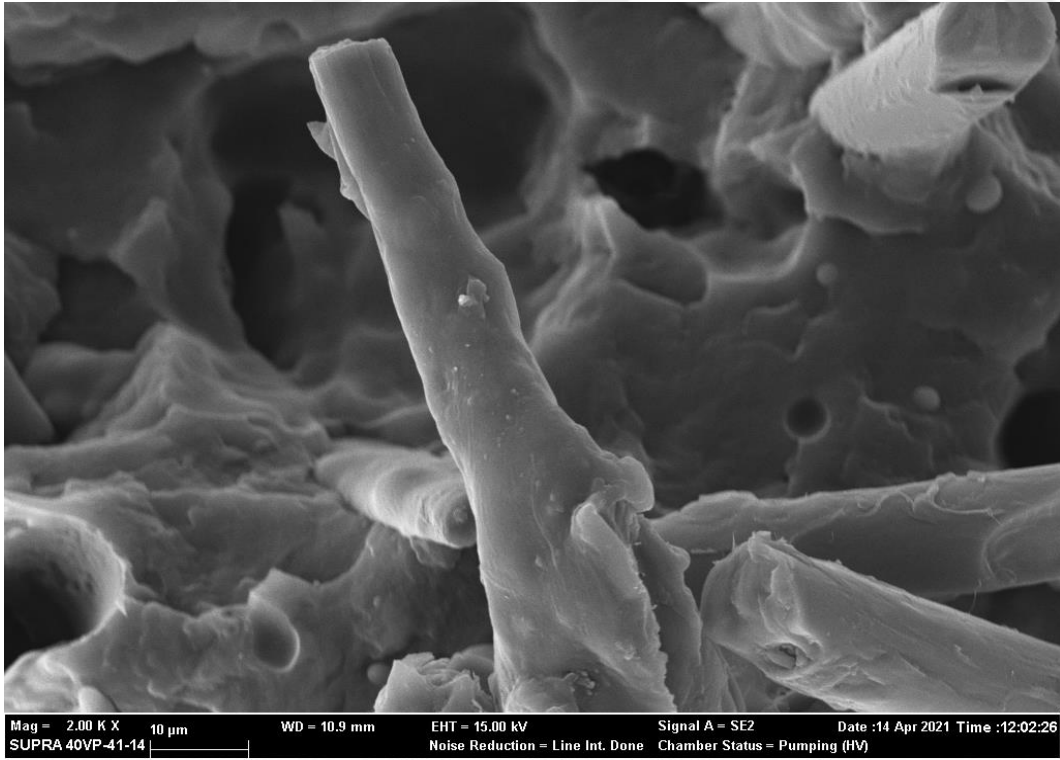
Şekil 4.40. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



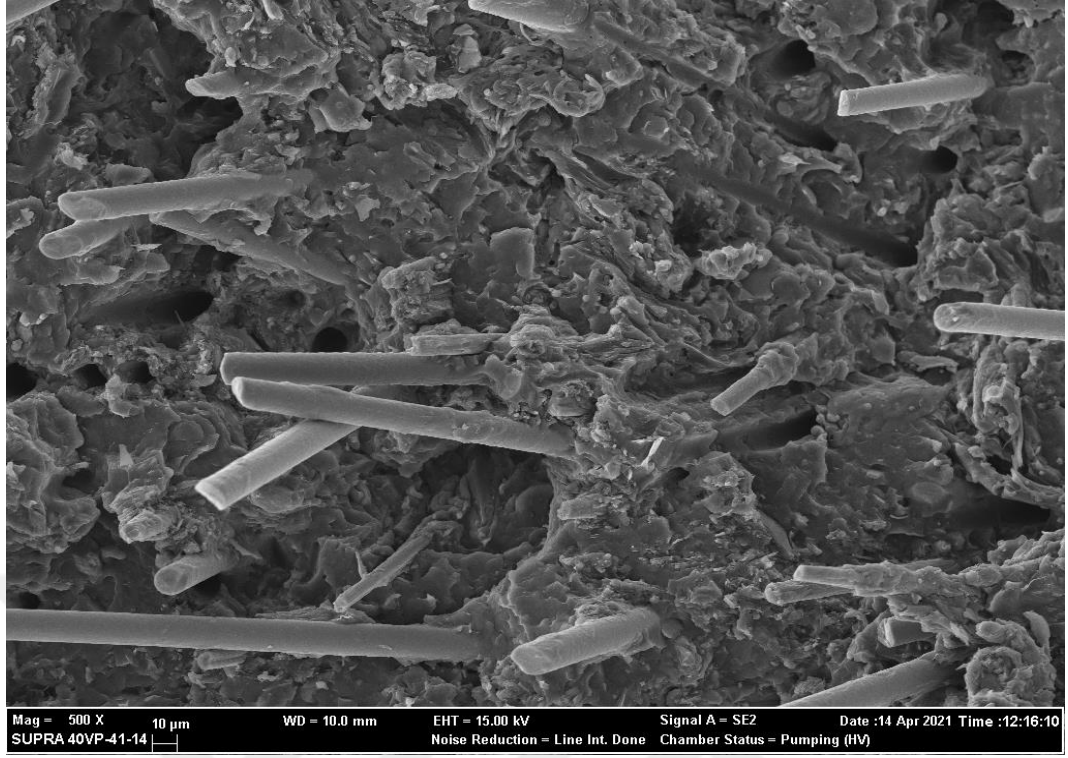
Şekil 4.41. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografı



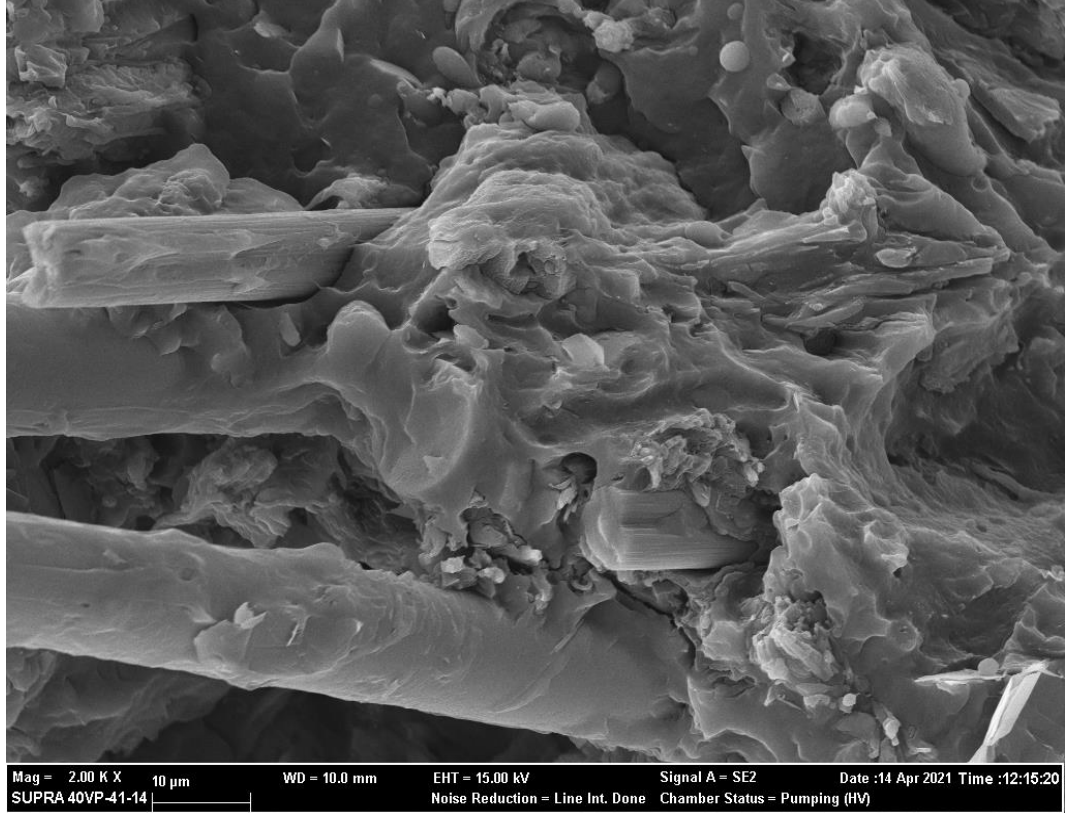
Şekil 4.42. rPET15/GF/CF/ T/CE05 kompozitinin x500 büyütmedeki SEM mikrografi



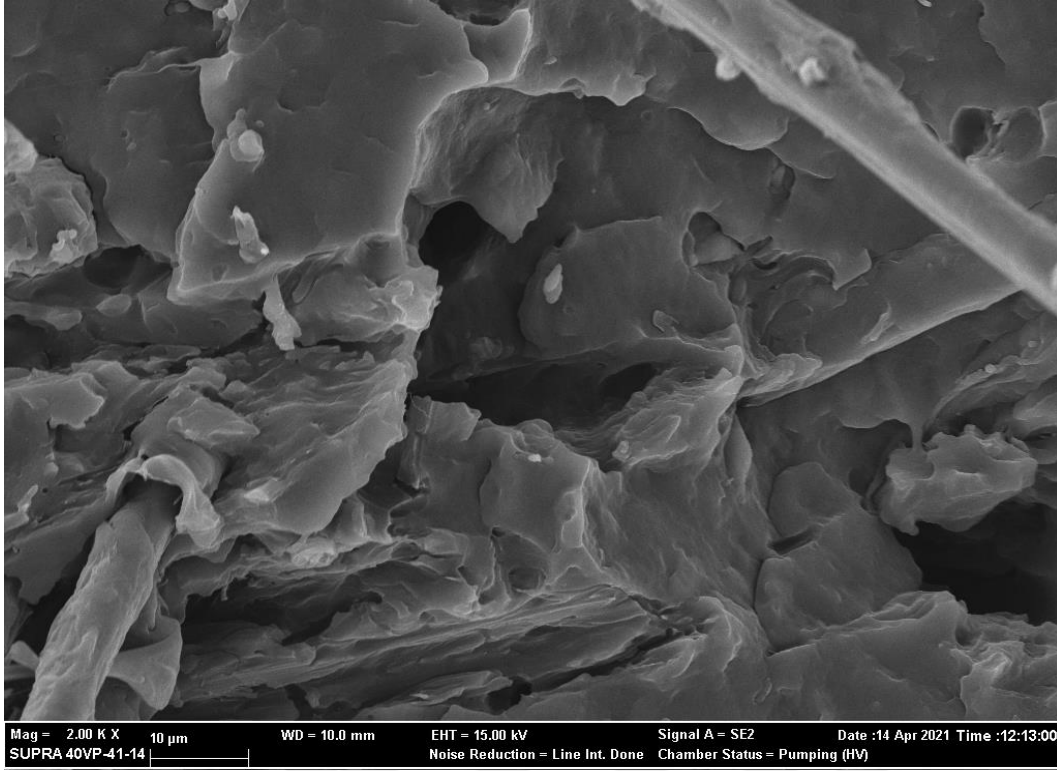
Şekil 4.43. rPET15/GF/CF/ T/CE05 kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



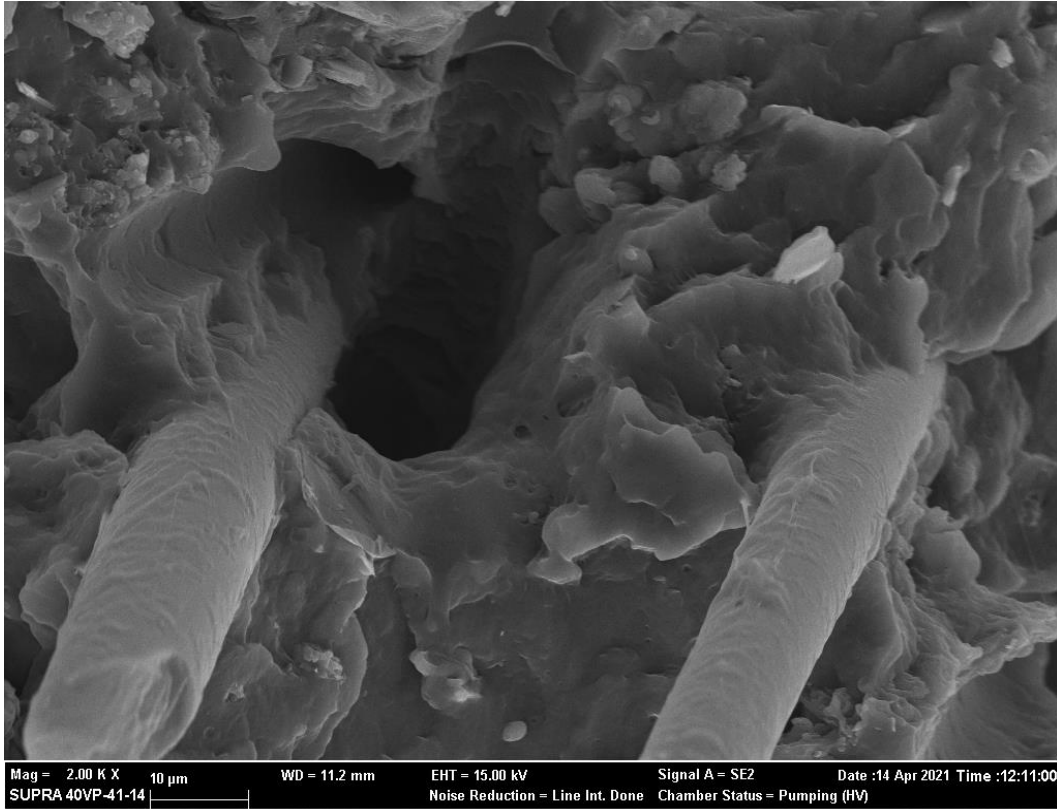
Şekil 4.44. rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitinin x500 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



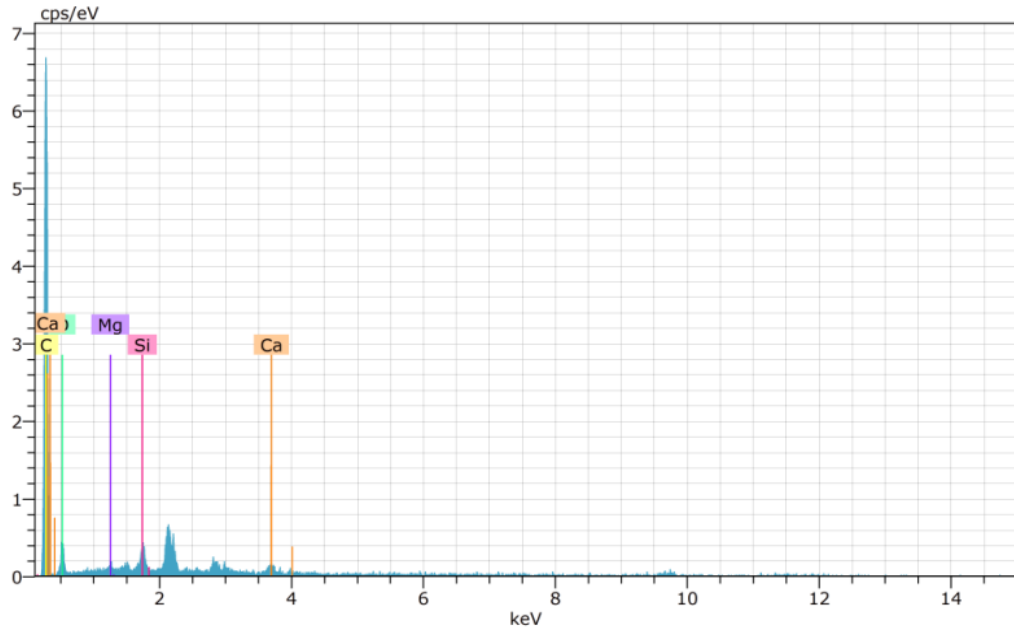
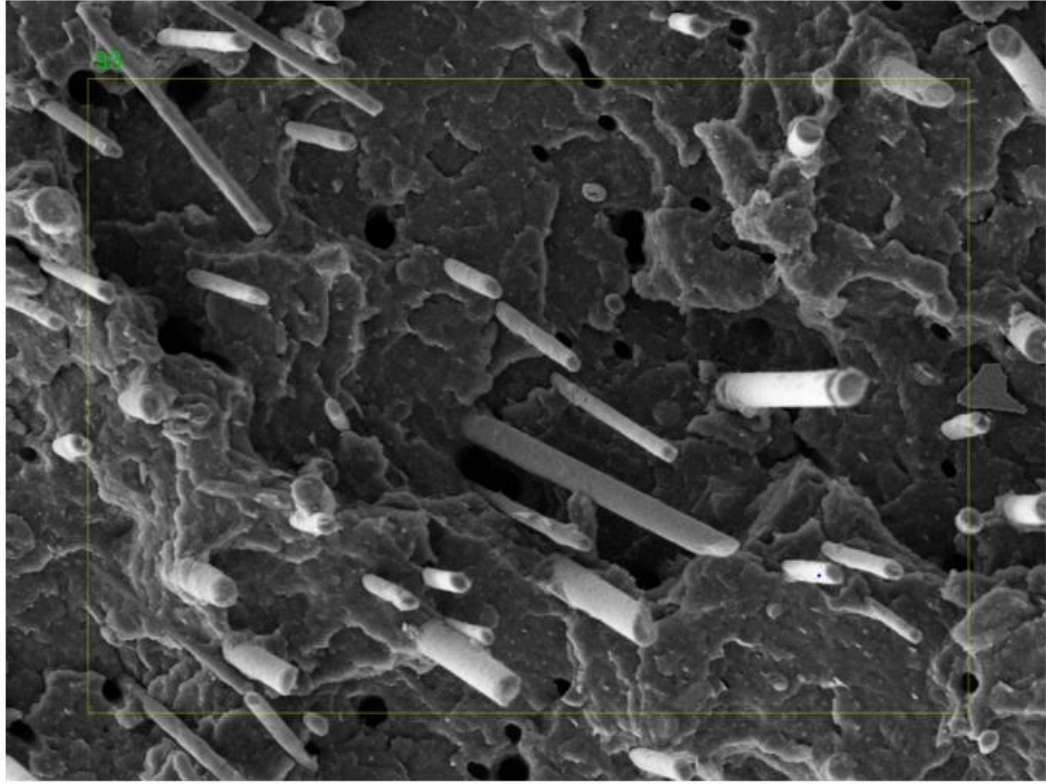
Şekil 4.45. rPET24/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



Şekil 4.46. rPET15/CF/T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



Şekil 4.47. rPET15/GF/ T kompozitinin x2000 büyütmede kırık yüzey SEM mikrografi



Spectrum: 93

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	81.67	81.67	86.77	12.33
Oxygen	K-series	14.85	14.85	11.84	4.47
Silicon	K-series	1.62	1.62	0.73	0.15
Calcium	K-series	1.60	1.60	0.51	0.16
Magnesium	K-series	0.27	0.27	0.14	0.07
Total:		100.00	100.00	100.00	

Şekil 4.48. rPET15/GF/CF/ T/MA5 kompozitinin EDX spekturumu

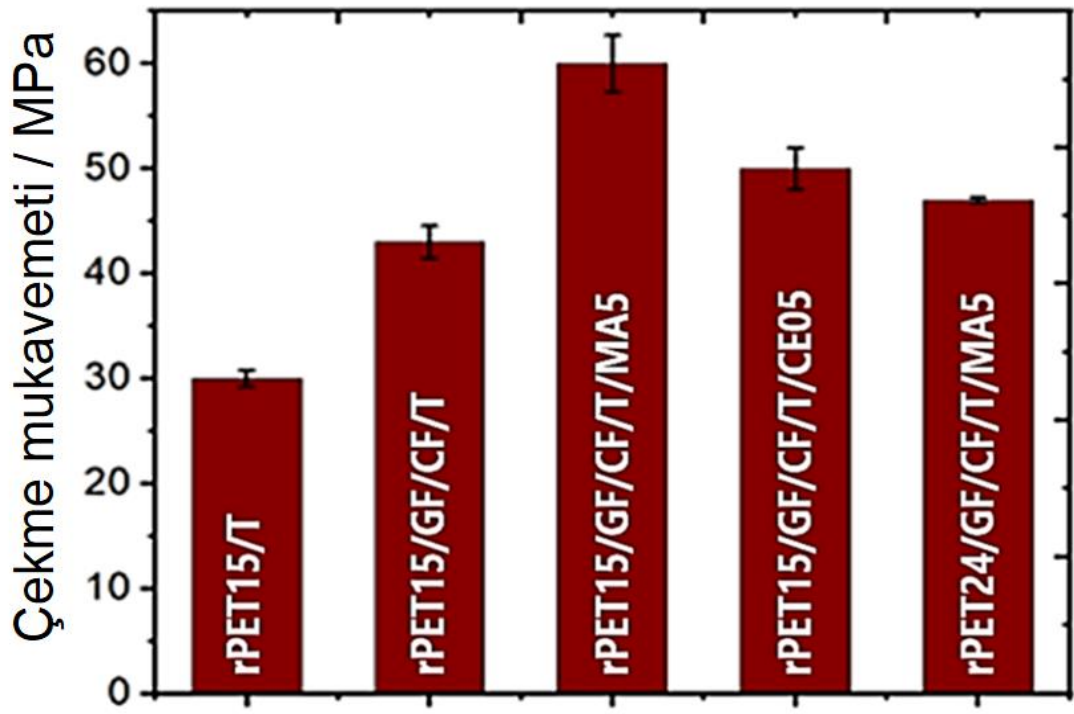
4.2.2. PP/rPET kompozitlerinin mekanik özellikleri

PP/rPET kompozitlerinin mekanik özelliklerine zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcının etkisi çekme ve darbe testleri ile incelenmiştir. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PP/rPET kompozitlerinin çekme testi sonuçları sırasıyla Tablo 4.4. ve Şekil 4.49.- Şekil 4.51.'de verilmiştir. Saf PP'ye kıyasla PP/rPET kompozitlerinin çekme mukavemeti daha yüksek elde edilmiştir. PP/rPET karışımına elyaf takviye edildiğinde çekme mukavemetinin 30 MPa değerinden (rPET15/T) 43 MPa değerine (rPET15/GF/CF/T) arttığı görülmüştür. Doddalli Rudrappa ve diğ. (2020), kısa cam elyafı (SGF) ve kısa karbon elyafı (SCF) takviyeli polipropilen kompozitlerde ağırlık takviye yüzdesinin artması PP'nin çekme mukavemetini iyileştirdiğini gözlemlemiştir. Çekme mukavemeti, ağırlıkça %30 SCF takviyesine sahip kompozitte 49.11 MPa olarak gözlenirken ağırlıkça %10 ve %10 oranında SGF ve SCF takviye edilmiş hibrit kompozitte ise 44.20 MPa olarak gözlenmiştir. PP kompozitlerinde SCF varlığı, çekme mukavemetini iyileştirmede SGF'ye kıyasla daha az etkili olduğu tespit edilmiştir. PP/rPET kompozitlerinin çekme mukavemeti hem uyumlaştırıcı hem de zincir uzatıcı ilave edildiğinde artış göstermiştir. PP/rPET kompozitlerinde bağlayıcı ajan varlığı miktarı ile artan mekanik mukavemet polimer-polimer ve polimer-elyaf arayüzey etkileşiminin iyileştiğini göstermektedir. Zincir uzatıcı ilavesine kıyasla PP/rPET kompozitlerine uyumlaştırıcı ilavesinin çekme mukavemetini artırmada daha etkili olduğu görülmüştür. Benzer durum, PP/PET/MMT kompozitlerinde kil kullanıldığında, uyumsuz karışım, fazlar arasındaki zayıf ara yüzey yapışması nedeniyle mekanik özelliklerde bir azalma göstermiştir. Kompozitlerin mekanik özelliklerinde optimum sonuç, aynı anda PP-g-MA ve MMT kullanıldığında gözlenmiştir. (Calcagno, 2008). Abdelwahab ve diğ. (2015), ağırlıkça %2 Joncryl® ADR ilave edilerek hazırlanan PLA/PBAT (70/30) karışımının çekme mukavemetinin 37.9 MPa değerinden 42 MPa değerine arttığını tespit etmiş ve çekme modülünün 1910 MPa değerinden 2480 MPa değerine arttığını gözlemlemiştir. Bu sonuçlar, Joncryl® ADR varlığının polimerler arasındaki uyumluluğu arttırdığını açıklamıştır. PP/rPET kompozitlerine uyumlaştırıcı ilavesinin (rPET15/GF/CF/T/MA5) (60 MPa) zincir uzatıcı ilavesine (rPET15/GF/CF/T/CE05) (50 MPa) kıyasla çekme mukavemetini artırmada daha etkili olduğu görülmüştür. PP/rPET kompozitinde rPET miktarı arttıkça çekme mukavemetinin 60 MPa'dan (rPET15/GF/CF/T/MA5) 47 MPa'ya (rPET24/GF/CF/T/MA5) düştüğü görülmüştür. PP/rPET kompozitlerine

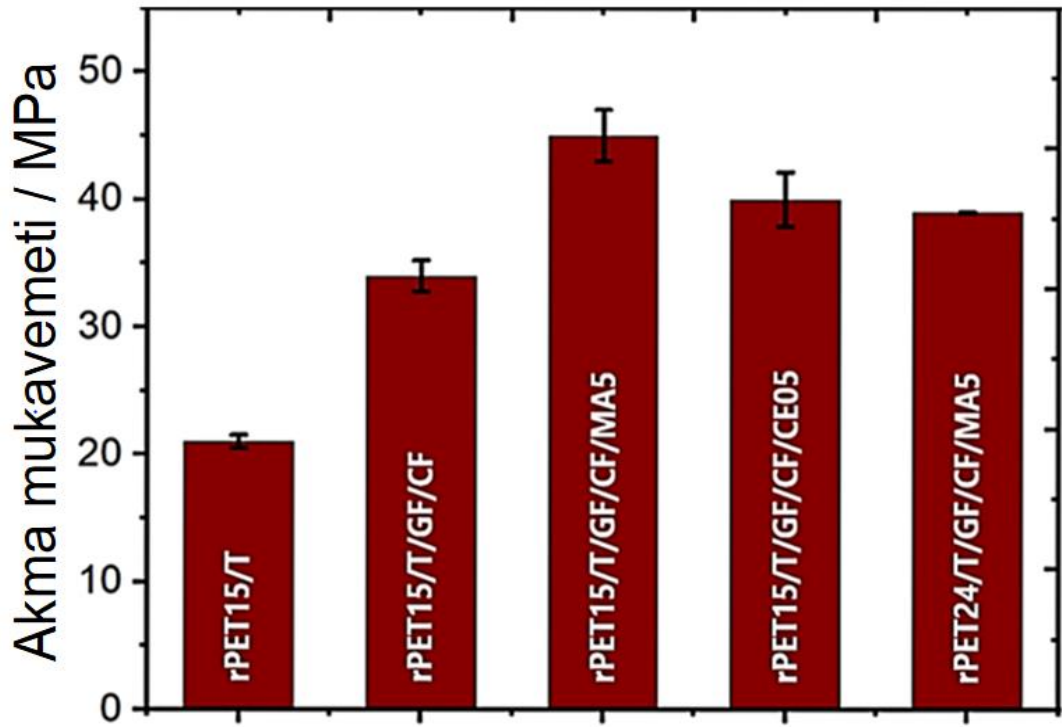
uyumlaştırıcı ilavesinin (rPET15/GF/CF/T/MA5) (45 MPa) zincir uzatıcı ilavesine (rPET15/GF/CF/T/CE05) (40 MPa) kıyasla akma mukavemetini artırmada daha etkili olduğu görülmüştür. PP/rPET karışımına elyaf takviye edildiğinde akma mukavemetini 21 MPa'dan (rPET15/T) 34 MPa'ya (rPET15/GF/CF/T) arttığı görülmüştür. PP/rPET kompozitinde rPET miktarı arttıkça akma mukavemetinin 45 MPa'dan (rPET15/GF/CF/T/MA5) 39 MPa'ya (rPET24/GF/CF/T/MA5) düştüğü görülmüştür. Gaduan ve diğ. (2022), karbon elyaf takviyesinin CF ile güçlendirilmiş PET/PP kompozitlerinin çekme, eğilme ve tek kenarlı çentikli kırılma tokluğunu arttırdığını gösterdi. Uyumlaştırıcı ve zincir uzatıcı ilave edildiğinde karışımlarının Young's modül düşmüştür. Cam elyaf ve karbon elyaf takviyesinin modül değerlerinin iyileştirmede oldukça etkili olduğu görülmüştür. PP/rPET kompozitinin Young's Modül değeri 1710 MPa'dan (rPET15/T) 4125 MP'a (rPET15/GF/CF/T) yükseltmiştir. Karbon elyafın (rPET15/CF/T) (5550 MPa) Young's Modül değerini artırmada cam elyafa (rPET15/GF/T) (4120 MPa) kıyasla daha etkili olduğu görülmektedir. PP/rPET karışımlarına ilave edilen rPET miktarı arttıkça karışımların modül değerlerinin azaldığı görülmüştür. En yüksek Young's modül değeri rPET15/CF/T kompozitinde 5550 MPa olarak elde edilmiştir.

PP/rPET kompozitlerinin çentikli Charpy darbe testi sonuçları sırasıyla Tablo 4.4. ve Şekil 4.53.'de verilmiştir. Saf PP, 3.05 kJ/m²'lik bir darbe mukavemeti sergilemiştir. PP matrisine rPET ve talk eklenmesi, saf PP ile karşılaştırıldığında darbe mukavemetini azaltmıştır. Talkın darbe mukavemeti üzerindeki olumsuz etkisi, farklı tipte dolgu maddeleri veya lifler kullanılarak azaltılabilir. Literatürle benzer durum elde edilmiş olup inorganiklerin dahil edilmesinin genellikle PP/PET kompozitlerinin darbe mukavemetinin önemli ölçüde azaltılabileceği bildirilmiştir (Lin, 2013). Uyumlaştırılmamış kompozite kıyasla PP/rPET kompozitlerine uyumlaştırıcı veya zincir uzatıcı ilave edildiğinde darbe mukavemetinde önemli bir artış olduğunu görülmüştür. Bu durum darbe testinde, malzeme çatlakın ilerlemesi için gerekli olan enerji miktarının arttığını ifade etmektedir. Luna ve diğ. (2022), PP/ABS karışım uyumsuzluğunun PP matrisine %40 ABS eklenen karışımlarda darbe mukavemetinin yaklaşık %27.7 oranında düşürdüğünü raporlanmıştır. rPET15/GF/CF/T kompoziti uyumlaştırıldığında darbe mukavemeti 4.72 kJ/m²'den 5.33 kJ/m²'ye artış göstermiştir. Bu durum, uyumlaştırıcı eklenmesiyle PET ve PP'de bileşenlerinin fiziksel olarak etkileşime girerek daha homojen bir karışım oluşturmamasından

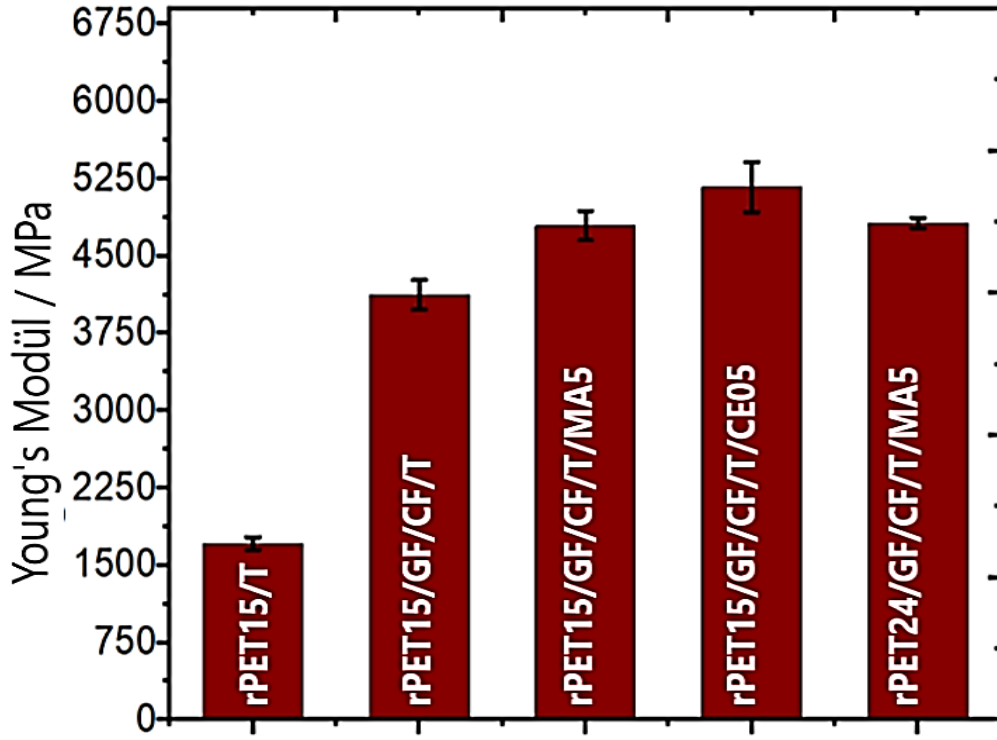
kaynaklanmaktadır (Tariq, 2020). Darbe mukavemetini iyileştirmede PP/rPET kompozitleri için epoksi esaslı zincir uzatıcı (rPET15/GF/CF/T/CE05) (5.31 kJ/m^2) ile ticari uyumlaştırıcı olan PP-g-MA'nın (rPET15/GF/CF/T/MA5) (5.33 kJ/m^2) birbirine yakın etkinlik gösterdiği görülmüştür. Gere ve diğ. (2020), PLA/PET karışımlarında zincir uzatıcı kullanıldığında darbe mukavemetinin arttığını vurgulamıştır. Bu durum, PP/rPET ve polimer/takviye arayüzey etkileşimine uyumlaştırıcının etkisi darbe testi sonrası kırılma yüzeylerinde kaydedilen SEM mikrografları ile desteklenmektedir (Şekil 4.53). Zincir uzatıcı ile PP-g-MA PP/rPET kompozitlerini uyumlaştırmada benzer etkinliğini göstermektedir (Don-mallam, 2014). Zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı ilavesi PP/rPET kompozitlerine uygulanan enerjiyi absorbe yeteneğini geliştirmiştir (Gupta, 2021). PP/rPET kompozitlerinin darbe mukavemetini artırmada elyafın oldukça etkili olduğu görülmüştür. PP/rPET kompozitine takviye edilen elyafın darbe mukavemetini artırmada oldukça etkili olduğu görülmektedir. Cam elyaf takviyeli PP/rPET kompozitlerinin (rPET15/GF/T) (5.68 kJ/m^2) darbe mukavemeti karbon elyaf takviyeli PP/rPET kompozitine (rPET15/CF/T) (4.10 kJ/m^2) kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Cam elyaf ve talk takviyelerin hibridizasyonu darbe mukavemetini geliştirmede avantaj sağladı. Literatürle benzer sonuçlar elde edilmiş olup CF, GF ve odun tozu ile güçlendirilen PP kompozitlerde arayüzey yapışması darbe direncini etkilediği izlenmiştir. Polimer/elyaf yapışması iyiye, cam elyaf iyi darbe direnci sergiler (Várdai, 2020). Ayrıca, CF, PP kompozitlerinde çatlamayı başlatmak için daha az enerji gerektiren stres konsantrasyonu oluşturarak darbe mukavemetinin düşmesine neden olur (Liu, 2015). rPET miktarı arttıkça kompozitlerin darbe mukavemeti değerinin azaldığı görülmüştür. PP/rPET karışımında uyumlaştırıcı varlığında polimer fazları arasında artan etkileşimle mekanik performans artar. rPET miktarı %0'dan %10'a çıkarıldığında, darbe enerjisi en yüksek değere ulaşmıştır. Bununla birlikte, rPET konsantrasyonunda daha fazla bir artış, karışımın darbe enerjisinde bir azalmaya yol açtığı kanıtlanmıştır (Ahmadlouydarab, 2020). Grafen nano tabakalarla (GNP) ile güçlendirilmiş PET/PP kompozitlerinde, 3phr dolgu yüklemesine kadar kompozitlerin çekme mukavemeti iyileşirken 5 phr yüklemede aglomere GNP hem çekme hem de darbe mukavemeti düşmüştür (Inuwa, 2014). Burada, PP/rPET kompozitlerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde arayüzey etkileşiminin çok önemli bir rol oynadığı sonucuna varabiliriz.



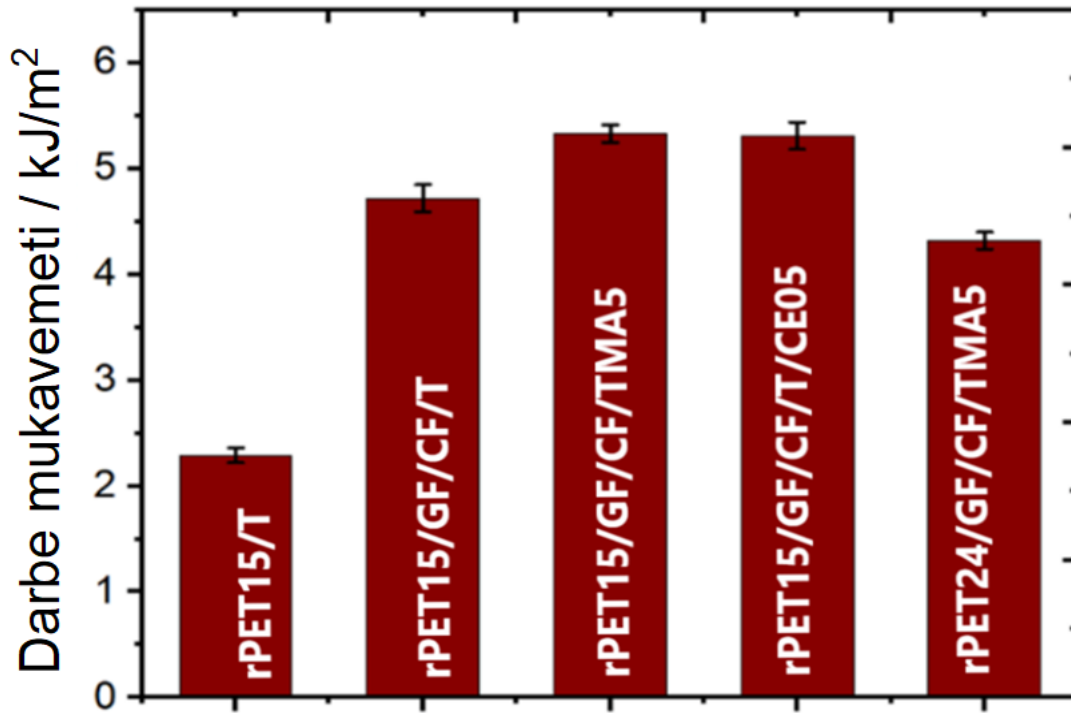
Şekil 4. 49. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompoziti çekme mukavemeti grafiği



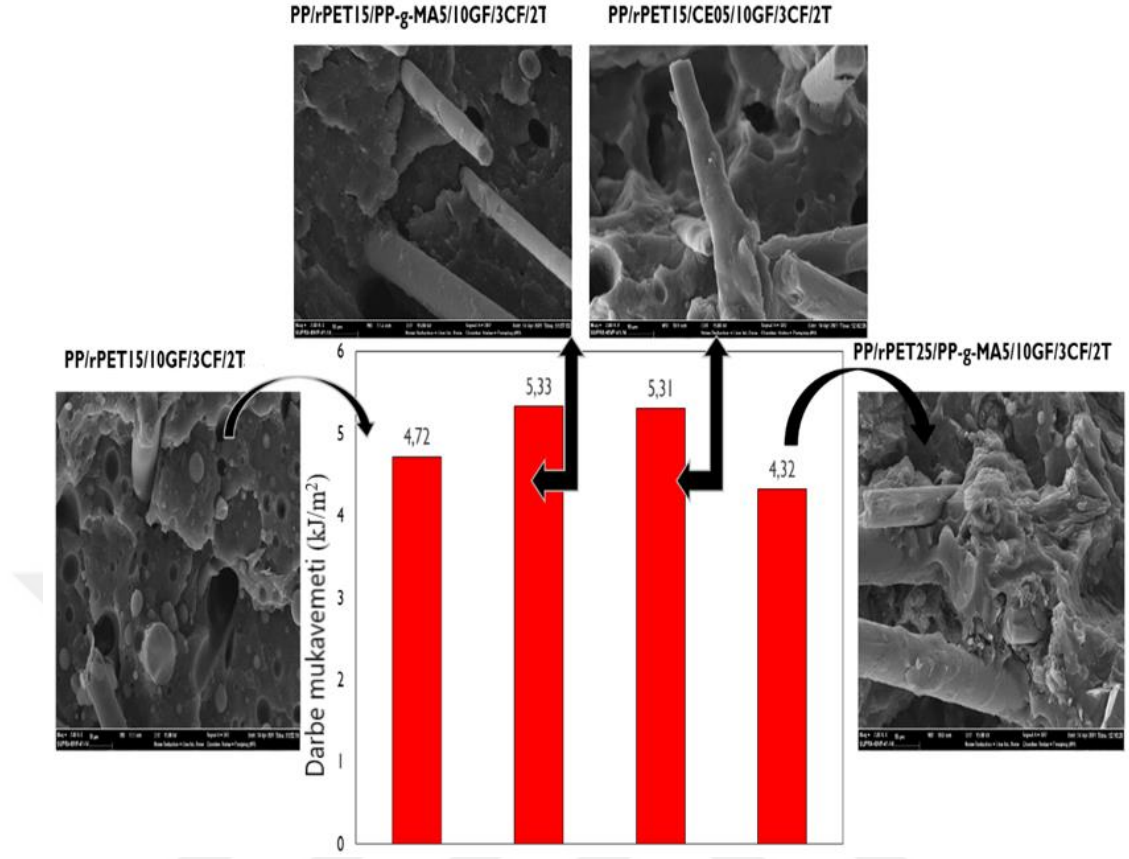
Şekil 4. 50. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompoziti. akma mukavemeti grafiği



Şekil 4. 51. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin Young's modül grafiği



Şekil 4. 52. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin darbe mukavemeti grafiği



Şekil 4. 53. rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin darbe mukavemeti morfoloji ilişkisi grafiği

Tablo 4.4. PP/rPET kompozitlerinin mekanik analiz verileri

Örnek	Çekme Mukavemeti (MPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Young's Modül (MPa)	Darbe mukavemeti (kJ/m ²)
Saf PP	31 ± 2.20	36 ± 0.10	1595 ± 39.01	3.05 ± 0.03
rPET15/T	30 ± 0.80	21 ± 0.52	1710 ± 61.03	2.29 ± 0.07
rPET15/GF/T	56 ± 0.34	41 ± 0.26	4120 ± 51.61	5.68 ± 0.08
rPET15/CF/T	40 ± 0.18	33 ± 0.22	5550 ± 267.59	4.10 ± 0.13
rPET15/GF/CF/T	43 ± 1.52	34 ± 1.21	4125 ± 143.94	4.72 ± 0.13
rPET15/GF/CF/T/MA5	60 ± 2.67	45 ± 2.01	4795 ± 143.37	5.33 ± 0.08
rPET15/GF/CF/T/CE05	50 ± 2.02	40 ± 2.14	5170 ± 242.75	5.31 ± 0.13
rPET24/GF/CF/T/MA5	47 ± 0.24	39 ± 0.07	4825 ± 49.28	4.32 ± 0.08

4.2.3. PP/rPET kompozitlerinin termal özellikleri

PP/rPET kompozitlerinin termal özellikleri DSC, HDT ve VST testleri ile incelenmiştir. PP/rPET kompozitlerinin DSC analizlerinin sonuçları Tablo 4.5.'te verilmiştir. PP/rPET karışımları için iki farklı erime noktasının, PP ve rPET polimerlerinin uyumsuzluğunun kanıtı olarak termogramlardan elde edilen verilerden görülmektedir. PP/rPET karışımındaki PP'nin kristalleşme yüzdesi, polimer zincirlerinin kısıtlı hareketi nedeniyle saf PP ile karşılaştırıldığında PP-g-MA varlığında azalmıştır. Kısıtlama hareketi, PP ve rPET arasındaki iyi etkileşime atfedilir. Ek olarak, dolgu maddesi, elyaf ve rPET çekirdekletirici ajan olarak hareket ederek kompozitte PP'nin kristalleşme yüzdesinde bir azalmaya neden olmuştur (Satya, 2022; Sridhar, 2019). Elyaf takviyesi ile kompozit için PP'nin erime noktasının değiştiği gözlenmiştir. Soğutma termogramlarından, uyumsuz PP/rPET karışımındaki PP'nin kristalleşme sıcaklığının (T_c), rPET'in çekirdekletirici ajan olarak hareket etmesi nedeniyle saf PP'den daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Zhu, 2015b). Saf PP'nin T_c değeri 108 °C olmasına rağmen, uyumlu hale getirilmiş PP/rPET karışımında PP'nin T_c değeri 121 °C olarak elde edilir. Bunun nedeni, polimerlerin (rPET ve PP) arayüzey etkileşiminin karışım içindeyken artmasıdır.

PP/rPET kompozitlerinin VST testlerinin sonuçları sırasıyla Tablo 4.6. ve Şekil 4.54.'te verilmiştir. Talk dolgulu PP/rPET kompozitine (rPET15/T) (103 °C) cam elyaf ve karbon elyaf ilavesi (rPET15/GF/CF/T) (115 °C) VST değerini artırmıştır. Benzer sonuçlar literatürde yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Barczewski, 2020). PP/rPET kompozitlerine uyumlaştırıcı (PP-g-MA) ve zincir uzatıcı (Joncryl® ADR) ilavesi VST değerini artırmıştır. Uyumlaştırıcı ilavesinin (rPET15/GF/CF/T/MA5) (123 °C) zincir uzatıcı ilavesine (rPET15/GF/CF/T/CE05) (136 °C) zincir uzatıcıya kıyasla PP/rPET kompozitlerinde VST değerini artırmada daha az etkili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, Joncryl® ADR varlığı polimer zincirlerinin hareketini kısıtlar ve deformasyon direncini güçlendirir (Ozmen, 2019; Nagarajan, 2016). PP/rPET kompozitte rPET miktarı arttığında VST değerinin (rPET15/GF/CF/T/MA5) 136 °C'den (rPET24/GF/CF/T/MA5) 138 °C'ye arttığı görülmüştür.

PP/rPET kompozitlerinin HDT testlerinin sonuçları sırasıyla Tablo 4.6. ve Şekil 4.55.'te verilmiştir. Tek yüke dayalı HDT ölçümleri proses ve ürün geliştirme sürecinde yeterli olmayacaktır (Wong, 2003). Bu nedenle, PP/rPET kompozitlerinin HDT değerleri hem 1.80 MPa hem de 0.45 MPa yük altında ölçülmüştür.

HDT değeri, plastiğin sertliğinin bir ölçüsüdür (Panthapulakkal, 2007). Polimer malzemenin sertliği arttıkça polimer zincirlerine bir yük uygulandığında hareket etme yeteneği daha kısıtlı olacak ve HDT değeri artacaktır. Genel olarak, inorganik liflerin veya dolgu maddelerinin eklenmesi, termoplastik kompozitlerin HDT değerlerinin geliştirilmesine katkıda bulunur (Yan G. W., 2013). Saf PP' ye kıyasla rPET15/T kompozitinin HDT değerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yamada ve diğ. (2013), rPET/E-GMA/talk kompozitini talkın çeşitli konsantrasyonlarında hazırladılar. Kompozitte talk artırıldığında darbe mukavemeti azalmıştır. Ayrıca talk miktarındaki artış, rPET karışımlarının HDT değerinin artmasına yol açtığı tespit edilmiştir. PP/rPET kompozitlerinin HDT değerleri kompozitlerin cam elyaf ve karbon içeriği ile arttığı görülmektedir. Elyaf takviyesi, PP'nin termal direncinin artmasına katkıda bulunarak yüksek termal stabilite gösterdi (Antônio dos Santos Filho, 2021). PP/rPET kompozitlerinde uyumlaştırıcı (PP-g-MA) ve zincir uzatıcı (Joncryl® ADR) ilavesi HDT değerini artırmıştır. Dolgu takviyeli polimer kompozitlerde HDT değerinin artışı esas olarak dolgu oranı, dolgu geometrisi ve fazlar arası etkileşime bağlıdır (Franciszczak, 2017; Aparna, 2020). Uyumlaştırıcı ilavesinin (rPET15/GF/CF/T/MA5) (144 °C) zincir uzatıcı ilavesine (rPET15/GF/CF/T/CE05) (119 °C) kıyasla PP/rPET kompozitlerinde HDT değerini artırmada daha etkili olduğu görülmüştür. Sonuçlar, zincir uzatıcıların eklenmesinin PET'in termal performansını önemli ölçüde artırır. Uyumlaştırma polimerler arasındaki etkileşimi artırıp zincirlerin hareketliliğini kısıtlayarak HDT değerinde bir artışa yol açar (Ozmen, 2019). PP/rPET karışımına elyaf takviye edildiğinde HDT değerinin 83 °C'den (rPET15/T) 137 °C'ye (rPET15/GF/CF/T) arttığı görülmüştür. Elyaf takviyesinin kompozitlerin termal kararlılığını arttırmada oldukça etkili olduğu görülmektedir. Bu aynı zamanda, polimer zincirlerinin hareketinin elyafın güçlendirilmesiyle kısıtlanmasından da kaynaklanabilir. PP/rPET kompozitinde rPET miktarı arttığında HDT değerinin (rPET15/GF/CF/T/MA5) 144 °C'den (rPET24/GF/CF/T/MA5) 128 °C'ye düştüğü görülmüştür.

Tablo 4.5. PP/rPET kompozitlerinin DSC analiz verileri

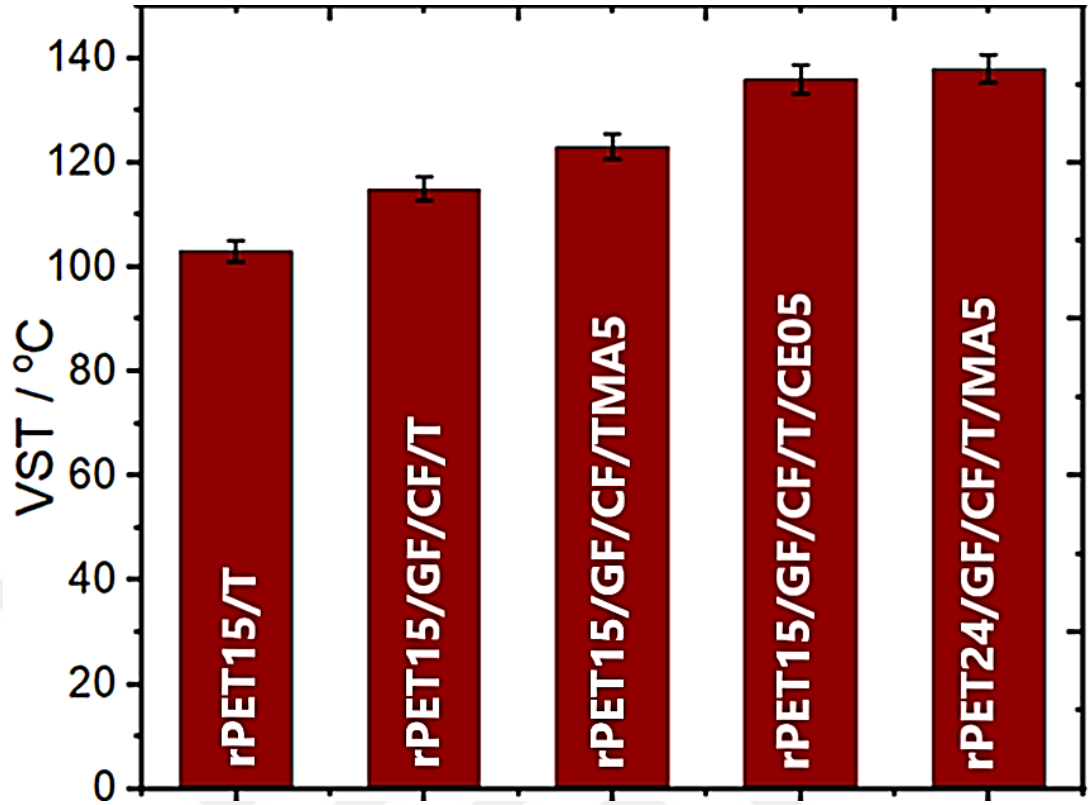
Örnek	T_m^{PP} (°C)	T_m^{rPET} (°C)	ΔH_m^{PP} (J/g)	ΔH_m^{rPET} (J/g)
Saf PP	171	-	93.60	-
Saf rPET	-	255	-	31.80
rPET15/GF/T	155	242	37.56	1.90
rPET15/GF/CF/T	187	242	27.33	1.70
rPET15/GF/CF/T/MA5	189	261	42.76	2.71
rPET24/GF/CF/T/MA5	157	242	34.94	7.12

Tablo 4.6. PP/rPET kompozitlerinin HDT ve VST testi verileri

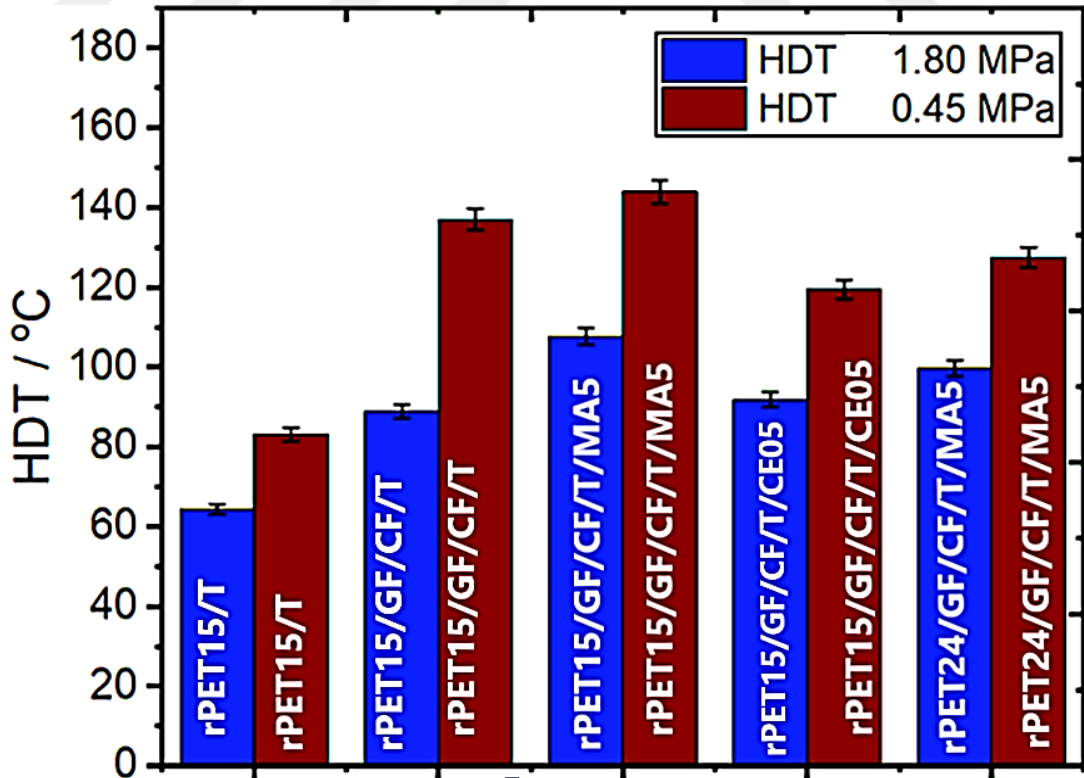
Örnek	HDT ^a (°C)	HDT ^b (°C)	VST (°C)
Saf PP	66	57	90
Saf rPET	73	70	81
PP/rPET/MA0	72	65	98
PP/rPET/MA5	73	67	100
rPET15/T	64	83	103
rPET15/GF/T	112	144	127
rPET15/CF/T	94	142	122
rPET15/GF/CF/T	89	137	115
rPET15/GF/CF/T/MA5	108	144	123
rPET15/GF/CF/T/CE05	92	119	136
rPET24/GF/CF/T/MA5	100	128	138

HDT^a: 1.80 MPa yük altında ölçülmüştür.

HDT^b: 0.45 MPa yük altında ölçülmüştür.



Şekil 4.54. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin VST grafiği

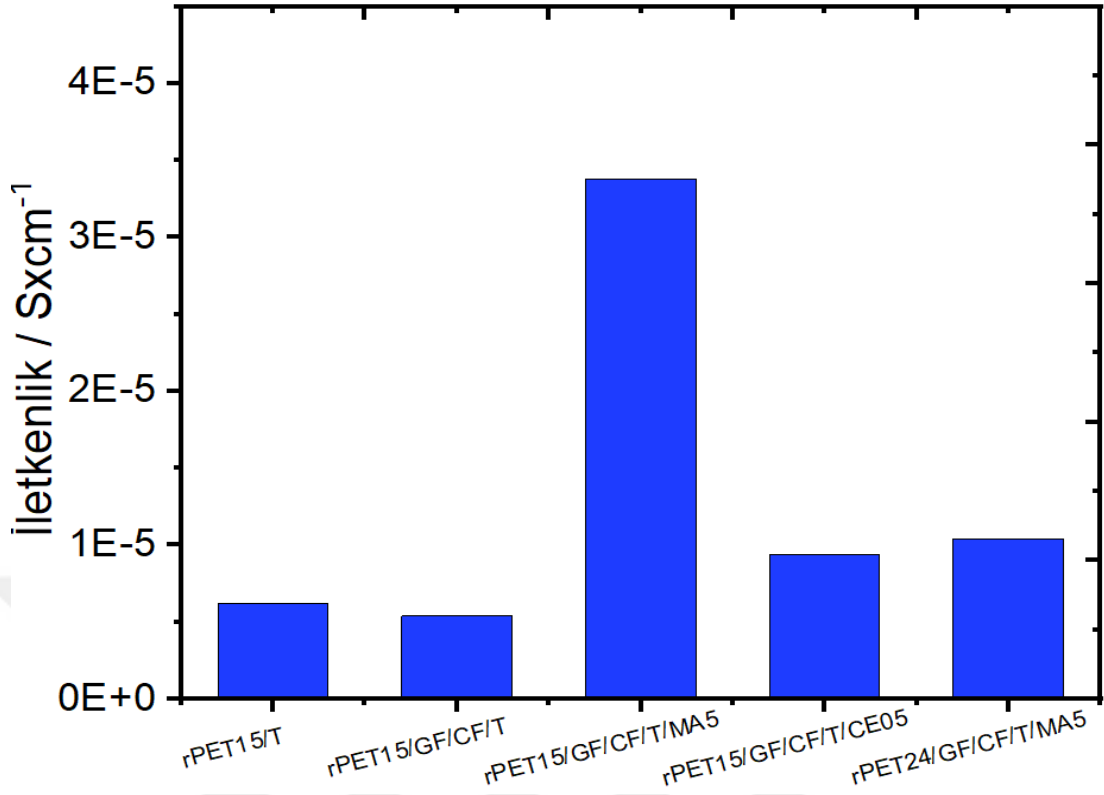


Şekil 4.55. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin HDT grafiği

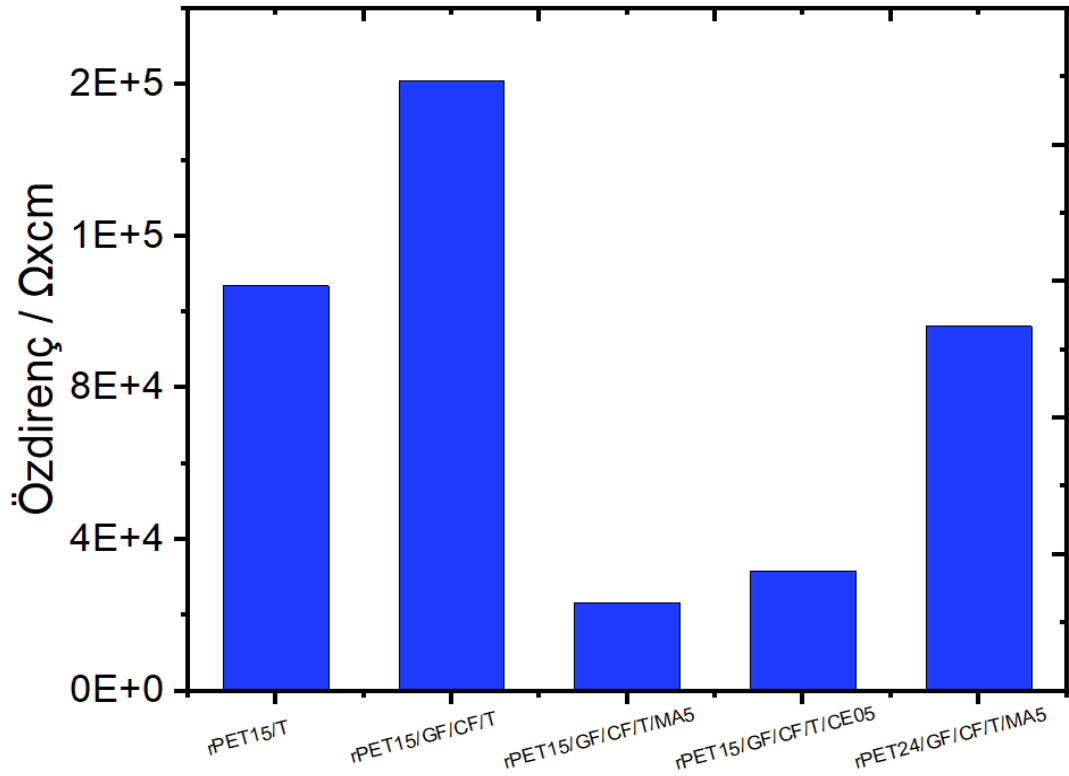
4.2.4. PP/rPET kompozitlerinin elektriksel özellikleri

Karbon elyaf takviyeli polimer kompozitlerin çok işlevselliği konusunda önemli ilerleme kaydedilmiştir. Bu nedenle, PP/rPET kompozitlerinin katı iletkenlik ölçümleri yapılarak sonuçları sırasıyla Şekil 4.56.'da verilmiştir. Katı iletkenlik testi verilerine göre elyaf takviyesinin kompozitlerin elektriksel iletkenliğini arttırmada etkili olduğu görülmektedir. Elyaf takviyeli kompozitlerin iletkenlik değerleri rPET15/T kompozitine göre daha yüksektir. Bu durum, muhtemelen MA grupları ile silanol etkileşimi sonucunda PP ve cam elyaf arasındaki arayüzey oluşmasından kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak, PP/rPET kompozitlerin elektriksel iletkenliğinin, dolgu maddelerinin dağılma hızı ile önemli ölçüde ilişkili olduğu bulunmuştur. Dolgu maddesinin polimer fazda iyi bir şekilde dağılması ve ara yüzey etkileşiminin iyi olması sonucunda iletkenlik değerinin arttığı gözlenmektedir (Fakirov, 2014; Zhu, 2021). PP-g-MA, dolgu maddelerinin homojen dağılımı nedeniyle rPET15/GF/CF/T kompozitin elektrik iletkenliğini artırabilir. Buna ek olarak, Joncryl® ADR ile PP ve rPET'in uyumluluğunu iyileştirse de kompozitlerin iletkenliği üzerinde pek etkili olmamıştır. Bu durum, dolgu maddelerinin zayıf dağılmış durumundan ve dolgu maddeleri ile PP/rPET arasındaki ara yüzey özelliklerinden kaynaklanmaktadır. PP/rPET kompozitlerinin elektriksel iletkenliği 10^{-12} S/cm'den yüksek olduğu için antistatik malzeme özelliği sergilemektedir (Yang, 2022).

PP/rPET kompozitlerinin öz direnç ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.57.'de verilmiştir. Öz direnç ölçümlerinden elde edilen sonuçlar, en düşük öz dirence rPET15/GF/CF/T/MA5 kompozitinin sahip olduğunu göstermektedir. Matris ile dolgu arasındaki etkileşim kompozitte daha etkili bir iletken yol oluşturmaya yardımcı olmuştur (Kanga, 2010; Taipalusa, 2001). PP/rPET kompozitlerin öz direnç değerinde görülen düşüşler matris içerisinde elektrik iletim yolunun oluşumu ile ilişkilidir. Mishra ve diğ. (2018), PP/PET-MWCNT nanokompozitlerinde hacim direncini lifli formdaki dağılmış bileşenlerin üstün elektriksel özelliklerin elde edilmesinde küresel dağılmış bileşene göre çok daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir.



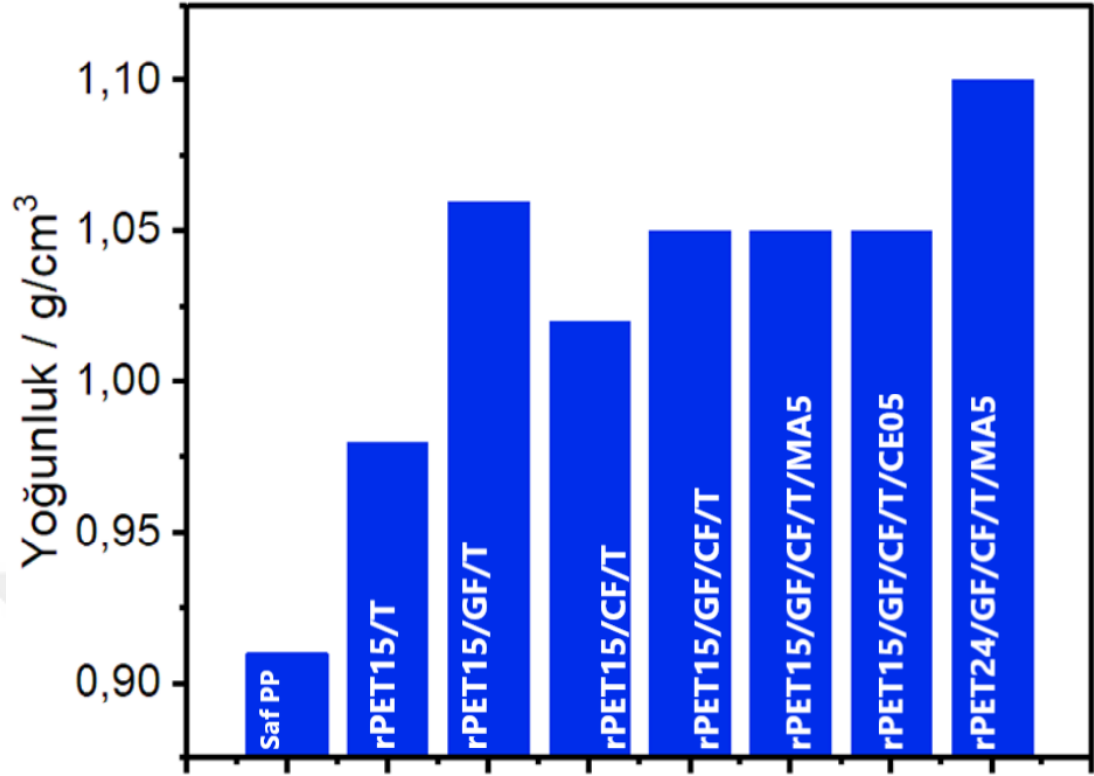
Şekil 4. 56 rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin iletkenlik grafiği



Şekil 4. 57. rPET15/T, rPET15/GF/CF/T, rPET15/GF/CF/T/MA5, rPET15/GF/CF/T/CE05 ve rPET24/GF/CF/T/MA5 kompozitlerinin özdirenç grafiği

4.2.5. PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk analizi

Saf PP ve PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk ölçüm sonuçları sırasıyla Tablo 4.7. ve Şekil 4.58.'de verilmiştir. Saf PP yoğunluk değeri 0.91 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. PP esaslı kompozitlerin hazırlanmasında genellikle, düşük maliyeti ve oldukça iyi mekanik özellikleri nedeniyle, tercih edilen takviye malzemesi cam elyafıdır. Cam elyafın yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle son zamanlarda hazırlanan kompozitlerde cam elyaf ve karbon elyaf birlikte takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır (Doddalli Rudrappa, 2020). Bununla birlikte, cam elyaf takviyeli polimer kompozit (GFRP), karbon elyafa kıyasla nispeten yüksek bir yoğunluğa sahiptir (Papageorgiou, 2016). PP matrisine rPET, elyaf ve dolgu maddesi eklenmesi ile elde edilen rPET15/GF/CF/T kompozitinin yoğunluk değeri ise, 1.05 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. PP matrisine elyaf ve dolgu maddesinin eklenmesi, malzemelerin yoğunluğunda hafif bir artışa neden oldu. Benzer durum, Küfel ve diğ. (2021), tarafından raporlanmıştır. Ağırlıkça %3 miktarında PP-g-MA içeren bazalt/cam elyafı polipropilen hibrit kompozitlerine cam ve bazalt elyafının eklenmesi, malzemelerin yoğunluğunda hafif bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. rPET15/GF/T kompozitinin yoğunluk değeri 1.06 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Burum, cam elyafın karbon elyafa kıyasla yoğunluk değerini artırmada daha etkin olduğunu göstermektedir. PP/rPET kompozitlerine ilave edilen uyumlaştırıcı ve zincir uzatıcı yoğunluk değerini artırmada etkili olmadığı görülmüştür. Ayrıca, aynı dolgu içerisine sahip rPET15/GF/CF/T/MA5 ve rPET24/GF/CF/TMA5 kompozitlerinin yoğunluk değeri kıyaslandığında rPET miktarının artışı ile yoğunluk değerinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.58. Saf PP ve PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk grafiği

Tablo 4.7. PP/rPET kompozitlerinin yoğunluk değerleri

Örnek	Yoğunluk g/cm ³
Saf PP	0.91
rPET15/T	0.98
rPET15/GF/T	1.06
rPET15/CF/T	1.02
rPET15/GF/CF/T	1.05
rPET15/GF/CF/T/MA5	1.05
rPET15/GF/CF/T/CE05	1.05
rPET24/GF/CF/T/MA5	1.10



5. SONUÇLAR

Çok işlevsel yeni nesil kompozitler günümüzde birçok alanda kullanımı yaygınlaşırken otomotiv sektöründe oldukça umut vaat eden malzemeler arasında yer almaktadır. Bu malzemeler otomotiv sektörünün yüksek performanslı, hafif, düşük maliyetli ve çevreci ürün beklentilerini karşılama açısından dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, hem tüketici sonrası PET şişe atıklarının otomotiv sektöründe kullanımını ve döngüsellliğini artırmak hem de otomotiv sektöründe kullanımı hızla artan polipropilen mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, geri dönüştürülmüş PET şişe atıkları ile polipropilenin çok işlevsel yeni nesil kompozitleri hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, PP/rPET karışımları ve kompozitleri iki aşamada hazırlanmıştır. Hazırlanan PP/rPET karışımlarına takviye malzemesi olarak, karbon elyaf, cam elyaf ve talk ilave edilerek kompozitlerin yapı ve özelliklerine zincir uzatıcının etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar, hem PP/rPET karışımları hem de PP/rPET kompozitleri için uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış gruplarla karşılaştırılarak incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, PP/rPET karışımları hazırlanmış ve karakterize edilirken ikinci aşamada ise, PP/rPET hibrit kompozitleri hazırlanarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PP/rPET karışımları eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak üretildikten sonra enjeksiyonla kalıplandı. Geri dönüştürülmüş PET'in işlenmemiş PET'e ikamesinin mümkün olup olmadığını belirlemek için PP/rPET karışımlarının yapı ve özellikleri PP/PET karışımları ile karşılaştırılmalı olarak tartışıldı. Termodinamik açıdan uyumsuz olan PP/PET ve PP/rPET karışımların uyumlaştırılması için ticari açıdan yaygın olarak kullanılan PP-g-MA kullanılmıştır. FTIR sonuçları incelendiğinde, PP-g-MA'nın PP/rPET karışımlarının termodinamik açıdan uyumsuzluğunu ortadan kaldırmada etkili bir uyumlaştırıcı olduğu tespit edilmiştir. PP/PET karışımlarının içerisindeki PET'in çekirdekleştirici ajanı gibi davrandığı ve kristalizasyon sıcaklığını artırdığı ve enjeksiyon çevrim süresini azalttığı tespit edilmiştir. Uyumlaştırıcı miktarının karışımlardaki PP'nin kristallenme davranışını etkileyen bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. PP-g-MA oranındaki artış HDT sıcaklıklarını artırmıştır. Bu durum üzerinde, rPET'in çekirdekleştirici etkisi göstermesinin etkili olduğu

düşünülmektedir. Bu durum, PP'nin termal özelliklerini geliştirerek kullanım sıcaklıklarının ve daha uzun ömürlü olmasını sağlanacaktır. PP-g-MA oranı karışımların mekanik özelliklerini önemli oranda iyileştirmiştir. Uyumlaştırıcı oranının artışı ile PP/rPET karışımlarının eğilme ve çekme mukavemetini artırmıştır. Mikro yapı incelemelerinde, uyumlaştırıcı oranındaki artışın rPET ve damlacıklarının küçüldüğü, PP içerisinde rPET' in daha homojen dağılımını sağlayarak fazlar arasında etkileşimin arttığı görülmüştür. Uyumsuz olan PP ve rPET fazların uyumlaştırılmasında ve daha homojen karışmasında PP-g-MA'nın etkili olduğu tespit edilmiştir. PP/rPET (70/30) karışımının termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde en uygun PP-g-MA oranı ağırlıkça %5 olarak optimize edilmiştir. rPET'in PP karışımlarında saf PET'in yerine kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, en iyi özellikleri sağlayan PP/rPET karışımları elyaf ve dolgu maddeleri ile güçlendirilerek kompozitleri hazırlanmıştır. PP/rPET karışımlarının özelliklerinin iyileştirilmesinde cam elyaf/karbon elyaf/talk ilavesi yapılmıştır. Bu aşamada hem termodinamik açıdan uyumsuz olan PP/PET karışım esaslı kompozitlerin uyumlaştırılması hem de polimer ile dolgu ve takviye malzemelerinin arasındaki etkileşimi artırtmak amacıyla ticari açıdan yaygın olarak kullanılan bir uyumlaştırıcı ve zincir uzatıcı kullanılmıştır. PP/rPET kompozitlerinin özelliklerinin iyileştirilmesinde uyumlaştırıcı ve zincir uzatıcının etkinliği kıyaslanmıştır. Üretim aşamasında eriyik harmanlama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanılırken uyumlaştırıcı ajan olarak PP-g-MA ve Joncryl® ADR zincir uzatıcı kullanılmıştır. Zincir uzatıcılar, geri dönüşüm endüstrisinde özellikle yüksek sıcaklıklarda ekstrüzyonda işleme sırasında polimer zincir yapısının değişmesi ile ortaya çıkan mekanik özelliklerdeki kaybını önlemek amacıyla olarak kullanılmaktadır.

PP/rPET kompozitlerinin uyumlaştırılmasında PP-g-MA ve zincir uzatıcı kullanımının etkili olduğu görülmüştür. PP/rPET kompozitlerin uyumlu hale getirilmesinin daha iyi bir polimer-polimer ve polimer-elyaf etkileşimi sağladığını gösterdi. PP/rPET kompozitlerin mekanik özellikleri, saf PP ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir çekme modülü ve mukavemeti göstermiştir. Kompozitler, saf PP ile karşılaştırıldığında çekme mukavemetinde yaklaşık %94'lük bir artış sergiledi. PP/rPET kompozitlerde elyaf takviyesinin elektriksel iletkenliği, HDT ve VST

değerlerini iyileştirmede etkili olduğu bulunmuştur. Uyumlaştırma PP/rPET kompozitlerinde rPET dispersiyonu arttırır, PP içerisindeki dağılmış rPET fazının toplam görünür hacmini arttırarak hem iki polimer arasındaki etkileşimleri hem de kompozit içerisinde dağılmış takviye malzemeleri ile polimer arasındaki etkileşimleri de arttırır. PP/rPET kompozitlerinin özelliklerinin iyileştirilmesinde ticari uyumlaştırıcı olan PP-g-MA'ya alternatif olarak Joncryl® ADR zincir uzatıcısının kullanılabileceği doğrulanmıştır. Uyumlaştırılmış PP/rPET kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerinin, darbe mukavemeti, HDT, çekme mukavemeti ve modülü açısından saf PP'den üstün olduğunu göstermektedir. Bu durum, mekanik yöntemler kullanarak rPET'in yüksek performanslı ürünlere dönüştürülmesinin kanıtıdır.

Sonuç olarak, otomotiv endüstrisi uygulamalar için büyük potansiyele sahip PP/rPET karışımı ve kompozitleri sürdürülebilir ve çevre dostu bir yöntem sunar. Çalışma genel olarak, PET şişe atıklarını yeniden işlemek için bir çözüm sunarak otomotiv plastiklerinin sürdürülebilir ve kapalı döngü kullanımına yeni bir yön açmaktadır. PP esaslı kompozitlere rPET'in dahil edilmesi, döngüsel bir ekonomi yaklaşımını teşvik eden belirli uygulamalara özel malzeme geliştirmek için başarılı bir yaklaşım olacaktır. Bununla birlikte, PP/rPET karışım esaslı kompozitler üretim sonrası ve tüketici sonrası PET atıklarının geri dönüştürülmesine yönelik alternatif çözümler sunmaktadır.



KAYNAKLAR

- Abdel Tawab, K. I. (2013). The effect of gamma irradiation on mechanical, and thermal properties of recycling polyethylene terephthalate and low density polyethylene (R-PET/LDPE) blend compatibilized by ethylene vinyl acetate (EVA). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295(2), 1313-1319.
- Abdelwahab, M. T. (2015). Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly(butylene adipate-co-terephthalate) and lignin. *Macromol. Mater. Eng.*, 299-311. <https://doi.org/10.1002/mame.201400241>.
- Abejón, R. L.-A.-i.-P. (2020). Environmental impact assessment of the implementation of a Deposit-Refund System for packaging waste in Spain: A solution or an additional problem?. *Science of The Total Environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137744.
- Adekunle, A. S. (2020). Recycling of plastics with compatibilizer as raw materials for the production of automobile bumper. *Cogent Engineering*, 7(1), 1801247.
- Ahmadlouydarab, M. C. (2020). Compatibilization of immiscible polymer blends (R-PET/PP) by adding PP-g-MA as compatibilizer: analysis of phase morphology and mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 5753–5766. doi:10.1007/s00289-019-03054-w.
- Ajitha AR. (2020). Compatibilization of polymer blends, micro and nano scale phase morphologies, *Interphase Characterization and Properties*. doi:10.1016/B978-0-12-816006-0.00001-3.
- Akshaya, E. P. (2020). Properties of blends from polypropylene and recycled polyethylene terephthalate using a compatibilizer. *Materials Today: Proceedings*, 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.287>.
- Al-Ittry, R. L. (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10):1898-1914. doi:10.1016/j.polimdegradstab.2012.06.028.
- Alvarez-del-Castillo, M. D.-S.-D.-N. (2022). Environmental impact of chicken feathers based polypropylene composites developed for automotive and stationary applications and comparison with glass-fibre analogues. *Waste and Biomass Valorization*, 1-14.
- Antônio dos Santos Filho, E. B. (2021). Reuse of carbon fiber waste to produce composites with polypropylene. The effect of styrene-(ethylene-butylene)-styrene grafted with maleic anhydride and ethylene-propylene-diene grafted with maleic anhydride copolymers. *Polymer Composites*, 42(11), 6182-6195.

- Aparna, S. P. (2020). Effect of short carbon fiber content and water absorption on tensile and impact properties of PA6/PP blend based composites. *Polymer Composites*, 41: 5167-5181. <https://doi.org/10.1002/pc.25784>.
- Arao, Y. Y. (2013). Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 19–26. doi:10.1016/j.compositesa.2013.08.002
- Arias, M. P. (2009). Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 50(1), 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.04.012>
- Asensio, M. N. (2020). Rheological modification of recycled poly (ethylene terephthalate): Blending and reactive extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109258.
- Asua, J. (2007). *Polymer Reaction Engineering*. Wiley.
- Awaja, F. P. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 1453-1477. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005
- Baccouch, Z. M. (2017). Experimental investigation of the effects of a compatibilizing agent on the properties of a recycled poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blend. *Polymer Bulletin*, 74(3), 839-856.
- Bakker, C. B. (2021). Chapter 7 - A renewed recognition of the materiality of design in a circular economy: the case of bio-based plastics. O. R. Pedgley (Dü.) içinde, *Materials Experience 2 Expanding Territories of Materials and Design*, 193-206. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819244-3.00020-X>.
- Bala, A. J.-i.-P. (2020). Environmental assessment of the food packaging waste management system in Spain: understanding the present to improve the future. *Science of The Total Environment*, 702. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134603.
- Bałażińska, M. K. (2021). The environmental impact of various forms of waste PET bottle management. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, 28, 473-480. doi:10.1080/13504509.2020.1865473.
- Barczewski, M. M. (2020). Thermo-mechanical and mechanical behavior of hybrid isotactic polypropylene glass fiber reinforced composites (GFRC) modified with calcium carbonate (CaCO₃). *Polym. Eng. Sci.*, 60: 1588-1603. <https://doi.org/10.1002/pen.25404>
- Begum, S. A. (2020). Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry. *Compatibilization of Polymer Blends*. 563-593. Elsevier.

- Benavides, P. D. (2018). Exploring Comparative Energy and Environmental Benefits of Virgin, Recycled, and Bio-Derived PET Bottles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (8), 9725-9733.
- Benyathiar, P. K. (2022). Polyethylene Terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: A Review. *Polymers*, 14. <https://doi.org/10.3390/polym14122366>.
- Bernardi, C. T. (2022). Effects of flaming on polypropylene long glass fiber composites for automotive bonding applications with polyurethane. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 113, 103033. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103033>.
- Beyaz, R. E. (2022). Thermal, electrical and mechanical properties of carbon fiber/copper powder/carbon black reinforced hybrid Polyamide 6,6 composites. *High Performance Polymers*.
- Bunjes, A. A. (2022). Characterization and chemometric modelling of mechanically recycled polypropylene for automotive manufacturing. *Polymer*, 249, 124823. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124823>.
- Calcagno, C. M. (2008). The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends. *Composite Science and Technology*, 2193-2200. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.03.012>.
- Cardfelt, A. (2015). *Model system study of recycled polyethylene terephthalate and polypropylene blends*. (C. U. Technology, Hazırlayan) Department of Materials and Manufacturing Technology, Sweden.
- Carvalho, G. B. (2020). Influence of interfacial interactions on the mechanical behavior of hybrid composites of polypropylene/short glass fibers/hollow glass beads. *Polymer Testing*, 85, 106418.
- Cavuş, F. K. (2019). The effect of PET additive on mechanical and morphological properties of PP. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 319-326.
- Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (2021). *"Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği"*. Ankara: Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı.
- Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (2018). *Sıfır Atık Yönetmeliği*. Ankara: Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı.
- Cevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. (2018). *Sıfır Atık Projesi El Kitabı*. Ankara: Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı.
- Chaiwutthinan, P. S. (2018). Recycled poly(ethylene terephthalate)/polypropylene/wollastonite composites using PP-g-MA as compatibilizer: Mechanical, thermal and morphological properties. *J. Met. Mater. Miner.*, 28: 115-123.

- Chen, R. S. (2021). Tensile, thermal degradation and water diffusion behaviour of gamma-radiation induced recycled polymer blend/rice husk composites: Experimental and statistical analysis. *Composites Science and Technology*.
- Choi, W. K. (2016). Mechanical interfacial adhesion of carbon fibers-reinforced polarized-polypropylene matrix composites: effects of silane coupling agents. *Carbon letters*, 17(1), 79-84.
- Christensen, T. H. (2011). *Solid Waste Technology*. Wiley.
- Chung, D. (2019). A review of multifunctional polymer-matrix structural composites. *Composites Part B: Engineering*, 644-660.
- Collias, D. J. (2021). Introduction—Circular Economy of Polymers and Recycling Technologies. *ACS Symposium Series Vol. 1391*, 1-21. doi: 10.1021/bk-2021-1391.ch001.
- Daghigh, V. T. (2018). Influence of maleated polypropylene coupling agent on mechanical and thermal behavior of latania fiber-reinforced PP/EPDM composites. *Polymer Composites*. doi:10.1002/pc.24752.
- Dairi, B. D. (2017). Morphological, mechanical, and physical properties of composites made with wood flour-reinforced polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) blends. *Polymer Composites*.
- Daver, F. G. (2008). Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion. *Journal of Materials Processing Technology*, 397-402.
- Demets, R. V. (2021). Addressing the complex challenge of understanding and quantifying substitutability for recycled plastics. *Resources, Conservation and Recycling*, 174, 105826.
- Doddalli Rudrappa, S. Y. (2020). Significance of the type of reinforcement on the physicomechanical behavior of short glass fiber and short carbon fiber-reinforced polypropylene composites. *Engineering Reports*, 2(2), e12098.
- Don-mallam, Y. A. (2014). Mechanical properties of recycled Kenaf/Polyethylene terephthalate (PET) fiber reinforced polyoxymethylene (POM) hybrid composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3). <https://doi.org/10.1002/app.39831>.
- Dörr, D. K. (2020). Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a Multiwave Technique. *Polymers*, 12(4), 855. doi:<https://doi.org/10.3390/polym12040855>.
- Duarte, I. S. (2016). Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 124, 26-34.
- Elamri, A. Z. (2017). Progress in Polyethylene Terephthalate Recycling. Polyethylene Terephthalate: Uses. *Properties and Degradation*. Nova Science Publishers.

- Enfrin, M. M. (2022). Paving roads with recycled plastics: Microplastic pollution or eco-friendly solution?. *Journal of Hazardous Materials*, 437. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129334>.
- Ershad-Langroudi, A. J.-D. (2008). Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Recycled Polyethylene Terephthalate/Chopped Rice Husk Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. doi: 10.1002/app.
- Etcheverry, M. B. (2012). Yapışma İyileştirme ile Cam Elyaf Takviyeli Polipropilen Mekanik Özelliklerin İyileştirilmesi. *Materials*, 1084-1113. doi:10.3390/ma5061084.
- Fakirov, S. R. (2014). Single polymer composites of polybutylene terephthalate) microfibrils loaded with carbon nanotubes exhibiting electrical conductivity and improved mechanical properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299: 799-806.
- Farimani, H. E. (2012). Morphology and electrical properties of carbon black/poly (ethylene terephthalate)/polypropylene composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 4598-4605.
- Favis, B. (1999). *Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing in polymer blends*, vol. 1. (D. B. In: Paul, Dü.) New York: Wiley.
- Fernández-Menéndez, T. G.-L. (2022). Sepiolite organic modifiers effect on pet/sepiolite nanocomposites degradation. *Polymer Testing*.
- Forrest, M. (2016). *Recycling of Polyethylene Terephthalate*. Smithers Rapra Technology.
- Franciszczak, P. R.-M. (2017). Short-fibre hybrid polypropylene composites reinforced with PET and Rayon fibres – effects of SSP and interphase tailoring. *Composite Structures*.
- Franz, R. W. (2022). Recycling of Post-Consumer Packaging Materials into New Food Packaging Applications—Critical Review of the European Approach and Future Perspectives. *Sustainability*, 14(2):824. <https://doi.org/10.3390/su14020824>
- Friedrich, K. E. (2005). Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 65(1), 107–116. doi:10.1016/j.compscitech.2004.06.008.
- Gaduan, A. N. (2022). Mechanical Upcycling Immiscible Polyethylene Terephthalate-Polypropylene Blends with Carbon Fiber Reinforcement. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(5), 3294-3303.
- Gere, D. C. (2020). Future trends of plastic bottle recycling: Compatibilization of PET and PLA. *Polymer Testing*, 81. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106160>.

- Ghisellini, P. C. (2016). A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 11-32. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2015.09.007.
- Gibson, R. (2010). A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite Structures*, 92(12), 2793-2810. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.5.003>
- Gogoi, R. M. (2019). High specific strength hybrid polypropylene composites using carbon fibre and hollow glass microspheres: Development, characterization and comparison with empirical models. *Composites Part B: Engineering*.
- Guclu, M. G. (2021). Thermal Stabilization of Recycled PET Through Chain Extension and Blending with PBT. *Journal of Polymers and the Environment*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-505084/v1>.
- Gupta, A. M. (2021). Novel sustainable materials from waste plastics: compatibilized blend from discarded bale wrap and plastic bottles. *RSC Advances*, 11(15), 8594-8605.
- <https://www.petkim.com.tr>. (2022, 07 04). https://www.petkim.com.tr/UserFiles/file/uretim/urun_katalogu.pdf adresinden alındı
- Hu, L. V. (2020). Reactive compatibilization of polymer blends by coupling agents and interchange catalysts. *Compatibilization of Polymer Blends*, 205-248. Elsevier.
- Incarnatoa, L. S. (2009). Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer 41 (2000)* 6825–6831.
- Inoya, H. W. (2012). Compatibilization of recycled poly (ethylene terephthalate) and polypropylene blends: Effect of compatibilization on blend toughness, dispersion of minor phase, and thermal stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6), 5260-5269.
- Inuwa I. M., C. A. (2018). Effects of halloysite nanotubes on the mechanical, thermal, and flammability properties of PP-g-MAH compatibilized polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites. *Polymer Composites*.
- Inuwa, I. H. (2015). Interface modification of compatibilized polyethylene terephthalate/polypropylene blends: Effect of compatibilization on thermomechanical properties and thermal stability. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 45-54.
- Inuwa, I. H., & Wong, S. J. (2014). Influence of exfoliated graphite nanoplatelets on the flammability and thermal properties of polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 137–148.

- Jahania, Y. G. (2012). The Effects of long chain branching of polypropylene and chain extension of poly (ethylene terephthalate) on thermal behavior, rheology and morphology of Their Blends. *The Royal Society of Chemistry*.
- Jang, J. Y. (2022). Chain-Extending Modification for Value-Added Recycled PET: A Review. *Polymer Reviews*, 1-30.
- Japon, S. B. (2000). Reactive processing of poly (ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer*, 41, 5809-5818.
- Jung, S. C. (2020). Effect of fiber feeding route upon extrusion process on the electromagnetic, mechanical, and thermal properties of nickel-coated carbon fiber/polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 187, 107861.
- Kailasanathan, K. S. (2022). Polyoxymethylene/talc composite: Investigation of warpage, mechanical and thermal properties for thin walled-injection molding applications. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Kanga, C. Y.-B.-Y.-S. (2010). Properties of polypropylene composites containing aluminum/multi-walled carbon nanotubes. *Composites: Part A*, 919–926. doi:10.1016/j.compositesa.2010.03.011.
- Karayılan, S. Y. (2021). Prospective evaluation of circular economy practices within plastic packaging value chain through optimization of life cycle impacts and circularity. *Resources, Conservation and Recycling*.
- Karim, A. L. (2020). Modification of the phase stability of polymer blends by fillers. *Polymer*, 41(23), 8455-8458.
- Karsli, N. A. (2011). Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Mater. Des.*, 4069-4073.
- Kaymakçı, O. E. (2020b). Development of cost effective in-situ microfibrillar recycled PET/carbon fiber/polypropylene matrix composites with high mechanical properties. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.5142945>.
- Kaymakci, O. U. (2020a). In-situ Microfibrillar Recycled PET/Glass Fiber/PP Hybrid Thermoplastic Composites. *Materiale Plastice*, 57(4), 309-316.
- Kets, V. J. (2020). Contribution of compatibilizer backbone to degradation and retained functionality of multiple extruded polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Khan, I. M. (2019). *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. (Cilt Polymer Blends.). (M. S.-A. Jafar Mazumder, Dü.) Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-9598>.
- Kim, K.-W. H.-J. (2022). Effects of mixing ratio of hybrid carbonaceous fillers on thermal conductivity and mechanical properties of polypropylene matrix composites. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym14101935>.

- Kol, R. R. (2021). *Waste Material Recycling in the Circular Economy*. (D. S. Achilias, Dü.) InctechOpen.
- Kordjazi, S. K. (2022). The effect of different compatibilisers on the morphology and rheological properties of PP/PET polymer blends. *Plastics, Rubber and Composites*, 51:5, 250-258. doi:10.1080/14658011.2021.198.
- Kosior, E. C. (2020). Solutions to the plastic waste problem on land and in the oceans. *Plastic Waste and Recycling*, 415-446. Academic Press.
- Koysuren, O. Y. (2010). Effect of solid state grinding on properties of PP/PET blends and their composites with carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(5), 3041-3048.
- Kufel, A. P. (2021). Basalt/glass fiber polypropylene hybrid composites: mechanical properties at different temperatures and under cyclic loading and micromechanical modelling. *Materials*, 14. <https://doi.org/10.3390/ma14195574>
- Kuroda, S. M. (2020). Effect of talc size on surface roughness and glossiness of polypropylene injection molding application to automotive plastics. *Polymer Engineering & Science*, 60(1), 132-139.
- Kuzmanović, M. D. (2021). The Feasibility of Using the MFC Concept to Upcycle Mixed Recycled Plastics. *Sustainability*.
- La Manila, F. (2003). Effect of fillers on the properties of recycled polymers. *Macromol. Symp.*
- Lang, R. (2021). Characterization of composition and structure–property relationships of commercial post-consumer polyethylene and polypropylene recyclates. *Polymers*, 13(10):1574. <https://doi.org/10.3390/polym13101574>.
- Law, K. N. (2022). Reducing environmental plastic pollution by designing polymer materials for managed end-of-life. *Nat. Rev. Mater.*, 7, 104-116. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00382-0>.
- Lee, S. H. (2007). Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. *Carbon*, 2810-2822.
- Lei, Y. W. (2009). Phase structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/high-density polyethylene based on recycled Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 1710–1719. doi:10.1016/j.compscitech.2017.09.015.
- Li, W. S. (2009). Study of PET/PP/TiO₂ microfibrillar-structured composites part 2: morphology and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Lima, M. M. (2019). Glycidyl methacrylate-based copolymers as new compatibilizers for polypropylene/polyethylene terephthalate blends. *Journal of Polymer Research* 26(6).

- Lin, T. Z. (2013). Optimization of mechanical performance of compatibilized polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends via selective dispersion of halloysite nanotubes in the blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 47-56.
- Liu, Y. Z. (2015). An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites. *Materials & Design*, 88, 810-819.
- Luna, C. B. (2022). Evaluation of the SEBS copolymer in the compatibility of PP/ABS blends through mechanical, thermal, thermomechanical properties, and morphology. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(1), 111-124.
- Lyu, M. Y. (2015). Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 16(1), 213-220.
- Makkam, S. H. (2014). Rheological and mechanical properties of recycled pet modified by reactive extrusion. *Energy Procedia*, 56, 547–553. doi: 10.1016/j.egypro.2014.07.191.
- Mandal, S. D. (2019). PET Chemistry. *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, 1-22. Plastics Design Library.
- Mantia, F. T. (2021). Morphology, rheological and mechanical properties of isotropic and anisotropic PP/rPET/GnP nanocomposite samples. *Nanomaterials*. <https://doi.org/10.3390/nano11113058>.
- Maris, J. B. (2018). Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 245-266.
- Matias, Á. A. (2020). Use of recycled polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends to manufacture water pipes: An industrial scale study. *Waste Management*, 101, 250-258.
- Mengual, A. J. (2017). PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends. *Procedia Manufacturing*, 321-326.
- Mi, D. W. (2019). Effects of phase morphology on mechanical properties: oriented/unoriented PP crystal combination with spherical/microfibrillar PET phase. *Polymers*, 11(2), 248.
- Mirjalili, F. M. (2013). Enhancing the dyeability of polypropylene fibers by melt blending with polyethylene terephthalate. *The Scientific World Journal*. doi:10.1155/2013/468542.
- Mishra, R. K. (2018). Manipulation of thermo-mechanical, morphological and electrical properties of PP/PET polymer blend using MWCNT as nano compatibilizer: A comprehensive study of hybrid nanocomposites. *Vacuum*.
- Mısır, A. v. (2022). Avrupave Türkiye’de Sıfır Atık Yönetimi ve Döngüsel Ekonomi. *Çevre, İklim ve Sürdürülebilirlik*, 69-78.

- Nagarajan, V. M. (2016). Perspective on Polylactic Acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: focus on toughness and heat resistance. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4: 2899-2916.
- Nakayama, D. W. (2018). Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation. *ACS Omega*.
- Nechifor, M. T. (2018). Compatibilization strategies toward new polymer materials from re-/up-cycled plastics. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 23(8), 740-757.
- Nikiema, J. A. (2022). A review of the cost and effectiveness of solutions to address plastic pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 24547–24573.
- Nonato, R. B. (2016). A study of PP/PET composites: Factorial design, mechanical and thermal properties. *Polymer Testing*, 56, 167–173. doi:10.1016/j.polymertesting.2016.10.005.
- OECD. (2019). *Business Models for the Circular Economy: Opportunities and Challenges for Policy*. <https://doi.org/10.1787/g2g9dd62-en>.
- Oksuz, M. A. (2009). The effect of thermoform molding conditions on polyvinylchloride and polyethylene double layer package materials. *Polymer Eng & Sci.*, 49 (11), 2234-2241.
- Oksüz, M. E. (2006). Effect of talc on the properties of polypropylene/ethylene/propylene/diene terpolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 101:3033-3039.
- Oromiehie, A. M. (2004). Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Poly. Int*, 53:728 – 732 .
- Oyman, Z. O. (2003). Melt blending of poly (ethylene terephthalate) with polypropylene in the presence of silane coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(4), 1039-1048.
- Ozmen, S. O. (2019). Thermal, mechanical and physical properties of chain extended recycled polyamide 6 via reactive extrusion: Effect of chain extender types. *Polymer Degradation and Stability*, 76-84.
- Öksüz, M. E. (2006). Effect of talc on the properties of polypropylene/ethylene/propylene/diene terpolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, (101), 3033–3039.
- Palsikowski, P. K. (2018). Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender. *J Polym Environ*, 330–341. doi:10.1007/s10924-017-0951-3.

- Panthapulakkal, S. S. (2007). Injection-molded short hemp fiber/glass fiber-reinforced polypropylene hybrid composites—Mechanical, water absorption and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2432-2441.
- Papadopoulou, C. K. (2000). Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization. *Polymer*, 2543–2555.
- Papageorgiou, D. K. (2016). Hybrid multifunctional graphene/glass-fibre polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 44-51.
- Pham, H.-N. T. (2020). Effect of calcium carbonate on the mechanical properties of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene/butylene-styrene. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 3925–3930. <https://doi.org/10.1007/s12206-020-2201-1>.
- Pinter, E. W. (2021). Circularity Study on PET Bottle-To-Bottle Recycling. *Sustainability*. <https://doi.org/10.3390/su13137370>.
- Ragaert, K. D. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24-58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- Ramírez-Herrera, C. F.-V.-H.-C.-R. (2018). PLA degradation pathway obtained from direct polycondensation of 2-hydroxypropanoic acid using different chain extenders. *J Mater Sci*, 10846–10871. <https://doi.org/10.1007/s108>.
- Ravishankar, B. N. (2019). Hybrid composites for automotive applications – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 38(18), 835-845. <https://doi.org/10.1177/0731684419849708>.
- Razak, N. I. (2013). Effects of compatibilizers on mechanical properties of PET/PP blend. *Composite Interfaces* 20(7), 507–515. doi:10.1080/15685543.2013.811176.
- Ronkay, F. (2011). Influence of short glass fiber reinforcement on the morphology development and mechanical properties of PET/HDPE blends. *Polymer Composites*, 32(4):586–595.
- Roosen, M. N. (2022). Expanding the collection portfolio of plastic packaging: Impact on quantity and quality of sorted plastic waste fractions. *Resources, Conservation and Recycling*.
- Rudolph, N. K. (2017). *Understanding Plastics Recycling*. Hanser Publications.
- Rychlý, J. M. (2015). Comparison of the UV stabilisation effect of commercially available processing stabilizers Irganox HP 136 and Irganox 1010. *Polymer Degradation and Stability*, 118, 10-16. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.007>.
- Sadeghi, A. M. (2019). Highly conductive PP/PET polymer blends with high electromagnetic interference shielding performances in the presence of

- thermally reduced graphene nanosheets prepared through melt compounding. *Polymer Composites*. doi: 10.1002/adet.25051
- Saleh, Y. (2016). Comparative life cycle assessment of beverages packages in Palestine. *Journal of Cleaner Production*, 28-42.
- Sarda, P. H. (2021). Sustainability performance of polyethylene terephthalate, clarifying challenges and opportunities. *Journal of Polymer Science*.
- Sarda, P. H. (2022). Sustainability performance of polyethylene terephthalate, clarifying challenges and opportunities. *Journal of Polymer Science*, 60(1), 7-31.
- Satya, S. S. (2022). Morphological, thermal and viscoelastic behavior of recycled high density polyethylene nanocomposite incorporated with 1D/2D nanofillers. *Iran Polym J*. doi: 10.1007/s13726-022-01023-1.
- Scott, C. E. (1995). Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. *Polymer*, 36(3), 461-470.
- Seay, J. T. (2022). A review of current challenges and legal advances in the global management of plastic waste. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 731-738.
- Senturk, O. S. (2018). Evaluation of hybrid effect on the thermomechanical and mechanical properties of calcite/SGF/PP hybrid composites. *Composites Part B: Engineering*, 140, 68-77.
- Shahrajabian, H. S. (2019). The investigation of alumina nanoparticles' effects on the mechanical and thermal properties of HDPE/rPET/MAPE blends. *International Nano Letters*, 9(3), 213-219.
- Shanker, R. K. (2022). Plastic waste recycling: existing Indian scenario and future opportunities. *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- Shanmugam, V. D. (2020). Polymer recycling in additive manufacturing: an opportunity for the circular economy. *Materials Circular Economy*, 2(11). doi:<https://doi.org/10.1007/s42824-020-00012-0>.
- Singh, A. K. (2021). Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties—A comprehensive review. *Composites Part B: Engineering*, 219, 108928.
- Sinha, R. S. (2022). Effect of hybrid fillers on the mechanical behavior of polypropylene based hybrid composites. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99, 100317. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100317>.
- Sinha, V. P. (2008). PET waste management by chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 8-25. doi:10.1007/s10924-008-0106-7.

- Smol, M. M. (2020). Importance of Sustainable Mineral Resource Management in Implementing the Circular Economy (CE) Model and the European Green Deal Strategy. *Resources*, 9, 5:55. doi:10.3390/resources90500.
- Sousa, A. P. (2021). Recommendations for replacing PET on. *Green Chemistry*, 23, 8795–8820. doi:10.1039/D1GC02082J.
- Spoerk, M. S. (2018). Anisotropic properties of oriented short carbon fibre filled polypropylene parts fabricated by extrusion-based additive manufacturing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 113, 95-104.
- Sridhar, A. D. (2019). Influence of PP content on mechanical properties, water absorption, and morphology in PA6/PP blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 136: 47690. <https://doi.org/10.1002/app.47690>.
- Standau, T. N. (2022). A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics. *Polymer Reviews*, 296-350. doi: 10.1080/15583724.
- Stewart, R. G. (2005). Investigation and demonstration of the durability of air plasma pre-treatment on polypropylene automotive bumpers. *International journal of adhesion and adhesives*, 25(2), 93-99.
- Subramanian, M. (2017). *Polymer Blends and Composites*. Wiley.
- Taipalusa, R. H. (2001). The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling. *Composites Science and Technology*.
- Tao, Y. M. (2007). Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) blends. *European Polymer Journal*, 43(8), 3538-3549.
- Tariq, A. A. (2020). Study of thermal, morphological, barrier and viscoelastic properties of PP grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) and PET blends. *Journal of Polymer Research*. doi: 10.1007/s10965-020-02291-2.
- Tavares, A. F. (2016). Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Testing*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.020>
- Teixeira, D. G. (2015). Influence of injection molding on the flexural strength and surface quality of long glass fiber-reinforced polyamide 6.6 composites. *Materials & Design*, 85, 695-706.
- Thodsaratpreeyakul, W. U. (2018). Mechanical properties and fiber characteristics of glass fiber/carbon fiber reinforced polyethylene terephthalate hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding. *Journal of Polymer Engineering*, 38(6), 513-523.

- Thumsorn, S. Y. (2011). Development of Cockleshell-Derived CaCO₃ for Flame Retardancy of Recycled PET/Recycled PP Blend. *Materials Sciences and Applications*, 59-69. doi:10.4236/msa.2011.22009.
- Thumsorn, S. Y. (2012). Thermal Decomposition Kinetic and Flame Retardancy of CaCO₃ Filled Recycled Polyethylene Terephthalate/Recycled Polypropylene Blend. *Journal of Applied Polymer Science*. doi:10.1002/APP.37673.
- Tomić, N. M. (2020). Compatibilization of polymer blends by the addition of graft copolymers. *Compatibilization of Polymer Blends*, 103-144. Elsevier.
- Tostar, S. S. (2016). The influence of compatibilizer addition and gamma irradiation on mechanical and rheological properties of a recycled WEEE plastics blend. *Recycling*, 101-110. <https://doi.org/10.3390/recycling1010101>.
- Tripathi, D. (2002). *Practical Guide to Polypropylene*. UK: Rapra Technology Limited .
- Tsironi, T. N. (2022). The future of polyethylene terephthalate bottles: Challenges and sustainability. *Packaging Technology and Science*, 35(4), 317-325.
- Tsochatzis, E. L. (2022). Chemical testing of mechanically recycled polyethylene terephthalate for food packaging in the European Union. *Resources, Conservation and Recycling*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106096>.
- Turan, G. T. (2012). Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/polypropylene blends. Istanbul Technical University, Polymer Science and Technology Department.
- Unterweger, C. B. (2014). Effects of different fibers on the properties of short-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 103, 49-55.
- Unterweger, C. M. (2020). Impact of fiber length and fiber content on the mechanical properties and electrical conductivity of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*.
- Uslu, D. N. (2021). Moving from linear to circular household plastic packaging in Belgium: Prospective life cycle assessment of mechanical and thermochemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling*. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105633>.
- Utracki, L. M. (2014). Polymer Blends: Introduction. L. W. Utracki içinde, *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht: Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6_3.
- Van Kets, K. D. (2019). Structural stabilizing effect of SEBSgMAH on a PP-PET blend for multiple mechanical recycling. *Polymer Degradation and Stability*, 166, 60-72.

- Várdai, R. L. (2020). Comparative study of fiber reinforced PP composites: Effect of fiber type. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*.
- Velenturf, A. A.-B. (2019). Circular economy and the matter of integrated resources. *Science of The Total Environment*, 689, 963-969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.449>.
- Vilaplana, F. K. (2008a). Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*. <https://doi.org/10.1002/mame.200700393>.
- Vilaplana, F. K. (2008b). Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: a review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(4), 274-297.
- Villalobos, A. M. (2006). Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy*, 3227–3234. doi:10.1016/j.energy.2006.03.026.
- Wang, D. L. (2017). A study on the crystallization behavior and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate) induced by chemical degradation nucleation. *RSC Advances*, 7:37139-37147. doi:10.1039/C7RA06823A
- Wasewar, K. K. (2022). Life Cycle Assessment (LCA) of Plastics. A. S. Ahamad içinde, *Plastic and Microplastic in the Environment: Management and Health Risks*, 2045-266. Wiley.
- Welle, F. (2011). Twenty years of PET bottle to bottle recycling—an overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 865– 875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>.
- Welle, F. (2013). Is PET bottle-to-bottle recycling safe? Evaluation of post-consumer recycling processes according to the EFSA guidelines. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 41-45.
- Williams, A. R.-B. (2022). The past, present, and future of plastic pollution. *Marine Pollution Bulletin*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113429>.
- Wong, A. Y. (2003). Heat deflection characteristics of polypropylene and polypropylene/polyethylene binary systems. *Composites Part B: Engineering*, 199-208.
- Wu, W.-J. S. (2022). Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) from waste textiles with improved thermal and rheological properties by chain Extension. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym14030510>.
- Yamada, K. T. (2013). Effectiveness of talc filler on thermal resistance of recycled PET blends. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3(8). doi:10.4236/ampc.2013.38045.
- Yan, G. W. (2013). Development of lightweight thermoplastic composites based on polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer alloys and recycled

- carbon fiber: Preparation, morphology, and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 3502-3511.
- Yan, X. C. (2018). Structure and interfacial shear strength of polypropylene-glass fiber/carbon fiber hybrid composites fabricated by direct fiber feeding injection molding. *Composite Structures*, 185, 362-372.
- Yang, H. G. (2015). Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites. *Composites Science and Technology*, 113, 31-37.
- Yang, X. Y. (2022). Improving antistatic and mechanical properties of glass fiber reinforced polypropylene composites through polar adsorption and anchoring effect of organic salt. *Composites Science and Technology*, 220, 109285.
- Yi, X. X. (2010). Morphology and properties of isotactic polypropylene/poly(ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends: Influence of viscosity ratio. *European Polymer Journal*, 719-730. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.12.027>.
- Zadhoush, A. A. (2007). PET/PP Blending by Using PP-g-MA synthesized by solid phase. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3986–3993. <https://doi.org/10.1002/app.26253>.
- Zhang, Y. G. (2009). Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 94(7), 1135-1141.
- Zhang, Y. Z. (2011). Effects of different types of polyethylene on the morphology and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/polyethylene compatibilized blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(12), 1851-1858.
- Zhang, Z. W. (2019). Reinforcement of recycled PET for mechanical properties of isotactic polypropylene. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume 2, doi:10.1016/j.aiepr.2019.02.001.
- Zhao, Q. Z., Zhu, S., Xu, H., Cao, D., Zhao, L., Zhang, R., & Yin, W. (2019). Review on the electrical resistance/conductivity of carbon fiber reinforced polymer. *Applied Sciences*, 9(11), 2390.
- Zhu, J. W. (2021). An anchoring array assembly method for enhancing the electrical conductivity of composites of polypropylene and hybrid fillers. *Composites Science and Technology*, 211, 108846.
- Zhu, Y. L. (2015a). Compatibilization of polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends with maleic anhydride grafted polypropylene in the presence of diallyl phthalate. *Journal of Polymer Research*. doi:10.1007/s10965-014-0591-4.

- Zhu, Y. L. (2015b). Non-isothermal crystallization behavior of compatibilized polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 2005–2013. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4349-3>.
- Zhu, Y. M. (2007). Monte Carlo simulation of the compatibility of graft copolymer compatibilized two incompatible homopolymer blends: Effect of graft structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3), 1591-1596.





ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Niğde’de tamamladı. 2009 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Yüksek Lisans Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2016 yılında ise Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünde Doktora eğitimine başlamıştır. 2020 yılından beri Yalova Üniversitesi Yalova Meslek Yüksekokulu Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümünde öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

- 1) Ekinci A, Öksüz M, Ates M, Aydın I (2022). Polypropylene/postconsumer recycled poly (ethylene terephthalate) hybrid composites: evaluation of morphological, mechanical, thermal and electrical properties, Iranian Polymer Journal.
- 2) Ekinci A, Öksüz M, Ates M, Aydın I (2022). Thermal and mechanical properties of polypropylene/ post-consumer poly (ethylene terephthalate) blends: bottle-to-bottle recycling, Journal of Polymer Research.
- 3) Ekinci A., Öksüz M., (2020). İzotaktik polipropilen/poli(etilen tereftalat) karışımlarının SEM ile incelenmesi, 6. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, Bursa.
- 4) Ekinci A, Öksüz M. (2018). Farklı zincir uzatıcılarla termoplastik polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, 1. Uluslararası mühendislik ve teknoloji yönetimi kongresi, İstanbul.