

NANO-KOMPOZİT POLİPROPİLEN FİLAMENTLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİ*

Nilüfer ERDEM
Ü.Halis ERDOĞAN
Aysun AKŞİT

Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Günümüzde tekstil liflerinin uygulama alanlarındaki artışa bağlı olarak, liflerin sağlaması gereken ilave fonksiyon ve özellikler de çeşitlenmiştir. Tekstil liflerinin özelliklerinin geliştirilmesi için uygulanan yöntemler ile ilgili araştırmalar halen artarak sürmektedir. Bununla birlikte son yıllarda nano-teknolojideki gelişmelere bağlı olarak tekstil materyallerinin modifikasyonu için nano-malzemler ve nano-sistemler de kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, nano-partikül katkılı filamentlerin üretim yöntemleri hakkında bilgi verilerek, çeşitli nano-partiküllerin polipropilen filamentleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Polipropilen nano-kompozit filamentlerin fonksiyonlarının nano-partiküllerin mevcudiyetinde geliştiği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler : Polipropilen, Filament, Nano-kompozit lifler.

THE PRODUCTION AND THE PROPERTIES OF NANO-COMPOSITE POLYPROPYLENE FILAMENTS

ABSTRACT

As a result of recent increase in the application areas of textile fibers, the additional properties and functions, which have to be provided by fibers, have been also varied. In recent times researches on the properties of textile fibers have been increased progressively. On the other hand nanotechnology leads to the use of nano-materials and nano-systems for the modification of textile materials. In this study, we present the preparation of polypropylene filaments incorporating various nano-particles and investigate the effects of nano-particles on filaments. In general the functions of polypropylene filaments improve in the presence of nano-particles.

Keywords : Polypropylene, Filament, Nano-composite fibers.

* Bu çalışma 08-12 Haziran tarihleri arasında Eskişehir Anadolu Üniversitesi'nde düzenlenen 5.Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansının (NanoTR-V) Tema-K bölümünde sözlü olarak sunulmuştur

1. GİRİŞ

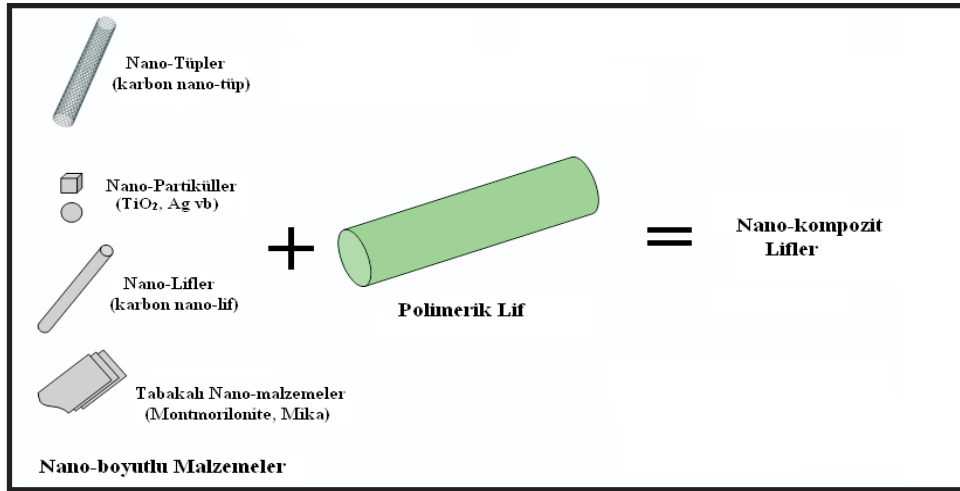
Tekstil ürünlerinin hammaddesi olan lifler uzun yıllardır hazır giyim, ev tekstilleri ve halı üretiminde kullanılmaktadır. Bununla birlikte 1970'lerin sonundan itibaren bilim ve teknolojide meydana gelen hızlı gelişmeler ile tekstil lifleri için geleneksel uygulama ve kullanım alanlarının dışında teknik tekstiller gibi farklı alternatifler ortaya çıkmıştır. Çok çeşitli ve geniş olan bu yeni kullanım alanları inşaat, otomotiv, savunma, spor, tıp, elektronik, denizcilik ve benzeri sektörlerde birçok teknik uygulamayı içermektedir. Teknik tekstilleri normal tekstil malzemelerinden farklı kılan özellikler; kullanım anındaki fonksiyonları ile birlikte bu fonksiyonları sağlayan hammaddeler (polimer madde, lif tipi vb) ve bunların üretim teknikleridir. Bu nedenle kimyasal liflerin özelliklerinin çeşitli teknikler ile modifikasyonu ve çok fonksiyonlu lif üretimi ile ilgili çalışmalar günümüzde giderek artmakta ve ilgi çekici hale gelmektedir.

Polipropilen (PP) tekstil ve plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan polimerlerden birisidir. PP liflerinden üretilmiş giysilik ve döşemelikler kumaşlar, halılar ve teknik tekstiller gibi malzemeler günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil malzemelerinde PP liflerinin tercih edilmesinin nedeni düşük maliyetleri, kolay işlenebilirlikleri, düşük yoğunlukları, yüksek mukavemetleri ve mükemmel kimyasal dayanımları olarak özetlenebilir. Bununla birlikte liflerin düşük polarite, düşük UV dayanımı ve düşük termal kararlılık gibi dezavantajları da mevcuttur [1,2]. Öte yandan PP liflerinin hammadde olarak kullanıldığı bazı özel uygulama alanlarında yüksek mekanik dayanım, güç tutuşurluk, elektrik iletkenliği (anti-statik performans), kir iticilik (veya kendi kendini temizleme), UV dayanımı gibi ilave lif özellikleri de gerekebilir. Bu nedenle PP polimeri dolayısı ile PP tekstillerin özelliklerini ve fonksiyonlarını geliştirmek için çeşitli araştırmalar halen yapılmaktadır [3,4].

Tekstil uygulamalarında gerekli kullanım fonksiyonlarının sağlanması, mevcut tekstil malzemelerinin modifikasyonu veya yeni geliştirilen tekstil malzemeleri ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal liflerin modifikasyonu, üretim sırasında ve üretim sonrasında yapılabilir. Üretim sırasında liflerin modifikasyonu 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 uygulamamak veya lifi kaplamak şeklinde olabilir. Bu uygulamalar ve modifikasyonlar sonucunda farklı fonksiyonlara sahip lifler de 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 ürünlerinin dezavantajlarını gidermek ve/veya ürünlere yeni fonksiyonlar sağlamak için kullanılan metotalardan 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 [5,6]. Bu çalışmaların paralelinde nano-teknolojideki gelişmeler, nano-sistemler ve nano-malzemeler gibi daha efektif materyallerin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Tekstil malzemelerini modifiye etmekte kullanılan partikül büyüklüklerinin azalması ile birim hacimdeki toplam yüzey alanları genişlemiş, böylece nano-partiküllerin konvansiyonel malzemelere göre etkileri artmıştır [6,7].

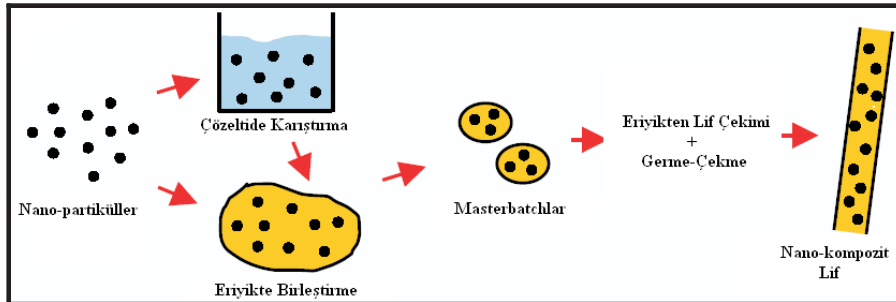
Tekstil materyallerini nano-malzemeler ile modifiye etmek için iki temel metod kullanılmaktadır. İlkinde nano-malzemeler tekstil lifleri içerisine üretim sırasında ilave edilmekte, ikincisinde ise nano-malzemeler bitim işlemleri sırasında tekstil malzemeleri yüzeyine uygulanmaktadır. Bitim işlemleri sırasında lifleri ve kumaşları nano-malzemeler ile modifiye etmek için kullanılan konvansiyonel metotlar genellikle geçici etkilere sahiptirler ve yıkama, aşınma gibi işlemler ile fonksiyonlarını kaybederler ancak liflerin içerisine katılan nano-malzemeler yüksek yüzey enerjileri nedeni ile liflere daha çok bağlanırlar ve fonksiyonun dayanımını artırırlar [8]. Polimer esaslı tekstil malzemelerinin modifikasyonunda farklı amaçlarına yönelik çeşitli nano malzemeler kullanılabilir. Bu 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 [7]. Nano-kompozit lif üretiminde kullanılan nano-boyutlardaki dolgu malzemeleri partikül, tüp, tabakalı yapı veya lif gibi farklı formlarda olabilmektedir. Şekil 1'de nano-kompozit lif üretiminde kullanılan bazı partikül tipleri ve örnekleri özetlenmiştir.



Şekil 1 Nano-kompozit lif üretiminde kullanılan partikül tipleri ve örnekleri

Lif üretiminde kullanılan polimerlerin içerisine nano-partiküllerin karıştırılmasında kullanılan başlıca üç yöntem eriyikte karıştırma, çözeltide karıştırma ve polimerizasyon esnasında birleştirmedir [2,9]. Bunların yanı sıra partiküllerin polimer içerisnde sol-gel işlemi sırasında oluşturulması, metal/polimer nano-kompozitler için uygun başlatıcılardan metal partiküllerin

ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra kullanım sırasındaki fonksiyonları ve davranışları üzerindeki çalışmalar ise halen devam etmektedir [18-20]. Benzer şekilde araştırmacı ve üreticiler farklı kullanım amaçları için çeşitli fonksiyonlara sahip PP liflerinin üretimi ile ilgili araştırma ve geliştirme faaliyetlerine de halen devam etmektedirler. Bu araştırmalarda liflerin modifikasyonu için önceki



Şekil 2 Nano-partiküllerin lif üretiminde kullanılan polimerler içerisine eklenmesi

oluşturulması gibi bazı diğer yöntemler de kullanılmaktadır [7]. Bu yöntemler içerisinde, direk karıştırma özellikle de eriyikte karıştırma geleneksel polimer işleme tekniklerinin avantajına sahiptir. Şekil 2'de nano-partiküllerin lif üretiminde kullanılan polimerler içerisine direk karıştırma (eriyikte birleştirme) yöntemi ile eklenmesi şematik olarak görülmektedir.

Kompozit malzemeler ve plastikler gibi değişik polimer bileşiklerinde nano-partiküller çeşitli amaçlar için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak nano-partiküller ile modifiye edilmiş tekstil liflerin özellikleri ve karakterizasyonu üzerine daha az sayıda çalışma yapılmıştır [10-12]. Öte yandan bu çalışmalarda uygun bir lif üretim hattının nano-kompozit lif üretimi için başarı bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir [13-17]. Sonuç olarak günümüzde polimer esaslı kimyasal liflerinin özelliklerinin nano-partiküller ile modifikasyonuna yönelik çalışmaların sayısı artmaktadır. Bu liflerin fiziksel

kısımlarda özetlenen çeşitli teknikler uygulanmakta ve bu teknikler ile elde edilen yeni liflerin özellikleri incelenerek ticari ve bilimsel değer sağlayan ürünler elde edilmeye çalışılmaktadır.

Önceki çalışmalar dikkate alındığında, PP filamentlerde dolgu malzemesi olarak nano-partikülleri kullanmanın çok fonksiyonlu tekstil malzemeleri üretmek için sonuç verici bir yöntem olabileceği görülmüştür. Bu amaçla tarafımızdan bu konuda gerçekleştirilen TÜBİTAK projesinin sonuçlarından elde edilen bazı veri ve yayınların genel bir derlemesi bu çalışmada sunulmuştur. Çalışmada, öncelikle PP polimeri içerisine liflere farklı fonksiyonlar kazandırabilecek nano-partiküller ilave etmek için kullanılan yöntem açıklanmış, daha sonra bu partiküllerin liflerin yapısal özelliklerine ve kullanım anındaki bazı ürün fonksiyonlarına etkisi çeşitli teknikler kullanılarak incelenmiştir. Analiz sonuçları literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılarak yorumlanmış ve değerlendirilmiştir.

Tablo 1 Nano-partiküller ve genel özellikleri

Nano-Partikül	Simgesi	Ortalama Partikül Büyüklüğü (BET)	Molekül Ağırlığı
Karbon \geq %99 (Sigma-Aldrich)	C	\leq 30 nm	12,01
Silika %99,5 (Sigma-Aldrich)	SiO ₂	5-15 nm	60,08
Titanyum (IV) oksit %99,9 (Sigma-Aldrich)	TiO ₂	\leq 100 nm	79,87

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

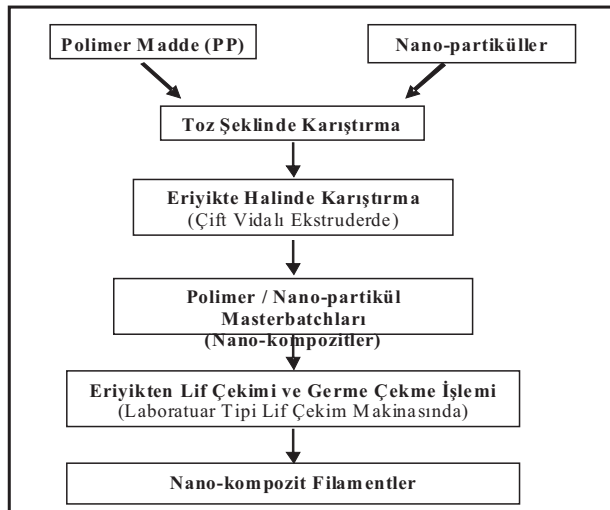
Çalışma kapsamında hammadde olarak ticari olarak bulunabilen PP ve küresel biçimli nano-partiküller kullanılmıştır. Polimer madde olarak eriyik akış oranı (MFI) 35gr/10 dk, özgül ağırlığı 0.90 g/cm³ olan cips halindeki izotaktik polipropilen (Ecolen HZ21X) kullanılmıştır. Liflerinin çeşitli özelliklerini modifiye etmek için kullanılan nano-partiküller ve bunların genel özellikleri ise Tablo 1'de özetlenmiştir.

Liflerin üretimi sırasında ayrıca yardımcı kimyasal olarak düze çıkışından sonra lif-metal, lif-lif sürtünmelerini ve filamentlerin birbirine yapışmalarını engellemek için 20°C de %10-18'lik sulu emülsiyonu hazırlanmış sentetik yağlayıcılar kullanılmıştır. Hazırlanan emülsiyonlar düzelerden çıkan filamentler üzerine püskürtme yolu ile applike edilmiştir. Bağdaştırıcı olarak ise trimetoksisilan kullanılmıştır.

2.2. Metod

2.2.1. Nano-kompozit Filament Üretimleri

Çalışma kapsamında üretilen PP nano-kompozit filamentlerin genel üretim akış şeması Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3 Nano-kompozit filamentler için üretim akış şeması

Şekil 3'de görüldüğü gibi nano-kompozit lif üretimleri polimer/nano-partikül masterbatchlarının hazırlanması ve bu masterbatchlardan lif çekimi olmak üzere iki önemli işlem kademesinden oluşmaktadır. Liflerin üretimi sırasında laboratuar tipi lif çekim makinasına cips halinde beslenecek olan polimer/nano-partikül karışımını elde etmek için farklı karışım oranlarında masterbatchlar hazırlanmıştır. Öncelikle cips halinde bulunan polimer madde bir kırıcıda ufalanarak toz haline getirilmiştir. Bu işlemden sonra toz halindeki polimer madde ve nano-partiküller vakumlu bir etüvde kurutulmuştur. Nano-partikül oranının lif özelliklerine etkisini incelemek için her bir partikülden %0,3, %1 ve %3 lük partikül/polimer karışımı hazırlanmıştır. Eriyik halinde birleştirmeyi gerçekleştirmek için hazırlanan bu karışımlar peş peşe üç defa çift vidalı ekstrudere sahip karıştırıcıdan geçirilmiştir. İşlem sonucu elde edilen eriyik halindeki karışım oda sıcaklığındaki su içerisinde katılaştırılmış, vakum altında kurularak kesilmiş ve çeşitli oranlarda nano-partikül içeren polimer/nano-partikül cipsleri (masterbatch) elde edilmiştir. Elde edilen masterbatchlar tek vidalı ekstrudere sahip laboratuar tipi lif çekim makinasının besleme haznesine konularak PP nano-kompozit lif çekimleri gerçekleştirilmiştir. İşlem sonucunda yukarıda belirtilen oranlarda nano-partikül içeren filament halinde kompozit lifler elde edilmiştir. Benzer termal özelliklere sahip olması için aynı koşullar altında kontrol numunesi olarak %100 PP lifleri de üretilmiştir. Lif çekimleri sonucunda üretilen nano-kompozit PP filamentlerin içerikleri ve kodları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2 PP filament örnekleri ve kodları

Lif İçeriği	Kodu
%100 PP	PP-1
%99,7 PP / %0,3 Karbon nano-partikül	PPC-1
%99 PP / %1 Karbon nano-partikül	PPC-2
%97 PP / %3 Karbon nano-partikül	PPC-3
%99,7 PP / %0,3 Silika nano-partikül	PPSi-1
%99 PP / %1 Silika nano-partikül	PPSi-2
%97 PP / %3 Silika nano-partikül	PPSi-3
%99,7 PP / %0,3 TiO ₂ nano-partikül	PPTi-1
%99 PP / %1 TiO ₂ nano-partikül	PPTi-2
%97 PP / %3 TiO ₂ nano-partikül	PPTi-3

2.2.2. Lif Özelliklerinin Analizi

Çalışma kapsamında üretilen liflerin öncelikle yapısal özellikleri incelenmiştir. Daha sonra kullanılan nano-partiküllerin liflere sağlayacağı ilave fonksiyon dikkate alınarak TiO₂ nano-partikül katkılı liflerin UV dayanımı, SiO₂ nano-partikül katkılı liflerin güç tutuşurluk ve C nano-partikül katkılı liflerin elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimler, karışım oranları da dikkate alınarak araştırılmıştır.

Polimer içerisine eklenen nano-partiküllerin liflerin yüzey ve kesit yapılarında meydana getirdiği değişiklikleri incelemek için örneklerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey ve kesit görüntüleri fotoğraflanmıştır. Lif yüzey ve enine kesit görüntüleri Jeol JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobunda püskürtme yöntemine göre altın kaplama yapılmış numunelerden alınmıştır.

%100 PP ve nano-partikül eklenmiş PP liflerinin XRD analizleri 40kV ve 36mA de çalışabilen, Cu ışın kaynağına ve grafit monokromatöre sahip XRD Rigaku D/Max-2200 ve Shimadzu XRD-6000 aletinde gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin kırınım açıları (2θ) 40/dk tarama hızında 3° den 90° ye kadar ölçülmüştür.

SiO₂ nano-partiküllerin liflerin güç tutuşurluk özelliklerine etkisi oksijen indeksi metodu kullanılarak değerlendirilmiştir. Oksijen indeksi testi polimer esaslı malzemelerde tek bir sayı ile güç tutuşurluk hakkında fikir verdiğinden, liflerin alev karşısındaki özelliklerini değerlendirmek için de kullanılan yaygın bir yöntemdir [21,22]. Test belirli basınçta azot ve oksijen gazları akışının bulunduğu ortamda tutuşmanın başlaması için gerekli minimum oksijen konsantrasyonunun (Limit Oksijen İndeksi-LOI) ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Deneylede ASTM D2863-76'e göre dizayn edilmiş bir oksijen indeksi test aleti ve lifleri tutmak üzere modifiye edilmiş bir tutucu kullanılmıştır [23].

PPTi-1, PPTi-2 ve PPTi-3 nano-kompozit lif örneklerinin UV ışınları karşısındaki davranışlarını incelemek için bu örneklerin, tekstil ürünlerinin UV koruma kapasitelerini değerlendirmede yaygın olarak kullanılan ve Avustralya/ Yeni Zelanda Standardı-4399'da tanımlanan, "Ultraviyole Koruma Faktörü" (UPF) ile UVA ve UVB geçirgenliği değerleri saptanmıştır [24,25]. Avustralya/ Yeni Zelanda Standardında aynı zamanda tekstil malzemelerinin güneş ışınlarına karşı koruma özelliklerini değerlendirmek için bir sınıflandırma sistemi de oluşturulmuştur. Buna göre tekstil malzemeleri UPF değerlerine göre UVA geçirgenliği verilerini de dikkate alınarak Tablo 3'de belirtildiği şekilde kategorize edilmiştir.

Analizler bu amaçla yaygın olarak kullanılan SDL Atlas Camspec M350 UV-Vis Spektrofotometre aleti ile yapılmış ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir [26,27]. Ölçümlerde lifler aletin numune tutucusuna yerleştirilebilmek için uygun bir tekstil yüzeyi haline getirilmiştir. Hazırlanan numuneler spektrofotometrede tutucusuna oda sıcaklığında 290-400nm arasında 5nm aralıklar ile taranmışlardır

PPC-1, PPC-2 ve PPC-3 kodlu nano-kompozit liflerin elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimi incelemek için liflerin elektriksel direnç değerleri ölçülmüştür. Ölçümler iki-uçlu (iki probe) test tekniği kullanılarak 10⁹Ω hassasiyete sahip bir multimetre ile gerçekleştirilmiştir. Her bir lif örneğinde yapılan 20 ölçümün ortalama değeri alınmıştır. Elektriksel direnç ölçümü kontrol ve karşılaştırma amacı ile %100 PP (PP-1) liflerinde de gerçekleştirilmiştir.

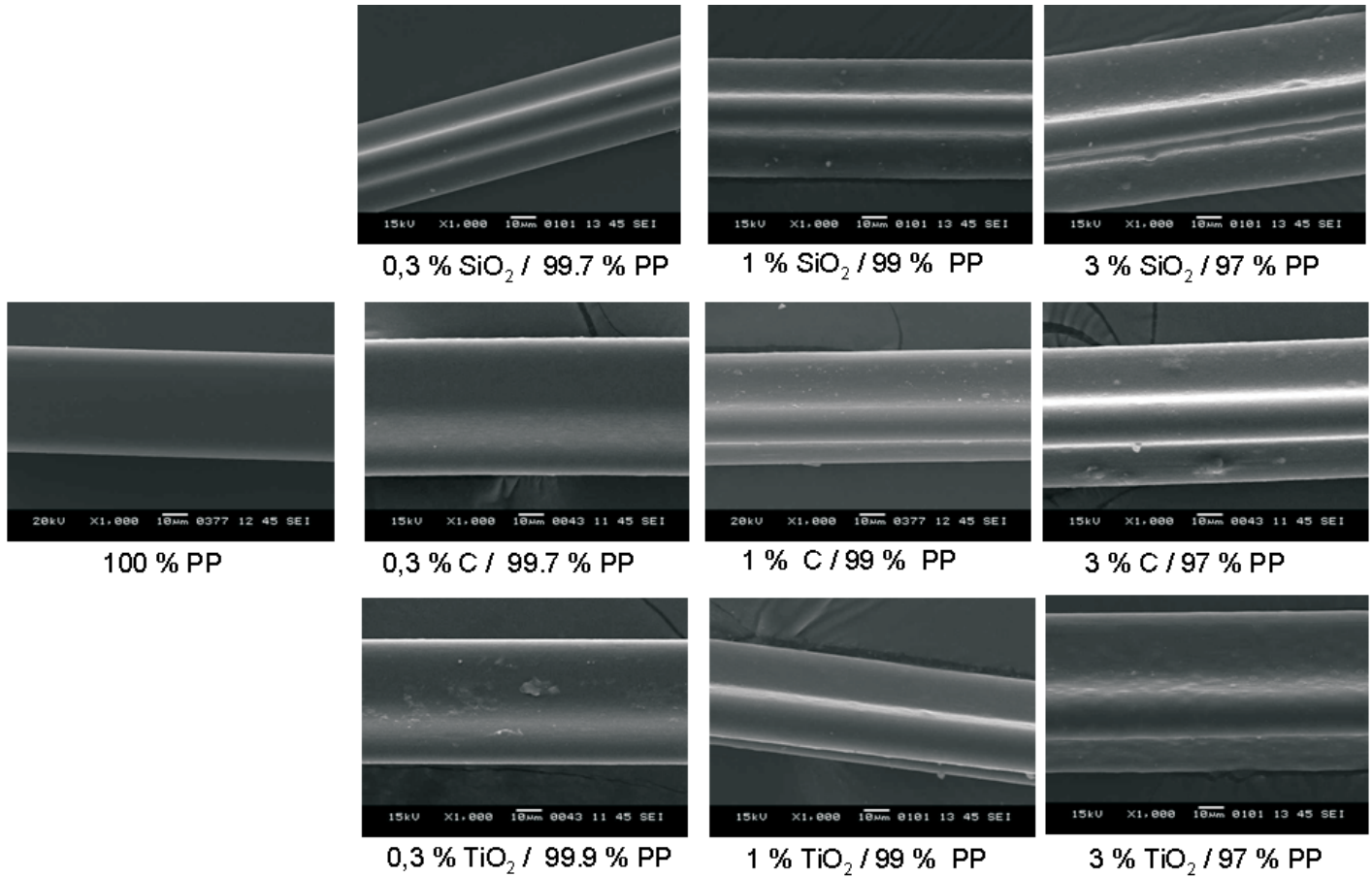
3-ARAŞTIRMASONUÇLARI

3.1. Liflerin Yapısal Özellikleri

%100 PP ve çeşitli oranlarda nano-partikül içeren PP liflerine ait lif uzunluğu doğrultusunda çekilen SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir.

Tablo 3 AS/NZS 4399 standardına göre UPF derecelendirilmeleri

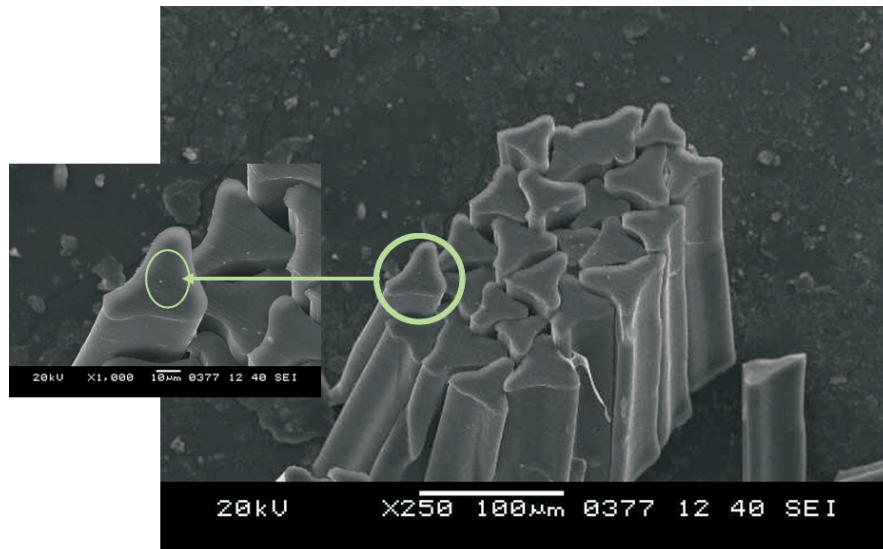
UPF derecesi	Ortalama UVA (Etkili UV geçirgenliği)	Tanımlama
15-24	6,7-4,2	İyi
25-30	4,1-2,6	Çok iyi
>40	<2,5	Mükemmel



Şekil 4 PP nano-kompozit filamentlerin uzunluğuna görünüş SEM fotoğrafları

Şekil 4'de SEM görüntüleri verilen liflerin yüzeyleri incelendiğinde; içerisinde nano-partikül bulunmayan %100 PP liflerinin lif boyunca düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu, nano-partikül eklenen liflerin ise yüzeylerinde düzensizlikler olduğu görülmüştür. Lif uzunluğu boyunca oluşan girinti ve çıkıntılar nano-partikül oranının arttıkça artmaktadır. Bu düzensizlikleri

bir araya gelerek yığılma nano-partiküller oluşturmaktadır. Şekillerden bu yığılmanın lif boyunca düzgün olmayan bir dağılım sergilediği de görülmektedir. Şekil 5'de ise PPSi-3 liflerin enine kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Trilobal enine kesite sahip diğer nano-kompozit liflerin kesit görüntülerinde de benzer şekilde nano-partiküllerin mevcudiyeti görülmüştür.

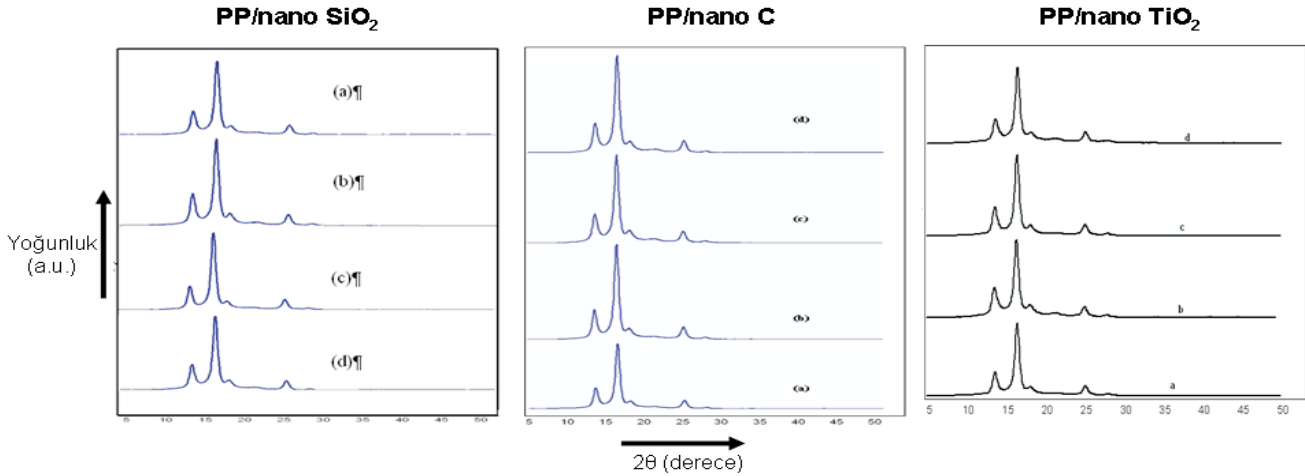


Şekil 5 PPSi-3 liflerin enine kesit SEM görüntüleri

SEM çalışmaları sonucunda elde edilen görüntüler genel olarak incelendiğinde; nano-partikül içeren PP liflerinin yüzeylerinde nano-partiküllerin yığılması nedeni ile düzgünsüzlükler olduğu görülmüştür. Ayrıca partikül oranı arttıkça dağılım homojenliği de azalmaktadır. Ancak liflerin kesit yapılarında herhangi bir bozulma ya da

3.2. PP/SiO₂ Nano-kompozit Liflerin Güç Tutuşurluk Özellikleri

Güç tutuşurluk tekstil mamullerinin perdeler, döşemelikler, halılar ve koruyucu giysiler gibi bazı uygulamalarında gerekli ve önemli bir özelliktir. Bu ve



Şekil 6 Nano-kompozit PP liflerin ve %100 PP liflerinin X-Ray kırınım analiz sonuçları (a) %100 PP, (b) 99,7% PP / 0,3% nano-partikül, (c) 99% PP / 1% nano-partikül, (d) 97%PP / 3% nano-partikül

değişim oluşmamıştır.

Nano-kompozit PP liflerin ve %100 PP liflerinin X-Ray kırınım analiz sonuçları Şekil 6'da görülen entegre diyagramlarda karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 6'da görüldüğü gibi tüm lifleri ait PP kristallerinin difraksiyon pikleri PP kristalinin tipik α formunu gösteren 10° ile 30° arasında değişmektedir. Lif çekimi ve germe çekme bölgesindeki yüksek hızlar nedeni ile β formundaki kristal yapı gözlenmemiştir [1,5]. Nano-kompozit liflerde PP kristallerinin difraksiyon paternlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ancak kristallik oranı (piklerin yoğunluğu ve yüksekliği) nano-partikül oranına bağlı olarak hafifçe değişmektedir. %0,3 ve %1 nano-partikül içeren liflerin kristallik oranlarında küçük artışlar olmasında rağmen %3 nano-partikül içeren liflerde kristallik oranı nano-partikül yığınlarına bağlı olarak azalmıştır. Nano-partikül ilavesi ile kristalizasyon oranında meydana gelen bu artışın sebebi nano-partiküllerinin kristalizasyon sırasındaki çekirdekteki rollerinden kaynaklanmaktadır. Ancak partikül oranı % 3'e yükseldiğinde oluşan büyük partikül yığılmalarının kristal büyümeyi önlediği ve kristallik oranını düşürdüğü görülmüştür. Nano-partikül ilavesi PP polimerinde molekül zincirine bir eklenmeye veya molekül ağırlığı artışına neden olamayacağından literatürdekine benzer şekilde çalışmada nano-partiküllerin sadece kristal çekirdeğindeki aktivitesi dikkate alınmıştır [28,29].

benzeri uygulamalarda yaygın olarak kullanılan liflerden birisi de polipropilendir. Öte yandan PP lifleri tam alifatik yapıları ve hızlı bozunma oranları nedeni ile çok hızlı yanarlar ve alev almaları kolaydır. PP liflerinin limit oksijen indeksi yaklaşık %17-18 civarındadır [3]. Bu nedenle güç tutuşur PP polimeri ve tekstil malzemeleri elde etmek için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [4]. Günümüzde SiO₂ nano-partikülleri kompozit malzemelere güç tutuşur özellik kazandırmak için kullanılmaktadır. Ancak SiO₂ nano-partiküller ile modifiye edilmiş polimer esaslı liflerin güç tutuşurluk ve yapısal özellikleri üzerine az sayıda çalışma mevcuttur [10,12]. Tablo 4'de bu çalışma kapsamında üretilen PP/SiO₂ nano-kompozit liflerin oksijen indeksi testinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4 PP/SiO₂ liflerinin limit oksijen indeksleri

Nano- SiO ₂ Oran(%)	LOI (%)
0	18
0,3	20
1	21
3	22

Havadaki oksijen oranı yaklaşık olarak % 21 olduğu için limit oksijen indeks değeri bu değerden düşük olan herhangi bir materyal hava ortamında kolayca yanabilir. Bunun aksine limit oksijen indeks değeri % 21 den fazla olan malzemeler ise tutuşturucu alev ortadan kalktığına yanmayı yavaşlatırlar veya durdururlar. 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 [22,30]. LOI değerleri %21 ve %28 arasında bulunan malzemeler ise yavaş yanan malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar [31]. Tablo 4'de görüldüğü gibi %100 PP'nin LOI si yaklaşık %18 civarındadır, % 3 SiO₂ nano-partikülü içeren PP liflerinin LOI değeri ise %22'dir. Lif içerisindeki nano-SiO₂ oranı arttıkça liflerin LOI değerleri artmaktadır. %1 ve %3 oranında partikül içeren lifler limit oksijen indeksi testine göre yavaş yanan malzemeler sınırlarına ulaşmışlardır ancak liflerin hiçbiri güç tutuşurluk için gerekli olan eşik değerine (LOI \geq 28) ulaşamamıştır.

3.3. PP/TiO₂ Nano-kompozit Liflerinin UV Koruma Özellikleri

Güneş tarafından yeryüzüne ulaştırılan UV ışınlarının etkisi altında uzun süre kalmak, eğer herhangi bir koruma uygulanmaz ise, insan cildinde güneş yanığı, erken cilt yaşlanması, alerji ve hatta kanser gibi zararlara neden olabilir [27,32]. Çeşitli işlemler ile uygun özellikler kazandırılmış tekstil mamulleri UV koruyucu malzemeler olarak kullanılabilirler. Tekstil ürünlerini UV koruyucu malzeme olarak modifiye etmenin yollarından birisi de organik veya inorganik dolgu malzemeleri kullanmaktır [8,27]. Bu UV koruyucular arasında inorganik dolgu malzemeleri olan TiO₂ ve ZnO yaygın olarak kullanılanlardır [32,33]. TiO₂, yüksek kırılma indeksi vasıtası ile UV-ışınlarının büyük bir bölümünü yansıtarak ve/veya yarı iletken özelliği nedeni ile UV-ışınlarını emerek iyi bir UV koruması sağlar [8]. Polipropilenden üretilmiş tekstil mamulleri atmosfer oksijeninde UV ışınlarına karşı hassas olmalarına karşı TiO₂ gibi satabilizörler eşliğinde aynı zamanda UV koruyucu malzemeler olarak da kullanılabilirler. Günümüzde nano boyutlarındaki TiO₂ partikülleri terbiye işlemlerinde kumaş kaplama malzemesinin bir bileşeni olarak kullanılmalarına [27,34] karşı TiO₂ nano-partikülleri ile modifiye edilmiş liflerin UV-koruma özellikleri üzerine az sayıda çalışma mevcuttur [35, 36]. Bu çalışma kapsamında üretilen ve çeşitli oranlarda nano-TiO₂ partikül içeren PP liflerinde yapılan ölçümler sonucu elde edilen UV koruma ve geçirgenlik değerleri Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5 görüldüğü gibi TiO₂ nano-partiküller liflerin UV koruma değerlerini (UPF) arttırırken, UV geçirgenliklerini ise azaltmıştır. Elde edilen değerler Tablo 3'de verilen standart değerler ile karşılaştırıldığında nano TiO₂ katkılı tüm liflerin UV koruma faktörlerinin 50+ üstüne çıktığı

saptanmıştır. Dolayısı ile liflerin UV koruma dereceleri sınıflandırmaya göre mükemmeldir. %100 PP lifleri için ölçülen UPF değeri 5 dir ve sınıflandırma dışıdır. UV geçirgenliği incelendiğinde PP/TiO₂ nano-kompozit liflerin UVA ve UVB geçirgenliklerinin %100 PP liflerine göre çok düşük olduğu görülmektedir. %100 PP liflerinin UVA ve UVB bölgelerindeki geçirgenlikleri sırası ile %18 ve %13,5 dir. En düşük oranda (%0,3) TiO₂ içeren kompozit liflerde UVA bölgesindeki geçirgenlik %18'den %1'e düşmüştür. Benzer durum UVB bölgesindeki geçirgenlik için de geçerlidir. Lif içerisindeki TiO₂ oranı arttıkça her iki bölgedeki UV geçirgenliği daha da azalmaktadır.

3.4 PP/C Nano-kompozit Liflerinin Elektriksel Özellikleri

Kimyasal yapıları gereği birçok termoplastik polimer iyi birer yalıtıcıdır. Ancak bu polimerlerin kolay şekillendirebilmeleri ve metallerle göre daha hafif olmaları elektrik iletkenliğini özelliğini de gerektiren çok geniş uygulama alanları bulmalarını sağlamaktadır. Mevcut üretim yöntemlerini kullanarak polimerlerin elektriksel özelliklerini değiştirmek için kullanılan en yaygın yaklaşımlar polimer içerisine karbon-nano-partiküller, karbon nano lifler karbon nano-tüpler ve metal partiküller gibi yüksek iletkenliğe sahip dolgu malzemeleri eklemek ya da polimer mamulleri iletken bir madde ile kaplamaktır [37-41]. Bu çalışma kapsamında, benzer amaçla PP lifleri içerisine eklenen karbon nano-partiküllerin liflerin elektriksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. PP-1, PPC-1, PPC-2 ve PPC-3 liflerde elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimi incelemek için yapılan ölçüm sonuçlarına göre test edilen tüm örneklerde 10⁹'dan büyük ve ölçüm sınırları dışındaki dirençler elde edilmiştir. Bu nedenle tarafımızdan yapılan başka bir çalışmada [42]; PP/C nano-kompozit liflerin yüzeyinde bulunan karbon nano-partiküllerin bir biri ile elektriksel olarak etkileşimini sağlayarak, liflerin iletkenlik özelliklerini arttırmak için lif yüzeyleri iletken bir polimer olan polianilin (PANI) ile kaplanmıştır ve liflerin elektriksel özellikleri bu işlem sonrasında değerlendirilmiştir. Sonuç olarak yapılan ölçümlere göre PP lifleri içerisine %0,3, %1 ve %3 oranlarında karbon nano-partikülü ilavesinde liflerin elektriksel özelliklerinde bir değişim saptanamamıştır. Ancak sonuçlar iletken tekstil lifleri ve/veya kumaşları elde etmek için kullanılan iki yöntem birleştirilmesi ile ilgili sonraki çalışmalarımıza öncülük etmiştir.

Tablo 5 PP/TiO₂ liflerinin UV koruma ve geçirgenliklerinin değerleri

	PP-1	PPTi-1	PPTi-2	PPTi-3
Koruma Faktörleri (UPF)	5	50 +	50 +	50 +
UVA Geçirgenlik (%)	18	1	0,5	0
UVB Geçirgenlik (%)	13,9	0,8	0	0

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde farklı fonksiyonlara sahip yeni tekstil hammaddelerini geliştirmek ve bu hammaddeleri nihai ürüne dönüştürmek için yapılan endüstriyel ve bilimsel araştırma, geliştirme faaliyetleri büyük önem taşımaktadır. Bu araştırmaların çoğu sentetik polimer esaslı kimyasal lifler üzerine yoğunlaşmıştır. Farklı fonksiyonlara sahip kimyasal liflerin geliştirilmesi için yeni polimerler ve yeni lif çekim teknikleri üzerine yapılan çalışmalar çok yüksek maliyet gerektiren uzun süreli Ar-Ge yatırımlarıdır. Dolayısı ile mevcut üretim teknikleri ve hammaddelerin modifikasyonu ile farklı ürünler tasarlamak ve geliştirmek için yapılan çalışmalar daha yaygındır. Öte yandan mevcut sistemler ve hammaddeler üzerine yapılacak modifikasyon çalışmalarını da üretimin devam ettiği büyük ölçekli üretim tesislerinde gerçekleştirmek hem maliyet hem de zaman açısından dezavantajlar oluşturmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirilecek araştırma ve geliştirme çalışmalarının laboratuvar koşullarında küçük boyutlu (pilot) lif çekim ünitelerinde yürütülmesi, pratik bir şekilde işlem parametrelerinin ve hammaddelerin değiştirilebilmesine imkan vererek daha hızlı ve erken sonuçlar alınmasını sağlamaktadır. Bütün bunların yanı sıra nano-teknoloji ve nano-malzemeler ile ilgili bilimsel ve endüstriyel gelişmeler, farklı fonksiyonlara sahip polimer esaslı kimyasal liflerin modifikasyonu ile ilgili çalışmaları da etkilemiştir. Pahalı ve zor temin edilebilen nano-partiküller ile büyük ölçekli üretim tesislerinde denemeler yapmak yerine laboratuvar koşullarından pilot üretim makinelerinde çalışmak daha verimli ve pratik bir yöntemdir.

Kimyasal lif endüstrisi, polimer teknolojisi ve nano-malzemelerdeki gelişmeler ile yapılan önceki çalışmalar dikkate alınarak, bu çalışmada tekstil malzemelerine yönelik ilave fonksiyonel özelliklere sahip filamentler elde edebilmek için PP ve çeşitli nano-partiküller kullanılarak laboratuvar tipi lif çekim makinası ile nano-kompozit filamentler üretilmiştir. Araştırma sonuçları genel olarak ele alındığında %0,3 %1 ve %3 oranlarında nano-partikül içeren nano-kompozit PP filamentlerin morfolojik ve yapısal özelliklerinde çok büyük değişiklikler olmadığı saptanmıştır. Öte yandan PP/nano-SiO₂ filamentlerin limit oksijen indeksleri kademeli olarak artmış ve %1 ile %3'lük nano SiO₂ mevcudiyetinde lifler yavaş yanan malzemeler sınırına ulaşmıştır. PP/nano-TiO₂ liflerin UV koruma ve UV geçirgenlik özellikleri %100 PP liflerine göre gelişmiştir. PP/ nano-C liflerinde ise istenilen iletkenlik artışı elde edilememiştir. Sonuç olarak bu çalışmada farklı özelliklere sahip kimyasal liflerin laboratuvar koşullarında üretim olanakları araştırılmış ve çeşitli ilave fonksiyonlara sahip PP/nano-kompozit filamentlerin üretimleri

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu nano-kompozit liflerin sağladıkları UV koruma ve yavaş yanma özellikleri ile bu amaçla kullanılacak tekstil malzemelerinin tasarımında alternatif birer hammadde olabilecekleri düşünülmektedir. Bununla birlikte PP filamentlerde morfolojik yapıyı ve mekanik performansı koruyarak, işlemi optimize etmek ve yukarıda bahsi geçen fonksiyonları geliştirmek için ileriki çalışmalar gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın verileri Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenen 104M431 nolu araştırma projesinin bazı bölümlerinden elde edilmiştir. Projeyi maddi katkıları ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunmayı bir borç biliriz. Ayrıca çalışma sırasında sağladıkları teknik destekler ile bizlere yardımcı olan Renkplast Plastik Ltd., Clariant Türkiye Masterbatch Bölümü, Clariant Türkiye Antep Ofisi, Senkroma A.Ş. Türkiye Çalışanları ve Araştırma Görevlisi Nurhan Onar'a da teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Zhu, M.F.; Yang, H.H., (2006), Handbook of Fiber Chemistry 3rd Edition; Lewin, M., Ed., CRC Press: Newyork.; Chapter 3, pp 139-260.
2. Qian G., Lan, T., (2003), Polypropylene Nanocomposite, Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, ed: Harutun, G. K., Marcel Dekker, New York, Basel, Chapter 20.
3. Koch P. A., (2000), Polypropylene Fiber Table. Chemical Fibers International, 50, 233-253.
4. Zhang S., Horrocks A. R., (2003), A Review of Flame Retardant Polypropylene Fibres. Progress in Polymer Science, 28, 1517-1538.
5. Everaert V., (2004), Understanding the Impact of Functional Additives in PP Fiber Extrusion. Man-Fiber Year Book. ed: Koslowski H.J. Deutcher Fachverlag, Frankfurt, 79-81.
6. Jeong S.H., Yeo S.Y., Yi S.C., (2005), The Effect of Filler Particle Size on the Antibacterial Properties of Compounded Polymer/Silver Fibers. Journal of Material Science, 40, 5407-5411.
7. Schadler, L.S., (2003), Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites. Nanocomposite Science and Technology, ed: Ajayan, P.M., Schadler L.S. ve Braun, P.V. Wiley-vch Verlag.GmbH& Co.KGaA, Weinheim. 77-155.
8. Wong Y.W.H., Yuen C.W.M., Leung M.Y.S., Ku S.K.A., Lam H.L.I., (2006), Selected Applications of Nanotechnology in Textiles. Autex Research Journal, 6(1), 1-8.
9. Aşçıoğlu, B. Adanur, S., (2003), Nano Engineered Fire Resistant Composite Fibers. Auburn University Annual Research Forum, Auburn.

10. Rottstegge J., Zhang X., Zhou Y., Xu D., Han C. C., Wang D., (2007), Polymer Nanocomposite Powders and Melt Spun Fibers Filled with Silica Nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 218-227.
11. Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Pavlidou E., Vouroutzis N., Palatzoglou P., Karayannidis G.P., (2006), Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2684–2696 (2006)
12. Erdem, N, Akşit A., Erdogan U. H., (2009), Flame Retardancy Behaviors and Structural Properties of Polypropylene/Nano-SiO₂ Composite Textile Filaments. *Journal of Applied Polymer Science* 111 (4), 2085-2091.
13. Chatterjee, A., Deopura, B.L., (2006), High Modulus and High Strength PP Nanocomposite Filament. *Composites Part A*, 7, 813-817.
14. Kumar S.; Doshi H., Srinivasarao M., Park J. O., Schiraldi, D. A., (2002), Fibers from Polypropylene/Nano Carbon Fiber Composites. *Polymer*, 43, 1701-1703.
15. Bhattacharyya, A. R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge R.H., Smalley R. E., (2003), Crystallization and Orientation Studies in Polypropylene/Single Wall Carbon Nanotube Composite, *Polymer*, 44, 2373-2377.
16. Gordeyev S. A., Ferreira J. A., Bernardo C. A., Ward I. M., (2001), A Promising Conductive Material: Highly Oriented Polypropylene Filled with Short Vapour-Grown Carbon Fibres. *Materials Letters*, 51, 32-36.
17. Marcincin, A., Hricova, M., Marcincin, K., Legen, J., Ujhelyiova, A., Bonduel, D., Claes, M., (2006), Polypropylene/carbon nanotube composite fibers. *Proceeding Book of International Conference, Futuro Textiles: Lille, France*, 135–146.
18. Catone, D. L., (2004), Nano-particle Additives for PET. *Chemical Fibers International*, 54, 13-14.
19. Xushan G., Yan T., Shuangyan H., Zhenfu G., (2005), Application of Multi-wall Carbon Nanotubes in Polymer Fibers. *Chemical Fibers International*. 55, 170-172.
20. 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.
21. Akovalı G., Gündoğan G., (1990), Studies on Flame Retardancy of Polyacrylonitrile Fiber Treated by Flame-Retardant Monomers in Cold Plasma, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 2011-2019.
22. Chen S., Zheng Q., Ye G., Zheng G., (2006), Fire-Retardant Properties of the Viscose Rayon Containing Alkoxy-cyclotriphosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 698-702.
23. ASTM D-2863-06a. (2007), Standard Test Method for Measuring The Minimum Oxygen Concentration To Support Candle-Like Combustion Of Plastics (Oxygen Index), ASTM International: West Conshohocken, PA.
24. AS/NZS 4399. (1996), Sun Protective Clothing Evaluation and Classification. Published jointly by Standards Australian and Standards New Zealand.
25. Algaba I., Riva A., (2002), In Vitro Measurement of the Ultraviolet Protection Factor Of Apparel Textiles. *Coloration Technology*, 118, 52-58.
26. Algaba I., Riva A., Pepio A., (2007), Modelization of the Influence of the Wearing Conditions of the Garments on the Ultraviolet Protection. *Textile Research Journal*, 77; 11, 826-836.
27. Yang H., Zhu S., Pan, N., (2004), Studying the Mechanism of Titanium Dioxide as Ultraviolet-Blocking Additive for Films and Fabrics by an Improved Scheme. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3201-3210.
28. Qian J., He P., Nie K., (2004), Nonisothermal Crystallization of PP/Nano-SiO₂ Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1013–1019.
29. Huang L., Zhan R., Lu Y., (2006), Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene/Nano-SiO₂ Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 25, 1001-1012.
30. Horrocks A.R., Tunc M., Price D., (1989), The Burning Behavior of Textiles and its Assessment by Oxygen Index Methods. *Textile Progress*, 18, 1, 1-205.
31. Fenimore, C.P., (1975), Candle-type Test for Flammability of Polymers. *Flame Retardant Polymeric Materials*. Vol: 1, ed: Pearce E. Springer, Newyork., Pp: 371-397.
32. Xin J.H., Daoud W.A., Kong Y.Y., (2004), A New Approach to UV-Blocking Treatment for Cotton Fabrics. *Textile Research Journal*; 74(2), 97-100.
33. Saito M., (1993), Antibacterial, Deodorizing and UV Absorbing Materials Obtained with Zinc Oxide (ZnO) Coated Fabrics. *Journal of Coated Fabrics*, 23, 150-164.
34. Han K., Yu M., (2006), Study of the Preparation and Properties of UV-Blocking Fabrics of a PET/TiO₂ Nanocomposite Prepared by In Situ Polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1588–1593.
35. Dong W.G., Huang G., (2002), Research on Properties of Nano Polypropylene/TiO₂ Composite Fiber. *Journal of Textile Research*, 23, 22-23.
36. Erdem, N. Erdogan, U.H., Akşit, A., Onar, N., (2009), Structural and Ultraviolet-Protective Properties of Nano-TiO₂-Doped Polypropylene Filaments. *Journal of Applied Polymer Science* 2009 (yayınlanmak üzere kabul edilmiştir, DOI#30950)
37. Bohwon K., Koncar V., Devaux E., Dufour C., Viallier P., (2004), Electrical and Morphological Properties of PP and PET Conductive Polymer Fibers. *Synthetic Metals*, 146, 167–174.

38. Fryczkowski R., Binia's W., Farana J., Fryczkowska B., Włochowicz A., (2004), Spectroscopic and Morphological Examination of Polypropylene Fibres Modified with Polyaniline. *Synthetic Metals*, 145, 195–202.
39. Hirase R., Shikata T., Shirai M., (2004), Selective Formation of Polyaniline on Wool by Chemical Polymerization Using Potassium Iodate. *Synthetic Metals*, 146, 73–77.
40. Kim B., Koncar V., Devaux E., Dufour C., (2006), Polyaniline-coated PET Conductive Yarns: Study of Electrical, Mechanical, and Electro-Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1252–1256.
41. Li Z., Luo G., Wei F., Huang Y., (2006), Microstructure of Carbon Nanotubes/PET Conductive Composites Fibers and Their Properties. *Composites Science and Technology*. 66, 1022–1029.
42. Erdem, N., Erdoğan, Ü. H., Akşit, A., Onar, N., (2009), Structural and electrical properties of polypropylene nanocomposite filaments. *Chemical Fibers International* 2/2009.