

# PET ATIKLARI KULLANILARAK KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

**Ardalan Zarrabi Ahrabi, İbrahim Bilici\*, Ali Y. Bilgesü**

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Tandoğan ANKARA

**ardalan\_zarrabi@yahoo.com,\* ibilici@eng.ankara.edu.tr, bilgesu@eng.ankara.edu.tr**

(Geliş/Received: 09.09.2011; Kabul/Accepted: 25.10.2011)

## ÖZET

Plastiklerin geri dönüşümünün yapılmasına rağmen geri dönüş oranlarının kayıtları tutulduğundan bu yana geri dönüşüm plastiklerinin kullanım oranı hiçbir zaman yeni plastikleri yakalayamamıştır. Halen yüksek oranlarda plastikler çöpe atılmakta ve gerekli şekillerde değerlendirilememektedirler. Üretilen ve tüketilen plastik miktarındaki bu oranlar, geri dönüşüm konusunda yeni araştırma alanlarının ve yeni malzemelerin ortaya çıkması anlamına gelmektedir. Bu çalışmada atık PET (Polietilen tereftalat) şişelerden kompozit malzeme üretilerek atık plastiklerden kaynaklanan kirliliğin azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, PET atıklarından elde edilen kırpıntı parçacıklar (flake), mermer tozu ile vidalı bir karıştırıcıda (ekstruder) homojen bir şekilde karıştırılarak kompozit malzeme üretilmiştir. Elde edilen kompozit malzemenin levha halinde kullanılması muhtemeldir. Bu sebeple dolgu maddesi oranı ve boyutu parametre olarak incelenerek elde edilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda katkı maddesi ilavesiyle malzeme dayanımında ve mukavemetinde azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca malzeme sertliğinin dolgu maddesi oranı ve boyutuyla ciddi şekilde değişme gösterdiği saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Geri dönüşüm, Atık PET, Kompozit malzeme, Mermer tozu

## INVESTIGATION OF COMPOSITE MATERIAL PRODUCTION USING WASTE PET's

### ABSTRACT

Although the quantity of plastics recycled has increased steadily since records began, the rate of recycling is not keeping up with the rate at which virgin plastics are being produced. A higher proportion of plastics is being disposed of in landfills than ever before. The amount of plastics produced and the quantities that are discarded mean that plastic recycling continues to be a new research issue and new materials. In this study it is aimed to reduction of plastic pollution caused by waste PET (Poly ethylene Terephthalate) bottles owing to produced a composite material. Clippings obtained from waste PET particles (flake) mixed with marble dust homogeneously in the screw mixer (extruder) resulting in the production of composite material in this study. The possible area of use of these composite materials as a sheet. To achieve these objectives, the effects of the ratio of marble dust and size of marble particles on the mechanical properties of composite material were investigated as a parameter. As the ratio of marble dust and size of the particles increased, three-point bending strength decreased, nevertheless tensile strength was not affected. In addition, the hardness of the material and the size of marble ratio was also observed to change dramatically.

**Key Words:** Recycling, Waste PET, Composite material, Marble dust

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Plastik; petrokimya sanayinde, petrol esaslı ürün veya ürünler ile doğalgazı hammadde olarak kullanıp, bunların kimyasal dönüşümleri ile elde edilen önemli

madde gruplarından birisidir. Hafif olmalarının yanında; paslanmaz ve korozyona uğramaz olmaları, yüksek ısı ve elektrik izolasyonu sağlamaları, kolay hasara uğramamaları, esnek ve yumuşak olmaları ve kolay şekil verilebilme gibi özellikler, plastikleri

vazgeçilmez paketleme malzemesi yapmıştır. Dünyada üretilen petrolün %4'ü plastik üretiminde kullanılmaktadır. Bu petrolden elde edilen plastiğin %20-25'i ambalaj sektöründe kullanılmaktadır [1]. Plastik atıklar içinde en çok yer tutanlar Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polietilen Teraftalat (PET), Polivinil Klorür (PVC) ve Polistirendir (PS) [2]. Günümüzde mermer işletmelerinden açığa çıkan atık tozlar önemli derecede ekonomik kayıplara ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Mermer tozu, mermerin kesimi ve makine ile işlenmesi sırasında açığa çıkan kristal halde atıktır. Mermer kesimi sonrası ortaya çıkan mermer tozları  $2.8 \text{ g/cm}^3$  civarında olup sanayide kullanım alanları mevcut değildir. Bu atıkların kompozit malzemelerde ya da başka şekilde değerlendirilmesi hem üretimde maliyetin düşürülmesi hem de çevrenin korunması açısından önemlidir. Bu sebeple mermer atıkları ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır [3-6].

Atık gibi görünmesine karşın mermer tozu sertlik ve yanma direnci gibi özelliklerinden dolayı önemli bir katkı malzemesidir. Borsellino ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, mermer tozu ile takviye edilmiş kompozit yapısının davranışlarını incelemişlerdir [4]. Farklı matris çeşitleri (epoksi ve polyester reçineleri) ve dolgu miktarının (%60, %70, %80) fiziksel ve mekaniksel özelliklere etkileri üzerine odaklanmıştır. Polyester-mermer örneklerinin viskozitesi epoksi-mermer örneklerine göre daha yüksek çıkmış ve üç nokta eğme testinde epoksi örneklerin elastik-plastik bir davranış gösterdiğini tespit etmiştir. Martinez, mermer parçalarını birleştirmek için, stiren monomerleri içeren doymamış polyester reçineleri (DPR) kullanmıştır [7]. Ayrıca farklı miktarlarda (ağırlıkça %0.5-3) nano silika, mekanik özellikleri arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Nano silika ilavesi DPR reçinesinin özelliklerini geliştirmiş ve mermer parçalarının mekanik özelliklerini arttırmıştır. DPR çözeltisine nano silika eklenmesi ile viskozite, psudoplastik ve akma özelliklerinde artış gözlemlenmiştir. PET atıklarının, hidroliz, glikoliz, alkoliz ve eşzamanlı hidroliz- glikoliz reaksiyonları ile depolimerizasyonu sonucunda, çalışma şartlarına bağlı olarak, PET'in monomer, dimer ve oligomer karışımları elde edilebilmektedir [8-10]. Ayrıca, atık PET'in EG ile gerçekleştirilen glikolizinden elde edilen ürünlerin, adipik asit ile reaksiyonuyla polyester eldesi ve yine atık PET'in çeşitli glikoller ile glikolizinden elde edilen ürünlerin maleik anhidrit ile reaksiyonu sonucunda doymamış polyester reçinelerinin hazırlanması ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [11-12].

Çevre koruma bilincinin hızla ilerlediği, elde edilen malzemeleri daha ekonomik ve ekolojik olarak kullanmamız gerektiği çağımızda, plastik atıkların ve diğer endüstri atıklarının en iyi şekilde değerlendirilmesi gerektiği muhakkaktır. Bu çalışmada atık olarak nitelendirilen PET şişeler ile

mermerin kesimi ve makine ile işlenmesi sırasında açığa çıkan kristal halde mermer tozlarından ekonomik olarak kompozit malzeme elde edilmesi amaçlanmıştır. Farklı oranlarda kullanılan mermer tozları fiziksel olarak geri dönüştürülen PET'lerle birlikte kompozit malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen malzemeler üzerinde sertlik, üç nokta eğme ve çekme mukavemetleri ölçülmüştür.

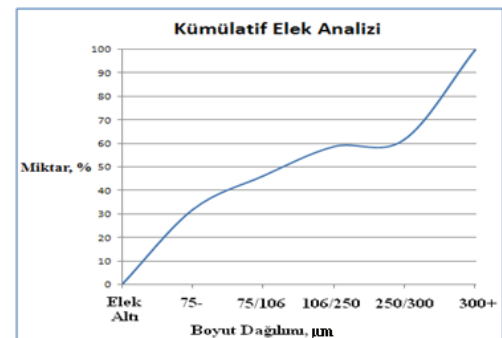
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Üretilen kompozit malzemenin matris bileşenini, atık su şişelerinden elde edilen PET oluşturmaktadır. Atık PET şişeleri kentsel atıklarda ve çevrede bol miktarda bulunan bir plastik türüdür. Toplanan atık PET şişelere, parçalama, yıkama ve kurutma gibi mekanik işlemler uygulanmıştır. Daha sonra PET kırpıntıları etüve konularak;  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da 4 saat süre boyunca kurutulmuştur.

Üretilen kompozit malzemenin takviye elemanı olarak, Afyon bölgesinin mermer işleme fabrikalarında atık olarak oluşan ve mali değeri sıfır olan Afyon Beyazı mermer tozu kullanılmıştır. Elek serisi kullanarak mermer tozu, partikül boyutuna göre, dört fraksiyona ayrılmış ve tüm mermer fraksiyonları ekstruzyon sistemine beslenmeden önce etüve  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 4 saat süre boyunca kurutulmuştur. Mermer tozunun kimyasal bileşimi Tablo 1'de boyut dağılımı ise şekil 1'de verilmiştir.

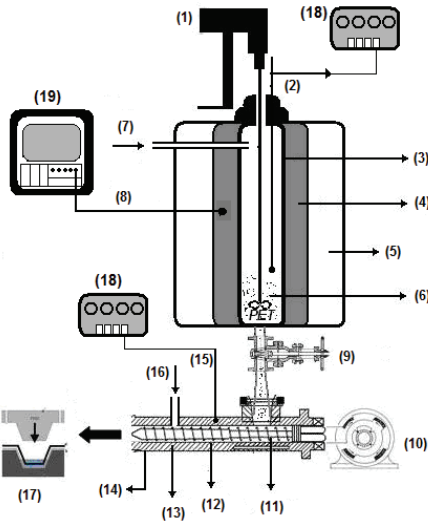
**Tablo 1.** Afyon Beyazı mermer tozunun kimyasal bileşimi (Chemical composition of Afyon White Marble powder)

Bileşim	Yüzde (%)
CaO	35,29
MgO	18,44
SiO <sub>2</sub>	0,40
AlO <sub>2</sub>	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
Kızdırma kaybı (Ateşte zayıt)	45,65



**Şekil 1.** Kümülatif elek analizi sonucu (Result of cumulative sieve analysis)

Kullanılan mermer oranının malzemenin özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için ağırlıkça % 5, 10, 15, 20, 30 mermer tozu ve atık PET karıştırılarak örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örneklerin, üç nokta eğme mukavemeti, çekme mukavemeti ve sertlik testleri uygulanarak karakterizasyonu yapılmıştır. Mermer tanecik boyutunun kompozit malzemenin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek üzere de,  $300^+/250^-$ ,  $250^+/106^-$ ,  $106^+/75^-$  ve  $75^+$  elek altı (ISO 3310) tanecik boyutlarına sahip mermer fraksiyonları, her bir deneyde ağırlıkça % 10 oranında mermer tozu, atık PET ile karıştırılarak örnekler oluşturulmuştur.



- (1) Değişken devirli karıştırma motoru
- (2) Reaktörün iç sıcaklığını ölçen ısıl çift
- (3) Reaktör
- (4) Isıtıcı fırın
- (5) İzolasyon (seramik yün)
- (6) Pervane tipi karıştırıcı
- (7) Azot girişi
- (8) Fırının sıcaklığını ölçen ısıl çift
- (9) Vana
- (10) Motor
- (11) Sonsuz vida
- (12) Kovan
- (13) Isıtıcı bant
- (14) İzolasyon (seramik yün)
- (15) Kovan içinin sıcaklığını ölçen ısıl çift
- (16) Azot besleme borusu
- (17) Pres
- (18) Kontrol edici (Aç/Kapa)
- (19) PID kontrol edici

Şekil 2. Deney düzeneği (Experimental mechanism)

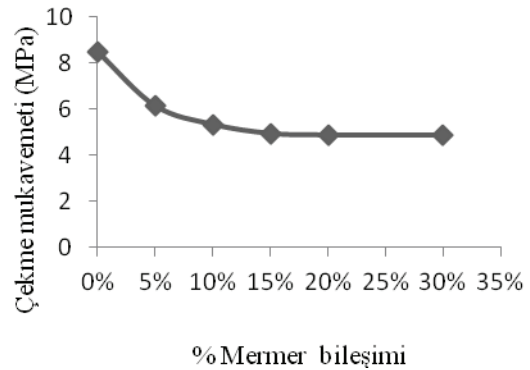
PET/mermer tozu kompozit malzeme üretimi için vidalı bir karıştırıcı (ekstruder) kullanılmıştır (Şekil 2). Atık PET kırıntılarının ısıtılarak erimesi ve mermer tozu ile karışması, silindirik şekilde ve paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Azot gazı ortamında ve  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta atık PET ve mermer tozu, bir mekanik karıştırıcı cihazı yardımıyla homojen olarak karıştırılmıştır. İstenen sıcaklığa gelen eriyik haldeki

karışım, 250 mm uzunluğunda sıcaklığı  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve vida dönme hızı 40 rpm olan ekstrudere beslenmiştir. Kompozit malzeme üretimi sırasında oksidasyonu engellemek için tüm işlemler azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Ekstrüzyon sisteminin çıkışından alınan kompozit örnekleri, 11 ton kapasiteli CARVER marka bir hidrolik pres kullanılarak levha haline getirilmiştir.  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık,  $2,77\text{ kg/cm}^2$  basınç ve 10 dakika süre içerisinde ET/mermer kompozit örnekleri levha şekline dönüştürülmüştür.

Üretilen kompozit malzemelere; üç nokta eğme, çekme mukavemeti ve shore A sertlik gibi mekanik testler uygulanmıştır. Üç nokta eğme testleri ASTM D 790-03 ve çekme mukavemeti testleri ASTM D 638-91-A standardına uygun olarak yapılmıştır. Bu testler; Shimadzu marka AG-I model çekme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçme deneyleri ASTM D 22-40 standardına uygun olarak, Durotech marka M202 model Shore Sertlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

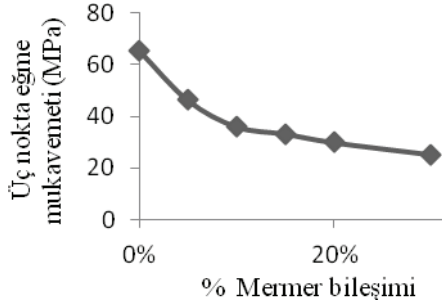
Dolgu maddesi oranının kompozit malzemenin çekme mukavemeti üzerine etkisi Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'de görüldüğü üzere  $8,5\text{ MPa}$  civarında olan katkısız PET'in çekme mukavemeti mermer tozu artmasıyla birlikte azalma göstermiştir. Bu azalma, %5 mermer tozu katılmasıyla gözlenen düşmeden sonra diğer örnekler için çekme mukavemeti değerlerinde daha fazla bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 3. Çekme mukavemetinin PET/mermer (w/w) oranına göre değişimi (Variation of tensile strength according to PET/marble (w/w))

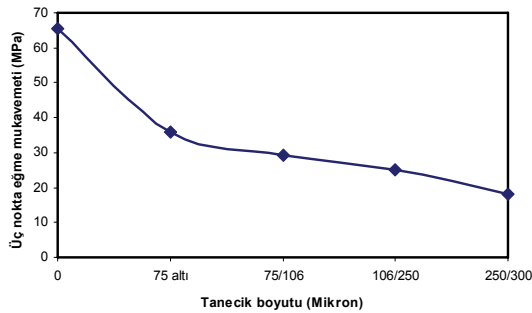
Şekil 4'de üç nokta eğme mukavemetlerine bakıldığında dolgu maddesi oranı arttıkça üç nokta eğme mukavemeti değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Mukavemet değerlerindeki azalma takviye malzemesi olarak mermer tozu miktarı ile orantılı olup, mermer tozu miktarlarındaki daha fazla artış, malzemenin plastik özelliklerinde azalmalara yol açmaktadır. Plastik özelliklerin azalmasıyla da malzemede sert ve kırılabilir yapının oluşmasına neden olmuştur. Şekil 4'de görüldüğü gibi katkısız PET numunesi ( $65,5\text{ MPa}$ ) en yüksek eğme mukavemeti

değerine sahipken bu katkı oranı artmasıyla malzemenin dayanımı ciddi oranda azalmıştır.



**Şekil 4.** Üç nokta eğme mukavemetinin PET/Mermer oranına göre değişimi (Variation of three point strenght according to PET/marble (w/w))

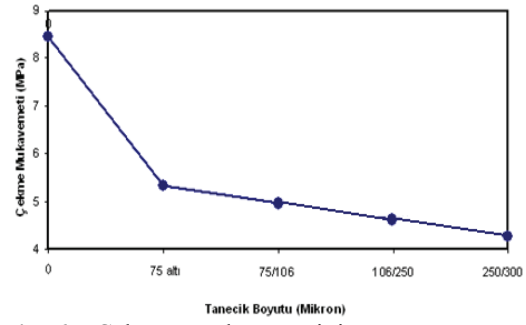
Elde edilen kompozit malzeme üzerine tanecik boyutunun etkisini incelemek amacıyla % 10 luk dolgu maddesi oranında yapılan farklı boyutlardaki dolgu maddelerinin sonuçları incelendiğinde en küçük tanecik boyutuna sahip (75<sup>+</sup>,elek altı) olan numune en yüksek üç nokta eğme mukavemeti değerine (36 MPa) sahiptir. 300<sup>+</sup>/250<sup>-</sup> tanecik boyutuna sahip numune ise 18,23 MPa ile en düşük üç nokta eğme mukavemetine sahiptir (Şekil 5).



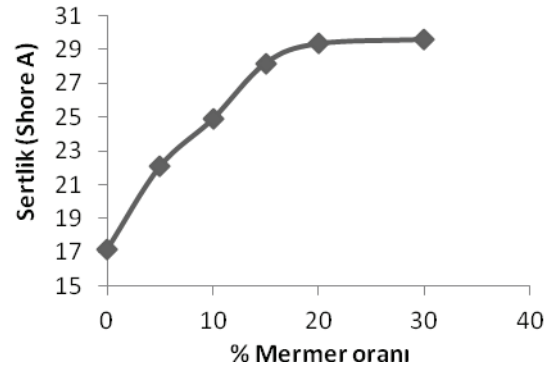
**Şekil 5.** Üç nokta eğme mukavemetinin PET/Mermer tanecik boyutuna göre değişim (Variation of tensile strenght according to PET/marble powder dimensions)

Çekme mukavemetinin % 10 mermer/PET tanecik boyutuna göre değişimi Şekil 6'da verilmiştir. En ince fraksiyona (75<sup>+</sup>, elek altı) sahip olan numunede mukavemet 5,32 MPa iken en büyük tanecik boyutuna sahip 300<sup>+</sup>/250<sup>-</sup> fraksiyonu için 4,26 MPa olarak tespit edilmiştir.

Mermer tozu oranının kompozit malzemenin sertlik özelliklerine etkisini incelemek üzere örneklere, Shore A sertlik testi uygulanmıştır. Shore A sertlik değerlerinin mermer oranına göre değişimi şekil 7'de verilmektedir. Görüldüğü gibi malzemenin sertliği, yapısındaki mermer oranı ile orantılı şekilde artmıştır. Mermer oranının %30 olduğu numunenin ortalama sertliği Shore A cinsinden en yüksek 29,6 iken katkısız PET en düşük 17,2 sertlik değerine sahiptir.

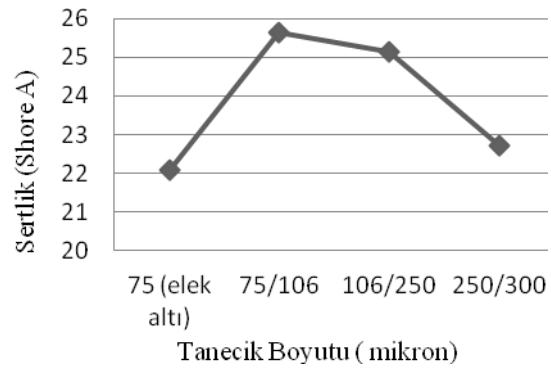


**Şekil 6.** Çekme mukavemetinin mermer tanecik boyutuna göre değişimi (Variation of tensile strenght according to marble powder dimensions)



**Şekil 7.** Sertliğin Shore A cinsinden PET/mermer tozu oranına göre değişimi (Variation of Shore A hardness according to PET/Marble powder)

Mermer tanecik boyutunun kompozit malzemenin sertlik özelliklerine etkisini incelemek üzere Shore A sertlik testi uygulanmıştır. Shore A sertlik değerlerinin mermer tanecik boyutuna göre değişimi şekil 8'de verilmektedir. Farklı mermer fraksiyonlarına sahip numunelerin sertlik değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Dolayısıyla malzemenin sertliğinin tanecik boyutundan etkilenmediği söylenebilir.



**Şekil 8.** Sertliğin Shore A cinsinden mermer boyutuna göre değişimi (Variation of Shore A hardness according to marble powder)

#### 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, mermer tozu ve PET atıkların doğaya salınması yerine değerlendirilmesinden ortaya çıkan çevresel faydalar yanında atıkların ekonomik olarak değerlendirilmesi ve ulusal ekonomi için katkı sağlaması amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra mermer tozunun düşük maliyeti ve yüksek mekanik özelliklerini PET 'in özellikleri ile birleştirerek daha yüksek özelliklere sahip ancak daha düşük maliyetli yeni bir malzeme üretilmiştir.

Mermer partikül boyutunun mekanik özelliklere olan etkisi incelendiğinde; 75<sup>+</sup> (elek altı) fraksiyonunda en az mukavemet düşmesi gözlenmiştir. Buradan, kompozit malzemenin mekanik özelliklerindeki azalmayı minimum seviye ulaştırmak için takviye elemanı olan mermer tozunun çok ince bir fraksiyon (75 mikronun altında) ve homojen şekilde matris içerisine katılması gerektiği sonucuna varılır.

Kompozit malzemenin yapısındaki mermer oranının artmasıyla, Shore A cinsinden sertlik değerleri de artmıştır. En düşük sertlik değeri katkısız PET örneği için 17,2 iken mermer oranının ağırlıkça %30 olduğu örnekte 29,6'a yükselmiştir. Ancak partikül boyutunun artmasıyla sertlik değerlerinin etkilenmediği gözlenmiştir.

Üç nokta eğme test sonuçlarında; malzemenin yapısındaki mermer tanecik boyutu arttıkça, üç nokta eğme mukavemeti azalmıştır. En küçük tanecik boyutuna sahip (75<sup>+</sup>, elek altı) olan numunenin üç nokta eğme mukavemeti değeri 36 MPa iken 300<sup>+</sup>/250<sup>+</sup> tanecik boyutuna sahip numunenin 18,23 MPa a düşmektedir. Benzer şekilde malzemenin yapısındaki mermer oranı arttıkça, üç nokta eğme mukavemeti azalmıştır. Katkısız PET numunesi için 65,5 MPa iken, %30 mermer oranı içeren örnek için 25,2 MPa'a düşmüştür.

Kompozit örneklerinin çekme mukavemeti test sonuçlarında; mermer partikül boyutunun artmasıyla, çekme mukavemetinde az da olsa düşüş gözlenmiştir. Ancak kompozit malzemenin yapısındaki mermer tozu oranının artmasıyla çekme mukavemetinde ilk başta ciddi azalma meydana gelmektedir ve daha sonra bu azalmanın çok fazla düşmediği gözlemlenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Pehlivan, E., Ünal, S., Tunçsiper, B., 2004. "Plastik Ambalaj Malzemelerinin Hayatımızdaki Yeri ve Bunların geri kazanılması ve Azaltımında Çağdaş Yöntemler". **Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Sempozyumu**, Mersin, 114-128, 2004.

2. Gavela, S., Sarakosta C., Nydriotis, C., Kaselouri-Rigopoulou, V., Koliass, S., Tarantılı, P. A., Magoulas, C., Tassios, D., Andreopoulos, A., "A Study of Concretes Containing Thermoplastic Wastes as Aggregates." **Conference on the Use of Recycled Materials in Building and Structures**, Barcelona, Spain, 2004.
3. Başpınar, M.S., Demir, D., Görhan, G. ve Kahraman, E., 2008, "Mermer Tozu Ve Atıklarının Kullanım Alanlarının Araştırılması", **Türkiye VI. Mermer ve Doğaltaş Sempozyumu**, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, 327-334, Afyon, 2008.
4. Borsellino, C., Calabrese L. Bella, G. Di, "Effects of powder concentration and type of resin on the performance of marble composite structures", **Construction and Building Materials**, 1915-1921, 2009.
5. Tawfik, M. E., Eskander S. B., "Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly(ethylene terephthalate)" **Journal of Elastomers And Plastics** Atomic Energy Authority Vol. 38, 65-79, Egypt, 2006.
6. Gürü, M., S. Tekeli, E. Akın, "Manufacturing of Polymer Matrix Composite Material Using Marble Powder and Fly Ash", **J. Key Engineering Materials**, Vols.336-338, 1353-1356, 2007.
7. Martinez M. V. Sánchez V. P., Martinez J. Z. M. M., "Improvement in mechanical and structural integrity of natural stone by applying unsaturated polyester resin-nanosilica hybrid thin coating", **European Polymer Journal**, Volume 44, Issue 10, 3146-3155, October 2008.
8. Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., "Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning Calorimetry", **Thermochemica Acta**, 404 (1-2), 193-205, 2003.
9. Güçlü, G., Kasgöz, A., Özbudak, S., Özgümüş, S., Orbay, M., "Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Wastes in Xylene", **J. Appl. Polym. Sci.**, 69, 2311-2319, 1998.
10. Güçlü, G., Yalçınyuva, T., Özgümüş, S., Orbay, M., "Simultaneous Glycolysis and Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate and Characterization of Products by Differential Scanning", **Polymer**, 44, 7609-7616, 2003.
11. Lu, M., Kim, S., "Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET:Preparation and Curing Behaviour", **J. Appl. Polym. Sci.**, 80, 1052-1057, 2001.
12. Farahat, M.S., Abdel-Azım, A.A., Abdel-Raouf, M.E., "Modified Unsaturated Polyester Resins Synthesized from Poly(ethylene terephthalate) Waste", **Macromol. Mater. Eng.** 283, 1-6, 2000.

