

## İÇİNDEKİLER

GİRİŞ.....	1
1. ETİLEN.....	2
2. POLİETİLEN' NİN TARİHÇESİ.....	2
3. POLİETİLEN MALZEMELER.....	2
4. POLİETİLEN MALZEMELERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ.....	3
5. POLİETİLENLERİ İYİLEŞTİRMEK İÇİN KATILAN MADDELER .....	4
5.1. OKSİTLENMEYİ ÖNLEYİCİLER .....	4
5.2. UV KARARLILIK SAĞLAYICILAR .....	5
5.3. KAYDIRICI VE BLOKLAŞMAYI ÖNLEYİCİLER .....	5
6. POLİETİLEN İŞLEME TEKNİKLERİ.....	5
7. ALÇAK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN .....	6
7.1. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ .....	6
7.2. AYPE' NİN ÜRETİM PROSESİ.....	6
7.3. AYPE' NİN ÖZELLİKLERİ.....	8
7.4. KULLANIM ALANLARI.....	8
7.5. AYPE TÜKETİM .....	8
8. YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN .....	9
8.1. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ .....	9
8.2. YYPE' NİN ÜRETİM PROSESİ.....	9
8.3. YYPE' NİN ÖZELLİKLERİ.....	11
8.4. KULLANIM ALANLARI.....	11
8.5. YYPE TÜKETİM .....	11
9. LİNEER ALÇAK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN .....	12
9.1. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ .....	12
9.2. İŞLEME TEKNOLOJİLERİ .....	13
9.3. KULLANIM ALANLARI .....	13
9.4. LAYPE TÜKETİM .....	14

## GİRİŞ

Polietilenler termoplastik ailesinin en eski polimerlerinden biri olup önceleri sadece alçak yoğunluklu üretilirken gelişim göstermiş ve yüksek yoğunluklu, lineer, orta yoğunluklu olmak üzere üç yeni polietilen türü aileye eklenmiştir.

Polietilenler günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeni türlerin eklenmesi, yani polietilenin iyileştirilmesi ile oyuncaktan, ev eşyasına bidonlardan poşetlere kadar pek çok alanda kullanılmaktadır.

Polietilenlerin dayanıklılık, sağlamlılık, kolay işlenebilme ve dielektrik özelliklerinin üstünlüğü ile günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

## 1. ETİLEN

Etilen; Alçak ve Yüksek Yoğunluk Polietilen Vinilklorür Monomer ve Etilen Oksit eldesi için, Saf Propilen; Polipropilen fabrikasında, Normal Propilen; Akrilonitril fabrikasında, Ham Benzin ve Hidrojen Aromatikler fabrikasında kullanılmaktadır. Aromatik Yağ Karbon Siyahı eldesi için, Bütan ve Bütadien karışımı olan C<sub>4</sub>' lerde sentetik kauçuk için Tüpraş Yarımca Tesislerine ve ayrıca dış piyasaya verilmektedir.

## 2. POLİETİLEN' NİN TARİHÇESİ

Etilenin polimerleştirilme tepkimesi, 1930 yılında tesadüfen İngiliz kimyasal ürünler şirketi Imperial Chemical Industries' de bulundu. Ama başlangıçta, yaklaşık 2000 barlık çok yüksek basınçlar altında gerçekleştirilen bu tepkimenin teknolojisini kolayca uygulanabilir hale getirmek için yıllar gerekti. Çok geçmeden mekanik ve elektriksel özelliklerinin farkına varılan polietilen, birçok farklı uygulamada kullanılmaya başladı. Daha sonra, 1950' li yıllarda kimyacı K. Ziegler, düşük basınç altında polimerleştirme tepkimesini geliştirdi. Bu yöntem 1970' li yıllarda polietilenin bütün çeşitlerine yaygınlaştırıldı; böylece o tarihten itibaren polietilen, dünya çapında en çok kullanılan plastik madde haline geldi. Çöp torbasından elektriksel yalıtıma kadar uzanan çok çeşitli alanlarda kullanıldı.

## 3. POLİETİLEN MALZEMELER

Polietilen beyazca, yarı geçirgen, yumuşatılabilen ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Piyasada satılan özellikle şeffaf olanıdır. Şeffaflık derecesiyle yoğunluğun ilgisi vardır. Yoğunluk arttıkça şeffaflık artar. Piyasada yoğunluklarına göre polietilenler; alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), lineer alçak yoğunluklu polietilen (LAYPE), orta yoğunluklu polietilen (OYPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE). Her dört polietilen türünde de monomer etilen olup, polimer molekülünün değişik yapıları ortaya çıkmaktadır. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Örneğin LAYPE' de dallanma yok denecek kadar az, YYPE' de biraz fazla, OYPE' de daha fazladır. AYPE' de dallanma maksimum düzeydedir. Dallanmanın uzun veya kısa oluşu polimer özelliklerini etkiler. Yoğunluk dolayısıyla şeffaflık arttıkça sertlik ve mukavemet artar, yumuşama sıcaklığı da yükselir. Bu türlere gaz ve sıvı maddelerin tesir etmesi de zorlaşır.

Polietilen bir katılma polimeridir. Etilen, polimerleşmeyi başlatıcı bir katalizör ile polimerleşir ve polietilen oluşur.



Polietilen zincirindeki karbonlar trans şeklinde düzenlenmiştir. Polietilen, bir çözücüde çözünüp, soğutulur ve kristallendirilirse, tek – kristal elde edilir.

Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. Dallanmanın az olduğu molekül yapılarda kristalinite genellikle fazladır. Polimer içindeki kristallik arttıkça sertlik artar, mekanik ve kimyasal özellikler iyileşir ve sıvı ile gazlara dayanıklılık artar.

Erime indeksi molekül ağırlığıyla ters orantılıdır. YYPE'lerin sertliği ve sağlamlığı daha fazla, erime akış indeksleri daha düşüktür.

#### 4. POLİETİLEN MALZEMELERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ

- **Hafiflik ve Kullanım Kolaylığı**

Malzemelerin taşıma kolaylığı ve döşeme esnasındaki hareket kabiliyeti, alternatif malzemelere göre oldukça önemli bir avantaj sağlar.

- **Esneklik**

Yer hareketlerine dayanım, özellikle deprem kuşağındaki alt yapı çalışmalarında dikkate alınması gereken en önemli husustur. 1999 senesinde ülkemizde yaşanan büyük deprem sonrasında "doğalgaz servis hatları" dışında kalan tüm alt yapı hatları zarar görmüştü. Bunun nedeni sadece doğalgaz hatlarının Polietilen borular ile döşenmiş olmasıydı. Deprem sonrasında yapılan yenileme çalışmalarında İller Bankası bu bölgedeki tüm içme suyu alt yapısını Polietilen PE100 borular kullanarak yapmıştır.

- **İyi Kaynak Özellikleri**

Özellikle elektrofüzyon veya alın kaynağı ile birleştirilmiş PE boru hatlarında kaynak noktaları son derece sağlam olup, yapılan testler kaynak noktalarının eksiz boru bölgelerinden daha sağlam bir yapıda olduğunu göstermektedir.

- **Dayanıklılık**
- **Sağlamlık**
- **Basınç altında ek yerlerinden çıkma ve kopma olmaması**

Mükemmel kaynak özellikleri ek yerlerinden çıkma/kopma veya sızıntı olmasını engellemektedir.

- **Çatlamaya Karşı Direnç**
- **Sıfır Korozyon**
- **Kimyasal Etkilere Karşı Direnç**

PE malzemelerin farklı kimyasallara karşı dayanımları "Proje ve Teknik - Kimyasallar" bölümünde verilmektedir.

- **Düşük sürtünme**

## **5. POLİETİLENLERİ İYİLEŞTİRMEK İÇİN KATILAN MADDELER**

Polietilenlerin özelliklerini iyileştirmek, bazı etkilere karşı direncini ve dayanımını artırmak için eritilerek basınç altında karıştırma yöntemiyle aşağıdaki kimyasal maddeler polietilenlerin içine katılır.

### **5.1. OKSİTLENMEYİ ÖNLEYİCİLER**

Bu tür kimyasal maddeler genellikle fenolik yapıda olup primary ve secondary antioksidant olarak iki gruba ayrılır. Primary oksidantlar diğer bir deyişle radikal söndürücüler polietilenin ısıtılması sırasında makromolekülün parçalanması ile ortaya çıkan radikalleri etkisiz hale getirir, çoğalmasını önler. Secondary antioksidanlar ise polietilenin oksijenli ortamda bozunması ile oluşan hidrosiperoksitleri parçalar ve bozunmanın devamını engeller. Bu iki oksidantlar polietilenin uzun süre bozunmaya karşı dirençli olmasını sağlar.

## 5.2. UV KARARLILIK SAĞLAYICILAR

Güneş ışığının ultraviyole kesimi her türlü karbon – karbon bağına etki eder ve bu bağı zaman içinde zayıflatarak kırılmasına neden olur. Bunun önüne geçmek için polietilenin içine güneşin bu etkisini polietilenden önce soğuran kimyasal maddeler konur. Bu kimyasal maddeler; UV absorber ve UV quencher olmak üzere iki grup altında toplanır.

## 5.3. KAYDIRICI VE BLOKLAŞMAYI ÖNLEYİCİLER

Kaydırıcı olarak yağ asitlerinin aminleri, bloklaşmayı önleyici olarak da %90' ın üzerinde silisyum dioksit ihtiva eden inorganik bileşikler kullanılır. Bloklaşmayı önleyici katkılarda tane büyüklüğü dağılımı ve maddenin yağ absorpsiyonu çok önemlidir. Kaydırıcı ile birlikte kullanılan bloklaşma önleyicilerde yağ absorpsiyonu önemlidir.

## 6. POLİETİLEN İŞLEME TEKNİKLERİ

Polietilenler plastik işleme sektöründe en yaygın işleme sahası olan malzemelerdir.

- Film ekstrüzyonu
- Ekstrüzyonla kağıt metal kaplama
- Şişirme ile kalıplama
- Rotasyonel kalıplama
- Enjeksiyonla kalıplama
- Toz kaplamalar
- Tel ve kablo imali
- Boru hortum imalatı
- Köpük film imalatı
- Masterbeç imalatı

## 7. ALÇAK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN

### 7.1. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

AYPE bir otoklavda veya boru tipi tubular reaktörde, etilen monomerlerinin 1200 – 3000 atm basınç ve 130 - 350°C sıcaklıkta, organik peroksitlerin yardımıyla polimerizasyonundan elde edilir. Yüksek basınç proseslerinde katalizör olarak O<sub>2</sub> veya peroxide kullanılır.

### 7.2. AYPE' NİN ÜRETİM PROSESİ

AYPE üretmek için yüksek basınçlı proses ve oksijen ve peroksit katalisti kullanılır. Şekil 1' de AYPE' nin üretim prosesi görülmektedir. Polietilen üretmek için gerekli saf etilen, pompalar yardımıyla 150 MPa' a basılarak 190°C' deki tubuler reaktöre beslenir. Aynı anda reaktöre katalist eklemesi de yapılır. Reaksiyon bir çözelti içinde gerçekleşir. Buradan çıkan karışım yüksek basınç separatörüne gelir. Burada reaksiyona uğramış etilen polietilen olarak düşük basınç separatörüne yollanırken, reaksiyona girmeyen etilen sisteme geri beslenmek üzere önce kompresöre, oradan tubuler reaktöre yollanır. Düşük basınç separatöründen çıkan ürün ekstrudera beslenir. Ekstruderda kalıplanan ürün, önce soğutulur sonra kurutular.

ŞEKİL 1 : AYPE' NİN YÜKSEK BASINÇ PROSESİNDE ÜRETİMİ

### 7.3. AYPE' NİN ÖZELLİKLERİ

Özgül Ağırlık	0,91 – 0,93 g/cm <sup>3</sup>
Elastiklik Modülü	0,1 – 0,26
Erime Noktası °C	98 – 120
Dayanma Gücü	4,1 – 1,6

### 7.4. KULLANIM ALANLARI

AYPE;

- Ağır hizmet torbası
- Sera örtüsü
- Ambalaj filmi
- Kablo kılıflama
- Ev eşyası, oyuncak
- Boru, hortum, tüp, şişe, kumaş ve metal kaplamaları, rotasyonlar, kalıplama maddeleri
- Her çeşit streç ve şirink film
- Poşet, peçete için naylon torba

alanlarında kullanılır.

### 7.5. AYPE TÜKETİM

Ekstrüzyon kaplama ve film uygulamalarında AYPE ile LAYPE' nin karıştırılarak kullanılmasıyla daha iyi işlenebilirlik elde edilmesinden dolayı AYPE' ye olan talepte bir miktar azalma gözlenmiştir.

Ekstrüzyon kaplama, şişirme ile kaplama, tel ve kablo kaplama gibi geleneksel pazarda kullanılan AYPE, üstün proses kabiliyeti ve berraklığı sayesinde LAYPE' nin bu pazara daha çok girmesine direnmektedir. Nihai ürün tüketim dağılımı Şekil 3' te verimiştir.

Şekil 3: Batı Avrupa AYPE Tüketimi, 1998

AYPE için esas kullanım alanı, film uygulaması ile yaklaşık % 74'lük bir tüketim oluşturan paketleme sektörüdür. Polietilen film sektöründeki talep büyüyerek devam edecek ve LAYPE' nin AYPE ile karıştırılarak kullanılması bu büyümeyi destekleyecektir.

## **8. YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN**

Yüksek yoğunluklu polietilen kopmaya, kırılmaya ve parçalanmaya karşı direncini kaybettiği gibi bunların kalıplanması için yüksek sıcaklığa ve basınca ihtiyaç vardır.

### **8.1. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ**

YYPE, titanyum tetraklorür katalizör (Ziegler – Nata katalizörü) ve organometalik katalizörler yardımıyla 10 – 20 atm basınç ve 70 – 80 °C sıcaklıkta etilenin polimerizasyonu sonucu elde edilir. YYPE, düşük basınçla çalışan proseslerde üretilmektedir. YYPE, dallanmış yapıya sahiptir.

### **8.2. YYPE' NİN ÜRETİM PROSESİ**

YYPE üretmek için düşük basınçlı prosesler ve besleme olarak etilenle birlikte komonomer beslemesi yapılmalıdır. Şekil 2' de düşük basınçlı proseste YYPE üretimi

görülmektedir. Union Carbide' s Unipol prosesi kullanılır. Saf etilen ile 1 – butane komonomeri sıvı yataklı reaktöre beslenir. Aynı anda reaktöre katalist de beslenir. Reaktörde 100°C' de basınç 690 kPa' dan 2100 kPa' çıkar. Sıvı yataklı reaktörde reaksiyona girmeyen etilen önce kompresörle basılıp daha sonra uygun sıcaklığa gelmesi için soğutulup sisteme tekrar beslenir. Reaksiyona giren kısım reaktörden gaz olarak çıkan ürün gaz – lock odasına kurutulmak üzere alınır. Buradan çıkan ürün separatöre gelir. Separatörde, ürün nitrojen ile temizlenerek depolanmaya alınır. Reaktör içinde polimerin kalma süresi ortalama 3 – 5 sattir.

## ŞEKİL 2 : YYPE' NİN ALÇAK BASINÇ PROSESİNDE ÜRETİMİ

### 8.3. YYPE' NİN ÖZELLİKLERİ

Özgül Ağırlık	0,94 – 0,97 g/cm <sup>3</sup>
Elastiklik Modülü	0,41 – 1,24
Erime Noktası °C	127 – 137
Dayanma Gücü	21 – 38

### 8.4. KULLANIM ALANLARI

YYPE;

- Ev eşyası, oyuncak
- Ambalaj filmi
- Boru (sert boru, deterjan ve kozmetik şişesi (şeffaf olmayan)), su, gaz bidonu
- Levha, kağıt, kumaş ve metal kaplamada rotasyonel kalıplama maddeleri
- Atlet tipi poşet, Plastik poşetler, Laminasyon, File çuval
- Basınçlı su borusu, gaz ve kanalizasyon
- Su dağıtımı, kanalizasyon, sulama dağıtım şebeke boruları

alanlarında kullanılır.

### 8.5. YYPE TÜKETİM

YYPE teknolojisinde yer alan en büyük gelişme multi-stage reaktörler kullanılarak üretilen dayanıklılığı ve işlenirliği geliştiren bimodal HMW YYPE' de olmuştur. Bu türler film ve şişirmelik uygulamalarda AYPE ve LAYPE pazarından pay almakta oldukça başarılı olmuştur. Nihai ürün kullanım dağılımı Şekil 4' te verilmiştir.

Şekil 4: Batı Avrupa YYPE Tüketim

5 litreden az kapasiteli şişe imalatıyla şişirmelik uygulamalar YYPE talebinin yaklaşık %40' lık kısmına sahiptir. Bu kaplar deterjan, sıvı sabun, şampuan, süt şişesi gibi geniş kullanım yelpazesine sahiptir. Geri dönüşümlü polietilenlerin bazı alanlarda kullanımının artması 1. Kalite YYPE' nin kullanımını sınırlamasına rağmen süt ve meyve suyu için YYPE kullanmanın büyümeye devam edeceği tahmin edilmektedir.

## **9. LİNEER ALÇAK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN**

### **9.1. ÜRETİM TEKNOLOJİSİ**

Son zamanlarda alçak basınçlı otoklav ve tubular reaktörler kullanmak suretiyle LAYPE üretimi yapılmaktadır. LAYPE' nin özellikleri AYPE' den oldukça farklıdır. Gerilime dayanımı ve uzama AYPE' ne nazaran daha yüksek, darbe dayanımı daha iyidir. Isı direnci 15°C' daha yüksek, işlenmesi daha zordur. Buna karşılık berraklık, parlaklık daha kötü olup, erime gücü daha düşüktür.

LAYPE üretimi gaz fazı prosesinde gerçekleştirilir, elde edilen reçine, etilen – alfa olefin kopolimeri olup, lineer bir yapıya sahiptir. LAYPE' de dallanma olmadığından işleme

esasında makine çekim yönündeki uzaması çok fazladır. Çekim yönünde dik uzaması ise düşüktür. LAYPE otken, hekzen ve bütün ile kopolimer olarak da üretilir.

## 9.2. İŞLEME TEKNOLOJİLERİ

LAYPE işleme teknikleri ile AYPE işleme teknikleri aynı olup, LAYPE yalnız başına işlenmek istenildiğinde konvansiyonel AYPE ekstruderlarında işlenmez. Bu yüzden AYPE içinde LAYPE % 40' avaran oranlarda karıştırılarak kullanılır. LAYPE' ni tek başına işlemek için bu ürüne göre dizayn edilmiş yeni ekstruder kullanmak gerekir.

Tablo 1: AYPE ve LAYPE İşleme Teknikleri Açısından Kıyaslama

Özellik	AYPE	LAYPE
Film	En iyi	Orta
Kalıplama	Bükülebilir	Sert
Boru	Bükülebilir	Daha iyi çekme gerilimi
Tel ve Kablo	Hızlı ekstrüsiyon	Daha iyi ısı direnci
Şişirilerek Kalıplama	İyi, ön şekil	İyi, ön şekil
Ratasyon Kalıplama	İyi akış	Daha iyi akış
Toz Kalıplama	Düşük ısı, bükülebilirlik	Daha yüksek ısı gerekliliği
Ekstrüsiyon Kalıplama	Daha az göçme	Yüksek göçme
Çapraz Bağlantılı Köpüğü	Kontrolü kolay	Kontrolü zor

## 9.3. KULLANIM ALANLARI

- Film ekstrüzyon ürünleri; çöp torbaları, zirai amaçlı ağır hizmet torbaları, branda, market torbaları, tekstil ürün ambalajları
- Enjeksiyon kalıplama ürünleri; ev eşyaları, oyuncak imali, kırtasiye malzemeleri, elektronik sanayi bağlantı parçaları
- Döner kalıplama ürünleri; çeşitli büyüklükte konteynırlar, çöp bidonları, portatif kulübeler
- Şişirme ile kalıplama ürünleri; çeşitli hacimde şişeler, su kaparlı

#### 9.4. LAYPE TÜKETİM

Doğu Avrupa’ da LAYPE ihtiyacı son yıllarda hızlı bir artış göstermektedir. Özellikle AYPE’ le kullanılması ve bazı durumlarında LAYPE’ nin tercih edilmesi tüketimi artırmıştır. Nihai ürün dağılımı Şekil 5’ te verimiştir.

Şekil 5: Batı Avrupa LAYPE Tüketimi

LAYPE’ nin yaklaşık %76’ sı paketlenme-ambalaj uygulamalarında tüketilmektedir. LAYPE, film uygulamalarında hızlı bir şekilde AYPE’ nin yerini almaktadır. LAYPE’ nin üstün esneklik özellikleri, düşük sıcaklıklarda ısı etkisine karşı dayanıklılık, yüksek saflık derecesi, berraklık ve üstün optik geçirgenliği ile oldukça fazla ilgi görmektedir.