

rPET Atıkları Kullanılarak Bor, Zeolit ve Pomza Partikül Takviyeli Nanokompozit Üretimi

Demet YILMAZ*¹, Handan KILIÇ¹, Kasım AKSOY²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta

(Alınış / Received: 23.03.2016, Kabul / Accepted: 18.05.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 01.08.2017)

Anahtar Kelimeler

Geri Dönüşüm PET,
Nanokompozit,
Bor,
Zeolit,
Pomza

Özet: Çevrenin korunması bakımından atıkların geri kazanılması ve hammadde kaynağı olarak tekrar kullanılması için yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada da, günlük yaşamda ve endüstriyel ürünlerde 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 PET (rPET) esaslı nanokompozitlerin üretimi ve çeşitli özelliklerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, geri dönüşüm PET polimerleri ile nanopartiküller (bor, zeolit ve pomza) eriyikte birleştirme veya eriyikte harmanlama metodu kullanılarak çift vidalı ekstrüder içerisinde %3 oranında karıştırılmış ve granül halinde nanokompozitler elde edilmiştir. Çalışmada, partikül içerikli nanokompozitlerin polimer-partikül etkileşimi konusunda fikir sahibi olmak amacıyla bazı iç yapı ve termal özellikleri incelenmiştir. Bor, zeolit ve pomza içerikli nanokompozit üretimi konusunda ön bir araştırmanın gerçekleştirildiği çalışma sonucunda, kullanılan partikül türüne ve partikül dağılımına bağlı olarak farklı değişimlerin meydana geldiği belirlenmiştir.

Production of Nanocomposites Containing Boron, Zeolite and Pumice Particles From rPET Wastes

Keywords

Recycled PET,
Nanocomposite,
Boron,
Zeolite,
Pumice

Abstract: Today, waste recycling for the protection of the environment and development of the processes for the usage of the wastes as a source of raw material is vital importance. In this study, it was produced and analysed polyethylene terephthalate nanocomposites to prevent the pollution resulted from the polyethylene terephthalate (PET) materials widely used in daily life and industrial products and to utilize from the plastic wastes effectively. In the production of nanocomposites, recycled polyethylene terephthalate (rPET) polymers with chips form was used as the matrix element and boron, zeolite, pumice particles were taken as reinforcing elements. rPET polymers and nano-particles (3% weight ratio) were mixed by melt blending method in the twin-screw extruder and the samples were obtained in the chips form. Some of the internal and thermal properties of the samples were analyzed and the distribution of the particles in polymer structure and the changes in thermal properties of the samples were evaluated. With this study, it was realized preliminary research about the production possibility of functional materials from recycled polyethylene terephthalate (rPET) polymer and boron, zeolite, pumice particles. At the end of the study, it was determined that the type of the used nanoparticles and distribution of boron, zeolite and pumice particles within the polymer matrix have significant influence on the various nanocomposite properties.

1. Giriş

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 [1]. 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 dönüştürülmesi ve tekrar üretim sürecine dâhil edilmesi amacıyla geri dönüşüm yapılmaktadır. PET, günümüzde mekanik ve kimyasal yöntemlerle ve modern tesislerde geri dönüştürülebilmektedir.

Son yıllarda endüstrinin her alanında etkisini arttıran nanoteknoloji, kendini kompozit biliminde de göstermiştir. Kompozit malzemelerin en yeni türü olan nanokompozitler, nano boyuttaki parçacıkların polimerlerin içinde dağılımlarıyla üretilmektedirler. Nanokompozitlerin, normal kompozitlere ya da temel polimerlere oranla çok daha üstün özelliklere sahip oldukları bilinmektedir [2]. Doğada bulunan çeşitli malzemelerin günümüz teknoloji imkânları ile nano mertebesine inmesi ile malzemelerin kimyasal, fiziksel ve fonksiyonel özelliklerinde belirgin farklar meydana gelmektedir. Malzemelerin makro boyutta gözlenemeyen özellikleri ortaya çıkmaktadır [3]. 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 özelliklerde çok büyük artışlar görülebilmektedir.

Literatürde, pek çok araştırmacı polimerik nanokompozit üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda, daha çok polipropilen (PP) ve poliamid (PA) polimerleri kullanılmıştır. Dolayısıyla, PET polimeri üzerine yapılan çalışmalar daha sınırlı sayıdadır. Ayrıca polimer ve polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi konusunda son yıllarda yapılan çalışmalarda polimer-kil nanokompozit yapıların önemi anlaşılmış ve yapılan sentez/karakterizasyon araştırmaları gerek bilimsel gerekse endüstriyel alanda bu konuda yoğunlaşmıştır. Bu eğilimin nedenleri, kilin kristal yapısı ve sahip olduğu özellikleridir. Adsorpsiyon yeteneği, şişme özelliği ve yaklaşık 1 nm olan birim hücre aralığı özelliklerinin yanında ülkemizin önemli bir kil kaynağına sahip olması gelmektedir. Kilin yanısıra ülkemiz zeolit, bor, pomza gibi diğer doğal

kaynaklarımız konusunda önemli rezerv potansiyeline sahiptir. Ancak, zeolit, bor, pomza içerikli nanokompozit üretimi konusunda az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada bor, zeolit, pomza gibi partiküller içeren kompozit malzemelerin üretimi ve elde edilen bu malzemelerin bazı içyapı ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Özellikle, geri dönüşüm PET polimerinin kullanım alanlarının genişletilmesi konusundaki çalışmalara katkı sağlamak amacıyla matris malzemesi olarak rPET polimerinin kullanılmasına odaklanılmıştır.

Bor, atom numarası 5 ve simgesi (B) olan, yoğunluğu 2.84 gr/cm³, atom ağırlığı 10.81, ergime noktası 2300°C ve kaynama noktası 4002°C olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun en başında yer almaktadır. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (%19.8) ve 11 (%80.2) olan iki kararlı bor izotopunun karışımından oluşmaktadır [4, 5]. Isıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde, seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalarda boraks ve borik asit kullanılmaktadır. Borik asit ve boratlar, selülozik maddelerin ateşe karşı dayanıklılığını sağlamakta, tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırmakta ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellemektedirler [6].

Bu çalışmada kullanılan bir diğer malzeme olan zeolit; alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup, çerçeve silikatlar grubundadır. İskelet yapılarındaki silisyum/alüminyum oranlarına göre farklılaşmaktadırlar. Doğada buldukları gibi yapay olarak da üretilmektedirler. Günümüzde birçok sentetik zeolit yapılarındaki Si/Al oranı, sentez sırasında ya da sonradan yapılan işlemlerle değiştirilmektedir. Pudra görünümünde, kokusuz ve suda çözünürlüğü ihmal edilebilen yapıdadır. Depolanıp, saklanabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarla, zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabileme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur [7]. Doğal zeolitler, yaygın kullanım alanlarının varlığı ve büyük pazar potansiyeline rağmen birçok pazar alanında daha yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Bugüne kadar, önemli rezerv potansiyeline sahip olan ülkemizde, yeterli düzeyde araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmamıştır.

Pomza madeni, dünya endüstrisinde yeni olmamakla beraber, ülkemiz endüstrisine son 20 yılda girmeye başlayan ve değeri yeni anlaşılan volkanik kökenli bir kayadır. Pomza, boşluklu, süngerimsi, volkanik olaylar neticesinde oluşmuş, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, gözenekli, camsı, volkanik bir kayadır. Oluşumu sırasında bünyedeki gazların

ani olarak bünyeyi terk etmesi ve ani soğuması nedeniyle, makro ölçekten mikro ölçeğe kadar sayısız gözenek içermektedir. Gözenekler arası genelde bağlantısız boşluklu olduğundan, geçirgenliği düşük, ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksektir. Pomza kendisine özgü bazı özellikleri ile benzer volkanik camı kayalardan (perlit, obsidyen, peks-tayn) ayrılmaktadır. Pomza bu malzemelerden, rengi, gözenekliliği ve kristal suyunun olmaması ile pratik olarak ayrılmaktadır [8].

Bu bilgiler ışığında, bor, zeolit ve pomza partikülleri içeren nanokompozitler ile ilgili çalışmalar incelenmiştir. Kılınc vd. [9] çalışmalarında çinko borat, boron fosfat (BP) dahil olmak üzere çeşitli güç tutuşur katkı maddelerini kullanarak çift vidalı ekstrüder ve enjeksiyon kalıpta PET esaslı kompozit numuneleri elde etmişlerdir. Numunelerin LOI değerleri incelendiğinde, %5 oranında boron fosfat ilavesi sonucu katkısız PET'e kıyasla %21-36 oranında LOI değerlerinde artış meydana geldiği belirlenmiştir [9]. Xie vd. [10], gaz bariyer uygulamalarında kullanmak amacıyla kompozitlerin üretimi için uygulamada en yaygın üretim metotlarından biri olan 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 %0.017 oranında kullanıldığında) %42 oranında oksijen geçirgenliğini azalttığı, boron nitrid oranı %70'e çıkartıldığında geçirgenlikte %70 oranında azalma meydana geldiği belirlenmiştir [10]. Doğan vd. [11], çalışmalarında, 4 farklı bor bileşiği içeren kompozitlerin güç tutuşurluğunu incelemişlerdir. Ağırlıkça %20 alev geciktirici (IFR) ilavesinin, kömür oluşumunu ve böylece aleve dayanıklılığı arttırdığı gözlenmiştir. BPO₄ içeren kompozitlerin, yüksek LOI (30) değeri verdiği belirlenmiştir [11]. Çankaya [12], ağırlıkça %5 ile %25.32 arasında değişen dört farklı oranda çinko borat katkılı polipropilen ve kolemanit katkılı polipropilen malzemelerin üretimini gerçekleştirdiği çalışmada, çinko borat ve kolemanit katkısının polipropilen malzemelerin yanmazlık özelliğinde kayda değer anlamlı bir değişim sağlamadığı belirlenmiştir [13].

Lv vd. [14], poliüretan (PU)/zeolit esaslı kompozitler hazırlamış ve zeolit 13X'in içerik ve yüzey modifikasyonu özelliklerinin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. PU/13X kompozitlerin mekanik özelliklerinin saf PU'ya kıyasla daha iyi olduğu ve PU/13X kompozitlerin mükemmel solvent direnci performansı sağladığını gözlemlemişlerdir. Shin vd. [15], 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 zeolit miktarı arttıkça amorf bölge büyüklüğünün artmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Yukarıdaki çalışmalarda da görüldüğü gibi, öncelikle pomza ve daha sonra bor, zeolit gibi malzeme içerikli nanokompozit üretimi ve özelliklerinin analizi konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bununla birlikte, partiküllerin geri dönüşüm polietilen (rPET) polimerlerine etkisi konusunda çalışma sayısı oldukça azdır. Dolayısıyla, bu çalışma çerçevesinde gerek çeşitli nanopartiküllerin etkisi gerekse geri dönüşüm PET polimerinde kullanımı konusunda literatüre önemli bilgi ve bulguların kazandırılması sağlanacaktır. Çalışma aslında bir ön deneme çalışması olup, elde edilen sonuç ve yapılan gözlemler araştırmacıların ileriki uygulamalarına ışık tutacaktır. 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

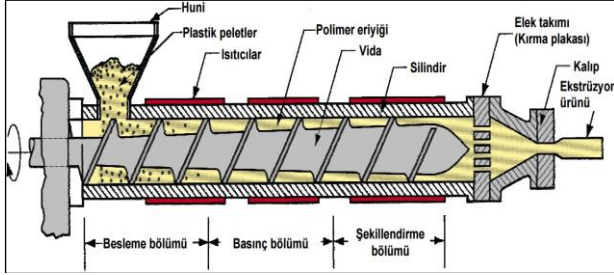
2. Materyal

Nanokompozitler, matris ve takviye olarak adlandırılan iki temel bileşenden oluşmaktadır [16] Bu çalışmada, nanokompozit üretimi için matris olarak geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) polimeri kullanılmıştır. Polimer, Renkplast Plastik San. Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Geri dönüşüm PET, "rPET" olarak isimlendirilmiştir. Takviye malzemesi olarak ise zeolit, bor ve pomza kullanılmıştır. Bor esaslı nanokompozit üretimi için borik asit (H₃BO₃) kullanılmış ve toz halde Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiştir. Borik asit partikülleri, maksimum 1.000 mm ve minimum 0.125 mm'den daha küçük boyutlara sahiptir. Zeolit esaslı nanokompozit üretimi için toz haldeki zeolit ve pomza esaslı rPET/Pomza nanokompozit üretimi için Isparta ilinden temin edilen toz haldeki pomza partikülü kullanılmıştır. Zeolit ve pomza partiküllerinin parçacık büyüklüğü elekler vasıtasıyla ölçülmüş ve partiküllerin 20-40µ arasında değişen büyüklüğe sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, farklı takviye malzemelerinin geri dönüşüm PET (rPET) polimer nanokompozit özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

2.1. Metot

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 veya eriyikte harmanlama yöntemi kullanılmıştır. Eriyikte birleştirme

yönteminde, granül haldeki polimer ekstrüderde eritilerek (Şekil 1), nano malzemeler (nanotanecikler, nanotüpler, nanolifler) ile karıştırılmakta ve nanokompozitler üretilmektedir [7, 16-21]. Yöntem, ergimiş plastiğe nanopartikül katma, karıştırma, ilave etme, takviye etme ve ekleme gibi isimlerle de belirtilmektedir. Polimer esaslı nanokompozitlerin üretiminde en önemli nokta homojen yapıların elde edilmesidir. Bunu sağlamak için çift vidalı ekstrüder kullanımı önerilmektedir. Bu çalışmada da, Renkplast Plastik San. Tic. A.Ş. firmasında bulunan Porex marka çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır.



Şekil 1. Ekstrüzyon makinası (ekstrüder) bileşenleri

Bazı polimerlerin ve takviye malzemelerinin ekstrüzyon öncesi polimer veya malzeme üzerindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla kurutulması gerekmektedir. Karabulut (2003), çalışmasında rPET polimeri için 170°C'de 4 saat kurutma uygulamıştır [22]. Bu çalışmada da, geri dönüşüm PET polimeri (rPET) işlem öncesinde 4 saat boyunca 170°C sıcaklıkta kondisyona tabi tutulmuştur. Kim vd. (2006) çalışmalarında, zeolit içerikli nanokompozitler için 130°C'de 3 saat kurutma yapmışlardır [23]. Bu çalışmada da, rPET ve zeolit için benzer kurutma koşulları uygulanmıştır. Ece (2015) araştırmasında, borik asit için 65°C'de kurutma yapmıştır [24]. Pomza için literatürde herhangi bir bilgi ile karşılaşılması sebebiyle kile uygulanan şartlarda kurutma gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, bu çalışmada borik asit içerikli nanokompozitler için 65°C'de 4 saat, pomza içerikli numuneler için ise 120°C'de 4 saat kurutma yapılmıştır [25].

Polimer nanokompozitler, takviye malzemesinin çok düşük bir oranda (genellikle < ağırlık % 5) kullanılması durumunda dahi yüksek mekanik, ısıl, bariyer ve alevlenme dayanımı gibi özellikler sağlamaktadır [26]. Bu çalışmada da, geri dönüşüm PET polimeri ile nanopartiküller (zeolit, bor, pomza) çift vidalı ekstrüder içerisinde %3 oranında karıştırılmış ve granül halinde nanokompozitler elde edilmiştir (Şekil 2).

Hazırlanan ve granül halindeki nanokompozit numunelerinin 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.



Şekil 2. Granül halindeki nanokompozit numuneleri (a: PET+zeolit, b: rPET+zeolit katkı numuneleri)

3. Bulgular

3.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), herhangi bir inorganik bileşiğin polimer matrisi içerisindeki dağılımını karakterize etmek için kullanılan en güçlü ve uygun yöntemlerden biridir [26]. Bu çalışmada da, zeolit, bor ve pomza partiküllerin geri dönüşüm PET polimer (rPET) matrisi içerisindeki dağılımı konusunda fikir sahibi olmak ve polimer matrisinin yapısındaki değişimi belirlemek amacıyla nanokompozitlerin yapısı X-ışını kırınım yöntemi (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz sonrasında, elde edilen spektrum üzerindeki 2θ açısı belirlenmiş ve tabakalar arası uzaklık değerleri (d₀₀₁) Bragg Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 1).

$$d_{001} = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin \theta \quad (1)$$

d: Atomik boyutta tabakalar arası uzaklık değerini (°A),

λ: x ışınlarının dalga boyunu (°A),

θ: Gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açıyı (°),

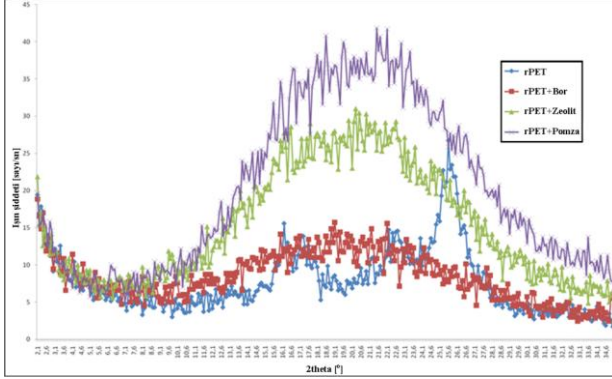
n: Kırınım derecesini ifade etmektedir [2].

Nanokompozit sentezinde, üç tür yapı görülmektedir. Bu türler, partikül tabakalarının polimer içindeki durumlarıyla belirlenmektedir. Tabakalar tamamen ayrılırsa dağılmış yapılı nanokompozit, tabakalar arası uzaklık değeri artarsa tabakalı nanokompozit ve tabakalarda hiç bir değişimin olmadığı mikrokompozit yapılar görülebilmektedir [2, 27]. Tabakalar arası uzaklık değerindeki artış, birbirini tutan partikül tabakalarının azaldığını ve polimer zincirlerinin partikül tabakaları arasına yerleştiğini göstermektedir.

Zeolit, bor ve pomza katkı nanokompozit numunelere ait XRD grafikleri Şekil 3-6'da görülmektedir. Bu grafiklere ait sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir.

Şekil 3 'te geri dönüşüm PET polimeri (rPET) ile bor, zeolit ve pomza partikülleri içeren ve granül halindeki kompozit numunelerine ait XRD grafikleri görülmektedir. Geri dönüşüm PET (rPET) ve çeşitli partikül içeren nanokompozit numunelerine ait

difraksiyon pikleri, 10° - 30° arasında değişen bölgede elde edilmiştir. rPET numuneleri ile partikül içerikli kompozit numunelerinin difraksiyon eğrileri, tamamen birbirine benzememektedir. Numunelerin kristallik oranı veya piklerin yoğunluğu ve yüksekliği, partikül içerikli numunelerde bir miktar 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 3. Geri dönüşüm PET (rPET) ve çeşitli partikül içeren nanokompozit numunelerine ait X-Ray kırınım analiz sonuçları

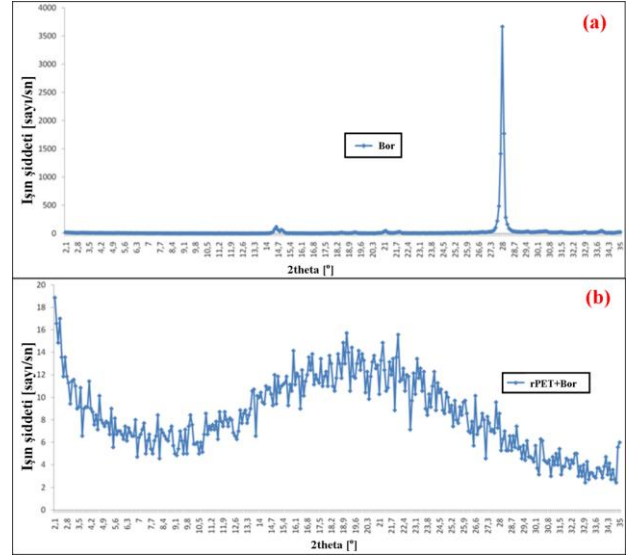
Bor partiküllerinin XRD eğrisi incelendiğinde, karakteristik pik 27.6° - 28.6° aralığında gözlenirken, spektrumda pikin tepe noktası 28.1° 'e denk gelmektedir. Bor partikülleri kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde, 10° - 30° arasında karakteristik pik gözlenmiştir. Bununla birlikte, bor partiküllerinin kristallik oranı diğer bir deyişle pik yoğunluğu ve yüksekliği nanokompozitlerden oldukça yüksektir (Şekil 4).

Bor partiküllerinin XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri (d_{001}) 3.12 - 3.23° A ve granül forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET) elde edilen nanokompozitlerin d_{001} mesafesi 2.98 - 8.84° A olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Dolayısıyla, nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değeri bor partiküllerinden daha yüksektir.

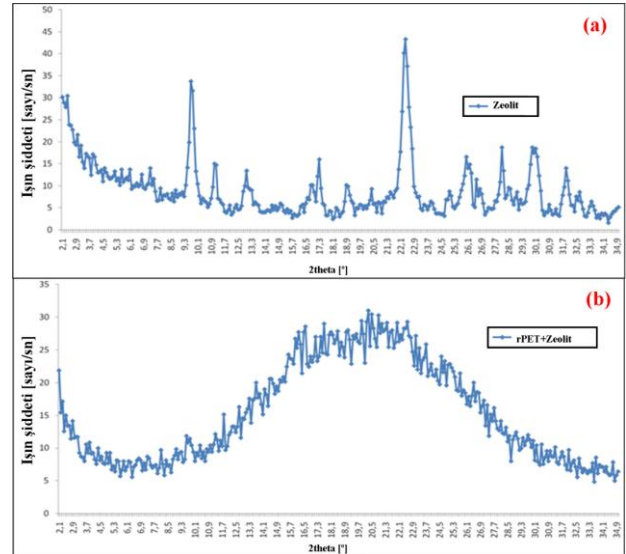
Zeolit partiküllerinin XRD eğrisi incelendiğinde, pek çok karakteristik pik gözlenmektedir. Pik yoğunluğu ve yüksekliği daha fazla olan karakteristik pikler, 9.5° - 10.1° ve 22.0° - 22.7° aralığında belirlenmiştir. Zeolit partikülleri kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde, bor partikülü içeren nanokompozitlerde olduğu gibi 10° - 30° arasında karakteristik bir pik tespit edilmiştir (Şekil 5).

Zeolit partiküllerinin XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar

arası uzaklık değerleri (d_{001}), 8.75 - 9.30° A ve geri dönüşüm PET polimerinden (rPET) elde edilen nanokompozitlerin d_{001} mesafesi 2.98 - 8.84° A olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Dolayısıyla, nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değeri zeolit partiküllerinden daha düşüktür.



Şekil 4. Bor (a) ve bor içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

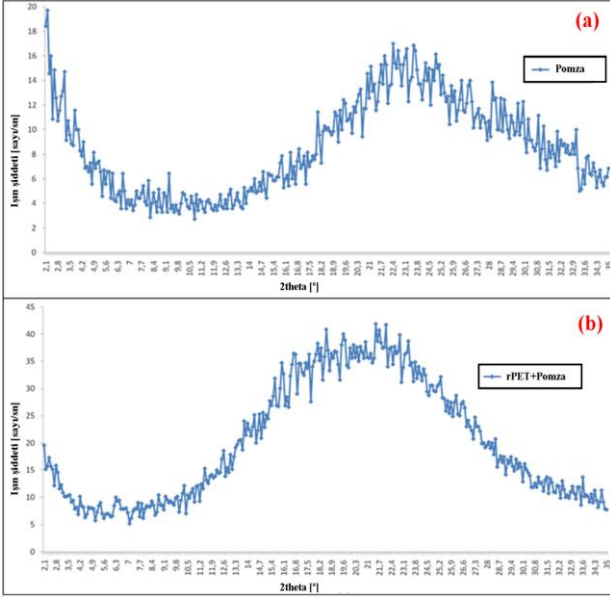


Şekil 5. Zeolit (a) ve zeolit içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

Pomza partiküllerinin XRD eğrisi incelendiğinde, 14° - 28° arasında karakteristik pik gözlenmiştir. Pomza partikülleri kullanılarak üretilen geri dönüşüm PET polimerleri (rPET) nanokompozitlerine ait XRD spektrumları incelendiğinde ise bor ve zeolit partiküllerini içeren nanokompozitlerde olduğu gibi 10° - 30° arasında tespit edilmiştir (Şekil 6).

Pomza partiküllerinin XRD spektrumunda piklerin tepe noktası açısı değerine karşılık gelen tabakalar arası uzaklık değerleri (d_{001}), 3.18 - 6.32° A ve granül forma sahip geri dönüşüm PET polimerinden (rPET) elde edilen nanokompozitlerin d_{001} mesafesi, 2.98 - 8.84° A olarak hesaplanmıştır (Tablo 1). Dolayısıyla,

bor içerikli numunelerde olduğu gibi pomza içerikli nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değeri pomza partiküllerinden az da olsa fazladır.



Şekil 6. Pomza (a) ve pomza içerikli nanokompozitlere (b) ait XRD sonuçları

Tablo 1. Çeşitli partiküller ile nanokompozit numunelerine ait XRD sonuçları

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

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 bir miktar arttığı, zeolit katkılı kompozit numunelerinde ise d_{001} mesafesinin bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

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 tamamen veya kısmen dağılmış bir yapının elde edilemediğini işaret etmektedir. Bu nedenle, elde edilen kompozit yapıların daha çok mikro yapı olarak adlandırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

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 bir miktar arttığı, zeolit katkılı kompozit numunelerinde ise d_{001} mesafesinin bir miktar azaldığı belirlenmiştir.

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 tamamen veya kısmen dağılmış bir yapının elde edilemediğini işaret etmektedir. Bu nedenle, elde edilen kompozit yapıların daha çok mikro yapı olarak adlandırılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi sonuçları

Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği, malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termo analitik bir yöntemdir. DSC yönteminde, test edilen örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarı ölçülmektedir.

Çalışmada, zeolit, bor ve pomza partikülleri içeren nanokompozitlerin termal özelliklerinin incelenmesi amacıyla geri dönüşüm PET (rPET) ile nanokompozitlerin DSC cihazı kullanılarak termal özellikleri analiz edilmiştir. DSC ölçüm sonuçları, nanokompozitlerin fiziksel özellikleri ile birlikte moleküler etkileşim derecesindeki değişimi belirlenmesini sağlamak ve iç yapının analizine yardımcı olmaktadır [16].

Numunelere ait DSC ölçüm sonuçları Şekil 7 ve Tablo 2'de verilmiştir. DSC ölçümü sonucunda camsı geçiş (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH_f) ve kristalizasyon entalpi ($-\Delta H_c$) değerleri elde edilmektedir. Çalışmada ayrıca, rPET polimeri ile nanokompozitlerin erime ve soğuma entalpi değerleri kullanılarak kristalinite değerleri (X_c) hesaplanmıştır.

$$X_c = (\Delta H_f - \Delta H_c) \times 100 / \Delta H_{fo} \quad (2)$$

Burada, ΔH_f erime entalpisi, ΔH_c soğuma kristalizasyon entalpisi, ΔH_{fo} kristalin bir materyalin tümünün erimesi için gerekli erime ısısını (135 kJ/kg) temsil etmektedir [16].

Bor, zeolit ve pomza katkılı nanokompozitlere ait sonuçlar değerlendirildiğinde, 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_{con} 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

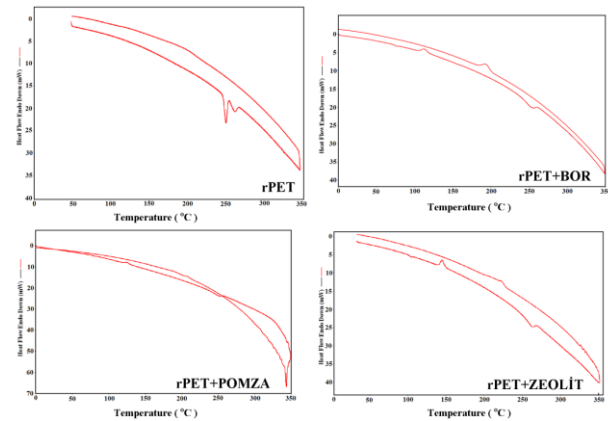
açısından ise bor katkılı numunelerde gözlenmiştir (Tablo 2 ve Şekil 7).

Tablo 2. rPET ve nanokompozit numunelerinin DSC ölçüm sonuçları

Erime			
Numune türü	T _g (°C)	T _{m on} (°C)	ΔH _f (kJ/kg)
rPET2	74.52	232.06	31.08
rPET2+Bor	78.06	241.33	25.19
rPET2+Zeolit	77.27	242.77	27.73
rPET2+Pomza	79.58	248.63	04.07
Soğuma			
Numune türü	T _{c on} (°C)	T _{c end} (°C)	X _c (%)
rPET2	-	-	23.02
rPET2+Bor	200.58	182.03	0.04
rPET2+Zeolit	214.35	196.85	10.01
rPET2+Pomza	213.05	200.22	1.40

Sıcaklık değerlerinin aksine, erime (ΔH_f) ve kristalizasyon (-ΔH_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 kristalinite değerlerine sahiptir.

Polimer zincirlerinin arasına giren partiküllerin enerjii absorbe etmesi nedeniyle T_g, T_m ve T_c değerlerindeki artışa neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7. rPET ve nanokompozit numunelerine ait DSC eğrileri

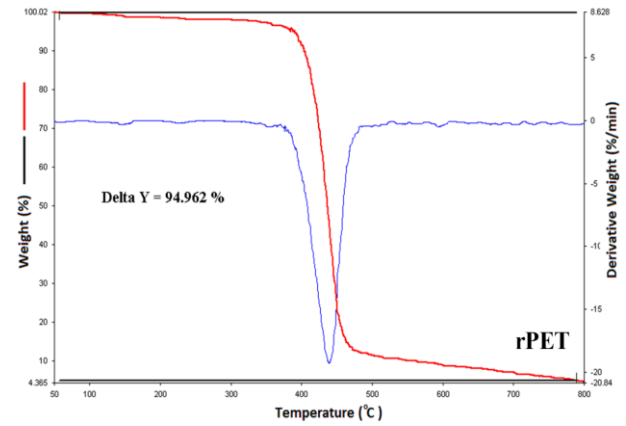
3.3. Termogravimetrik analizi (TGA) sonuçları

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 aydınlayabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da fikir vermektedir [20].

Geri dönüşüm PET polimeri içerisinde %3 oranında bor, zeolit ve pomza partikülleri ilave edilerek üretilen nanokompozitlere ait termogramlar, Şekil 8'de ve bu termogramlara ait analiz sonuçları Tablo 3'te yer almaktadır.

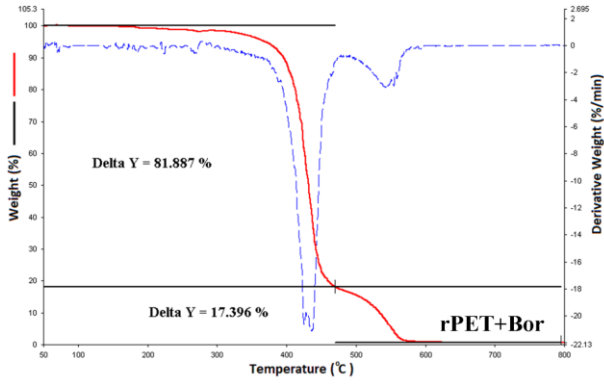
Şekil 8'de, geri dönüşüm rPET'e ait termogravimetrik analiz eğrisi görülmektedir. rPET'in bir aşamada bozulduğu ve bozulma sıcaklığının 388°C olduğu ve rPET polimerinin toplam %94.96'sının bozulduğu saptanmıştır. Geri dönüşüm rPET'in %10'luk kütle kaybı değeri 403°C ve %50'lik kütle kaybı ise 436°C olarak ölçülmüştür.



Şekil 8. rPET polimerine ait ısıl gravimetrik eğrisi

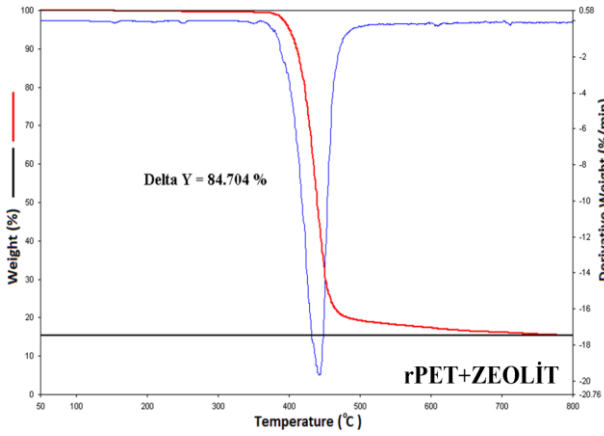
Şekil 9 ve Tablo 3'te, bor katkılı nanokompozite ait termogravimetrik analiz eğrisi ve sonuçları yer almaktadır. Nanokompozit, iki basamakta bozulmuştur. İlk bozulmanın yaklaşık olarak 384°C, ikinci bozulmanın ise 470°C civarında olduğu belirlenmiştir. %10'luk kütle kaybının 395°C ve %50'lilik kütle 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 rPET 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 olmasının, öncelikle polimer tabakaların dışında kalan ürünlerin homojen bir şekilde karışmaması ve ortamdaki safsızlık gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci bozunma sıcaklığının yüksek, kütle kaybının ise düşük olması ortamdaki borik asitin (H3BO3) tamamen ayrışması sonucunda sadece bor oksitinin (B2O3) ve geri dönüşüm rPET'in kalması olarak düşünülmektedir. Bu sonuçlar ışığında, bor katkılı nanokompozitin geri dönüşüm rPET'e göre düşük termal kararlılığı sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



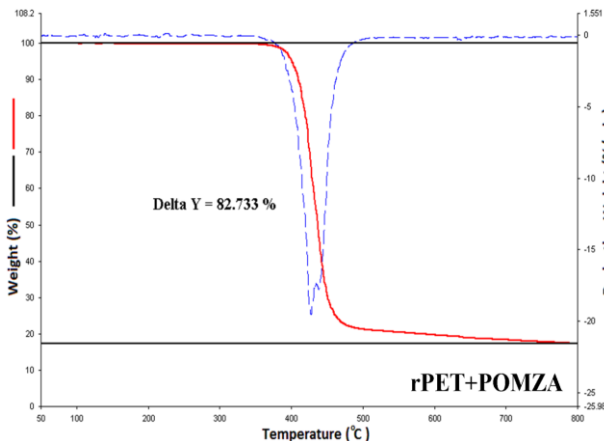
Şekil 9. Bor katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Şekil 10 'da, 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 10. Zeolit katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Şekil 11'de, 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 11. Pomza katkılı nanokompozite ait ısıl gravimetrik eğrisi

Tablo 3. rPET ve nanokompozit numunelerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)
rPET	388.52	560.22
rPET + Bor ¹	384.48	469.77
rPET + Bor ²	470.58	594.28
rPET + Zeolit	394.63	785.29
rPET + Pomza	395.44	797.30

Numune	Kayıp (%)	%10 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)	%50 Ağırlık Kaybı Sıcaklığı (°C)
rPET	94.96	403.33	436.77
rPET + Bor ¹	81.95	395.78	431.98
rPET + Bor ²	17.40		
rPET + Zeolit	84.70	411.44	440.05
rPET + Pomza	82.73	410.06	436.99

1: Birinci bozunma

2: İkinci bozunma

4. Tartışma ve Sonuç

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 rPET 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'lük kütle kaybı sıcaklıklarının azaldığı ve toplam kütle kaybı değerinin arttığı gözlenmiştir. %10 ve %50'lük 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'lük kütle kaybı sıcaklıkları 4°C artmış ve kütle kaybı %10-12 azalmıştır. Ekonomik ve ekolojik olarak kullanmamız gerektiği çağımızda, plastik atıkların ve diğer endüstri atıklarının en iyi şekilde değerlendirilmesi gerektiği muhakkaktır.

Bu çalışmada da, geri dönüşüm ve kompozit malzemelerin öneminden yola çıkarak, nano boyutlu çeşitli partiküller içeren geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) esaslı nanokompozitlerin üretimi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, nanokompozit üretim metodlarından biri olan eriyikte birleştirme veya harmanlama yöntemi kullanılarak geri dönüşüm PET polimeri ile nanopartiküller (bor, zeolit, pomza) çift vidalı ekstrüder içerisinde %3 oranında karıştırılmış ve granül halinde nanokompozitler elde edilmiştir. Elde edilen bor, zeolit ve pomza partiküllerini içeren nanokompozit numunelerine ait X-ışını kırınım analiz

sonucuna göre, bor ve pomza içerikli nanokompozit numunelerinin tabakalar arası uzaklık değerlerinin bir miktar arttığı, zeolit katkılı kompozit numunelerinde ise bir miktar azaldığı belirlenmiştir. DSC sonuçları değerlendirildiğinde, T_g, T_m ve T_c değerlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. 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. Sıcaklık değerlerinin aksine, erime (ΔH_f) ve kristalizasyon ($-\Delta H_c$) entalpi ve kristalinite (X_c) değerleri partikül ilavesi ile azalmıştır. Bor katkılı numunelerde en yüksek entalpi ve zeolit katkılı numunelerde en yüksek kristalite değerleri elde edilmiştir. rPET 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. Zeolit ve pomza nanokompozitlerinde katkısız nanokompozitlere kıyasla sıcaklık ve kütle kayıp değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın sonucunda, bor, zeolit ve pomza gibi partiküllerin geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) polimeri içerisinde karıştırılması sonucunda polimerin iç yapı, termal ve fiziksel özelliklerinin etkilendiği 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, vida besleme durumu, vida hızı, sıcaklık gibi üretim parametreleri konusunda deneme yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla, nanopartikül içerikli nanokompozit üretiminde daha detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

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 çalışmada, üretilen nanokompozit özelliklerinin nano ölçekte kullanılan partiküller (bor, zeolit, pomza) tarafından değiştirilebileceği, kullanım alanlarının geliştirilebileceği ortaya konmuştur.

Teşekkür

4227-YL1-14 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim. Ayrıca geri dönüşüm polietilen tereftalat (rPET) polimerinin temininde yardımcı olan Renkplast Plastik San. Tic. A.Ş. firmasına teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Altun, Ş., Ulcay, Y. 2003. Polietilen Teraftalat (Pet) Polimerinde Ekstruder İçerisinde Önemli Olan Bozunmalar. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(2003), 89-93.
- [2] Çalımlı, A. 2008. Nanokil-polimer kompozitlerin sentez ve karakterizasyonu. <http://acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/5311/> (Erişim tarihi: 21.01.2013.).
- [3] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N. 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil ve Konfeksiyon, 3(2006), 159-168.
- [4] Top, S., Yıldırım, M. 2005. Kromit konsantrasyon tesisi artıklarından magnezyum sülfat (MgSO₄) sentezi. Maden Mühendisler Odası Dergisi, 54(2005), 37-46
- [5] Anonim, 2015. Bor Sektör Raporu, Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Mayıs.
- [6] Ölçen, N. 2001. Bor madeninin enerji alanındaki önemi. Uludağ Üniversitesi Makine Müh. Böl., Lisans Tezi. 5s, Bursa
- [7] Şahin, A., Ar, İ., Erşan, K., Balbaşı, M. 2006. Yakıt Hücrelerinde Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu. I. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, 17-19 Kasım, İzmir, 443-451
- [8] Anonim, 2001. ÖİK Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri III (Pomza-Perlit-Vermikülit-Flogopit-Genleşen Killer) Çalışma Grubu Raporu, 224s Ankara.
- [9] Kılınç, M., Çakal, G.O., Bayram, G., Eroğlu, İ., Özkar, S. 2015. Flame Retardancy And Mechanical Properties Of Pet-Based Composites Containing Phosphorus And Boron-Based Additives. Journal Of Applied Polymer Science, 22(132)(2015), 1-6.
- [10] 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(2015), 4443-4450.
- [11] Doğan, M., Yılmaz, A., Bayramlı, E. 2010. Synergistic Effect of Boron Containing Substances on Flame Retardancy and Thermal

- Stability of Intumescent Polypropylene Composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2010), 2584-2588.
- [12] Çankaya, A. 2014. Çinko Borat Ve Kolemanit Katkılı Polipropilen Kompozitlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 265s, Ankara.
- [13] Güldaş, A., Güllü, A., Çankaya, A. 2017. Determination Of The Rheological Properties Of Polypropylene Filled With Coleminate. *Polymers Advanced Technologies*, DOI: 10.1002/pat.4011.
- [14] Lv, Z., Zhang, L., Yang, Y., Bi, X. 2011. Preparation and Properties of Polyurethane/zeolite 13X Composites. *Materials & Design*, 32(2011), 3624-3628.
- [15] 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(7)(2007), 662-670.
- [16] Cengiz, F. 2008. Geri kazanılmış polipropilen bazlı nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 233s, Ankara.
- [17] Erdem, N., Erdoğan, Ü., Akşit, A. 2008. Nano-Kompozit Polipropilen Filamentlerin Üretimi ve Özellikleri. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 69(2008), 14-24.
- [18] Şen, F., Palancıoğlu, H. Aldaş, K. 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1)(2010), 111-118.
- [19] Kılınç, M. 2004. Processing and Characterization Of Polyethylene Terephthalate Based Composites. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 207s, Ankara.
- [20] 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, 156s, ABD.
- [21] Mai, W.Y., Yu, Z.Z. 2006. *Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England. 608s.
- [22] Karabulut, M. 2003. Production and Characterization Of Nanocomposite Materials From Recycled Thermoplastics. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 124s, Ankara.
- [23] Kim, H., Biswas, J., Choe, S. 2006. Effects of Stearic Acid Coating on Zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 47(2006), 3981-392.
- [24] Göktaş, M., 2016. Effects Of Boron Compound On Characteristics Of Poly(Methyl Methacrylate) And Its Nanocomposites, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Ankara.
- [25] Kılıç, H. 2016. Ham ve Geri Dönüşüm PET Polimeri Esaslı Nanokompozit Üretimi ve Özelliklerinin Analizi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 134s, Isparta.
- [26] Isıtman, N. A., Gündüz, H. O., Kaynak C. 2009. Nanoclay Synergy in Flame Retarded/Glass Fibre Reinforced Polyamide 6. *Polymer Degradation And Stability*, 94(12)(2009), 2241-2250.
- [27] Lan, T., Kaviratna, P.D, Pinnavaia, T.J. 1996. Epoxy Self-Polymerization In Smectite Clays. *Journal Physics Chemical Solids*, 57(6)(1996), 1005-1010.