

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ GERİ DÖNÜŞÜM PET (RPET)  
POLİMERİ ESASLI CİPS VE LİF FORMUNA SAHİP  
NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Handan KILIÇ**

**Danışman  
Öğr. Gör. Dr. Demet YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2016**



© 2016 [Handan KILIÇ]

## TEZ ONAYI

**Handan KILIÇ** tarafından hazırlanan "**Nanopartikül Takviyeli Geri Dönüşüm PET (rPET) Polimeri Esaslı Cips Ve Lif Formuna Sahip Nanokompozit Üretimi Ve Karakterizasyonu**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Öğr. Gör. Dr. Demet YILMAZ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Devrim SOYASLAN**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Enstitü Müdür V. Doç.Dr.Yasin TUNCER** .....

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Handan KILIÇ**



## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji .....	4
1.2. Nanoteknolojinin Tarihçesi.....	5
1.3. Tekstil ve Nanoteknoloji .....	8
1.4. Kompozit Malzemeler .....	9
1.4.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	11
1.4.2. Kompozit malzeme üretim yöntemleri .....	11
1.5. Nanokompozitler .....	16
1.5.1. Nanokompozitlerin kullanım alanları.....	18
1.5.2. Nanokompozitlerin üretim yöntemleri .....	19
1.6. Nanopartiküller .....	21
1.6.1. Kil nanopartikülleri ve kil/polimer nanokompozitleri .....	22
1.6.2. Bor.....	26
1.6.3. Zeolit .....	32
1.6.4. Pomza .....	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	35
2.1. Polietilen tereftalat (PET) Esaslı Nanokompozitler İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar .....	35
2.2. Bor Esaslı Nanokompozitler İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar .....	40
2.3. Zeolit Esaslı Nanokompozitler İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar .....	42
3. MATERYAL VE METOT .....	46
3.1. Materyal.....	46
3.1.1. PET (Polietilenteraftalat).....	46
3.1.2. PET'in geri dönüşüm prosesleri .....	48
3.1.3. Kullanılan partiküller .....	55
3.2. Metot.....	57
3.2.1. Kurutma.....	58
3.2.2. Hammaddenin harmanlanması ve karıştırılması.....	59
3.2.3. Ekstrüzyon.....	59
3.2.4. Kompozit eldesi .....	61
3.2.5. Nanokompozit lif eldesi.....	63
3.3. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu .....	64
3.3.1. XRD (X-ışını kırınım yöntemi) .....	64
3.3.2. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) .....	65
3.3.3. TGA (Termogravimetrik analiz).....	66
3.3.4. Çekme testi .....	67
3.3.5. Ses geçirgenliği testi .....	69
3.4. Multifilamentlerin Karakterizasyonu .....	71
3.4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	71
3.4.2. İplik düzgünlüğü.....	72
3.4.3. İplik mukavemeti ve kopma uzaması.....	73

3.4.4. Kaynama sonrası çekme.....	73
3.4.5. Limit oksijen indeksi testi (LOI).....	73
3.4.6. Hava geçirgenliği testi.....	74
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	75
4.1. Nanokompozit Numunelerinin Karakterizasyonu.....	75
4.1.1. Morfolojik karakterizasyonu .....	75
4.1.2. Nanokompozit numunelerinin termal özellikleri.....	90
4.2. Kompozit Numunelerine Ait Sonuçlar.....	113
4.2.1. Çekme testi .....	113
4.2.2. Ses izolasyonu .....	114
4.3. Nanokompozit Liflerinin Karakterizasyonu.....	116
4.3.1. SEM görüntüleri.....	116
4.3.2. İplik özellikleri .....	119
4.3.3. Kaynama sonrası çekme sonuçları.....	122
4.3.4. LOI testi.....	123
4.3.5. Hava geçirgenliği.....	124
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	127
KAYNAKLAR .....	135
ÖZGEÇMİŞ.....	148

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

# NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ GERİ DÖNÜŞÜM PET (RPET) POLİMERİ ESASLI ÇİPS VE LİF FORMUNA SAHİP NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Handan KILIÇ

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Öğr. Gör. Dr. Demet YILMAZ

Günümüzde alışlagelmiş metal ve metal alaşımlarının yerini işleme kolaylığı, ekonomiklik, hafiflik, ısı kararlılık gibi üstün mekanik, elektriksel, ısı özellikler sunan kompozit malzemeler almaya başlamıştır. Bunun doğal bir sonucu olarak, kompozit malzemelerin endüstrideki önemi giderek artmakta ve istenen özelliklere sahip farklı matris ve takviye elemanları içeren kompozitler geliştirilmektedir. Polimerik nanokompozit malzemeler ise en son geliştirilen kompozit malzemeler grubunu oluşturmaktadır. Nano boyutta takviye taneciklerine sahip bu tür kompozitlerin geliştirilmesi, üretimi ve farklı alanlarda uygulanması son zamanlarda oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Öte yandan, çevrenin korunması bakımından atıkların geri kazanılması ve hammadde kaynağı olarak tekrar kullanılması için yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu konudan yola çıkarak, tez çalışmasında, geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) polimeri kullanılarak kil, bor, pomza ve zeolit gibi nanopartikül içerikli nanokompozit üretimi amaçlanmıştır.

Nanokompozit üretiminde matris elemanı olarak iki farklı forma sahip geri dönüşüm PET (kırık form ve cips form) polimerleri ve çeşitli takviye elemanları (kil, bor, zeolit, pomza) kullanılmıştır. Geri dönüşüm PET polimerleri (rPET) ve %3 oranında söz konusu partiküller homojen bir karışım elde etmek amacıyla eriyikte birleştirme yöntemiyle çift vidalı ekstrüderde bir araya getirilmiştir. Çalışmada, dört farklı (Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B) kil türü kullanılmıştır. Hazırlanan cips formuna sahip nanokompozit numunelerinin morfolojik ve termal özellikleri çeşitli metotlarla analiz edilmiş ve partiküllerin polimer yapısı içerisindeki dağılımı ile polimerin termal özelliklerindeki değişim belirlenmiştir. Tez çalışmasının devamında nanokompozit numunelerinden enjeksiyon kalıp ile kompozit numuneleri elde edilmiş ve çekme ve ses geçirgenliği testleri yapılmıştır. Tez çalışmasının son bölümünde, kil partikülleri içeren cips formuna sahip nanokompozit numunelerinden eriyikten lif çekimi metodu kullanılarak multifilament lifler elde edilmiştir. Kil partiküllerinin iplik özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla yüzey yapısı, mukavemet ve kopma uzaması özellikleri ve kaynama sonrası çekme özellikleri test edilmiştir.

Özellikle, kil partiküllerinin ipliklere yanma direnci kazandırıp kazandırmadığını değerlendirmek amacıyla ipliklerden elde edilen kumaşların limit oksijen indeksi (LOI) değerleri ile partiküllerin iplik yapısına neden olduğu değişimi belirlemek amacıyla kumaşların hava geçirgenliği özellikleri analiz edilmiştir.

Çalışma sonucunda, kil, bor, zeolit ve pomza partiküllerinin polimer matris içerisindeki dağılımının cips, kompozit, lif gibi formlara sahip nanokompozitlerin çeşitli özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. Homojen partikül dağılımı yanında kullanılan partikül türünün de nanokompozitin özelliklerini etkilediği tespit edilmiştir. Tez çalışması ile partiküllerin tekstil ürünlerine etkisi ve geri dönüşüm polietilen tereftalatın (rPET) fonksiyonel hale getirebilme imkanı konularında çeşitli bulgular elde edilmiş ve bu konuda bir bilgi altyapısı oluşturulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Nanokompozitler, nano partiküller, geri dönüşüm rPET, polyester iplik, kil, zeolit, bor.

**2016, 134 sayfa**



## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **PRODUCTION OF NANOCOMPOSITES WITH THE FORM OF CHIPS AND FIBER FROM NANOPARTICLE-REINFORCED RECYCLING PET (RPET) POLYMERS AND ANALYSIS OF THEIR PROPERTIES**

**Handan KILIÇ**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Textile Engineering**

**Supervisor: Lec. Dr. Demet YILMAZ**

Nowadays, composite materials have started to take the place of conventional metals and metal alloys with superior properties such as easy processing, affordability, lightness, superior thermal stability, mechanical, electrical, and thermal properties. As a result, the importance of the composite materials has been increasing in the industry and various composite materials comprising different matrix and reinforcement components with superior properties are being developed. In recent years, production and usage of polymeric nanocomposite materials including nano scale particles are one of the most important research field. On the other hand, with increasing environmental awareness and the requirement of environment protection, development of the methods realizing recycling and utilization of wastes as a source of secondary raw material has become essentially significant subjects. In this thesis, it was aimed to produce nanocomposites containing nano scale clay, boron, zeolite and pumice particles with recycled polyethylene terephthalate (rPET) polymer.

In the production of nanocomposites, recycled PET polymers with two different forms (broken and chips) of the matrix element and various reinforcing elements (clay, boron, zeolite, pumice) was used. rPET polymers and nanoparticles (3% weight ratio) were mixed by melt blending method in the twin-screw extruder. In the thesis, four different nanoclays (Cloisite 10A, 15A, 20A and 30B) were used. Nanocomposites samples were produced in the form of chips and morphological and thermal properties of the samples were analyzed and, the distribution of the particles in polymer structure and changes in thermal properties of the samples were evaluated. In following part of the thesis, composite samples were obtained by injection molding of nanocomposite samples and tensile and ultrasonic wave tests were done. In the last part of the thesis, multifilament fibers were spun clay-nanocomposite samples by melt spinning method. In order to determine the effect of clay particles on yarn properties, surface structure of the fibres, tensile properties and tensile properties after boiling were tested. In addition, limiting oxygen

index (LOI) was measured to study the flame properties of the fibres and air permeability was tested to analyze the effect of clay particles on fibre surface.

As a result of the thesis, it was determined that the distribution of clay, boron, zeolite and pumice particles within the polymer matrix has significant influence on the various nanocomposite properties. In addition to homogeny distribution of the particles, the type of the particles affects the nanocomposite characteristics. At the end of the present thesis, it was obtained the findings and gained experience about the production possibility of functional materials from recycled polyethylene terephthalate (rPET) polymer.

**Keywords:** Nanocomposites, nano particules, recycled rPET, poliester yarn, clay, zeolite, boron.

**2016, 134 pages**



## TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimimin ilk gününden sonuna kadar geçen sürede, her aşamada desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrübesini ve değerli zamanını benimle paylaşan, tezin oluşumunda, düzenlenmesinde ve değerlendirilmesinde her türlü katkıda bulunan danışmanım ve çok değerli hocam Sayın Öğr. Gör. Demet YILMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite eğitim hayatım boyunca emeği geçen değerli Tekstil Mühendisliği bölüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezinde, günümüz imkânlarını kullanarak, sanayide kullanılan gerçekçi bir kalıp, ürün modellenmesi ve üretimi için gerekli araç, gereç, hammadde temini ve yardımı çekinmeden sağlayan MPS Plastik Ltd. Şti. sahibi Sayın Cafer EKMEKÇİ ve çalışanlarına, Tek Kalıp Ltd. Şti. sahibi Halil İbrahim TEK ve çalışanlarına, Renkplast Plastik San. Ltd. Şti. Fabrika Müdürü Sayın Yavuz ŞAHİN ve özellikle Satış Sorumlusu Sayın Yusuf KAHRAMAN'a, laboratuvar şefi Sayın Ayşe İSMAİL ve fabrika çalışanlarına, nanopartikül içerikli lif çekimi ve özelliklerinin analizi konusunda yardım ve desteklerini esirgemeyen Korteks İplik İşletmesi'nden Sayın Mutlu SEZEN ve Sayın Onur Çelenk ve çalışanlarına çok teşekkür ederim. Ayrıca LM Mühendislik Sayın Mustafa KAPLAN' a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

4227-YL1-14 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman manevi desteklerini ve güvenlerini hissettirerek bana güç veren aileme sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her an sevgi ve desteklerini hissettiren ve yanımda olan özellikle Kübra DUYAN, İzzet KÖKEZ ve Serhan TÜMER' e teşekkür ederim.

Handan KILIÇ  
ISPARTA, 2016

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sentetik ve doğal nanoyapıların boyut olarak karşılaştırılması.....	5
Şekil 1.2. Drexler'in kitabında geçen nanomakinelerden, günümüz atomik nanoyapılarına kadar derlenen bazı önemli gelişme örnekleri .....	6
Şekil 1.3. Karbon nanotüpler .....	7
Şekil 1.4. Tipik ekstrüzyon makinesi .....	12
Şekil 1.5. Ekstrüder vidası (beslenme, sıkıştırma ve ölçme bölgesi vida).....	13
Şekil 1.6. Tek vidalı ekstruder makinesi.....	13
Şekil 1.7. Çift vidalı ekstrüderde vida gösterimi .....	14
Şekil 1.8. Çift vidalı ekstruder makinesi .....	14
Şekil 1.9. Ekstruder makinesine beslenen termoplastik granül .....	15
Şekil 1.10. Nanokompozitlerin sınıflandırılması .....	17
Şekil 1.11. Eriyikte birleştirme yöntemi.....	21
Şekil 1.12. Bentonit kili .....	22
Şekil 1.13. Montmorillonit kilinin yapısı .....	23
Şekil 1.14. Organokil sentezi .....	24
Şekil 1.15. Organokil eldesi.....	24
Şekil 1.16. Farklı tür yüzey aktif maddelerle tabakalar arası uzaklık değerinin arttırılması (a. Kısa zincirli yapı, b. Orta uzunluktaki zincir yapısı, c. Uzun zincirli yapı) .....	25
Şekil 1.17. Polimer kil nanokompozitlerin yapısı .....	26
Şekil 1.18. Kil dağılımına bağlı olarak nanokompozit yapıları .....	26
Şekil 1.19. Bazı önemli bor mineralleri (a. Kernit, b. Üleksit, c. Kolemanit, d. Pandermit (Priseit) .....	28
Şekil 1.20. Borun kristal yapısı.....	28
Şekil 1.21. Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan $H_3BO_3$ .....	31
Şekil 1.22. Klinoptilolit iskelet modeli .....	32
Şekil 3.1. PET'in molekül yapısı.....	47
Şekil 3.2. PET ambalaj ürünleri .....	49
Şekil 3.3. PET ve diğer çevresel atıklar .....	50
Şekil 3.4. Geri kazanılabilir katı atıkların dağılımı.....	52
Şekil 3.5. PET şişelerin fiziksel geri kazanımı .....	54
Şekil 3.6. Nanokompozit eldesinde takip edilen işlem basamakları .....	58
Şekil 3.7. Ekstrüder .....	60
Şekil 3.8. Ekstrüderde üretilen nanokompozit cipsler .....	61
Şekil 3.9. El enjeksiyon makinesi (a) ve el enjeksiyon kalıplamada kullanılan çelik kalıp (b) .....	62
Şekil 3.10. Üretilen numuneler.....	63
Şekil 3.11. Bruker AXS D8 advance XRD test cihazı.....	65
Şekil 3.12. DSC çalışma prensibi.....	66
Şekil 3.13. Kuvvet - uzama ( $F - \Delta l$ ) eğrisi.....	68
Şekil 3.14. Çekme deneyi test numunesi ve boyutları .....	69
Şekil 3.15. Kalibrasyon numunesi ve transdüserler (a), kalibrasyon çubuğu (b) ve bağlama jeli ve cihaz kurulumu (c).....	70
Şekil 3.16. Ultrasonik test cihazı ile ölçüm .....	71
Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü .....	72
Şekil 4.1. Geri dönüşüm PET (rPET1) ve kil katkılı nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları.....	76
Şekil 4.2. Geri dönüşüm PET (rPET2) ve kil katkılı nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları.....	77

Şekil 4.3. Geri dönüşüm PET (rPET2) ve çeşitli partikül içeren nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları.....	78
Şekil 4.4. 10A nanokili (a) ile nanokil katkıli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları .	79
Şekil 4.5. 15A (a) nanokili (a) ile nanokil katkıli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları .....	80
Şekil 4.6. 20A nanokili (a) ile nanokil katkıli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları .	82
Şekil 4.7. 30B nanokili (a) ile nanokil katkıli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları .	83
Şekil 4.8. Bor (a) ve bor içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları.....	87
Şekil 4.9. Zeolit (a) ve zeolit içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları.....	88
Şekil 4.10. Pomza (a) ve pomza içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları.....	89
Şekil 4.11. rPET1 ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri.....	93
Şekil 4.12. rPET2 ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri.....	96
Şekil 4.13. rPET2 ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri.....	101
Şekil 4.14. rPET1 polimerine ait ısı gravimetrik eğrisi .....	102
Şekil 4.15. 10A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	103
Şekil 4.16. 15A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	103
Şekil 4.17. 20A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	104
Şekil 4.18. 30B nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	104
Şekil 4.19. rPET2 polimerine ait ısı gravimetrik eğrisi .....	106
Şekil 4.20. 10A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	107
Şekil 4.21. 15A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	108
Şekil 4.22. 30B nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	108
Şekil 4.23. Bor katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	111
Şekil 4.24. Zeolit katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi.....	111
Şekil 4.25. Pomza katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi .....	112
Şekil 4.26. Nanokil katkıli rPET1 nanokompozitlere ait ısı gravimetrik eğrisi .....	112
Şekil 4.27. Çeşitli partikülleriçeren rPET2 nanokompozitlere ait ısı gravimetrik eğrisi .....	113
Şekil 4.28. Çekme testi için hazırlanan rPET2 (a) ve rPET2+20A (b) kompozit numuneleri.....	114
Şekil 4.29. Çekme testi için hazırlanan rPET2 (a), rPET2+bor (b) ve rPET2+pomza (c) kompozit numuneleri.....	114
Şekil 4.30. Kil katkıli nanokompozite ait ses iletkenliği diyagramı .....	115
Şekil 4.31. Bor katkıli nanokompozite ait ses iletkenliği diyagramı .....	115
Şekil 4.32. Pomza katkıli nanokompozite ait ses iletkenliği diyagramı .....	116
Şekil 4.33. Kil katkıli kompozit filamentlerin SEM görüntüleri (2.00 KX) .....	117
Şekil 4.34. Şekil 4.33. Devam .....	118

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	47
Çizelge 3.2. Atık uzaklaştırma teknolojilerinin maliyetleri.....	53
Çizelge 3.3. Organo killerin özellikleri.....	56
Çizelge 3.4. Çekme testi için numune boyutları.....	69
Çizelge 4.1. Nanokil ve kil katkılı numunelere ait XRD eğrilerine ait sonuçlar.....	84
Çizelge 4.2. Çeşitli partiküller ile nanokompozit numunelerine ait XRD sonuçları.....	89
Çizelge 4.3. rPET1 ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları.....	92
Çizelge 4.4. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları.....	94
Çizelge 4.5. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları.....	100
Çizelge 4.6. rPET1 ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	102
Çizelge 4.7. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	106
Çizelge 4.8. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	110
Çizelge 4.9. rPET1 ve kil içerikli rPET1 kompozit liflere ait iplik özellikleri.....	119
Çizelge 4.10. rPET1 ve kil içerikli rPET1 kompozit liflere ait kaynama sonrası çekme sonuçları.....	123
Çizelge 4.11. rPET ve kil içerikli rPET kompozit liflere ait LOI test sonuçları.....	124
Çizelge 4.12. rPET1 ve kil içerikli rPET kompozit liflere ait örme kumaşların hava geçirgenliği sonuçları.....	125
Çizelge 4.13. Hava geçirgenliği değerlerine ait ANOVA test sonuçları.....	125

## 1. GİRİŞ

Artan çevresel sorunlar ve ekonomik gereklilik, atıkların geri kazanımını ve bununla ilgili teknolojilerin gelişimini zorunlu kılmaktadır.

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de toprağa gömülerek veya depolanarak bertaraf edilmeye çalışılan polietilen tereftalat (PET) esaslı plastik atıklar, doğada çürümeden, çözünmeden çok uzun süre (3000 yıla kadar) kalabilmektedir. Doğal kaynakların sınırsız olmadığı göz önüne alınırsa, tüm bu atıkların doğa tarafından parçalanması mümkün değildir. Öte yandan, petrol esaslı tekstil liflerinin üretim maliyetinin önemli bir bölümünü hammadde maliyetleri oluşturmaktadır. Pamuktan sonra tekstil ürünlerinin üretiminde en fazla kullanılan lif olarak polyester lifi gelmektedir. Polyester lifinin üretimi esnasında tüm maliyetlerin yaklaşık olarak % 75'ini hammadde maliyetleri oluşturmaktadır (Altun ve Ulcay, 2003). Değerlendirilebilir atıkların depolama alanlarına gömülmesi yerine bu atıklardan ikincil hammadde elde edilmesi; hem endüstrinin hammadde ihtiyacını azaltmakta hem de ekonomiye katkı sağlamaktadır. Genelde termoplastik esaslı polimerler; tekrar kullanıma uygun malzemeler olduğundan, sınırlı doğal kaynaklara bağımlılığımızı azaltabilecek malzemeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle, yeniden değerlendirilme imkânı olan atıkların çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden geçirilerek, ikincil hammaddeye dönüştürülerek tekrar üretim sürecine dâhil edilmesi amacıyla geri dönüşüm yapılmaktadır. PET, günümüzde mekanik ve kimyasal yöntemlerle ve modern tesislerde geri dönüştürülebilmektedir.

Gerek ekonomik gerekse de ekolojik açıdan avantajlar sunan geri dönüşüm işleminin yaygınlaşabilmesi, geri dönüşüm ürünlerinin tüketicilere özendirilmesi ve farklı pek çok alanda geri dönüşüm PET ürünlerinin üretim ve kullanımı ile mümkün gözükmektedir.

Bu nedenle bu tez çalışmasında, geri dönüşüm PET (rPET) polimeri kullanılarak kil, bor, pomza ve zeolit gibi çeşitli partiküller içeren kompozit malzemelerin

üretimi ve elde edilen bu malzemelerin morfolojik, termal özellikleri başta olmak üzere çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Tekstil uygulamalarında gerekli kullanım fonksiyonlarının sağlanması, mevcut tekstil malzemelerinin modifikasyonu veya yeni geliştirilen tekstil malzemeleri ile gerçekleştirilmektedir. Tekstil liflerinin özelliklerinin geliştirilmesi konusu ile ilgili araştırmalar, halen artarak sürmektedir. Doğal ve sentetik tekstil liflerinin modifikasyonu, üretim sırasında ve üretim sonrasında yapılabilmektedir. Günümüzde özellikle sentetik liflerin modifikasyonu, araştırmacıların ve tekstil sektörünün daha çok ilgisini çekmektedir. Yapay liflerin modifikasyonu üretim sırasında işlem koşullarında değişikliğe gitmek, lif kesit şekillerini değiştirmek ve polimerlerin içerisine çeşitli oranlarda dolgu maddeleri eklemek sureti ile gerçekleştirilebilirken, üretim sonrasında ise lif yüzeyine çeşitli bitim apreleri uygulamak veya lifi kaplamak şeklinde olabilmektedir. Bu uygulamalar ve modifikasyonlar sonucunda farklı fonksiyonlara sahip lifler elde edilebilmektedir. Bu lifler, geleneksel kumaşlara ilave özellikler kazandırdıkları gibi yeni tekstil yapılarının tasarımında ve pazarlanmasında da önemli rol oynamaktadırlar.

Lifler, filmler ve kompozitler gibi polimerik malzemeleri organik veya inorganik küçük partiküller ile birleştirmek, bu ürünlerin dezavantajlarını gidermek ve/veya ürünlere yeni fonksiyonlar sağlamak için kullanılan metotlardan birisidir. Üretim sırasında polimer madde içerisine katılan çeşitli boyut ve oranlardaki yardımcı maddeler nihai ürünün; renk, mukavemet, parlaklık, kir ve su iticilik, iletkenlik, güç tutuşurluk, UV dayanımı gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmekte ve ürünün kullanım anındaki performanslarını belirlemektedir. Bu nedenle, günümüzde kimyasal tekstil liflerinin üretimleri sırasında polimer madde içerisine katılan çeşitli boyut ve oranlardaki inorganik ve organik partiküller ile yapılan çalışmaların sayısı da artmaktadır. Bu çalışmaların paralelinde nano-teknolojideki gelişmeler, nano-sistemler ve nano-malzemeler gibi daha efektif materyallerin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Tekstil malzemelerini modifiye etmede kullanılan partikül büyüklüklerinin azalması ile birim hacimdeki toplam yüzey alanları genişlemiş, böylece nano-



partiküllerin konvansiyonel malzemelere göre etkileri artmıştır (Erdem vd., 2008)

Tekstil materyallerini nano-malzemeler ile modifiye etmek için iki temel metot kullanılmaktadır. İlkinde nano-malzemeler tekstil lifleri içerisine üretim sırasında ilave edilmekte, ikincisinde ise nano-malzemeler bitim işlemleri sırasında tekstil malzemeleri yüzeyine uygulanmaktadır. Bitim işlemleri ile yapılan modifikasyon, geçici etki sağlamakta ve yıkama, aşınma gibi işlemler ile fonksiyonlar kaybedilmektedir. Ancak liflerin içerisine katılan nano-malzemeler, yüksek yüzey enerjileri nedeni ile liflere daha çok bağlanmakta ve fonksiyonun dayanımını arttırmaktadır. Polimer esaslı tekstil malzemelerinin modifikasyonunda farklı amaçlara yönelik çeşitli nano malzemeler kullanılabilir. Nano-malzemelerin kimyasal lif üretimi sırasında çeşitli yöntemler ile polimer madde içerisine karıştırılması ile "nano-kompozit" lifler olarak adlandırılan lifler elde edilmektedir. Nano-kompozit lifler, polimer ve en az bir boyutu 100 nm'den küçük olan nano-boyutlu dolgu malzemelerinin birleşimi olan lifler olarak tanımlanmışlardır (Erdem vd., 2008).

Günümüzde, kil başta olmak üzere bor ve zeolit gibi malzemeler yanmaya direnç, suyu absorplayabilme, hafiflik, gözenekli yapı gibi çeşitli özelliklerinden dolayı çeşitli ürünlerde kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da, söz konusu malzemeleri içeren tekstil yapılarının üretimi ve bazı özelliklerinin analizi amaçlanmıştır. Tez çalışması sonucunda elde edilen bulgu ve gözlemlerin, geri dönüşüm ürün, tekstil liflerinin modifikasyonu gibi konulardaki çaba ve çalışmalara katkı sağlayacağına inanılmaktadır. Öte yandan, geri dönüşüm polyester lifleri birincil-saf polyester liflerine kıyasla daha ucuzdur. Dolayısıyla, geri dönüşüm liflerden elde edilecek ve birincil lifler ile karşılaştırılabilecek özelliklere sahip ürünlerin üretimi, gerek ikincil bir kaynağın değerlendirilmesi gerekse de daha ucuz bir hammadde kaynağı ile daha fazla kar elde edilmesine de olanak sağlayacaktır.

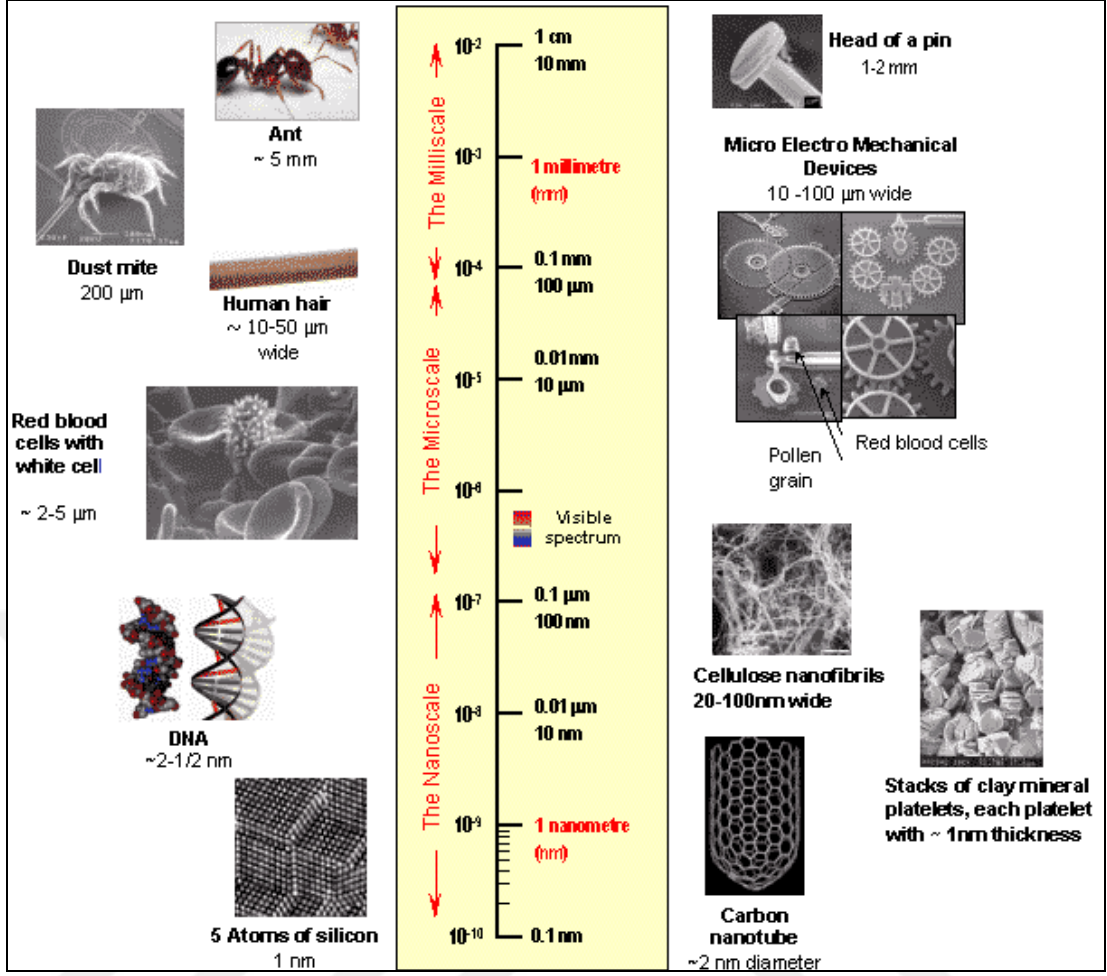
## 1.1. Nanoteknoloji

Teknoloji, insanlık tarihi ile başlamıştır. İki milyon yıl önce silah, araç ve gereçlerin yapılmaya başlandığı taş devri ile başlayan teknoloji devrimi, bronz ve demir çağlarının ardından 1750-1830 yılları arasında insan ve hayvan gücünün çok üstünde işler yapabilen buhar gücünün egemenliği ile özdeşleşen endüstri devrimi ile büyük bir ivme kazanmıştır. 2000'li yıllarda ise teknoloji büyük ölçüde bilgi yoğun yapılara dönüşmüştür (Kiper, 2004).

Bilim ve teknolojide meydana getirilen gelişmelere gün geçmeden yenileri eklenmektedir. Sağlık alanından malzemeye hatta bilişim dünyasına kadar her alanda yenilik, yeni ürün ortaya koyma prensibi artık her sektöre hâkim bir anlayış halini almaktadır. Bu yeni teknolojiler nanoteknoloji, biyoteknoloji ve mikroteknoloji uygulama teknolojileri olup, ekonomik büyümenin gelecekteki motorları olacaklarına kesin gözüyle bakılmaktadır (Aybarç, 2007).

Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Bir başka ifade ile çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, oluşturulması ve manipüle edilmesi olarak tanımlanmaktadır (Balcı, 2006).

“Nano-” ön eki Yunanca nanos kelimesinden gelmektedir ve “cüce” demektir (Keiper, 2003). “Nano” sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse, ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Başka bir şekilde ifade edilecek olursa, bir nanometre içine yalnızca 2-3 atom dizilebilmekte ve yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturmaktadır (Çıracı, 2005). Nanoteknoloji de bu bağlamda “çok küçük maddelerin teknolojisi” olmaktadır (Özdoğan vd., 2006).



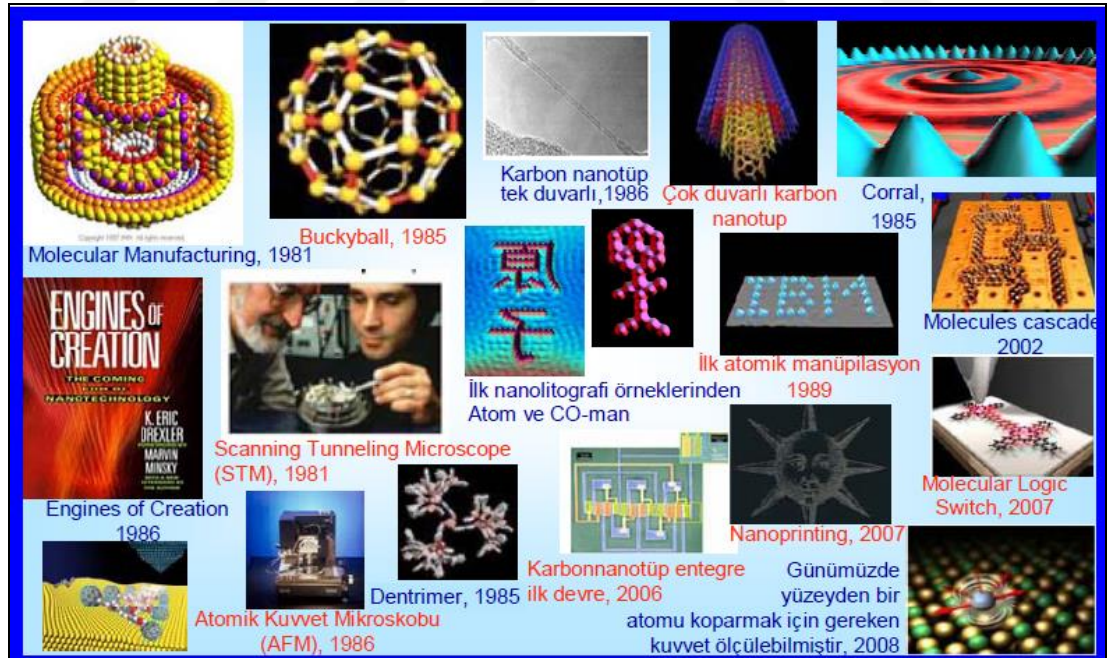
Şekil 1.1. Sentetik ve doğal nanoyapıların boyut olarak karşılaştırılması (Benli, 2009)

## 1.2. Nanoteknolojinin Tarihçesi

Nano terimi, Eski Yunanca'da bodur anlamına gelen "nanos" kelimesinden türese de 21. yüzyılın "Nanoteknoloji Çağı" olarak isimlendirilmesinde kabul edilen başlangıç tarihi, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın, 29 Aralık 1959 yılında, Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık toplantısında, verdiği ünlü konuşmasıdır (Feynman, 1959). Bu tarihi konuşmasında Feynman, "Atlarda kullanacak daha çok oda var" sözü ile nanoteknolojiden isim olarak hiç bahsetmeden ortaya koyduğu yaklaşımı ile yeni bir çığır açmıştır. Feynman konuşmasında nanoteknolojik üretilere dikkat çekerek "Brittanica ansiklopedisinin 24 cildini bir toplu iğnenin başına niçin yazamayacağımızı" sorgulayarak, "vurgulamak

istediğim şey; bir şeyleri küçük ölçekte manipüle etmek ve kontrol etmektir” diyerek, nanoteknoloji kavramını ve uygulamalarını ilk kez ortaya çıkarmıştır (Menceloğlu ve Kırca, 2008).

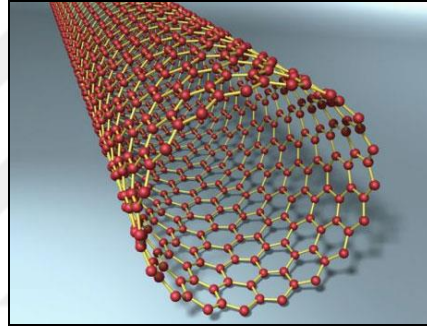
Atom ve moleküllerle oynayarak nano boyutta moleküler üretimden bahseden ve çalışmalarını Feynman’ın görüşlerine dayandıran bir diğer fizikçi, Eric Drexler’dir. Drexler, moleküler imalata ait temel fikirlerini 1980 yılında yayınlanan “moleküler imalata yönelik protein tasarımı” isimli makalesinde ortaya koymuştur. 1981’de yayınlanan “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology” isimli kitabında moleküler yapılardan makinelere geçişi vurgularken, “atom ve moleküllerin kendiliğinden düzenlenen (self-assembly) mekanizmalar gibi davranarak nanoboyutta üretim görevlerini yerine getirecekleri” iddiasını belirtmiştir. Böylece, aşağıdan yukarıya teknolojilerin kullanımı ile nanomalzemelerin üretimi günümüzde nanoteknolojik çalışmalarda önemli bir alan haline gelmiştir (Menceloğlu ve Kırca, 2008; Drexler, 1992).



Şekil 1.2. Drexler’in kitabında geçen nanomakinelerden, günümüz atomik nanoyapılarına kadar derlenen bazı önemli gelişme örnekleri (Benli, 2009)

1981 yılında IBM'deki araştırmacılar tarafından üretilen Scanning Tunneling Microscope (STM) mikroskobu, 1986 yılında araştırmacılarına Nobel fizik ödölünü kazandırmıştır. 1980'li yıllarda taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (ATM) ve taramalı yakın alan mikroskobu (NFM) gibi cihazlar geliştirilerek nano ölçeğinde ölçüm ve modelleme yapılması mümkün kılınmıştır.

1990'lı yılların başında Rice Üniversitesi'nde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar, 60 karbon atomunun simetrik şekilde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki fullerene moleküllerini geliştirmişlerdir. Bu çalışmadan bir yıl sonra NEC firması araştırmacıları, Sumio Lijima nano tüpleri keşfetmiştir.



şekil 1.3.Karbon nanotüpler (Anonim, 2010)

1999 yılında ABD'de Bill Clinton hükümeti, nano teknolojik araştırma ve geliştirme çalışmalarını desteklemek ve bu çalışmalarını hızlandırmak amacıyla ilk resmi hükümet programını Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlatmıştır.

2001 yılında Avrupa Birliği, çevre programına nano teknolojik çalışmalarını da dâhil etmiştir. Japonya, Tayvan, Çin, İsrail, Norveç, İsviçre, Singapur, Rusya ve İrlanda gibi ülkeler benzer programlar başlatarak, 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çaba harcamışlardır (Özdoğan vd., 2006).

Günümüzde nano bilim ve nanoteknolojideki araştırma çabaları, çok çeşitli alanlarda sürdürölmektedir. Son zamanlarda nano boyutlarda ortaya çıkan

çeşitli kuantum olaylar, ısı ve elektriğin kuantumlaşması, spine bağlı elektron taşınması, faz tutarlılığı, kararlılık ve denge dışı fiziksel olaylar çok sayıda kurumsal ve deneysel çalışmalara konu olmuştur (Çıracı, 2005).

### 1.3. Tekstil ve Nanoteknoloji

Beslenme ve barınma ihtiyaçları ile birlikte giyim, insan hayatının en önemli temel ihtiyacıdır. Dünyada turizm ve enformasyon sektörlerinden sonra gelen ve üçüncü sektör olan tekstil sektöründe rekabet edebilmek, dünya ticaretine, sanayi, tüketici ve perakende eğilimlerine ve teknolojiye bağlıdır. Tekstilde nanoteknoloji uygulamaları, “nano-tekstiller” olarak adlandırılmaktadır (OİK, 2001). Nano-tekstil tanımı, nanoteknoloji uygulamaları sonucu elde edilen tüm tekstil yüzeylerini ifade etmektedir (Güneşoğlu, 2006).

Nanoteknoloji ve nanomalzemeleri uygun koşul ve miktarlarda kullanarak tekstil ürünlerine çeşitli işlevlerin kazandırılması ve bu ürünlerin fonksiyonel hale getirilmesi mümkündür (Dağ, 2006). Bu işlevler, şu şekilde sıralanabilir:

- Mekanik, kimyasal, fotokimyasal veya termal bozunmalara karşı dayanıklılığın artırılması,
- Su, yağ ve kirlenmeye karşı iticiliğin geliştirilmesi,
- Mor ötesinden kızıl ötesine kadar elektromanyetik dalgayı soğurma ve yansıtma özelliğinin değiştirilebilmesi,
- Anti statik ve elektromanyetik koruyucu etkiler için elektrik iletkenliğinin geliştirilmesi,
- Aktif ajanların tutulabilmeleri (hareketsizleştirme) ve kontrollü salınımları,
- Buruşmazlıktır.

Söz konusu özelliklere sahip tekstil ürünleri “akıllı tekstiller” olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde, akıllı tekstil ürünlerinin bazıları ticarileşmiştir. Pazarlaması yapılan akıllı tekstil ürünlerinin bazıları, iklim kontrolü yapabilen giysiler, insana koruma sağlayan giysiler, kan dolaşımını artıran çoraplar,

bakteri üretmeyen tişörtler, leke tutmayan elbiselerdir. Daha önceleri ordudaki özel birlikler ve bazı spor dallarındaki profesyonel sporcular için gerekli ihtiyaçları karşılayacak, özel giysilerinde kullanılan akıllı kumaşlar, artık hazır giyim markalarının ürünlerinde de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Balci, 2006).

#### **1.4. Kompozit Malzemeler**

Tanım olarak kompozit malzemeler; “dizayn amacına uygun olarak (ısı, mekanik, fiziksel, işletme vb.) istenilen bir veya birden fazla özelliği içeren, bileşenlerin bir araya makro ve/veya mikro olarak getirilmesi ile oluşturulan, istenen özellikleri baskın, istenmeyen özelliklerin yok edilmesini sağlayan malzemelere” verilen genel addır.

Bir başka tanımlamayla; iki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla, makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere “Kompozit Malzeme” denir. Ortaya çıkan malzeme; çoğu zaman kendisini meydana getiren malzemelerden dayanım, tokluk, elastiklik gibi özellikleriyle daha nitelikli hale gelebilmektedir (Karagöz, 2008).

Kompozit malzemeler matris (ana) malzeme ile katkı malzemelerinden oluşmaktadır. Genel olarak takviye malzemesi taşıyıcı, matris faz ise onu bir arada tutmaya ve desteklemeye yaramaktadır. Genel olarak matrisin görevi yapıyı bir arada tutmak, çevresel etkilerden korumak ve yükü eşit dağıtmaktır. Bir matris malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra katkı malzemelerini sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir (Karagöz, 2008).

Kompozit malzemelerin, gıdadan sanayiye bir çok alanda kullanımı artmaktadır. Ayrıca metal malzemelere tercih edilmelerinin nedeni de ağırlık olarak % 25'lere ulaşan miktarda malzeme tasarrufu sağlamalarıdır. Bununla birlikte

aşağıda sıralanan avantajlar bu malzemelere olan talebin nedenlerini göstermektedir.

Kompozit malzemelerin avantajları şöyle sıralanabilmektedir.

- Yüksek mukavemet: Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemeti birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca, kalıplama özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilmektedir.
- Kolay şekillendirebilme: Büyük ve kompleks parçalar tek işlemlerle bir parça halinde kalıplanabilmektedir. Bu da, malzeme ve işçilikten kazanç sağlamaktadır.
- Elektriksel özellikler: Uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilmektedir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında, kompozitler iyi bir iletken malzemesi olarak kullanılabilir.
- Korozyona ve kimyasal etkilere karşı mukavemet: Kompozitler, hava etkilerinden, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmemektedir. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler, kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır.
- Isıya ve ateşe dayanıklılığı: Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Bütün bu olumlu yanların dışında kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir.
- Kompozit malzemeler, değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler göstermektedirler. Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterebilmektedir.
- Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilememektedir (Deniz, 2012).



### **1.4.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması**

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olamamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkün olmaktadır.

Bunlar:

- a) Elyafli Kompozitler
- b) Parçacıklı Kompozitler
- c) Tabakalı Kompozitler
- d) Karma Kompozitlerdir.

### **1.4.2. Kompozit malzeme üretim yöntemleri**

İstenilen özelliklerde ve biçimde kompozit malzeme üretimi için birçok yöntem bulunmaktadır. Başlıca yöntemler şunlardır:

- Ekstrüzyon yöntemi
- Enjeksiyon yöntemi
- Elle yatırma (hand lay-up) yöntemi
- Püskürtme (spray-up) yöntemi
- Elyaf sarma (filament winding) yöntemi
- Profil çekme / pultrüzyon (pultrusion) yöntemi
- Hazır kalıplama / compression molding yöntemi
- Vakum bonding / vakum bagging yöntemi
- Otoklav / autoclave bonding olarak sıralanabilmektedir.

Bu yöntemler içerisinde, özellikle tez çalışmasında da kullanılan ekstrüzyon ve enjeksiyon yöntemleri aşağıda açıklanmaktadır.

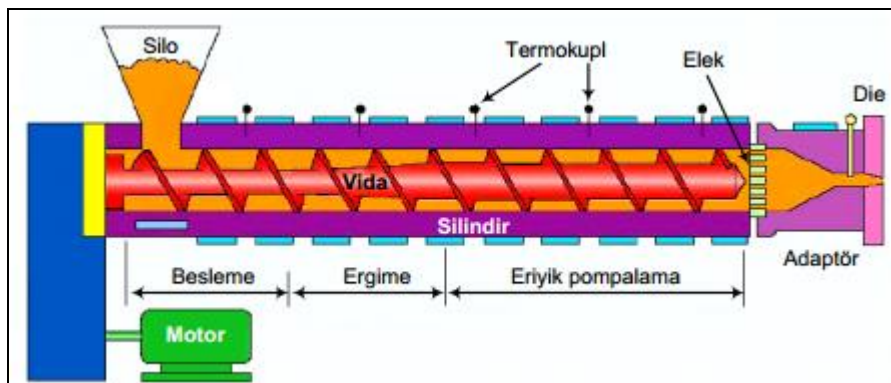
#### **1.4.2.1. Ekstrüzyon yöntemi**

Ekstrüzyon yöntemi, uzunlukları belli olmayan, fakat kesitleri sabit olan levha, film, boru, çubuk gibi yarı mamullerin işlendiği bir plastik işleme prosesidir. Ekstrüzyon yönteminde, ekstrüder kullanılmaktadır. Tek başına bir ekstrüder

tam bir plastik işleme makinesi değildir. Fakat erimiş plastik tedarikinde birinci makine durumundadır.

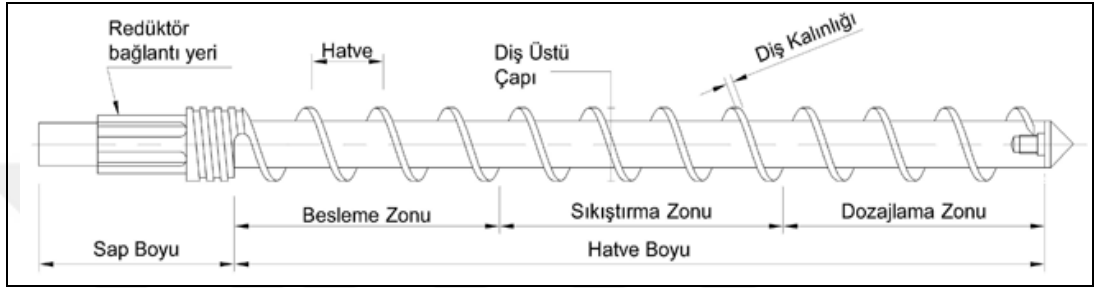
Ekstrüzyon yönteminde, işlemin esasını ekstrüder oluşturmaktadır (Şekil 1.4). Ekstrüder kelime olarak “vida baskısı” anlamına gelmektedir. Ekstrüder, çeşitli bölümlere sahip olan bir işleme prosesidir ve ekstruderlerde asıl amaç homojen karışım sağlamak ve eritmektir. Öncelikle toz veya granül haldeki madde veya “reçine” bir hopper (silo veya huni) yardımıyla ısıtılan bir ocağa beslenmektedir. Beslenen toz/granül, uygulanan vida baskısı ile birlikte ısıtma silindrine doğru gelmektedir. Aynı zamanda ekstrüzyon vidası ile ileri itilirken aldığı ısı ve sürtünme sonucu yumuşamakta ve erimekte. Burada ısınma ve yumuşama göstererek vida kısmından ilerleyen eriyik madde, ekstrüder çıkışına bağlanmış olan bir kalıba beslenmektedir. Silindir ucunda belli miktar depolanan eriyik kalıptan geçmeye zorlanmaktadır. İşlem bu şekilde devam etmektedir. Kalıba basılan ergimiş plastik, soğuyup sertleştikten sonra kalıp açılmakta ve malzeme çıkarılmaktadır. Kalıptan çıkan ürün, kalıbın şeklini almaktadır.

Ekstrüderlerde farklı ısı bölgeleri, ısı kontrol panelleri, ölçü kontrolü, filtre veya süzgeç gibi sistemler bulunmaktadır. Böylece ölçü kontrolü ve uzunluk ayarı yapılarak istenilen uzunlukta kesilebilmektedir. Son olarak konveyör veya başka bir sistemle ürün uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 1.4. Tipik ekstrüzyon makinesi

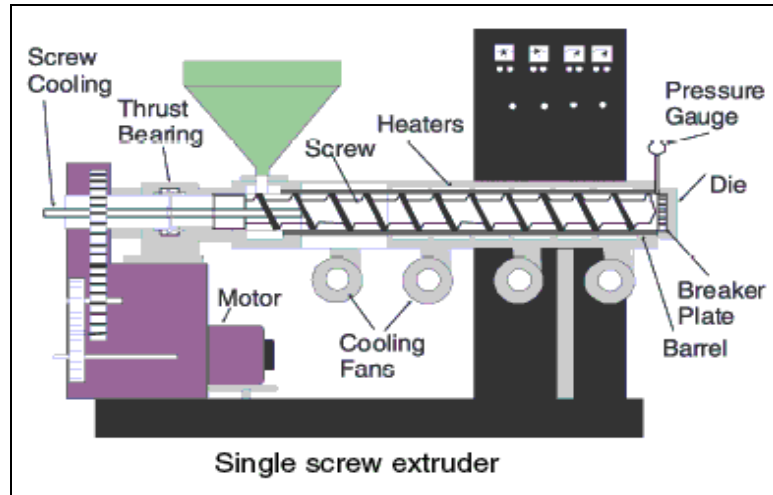
Ekstrüderde işlenecek malzemenin düzenli olarak beslenmesini huni sağlamaktadır. Malzemelerin serbestçe akma eğilimini önlemek için huniler genellikle bir konveyör veya karıştırıcı ile birlikte kombine edilmektedirler. Plastiğin beslenmesi, taşınması, eritilmesi ve homojenleştirilmesi gibi birçok işlevi, vida yerine getirmektedir. Çeşitli türlerde vidalar kullanılmaktadır. En çok kullanılan üç bölgeli vidadır (Şekil 1.5). Bu vidada besleme, sıkıştırma ve ölçme bölgeleri bulunmaktadır.



Şekil 1.5. Ekstrüder vidası (beslenme, sıkıştırma ve ölçme bölgeli vida)

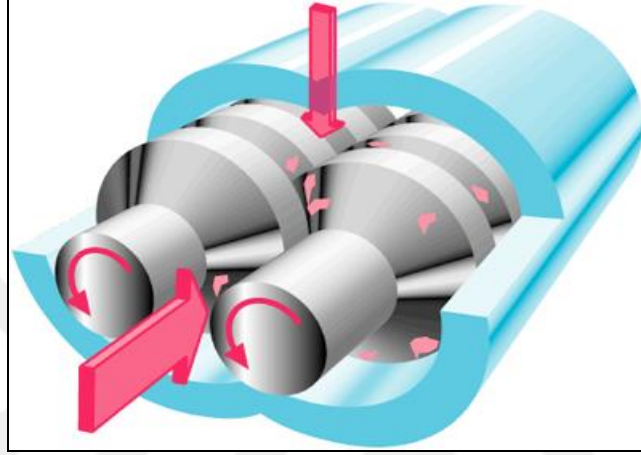
Vidanın yatakladığı, rezistansları üzerinde taşıyan makine elemanı silindirdir. Silindir tasarımına göre iki tür ekstrüder bulunmaktadır. Bunlar:

- Tek vidalı ekstrüderler (Şekil 1.6)
- Çift vidalı ekstrüderler (Şekil 1.8)



Şekil 1.6. Tek vidalı ekstruder makinesi

Tek vidalıya kıyasla, çift vidalı ekstrüderler homojen bir karışımın istenildiği durumlarda kullanılmaktadır. Çift vidalı ekstrüderlerde malzemenin iletimi, vida ve silindir arasındaki temas sürtünmesi ile gerçekleşmektedir. Sekiz rakamı şekline benzer bir kesite sahip olan silindir, geçitler arasında kapalı hücreler oluşturacak formda düzenlenmiştir (Şekil 1.7). Malzeme, vidanın ucuna yakın bir yerde sürtünme ile eritilmektedir.



Şekil 1.7. Çift vidalı ekstrüderde vida gösterimi



Şekil 1.8. Çift vidalı ekstruder makinesi

Ürünün soğutma ve vakumlaması, bir vakum pompası ve bir soğutma pompası yardımı ile yapılmaktadır. Makinede işlenip kalıp ve kalibreden geçen ürünü çekerek kesime hazırlayan sistemdir. Ürün bir palet sistemi yardımıyla çekilmektedir.

#### 1.4.2.2. Enjeksiyon yöntemi

Enjeksiyon (içtimli) kalıplama, termoplastik bir plastiğin ısıtılmış bir cihaz silindirin lülesinden kapalı bir kalıba basınç uygulanarak enjekte edilmesi ile yapılan bir işlemdir

Bu yöntemde, termoplastik granül üst kısımdaki besleme bölümünden atılarak beslenmektedir (Şekil 1.9). İçerideki burgulu piston dönerek hareket etmekte ve bu hareket sırasında granüller ısıtma kuşaklarına doğru itilmektedir. Böylece, malzeme eritmektedir. Daha sonra bu ergitilmiş granüller eriyik halindeyken soğuk olan kalıba piston yardımıyla itilerek kalıp ergimiş granüller tarafından doldurulmuş olmaktadır. Kalıp, soğuk olduğu için ergimiş olan granüller hemen donarak kalıbın şeklini almaktadır.



Şekil 1.9. Ekstruder makinesine beslenen termoplastik granül

Diğer bir deyişle, huni biçimindeki depoya, tanecik halindeki plastik hammadde beslenmektedir. Huninin alt kısmından, vidalı mil üzerine inen plastik tanecikler, helisel vidalı milin dönüş hareketi ile enjeksiyon memesine doğru sürüklenmektedir. Vidalı mil silindirin dışında, çepeçevre bulunan ısıtıcılar, sürüklenen plastik hammaddeyi istenilen sıcaklığa getirmektedir. Sıcaklık, plastik maddeyi eriterek, bal kıvamında bir eriyik haline getirmektedir. Bal kıvamındaki plastik madde, enjeksiyon memesinden geçerek kapalı kalıp içerisindeki boşluğa enjekte edilmektedir. Parça kalıpta soğutulmaktadır. (Kuldaşlı,2005).

Enjeksiyon kalıplama yöntemi:

- Yüksek üretim hızında yüksek kalitede parçaların üretilebilmesi,
- İşlemin nispeten düşük olan işçilik maliyeti,
- İşlem sonucunda iyi bir yüzey elde edilmesi,
- Karmaşık şekillerin üretilebilmesi gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır.

Bu işlemin en önemli avantajlarının başında, seri imalata ve otomasyona uygunluğu gelmektedir. Oyuncaklar, otomobil parçaları, ev eşyaları, çeşitli elektronik parçaları gibi günlük hayatta karşılaştığımız plastik ürünlerin birçoğu plastik enjeksiyon yöntemi ile üretilmektedir (Tuğ, 2004).

### **1.5. Nanokompozitler**

Kompozit malzemeler, çok eski çağlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda geliştirilen ileri kompozit malzemeler bir diğer deyişle nanokompozitler, malzeme uygulamalarında bir devrim meydana getirmiştir (Şen vd., 2010).

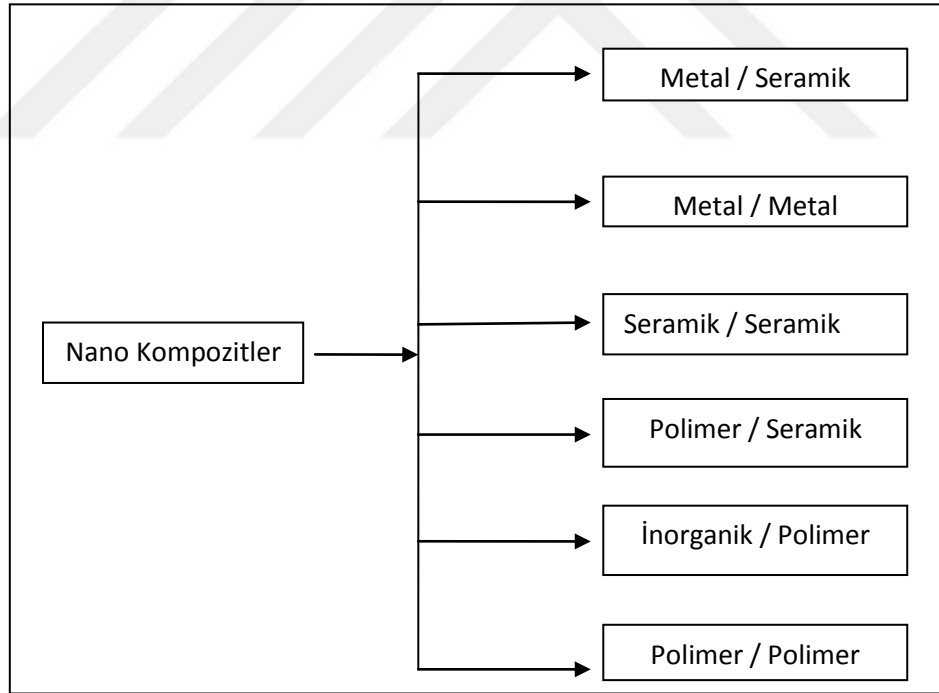
İlk nanokompozitler, modifiye edilmiş mineral ve sentetik killerle polimerlerin uygun şekilde karıştırılması ile elde edilmiştir. Ticari polimerlerin de ortaya çıkmasıyla nanokompozitler, son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu ticari malzemenin gelişiminde, iki öncü çalışma bulunmaktadır. Bunlar; Toyota firmasının naylon 6 ile montmorillonite kilini karıştırıp ürettiği nanokompozit, diğeri de Giannelis'in 1996 yılında organik çözücü kullanmadan inorganik maddeyi polimerin eriyiğine karıştırmasıdır (Benli, 2009).

Nanokompozitler, sürekli bir polimer matris içersisine dağılmış en az bir boyutta 100 nm'den küçük olan parçacıkları içeren heterofazlı yapılardır. Nanokompozitleri boyutlarına göre sınıflandırmak için nano ebatta kaç boyutu olduğuna bakılmaktadır. Nanokompozit üç boyutta da nanometrik seviyeye sahipse "isodimensional" olarak adlandırılmaktadır. Nanokompozit iki boyutta nanometrik ve diğeri boyutta daha büyük boyda ise "nanotüp ya da kil kristali"

olarak adlandırılmaktadır. Üçüncü çeşit nanokompozitler ise sadece tek boyutta nanometriktir, diğer boyutlarında yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır (Yetgin, 2007).

Nano partiküllerin sahip olduğu küçük tanecik boyutu, yüksek spesifik yüzey alanı oluşturarak, kompozit yapının mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Nanokompozitlere çok düşük yoğunlukta nano partikül eklendiğinde bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan, fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok büyük artışlar görülebilmektedir. Nanokompozitlerde polimer matrisine ya da kaplamaya katılan nano parçacıklar, yüksek sürtünme dayanımı, kolay temizlenebilme ve farklı optik performans kazandırmaktadır (Şen vd., 2010).

Nanokompozitler, kullanılan malzemelerin cinsine göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Nanokompozitlerin sınıflandırılması (Yetgin, 2007)

### 1.5.1. Nanokompozitlerin kullanım alanları

Nanokompozitlerin %80'i, otomotiv, havacılık ve paketlenme endüstrisinde kullanılmaktadır. Nanokompozit tüketimini tetikleyen faktörlerin başında, üretilen yapı elemanların ağırlığının azalması ve bu sebeple enerji tüketiminin düşmesi gelirken; iyileştirilen mukavemet ve ısıl kararlılık da etken rol oynamaktadır. Gazlı ve alkollü içecek şişeleri gibi paketlenme ürünlerinde, nanokompozit teknolojisi kullanılarak ürünlerin esnekliği, yırtılmaya ve delinmeye karşı direnci ve nem kontrolü artırılarak, raf ömürleri uzatılmaktadır.

Sağlık sektöründe kullanılan nanokompozitler, N-Izopropil akril amid proteinler, DNA, RNA gibi biyolojik moleküllerin ayrılması ve saflaştırılması ve çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla kullanılmaktadır. Protein terapisinden kontrollü ilaç salınımına, tıbbi teçhizattan protez uzuvlara kadar geniş bir alanda nanoteknolojiyi görmek mümkün olmaktadır.

Enerji endüstrisinde kullanılan polimer nanokompozitler, yenilenebilir enerji platformlarının çevreye duyarlı, daha ucuz ve daha yüksek verimlilik ile üretilmesini sağlayabilmektedir. Nanokompozitlerde görülen gelişmeler sayesinde üretilen membranlar ile yakıt hücrelerinin daha ucuz ve daha küçük üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Nano yapıda malzemelerin kullanılmasıyla üretilen yeni nesil pil teknolojilerinin de gelişmesini sağlayan polimer nanokompozitler, hem katı hem de sıvı bazlı, tekrar şarj edilebilir pillerin üretimini mümkün kılmaktadır.

Polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak bazı iletken polimerik malzemeler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, sensör, kapasitör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektro-reolojik çalışmalardır (Şen vd., 2010).



## **1.5.2. Nanokompozitlerin üretim yöntemleri**

Polimer içerisine nano taneciklerin dağıtılmasında, genel olarak dört yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

- Çözeltide karıştırma yöntemi,
- Moleküler öncü maddesinden yola çıkarak, hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri yolu ile metal ya da metal oksit yapısı oluşturma prensibine dayanan sol-gel tekniği,
- Makro-molekül zincirlerinin nano partikül üzerinde in situ graft polimerizasyonu,
- Doğrudan eriyikte birleştirme yöntemidir (Eser, 2010).

### **1.5.2.1. Çözeltide karıştırma yöntemi**

Çözeltide harmanlama ile nanokompozitlerin hazırlanması yöntemi; polimer veya polimer çözeltisi içinde nano partikülün karıştırılması ve takiben çözücünün uzaklaştırılması işlemlerinden oluşmaktadır. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, nano partikülün çözücüye karşı davranışı gibi parametreler, partikülün dispersiyonunda ve elde edilen nanokompozitin fiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Bu yöntem, nano parçacıkların polimer içerisinde dağılımı için en uygun proses olmasına karşın, diğer yöntemlere göre oldukça zor ve fazla miktarda organik çözücü gerektirdiğinden ekonomik olmaması nedeniyle fazla tercih edilmemektedir (Karabulut, 2003)

### **1.5.2.2. Sol-gel yöntemi**

Sol-gel prosesi, tozsuz cam ve seramik üretiminde uzunca bir süre kullanılmıştır (Akçay, 2006). Sol-gel prosesi, düşük sıcaklıklarda ve çözelti ortamında kimyasal tepkime yoluyla anorganik yapıların sentezlenmesidir. Bu tepkimenin en önemli özelliği, sıvı halden (çözelti veya kolloid) katı hale (iki veya çok fazlı jel) geçiş imkânı vermesidir. Sol-gel prosesinde, reaktif anorganik monomer veya oligomer oluşturacak herhangi bir başlangıç maddesi kullanılabilir (Schmidt, 1994).

### **1.5.2.3. In-situ polimerizasyonu yöntemi**

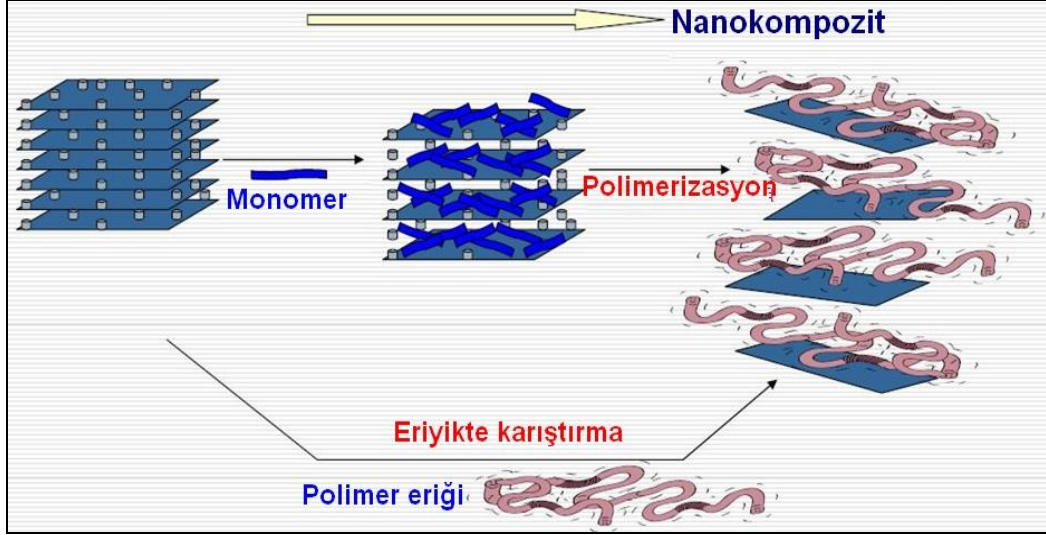
Bu yöntemde, ilk önce monomerlerin uygun ortamda ve şartlarda nano partikül tabakalarının arasına difüzyonu sağlanmaktadır. Daha sonra, nano partikül tabakaları arasındaki monomerlerin uygun reaksiyon şartlarında kimyasallar yardımıyla polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Böylece, elde edilen polimerin zincir büyüme reaksiyonları sırasında nano partikül tabakalarını zorlayarak açması ve polimer matrisi içinde katkı maddesinin dağıtılması sağlanmaktadır.

Bu yöntem, genellikle polimetil metakrilat (PMMA), polistiren (PS), poliakrilatlar gibi radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin nanokompozitlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca, kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen poliesterlerin ve halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poliamidlerin nanokompozitlerinin üretiminde de kullanılmaktadır.

In-situ polimerizasyonda en önemli nokta, dolgu maddesinin monomer içerisinde uygun şekilde dağıtılmasıdır. Bu da, genelde partikül yüzeyinin modifikasyonunu gerektirmektedir. Çünkü dağılım sıvı ortamda viskoz eriyikte olduğundan daha kolay olmasına rağmen, çökeltme süreci daha hızlıdır.

### **1.5.2.4. Eriyikte birleştirme yöntemi**

Polimerden doğrudan olarak aralanmış yapılar elde etme yollarından bir diğeri ise eriyikte harmanlama metodudur. Bu yöntemde, dolgu maddesi ekstrüzyon prosesi ile polimerle birlikte ısıtılmaktadır (Şekil 1.11). Eriyikte harmanlama yöntemi, endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uygunluğu açısından nanokompozit üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Eriyikte birleştirme yöntemi, çözünmeyen ya da polimerizasyonla nanokompoziti hazırlanamayan polimerler için de kullanılabilir. Ayrıca, bu yöntem ucuz ve çevre dostu olduğu için uygulamada en çok kullanılan nanokompozit üretim yöntemidir.



Şekil 1.11. Eriyikte birleştirme yöntemi

## 1.6. Nanopartiküller

Nano partiküller boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanmaktadır. American Society for Testing and Materials (ASTM)'ın standart tanımlamasına göre nanopartiküller, partikül boyutları iki ya da üç boyutlu olarak 1-100 nm uzunluktaki parçacıklardır. Nano boyuttaki partiküller daha geniş bir yüzey alanına sahiptir ve bu nedenle daha büyük ebatlardaki taneciklere nazaran daha yüksek verimlilik göstermektedirler (Qian ve Hinestroza, 2004). Geleneksel tekstil yöntemleri kumaş özelliklerini geçici olarak şekillendirmekte, kullanım sırasında bu özellikler zamanla azalmakta veya kaybolmaktadır. Nanopartiküller ile kumaşlara kazandırılan özellikler, daha kalıcı olmaktadır. Bu da nano partiküllerin yüzey alan/hacim oranının ve yüzey enerjilerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Göcek vd., 2006).

Mikropartiküllere kıyasla polimerik tekstil malzemesine daha homojen ve tamamen dispers formda yerleşmiş nanopartiküller, tekstil yüzeyinin çeşitli mekanik, elektrik ve optik özelliğini geliştirmektedirler. Örneğin, nanoboyuttaki kristalin piezoseramik partiküller ile işleme tabi tutulan kumaşlar, sensör haline dönüştürülebilmektedirler. Piezoseramik partiküller, mekanik kuvvetleri elektriksel sinyallerine dönüştürmektedirler. Bu tür kumaşlar cilde yakın giysi yapımında kullanıldığında, kullanıcının kalp ritmi ve atışları gibi vücut

fonksiyonlarının rahatlıkla gözlemlenmesi mümkün olmaktadır. Tekstil yüzeylerinin nano-seramik partiküllerle kaplanması yanma eğilimini azaltmaktadır (Kut ve Güneşoğlu, 2005; Özdoğan vd., 2006).

Nanopartiküller, özelliklerine göre farklı şekilde sınıflandırılmakla birlikte basit olarak şu şekilde sınıflandırılmaktadır;

1. Karbon bazlı nanopartiküller (fullerenes, çok duvarlı karbon nanotüpler vb),
2. Metal bazlı nanopartiküller (altın kolloidler, nanokabuklar, nanoçubuklar, süperparamagnetik demiroksit nanopartiküller vb),
3. Yarı iletken bazlı nanopartiküller (kuantum noktaları vb),
4. Diğer partiküller (kil, zeolit gibi organik esaslı malzemeler)'dir.

#### **1.6.1. Kil nanopartikülleri ve kil/polimer nanokompozitleri**

Kil, insanlık tarihi kadar eski, vazgeçilmez malzemelerden biri olarak sürekli yeni kullanım alanları bulmaktadır. Kili bu kadar vazgeçilmez kılan özelliklerin başında, kolay işlenebilme ve yüksek adsorpsiyon kabiliyeti sayesinde modifikasyona uygun olması gelmektedir (Benli, 2009).

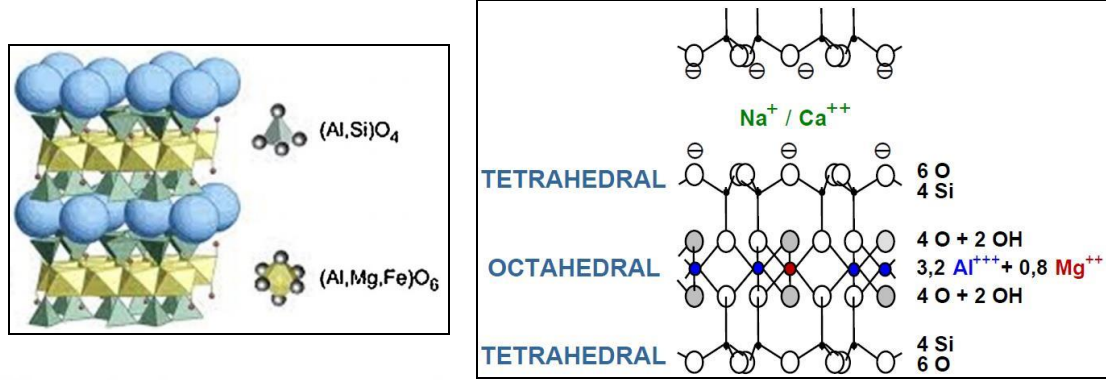
Killer, yapısal özelliklerine göre 3 ana grupta sınıflandırılmaktadırlar. Bunlar kaolin, smektit (montmorillonit) ve ilit mineralleridir.



Şekil 1.12. Bentonit kili

Kil, aslında kristal yapıları birbirinden farklı olan birkaç mineralin oluşturduğu mineral karışımının genel adıdır. Killer, tabakalı yapıya sahiptirler. Bu tabakaların, kristal yapıları tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki temel

birimden oluşmaktadır (Şekil 1.13). Kil, doğada bol miktarda bulunmaktadır. Saf olarak bulunmaları oldukça zordur. Yapısında kil mineralleri dışında en çok kalker, silis, mika ve demiroksit bulunmaktadır.



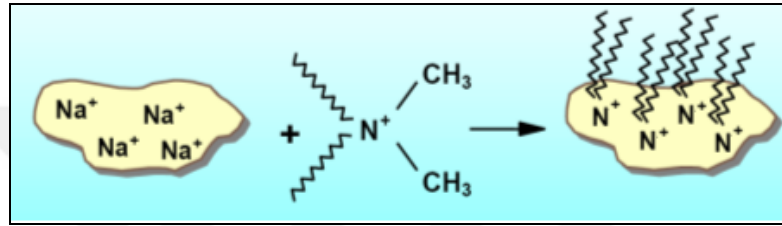
Şekil 1.13. Montmorillonit kilinin yapısı

Kil nano partikülleri veya başka bir deyişle ince nano partiküller, hidro alüminyum silikatın birkaç türünden oluşmaktadır. Nanokil parçacıkları, yüksek elektrik, ısı ve kimyasal direnç, UV dayanımı, gaz ve su geçirgenliğinde azalma ve yüksek mekanik mukavemet istenildiği durumlarda kullanılmaktadır. Örneğin, ısı yardımıyla erime ve çözünme işlemi sırasında organik absorbent veya mekanik olarak karıştırılmış nanokiller, polimer matrisine eklenerek polimer yapısının ısıl ve kimyasal stabilizesini sağlamaktadır (Celep, 2007). Nanokil içeren kompozit lifler, nano kilin yüksek termal dayanımı sebebiyle mükemmel yanma direnci göstermektedir (Güneşoğlu, 2006).

Killer, doğada tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonlarıyla bulunmaktadır ve hidrofilik yani suyu seven bir yapıdadırlar. Su fazında oldukça iyi dağılım göstermektedirler. Ancak, endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir (Çalimli, 2008). Killerin organokillere dönüşmeleri, basit bir yer değiştirme tepkimesi sonrasında gerçekleşmektedir. Uygun şartlar altında, kil mineralinin bir alkil amonyum tuzuyla yer değiştirme tepkimesi sonucunda organokil elde edilmektedir. Kullanılan yüzey aktif maddelerin yapısı, elde edilecek organokilin adsorpsiyon kapasitesi, tabakalar arası uzaklık değerini ve

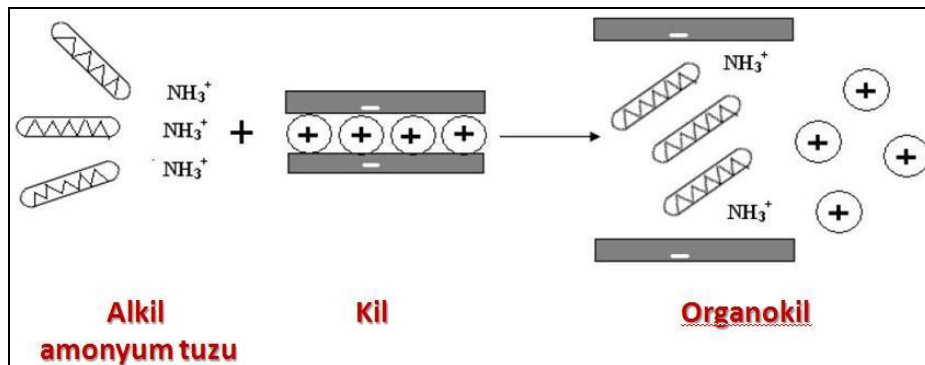
hidrofobiklik derecesini doğrudan etkilemektedir. Tepkimede kullanılacak yüzey aktif madde miktarı, her kil türü için farklıdır.

Nanokompozitlerin en çok gelişme gösteren alanlarından biri de organokillerdir (Şekil 1.14). Killerin yüzey modifikasyonları sonucu organokiller oluşmaktadır. Kil ve polimer matristen oluşan nanokompozitlerde iki bileşenin birbiri içinde homojen olarak dağılımı yanında birbiri ile uyumlu hale getirilmesi oldukça önemli bir konudur (Benli, 2009).

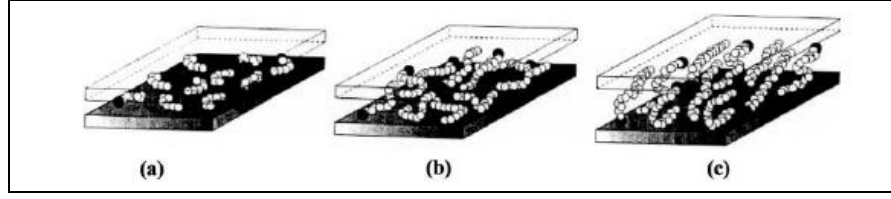


Şekil 1.14. Organokil sentezi (Çalıklı, 2008)

Organokiller, normal killere oranla daha yüksek tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir. Büyük organik moleküllerin, sodyum ve kalsiyum katyonları yerine yüzeylere tutunması sonucu tabakalar arası uzaklık artmaktadır. Bu özellik, polimer-kil nanokompozitlerin sentezi için çok büyük öneme sahiptir. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, tepkime sırasında oluşan polimerin tabakaların arasında daha rahat ilerlemesini ve kompozitin uygun bir şekilde sentezlenebilmesini sağlamaktadır (Çalıklı, 2008).



Şekil 1.15. Organokil eldesi



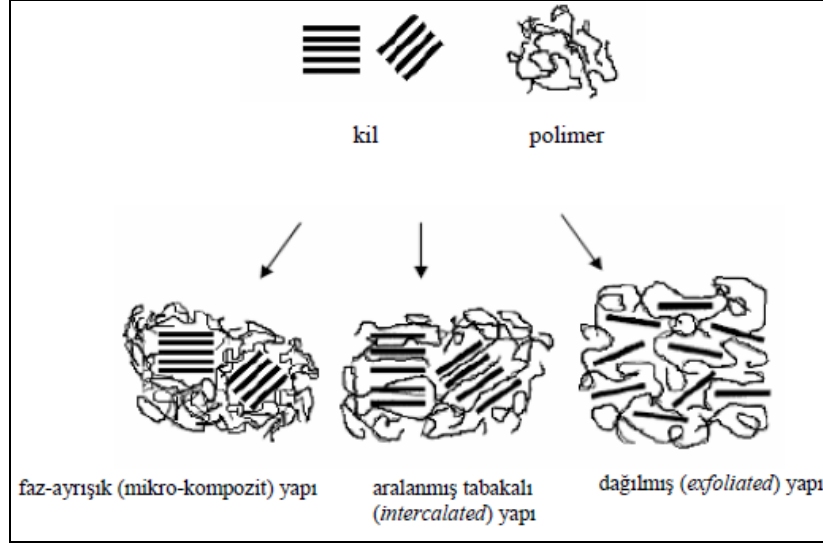
Şekil 1.16. Farklı tür yüzey aktif maddelerle tabakalar arası uzaklık değerinin artırılması (a. Kısa zincirli yapı, b. Orta uzunluktaki zincir yapısı, c. Uzun zincirli yapı)

Nanometre boyutlarındaki polimer/kil kompozitlere son zamanlarda olan ilgi, bir polimer matrise ilave edilen az miktardaki kilin sağladığı fiziksel özelliklerdeki iyileşmeden kaynaklanmaktadır (Akçay, 2006).

Nanokil kompozitlerde, dolgu maddesi olarak genellikle montmorillonit ya da smektit tipi tabakalı kil mineralleri kullanılmaktadır. Endüstriyel kil minerallerinden birisi olan montmorillonit, seramik, kâğıt, çimento, kimya gibi pek çok alanlarda önemli işlevler göstermektedir. Bunlar arasında, yağların filtrasyonu, suların berraklaştırılması ve kötü kokuların giderilmesinde aktive edilmiş montmorillonit son yıllarda önemi gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır (Akın ve Çelik, 1995).

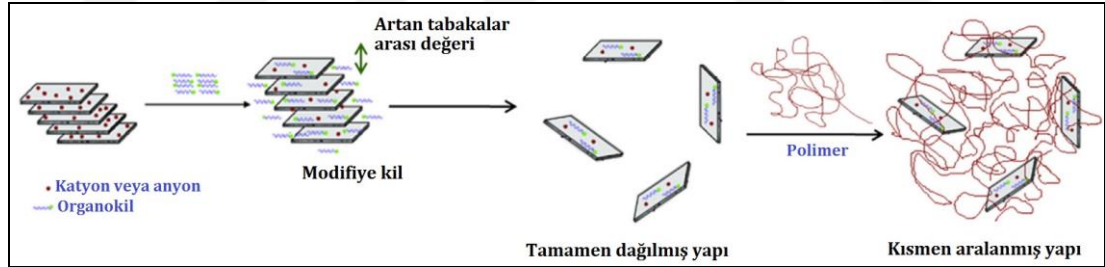
Nanokompozit üretimindeki en önemli nokta, polimer-kil uyumluluğunun sağlanmasıdır. Bu nedenle, öncelikle kil mineralinden organokil sentezi yapılmaktadır. Böylece, kilin organik fazda dağılması iyi bir şekilde gerçekleşmektedir. Daha sonra, yerinde (in situ) polimerleşme, çözelti polimerizasyonu ya da eriterek birleştirme yöntemlerinden biri uygulanarak kompozit sentezi yapılmaktadır (Çalıklı, 2008).

Kil dağılımına bağlı olarak polimer/kil nanokompozitlerinde gözlenen üç farklı yapı bulunmaktadır. Bunlar, faz-ayrışık (mikro kompozit) yapı, tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated) ve dağılmış ya da dağıtılmış (exfoliated) nanokompozit yapılarıdır (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Polimer kil nanokompozitlerin yapısı

Polimer kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki çoğu iyileşme, nano boyutlu kil tabakalarının dağılma derecesine bağlıdır. Polimer/kil nanokompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşme için genellikle tabaka dağılımının yüksek olması hedeflenmektedir.



Şekil 1.18. Kil dağılımına bağlı olarak nanokompozit yapıları

### 1.6.2. Bor

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan ibarettir. Borun ilk üç iyonlaşma enerjileri, bu grubun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. Periyodik tabloda 3A olarak bilinen grubun en üstünde bulunmaktadır. Asla doğada tek başına bulunmamaktadır ve her zaman oksijen ile birleşik haldedir. Elementel bor, 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile

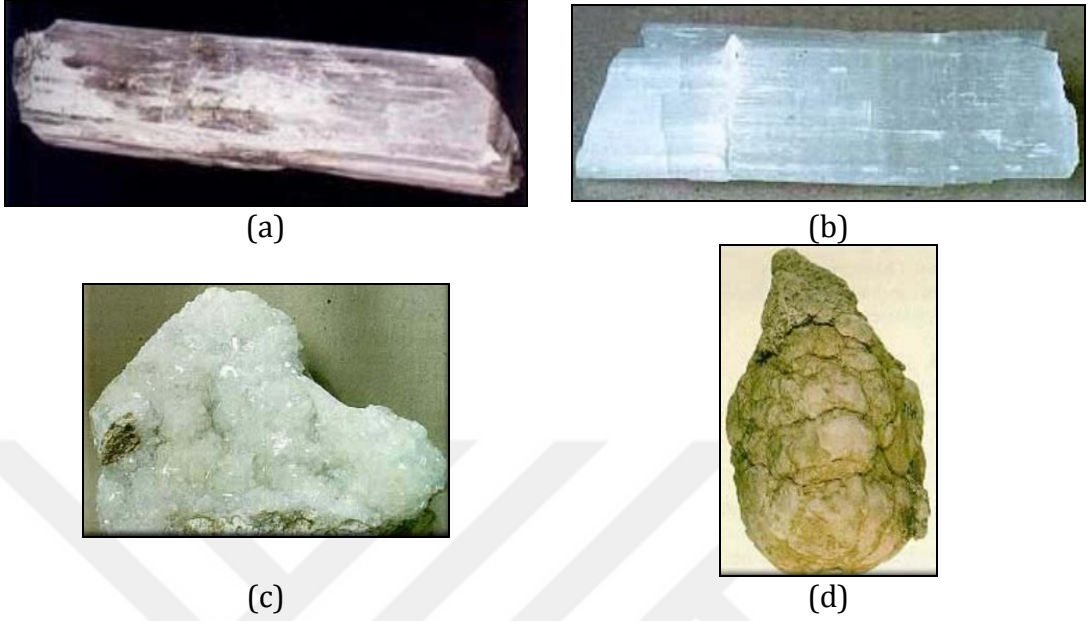


Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur.

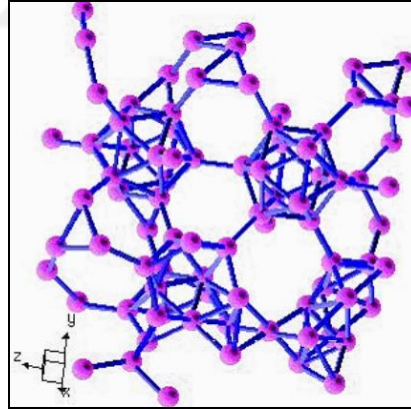
İlk iyonlaşma potansiyeli 8,296 eV olarak oldukça yüksek, sonraki iki değer ise çok daha fazladır. Böylece,  $B^{+3}$  iyonları üretebilmek için gerekli olan toplam enerji, iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözültide bu çeşit iyonların hidrasyonu tarafından sağlanabilen enerjiden çok daha fazladır. Sonuç olarak, katyon oluşturmak için basit elektron kaybının bor kimyasında yeri yoktur. Bunun yerine, kovalent bağ oluşumu bor bileşiklerinde daha büyük önem taşımaktadır; bu haliyle reaksiyonları ve nitelikleri bakımından, diğer ametallere özellikle silisyuma benzemektedir. Bor elementinin kimyasal özellikleri, morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor, kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermemektedir (Durak, 2007).

Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte olup, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan, yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit ( $B_2O_3$ ), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN), ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit ( $Mg_3B_2$ ) ve titanyum diborit ( $TiB_2$ ) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir. Yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan kristal ya da amorf yapıdaki bor miktarı ortalama 10 ppm mertebesindedir. Doğada, kütle numaraları 10 (%19.8) ve 11 (%80.2) olan iki kararlı izotopun karışımı şeklinde bulunmaktadır. Bor elementi, doğada değişik oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) ile 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunmaktadır ve bu elementlere göre sınıflandırılmaktadır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Szaybelit, Hidroborasit ve Kernit'tir. Bor madenleri topraktan çıkarıldıktan sonra yıkanıp ve kırılıp kullanıma hazır

duruma gelebilmektedir (Kalın, 2008). Şekil 1.19'da bazı önemli bor mineralleri ve Şekil 1.20'de ise borun kristal yapısı gözükmektedir.



Şekil 1.19. Bazı önemli bor mineralleri (a. Kernit, b. Üleksit, c. Kolemanit, d. Pandermit (Priseit) (Anonim, 2007a)



Şekil 1.20. Borun kristal yapısı (Anonim, 2007a)

Endüstriyel önemi her geçen gün artan bor elementi, çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin üretimi, doğadaki bor minerallerinin madencilik, cevher hazırlama ve metalürjik işlemlerden geçirilmesinden sonra gerçekleştirilmektedir. Bor mineralleri doğadaki halleriyle ticari önem taşıyabilirler; ancak farklı tipteki rafine bor bileşiklerinin üretilmesi için bazen

saflaştırma veya teknolojik işlemler gerekebilmektedir. Bor elementi, doğada çoğunlukla borik asit ya da borat tuzları halinde bulunmaktadır (Xu, 2008).

Bor kendisinin oksit olması, erime ısısının da 2300°C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici ve geciktirici madde olarak kullanılmaktadır. Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmaktadır. Borik asit ve boratlar, selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlamaktadırlar. Bor, bunun haricinde şu alan ve ürünlerde kullanılmaktadır:

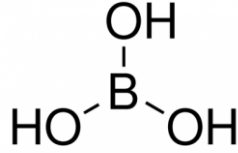
- Askeri ve zırhlı araçlarda malzemeye zarar vermeden sertlik ve dayanıklılık sağladığı için zırh plakların, seramik plakların yapımında, silah namlularında,
- Cam sanayiinde; camın ısıyla genleşmesini önemli ölçüde indirgediği ve titreşim, yüksek ısı ve ısı şokuna karşı dayanıklılık sağladığı için cam üretiminde,
- Elektronik ve bilgisayar alanında; ısı problemini ortadan kaldırması nedeniyle mikroçip, LCD ekran, CD-sürücü, akım levhaları, fiber optik kablo, yarı iletken, dielektrik malzeme, batarya üretiminde,
- Enerji sektöründe; güneş enerjisi depolanması ve güneş pilleri koruyucusu olarak,
- İlaç ve kozmetik alanında; mikrop öldürücü özelliğinden dolayı dezenfekte edici, diş macunu, lens solüsyonu, kolonya, parfüm, şampuan yapımında,
- İletişim alanında; iletkenlik ve koruyucu özelliğinden dolayı cep telefonları, modemler, televizyonları üretiminde,
- İnşaat sektöründe; mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak,
- Kağıt sanayiinde beyazlatıcı olarak,
- Kimya sektöründe; kimyasal indirgeme işleminde, elektrolit işlemler, banyo çözeltileri, atık temizleme amaçlı, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boya, tekstil boyaları yapımında, yapıştırıcı, soğutucu kimyasal yapımında, korozyon önleyici, mürekkep, pasta ve cilaları, kibrit, kireç önleyici, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjan üretiminde,
- Ahşap malzeme koruyucusu, boya ve vernik kurutucusu,

- Makine sanayiinde; manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeleri üretiminde,
- Metaluji alanında; kaplama sanayiinde, elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye ve aşınmaya dayanıklı malzeme, kaynak elektrotları, briket malzemeleri, lehim, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcı üretiminde,
- Nükleer sanayiinde; reaktör aksamları, nötron emiciler, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve atık depolayıcı üretiminde,
- Otomobil sanayiinde; hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamlarda, yağlarda ve metal aksamlarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla,
- Spor malzemelerde; kayak aksamlarında, tenis raketlerinde, oltalarda, darbe koruyucularda,
- Tarım sektöründe; biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübre, böcek öldürücülerde,
- Tıp alanında; alerjik hastalıklarda, psikiyatride, BNTC terapi yöntemiyle beyin kanseri tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında,
- Uzay ve havacılık sanayiinde; sürtünmeye-aşınmaya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, balonların yapımında kullanılmaktadır (Serpek, 2003).

#### **1.6.2.1. Borik asit ( $H_3BO_3$ )**

Borik asit ( $H_3BO_3$ ), oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle, sanayide borik asiti kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi  $80^{\circ}C$ 'den  $40^{\circ}C$ 'ye soğutmak yeterli olmaktadır. Ortoborik asit olarak bilinen  $H_3BO_3$ , zayıf bir monobazik olarak davranmaktadır ve geometrisi Şekil 1.21'de gösterildiği üzere düzlemsel üçgendir. Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik, cam yünü sanayiinde ve alev geciktirici malzeme türünde vb. birçok alanda kullanılmaktadır. Yanmayı önleyici maddeler olarak borik asit ve boratlar, selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlamaktadır.

Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırmakta ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellemektedirler (Durak, 2007).



Şekil 1.21. Düzlemsel üçgen geometrisine sahip olan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

#### 1.6.2.2. Türkiye’de bor rezervlerinin durumu

Bor, önemli bir endüstriyel hammaddedir. Türkiye bor ihracatı, değişik ürünler bazında olup madencilik sektöründe ana gelir kaynaklarından birisidir. Bu potansiyelin değerlendirilmesi, hem ülke, hem de dünya teknolojisi ve ekonomisi açısından önemlidir. Türkiye bor yatakları, Etibor tarafından işletilmektedir. Balıkesir, Bursa, Eskişehir, Kütahya illerine dağılmış olan bor yataklarının rezervi, dünyanın şu ana kadar bilinen en büyük rezervidir. Türkiye bor rezervi, dünyanın ilgisini Tanzimattan bu yana çekmektedir. Türkiye, bor cevherini stratejik maden olarak ilan etmiştir (Anonim, 2007b).

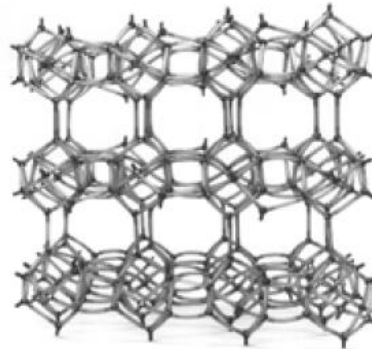
Ülkemiz rezervleri ağırlıklı olarak kolemanitten oluşmaktadır. Ülkemizdeki 1.4 milyar ton dolaylarında kolemanite karşılık, diğer ülkelerdeki toplam kolemanit rezervi 100 milyon ton civarındadır. Bu değerler, üretimde kolemanit kullanımının daha ekonomik ve/veya zorunlu olacağı alanlarda ileride sağlanacak büyük avantajımızı da ortaya koymaktadır. Ülkemiz, dünya bor rezervlerinin sadece çoğuna değil, aynı zamanda istenmeyen safsızlıkların çok düşük olmasının sağladığı yüksek talep ve açık işletmeciliğin getirdiği maliyet avantajlarına da sahiptir. Safsızlıklar, özellikle borun kullanıldığı alanlarda ürünlerin karakterini olumsuz olarak etkilemektedir. Dolayısıyla, ülkemiz bor madeni nitelik avantajına da sahiptir. Bu nedenle, dünya ham bor ticaretinin tamamına yakını ülkemizin elinde bulunmaktadır (Anonim, 2003b).

### 1.6.3. Zeolit

Zeolit, kelime olarak “kaynayan taş” anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile bu isim verilmiştir. Özel bir kristalin yapıya sahiptir ve bu yapı poroz olmasına rağmen su varlığında rijit olmaya devam etmektedir.

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise kation ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları, ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Zeolyst International, 2009).

Kompozisyon bakımından zeolitler, kil minerallerine benzemektedir. İkisi de alüminosilikatlardır. Fakat kristalin yapıları bakımından farklıdırlar. Çoğu kil kâğıt destesine benzeyen tabakalı kristalin bir yapıya sahiptir ve bu tabakalar arasına su absorbe edildiğinde şişmekte, su uzaklaştırıldığında ise tabakalar daralmaktadır. Bunun tersine, zeolitler rijit, bal peteğine benzer 3 boyutlu kristalin bir yapıya sahiptir ve birbirine bağlı tünel ve kafes ağları içermektedir. Bu porların içinde ve dışında, su serbestçe hareket edebilmektedir. Fakat zeolit iskeleti rijit kalmaya devam etmektedir. Bu yapının bir başka özelliği de por ve kanalların boyutlarının neredeyse birbirinin aynı olması ve kristalin moleküler yapının elek vazifesi görmesidir. Poroz zeolit, su molekülleri ile potasyum ve kalsiyum iyonlarına diğer pozitif yüklü iyon çeşitlerinde olduğu gibi ev sahipliği yapmaktadır. Fakat yalnızca porların içine sığabilecek uygun moleküler boyutlara sahip iyonlar elek yapıdan geçebilmektedir.



Şekil 1.22. Klinoptilolit iskelet modeli

Zeolitler birbirine kenetlenmiş  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  tetrahedronları içeren silikat yapılarından oluşmaktadır. Yapının zeolit olabilmesi için  $(\text{Si}+\text{Al})/\text{O}$  oranı, 1/2 olmalıdır. Alüminosilikat yapısı negatif yüklüdür ve dengeleyici pozitif yüklü katyonlar barındırmaktadır. Diğer tektosilikatların tersine, zeolitler yapılarında sodyum, potasyum, baryum, kalsiyum gibi büyük katyonları ve su, amonyak, karbonat iyonları ve nitrat iyonları gibi göreceli olarak büyük moleküller ve katyon gruplarının sığabileceği geniş boşluklar ve kafesler içermektedir. Daha fazla kullanılabilir olan zeolitlerde, minerale bağlı olarak çeşitli boyutlarda ara bağlantılarla birbirine bağlanmış olan boşlukların oluşturduğu uzun geniş kanallar bulunmaktadır. Bu kanallar, içlerinde bulunan iyonlar ve moleküllerin yapı içine ve dışına kolayca hareket etmesini sağlamaktadır. Zeolitler, kristal yapılarında herhangi bir tahribat oluşmadan suyu absorplayabilme ve uzaklaştırabilme yetenekleri ile karakterize edilmektedirler. Geniş kanallar, bu minerallerin düşük özgül ağırlığa sahip olmasını açıklamaktadır.

Zeolitlerin iyon değişikliği yapabilme, açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı gibi başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri, çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip neredeyse 50 adet zeolit tipi bulunmaktadır (klinoptilolit, şabazit, filipsit, mordenit vb.). Öncelik, farklı kristal yapı ve kimyasal kompozisyondan ileri gelmektedir. Partikül yoğunluğu, katyon seçiciliği, moleküler por boyutu ve mukavemet zeolitleri birbirinden ayıran özelliklerden bazılarıdır. Örneğin, klinoptilolit, en yaygın doğal zeolittir ve bir diğer yaygın zeolit olan analsim'e kıyasla %16 daha fazla boşluk hacmi ve 0.2 nm daha geniş porlara sahiptir. Çeşitlilik, yalnızca farklı tipteki zeolitler arasında gerçekleşmemektedir, aynı gruba ait zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de gözlenmektedir. Zeolit kaynakları, bu çeşitlilikte önemli bir rol oynamaktadır.

#### **1.6.4. Pomza**

Pomza (bims), İtalyan dilinden gelmektedir ve değişik dillerde farklı adlandırılmaktadır. Türkçede ise süngertaşı, nasır taşı, hasır taşı, topuk taşı gibi

adlarla bilinmektedir. Pomza (bims), volkanik bir kayaç türüdür. Volkanik bir cam yapısındadır. Yeryüzünde en yaygın olarak bulunan ve kullanılan türü, asidik pomzadır. Bu tür beyaz, kirli renkte olanıdır. Oluşum esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani olarak terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmıştır. Gözenekler, birbirleri ile bağlantılı değildir. Yoğunluğu, 0.5-1 gr/cm<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Pomzanın fazla gözenekliliğinden dolayı ısı ve ses geçirgenliği oldukça düşüktür. Kristal suyu ihtiva etmemektedir. Dünya kabuğunun derinliklerinde, bazaltın kısmi erimesiyle oluşan magma cepleri bulunmaktadır. Çok yüksek basınçta bu magma, normal koşullarda sıvı ya da gaz olabilecek tüm maddeleri absorbe etmektedir (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Flor). Zaman içerisinde, bu magma cepleri üzerindeki basınç, yer hareketlerinin etkisiyle azalmaktadır. Yer hareketleri meydana geldiğinde, volkanik bir patlama başlamakta ve bu gazlar magmanın içinden püskürmektedir.

Gazların serbest kalmasıyla magmanın yapışkanlığı, çok hızlı şekilde artmakta ve katılma ısı yükselmektedir. Böylece, magma köpürmekte, parçalara ayrılmakta ve pomza taşı diye bildiğimiz maddeyi oluşturmaktadır. Bu madde, kraterden havaya çok büyük bir gaz patlamasıyla atılmakta ve çevreye dağılmaktadır. Ana Britannica Ansiklopedisinin Pomza (bims) için açıklaması şöyledir: "Aşındırıcı olarak temizlikte ve cilalama da kullanılan, çok gözenekli, donmuş volkanik cam"dır. Aynı zamanda yapı malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

Pomza (bims) kısaca, çok ani soğumasından dolayı kristalize olmaya zaman bulamamış kaya türüdür. Katılaştığında içinde çözülen buhar aniden salınmakta ve püskürerek gözenekli yapıyı oluşturmaktadır. Bu şartlar oluştuğunda her türlü lav, pomza haline gelebilmektedir (Metaş Pumice, 2015).



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, nano boyutlu çeşitli partiküller içeren ham ve geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) esaslı nanokompozitlerin üretimi ve elde edilen nanokompozitlerin morfolojik ve termal özelliklerinin analizi amaçlanmıştır. Tez çalışmasının bu bölümünde de kil, zeolit, bor ve pomza gibi çeşitli partiküller kullanılarak elde edilen ham ve geri dönüşüm polietilen tereftalat (PET ve rPET) polimer esaslı nanokompozitlerin üretimi ve özellikleri konusunda yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

### 2.1. Polietilen tereftalat (PET) Esaslı Nanokompozitler ile İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde, eriyikte birleştirme yöntemi kullanılarak elde edilen kompozitler ile ilgili çalışmalar verilmiştir.

Gashti vd. (2012), 3 farklı kil türünü farklı oranlarda eriyikte birleştirme yöntemi kullanılarak PET polimeri ile birleştirmiş ve elde edilen nanokompozitlerin boyanabilirlik özelliklerini araştırmışlardır. PET'e kıyasla PET/kil nanokompozitlerde daha küçük boyutlu kristallerin oluştuğu, eklenen kil miktarının polimerin kristalizasyon değerine etki ettiği ve camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve heterojen bir çekirdeklenmeye neden olduğu görülmüştür. Ayrıca boyanabilirliği arttırmak için kullanılması gereken uygun kil türlerinin Cloisite 15A ve Cloisite 30B olduğu belirlenmiştir.

Evangelos vd. (2011), PET/Silikat nanokompozitlerin üretimine ilişkin yaptıkları derleme çalışmasında, nanokompozit üretiminde 3 farklı yöntemin kullanıldığını (çözücü ile dispersiyon, in-situ polimerizasyon ve eriyikte birleştirme) ve bu yöntemlerden eriyikte birleştirme yönteminin en uygun yöntem olduğu belirtilmiştir. Nanokompozit üretiminde; silikatın PET içerisinde yayılımının iyi olması, yüzey aktif maddelerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması ve killerde bulunan su miktarının minimum düzeyde olmasının üretim

için gerekli olduğu ifade edilmiş ve eriyikte birleştirme için kullanılacak en uygun sıcaklığın 250-300°C olması gerektiği tavsiye edilmiştir.

Ghasemi vd. (2011), eriyikte birleştirme metodunu kullanarak PET polimeri ile çeşitli konsantrasyonlardaki 3 farklı kil türünü karıştırmışlardır. Nanokompozitlerin yapısal, morfolojik, yüzeysel ve termal özelliklerinin incelenmesi amacıyla çeşitli testler uygulanmış ve Cloisite 30B kil türünün diğer kil çeşitleri içerisinde en iyi yayılıma sahip olduğu görülmüştür. Fosfonyum içeriğine sahip killerden üretilen nanokompozit yapıların, çok daha iyi termal kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Scaffaro vd. (2011), çalışmalarında iki farklı kil türü ve polietilen tereftalat (PET) polimerini kullanarak kil esaslı nanokompozitler elde etmişler ve kil konsantrasyonunun nanokompozitlerin morfolojik, reolojik ve mekanik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Düşük kil içeriğine sahip olan nanokompozitlerin morfolojisi incelendiğinde, daha homojen bir yayılım olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, yüksek oranda kil içermeyen nanokompozitlerin başlangıç modülünde herhangi bir değişme görülmemesine rağmen, kristalizasyon değerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir. Cloisite 30B ile üretilen nanokompozitlerin, Cloisite 15A'ya göre daha iyi morfolojik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

Parvinzadeh vd. (2009), çalışmalarında hidrofilik (Aerosil 200) ve hidrofobik (Aerosil TT 600) olmak üzere iki farklı kil türünü PET polimeri ile eriyikte karıştırma yöntemini kullanarak birleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, kompozitin yüzey pürüzlülüğü işlem görmemiş saf PET polimerine kıyasla artış gösterdiği belirlenmiştir.

Frounchi vd. (2009), PET polimeri ile iki farklı montmorillonit kil türünü %1-4 arasında değişen kil oranlarında birleştirerek, PET esaslı nanokompozitler üretmişlerdir. Çalışma sonucunda, %1 kil içeren nanokompozit yapılarda kil yayılımının daha iyi olduğu görülmüştür. Nanokompozit materyallerin mekanik özellikleri incelendiğinde Cloisite 15A'nın Nanolin DK2'ye göre daha iyi çekme

mukavemeti gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca, kompozit üretiminde kullanılan ekstrüder hızının (300 ve 600 dev/dak) elde edilen ürüne etkisi incelenmiş ve optimum hızın bu aralıkta olması gerektiği, bu değer aralığının aşılması durumunda polimer matrisinde bozunma olduğu ve kompozit özelliklerinin olumsuz yönde değiştiği tespit edilmiştir.

Calcagno vd. (2009), polipropilen ve PET polimerleri ile nanokili karıştırarak kompozitler elde etmişlerdir. Polipropilenin kristalizasyonu başladığı anda, PET moleküllerinin küresel şekilde bulunduğu gözlenmiştir. Kristalizasyon oranı incelendiğinde, PET polimerinin nanokompozit içerisinde daha düşük değere sahip olduğu tespit edilmiş ve bu durumun nedeni kil miktarının çok yüksek olması olarak belirtilmiştir.

Litchfield vd. (2008), PET ipliklerinin üretimi sırasında modül ve çekme mukavemeti gibi özelliklerinin geliştirilmesinde nanokilin rolünü araştırmışlardır. Nanokil ilavesiyle iplik çekim sıcaklığının 85°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkmasına rağmen, maksimum çekme oranının değişmediği görülmüştür. %1 kil miktarına sahip nanokompozitte hem yaş modül hem de mukavemet değerinin arttığı, kil konsantrasyonunun %1'in altına çekilmesi durumunda moleküler oryantasyonda önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Ancak, nanokil konsantrasyonunun daha da artırılması durumunda oryantasyonun olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir.

Kim (2007), iki farklı üretim yöntemini (situ polimerizasyon, eriyikte çekme) kullanarak, 4 farklı viskozite değerine sahip PET polimeri ile 3 farklı kil türünü bir araya getirerek PET/kil nanokompozit üretimini gerçekleştirmiştir. Çalışmada, nanokompozitlerin saf PET'e nazaran sıcaklığa karşı daha hassas olduğu görülmüştür. Moleküler ağırlığın ekstrüzyon sonrasında azaldığı ve bu durumun hidrolizden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Saf PET'e nazaran nanokompozitlerde çekme modülünün %11 artmasına rağmen, çekme mukavemetinde önemli bir değişiklik meydana gelmediği belirlenmiştir.

Bizarria vd. (2007), çalışmalarında eriyikte karıştırma metodunu kullanarak geri dönüşüm PET/kil nanokompozit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, kil ilavesiyle akma mukavemeti ve modülünün arttığı ve termal özellikler açısından rPET/kil kompozitler ile rPET arasında önemli bir değişim meydana gelmediği gözlenmiştir. Ancak mekanik test sonuçları incelendiğinde, nanokompozitlerin mukavemet ve elastik modülünün rPET'e kıyasla oldukça iyi olduğu ve ekstrüzyon işleminden sonra içsel viskozitenin %50 oranında azaldığı belirlenmiştir.

Barber vd. (2005), çalışmalarında eriyikte birleştirme yöntemini kullanarak PET-organo kil içerikli nanokompozitler üretmişlerdir. PET ve kilin morfolojik yapısı incelenmiş ve mekanik özellikler ile kristalizasyon davranışının morfolojik özellikleri etkilediği belirlenmiştir. Kil moleküllerinin PET içerisinde rastgele ve homojen dağılımının hem mekanik hem de kristalizasyon özelliklerinde iyileşme sağladığı tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, PET/organik kil kompozitlerin saf PET'e kıyasla daha yüksek çekme modülüne sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, kompozitlerin yapı özelliklerinin PET polimerine eklenen kil miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Wang vd. (2005), PET/MMT kil nanokompozitlerinin termal stabilitesi, kristalizasyon davranışı ve mekanik özelliklerini incelemek amacıyla eriyikte birleştirme yöntemi kullanarak kompozitler elde etmişlerdir. Kompozit içerisinde en iyi yayılım %1 oranındaki kil konsantrasyonunda sağlanmıştır. Kompozite eklenen kil konsantrasyonu %3'ü aştığında, çekme mukavemeti, darbe dayanımı, eğilme mukavemeti ve kopma uzamasının azaldığı ve saf PET'e kıyasla daha düşük değerlerin elde edildiği belirlenmiştir. DSC analiz sonuçlarına göre, kompozitin termal bozulma sıcaklığının 12°C ve termal deformasyon sıcaklığının ise 35°C arttığı görülmüştür. Ayrıca, mekanik test sonuçlarına göre PET/MMT nanokompozitinin çekme mukavemetinin %25 oranında arttığı ve PET'in işleme özelliğini etkileyen kristalizasyon oranının PET/MMT kompozitlerde artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Xiao vd. (2005), çalışmalarında %2.5 kil içeriğine sahip PET/MMT nanokompozitleri üretmişler ve nano parçacıkların termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür. PET/MMT nanokompozitlerin füzyon sıcaklığının, işlem görmemiş PET'e kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, yüksek oryantasyon ve kristalizasyon oranının sağlandığı sonucuna varılmıştır.

Pegoretti vd. (2004), çalışmalarında geri dönüşümden elde edilen PET polimeri ile çeşitli konsantrasyonlardaki slika kilini (%1, 3 ve 5) karıştırarak nanokompozitler elde etmişlerdir. Yüzey analizleri sonucunda, kullanılan kil türlerinden Cloisite 25A'nın Cloisite Na'ya göre daha iyi yayılım gösterdiği gözlenmiştir. Çekme dayanımı testi sonucunda, her iki nanokompozit yapısında da modülün arttığı ve %5'lik kil konsantrasyonuna sahip kompozit yapısında bu modülün %30 oranında arttığı görülmüştür. Her iki farklı kilden oluşan kompozitlerin boyutsal stabilitesinde iyileşme meydana geldiği ve kil ilavesi ile gerilme kuvvetinde bir azalma meydana gelmediği belirlenmiştir.

Işık vd. (2004), montmorillonite tipi kil ve poliestere reçine kullanarak kil/poliester nanokompozit malzemeleri üretmişlerdir. İnorganik kil partiküllerinin organik ortam içerisinde moleküler seviyede dağılıp tamamen dağılmış tipte yapının oluşumu için montmorillonite tipi kili modifikasyona tabi tutulmuştur. Sonuçta, poliestere içerisine %3 oranına kadar kil ilavesinin malzemenin elastik modülünü ve akma stresi değerlerini arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, poliestere içerisine kil ilavesiyle birlikte eğme elastik modülü değerlerinin düzgün bir biçimde arttığı, fakat ulaşılan maksimum stres değerinin düştüğü görülmüştür.

Solis vd. (2004), çalışmalarında PET ve kili eriyikte birleştirme yöntemi ile karıştırarak nanokompozitler elde etmişlerdir. Yüzey aktifliği arttırmak için PENTA ve MAH gibi yardımcı malzemeler kullanılmış ve PENTA ve MAH ilavesiyle başlangıç modülü, gerilme dayanımı ve kopma uzaması gibi birçok mekanik özelliğin geliştiği gözlemlenmiştir.

Zhou vd. (2003), çözeltilerde birleştirme metodunu kullanarak PET/MMT nanokompozitleri üretmişlerdir. Kullanılan kil, cetylpyridinium chloride (CPC) ile modifiye edilmiş ve 4 farklı kil içeriğine (%1, 5, 10 ve 15) sahip nanokompozitler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, killerin polimer içinde yayılımında kil miktarının önemli olduğu sonucuna varılmıştır. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) analizinden elde edilen verilere göre, kil ilavesinin PET'in kristalizasyon oranını arttırdığı görülmüştür. %10 oranında kil içeren kompozitin en yüksek kristalizasyon oranına sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen bir diğer sonuç ise kil içeren tüm nanokompozitlerin işlem görmemiş PET'e nazaran daha iyi ısıl kararlılığa sahip olduğudur.

Karabulut (2003), geri kazanılmış PET ve organik olarak modifiye edilmiş 3 farklı kil türü (Cloisite 15A, 25A, 30B) %1, 2 ve 5 oranlarında ve 150, 350 ve 500 dev/dak hızlarında karıştırılmıştır. Uzun alkil yan gruplarına sahip ve dallanmış yapısı nedeniyle 25A kil tipinin karıştırma özelliklerini arttırdığı ve kil tabakalarının daha iyi dağılabilmesine imkân sağladığı belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin 350 dev/dak vida hızında arttığı ve 500 dev/dak hızında hızın yapıya verdiği zarardan dolayı malzemede bir performans artışı meydana gelmediği belirlenmiştir.

## **2.2. Bor Esaslı Nanokompozitler İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar**

Xie vd. (2015), gaz bariyer uygulamalarında kullanmak amacıyla eriyikte birleştirme metodunu kullanarak boron nitrid/PET nanokompozitlerinin üretimini araştırmışlardır. Tamamen dağılmış bir yapı elde etmek için toz halindeki boron nitrid uygun bir çözücü (N-methyl-pyrrolidone ) ile karıştırılmış ve daha sonra çözücü uzaklaştırılmıştır. Bir film tabakası elde edilmiş ve oksijen geçirgenliği test edilmiştir. Çalışma sonunda, üretilen film tabakasının (hacimce %0.017oranında kullanıldığında) %42 oranında oksijen geçirgenliğini azalttığı, boron nitrid oranı %70'e çıkartıldığında geçirgenlikte %70 oranında azalma meydana geldiği belirlenmiştir.

Baltacı vd. (2013) çalışmalarında, çinko oksit ve borik asit reaksiyonundan çinko borat sentezlemişlerdir. Sentezlenen çinko borat, X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen çinko borat ve bor fosfat ile PET bazlı kompozitler üretilmiştir. Sonuç olarak, PET bazlı kompozitlerin LOI değerlerinde artış gözlenmiştir.

Çakal vd. (2011) çalışmalarında, borun pamuklu kumaşlar üzerindeki güç tutuşurluk etkisini araştırmışlardır. Güç tutuşurluk çözeltisi hazırlanırken, üç farklı bor bileşiği ile fosfor bileşiği ve üre bazlı bir bağlayıcı kullanılmıştır. Sonuçta, güç tutuşurluk çözeltisi uygulanan kumaşların alev almadığı gözlenmiştir. Güç tutuşurluk çözeltisi uygulanmış ve 5 kez yıkanmış kumaşlar arasında en yüksek LOI, güç tutuşurluk çözeltisi olarak %15 fosfor bileşiği, %12 bağlayıcı ve %1 boraks pentahidrat uygulandığında elde edilmiştir. Yıkama sonrasında, %98'in üzerinde borun kumaşın yapısında kaldığı tespit edilmiştir.

Doğan vd. (2010) çalışmalarında, 4 farklı bor bileşiği içeren kompozitin güç tutuşurluğunu incelemişlerdir. Ağırlıkça %20 alev geciktirici (IFR) ilavesi, kömür oluşumunu artırarak aleve dayanıklılığı arttırdığı gözlenmiştir. LOI ve UL-94 testlerine göre, boron bileşikleri ağırlıkça %1 yüklemesiyle en yüksek sinerjistik etki göstermiştir.  $BPO_4$  içeren kompozitlerin yüksek LOI (30) değerini verdiği belirlenmiştir.

Gemci vd. (2010) çalışmalarında, %100 polyester esaslı perdelik kumaşa güç tutuşurluk özelliği kazandırılması amacı ile çektirme yöntemine göre kumaşa dispers boyama işlemi uygulamışlardır. Boyama suyu içerisine farklı oranlarda borik asit ve boraks dekahidrat kimyasalları ilave edilmiştir. Sonuç olarak; en fazla güç tutuşurluk özelliği 30 g/l borik asit ile muamele edilen numunelerde sağlanmıştır. Renk ölçümü sonuçlarına göre; en az renk farkı 20 g/l borik asit ile muamele edilen numunelerde gözlenmiştir. Işığa ve yıkamaya karşı renk haslığı değerlerine bakıldığında ise dikkate değer bir değişim belirlenmemiştir.

Demirel vd. (2010), çalışmalarında polyester kompozitlerin yanma direnci özelliklerini geliştirmek için çinko borat ve borik asit kullanmışlardır. Çalışmalarında, borik asidin cam liflerinden daha iyi güç tutuşur lif olduğu belirtilmiş, %5 oranında cam lifi kullanıldığında LOI değerinin 19.5 ve %30 borik asit kullanıldığında LOI değerinin 34.5 olduğu belirlenmiştir. %15 oranında çinko borat kullanıldığında duman yoğunluğunun 45.5'dan 3.4'e düştüğü tespit edilmiştir. Dolayısıyla, deneysel sonuçlar borik asidin polyester bileşiği üzerinde iyi bir alev geciktirici etki sağladığını göstermiştir. Çalışmada, güç tutuşur malzeme eklendikçe mekanik özelliklerin azaldığı belirlenmiştir.

Kalın (2008) yaptığı çalışmada, Alfa-x adlı yanmayı geciktirici bir kimyasala borlu bileşikler ilave ederek kumaşların güç tutuşurluk özelliklerinin artırılmasını amaçlamıştır. Yapılan çalışmada, borlu bileşiklerden borik asit, boraks ve çinko borat; alfa-x adlı kimyasala alfa-x oranı sabit (%50) olacak şekilde üç farklı oranda (%5, 7.5 ve 10) ilave edilerek çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda, borlu bileşiklerin kumaşın güç tutuşurluk özelliğini arttırdığı ve en az yanma ile % 7.5 boraks-%50 alfa-x çözeltisinde gözlenmiştir.

### **2.3. Zeolit Esaslı Nanokompozitler İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar**

Lv vd. (2011) çalışmalarında, poliüretan (PU)/zeolit esaslı kompozitler hazırlamış ve zeolit 13X'in içerik ve yüzey organik modifikasyonu özelliklerinin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde etkilerini araştırmışlardır. PU/13X kompozitlerin mekanik özelliklerinin saf PU'ya kıyasla daha iyi olduğu ve PU/13X kompozitlerin mükemmel solvent direnci performansı sağladığı gözlenmiştir.

Ciobanu vd. (2007) çalışmalarında, bileşik poliüretan zarların hazırlanması için zeolit SAPO-5 nanokristallerin kullanımına odaklanmışlardır. Poliüretan matris içine SAPO-5 zeolit nanokristalleri dâhil etmişler ve zeolit esaslı membranlar elde etmişlerdir. Çalışma sonucuda, zeolit iyi bir dağılım gösterdiği ve elde edilen membranın gaz veya sıvı ayrılmaları için başarılı bir şekilde kullanılabilceği belirlenmiştir.



Shin vd. (2007), in-situ polimerizasyon yöntemi ile PET-zeolit esaslı nanokompozitlerin eldesi, termal ve morfolojik özelliklerinin analizi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında, kristal büyümenin meydana geldiği, nanokompozitteki zeolit miktarı arttıkça büyümenin artma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, PET moleküllerinin zeolit boşluklarına doğru geçtiği, bir kısmının amorf bölgeler tarafından itildiği gözlenmiş ve bu durumun zeolit miktarı arttıkça amorf bölge büyüklüğünün artmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Kim vd. (2006) çalışmalarında, mikro-gözenekli polimer film zeolit ve stearik asit ile kaplanmış, LDPE, LLDPE ve HDPE/zeolit kompozitler hazırlanmıştır. Birleştirici madde olarak stearik asit kullanılmış ve nanokompozitlerin mekanik, termal, morfolojik ve reolojik özellikleri araştırılmıştır. Sonuç olarak, kaplanmış zeolit dolu kompozitlerin kaplanmamış olanlardan daha yüksek darbe mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir.

Literatürdeki çalışmaların hemen hepsi de göstermektedir ki; çevrenin korunması konusundaki hassasiyetin artması nedeniyle geri dönüşüm ve geri dönüşüm esaslı malzeme kullanımı konusuna ilgi giderek artmaktadır.. Mevcut kaynakların daha iyi değerlendirilmesi ve doğal kaynaklara olan ihtiyacın azaltılması bu ilginin diğer nedenlerinden biridir. Bilindiği gibi, katı atıklar içerisinde PET esaslı malzemeler, en fazla oranı oluşturmaktadır. Dolayısıyla, bu malzemelerin değerlendirilmesi çevre ve maliyetler açısından önemli bir avantaj sağlayacaktır. Bu çalışmada da kil, bor, zeolit, pomza gibi günümüzde farklı alanlarda kullanılan ve geç yanma, mukavemet, gaz ve sıvı geçirgenliği gibi çeşitli önemli özelliklere sahip olan nanopartiküller kullanılarak geri dönüşüm PET'in fonksiyonel hale getirilmesi ve farklı alanlarda kullanım olanağının araştırılması amaçlanmıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, özellikle kil içerikli polimer kompozit malzemelerin üretimi konusunda pek çok araştırma çalışması olduğu görülmüştür. Pek çok araştırmacı, nanopartikül içerikli nanokompozit üretimi konusunda çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda polipropilen (PP) ve poliamid

(PA) polimerleri kullanılmıştır. Dolayısıyla, PET polimeri üzerine yapılan çalışmalar daha sınırlı sayıdadır. Çalışmalarda, %1-10 arasında değişen oranda ve farklı şekilde modifiye edilerek elde edilen organokiller ham PET polimeri içerisine karıştırılmıştır. Cips formuna sahip numunelerin (Davis vd., 2002; Phang vd., 2004; Pendse 2005; Pendse 2005; Kim 2007; Lai vd., 2008; Samaniuk 2008) veya enjeksiyon kalıp yöntemi ile elde edilen kompozitlerin (Solis vd., 2003; Solis vd., 2004; Barber vd., 2005; Wang vd., 2006; Todorov ve Viana 2007; Ammala vd., 2008; Calcagno vd., 2009; Frounchi ve Dourbash 2009; Parvinzadeh vd., 2010; Scaffaro vd., 2011) yüzey, morfolojik ve termal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen numunelerden lif üretimi ve liflerin gerilme, gaz geçirgenliği ve yanma gibi kile has özelliklerin belirlenmesine yönelik çok az çalışma olduğu gözlenmiştir. Doğan vd. (2013), Özen ve Güneş (2012), Litchfield vd. (2008) ve Xiao vd. (2005), ham PET polimerinden lif üretmiş ve elde edilen liflerin yüzey, morfolojik ve termal başta olmak üzere gerilme ve boyanma özelliklerini araştırmıştır. Öte yandan, geri dönüşüm PET polimerinin kil başta olmak üzere çeşitli partikül katkılı nanokompozit eldesinde kullanımı konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Pegoretti vd., 2004; Bizarria vd., 2007). Özetle, kil içerikli nanokompozitlerden lif çekimi ve elde edilen liflerin spesifik özelliklerinin belirlenmesi konusunda çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, kimyasal liflere farklı özellikler kazandırabilecek nano boyutlu çeşitli partiküller içeren ve polyester (PET) esaslı nanokompozitlerin üretimi ve elde edilen nanokompozitlerin iç, yüzey, morfolojik ve termal özelliklerinin analizi amaçlanmıştır. Kompozit üretiminde matris olarak geri dönüşüm polyester (rPET) polimeri kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle nanokompozitler cips (masterbatch) formunda üretilmiştir. Daha sonra çalışmanın devamında cipslerden lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Böylece, cips formu yanında lif formu açısından karşılaştırmaların yapılması sağlanmıştır.

Diğer bir taraftan literatürde mevcut çalışmalar incelendiğinde nanokompozit üretiminde yaygın olarak kil partiküllerinin kullanıldığı görülmüştür. Bununla birlikte zeolit ve son zamanlarda bor gibi malzemelerin kullanımı konusunda

alışmalar yapılmaktadır. Bu nedenle, bu tez çalışmasında da kil, zeolit ve bor gibi malzemelere odaklanılmıştır. Öte yandan, özellikle Isparta ilinin doğal maden kaynakları arasında pomza yer almaktadır. Gerek iç yapı gerekse de bazı özellikleri açısından pomza kile benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle, çalışmada pomzaya da yer verilmiştir.



### **3. MATERYAL VE METOT**

Bu tez çalışmasında, nano boyutlu çeşitli partiküller içeren geri dönüşüm polyester (rPET) esaslı nanokompozitlerin üretimi ve elde edilen nanokompozitlerin morfolojik ve termal özelliklerinin analizi amaçlanmıştır. Bununla birlikte, cips formuna sahip kil içerikli nanokompozitlerden elde edilen liflerin yüzey, gerilme ve yanma gibi çeşitli özellikleri belirlenmiştir.

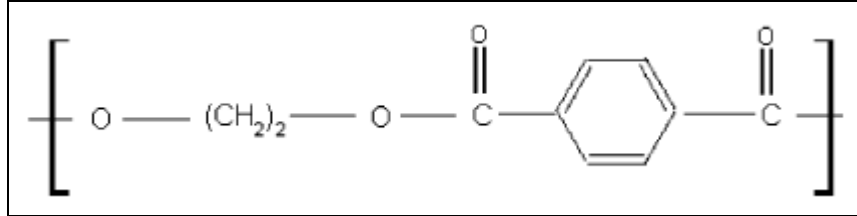
#### **3.1. Materyal**

Tez çalışmasında, nanokompozit üretimi için iki farklı forma sahip geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) polimeri kullanılmıştır. Polimerlerden biri, kırık forma sahip olup SASA Polyester San. A.Ş. firmasından, diğeri ise cips formuna sahip olup Renkplast Plastik San. Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Böylece, farklı takviye malzemelerinin geri dönüşüm PET (rPET) polimer nanokompozit özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. SASA Polyester San. A.Ş. firmasından alınan geri dönüşüm PET “rPET1” ve Renkplast firmasından alınan geri dönüşüm PET ise “rPET2” olarak isimlendirilmiştir.

##### **3.1.1. PET (Polietilenteraftalat)**

Polietilen tereftalat, termoplastik bir eriyiktir. Düşük viskoziteli veya yüksek viskoziteli olarak sınıflandırılmaktadır. “Staple PET”de denilen düşük viskoziteli reçine; iplik, şişe, fotoğraf filmi üretimi gibi birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. “Endüstriyel PET” veya “Heavy Denier PET” denilen yüksek viskoziteli reçineler ise lastik kablo, emniyet kemeri vb. ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. PET reçineler, ticari olarak etilen glikol ve dimetiltereftalat (DMT) veya tereftalik asitten (TPA) üretilmektedir. Dimetiltereftalat ve tereftalik asit katıdır. Tereftalik asit süblimleşirken, dimetil tereftalat 140°C’de erimektedir. Üretim iki adımda yapılmakta, birinci adımda bis-(2-hidroksietil)-tereftalat (BHET) monomeri ve metanol veya su oluşmaktadır. Sonrasında ise bis-(2-hidroksietil)-tereftalat monomeri basınç, sıcaklık ve katalist etkisiyle

polimerleşmekte ve PET eriyik üretilmektedir. Dimetiltereftalat kullanılan proseste metanol üretildiği ve metanol geri dönüşüm sistemi, safsızlaştırma operasyonları gerektirdiği için tereftalik asit ile üretimi yaygınlaşmaya başlamıştır (Küçükgül ve Kırşen, 2007). PET'in molekül yapısı Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. PET'in molekül yapısı

Ticari PET'in erime sıcaklığı (Te) 255-265°C arasında olup, daha çok kristal yapıya sahip PET için 265°C'dir. PET'in camsı geçiş sıcaklığı ise 67-140°C arasındadır. PET, ısıl işlenmesine bağlı olarak amorf (şeffaf) veya yarı kristal (beyaz) şeklinde bulunmaktadır. Ticari PET'in amorf veya yarı-kristal oluşu, üretim koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Erime sıcaklığında bulunan PET, camsı geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa kadar hızlı soğutulduğu takdirde daha amorf ve saydam bir yapı oluşmaktadır. Katı amorf PET, camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar ısıtılarak %30 kristal yapıya sahip yarı kristal PET elde edilebilmektedir (Kong ve Hay, 2003). Çizelge 3.1'de PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 3.1. PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anabal, 2007)

Özellikler	Değerler
Moleküler ağırlık (yinelenen birim)	192 (g mol <sup>-1</sup> )
Ortalama molekül ağırlığı (MW)	30.000-80.000 (g mol <sup>-1</sup> )
Yoğunluk	1.41 (g/cm <sup>3</sup> )
Camsı geçiş sıcaklığı	69-115 (°C)
Erime sıcaklığı	260 (°C)
Çekme dayanımı	50 (MPa)
Darbe dayanımı	90 (J m <sup>-1</sup> )
Su absorpsiyonu (24 h sonra) (%)	0.5

Orijinal PET'in termal geçişleri ve kristalizasyon davranışları üzerinde yapılan incelemelerde; termal analiz sırasında birden fazla endotermik geçiş oluştuğu belirtilmiştir. Ayrıca, PET'in çok düşük kristalizasyon hızına sahip olduğu bilinmektedir. En yüksek kristalizasyon hızı, 170-190°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir.

Orijinal PET'in kristalizasyon hızı, büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık dışında molekül ağırlığı (MW), katkı maddelerinin yüzdesi, zincir ynlenmelerin oranı ve polimerizasyon katalizörünün yapısı gibi faktörler de kristalizasyon hızını etkilediği bilinmektedir (Olabisi vd., 1997).

### **3.1.2. PET'in geri dönüşüm prosesleri**

PET, özellikle 1940'luların ortasından beri tekstil lif üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Islak ve kuru mukavemetinin yüksek olması, ışığa ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı, yüksek aşınma direnci, hidrofob karakterliliği gibi özellikleri başta olmak üzere diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle polyester lifi tekstil lifleri içerisinde en fazla üretilen ve tüketilen lif durumundadır. Yüzden fazla birbirinden farklı ürünlerde kullanılan PET, bugün spor ürünlerde hızlı kuruyan bir lif olarak önemli bir kullanım alanı bulmuş durumdadır. 2009-2010 yıllarına ait verilere göre, dünyadaki toplam doğal ve sentetik tekstil lif tüketimi 70.5 milyon ton olup, polyester tüketimi ise 31.9 milyon ton'a ulaşmış durumdadır. Dolayısıyla, polyester lif tüketimi toplam lif tüketiminin yarısı gibi oldukça önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Tekstil sektörü yanında PET'in, tek kullanımlık alkolsüz içecek ve mineral su gibi ürünlerin şişe şeklinde ambalajlanmasında da yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır (şekil 3.2). PET'in toksit olmaması ve içindeki sıvıya koku katmaması özellikleri başta olmak üzere kolay işlenme, dayanıklı, şeffaf, parlak ve hafif olması özellikleri gıda ürünlerinin ambalaj üretiminde geniş bir uygulama alanı bulmasına neden olmuştur (Acar, 2003; Anabal, 2007; Harad ve Jawale, 2009). Özellikle 1980'lilerden sonra PET, alkolsüz içecek şişelerinin üretiminde popüler hale gelmiştir. Bunun yanı sıra, PET'in ilaç ve kozmetik

ambalajlarında da kullanım alanı bulunmaktadır. 2002 yılında 26 milyon ton olan dünya PET üretimi, 2010 yılında 55 milyon ton'a ulaşmıştır (Harad ve Jawale, 2009). Dünya PET üretiminin yaklaşık %60'ını tekstil lif, %30'nu şişe ve kalan %10'nunu ise diğer PET esaslı materyaller oluşturmaktadır (Chang, Chen ve Francis, 1999).



Şekil 3.2. PET ambalaj ürünleri

Günlük hayatta su şişesi veya ambalaj malzemesi olarak kullanılan PET ürünleri, kullanımdan sonra kullanıcı tarafından atılmaktadır. PET atıklar, metal, cam, kağıt ve karton vb. malzemeler ile birlikte katı atık sınıfına girmektedir (Anabal, 2007). İnsanların sosyal ve ekonomik etkinlikleri esnasında veya sonucunda işe yaramaz hale gelen ve akıcı olabilecek kadar sıvı içermeyen her tür madde ve malzeme "katı atık" olarak adlandırılmaktadır (Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, 2011).

Pek çok olumlu özelliğine karşın, PET'in biyolojik çözünürlüğünün olmaması en önemli sıkıntılardan biridir. Biyolojik çözünürlük plastik türüne göre değişmekte olup, bir PET şişesinin doğada yok olması için 400 ile 3000 yıl arasında süre gerekebileceği belirtilmektedir. Son 30 yılda üretimi inanılmaz boyutlara ulaşan PET ambalaj ürünleri, PET'in yukarıda bahsedilen özellikleri yanında üretiminin çok daha ucuz olması nedeniyle birçok sektörde ahşap, cam ve metal ambalajın yerini almış durumdadır.

Günümüzde PET atıklar, cam veya kağıt atıklar gibi

- uygun gömme alanlarına gömülerek,

- çöp boşaltma sahalarına atılarak,
- ya da yakılarak yok edilmektedir.

Atıkların biriktirilmesi durumunda Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, kötü bir görüntü ortaya çıkmakta ve görüntü kirliliği meydana gelmektedir. Ayrıca, yer altı, içme ve kullanma sularının kirliliği, depolama sırasında oluşan metan ve karbondioksit başta olmak üzere çeşitli gazların meydana getirdiği hayati tehlike ve kirlilikler, hava kirliliği, taşıyıcı böceklerin üreme riski gibi insan yaşamı ve sağlığı üzerinde kısa ve uzun vadede çeşitli sıkıntılara yol açabilmektedir. Toprağa gömme yöntemi, düşük maliyetli olmasına rağmen uygun gömme alanlarının dolması ve yarattığı çevre ve görüntü kirliliği açısından önemini giderek kaybetmektedir. Doğal kaynakların sınırsız olmadığı göz önüne alınırsa, tüm bu atıkların doğa tarafından parçalanması mümkün değildir. Diğer bir alternatif olan yakma prosesi de gittikçe artan maliyeti, yarattığı çevre kirliliği ve geri kazanılabilir kaynaklarının yok edilmesinin getirdiği ekonomik kayıpların fazlalığı gibi problemlerle karşı karşıyadır (Acar, 2003). Özellikle plastik atık sınıfına giren PET atıklar yandığında, çok tehlikeli bir madde olan ve sera etkisi yaratan dioksin gazı ortaya çıkmaktadır. Yapışkan filmler gibi bazı plastikler, vinil klorid içerdiklerinden kanserojendir ve gıdalarla etkileşime geçebilmektedir. Dolayısıyla, dünyamızı korumak, var olan ve gelecekteki nesillerin yaşam standardını korumak için PET ve diğer atıkların bertarafında farklı bir yöntem ihtiyacı bulunmaktadır.



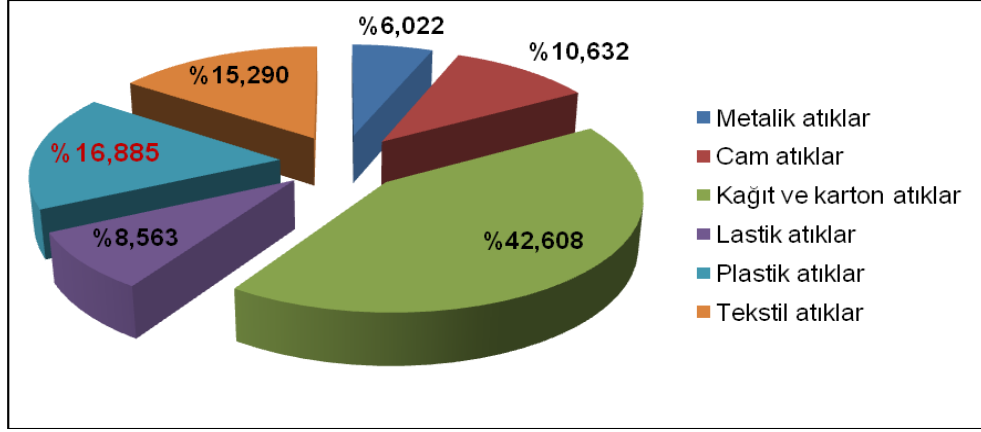
Şekil 3.3. PET ve diğer çevresel atıklar

1990’lı yıllardan beri çevrenin daha fazla kirlenmeden ve mevcut kaynakların korunması konusundaki endişeler artmış durumdadır. Bu nedenle, çevreyle dost, çevreye karşı sorumlu, eco-safe, geri dönüştürülmüş ve green materyaller gibi çevreye minimum zarar veren ürün ve eğilimler ortaya çıkmıştır. Özellikle tüketim ve teknoloji ile birlikte bilinç düzeyinin artması ve hava, toprak ve su



kaynaklarında meydana gelen çevresel zararların daha görünür hale gelmesi bu eğilimlerin altında yatan temel nedenlerdir. Çevresel bilinç ve doğal kaynakların korunması hareketi, tekstil ve hazır giyim dahil olmak üzere pek çok sanayi kuruluşu ve organizasyonun geri dönüşüm programı geliştirmesine neden olmuştur. Ortaya çıkan çevre kirliliği ve mevcut doğal kaynakların bilinçsiz kullanımı değerlendirilebilir atıkların özellikle de PET ambalaj atıklarının geri kazanımını zorunlu kılmaktadır. Öte yandan, günümüzde satın alma isteğini arttırmak için sıradan bir ürün daha kompleks paketlerle satışa sunulmaktadır. Çevre koruma birliği (Environmental Protection Agency-EPA), PET'in de dahil olduğu plastik atıkların tüm atıkların 5'inde birini oluşturduğunu belirlemiştir (Niklet ve Farahat, 2005). Bu tür bir biyo çözünür olmayan bir atığın toprağı kaplamasının pek çok sıkıntıları olduğu için geri dönüşüm en iyi olası çözüm olarak görünmektedir.

Ülkemizdeki durum incelendiğinde ise TÜİK tarafından yapılan belediye katı atık istatistikleri anketi sonuçlarına göre; kişi başı ortalama atık miktarı 1.15 kg/gündür. 1994 yılında 17.757.000 ton olan toplam katı atık miktarı, 2008 yılında 24.361.000 ton'a ulaşmıştır. Bu atıkların yaklaşık olarak %45'i düzenli depolama tesislerinde depolanırken, %3'ü yakma, gömme, dereye dökme ve diğer yöntemlerle bertaraf edilmektedir. Kalan atıklar ise belediye başta olmak üzere diğer çöplüklerde tutulmaktadır. 2008 yılı itibari ile ülkemizde geri kazanılabilir nitelikteki katı atıkların kompozisyonu, Şekil 3.4 'te grafiksel olarak verilmiştir. Buna göre, kağıt ve karton %42.61 ile en büyük paya sahip olup, bunu %16.86 ile plastik, %15.29 tekstil, %10.63 cam, % 8.56 lastik ve %6.02 metal atıklar takip etmektedir. Dolayısıyla, geri kazanılabilir katı atıklar içerisinde plastik atıklar önemli bir yer tutmaktadır (TÜİK, 2011).



Şekil 3.4. Geri kazanılabilir katı atıkların dağılımı (TUİK, 2011)

Atıkların özellikle katı atıkların başta çevre olmak üzere neden oldukları olumsuzlukları ortadan kaldırmak hem de ekonomiye katkıda bulunmak için ülkemizde dâhil olmak üzere dünyadaki birçok ülkede yaklaşık 30 yıldır geri dönüşüm çalışmaları yapılmaktadır. Geri dönüşüm, atıkların özelliklerinden yararlanılarak içindeki bileşenlerin fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesidir. Bu kavramların doğrultusunda daha az atık ve atığın geri kazanımı, çevre problemlerinin giderilmesinde en kolay ve en güvenilir yolu oluşturmaktadır (Tayyar ve Üstün, 2010). Plastik veya PET atıkların geri dönüştürülmesinin iki ana hedefi vardır. Bunlar:

- geri kazanma yoluyla çevre kirliliğinin en aza indirilmesi,
- ve yeni kaynakların yaratılmasıdır.

Atıkların geri kazanma oranı arttıkça, doğal kaynaklara olan talep azalmaktadır. Böylece, doğal kaynakların korunması sağlanırken, enerji kaynaklarının hızlı tüketilmesi önlenmiş olmaktadır. Geri dönüşümü mümkün olan atıklardan biri olan kağıdın, tekrar kağıt imalatında kullanılması durumunda hava kirliliği %74-94, su kirliliği %35, su kullanımı %45 azalmakta ve bir ton atık kağıdın kağıt hamuruna katılmasıyla 8 ağacın kesilmesi önlenmektedir. Öte yandan, atık uzaklaştırma teknolojilerinin maliyetleri incelendiğinde, diğer atık bertaraf yöntemleri arasında en ekonomik olanın geri kazanım olduğu görülmektedir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Atık uzaklaştırma teknolojilerinin maliyetleri (Anabal, 2007)

<b>Bertaraf Yöntemi Maliyeti</b>	<b>\$/ton</b>
Geri kazanım	2.19
Düzenli depolama (Depo alanına para ödenmediği takdirde)	8.40
Kompostlaştırma (Organik esaslı katı atıkların oksijenli veya oksijensiz ortamda ayrıştırılması)	10.49
Yakma	80.97

Son yıllarda, gerek ülkemizde gerekse de dünyada son tüketim alanlarında geri dönüşüm malzeme kullanılmasını teşvik etme ve artırma çalışmaları yapılmaktadır. Toplum duyarlılığının yükseltilmesi, eğitimin yaygınlaştırılarak geri dönüşümün faydalarının anlatılması ve geri dönüşümlü PET için yeni kullanım alanlarının geliştirilmesi yolu ile başta PET olmak üzere atıkların çevreye olan etkileri azaltılabilmekte ve ekonomiye kazandırılabilir.

### **3.1.2.1. PET'in kimyasal geri dönüşümü**

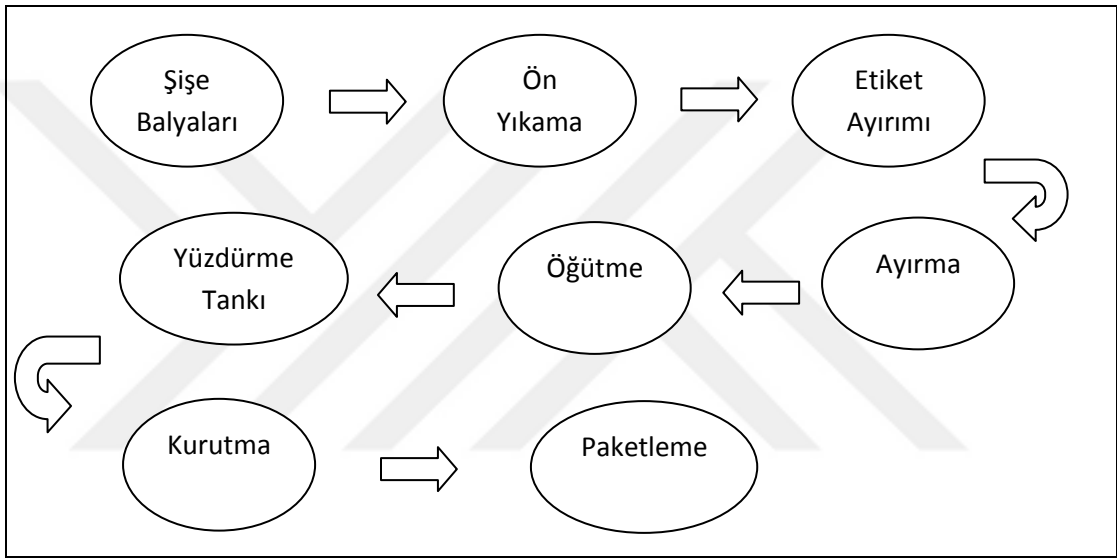
PET'in kimyasal geri dönüşümü genelde, monomerler içerisinde toplu depolimerizasyon veya oligomerler içerisinde parçalı depolimerizasyon şeklinde gerçekleşmektedir. Su (hydrolysis), metanol (methanolysis) ve EG (glycolysis) PET'in depolimerizasyonu için kullanılan kimyasallardır (Ghaemy, 2005). Bu yöntemde, genelde PET ısı parçalamaya tabii tutularak, PET'in monomeri olan teraftalat asit ve etilen glikol elde edilmekte ve bu kimyasal maddeler belirli bir ekonomik değere sahip olup, çeşitli endüstri alanlarında değerlendirilebilmektedir.

Kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile elde edilen teraftalat asit ve etilen glikol'ün, tekrar PET üretim için kullanılması pek tercih edilmemektedir. Tekrar PET üretiminde kullanılması yerine çok daha ekonomik olan atık PET'den elyaf, levha vb. üretimi için tercih edilmektedir. Atık PET'ler, gıda sektöründe tekrar kullanılmamaktadır. Bunun nedeni; üretimde kullanılan atık PET'deki kalıntıların sağlığı ne şekilde etkilediği bilinmemesi ve bu ürünlerin tekrar

tekrar kullanılmasında fiziksel özelliklerde düşme gözükmesinden dolayı düşük kalitede olmasıdır.

### 3.1.2.2. PET'in mekanik geri dönüşümü

Atık PET'lerin mekanik geri dönüşüm prosesi, basit ve ucuz bir proses olduğundan kimyasal geri dönüşüm prosesine kıyasla daha fazla tercih edilmektedir. Mekanik proseste, PET atıklar bir takım işlemlerden geçirilmektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. PET şişelerin fiziksel geri kazanımı

Geri kazanılan plastiğin mümkün olduğunca benzer saflıkta ve değişmeyen özelliklerde elde edilmesi için toplanan plastik atıklar sınıflandırılmaktadır. Burada, PET şişelerin içerisinde başka bir plastiğin bulunmaması ve PET şişe renklerinin üretilen mamüle göre farklı olmamasına dikkat edilmektedir (Tayyar ve Üstün, 2010).

Ayırma işlemini takiben, kirli ürünler sulu kırma makinesi yardımı ile parçalanarak yıkama hattına alınmaktadır. Yıkama hattının ilk havuzunda, atıkların üzerindeki toz, çamur vb. maddeler yıkanarak temizlenmektedir. Kırma işlemi, genellikle yıkama işlemi sırasında yapılmaktadır. PET kuru haldeyken sert olduğu için PET bıçakları çabuk yıpranmaktadır. Bu nedenle, PET şişenin ön yıkamadan geçmesi veya ıslak kırılması tercih edilmektedir.

Kırma işleminden sonra çapaklar asıl yıkamaya girmektedir. Etiket, kapak gibi plastik ve kağıtdan ayrıştırma işlemi burada yapılmaktadır.

Kimyasallarla yapılan işlemlerden sonra parçalanmış plastik bir durulama işlemine tabi tutularak, daha hijyenik hale getirilmektedir. Durulamayı takiben PET kırıkları kurutulmaktadır. PET kırıntılarının yapısındaki nemin minimize edilmesi, yüksek sıcaklıklardaki PET erime prosesinde, bozunmanın etkisinin azalmasını sağlamaktadır. PET üreticileri, 140-170°C'de 3-7 saat arasında değişen kurutma işlemleri uygulamaktadırlar. Tipik işletme şartlarında PET parçacıklarında, % 0.02'den fazla suya izin verilmemektedir ve bu oranda su içeriği sağlamak için PET, 170°C'de 6 saat kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. İsteğe göre oluşacak ürüne göre kesim işlemi yapılmaktadır. Sonuçta, PET talaşı olarak isimlendirilen geri dönüştürülmüş malzeme elde edilmektedir (Anabal, 2007).

Bu tez çalışmasında, farklı takviye malzemelerinin (kil, bor, zeolit, pomza), PET atıklardan elde edilen rPET matrisli nanokompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir.

### **3.1.3. Kullanılan partiküller**

#### **3.1.3.1. Nanokil**

Nanokil esaslı rPET/kil nanokompozit üretimi için, bu tez çalışmasında 4 farklı montmorillonit türü kil kullanılmıştır. Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B killeri, Southern Clay Production firmasından temin edilmiştir. Kullanılan tüm killer, organik olarak modifiye edilmiştir. Çizelge 3.3'te organo killerin özellikleri verilmektedir. Nanokil esaslı nanokompozit üretiminde kırık ve cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) kullanılmıştır. Dolayısıyla, tez çalışmasında farklı formlara sahip farklı işlemlerden geçirilmiş geri dönüşüm polimerlerin kompozit özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.3. Organo killerin özellikleri (Shouthern, 2014)

Parametreler	Cloisite 10A	Cloisite 15A	Cloisite 20A	Cloisite 30B	
Organik modifiye edici	2MBHT (dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow, quaternary ammonium)	2M2HT (dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium)	2M2HT (dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium)	MT2EtOH (methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium)	
Katyon değiştirme kapasitesi (CEC) (meg/100g kil)	125	125	95	90	
Nem (%)	<2	<2	<2	<2	
Tutuşmadaki kütle kaybı (%)	39	43	38	30	
Yoğunluk (g/cc)	1.90	1.66	1.77	1.98	
Yığın yoğunluğu	Gevşek (g/cc)	0.1636	0.1729	0.118	0.2283
	Sıkı (g/cc)	0.2647	0.2986	0.2171	0.3638
Partikül büyüklüğü	%10 (µm)	2.0	2.0	2.0	2.0
	%50 (µm)	6.0	6.0	6.0	6.0
	% 90 (µm)	13	13	13	13
d <sub>001</sub> (°A)	19.2	31.5	31.5-2.42-1.92	18.5	

Bentonit ve bentonit gibi silikat tabakaları olan killer, doğal olarak hidrofilik bir yapıya sahiptirler. Hidrofilik yapı, polimer matrisleri ile etkileşimlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Polimer matrisleriyle etkileşimleri az olduğundan, kili polimerle daha uyumlu hale getirmek için iyon değiştirme metodu ile kil modifiye edilmektedir. Kile zayıf bağlanmış olan sodyum katyonları, başka katyonlarla yer değiştirerek kilin aktivasyonu gerçekleşmektedir. Uzun zincirli quaterner amonyum iyonları, kilin aktivasyonunda çok kullanılmaktadır. Sodyum katyonlarının bir kısmı eğer uzun zincirli alkil quaterner amonyum iyonlarıyla yer değiştirirlerse bu killer organik matrisle uyumlu durumda olmaktadır (Aroğuz vd., 2006)

### **3.1.3.2. Borik asit**

Bor esaslı rPET/bor nanokompozit üretimi için cips formuna sahip rPET2 polimeri ile borik asit kullanılmıştır. Borik asit, toz halde Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiştir.

### **3.1.3.3. Zeolit**

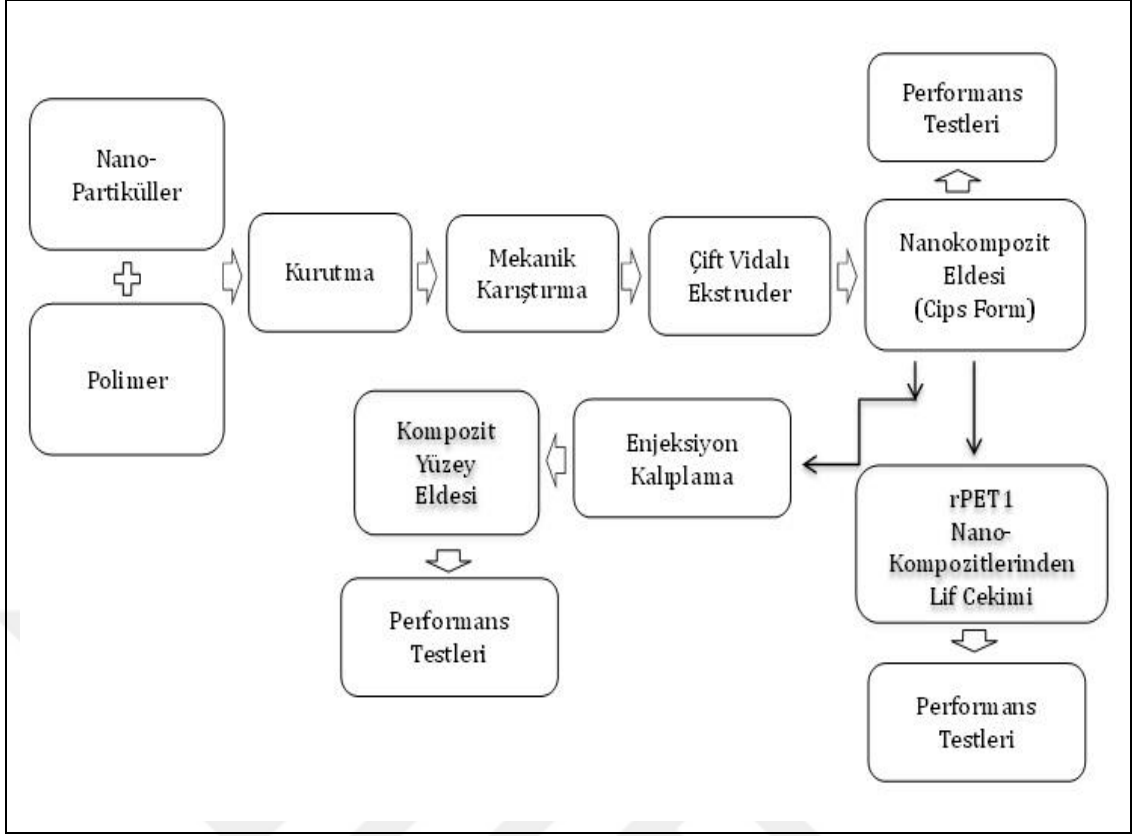
Zeolit esaslı rPET/Zeolit nanokompozit üretimi için rPET2 polimeri ile toz haldeki zeolit kullanılmıştır.

### **3.1.3.4. Pomza**

Pomza esaslı rPET/Pomza nanokompozit üretimi için Isparta ilinden temin edilen toz haldeki pomza partikülü ile rPET2 kullanılmıştır.

## **3.2. Metot**

Nanopartikül esaslı kompozit üretimi için eriyikte birleştirme metodu kullanılmıştır. Eriyikte birleştirme metodunda, polimer ile nanopartiküller belirli sıcaklıkta bir ekstrüder içerisinde karıştırılmakta ve cips halinde nanokompozitler elde edilmektedir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Nanokompozit eldesinde takip edilen işlem basamakları

### 3.2.1. Kurutma

Bazı polimerlerin ekstrüzyon öncesi bozulmasının önlenmesi amacıyla kurutulması gerekmektedir. Naylon, poliester, polikarbonat gibi bazı polimerler havadaki nemi absorbe etmektedir. Polimerlerde bulunan nem, polimerlerin moleküler ağırlığına etki etmekte ve bunun sonucunda da polimerin mekanik özelliklerinde azalma gözlenmektedir.

Bu tez çalışmasında, olası bozunmalarını önlemek amacıyla PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) işlem öncesinde 4 saat boyunca 170°C sıcaklıkta kondisyona tabi tutulmuştur. Organokiller ise 4 saat boyunca 120°C sıcaklıkta kurutucu yardımı ile neminden uzaklaştırılmıştır. Karabulut (2003), çalışmasında PET polimeri için 170°C'de 4 saat, kil için ise 120°C'de 4 saat kurutma uygulamıştır. Kim vd. (2006) çalışmalarında, zeolit için 130°C'de 3 saat kurutma yapmışlardır. Bu çalışmada da, zeolit için benzer kurutma koşulları uygulanmıştır. Ece (2014), araştırmasında borik asit için 65°C'de kurutma uygulamıştır. Borik asit için



65°C'de 4 saat, pomza için ise 120°C'de 4 saat kurutma yapılmıştır. Pomza için literatürde herhangi bir bilgi ile karşılaşılmadığı için kil için uygulanan şartlarda kurutma gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2. Hammaddenin harmanlanması ve karıştırılması**

Tez çalışmasında, nanokompozit eldesi için öncelikle ekstrüdere geri dönüşüm PET polimerleri, (rPET1 ve rPET2) kırık ve cips (pelet) formunda beslenmiştir. Pratikte, polimerlerin yanında genellikle karışımın homojen olmasını sağlayacak katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar; termal düzenleyiciler, nanotüpler, UV düzenleyiciler, plastikleştiriciler, alev geciktirici vb. maddelerdir. Bu tez çalışmasında, nanopartiküllerin etkisini daha net ve açık şekilde belirleyebilmek için nanokompozit eldesinde bu tarz bir madde kullanılmamıştır.

Nanopartikül esaslı nanokompozit üretiminde, en önemli hususlardan biri polimer ve partikülün üniform olarak karışmasının sağlanmasıdır. Hammadde karışımlarındaki homojenliği sağlamanın en iyi yolu, ekstrüdere malzemeyi beslemeden önce karıştırmaktır. Bu tez çalışmasında kullanılan polimerler ve partiküller ekstrüdere beslenmeden önce mekanik yolla karıştırılmıştır.

### **3.2.3. Ekstrüzyon**

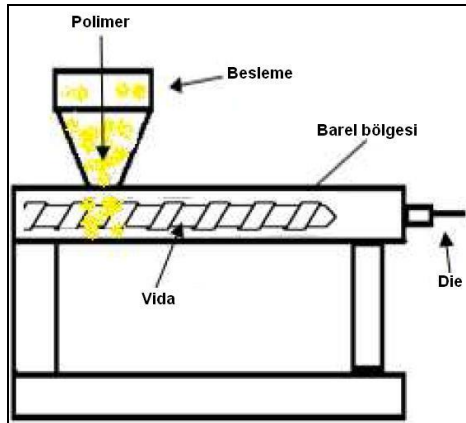
Ekstrüzyon, polimer üretiminde kullanılan en etkili ve en önemli prosestir. Diğer bir deyişle, ekstrüzyon, uzunlukları belli olmayan fakat kesitleri sabit olan levha, film, boru, çubuk gibi yarı mamüllerin işlendiği bir plastik işleme prosesidir. Polimer ürünlerin yaklaşık %40'a yakını, ekstrüzyon yöntemi kullanılarak elde edilmektedir. Diğer teknolojilere kıyasla ekstrüzyon yöntemi, süreklilik göstermesi, düşük maliyete sahip olması, geniş kapsamda materyal çeşitliliği sağlama ve etkili bir karıştırma meydana getirmesi bakımından tercih edilen bir sistemdir. Bununla birlikte, ekstrüzyon prosesinde aynı kesitte hassas ölçülerde ve istenen uzunlukta kesiksiz ürünlerin eldesi mümkündür.

Ekstrüzyon işleminde, ilk olarak toz veya granül halde bulunan polimer veya reçine besleme ünitesi yardımı ile ekstrüder vidasına aktarılmaktadır. Toz veya

granül, ısıtma silindirden geçerek ön ısıtmaya tabi tutulmaktadır. Ekstrüzyon vidası yardımıyla ileri itilen granül, aldığı ısı ve sürtünme sonucu yumuşamaya başlamakta ve eriyik haline dönüşmektedir. Silindir ucunda belli miktar depolanan malzeme, kalıptan geçmeye zorlanmaktadır. Kalıptan çıkan ürün kalıp içinin şeklini almaktadır. Isıtılarak şeklini alan malzeme, daha sonra soğutma sistemine geçmektedir. Ölçü kontrolü ve uzunluk ayarı yapıldıktan sonra istenilen uzunlukta malzeme elde edilmektedir. Son olarak konveyör ya da başka bir sistemle ürün uzaklaştırılmaktadır (Meb, 2006; Ay, 2013).

Tez çalışmasında, nanopartikül esaslı kompozit eldesinde, çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Çift vidalı ekstrüderler, homojenliğin istendiği durumlarda tercih edilmektedir. Tabakalar arası ayırım ve dağılım, tek vidalı ekstrüdere göre oldukça homojendir.

Kırık formdaki ve cips halindeki geri dönüşüm PET polimeri (rPET1 ve rPET2) ile nanopartiküller çift vidalı ekstrüder içerisinde karıştırılmıştır. Tez çalışmasında, %3'lük konsantrasyonlarda ve çeşitli türlerde organik olarak modifiye edilmiş kil (organo kil), bor, zeolit ve pomza gibi takviye elemanları ile rPET polimerleri birleştirilmiştir. Ekstrüder çıkışında, cips formunda nanopartikül katkılı nanokompozitler elde edilmiştir. Tez çalışmasında, Porex marka özel üretim fabrika tipi ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 3.7). Çalışmada, uygulanan çekim sıcaklığı 250°C ve çalışma hızı 300 dev/dak'dır. Ekstrüzyon prosesi sonunda elde edilen nanokompozit cipsler Şekil 3.8'de verilmektedir.



Şekil 3.7. Ekstrüder



Şekil 3.8. Ekstrüderde üretilen nanokompozit cipsler

#### 3.2.4. Kompozit eldesi

Enjeksiyon yöntemi ile plastik malzemelerin şekillendirilmesi yıllardan beri uygulanan bir imalat metodudur. Enjeksiyon, erimiş halde bulunan malzemenin basınçla kalıp içerisindeki boşluğa (kavite) doldurulması işlemidir. Enjeksiyon kalıplama, genelde termoset veya termoplast bir plastiğin ısıtılmış halde bir cihaz silindirin lülesinden kapalı bir kalıba basınç uygulanarak enjekte edilmesi ile yapılan bir biçimlendirme işlemidir. Enjeksiyonla kalıplama işlemlerinde, termoplastik malzemeler kullanılmaktadır. Termoplastikler yapı bakımından sıcaklık karşısında yumuşayıp akıcı hale gelmekte ve soğutulduğu zaman sertleşmek suretiyle sadece fiziksel bir değişim göstermektedirler. Bu sebepten termoplastiklerin biçimlendirilmesinde, enjeksiyonla kalıplama tercih edilmektedir. Enjeksiyon makineleri ve kalıpları, pahalı olmaları nedeniyle; küçük, basit, hassas olmayan ve üretim sayısı az olan parçaların üretimi için avantajlı değildir. Küçük, basit ve üretim sayısı az olan parçaların üretiminde daha basit ve maliyeti daha düşük olan el enjeksiyon makineleri kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da, el enjeksiyon makinesi kullanılmıştır (Şekil 3.9a).



(a)



(b)

Şekil 3.9. El enjeksiyon makinesi (a) ve el enjeksiyon kalıplamada kullanılan çelik kalıp (b)

Ekstrüzyon makinasından çıkan nanokompozit cipslerin, belirli mekanik ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve gerekli testlere tabi tutulabilmesi için standartlara uygun boyutlarda yüzey haline getirilmesi gerekmektedir. Bunun için gerekli olan kalıp, Konya MPS Plastik San. Tic. A.Ş. firmasında üretilmiştir (Şekil 3.9b).

Enjeksiyon kalıplama makinesinde, malzeme; toz veya küçük parçacıklar halinde huniye beslenmektedir. Huni, elektrikle ısınan bir silindirin üzerindedir. Malzemenin her tarafına sıcaklık verilebilmesi için, silindir içinde malzemeyi cihazlara doğru sevk eden bir yayıcı bulunmaktadır. Silindir içindeki ısınan malzeme yumuşamakta ve akışkan eriyik haline gelmektedir. El enjeksiyon makinesinin kolu el kuvvetiyle çevrilerek, dişli sayesinde pistonun dikey konumda hareket etmesi sağlanmaktadır. Piston, silindir içerisindeki eriyik haldeki plastik hammaddeyi zorlayarak sıkıştırılmaktadır. Uygulanan kuvvet sonucu, silindir dikey konumda aşağıya doğru hareket etmektedir. Silindirin uç kısmında bulunan meme, el enjeksiyon makinesinin sabit tablasındaki mengene sistemiyle kilitlenmiş olan kalıbın yolluğuna merkezlenmektedir. Kalıptaki boşluklar dolduktan sonra belli bir süre daha kuvvet uygulanarak, ürünün tam olarak oluşması sağlanmaktadır. Kalıp ürünün özelliğine göre belli bir süre soğutulduktan sonra, enjeksiyon dalıcısı geri çekilmekte, kalıp ayırma

çizgisinden açılmakta ve parça kalıptan çıkarılmaktadır (Can, 2008). Böylelikle enjeksiyon üretim yöntemiyle, nano partikül takviyeli kompozit malzeme üretimi sağlanmış olmaktadır. Şekil 3.10'da kalıptan çıkarılan numune örnekleri verilmektedir.



Şekil 3.10. Üretilen numuneler

### 3.2.5. Nanokompozit lif eldesi

Bu tez çalışmasında, nanopartiküllerin lif özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla üretilen cips halindeki nanokompozit numunelerinden lif çekimi yapılmıştır. Lif üretimi, polyester lif üretim işletmesinde yapılmış olup eriyikten lif çekimi metoduna göre Spinboy cihazında gerçekleştirilmiştir. Eriyikten lif çekiminde, cips denilen küçük taneler ekstrüderde elektriksel ısıtmalar ile eritilerek akışkan hale getirilmektedir. Daha sonra, polimer eriyiği dozaj pompasına sevk edilmekte ve belirli bir debide eriyik düzelerle beslenmektedir. Eriyik, filtrelenerek çok küçük çaplı deliklerden oluşan düzeye gönderilmektedir. Düzeler, eriyiğin filament şeklinde akmasını sağlamaktadır. Filamentin enine kesiti, kullanılan düze deliğinin şekline bağlıdır. Tez çalışmasında, tri lobal kesitli düze kullanılmıştır. Düze deliğinden çıkarken istenilen şekli almış olan eriyik, düzenin altında bulunan lif çekme kanalında katılarak filament halini almaktadır. Soğuyan filamentler, iplik yağlama kılavuzuna geçmekte ve kayganlık, yumuşaklık ve antistatiklik özellikleri filamentte kazandırılmaktadır. Yağlaması tamamlanmış filamentler, kılavuzlar vasıtasıyla sarım kafalarına sevk edilerek belli hızda sarımı yapılmaktadır. Partikül içerikli nanokompozitlerde kullanılan partiküller, düze deliklerini tıkaşmakta ve lif çekimi tamamlanamamaktadır. İşletmenin iş akışını olumsuz etkilememek amacıyla tez çalışmasında, tüm nanokompozit

numunelerinden lif üretimi yapılamamış ve Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B killerini içeren geri dönüşüm PET (rPET) nanokompozit numunelerinden lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Kırık forma sahip geri dönüşüm PET (rPET1) polimerinden lif üretimi yapılmıştır. Lif çekimi sırasında, Spinboy cihazına ait galet hızı galet 1, 2, 3 ve 4'de sırasıyla 1300, 1300, 3440 ve 3440 m/dak'dır. Galet sıcaklığı, 1. ve 2. galette 70°C, 3. galette 120°C ve 4. galette oda sıcaklığı şeklinde değişmektedir. Üretilen iplikler, 300 denye inceliğe, tri loba kesit şekline ve 96 filament sayısına sahiptir.

### **3.3. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu**

#### **3.3.1. XRD (X-ışını kırınım yöntemi)**

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanmaktadır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri, bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmemekte ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlamaktadır. X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir. Şekil 3.11'de Bruker AXS D8 Advance Model XRD test cihazı gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında, kil tabakalarının, bor, zeolit ve pomza gibi partiküllerin geri dönüşüm PET polimer (rPET1 ve rPET2) matrisi içerisindeki dağılımı konusunda fikir sahibi olmak amacıyla nanokompozitlerin morfolojik yapısı X-ışını kırınım yöntemi (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B organo killeri ile zeolit, bor ve pomza partikülleri içeren nanokompozit numunelerinin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonrasında, elde edilen spektrum üzerindeki  $2\theta$  açısı belirlenmiş ve tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ) Bragg Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen  $d_{001}$  değeri, partikül içermeyen PET polimerleri (rPET ve RPPET) ile karşılaştırılmış ve PET yapısında değişiklik olup olmadığı değerlendirilmiştir.

$$d_{001} = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin \theta$$

- d : Atomik boyutta tabakalar arası uzaklık değerini (°A),  
λ : x ışınlarının dalga boyunu (°A),  
θ : Gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açıyı (°),  
n : Kırınım derecesini ifade etmektedir (Çalıklı, 2013).

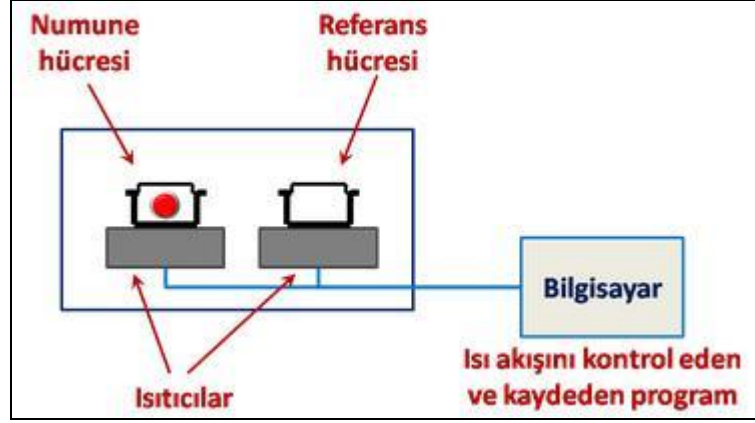


Şekil 3.11. Bruker AXS D8 advance XRD test cihazı

### 3.3.2. DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre)

Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği, malzemelerin ısı analizi için kullanılan termo analitik bir yöntemdir. Kısaca, polimerleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. Şekil 3.12’de basitçe gösterildiği gibi DSC, biri referans diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcı, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücre ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşmaktadır.





Şekil 3.12. DSC çalışma prensibi

DSC yönteminde, test edilen örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salınan enerji miktarı ölçülmektedir. DSC’de örnek numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulmaktadır. Eğer örnek numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilmektedir. Bu yolla, numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilmektedir. Numune ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülmekte ve karşılaştırılmaktadır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılmaktadır. DSC ölçümü sonunda, sıcaklık-ısı akış grafiği elde edilmektedir. DSC’nin temel uygulama alanları, ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılmaktadır. Bu geçişler, enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimlerini içermektedir ve DSC tarafından ölçülebilmektedir

### 3.3.3. TGA (Termogravimetrik analiz)

Bu analiz tekniği, bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak vermektedir. Ağırlık değişimi, yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkacak uçucu maddeler, sistemden ayrılacağı için ağırlıkta meydana gelen azalma kaydedilmektedir. TGA verileri, çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizması ve termodinamiğini aydınlatılabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da fikir vermektedir.



Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler DSC yönteminden elde edilen bilgilere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin maddenin kütesinde bir değişim oluşturması gerektiği içindir. Enerji değişimi yaratan dönüşümler (fiziksel veya kimyasal), mutlaka bir ağırlık değişimi yaratmayabilir. Böyle bir değişim prosesinin DSC termogramı alınabileceksen, termogravimetrik incelemede hiçbir şey gözlenmeyecektir. Saf bir katı maddenin ergimesi buna örnektir. Ergime sırasında dışarıdan enerji absorplanırken, hiçbir ağırlık değişimi olmamaktadır. Ancak, bunun tersi de doğrudur. Yani genellikle her ağırlık değişim prosesinde, mutlaka bir enerji değişimi de olmaktadır. Bu esnada absorplanan veya serbest kalan enerji miktarı, DSC yoluyla ölçülebilmektedir.

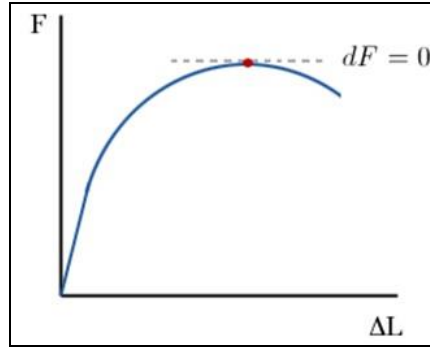
Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. Bunlara ek olarak, her bir polimer için karakteristik olduğundan bozunma şekilleri, polimerlerin tanımlamalarda kullanılabilir (Demirel, 2007).

#### **3.3.4. Çekme testi**

Çekme testi, bir malzemenin statik kuvvetler altında mukavemeti ve mekanik davranışları belirlemek için uygulanan temel bir malzeme bilimi testidir. Karşılaştırılabilir sonuçlar elde etmek için deney, standartlara uygun olarak gerçekleştirilmektedir. Çekme deneyi için önce test edilecek malzemenin standartlara uygun bir çekme numunesi hazırlanmaktadır. Bu numune, iki ucundan özel çekme test cihazının çenelerine bağlanıp, gittikçe artan bir yükü kopuncaya kadar çekilmektedir. Bu esnada, uygulanan  $F$  yükü ile buna karşı malzemenin gösterdiği uzama ( $\Delta l$ ), ölçülerek kaydedilmektedir.

Deney sonucu elde edilen yük ( $F$ ) ve uzama ( $\Delta l$ ) değerlerinden yararlanarak kuvvet-uzama diyagramı elde edilmektedir. Bu diyagrama, çekme diyagramı adı verilmektedir. Şekil 3.13'de, örnek bir çekme diyagram görülmektedir. Çekme

diyagramından yola çıkarak, bir malzemenin hangi koşullarda çalışabileceği ya da hangi koşullarda şekillendirilebileceği belirlenmektedir.



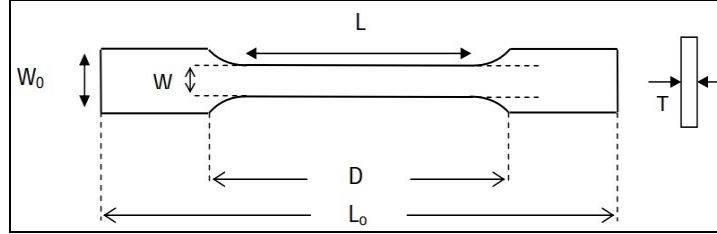
Şekil 3.13. Kuvvet - uzama (F -  $\Delta L$ ) eğrisi

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, nano boyuttaki kil parçacıkları, yüksek elektrik, ısı ve kimyasal direnç, UV dayanımı özellikleri yanında yüksek mukavemet özellikleri sağladığı belirlenmektedir (Qian ve Hinestroza, 2004; Özdoğan vd., 2006).

Toyota araştırma grubunun yaptığı çalışmada, poliamid içerisine %5'lik kil ilavesi ile üretilen poliamid 6/nano kil nanokompozit lifinin, mekanik özelliklerinin geliştiği; %40 daha yüksek gerilme mukavemeti, %68 daha yüksek gerilme modülü, %60 daha yüksek eğilme dayanımı ve elastiklik modülde %126'luk bir artışın elde edildiği belirlenmiştir (Solis vd., 2003; Qian ve Hinestroza, 2004). Söz konusu bulgu ve bilgilerden yola çıkarak bu çalışmada da, nano kil parçacıkları içeren kompozit numunelerinin mekanik özellikleri analiz edilmiştir. Bununla birlikte, içerik bakımından kil minerallerine benzerlik gösteren zeolit partiküllerini içeren kompozit numunelerinin de mukavemet özellikleri incelenmiştir.

Mukavemet özelliklerinin belirlenebilmesi için öncelikle cips halindeki nanokompozit polimer parçalarından, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile yüzeyler elde edilmiştir. Malzemelerin çekme testi, ASTM D 638-08 standardına uygun olarak Shimadzu AG-IS çekme cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numune boyutları, numune kalınlıklarının 7 mm ve altında değerlerde olması sebebiyle ilgili standarttaki "tip 1"e göre belirlenmiştir (Şekil 3.14 ve Çizelge 3.4).

Deneyleerde, her bir malzeme türü için en az 3 adet numune kullanılmıştır. Çekme deneyi, oda sıcaklığında gerçekleştirilip, şekil değıştirme hızı olarak 80 mm/dk olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.14. Çekme deneyi test numunesi ve boyutları

Çizelge 3.4 . Çekme testi için numune boyutları

Boyutlar	
<b>Lo</b>	115 mm
<b>L</b>	33 mm
<b>W</b>	6 mm
<b>W0</b>	19 mm
<b>D</b>	65 mm
<b>T</b>	2 mm

### 3.3.5. Ses geçirgenliği testi

Tez çalışmasında kullanılan partiküllerden biri olan kil, labirent şeklindeki dolambaçlı, zeolit ve pomza partikülleri ise gözenekli bir yapıya sahiptirler. Söz konusu yapıların ses geçirgenliğine etkisini belirlemek amacıyla kompozit numunelerine, ses geçirgenliği testi yapılmıştır. Ultrasonik test cihazı, genellikle beton ve kaya numuneleri üzerinde çatlak, boşluk veya olası diğer kusurlarını tespit etmek amaçlı kullanılan bir cihazdır. Ultrasonik darbe hızı testi olarak anılan bu test, dalga hızı yöntemine göre ölçüm yapmaktadır. Bir malzemenin dalga hızı, malzemenin yoğunluğu, elastik özellikleri, sıkıştırma mukavemeti, malzemenin basınç dayanımı ve dolayısıyla kalitesi ile ilişkilidir. Dolayısıyla, ses dalgaları malzemenin bileşenleri hakkında bilgi vermektedir.

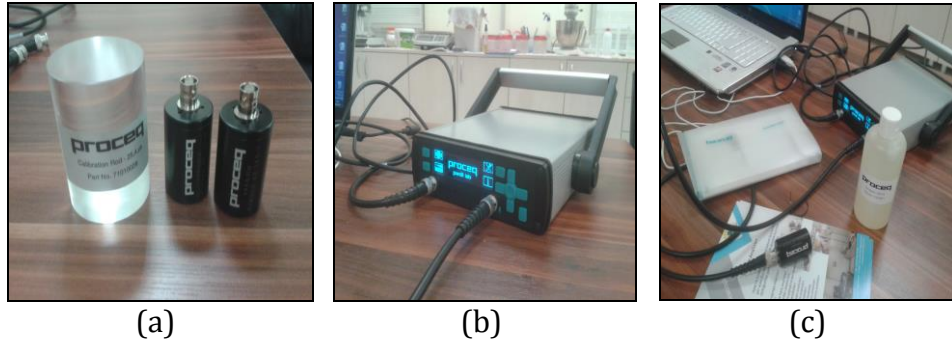
Tez çalışmasında, üretilen nanokompozit yapıların ultrasonik ses geçiş hızları incelenmiştir. Ses geçirgenliği testi, ASTM C 597 standardına uygun olarak Proceq Pundit Lab ultrasonik test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ultrasonik test

cihazında, malzeme içerisine gönderilen ses dalgalarının malzemenin bir yüzeyinden diğerine geçme süresi ölçülmekte ve dalga hızı hesaplanmaktadır.

$$V = (S / t) \times 10^6$$

Burada  $V$  dalga hızı (km/sn),  $S$  proplar arası mesafe (kilometre),  $t$  dalganın gönderilmiş olduğu malzeme yüzeyinden alındığı yüzeye kadar geçen zamandır (sn).

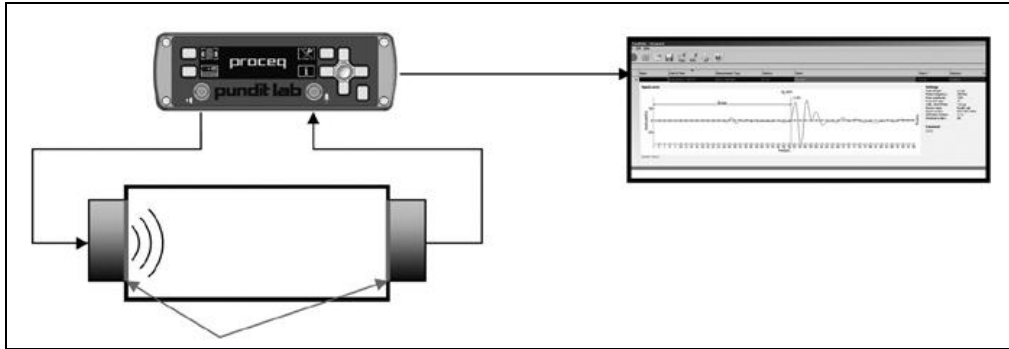
Proceq Pundit Lab ultrasonik test cihazı, iki adet transdüser, bir adet kalibre numunesi (Şekil 3.15a), iki adet kalibrasyon çubuğu (Şekil 3.15a-3.15b) ve bağlama jelinden (Şekil 3.15c) oluşmaktadır. Test edilecek yüzey ile transdüserlerin arasında yeterli akustik bağlamasının sağlanması çok önemlidir. Bu nedenle, transdüser ve test yüzeyine ince bir kat bağlama maddesi uygulanmaktadır. Kalibrasyon çubuklarından biri sesi iletirken, diğeri almaktadır (Bilici vd., 2012). Standart ölçüm işleminde, bağlama maddesi/jeli uygulanmaktadır. Daha sonra transdüserler yerleştirilmekte ve ölçüm yapılmaktadır. Transdüserler tekrar yerleştirilmekte ve sonuç kaydedilmektedir.



Şekil 3.15. Kalibrasyon numunesi ve transdüserler (a), kalibrasyon çubuğu (b) ve bağlama jeli ve cihaz kurulumu (c)

Proceq Pundit Lab ultrasonik test cihazı, çubuk şeklindeki alıcı ve verici olmak üzere çift prob'tan oluşmaktadır. Ultrasonik dalgaları parça üzerine göndermeyi sağlayan “verici prob” veya gönderilen dalgaları algılamaya yarayan “alıcı prob”dur. Bir probdan çıkan ultrasonik dalga, diğerine ulaştığında geçiş zamanı

mikrosaniye olarak cihaz tarafından saptanmaktadır (Şekil 3.16). Ultrasonik hız da, bilinen yol/zaman formülü ile hesaplanmaktadır.



Şekil 3.16. Ultrasonik test cihazı ile ölçüm

### 3.4. Multifilamentlerin Karakterizasyonu

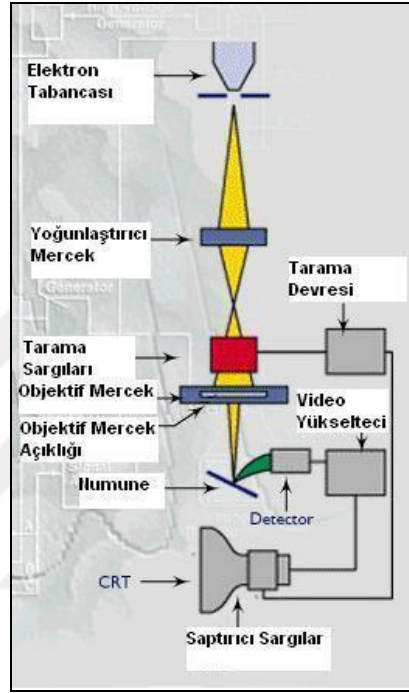
Tez çalışmasında, geri dönüşüm PET polimeri içerisine eklenen nano boyutlu kil partiküllerin, lif veya filamentlerin yüzey yapılarında herhangi bir değişikliğe neden olup olmadığını belirlemek amacıyla üretilen multifilamentlerin, Taramalı Elektron Mikroskobu ile SEM görüntüsü alınmış, filamentler görsel olarak analiz edilmiştir. Bununla birlikte, filamentlerin düzgünsüzlük, mukavemet, kopma uzaması ve kaynama çekmesi özellikleri analiz edilmiştir.

#### 3.4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü

### 3.4.2. İplik düzgünlüğü

İpliğin kütlesi, belirli bir ortalama değer etrafında yukarı ve aşağı sapmalar göstermektedir. Bu sapmaların, yukarı ve aşağı yöndeki büyüklüğü düzgünlük oranını belirlemektedir. Tez çalışmasında, üretilen kil içerikli ve kil içermeyen filamentlerin düzgünlüğü, Uster test cihazı ile ölçülmüş ve elyaf demetinin kütlesindeki yani birim uzunluğunun ağırlığındaki değişimler kaydedilmiştir. C<sub>Vm</sub> (%) değeri elde edilmiştir.

### 3.4.3. İplik mukavemeti ve kopma uzaması

Bir ipliğin uygulanan yüke gösterdiği direnç, iplik mukavemetini oluşturmaktadır. Mukavemetin yüksek olması, iplik kopuşunu ve makine duruşlarını azaltarak verimliliğin artmasını sağlamaktadır. Kopma uzaması ise kopma kuvvetine ulaşıldığında test numunesinin başlangıçtaki test uzunluğuna göre göstermiş olduğu uzama miktarıdır (%). İplik mukavemeti ve kopma uzamasını etkileyen en önemli faktör, hammaddedir. Bu tez çalışmasında da, iplik mukavemeti ve kopma uzaması özellikleri Statimat test cihazında belirlenmiş ve kil içerikli ve içeriksiz filamentlerin gerilme özellikleri kıyaslanarak kil ilavesinin polimere etkisi değerlendirilmiştir.

### 3.4.4. Kaynama sonrası çekme

Kil içerikli nanokompozit filamentlerin, kaynama çekmesi veya kaynama sonrası çekme özelliklerini değerlendirmek amacıyla test edilecek filamentlerden iplik çıkrığı vasıtası ile çile hazırlanmıştır. Kaynama çekmesi testinde, çilenin ucuna 500 gram ağırlık asılarak milimetrik panoda çilenin uzunluğu ölçülmektedir ( $L_1$ ). Çileler kaynayan suda 10 dakika bekletilip çıkartılmaktadır. Numunelerin, 1 saat soğuması beklenmektedir. Çilenin ucuna 500 gram ağırlık asılarak milimetrik panoda uzunluğu tekrar ölçülmektedir ( $L_2$ ). Daha sonra uzunluktaki değişimin ilk uzunluğa oranı hesaplanarak çekme değeri belirlenmektedir.

$$KAYNAMA-ÇEKME (\%) = \frac{(L_1 - L_2)}{L_1} * 100$$

### 3.4.5. Limit oksijen indeksi testi (LOI)

Limit oksijen indeksi, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için ortamda bulunması gereken hava karışımındaki en düşük oksijen yüzdesi olarak açıklanmaktadır. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir. LOI değeri bir diğer deyişle, oksijen/(azot+oksijen) oranıdır. Bu değer arttıkça, malzemenin yanıcılığı da doğal olarak azalmaktadır. LOI değerinin belirlenmesi için tez çalışmasında,

öncelikle numune çorap örme makinesinde kil katkılı multifilament ipliklerden örme kumaşlar elde edilmiştir. Test sırasında, kumaş numuneleri içerisinde yukarı doğru bir oksijen ve azot karışımı geçen şeffaf bir baca içine düşey olarak yerleştirilmektedir. Deney numunesinin üst ucu tutuşturulduktan sonra oksijen/azot karışımı 7 L/dak hız ile yakma odacığına gönderilmektedir. Oksijen oranı, düşükten başlanmakta ve gittikçe yükseltilmektedir. Yanma için yeterli oksijen miktarı, hava akımı içinde tespit edilmektedir. Ayrıca, numune yandıktan sonra belli süre içinde sönüp sönmesine göre de değerlendirme yapılabilmektedir.

Kil, düşük gaz geçirgenliği, ısıya, yanmaya ve güneşin UV ışınlarına direnç özelliklerine sahiptir (Ray ve Okomoto, 2003; Zhang ve Horrocks, 2003). Kilin yüksek termal dayanımı sebebiyle mükemmel yanma direnci göstermektedir (Güneşoğlu, 2006). Bu nedenle, kil içerikli filamentlerin yanmaya karşı direnç özellikleri değerlendirmek amacıyla nanokompozit ipliklere ait kumaşların yanma özellikleri LOI test yöntemine göre değerlendirilmiştir.

#### **3.4.6. Hava geçirgenliği testi**

Tez çalışmasında, nanokompozit filamentlerin içerdikleri partiküllerden dolayı yüzey özelliklerinde değişim olup olmadığını analiz etmek amacıyla söz konusu filamentlere ait örme kumaşların hava geçirgenliği özellikleri test edilmiştir. Hava geçirgenliği; alanı, basınç düşmesi ve zaman gibi şartları belirlenmiş bir deney parçasından düşey yönde geçen havanın hızıdır. Hava geçirgenliğinin tespitinde kullanılan yaygın yöntemde, 100 cm<sup>2</sup>'lik kumaş yüzeyinden (10 cm x 10 cm), 10 mm SS (su sütunu) basınç farkı gerçekleştirildiği durumda, dakikada litre olarak geçen hava miktarının değeriyle belirlenmektedir. Örme kumaşların hava geçirgenliği özellikleri, "TS 391 EN ISO 9237 Tekstil-Kumaşlarda Hava Geçirgenliğinin Tayini" standardına göre gerçekleştirilmiştir. Kumaşların 10 farklı yerinde bu test tekrarlanarak ortalaması alınmıştır.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Nanokompozit Numunelerinin Karakterizasyonu

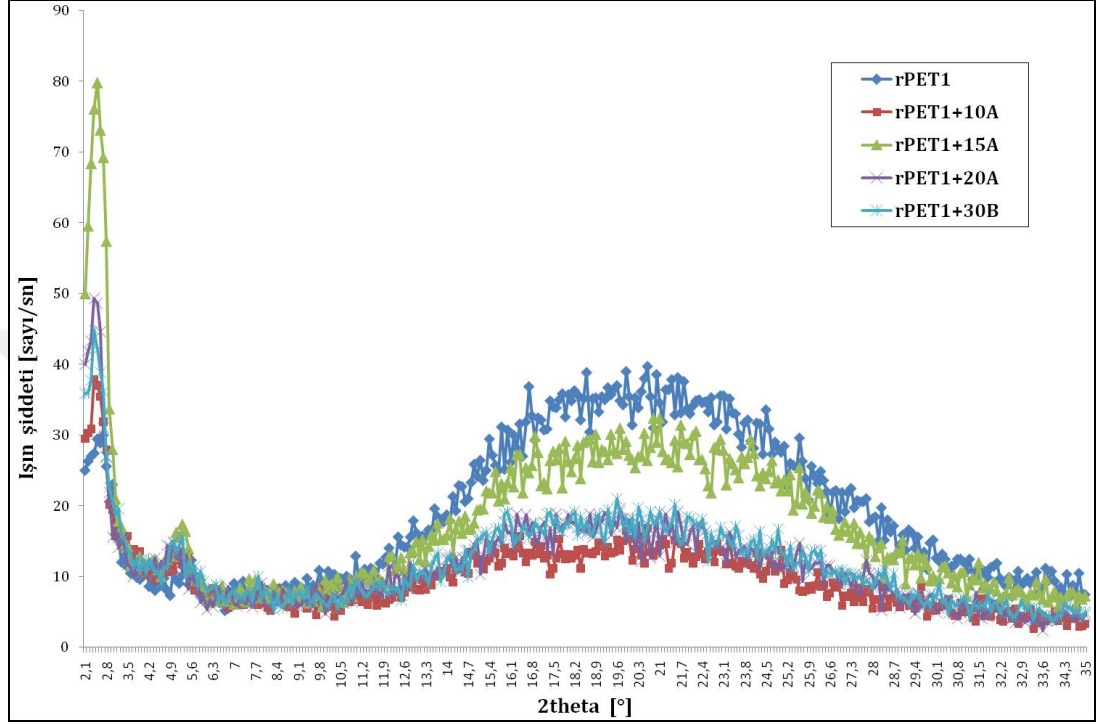
Tez çalışmasının ilk bölümünde, kil, zeolit, bor ve pomza partikülleri içeren ve cips halindeki nanokompozit numunelerinin morfolojik ve termal özellikleri belirlenmiştir. Elde edile bulgular, herhangi bir partikül içermeyen geri dönüşüm PET (rPET1 ve rPET2) polimerleri ile karşılaştırılmıştır.

#### 4.1.1. Morfolojik karakterizasyonu

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), herhangi bir inorganik bileşiğin polimer matrisi içerisindeki dağılımını karakterize etmek için kullanılan en güçlü ve uygun yöntemlerden biridir (Kılınc, 2009). Bu tez çalışmasında da, kil tabakalarının, bor, zeolit ve pomza gibi partiküllerin geri dönüşüm PET polimer (rPET) matrisi içerisindeki dağılımı konusunda fikir sahibi olmak ve polimer matrisinin yapısındaki değişimi belirlemek amacıyla nanokompozitlerin morfolojik yapısı X-ışını kırınım yöntemi (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 4.1-4.10'da iki farklı firmadan alınan geri dönüşüm PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) ile farklı partiküller içeren ve cips halindeki nanokompozit numunelerine ait XRD grafikleri verilmektedir. XRD spektrumlarında piklerin tepe noktasına gelen açı değerleri okunmuş ve Bragg yasasıyla her bir numunenin tabakalar arası uzaklık değerleri hesaplanmıştır. Bragg yasasıyla ( $d_{001}=n*\text{dalgaboyu}/2*\sin\theta$ ), hesaplanan tabakalar arası uzaklık değerleri, Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, kil partikülleri içeren ve içermeyen rPET1 numunelerin difraksiyon pikleri  $2.1^\circ$ - $2.8^\circ$ ,  $4.6^\circ$ - $5.6^\circ$  ve  $10^\circ$ - $30^\circ$  arasında değişmektedir. rPET1 numuneleri ile kil katkılı kompozit numunelerinin difraksiyon eğrilerinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Ancak, numunelerin kristallik oranı veya piklerin yoğunluğu ve yüksekliği değişmektedir.  $2.1^\circ$ - $2.8^\circ$  ve  $4.6^\circ$ - $5.6^\circ$  pik bölgelerinde kil içerikli kompozit numunelerinin kristallik oranlarında artış gözlenirken,  $10^\circ$ - $30^\circ$  arasındaki

bölgede ise kristallik oranı azalmıştır. Artma ve azalma eğilimi, kil türüne bağlı olarak değişmektedir. Piklerin yoğunluğu ve yüksekliği 15A kilinde en yüksek iken, 10A kilinde ise en düşüktür. 20A ve 30B killeri ise 20A kilini 30B kili takip etmektedir.

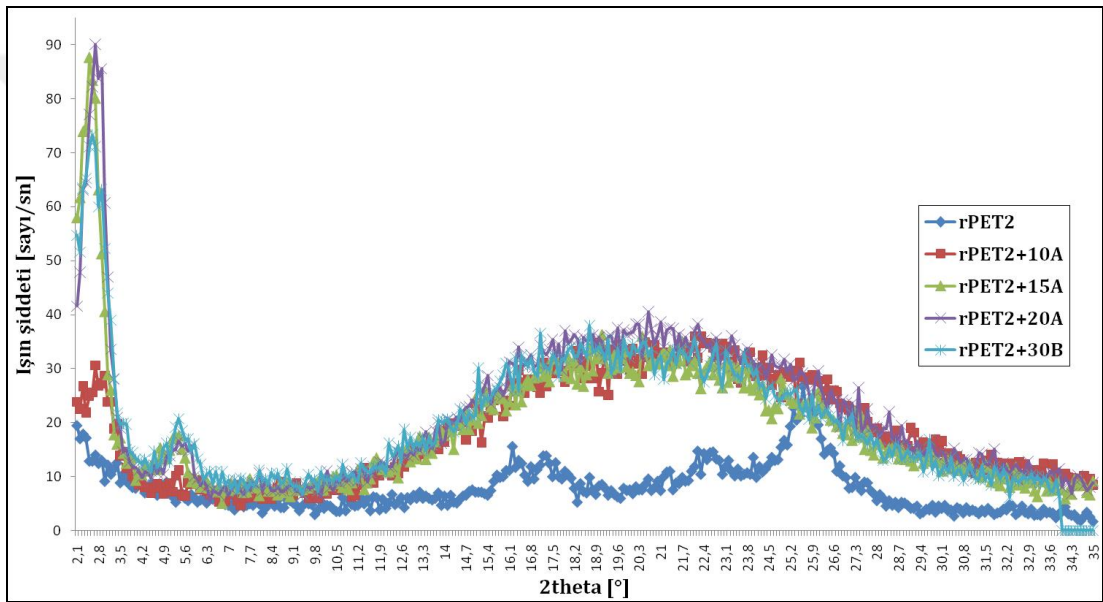


Şekil 4.1. Geri dönüşüm PET (rPET1) ve kil katkıli nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, kil partikülleri içeren ve içermeyen rPET2 numunelerine ait difraksiyon pikleri, rPET1 polimerinde olduğu gibi 2.1°-3.0°, 4.6°-5.6° ve 10°-30° bölgeleri arasında değişmektedir. Ancak, kil içerikli kompozit numunelerinin kristallik oranı (piklerin yoğunluğu ve yüksekliği), kil türüne bağlı olarak rPET1 numunelerinden daha yüksektir. Kil içerikli rPET1 numunelerinde olduğu gibi, piklerin yoğunluğu ve yüksekliği 15A ve 20A killeri daha yüksek iken, 30B kilinde daha düşüktür.

Literatürde, nano-partikül ilavesinin polimerin molekül zincirine eklenmeye veya molekül ağırlığı artışına neden olamadığı ve nano-partiküllerin sadece kristal çekirdeğindeki aktivitesini etkilediği sonucuna varılmıştır (Qian vd., 2004; Huang vd., 2006; Erdem vd., 2009). XRD sonuçlarında, pik

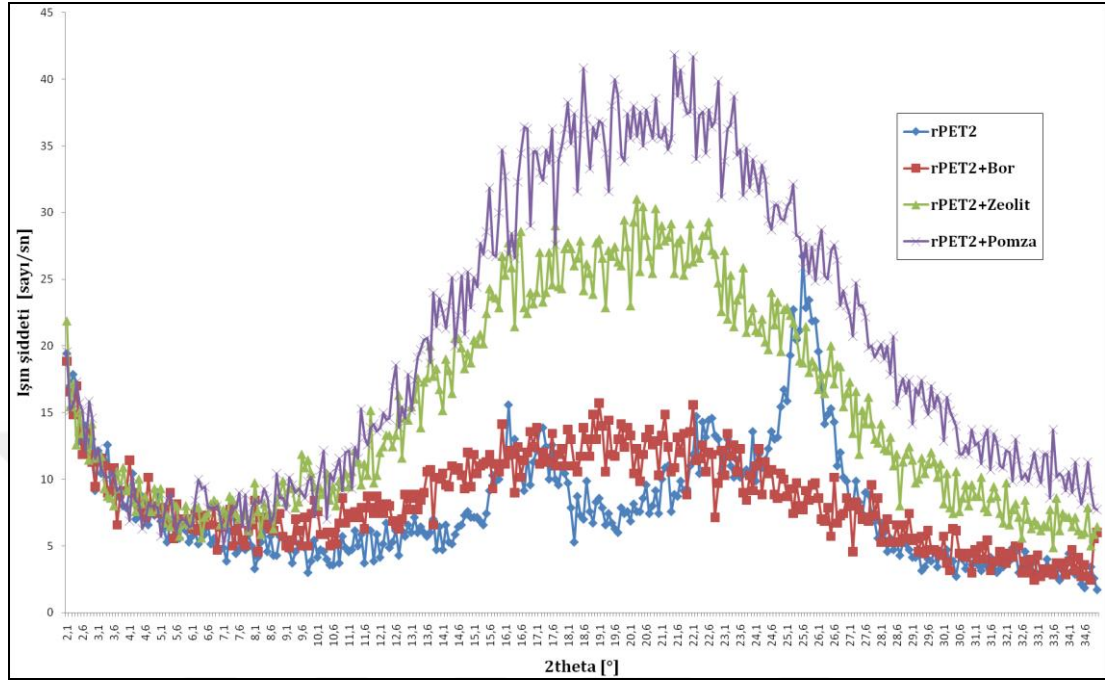
yoğunluğundaki azalma nanokompozitlerde dağılmış yapının varlığını işaret etmektedir (Ammala vd., 2008). Dolayısıyla, Cloisite 10A ve 30B killerini içeren nanokompozit numunelerinde Cloisite 15A kilini içeren numunelere kıyasla daha fazla kil dağılımından oluşan bir yapının olduğu düşünülmektedir. Öte yandan, geri dönüşüm PET polimerleri iki farklı firmadan farklı formlarda temin edildiği için rPET1 ve rPET2 polimerleri farklı difraksiyon pik yoğunluğu ve eğrisi vermiştir. Ancak, daha düşük pik yoğunluğu nedeniyle rPET1 polimerinden elde edilen numunelerde, rPET2'ye kıyasla daha iyi kil dağılımının olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.2. Geri dönüşüm PET (rPET2) ve kil katkılı nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları

Şekil 4.3'te geri dönüşüm PET polimerleri (rPET2) ile bor, zeolit ve pomza partikülleri içeren ve cips halindeki kompozit numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Kil partikülleri içeren numunelere benzer şekilde, 10°-30° arasında değişen bölgede difraksiyon pikleri elde edilmiştir. rPET2 numuneleri ile partikül içerikli kompozit numunelerinin difraksiyon eğrileri, tamamen birbirine benzemektedir. Ancak, numunelerin kristallik oranı veya piklerin yoğunluğu ve yüksekliği, partikül içerikli numunelerde daha yüksektir. Pomza partikülü içerikli numunelerde en yüksek, bor içerikli numunelerde ise en düşük pik yoğunlukları elde edilmiştir. Dolayısıyla, bor içerikli

nanokompozitlerde daha iyi, pomza içerikli numunelerde ise daha kötü bir dağılımın elde edildiği düşünülmektedir.

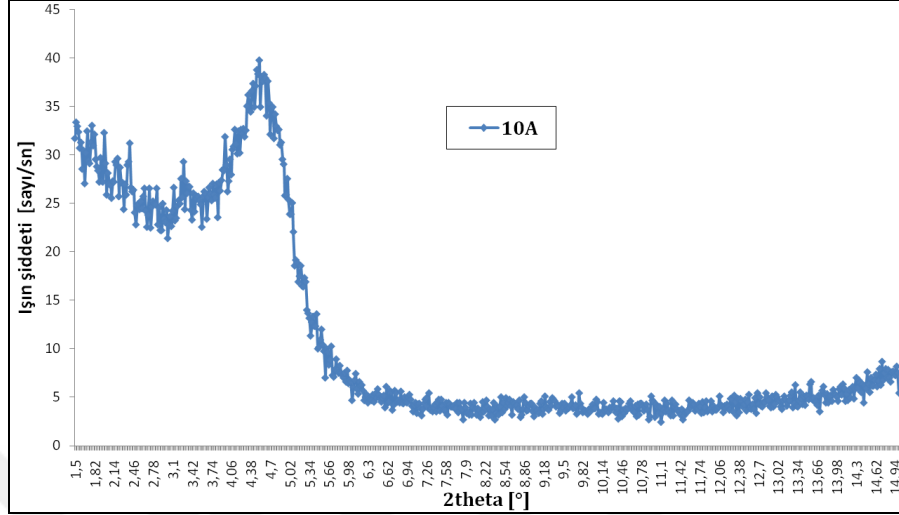


Şekil 4.3. Geri dönüşüm PET (rPET2) ve çeşitli partikül içeren nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları

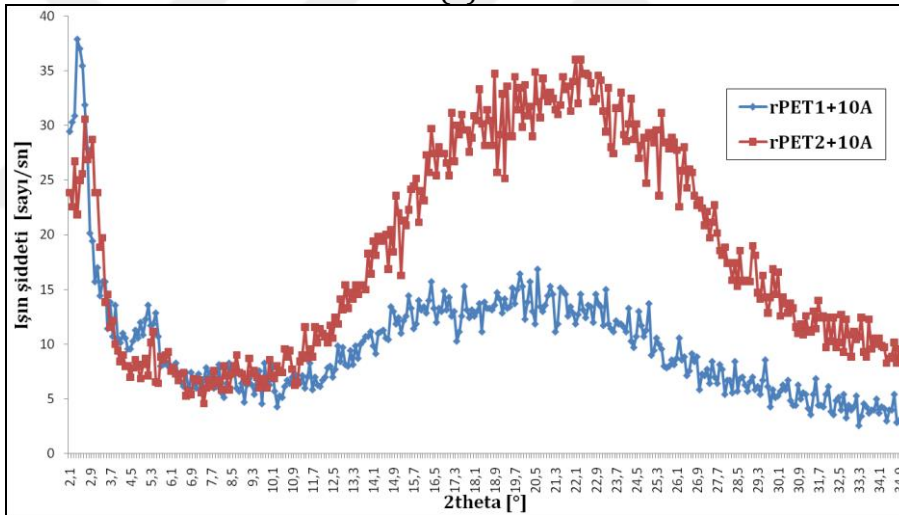
Cloisite 10A organokilinin XRD eğrisi incelendiğinde, karakteristik pik  $4.3^{\circ}$ - $4.5^{\circ}$  aralığında gözlenmiştir. 10A kili kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumunda, rPET1 polimerine ait nanokompozitlerde karakteristik pikler  $2.5^{\circ}$ - $3.2^{\circ}$  ve  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  aralığında belirlenmiştir. Bununla birlikte,  $5.4^{\circ}$ - $5.9^{\circ}$  aralığında yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan bir pik daha gözlenmiştir. rPET2 polimerine ait nanokompozitlerde ise  $2.3^{\circ}$ - $2.8^{\circ}$  ve  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  aralığında iki adet karakteristik pik tespit edilmiştir (Şekil 4.4) .

XRD spektrumlarında piklerin tepe noktası açı değerlerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ), 10A kili için  $20.53$ - $19.62^{\circ}$ A olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Nanokompozitlerin  $d_{001}$  değeri, kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET1) elde edilen kompozit numunelerinde  $27.58$ - $35.33^{\circ}$ A ve cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET2) elde edilen numunelerde  $31.53$ - $38.38^{\circ}$ A olarak belirlenmiştir. 10A kili ve

nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerleri karşılaştırıldığında, 10A kiline kıyasla nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.



(a)



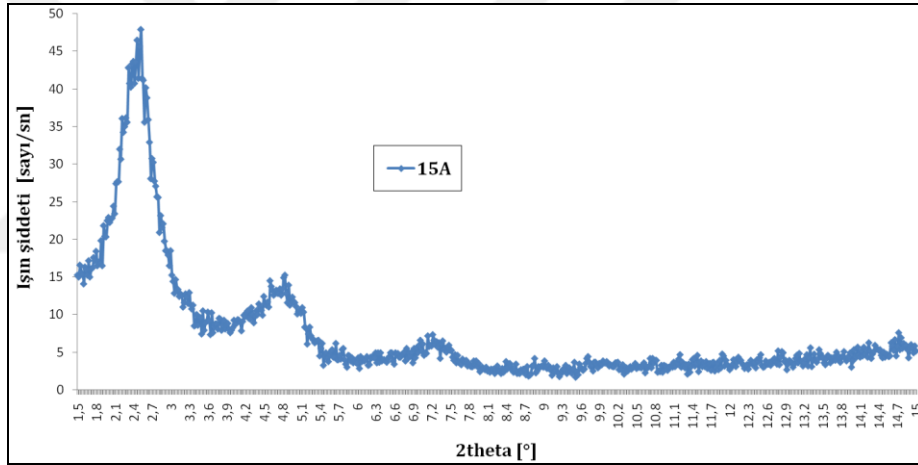
(b)

Şekil 4.4. 10A nanokili (a) ile nanokil katkılı nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

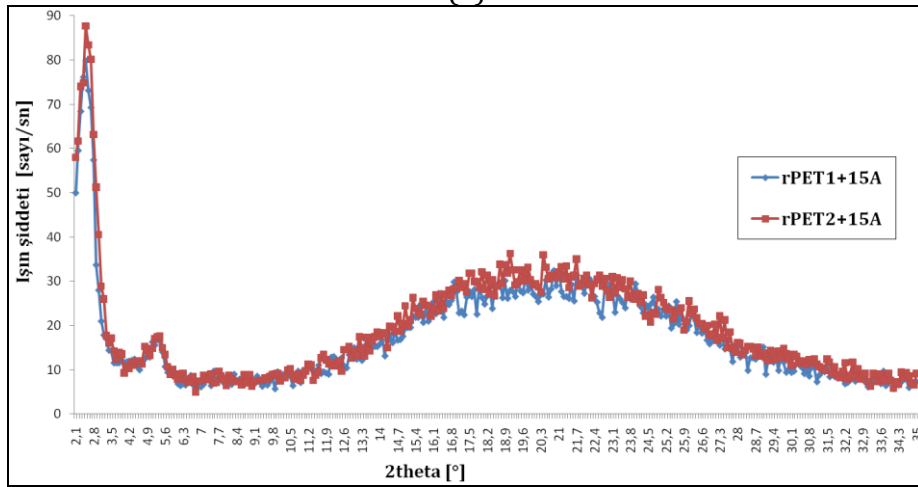
Cloisite 15A organokilinin XRD eğrisi incelendiğinde, 2.4°-2.52° ve 4.5°-4.9° arasında değişen iki adet karakteristik pik gözlenmiştir. 7.0°-7.5° arasında üçüncü bir pik daha belirlenmiştir. 15A kili kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumunda, karakteristik pikler 2.3°-2.9° ve 10°-30° aralığında belirlenmiştir. Bununla

birlikte, 5.1°-5.8° aralığında pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan bir pik daha gözlenmiştir (Şekil 4.5).

15A kiline ait XRD spektrumunda piklerin tepe noktası için açı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ), 35.03-36.77°A olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Kırık ve cips formuna (rPET1 ve rPET2) sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen nanokompozitlerin  $d_{001}$  mesafesi, 30.44-38.38°A olarak belirlenmiştir. İkincil pikler için  $d_{001}$  değerleri, 15A kili için 18.02-19.62°A ve nanokompozit numunelerinin ise 15.22-17.31°A'dur. 15A kili ve nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerleri karşılaştırıldığında, 15A kiline kıyasla nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerinin azaldığı belirlenmiştir.



(a)

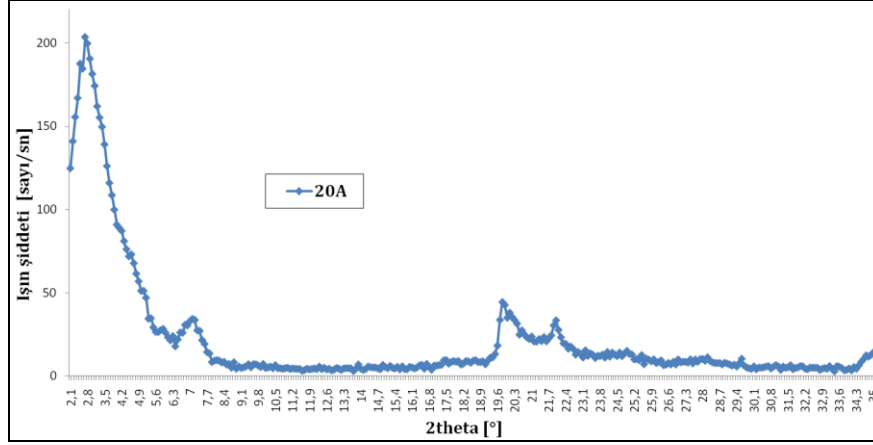


(b)

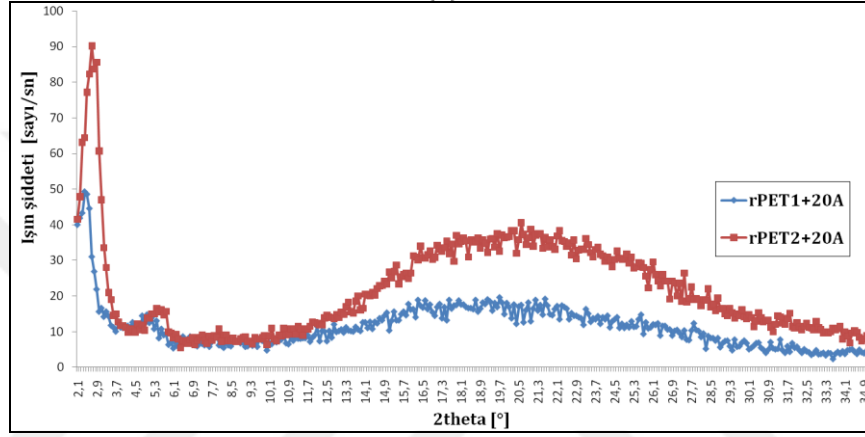
Şekil 4.5. 15A (a) nanokili (a) ile nanokil katkıli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

Cloisite 20A organokilinin XRD eğrisi incelendiğinde,  $2.3^{\circ}$ - $3.3^{\circ}$  arasında ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan  $6.8^{\circ}$ - $7.4^{\circ}$  ve  $19.8^{\circ}$ - $20.1^{\circ}$  arasında değişen üç adet karakteristik pik gözlenmiştir. 20A kili kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde, her iki nanokompozitin benzer aralıkta piklere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerin daha dar ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan piklere sahip olduğu tespit edilmiştir. rPET1 polimerine ait nanokompozitlerde  $2.4^{\circ}$ - $2.8^{\circ}$  ve  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan  $4.7^{\circ}$ - $5.3^{\circ}$  aralığında üç adet pik gözlenmiştir. rPET2 polimerine ait nanokompozitlerde ise  $2.3^{\circ}$ - $3.3^{\circ}$  ve  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan  $5.1^{\circ}$ - $5.9^{\circ}$  aralığında üç adet pik tespit edilmiştir (Şekil 4.6).

20A kiline ait XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ),  $26.75$ - $38.38^{\circ}$ A olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET1) elde edilen nanokompozitlerin  $d_{001}$  değeri  $31.53$ - $36.79^{\circ}$ A ve cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET2) elde edilen nanokompozitlerin  $d_{001}$  değeri  $26.75$ - $38.38^{\circ}$ A olarak belirlenmiştir. İkincil piklere ait  $d_{001}$  değerleri incelendiğinde, 20A kili için  $11.94$ - $12.99^{\circ}$ A ve rPET1 ve rPET2 nanokompozit numuneleri için sırasıyla  $16.66$ - $18.79^{\circ}$ A ve  $14.97$ - $17.31^{\circ}$ A olarak hesaplanmıştır. 20A kili ve nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerleri karşılaştırıldığında, 20A kiline kıyasla nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Özellikle, rPET1 polimeri kullanılarak üretilen nanokompozitlerde tabakalar arası mesafe değerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.



(a)



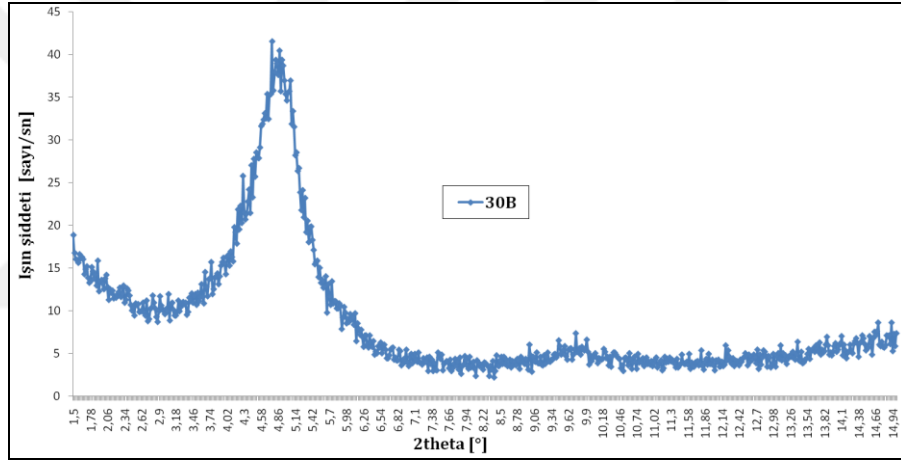
(b)

Şekil 4.6. 20A nanokili (a) ile nanokil katkılı nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

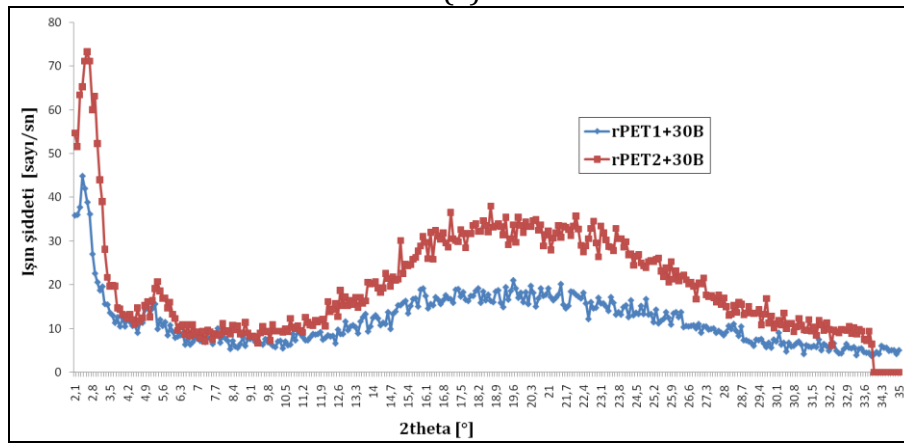
Cloisite 30B organokilinin XRD eğrisi incelendiğinde,  $4.6^{\circ}$ - $4.9^{\circ}$  arasında ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan  $9.5^{\circ}$ - $9.9^{\circ}$  arasında değişen iki adet karakteristik pik gözlenmiştir. 30B kili kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET1 ve rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde, 20A kilinde olduğu gibi her iki nanokompozitin benzer aralıktaki piklere sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde pik yoğunluğu daha dar ve yüksekliği daha düşük olan pikler tespit edilmiştir. rPET1 polimerine ait nanokompozitlerde,  $2.3^{\circ}$ - $2.8^{\circ}$  ve  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan  $4.9^{\circ}$ - $5.3^{\circ}$  aralığında üç adet pik gözlenmiştir. rPET2 polimerine ait nanokompozitlerde ise  $2.5^{\circ}$ - $3.2^{\circ}$  ve  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında ve pik yoğunluğu ve yüksekliği daha düşük olan  $5.4^{\circ}$ - $5.9^{\circ}$  aralığında üç adet pik belirlenmiştir (Şekil 4.7).



30B kiline ait XRD spektrumunda belirlenen piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ), 18.02-19.19°A olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Nanokompozit numunelerinin  $d_{001}$  mesafesi, kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET1) elde edilen nanokompozitlerde 31.53-38.38°A ve cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET2) elde edilen nanokompozitlerde 27.59-35.33°A'dur. İkincil pikler için  $d_{001}$  değerleri, 30B kili için 8.93-9.30°A ve nanokompozit numunelerinin ise rPET1 için 16.66-18.02°A ve rPET2 için 14.97-16.35°A olarak hesaplanmıştır. 30B kili ve nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerleri karşılaştırıldığında, 30B kiline kıyasla nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.7. 30B nanokili (a) ile nanokil katkılı nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

Çizelge 4.1. Nanokil ve kil katkılı numunelere ait XRD eğrilerine ait sonuçlar

Numune	Birinci pik		İkinci pik		Üçüncü pik	
	2θ°	d001 (°A)	2θ°	d001 (°A)	2θ°	d001 (°A)
Cloisite 10A	4.3-4.5	20.53-19.62	-	-	-	-
rPET1+10A	2.5-3.2	27.58-35.33	10-30	2.98-8.84	5.4-5.9	14.97-16.35
rPET2+10A	2.3-2.8	31.53-38.38	10-30	2.98-8.84	-	-
Cloisite 15A	2.4-2.5	35.03-36.77	4.5-4.9	18.02-19.62	7.0-7.5	11.78-12.62
rPET1+15A	2.3-2.9	30.44-38.38	5.1-5.8	15.22-17.31	10.0-30.0	2.98-8.84
rPET2+15A						
Cloisite 20A	2.3-3.3	26.75-38.38	6.8-7.4	11.94-12.99	19.8-20.1	4.41-4.48
rPET1+20A	2.4-2.8	31.53-36.79	4.7-5.3	16.66-18.79	10.0-30.0	2.98-8.84
rPET2+20A	2.3-3.3	26.75-38.38	5.1-5.9	14.97-17.31		
Cloisite 30B	4.6-4.9	18.02-19.19	9.5-9.9	8.93-9.30	-	-
rPET1+30B	2.3-2.8	31.53-38.38	4.9-5.3	16.66-18.02	10.0-30.0	2.98-8.84
rPET2+30B	2.5-3.2	27.59-35.33	5.4-5.9	14.97-16.35		

Kil ve kil içerikli nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ) genel olarak değerlendirildiğinde, Cloisite 10A ve 30B killerini içeren nanokompozit numunelerinde  $d_{001}$  değerlerinin oldukça arttığı, 15A kilini içeren kompozitler ise azaldığı gözlenmiştir. 20A kilinde ise kullanılan geri dönüşüm PET polimerine bağlı olarak sonucun değiştiği ve özellikle rPET1 polimerinde artış olduğu belirlenmiştir.

Nanokompozit sentezinde, üç tür yapı görülmektedir. Bu türler, kil tabakalarının polimer içindeki durumlarıyla belirlenmektedir. Tabakalar tamamen ayrılırsa dağılmış yapı nanokompozit, tabakalar arası uzaklık değeri artarsa tabakalı nanokompozit ve tabakalarda hiç bir değişimin olmadığı mikrokompozit yapılar görülebilmektedir (Lan vd., 1995; Çalımlı, 2013). Tabakalar arası uzaklık değerindeki artış, birbirini tutan kil tabakalarının azaldığını ve polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına yerleştiğini göstermektedir. Sonuçta, kil tabakalarının dağılımına bağlı olarak tamamen

dağılmış yapılı veya tabakalı nanokompozit yapıları elde edilmektedir. Tabakalar arasındaki uzaklığı ifade eden  $d_{001}$  değerindeki artış, nanokompozit yapısının tamamen dağılmış veya tabakalı nanokompozit olduğunun bir işareti niteliğindedir. Özellikle tamamen dağılmış yapıda, kil tabakaları polimer matrisi içerisinde sürekli bir şekilde rastgele dağılım göstermektedir. Bu nedenle, XRD analizinde herhangi bir sinyal ve pik gözlenmemektedir. Polimer esaslı nanokompozitlerden beklenen özelliklerin elde edilebilmesi için temel ihtiyaç, kullanılan partiküllerin içerisine polimer zincirlerinin homojen dağılması ve tamamen dağılmış yapının elde edilmesidir. Bu çalışmada da, Cloisite 10A, 20A ve 30B killeri kullanılarak üretilen nanokompozitlerin tabakalar arası mesafe değerlerinde ( $d_{001}$ ) artış meydana geldiği belirlenmiştir. Kil tabakaları, tamamen olmasa da polimer yapısı içerisinde bir miktar dağılım göstermiştir. Dolayısıyla, nanokilin polimerin ve aynı zamanda söz konusu polimerden elde edilecek iplik, kumaş gibi tekstil ürünlerinin bazı özelliklerinde değişime neden olması beklenmektedir.

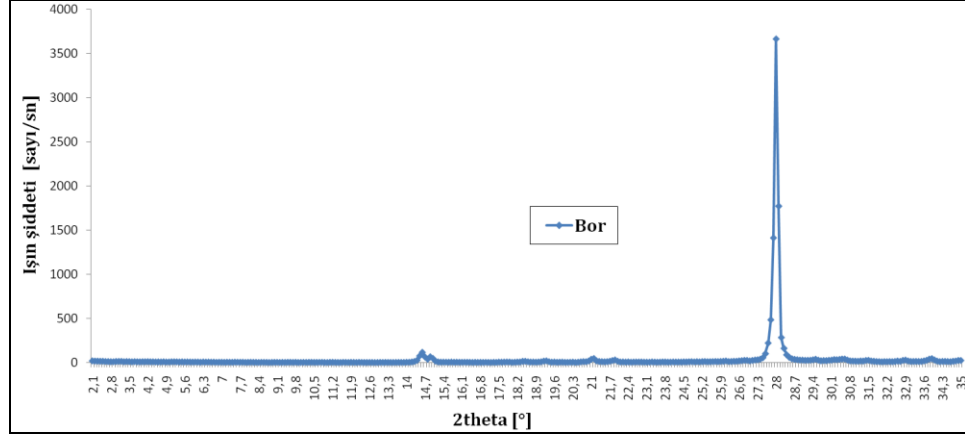
Öte yandan, XRD eğrilerinde düşük açıda gözlenen bir pik kısmen dağılmış yapıyı, yüksek açıda gözlenen pik ise kilin bazı kısımlarda biriktiği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, geniş ve harmonik olmayan pikler ile ikincil pikler, düzenli dağılmayan veya farklı tabakalar arası mesafeye sahip çeşitli türlerde topaklanmaların olduğunu işaret etmektedir. Materyal içerisinde yüksek derecede periyodik bir düzenin ve kil taktoitleri içerisinde hala yüksek derecede düzenli bir bölgenin olduğu, kil tabakalarının rastgele bir dağılım göstermediği anlamına gelmektedir (Barber vd., 2005; Todorov ve Viana, 2007; Ammala vd., 2008; Janigova vd., 2011; Scaffaro vd., 2011). Dolayısıyla, kil içerikli tüm numunelerde benzer bölgelerde ( $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$ ) topaklanmalar ve Cloisite 10A, 20A ve 30B kil içerikli nanokompozitlerde tamamen dağılmış bir yapıdan çok kısmen dağılmış yapı meydana gelmiştir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Cloisite 10A kil içerikli numunelerde tabakalar arası mesafe değerinin arttığı, 15A kilinde ise mesafe değerinin artmadığı tespit edilmiştir (Barber vd., 2005; Kim, 2007; Parvinzadeh vd., 2010). Scaffaro vd., 2011), 30B kilinin 15A kiline kıyasla daha iyi bir morfoloji

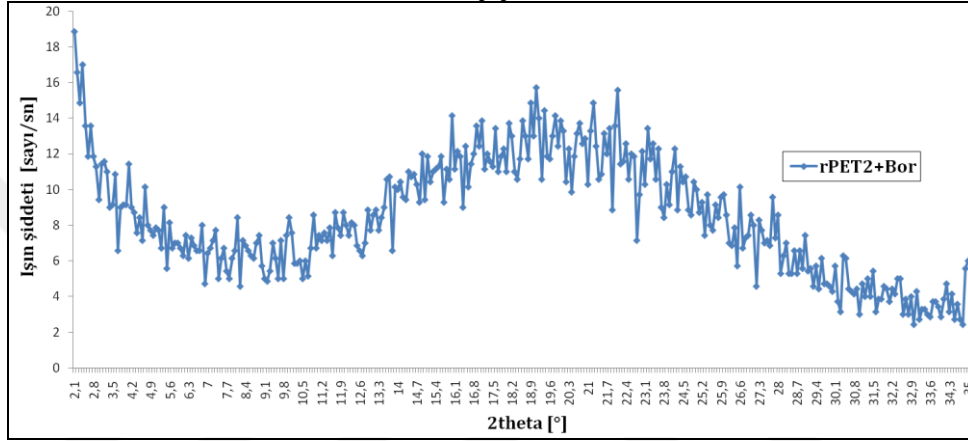
sağladığını belirlemiştir. Bu nedenle, tamamen dağılmış bir yapının elde edilmesi için PET polimer zinciri ile kil partiküllerinin yüzeyi arasında yeterli afinite oluşturacak organik modifiye edicilerinin (iyonomer, MAH, PENTA gibi) kullanılması önerilmiştir (Ammala vd., 2008).

Bor partiküllerinin XRD eğrisi incelendiğinde, karakteristik pik  $27.6^{\circ}$ - $28.6^{\circ}$  aralığında gözlenirken, spektrumda pikin tepe noktası  $28.1^{\circ}$ 'e denk gelmektedir. Bor partikülleri kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde,  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında karakteristik pik gözlenmiştir. Bununla birlikte, bor partiküllerinin kristallik oranı diğer bir deyişle pik yoğunluğu ve yüksekliği nanokompozitlerden oldukça yüksektir (Şekil 4.8).

Bor partiküllerinin XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ),  $3.12$ - $3.23^{\circ}$ A ve cips forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET2) elde edilen nanokompozitlerin  $d_{001}$  mesafesi  $2.98$ - $8.84^{\circ}$ A olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Dolayısıyla, nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değeri bor partiküllerinden daha yüksektir. Ancak, nanokompozit numunelerinde pik yoğunluğu ve yüksekliği açısından belirgin bir pik belirlenmediği için bor partikülleri ile kompozit numuneleri arasında kesin olarak değerlendirme yapmak oldukça zordur.



(a)



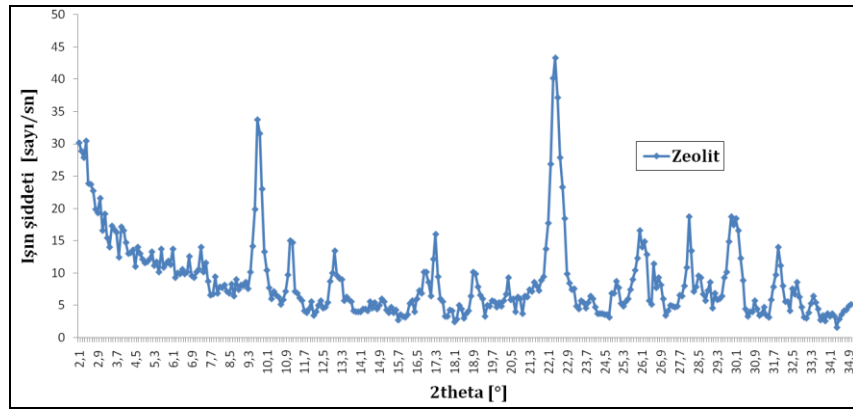
(b)

Şekil 4.8. Bor (a) ve bor içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

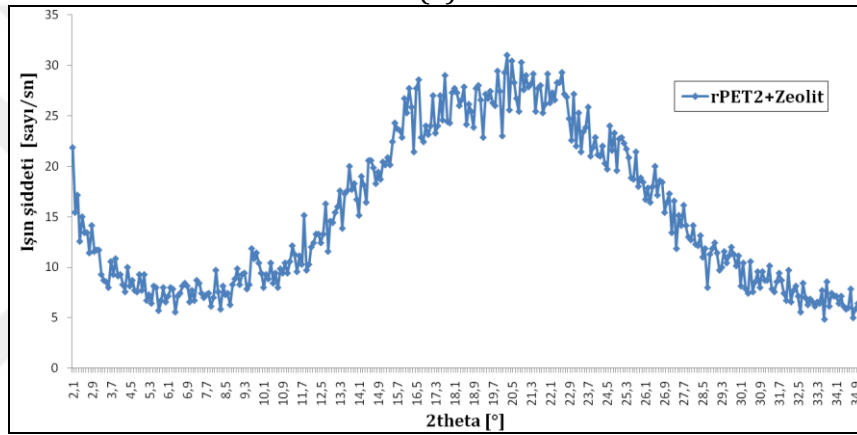
Zeolit partiküllerinin XRD eğrisi incelendiğinde, pek çok karakteristik pik gözlenmektedir. Pik yoğunluğu ve yüksekliği daha fazla olan karakteristik pikler,  $9.5^{\circ}$ - $10.1^{\circ}$  ve  $22.0^{\circ}$ - $22.7^{\circ}$  aralığında belirlenmiştir. Zeolit partikülleri kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde, bor ve kil partiküllerini içeren nanokompozitlerde olduğu gibi  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$  arasında karakteristik bir pik tespit edilmiştir (Şekil 4.9).

Zeolit partiküllerinin XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ),  $8.75$ - $9.30$  Å ve geri dönüşüm PET polimerinden (rPET2) elde edilen nanokompozitlerin  $d_{001}$  mesafesi  $2.98$ - $8.84$  Å olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Dolayısıyla, nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değeri zeolit partiküllerinden daha düşüktür. Bor içerikli numunelerde olduğu gibi, belirgin

bir pikin olmaması nedeniyle zeolit partikülleri ile kompozit numuneleri arasında kesin olarak değerlendirme yapmak oldukça zordur.



(a)



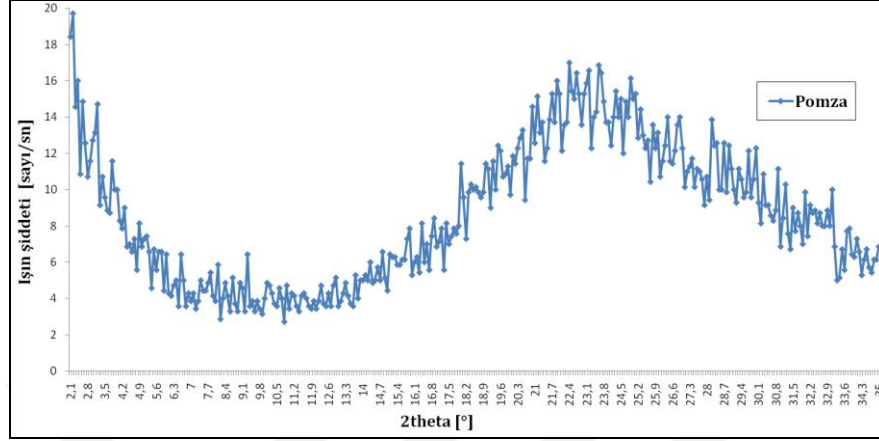
(b)

Şekil 4.9. Zeolit (a) ve zeolit içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

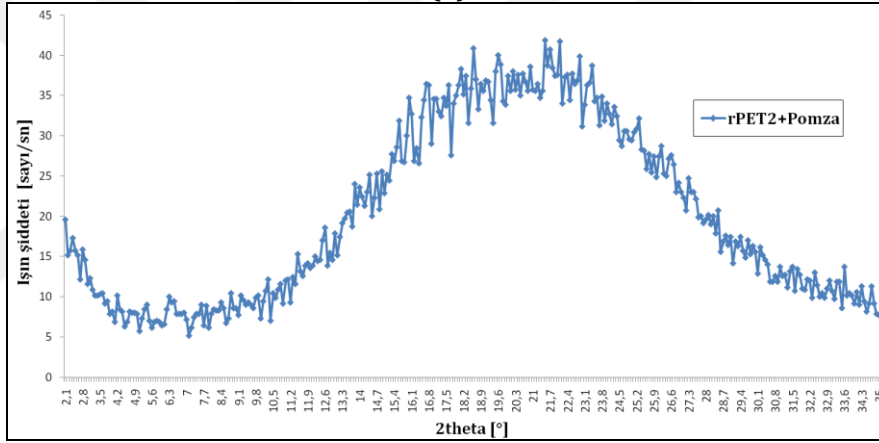
Pomza partiküllerinin XRD eğrisi incelendiğinde, 14°-28° arasında karakteristik pik gözlenmiştir. Pomza partikülleri kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET2) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde ise kil, bor ve zeolit partiküllerini içeren nanokompozitlerde olduğu gibi 10°-30° arasında tespit edilmiştir (Şekil 4.10).

Pomza partiküllerinin XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ), 3.18-6.32°A ve çips forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET2) elde edilen nanokompozitlerin  $d_{001}$  mesafesi, 2.98-8.84°A olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Dolayısıyla, bor içerikli numunelerde olduğu gibi pomza içerikli nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değeri pomza partiküllerinden az da olsa fazladır. Bor ve

zeolit partikül içerikli nanokompozit numunelerine benzer bir durum olup, pomza partikülleri ile kompozit numuneleri arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır.



(a)



(b)

Şekil 4.10. Pomza (a) ve pomza içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

Çizelge 4.2. Çeşitli partiküller ile nanokompozit numunelerine ait XRD sonuçları

Numune	Birinci pik		İkinci pik	
	2θ (°)	d001 (°Å)	2θ (°)	d001 (°Å)
Bor	27.6-28.6	3.12-3.23	-	-
rPET2+Bor	10.0-30.0	2.98-8.84	-	-
Zeolit	9.5-10.1	8.75-9.30	22.0-22.7	3.91-4.04
rPET2+Zeolit	10.0-30.0	2.98-8.84	-	-
Pomza	14.0-28.0	3.18-6.32	-	-
rPET2+Pomza	10.0-30.0	2.98-8.84	-	-

Bor, zeolit ve pomza partikülleri ile bu partikülleri içeren nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerleri ( $d_{001}$ ) genel olarak değerlendirildiğinde, bor ve pomza içerikli nanokompozit numunelerinin  $d_{001}$  değerlerinin arttığı, zeolit katkılı kompozit numunelerinde ise  $d_{001}$  mesafesinin azaldığı belirlenmiştir. Ancak, partikül içerikli kompozit numunelerinde pik yoğunluğu ve yüksekliği açısından belirgin, karakteristik bir pik belirlenemediği için partiküller ile nanokompozitler arasında net bir değerlendirme yapmak oldukça zordur. Bununla birlikte, partiküller ile kompozit numuneleri arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır.

Söz konusu partikülleri içeren kompozit numunelerinde düşük açıda herhangi bir pik gözlenmemiş, ancak yüksek açıda ve geniş bir pik belirlenmiştir. Bu durum, partiküllerin daha çok topaklanma eğilimi gösterdiğini ve kısmen dağılmış bir yapının elde edilemediğini işaret etmektedir. Bu nedenle, elde edilen kompozit yapıların daha çok mikro yapı olarak adlandırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Özellikle, bor, zeolit ve pomza partikülleri için tamamen veya kısmen dağılmış bir yapının elde edilmesi için PET polimer zinciri ile partiküllerin yüzeyi arasında yeterli afinite oluşturacak modifiye edicilerin kullanılmasının zorunlu olduğu sonucuna varılmıştır.

#### **4.1.2. Nanokompozit numunelerinin termal özellikleri**

Çalışmada, Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B killerini içeren nanokompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesi amacıyla geri dönüşüm PET (rPET) ile nanokompozitlerin DSC ve TGA cihazları kullanılarak termal özellikleri analiz edilmiştir. DSC ve TGA cihazlarından elde edilen ölçüm sonuçları, nanokompozitlerin fiziksel özellikleri ile birlikte moleküler etkileşim derecesindeki değişimi belirlenmesini sağlamak ve iç yapının analizine yardımcı olmaktadır (Cengiz, 2008).



#### 4.1.2.1. DSC ölçüm sonuçları

Kırık ve cips formuna sahip geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET1 ve rPET2) polimerleri ile Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B nanokilleri, bor, pomza ve zeolit partikülleri kullanılarak üretilen nanokompozitlerin termal özelliklerini incelemek amacıyla Perkin Elmer DSC cihazında 20-350 °C aralığında 10 °C/dak ısıtma-soğutma hızında analiz yapılmıştır. Aynı yüzdeliklerde takviye (%3) nanokil, bor, zeolit ve pomza içeren cips formuna sahip geri dönüşüm nanokompozit numunelerine ait DSC termogramları, Şekil 4.11-4.13'te gösterilmiştir. Çizelge 4.3-4.5'de geri dönüşüm rPET1, rPET2 ve nanokompozit numunelerine ait camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ), kristalizasyon sıcaklığı ( $T_c$ ), erime entalpisi ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon entalpi ( $-\Delta H_c$ ) değerleri verilmiştir. Tez çalışmasında ayrıca, rPET1 ve rPET2 polimerleri ile nanokompozitlerin erime ve soğuma entalpi değerleri kullanılarak kristalinite değerleri ( $X_c$ ) hesaplanmıştır.

$$X_c = (\Delta H_f - \Delta H_c) \times 100 / \Delta H_f^0$$

Burada,  $\Delta H_f$  erime entalpisi,  $\Delta H_c$  soğuma kristalizasyon entalpisi,  $\Delta H_f^0$  kristalin bir materyalin tümünün erimesi için gerekli erime ısını (135 kJ/kg) temsil etmektedir (Labde, 2010).

Çizelge 4.3. rPET1 ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları

Erime					
Numune türü	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m on</sub> (°C)	T <sub>m end</sub> (°C)	T <sub>m pik</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (kJ/kg)
rPET1	79.94	241.21	258.84	251.48	28.11
rPET1+10A	78.41	245.29	256.78	251.62	08.19
rPET1+15A	82.70	242.62	259.24	250.91	04.24
rPET1+20A	76.28	245.41	256.74	251.41	01.95
rPET1+30B	77.09	246.19	257.59	251.60	01.59
Soğuma					
Numune türü	T <sub>c on</sub> (°C)	T <sub>c end</sub> (°C)	T <sub>c pik</sub> (°C)	-ΔH <sub>c</sub> (kJ/kg)	X <sub>c</sub> (%)
rPET1	212.33	188.04	206.19	32.87	3.53
rPET1+10A	206.61	197.19	203.35	09.46	0.94
rPET1+15A	208.66	198.27	203.64	07.63	2.51
rPET1+20A	209.00	198.83	203.97	02.55	0.44
rPET1+30B	207.63	197.51	202.99	03.71	1.57

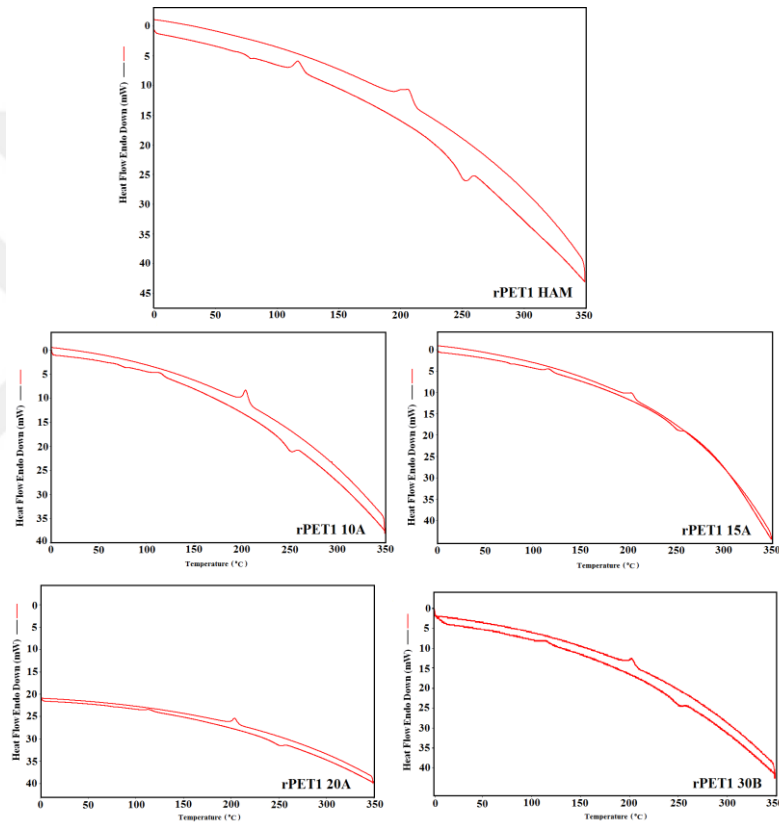
Şekil 4.11 ve Çizelge 4.3'te verilen sonuçlar incelendiğinde, Cloisite 15A nanokil katkılı nanokompoziti (rPET1+15A) hariç diğer tüm nanokompozitlerin geri dönüşüm rPET1 polimerine kıyasla daha düşük camsı geçiş (T<sub>g</sub>) sahip olduğu görülmektedir. Polimer içerisine nanokil ilavesi, 10A, 20A ve 30B kil türlerinde T<sub>g</sub> sıcaklık değerlerinde yaklaşık 1-3°C arasında azalmaya, rPET1+15A nanokompozitinde ise yaklaşık olarak 2°C artışa neden olmuştur.

Erime sıcaklığı (T<sub>m</sub>) değerlerindeki durum incelendiğinde, geri dönüşüm PET polimerine kıyasla nanokompozitlerin sıcaklık değerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir. Özellikle, T<sub>m on</sub> açısından 1-5°C arasında artış gözlenmiştir. Öte yandan, kristalizasyon sıcaklık değerleri değerlendirildiğinde, T<sub>g</sub> ve T<sub>m</sub>'in aksine T<sub>c on</sub> değerinde 3-6°C arasında değişen miktarda azalma olduğu gözlenmiştir. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) Cloisite 15A, erime sıcaklığı (T<sub>m</sub>) 30B ve kristalizasyon sıcaklığı (T<sub>c</sub>) 20A nanokili kullanılarak üretilen nanokompozitlerde tespit edilmiştir. En düşük T<sub>g</sub> Cloisite 20A, T<sub>m</sub> 15A ve T<sub>c</sub> 10A nanokili kullanılarak üretilen nanokompozitlerde belirlenmiştir.

T<sub>c</sub>'ye benzer şekilde, nanokompozitlerin erime (ΔH<sub>f</sub>) ve kristalizasyon entalpi (-ΔH<sub>c</sub>) değerlerinin geri dönüşüm PET polimerine kıyasla önemli derecede düşük olduğu gözlenmiştir. Entalpi değerleri, yaklaşık olarak 10 kat azalmıştır. En

yüksek entalpi değerleri Cloisite 10A kilinde, en düşük değerler ise Cloisite 30B kilinde tespit edilmiştir.

Entalpi değerleri kullanılarak hesaplanan kristalinite değerleri incelendiğinde, nanokompozitlerin rPET1'e kıyasla daha düşük kristalinite ( $X_c$ ) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Cloisite 15A nanokili kullanılarak üretilen nanokompozitler en yüksek, Cloisite 20A kili kullanılarak üretilen kompozitler ise en düşük kristaliniteye sahiptir.



Şekil 4.11. rPET1 ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri

Çizelge 4.4. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları

Erime					
Numune türü	$T_g$ (°C)	$T_{m\ on}$ (°C)	$T_{m\ end}$ (°C)	$T_{m\ pik}$ (°C)	$\Delta H_f$ (kJ/kg)
rPET2	74.52	232.06	239.74	236.48	31.08
rPET2+10A	78.46	240.90	244.82	250.13	16.25
rPET2+15A	79.67	242.99	260.09	250.93	01.98
rPET2+20A	75.22	243.26	264.61	251.43	01.94
rPET2+30B					
Soğuma					
Numune türü	$T_{c\ on}$ (°C)	$T_{c\ end}$ (°C)	$T_{c\ pik}$ (°C)	$-\Delta H_c$ (kJ/kg)	Xc (%)
rPET2	-	-	-	-	23.02
rPET2+10A	206.98	187.53	199.35	16.80	0.41
rPET2+15A	207.33	191.66	200.66	03.28	0.97
rPET2+20A	207.35	191.66	200.49	03.02	0.80
rPET2+30B					

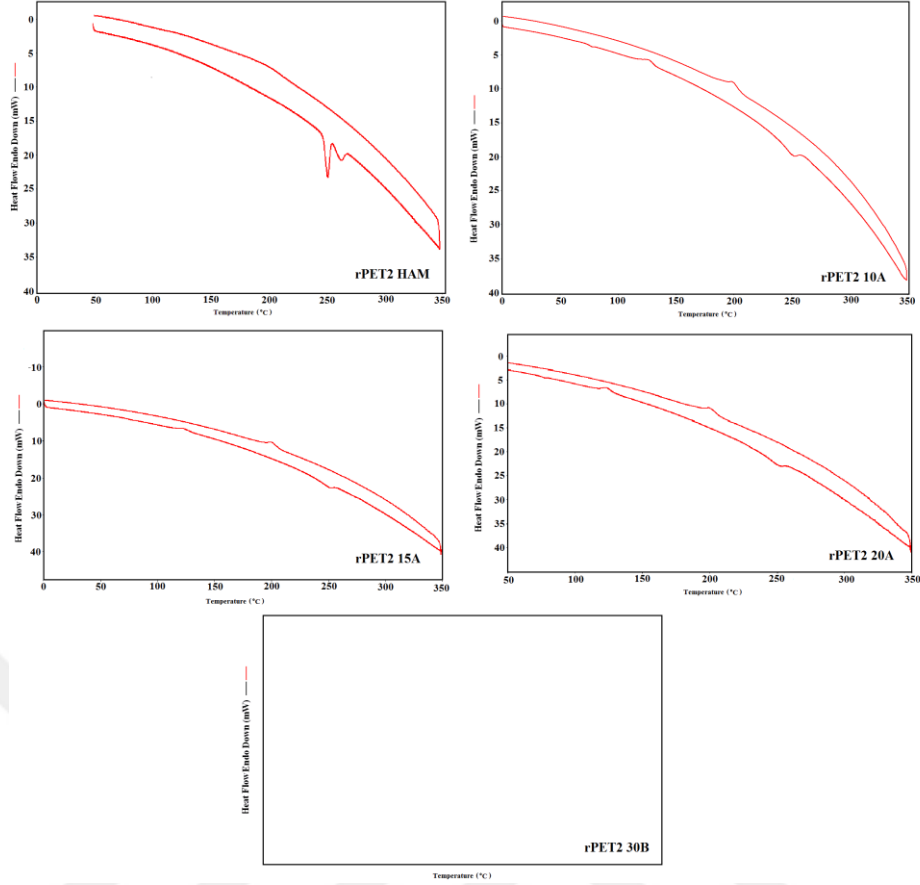
Cips formuna sahip rPET2 polimerinden elde edilen numunelerin sonuçları incelendiğinde, kil katkılı tüm nanokompozitlerin geri dönüşüm PET (rPET2) polimerine kıyasla camsı geçiş ( $T_g$ ) ve erime ( $T_m$ ) sıcaklıklarında artış meydana geldiği gözlenmiştir (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.12). Artış miktarı,  $T_g$  açısından 4-5°C ve  $T_{m\ on}$  açısından 8-11°C'dir. Kristalizasyon sıcaklığında ( $T_c$ ) ise önemli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), Cloisite 15A, erime ve soğuma sıcaklığı ( $T_m$  ve  $T_c$ ) 20A nanokili kullanılarak üretilen nanokompozitlerde tespit edilmiştir. En düşük  $T_g$  Cloisite 20A,  $T_m$  ve  $T_c$  10A nanokili kullanılarak üretilen nanokompozitlerde belirlenmiştir.

Entalpi sonuçları incelendiğinde, rPET1 polimerindeki duruma benzer şekilde rPET2 polimerinden elde edilen nanokompozitlerin erime ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon entalpi ( $-\Delta H_c$ ) değerlerinin geri dönüşüm PET polimerine kıyasla önemli derecede düşük olduğu belirlenmiştir. En yüksek entalpi değerleri Cloisite 10A, en düşük entalpi değerleri ise Cloisite 15A ve 20A killerine ait numunelerde tespit edilmiştir.

rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerdeki duruma benzer şekilde, rPET2 polimerinden elde edilen numunelerde de kil ilavesi sonucu kristalinite

( $X_c$ ) değerleri önemli miktarda azalmıştır. Kil katkılı tüm nanokompozit numuneleri, benzer değerlere sahiptir.

Kırık ve cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen nanokompozitlerin sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, erime sıcaklığı ( $T_m$ ), erime ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon entalpi ( $-\Delta H_c$ ) ve kristalinite ( $X_c$ ) değerlerinde benzer bir durumun olduğu gözlenmiştir. Ancak, camsı geçiş ( $T_g$ ) ve kristalizasyon ( $T_c$ ) sıcaklık değerlerinde farklı bir eğilimin olduğu belirlenmiştir. rPET1 polimerinde  $T_g$  ve  $T_c$  değerleri azalırken, rPET2'de artma eğilimi göstermiştir. Her iki polimerde de Cloisite 15A kil katkılı nanokompozitler yüksek  $T_g$ ,  $T_c$  ve  $X_c$ , Cloisite 10A yüksek entalpi, Cloisite 20A düşük  $T_g$  ve yüksek  $T_c$ ,  $T_m$  ve Cloisite 30B düşük  $T_g$ , entalpi ve  $X_c$  değerleri vermiştir. Öte yandan, nanokompozit üretiminde kullanılan polimerin formu açısından bir değerlendirme yapıldığında,  $T_g$ ,  $T_m$  ve  $T_c$  değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiş, kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinin daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak, özellikle kırık forma sahip rPET1 polimeri cips formuna sahip rPET2 polimerinden daha düşük  $X_c$  değerine sahip olup, kil ilavesi ile kristalite değerleri daha fazla miktarda azalma eğilimi göstermiştir.



Şekil 4.12. rPET2 ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri

Literatürde mevcut çalışmalar incelendiğinde, kil kullanımının cips, kompozit ve iplik formuna sahip numunelerin termal özelliklerine etkisi konusundaki bulguların tamamen birbiriyle örtüşmediği gözlenmiştir. Bu durumun, farklı kil türü kullanımı, kil modifikasyonu, kil kullanım oranı, kondisyonlama şartları, polimer özellikleri (molekül ağırlığı), üretim sıcaklığı, vida hızı yanında üretim sırasında meydana gelebilen bozunma olaylarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nanokil katkılı nanokompozitlerin  $T_g$  değerindeki değişim konusundaki çalışmalar incelendiğinde, Pendse (2005) Cloisite 30B kili kullanılarak üretilen nanokompozitlerde  $8^\circ\text{C}$ , Kim (2007) 3 farklı viskoziteye sahip PET polimeri ve Cloisite 10A, 15A ve 30B killeri kullanılarak üretilen numunelerde  $2-3^\circ\text{C}$ , Todorov ve Viana (2007) MMT katkılı kompozitlerde  $1.9-2.6^\circ\text{C}$  arasında değişen miktarda azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir. Frounchi ve Dourbash

(2009) %1-4 oranında 15A (CEC 125) ve Nanolin DK2 (CEC 115–120) killeri kullanılarak 300 ve 600 dev/dak hızda nanokompozit numuneleri ürettikleri çalışmalarında,  $T_g$  değerinin 15A kilinde arttığını, ancak %2'nin üzerindeki konsantrasyonlarda azaldığını tespit etmiştir. Bu çalışmaların aksine, Calderas vd. (2011)  $Na^+$  kilini modifiye ederek ürettikleri numunelerde, camsı geçiş sıcaklığının 4°C'ye kadar arttığını belirlemiştir. Karabulut (2003), geri dönüşüm PET kırıkları ve %2 oranında Cloisite 15A, 25A ve 30B killeri kullanılarak üretilen numunelerde  $T_g$  değerinin arttığını tespit etmiştir. Bizarria vd. (2007), geri dönüşüm PET cipslerini kullanarak nanokil katkılı nanokompozitler elde etmiştir. Özellikle, üretim sırasında meydana gelen bozunma olayını azaltmak için antioksidant (Irganox B561) kullanılmıştır. Termal özellikler incelendiğinde, PET cipslerinde olduğu gibi  $T_g$  değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bizarria vd. (2007), nanokompozitlerde molekül hareketliliğinin olması nedeniyle  $T_g$  değerinin azaldığını, kritik bir değerin üzerindeki kil konsantrasyonlarında kil partiküllerinin topaklar oluşturduğunu ve böylece  $T_g$  değerinin daha fazla azaldığını belirtmiştir. Todorov ve Viana (2007), daha düşük  $T_g$  değerinin kısmen dağılmış yapının bir göstergesi olduğunu ifade etmiştir. Özen ve Güneş (2012) kil katkılı kompozit numunelerinden iplik ürettikleri çalışmalarında,  $T_g$  değerlerinde belirgin bir değişim gözlememiştir.

Bu tez çalışmasında Cloisite 15A kilinin daha yüksek  $T_g$  değerleri vermesi, Frounchi ve Dourbash (2009) ve Karabulut (2003)'un bulgularıyla uyumludur. Özellikle Karabulut (2003)'un çalışmasında olduğu gibi kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen 15A kil katkılı nanokompozitlerde  $T_g$  değeri artmıştır. Dolayısıyla, tabakalar arası mesafe değerinde artış meydana gelmeyen ve polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına uniform dağılmadığı rPET1+15A ve rPET2+15A nanokompozitlerinde daha yüksek  $T_g$  değeri elde edilmiştir. Öte yandan, polimer moleküllerinin kil tabakaları arasında daha fazla dağıldığı rPET1+30B kil katkılı kompozitlerde  $T_g$  değeri azalmış, rPET2+30B numunelerinde ise daha düşük  $T_g$  değerleri elde edilmiştir. Bu tez çalışması ile Bizarria vd. (2007) ve Todorov ve Viana (2007)'nin bulguları birlikte değerlendirildiğinde, kil tabakalarının dağılımı arttıkça  $T_g$  değerinin azaldığı, kil partiküllerindeki topaklanma miktarı arttıkça azalma miktarının da arttığı

sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonucu, Cloisite 10A ve 20A killeri içeren numunelerin sonuçları da doğrulamaktadır.

Erime sıcaklıđındaki deđiřim konusundaki bulgular deđerlendirildiđinde, Pendse (2005), Scaffaro vd. (2011), Karabulut (2003), Bizarria vd. (2007) ve Xiao vd. (2005) kil ilavesi sonucu erime noktasının azaldıđını belirlemiřlerdir. Scaffaro vd. (2011) moleköl ađırlıđındaki azalma ile birlikte zincirlerin daha hareketli ve daha az dűzenli kristalit oluřturmaya eđilimli olduđu ve bu durumun erime noktasını dűřűrdűđű belirtmiřtir. Sűz konusu deđerimleri, ۆzellikle 30B kil içerikli numunelerde daha fazla olduđu tespit edilmiřtir.  $T_m$  deđerindeki azalma miktarı, Pendse (2005) tarafından 9°C, Bizarria vd. (2007) tarafından 1°C olarak belirlenmiřtir. ۆte yandan, Phang vd. (2004), Wang vd. (2006), Frounchi ve Dourbash (2009) ve Calderas vd. (2011) ise kil ilavesinin  $T_m$  deđerini arttırdıđını tespit etmiřtir. Calderas vd. (2011) artıř miktarının 5-12°C arasında deđerliđini gűzlemiřtir. Kim (2007) ve ۆzen ve Gűneř (2012) erime sıcaklıklarında ۆnemli bir deđerim gűzlenmemiřtir.

Bu tez çalıřmasında da, Phang vd. (2004), Wang vd. (2006), Frounchi ve Dourbash (2009) ve Calderas vd. (2011) alıřmalarına benzer řekilde, her iki geri dűnűřűm PET polimerinde de  $T_m$  deđerlerinin arttıđı belirlenmiřtir.

Sođuk kristalizasyon sıcaklıđı deđerlerindeki durum incelendiđinde, çođu çalıřmada sıcaklık deđerinin azaldıđı belirlenmiřtir (Phang vd., 2004; Pendse, 2005; Wang vd., 2006; Bizarria vd., 2007; Kim, 2007; Todorov ve Viana, 2007; Scaffaro vd., 2011). Todorov ve Viana (2007),  $T_c$  deđerindeki azalmanın kristalizasyon prosesinde nano katkıların çekirdeklenme ajanı olarak hareket etmesi ve daha yűksek  $T_c$  sıcaklıđının ise kűűk topaklanmaların oluřtuđu anlamına geldiđini belirtmiřtir. ۆzen ve Gűneř (2012), sođuk kristalizasyon sıcaklıđının ( $T_c$ ) kil tűrűne bađlı olduđunu ve Reřadiye kili kullanılarak űretilen nanokompozitlerde ham PET'e kıyasla daha yűksek  $T_c$  deđerini tespit etmiřtir. Kil tabakaları, nucleating ajanı olarak hareket ettiđi için bűyűk yűzey alanının oluřtuđu ve bu durumun  $T_c$  deđerini arttırdıđı belirlenmiřtir. Litchfield (2008) nanokompozitlerden iplik űrettiđi çalıřmasında, kristalizasyon sıcaklıđının %0.5



kil konsantrasyonunda 3°C, %1'de 5°C arttığını ve %3'de ise 2°C azaldığını belirlemiştir. Yüksek konsantrasyonlarda viskozitenin arttığını ve polimer zincirinin hareket edemediğini ve bu durumun saf PET'e kıyasla soğuk kristalizasyon prosesini hızlandırdığını belirtmiştir.

Literatürdeki bulgulara benzer şekilde bu tez çalışmasında da, kırık forma sahip rPET1 polimerinden elde edilen numunelerde  $T_c$  değeri azalırken, cips forma sahip rPET2 numunelerinde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Todorov ve Viana (2007) ve Özen ve Güneş (2012)'in sonuçlarına benzer şekilde, özellikle kısmen dağılmış yapının elde edildiği Cloisite 30B katkılı nanokompozitlerde daha düşük, yeterli dağılımın elde edilemediği Cloisite 15A kilinde ise daha yüksek  $T_c$  değerleri elde edilmiştir.

PET ve geri dönüşüm PET polimerlerine kil ilavesi sonucu nanokompozitlerin kristalite değerlerindeki değişim değerlendirildiğinde, Phang vd. (2004) ve Özen ve Güneş (2012) kristalite değerinin arttığını gözlemişlerdir. Phang vd. (2004) kullanılan kil miktarı arttıkça kristalitenin daha fazla arttığını belirlemiştir. Özen ve Güneş (2012) kil tabakalarının PET zincirleri içerisinde geçici bir ağ oluşturduğunu ve bu durumun kristalin düzeni ve amorf oryantasyonun gelişmesine ve kristallik derecesinin azalmasına neden olduğunu belirtmiştir. Bu etkilerin, kil tabakalarının büyüklüğü ve polimer zinciri ile kil arasındaki ilişkiye bağlı olduğu, kısmen oryante olmuş yapının daha büyük olduğu filamentlerde kristallik derecesinin azaldığı gözlenmiştir. Yetersiz kil dağılımlarında ise toplam kristallik değerinin arttığı belirlenmiştir. Öte yandan, Todorov ve Viana (2007), Litchfield (2008) ve Frounchi ve Dourbash (2009) nanokompozitlerin kristalite ( $X_c$ ) değerlerinin önemli miktarda azaldığını, özellikle %3 konsantrasyonda yarı yarıya bir azalma meydana geldiğini belirtmiştir.

Özen ve Güneş (2012), Todorov ve Viana (2007), Litchfield (2008) ve Frounchi ve Dourbash (2009) bulgularına benzer şekilde, bu tez çalışmasında da rPET1 ve rPET2 nanokompozitlerinde kristalinite ( $X_c$ ) değeri önemli miktarda azalmıştır.

Literatürdeki bulgulardan yola çıkıldığında bu tez çalışmasında, daha düşük  $T_g$ ,  $T_c$  ve  $X_c$  değerlerinin elde edildiği rPET1 polimerinden elde edilen Cloisite 30B, 10A ve 20A kil katkılı nanokompozitlerde yetersiz de olsa kısmen oryante olmuş yapının elde edildiği düşünülmektedir.

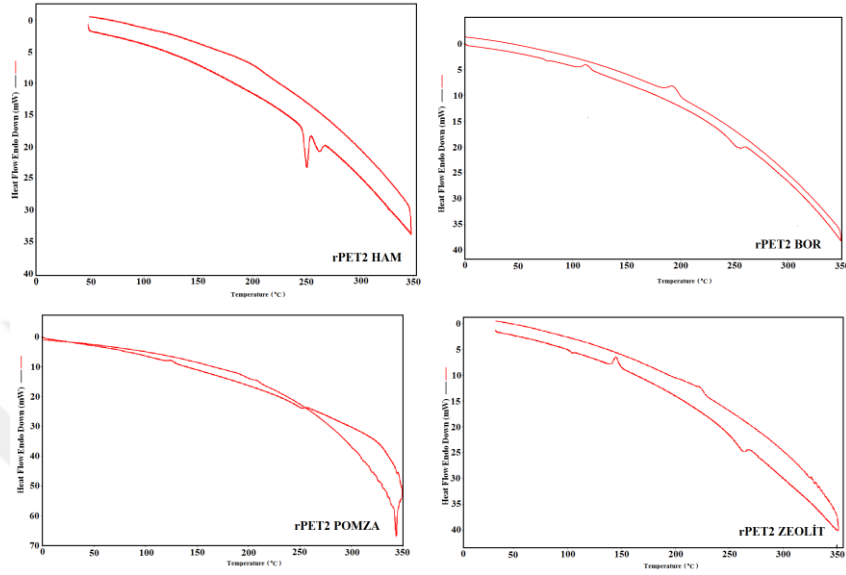
Çizelge 4.5. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları

Erime					
Numune türü	$T_g$ (°C)	$T_{m\ on}$ (°C)	$T_{m\ end}$ (°C)	$T_{m\ pik}$ (°C)	$\Delta H_f$ (kJ/kg)
rPET2	74.52	232.06	239.74	236.48	31.08
rPET2+Bor	78.06	241.33	263.51	252.63	25.19
rPET2+Zeolit	77.27	242.77	256.86	252.62	27.73
rPET2+Pomza	79.58	248.63	255.87	251.54	04.07
Soğuma					
Numune türü	$T_{c\ on}$ (°C)	$T_{c\ end}$ (°C)	$T_{c\ pik}$ (°C)	$-\Delta H_c$ (kJ/kg)	$X_c$ (%)
rPET2	-	-	-	-	23.02
rPET2+Bor	200.58	182.03	193.52	25.14	0.04
rPET2+Zeolit	214.35	196.85	209.17	14.22	10.01
rPET2+Pomza	213.05	200.22	208.22	05.96	1.40

Bor, zeolit ve pomza katkılı nanokompozitlere ait sonuçlar değerlendirildiğinde, kil katkılı rPET2 nanokompozitlerde olduğu gibi  $T_g$ ,  $T_m$  ve  $T_c$  değerlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Artış miktarı,  $T_g$  değerinde 3-5°C,  $T_{m\ on}$  değerinde 9-16°C ve  $T_{c\ on}$  değerinde 13-14°C arasında değişmektedir. En yüksek sıcaklıklar, genellikle pomza katkılı nanokompozitlerde tespit edilmiştir. En düşük sıcaklıklar ise  $T_g$  ve  $T_m$  açısından zeolit ve  $T_c$  açısından ise bor katkılı numunelerde gözlenmiştir (Çizelge 4.5 ve Şekil 4.13).

Sıcaklık değerlerinin aksine, erime ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon ( $-\Delta H_c$ ) entalpi ve kristalinite ( $X_c$ ) değerleri partikül ilavesi ile azalmıştır. Azalma özellikle pomza katkılı numunelerde, önemli miktarda gerçekleşmiştir. Öte yandan, bor katkılı numunelerde en yüksek entalpi değerleri elde edilmiştir. Bor ve pomza katkılı nanokompozitler benzer, zeolit katkılı numuneler en yüksek kristalite değerlerine sahiptir.

Polimer zincirleri arasına yerleşen bor, zeolit ve pomza partikülleri, polimerler zincirlerinin uzaklıklarının daralmasına sebep olarak tabaka yapılarının sık bir şekilde sıralanmalarına neden olmaktadır. Bu nedenle  $T_g$ ,  $T_m$  ve  $T_c$  sıcaklık değerlerinde artış meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.13. rPET2 ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri

#### 4.1.2.2. TGA ölçüm sonuçları

Geri dönüşüm PET polimeri içerisine %3 oranında nanokil, bor, zeolit ve pomza partikülleri ilave edilerek üretilen nanokompozitlere ait termogramlar, Şekil 4.14-4.27'de gösterilmiştir. Çizelge 4.6-4.8'de ise bu termogramlara ait analiz sonuçları yer almaktadır.

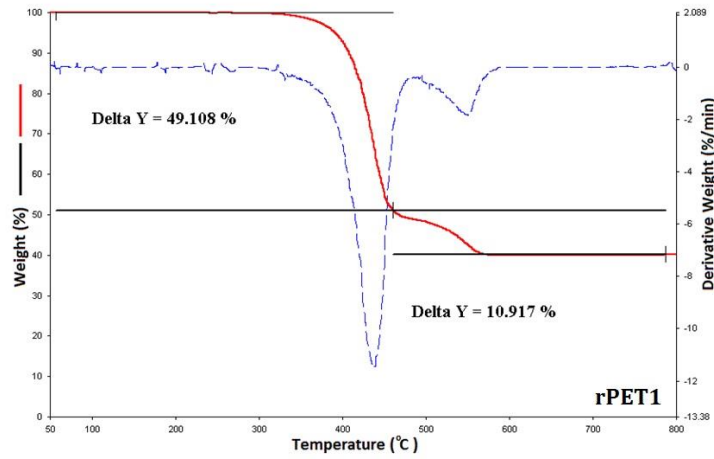
Şekil 4.14'te, geri dönüşüm rPET1'e ait termogravimetrik analiz eğrisi görülmektedir. Geri dönüşüm rPET1'in termal bozunma işleminde termogravimetrik analiz (TG) değerleri incelendiğinde, bozulmanın iki aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk bozulma sıcaklığının 375°C'de olduğu ve geri dönüşüm rPET1 polimerinin %49.11'inin bozulduğu saptanmıştır. Isıtma işlemi devam ettirildiğinde, geri kalan kısmın 478°C'de bozulmaya başladığı gözlenmiştir. Isıtma işlemi 800°C'ye kadar yapılmış ve geri dönüşüm rPET1'de toplam %60 kütle kaybı meydana gelmiştir. Geri dönüşüm rPET1'in %10'luk kütle kaybı değeri 311°C ve %50'lik kütle kaybı ise 355°C olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.6. rPET1 ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kayıp (%)	%10 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)	%50 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)
rPET1 <sup>1</sup>	375.35	478.31	49.11	311.39	355.34
rPET1 <sup>2</sup>	478.46	550.32	10.92		
rPET1 + 10A <sup>1</sup>	436.12	466.53	62.10	402.06	447.10
rPET1 + 10A <sup>2</sup>	466.55	598.05	13.50		
rPET1 + 15A	398.12	586.00	29.40	423.17	-
rPET1 + 20A	388.59	548.48	50.80	408.89	635.51
rPET1 + 30B <sup>1</sup>	388.46	409.50	81.08	395.34	444.24
rPET1 + 30B <sup>2</sup>	409.53	618.64	17.34		

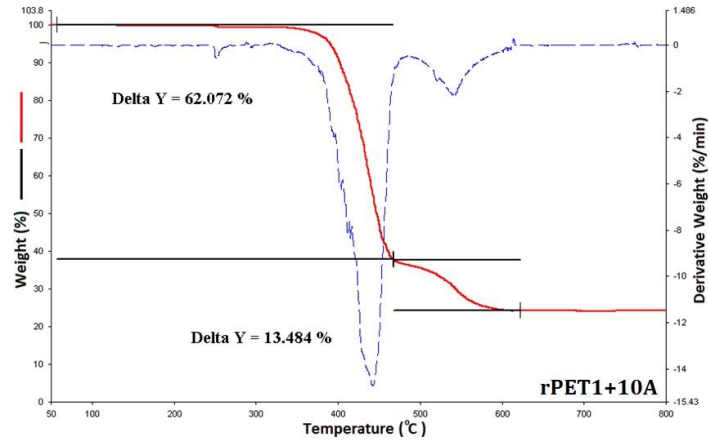
1: Birinci bozunma

2: İkinci bozunma



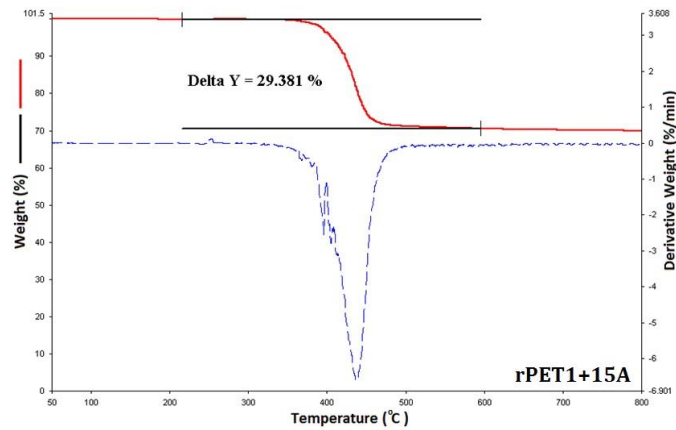
Şekil 4.14. rPET1 polimerine ait ısı gravimetrik eğrisi

Şekil 4.15'te, Cloisite 10A nanokili katkılı nanokompozitine ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Çizelge 4.6'da yer alan sonuçlara göre, 10A nanokili katkılı nanokompoziti herhangi bir partikül içermeyen rPET1 gibi iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 436°C ve artan ısının etkisiyle ikinci bozulmanın ise 466°C civarında gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk bozunmada %62.07, ikinci bozunmada %13.48 ve toplam %76'lık kütle kaybı meydana gelmiştir. %10'luk kütle kaybının 402°C'de ve %50'lik kütle kaybının ise 447°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. 10A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi

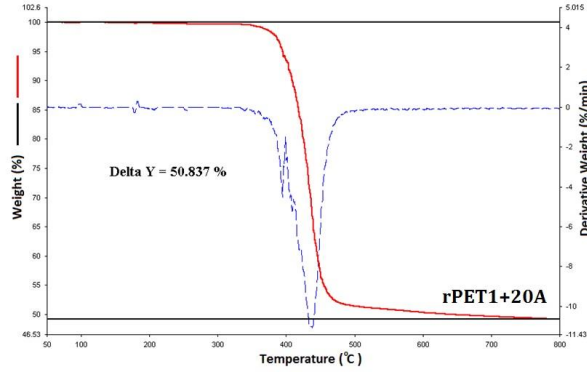
Şekil 4.16'da, Cloisite 15A kil katkıli nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Çizelge 4.6'da yer alan sonuçlara göre, 15A nanokil katkıli nanokompozit bir basamakta bozulmuştur. Bozulmanın yaklaşık olarak 398°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplam kütle kaybı ise %29.38'dir. %10'luk kütle kaybı 423°C'de gözlemlenmiş olup, ısıtma işlemi 810°C'ye kadar devam edilmiş ve kompozitin %30 kütle kaybına uğradığı tespit edilmiştir. Kompozitin %50 kütle kaybının, 810°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.16. 15A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi

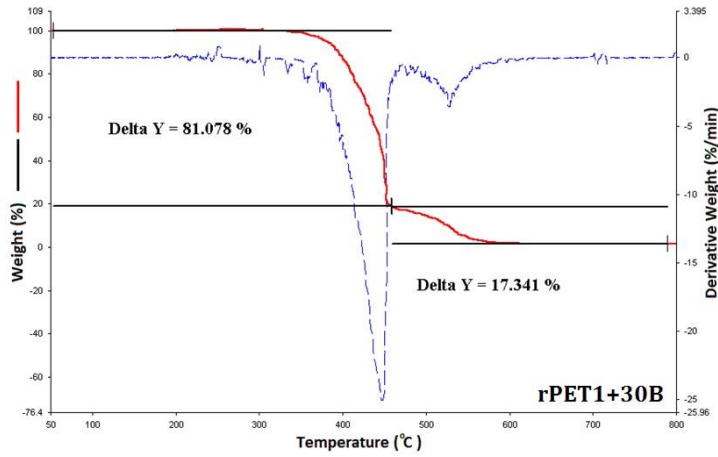
Şekil 4.17'de, Cloisite 20A nanokil katkıli nanokompozit numunesine ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit, bir basamakta bozulmuştur. Bozulmanın yaklaşık olarak 388°C civarında olduğu belirlenmiştir.

Toplam kütle kaybı ise %50.84'dür. %10'luk kütle kaybının 408°C'de, %50'lilik kütle kaybının ise 635°C'de olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.17. 20A nanokil katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Şekil 4.18'de, 30B nanokil katkılı nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 388°C ve ikinci bozunmanın ise 409°C civarında olduğu belirlenmiştir. İlk bozunmada %81.08, ikinci bozunmada %17.34 ve toplam %98'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Nanokompozitin %10'luk kütle kaybının 395°C ve %50'lilik kütle kaybının ise 444°C'de olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. 30B nanokil katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

rPET1 ve Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B killerini nanokompozitlerin %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıkları karşılaştırıldığında, nanokompozitlerin kil içermeyen rPET1 polimerine kıyasla 84-89°C arasında değişen miktarda daha

yüksek sıcaklık değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, toplam kütle kayıp değerlerine bakıldığında ise kil türüne bağlı olarak kütle kaybının değiştiği, 15A ve 20A killeri hariç iki adımda bozunan 10A ve 30B killeri içeren nanokompozitlerde rPET1'e kıyasla daha fazla miktarda kütle kaybının meydana geldiği tespit edilmiştir. Tek adımda bozunan 15A ve 20A killeri içeren nanokompozitlerde, rPET1'e kıyasla daha az miktarda kütle kaybı yaşanmıştır. Kil türleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, 10A ve 30B killeri içeren nanokompozitlerde %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıklarının daha düşük, toplam kütle kaybının ise daha fazla olduğu gözlenmiştir. 15A ve 20A kil içerikli nanokompozitler ise daha yüksek sıcaklık ve daha düşük kütle kaybına sahiptir. Özellikle, bozunma sıcaklığı 30B kil içerikli numunelerde en düşük, 15A kilinde ise en yüksektir. Kütle kaybı ise 30B kili içeren nanokompozitlerde en fazla, 15A kilinde ise en düşüktür.

XRD, DSC ve TGA sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, tabakalar arası mesafe değerinde ( $d_{001}$ ) en fazla artış meydana gelen, en düşük  $T_g$  ve en yüksek  $T_{m\ on}$  değerlerine sahip olan 30B kiline ait nanokompozitlerde en fazla kütle kaybı ve en düşük bozunma sıcaklığı elde edilmiştir. Kim (2007) çalışmasında, 30B kilini içeren nanokompozitlerin 10A ve 15A kil katkı numunelerden daha hızlı bir şekilde bozunduğunu belirlemiştir. Dolayısıyla, elde edilen bulgular literatürle uyumludur. Tabakalar arası mesafe değerinde artış meydana gelmeyen ve tabakalarda hiç bir değişimin olmadığı, en yüksek  $T_g$  ve en düşük  $T_{m\ on}$  değerine sahip olan 15A kiline ait nanokompozitlerde, en düşük kütle kaybı ve en yüksek bozunma sıcaklığı belirlenmiştir. Öte yandan,  $d_{001}$  değerinde bir miktar artış meydana gelen ve yüksek  $T_g$  ve  $T_{m\ on}$  değerlerine sahip olan 10A kilini içeren nanokompozitlerde 30B kiline ait numunelerdekine de benzer durum gözlenmiş ve düşük sıcaklık ve yüksek kütle kaybı tespit edilmiştir. Dolayısıyla, kil tabakalarının dağılımı ile yapıda meydana gelen değişim, termal özelliklerinin değişimine yol açmıştır. Cloisite 30B, 10A ve 20A killeri içeren nanokompozitlerde, kil katkısı bozunma sıcaklıklarını düşürmüş ve kütle kaybını arttırmıştır. Dolayısıyla, kil tabakalarının dağılımı arttıkça, numunelerin termal özellikleri değişmekte ve bozunma sıcaklıkları düşmekte ve kütle kaybı artmaktadır.

Bu bölümde ise yine aynı yüzdeliklerde nanokil, bor, zeolit ve pomza içeren cips halindeki rPET2 polimerinden elde edilen nanokompozitler ile geri dönüşüm rPET2 polimerine ait termogramlar, Şekil 4.19-4.27’de ve termogramların analiz sonuçları Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

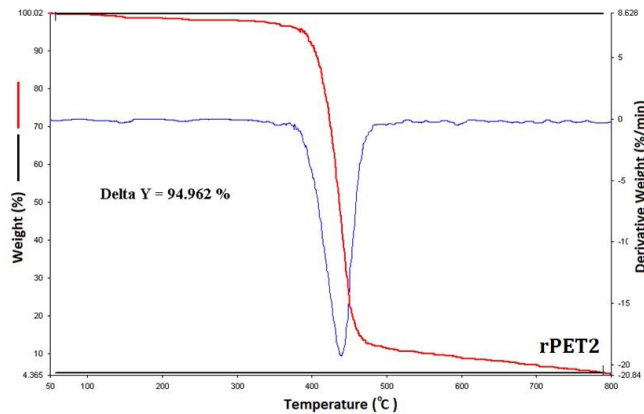
Çizelge 4.7. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kayıp (%)	%10 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)	%50 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)
<b>rPET2</b>	388.52	560.22	94.96	403.33	436.77
<b>rPET2 + 10A</b>	392.42	521.99	66.60	395.26	440.16
<b>rPET2 + 15A<sup>1</sup></b>	357.24	464.52	81.98	401.68	449.62
<b>rPET2 + 15A<sup>2</sup></b>	465.08	581.82	16.99		
<b>rPET2 + 30B</b>	395.24	683.68	50.36	412.37	740.36

1: Birinci bozunma

2: İkinci bozunma

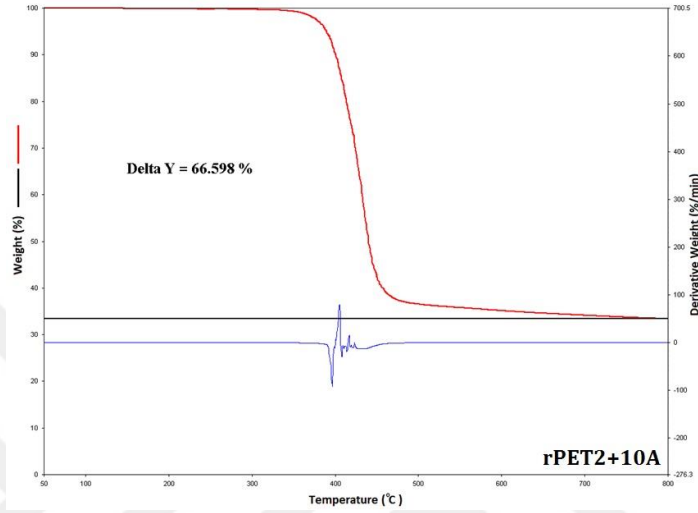
Şekil 4.19’da, geri dönüşüm rPET2’ye ait termogravimetrik analiz eğrisi görülmektedir. rPET2’nin bir aşamada bozunduğu ve bozulma sıcaklığının 388°C olduğu ve rPET2 polimerinin toplam %94.96’sının bozulduğu saptanmıştır. Geri dönüşüm rPET2’in %10’luk kütle kaybı değeri 403°C ve %50’lik kütle kaybı ise 436°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.19. rPET2 polimerine ait ısı gravimetrik eğrisi

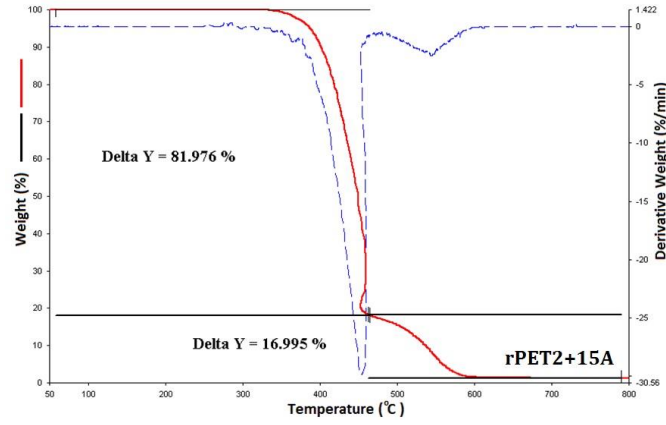


Şekil 4.20'de, Cloisite 10A nanokil katkıli nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit bir basamakta bozulmuş ve bozulmanın yaklaşık olarak 392°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplam %66.6'luk kütle kaybı meydana gelmiştir. %10'luk kütle kaybının 395°C'de, %50'lilik kütle kaybının ise 440°C'de olduğu belirlenmiştir.



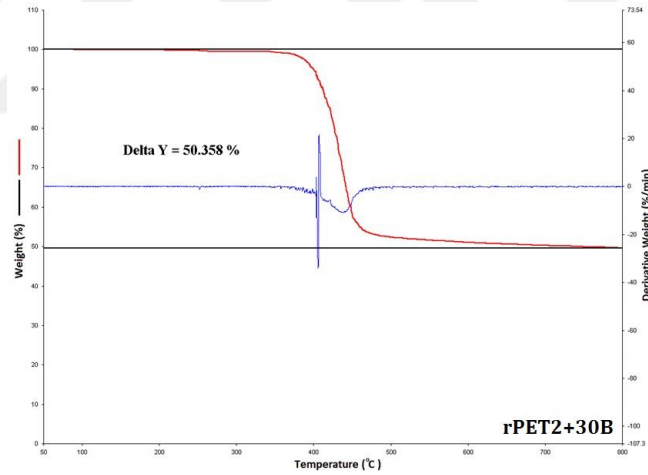
Şekil 4.20. 10A nanokil katkıli nanokompozite ait ısı gravimetrik eğrisi

Şekil 4.21'de, Cloisite 15A nanokil katkıli nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 357°C ve ikinci bozulmanın ise 465°C civarında olduğu gözlenmiştir. Birinci bozulmada %81.98, ikinci bozulmada %16.99 ve toplam %98'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. %10'luk kütle kaybının 401°C'de, %50'lilik kütle kaybının ise 449°C'de meydana geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.21. 15A nanokil katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Şekil 4.22'de, Cloisite 30B nanokili katkılı nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit bir basamakta bozulmuş ve bozunma yaklaşık olarak 395°C civarında gerçekleşmiştir. Toplam kütle kaybı, %50.36'dır. %10'luk kütle kaybı 412°C'de, %50'lilik kütle kaybı ise 740°C'de olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.22. 30B nanokil katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

rPET2 ve Cloisite 10A, 15A ve 30B kili içeren nanokompozitlerin %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıkları karşılaştırıldığında, %10'luk kütle kaybı sıcaklığının 30B kili içeren nanokompozitler hariç diğer nanokompozitlerde 1-8°C arasında azaldığı gözlenmiştir. %50'lik kütle kaybı sıcaklığında ise kili içerikli nanokompozitlerde 4-334°C arasında artış meydana geldiği belirlenmiştir. Toplam kütle kaybı değerleri incelendiğinde, 15A kili hariç diğer nanokompozitlerde rPET2'ye kıyasla daha az miktarda kütle kaybının meydana

geldiği tespit edilmiştir. Kil türleri kendi arasında karşılaştırıldığında, 30B kilinin daha yüksek bozunma sıcaklıkları ve daha düşük kütle kaybı değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bozunma sıcaklıklarının 10A kilinde daha düşük, kütle kaybının ise 15A kili içeren nanokompozitlerde daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Kil içerikli rPET1 ve rPET2 nanokompozitlerindeki durum kıyaslandığında, sonuçların aynı olmadığı gözlenmiştir. rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde bozunma sıcaklıkları rPET1'den daha yüksek iken, rPET2 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde ise sıcaklıklar rPET2'ye kıyasla daha düşüktür. Toplam kütle kaybı ise rPET1'dekine benzer şekilde, değerler kil türüne bağlı olarak değişmektedir. %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıkları rPET1'de 10A ve 30B killerinde daha düşük, 15A ve 20A killerinde daha yüksek iken, rPET2'de ise 10A kilinde daha düşük 30B kilinde ise daha yüksektir. Dolayısıyla, her iki polimer tipinde aynı eğilim elde edilmemiştir. Toplam kütle kaybı değerleri açısından ise rPET1 ve rPET2'de tam tersi bir durum bulunmaktadır. rPET1'de 30B kili içeren nanokompozitlerde en fazla, 15A kilinde ise en düşüktür. rPET2'de ise 30B kili içeren nanokompozitlerde en düşük, 15A kilinde ise en yüksektir.

XRD, DSC ve TGA sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, mesafe değeri 10A kilinde en fazla artarken ve  $T_{m\ on}$  değeri en fazla azalırken, diğer nanokompozit numunelerine kıyasla daha düşük kütle kaybı sıcaklığı ve kütle kaybı değeri elde edilmiştir. 15A ve 20A kil katkılı numunelerde mesafe değeri değişmemiş,  $T_{m\ on}$  değeri daha fazla artmış ve daha fazla kütle kaybı meydana gelmiştir. 30B kil numunelerinde ise 10A kiline kıyasla daha az miktarda artış gözlenmiş ve daha yüksek kütle kaybı sıcaklığı ve daha düşük kütle kaybı elde edilmiştir. Kırık forma sahip rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde, kil dağılımı arttıkça daha düşük bozunma sıcaklığı ve daha yüksek kütle kaybı değerleri elde edilmiştir. Cips forma sahip rPET2 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde ise kil dağılımı arttıkça daha yüksek bozunma sıcaklığı ve daha az kütle kaybı elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. rPET2 ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları

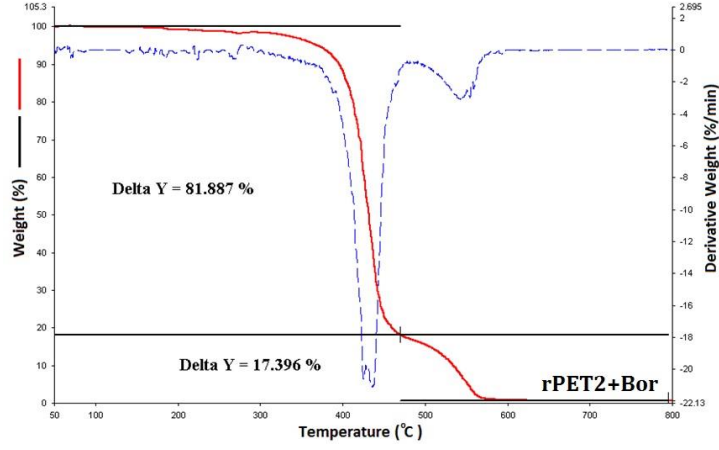
Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kayıp (%)	%10 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)	%50 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)
<b>rPET2</b>	388.52	560.22	94.96	403.33	436.77
<b>rPET2 + Bor<sup>1</sup></b>	384.48	469.77	81.95	395.78	431.98
<b>rPET2 + Bor<sup>2</sup></b>	470.58	594.28	17.40		
<b>rPET2 + Zeolit</b>	394.63	785.29	84.70	411.44	440.05
<b>rPET2 + Pomza</b>	395.44	797.30	82.73	410.06	436.99

1: Birinci bozunma

2: İkinci bozunma

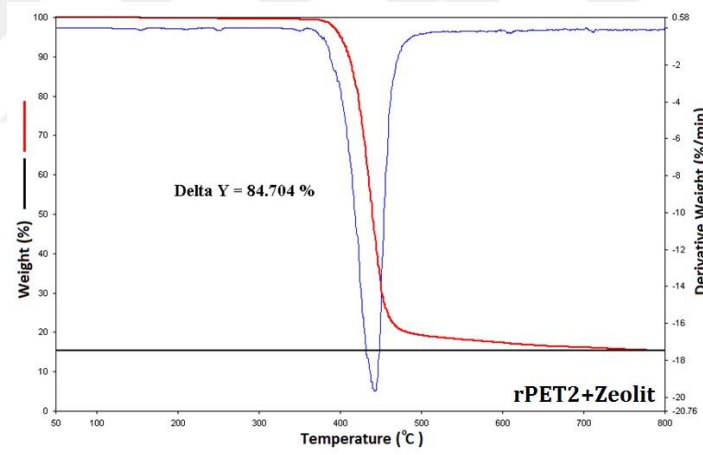
Şekil 4.23 ve Çizelge 4.8’de, bor katkılı nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi ve sonuçları yer almaktadır. Nanokompozit, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 384°C, ikinci bozunmanın ise 470°C civarında olduğu belirlenmiştir. %10’luk kütle kaybının 395°C ve %50’lilük kütle kaybının ise 431°C’de meydana geldiği belirlenmiştir. Birinci bozunmada %81.89, ikinci bozunmada %17.40 ve toplam %99.30’luk kütle kaybı tespit edilmiştir.

Bor katkılı nanokompozit ile rPET2 polimerinin bozunma sıcaklığı, %10 ve %50’lik kütle kaybı sıcaklıkları karşılaştırıldığında, nanokompozitlerin her üç sıcaklık değerinin düşük olduğu gözlemlenmektedir. Fakat bozunma işleminin devam ettiği ve ikinci bir bozunma olduğu görülmektedir. İlk bozunma sıcaklığının düşük olması öncelikle polimer tabakaların dışında kalan ürünler, homojen bir şekilde karışım olmaması ve ortamdaki safsızlıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci bozunma sıcaklığının yüksek, kütle kaybının ise düşük olması ortamdaki borik asitin ( $H_3BO_3$ ) tamamen ayrışması sonucunda sadece bor oksitin ( $B_2O_3$ ) ve ham geri dönüşüm rPET2’nin kalmasından dolayı oluşmaktadır. Bu sonuçlar ışığında, bor katkılı nanokompozitin geri dönüşüm rPET2’ye göre düşük termal kararlılığı sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



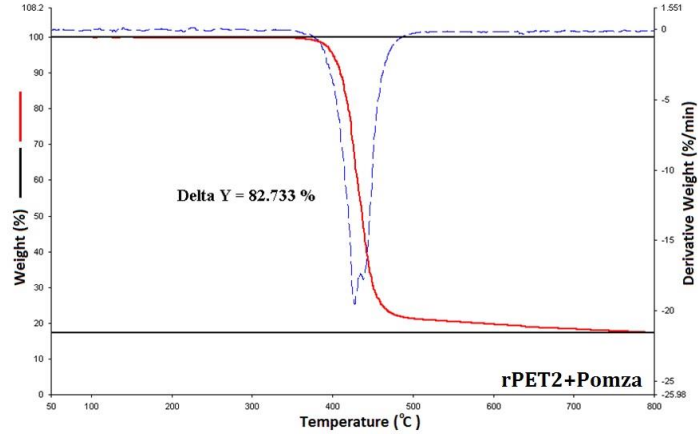
Şekil 4.23. Bor katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Şekil 4.24'te, zeolit katkılı ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit, bir basamakta bozulmuş ve %84.70 oranında toplam kütle kaybı meydana gelmiştir. %10'luk kütle kaybının 411°C'de, %50'lilik kütle kaybının ise 440°C'de olduğu belirlenmiştir.



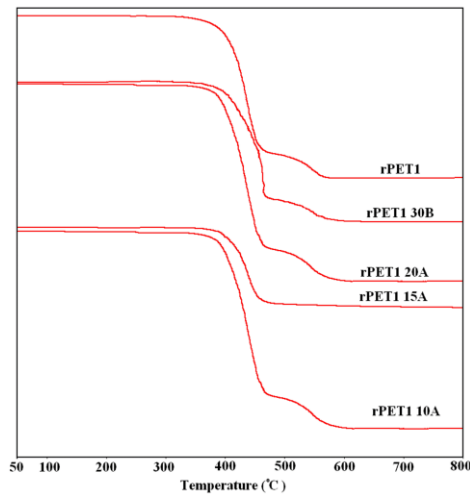
Şekil 4.24. Zeolit katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Şekil 4.25'te, pomza katkılı nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi yer almaktadır. Nanokompozit, bir basamakta bozulmuş olup ve bozulmanın yaklaşık olarak 395°C civarında olduğu belirlenmiştir. Toplam kütle kaybı, %82.73'dür. %10'luk kütle kaybının 410°C'de, %50'lilik kütle kaybının ise 436°C'de meydana geldiği belirlenmiştir.

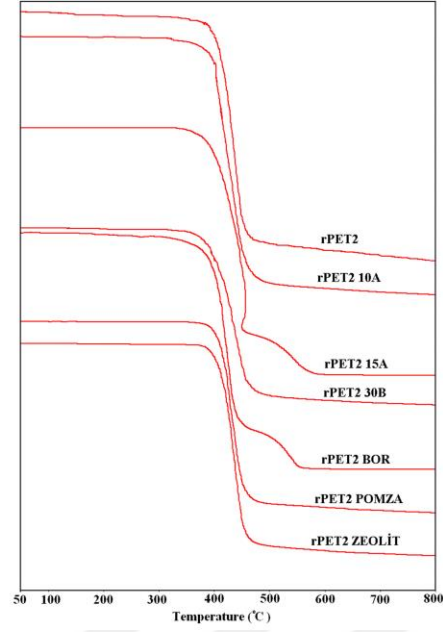


Şekil 4.25. Pomza katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

rPET2 ve bor, zeolit ve pomza katkılı nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları ve toplam kütle kaybı değerleri karşılaştırıldığında, bor içerikli numuneler hariç zeolit ve pomza nanokompozitlerinde sıcaklık ve kütle kaybı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bor içerikli nanokompozitlerde ise %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıklarının azaldığı ve toplam kütle kaybı değerinin arttığı gözlenmiştir. %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıkları 4-8°C azalırken, kütle kaybı %4 artmıştır. Zeolit ve pomza içerikli nanokompozitlerde benzer sıcaklık ve kütle kaybı değerleri elde edilmiştir. %10'luk kütle kaybı sıcaklıkları 7-8°C, %50'lik kütle kaybı sıcaklıkları 4°C artmış ve kütle kaybı %10-12 azalmıştır.



Şekil 4.26. Nanokil katkılı rPET1 nanokompozitlere ait ısıl gravimetrik eğrisi



Şekil 4.27. Çeşitli partikülleriçeren rPET2 nanokompozitlere ait ısı gravimetrik eğrisi

## 4.2. Kompozit Numunelerine Ait Sonuçlar

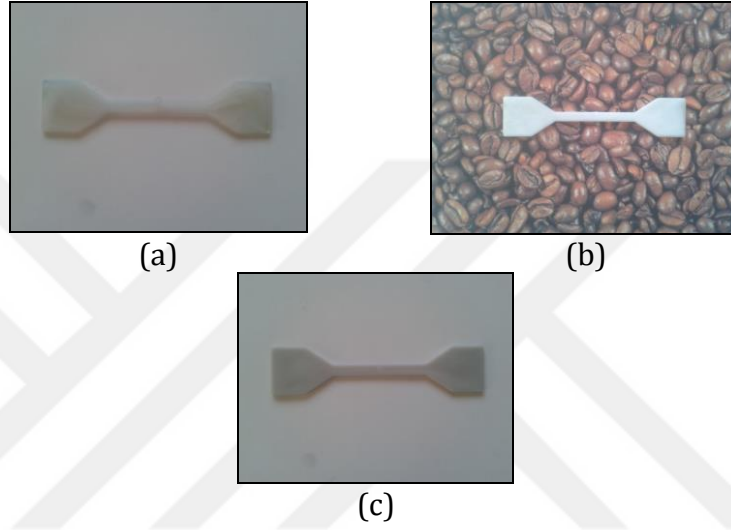
Tez çalışmasının ikinci bölümünde, cips halindeki ve kil, zeolit, bor ve pomza partikülleri içeren nanokompozit numunelerinden, enjeksiyon kalıp ile yüzeyler elde edilmiştir. Bu yüzeylere, çekme ve ses geçirgenliği testi uygulanmıştır.

### 4.2.1. Çekme testi

Enjeksiyon kalıp ile üretilen kompozit numuneleri, Şekil 4.28-4.29'da görülmektedir. Partikül içermeyen numuneler daha şeffah görünürken, partikül içeren numuneler daha mat bir görünüme sahiptir. Öte yandan, kil, zeolit, bor ve pomza partikülleri içeren kompozit numuneleri kırılğan bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, söz konusu numunelerin çekme testi sırasında kırılma meydana gelmiş ve testler tamamlanamamıştır.



Şekil 4.28. Çekme testi için hazırlanan rPET2 (a) ve rPET2+20A (b) kompozit numuneleri



Şekil 4.29. Çekme testi için hazırlanan rPET2 (a), rPET2+bor (b) ve rPET2+pomza (c) kompozit numuneleri

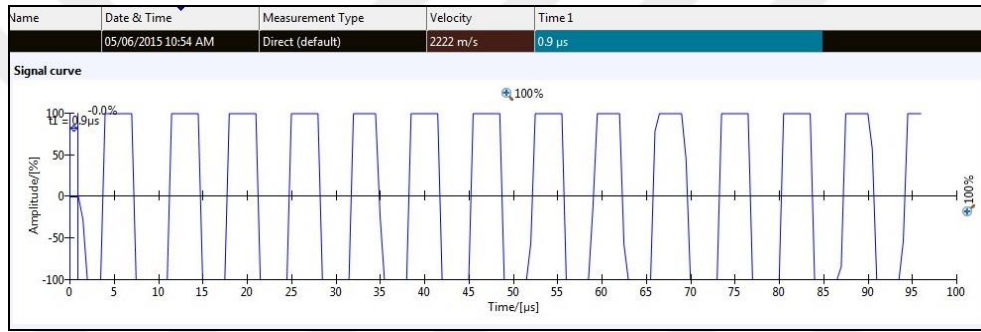
#### 4.2.2. Ses izolasyonu

Duyulabilir ses dalgaları, eski zamanlardan beri malzeme muayenesinde kullanılmaktadır. Katı malzemelerde ultrasonik ses dalgalarının hızı, elastiklik modülü, poisson oranı ve mekanik özellikler; malzemedeki gözenek oranına, yoğunluğuna, homojenliğine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir. Dolayısıyla, ses dalgalarının hızı malzeme yapısı ve özellikleri hakkında fikir vermektedir (YTÜ, 2015).

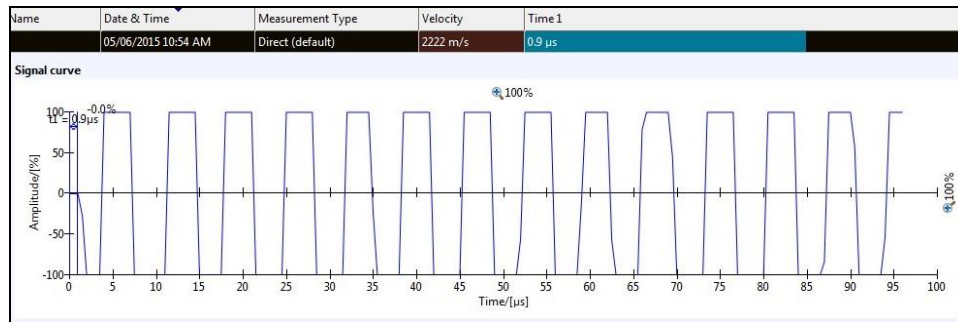
Ultrasonik dalgalar, katıların içinde doğrusal olarak yayılmaktadır. Metrelerce yol kat etseler bile, çok az zayıflamaktadırlar. Bu tez çalışmasında, kullanılan partiküllerin numunelerin ses geçirgenliğine etkisi yanında üretimden kaynaklı hataların olup olmadığını analiz etmek için üretilen nanokompozitler, çift



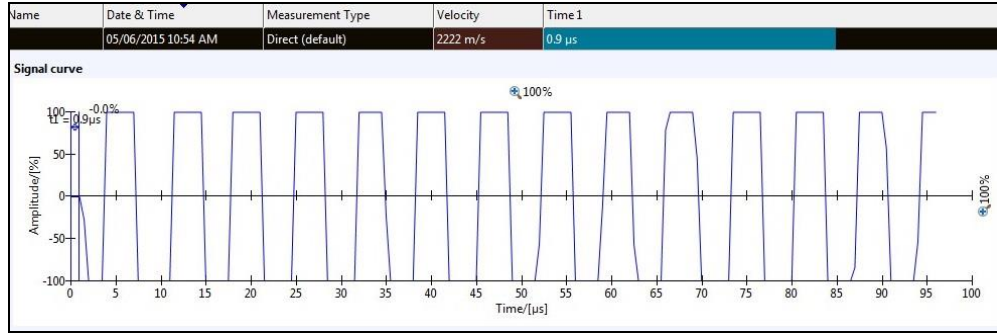
probu ultrasonik cihaz ile test edilmiştir. Cihaz, çubuk şeklindeki alıcı ve verici olmak üzere çift prob'tan oluşmaktadır. Bir probdan çıkan ultrasonik dalga, diğerine ulaştığında geçiş zamanı mikrosaniye olarak cihaz tarafından saptanmaktadır. Şekil 4.30-4.32'de, rPET2 polimerinden elde edilen kil, bor ve pomza katkılı nanokompozitlere ait ses geçirgenliği özelliklerine ait diyagramlar verilmiştir. Şekil 4.30-4.32'de de görüldüğü gibi, kullanılan partikül farklı olmasına karşın diyagramların benzer olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, tez çalışmasında numune boyutları yetersiz olduğu için ultrasonik dalga defalarca bir probdan diğerine geçmek zorunda kalmıştır. Bu nedenle, nanokompozitler arasında belirgin bir fark tespit edilememiştir.



Şekil 4.30 . Kil katkılı nanokompozite ait ses iletkenliği diyagramı



Şekil 4.31. Bor katkılı nanokompozite ait ses iletkenliği diyagramı



Şekil 4.32. Pomza katkılı nanokompozite ait ses iletkenliği diyagramı

### 4.3. Nanokompozit Liflerinin Karakterizasyonu

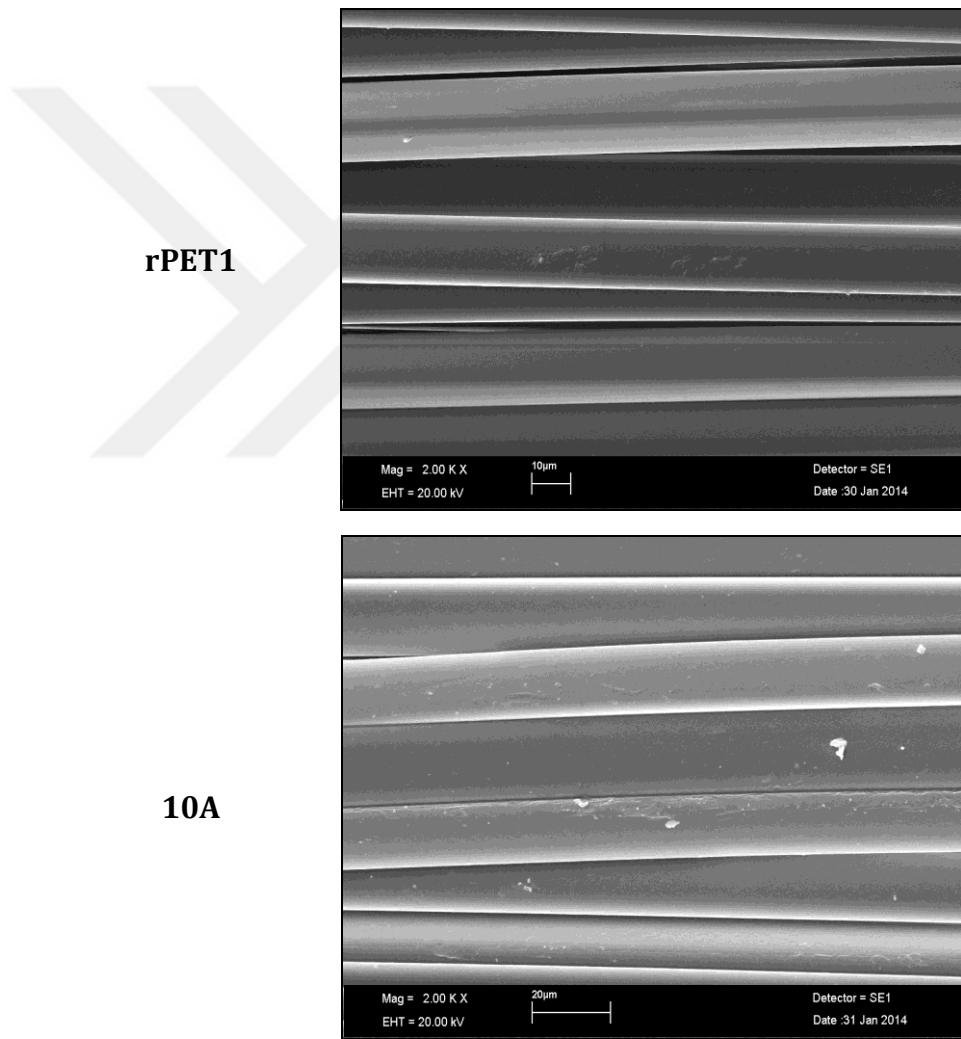
Tez çalışmasının son bölümünde, eriyikten lif çekimi metoduna göre eğrilen ve kil katkılı multifilament liflerin morfolojik yapıları, düzgünlük, mukavemet, kopma uzaması ve kaynama çekmesi gibi iplik özellikleri ile yanma davranışları ve hava geçirgenliği özellikleri test edilmiştir. Elde edilen bulgular, herhangi bir partikül içermeyen geri dönüşüm PET (rPET1) filamentleri ile karşılaştırılmış ve söz konusu partiküllerin belirtilen özelliklere etkisi değerlendirilmiştir.

#### 4.3.1. SEM görüntüleri

Geri dönüşüm PET polimeri içerisine eklenen kil nano-partiküllerin, liflerin yüzey yapılarında meydana getirdiği değişiklikleri incelemek için numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınmış ve görüntüler Şekil 4.33'te verilmiştir.

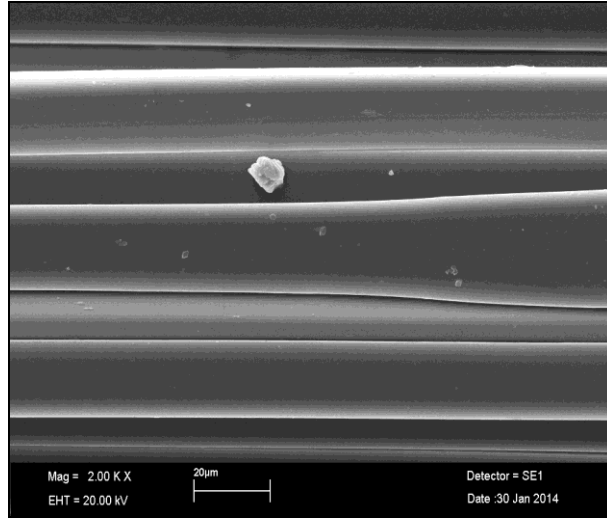
Şekil 4.33'te SEM görüntüleri verilen liflerin yüzeyleri incelendiğinde; içerisinde kil partikülü bulunan ve bulunmayan PET filamentlerinin benzer lif görünümüne sahip olduğu belirlenmiştir. Lifler arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Lifler daha dikkatli incelendiğinde, kil içermeyen ve kırık forma sahip PET polimerinden elde edilen liflerin benzer lif çaplarına sahip olduğu belirlenmiştir. Lif çaplarındaki dağılım daha uniformdur. Kil içeren liflerde ise az da olsa lif yüzeylerinde düzgünlüklerin olduğu görülmüştür. Özellikle, Cloisite 10A ve 20A kil içerikli liflerde lif yüzeyinde küçük küçük

çatlakların meydana geldiği belirlenmiştir. 30B kilini içeren liflerde ise kil partiküllerin lif yüzeyinde zaman zaman yığılması nedeniyle düzgünsüzlüklerin olduğu gözlenmiştir. Kil içermeyen liflere (rPET1) kıyasla kil içerikli liflerde, lif çaplarında zaman zaman küçük değişimlerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Özellikle, 15A kili içeren liflerde zaman zaman lif çapının arttığı gözlenmektedir. 20A kil içerikli liflerde de az da olsa lif çapı uniform şekilde dağılmamaktadır. Öte yandan, kil içerikli diğer numunelere kıyasla 30B kilini içeren liflerin daha düzgün bir görünüme sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

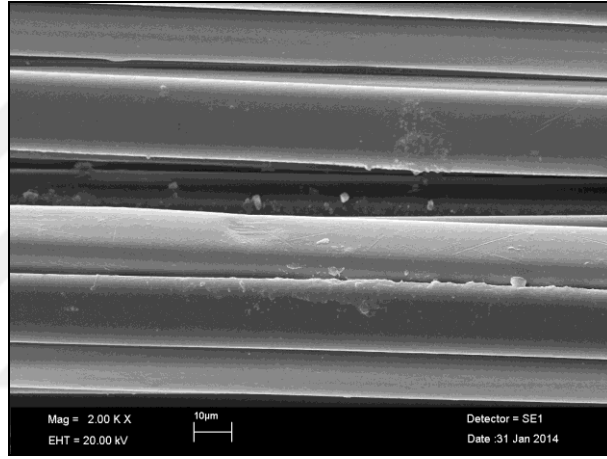


Şekil 4.33. Kil katkılı kompozit filamentlerin SEM görüntüleri (2.00 KX)

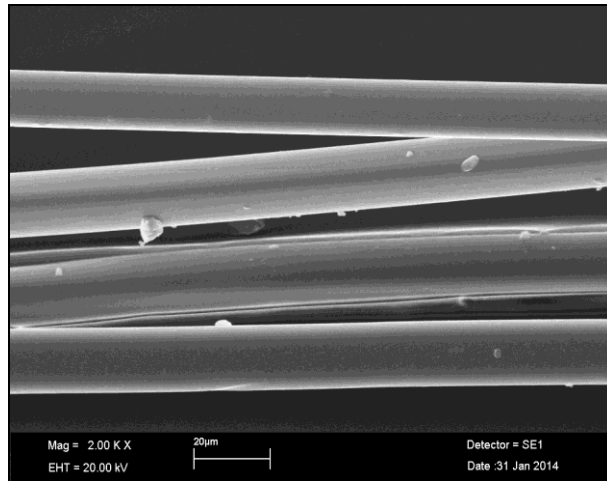
15A



20A



30B



Şekil 4.34. Şekil 4.33 Devam

Litchfield (2008) çalışmasında, Cloisite 20A kili kullanılarak PET nanokompozit lifler eğirmiş ve lif yüzeyleri incelendiğinde bu tez çalışmasında olduğu kil içeren liflerin pürüzlü olduğunu belirlemiştir.

#### 4.3.2. İplik özellikleri

Eriyikten lif çekimi metoduna göre eğrilen ve kil katkılı geri dönüşüm PET (rPET1) multifilament liflerin morfolojik yapıları, düzgünsüzlük, mukavemet ve kopma uzaması gibi iplik özelliklerine ait sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. rPET1 ve kil içerikli rPET1 kompozit liflere ait iplik özellikleri

Lif türü	CVm (%)	Mukavemet		Kopma uzaması	
		(cN/dtex)	CV (%)	(%)	CV (%)
rPET	2.23	2.87	2.09	42.82	10.37
rPET+10A	2.87	2.34	3.52	42.92	12.43
rPET+15A	4.63	2.43	3.94	42.54	16.06
rPET+20A	3.27	2.28	7.55	47.58	16.79
rPET+30B	2.27	1.98	9.89	40.07	21.68

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi, geri dönüşüm PET (rPET1) lifleri en düşük, kil katkılı rPET kompozit lifleri ise daha yüksek iplik düzgünsüzlüğü değerlerine sahiptir. Dolayısıyla, kil ilavesi geri dönüşüm PET (rPET1) liflerinin iplik düzgünsüzlüğünü olumsuz etkilemiş ve CVm değerlerini arttırmıştır. Nanokompozit lifler içerisinde, 30B kili içeren liflerin CVm değeri en düşük, 15A kili içeren liflerin CVm değeri en yüksektir. Özellikle, 30B ve daha sonra 10A kili içeren kompozit lifler kil içermeyen rPET1 lifleri ile benzer iplik düzgünsüzlüğü değerlerine sahiptir. İplik düzgünsüzlüğü sonuçlarının SEM görüntüleri ile ilişkili olduğu düşünülmekte olup, düzgün lif yapısına sahip olan 30B kili düşük, lif çapı zaman zaman artış gösteren 15A kili ise yüksek CVm değeri vermiştir.

Öte yandan liflerin gerilme özellikleri incelendiğinde, kil içermeyen rPET1 liflerinin kil içerikli kompozit liflere kıyasla daha yüksek mukavemet değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, iplik düzgünsüzlüğünde

olduğu gibi kil ilavesi rPET liflerinin mukavemet özelliklerini olumsuz etkilemiş ve mukavemet değerleri azalmıştır. Kil katkılı kompozit lifler değerlendirildiğinde, 15A kilini içeren liflerin en yüksek, 30B kilini içeren liflerin en düşük iplik mukavemeti değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. rPET lifleri gz önüne alındığında, 10A kil ilavesi ile %18.5, 15A kilinde %15, 20A kilinde %20.5 ve 30B kilinde ise %31 oranında mukavemet değerlerinde azalma meydana gelmiştir. En iyi C<sub>Vm</sub> değerlerine sahip olan 30B kili en düşük, en kötü C<sub>Vm</sub> değerlerine neden olan 15A kili ise en yüksek mukavemet değerlerini vermiştir.

Mukavemet değerlerindeki varyasyon incelendiğinde, varyasyonun geri dönüşüm PET (rPET1) liflerindeki en düşük, en düşük mukavemet değerleri veren 30B kilini içeren liflerde ise en yüksek olduğu belirlenmiştir. Kil katkılı kompozit lifler kendi aralarında değerlendirildiğinde, varyasyon 10A kilini içeren liflerde en düşük, 30B kilini içeren liflerde ise en yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Kopma uzaması sonuçları değerlendirildiğinde, iplik düzgünsüzlüğü ve iplik mukavemeti sonuçlarından farklı bir eğilimin olduğu ve diğer sonuçlarla tamamen örtüşmediği belirlenmiştir. Düşük iplik mukavemeti ve yüksek iplik düzgünsüzlüğü değerlerine sahip olan 20A kilinin en yüksek, en düşük iplik mukavemeti ve iplik düzgünsüzlüğü değerlerine sahip olan 30B kilinin ise en düşük kopma uzaması değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Geri dönüşüm PET (rPET1) lifleri, 10A ve 15A kililerini içeren lifler ile benzer kopma uzaması değerlerine sahiptir. 10A ve 15A kililerinin rPET1 içerisine ilavesi, bu liflerde kopma uzaması değerlerini değiştirmemiştir. 20A kilinde kopma uzaması %11.6 oranında artarken, 30B kilinde ise %6.4 oranında azalma meydana gelmiştir.

İplik mukavemetinde olduğu gibi, kil içerikli kompozit liflerinin kopma uzaması değerlerindeki varyasyon rPET liflerine kıyasla bir miktar daha yüksektir. Kopma uzaması değerlerindeki varyasyon, düşük kopma uzaması değerleri veren 30B kilinde en yüksek, 10A kilinde ise en düşük durumdadır. Bu durum, mukavemet değerlerindeki varyasyon ile benzerlik göstermektedir.

Özetle, kil ilavesi geri dönüşüm PET (rPET1) liflerinin düzgünlük ve gerilme özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Düzgünlük açısından 30B kili en iyi, 15A kili ise en kötü değerleri vermektedir. İplik düzgünlüğünün aksine, 30B kili en kötü, 15A kili ise en iyi mukavemet değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Mukavemet sonuçlarına benzer şekilde 30B kili en düşük kopma uzaması değerlerini vermiştir. Öte yandan, 20A kili ise en yüksek uzama değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Kil katkılı kompozit liflerin mukavemet ve kopma uzaması test sonuçlarındaki değişimin oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu durum kil partiküllerinin lif içerisinde uniform ve homojen bir şekilde dağılmadığını işaret etmektedir.

Kil katkılı liflerin özellikleri ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, Özen ve Güneş (2012) ve Doğan vd. (2013) organokil ilavesinin çekilen liflerin mukavemet değerlerinde azalmaya sebep olduğunu belirlemiştir. Kil konsantrasyonu arttıkça, bu etkinin daha da arttığı tespit edilmiştir. Enjeksiyon kalıp ile elde edilen kompozitlerde ise %1 oranında kil ilavesi ile karşılaştırılabilir mekanik özellikler sağlanırken, %3 oranında kil ilavesi ile daha düşük mekanik özelliklerin elde edildiği belirlenmiştir (Solis vd., 2003; Wang vd., 2006). Mukavemet değerlerindeki azalma, tamamen dağılmış bir yapı ve polimer-partikül ilişkisinin yeterince olmaması ile açıklanmıştır. Kil tabakalarının nanokompozit liflerde stres toplayıcısı olarak hareket ettiği ve bu nedenle fiziksel özelliklerde kayıp meydana geldiği belirtilmiştir (Özen ve Güneş, 2012). Bununla birlikte, bazı çalışmalarda kil ilavesinin gerilme özelliklerinde iyileşme sağladığı belirlenmiştir. Organokilin mekanik özelliklere farklı etkisi, yetersiz partikül dağılımı ve topaklanmanın meydana gelmesi ile açıklanmıştır (Todorov ve Viana, 2007). Kil partikülleri tamamen dağıldığında ve iyi bir afiniteye ulaşıldığında, nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştiği belirtilmiştir (Solis vd., 2003). Uzama değerlerindeki değişim incelendiğinde, Özen ve Güneş (2012) uzama değerlerinin arttığını, Scaffaro vd. (2011) uzama değerlerinin azaldığını belirlemiştir.

Öte yandan, Litchfield (2008) çalışmasında 20A kilinde %1-3 oranlarında mukavemet değerlerinde önemsiz miktarda artış, 30B kilinde ise mukavemet

değerlerinde azalma ve uzama değerlerinde artış meydana geldiğini belirlemiştir. Kil ile PET arasında zayıf bir arayüzey bağlanması meydana geldiği için bu durumun liflerin mekanik özelliklerinin kötüleşmesine yol açtığı belirtilmiştir. Polimer zincirleri kil tabakaları arasında daha fazla dağılmasına karşın uniform ve homojen dağılımın elde edilemediği 30B kilini içeren liflerde mekanik özellikler kötüleşmiştir. Kil tabakaların dağılmadığı ve daha çok mikro kompozit yapısının elde edildiği 15A kilini içeren liflerde ise mekanik özellikler değişmemiştir. Nanokompozit liflerde küçük büyüklüklerde kristallerin olması, partikül büyüklüğünün artması ve polimer zincirinin kısalması nedeniyle mekanik özelliklerde kayıp meydana geldiği düşünülmektedir (Xiao vd., 2005; Scaffaro vd., 2011).

Lif üretimi esnasında kalite kaybına neden olan en önemli etkenlerden biri, polimerde meydana gelen bozunmalardır. Bozunma, özelliklerin kötüleşmesine yol açan yapı parçalanmalarıdır. Tekstil alanında kullanılan polimerlerde meydana gelen bozunmalar genellikle, polimer üretimi esnasında katkı maddelerinin kullanımı, yetersiz kurutma, olumsuz üretim (lif çekimi) şartları ve terbiye işlemleri sırasında kullanılan kimyasal maddelerin etkisi ile gerçekleşmektedir. Cipslerin özellikleri de bozunma üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bozunma, elde edilen lifin kopma uzamasını ve kopma mukavemeti ile başlangıç modülünü düşürmektedir. Lif sararabilmekte ve kırılabilir hale gelebilmektedir (Altun ve Ulcay, 2003). Dolayısıyla, bu tez çalışmasında kullanılan katkı maddeleri yanında denemeler sırasında kondisyonlama, partikül-polimer karışımının ekstrüdere beslenmesi sırasında polimer zincirinin yapısının bozulmasına neden olmuş olabileceği düşünülmektedir.

#### **4.3.3. Kaynama sonrası çekme sonuçları**

Kil içeren ve içermeyen geri dönüşüm PET (rPET) multifilament liflerinin, kaynama sonrası çekme sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Çizelge 4.10. rPET1 ve kil içerikli rPET1 kompozit liflere ait kaynama sonrası çekme sonuçları

Lif türü	Çekme (%)	Değişim (%)
rPET	17.13	-
rPET+10A	19.15	+11.8
rPET+15A	19.46	+13.6
rPET+20A	18.87	+10.2
rPET+30B	18.70	+09.2

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, kil içerikli rPET1 kompozit liflerin geri dönüşüm PET (rPET1) liflerinden daha yüksek çekme değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Kil katkılı kompozit lifler değerlendirildiğinde, en düşük gerilme özelliklerine sahip olan 30B kilinin en düşük, en yüksek gerilme özelliklerine sahip olan 10A ve 15A killerin en yüksek çekme değerleri verdiği belirlenmiştir. rPET1 lifleri ile kıyaslandığında, çekme değerleri %9-14 oranında artma eğilimi göstermiştir.

Literatürde de PET polimerinden elde edilen polyester liflerinin özelliklerini incelediği çalışmada, Xiao vd. (2005), kil ilavesinin boyutsal stabiliteyi azalttığını belirlemiş ve bu durum eğirme prosesi sırasında lif içerisindeki aksel iç stres ile açıklanmıştır. Bu tez çalışmada da, benzer bir sonuç ile karşılaşmış ve kil partiküllerin polimer zincirindeki iç gerginliği ve bu nedenle kaynama sonrası çekmeyi arttırdığı düşünülmektedir.

#### 4.3.4. LOI testi

Günümüzde kil nano-partikülleri, kompozit malzemelere güç tutuşur özellik kazandırmak için kullanılmaktadır (Erdem vd., 2008). Tez çalışması kapsamında üretilen kil içerikli nano-kompozit liflerinden elde edilmiş örme yüzeylerin (kumaşların) oksijen indeks (LOI) değerleri test edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Havadaki oksijen oranı yaklaşık olarak %21 olduğu için limit oksijen indeks (LOI) değeri, bu değerden düşük olan herhangi bir materyal hava ortamında kolayca yanabilmektedir. Bunun aksine, LOI değeri %21'den fazla olan

malzemeler ise tutuşturucu alev ortadan kalktığında yanmayı yavaşlatmakta veya durdurmaktadır. Öte yandan, birçok araştırmacı oksijen indeks testinde %28'den fazla limit oksijen indeksine sahip materyalleri güç tutuşur veya kendi kendini söndürebilen malzeme olarak nitelendirilmesini önermektedirler. LOI değerleri, %21 ve %28 arasında bulunan malzemeler ise yavaş yanan malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Erdem vd., 2008). Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi, kil içermeyen kompozit liflerin rPET liflerinin LOI'si yaklaşık %24.4 civarındadır, %3 oranında Cloisite 10A, 15A, 20A ve 30B killerini içeren liflerde LOI değeri ise %25.1'dir. Dolayısıyla, söz konusu organokillerin polimer içerisine ilavesi liflerin yanma özelliklerini az da olsa iyileştirmiştir. Sonuç olarak, kil partiküllerini içeren lifler limit oksijen indeksi testine göre yavaş yanan malzemeler sınırlarına ulaşmışlardır. Ancak liflerin hiçbiri güç tutuşurluk için gerekli olan eşik değerine (LOI 28) ulaşamamıştır. Bu durumun, kil kullanım miktarının düşük olmasından kaynaklandığı ve güç tutuşurluk için kil katkısının yeterli olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. rPET ve kil içerikli rPET kompozit liflere ait örme kumaşların LOI test sonuçları

Lif türü	LOI (%)	Değişim (%)
rPET	24.4	-
rPET+10A	25.1	2.8
rPET+15A	25.1	2.8
rPET+20A	25.1	2.8
rPET+30B	25.1	2.8

#### 4.3.5. Hava geçirgenliği

Kil içeren ve içermeyen geri dönüşüm PET (rPET1) multifilament liflerinden elde edilmiş örme yüzeylerin (kumaşların) hava geçirgenliği test sonuçları Çizelge 4.12'de ve söz konusu test sonuçlarına ait ANOVA testi sonuçları ise Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.12. rPET1 ve kil içerikli rPET kompozit liflere ait örme kumaşların hava geçirgenliği sonuçları

Lif türü	Değer (lt/m <sup>2</sup> /sn)	CV (%)
rPET1	2142	6.8
rPET1+10A	1984	6.4
rPET1+15A	1762	12.8
rPET1+20A	1890	3.7
rPET1+30B	2061	5.1

Çizelge 4.13. Hava geçirgenliği değerlerine ait ANOVA test sonuçları

Lif türü		Önem
rPET1	rPET1+10A	0.001*
	rPET1+15A	0.000*
	rPET1+20A	0.000*
	rPET1+30B	0.082
rPET1+10A	rPET1+15A	0.000*
	rPET1+20A	0.052
	rPET1+30B	0.099
rPET1+15A	rPET1+20A	0.011*
	rPET1+30B	0.000*
rPET1+20A	rPET1+30B	0.000*

\* : $\alpha = 0.05$  seviyesinde istatistiksel açıdan önemli bir fark vardır.

Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13 incelendiğinde, rPET1 ve Cloisite 30B kilini içeren liflere ait kumaşların en fazla, 15A kilini içeren liflere ait kumaşların ise önemli derecede düşük hava geçirgenliği değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Polimer içerisine kil ilavesi ile liflerin pürüzlü bir yapıya sahip olması sonucu hava geçirgenliği değerleri azalmıştır. Ancak, 30B kilini içeren lifler, rPET1 liflerine benzer hava geçirgenliği değerleri vermiştir. 10A ve 20A killeri ise benzer hava geçirgenliği değerlerine sahiptir. Hava geçirgenliği sonuçları, liflere ait SEM görüntüleri ve düzgünsüzlük sonuçları ile örtüşmektedir. Daha fazla lif çapına sahip olan 15A kili düşük hava geçişi, daha düzgün yapıya sahip 30B kili ise daha fazla hava geçişini sağlamıştır. Öte yandan, hava geçirgenliği değerlerindeki varyasyon incelendiğinde özellikle 15A kilini içeren liflerin değerlerindeki varyasyonun daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum yine

15A kilinde lif yüzeyinin ve lif çapının lif uzunluğu boyunca düzgün dağılmadığını göstermektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kullanım kolaylığı sağlamaları, ucuz ve hafif olmaları gibi avantajlarından dolayı plastik malzemeler günümüzde farklı alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Artan nüfusa ve sanayiye bağlı olarak her geçen gün kullanımı daha da artan plastik malzemeler, kimyasal yapıları nedeniyle bozunmalara ve parçalanmalara karşı dayanıklı olmaları, çevre üzerinde oluşturdukları etkilerin uzun süre kalıcı olmasına neden olmaktadır. Plastik atıklardan kaynaklanan ve canlı sağlığı için tehdit oluşturan çevre kirliliği, çeşitli teknolojilerle plastik atıkların geri dönüşümünü sağlamaya ve bu atıklardan faydalı ürünler elde etmeyi zorunlu kılmaya başlamıştır. Diğer bir taraftan, yeraltında ve yer üstünde depolama, yakma, bertaraf etme gibi işlemlerin de, büyük bütçelere ihtiyaç doğurmasından dolayı, plastik atıkların alternatif ikincil hammaddelere dönüştürülmesi konusunun önemi artmıştır. Dolayısıyla, kaynakların etkin kullanımı ve çevrenin korunması bakımından atıkların geri kazanılması ve bir kaynak olarak tekrar kullanılması için atık kullanımı ile ilgili yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Öte yandan, teknik uygulamalarda metallerin önemli yeri varken, kompozit malzemeler hafif olmaları ve düşük üretim kayıpları yanında kolay şekil alabilme kabiliyetleri nedenleri ile cazip hale gelmiştir. Bu nedenle, son yıllarda kompozit malzemeyi oluşturan elemanlar, kullanım alanları ve malzeme özellikleri ile ilgili olarak sürekli yeni çalışmalar yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında da, çok yaygın bir şekilde kullanılan polietilen tereftalat (PET) atıklarından kaynaklanan kirliliğin önlenmesi, plastik üretiminde atık haline dönüşen kısmın efektif bir şekilde değerlendirilebilmesi ile birlikte geri dönüşüm ve kompozit malzemelerin öneminden yola çıkarak nano boyutlu çeşitli partiküller içeren geri dönüşüm polyester (rPET) esaslı nanokompozitlerin üretimi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin; cips, kompozit ve iplik olmak üzere 3 farklı formda özelliklerinin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, nanopartikül esaslı kompozitlerin üretimi için uygulamada en çok

kullanılan ve aynı zamanda ucuz ve çevre dostu olduğu için tercih edilen nanokompozit üretim metotlarından biri olan eriyikte birleştirme yöntemi kullanılmıştır. Eriyikte birleştirme metodunda, iki farklı forma sahip geri dönüşüm PET polimerleri ile nanopartiküller (kil, bor, zeolit, pomza) çift vidalı ekstrüder içerisinde %3 oranında karıştırılmış ve cips halinde nanokompozitler elde edilmiştir. İki farklı firmadan temin edilen geri dönüşüm PET polimerleri, kırık ve cips formuna sahiptir. Kırık form "rPET1" ve cips formu "rPET2" olarak adlandırılmıştır. Homojen karışımın elde edilmesi için çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde ise ekstrüder makinasından çıkan nanokompozit cipslerin, belirli mekanik ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve gerekli testlere tabi tutulabilmesi için standartlar çerçevesinde belirtilen boyutta kompozit yüzeyler elde edilmiştir. Bunun için plastiklerin şekillendirilmesinde en yaygın yöntem olan enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Tez çalışmasının son bölümünde ise nanopartiküllerin lif özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla üretilen cips halindeki ve kil içerikli nanokompozit numunelerinden lif çekimi yapılmıştır. Lif üretimi, eriyikten lif çekimi metoduna göre polyester lif üretim işletmesinde yapılmış olup, Spinboy cihazında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan nanokompozit cipslerin karakterizasyonu aşamasında; partiküllerin polimer matrisi içerisindeki dağılımını karakterize etmek için X-ışını kırınımı (XRD) ve termal özelliklerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik (TGA) analizleri yapılmıştır. Cips numunelerinden elde edilen kompozit yapıların mekanik özelliklerinin belirlenmesi için çekme testi ve ultrasonik ses dalgalarının hız analizi gerçekleştirilmiştir. Kil içerikli nanokompozitlerden çekilen multifilament liflerin morfolojik yapıları, düzgünlük, mukavemet, kopma uzaması ve kaynama sonrası çekme gibi iplik özellikleri ile yanma davranışları ve hava geçirgenliği özellikleri test edilmiştir.

Elde edilen kompozit malzemelerin X-ışını kırınım analiz sonucuna göre, Cloisite 10A ve 30B killeri kullanılarak üretilen nanokompozitlerin tabakalar arası mesafe değerlerinde ( $d_{001}$ ) bir miktar artış meydana geldiği belirlenmiştir.

Ancak, Cloisite 15A kilini içeren nanokompozitlerde ise mesafe değerinin artmadığı tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin XRD eğrilerindeki benzer bölgelerdeki ( $10^{\circ}$ - $30^{\circ}$ ) geniş ve ikincil pikler, düzenli dağılmayan veya farklı tabakalar arası mesafeye sahip çeşitli türlerde topaklanmaların olduğunu ve kil tabakalarının rastgele bir dağılım göstermediğini işaret etmektedir. Öte yandan, Pik yoğunluğu ve yüksekliği ile tabakalar arası mesafe değeri ( $d_{001}$ ) dikkate alındığında, cips formuna kıyasla kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen nanokompozit numunelerinde daha iyi kil dağılımının elde edildiği düşünülmektedir.

Öte yandan, bor, zeolit ve pomza partiküllerini içeren nanokompozit numunelerinde bor ve pomza içerikli nanokompozit numunelerinin  $d_{001}$  değerlerinin bir miktar arttığı, zeolit katkılı kompozit numunelerinde ise  $d_{001}$  mesafesinin bir miktar azaldığı belirlenmiştir. Ancak, partikül içerikli kompozit numunelerinde pik yoğunluğu ve yüksekliği açısından belirgin, karakteristik bir pik belirlenemediği için partiküller ile nanokompozitler arasında net bir değerlendirme yapmak oldukça zordur. Bununla birlikte, partiküller ile kompozit numuneleri arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır. Bu nedenle, tamamen veya kısmen dağılmış bir yapının elde edilmesi için PET polimer zinciri ile partiküllerin yüzeyi arasında yeterli afinite oluşturacak modifiye edicilerin kullanılmasının zorunlu olduğu sonucuna varılmıştır.

DSC sonuçları incelendiğinde, kırık ve cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen kil katkılı nanokompozitlerin erime sıcaklığı ( $T_m$ ), erime ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon entalpi ( $-\Delta H_c$ ) ve kristalinite ( $X_c$ ) değerlerinde benzer bir durum olduğu gözlenmiştir. Kil ilavesi ile erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) artarken, erime ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon entalpi ( $-\Delta H_c$ ) ve kristalinite ( $X_c$ ) değerleri azalmıştır.  $T_g$  ve  $T_c$  değerleri, kırık forma sahip rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde azalırken, cips formuna sahip rPET2 numunelerinde artma eğilimi göstermiştir. Kırık ve cips formuna sahip nanokompozitlerin  $T_g$ ,  $T_m$  ve  $T_c$  değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiş, kırık forma sahip geri dönüşüm PET polimerinin bir miktar daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak, özellikle kırık forma sahip rPET1

polimeri cips formuna sahip rPET2 polimerinden daha düşük  $X_c$  değerine sahip olup, kil ilavesi ile kristalite değerleri daha fazla miktarda azalma eğilimi göstermiştir.

Kil türleri arasında değerlendirme yapıldığında, tabakalar arası mesafe değerinde artış meydana gelmeyen ve polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasına uniform dağılmadığı Cloisite 15A kilini içeren nanokompozitlerde yüksek  $T_g$ ,  $T_c$  ve  $X_c$ , Cloisite 10A kilini içeren numunelerde yüksek entalpi, Cloisite 20A kil katkıli nanokompozitlerde düşük  $T_g$  ve yüksek  $T_c$ ,  $T_m$  ve daha fazla kil dağılımının elde edildiği Cloisite 30B kilini içeren kompozitlerde düşük  $T_g$ , entalpi ve  $X_c$  değerleri elde edilmiştir.

Bor, zeolit ve pomza katkıli nanokompozitlere ait sonuçlar değerlendirildiğinde, kil katkıli rPET2 nanokompozitlerde olduğu gibi  $T_g$ ,  $T_m$  ve  $T_c$  değerlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Artış miktarı,  $T_g$  değerinde 3-5°C,  $T_m$  on değerinde 9-16°C ve  $T_c$  on değerinde 13-14°C arasında değişmektedir. En yüksek sıcaklıklar, genellikle pomza katkıli nanokompozitlerde tespit edilmiştir. En düşük sıcaklıklar ise  $T_g$  ve  $T_m$  açısından zeolit ve  $T_c$  açısından ise bor katkıli numunelerde gözlenmiştir. Sıcaklık değerlerinin aksine, erime ( $\Delta H_f$ ) ve kristalizasyon ( $-\Delta H_c$ ) entalpi ve kristalinite ( $X_c$ ) değerleri partikül ilavesi ile azalmıştır. bor katkıli numunelerde en yüksek entalpi ve zeolit katkıli numunelerde en yüksek kristalite değerleri elde edilmiştir.

TGA termogramları incelendiğinde, kırık formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen nanokompozitlerde bozunma sıcaklıkları rPET1'den daha yüksek iken, cips formuna sahip geri dönüşüm PET polimerinden elde edilen nanokompozitlerde ise sıcaklıklar rPET2'ye kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Toplam kütle kaybı ise kil türüne bağlı olarak değişmektedir. %10 ve %50'lik kütle kaybı sıcaklıkları rPET1'de 10A ve 30B kilerinde daha düşük, 15A ve 20A kilerinde daha yüksek iken, rPET2'de ise 10A kilinde daha düşük 30B kilinde ise daha yüksektir. Dolayısıyla, her iki polimer tipinde aynı eğilim elde edilmemiştir. Toplam kütle kaybı rPET1'de 30B kili içeren nanokompozitlerde en fazla, 15A kilinde ise en düşük oranda gerçekleşmiştir.



rPET2'de ise 30B kili içeren nanokompozitlerde en düşük, 15A kilinde ise en yüksektir. Kırık forma sahip rPET1 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde, kil dağılımı arttıkça daha düşük bozunma sıcaklığı ve daha yüksek kütle kaybı değerleri elde edilmiştir. Cips forma sahip rPET2 polimerinden elde edilen nanokompozitlerde ise kil dağılımı arttıkça daha yüksek bozunma sıcaklığı ve daha az kütle kaybı elde edilmiştir.

rPET2 ve bor, zeolit ve pomza katkılı nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları ve toplam kütle kaybı değerleri incelendiğinde, bor içerikli nanokompozitlerde kütle kaybı sıcaklıklarının azaldığı ve toplam kütle kaybı değerinin arttığı gözlenmiştir. Bor içerikli numuneler hariç zeolit ve pomza nanokompozitlerinde katkısız kompozitlere kıyasla sıcaklık ve kütle kayıp değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Kil, bor, zeolit ve pomza partikülleri içeren kompozit numunelerinin kırılğan bir yapıya sahip olduğu ve ses dalgalarının hız testinde nanokompozitler arasında belirgin bir fark tespit edilememiştir.

Kil katkılı ve katkısız multifilament liflerin yüzeyleri incelendiğinde; lif görünümü açısından önemli bir fark olmadığı ancak kil içermeyen liflerde lif çaplarındaki dağılımın daha uniform olduğu gözlenmiştir. Kil içeren liflerde ise az da olsa lif yüzeylerinde düzgünsüzlüklerin oluştuğu, özellikle, Cloisite 10A ve 20A kil içerikli liflerde lif yüzeyinde küçük çatlakların meydana geldiği belirlenmiştir. Diğer numunelere kıyasla 30B kilini içeren liflerin daha düzgün bir görünüme sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle, 15A ve 20A kili içeren liflerde zaman zaman lif çapının arttığı belirlenmiştir.

İplik özellikleri incelendiğinde, kil ilavesi geri dönüşüm PET (rPET1) liflerinin düzgünlük ve gerilme özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir. Düzgünlük açısından 30B kili en iyi, 15A kili ise en kötü değerleri vermiştir. İplik düzgünlüğünün aksine, 30B kili en kötü, 15A kili ise en iyi mukavemet değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Mukavemet sonuçlarına benzer şekilde 30B kili en düşük kopma uzaması değerlerini vermiştir. Öte yandan, 20A kili ise

en yüksek uzama değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Kil katkılı kompozit liflerin mukavemet ve kopma uzaması test sonuçlarındaki değişimin oldukça yüksek olduğu belirlenmiş olup, bu durum kil partiküllerinin lif içerisinde uniform ve homojen bir şekilde dağılmadığını işaret etmektedir.

Multifilament liflerin kaynama sonrası çekme sonuçları incelendiğinde, kil kullanımının geri dönüşüm PET kompozit liflerinin çekme değerlerini %9-14 oranında arttırdığı belirlenmiştir. Kompozit lifler değerlendirildiğinde, en düşük gerilme özelliklerine sahip olan 30B kilinin en düşük, en yüksek gerilme özelliklerine sahip olan 10A ve 15A kilinin en yüksek çekme değerleri verdiği belirlenmiştir.

Tez çalışmasında üretilen multifilament liflerinden elde edilen örme kumaşların yanma özelliklerini değerlendirmek için yapılan limit oksijen indeksi testi (LOI) sonuçları incelendiğinde, organokillerin polimer içerisine ilavesinin liflerin yanma özelliklerini az da olsa iyileştirdiği belirlenmiştir. Kil partiküllerini içeren lifler LOI değerlerine göre yavaş yanan malzemeler sınırlarına ulaşmışlardır. Ancak, kil türleri arasında herhangi bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Kil içeren ve içermeyen geri dönüşüm PET (rPET1) multifilament liflerinden elde edilen örme kumaşların hava geçirgenliği test sonuçları incelendiğinde, daha fazla lif çapına sahip olan 15A kilinin düşük hava geçişi, daha düzgün yapıya sahip 30B kilinin ise daha fazla hava geçişini sağladığı tespit edilmiştir.

Tez çalışmasının sonucunda, literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunan kil, bor, zeolit ve pomza partikülleri katkılı geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) nanokompozit üretimi ve özellikleri konusunda çeşitli bulgular elde edilmiştir. Bununla birlikte, kil katkılı geri dönüşüm PET polimerinden multifilament lif çekiminin mümkün olduğu belirlenmiştir. Literatürde, kil içerikli birincil ve geri dönüşüm PET polimerinden lif çekimi ve elde edilen liflerin spesifik özelliklerinin belirlenmesi konusunda az sayıda çalışma bulunmaktadır. Dolayısıyla, bu konuda yeni bulgu ve gözlemler literatüre kazandırılmıştır. Öte yandan, kil, bor, zeolit ve pomza gibi partiküllerin geri dönüşüm polietilen

tereftalat (rPET) polimeri içerisinde karıştırılması sonucunda polimerin morfolojik, termal, fiziksel özelliklerini etkilediği ve kullanılan partikül türüne bağlı olarak farklı değişimlerin meydana geldiği belirlenmiştir. Polimer içerisindeki partikül dağılımının nanokompozitlerin özelliklerini önemli derecede etkilediği ve üniform ve homojen bir dağılım için PET polimer zinciri ile partiküllerin yüzeyi arasında yeterli afinite oluşturacak modifiye edicilerin kullanılmasının zorunlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, partiküller ile polimer zincirleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi için daha detaylı analizlere ihtiyaç olduğu düşünülmektedir. Kullanılan partiküllerin kendine ait özelliklerinden faydalanabilmek için nanokompozit üretiminde, partiküllerin modifikasyonu yanında kullanılan partikül oranı, partikül büyüklüğü, partiküller ile polimerlerin kondisyonlama şartları, vidaya besleme durumu, vida hızı, sıcaklık gibi üretim parametreleri konusunda deneme yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla, nanopartikül içerikli nanokompozit üretiminde daha detaylı çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Öte yandan, lif üretimi sırasında farklı polimerizasyon metotları yanında lif üretimini takiben çekim işlemi yapılarak nanokompozit liflerin özellikleri iyileştirilebilir.

Konvansiyonel malzemeler bir yere kadar beklentileri karşılarken belli bir noktadan sonra yetersiz kalmaktadırlar. Kompozit malzemeler bu anlamda önemli bir alternatiftir. Bunun yanında çevre koruma bilincinin hızla ilerlediği, elde edilen malzemeleri daha ekonomik ve ekolojik olarak kullanmamız gerektiği çağımızda, plastik atıkların ve diğer endüstri atıklarının en iyi şekilde değerlendirilmesi gerektiği muhakkaktır.

Bu tez çalışmasında, atık olarak nitelendirilen PET şişelerin kompozit malzemenin matris elemanı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin ülke ekonomisine katkı sağlamasının yanı sıra, ciddi boyutlara ulaşan ve canlı yaşamını tehdit eden çevre kirliliğinin yükünün bir nebze de olsa azaltılması amaçlanmıştır. Bununla birlikte, tekstil ürünleri nano boyutlu metal esaslı, organik, inorganik vb. partiküller sayesinde çok fonksiyonlu hale gelebilmektedir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında nano boyutlu kil, bor, zeolit ve

pomza gibi çeşitli malzemeler ile geri dönüşüm malzemelerin modifiye edilmesi ve fonksiyonel hale getirilmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışması kapsamında cips, kompozit ve iplik formunda üretilen kil, bor, zeolit ve pomza partikül katkılı nanokompozit numuneleri elde edilmiş ve çeşitli özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda, polimer içerisindeki partikül dağılımının nanokompozitlerin özelliklerini önemli derecede etkilediği ve üniform ve homojen bir dağılım için PET polimer zinciri ile partiküllerin yüzeyi arasında yeterli afinite oluşturacak modifiye edicilerin kullanılmasının zorunlu olduğu sonucuna varılmıştır. Yapı içerisinde uyumlaştırıcı kimyasalların kullanılması gerektiği kanısına varılmıştır. Partiküller ile polimer zincirleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi için daha detaylı analizlere ihtiyaç olduğu düşünülmektedir. Kullanılan partiküllerin kendine ait özelliklerinden faydalanabilmek için nanokompozit üretiminde, partiküllerin modifikasyonu yanında kullanılan partikül oranı, partikül büyüklüğü, partiküller ile polimerlerin kondisyonlama şartları, vidaya besleme durumu, vida hızı, sıcaklık gibi üretim parametreleri konusunda deneme yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, nanokompozit cips üretimi ve lif çekimi sırasında bozunma olayına dikkat edilerek olası bozunmalar önlenmeye çalışılabilir. Öte yandan, nanokompozit ve lif üretimi sırasında farklı polimerizasyon metotları yanında lif üretimini takiben çekim işlemi yapılarak nanokompozit liflerin özellikleri iyileştirilebilir. Dolayısıyla, nanopartikül içerikli nanokompozit üretiminde daha detaylı çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

Ülkemizde zengin rezervleri bulunan kaynakların (bor, kil, zeolit, pomza) polimer sanayinde kullanımı arttırılarak bu ürünlere arz yaratılabilir, böylece hem ekonomik hem teknik anlamda yarar sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

- Acar, I., 2003. Polietilen Tereftalat (PET)'İN Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünler ile Modifikasyonu. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Ahrabi, A. Z., Bilici, İ., Bilgesü, A. Y., 2011. Pet Atıkları Kullanılarak Kompozit Malzeme Üretiminin Araştırılması. Gazi Üniversitesi. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 27, 3, 467-471.
- Akçay, M., 2006. Ulusal Güvenlikte Teknoloji (Basılmamış Ders Notları). Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akın, Y., Çelik, M. S., 1995. Montmorillonit Tipi Killerin Elektrokinetik Davranışı. Köse H, Kızıl MS (eds),1, 21-22.
- Altun, Ş., Ulçay, Y., 2003. Polietilen Teraftalat (Pet) Polimerinde Ekstruder İçerisinde Önemli Olan Bozunmalar, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, (9), 1, 89-93.
- Altuntaş, E., 2008. Borlu Polimer - Odun Kompozitleri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65s, Kahramanmaraş.
- Ammala, A., Bell, C., Dean, K., 2008. Poly (Ethylene Terephthalate) Clay Nanocomposites: Improved Dispersion Based on An Aqueous Ionomer. Composites Science And Technology, 68(6), 1328-1337.
- Anabal, F. Y., 2007. PET Atıkların Endüstride Değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 108s, Ankara.
- Anonim, 2007b. <http://science.ankara.edu.tr/~kavusan/borpage>
- Anonim, 2015. 2015-2016 Güz Dönemi Metalurji Laboratuvarı Deney Föyü. Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, 101, İstanbul.
- Anonim. 2007a Bor Hakkında Her Şey <http://www.ido-forum.org/doga-ve-cevre/154676-bor-hakkinda-hersey.html>
- Arnall, A. H., 2003. Future Technologies, Today's Choices. Nanotechnology, Artificial Intelligence and Robotics; A Technical, Political and Institutional Map of Emerging Technologies. Greenpeace Environmental Trust, Department of Environmental Science and Technology, Environmental Policy and Management Group, Faculty of Life Sciences, Imperial College, London University of London. ( [www.greenpeace.org.uk/MultimediaFiles/Live/FullReport/5886.pdf](http://www.greenpeace.org.uk/MultimediaFiles/Live/FullReport/5886.pdf)).

- Aybarç, U., 2007. Stratejik Teknoloji Yönetimi Açısından Nanoteknolojinin Değerlendirilmesi ve Bir Uygulama. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Aydın, Z., 2007. İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bağcı, M., 2010. Cam Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemelerin Erozyon Aşınma Davranışının İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, 127s, Konya.
- Balcı, H., 2006. Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre ve Performans Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 251s, Adana.
- Baltacı, B., Çakal, G. Ö., Bayram, G., Eroğlu, İ., Özkar, S., 2013. Surfactant Modified Zinc Borate Synthesis and its Effect on the Properties of PET, 244 , 38-44.
- Barber, G., Calhoun, B., Moore, R., 2005. Poly(ethylene terephthalate) Ionomer Based Clay Nanocomposites Produced via Melt Extrusion, Polymer, 46,6706-6714.
- Benli, B., 2009. Nanoteknoloji ve Antik Çağlara Uzanan Killi Nanoyapılar. İstanbul Teknik Üniversitesi, Kil Bilimi Ve Teknolojisi Dergisi, 1(3), 143-162.
- Bilgiç, M., Dayık, M., 2013. Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, (7), 2, 27-37.
- Binici, H., Gemci, R., Küçükönder, A., Solak, H. H., 2012. Pamuk Atığı, Uçucu Kül ve Barit ile Üretilen Sunta Panellerin Isı, Ses ve Radyasyon Geçirgenliği Özellikleri, Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, (8), 1, 16-25.
- Bizarria MTM, Giraldi ALFM, Carvalho CM, Velasco JI, Avila MA and Mei LHI., 2007. Morphology and Thermomechanical Properties Of Recycled PET-Organoclay Nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 2007; 104: 1839-1844.
- Bodur, M.S., 2010. Geri Dönüşüm İşleminin Tekstil Atığı Takviyeli Polimer Matrisli Karma Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65s, İstanbul.
- Bozkaya, Y., 2006. Nanoteknoloji Ve Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimi.

- Calcagno, C. I. W., Mariani, C. M., Teixeira, S. R., Mauler, R. S., 2009. Morphology and Crystallization Behavior of the PP/PET Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 29-36.
- Calderas, F., Sánchez-Olivares, G., Emilio, E., Herrera-Valencia, Sánchez-Solís, A., Manero, O., 2011. PET-MMT and PET-PEN-MMT Nanocomposites by Melt Extrusion, *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, s. 101-120, ISBN 978-953-307-165-7.
- Cam Elyaf, 1997, Cam Elyaf Sanayi A.Ş., Bülten Sayı 6.
- Can, C., 2008. Plastik Enjeksiyon Kalıplamada Termoplastik Malzemelerin Modelleme ve Analizleri. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 128s, Edirne.
- Celep, Ş., 2007. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 171s, Adana.
- Cengiz, F., 2008. Geri Kazanılmış Polipropilen Bazlı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Orta doğu teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 207s, Ankara.
- Chang, Y., Chen, H., Francis, S., 1999. Market Applications for Recycled Postconsumer Fibers. *Family and Consumer Sciences Research Journal*, 27, 3, March 1999, 320-340.
- Chen, C., 2003. Study of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. III. Further Investigation. *J. Appl. Polymer. Science.*, 87, 12, (March 2003), pp. 2004-2010.
- Chen, L., 1999. The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polymer Science*, 73, 1, (April 1999), pp.35-40, ISSN 1097-4628
- Chiou, N., Yarbrough, D. W., 1990. Permanency of Boric Acid Used as a Fire Retardant in Cellulosic Insulation. *Energy and Buildings*. 14. 351-361.
- Chiou, N., Yarbrough, D. W., 1994. Fire Retardants in Cellulosic Insulation. *Journal of Thermal Insulation*, 10. pp. 41-78.
- Ciobanu, G., Carja, G., Ciobanu, O., 2007. Preparation and Characterization of Polymer-zeolite Nanocomposite Membranes, 27, 1138-1140.
- Coşkun, E., 2007. Akıllı Tekstiller Ve Genel Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Çakal, G. Ö., Gögebakan, Z., Coşkun, S., 2011. Borun Pamuklu Kumaşların Güç Tutuşurluğu Üzerindeki Sinerjik Etkisinin Araştırılması.

- Çalimli A., 2008. Nanokil-Polimer Kompozitlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Available from <http://acikarsiv.ankara.edu.tr> . Erişim tarihi : 21.01.2013.
- Çalışkan, A., 2013. Poli(Metil Metakrilat)/Nevşehir Pomzası Kompozitlerinin Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Nevşehir.
- Çıracı, S., 2005. Metrenin Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji” Türkiye’de Nanoteknoloji, Bilim Ve Teknik, Yeni Ufuklara, Ağustos 2005, S.6-10.
- Çıracı, S., 2006. Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (Unam): Nanobilim ve Nanoteknolojide Türkiye’nin Bir Mükemmeliyet Merkezi, Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara, Aralık 2006, S.2-4.
- Çıracı, S., 2008. Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (Unam): Türkiye’nin Geleceği Burada. Bilkent Üniversitesi Türkiye’nin Nanoteknoloji Mükemmeliyet Merkezi: UNAM Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü. ([www.nano.org.tr](http://www.nano.org.tr)).
- Dağ, O., 2006. Çok Fonksiyonlu Nanomalzemeler, Nanoteknoloji Tabanlı Tekstiller, Bilim ve Teknik, Aralık 2006, S.36 - 39.
- Demirel, A., 2007. Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 135s, Ankara.
- Demirel, M., Pamuk, V., Dilsiz, N.,2009. Investigation of Flame Retardancy and Physical–Mechanical Properties of Zinc Borate/Boric Acid Polyester Composites.
- Deniz, M., 2012. Anilinin Oksidatif Polimerleşmesi ile Çeşitli Takviye Malzemeli Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, Çorum.
- Denizci, O. M., 2008. Bilişim Çağında Nanoteknoloji Olgusu ve İletişim Sürecine Yansımaları, Marmara Üniversitesi, Doktora Tezi. İstanbul.
- Doğan, M., Bayramlı, E., 2011. Synergistic Effect Of Boron Containing Substances on Flame Retardancy and Thermal Stability of Clay Containing İntumescent Polypropylene Nanoclay Composites Polym. Adv. Technol., (22), 1628–1632.
- Doğan, M., Yılmaz, A., Bayramlı, E.,2010. Synergistic Effect of Boron Containing Substances on Flame Retardancy and Thermal Stability of Intumescent Polypropylene Composites, 95, 2584-2588.
- Drexler, E., 1992. Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, And Computation, New York: Wiley.



Durak, D., 2007. Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu. Kırıkkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 109s, Kırıkkale.

Ece, E., Bor Rapor , Erişim Tarihi: 22.10.2015.

Enhessari, M., Razi, M., Moarefi, P., Parviz, A.,2012. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of MnTiO<sub>3</sub>-Zeolite-Y Nanocomposites, 2, 119-125.

Erdem, H., Ökmen, F., 2008. Kalkınma ve Sürdürülebilir Kalkınma, 11. İktisat Öğrencileri Kongresi, Ege Üniversitesi İktisadi Ve İdari Bilimler Fakültesi.

Erdem, N., Erdoğan, Ü., Akşit, A., 2008. Nano-Kompozit Polipropilen Filamentlerin Üretimi ve Özellikleri. Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil ve Mühendis Dergisi, 69, 14-24.

Ersolmaz, Ş., Oral, Ç., Tatlıer, M., Şenatalar, A., Schoeman, B., Sterte, J., 2000. Effect of Zeolite Particle Size on the Performance of Polymer-zeolite Mixed Matrix Membranes, 175, 285-288.

Eser, N., 2010. Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Ankara.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Web Sitesi, <http://www.etimaden.gov.tr/>

Evangelos M., Xiaolan W., Rajendra, R., Ponusa, S., Maria Del Mar Jimenez-Gasco<sup>d</sup>, Charles A. W., 2011. EVA-Layered Double Hydroxide (Nano)Composites: Mechanism Of Fire Retardancy. Polymer Degradation and Stability, 96, 3, March 2011, 301-313pp.

Feynman, R.P., 1959. There's plenty of room at the bottom an invitation to enter a new field of physics, <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.

Frounchi, M., Dourbash, A., 2009. Oxygen Barrier Properties of Poly(ethyleneterephthalate) Nanocomposite Films, Macromolecule Material Engineering, 294, 68-74.

Gashti, M. P., Moradian, S., 2012. Effect Of Nanoclay Type on Dyeability of Polyethylene Terephthalate/Clay Nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 2012; 125(5):4109-4120.

Gemci, R., Gülşen, G., 2010. Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması, 1-10.

- Ghasemi H, Carreau P.J., Kamal M.R., Calderon J.U., 2011. Preparation and Characterization of PET/Clay Nanocomposites By Melt Compounding. *Polymer Engineering & Science*, 2011; 51(6): 1178-1187.
- Göcek, İ., Kurşun, S., Küçük, G., 2006. Tekstil Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları. 7 Aralık 2006. [http://www.tekstilteknoloji.com.tr/KasimHaberler/Tekstil\\_Endustrisinde.pdf](http://www.tekstilteknoloji.com.tr/KasimHaberler/Tekstil_Endustrisinde.pdf)
- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., 2012. Zeolitler ve Kullanım Alanları. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2 (1), 63-68.
- Güneşoğlu, C., 2006. Spor Giysilik Kumaşların Performans Özelliklerinin Nanoteknolojik Ürünler Kullanılarak Geliştirilmesi ve Aplikasyon Tekniklerinin Karşılaştırılması, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa.
- Güvenç, Z.B., 2008. Nanoteknoloji ile Marka Yaratabilmek için Doğru Model Küme Oluşturmaktır. *Gündem Dergisi*, (10. Yıl Özel Sayısı), Çankaya Üniversitesi, 14028, Ocak 2008, S.79-80.
- Harad, A., Jawale, L., Shukla, S., 2009. Chemical Recycling of PET Waste into Hydrophobic Textile Dyestuffs. *Polymer Degradation and Stability*, 94, No. 4, (April 2009), pp. 604-609, ISSN 0141-3910.
- <http://plastics.about.com/library/weekly/aa060297.htm> > Composites / Plastics What's a Composite? Erişim Tarihi: 20.07.2013.
- Huang L., Zhan R., Lu Y., (2006), Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene/Nano-SiO<sub>2</sub> Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 25, 1001-1012.
- Hüner, Ü., 2008. Plastik Esaslı Kompozit Malzemelerin Sıcak Birleştirme İşlemlerinin İncelenmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 80s, Edirne.
- Işık, K., 2006. Layered Silicate / Polypropylene Nanocomposites. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 80s, İzmir.
- İdiz, N., 2008. Montmorillonit Kilinin Değişik Metaller ile Desteklenmesi vonge Oluşan Katalizörün Kullanım Alanlarının Araştırılması. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 52s, Edirne.
- İstanbul Üniversitesi, 2014. Erişim Tarihi: 03.02.2014. <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- Kalın, B. M., 2008. Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.

- Karabulut, M., 2003. Production and Characterization of Nanocomposite Materials from Recycled Thermoplastics. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 124s, Ankara.
- Karademir, A., Aydemir, C., Yenidoğan, S., 2011. Sound Absorption and Print Density Properties of Recycled Sheets Made from Waste Paper and Agricultural Plant Fibres. African Journal of Agricultural Research, 6(28), 6073-6081.
- Karagöz, S., 2008. Malzeme Bilgisi Ders Notu Adnan Menderes Üniversitesi Aydın Meslek Yüksekokulu, Aydın.
- Karakaya, S., 2009. Ürün Geliştirmede Optimum Beslenme Yaklaşımı. ([http://food. ege.edu. tr/ files/urun\\_gelistirmede\\_optimumbeslenmeyaklasimi. pdf](http://food.ege.edu.tr/files/urun_gelistirmede_optimumbeslenmeyaklasimi.pdf)).
- Karaman, S., Şahin, S., Örüng, İ., Pabuçcu, K., 2006. Ağaç Yaprağı ve Pomza Katkılı Alçı Kompozitlerin Tarımsal Yapılarda Kullanılabilme Olanaklarının Araştırılması. Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, (11), 1, 75-82.
- Keiper A., 2003. The Nanotechnology Revolution. A Journal Of Technology And Society. ([http://www.emory.edu/BUSINESS/mote/NanotechnologyRevolution.p df](http://www.emory.edu/BUSINESS/mote/NanotechnologyRevolution.pdf)).
- Kılınç, M., 2004. Processing and Characterization of Polyethylene Terephthalate Based Composites. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 207s, Ankara.
- Kiliaris, P., Papaspyrides, C. D., 2010. Polymer/layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy Progress in Polymer Science (35), 902–958.
- Kim, H., Biswas,J., Choe, S., 2006. Effects of Stearic Acid Coating on Zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE Composites. Inha University, Journal of Appl Polymer Science, 47, 3981–392.
- Kim, S., 2007. PET Nanocomposites Development with Nanoscale Materials, Doktora Tezi, The University of Toledo, s. 205.
- Kiper, M., 2004. Sunuş. TMMOB 50.Yıl Yayınları, Teknoloji, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, S.8-13.
- Kong, Y., Hay, J. N., 2003. Multiple Melting Behaviour of Poly (ethylene terephthalate). Polymer, 44(y3), 623-6.

- Kuldaşlı, A. B., 2005. Plastik Enjeksiyon Yöntemi ile Parça İmalatı, İmalat Hataları ve Hata Tespiti. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, 90s, İstanbul.
- Kut, D., Güneşoğlu, C., 2005. Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları. Tekstil&Teknik Dergisi, Şubat:224-230.
- Küçükgül, E.Y., Kırşen Doğan, S., 2007. Yaşam Çevre Teknoloji-Pet Şişenin Yaşam Döngü Analizi. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- Labde R., 2010. Preparation and Characterization of Polyethylene Terephthalate/Montmorillonite Nanocomposites by In-situ Polymerization Method. The University of Toledo, Master of Science Degree in Chemical Engineering, ABD.
- Lai, M. C., Chang, K. C., Huang, W. C., Hsu, S. C., Yeh, J. M., 2008. Effect of Swelling Agent on The Physical Properties of PET-Clay Nanocomposite Materials Prepared from Melt Intercalation Approach. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008; 69(5-6): 1371-1374.
- Lan, T., Kaviratna, P.D, Pinnavaia, T.J., 1995. Chem Mater; 7:21, 44-50.
- Litchfield D. W., Baird D. G., 2006. The Rheology of High Aspect Ratio Nano-Particle Filled Liquids. Rheology Reviews, 2006: 1 - 60.
- Lithcfield, D., 2008. The Manufacture and Mechanical Properties of PET Fibers Filled with Organically Modified Montmorillonite, Virginia Polytechnic Institute and State University, Doctor of Philosophy, 343.
- Lv, Z., Zhang, L., Yang, Y., Bi, X., 2011. Preparation and Properties of Polyurethane/zeolite 13X Composites, 32 , 3624-3628.
- Ma, N., Wei, J., Liao, R., Tang, C. Y., 2012. Zeolite-polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Enhanced Performance for Forward Osmosis, 405- 406, 149- 157.
- Megep, 2006. Plastik Teknolojisi-Ekstrüzyon Makinelerinde Üretim 2. Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Menceloğlu, Y. Z., Kırca, M. B., 2008. Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD Yayınları. TÜSİAD, 2008.
- Mengeloğlu, F., Karakuş, K., 2008. Some Properties of Eucalyptus Wood Flour Filled Recycled High Density Polyethylene Polymer-Composites. Turkish Journal Agriculture Forestry, 32, 537-546.
- Metin, D., Tihminlioğlu, F., Balköse, D., Ülkü, S., 2004. The Effect of Interfacial Interactions on the Mechanical Properties of Polypropylene/natural zeolite Composites, 35, 23-32.

- Nanoteknoloji Strateji Grubu, 2004. Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri. Vizyon 2023 Projesi.
- Nielsen, E., 2008. Nanotechnology and Its Impact on Consumers, Report to the Consumer Council of Canada, Report to the Consumer Council of Canada, EBN Consulting, February 26, 2008.
- Nikles, D.E., Farahat, M.S., 2005. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(EthyleneTerephthalate)(PET), Waste: A Review, *Macromolekular Materials and Engineering*, 290,13-30.
- Norouzi, M., Zare, Y., Kiany, P., 2015. Nanoparticles as Effective Flame Retardants for Natural and Synthetic Textile Polymers: Application, Mechanism, and Optimization, *Polymer Reviews*, 55, 3.
- ÖİK., 2001. Tekstil ve Giyim Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.
- Olabisi, O., 1997. Conventional Polyolefins. In *Handbook Of Thermoplastics*. 1-38, Marcel Dekker, New York.
- Olcaç Y., Akyol M., Gemci R., 2002. Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi*, 7, 1, Bursa.
- Ökmen, M., 1996. Teknoloji, Tüketim ve Çevre Sorunları. *Ekoloji Dergisi*, Nisan-Mayıs Haziran 1996, 19, 4-7.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları, *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 3/2006, S.159-168.
- Özen, İ., Güneş, S., 2012. Physical and Dyeing Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposite Filament Yarns. *Polymer Engineering and Science*, 2012.
- Parvinzadeh, M., Moradian, S., Rashidi A., Yazdanshenas M., 2009. Surface Characterization Of Polyethylene Terephthalate/Silica Nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2009: 2792 – 2802.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., 2008. A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33: 1119 – 1198.
- Pegoretti, A., Kolarik, J., Slouf, M., 2009. Phase Structure and Tensile Creep of Recycled Poly (Ethylene Terephthalate)/Short Glass Fibers/Impact Modifier Ternary Composites. *Express Polym. Lett*, 3, 235-244.

- Pendse, S., 2005. Effect of Nanoclay on the Morphological Properties of Poly (ethylene Terephthalate) in Relation to Fracture Toughness. Doctoral dissertation, University of North Texas.
- Phang, I. Y., Zhang, W. D., Shen, L., Liu, T., 2004. Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules*,37(2), 256-259.
- Philips N. L.,1989. Design with Advance Composite Materials, Springer-Verlag, The Design Council, Great Britain Younnessi O., Kennedy M., Graser J. C I., 2001, Military Airframe Costs The Effects of Advanced Materials and Manufacturing Processes, Project Air Force, RAND, Pittsburg, USA
- Proceq Co, 2015. Erişim Tarihi: 07.05.2015. [www.proceq.com](http://www.proceq.com)
- Qian G., Lan, T., (2003), Polypropylene Nanocomposite, Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, ed:Harutun, G. K., Marcel Dekker,NewYork, Basel, Chapter 20.
- Qian J., He P., Nie K., (2004). Nonisothermal Crystallization of PP/Nano-SiO<sub>2</sub> Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1013–1019.
- Ray, S. S., Okamoto, M., 2003. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641.
- Roco, M.C., 2007. National Nanotechnology Initiative-Past, Present, Future. In: Handbook of Nanoscience, Engineering And Technology, Goddard III WA, Brenner DW, Lyshevski SE, Iafrate GJ. Taylor &Francis, USA, Pp. 3.1-3.21.
- Rottstegge J., Zhang X., Zhou Y., Xu D., Han C. C., Wang D., (2007). Polymer Nanocomposite Powders and Melt Spun Fibers Filled with Silica Nanoparticules. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 218-227.
- Scaffaro, R.; Botta, L.; Ceraulo, M. & Mantia, F., 2011. Effect of Kind and Content of Organo-Modified Clay on Properties of PET Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 122,384-392.
- Schmidt, H., 1994. Multifunctional Inorganic-Organic Composite Sol-Gel Coatings for Glass Surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 178, 302-312.
- Selçuk, S., 2010. İletken Zeolit/Polipirol Kompozitinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nem ile Sıcaklığa Karşı Sensör Özelliğinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88s, Ankara.
- Serpek, E., 2003. Bor Mucizesi II: Kullanım Alanları. *Pivolka*, 2(4), 8-9.

- Sevencan, F. 2007. Pet ve Geri Donuşum Makalesi. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni.
- Shin, Y. H., Lee, W. D., Im, S. S., 2007. Effect of A-Zeolite on the Crystallization Behavior of In-situ Polymerized Poly(ethylene terephthalate) (PET) Nanocomposites, *Macromolecular Research*, 15, No. 7, pp 662-670 (2007)
- Shukla, S. & Harad., A., 2005. Glycolysis of Polyethylene Terephthalate Waste Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, No. 2, (July 2005), pp. 513-517, ISSN 1097-4628.
- Shukla, S., Harad, A., & Jawale, L., 2008. Recycling of Waste PET into Useful Textile Auxiliaries. *Waste Manage*, 28, No. 1, ISSN 0956-053X.
- Solis, A. S., Rejon, A. G., Manero, O., 2003. Production Of Nanocomposites of PET-Montmorillonite Clay by an Extrusion Process. *Macromolecular Symp.*, 192, 281 – 292.
- Striebel, Ch., Hoffman, K., Marlov, F., 1997. The Microcrystal Prism Method for Refractive Index Measurements on Zeolite-based Nanocomposites, 43-50.
- şahin, A., Balbaşı, M., Ar, İ., 2008. Borik Asit ve Boron Fosfat Destekli, Sulfolanmış Polistiren/Polivinil Alkol Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi, Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, (24), 1, 137-144.
- şen, F., Palancıoğlu, H. Aldaş, K., 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1), 111-118.
- şener, H.F., Bulat, F., 2009. Nanoteknoloji ile Üretilen Akıllı Tekstiller ve Tüketici Beklentilerinin Belirlenmesine Yönelik Bir Araştırma. *Sosyolojik Araştırmalar e-Dergisi*, Hacettepe Üniversitesi.
- Tayyar, A. E., Üstün, S., 2009. Geri Kazanılmış Pet'in Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 1, 53-62.
- Tekeli, S., Tetik, O., 2007. Örgülü Kompozit Malzemenin (Glass Epoxy) Ansys ve Abaqus ile Gerilme Analizleri ve Deneysel Kırılma Tokluğunun Hesaplanması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bitirme Projesi*, İzmir.
- Telli, A., Özdil, N., Babaarslan, O., 2012. PET şişe Atıklarının Tekstil Endüstrisinde Değerlendirilmesi ve Sürdürülebilirliğe Katkısı. *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, (19), 86, 49-55.

- Todorov L. V., Viana J. C., 2007. Characterization of PET nanocomposites produced by different melt-based production methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007;106: 1659 – 1669.
- TS 391 EN ISO 9237/Nisan 1999. Tekstil Kumaşlarda Hava Geçirgenliğinin Tayini. TSE, Ankara.
- Tuğ, S., 2004. Plastik Enjeksiyon Teknolojisine Genel Bakış. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Semineri.
- TUİK, 2011. Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri, 2011.
- Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, 2011. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Wang D., Lin Y., Zhao Y., Gu L., 2004. Polyacrylonitrile Fibers Modified by Nano-antimony-Doped Tin Oxide Particles. *Textile Research Journal*, 74(12), 1060-1065.
- Wang, Y., Gao, J., Ma, Y., Agarwal, U., 2006. Study on Mechanical Properties, Thermal Stability and Crystallization Behavior of PET/MMT Nanocomposites, *Composites*, 399-407.
- [www.science.org.au/nova/059/059key.htm](http://www.science.org.au/nova/059/059key.htm) > Putting it together – the science and technology of composite materials
- Xiao, W., Yu, H., Han, K., Yu, M., 2005. Study on PET Fiber Modified By Nanomaterials: Improvement Of Dimensional Thermal Stability Of PET Fiber By Forming PET/MMT Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005; 96: 2247 – 2252.
- Xie, S., Istrate, O. M., May, P., Barwich, S., Bell, A. P., Khan, U., Coleman, J., N., 2015. Boron nitride nanosheets as barrier enhancing fillers in melt processed composites, *Nanoscale*, (7), 4443–4450
- Xu, Y., Van Hoa, S., 2008. Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy/Clay Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68(3), 854-861.
- Yelkovan, S., Yılmaz, D., Aksoy, K., 2014. A Study of Organo-Modified Clay Type On Pet-Clay Based Nanocomposite Properties. *Uşak Üniversitesi, Journal of Material Sciences*, (1), 33-46.
- Yetgin, H. S., 2007. Nanoteknoloji ve Nanokompozitler. Sakarya Üniversitesi, Metal Eğitimi Bölümü, Sakarya.
- Yıldız Teknik Üniversitesi. 2015-2016 Güz Dönemi Metalurji Laboratuvarı Deney Föyü. Erişim Tarihi: 08.01.2015.



Zeolyst International, 2009. Zeolite FAQ's [Internet], Available from <http://zeolyst.com/html/faq.asp>. (Erişim Tarihi 08/2013).

Zhang, S., Horrocks, A. R., 2003. A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1517-1538.

Zhou, C., Zhang, X., Xu, R., Wu, Z., 2003. The Synthesis and Characterization of Polyurethane/Clay Nanocomposites. *Polymer International*, 52(5), 790-794.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Handan KILIÇ

Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : handankilic07@gmail.com

### **Eğitim Durumu**

Lise : Antalya Atatürk Lisesi

Lisans : SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği