

Nanopartikül Takviyeli Polimer Matrisli r-PET Geri Dönüşüm İpliklerinin Mikroyapı, Termal, Mekanik ve Antistatik Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Microstructure, Thermal, Mechanical and Antistatic Properties of Nanoparticle Reinforced Polymer Matrix r-PET Fiber Yarns

Kadir GÜNDOĞAN*^{1,a}, Dilan KÖKSAL ÖZTÜRK^{2,b}

¹Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, 64200, Uşak

²Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 64200, Uşak

• Geliş tarihi / Received: 04.07.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 12.04.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 15.04.2020

Öz

Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, polimer esaslı nanokompozitlerin üretimi ve kullanımı artmış, aynı zamanda bu kompozitlerin diğer alanlara uygulanabilirliği de önemli ölçüde gelişmiştir. Bu alanlardan biri de tekstildir. Tekstil uygulamalarında kullanılan polimer matrisli nanokompozitler sayesinde dayanımı daha yüksek, fonksiyonel, yüksek mukavemetli, antibakteriyel ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş ürünler üretmek mümkün hale gelmiştir. Tekstilde kullanım amaçlı üretilen geri dönüşüm polimer matrisli nanokompozitler ise gün geçtikçe değerlendirilen diğer bir konudur. Günümüzde birçok firma atık PET polimerlerinden nanokompozitler üreterek çevreye katkıda bulunmaktadır. Bu çalışmada tekstilde kullanılan nanopartikül takviyeleriyle zenginleştirilmiş geri dönüşüm PET matrisli nanokompozitlerinin mekanik, mikroyapı, termal ve antistatik özellikleri incelenmiştir. Eriyikte birleştirme yöntemiyle üretilen 120 nm kalınlığındaki filamentlere takviye malzemesi olarak ZnO, karbon nanotüp (CNT) ve TiO₂ kullanılmıştır. Eklenen nanopartiküller ağırlıkça %0.1, %0.3 ve %0.5 oranındadır. Yapılan deneyler ve analizler sonucunda kompozitlere eklenen takviye malzemelerinin kompozitlerin mekanik, termal ve antistatik özelliklerini iyileştirdikleri görülmüştür. Kompozit malzemelere yapılan mukavemet testlerinde CNT takviyeli numunelerin sonuçlarıyla takviye verilmemiş PET polimerinin mukavemet değeri kıyaslandığında ortalama %15 artış meydana geldiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Eriyikte Birleştirme, Geri Dönüştürülmüş PET, Karbon Nanotüp, Polimer Matrisli Nanokompozit, Titanyum Dioksit

Abstract

In recent years, polymer matrix nanocomposites production and usage ratio is increased and therewithal the applicability of these composites to other areas has also improved significantly. Textile industry is one of these areas. With the used of polymer matrix nanocomposites in textile applications, it become possible to produced improved products with high strength, functional, antibacterial and good mechanical properties. Textile recycling yarns get popular day by day. Lots of textile company producing recycled PET fiber yarns and this is contributed to the environment. In this study recycled PET polymer was used as a matrix and enriched nanoparticles to investigate mechanic, microstructure and thermal properties. Melting method was used for producing of nanocomposite multifilament yarns. Filament thickness was 120 nm and TiO₂, ZnO and CNT was used as a reinforcement to ratio %0.1, %0.3, %0.5 respectively. After analysis and experiments, it was seen clearly reinforcements was affected positively the mechanical, microstructure and thermal properties of r-PET nanocomposites. According to the result of tensile strength tests, it was seen that CNT reinforcement increased tensile strength of r-PET polymer about %15.

Keywords: Melt Mixing, Recycled PET, Carbon Nanotube, Polymer Matrix Nanocomposite, Titanium Dioxide

*a Kadir GÜNDOĞAN; kadir.gundogan@usak.edu.tr, Tel: (507) 777 18 79, orcid.org/0000-0001-6742-3110

^b orcid.org/0000-0002-6735-5506

1. Giriş

Günümüzde değişen çevre koşulları ve ekonomik zorluklar dünya genelinde atıkların geri kazanımı ile ilgili fikir arayışlarına neden olmuştur. Bunun yanı sıra atık geri kazanımı ile ilgili var olan teknolojilerde geliştirilmeye başlanmıştır. Bu atıklardan doğada en uzun süre bozulmadan kalanlarından biri polietilen terafatolat (PET) plastiğidir. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de gömülerek yakılarak veya depolanarak bertaraf edilen PET atıkları doğada yüzyıllar boyu varlığını sürdürmektedir (Telli vd., 2012).

Polimerler yapıları itibarıyla geri dönüşüme en elverişli malzemelerdir. Bu maddelerin çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilerek geri dönüşümlerinden elde edilen ikincil hammaddelerin birçok alanda kullanımı mümkündür. Ayrıca plastiklerin geri dönüşüm teknolojilerinde yaşanan gelişmeler de geri dönüşüm oranını arttırmakta ve bu da birçok endüstri için yeni hammadde kaynağının ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Dünya çapında yapılan araştırmalara göre PET plastiği geri dönüşüm için en uygun olan malzemelerden biridir (Awad ve Khalaf, 2016). PET polimerinin yaşamsal döngüsü incelendiğinde tüketimi en yüksek olan polimerlerin başında gelir. Bu polimer kolayca geri dönüştürülerek diğer polimerlere göre daha az özellik kaybıyla kendine daha fazla kullanım alanı bulan yeni bir hammadde olmaktadır.

PET polimerinin tekstil endüstrisinde kullanımı ise günümüzde giderek artmaktadır. Geri dönüşüm işleminden sonra eriyikten lif çekme yöntemiyle elde edilen r-PET liflerinin çevre dostu olması ve diğer liflere oranla üretiminde daha az maliyet getirmesi tekstil alanına katkı sağlayacak uygulamalarda kullanılmasına zemin hazırlamaktadır. İşleme alınan PET plastiğinden elde edilen liflerin kalitesi geçtiği kimyasal temizlemeden sonra önemli ölçüde artar. Aynı zamanda r-PET daha az oluşum enerjisi gerektirmesi ve az miktarda karbon salınımıyla diğer lifler arasında öne çıkmaktadır. Bütün bu özellikler bir araya geldiğinde r-PET polimeri tekstil endüstrisi için tercih edilebilir bir hammadde haline gelebilir. Bu çalışmada üstün özelliklerinden ve çevre dostu olmasından dolayı r-PET polimeri tercih edilmiştir. Geridönüşüm yoluyla elde edilen r-PET ve diğer kullanıma uygun polimerlerden ikincil hammadde elde edilmesi; hem endüstrinin hammadde ihtiyacını

azaltmakta, hem doğal kaynakların tükenmesi azalmakta hem de ekonomiye katkı sağlamaktadır.

Tekstil ve diğer endüstrilerde kullanılan polimer matrisli kompozitlerin üretim prosesleriyle nanoteknoloji ilgilenir. Nanoteknoloji nanoboyuta sahip yapılarla ve bu yapılara uygulanan proseslerle ilgilenen disiplinlerarası bir teknolojidir (Harry vd., 1996). Bu çalışmada r-PET polimeri matris malzemesi olarak kullanılmış, üretilen kompozite mekanik ve antistatik özellikler kazandırılmak için takviye malzemeleri eklenmiştir. Nano boyutta eklenen bu malzemeler sayesinde kompozit malzemelerin toplam yüzey alanları genişlemiş, böylece eklenen nano partiküllerin etkisi ile konvansiyonel malzemelere kıyasla çok daha başarılı olmuştur. Genellikle polimer maddelerin belirli özellikleri ile liflerin performanslarını birleştiren kompozit üretim çalışmalarında düşük yoğunluk oranlarında eklenen takviye malzemeleri olsa bile malzemenin fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinde bariz artışlar meydana getirmektedir. Bu çalışmada da takviye malzemeleri düşük oranda eklenerek, kompozitin özelliklerinde belirgin iyileşmeler olması beklenmiştir.

Kompozit yapılarda takviye malzemesini seçerken, mukavemet, yorulma değeri, ısıl özellikler ve çekme direnci gibi kompozitte olması istenen özellikler göz önünde bulundurulur. Lifler arasında gerilim transferi sağlamak, takviye ve matris ara yüzeyin etkileşiminin iyi olması, liflerin korozyondan korunması kompozit malzeme seçiminde önemli olan diğer unsurlardır. Bu çalışmada TiO₂, karbon nanotüp ve ZnO kullanılmıştır. Bu takviyelerin seçiminde kompozit malzemeye kazandırılmak ve test edilmek istenen özellikleri göz önünde bulundurulmuştur. Literatür çalışmaları incelendiğinde bu takviye malzemelerinin kullanıldığı kompozit malzemelerin özelliklerinde belirgin iyileşmeler olduğu görülmüştür (Simsek vd., 2007). Titanyum dioksit kararlı yapısı, toksik olmaması ve güçlü oksitleyici etkisiyle antibakteriyel, antistatik özellik kazandırılmak istenen kompozit malzemelerde kullanılır (Wang vd., 2015). Bu çalışmada ise özellikle antistatik özelliğinin tayini için kullanılmıştır. Ayrıca TiO₂ güçlü bir fotokatalitik katalizördür (Erem ve Özcan, 2015).

Çinko oksit elektriksel özelliklerinden dolayı tekstil uygulamalarında ve bu çalışmada tercih edilen başka bir takviye malzemesidir. Antistatik özelliğiyle bilinen bu malzeme üretilen kompozitlere mekanik dayanım da kazandırmıştır.

Bir diğer takviye malzemesi olan karbon nanotüp üstün dayanımı ve mekanik özelliklerinin yanı sıra, elektrik ve ısı iletkenliği yüksek olan bir malzemedir. Az miktarda kullanıldıkları takviye oranlarında bile malzemelerin özelliklerine yüksek katkıda bulunurlar (Simsek vd., 2007; Gigaz vd., 2017). Burada karbon nanotüp mukavemet, antistatik özellik için kullanılmıştır. Diğer malzemelere göre iyileştirme etkisi çok fazla olmasına karşın yüksek maliyeti karbon nanotüplerin en belirgin dezavantajıdır.

Bu çalışmada üretilen polimer matrisli nanokompozitlerde yöntem olarak takviye malzemeleri lif içerisine üretim aşamasında eklenmiştir. Bu yöntemin avantajı partiküllerin yüksek yüzey enerjileri ile liflere bağlanarak etkisini arttırmasıdır. Bu sayede takviye malzemeleri etkisini göstererek polimer matris ara yüzeyinde yüksek etkileşimden dolayı kompozitin mekanik özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlamıştır. Ayrıca diğer bir avantajı ise polimer matrisli kompozitlerde bu yöntemle üretilen çok fonksiyonlu tekstil ürünleri fonksiyonlarını uzun süre korumasıdır.

Lif matrisli polimer nanokompozitlerin eklenen çeşitli takviye elemanlarıyla istenen özelliklerde malzemeler geliştirip tekstil alanında kolaylıkla uygulanabilmesi yenilikçi birçok ürün geliştirmede ve var olan üretim problemlerini azaltmakta büyük avantajdır. Diğer yandan polimerlerin geri dönüşüme imkân vermesi ve dönüşümden elde edilen malzemenin ikincil hammadde olarak endüstride tekrar kullanılabilmesi önemlidir. Gerek ekonomik koşullar gerek çevre koşulları geri dönüşüm kompozit malzemeler üretiminin ve yapılan çalışmaların artmasında önemli rol oynamıştır. Bütün bu bilgiler ışığında r-PET polimeri gerek geri dönüşüm oranının yüksek olması gerek işleme kolaylığı ile bu çalışmada çeşitli takviye malzemeleriyle zenginleştirilerek kompozitler elde edilmiş ve çeşitli deneylerle takviye malzemelerinin etkileri incelenmiştir.

Son olarak literatür çalışmaları incelendiğinde, polimer matrisli nanokompozitlerin üretimi ve tekstil endüstrisinde kullanımıyla ilgili varolan bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar incelendiğinde polimer matris olarak r-PET kullanılan çalışmaların sayısı kısıtlıdır. Bu çalışmada r-PET polimeri tercih edilerek ve olumlu sonuçlar alınarak var olan literatür çalışmalarına eklenmesi ve gelecek çalışmalarda kullanılmak üzere temel oluşturması hedeflenmiştir.

2. Nanoteknoloji ve Tekstil Alanındaki Uygulamaları

Nanomalzemelerin tekstil alanında uygulamaları son yıllarda giderek artış kazanmıştır. Nanoteknoloji ve nanomalzemeler uygun koşullarda ve miktarlarda kullanılarak tekstil ürünlerine çeşitli fonksiyonların kazandırır ve bu ürünler diğer ürünlere göre daha işlevsel özelliğe sahiptir. Bu işlevsel özelliklerden bazıları, su iticilik, antimikrobiyal özellik, antistatik ve mekanik ve termal dirençtir. Bütün bu özellikler nanotakviyeler sayesinde ürünlere kazandırılabilir. Bütün bu özellikler kazandırılabilir.

Tekstil ürünleri ve özellikle tekstil ipliklerinde üretim esnasında birtakım problemler oluşmaktadır. İpliklerin mukavemet, çekme dayanımı gibi mekanik özellikleri, elektriklenme problemleri nanopartiküller sayesinde azalabilir. Yapılan literatür çalışmaları bu olumlu katkıları desteklemektedir (Altay ve Sarıkanat, 2019).

Filament çekim nanokompozitlerde en çok kullanılan takviye malzemeleri gümüş oksit, karbon nano tüp, grafen, TiO₂ dir. Bu malzemelerin her biri oluşan kompozit malzemeye farklı bir özellik kazandırmaktadır. Bazı çalışmalarda UV koruması için tekstil ürünlerinin yüzeyleri polimer nanokompozit malzemelerle kaplanmıştır (Selamet vd., 2013). ZnO, A₂O₃, SiO₂ ve TiO₂ UV koruması için en çok tercih edilen nanopartiküllerdir. Bu nanotaneçikler zararlı UV ışınlarını emerek ya da yansıtarak koruma sağlanmaktadır. İletken tekstil iplikleri üretmek için iletken nanokompozitler kaplama ya da lif olarak kullanılmaktadır. Grafit, karbon, gümüş, nikel ve altın gibi iletken nanotaneçikler geri dönüştürülmüş PET polimerinden üretilen liflerle beraber kullanılarak iletken nanokompozitler üretilmektedir.

İpliklere antibakteriyel özellik kazandırmak içinse uygulamalarda en çok TiO₂, Ag, ZnO, Cu, Ga, Au, karbon nanotüpler ve nano kil en çok tercih edilen antimikrobiyal özelliği olan nanopartiküllerdir. Antimikrobiyal nanotaneçiklerin polimer matrislere karıştırılması sonu elde edilen lif veya filmler şeklinde kullanılarak kompozitler üretilmektedir.

3. Materyal ve Method

Bu çalışmada kullanılan geri dönüşüm polietilen tereftalat (r-PET) Uşak Apeks Geri Dönüşüm San. Tic. A.Ş. den granül halinde alınmıştır. CNT,

TiO₂ ve ZnO nanopartikül takviyeleri ise Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Geri dönüşüm polietilen teraftalat polimerinden eriyikten çekim ile filament r-PET lifler üretilmiştir. Nanopartikül takviyeleri r-pet lifinin üretimi esnasında eklenerek kompozit malzeme şeklinde üretilmiştir. Bu üretilen malzemelerin

mikroyapı karakterizasyonu için FTIR analizi yapılmış, termal özelliklerinin incelenmesi için TGA analizi yapılmış ve eklenen nanopartikül takviyelerinin antistatik ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Çalışma süresince kullanılan takviye malzemelerinin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan takviye malzemelerinin özellikleri (URL-1).

Takviye malzemesi	CAS number	Saflık değeri (%)	Partikül çapı (nm)	Molekül ağırlığı (gr/mol)	Erime noktası (°C)
Karbon nanotüp	308068-56-6	98	15-25	-	-
TiO ₂	12188-41-9	98	20-25	79.87	1843
ZnO	1314-13-2	97	20-30	81.40	1975

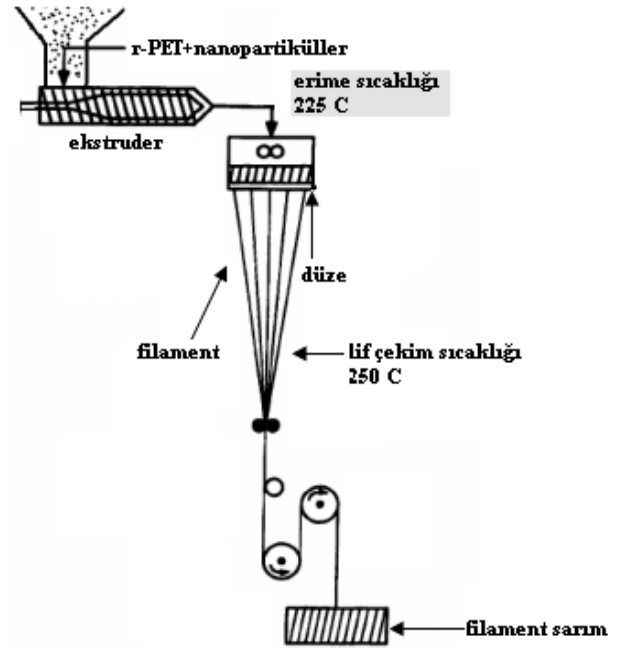
TiO₂, ZnO ve CNT takviyeleri r-PET filamentlerine %0.1, %0.3 ve %0.5 oranlarına eklenerek dokuz adet farklı kompozit malzeme üretilmiştir. Bu malzemelere sırasıyla r-PET/0.1TiO₂, r-PET/0.3TiO₂, r-PET/0.5TiO₂, r-PET/0.1ZnO, r-PET/0.3ZnO, r-PET/0.5ZnO, r-PET/0.1CNT, r-PET/0.3CNT, r-PET/0.5CNT kodları verilmiştir.

r-PET granülleri eriyikten filament çekimi için ilk olarak ekstrüzyona alınmıştır. Çalışma sıcaklığı 225 °C derece sıcaklığa ayarlanan ekstrüzyonda polimer eritilmiştir. Daha sonra eriyik haldeki polimere nanopartikül takviyeleri sırasıyla eklenir. Her bir takviye malzemesi için farklı oranlarda filament çekimi yapılmıştır. Son aşamada polimer ve nanotakviye karışımı basınç ile düzeler gönderilerek 250 °C derece çalışma sıcaklığında kompozit lif çekimi başlamıştır. Üretime ait şema Şekil 1' de görülmektedir (Kozanoğlu, 2006).

4. Sonuç ve Tartışma

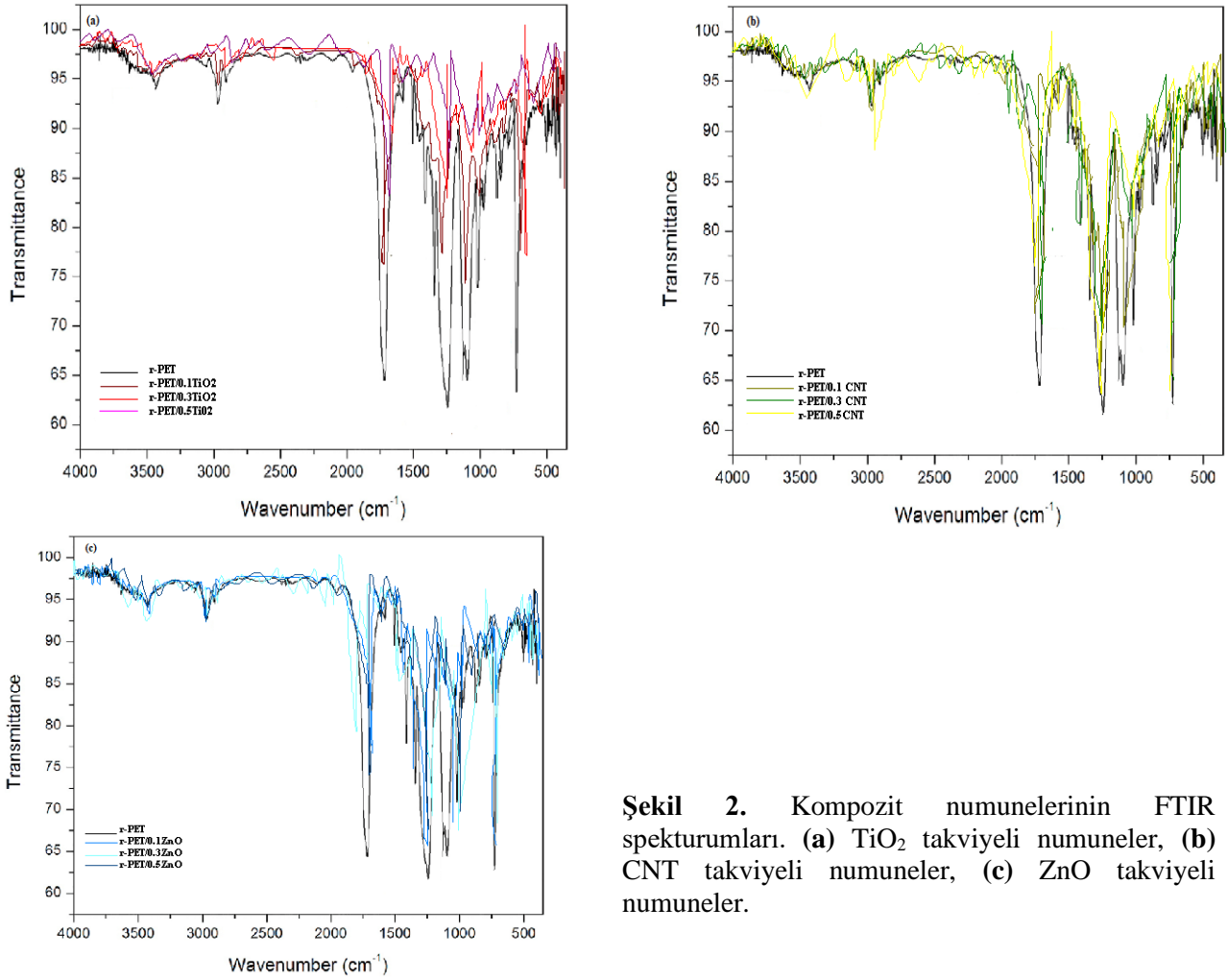
Bu çalışmada r-PET geri dönüşüm polimerinden üretilen kompozitlere eklenen takviye malzemelerinin kompozitlerin mekanik, antistatik ve ısıl özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Kompozitlerin mikro yapı analizleri için FTIR spektrumları yapılmıştır. Dokuz adet kompozit numunesine takviye malzemesine göre üçerli gruplar halinde FTIR analizi yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. r-PET polimerinin FTIR sonucunda karakteristik olan C-O ve C-H pikleri gözlemlenmiştir. Kompozit numunelerin FTIR spektrumları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 1. Kompozitlerin filament çekim ile üretiminin şematik gösterimi (Kozanoğlu, 2006).

ZnO/r-PET, TiO₂/r-PET ve CNT/r-PET kompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde her üç grafiğinde birbirleriyle benzer olduğu r-PET polimerine ait karakteristik piklerin takviye malzemeli kompozitde de gözlemlendiği görülmüştür. r-PET kompozitlerine eklenen nano takviyeler, r-PET polimerinin karakteristik özelliklerine çok fazla etkide bulunmamıştır. %0.5 takviyeli kompozitler için FTIR spektrumu incelendiğinde ise piklerin diğer oranlardaki kompozitlere göre çok az da olsa azaldığı görülür (Şekil 2).



Şekil 2. Kompozit numunelerinin FTIR spektrumları. (a) TiO₂ takviyeli numuneler, (b) CNT takviyeli numuneler, (c) ZnO takviyeli numuneler.

Bunun sebebi ise nanomalzemelerin kompozit malzeme içerisindeki takviye oranının artmasıyla malzeme geçirgenliğinin azalmasıdır. Ayrıca CNT siyah renge sahip olduğundan malzemenin geçirgenliğinin azalmasında diğer bir etkidir. Fakat her üç malzeme içinde geçirgenlik azalması farklı değildir. Bunun sebebi de takviye oranların en fazla %0,5 olmasıdır.

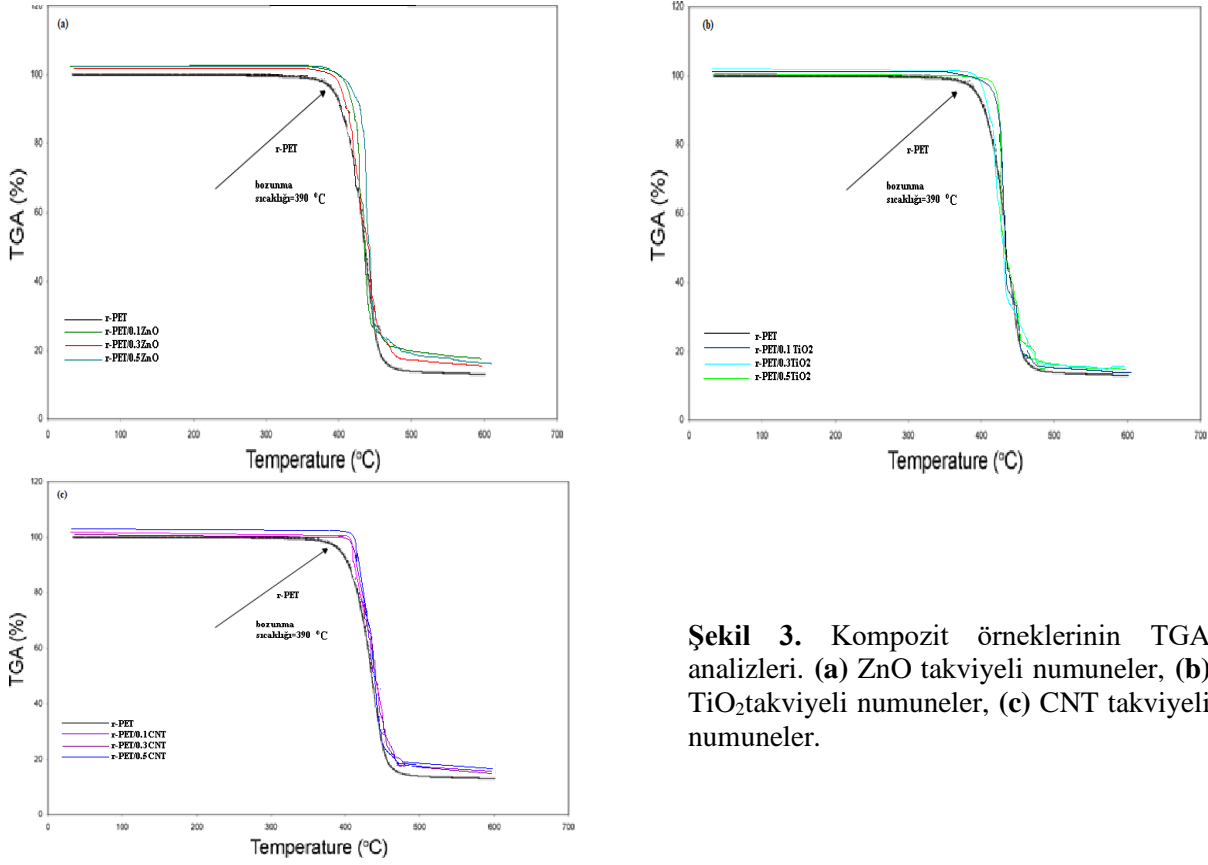
Kompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesi için numunelere TGA analizleri yapılmıştır. Şekil 3'de üç ayrı grafik sunulmuştur. Bu grafikler r-PET/TiO₂, r-PET/ZnO ve r-PET/CNT kompozitlerini belirtmektedir.

TGA analizinde r-PET polimerinin karakteristik ısıl bozunma ve termal kararlılık eğrisi görülmektedir. Eğrilere bakıldığında her üç farklı takviye malzemesiyle farklı ağırlık oranlarında oluşturulan 9 adet kompozit örneği için TGA eğrileri r-PET eğrisine benzer çıkmıştır. Eklenen takviye malzemelerinin r-PET polimerinin bozunma sıcaklığına kayda değer bir etkisi olmadığı düşünülmüştür. Şekil 3'teki grafiklere bakıldığında CNT takviyeli kompozitlerde bozunma sıcaklık değerleri saf polimere göre bir

miktar yüksektir. Bunda CNT lerin bozunma sıcaklığının çok yüksek olmasının etkisi olduğu varsayılmıştır. Ayrıca kompozit ipliğe eklenen takviye malzemelerinin polimerin kararlılığını artırması sonucu bozunma sıcaklıklarında yükselme görülmesinin diğer bir nedenidir.

Konuyla ilgili olarak Arslan (2011) yaptığı tez çalışmasında çok duvarlı karbon nanotüp/poli(laktik asit) kompozitlerini çözelti dökme metoduyla hazırlamıştır. Kompozitlerin termal analiz sonuçlarına göre karbon nanotüp takviyesiyle ilk bozunma sıcaklığı olan 328.91 °C'den 347 °C'ye kütlece %0.5 karbon nanotüp ilavesiyle artmıştır. Burada görüldüğü gibi karbon nanotüp takviyesi düşük ağırlık oranlarında bile kompozitlerin ısıl özelliklerine belirgin iyileştirmeler yapmaktadır. Karbon nanotüp katkısıyla ilgili benzer sonuçlar bu çalışmada da elde edilmiştir.

Kompozitlerin mikroyapı ve ısıl özelliklerinin tayinininden sonra mekanik testlere geçilmiştir. Tablo 2'de numunelere ait kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri görülmektedir.



Şekil 3. Kompozit örneklerinin TGA analizleri. (a) ZnO takviyeli numuneler, (b) TiO₂ takviyeli numuneler, (c) CNT takviyeli numuneler.

Tablo 2. Numunelerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri.

Malzeme	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)
r-PET	101.3	16.2
r-PET/0.1TiO ₂	106.7	14.3
r-PET/0.3TiO ₂	112.1	11.6
r-PET/0.5TiO ₂	117.5	9.8
r-PET/0.1ZnO	105.6	17.3
r-PET/0.3ZnO	109.7	19.8
r-PET/0.5ZnO	115.1	21.5
r-PET/0.1CNT	110.2	19.3
r-PET/0.3CNT	115.6	23.1
r-PET/0.5 CNT	121.8	27.3

Mekanik özellikler için yapılan mukavemet testi sonuçlarında takviye malzemesi verilmemiş r-PET polimerinin mukavemet değeri takviye malzemeli kompozitlere göre daha düşüktür. TiO₂ nanopartikül takviyeleri kompozitlerin kopma gerilim değerlerini gözle görülür bir biçimde arttırmıştır. Diğer yandan numunelerin kopma uzaması yüzde oranları artan TiO₂ takviyeleriyle azalma göstermiştir. Bunun sebebinin TiO₂ partiküllerinin yapısal olarak diğer takviyelere oranla daha tok ve sert olmasıdır. Kompozit

içerisindeki TiO₂ miktarı arttıkça malzemelerin kopma uzaması azalmıştır. Yani malzeme giderek boynuzumsu ve kırılğan bir hal almıştır.

ZnO takviyesi yapılan kompozitlerde kopma gerilimi ve kopma uzaması artış göstermiştir (Tablo 2). ZnO partikülleri esnek yapıda olduğu için malzemeye bir miktar esneklik kazandırarak yüzde uzaması arttırmıştır. CNT takviyeli numunelerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri incelendiğinde en yüksek değerleri aldığı görülür. CNT ile alakalı birçok literatür araştırmasında malzemenin üstün mekanik özelliklerinden bahsedilmiştir. Takviye olarak eklendiği kompozit malzemelerin mukavemet, kopma uzaması, young modülü gibi mekanik özelliklerinde belirgin iyileşmeler olduğu görülmüştür (Gigaz vd., 2017).

Erem ve Ozcan (2013) yaptıkları bir çalışmada 0, 0.5, 1, 3 ve 5 % ağırlık oranlarında ZnO kullanmışlardır. Eriyikte birleştirme ile PP/ZnO kompozitleri elde edilmiştir. Sonuçlara göre ZnO ağırlık oranı arttıkça kompozit malzemenin mekanik ve ısıl özelliklerine olumlu etki yaptığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak ZnO partiküllerinin matris arayüzey etkileşiminin güçlü olmasını göstermişlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada ZnO/r-PET kompozitlerinin mekanik

ve ısıl özelliklerinde r-PET'e göre iyileşme olmuştur.

Kompozitlere eklenen üç malzemenin numunelerin mukavemetine katkısı olumlu yönde olmuştur. Bu duruma CNT, TiO₂ ve ZnO partikül takviyelerinin matris içerisinde homojen dağılarak kompozit ipliğe uygulanan gerilimin malzemenin her yerine eşit dağılması sonucu direnci arttırmasının neden olduğu düşünülmektedir. Kompozitlerin elastisite modül değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Kompozit malzemelerin elastisite modülü.

Malzeme	Elastisite modülü (GPa)
r-PET	93.7
r-PET/0.1TiO ₂	95.85
r-PET/0.3TiO ₂	101.52
r-PET/0.5TiO ₂	117.63
r-PET/0.1ZnO	97.59
r-PET/0.3ZnO	119.12
r-PET/0.5ZnO	130.36
r-PET/0.1CNT	112.55
r-PET/0.3CNT	132.87
r-PET/0.5 CNT	150.61

Tablo 3'e göre elastisite modülü maksimum değerini %0.5 oranında CNT takviyeli nanokompozit filamentinde almıştır. Karbon nanotüp eşsiz esneklik özelliğine sahiptir. Literatür çalışmaları incelendiğinde CNT takviyeli nanokompozitlerin yüzde uzamaları diğer numunelerle kıyaslandığında daha yüksek değerler almıştır (Gigaz vd., 2017). TiO₂ ve ZnO nanopartiküllerinin de r-PET polimer kompozitlerinin çekme özelliğini de olumlu etkilediği görülmüştür. ZnO yapı olarak TiO₂ den daha fazla esnek karakter gösterir. TiO₂ ise ZnO ve CNT takviyelerinden daha fazla sertlik değerine sahiptir. Bu yüzden kompozitlerin elastisite modülleri ölçüldüğünde en az olumlu etki TiO₂ kompozit numunelerinde görülmüştür.

Uzun vd. (2014) yapmış oldukları bir çalışmada ağırlıkça %0.5, %1, %2 ve %4 oranlarında TiO₂ takviyesiyle polipropilen kompozitler üretmiş ve vidalı ekstruder kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kompozit numunelerine TiO₂ ilavesi ile kompozitlerin mekanik özelliklerini olumlu olarak etkilemiştir fakat %0.5 oranında nano-TiO₂ ilavesi genellikle kompozitlerin özellikleri üzerinde olumsuz etkiye sebep olmuştur. Kompozitlerin Elastikiyet Modülleri

%0.5 nano-TiO₂ içeren kompozitlerde düştüğü bulunmuştur. %1 ve %2 oranında partikül içeren kompozitlerde elastikiyet modülü değişmezken, %4 partikül ilavesiyle kompozitlerin elastikiyet modülleri yükselmiştir. Ayrıca kompozitlerin; su alma, yoğunluk, çekme direnci, eğilme direnci, DTA, TGA özelliklerine bakıldığında nano-TiO₂ partiküllerin ilavesinin pozitif etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonuçları genel olarak yorumlandığında TiO₂ takviyeli kompozitlerin mekanik ve ısıl özelliklerinde literatürle benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Üretilen kompozit numunelerinin elektriksel direnç özellikleri elektrometre (Keithley 6517 B) ile ölçülmüştür. Ölçümlerin sonucunda elde edilen kompozitlerin yüzey dirençleri Tablo 4'te görülmektedir.

Tablo 4. Kompozit numunelerinin elektrik dirençleri

Malzeme	Elektrik direnci, R _s (ohm)
r-PET	4.2*10 ²⁰
r-PET/0.1TiO ₂	1.24*10 ²⁰
r-PET/0.3TiO ₂	9.67*10 ¹⁹
r-PET/0.5TiO ₂	6.65*10 ¹⁹
r-PET/0.1ZnO	1.10*10 ²⁰
r-PET/0.3ZnO	8.76*10 ¹⁹
r-PET/0.5ZnO	5.59*10 ¹⁹
r-PET/0.1CNT	5.56*10 ¹⁹
r-PET/0.3CNT	2.16*10 ¹⁹
r-PET/0.5 CNT	4.24*10 ¹⁸

Antistatik özelliklerin incelenmesi için yapılan deneyler sonucu nanopartikül takviyelerinin kompozit malzemelerin antistatik özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. PET polimeri en kuvvetli yalıtkanlar arasındadır. Dolayısıyla elektrik direnci çok yüksektir. Ancak tablodan da görüldüğü üzere takviye malzemeleriyle güçlendirilmiş kompozitlerin elektriksel özelliklerinde iyileşme görülmüştür. Özellikle CNT takviyeli kompozitlerde direnç iyileşmesi diğerlerine göre daha fazladır. CNT üstün elektriksel özelliklere sahiptir. Elektrik iletkenliğinin bu kadar yüksek olmasının nedeni yapısında bulunan fazla sayıda π-bağlarıdır (C=C bağı). Elektronlar bu bağlar sayesinde daha hızlı ve kolay iletilmektedir. ZnO veTiO₂ elektriksel özellikleri kuvvetli olan diğer iki metal oksittir. Bu malzemelerin eklendiği kompozit numunelerinde de r-PET polimerinin 10²⁰ ohm civarında olan elektrik direnci 10¹⁹-10¹⁸ ohm düzeyine kadar iyileşmiştir.

Zhang vd. (2010) eriyikte birleştirme yöntemi ile PET/grafen nanokompozitleri hazırlamışlardır. Sonuçlara göre kompozit içerisindeki grafen oranı arttıkça PET/grafen nanokompozitinin iletkenliğinin hızla arttığını, nanokompozitin elektriksel iletkenliği %3'lük grafen eklenmesiyle 2.11 s/m seviyesine çıktığını rapor etmişlerdir. Bir başka çalışmada Agrawal vd. (2014) PET matrisli nanokompozitleri ZnO takviye malzemesi kullanarak üretmişlerdir. Numunelerin elektriksel ölçümleri sonucunda ZnO nanotaneçiklerin eklenmesiyle ve matris içerisindeki bileşiminin artırılmasıyla beraber PET polimerinin iletken hale geldiği görülmüştür. Burada r-PET polimerine eklenen TiO₂, ZnO ve CNT takviyelerinin elektriksel özelliklere olumlu katkıda bulunması beklenen bir sonuçtur. Her üç takviye için yapılan çalışmalar incelendiğinde matris fazında kullanılan farklı polimerlerle elde edilen kompozit malzemelerin elektriksel özelliklerinde iyileşmeler olduğu görülmüştür (Simsek vd., 2007).

Bu çalışmada r-PET geri dönüşüm polimeri kullanılarak elde edilen nanopartikül takviyeli kompozit malzemelerin mekanik, mikroyapı ve termal özellikleri incelenmiştir. Geri dönüşüm işleminin kolay olması ve tekstil endüstrisine uygulanabilirliği matris olarak kullanılan r-PET polimeriyle alakalı çalışmaların artmasına neden olmuştur. TiO₂, ZnO ve CNT takviyeleri ise üstün mekanik, antistatik, termal özelliklere sahiptir. Eriyikte birleştirme yöntemiyle 120 nm kalınlığında filament çekim yöntemiyle üretilen nanokompozitlere yapılan testler sonucunda her üç takviye malzemesiyle farklı oranlarda üretilen kompozitlerin mekanik, termal ve antistatik özelliklerine etkileri olumlu yönde olmuştur. Yapılan bu çalışmada literatüre katkı sağlayacak sonuçlar elde edilmiştir.

Kaynaklar

- Agrawal, H., Saraswat, K., ve Awasthi, K. 2014. ZnO Doping in PET Matrix Enhances Conductivity of PET-ZnO Nanocomposites. *Advanced Electrochemistry*, 1, 1-6.
- Altay, L. ve Sarıkanat, M., 2019. Karbon Lif Yüzey Modifikasyonunun Karbon Lif ve Karbon Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 26(113), 25–32.
- Arslan, F., 2011. Karbon Nanotüp Takviyeli Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 148s.
- Awad, A.S. ve Khalaf, M.E., 2016. Improvement of Chemical and Thermal Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) by Using Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTS). *International Journal of Materials Science and Applications*, 6, 297–301.
- Erem, A. ve Özcan, G., 2015. Polipropilen/Titanyum Dioksit Nanokompozit Liflerin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Tekstil ve Mühendis*, 27(99), 1–3.
- Erem, A., Özcan G. ve Skrifvars, M., 2013. In Vitro Assessment of Antimicrobial Polypropylene/Zinc Oxide Nanocomposite Fibers. *Textile Research Journal*, 83(20), 2152–2163.
- Gigaz, J., Bradford, P. ve Shao, L., 2017. Radiation-Induced Mechanical Property Changes of CNT Yarn. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam interactions with Materials and Atoms*, 409, 268–271.
- Harry, L., James, F. ve Mark, E., 1996. Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains Through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes. *Chemical Materials*, 8, 1735–1738.
- Kozanoğlu, G.S., 2006. Elektrosinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 161s.
- Ma, H., Li, Y., Shen, Y., Zie, L. ve Wang, D., 2016. Effect of Linear Density and Yarn Structure on the Mechanical Properties of Ramie Fiber Yarn Reinforced composites. *Composites: Part A*, 87, 98–108.
- Montazer, M. ve Morshedi, S., 2014. Photo Bleaching of Wool Using Nano TiO₂ Under Daylight Irradiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 83–90.
- Selamet, Y., Meriç, Z. ve Özyüzer, L., 2013. Antistatic and Antibacterial Properties of Metal Coated PP Fibers by Magnetron Sputtering. *Tekstil ve Mühendis*, 78, 2–5.
- Simsek, Y., Ozyuzer, L., Seyhan, A. T., Tanoglu, M. ve Schulte, K., 2007. Temperature Dependence of Electrical conductivity in Double-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotube/polyester Nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 42, 9689–9695.
- Subası, A., Zurnacı, M., Kahyaoğlu, A. ve Demir, E., 2017. Polyester/Grafen Kompozitlerinin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 3, 472–481.

- Tan, N.L. ve Thomas, H., 2016. A Review of the Water Barrier Properties of Polymer/Clay and Polymer/Graphene Nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 514, 595–612.
- Telli, A., Özdil, N. ve Babaarslan, O., 2012. PET şişe Atıklarının Tekstil Endüstrisinde Değerlendirilmesi ve Sürdürülebilirliğe Katkısı. *Tekstil ve Mühendis*, 19(86), 49–55.
- URL-1, <https://www.sigmaaldrich.com>
- Uzun, G., Gümüş, H., Yıldız, S., Gümüş, S., Aydemir, D. ve Bardak, T. 2014. TiO₂ İlevli Polipropilen Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, Isparta.
- Wang, H., Xian, G. ve Li, H., 2015. Grafting of Nano-TiO₂ onto Flax Fibers and the Enhancement of the Mechanical Properties of the Flax Fiber and Flax Fiber/Epoxy Composite. *Composites: Part A*, 76, 172–180.
- Wu, Q., Li, M., Gu, Y., Wang, S., Yao, L. ve Zhang, Z., 2016. Effect of Sizing on Interfacial Adhesion of Commercial High Strength Carbon Fiber Reinforced Resin Composites. *Polymer Composites*, 37(1), 254–261.
- Zahed, B. ve Monfared, H., 2015. A Comparative Study of Silver-Grapheneoxide Nanocomposites As a Recyclable Catalyst for the Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol: Support Effect. *Applied Surface Science*, 328, 536–547.
- Zahouily, M., Safi, M. ve Quadil, B., 2017. Surface Modification of Knit Polyester Fabric for Mechanical, Electrical and UV Protection Properties by Coating with Graphene Oxide, Graphene and Graphene/Silver Nanocomposites. *Applied Surface Science*, 414, 292–302.
- Zhang, H., Zheng, W., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J. ve Lu, Z., 2010. Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Polymer*, 51, 1191-1196.
- Zhu, J., Charles, A. ve Wilkie, A., 2000. Thermal and Fire Studies on Polystyrene-Zincoxide Nanocomposites. *Polymer International*, 49, 1158–1163.