



Mekanik Geri Dönüştürme Yöntemi ile Elde Edilen Granüllerin Polietilen Film Üretiminde Tekrar Kullanılması ve Kalitesinin Değerlendirilmesi

Alperen KONUK^{1*}, Arzu KARA¹, Beyza EFE ÇİĞDEM¹, Eda ARKON¹, İmdat ÖZMEN¹,
Ömer Lütfi YILDIRIM¹

¹ PilenPak Ambalaj, Manisa, Türkiye

E-Posta: akonuk@pilenpak.com, akara@pilenpak.com, bcigdem@pilenpak.com, eakca@pilenpak.com,
iozmen@pilenpak.com, oyildirim@pilenpak.com

Gönderim 21.05.2024; Kabul 02.07.2024

Özet: Dünya nüfusundaki hızlı artış, artan gıda tüketimi ve hazır tüketim ürünlerine olan yoğun talep sebepleri ile plastik ambalaj kullanım ihtiyacı her geçen gün artış eğilimi göstermektedir. Gıda ürünlerinin güvenliği, hijyenik koşullar ve raf ömrü özellikleri göz önüne alındığında, birçok gıda ürünü ambalaj seçiminde plastik ambalaj ön sıralarda yer almaktadır. Ürünlerin belirli bir süre tazeliğinin korunması, dış etkenlere maruz kalmasının önlenmesi doğru ambalaj seçimi ile sağlanabilmektedir. Aynı zamanda ürün görselliğinin son tüketiciye aktarılabilmesi de yine ürün ambalaj özellikleri arasındadır. Tüm bu koşullar göz önüne alındığında, ambalaj ürünlerinin plastik atıklarının büyük çoğunluğunu oluşturduğu görülmektedir. Plastik ambalaj yapısının ana yapı taşlarını oluşturan poliolefinler, polimerleşme işlemi sonrasında petrol veya doğal gazdan üretilir. Plastiğin hammaddesi olan petrolün yenilenebilir bir kaynak olmaması sebebiyle ve kaynak tüketiminin artmasıyla birlikte, plastik kullanım miktarını azaltacak, geri dönüşüme uygun ambalaj çalışmaları artış göstermektedir. Geri dönüşüm yöntemlerinden biri olan mekanik geri dönüşüm, polimerlerin molekül yapılarını bozmadan gerçekleştirilen malzeme geri kazanım yöntemidir. Düşük maliyetli ve güvenilir olması nedeniyle tercih edilen bu yöntemde; termoplastikler kırılıp, tekrar eritilip şekillendirilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Recotrim plastik geri dönüşüm cihazı, ekstrüzyon hattına entegre edilerek mekanik geri dönüşüm yöntemi ile optimum koşullar sağlanarak tekrar kullanılabilir granüller elde edilmiştir. Bu granüller kullanılarak üretilen Polietilen filmlerin kalitesini incelemek için, mekanik testler ile birlikte FTIR, DSC, mikroskop ile film katman ve ısıl yapışma kuvveti analizleri gerçekleştirilmiştir. Granüllü ve granülsüz PE filmlerin mekanik testleri sırasıyla Young modülü (N/mm²), akma dayanımı (N/mm²), maksimum çekme mukavemeti (N/mm²), kopma mukavemeti (N/mm²) ve kopma anında uzama (mm) sonuçları incelenmiş ve değerler arasındaki minimize farkın granül içerisinde bulunabilen HDPE gibi katkılardan geldiği düşünülmüştür. FTIR analizlerinde CH₂, CH₃ ve NH₂ moleküllerinin titreşimleri incelenmiş ve dalga boylarının benzer olduğu, safsızlığa rastlanılmadığı sonucuna varılmıştır. DSC analizleri incelendiğinde granüllü PE filmin LDPE ve mLLDPE erime pik noktaları, granülsüz PE filmin LDPE ve mLLDPE erime pik noktaları sırasıyla 107,46 °C, 127,16 °C, 108,57 °C ve 126,98 °C gelmiştir. Isıl yapışma kuvvetleri incelendiğinde her iki yapının da 100 °C' de yapışmaya başladığı görülmüştür. Analizler neticesinde 15-20% oranında geri dönüştürülmüş granül kullanılarak aynı kalitede gıda ambalaj filmi üretilmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile üretilen polietilen filmlerde kullanılan in-house hurdaların işlenmesi için mekanik geri dönüşümün etkinliği ve uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. Üretilen filmlerde geri dönüştürülmüş içeriğin kullanılması, kaynak tüketiminin ve plastik atık miktarının azaltılması gibi birçok önemli ekonomik ve çevresel avantaj sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mekanik Geri dönüşüm, Plastik, Polietilen, In-house, Esnek ambalaj

Reuse of Granules Obtained By Mechanical Recycling In Polyethylene Film Production and Evaluation of Their Quality

Received 21.05.2024; Accepted 02.07.2024

Abstract: Due to the rapid increase in the world population, increasing food consumption and high demand for ready-made consumer products, the need for plastic packaging usage tends to increase day by day. Considering the safety, hygienic conditions and shelf life characteristics of food products, plastic packaging is at the forefront of many food product packaging choices. Preserving the freshness of the products for a certain period of time and preventing them from being exposed to external factors can be achieved by choosing the right packaging. At the same time, the ability to transfer the product visuality to the end consumer is also among the product packaging features. Considering all these conditions, it is seen that packaging products constitute the majority of plastic waste. Polyolefins, which form the main element of the plastic packaging structure, are produced from petroleum or natural gas after the polymerization process. Due to the fact that petroleum, which is the raw material of plastic, is

* İlgili E-posta / Corresponding E-mail: akonuk@pilenpak.com (ORCID: 0000-0003-1240-9754)

not an edible resource and with the increase in resource consumption, studies on packaging suitable for recycling, which will reduce the amount of plastic use, are increasing. Mechanical recycling, one of the recycling methods, is a material recovery method that is realized without disrupting the molecular structure of polymers. In this method, which is preferred due to its low cost and reliability, thermoplastics are broken, remelted and shaped. The Recotrim plastic recycling device used in this study was integrated into the extrusion line and a system was established, so that the mechanical recycling method was used in the process. Reusable granules were obtained by providing optimum conditions. In order to examine the quality of the polyethylene films produced using these granules, FTIR, DSC, microscopic analysis of polyethylene film and sealing strength analysis were carried out together with mechanical tests. The mechanical tests of PE films with and without granules were analyzed for Young's modulus (N/mm²), yield strength (N/mm²), maximum tensile strength (N/mm²), breaking strength (N/mm²) and elongation at break (mm), respectively. The minimized difference between the values is thought to come from additives such as HDPE that may be present in the granules. In FTIR analysis, the vibrations of CH₂, CH₃ and NH₂ molecules were analyzed and it was concluded that the wavelengths were similar and no impurity was found. When the DSC analysis was analyzed, the LDPE and mLLDPE melting peaks of the granulated PE film and the LDPE and mLLDPE melting peaks of the PE film without granules were 107.46 °C, 127.16 °C, 108.57 °C and 126.98 °C, respectively. When the hot tack forces were analyzed, it was seen that both structures started to seal at 100 °C. As a result of the analysis, the same quality food packaging film was produced using 15-20% recycled granules. As a result, this study proved the effectiveness and reliability of mechanical recycling for the treatment of in-house waste used in polyethylene films. The use of recycled content in the produced films provides many significant economic and environmental advantages, such as reducing resource consumption and plastic waste.

Key Words: Mechanical Recycling, Plastic, Polyethylene, In-house, Flexible packaging.

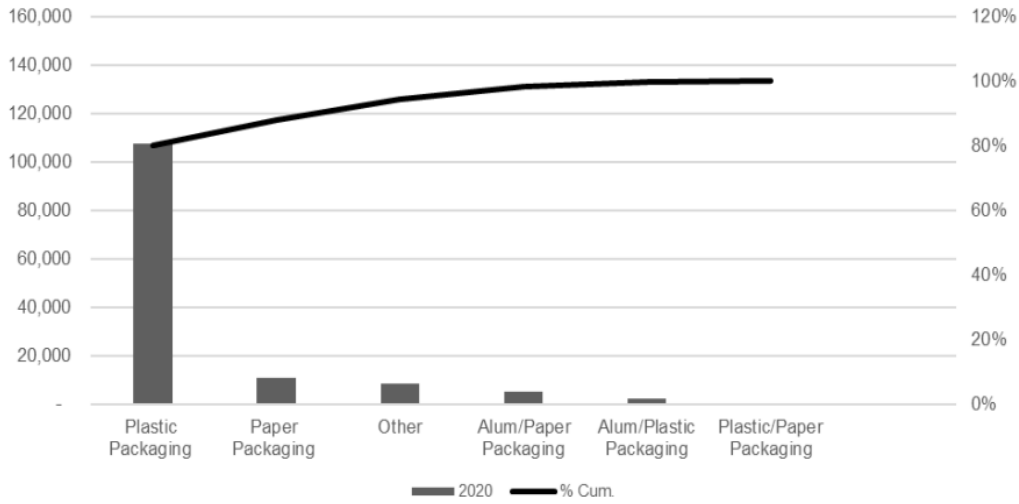
GİRİŞ

Gıda malzemelerinin üretildiği yerde ve kısa bir zaman içerisinde tüketimi genellikle uygulanabilir bir yöntem olmamaktadır. Üretildikleri yerlerden farklı bölgelerde ve farklı zamanlarda tüketilmeleri ihtiyacı ile gıda ürünlerinin uygun bir şekilde muhafaza edilmeleri gerekmektedir. Gıda ambalajları bu aşamada sistemin önemli bir parçası haline gelmektedir[1].

Birçok farklı ürünü; nem, oksijen, koku, mikroorganizma ve diğer kimyasal bileşenlerden korumaya yarayan esnek ambalaj, modern dünyamızın önemli tüketim materyallerinden birisidir[2]. Esnek gıda ambalajları genellikle, kolay bükülebilir poşet, zarf tipi poşet, üst folyo gibi yapıları içermektedir. Tek veya çok katmanlı plastik film, kâğıt, alüminyum folyo veya bunların herhangi bir kombinasyonunu içeren malzemelerin baskısız, baskılı, kaplamalı ve/veya lamineli versiyonları ile elde edilmektedir[1,3].

Sahip olduğu avantajlar nedeniyle geniş kullanım alanlarına sahip olan esnek ambalajların bazı olumsuz etkileri de bulunmaktadır. Esnek ambalaj plastik atıkları, işlenmesi oldukça zor olarak bilinen başlıca atık türüdür. Birleşmiş Milletlerin 2018'te paylaştığı bilgiye göre, plastik ambalaj kullanımının artışına bağlı olarak çevre kirliliğinde ciddi artışlar meydana gelmiştir. 1950 yılında dünyada sadece 2 milyon ton plastik atık üretilirken, günümüzde 450 milyon tondan fazla atık üretilmektedir [4,5].

Euromonitor (2020) tarafından toplanan verilere göre, 2020 yılında esnek gıda ambalajı üretmek için, bu alanda kullanılan plastik, kâğıt, alüminyum ve bunların kombinasyonlarından oluşan malzemelere ilişkin bir tüketim trendi belirlenmiştir. Şekil 1'deki grafik incelendiğinde, plastik tüketiminin toplam ambalaj tüketiminin yüzde 80'ini oluşturduğu görülmektedir[6]. Yine 2023 yılındaki Environmental Action'ın (EA) raporuna göre küresel kişi başına ortalama plastik tüketimi yılda 20,9 kg olup, dünya genelinde toplam plastik tüketimi 158.943.925 tondur[7]. Eğer tarihi büyüme eğrileri devam ederse, küresel birincil plastik üretiminin 2050 yılına kadar 1.100 milyon tona ulaşacağı tahmin ediliyor. Bu da çok büyük bir oranda plastik atık ile karşı karşıya kalacağımız anlamına geliyor [8].



Şekil 1. Gıda Sektöründe kullanılan ambalajların tüketim hacimlerinin malzemeye göre sınıflandırılması[6].

Plastiğin hammaddesi olan petrolün yenilenebilir bir kaynak olmaması sebebiyle ve kaynak tüketiminin artmasıyla birlikte, plastik kullanım miktarını azaltacak, geri dönüşüme uygun ambalaj çalışmaları artan bir trend noktası haline gelmektedir. Plastik atık yönetimi farklı araştırma çalışmalarında değerlendirilmiştir.

Dijkema (2000)'ya göre "atık, bir kaynağın yalnızca geçici bir niteliğidir". Herhangi bir malzeme, kullanım aşamasını ve atık işlemeyi içeren en az bir malzeme döngüsünün parçasıdır. Plastiklerin geri dönüştürülmesi birkaç farklı yöntemle olabilmektedir. Mekanik ve kimyasal geri dönüşüm bunlardan en önemli iki tanesidir[9,10].

Mekanik Geri Dönüşüm

Mekanik geri dönüşüm, termoplastik atıkların toplanıp aynı polimer ailelerinden oluşan granüllerin elde edildiği bir geri dönüşüm yöntemidir. Bu yöntem; yıkama, ezme, yeniden ekstrüzyon (plastiğin eritilerek yeniden granüle edildiği ekstrüzyon yoluyla atık dönüşümü) ve granül oluşturma adımlarını içermektedir. Ardından elde edilen granüller, ana polimerin yapısı değişmeden geri dönüştürülmüş hammadde veya ikincil hammadde olarak kullanılabilir[9,11].

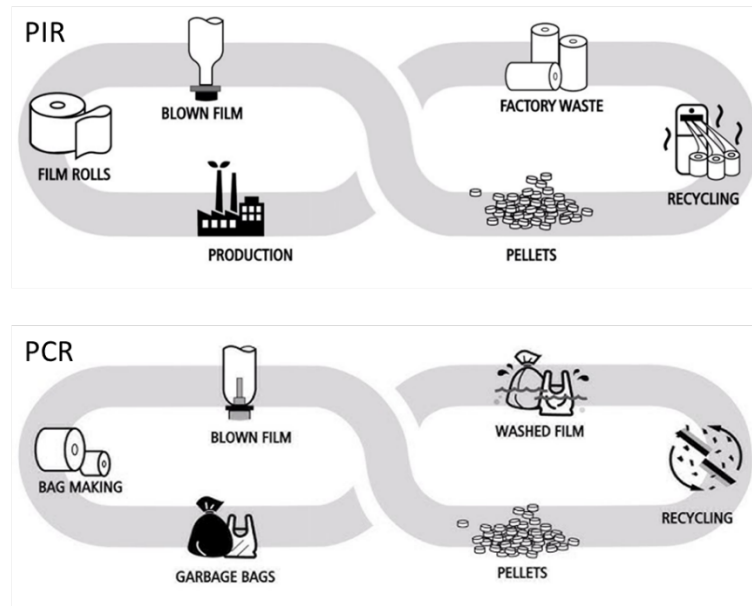


Şekil 2. Mekanik plastik geri dönüşümü^[12].

Avrupa'da plastik atıklar %8 oranında mekanik geri dönüşüm yöntemiyle üretime geri kazandırılmaktadır. Etkin bir mekanik geri dönüşümün en önemli kriterlerinden birisi, temiz ve homojen plastik atıklar gibi, özellikleri bilinen atıklardan oluşmasıdır.

Şekil 2'de görüldüğü gibi mekanik geri dönüşümün basamakları şu şekilde sıralanabilir; büyük plastik parçaların kesici aletler ile küçük parçalara ayrılması ile mekanik geri dönüşüm başlamaktadır. Ardından tutkal ve diğer kimyasalların uzaklaştırılması amacıyla yıkama yapılmaktadır. Eriyik haline getirilen plastik parçalar ekstrüzyon yöntemi ile granül haline getirilmektedir[13].

Ürünlerde geri dönüştürülmüş malzemelerin kullanımında önemli bir ayırım, endüstri sonrası geri dönüşüm (PIR) ve tüketici sonrası geri dönüşüm (PCR) malzemeleri arasındaki farktır. PIR malzemesi, bazen tüketici öncesi atık olarak da adlandırılan endüstri sonrası atıklardan (PIW) yapılmaktadır. PIW, üretim ve imalat sırasında ve dolayısıyla kullanımdan önce elde edilen atıkları ifade etmektedir. Tipik olarak kontamine olmamış mono-malzemelerden veya en azından iyi bilinen bir bileşimden oluşmaktadır. Bu sayede PIW kullanılan geri dönüşüm prosesleri sonucunda yüksek kalitede granüller elde edilmektedir. PIR, aynı süreçte yeniden kullanılan teknik bir prosedürden elde edilen yeniden işleme, yeniden öğütme veya hurdaya çıkan malzemelerin yeniden kullanımını içermez. Bunun aksine, PCR, kullanımdan sonra, yani evlerde veya ticari ve endüstriyel tesislerde bulunan ürünlerden kaynaklanan tüketici sonrası atıkları (PCW) kullanılmaktadır. Plastik PCW genellikle diğer malzemeler ve kirleticilerle birlikte karışık atık akışının bir parçası olarak toplanmaktadır. PCR genellikle toplama, ayırma ve geri dönüşüm sırasında daha yüksek safsızlıklar ve kayıplar içermektedir, dolayısıyla PIR'a kıyasla daha düşük bir kaliteye sahip olmaktadır[14]. PIR ve PCR'ın şematik gösterimi Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. PIR ve PCR'ın şematik gösterimi^[15].

Plastik atıkların gıda endüstrisinde tekrar kullanılabilmesi için gıda ile temasının uygunluğunun belgelendirilmesi gerekmektedir. Bu durumun PE filmlerde PCR ile sağlanması mümkün olmamaktadır. PCR'ın aksine PIR ile geri dönüşüm sağlanan filmlerde gıda ile temas sorun teşkil etmemektedir. Ancak PIR ile geri dönüştürülen granüllerin film formülasyonlarındaki kullanım oranlarının yüksek olması ekstrüzyon prosesinde jelleşme ve/veya final ürünlerde kalite sorunlarını ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca literatürde PIR kullanılarak elde edilen PE filmlerin karakterizasyonu ile ilgili bilgiler yetersizdir. Proseste yaşanan jelleşme sorunu ve final üründe ortaya çıkan kalitesel sorunların giderilmesi için filmdeki PIR oranının optimizasyonu ve PE filmin karakterizasyonu çalışılacaktır. Bu anlamda bu çalışmanın literatüre katkısı önemli olacaktır.

MATERYAL VE METOT

Blown Film Üretim Prosesi

Polietilen (PE) film üretimi için Blown (Üfleli) Ekstrüzyon prosesi kullanılmıştır. Blown hattı makine sıcaklıkları genellikle 190-220 °C arasındadır. Kullanılan PE hammaddeler ve katkı malzemeleri genellikle bu sıcaklığa uygun olarak seçilir. Büyük çoğunluğunu düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) hammaddesi oluşturur. Üretilen filmin mühendislik fiyesi Recotrim geri dönüşüm makinesi kullanılarak

granül hammaddesi haline getirilir. Üretilen bu granüller, toplam film formülasyonunun %25'i olacak şekilde orta katta (core layer) kullanılmıştır.

Formülasyonu hazır olan filme uygun hammaddeler makineye dozajlanarak Blown hattının ilk aşaması gerçekleştirilir. Erimiş hammadde, basınçlı hava yardımıyla film hattı boyunca balon şeklinde şişirilerek çekme ruloları yardımıyla bobin halinde üretim yapılmıştır. Üretim kapasitesi 40-90 mic. Arasında olup makine hızı da 200-350 m/dk'dır. Bu üretimde 60 mic hedeflenerek 300 m/dk hızda üretim yapılmıştır. Filmde bloklaşma olmaması ve istenilen COF değerlerinde olması için yapışma katı (C) ve korona katında (A) katkı hammaddeleri olan kaydırıcı (proseste akışkanlık sağlayan malzeme) ve slip+antiblok (bloklaşmayı engelleyen ve film yüzeyinde kayganlık sağlayan malzeme) kullanılmıştır. Hammadde dağılımları Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Film Kat Formülasyonu

A (%25)	B (%50)	C (%25)
LDPE	LLDPE	LLDPE
Kaydırıcı	LDPE	LDPE
	Granül	Slip + Antiblok
	Beyaz Masterbatch	

(LLDPE; Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen)

Mekanik Testler

ASTM D882 standardına göre makine akış yönünde (MD) ve tersi yönünde (TD) elastik modülü (young), akma dayanımı, kopma anındaki kuvvet ve uzama değerleri ölçülmüştür. Ayrıca ASTM F1306 standardına göre delinme direnci, ASTM D1424'e göre Elmendorf cihazında yırtılma testi, ASTM D1003 standardına göre Örtücülük testi gerçekleştirilmiştir.

FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

Perkin Elmer FTIR Spektrofotometresi kullanılarak 450-4000 cm⁻¹ aralığında granüllü ve granülsüz üretilen filmlerin %T geçirgenlik sonuçları paylaşılmıştır.

DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analizi

Perkin Elmer DSC 4000 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazında uygulanan metot;

- Dakikada 40 °C artırılarak 50 °C'den 250 °C'ye getirilir ve 1 dakika 250 °C'de sabit tutulur.
- Dakikada 20 °C düşürülerek 250 °C'den 0 °C'ye getirilir ve 1 dakika 0 °C'de sabit tutulur.
- Son olarak dakikada 10 °C artırılarak 0 °C'den 250 °C'ye getirilerek ölçüm tamamlanır.

Son sıcaklık artışının gerçekleştiği döngüden malzemelerin erimeye başladığı nokta (T_m onset) ve pik noktaları (T_m peak) DSC diogramından bulunmuştur.

Mikroskopta Kat Analizi

Üretilen filmlerin katmanlarının analizini gerçekleştirmek için, Leica'nın Histocore Multicut cihazında 12-13 mic kesitler alınarak, Olympus BX53 mikroskop cihazında katman analizleri gerçekleştirilmiş olup, görsel olarak katmanların homojenliği, jelleşmenin olup olmadığı ve kalınlık kontrolleri yapılmıştır.

Isıl Yapışma Kuvveti

Numune kesim aparatı ile 25mm. +/-%0.5 eninde ve 35cm uzunluğunda film kesitleri hazırlanarak koronasız yüzeyleri üst üste getirilip RDM HT-1XS Hot Tack test cihazında 43PSI çene basıncında ve 0,35 sn. çene basma süresinde olacak şekilde farklı sıcaklıklarda ısıl yapışma kuvvetleri ölçülmüştür ve ilk yapışma kuvveti belirlenmiştir.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Mekanik Test Sonuçları

Tablo 2. Mekanik Testler

		Young Modülü (N/mm ²)		Akma Dayanımı (N/mm ²)		Max. Çekme Mukavemeti (N/mm ²)		Kopma Mukavemeti (N/mm ²)		Kopma Anında Uzama (mm)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
Granüllü PE Film	PE	393.3	441.6	13.5	14.3	25.4	24.4	25.4	24.4	366.2	476.5
Granülsüz PE Film	PE	329.3	416.6	12.1	12.4	25.2	24.3	25.2	22.3	328.2	472.3

Tablo 2’de Mekanik test sonuçları değerlendirildiğinde, makine yönüne (MD) ve enine (TD) yapılan testlerde sonuçlar birbirine oldukça yakın gelmektedir. Young modülü değerlendirildiğinde granüllü filmin esnekliğinin granülsüz (standart) filme göre bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir [16,17]. Akma dayanımı, max. çekme mukavemeti ve kopma anındaki mukavemetler incelendiğinde granüllü PE’nin granülsüz PE’ye kıyasla bir miktar fazla direnç gösterdiği görülmektedir. Granüller, üretim esnasında geri dönüştürülen farklı formülasyonlardan elde edilen ve depolanan bir karışım olduğu için, içerisinde yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ya da metalosen lineer düşük yoğunluklu polietilen (mLLDPE) gibi yapıya direnç kazandıran PE türlerinin varlığından bahsedilebilmektedir[18]. Ancak genel olarak mekanik testler incelendiğinde, geri dönüştürülen granüllerin PE filmin kalitesine pozitif katkısı olduğu belirlenmiştir.

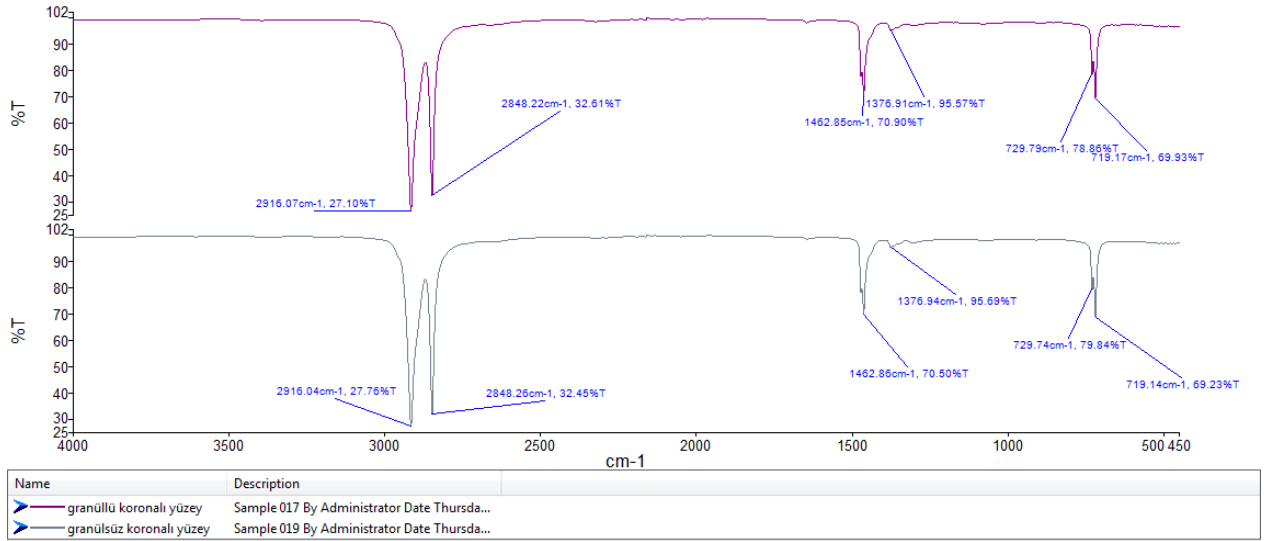
Tablo 3. Mekanik Testler

	Delinme Direnci (N)	Elmendorf Yırtılma Direnci (gf)		Opasite (%)
		MD	TD	
Granüllü PE Film	10.79	834.9	250.5	80
Granülsüz PE Film	10.21	761.9	185.9	80.5

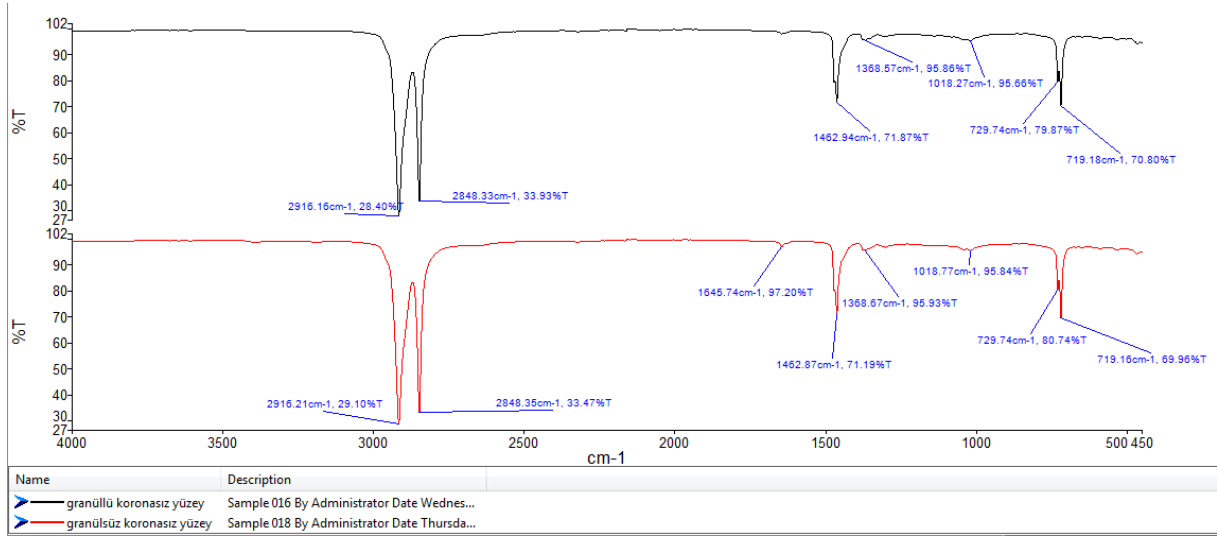
Aynı şekilde Tablo 3’te de iki yöntemle elde edilen PE filmin delinme direnci ve yırtılma direnci karşılaştırıldığında geri dönüştürülen granüllerin, PE filme pozitif katkısı görülmektedir[19]. Ürünün kalitesinde her hangi bir azalış gözlemlenmemekle birlikte, aksine delinme ve yırtılma direncindeki artışa katkı sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca % Opasite değerleri göz önünde bulundurulduğunda malzemenin örtücülüğünde her hangi bir kalite kaybı söz konusu olmamıştır.

FTIR Analizi

FTIR analizleri filmin korona uygulanmış yüzeyi (Şekil 4) ve uygulanmamış yüzeyi (Şekil 5) için yapılmıştır. Tablo 4’te analiz sonucu tespit edilen titreşimler paylaşılmıştır[20,21]. Granüllü ve granülsüz PE filmlerin FTIR analizlerinde koronali ve koronasız olarak kendi aralarında karşılaştırmaları yapılmıştır. Filmlerin pik şiddetleri ve ortaya çıktığı dalga boyları büyük oranda benzerlik göstermektedir. Analiz görsellerinde, pik oluşumlarının aynı dalga boylarında ve çok düşük %T farklılıklarının olduğu belirtilmiştir. FTIR analizine göre film üretiminde geri dönüştürülmüş granül kullanımının malzemenin yapısında önemli bir değişim meydana getirmediği görülmektedir[22].



Şekil 4. Granüllü ve Granülsüz PE filmlerin Koronali Yüzeylerinin FTIR Analizi.



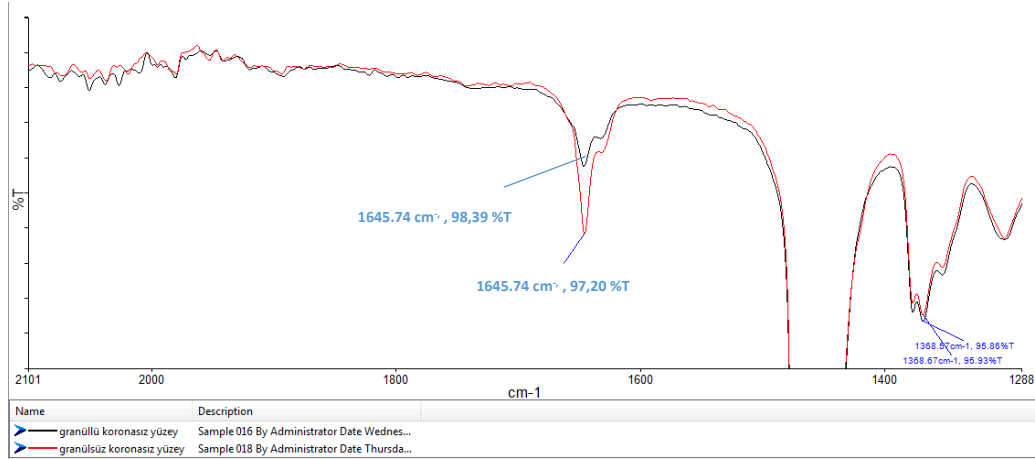
Şekil 5. Granüllü ve Granülsüz PE filmlerin Koronasız Yüzeylerinin FTIR Analizi.

Tablo 4. FTIR Analiz Sonuçları

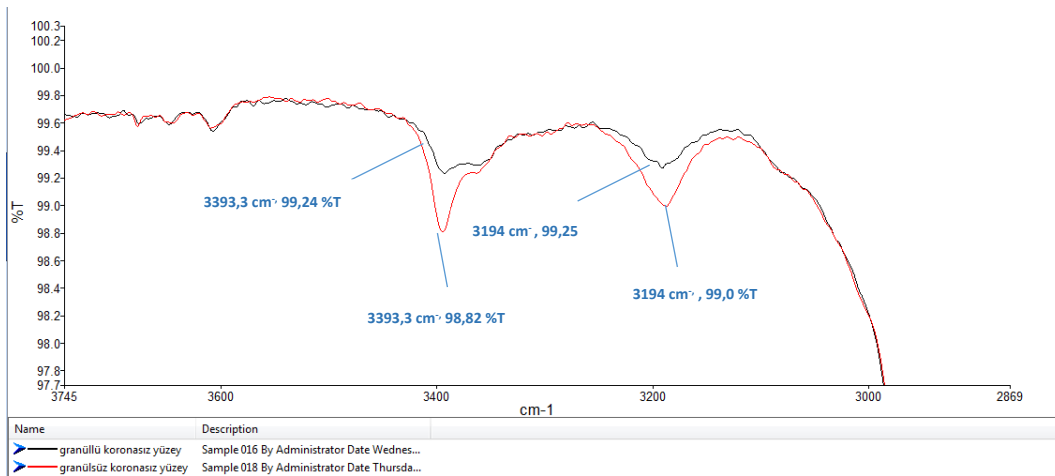
Titreşim Türü	Dalga Boyu (cm-1)
C-CH ₂ Sallanma	729.79 / 719.17
Siklik Olefin Kopolimer (COC) Halka Titreşimi	1018.27
CH ₃ Bükülme	1376.91
-CH ₂ – CH ₂ - Gerilme	1462.94
Erucamide (-C=O)	1645.74
CH ₂ Simetrik Gerilme	2848
CH ₂ Asimetrik Gerilme	2916
NH ₂ Simetrik Gerilme	3194
NH ₂ Asimetrik Gerilme	3393.3

1600-1800 cm⁻¹ aralığındaki FTIR görüntüsü (Şekil 6) incelendiğinde, 1645.75 cm⁻¹'deki –C=O titreşiminin kaynağının film üretiminde slip (kaydırıcı) olarak kullanılan Erucamide olduğu yorumu

yapılmaktadır. Bu durum granüllü filmin slip miktarında standart filme göre 1.19 %T oranında azalma gerçekleştiğini göstermekte yani slip göçünün meydana geldiğine işaret etmektedir. Orta katmanda kullanılan granüllü filmin neden olduğu farklı formülasyon içeriği, dış katmandan iç katmanlara doğru slip göçüne neden olmaktadır. Aynı değişimi Şekil 7’de Erucamid’e bağlı 3194 cm⁻¹ NH₂ simetrik gerilme titreşiminde ve 3393.3 cm⁻¹ NH₂ asimetrik gerilme titreşiminde görmek mümkündür[23]. Şekil 5’te görülen 1018.27 cm⁻¹ dalga boyundaki değişimin COC (Siklik Olefin Kopolimer) kaynaklı olduğu düşünülmekte olup, bir önceki çalışmadan kirlilik olarak bu çalışmaya taşındığı yorumu yapılmaktadır [24].



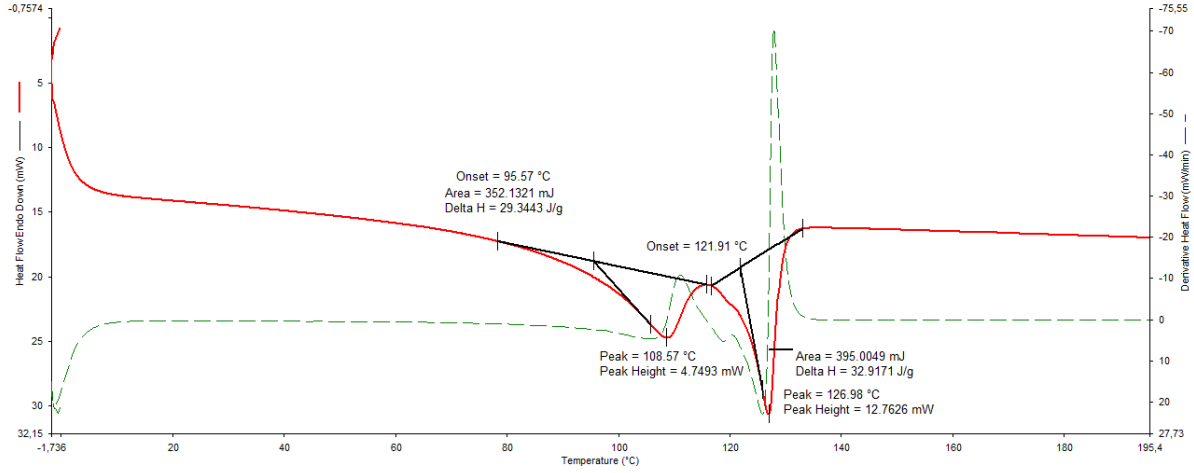
Şekil 6. 1200-2101 cm⁻¹ Aralığındaki Granüllü ve Granülsüz PE Filmlerin Koronasız Yüzeylerinin FTIR Analizi.



Şekil 7. 2869-3745 cm⁻¹ Aralığındaki Granüllü ve Granülsüz PE Filmlerin Koronasız Yüzeylerinin FTIR Analizi

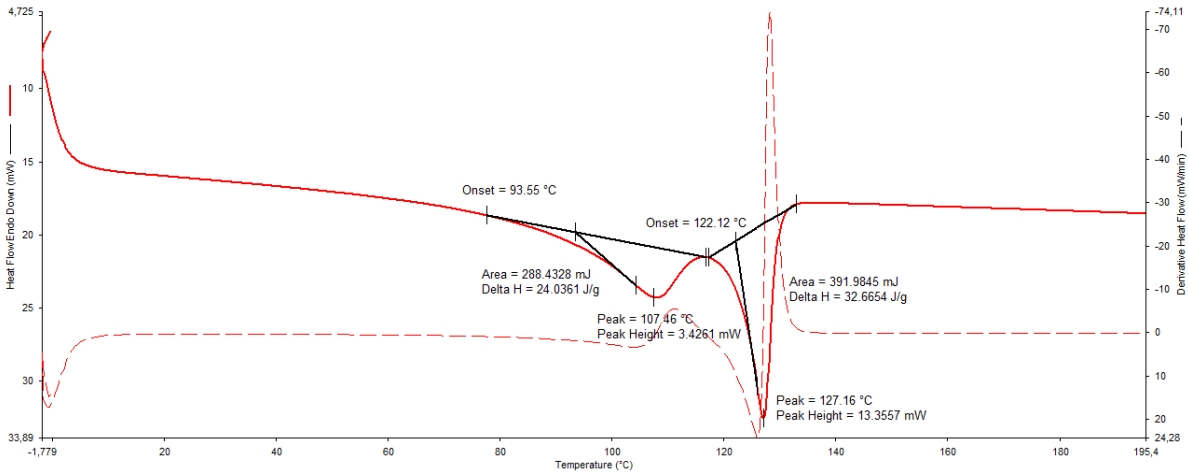
DSC Analizi

Şekil 8’de Granül kullanmadan hazırlanan PE filmin DSC diagramı incelendiğinde ilk erime eğrisinde başlangıç erime noktası (T_m onset) değeri 96.57 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca erime pik noktası (T_m peak) 108.57 °C olarak bulunmuştur[25,26]. Bu değerler formülasyonda kullanılan LDPE’nin erime eğrisini göstermektedir. İkinci eğri incelendiğinde başlangıç erime noktası (T_m onset) değeri 121.91°C olarak bulunmuştur. Yine aynı eğrinin erime pik noktası (T_m peak) 126.98 °C olarak bulunmuştur. Bu eğri de formülasyonda kullanılan mLLDPE’nin erime noktasını temsil etmektedir. [27,28,29]



Şekil 8. Granülsüz PE Filmin DSC Analizi

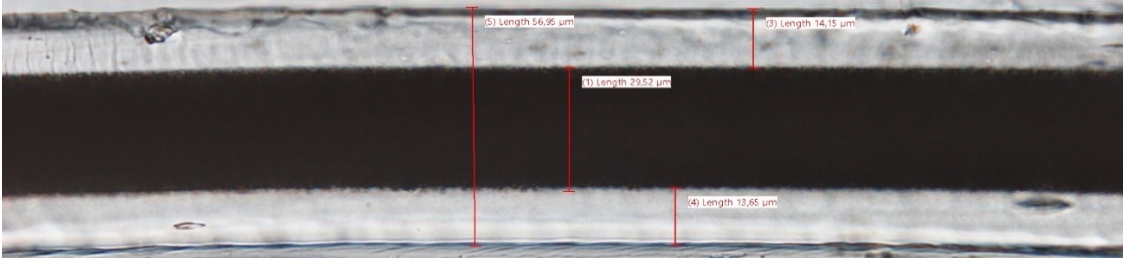
Şekil 9'da geri dönüştürülmüş granüller kullanılarak hazırlanan PE filmin DSC diagramı gösterilmiştir. Erime eğrisinde başlangıç erime noktası (T_m onset) değeri $93.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. ayrıca erime pik noktası (T_m peak) $107.46\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler formülasyonda kullanılan LDPE'nin erime eğrisini göstermektedir. İkinci eğri incelendiğinde başlangıç erime noktası (T_m onset) değeri $122.12\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur [25,26]. Yine aynı eğrinin erime pik noktası (T_m peak) $127.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Bu eğri de formülasyonda kullanılan mLLDPE'nin erime noktasını göstermektedir. [27,28] Granüllü ve granülsüz çalışmalar birlikte değerlendirildiğinde her iki DSC diagramında tespit edilen erime noktalarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun anlamı ise geri dönüştürülmüş granül kullanımının malzemenin erime noktasında bir değişim yaratmadığı ve ekstrüzyon prosesinde herhangi bir negatif etki yaratmayacağıdır.



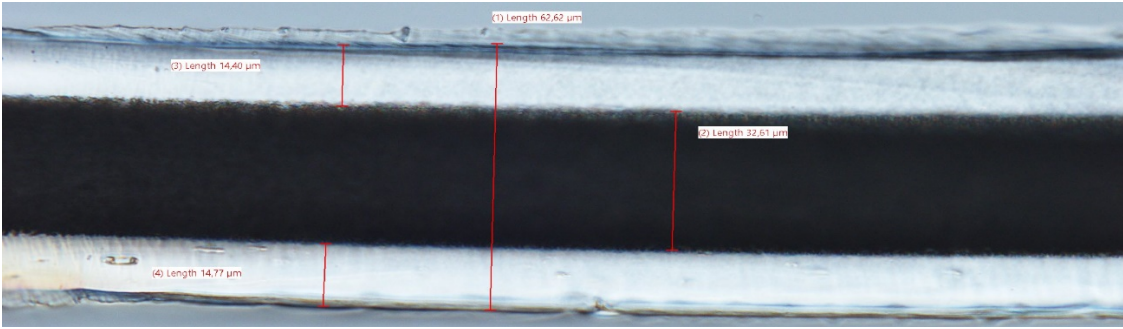
Şekil 9. Granüllü PE Filmin DSC Analizi

Mikroskopta Kat Analizi

Şekil 10'da Mikrotom cihazında kesilen granülsüz filmin kesitinin mikroskoptaki kat görüntüleri verilmiştir. Kesitin toplam kalınlığı $56,95$ mikron olarak belirlenmiştir. Katların görüntüleri yukarıdan aşağıya doğru, korona katı, orta kat ve yapışma katı olarak gösterilmiştir[25,26]. Korona katı kalınlığı $14,15$ mikron, orta kat kalınlığı $29,52$ mikron ve yapışma katı kalınlığı $13,65$ mikron olarak görüntülenmiştir. Şekil 11'de geri dönüştürülmüş granül kullanılarak üretilen filmin kat analizi yapıldığında toplam kalınlık $62,62$ mikron olarak belirlenmiştir. Korona katı kalınlığı $14,4$ mikron, orta kat kalınlığı $32,61$ mikron ve yapışma katı kalınlığı $14,77$ mikron olarak görüntülenmiştir. Her iki ürünün katları stabil bir görüntü vermektedir. Proses esnasında herhangi bir jelleşmeye rastlanmamıştır ve bu durum mikroskop görüntülerine yansımıştır. Geri dönüştürülmüş granül kullanılan üretimde, granül kullanılmadan yapılan standart üretim gibi aynı kat oranları elde edilerek benzer yapıda filmler elde edilmiştir.



Şekil 10. Granülsüz Filmin Mikroskopta Kat Analizi



Şekil 11. Granüllü Filmin Mikroskopta Kat Analizi

Isıl Yapışma Kuvveti

Tablo 5. Isıl Yapışma Kuvvetleri

Sıcaklık °C	Granülsüz PE Film Isıl Yapışma Kuvveti (N)	Granüllü PE Film Isıl Yapışma Kuvveti (N)
100	15,15	15,64
105	16,44	16,02
110	16,58	16,55
115	17,11	17,13
120	16,85	16,67
130	16,56	16,95

Tablo 5’te farklı sıcaklıklarda, 45 psi basınçta ve 0,35 bekleme süresinde gerçekleştirilen testlerde granülsüz ve geri dönüştürülmüş granül kullanılan PE film formülasyonlarının ısı yapışma kuvvetleri değerlendirilmiştir[30]. 100 °C’de her iki ürünün de ısı yapışma özelliğine sahip olduğunu görülmektedir. Esnek gıda ambalajı üretiminde, granüllü PE film kullanımının üretim sırasında ambalajı kapatan çenelerin düşük sıcaklıklarda kullanımına negatif etkinin olmadığı gözlemlenmektedir. Ayrıca daha yüksek çene sıcaklıklarında da granüllü ve granülsüz film formülasyonlarında birbirine yakın kuvvet değerleri ölçülmüştür. Bu durum ısı yapışma açısından kalitesel bir değişimin yaşanmadığını kanıtlamaktadır[31].

SONUÇ

%15-20 oranında geri dönüştürülmüş granül kullanılarak üretilen polietilen filmin mekanik test sonuçları değerlendirildiğinde, young modülü, akma dayanımı, max. çekme mukavemeti ve kopma mukavemet değerleri, granül kullanılmayan PE filmin değerlerine göre daha yüksek veriler ölçülmüştür. Bu sonuçlar granülün içeriğinde HDPE ya da mLLDPE varlığının ihtimalini göstermektedir. HDPE ya da mLLDPE varlığı mekanik olarak iyileşmeyi işaret etmektedir. Ayrıca delinme, yırtılma direnci ve

opasite test değerleri incelediğinde iki yöntem ile de elde edilen filmlerin sonuçlarının birbirine çok yakın değerler verdiği görülmektedir. FTIR analizlerinin sonucuna göre, her iki numunenin koronali ve koronasız yönleri incelendiğinde farklı noktalardaki piklerin şiddeti üst üste çakışmıştır. Bu da iki yapının birbirine benzediğini işaret etmektedir. Her iki yapının DSC analizleri değerlendirildiğinde erime eğrilerinin (Tm) aynı noktada oluştuğu belirlenmiştir ve yapının büyük bir değişikliğe uğramadığı yorumu yapılmıştır. Geri dönüştürülmüş granül kullanılarak üretilen filmin erime noktasının değişmemesi hem yapının kalitesindeki stabilitenin korunması hem de granülün ekstrüzyonu ve kalıplardan geçişi sırasında her hangi bir negatif etki yaratmaması açısından oldukça önemlidir. Mikroskoptaki kat analizleri incelendiğinde her iki yapının kat kalınlıkları ve toplam kalınlığın birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca her iki yapı da oldukça homojen bir görüntü vermektedir. Bu analiz sonucu proste geri dönüştürülmüş granül kullanımının hedeflenen kat kalınlıklarına ulaşmak için engel oluşturmadığı, aynı kalınlıkta ve homojenlikte üretimin gerçekleştirilebildiğini göstermiştir. Isıl yapışma kuvvetleri değerlendirildiğinde, ilk yapışma 100 °C’de her iki ürün için de aynı kuvvette gerçekleşmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda yapılan diğer ölçümlerde de granül kullanılarak ve kullanılmadan üretilen filmlerde aynı kuvvette ısıl yapışma değerleri ölçülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışma ile polietilen film üretimi prosesinde açığa çıkan proses firesinin, PE film üretim prosesine tekrar dahil edilmesinin, hammadde tüketiminin azaltılmasıyla ekonomik olarak üretim tesislerine kazanım sağlaması ve çevreye verilecek büyük bir atık yükünün ortadan kaldırılması sağlanmıştır. PIR yöntemi ile geri kazanılan granüllerin, karakterizasyonu ve film üretimine etkisini görmek için gerçekleştirilmiştir ve fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışmayla literatürdeki bu konudaki bilgi birikimini artırmak adına katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E., 2009, *Plastics recycling: challenges and opportunities*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 364(1526), 2115-2126.
- [2] Özkan, B.Y., Ulutaş, N., Uslu, E., Kulalı, M., Tekin, Ö., 2023, *A Review of The Recyclable Packaging Design in Flexible Packaging Industry*. International Journal of Environmental Pollution and Environmental Modelling, Vol. 6(3):128-135
- [3] CEFLEX Technical Report, 2023, *Designing For a Circular Economy*. Erişim tarihi: 28.04.2024, <https://guidelines.ceflex.eu>
- [4] Ritchie, H., Samborska, V. and Roser, M., 2023, “Plastic Pollution” Published online at OurWorldInData.org. Erişim Tarihi: 07.06.2024, <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
- [5] OECD (2022), *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, OECD Publishing, Paris
- [6] Bittrich, N., Mogollón, M. I. R., & Larios-Francia, R. P., 2022, *Environmental Impact Assessment of Flexible Food Packaging*. The International Journal of Environmental Sustainability, 19(1), 39.
- [7] EA- Environmental Action (2023), *Plastic Overshoot Day – Report 2023*, Erişim Tarihi: 05.06.2024, https://plasticovershoot.earth/wp-content/uploads/2023/06/EA_POD_report_2023_Expanded_V3.pdf
- [8] UNEP - UN Environment Programme, *Our Planet is Choking on Plastic*, Erişim Tarihi: 03.06.2024, https://www.unep.org/interactives/beat-plastic-pollution/?gad_source=1&gclid=EAlaIqobChMlVYODi6PJhgMV7pJoCR2r6TrVEAAYAAAEgKOS_D_BwE
- [9] Horodytska, O., Valdés, F. J., & Fullana, A., 2018, *Plastic flexible films waste management—A state of art review*. Waste management, 77, 413-425.

- [10] Azevedo, A. G., Barros, C., Miranda, S., Machado, A. V., Castro, O., Silva, B., ... & Cerqueira, M. A., 2022, Active flexible films for food packaging: a review. *Polymers*, 14(12), 2442.
- [11] European Bioplastics Conference, 2020, European Bioplastics, Berlin, Germany.
- [12] Plastikler Nasıl Geri Dönüştürülür?, Erişim tarihi: 12.05.2024 <https://www.akbulutgeridonusum.com/labaratuar>
- [13] Tanriver, K., 2018, Polimerik malzemelerin ger dönüşüm sistemi ile ayrıştırılması (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Gedik Üniversitesi).
- [14] Schulte, A., Kampmann, B., & Galafton, C., 2023, Measuring the Circularity and Impact Reduction Potential of Post-Industrial and Post-Consumer Recycled Plastics. *Sustainability*, 15(16), 12242.
- [15] What is the Difference Between Post-industrial Plastic Recycling and Post-consumer Plastic Recycling? Erişim tarihi: 14.05.2024 <https://www.youtube.com/watch?v=fGTtxWulj-U>
- [16] Kubik, L., (2013), Tensile properties of polyethylene films and paper, Trends in Agricultural Engineering, 5th International Conference TAE 2013, 707-711.
- [17] Tuasikal, M. A., Alothman, O. Y., Luqman, M., Al-Zahrani, S. M., & Jawaid, M. (2014). Influence of Natural and Accelerated Weathering on the Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene Films. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(3), 189–203.
- [18] Scarfato, P., Di Maio, L., Garofalo, E., & Incarnato, L. (2013). Three-layered coextruded cast films based on conventional and metallocene poly(ethylene/ α -olefin) copolymers. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 30(3), 284–299.
- [19] Islam, S., Andreasson, E. and Kao-Walter, S., 2019, Trouser tear testing of thin anisotropic polymer films and laminates, October 2019, *International Journal of Fracture* 219(1–4):1-15
- [20] Asgari, P., Moradi, O., & Tajeddin, B., 2014, The effect of nanocomposite packaging carbon nanotube base on organoleptic and fungal growth of Mazafati brand dates. *International Nano Letters*, 4(1).
- [21] D'Amelia, R.P., Gentile, S., Nirode, W.F., and Huang, L., 2016, Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA), *World Journal of Chemical Education*, Vol. 4, No. 2, 25-31.
- [22] Smith, B.C., 2021, *The Infrared Spectra of Polymers 2: Polyethylene*, Spectroscopy, Vol. 36, 9, 24-29.
- [23] Dulal, N., Shanks, R., Gengenbach, T., Gill, H., Chalmers, D., Adhikari, B., & Pardo Martinez, I., 2017, Slip-additive migration, surface morphology, and performance on injection moulded high-density polyethylene closures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 537–545.
- [24] Gopanna, A., Mandapati, R. N., Thomas, S. P., Rajan, K., & Chavali, M., 2018, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis. *Polymer Bulletin*.
- [25] Balkova, R., Kucera, F., & Jancar, J. (2020). Analysis of coextruded polyethylene-based packaging films: number of layers, composition, and mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 78(4), 1981–1996.

[26] Radusin, T., Nilsen, J., Larsen, S., Annfinsen, S., Waag, C., Eikeland, M. S., ... Fredriksen, S. B. (2020). Use of recycled materials as mid layer in three layered structures-new possibility in design for recycling. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120876.

[27] Ashraf, A.A., 2015, Thermal Analysis of Polymers (LDPE, HDPE) by Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique, Qatar University, Center for Advanced Materials.

[28] Prasad, A., 1998, A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectroscopy methods. *Polymer Engineering & Science*, 38(10), 1716–1728.

[29] Li, D., Zhou, L., Wang, X., He, L., & Yang, X. (2019). Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property. *Materials*, 12(11), 1746.

[30] Sierra, J. D., & Osswald, T. A. (2000). Effect of Metallocene polyethylene on heat sealing properties of low density polyethylene blends, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 16(1), 33–42.

[31] Morris, B. A. (2017). Heat Seal. *The Science and Technology of Flexible Packaging*, 181–257.