KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(HEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN) (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİT ENDÜSTRİYEL LİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Hümeyra ŞİRİN

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(HEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN) (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİT ENDÜSTRİYEL LİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Hümeyra ŞİRİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 2 Ocak 2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 16 Ocak 2012

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
(.....)

Üye
Yard. Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
(.....)

Üye
Doç. Dr. Tunçer YALÇINYUVA
(.....)

KOCAELİ, 2012

TEŞEKKÜR

İki senelik yüksek lisans programım süresince üstün tecrübesiyle bizleri yöneten, çalışmalarımda yardımını ve desteğini her zaman sağlayan saygı değer hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç` a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 00420.STZ.2009-2 kod numaralı Santez projesi ile Sanayi Bakanlığı tarafından desteklenmiştir. Projedeki ortağımız Kordsa Global A.Ş.' ye ve tüm Arge personeline teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Dr. Sezen Gürdağ' a teşekkür ederim.

Bölüm hocalarımıza ve bölümümüz araştırma görevlilerine verdikleri destek ve gösterdikleri anlayış için teşekkür ederim.

Bana her zaman şefkatiyle yanımda olduğunu hissettiren ve her an yanında huzur buldugum sevgili annem Mualla Şirin`e ve babam Sabahattin Şirine bana her turlu desteği sağladıklarından dolayı teşekkür ederim.

Bu süre zarfında labaratuarı beraber paylaştığım ve gerçekten çok samimi dostluklar edindiğim dostlarım öncelikle proje arkadaşım Dilek Turan`a ve tabii ki Şebnem Kemaloğlu Doğan` a ve Nevin Gamze Karslı Yılmaz` a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Grubumuza sonradan katılan Sibel Yıldız ve Serkan Karagöz' e teşekkür ederim.

Zor günlerimde her zamanda yanımda olan ve sabırla beni dinleyen Ensar Çelik' e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR…… i
İÇİNDEKİLER…… ii
ŞEKİLLER DİZİNİ…… iv
TABLOLAR DİZİNİ…….. vii
SİMGELER……. viii
ÖZET……... ix
ABSTRACT…… x
1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI…….. 1
2. NUMUNE ÜRETİMİNDE KULLANILAN TEKNİKLER…….. 10
2.1. Ekstrüzyon…… 10
2.1.1. Çift vidalı ekstrüderler……... 11
2.2. Enjeksiyonlu Kalıplama…… 13
2.3. Lif Çekme ve Yönlendirme…….. 14
2.3.1. Eriyikten çekme……. 15
2.4. Karakterizasyon Metotları…… 16
2.4.1. Termo gravimetrik analiz (TGA)…….. 16
2.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)……... 18
2.4.3. İçsel (İntrinsik) viskozite (IV)……... 19
2.4.4. Çekme testi…… 21
2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)……... 24
2.4.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)…….. 25
2.4.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)……. 27
2.4.8. Çift kırılım indisi (Birefringence)…….. 29
3. MALZEMELER VE YÖNTEM……. 30
3.1. Malzemeler……... 30
3.1.1. Poli(etilen teraftalat) (PET)……... 30
3.1.2. Poli(hegzametilen adipamit) (Ny 6,6)……... 31
3.1.3. Poli(hedral oligomerik silseskuokzan) (POSS)……. 33
3.2. Yöntem……. 38
3.2.1. Numunelerin üretimi…….. 38
3.2.1.1. Deneysel tasarım……. 38
3.2.1.2. Nanokompozitlerin hazırlanması…… 39
3.2.1.3. Enjeksiyonlu kalıplama…….. 40
3.2.1.4. Lif çekme (spinning)…….. 41
3.2.1.5. Lif yönlendirme (orientation)……. 42
3.2.2. Karakterizasyon……. 43
3.2.2.1. Termo gravimetrik analiz……... 43
3.2.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri…… 43
3.2.2.3. İçsel viskozite……. 44
3.2.2.4. Çekme testi……. 45
3.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu…… 45

3.2.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu……... 46
3.2.2.7. Optik mikroskop ile çap ölçümü……. 46
3.2.2.8. Termal kısalma……... 46
3.2.2.9. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi…….. 47
3.2.2.10. Polarize optik mikroskop ile çift kırılım indisi ölçümü…… 47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…… 48
4.1. POSS' ların DSC İle Karakterizasyonu…… 48
4.2. PET/POSS ve Ny 6,6/POSS Kompozitlerinin Karakterizasyonu……. 49
4.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri……... 49
4.2.2. Termo gravimetrik analiz…….. 51
4.2.3. İçsel ve relatif viskozite……. 54
4.2.4. Çekme testi…… 55
4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu……... 57
4.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu…….. 59
4.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi……. 61
4.3. PET/POSS ve Ny 6,6/POSS Kompozit Liflerin Karakterizasyonu…..... 66
4.3.1. Optik mikroskop ile görüntü analizi…….. 66
4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri……... 70
4.3.3. Çekme testi…… 74
4.3.4. Termal kısalma…….. 85
4.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi……. 87
4.3.6. Çift kırılım indisi……... 92
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER…….. 94
KAYNAKLAR…… 99
EKLER…… 107
ÖZGEÇMİŞ……. 112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Ekstrüder ve kısımları……. 10
Şekil 2.2: Bir ektrüderde vida geometrisi…… 11
Şekil 2.3: Vidaların dönme yönünün eriyik üzerine uygulanan basınca ve eriyiğin vida üzerine ilerleme yönünde etkisi…….. 12
Şekil 2.4: Laboratuar tipi ekstrüderin çalışma prensibi……... 13
Şekil 2.5: Enjeksiyon cihazının kısımları…… 14
Şekil 2.6: Eriyikten çekme prosesi…….. 16
Şekil 2.7: TGA cihazının fırın bölümü…… 17
Şekil 2.8: Örnek bir TGA termogramı……. 18
Şekil 2.9: DSC cihazının çalışma şeması……... 19
Şekil 2.10: DSC termogramından elde edilen termal geçişler……. 19
Şekil 2.11: Çekme testi cihazı……. 22
Şekil 2.12: Gerilim-gerinim eğrisi……... 23
Şekil 2.13: SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi……... 24
Şekil 2.14: TEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi…….. 26
Şekil 2.15: Klasik bir FTIR spektrumu…… 28
Şekil 2.16: FTIR cihazının çalışma prensibi…… 28
Şekil 2.17: Lif üzerindeki temel kırılma indisleri…… 29
Şekil 3.1: PET' in sentez reaksiyonu……... 30
Şekil 3.2: Ny 6,6' nın sentez reaksiyonu……. 32
Şekil 3.3: Farklı silseskuokzan yapıları……... 34
Şekil 3.4: POSS molekülünün kimyasal yapısı……... 35
Şekil 3.5: POSS' un sentez reaksiyonu…… 35
Şekil 3.6: Çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarileri……. 36
Şekil 3.7: DSM Xplore 15 cc Micro-compounder marka aynı yöne dönen çift vidalı dik yönlü mini ekstrüder……. 40
Şekil 3.8: DSM Xplore 12 cc Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı……... 41
Şekil 3.9: Lif çekme ünitesi……. 42
Şekil 3.10: Lif yönlendirme ünitesi……. 42
Şekil 3.11: Çalışmada kullanılan TGA cihazı……. 43
Şekil 3.12: Mettler Toledo marka DSC 1 Star System model DSC cihazı…….. 44
Şekil 3.13: DSC cihazı ile uygulanan analiz prosedürü…….. 44
Şekil 3.14: Termal kısalma test cihazı……. 46
Şekil 3.15: FT-IR Spektrometresi…… 47
Şekil 4.1: Kullanılan POSS parçacıklarının DSC termogramı…… 49
Şekil 4.2: PET kompozitlerinin TGA sonucu…….. 52
Şekil 4.3: Ny 6,6 kompozitlerinin TGA sonucu…….. 53
Şekil 4.4: PET kompozitlerinin elastik modül değerleri……. 56
Şekil 4.5: Ny 6,6 kompozitlerinin elastik modül değerleri…….. 56

Şekil 4.6: PET/%1 POSS kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri a) APOSS/PET (x100) b) APOSS/PET (x4000) c) APOSS/PET (x15000) d) GPOSS/PET (x100) e) GPOSS/PET (x4000) f) TPOSS/PET (x100) g) TPOSS/PET (x4000)……... 58
Şekil 4.7: Ny 6,6/% 1 POSS kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri a) APOSS/Ny 6,6 (x100) b) APOSS/Ny 6,6 (x4000) c) GPOSS/Ny 6,6 (x100) d) GPOSS/Ny 6,6 (x4000) e) TPOSS/Ny 6,6 (x100) f) TPOSS/Ny 6,6 (x4000)……... 59
Şekil 4.8: PET/% 1 POSS kompozitlerinin TEM fotoğrafları a) APOSS/PET (0,2 μm) b) APOSS/PET (100 nm) c) GPOSS/PET (0,2 μm) d) GPOSS/PET (100 nm) e) TPOSS/PET (0,2 μm) f) TPOSS/PET (100 nm)……. 60
Şekil 4.9: POSS partiküllerine ait karakteristik piklerin oluşmasına neden olan yapılar……. 61
Şekil 4.10: APOSS, PET ve APOSS-PET kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması……. 62
Şekil 4.11: GPOSS, PET ve GPOSS-PET kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması……. 63
Şekil 4.12: TPOSS, PET ve TPOSS-PET kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması……. 64
Şekil 4.13: APOSS, Ny 6,6 ve APOSS-Ny 6,6 kompozitinin FTIR spekturumlarının karşılaştırılması……. 64
Şekil 4.14: GPOSS, Ny 6,6 ve GPOSS-Ny 6,6 kompozitinin FTIR spekturumlarının karşılaştırılması……. 65
Şekil 4.15: TPOSS, Ny 6,6 ve TPOSS-Ny 6,6 kompozitinin FTIR spekturumlarının karşılaştırılması…….. 66
Şekil 4.16: PET/% 1 POSS kompozit liflerinin optik mikroskop görüntüleri a) APOSS/PET b) GPOSS/PET c) TPOSS/PET…… 67
Şekil 4.17: Ny 6,6/% 1 POSS kompozit liflerinin optik mikroskop görüntüleri a) APOSS/Ny 6,6 b) GPOSS/Ny 6,6 c) TPOSS/Ny 6,6……... 67
Şekil 4.18: PET için çekme hızıyla çap değişimi…… 68
Şekil 4.19: Ny 6,6 için çekme hızıyla çap değişimi…… 68
Şekil 4.20: Çekilmiş PET kompozit liflerde kompozisyon ile çap değişimi... 69
Şekil 4.21: Çekilmiş Ny 6,6 kompozit liflerde kompozisyon ile çap değişimi……. 69
Şekil 4.22: Çekilmiş ve yönlendirilmiş PET kompozit liflerinin çap dağılımı... 70
Şekil 4.23: APOSS/PET kompozit liflerinin elastik modül değerleri…… 75
Şekil 4.24: GPOSS/PET kompozit liflerinin elastik modül değerleri…… 76
Şekil 4.25: TPOSS/PET kompozit liflerinin elastik modül değerleri…… 76
Şekil 4.26: APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin elastik modül değerleri…… 77
Şekil 4.27: GPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin elastik modül değerleri…… 77
Şekil 4.28: TPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin lastik modül değerleri…… 78
Şekil 4.29: APOSS/PET kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri……... 78
Şekil 4.30: GPOSS/PET kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri……... 79
Şekil 4.31: TPOSS/PET kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri……... 79
Şekil 4.32: APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri….. 80
Şekil 4.33: GPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri….. 80
Şekil 4.34: TPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri….. 81

Şekil 4.35: APOSS/PET kompozit liflerinin % uzama değerleri…….. 82
Şekil 4.36: GPOSS/PET kompozit liflerinin % uzama değerleri……... 82
Şekil 4.37: TPOSS/PET kompozit liflerinin % uzama değerleri……... 83
Şekil 4.38: APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin % uzama değerleri……... 84
Şekil 4.39: GPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin % uzama değerleri……... 84
Şekil 4.40: TPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin % uzama değerleri……... 85
Şekil 4.41: POSS/PET kompozit liflerinin termal kısalma değerleri…….. 86
Şekil 4.42: PET' in trans ve gauche konformasyonları……... 87
Şekil 4.43: Ny 6,6' nın trans ve gauche konformasyonları……. 89
Şekil 4.44: POSS/PET kompozit liflerinin çift kırılma indis değerleri……... 93

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1: Nano parçacık türleri, şekilleri ve boyutları……... 3
Tablo 3.1: PET' in özellikleri…….. 31
Tablo 3.2: Ny 6,6' nın özellikleri…… 33
Tablo 3.3: POSS türleri ve kimyasal yapıları…….. 37
Tablo 3.4: POSS takviyeli PET ve Ny 6,6 kompozitlerin bileşimi……. 38
Tablo 3.5: POSS takviyeli PET ve Ny 6,6 kompozit liflerin bileşimi……. 39
Tablo 4.1: PET/POSS kompozitlerinin ikinci ısıtma basamağından elde edilen termal geçişler……... 51
Tablo 4.2: Ny 6,6/POSS kompozitlerinin ikinci ısıtma basamağından elde edilen termal geçişler…….. 51
Tablo 4.3: POSS türleriyle hazırlanan kompozitlerin TGA sonuçları……. 53
Tablo 4.4: PET/POSS kompozitlerinin IV değerleri……... 54
Tablo 4.5: Ny 6,6/POSS kompozitlerinin relatif viskozite değerleri……... 55
Tablo 4.6: Saf PET ve POSS-PET kompozit liflerinin termal özellikleri…..... 72
Tablo 4.7: Saf Ny 6,6 ve Ny 6,6/POSS kompozit liflerinin termal özellikleri……... 74
Tablo 4.8: Saf PET ve POSS-PET kompozit liflerinin % kristalinite değerleri……. 88
Tablo 4.9: Saf Ny 6,6 ve POSS- Ny 6,6 kompozit liflerinin % kristalinite değerleri……. 90
Tablo 4.10: Saf PET ve POSS- PET kompozit liflerinin % oryantasyon ve amorf oryantasyon değerleri……. 92
Tablo 5.1: Lastik takviye malzemesi olarak kullanılabilecek yüksek performanslı yeni endüstriyel liflerinin geliştirilmesinde uygulanan temel yaklaşımlar…… 97

SİMGELER

A : Absorbans miktarı
dk : Dakika
dl : Desilitre
E : Elastik modülü
f : Oryantasyon
g : Gram
T_{cc} : Soğuk kristallenme sıcaklığı
T_m : Erime sıcaklığı
T_{mc} : Eriyikten kristallenme sıcaklığı
X_c : Kristalinite miktarı
φ_c : FTIR ile elde edilen kristalinite miktarı
ΔH_c : Kristallenme entalpisi
ΔH_m: Erime entalpisi

POLİ(HEDRAL OLİGOMERİK SİLSESKUOKZAN) (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİT ENDÜSTRİYEL LİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hümeyra ŞİRİN

Anahtar Kelimeler: Endüstriyel lif, Nanokompozit, Poli(hedral oligomerik silseskuokzan), POSS, PET, Poliamit 6,6, Mekanik Özellikler.

Özet: Bu çalışmanın amacı, bir lastik takviye malzemesi olan kord bezinin üretiminde kullanılan poli(etilen teraftalat) (PET) ve poliamit 6,6 (Ny 6,6) endüstriyel elyafların mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının poli(hedral oligomerik silseskuokzan) (POSS) nanoparçacıklar ile geliştirilmesidir. Bu amaçla hem PET hem de Ny 6,6 ile uyumlu olması beklenen üç farklı kimyasal fonksiyonelliğe sahip (epoksi, amin ve trisilanol) POSS türü belirlenmiştir. Çalışmada farklı yükleme oranlarında PET/POSS ve Ny 6,6/POSS kompozitleri eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanmış, eiyikten monofilamet elyaf çekme tekniği ile elyaf haline getirilmişlerdir. Bu kompozit elyafların mekanik, termal ve morfolojik özellikleri POSS yükleme oranı, POSS türü ve matris türünün fonksiyonu olarak incelenmiştir. Mekanik testler POSS ilavesi ile elastik modül ve kopma dayanımının arttığını göstermiştir. Her bir POSS türü için farklı yükleme oranlarında en iyi özellikler elde edilmiştir. Lif işleminin ardından uygulanan 10 faktör yönlendirme aşamasının mekanik özellikleri etkileyen başlıca etken olduğu görülmüştür. Trisilanol fonksiyonlu POSS ile hazırlanmış PET kompozit elyaflarının yönlendirme sonrası elastik modülü saf PET'e göre %500 oranında artmıştır. Yönlendirme ile hem saf hem de nanokompozit elyafların %-kristalinite değerleri artmaktadır. Tüm elyaflar içinde % 1' lik trisilanol fonksiyonlu POSS ile hazırlanmış PET kompozit elyafların en yüksek boyutsal kararlılık ve mekanik özelliklere sahip olduğu tesbit edilmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLY(HEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE) (POSS) BASED NANOCOMPOSITE INDUSTRIAL FIBERS

Hümeyra ŞİRİN

Key Words: Industrial fibers, Nanocomposite, Poly(hedral oligomeric silsesquioxane), POSS, PET, Polyamide 6,6, Mechanical properties.

Abstract: The aim of this study is to improve the mechanical properties and dimensional stability of poly(ethylene terephthalate) (PET) and polyamide 6,6 (Ny 6,6) fibers used in tire cord manufacturing by incorporating poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS) nanoparticles. Three different POSS types including epoxy, amine or trisilanol functional groups that are expected to interact with PET or Ny 6,6 were selected. PET/POSS and Ny 6,6/POSS nanocomposite fibers with different amount of POSS were prepared by melt compounding and subsequent monofilament fiber spinning processes. The mechanical, thermal and morphological properties of the nanocomposite fibers were investigated as a function of POSS type and loading level. Mechanical tests showed an increased elastic modulus and strength at break by the addition of POSS nanoparticles. Maximum properties were obtained at different loading levels for each kind of POSS. It was observed that the 10-factor fiber drawing was the major step affecting the mechanical properties. The elastic modulus of trisilanol-POSS/PET nanocomposite fibers increased 5 times after drawing with respect to neat PET fiber. Drawing also improved the %-crystallinity of neat fibers and nanocomposite fibers. It was found that 1% trisilanol-POSS/PET nanocomposite fiber had the highest mechanical property and dimensional stability among the others.

1. GİRİŞ

Lifler, makroskopik seviyede homojen yapıda, uzunluk/çap oranları en az 100 olan malzeme formudurlar. Bir malzemenin elyaf formuna sokulabilmesi için gerekli olan en önemli koşul ise çekilebilme ve yönlenebilme yeteneğidir [1].

Lifler kendi içlerinde doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere üç gruba ayrılır. Global pazardaki sentetik elyaf üretimine bakıldığında poliolefin, akrilik, poli(vinil alkol), alifatik poliamit (Naylon 6, Naylon 6,6, Naylon 11), polyester (poli(etilen) teraftalat), selüloz asetat elyaflar öne çıkmaktadır. Sentetik liflerin doğal liflere göre üstün yönleri şunlardır:

i. Daha yüksek işleme hızları, daha az atık ve daha geniş dokuma olanakları sağlayan yüksek elyaf mukavemeti ve tekdüzelik (üniformluk)

ii. Daha iyi termal kararlılık [1,2]

Günümüzde hala artan ihtiyaçlar karşısında sentetik lifler, farklı tekniklerle modifiye edilmektedirler. Bahsedilen bu modifiye lifler tekstil, endüstri gibi her uygulama alanı için farklı modifikasyon yöntemlerine tabi tutulurlar:

a) Fiziksel modifikasyon: Elyaf üretiminin çekme (spinning) aşamasında kullanılan bu yöntem kimyasal yapısında değişiklik olmaksızın elyafın dış yüzeyinin, kesit şeklinin veya çok moleküllü (supramolecular) yapısının değiştirilmesi işlemidir.

b) Kimyasal modifikasyon: Çekme işleminden hemen önce, işleme sırasında kopolimerizasyon veya yeni fonksiyonel grupların ve polimer ile reaksiyona

girebilen katkıların eklenmesi ile polimerin kimyasal yapısının değiştirilmesi işlemidir.

c) Yüzey modifikasyonu: Elyafların iç katmanlarını çok az etkileyen fiziksel veya kimyasal yüzey işlemidir. Bu yöntem teknik olarak zor olmakla birlikte ekonomik ve çevresel olarak çok elverişli olmadığı için sadece elyaf üretiminin son aşamasında kullanılır.

d) Kompozit yöntemi ile modifikasyon: Genellikle eğirme işleminden önce polimer ile uyumlu ve iyi dağılabilen katkı maddelerinin polimer eriyiğine veya çözeltisine eklenmesi işlemidir. Kompozit elyafların kararlı yapıda olabilmeleri için eriyikten çekme (melt spinning) işleminde katkıların matris içinde topaklanmadan yüksek dağılıma sahip olmaları gerekir. Bu kararlılığın sağlanması için de bir elyafın içindeki ortalama partikül boyutu 0,5 - 0,6 μm değerinden yüksek olmamalıdır [1].

Farklı malzemelerin çeşitli özeliklerinin bir araya getirilebilmesi prensibine dayanan kompozit malzemelere talep gün geçtikçe artmaktadır [3]. Çeşitli uygulamalardaki ihtiyaçlar, özellikle organik/inorganik kompozitlerin geliştirilmesine hız katmıştır. Bu doğrultuda geliştirilen polimer nanokompozitler kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olarak kabul edilmektedirler. Polimer nanokompozitler bileşenlerin en az birinin boyutunun 100 nm' den daha küçük olduğu nano ölçekli kompozit malzemelerdir [4,5].

Nano parçacıklar halen polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılan yüksek potansiyele sahip katkı malzemeleridir. Spesifik yüzey alanları 1000 m^2 / g değerinden daha fazla olan bu partiküller, nano metrik boyut ve benzersiz özellikleri sayesinde doğa ve mühendislik bilimleri alanlarında yoğun araştırmalara sebep olmaktadırlar [3]. Nano parçacıkların en önemli avantajı malzemeye sağladıkları iyileşmelerin düşük hacim fraksiyonların da bile elde ediliyor olmasıdır. Bunun yanı sıra partiküllerin geometrik şekilleri ve boyutları

kompozit özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [5]. Tablo 1.1' de tipik nanoparçacık türleri ve boyutları verilmektedir.

Tablo 1.1: Nano parçacık türleri, şekilleri ve boyutları [6]

Malzeme	Şekil	Boyut
Silika parçacıkları	Küresel	Çap: 30 – 150 nm
Selüloz viskırlar*	Rijid çubuklar	Çap: 15 nm; uzunluk: 1 μm
Karbon nanotüpler	Esnek tüpler	Çap: 30 nm; uzunluk: 10 – 50 μm
Tabakalı silikatlar	Diskler	Çap: 50 – 500 nm; kalınlık: 1 nm

*Viskır; iğnecik (whisker): Tek kristal halinde ve çok ince lifler halindeki parçacıklar.

Nanokompozitler yerinde (in-situ) polimerizasyon, eriyik harmanlama (melt-compounding), sol-gel ve çözücü içerisinde araya sokma (solvent intercalation) gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedirler [7,8]. Bu yöntemlerden eriyik harmanlama yöntemi nanokompozit üretimi için endüstride kullanılan en cazip yöntemdir. Genel olarak bu yöntem, yüksek sıcaklıkta eritilen polimere eklenen katkı maddelerinin kayma (shear) kuvveti altında karıştırılması temeline dayanır. Günümüzde bu teknik çevre dostu oluşu, solvent kullanımı gerektirmediği, basit ve ekonomik uygulanabilirliğe sahip olduğundan birçok alanda kullanılmaktadır [5].

Kompozit teknolojisi kullanılarak sentetik liflerin düşük termal kararlılığı ve düşük dayanımı geliştirilebilmektedir. Bu amaçla son dönemde yapılan çalışmalar, özellikle nano parçacıklara dayalı kompozit polimer sistemleri üzerine yoğunlaşmaktadır [3].

Konuyla ilgili literatürde, özellikle organokil ve polyhedral oligomerik silseskuoksan (POSS) nanoparçacıklarını içeren polimer nanokompozit esaslı elyaf üretimi ve karakterizasyonu konularına rastlanmaktadır. Kikutani ve diğ. yaptıkları çalışmada eriyikten çekme yöntemini kullanarak poliamit 6/organokil hibrit elyafları üretmişler ve farklı germe (take-up) hızlarında organokilin elyaf özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, tüm germe (take-up) hızlarında kompozit elyafların saf poliamit 6 elyafa nazaran daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu,

düşük germe (take-up) hızlarında ise kompozit elyafların çift kırılım (birefringence) değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra üretilen kompozit elyafların elastisite modülü (Young's modulus) ve tenasitelerinin iyileştiği görülmüştür [9].

Diğer bir çalışmada, yüksek hızlı eriyikten çekme (high-speed melt spinning) yöntemi ile organokil ve trisilanol isobütil-POSS kullanılarak yüksek moleküllü poli(etilen teraftalat) (PET) nanokompozit elyafları hazırlanmıştır. Kullanılan nano parçacık türlerinin elyaf özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan karakterizasyon sonucunda, organokilin POSS parçacığına nazaran çekirdeklenme etkisinin (nucleation effect) bulunmasına rağmen çekme işlemi boyunca PET' in kristalizasyonunu yavaşlattığı görülmüştür. Bununla birlikte POSS parçacığının kristalizayonu iyileştirdiğini görmüşlerdir. Mekanik özellikler kıyaslandığında, organokil içeren kompozit elyafların POSS içeren kompozit elyaflara oranla daha düşük modül ve daha yüksek kopma uzamasına sahip oldukları görülmüştür. Sonuç olarak POSS parçacıkları saf PET elyaflarının mekanik özelliklerini az miktarda iyileştirmiştir [10].

Schiraldi ve diğ. yine eriyikten çekme yöntemi ile farklı fonksiyonel gruplara sahip üç farklı POSS nano parçacığı ile PET kompozit lifler üretmişlerdir. Reaktif olmayan POSS parçacığı ile hazırlanan kompozit elyafın çekme modülü ve çekme dayanımı değerlerinde kayda değer bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozit liflerdeki POSS konsantrasyonu arttıkça kopma uzamalarının düştüğü görülmüştür. Morfolojilerine bakıldığında ise, her üç POSS/PET kompozit sisteminde herhangi bir faz ayrımı görülmemiştir. Bununla birlikte nanokompozit liflerin yüksek sıcaklık modül değerlerinin parçacık ve polimer arasındaki uyum nedeniyle farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır. Çalışmada, mekanik özelliklerin yanı sıra termal kararlılık da incelenmiştir. Saf PET elyafı ile kıyaslandığında her üç kompozit elyafın termal kararlılıklarında değişiklik gözlemlenmemiştir. Deneyler kompozit liflerin bozunmaya başladığı sıcaklık değerlerinde saf elyafa göre artış olduğunu göstermektedir [11].

Bir diğer çalışmada, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde gerçekleştirilen yönlendirme (drawing) işleminin ardından PET - kil nanokompozit lifler içindeki nanokilin özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Maksimum moleküler oryantasyonun gerçekleştiği parçacık yükleme oranında kompozit liflerin elastisite modülü ve tenasite değerlerinin de maksimuma çıktığı görülmüştür. Böylece PET zincirinin molekül oryantasyonunun mekanik özelliklerin gelişimine etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Kompozit liflerin morfolojileri incelendiğinde, nanokillerin PET matrisinde tabakalar (intercalate) halinde dağıldığı bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda büyük kil aglomeratlarının bulunduğu görülmüştür. Elyaf çekme eksenine dik oluşan bu aglomeratlar, etkili oryantasyonu engelleyerek mekanik test boyunca elyafta kırılma ve kavitasyon oluşumunu tetikleyecek gerilim yoğunlaştırıcılar (stres concentractor) gibi davranmışlardır. Elyafların termal kısalma ölçümlerinden de nanokil varlığının amorf oryantasyon gelişimine katkıda bulunduğu görülmüştür [12].

Başka bir çalışmada, yerinde polimerizasyon (in situ polymerization) yöntemi kullanılarak organokil/PET nanokompozitleri sentezlenmiştir. Ardından sentezlenen bu kompozitler elyaf formuna getirilebilmeleri için kapiler reometre ile çekilmiş ve germe cihazında yönlendirilmişlerdir. Çalışmada yine farklı çekme oranlarının elyaf özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, tüm yükleme oranlarında killerin matris içinde tabakalar halinde dağıldığı ve bazı aglomeratların kalınlığının 50 nm' den büyük olduğu görülmüştür. Çekme oranı 1 iken kompozit liflerin termal kararlılık ve başlangıç çekme modülleri (initial tensile modulus) kil içeriğinin artışıyla artmıştır. Liflerin çekme mukavemetinin ise kritik yükleme konsantrasyonuna kadar arttığı ve bu noktadan sonra oluşan aglomeratlar sebebiyle düşüş gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte kompozit liflerin mekanik çekme özelliklerinin de çekme oranının (DR) artışıyla gelişmediği görülmüştür [13].

Butola ve diğ. ise, eriyik harmanlama yöntemi ile oktametil-POSS ve oktafenil-POSS takviyeli nanokompozit monofilamentler hazırlamışlardır. Çalışmada polimer matris olarak polipropilen seçilmiştir. Termal özellikler açısından üretilen nanokompozit elyaflar saf polimer elyafa kıyasla daha yüksek termal kararlılık

gösterirken, POSS parçacıklarının termal bozunma sıcaklığını arttırdıkları görülmüştür. Ayrıca kullanılan POSS moleküllerinin küresel yapılarından dolayı matris içinde yağlama ajanı (lubricating agent) gibi davrandıkları gözlenmiştir. Bu etki sayesinde oryantasyonda iyileşme sağlanıp germe işlemi kolaylaşırken elyaflara daha iyi çekme mukavemeti ve modül değerleri kazandırıldığı görülmüştür [14].

Baird ve diğ. ise çalışmalarında, PET nanokompozit liflerinin elastisite modülü ve tenasite değerlerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bu amaç doğrultusunda, istenilen özellikler düşük konsantrasyonda kil içeren yönlendirilmemiş nanokompozit liflerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde germe işlemine tabi tutulması ile elde edilmiştir. Çalışmada yüksek nanokil yüklemelerinde nanokompozit liflerin çekilebildiği görülmüştür. Fakat bununla birlikte elyaf içinde oluşan büyük aglomeratlar çekme testi sırasında mikro çatlakların oluşumuna sebep olarak elyafın erken kopmasına sebep olmuştur [15].

Li ve diğ. yerinde polikondenzasyon yöntemi ile organokil/PET nanokompozitlerini hazırlamışlar ve elde edilen malzemeden eriyikten çekme yöntemi kullanarak lifler üretmişlerdir. Organokilin PET matrisi içinde iyi dağıldığı yine de kil tabakalarının tamamen ayrılmadığı görülmüştür. Kil tabakalarının tamamen ayrılmamasını ise kullanılan polikondenzasyon yönteminin yetersizliğine bağlamışlardır. Organokil/PET nanokompozit liflerin mekanik özelliklerine bakıldığında, bu elyafların modül ve termal kararlıklarının, saf yönlendirilmiş PET elyafına kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca PET matrisinde ki organokil varlığı kristalizasyonu arttırmıştır. Çalışmada özellikle, üretilen PET nanokompozit liflerin lastik endüstrisinde kord uygulamalarında kullanılabilecek potansiyelde oldukları vurgulanmıştır [16].

Chang ve diğ. yerinde polikondenzasyon yöntemi ile dimetil teraftalat ve etilen glikol ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp içeren PET hibritler elde etmişlerdir. Farklı nanotüp içeriğine sahip PET hibritler eriyikten çekme yöntemi ile farklı DR' de monofilament haline getirilmişlerdir. Çok az miktarda çok duvarlı karbon nanotüp

varlığının PET kompozit liflerinin özelliklerini geliştirmek için yeterli olduğu görülmüştür. Özellikle başlangıç modül değerleri tüm yükleme oranlarında lineer bir şekilde artarken en yüksek çekme dayanımının (ultimate tensile strength) kritik bir noktaya kadar arttığı, ardından tekrar düşüş gösterdiği görülmüştür. Nanokompozit liflerin termal özelliklerinin ve iletkenliklerinin saf PET elyafına kıyasla daha iyi olduğu bulunmuştur [17].

Diğer bir çalışmada, yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılarak farklı organokil içeriği ve DR ile hazırlanan PET nanokompozit liflerin termo-mekanik özellikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Mekanik özelliklerin polimer matrisinde ki organokil içeriğine ve çekme işlemi sırasındaki DR değerlerine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan karakterizasyon işlemlerinin ardından, az miktardaki organokil varlığının PET hibrit liflerinin termal kararlılık ve çekme mekanik özelliklerini geliştirmeye yeterli geldiği bulunmuştur. Bununla birlikte DR değerinin 1' den 16' ya çıkarılmasının elyafların başlangıç modülü ve en yüksek çekme dayanımı değerlerinde düşüşe neden olduğu görülmüştür [18].

Yoon ve diğ. çalışmalarında, yerinde polimerizasyon ve eriyik harmanlama yöntemlerini kullanarak epoksi fonksiyonlu POSS takviyeli PET nanokompozit lifler hazırlamışlar, bu iki yöntemi elyaf özelliklerine göre kıyaslamışlardır. Nanokompozitlerin morfolojilerine bakıldığında, yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde faz ayrımı olmazken eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde faz ayrımının oluştuğu görülmüştür. Termal karakterizasyon sonucu ise eriyik harmanlama boyunca POSS parçacığının epoksi grubu ile PET' in hidroksil grupları arasında reaksiyon olduğunu göstermiştir. Eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozit liflerin çekme dayanımı ve modül değerleri saf PET elyafına kıyasla düşüş gösterirken, yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış elyafların daha iyi değerlere sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca yerinde polimerizasyon yöntemi sonucunda liflerin depo modülleri de artış göstermiştir [19].

Magniez ve diğ. eriyik harmanlama yöntemini kullanarak organokil, POSS ve bunların kombinasyonlarını içeren poliamit temelli iki bileşenli (binary) ve üç bileşenli (ternary) kompozit sistemleri hazırlamışlardır. Ardından eriyikten çekme yöntemi ile lifler elde edilmiş, soğuk germe işleminin (cold drawing) liflerin mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Organokil matris içinde yapraklanmış (yarı-açılmış intercalated) halde dağılırken POSS parçacıklarının matris içinde kristalin agregalar halinde dağıldığı görülmüştür. Matris ile parçacık arasında ki kimyasal uyumsuzluğun var olan bu agrega oluşumuna sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük çekme oranlarında organokil içeren liflerin çekme özelliklerinde önemli artışların olduğu bulunmuştur. POSS içeren liflerde ise matris ile olan uyumsuzluk nedeniyle çekme özelliklerinin negatif yönde etkilendiği görülmüştür [20].

Loo ve diğ. ıslak çekme yöntemi kullanarak POSS ve tek duvarlı karbon nanotüp bazlı nanokompozit lifler hazırlamışlardır. Bu çalışmanın diğerlerine göre farkı, matris olarak toksik olmayan, bakteriyostatik (bakteri oluşumunu engelleyen) ve fungistatik (mantar oluşumunu durduran) biyo uyumlu bir polimer olan kitosanın kullanılmasıdır. Kitosan sahip olduğu bu özelliklerden dolayı birçok alanda uygulamalara sahiptir. Çalışmada, hem POSS hem de karbon nanotüp parçacıklarının matris içinde iyi dağıldığı görülmüştür. Bununla orantılı olarak nanokompozit liflerin saf kitosan elyafına kıyasla kopma uzaması, çekme dayanımı, elastisite modülü ve tokluk değerlerinde iyileşme sağlanarak mükemmel mekanik performans sergiledikleri görülmüştür [21].

Bu tez çalışmasında, polyester ve poliamit esaslı endüstriyel liflerin mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının nano parçacıklar ile geliştirilmesi, günümüzde kullanılan sentetik endüstriyel elyaflara göre yüksek performanslı yeni liflerin üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, matris olarak endüstride sentetik elyaf üretiminde en çok kullanılan poli(etilen teraftalat) (PET) ve poliamit 6,6 (Naylon 6,6) polimerleri kullanılmıştır [2,22]. Matris malzemesi olarak bu polimerlerin seçiminde PET' in yüksek mekanik mukavemeti, solvent direnci ve yüksek performansı ile Ny 6,6' nın yorulma direnci, yüksek sıcaklıklarda kararlılık ve

çekilebilirlik özellikleri dikkate alınmıştır [7,23-26]. Takviye malzemesi olarak POSS kullanılmıştır. POSS' lar yapısında silikon ve oksijen atomunun yanında bir reaktif olmayan fonksiyonel grup ile en az bir reaktif fonksiyonel grup bulundururlar. POSS sahip olduğu bu reaktif grup sayesinde katıldığı polimer zinciri ile tepkimeye girme imkanına sahiptir. Bu parçacıklar polimer matrislerin mekanik, termal ve boyutsal kararlılıklarını iyileştirmek için tercih edilmektedirler [11,27-30].

Bu çalışmada, PET ve Ny 6,6 esaslı endüstriyel lifler mekanik ve termal kararlılık özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla POSS temelli nanoparçacıklar ile eriyik harmanlama tekniğiyle takviye edilmiştir. Örneklerin hazırlanmasında bu tekniğin tercih edilmesindeki en önemli sebep, mevcut elyaf uygulamalarının günümüzde eriyik temelli süreçler olmasıdır. Bunun yanı sıra, POSS oranı % 0,1 – 1 gibi oldukça düşük tutularak lif çekilebilirliğinin çok fazla etkilenmeden elyaf özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen POSS takviyeli nanokompozit liflerin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine parçacık yükleme oranı ve farklı kimyasal fonksiyonelliğe sahip üç farklı POSS türünün etkileri çeşitli testler ile incelenmiştir.

Bu çalışmanın literatürden farklı, orjinal tarafı, üç farklı fonksiyonelliğe sahip POSS türünün, sistematik bir şekilde PET ve Ny 6,6 liflerini güçlendirmek amacıyla kullanılmış olmasıdır. Bu POSS türleri amino, epoksi ve silanol fonksiyonel grupları sayesinde hem PET hem de Ny6,6'nın son grupları ile etkileşebilirler. Literatürde bu üç fonksiyonel grubun kıyaslandığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

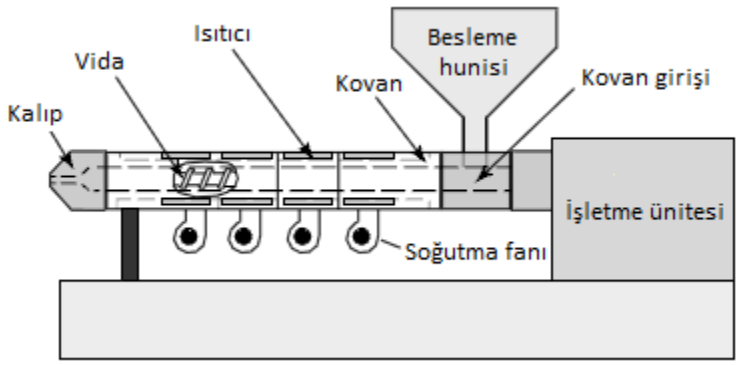
Bu tezde Bölüm 2' de numune üretimi ve kullanılan karakterizasyon metotları hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 3' te çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş aynı zamanda üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 4' te ise deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Son olarak bölüm 5' te sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

2. NUMUNE ÜRETİMİNDE KULLANILAN TEKNİKLER

Bu bölümde tez çalışması sırasında numune hazırlanmasında kullanılan teknikler tanıtılmıştır.

2.1. Ekstrüzyon

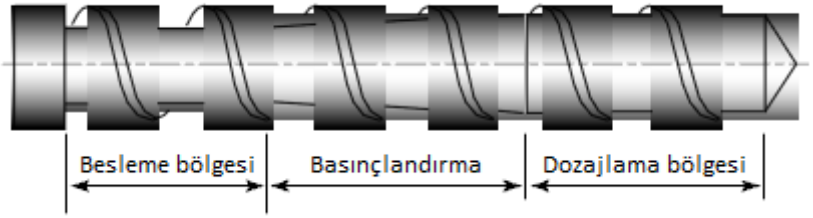
Ekstrüzyon toz veya granül halindeki termoplastik malzemelerin eriyik hale getirilip bir kalıp yardımıyla istenilen şekli verme işlemidir. Bu işlem polimerin eriyik haline geleceği ekstrüder içine boşaltılması ve istenilen şekle sahip kalıba (die) doğru itilmesinden ibarettir. Şekil 2.1' de genel hatlarıyla ekstrüder ve kısımları gösterilmektedir [31,32].



Şekil 2.1: Ekstrüder ve kısımları [32]

Bir ekstrüder temel olarak besleme hunisi, besleme hunisinin bağlı olduğu kovan, hareketli vida ve uç kısmındaki kalıptan (die) oluşur. Ekstrüzyon sürecinde polimer ve diğer malzemeler besleme hunisinden elle ya da otomatik olarak ekstrüdere beslenir. Kovana ulaşan polimer kovan boyunca bulunan elektrikli ısıtıcılar ile erirken vida aracılığıyla kalıba doğru itilir. Kalıp, üretim için istenilen profil şeklinde olabilmektedir. Ekstrüderin hareketli parçası olan vidalar katı granüllerin viskoz

eriyik haline gelirken polimeri alma, karıştırma, sıkıştırma ve hareket ettirmeleri için tasarlanmışlardır.



Şekil 2.2: Bir ektrüderde vida geometrisi [32]

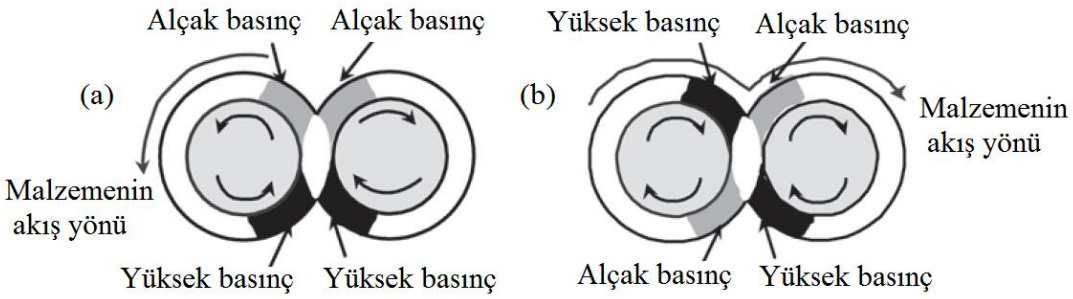
Bir ekstrüderin en önemli parçası etrafı helezon bir kat ile çevrilmiş uzun silindir yapıya sahip vidasıdır. Özel uygulamalar hariç genel amaçlı kullanılan vidalar üç farklı bölgeden oluşmaktadırlar (Şekil 2.2). Besleme bölgesi, besleme hunisinin altında polimeri alır ve erimenin başlaması için içten ısıtmalı kovana doğru iletilmesini sağlar. Basınçlandırma bölgesi, polimer beslemesini sıkıştırır ve işleme boyunca hava boşluklarını yok eder. Bu bölge polimerin eriyik haline geldiği kısımdır. Polimer eriyiğinin ekstrüderin geri kalanına iletilmesi ve kalıba doğru geçişinin sağlanması için gerekli olan basınç kuvveti dozajlama ünitesi tarafından sağlanır. Birçok endüstriyel uygulamada, katkı ve dolgu maddeleri ile polimer karışımlarının hazırlanması için farklı vida tasarımları bulunmaktadır. Tek ve çift vidalı başta olmak üzere çift vidalı ektsrüderler konveks ve iç içe geçmiş, iç içe geçmiş çift vidalı ekstrüderler de aynı ve ters yönlü olmak üzere farklı sınıflardan oluşurlar [33].

2.1.1. Çift vidalı ekstrüderler

Polimer işleme endüstrisinde en çok kullanılan makine tek vidalı ekstrüder olmasına rağmen çift vidalı ekstrüderler özellikle istenilen özelliklerde karışım hazırlamak için tek vidalı ekstrüderlere kıyasla daha çok tercih edilirler. Bu ektrüderler yaygın olarak, harmanlama, profil çekme, kabarcık giderme, eriyik fazda kimyasal reaksiyonlar için kullanılırlar. Tek ve çift vidalı ekstrüderlerde taşınım tipi farklıdır. İç içe geçen çift vidalı ekstrüderdeki taşınım pozitif yer değiştirme taşınımıdır. Çift

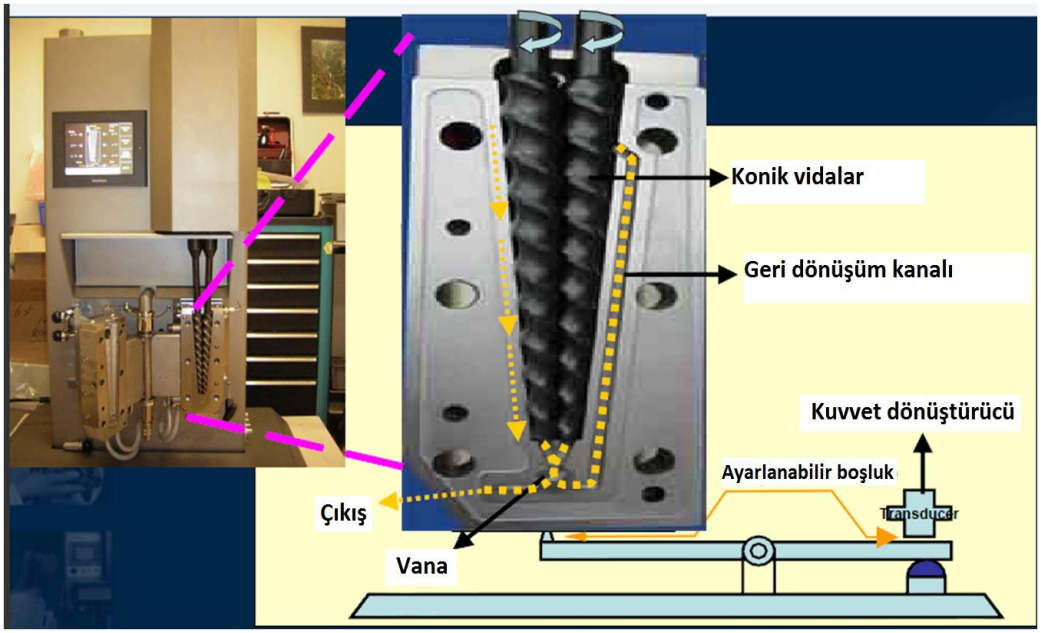
vidalı ekstrüderlerde aynı yönlü ve ters yönlü, iç içe geçmiş ve iç içe geçmemiş gibi vida tasarımları mevcuttur [34].

Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü, ilerleyen eriyiğe uygulan basıncın konumunu, kayma gerilimi miktarını, eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini ve süresini etkilemektedir. Şekil 2.3' de, eriyik malzemeye uygulanan basınçların konumlarının vidaların dönme yönü ile ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Vidaların dönme yönünün eriyik üzerine uygulanan basınca ve eriyiğin vida üzerinde ilerleme yönüne etkisi [35]

Bu çalışmada 15 ml hacimli laboratuvar tipi, yarı kesikli, aynı yönlü dönen çift vidalı, konik bir ekstrüder kullanılmıştır. Bu ekstrüder, kalıp kısmının hemen ardındaki bir vana ve geri besleme kanalı sayesinde kesikli olarak işletilebilme imkanına sahiptir. 15 ml polimer ile doldurulan ekstrüder, eriyiğin vida boyunca ilerleyip, karışmasını takiben bir geri besleme kanalı yardımıyla ekstrüder girişine geri dönmesi prensibine göre çalışır. Bu sayede karıştırma süresi boyunca eriyik oldukça uzun, sürekli bir çift vidadan geçiyormuş gibi karışır. Karışım süresi sonunda eriyik bir vana yardımıyla çıkışa doğru yönlendirilerek geri döngü yerine dışarı akması sağlanır (Şekil 2.4) [32].

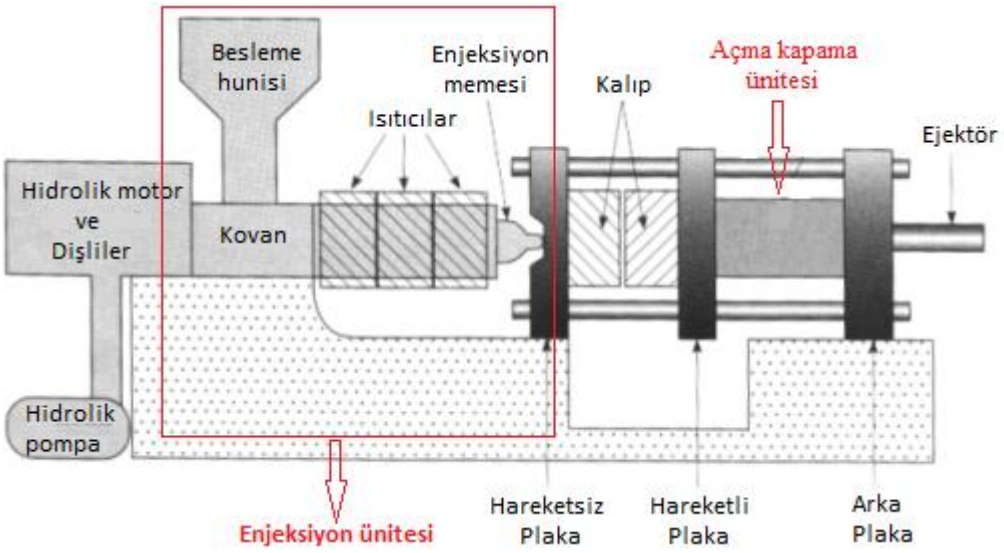


Şekil 2.4: Laboratuvar tipi ekstrüderin çalışma prensibi

2.2. Enjeksiyonlu Kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama temel olarak eritilen bir termoplastiğin yüksek basınç altında bir kalıba basılması işlemidir. Bu işlem ile istenilen şekillerde ürünler elde edilir.

Enjeksiyon cihazı, enjeksiyon ve kapatma ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşur. Enjeksiyon ünitesi, malzemenin eritildiği ve bu malzemenin kalıbın içine enjekte edildiği kısımdır. Enjeksiyon basıncı karşısında kalıbın açılması ve kapanması kapatma ünitesi tarafından sağlanır. Cihaz elektrik motoru ve hidrolik pompadan oluşan bir ekipman yani hidrolik bir güç ile kontrol edilir. Şekil 2.5' de enjeksiyon cihazının kısımları görülmektedir.



Şekil 2.5: Enjeksiyon cihazının kısımları

Kapatma ünitesinin plakaları arasında bulunan kalıp açıldığında, hareketli plaka hareketsiz plakadan uzaklaşır ve kalıplanmış parça alınır. Parça çıkarımının ardından kalıp bir sonra ki enjeksiyon işlemi için tekrar kapanır [36].

Bu çalışmada laboratuvar tipi, pistonlu bir enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Makinenin çalışma prensibi, eriyik halde laboratuvar ekstrüderinden gelen polimeri bir piston vasıtasıyla önceden tanımlanmış basınç profiline uygun olarak kalıba enjekte etmektir.

2.3. Lif Çekme ve Yönlendirme

Lif çekme temel olarak malzemenin tek eksenli uzama deformasyonuna tabi tutulması işlemidir. Büyük ölçekli ticari liflerin üretiminde eriyikten çekme, kuru çekme ve ıslak çekme olmak üzere üç farklı çekme prosesi kullanılmaktadır [31].

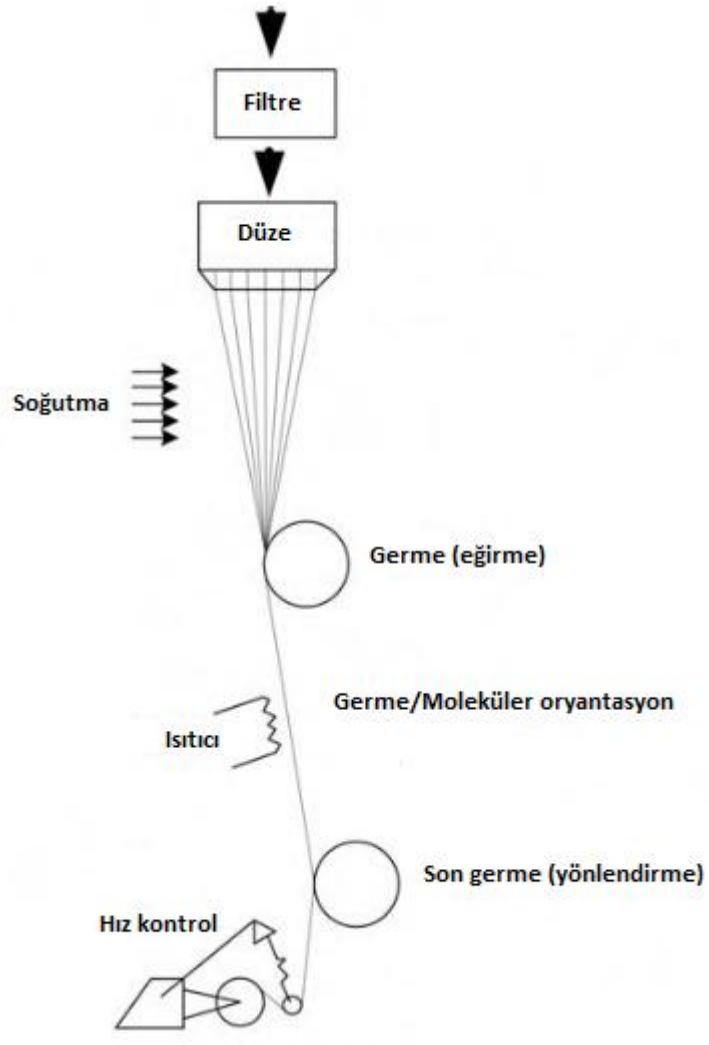
Kuru çekme prosesinde, % 20-40’ lık konsantrasyona sahip polimer çözeltisi filtre edilir ve ardından bir veya daha fazla delikten oluşan düzeden (spinneret) geçirilir. Düzeden sonra gelen bölmeden sıcak gaz geçirilerek solvent uçurulup filamentlerin

kuruması sağlanır. Islak çekme prosesinde ise fark düzenin polimer için çözücü olmayan bir solventin bulunduğu tanka daldırılmış olmasıdır [31].

Eriyikten çekme prosesi ise endüstriyel olarak daha çok tercih edilen bir yöntemdir.

2.3.1 Eriyikten çekme

Eriyikten çekme işleminde, polimer eritilir, filtrasyon ile temizlenir ve düze olarak bilinen bir veya daha fazla küçük deliğe sahip kafaya doğru pompalanır. Düzeden geçen lifler istenilen hızlarda bir bobine sarılır. Kalıptan çekilmiş yani bu lifler ardından yönlendirme işlemi için farklı hızlarda dönen bobinler (take-up roller) ile tek eksenli olarak gerdirilir. Lif germe işlemi polimer zincirinin moleküler seviyede dizilmesine yardımcı olur. Bu düzenlilik hali ise lifin çekme yönünde dayanımının artmasını sağlar. Dolayısıyla bir lifin tenasite (gram cinsinden kopma dayanımı), modül, esneme kaybı gibi sahip olduğu son özellikleri polimer zincirinin ne kadar yönlendirildiğine bağlıdır. Şekil 2.6' da eriyikten çekme işlemi görülmektedir [31,37].



Şekil 2.6: Eriyikten çekme prosesi [31,37]

Bu çalışmada laboratuvar ölçekli bir lif çekme ve yönlendirme düzeneği kullanılmıştır.

2.4. Karakterizasyon Metotları

2.4.1. Termo gravimetrik analiz (TGA)

Termo gravimetrik analiz (TGA), bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması sırasındaki ağırlık değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir tekniktir [36]. TGA analizinde örneğin ağırlık kaybı sabit hızda (sıcaklık/zaman) sıcaklığın fonksiyonu ve sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu

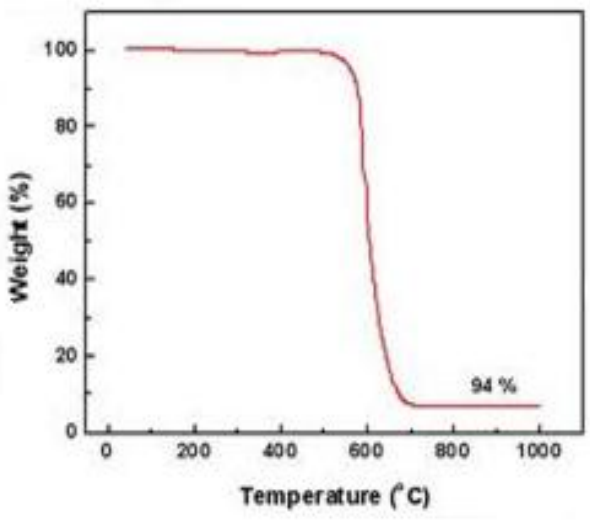
(izotermal veya statik termogravimetri) olmak üzere iki şekilde ölçülür [38]. Bu yöntem yaygın olarak polimerlerin termal kararlılıklarının değerlendirilmesi, kompozisyon analizi ve dekompozisyon modellerinden polimerleri tanımlama amacı için kullanılır [39].

TGA analizinde, analizi yapılacak örnek fırın içindeki teraziye (microbalance) yerleştirilir. Ardından kapatılan fırın bir program aracılığıyla kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklık artışı ile birlikte örneğin ağırlığı sistem tarafından ölçülür ve veriler bir bilgisayara aktarılır. Şekil 2.7' de bir TGA cihazının fırını görülmektedir [39].



Şekil 2.7: TGA cihazının fırın bölümü [40]

Analiz sonucunda veriler bir TGA termogramı halinde elde edilir. Elde edilen bu termogram çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen termal bozunma hızları hakkında kantitatif bilgiler sunar. Klasik bir termogramda, örneğin termal kararsızlığı ile orantılı olarak meydana gelen bozunma reaksiyonlarının neden olduğu ağırlık kayıpları görülebilmektedir (Şekil 2.8) [39].

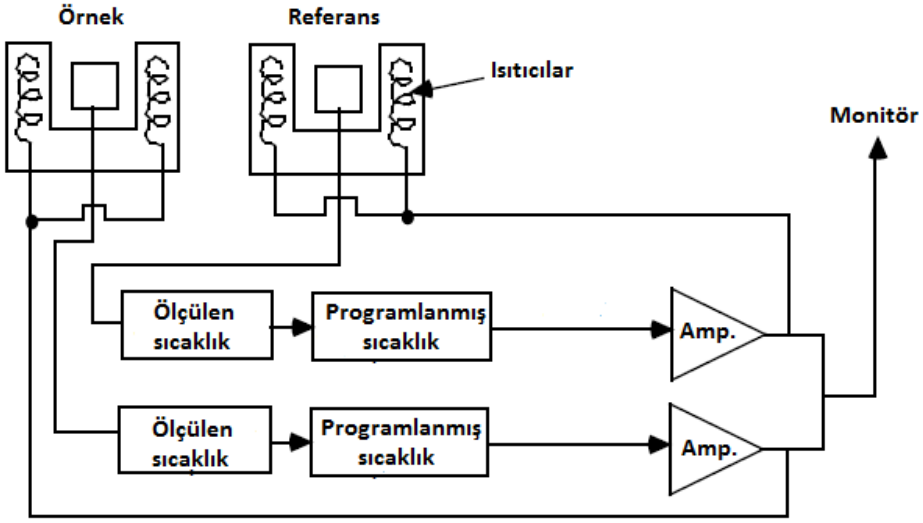


Şekil 2.8: Örnek bir TGA termogramı [41]

2.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

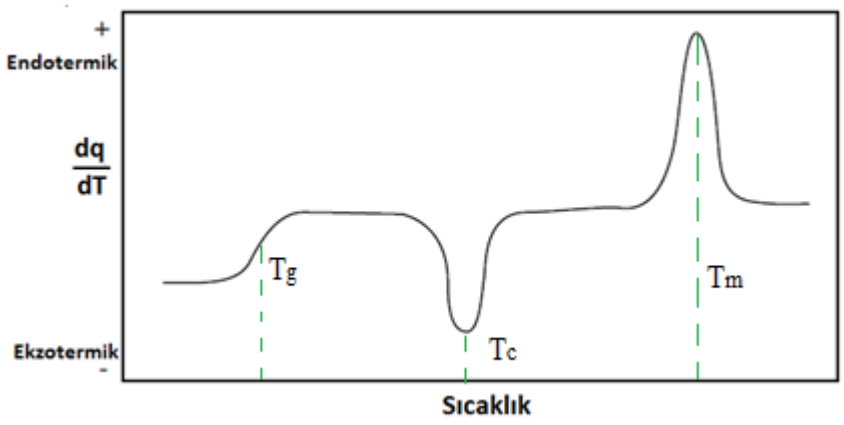
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve referansa ısı akısı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Bu yöntem örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı tutulması temeline dayanır. DSC ile malzemenin termal geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristallenme sıcaklığı (T_c) termal bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir [42].

DSC' nin şematik gösterimi Şekil 2.9' da verilmiştir. DSC' de referans ve örnek olmak üzere iki hazne (chamber) vardır. Referans haznesine boş kap, örnek haznesine ise örneğin içine yerleştirildiği örnek kabı yerleştirilir. Ardından iki hazne de istenilen sıcaklığa ısıtılır veya soğutulur. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır [39].



Şekil 2. 9: DSC cihazının çalışma şeması

Analiz sırasında örnek sıcaklığı referans sıcaklığından yüksek olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı örnek sıcaklığından yüksek olduğunda (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir [39]. Şekil 2.10' da DSC termogramından elde edilen termal geçişler gösterilmiştir.



Şekil 2.10: DSC termogramından elde edilen termal geçişler [39]

2.4.3. İçsel (İntrinsik) Viskozite (IV)

Polimer çözeltilerinin viskozitesi çözünen polimerin molekül şeklinden ve kütlesinden geniş ölçüde etkilenir. Bir polimerin mol kütlesinin artmasıyla o polimer çözeltisinin içsel viskozite değeri artar. Çözücü moleküllerine göre makro

moleküllerin yaptıkları öteleme hareketleri rastgele, doğrusal veya merkezkaç alanındaki hareket olabilir. Laminar akışta belli bir kesme hızında, makro moleküllerin farklı kısımları hızlı akış veya nispeten yavaş akış bölgesinde olup olmamasına bağlı olarak, farklı hızlarda hareket ederler. Sonuç olarak, moleküller akış sırasında onları döndüren iki kuvvetin etkisi altındadırlar. Moleküllerin dönme ve öteleme hareketi onların segmentleri ve çözücü molekülleri arasında bir sürtünmeye neden olur. Bu sürtünmenin sonucunda saf çözücünün viskozitesine göre çözeltinin viskozitesinde bir artış meydana gelir. Moleküllerin ayrı ayrı dönmesinden ileri gelen viskozitedeki bu artış içsel viskozite olarak tanımlanır [43].

Polimer çözeltisinin viskozitesinin çözücü viskozitesine oranı relatif viskozite (η_r) olarak tanımlanmaktadır. Relatif viskozitenin bir eksiği spesifik viskozite (η_{sp}), spesifik viskozitenin çözelti konsantrasyonuna (c) oranı ise indirgenmiş viskozite (η_{red}) olarak tanımlanır. İntrinsik viskozite [η] ise çözelti konsantrasyonu sıfıra giderken indirgenmiş viskozitenin ekstrapolasyonu ile elde edilir. Denklem 2.1 – 2.4' de bu bağıntılar gösterilmektedir:

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \tag{2.1}$$

$$\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1 \tag{2.2}$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \tag{2.3}$$

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp} / c)_{c \to 0} \tag{2.4}$$

Staudinger intrinsik viskozitenin polimerin ortalama molekül ağırlığı (M_w) ile orantılı olduğunu göstermiştir. Ardından bu ilişkinin son hali Mark-Houwink eşitliği (Denklem 2.5) ile açıklanmıştır:

$$[\eta] = KM_w^{\,a} \tag{2.5}$$

Burada “K” polimer ve çözeltinin karakterine bağlı bir sabit, “a” ise çözelti içindeki polimer sarmalının şekline bağlı bir fonksiyondur.

Viskozite ölçümlerinde kullanılan en yaygın viskometre Ubbelohde viskometresidir. Bu viskometre kullanımının tercih edilmesi sebebi rezervuar borusundaki (reservoir bulb) sıvının hacmine bağımlı olmaksızın akış zamanının ölçülebilir olmasıdır. Bu alet kullanılarak yapılan ölçümlerde var olan ilişki Denklem 2.6’da gösterilmektedir:

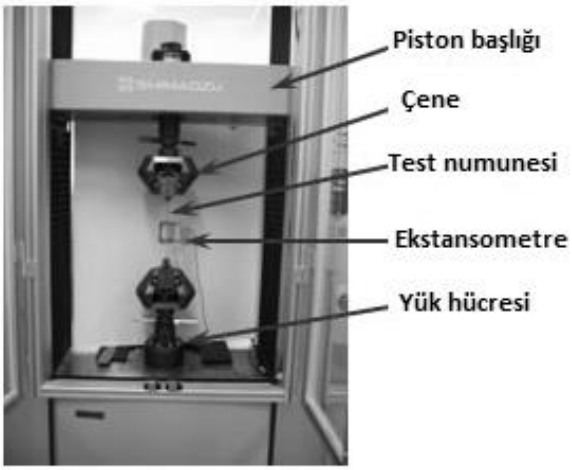
$$\eta / \eta_0 = \rho t / \rho_0 t_0 = \eta_r \qquad (2.6)$$

Bu denklemde “t” ve “t_0” sırasıyla polimer çözeltisi ve çözücünün akış zamanını, “ρ” ve “ρ_0” ise polimer çözeltisi ve çözücünün yoğunluklarını ifade eder [31,44].

Bu çalışmada içsel viskozite ile moleküler ağırlığının değişimi izlenmiştir.

2.4.4. Çekme testi

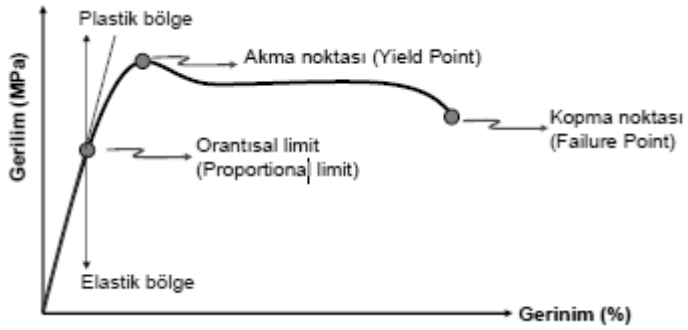
Çekme testi malzemenin mikro yapısı veya morfolojisinin bir fonksiyonu olan mekanik özelliklerinin belirlendiği bir testtir. Çekme cihazı sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve ekstansometreden oluşur. Tipik bir çekme testi cihazı Şekil 2.11’ da görülmektedir.



Şekil 2.11: Çekme testi cihazı [45]

Çekme testi standartlara göre hazırlanmış papyon (dog bone) örneğin sabit hızdaki deformasyon altında gerilimdeki değişimin deformasyona karşı ölçülmesi prensibine dayanır. Çekme testi sonucunda malzemelerin, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir [46].

Çekme testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri örnek boyutlarından bağımsızdır. Gerilim-gerinim eğrisi altında kalan alan, malzemeyi kırmak için gerekli olan enerjiyle orantılıdır ve malzemenin tokluğunun bir ölçüsüdür. Malzeme küçük gerilimlere maruz kaldığı sürece elastikiyet özelliğini korur ve bu süreçte meydana gelen şekil değişimleri kalıcı değildir. Malzemenin elastik özellik sergilediği en üst nokta orantısal limit noktasıdır. Bu noktadan sonra malzeme plastik deformasyon bölgesine geçiş yapmıştır ve artık oluşan şekil değişimleri kalıcı hale gelmiştir. Tipik bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 2.12' de görülmektedir [47].



Şekil 2.12: Gerilim-gerinim eğrisi

Gerilim birim alana uygulanan kuvvettir. Malzemeye uygulanan çekme kuvvetinin malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranıyla hesaplanır. Denklem 2.8' de bulunan "σ" gerilimi (MPa), "F" uygulanan kuvveti (N), "A" ise malzemenin başlangıçtaki kesit alanını (mm^2) ifade etmektedir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.8}$$

Gerinim malzemenin başlangıçtaki boyu ile anlık uzama boyundaki farkın başlangıçtaki boyuna oranıyla hesaplanır. Hesaplanan değer yüz ile çarpılarak yüzde uzama değeri bulunur. Denklem 2.9' da bulunan "ε" uzamayı, "L_0" uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), "L" ise uzama bölgesinde oluşan uzunluğu (mm) ifade etmektedir.

$$\varepsilon = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2.9}$$

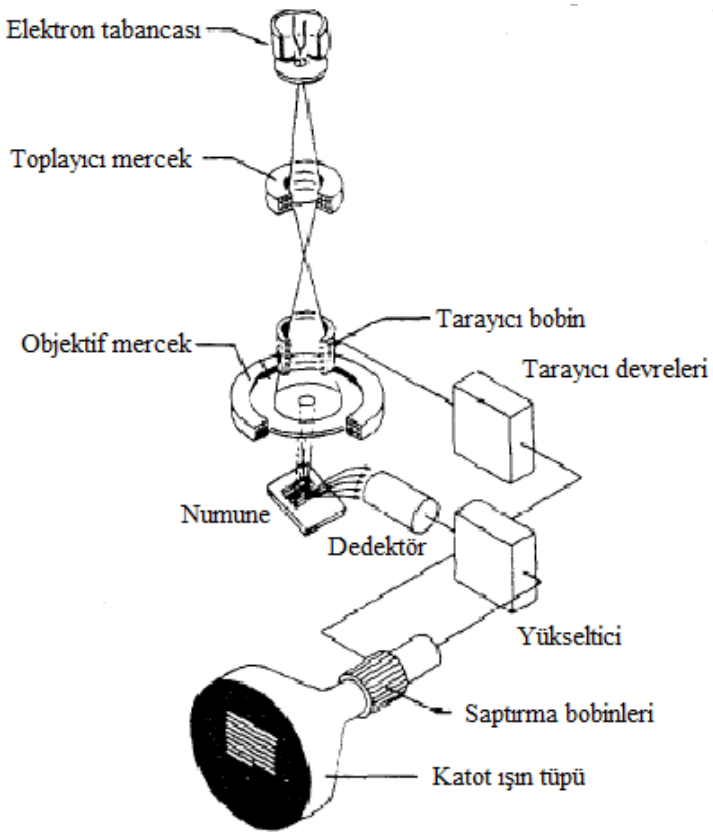
Elastik modül gerilim-gerinim eğrisinde elastik bölgedeki doğrunun eğiminden hesaplanır. Bu değer gerilimin gerinime oranıyla bulunmaktadır. Denklem 2.10' da bulunan "E" elastisite modülünü (MPa), "Δσ" gerilim farkını, "Δε" ise gerinim farkını ifade etmektedir [33,46].

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{2.10}$$

2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek yüzeyinin elektron ışınları ile taranarak yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntülerinin elde edildiği bir mikroskobi tekniğidir. SEM cihazının başlıca kısımlarını optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi oluşturur.

SEM' de optik kolonda bulunan elektron tabancasından çıkan elektron demeti, toplayıcı mercek ve numune üzerine odaklanmasını sağlayan objektif mercekten geçerek numune yüzeyine çarpar. Gelen ışın ile uyarılan numunede oluşan ışınım dedektör tarafından sinyal olarak algılanır, yükseltilir ve ikincil elektron ışınlarına geçiş için kullanılır. Bu ikincil ışın birincil ışınla senkronize edilip katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturarak ekrana yansır. Böylece yüksek çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilir (Şekil 2.13) [48].



Şekil 2.13: SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi [49]

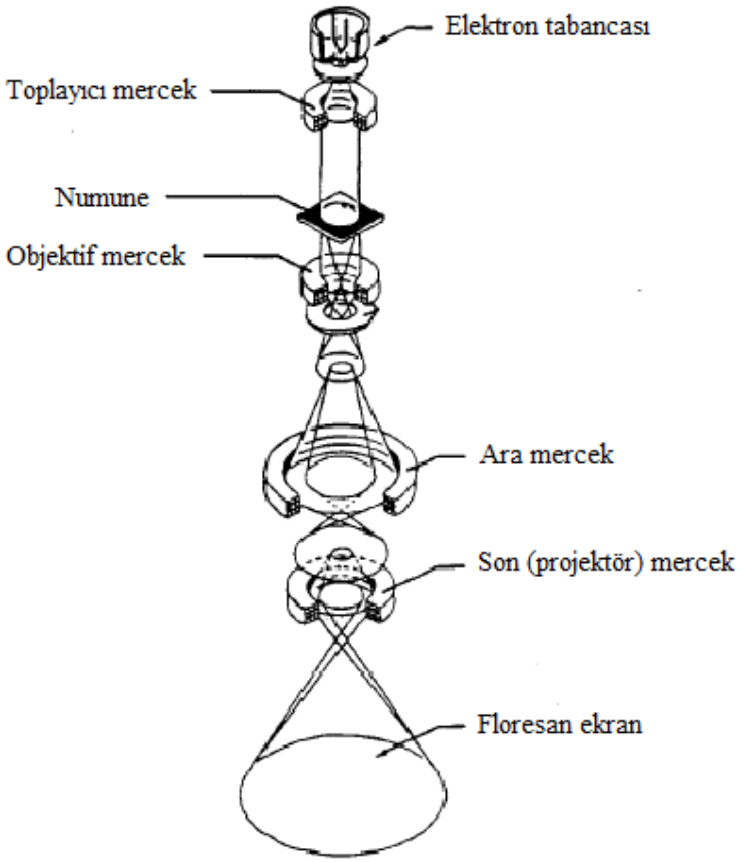
SEM analizinde yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde etmek için elektron ışınlarından kaynaklanan yüzeyde aşırı yüklenmenin olmaması gerekir. Bu sebeple analizi yapılacak numune yüzeyi analiz öncesi kaplama işlemine tabi tutulur. Bu kaplama işlemi için iletken malzemeler (altın, paladyum, karbon vb.) kullanılır [31].

2.4.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), malzemede bulunan farklı element konsantrasyonlarının oluşturduğu kontrastlar aracılığıyla malzemenin atomik seviyesine kadar incelenebildiği bir elektron mikroskobudur.

TEM, özellikle uyumlu sistemlerde faz ayrımı derecesi ve kristal formu gibi detaylı morfolojik özelliklere ulaşmak için malzemenin iç mikro yapısının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [31,50].

TEM, elektron kaynağı (elektron tabancası), görüntü üretim sistemi ve görüntü kayıt sistemi olmak üzere belli başlı üç kısımdan oluşur (Şekil 2.14). Elektron tabancası tarafından üretilen elektron demeti kolon boyunca ilk olarak toplayıcı mercek tarafından toplanarak numune üzerine düşer. Numune ve elektron tabancası arasında bulunan toplayıcı merceğin görevi ışının yoğunluğunu ve açısal açıklığını ayarlamaktır. Ardından objektif mercek üzerinde gerçek görüntü oluşur ve oluşan bu görüntü ara mercek yardımıyla kolon uzunluğunu artırmadan daha yüksek büyütmelere çıkılmasını sağlar. Son olarak istenilen büyüklüğe getirilen görüntü projektör mercek ile floresan ekrana düşer. Son yıllarda ise floresan ekran yerine çok düşük ışık akımı gerektiren katot ışın tüplü monitör tercih edilmektedir [48].



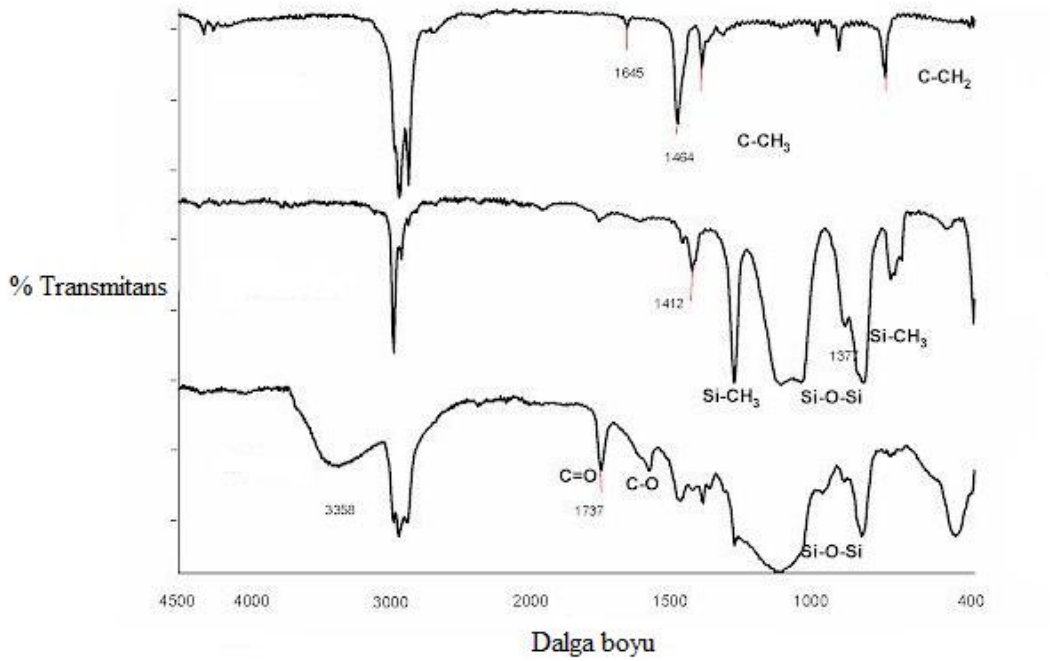
Şekil 2.14: TEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi [49]

TEM uygulamasında hava moleküllerinin elektronları saçabilmesi nedeniyle yüksek vakum gereklidir. İyi bir TEM görüntüsü alabilmek için elektron ışınının yapı içine girmesine izin verecek örnek kalınlığının 100 nm den ince olması gerekir. Bu incelikte örnekler hazırlamak için ise genellikle modern ultramikrotomlar kullanılır. Ultramikrotom da örnek kesim işlemi için cam ve elmas olmak üzere iki tip bıçak kullanılır. Bu işlem öncesi örnek başlangıçta trapezoit şekline getirilinceye kadar traşlanır. Örnek hazırlama aşaması ise malzemenin özellikleri ve en önemlisi camsı geçiş sıcaklığına (Tg) bağlıdır. Eğer analizi yapılacak örneğin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından düşükse kesme işlemi kriyojenik ortamda (cryo-ultramicrotomy) gerçekleştirilir. Elmas veya cam bıçak ile kesilen örnekler bir grid üzerine alınır ve analize hazır hale getirilir [51].

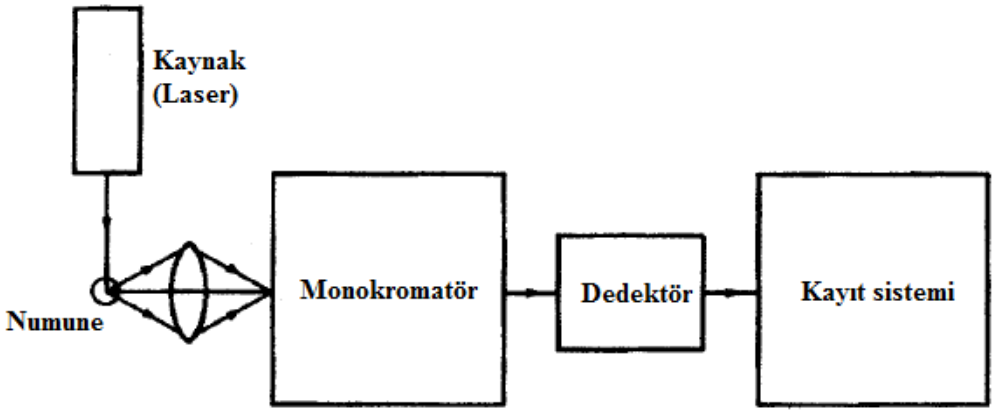
2.4.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzeme içindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamada kullanılan en etkin spektroskopik analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra belli atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen örnek spektrumu referans spektrumu ile karşılaştırılarak bileşenler tanımlanır [52].

Klasik bir FTIR spektrumu Şekil 2.15' de görülmektedir. Bir malzemenin kızılötesi spektrumu, numene içinden kızılötesi radyasyonu geçirilerek belirli bir aralıkta her frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenerek oluşturulabilmektedir. Belirli titreşimden gelen radyasyon frekansı belirli moleküler titreşim frekansına eşitse molekül radyasyonu absorbe eder. Buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda görülen her pike karşılık gelen frekans numunede ki moleküllerin normal titreşim frekanslarından birine eşittir. FTIR cihazında tüm dalga uzunlukları örnek üzerinden aynı anda dedektöre geçer. Dedektör çift demetli girişim ölçerde bulunan aynaların birinin yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra çeşitli dalga boylarının ayırımı bir bilgisayar kullanılarak matematiksel olarak Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir (Şekil 2.16) [53].



Şekil 2.15: Klasik bir FTIR spektrumu [54]



Şekil 2.16: FTIR cihazının çalışma prensibi [53]

FTIR cihazında örnek ve referans malzeme üzerine düşen ışın yoğunlukları dedektör tarafından işlendikten sonra çıkış verisi ya transmitans ya da absorbans olarak elde edilir. Denklem 2.11 ve Denklem 2.12' de bulunan I_S örnek ışını yoğunluğunu I_R referans ışını yoğunluğunu göstermektedir [49].

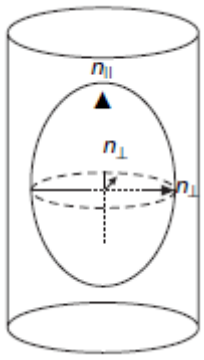
$$\text{Transmitans} = I_S/I_R \tag{2.11}$$

Absorbans = - log I_S/I_R (2.12)

2.4.8. Çift kırılım indisi (Birefringence)

Bir malzeme üzerine gönderilen ışığın hızı geçtiği ortama göre çeşitlilik gösterir. Bu fiziksel özellik kırılma indisi (refraktif indeks) olarak tanımlanmaktadır. Kırılma indisi vakumdaki ışık hızının malzeme içinden geçerken ki hızına oranı olarak bilinmektedir [55].

Lifler için iki temel kırılma indisinden bahsedilebilir. Bunlar elyaf eksenine paralel gönderilen polarize ışığın kırılma indisi (n_2) ve elyaf eksenine dik gönderilen polarize ışığın kırılma indisidir (n_1). Şekil 2.17' de elyaf üzerindeki bu kırılma indisleri gösterilmektedir [55].



Şekil 2.17: Lif üzerindeki temel kırılma indisleri

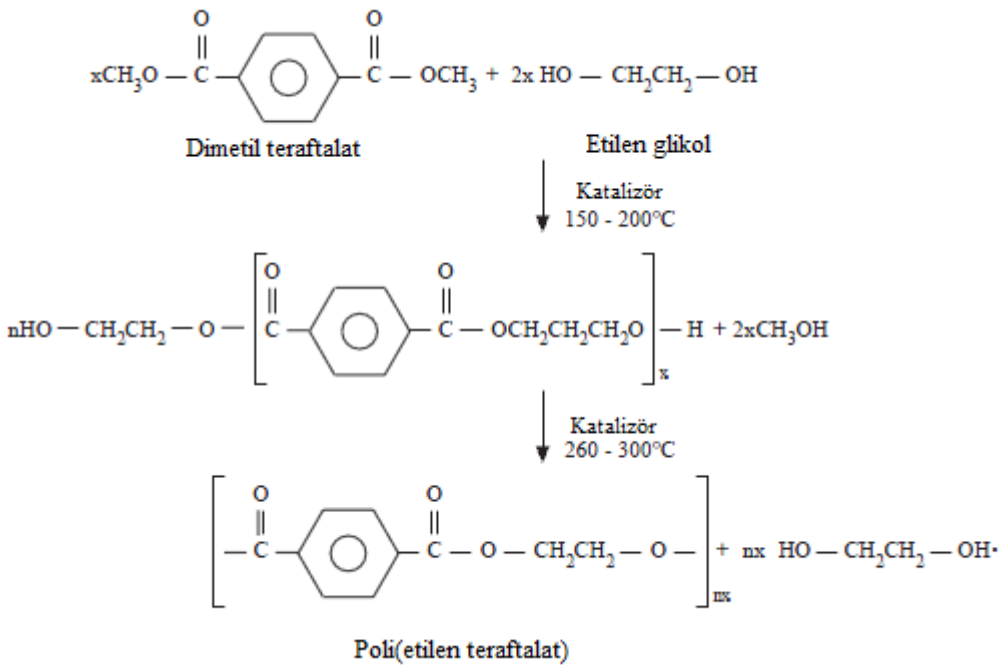
Elyafa paralel ve dik gönderilen bu polarize ışıklar arasındaki fark ($n_2 - n_1$) elyafın intrinsik çift kırılım indisi (intrinsic birefrigence) olarak tanımlanır. Oluşan bu farklılık elyafın yapısında bulunan kristal olmayan bölgelerdeki moleküllerin ve kristalin bölgedeki kristal eksenlerinin oryantasyonundan kaynaklanır. Dolayısıyla tüm molekül zincirinin fiber ekseni boyunca dizildiği durumda elyafın en yüksek çift kırılım indisine sahip olması beklenir [55].

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

3.1.1 Poli(etilen teraftalat) (PET)

PET, teraftalik asit ile glikolün polikondenzasyonu ile sentezlenen kristalin yapıya sahip lineer bir polyesterdir. Şekil 3.1' de PET sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.1: PET' in sentez reaksiyonu [33]

PET yarı kristalin ve hidrofobik bir yapıya sahiptir. PET ucuz oluşu, kolay işlenebilmesi ve uyarlanabilir performansı sayesinde endüstride en çok kullanılan polyesterdir. PET' in özellikleri Tablo 3.1' de verilmiştir [56-58].

Tablo 3.1: PET' in özellikleri

Özellikler
Yoğunluk: 1,41 - 1,52 gcm^{-3}
Molekül ağırlığı: 192 $gmol^{-1}$
Oluşum entalpisi: 140 Jg^{-1}
Erime noktası: 260 – 265 °C
Camsı geçiş sıcaklığı: 69 – 78 °C
Çekme modülü: 1700 MPa
Kopma dayanımı: 50 MPa

Polyesterler de naylonlar gibi elyaf ve mühendislik plastiklerinde kullanılırlar. Ancak PET' in naylondan daha rijit ve kararlı bir malzeme olması ile birlikte çekme dayanımı ve tokluğu daha düşük bir malzemedir. Bu lineer polyester film veya elyaf üretiminde kullanıldığı gibi yumuşak içecekler için şişe üretiminde de kullanılmaktadır [59].

PET' in molekül ağırlığı verilmek istenen formun eldesi için önemli bir ölçüttür. Bu nedenle PET sentezinin ardından elde edilen çipler gerektiğinde katı faz polimerizasyonu (solid phase polymerization) işleminden geçirilirler. Böylece yüksek molekül ağırlığına sahip PET elde edilir [58].

Çalışmada termoplastik matris olarak, lineer aromatik bir polyester olan poli(etilen teraftalat) kullanılmıştır. Matris olarak kullanılan, elyaf üretimine uygun molekül ağırlığına sahip ve içsel viskozite değeri 0,9 olan PET Kordsa Global A.Ş. tarafından temin edilmiştir.

3.1.2 Poli(hegzametilen adipamit) (Naylon 6,6 (Ny 6,6))

Poliamitler birçok yolla elde edilebilmektedirler. Endüstriyel anlamda en çok kullanılan yöntemler ise şunlardır:

1. Diaminlerin diasitler ile kondenzasyonu,

2. Amino asitlerin kondenzasyonu,

3. Laktamların hidrolitik polimerizasyonu,

4. Laktamların susuz polimerizasyonu (anhydrous addition polymerisation).

Diamin ve diasitlerden türetilen poliamitler yapılarında bulunan karbon sayısına göre sınıflandırılırlar. Naylon x,y olarak ifade edilen bu polimerlerde x diamin, y ise diasitteki karbon sayısını gösterir [58].

Ny 6,6 DuPont şirketi tarafından üretilen ilk poliamit özelliğini taşımaktadır. Bu madde hegzametilen diamin olarak bilinen 1,6-diaminohegzan ile adipik asit olarak adlandırılan hegzadioik asitin polikondenzasyonundan elde edilir. Şekil 3.2' de Ny 6,6' nın sentez reaksiyonu verilmiştir.

$$nHOOC(CH_2)_4COOH + nH_2N(CH_2)_6NH_2 \rightarrow H\text{–}[HN(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n\text{–}OH + (2n-1)H_2O$$

Şekil 3.2: Ny 6,6' nın sentez reaksiyonu

Ny 6,6 yüksek erime noktasına, yüksek mekanik dayanıma, rijitliğe ve tokluğa sahip polar ve yüksek oranda kristalin yapıya sahip bir malzeme olarak bilinmektedir. Özellikle rijitlik, tokluk, düşük sürtünme katsayısı, aşınmaya ve yorulmaya karşı gösterdiği direnç, kimyasallara karşı direnç, üstün termal ve elektriksel performansı sayesinde tekstil endüstrisinde mühendislik polimeri olarak kullanılmaktadır. Ny 6,6' nın tek dezavantajı ise sahip olduğu kimyasal yapısı gereği ultraviyole ışınlara, oksidasyona ve neme karşı gösterdiği duyarlılıktır. Ny 6,6' nın özellikleri Tablo 3.2' de verilmiştir [56].

Tablo 3.2: Ny 6,6' nın özellikleri

Özellikler
Yoğunluk: 1,09 – 1,225 gcm^{-3}
Kristalinite derecesi: % 40 – 60
Molekül ağırlığı: 226,3 $gmol^{-1}$
Oluşum entalpisi: 191,9 Jg^{-1}
Erime noktası: 255 – 260 °C
Camsı geçiş sıcaklığı: 40 – 50 °C
Çekme modülü (23°C): 3300 MPa
Çekme dayanımı (23°C): 82,7 – 90,3

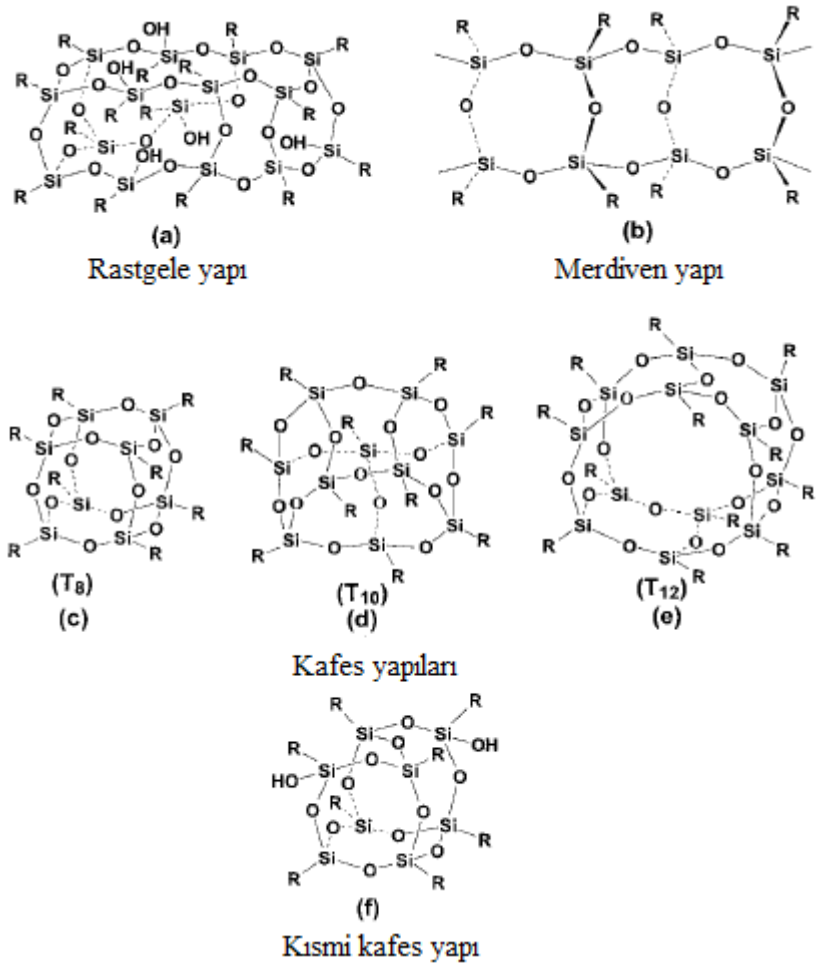
Ny 6,6 sahip olduğu özeliklerden dolayı saf veya takviyeli olarak fiber takviyeli makine parçaları, dişli ve yatakları, pompa gövdeleri, özel muhafaza kapların, ilaç ve taşınımı, fırçalar, halılar, elektrikli veya mekanik araçlar, boru sistemleri ve özel valflerin yapımında kullanılırlar [59].

Çalışmada diğer bir matris olarak alifatik poliamit olan poli(hegzametilen adipamit) polimeri kullanılmıştır.

Matris olarak kullanılan, elyaf üretimine uygun molekül ağırlığına sahip ve relatif viskozite değeri 60 – 70 olan Ny 6,6 Kordsa Global A.Ş. tarafından temin edilmiştir.

3.1.3 Poli(hedral oligomerik silseskuokzan) (POSS)

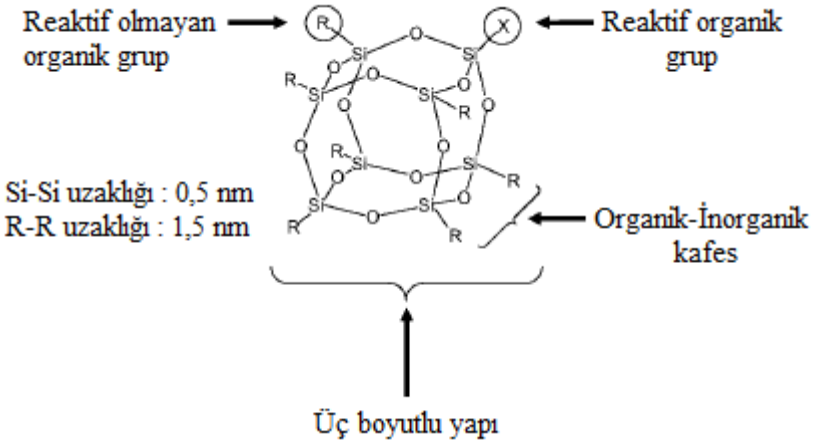
Silseskuokzanlar ampirik formülleri $RSiO_{1,5}$ olan yapılardır. Formüllerinde bulunan R grubu hidrojen veya alkil, alkilen, arilen veya bunların organofonksiyonel türevlerini ifade etmektedir. Bu malzemeler rastgele, merdiven, kafes ve kısmi kafes yapıların da bulunabilmektedirler. Şekil 3.3' de çeşitli silseskuokzan yapıları gösterilmektedir [60].



Şekil 3.3: Farklı silseskuokzan yapıları

Poli(hedral oligomerik silseskuokzan) (POSS) silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında, moleküler boyutları yaklaşık olarak 1 – 3 nm olan küresel şekilli hibrit yapılardır. Bununla birlikte silika, silikon ve diğer dolguların tersine, herhangi bir POSS molekülü kendisini polimer, biyolojik sistemler veya yüzeyler ile uyumlu hale getiren organik gruplar içerirler. Sıradan organik bileşimlerin tersine, uçucu organik bileşikler salmadıkları için kokusuz ve çevre dostu olarak bilinmektedirler [4,60,61].

POSS silikon ve oksijenden oluşan inorganik kafes yapıya ve çok fonksiyonlu özelliklere sahiptir. POSS üzerinde bulunan organik grupların fonksiyonları Şekil 3.4’ de gösterilmektedir.



Şekil 3.4: POSS molekülünün kimyasal yapısı [61]

POSS' un inorganik iskeletinde bulunan R grubu çözünürlülüğü ve uyumluluğunu belirlerken X grubu da malzemenin reaktivitesini belirler. Bu gruplar farklılık göstermekle birlikte R grubu hidrojen, siloksi, siklik, lineer alifatik veya aromatik gruplardan; X grubu hidroksil, alkoksil, asetat, peroksit, amin, izosiyanat, olefin, metakrilat, epoksi, siyanat, karbonat, karbonilklorür, sülfonilklorür ve daha birçok gruptan seçilebilmektedir [62]. Reaktif grup fonksiyonelliği hidrosilasyon, kondenzasyon, esterifikasyon, eterifikasyon, imidasyon, aminasyon, sülfonasyon gibi reaksiyonlar üzerinden ayarlanır [63].

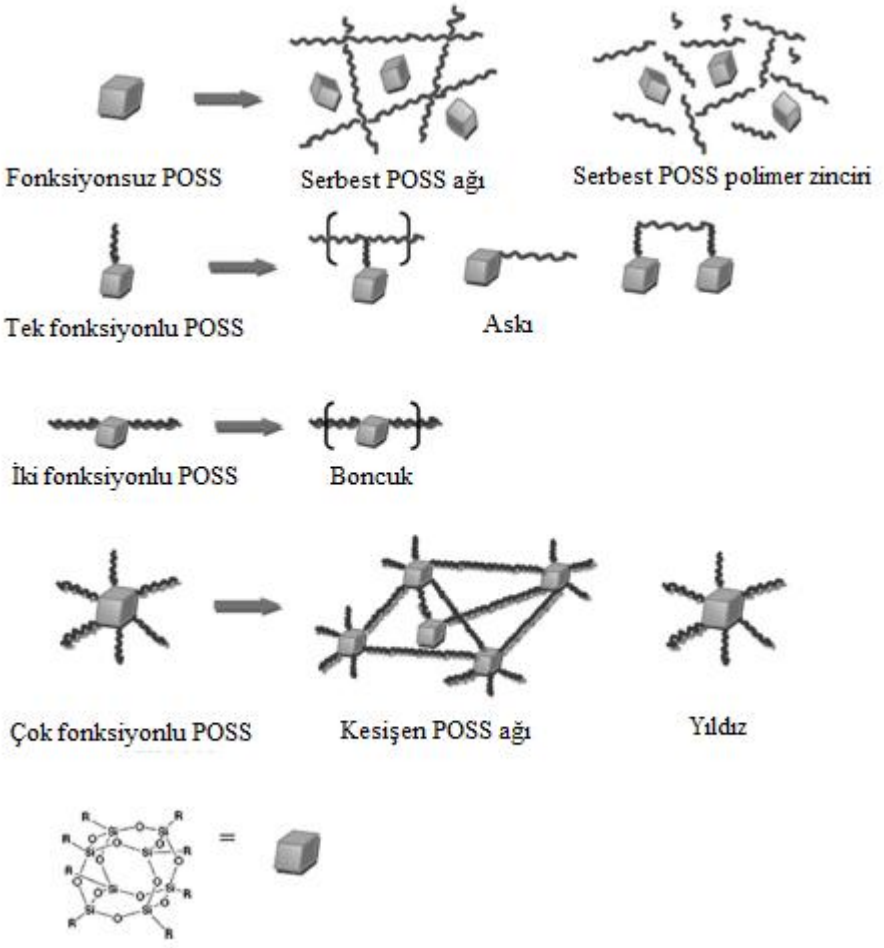
POSS çoğunlukla hidrolitik kondenzasyon üzerinden sol-gel yöntemi ile $XSiY_3$ monomerinden sentezlenir. Burada X metil, fenil veya vinil gibi kimyasal olarak kararlı maddeyi ve Y ise klorür, hidroksil veya alkoksil gibi yüksek oranda reaktif olan malzemeyi gösterir. Şekil 3.5' de POSS sentez reaksiyonu gösterilmiştir [60,64,65].

$$nXSiY_3 + 1{,}5nH_2O \rightarrow (XSiO_{1,5})_n + 3nHY$$

Şekil 3.5: POSS' un sentez reaksiyonu [60]

POSS parçacıklarının matris içinde ki dağılımı ve boyutu intermoleküler etkileşimlerin tipine ve kuvvetine bağlıdır. Bu parçacıklar polimerizasyon, aşılama ve yüzeye bağlama gibi farklı yöntemlerle matrise bağlanabilmektedirler. Sahip

oldukları fonksiyonel grupların sayısına bağlı olarak çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarisi elde edilebilmektedir. Şekil 3.6' da çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarileri gösterilmektedir [4,60].

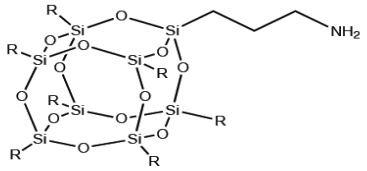
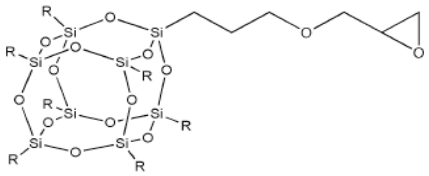
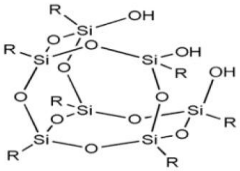


Şekil 3.6: Çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarileri [4]

Matris içinde moleküler seviyede dağılan, takviye edici özellikler sağlayan, termal ve kimyasal olarak silikonlardan daha dayanıklı olan POSS parçacıkları nano ölçekli şekil ve boyutları sayesinde polimer zincirinin hareketliliğini moleküler seviyede kontrol ederek polimerlere emsalsiz özellikler sağlarlar. POSS parçacıkları yüksek sıcaklıklarda akış kolaylaştırıcı gibi davranırken aynı zamanda bazen de fiziksel çapraz bağ yaparak termal hareketliliği yavaşlatabilmektedirler. Bunun yanı sıra polimerik malzemelerin içine POSS türevlerinin katılması kullanım sıcaklığı, oksidasyon direnci, yüzey sertleşmesi ve mekanik özellikleri iyileştirirken proses boyunca ısı gelişimi ve viskoziteyi düşürür [60,61,66].

Bu çalışmada, nanoparçacık olarak farklı kimyasal fonksiyonelliğe sahip üç farklı POSS (Hybride Plastics Inc., USA) türü kullanılmıştır. Kullanılan POSS türleri ve kimyasal yapıları Tablo 3.3' de verilmiştir.

Tablo 3.3: POSS türleri ve kimyasal yapıları

POSS Türü ve Kısaltması	Kimyasal Yapısı
Aminopropilisobütil- POSS (APOSS)	 R = *i*-butyl
Glisidilisobütil-POSS (GPOSS)	 R=*i*-butyl
Trisilanolisobütil-POSS (TPOSS)	 R = *i*-butyl

3.2 Yöntem

3.2.1 Numunelerin üretimi

3.2.1.1 Deneysel tasarım

Çalışmanın başlangıcında, endüstriyel liflerin matrisini oluşturan PET ve Ny 6,6 ile nano parçacık oranı %-ağırlıkça 0,10, 0,25, 0,50 ve 1,00 olacak şekilde harmanlar hazırlanmıştır. Ayrıca parçacık yükleme oranının yanı sıra farklı kimyasal fonksiyonelliğe sahip üç farklı POSS türü de incelenmiştir. Hazırlanan harmanlar Tablo 3.4' de verilmiştir.

Tablo 3.4: POSS takviyeli PET ve Ny 6,6 kompozitlerin bileşimi

Polimer Matris	**Dolgu Maddesi**	**Dolgu Oranı (% Ağ.)**			
PET	TPOSS	0,10	0,25	0,50	1,00
	GPOSS	0,10	0,25	0,50	1,00
	APOSS	0,10	0,25	0,50	1,00
Ny 6,6	TPOSS	0,10	0,25	0,50	1,00
	GPOSS	0,10	0,25	0,50	1,00
	APOSS	0,10	0,25	0,50	1,00

İlk aşamada yapılan ekstrüzyon işleminde nanoparçacık dağılımı hakkında bilgi sahibi olmak amaçlanmıştır. Bu adımdan sonra çalışmanın ikinci aşamasında, nanoparçacık dağılımı temel alınarak lif çekimi için uygun olan harmanlar belirlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan harmanlara mekanik testler uygulanmış ve morfolojileri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda hazırlanan harmanlarda kullanılan parçacık türüne bağlı belirgin bir farklılık görülmemiş ve lif çekme aşamasında üç POSS türü de çalışılmıştır. Bunun yanı sıra malzeme bileşimi belirlenirken çalışmanın birinci aşamasındaki bulgulardan yararlanılmıştır. Hazırlanan nanokompozit lifler Tablo 3.5' de verilmiştir.

Tablo 3.5: POSS takviyeli PET ve Ny 6,6 kompozit liflerin bileşimi

Polimer Matris	**Dolgu Maddesi**	**Dolgu Oranı (%Ağ.)**		
PET	TPOSS	0,1	0,5	1,0
	GPOSS	0,1	0,5	1,0
	APOSS	0,1	0,5	1,0
Ny 6,6	TPOSS	0,1	0,5	1,0
	GPOSS	0,1	0,5	1,0
	APOSS	0,1	0,5	1,0

Çalışmanın son aşamasında, belirlenmiş dolgu oranlarıyla hazırlanmış nanokompozit lifler lif germe ünitesinde (fiber streching/fiber drawing unit) yönlendirilmiştir. Bu işlem için tüm lifler yönlendirilebildikleri maksimum oran olan 10 faktöre kadar çekilmişlerdir. Çekme oranı ön denemeler sonucu belirlenmiştir.

3.2.1.2. Nanokompozitlerin hazırlanması

Bu çalışmada, dikey konumlanmış konik çift vidalı, laboratuvar ölçekli bir ekstrüder olan DSM XPlore 15 cc Micro-compounder (mikro-harmanlayıcı) cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.7). Bu cihaz hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilir. Kesikli işletildiğinde kovan içindeki eriyik bir geri döngü kanalıyla sürekli olarak vidalar üzerine devrettirilir. Polimer eriyiği istenilen süre sonunda ise bir vana yardımıyla kafaya (die) yönlendirilir. Sürekli işletmede üretim hızı (throughput) miktarı cihazın kendisi tarafından otomatik olarak vida hızı ile kontrol edilir. Ekstrüderde soğutma havası girişinin yanı sıra karışımların alıkonma süresi boyunca termo-oksidatif bozunmaların en aza indirilmesi için inört gaz girişi bulunur. Ekstrüdere besleme elle önden veya üstten yapılabilir. Üstten besleme hunisi ve soğutma ceketi için su giriş çıkış hatları mevcuttur. Ayrıca cihazda bulunan 7 ısıl çift bireysel veya toplu olarak kontrol edilebilir. Kovanda harmanlama sırasında torkta ve dikey kuvvette meydana gelen değişimler zamana karşı kaydedilebilir.



Şekil 3.7: DSM Xplore 15 cc Micro-compounder marka aynı yöne dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder

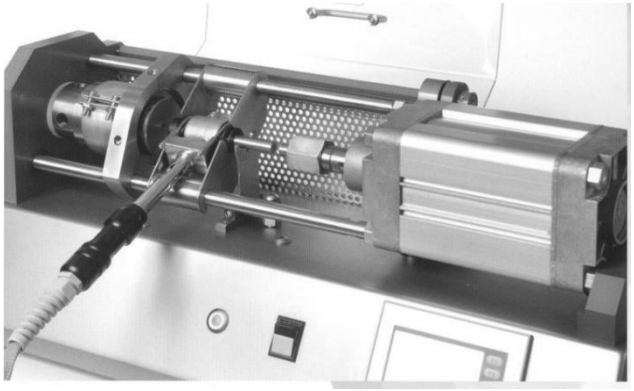
Polimerlerin ve nanokompozitlerin hazırlanması esnasında elde edilen dikey kuvvet verileri Şekil EK.A.1-6' da verilmektedir. Bu veriler saf polimer ve nanokompozitlerin eriyik viskoziteleri hakkında bilgi vermektedir. Özellikle Ny 6,6 kompozitlerinin kuvvet değerlerindeki düşüşün nedeninin eriyik halde yağlama ajanı (lubricating agent) gibi davranarak matrisi plastikleştiren moleküler boyutta dağılmış POSS partikülleri olduğu söylenebilir [67,68].

Çalışmada PET veya Ny 6,6 ile TPOSS, GPOSS, APOSS karışımları besleme hunisi ile önden beslenmiştir. Harmanlama koşulu olarak ise 50 rpm vida hızı, 280°C kovan sıcaklığı ve 3 dakika (dk) alıkonma süresinde çalışılmıştır.

3.2.1.3. Enjeksiyonlu kalıplama

Hazırlanan nanaokompozit harmanların elyaf haline getirilmeden önce yığın özelliklerinin belirlenebilmesi için enjeksiyonlu kalıplama ile standart papyon örnekler haline getirilmiştir. Enjeksiyonlu kalıplama işlemi için DSM Xplore 12 cc Injection Molding cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.8). Bu cihaz ile enjeksiyon basıncı ve zamanı kontrol edilerek malzeme konik bir kalıba basılabilir. Cihaz pnömatik sistem, ısıtılabilen enjeksiyon ünitesi ile sıcaklığı kontrol edilebilen kalıp tutucudan oluşur.

Eriyik halde harmanlama cihazından alınan polimer önceden belirlenmiş basınç profiline uygun olarak kalıplanır. Çalışmalar sırasında kalıplama basıncı 8 bar ve eriyik sıcaklığı olarak 280°C kullanılmıştır.



Şekil 3.8: DSM Xplore 12 cc Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı

3.2.1.4. Lif çekme (spinning)

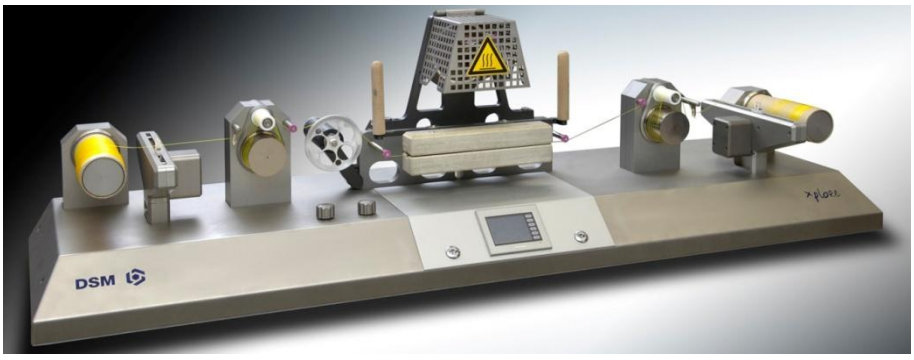
Polimer nanokompozitlerin ekstüderde harmanlanmalarının ardından DSM Xplore marka laboratuvar ölçekli elyaf çekme sistemi ile lif haline getirilmişlerdir. Bu cihaz, kullanılan mikro-harmanlayıcıya entegre edilebilmektedir. Mikro-harmanlayıcının "sabit- ürün akış hızı (throughput)" modunda, monofilament elyaf kafası (fiber-die) kısmından gelen eriyiği yüksek hızda çekerek bir bobine sarmaktadır. Çalışmada, süreç koşulu olarak 175 m/dk çekme hızı ön denemeler ile belirlenmiştir. Deneyler sırasında kullanılan laboratuvar ölçekli eğirme ünitesi Şekil 3.9' da gösterilmektedir.



Şekil 3.9: Elyaf çekme ünitesi

3.2.1.5. Lif yönlendirme (orientation)

Lif eğirme ünitesinde üretilen lifler daha sonra DSM Xplore marka yönlendirme ünitesi (fiber stretching/fiber drawing unit) ile yönlendirilmişlerdir. Çalışma koşulu olarak 100 cm/dk çekme hızı, 60 N.cm tork, PET için 83 °C ve Ny 6,6 için 45 °C yönlendirme (fırın) sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Kullanılan laboratuvar ölçekli yönlendirme ünitesi Şekil 3.10' da gösterilmektedir.

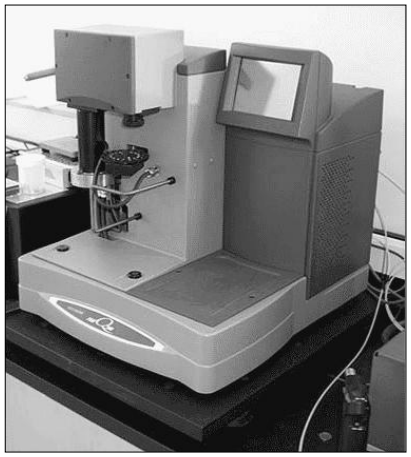


Şekil 3.10: Elyaf yönlendirme ünitesi

3.2.2 Karakterizasyon

3.2.2.1. Termo gravimetrik analiz (TGA)

Termo gravimetrik analiz (TGA) TA Instruments Thermal Analysis cihazıyla (Şekil 3.11) yapılmıştır. Süpürücü gaz olarak azot kullanılan analizde numuneler oda sıcaklığından 800°C ye kadar 10°C/dk hızla ısıtılmışlardır.



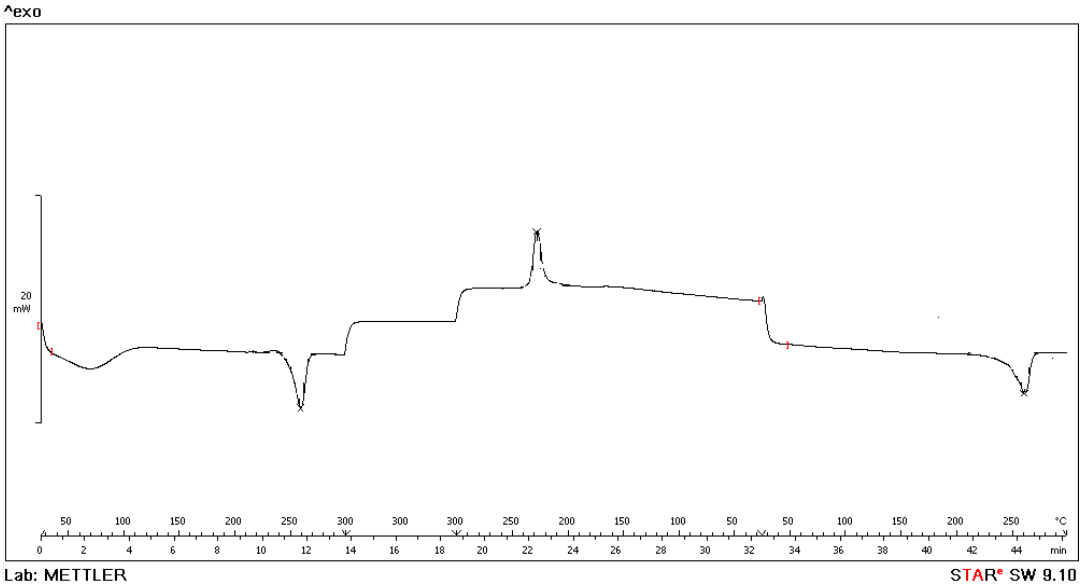
Şekil 3.11: Çalışmada kullanılan TGA cihazı

3.2.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System (Şekil 3.12) cihazı kullanılarak, Şekil 3.13' de gösterilen prosedüre uygun olarak iki ısıtma basamaklı olarak yapılmıştır. Deney sırasında sisteme 80 ml/dk hacimsel akış hızında azot beslenmiştir. Malzemelerin erime sıcaklıkları (T_m), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) ve bu geçişler sırasındaki entalpi değerleri (ΔH_m) paket program yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.12: Mettler Toledo marka DSC 1 Star System model DSC cihazı



Şekil 3.13: DSC cihazı ile uygulanan analiz prosedürü

3.2.2.3. İçsel viskozite analizi (IV)

PET' te içsel (intrinsik) viskozitenin (IV) belirlenmesi için Cannon-Ubbelohde viskometresinden yararlanılmıştır. Bu analiz için numunenin ortoklorofenol içinde çözünmesi sağlanmıştır. Viskometrede okunan değerlerden IV-RV dönüşümü yardımıyla IV değerleri hesaplanmıştır.

Ny 6,6’ da relatif viskozitelerin (RV) belirlenmesi için Cannon-Fenske tipi viskometre kullanılmıştır. Bu analiz için Ny 6,6’ nın relatif viskozitesi, % 90’ lık formik asitte hazırlanan numuneye ait çözeltinin mutlak viskozitesinin formik asitin mutlak viskozitesine oranı alınarak hesaplanmıştır (Denklem 3.1).

$$RV = K \times t \times f \quad (3.1)$$

Burada “K” formik asit faktörünü, “t” iki damlama süresi ortalamasını, “f” ise viskometre faktörünü ifade etmektedir.

3.2.2.4. Çekme Testi

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan enjeksiyonla basılmış kompozitlerin çekme özellikleri, ISO 572-5a standardına belirlenmiştir. Test 10 kN yük hücresine sahip Schimatzu EZ Servey cihazı ile çekme hızı 1 mm/dk olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Testler oda sıcaklığında yapılmıştır. Elde edilen gerilim-gerinim eğrilerinden numunelerin elastik modülleri hesaplanmıştır. Her bir karışımdan 5 numune test edilmiş ve ortalama değerler alınmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin 1 kg’ lık yük hücresi kullanılarak mikro işlemci kontrollü Instron 5567 Test cihazı ile çekme özellikleri incelenmiştir. Test ASTM D5591 standardına göre 54 mm uzunluğundaki liflerin cihazın çenelerine bağlandıktan sonra 300 mm/dk hızla kopana kadar çekilmesi esasına göre yapılmıştır.

3.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üç farklı POSS türü ile hazırlanan kompozitler sıvı azot yardımıyla kırılmış ve kırılma yüzeyleri altın ile kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM-6335F SEM) ile incelenmiştir.

3.2.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) JEOL JEM-2100 cihazıyla yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler Leica EM UC6 model ultramicrotomda su havuzlu bir elmas bıçak ile 75-100 nm kalınlıkta kesilmiştir. Ardından 300 mesh'lik karbon kaplanmış bakır TEM ızgaralarına transfer edilmiştir. Kesim işlemi kriyojenik ortamda -80 °C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Örneklemeler ise akış yönüne paralel olarak yapılmıştır.

3.2.2.7. Optik mikroskop ile çap ölçümü

Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen PET, Ny 6,6 ve kompozit liflerin çaplarının belirlenmesi amacıyla optik mikroskop altında ölçümler yapılmıştır. Elde edilen görüntülerden Image-J programı ile liflerin çapları ölçülmüştür. Analizde varyasyonun ve hata payının azaltılması için her bir numuneden 10-20 adet lif parçası alınmış ve çapları ölçülmüştür.

3.2.2.8. Termal kısalma

Liflere uygulanan termal kısalma testleri Terstrite MKV Shrinkage-Force Tester cihazıyla (Şekil 3.14) ASTM D885 standardına göre yapılmıştır.



Şekil 3.14: Termal kısalma test cihazı

3.2.2.9. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskobisi

Çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin % kristalinite tayini Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskobisi (FTIR) analizi ile yapılmıştır. Analiz için Nicolet 6700 FTIR spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 3.15). Monofilaman iplikler belirli kalınlıklarda ATR ünitesindeki elmas kristal üzerine birbirlerine paralel olacak şekilde yerleştirilmiş ve 400-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 3.15: FT-IR Spektrometresi

3.2.2.10. Polarize optik mikroskop ile çift kırılım indisi ölçümleri

Yönlendirilmiş elyafların moleküler oryantasyon miktarı çift kırılım indislerinin ölçümü ile tespit edilmiştir. Analiz için Olympus BX60 model optik mikroskop kullanılmıştır. Elyafların kırılma indislerinin ölçümü için kırılma indisi 1,58 olan bir optik yağ (immersion oil) seçilmiştir. 4 ile 6 cm uzunluğundaki elyaflar lam üzerine yerleştirilmiş ve üzerleri optik yağ ile kaplandıktan sonra 45 derece döndürülmüştür. Ardından elyaf üzerine gelen ışığın kırılma paternleri izlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, farklı kimyasal fonksiyonelliğe sahip üç farklı POSS türü; matris olarak PET ve Ny 6,6 polimerleri kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, farklı parçacık yükleme oranlarında PET/POSS ve Ny 6,6/POSS harmanları hazırlanmıştır. Bu harmanlar termal, mekanik ve morfolojik olarak incelenmiştir. Böylece elyaf çekimi için uygun olan harmanlar belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, farklı yükleme oranlarında hazırlanan harmanlardan elyaf elde edilmiştir. Elde edilen bu lifler yine termal, mekanik, boyutsal ve morfolojik olarak incelenmişdir.

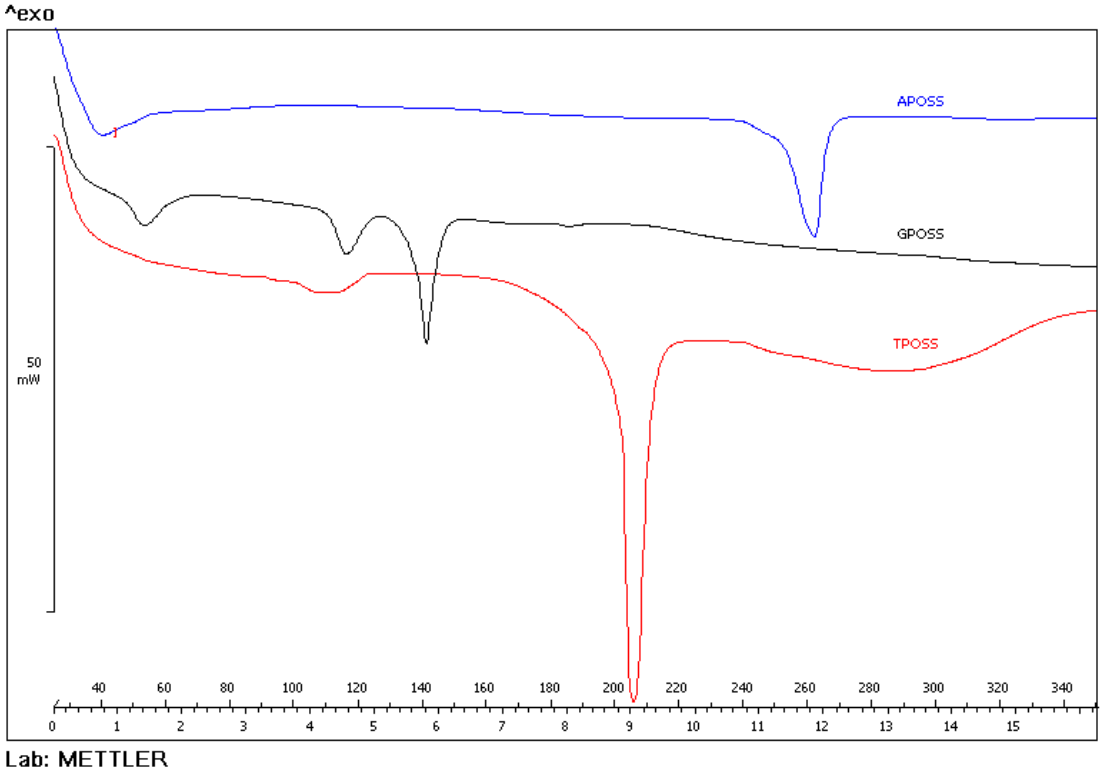
4.1 POSS' ların DSC İle Karakterizasyonu

Kullanılan üç farklı fonksiyonelliğe sahip POSS parçacıklarının termal özellikleri DSC analizi ile incelenmiştir. Bu analiz ile saf POSS parçacıklarının erime noktaları (T_m, °C), saptanmıştır.

Şekil 4.1' de üç farklı POSS taneciğinin DSC termogramı verilmiştir. Farklı bileşenlere sahip olan POSS' ların farklı sıcaklık aralıklarında erimeleri gerçekleşmektedir [64]. DSC termogramı incelendiğinde APOSS' un 250 °C' de erimeye başladığı ve erimenin 265 °C' de tamamlandığı görülmektedir. TPOSS' un erime pik sıcaklığı 202 °C iken erime 210 °C' de tamamlanmaktadır. GPOSS ise APOSS ve TPOSS' un tersine üç erime piki vermiştir. İlk erime piki 52 °C' de görülürken, erime 110 – 145 °C sıcaklıklarında devam etmektedir.

POSS' ların DSC karakterizasyonu ile özellikle elyaf çekme proses sıcaklığı olan 280 °C' de sergiledikleri termal özelliklere odaklanılmıştır. Kullanılan üç POSS türünün de bu proses sıcaklığının altında erime özelliği sergiledikleri dikkat

çekmektedir. Bir başka deyişle POSS' lar proses esnasında polimerler ile eriyik halde karışmaktadır.



Şekil 4.1: Kullanılan POSS parçacıklarının DSC termogramı

4.2 PET/POSS ve Ny 6,6/POSS Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

POSS takviyeli PET ve Ny 6,6 kompozitlerinin termal özellikleri DSC analizi ile belirlenmiştir. Bu analiz için % 1 oranında POSS içeren kompozitler seçilmiştir. Kompozitlerin erime noktaları (T_m, °C), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c, °C) ve erime entalpileri (ΔH_m, J/g) saptanmıştır. Kompozitlerin kristalinite değerleri (χ_c %) Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır [69].

$$\%X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\varphi \Delta H_f} \right) x100 \qquad (4.1)$$

Burada bulunan ΔH_m üretilen PET ve Ny 6,6 kompozitlerinin erime entalpilerini, ΔH_c kristalizasyon entalpilerini, ΔH_f saf kristalin polimer matris için erime entalpisini ve φ ise kompoziti oluşturan matrisin % miktarını ifade etmektedir. Hesaplamalarda ΔH_f değeri PET için 140,1 J/g [70], Ny 6,6 için 255,8 J/g olarak alınmıştır [71]. DSC analizlerinde termal geçmişi silebilmek amacıyla iki ısıtma yapılmıştır. Hazırlanan PET/POSS ve Ny 6,6/POSS kompozitlerinin ikinci ısıtma basamağından elde edilen termal geçişler Tablo 4.1 ve 4.2' de görülmektedir.

PET esaslı kompozitlerin erime sıcaklıklarının POSS türü ile değişimi incelendiğinde (Tablo 4.1), saf PET' e göre erime noktasının POSS türüne bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. En yüksek artış (4°C) TPOSS kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Erime noktasındaki artış, POSS kullanıldığı durumda kristal lamel kalınlıklarının artmasına bağlanabilir [8,24,72,73]. Soğuk kristallenme sıcaklığı değerleri de kullanılan POSS türüne bağlı olarak saf PET' e göre azalmaktadır. Bu azalma, POSS' ların çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını göstermektedir. Çekirdeklenme ajanları kullanıldığı durumda, kristalizasyon hızlarındaki artışa bağlı olarak kristal boyutlarının da değişmesi beklenen bir sonuçtur. Kristallenme yüzdelerinde ise kayda değer bir değişim gözlenmemektedir.

Ny 6,6 kompozitlerinde ise erime sıcaklığının POSS içeriği ile değişmediği görülmüştür. Soğuk kristallenme sıcaklıkları ise saf Ny 6,6' a göre 3 – 4 ºC kadar düşüktür. PET' de olduğu gibi POSS' ların Ny 6,6' da da çekirdeklenme ajanı etkisi yaptığı söylenebilir. % Kristalinite değerlerinde ise belirgin bir değişim gözlenememektedir.

Tablo 4.1: PET/POSS kompozitlerinin ikinci ısıtma basamağından elde edilen termal geçişler

	T_m (°C)	T_c (°C)	χ_c (%)
PET	254,62	205,57	27,14
% 1 APOSS-PET	255,44	204,82	27,01
% 1 GPOSS-PET	256,35	198,25	24,00
% 1 TPOSS-PET	258,73	197,30	25,27

Tablo 4.2: Ny 6,6/POSS kompozitlerinin ikinci ısıtma basamağından elde edilen termal geçişler

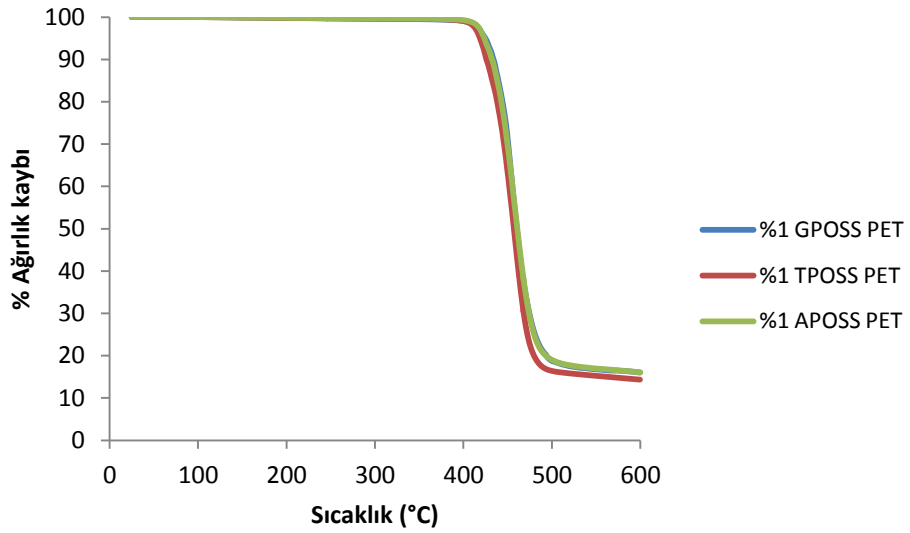
	T_m (°C)	T_c (°C)	χ_c (%)
Ny 6,6	261,67	233,54	22,63
% 1 APOSS-Ny 6,6	262,54	229,93	20,89
% 1 GPOSS- Ny 6,6	262,49	230,52	22,34
% 1 TPOSS- Ny 6,6	261,84	229,64	19,94

4.2.2. Termo gravimetrik analiz (TGA)

Tüm POSS türleri ile hazırlanan kompozitlerin TGA analizi ile termal kararlılıkları incelenmiştir. Şekil 4.2 ve 4.3' te PET ve Ny 6,6 kompozitlerinin sıcaklık ile ağırlık kayıplarının değişimi verilmiştir.

Literatürde çeşitli polimer/POSS nanokompozitleri ile ilgili çalışmalarda POSS' ların polimer kompozitlerin termal kararlılığını arttırıcı etkisinden bahsedilmektedir [72,74,75]. Kullanılan saf PET' in TGA sonucu Şekil Ek.B.1' de verilmiştir. Çalışmada, TGA verilerinden özellikle elyaf çekme proses sıcaklığı olan 280ºC'deki ağırlık kayıpları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.2' e bakıldığında 280ºC'de APOSS/PET ve TPOSS/PET kompozitlerinde ağırlıkça % 0,5 ve GPOSS/PET kompozitinde ise hiç ağırlık kaybına uğramadığı görülmektedir. Hazırlanan kompozitler ile saf PET' in TGA sonuçları kıyaslandığında tüm POSS türlerinin bozunma sıcaklığını arttırdıkları

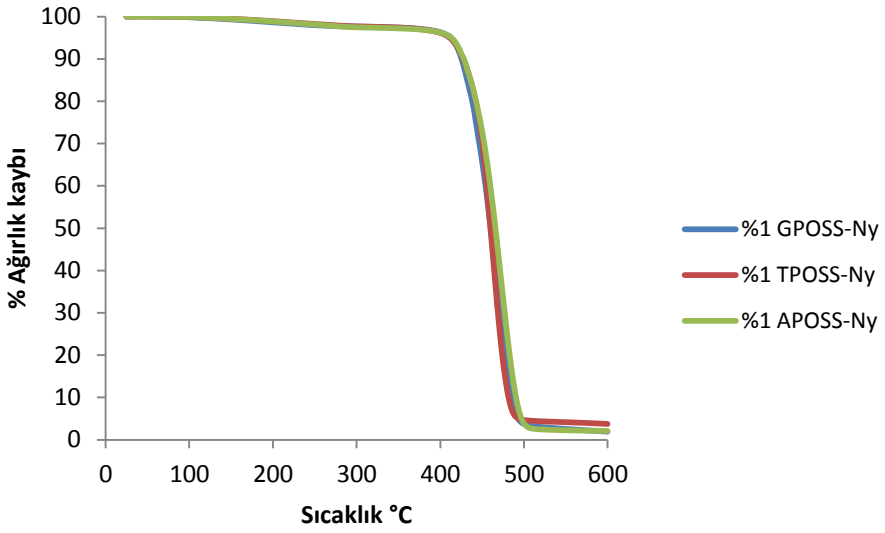
görülmektedir. Kompozitlerin ağırlıkça % 2, 5, 10 ve 50' sini kaybettikleri bozunma sıcaklıklıkları Tablo Ek.B.1' de verilmiştir.



Şekil 4.2: PET kompozitlerinin TGA sonucu

Ny 6,6 kompozitlerine bakıldığında ise tüm kompozitlerin 280ºC'de ağırlıkça % 2 – 3 oranında ağırlık kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 4.3). Ağırlık kaybının 100ºC'de başlaması, bu kayıpların büyük oranda absorbe edilen rutubetin uzaklaşması sonucu gerçekleştiği fikrinin oluşmasına sebep olmuştur. PET kompozitlerinin tersine Ny 6,6 kompozitlerinde POSS varlığı sistemin bozunmaya başladığı sıcaklıkları düşürmüştür (Şekil EK.B.2 ve Tablo EK.B.2). Ancak POSS takviyeli PET veya Ny 6,6 kompozitlerin proses sıcaklığındaki termal stabilitesi etkilenmemektedir.

Nanokompozitlerin elyaf çekme proses sıcaklığındaki ağırlık kayıpları Tablo 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3: Ny 6,6 kompozitlerinin TGA sonucu

Tablo 4.3: POSS türleriyle hazırlanan kompozitlerin TGA sonuçları

Nanokompozit Sistemi	**280ºC'deki ağırlık kaybı**
PET	< % 0,5
%1 APOSS-PET	% 0,5
%1 GPOSS-PET	< % 0,5
%1 TPOSS-PET	% 0,5
Ny 6,6	% 1
%1 APOSS-Ny 6,6	% 3
%1 GPOSS-Ny 6,6	% 2
%1 TPOSS-Ny 6,6	% 3

4.2.3. İçsel Viskozite ve relatif viskozite (IV- RV)

% 1 POSS içeren kompozitlerin harmanlama sonrasında molekül ağırlığındaki değişimin izlenebilmesi amacıyla seyreltik çözelti vizkometri tekniği ile IV değerleri belirlenmiştir. Tablo 4.4 ve 4.5' de sırasıyla PET ve Ny 6,6 nanokompozitlerinin IV değerlerinin değişimi verilmiştir.

Saf PET' in yaklaşık 0,9 olan IV değeri eriyik işleme sürecinde düşmüştür. PET işlenme sırasında hidrolitik, termal ve termo-oksidatif bozunmaya uğrayabilir [76]. Bunun sonucu olarak moleküler ağırlığı azalır [77], eriyik dayanımı ve reolojik özellikleri değişir. Literatürde PET için IV değeri 0,7' nin altına düştüğünde lif çekilebilirliğin kaybolduğu belirtilmektedir [78]. PET/POSS kompozitlerinde, POSS türünden bağımsız olarak IV değerinin işlenmiş saf PET ile neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu bakımdan, POSS türlerinin PET'in termal kararlılığına negatif bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Tablo 4.4: PET/POSS kompozitlerinin IV değerleri

Malzeme	**İntrinsik Viskozite (dl/g)**
PET Pellet	0,89
Proses edilmiş PET	0,76
% 1 APOSS-PET	0,72
% 1 GPOSS- PET	0,76
% 1 TPOSS- PET	0,70

Ny 6,6 kompozitlerinin relatif viskozite değişimleri, dolayısıyla moleküler ağırlık değişimleri PET kompozitleri ile benzerlik göstermektedir (Tablo 4.5). İşlenmemiş Ny 6,6 için 75 olarak ölçülen relatif vizkozite değer, işlendikten sonra 65,6'ya düşmektedir. Bu düşüş Ny 6,6' nın işlenme esnasında moleküler ağırlığının düştüğüne işarettir. Literatürde Ny 6,6' nın termal ve termo-oksidatif bozunmasıyla ilgili çalışmalar, bozunmanın radikalik mekanizmalar üzerinden yürüdüğünü, bu

sırada moleküler ağırlığın düştüğünü ve son grup popülasyonunun değiştiğini göstermiştir [79,80].

POSS içeren Ny 6,6 kompozitlerinde relatif vizkozite değeri kullanılan POSS türüne göre farklı oranlarda düşüş sergilemiştir. En fazla düşüş Ny 6,6/TPOSS kompozitlerinde elde edilmiştir.

Tablo 4.5: Ny 6,6/POSS kompozitlerinin relatif viskozite değerleri

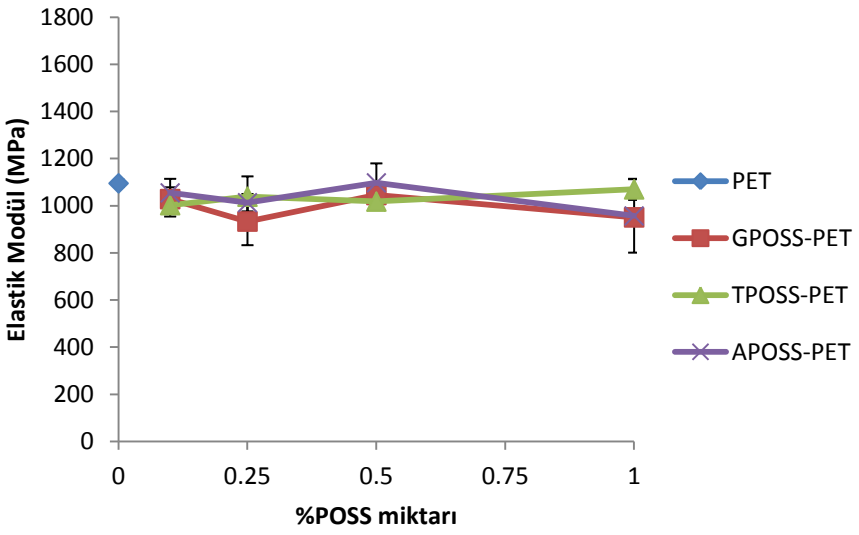
Malzeme	**Relatif Viskozite**
Ny 6,6 Pellet	75
Proses edilmiş Ny 6,6	65,6
% 1 APOSS- Ny 6,6	60,58
% 1 GPOSS- Ny 6,6	63,11
% 1 TPOSS- Ny 6,6	55,81

4.2.4. Çekme testi

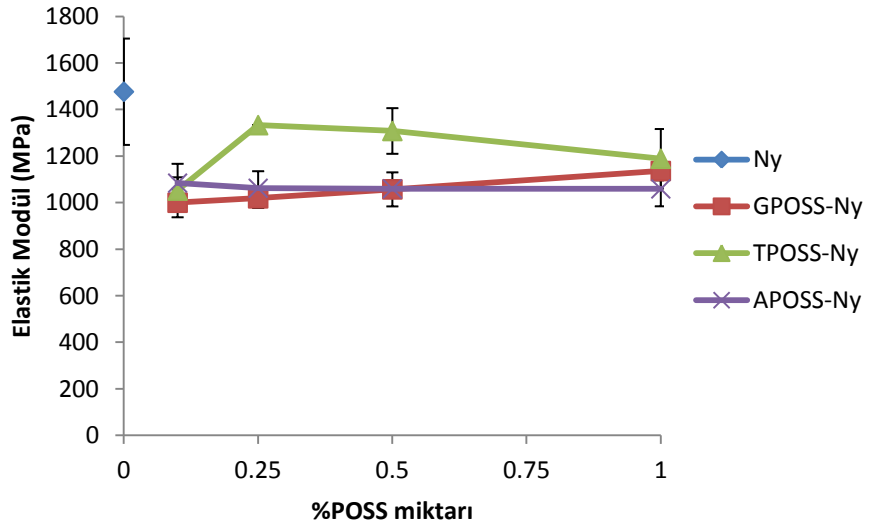
Literatürde, sabit yükleme oranında nano parçacıkların polimer matris içerisindeki dağılımlarının düzgünlüğü ile o kompozit yapının elastik modülü arasındaki korelasyon çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [24,25,77]. Bu sebeple, çalışmanın ilk kısmında üretilen POSS takviyeli PET veya Ny 6,6 harmanlarındaki POSS dağılımlarının anlaşılabilmesi amacıyla enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan papyon örneklere çekme testi uygulanarak elastik modülleri belirlenmiştir. Şekil 4.4 ve 4.5' de kompozitlerin elastik modül değerlerinin POSS miktarı ile değişimi verilmiştir.

Farklı POSS türleriyle, farklı yükleme oranlarda hazırlanan kompozitlerin elastik modül değerlerinin saf PET' e göre standart sapma sınırları içinde bir gelişme sağlamadığı görülmüştür. Yine Ny 6,6 esaslı POSS kompozitlerinde de saf Ny 6,6'ya

göre bir iyileşme gözlenememiş, hatta modül değerleri kompozitlerde düşmüştür. Bu bulgular ışığında, POSS nano parçacıkların matris içerindeki dağılımı hakkında bir bilgi edinilememiştir.



Şekil 4.4: PET kompozitlerinin elastik modül değerleri



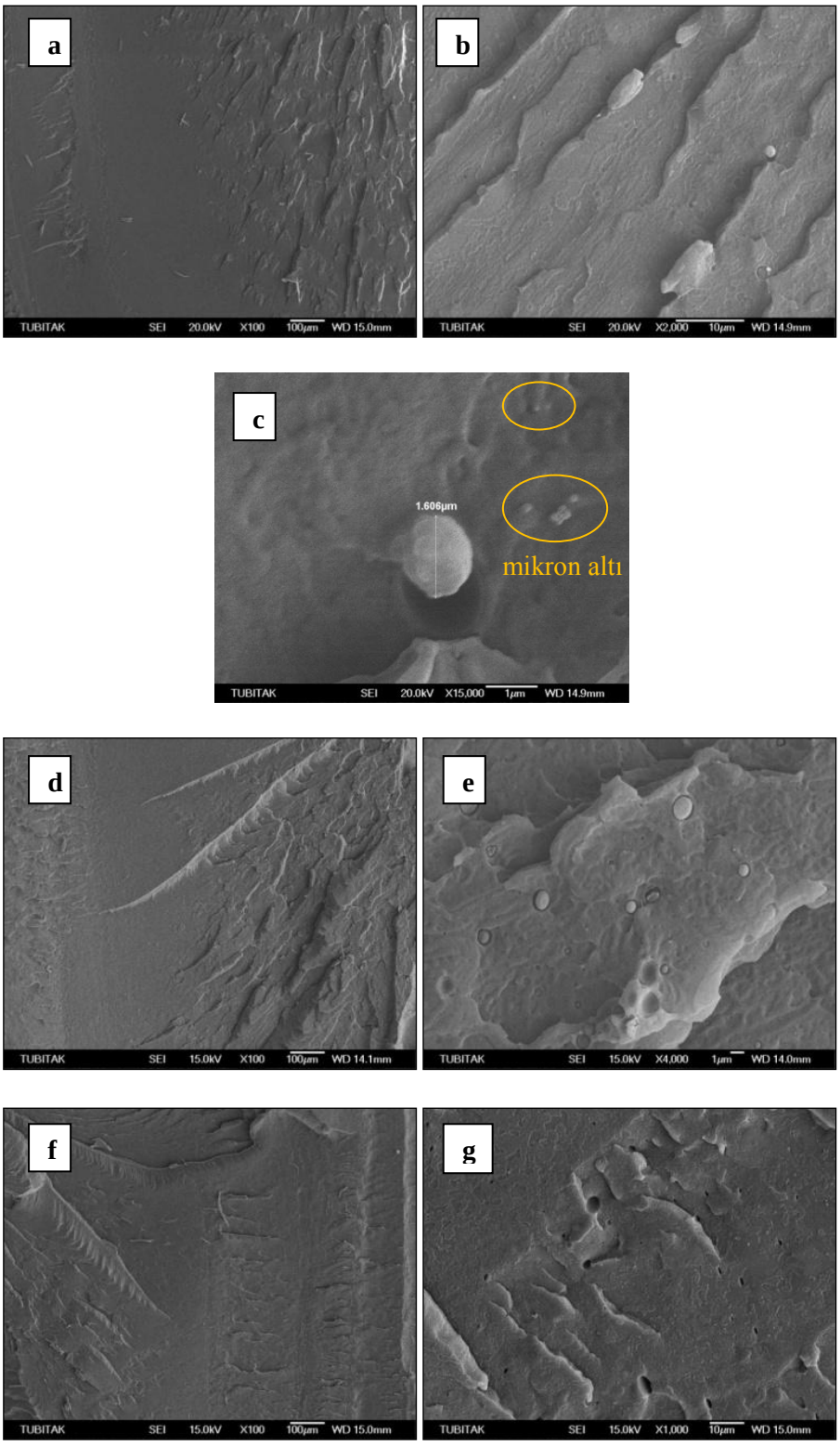
Şekil 4.5: Ny 6,6 kompozitlerinin elastik modül değerleri

4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

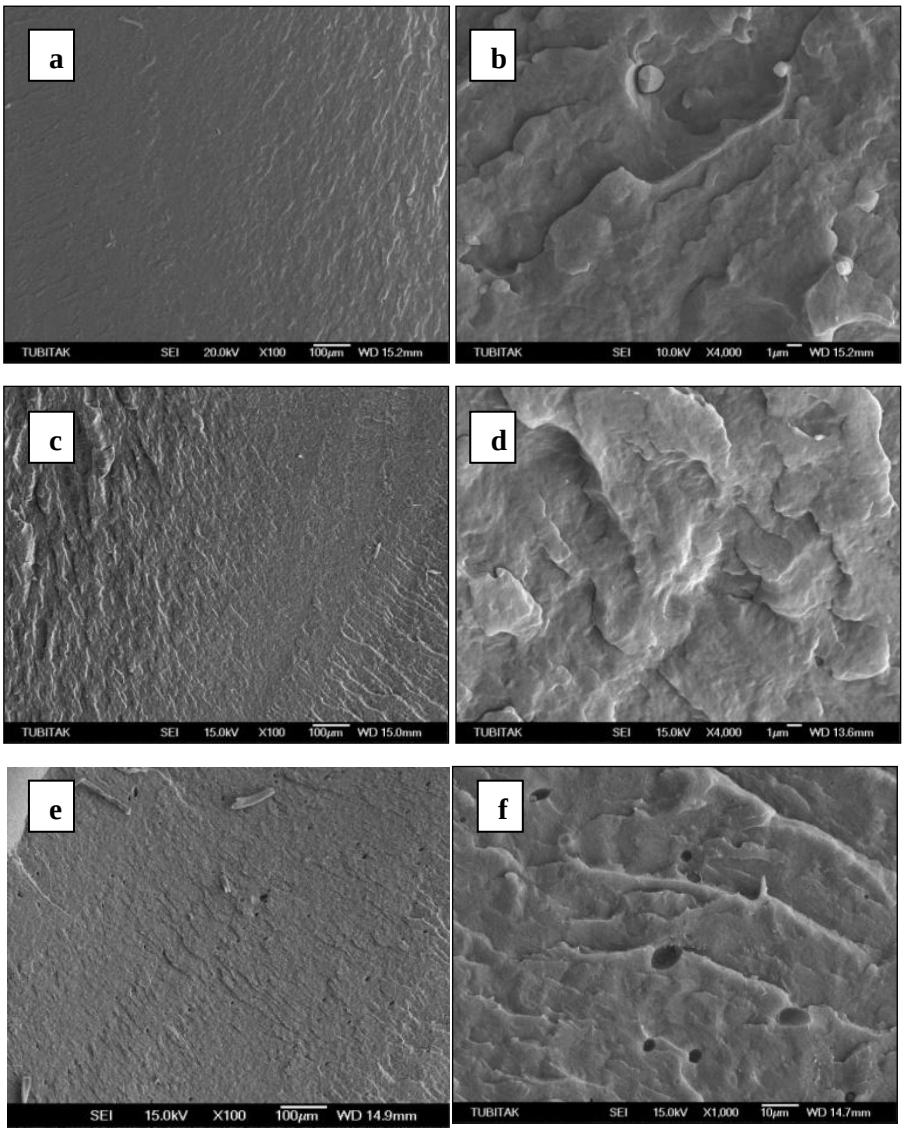
Hazırlanan POSS takviyeli kompozitlerin kriyojenik olarak elde edilmiş kırılma yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7' de sırasıyla PET/POSS ve Ny 6,6/POSS kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri görülmektedir.

PET/POSS kompozitlerinde genel olarak çok az sayıda mikron üstü POSS taneciğine rastlanmıştır (Şekil 4.6). Bu doğrultuda POSS taneciklerinin PET içinde iyi dağıldığı söylenebilir [8]. Detaylı incelemelerde seyrek olarak PET matris içerisinde mikron üstü POSS tanecikleri görülmüştür. Örneğin PET/APOSS sisteminde Şekil 4.6.c)' de tane büyüklüğü 1,6 mikron olan APOSS ' ların yanı sıra tane büyüklükleri 100 nm ve altında olan POSS taneciklerine de rastlanmıştır. Benzer gözlemler tüm POSS türleri için geçerlidir. Yine yapılan SEM analizlerinde yüzeye zayıfça tutunmuş bazı mikron üstü tanecikler de görülmüştür. Örneğin Şekil 4.6.e) ve g)' de (sırasıyla GPOSS ve TPOSS) yüzeyden ayrılmış POSS tanecikleri net olarak görülmektedir. Bu gözlem, tanecikler ile PET arasındaki ara yüzey etkileşiminin zayıf olduğu fikrini uyandırmakla birlikte [81], kriyojenik kırma sırasında termal genleşme katsayısı farklılığı sebebiyle taneciklerin PET' den ayrılmış olma olasılığını da akla getirmektedir.

Şekil 4.7' de Ny 6,6 nanokompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri görülmektedir. PET kompozitlerine benzer olarak, genel itibariyle sistemin homojen olduğu görülmüştür. Detaylı incelemelerde 1-2 mikron boyutlarında APOSS ve TPOSS tanecikleri seyrek de olsa görülmüştür (Şekil 4.7.b) ve f)). Bu tanecikler de PET/POSS sisteminde olduğu gibi matristen ayrılmış durumdadırlar. Ny 6,6/GPOSS sistemi, diğerlerine kıyasla daha homojendir. SEM analizi çözünürlük sınırları içinde yapılan incelemede herhangi bir GPOSS taneciği görülememiştir.



Şekil 4.6: PET - %1 POSS kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri
a) APOSS-PET (x100) b) APOSS-PET (x4000) c) APOSS-PET (x15000)
d) GPOSS-PET (x100) e) GPOSS-PET (x4000) f) TPOSS-PET (x100)
g) TPOSS-PET (x4000)

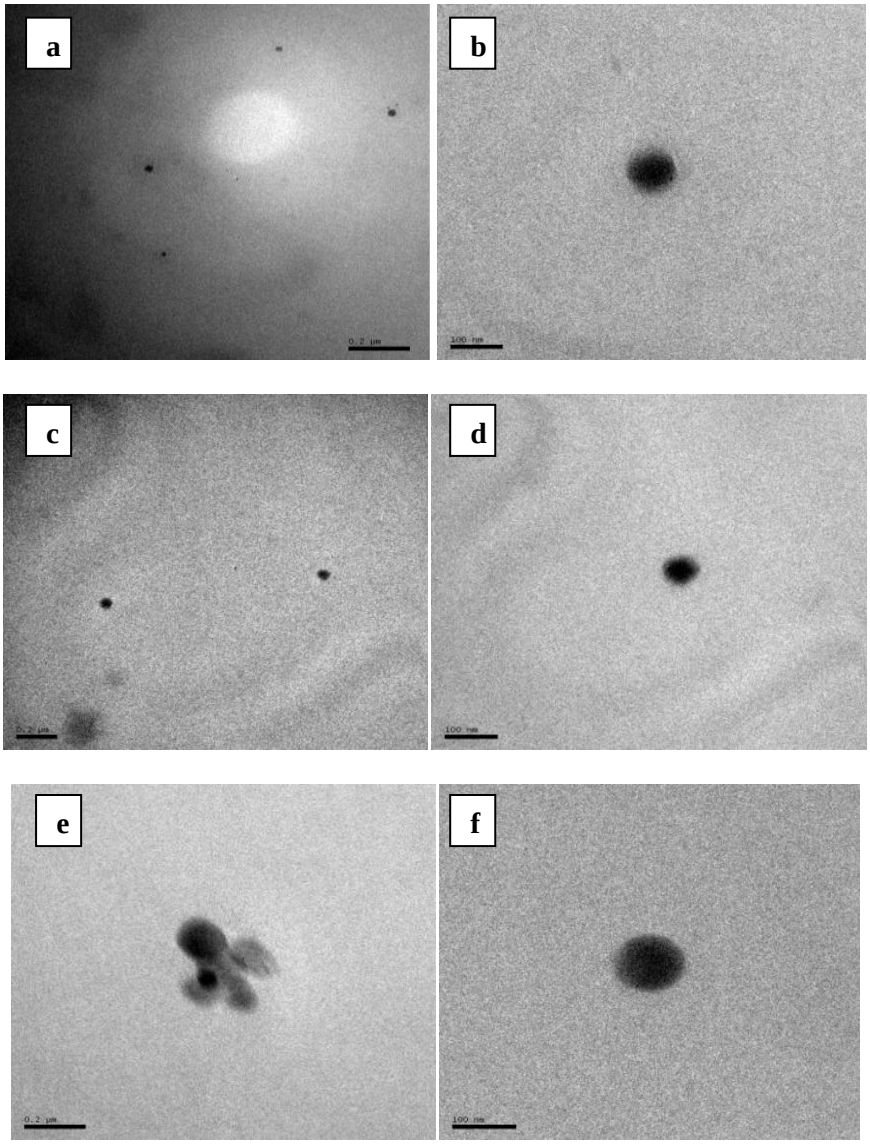


Şekil 4.7: Ny 6,6- % 1 POSS kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri
a) APOSS-Ny 6,6 (x100) b) APOSS-Ny 6,6 (x4000) c) GPOSS-Ny 6,6 (x100)
d) GPOSS-Ny 6,6 (x4000) e) TPOSS-Ny 6,6 (x100) f) TPOSS-Ny 6,6 (x4000)

4.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

PET ve Ny 6,6 esaslı kompozitler POSS dağılımının incelenebilmesi amacıyla TEM çalışmaları da yapılmıştır. PET' den başarılı örnekler elde edilebilmiş, ancak Ny 6,6' dan ultramikrotom örnekleri elde edilemediğinden TEM ile incelenememiştir.

Şekil 4.8’ de PET/POSS nanokompozitlerinin TEM fotoğrafları verilmiştir. POSS’ un yapısında bulunan silisin elektron yoğunluğu daha fazla olduğundan partiküller koyu noktalar şeklinde seçilebilmektedir [25]. POSS türünden bağımsız olarak PET matrisi içinde çok az miktarda POSS kümesine rastlanmakla birlikte bu kümelerin boyutlarının 100 nm’ den küçük olduğu görülmektedir. Kümeleşmenin az olması, eriyik harmanlama sırasında eriyik fazında karışan PET ile POSS’ ların yüksek oranda uyumlu olduğu, bu uyumluluk neticesinde de moleküler seviyede dağıldığı sonucuna bağlanabilir [81].

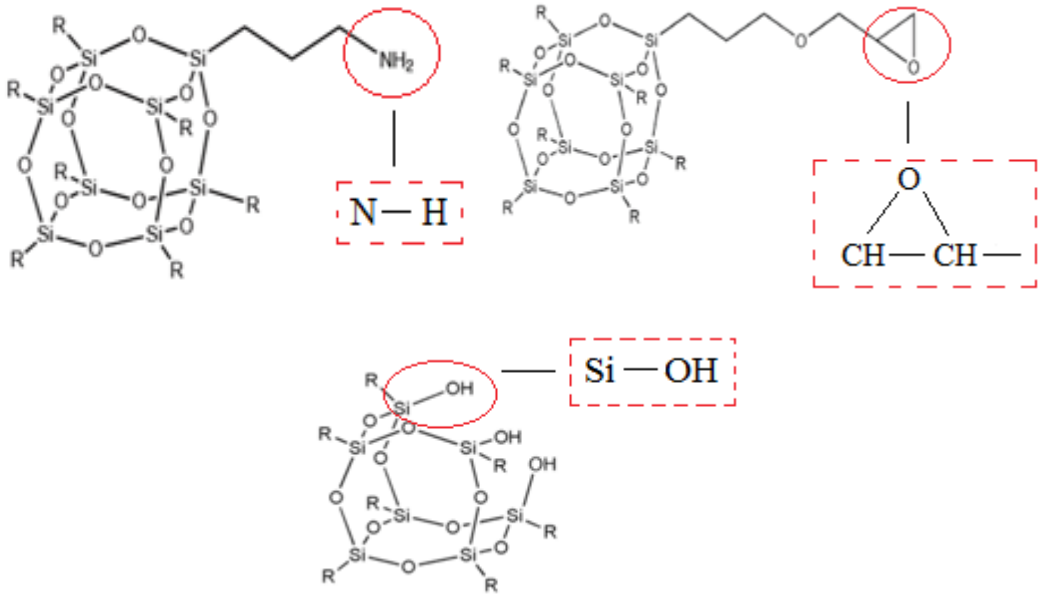


Şekil 4.8: PET - % 1 POSS kompozitlerinin TEM fotoğrafları
a) APOSS-PET (0,2 μm) b) APOSS-PET (100 nm) c) GPOSS-PET (0,2 μm)
d) GPOSS-PET (100 nm) e) TPOSS-PET (0,2 μm) f) TPOSS-PET (100 nm)

4.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

POSS' un yapısında bulunan reaktif gruplar ile PET ve Ny 6,6 polimerleri arasındaki etkileşim FTIR analizi ile incelenmiştir. Bu analiz için % 5 dolgu oranı içeren kompozitler hazırlanmıştır.

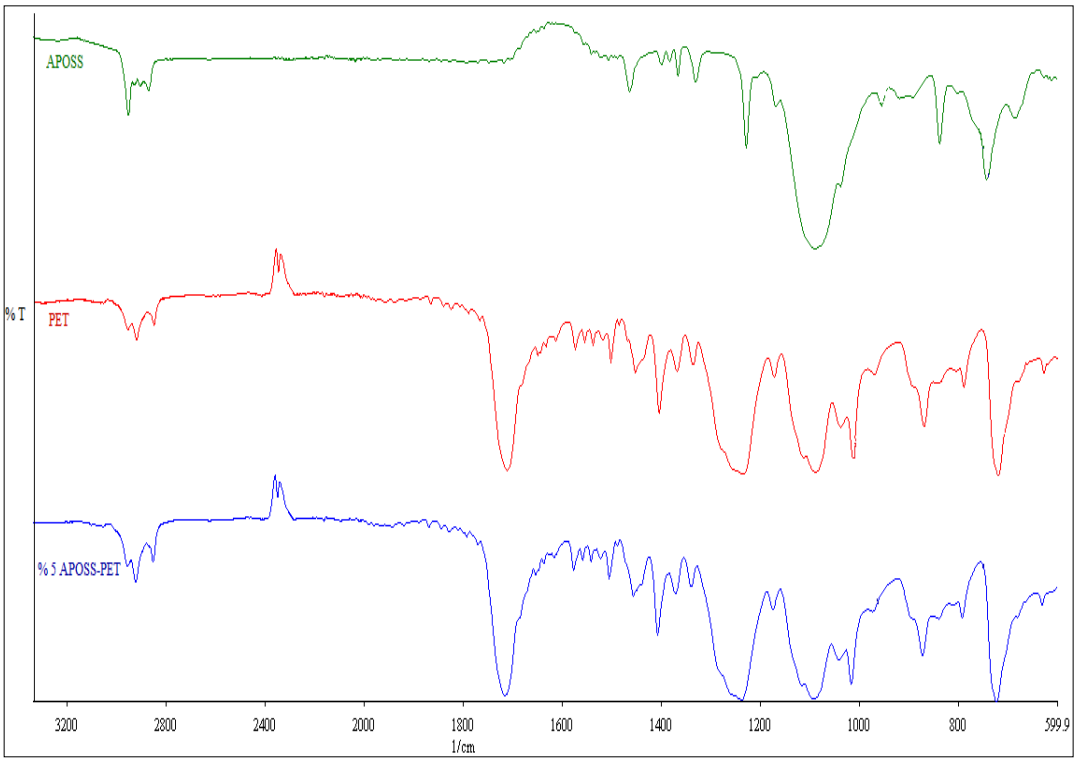
Polimer zinciri ve partikül arasındaki etkileşimin varlığı POSS' lara ait karakteristik piklerin değişimi incelenerek gösterilmiştir. Bu pikler arasındaki fark POSS' un yapısında bulunan reaktif uç grupların farklılığından doğmaktadır (Şekil 4.9). POSS partiküllerinin kafes yapılarına bakıldığında, var olan Si – O – Si bağı 1030 – 1110 cm^{-1} dalga boyunda eş-düzlemsel titreşim gerilmesi piki vermektedir [82]. FTIR spektrumunda, APOSS' un uç grubunda bulunan alifatik amin 3400 – 3500 cm^{-1} ve 1580 – 1650 cm^{-1} dalga boyunda N – H titreşim gerilmesi piki verirken, GPOSS' da bulunan epoksi grubu 810 – 950 cm^{-1} dalga boyunda karakteristik titreşim gerilmesi pikini verir [82].



Şekil 4.9: POSS partiküllerine ait karakteristik piklerin oluşmasına neden olan yapılar

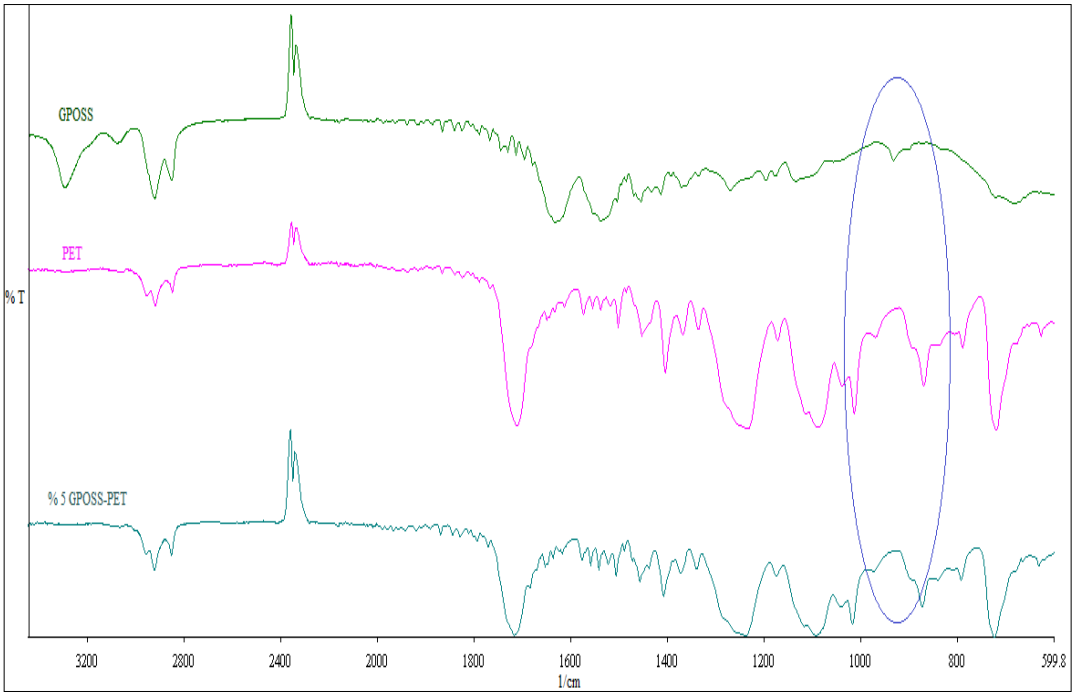
Şekil 4.10' da APOSS ile PET arasında bir etkileşim meydana gelip gelmediğini belirlemek için APOSS, PET ve hazırlanan APOSS/PET kompozitinin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Literatürde mevcut olan çalışmalar APOSS' un kafes

yapısında bulunan Si – O – Si bağına ait pik yoğunluğunun değişimi ve amino grubunda bulunan N – H pikinin yok oluşuyla APOSS ile polimer arasında var olan etkileşimleri ve gerçekleşen reaksiyonları göstermektedirler [83-85]. Elde edilen spekturumlara bakıldığında ise APOSS/PET' de yeni bir pik oluşumuna ve saf PET' e göre var olan pik yoğunluklarında herhangi bir değişikliğe rastlanmamaktadır.



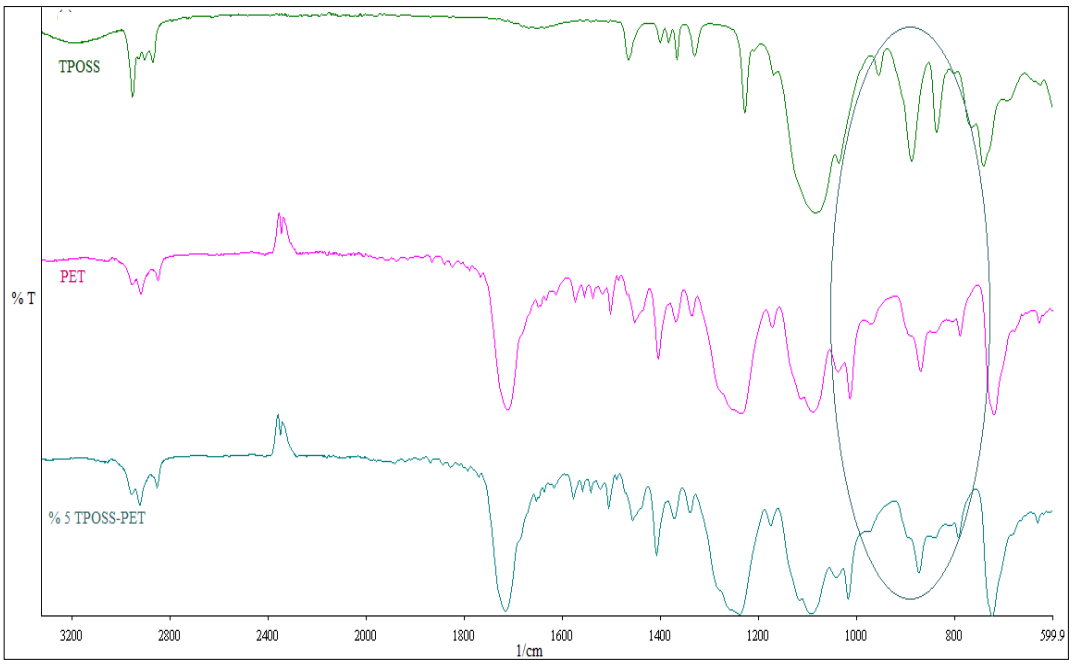
Şekil 4.10: APOSS, PET ve APOSS-PET kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

GPOSS ve PET arasındaki etkileşimin varlığı Şekil 4.11' de sprektrumların karşılaştırılması ile incelenmiştir. GPOSS' un spektrumunda bulunan 934 cm^{-1} dalga boyundaki pik, yapısında bulunan epoksi grubuna aittir [82]. GPOSS/PET kompozitinin spektrumunda epoksi grubuna ait bu pikin kaybolmadığı veya yoğunluğunun değişmediği görülmektedir. Bu bulgu ışığında GPOSS ile PET arasında herhangi bir etkileşim varlığı konusunda kesin bir sonuca ulaşılamamıştır.



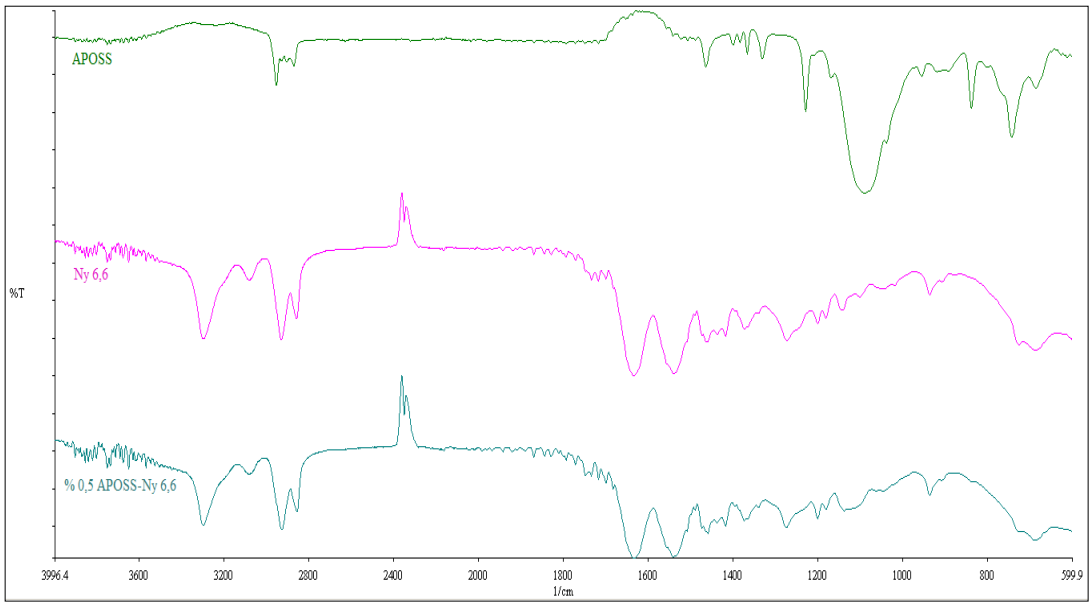
Şekil 4.11: GPOSS, PET ve GPOSS-PET kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

TPOSS ile PET arasındaki etkileşim Şekil 4.12' de FTIR spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir. TPOSS' un spektrumunda 887 ve 836 cm^{-1} dalga boyunda yapısında bulunan silanol (Si–OH) kısmına ait titreşim gerilmesi piki görülmektedir [86]. Silanol grubuna ait bu pik, TPOSS/PET kompozitinin spektrumunda görülmemekle birlikte TPOSS' a ait hiçbir karakteristik pikin kompozit spektrumunda gözükmemesi ile TPOSS ve PET arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı kanısına varılmıştır.



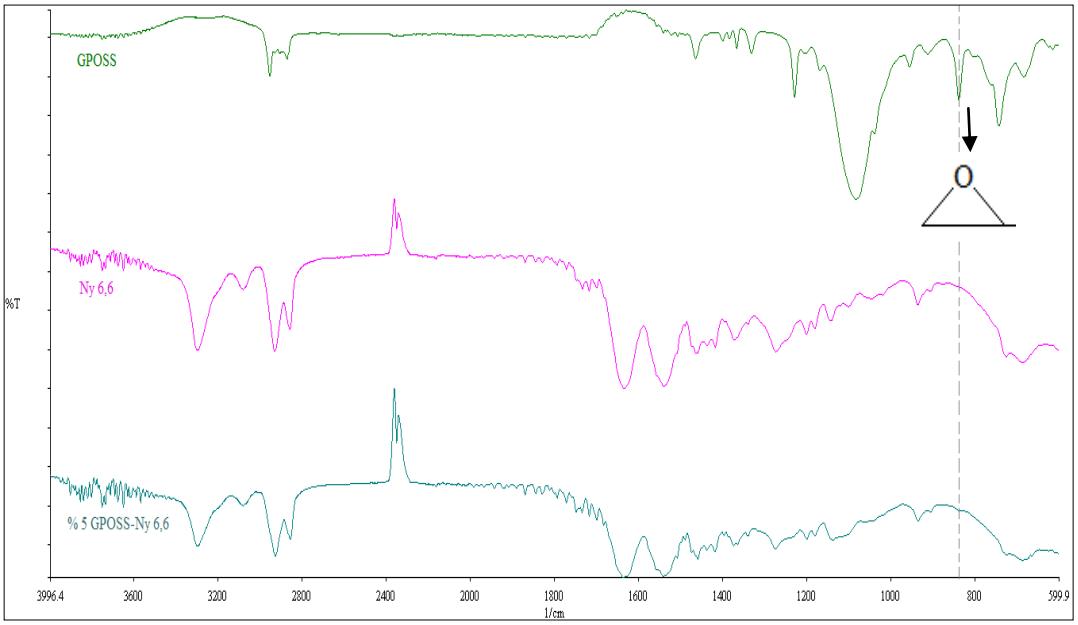
Şekil 4.12: TPOSS, PET ve TPOSS-PET kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

APOSS, Ny 6,6 ve hazırlanan APOSS/Ny 6,6 kompozitinin FTIR spektrumları Şekil 4.13' de karşılaştırılmıştır. APOSS/PET kompozitinde olduğu gibi APOSS/Ny 6,6 kompozitinde de herhangi bir etkileşimin varlığı gösterilememiştir.



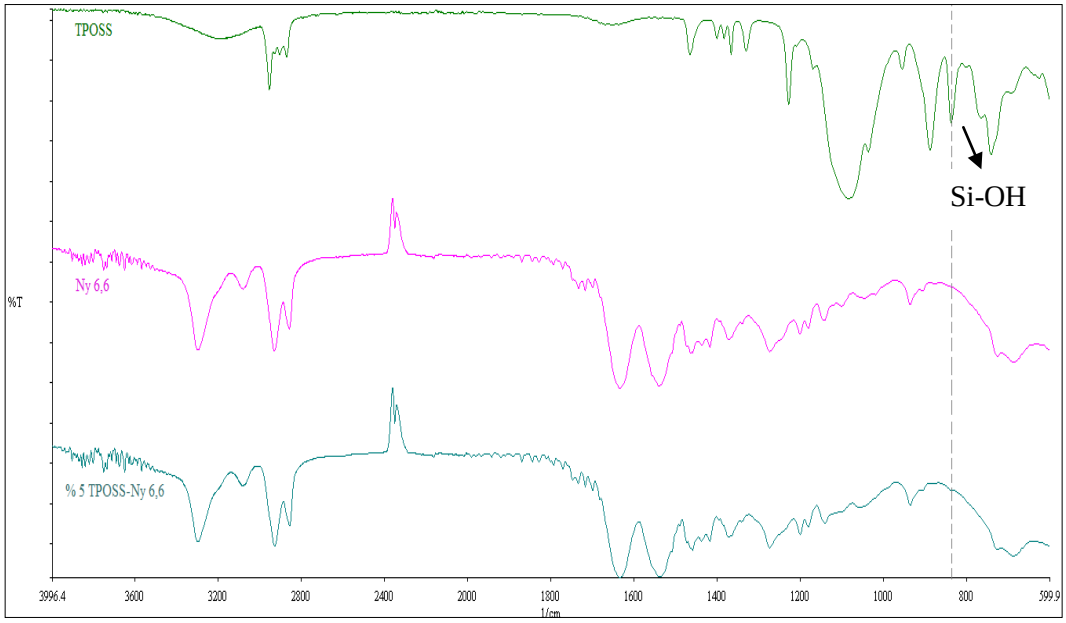
Şekil 4.13: APOSS, Ny 6,6 ve APOSS-Ny 6,6 kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

GPOSS ve Ny 6,6 arasındaki etkileşimin varlığı Şekil 4.14' de sprektrumların karşılaştırılması ile incelenmiştir. GPOSS' un spektrumunda bulunan yapısındaki epoksi grubuna ait pikin kompozitin spekturumunda kaybolduğu görülmektedir. Bununla birlikte PET' de olduğu gibi GPOSS' a ait diğer pikler kompozit yapısında gözükmemektedir. Bu bulgu ışığında GPOSS ve Ny 6,6 arasında bir etkileşimin varlığı hakkında kesin bir kanıya varılamamıştır.



Şekil 4.14: GPOSS, Ny 6,6 ve GPOSS-Ny 6,6 kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 4.15' de TPOSS ile Ny 6,6 arasındaki etkileşim FTIR spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir. TPOSS' un spektrumunda yapısında bulunan silanol (Si–OH) kısmına ait titreşim gerilmesi piki, TPOSS/Ny 6,6 kompozitinin spektrumunda kaybolarak küçük bir omuz piki vererek kendisini göstermektedir.



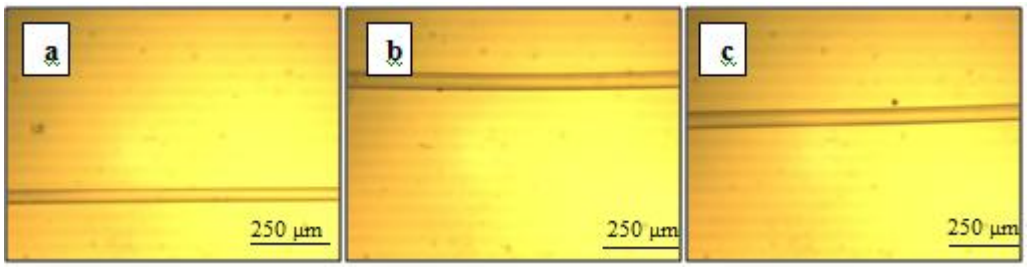
Şekil 4.15: TPOSS, Ny 6,6 ve TPOSS-Ny 6,6 kompozitinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

4.3 PET/POSS ve Ny 6,6/POSS Kompozit Liflerin Karakterizasyonu

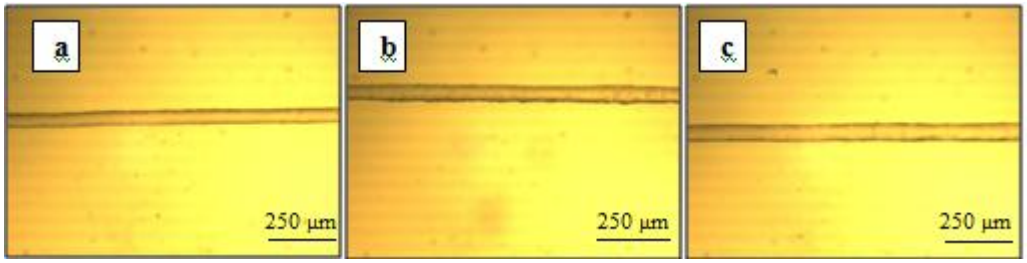
4.3.1. Optik mikroskop ile görüntü analizi

Hazırlanan PET ve Ny 6,6 nanokompozitlerinde nano parçacık dağılımının ilk aşamada incelenmesi ve elyaf çekme işlemi sırasında çekme hızının elyaf çapını nasıl etkilediğinin anlaşılabilmesi amacıyla optik mikroskop kullanılmıştır.

Hazırlanan nanokompozit liflerden seçilmiş optik mikroskop fotoğrafları Şekil 4.16 ve 4.17' de verilmiştir. POSS türünden bağımsız olarak hem PET/POSS hem de Ny 6,6/POSS kompozit liflerinde optik mikroskop altında herhangi bir nano parçacık yığınına rastlanmamıştır.



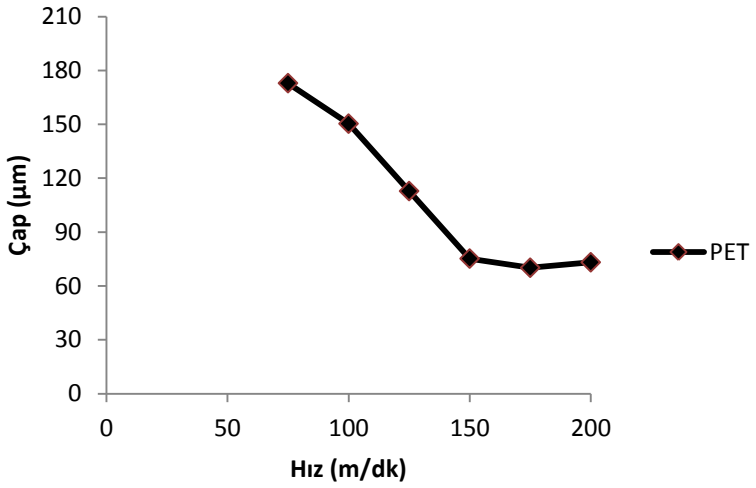
Şekil 4.16: PET - % 1 POSS kompozit elyaflarının optik mikroskop görüntüleri
a) APOSS/PET b) GPOSS/PET c) TPOSS/PET



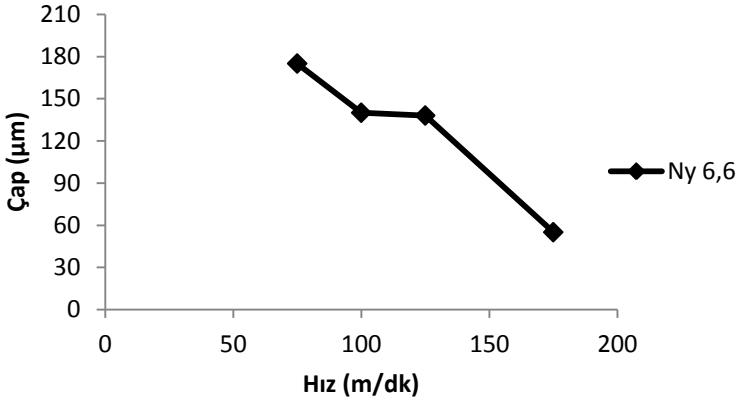
Şekil 4.17: Ny 6,6 - % 1 POSS kompozit elyaflarının optik mikroskop görüntüleri
a) APOSS/Ny 6,6 b) GPOSS/Ny 6,6 c) TPOSS/Ny 6,6

Lif çekme sürecinde çekme hızının elyaf çapı üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için farklı hızlarda çekilen liflerin çapları ölçülmüştür. Şekil 4.18 ve 4.19' da PET ve Ny 6,6 liflerinin çekme hızıyla çap değişimi verilmiştir.

Saf PET ve Ny 66 polimerleri için çekme ünitesinde (spinning unit) 75 m/dk hızdan başlanarak lif çekilebilen maksimum hıza çıkılmıştır. PET için çekme hızının 150 m/dk ve üzerinde çapı değiştirmediği görülmektedir. Ny 6,6 için ise maksimum çekme hızı 175 m/dk olarak tesbit edilmiştir. Bu bulgular ışığında hem PET hem de Ny 6,6 için 175 m/dk çekme hızının kullanılmasına karar verilmiştir.



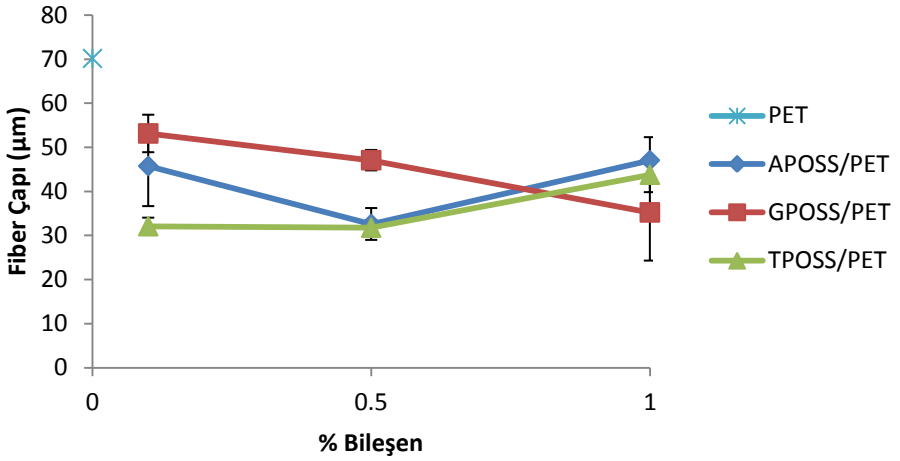
Şekil 4.18: PET için çekme hızıyla çap değişimi



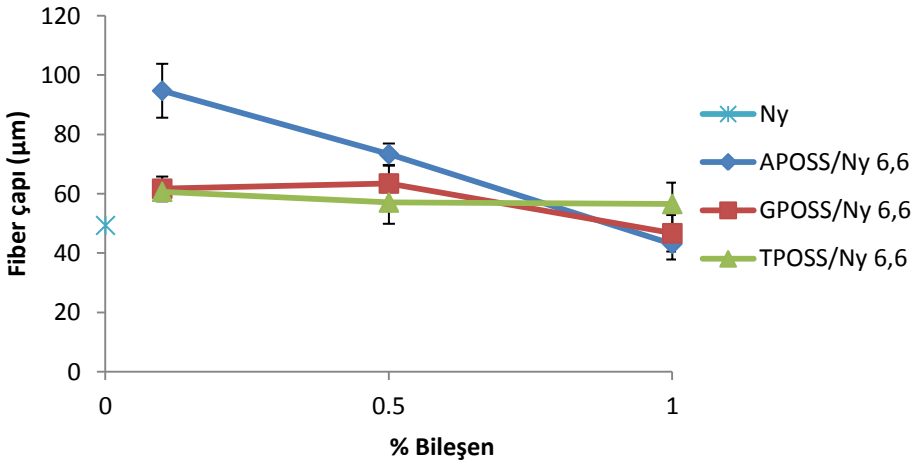
Şekil 4.19: Ny 6,6 için çekme hızıyla çap değişimi

Çekilmiş kompozit liflerde kompozisyon ile çap değişimi Şekil 4.20 ve 4.21' de gösterilmektedir. PET lifler ele alındığında, saf PET lif çapının kompozit lif çaplarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Kullanılan POSS türüne göre de elde edilen çaplarda farklılıklar gözlenmiştir. TPOSS miktarı ile çap artış gösterirken, GPOSS miktarının artışı ile çap değerleri düşmektedir. PET için ölçülen çap değerleri 30 mikron ile 70 mikron arasında değişmektedir. POSS miktarı ile çap değişimine ait benzer bulgular literatürde mevcuttur [10,11].

Ny 6,6 saf lifinin çapı ile kompozit liflerin çapları karşılaştırıldığında Ny 6,6' ya POSS ilavesi ile çapın artış eğilimi içinde olduğu görülmektedir. TPOSS kullanıldığı durumda, POSS miktarıyla çap değişmezken GPOSS ve APOSS da çap düşmektedir. Çapların POSS türüne göre aynı yükleme oranında farklılık göstermesi hazırlanan kompozitlerin uzamsal (elogational) vizkozitelerinin farklılıklarına bağlanabilir. Ny 6,6 ve kompozitleri için 175 m/dk hızla çekilen liflerin çapları 45 mikron ile 95 mikron arasında değişmektedir. Bu farklılığın PET ve Ny 6,6'nın reolojik özelliklerinin birbirinden farklı olmasına bağlanabilir.



Şekil 4.20: Çekilmiş PET kompozit liflerde kompozisyon ile çap değişimi

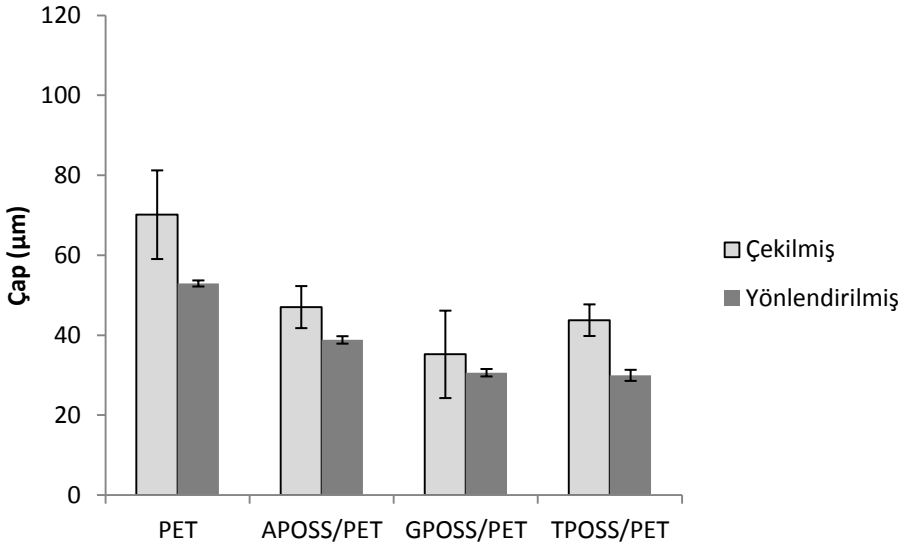


Şekil 4.21: Çekilmiş Ny 6,6 kompozit liflerde kompozisyon ile çap değişimi

Yönlendirilmiş lif kompozitlerin çap değerleri genel olarak benzer değişiklikler gösterdiğinden sadece % 1' lik bileşenler çekilmiş formlarıyla kıyaslanmıştır. Şekil 4.22' de çekilmişve yönlendirilmiş PET kompozit liflerin çap değişimi verilmiştir.

Çekilmiş kompozit elyaflara polimerin T_g değerinin hemen üzerinde (84ºC) germe işlemi uygulanmıştır. Saf PET ve tüm POSS türleri ile hazırlanmış kompozit liflerin germe sonrasında çap değerleri çekilmiş formlarına kıyasla düşüş göstermiştir. Bu liflerin yönlendirildiğinin, bir başka değişle paketlenme yoğunluğunun arttığının bir göstergesidir.

Ny 6,6 kompozit liflerde ise germe işlemi sonrasında lif boyunca çap varyasyonu çok fazla olduğundan, net çap değerleri elde edilememiştir.



Şekil 4.22: Çekilmiş ve yönlendirilmiş PET kompozit liflerin çap dağılımı

4.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

POSS katkılı PET ve Ny 6,6 kompozit liflerin termal özellikleri DSC analizi ile belirlenmiştir. Yapılan DSC analizi ile çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin erime

sıcaklıkları (Tm, °C) ve kristalinite değerleri (χ_c, %) karşılaştırılmıştır. Liflerin kristalinite değerleri Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

Çekilmiş ve yönlendirilmiş PET/POSS kompozit liflerinin DSC analizi ile elde edilen termal özellikleri Tablo 4.6' da verilmiştir. Eğrilmiş Saf PET liflerin ilk ısıtma basamağında soğuk kristallenme sıcaklığı (T_{cc}) 136 ºC, erime sıcaklığı 255 ºC ve kristalinite oranı ise % 30 olarak belirlenmiştir.

Saf PET' e APOSS eklendiğinde çekilmiş lifin ilk ısıtma termogramlarında T_{cc} sıcaklığında, 2 – 5 ºC arasında düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş, APOSS'un çekirdeklendirici etki yaptığının bir göstergesidir [69]. T_m değerinde ise 3 – 5 ºC arasında artış gözlenmektedir. Erime noktasındaki yükselme, oluşan kristallerin lamel kalınlıklarının artması ile ilişkilendirilebilir. Benzer bulgular literatürde de PET/APOSS sistemleri için rapor edilmektedir [72]. PET/APOSS liflerinde % kristaline değerlerinde ise saf PET' e göre bir değişme gözlenmemiştir. PET/APOSS lifleri yönlendirildiklerinde ise yönlenme ile sağlanan amorf zincirlerdeki düzenlilik sebebiyle eğrilmiş liflerde görülen soğuk kristallenme davranışı ortadan kalkmaktadır [87].

Çekilmiş PET/APOSS sisteminde eklenen POSS türünden bağımsız olarak T_{cc} değerlerinde POSS' un çekirdeklendirici etkisinden dolayı düşme görülmektedir [69]. En çarpıcı düşüş TPOSS' da elde edilmiştir. Bu düşüş, POSS miktarındaki artış ile artmaktadır. APOSS ve GPOSS kompozit liflerinde ise TPOSS kompozit liflerine kıyasla daha az düşme görülmektedir. PET kompozit liflerin erime noktasındaki değişim incelendiğinde, özellikle TPOSS ve APOSS ilavesi ile erime noktalarının 2-5 ^{0}C yükseldiği gözlenmektedir. İlk ısıtma basamağındaki % kristalinite değerlerine bakıldığında genel anlamda POSS partiküllerini içeren PET kompozit liflerindeki % kristalinite değerleri, saf PET lifinin % kristalinite değerine göre oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Kristalinite değerlerindeki bu artış, POSS miktarı ile artmaktadır. Saf PET lifinin soğutma basamağında eriyikten kristallenme sıcaklık değeri (T_{mc}) 201 ºC olarak belirlenmiştir. Saf PET lifine göre GPOSS-PET ve

APOSS-PET kompozit liflerinde eriyikten kristallenme sıcaklıklarında bir değişiklik gözlenmezken, TPOSS-PET kompozit liflerinde T_{mc} değerinde ciddi bir artış gözlenmektedir. Bu artış TPOSS' un çekirdeklenme ajanı olarak davrandığının bir göstergesidir ve T_{cc} değerindeki değişimi de desteklemektedir.

Yönlendirilmiş liflerin termal özelliklerine bakıldığında soğuk kristallenme sıcaklıklarının (T_{cc}) yok olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, POSS türlerinden bağımsız olarak kompozit liflerin % kristalinite değerleri eğrilmiş hallerine kıyasla artış göstermektedir. Bu liflerde germe (drawing) işlemi boyunca zincir oryantasyonunun arttığının bir göstergesidir [88]. Yönlendirilmiş lifler arasında en yüksek kristalinite değerine sahip kompozit lifinin % 1 dolgu oranına sahip TPOSS-PET kompozit lifi olduğu görülmektedir. TPOSS ile hazırlanan lifte kristalinite değeri, saf PET' e oranla yaklaşık % 35 artış göstermektedir.

Tablo 4.6: Saf PET ve POSS-PET kompozit liflerinin termal özellikleri

Malzeme	Çekilmiş				Yönlendirilmiş		
	1. Isıtma			Soğutma	1. Isıtma		Soğutma
	T_{cc}	T_m	χ_c	T_{mc}	T_m	χ_c	T_{mc}
PET	136,5	255,9	30,5	201,8	256,0	37,6	201,5
%0,1 APOSS-PET	134,0	260,5	26,6	199,5	260,9	33,3	205,2
%0,5 APOSS-PET	131,5	258,0	31,5	202,7	257,8	33,7	202,1
%1 APOSS-PET	134,0	258,7	32,0	201,1	258,2	37,9	207,6
%0,1 GPOSS-PET	135,3	256,7	30,9	199,8	254,4	31,1	211,7
%0,5 GPOSS-PET	130,2	257,0	29,5	199,7	252,4	27,8	199,9
%1 GPOSS-PET	129,2	255,7	27,4	202,5	257,2	40,5	206,2
%0,1 TPOSS-PET	125,2	258,4	27,4	204,7	257,6	34,8	201,4
%0,5 TPOSS-PET	112,0	257,8	33,7	213,6	251,5	34,5	201,7
%1 TPOSS-PET	111,5	258,0	43,3	210,3	256,6	50,3	209,7

Çekilmiş ve yönlendirilmiş Ny 6,6/POSS kompozit liflerinin DSC analizi ile elde edilen termal özellikleri Tablo 4.7' de verilmiştir. Çekilmiş saf Ny 6,6 liflerinin ilk ısıtma basamağında erime noktası 259 ºC ve kristalinite oranı ise % 22 olarak belirlenmiştir.

Saf Ny 6,6' ya APOSS ve TPOSS eklendiğinde çekilmiş lifin ilk ısıtma termogramlarında T_m sıcaklığında herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Erime noktasının değişmemesi, matrise eklenen POSS partiküllerinin polimer zincirinin kristal yapısını değiştirmediği gösterir [14]. İlk ısıtma basamağındaki % kristalinite değerlerine bakıldığında hem APOSS hem de TPOSS ile hazırlanan liflerin kristalinitelerinde kayda değer bir değişim gözlenmemektedir. Saf Ny 6,6 lifinin soğutma basamağında eriyikten kristallenme sıcaklığı 230 °C olarak belirlenmiştir. Ny 6,6' ya APOSS ve TPOSS' un eklenmesinin T_{mc} değerini düşürdüğü görülmektedir. Bu düşüş literatürde, reaktif POSS' ların özellikle az oranda kullanıldığında polimer matris ile etkileşerek polimerin kristallenme kabiliyetini azaltması, bir başka deyişle çekirdeklenmeyi geciktirmesi ile ifade edilmiştir [89]. En yüksek oranda düşüş (~20 ºC) % 1 oranında TPOSS kullanıldığı durum için gözlenmiştir.

Ny 6,6/GPOSS kompozit liflerde erime noktalarında bir değişiklik gözlenmezken, % 0,1 oranında GPOSS içeren örneklerde, % kristalinite değerlerinde kayda değer bir düşüş gözlenmiştir. GPOSS miktarının % 1' e çıkartılması ile bu düşüş yerini, saf Ny 6,6' nın % kristalinitesine yakın bir değere bırakmaktadır. T_{mc} değerlerinde ise APOSS ve TPOSS türlerinde olduğu gibi düşüş gözlenirken, bu bulgu üç POSS türünün de Ny 6,6 polimeri için çekirdeklenmeyi geciktirici etkileri olduğunu göstermektedir [89].

Yönlendirilmiş Ny 6,6 kompozit lifleri çekilmiş halleriyle karşılaştırıldığında, tüm liflerin % kristalinite değerlerinin arttığı görülmektedir (Tablo 4.5). % kristalinite değerlerine bakıldığında en çarpıcı artış % 0,5 GPOSS/Ny 6,6 lifinde (% 57) elde edilmiştir. Ny 6,6 liflerinin termal özellikleri incelendiğinde, PET kompozit liflerinde olduğu gibi Ny 6,6 kompozit liflerinde de germe işleminin yönlendirmeyi arttırdığı görülmüştür. Erime sıcaklıklarına bakıldığında, POSS türü ve miktarından bağımsız olarak, kayda değer bir değişiklik olmazken, POSS ile hazırlanan liflerin eriyikten kristallenme sıcaklıkları saf Ny 6,6 lifine göre düşüş göstermektedir.

Tablo 4.7: Saf Ny 6,6 ve Ny 6,6/POSS kompozit elyaflarının termal özellikleri

Malzeme	Çekilmiş			Yönlendirilmiş		
	1. Isıtma		Soğutma	1. Isıtma		Soğutma
	T_m (ºC)	χ_c (%)	T_{mc} (ºC)	T_m (ºC)	χ_c (%)	T_{mc} (ºC)
Ny 6,6	258,8	22,8	230,4	260,4	44,4	230,1
%0,1 APOSS-Ny 6,6	259,5	26,0	228,9	258,9	37,3	228,4
%0,5 APOSS-Ny 6,6	259,0	24,6	228,6	260,5	48,7	228,9
%1 APOSS-Ny 6,6	259,2	24,3	226,5	259,4	45,9	229,0
%0,1 GPOSS-Ny 6,6	259,9	12,1	227,9	259,5	40,9	231,0
%0,5 GPOSS-Ny 6,6	258,1	22,8	228,9	262,0	57,0	229,0
%1 GPOSS-Ny 6,6	258,3	24,8	226,4	259,7	43,7	229,3
%0,1 TPOSS- Ny 6,6	257,7	19,2	228,0	259,6	36,6	227,7
%0,5 TPOSS- Ny 6,6	257,7	20,8	226,9	260,3	44,8	231,0
%1 TPOSS- Ny 6,6	258,06	23,74	210,35	259,66	24,50	226,44

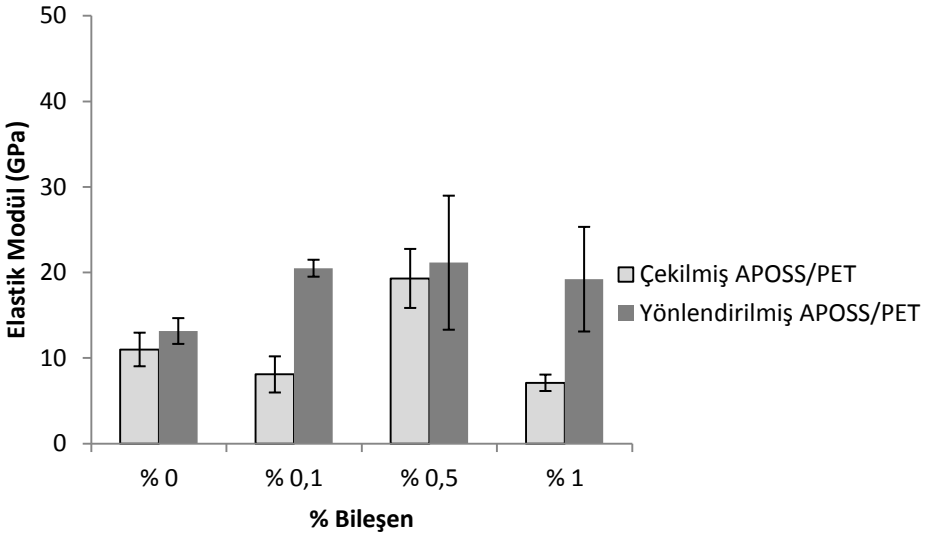
4.3.3. Çekme testi

POSS takviyeli PET ve Ny 6,6 kompozit liflerin çekilmiş ve yönlendirilmiş hallerinin mekanik özellikleri çekme testi ile belirlenmiştir. Yapılan çekme testi ile kompozit liflerin elastik modül, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri saptanmıştır.

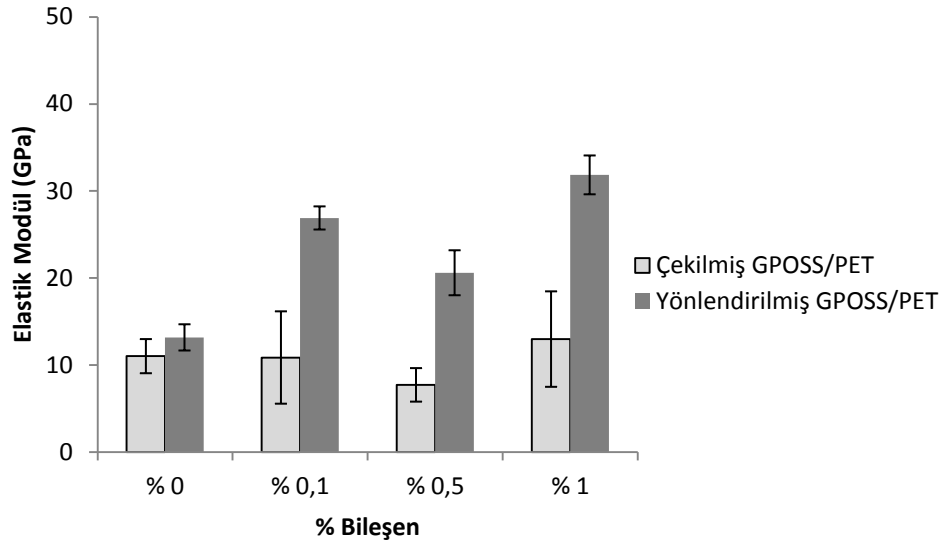
Liflerin mekanik dayanımları oryantasyon derecesi ve kristaliniteye bağlıdır. Nnaokompozit elyaflarda mekanik performansı etkileyen bir diğer önemli faktör ise elyaf içindeki nano parçacıkların dağılımıdır. Liflerin modül değerleri ise büyük oranda kristaller arasında kalan amorf bölgelerin sahip oldukları peklik (stiffness) ile değişir [24].

Çekilmiş ve yönlendirilmiş PET/POSS kompozit liflerinin elastik modül değerleri Şekil 4.23 – 25' de karşılaştırılmıştır. PET esaslı kompozit liflerin elastik modüllerine bakıldığında POSS türlerinden bağımsız olarak, yönlendirilmiş liflerin modül değerlerinin çekilmiş liflerin modül değerlerine göre artış gösterdiği

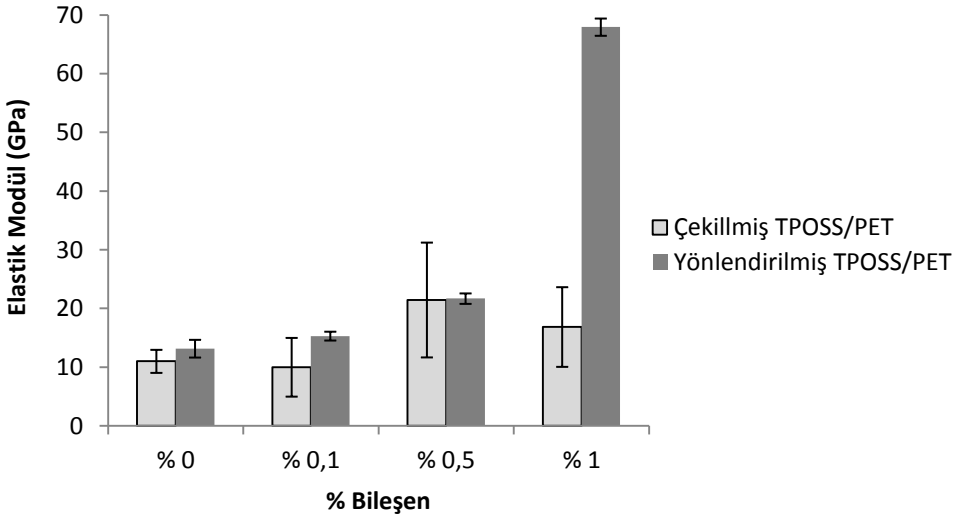
görülmektedir. Bu artış yönlenme ile gelişen % kristalinite ve amorf bölgelerdeki oryantasyona bağlanabilir. Her üç POSS türünde de maksimum modül değerinin gözlendiği konsantrasyon farklıdır. Üç farklı POSS türü ile hazırlanan kompozit liflerin modül değerleri arasında dikkat çeken % 1 yükleme oranına sahip TPOSS/PET kompozit lifi modül değerinin saf PET lifine oranla yaklaşık % 500 artış göstermiş olmasıdır (Şekil 4.25). Modül değerlerinde sağlanan belli yükleme oranlarındaki maksimumlar, POSS partiküllerinin belli konsantrasyonlardan sonra matris içerisinde daha büyük fazlar oluşturması, bu konsantrasyona kadar da özellikle matrisin amorf bölgesini güçlendirmesine bağlanabilir. Literatürde benzer bulgular çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [11,21,72,90,91] .



Şekil 4.23: APOSS/PET kompozit liflerinin elastik modül değerleri

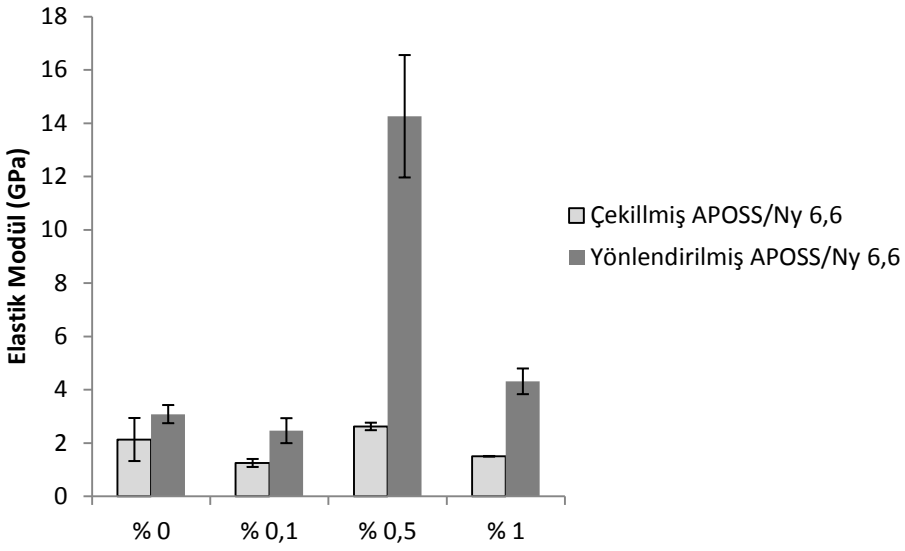


Şekil 4.24: GPOSS/PET kompozit liflerinin elastik modül değerleri

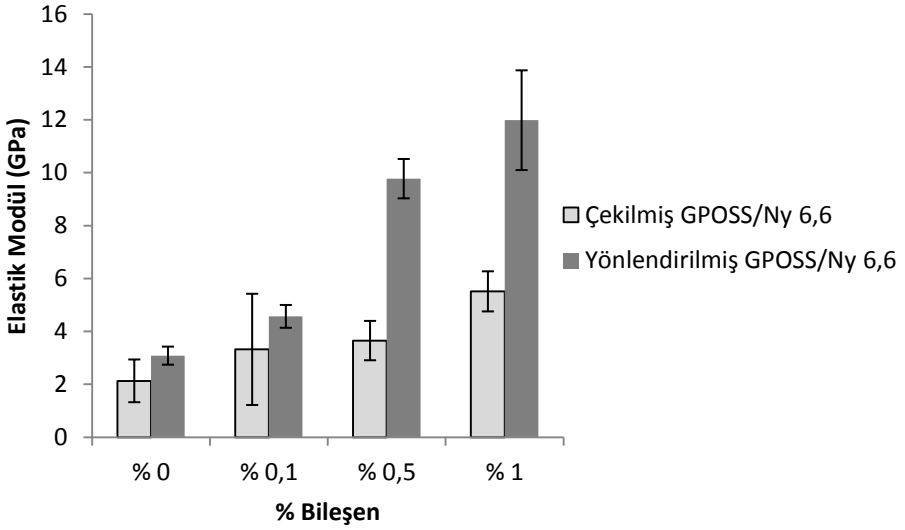


Şekil 4.25: TPOSS/PET kompozit liflerinin elastik modül değerleri

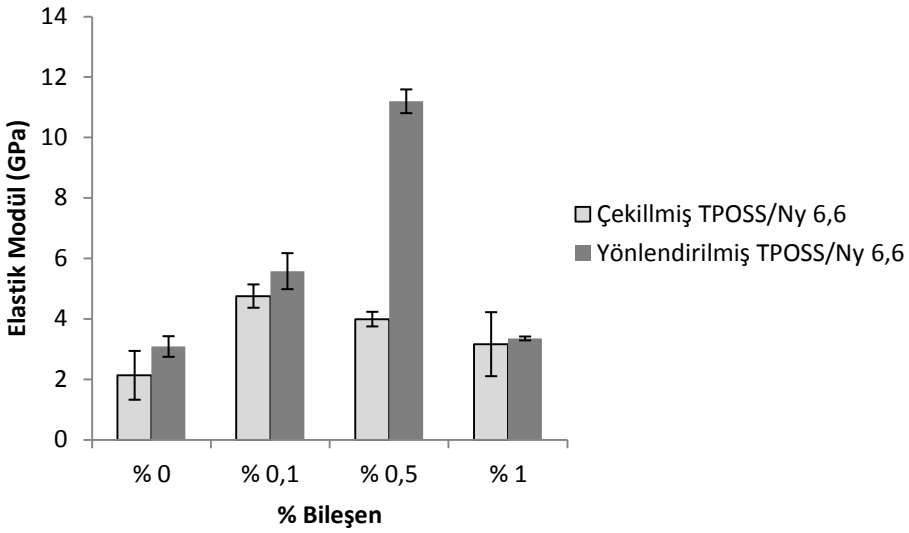
Ny 6,6/POSS kompozit liflerin modül değerleri Şekil 4.26 – 28' de karşılaşmıştır. Ny 6,6 esaslı kompozitlerin modül değerlerinde dolgu yüzdesine bağlı olarak lineer bir artış olmazken, PET' de olduğu gibi dolgu maddesinin türüne göre modül değerleri farklı konsantrasyonlarda maksimum değere ulaşmıştır. APOSS ve TPOSS ile hazırlanan kompozit liflerde % 0,5' lik yükleme oranında modül % 300 – 400 artarken (Şekil 4.26 ve 4.28), GPOSS ile hazırlanan liflerde ise % 1' lik yükleme oranında modül maksimuma ulaşarak % 300' lük artış göstermiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.26: APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerin elastik modül değerleri

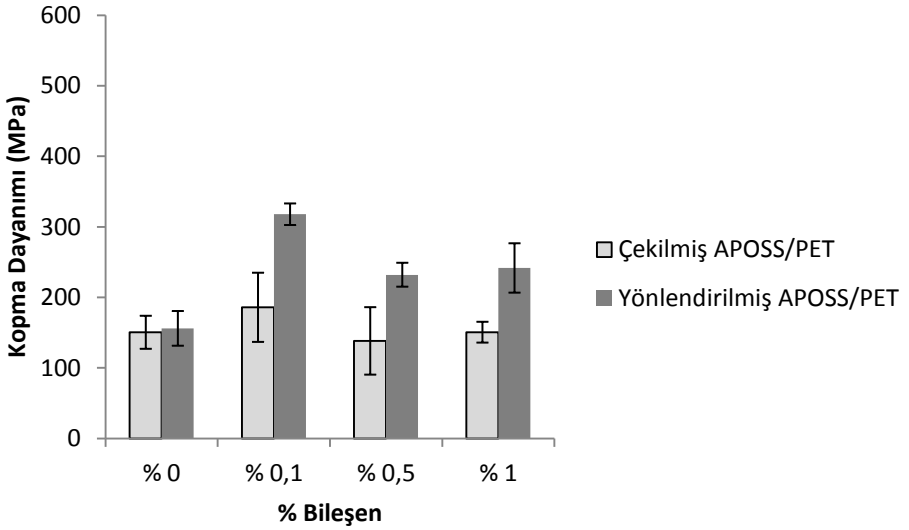


Şekil 4.27: GPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerin elastik modül değerleri

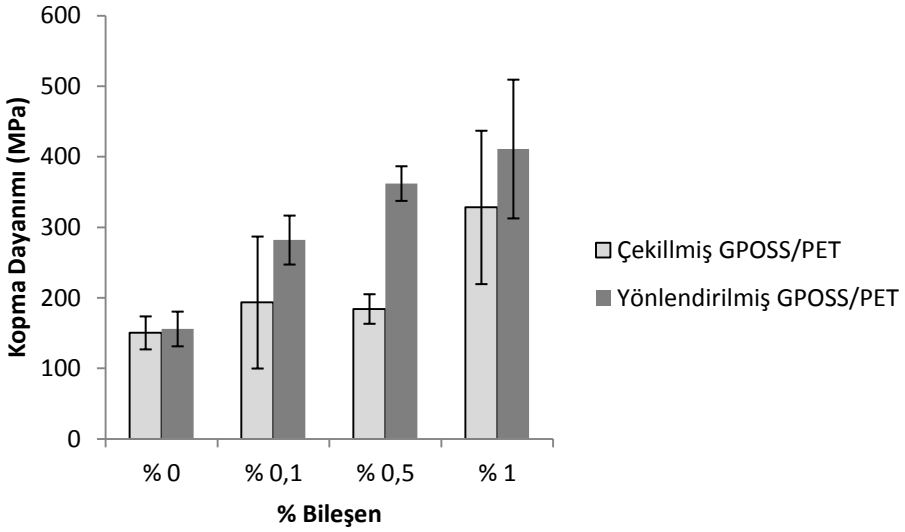


Şekil 4.28: TPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerin elastik modül değerleri

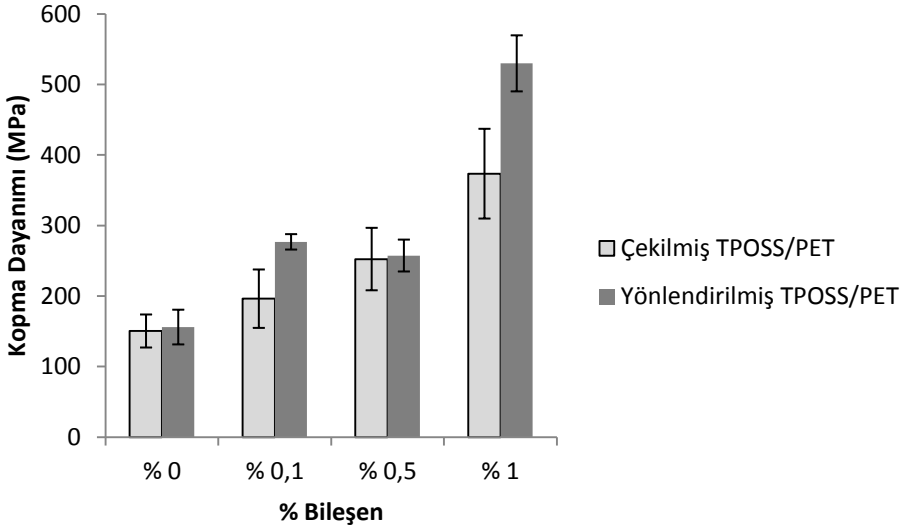
PET esaslı kompozit liflerin kopma dayanımları modül değerleri ile uyumluluk göstermektedir. Farklı POSS türlerinde farklı yükleme oranlarında kopma dayanımı değerleri maksimuma çıkmıştır (Şekil 4.29 – 31). Genel olarak bakıldığında, kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri yükleme oranı ile birlikte artış göstermiştir. Bununla birlikte % 1' lik yükleme oranına sahip TPOSS/PET kompozit lifinin kopma dayanımı değeri saf PET' e göre 3 kat artış göstererek, en iyi gelişme bu lif türünde sağlanmıştır (Şekil 4.31).



Şekil 4.29: APOSS/PET kompozit liflerinin kopma dayanımı değerleri



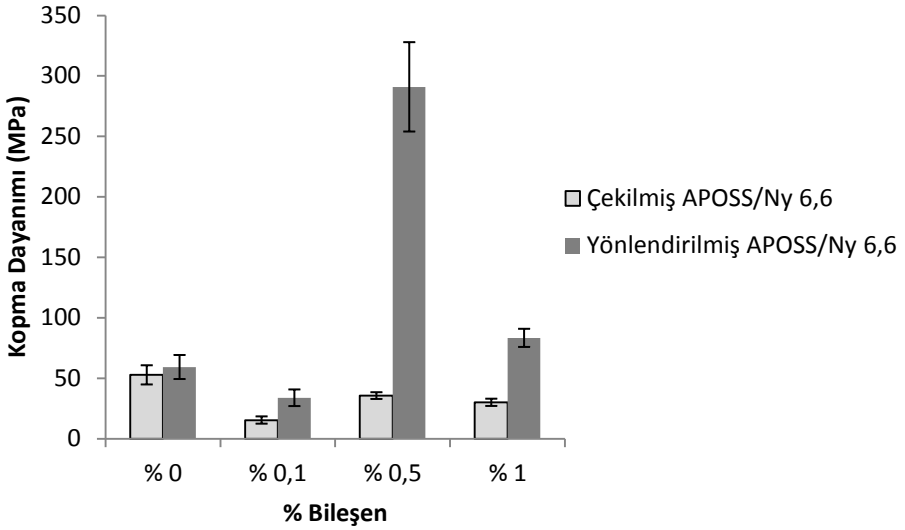
Şekil 4.30: GPOSS/PET kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri



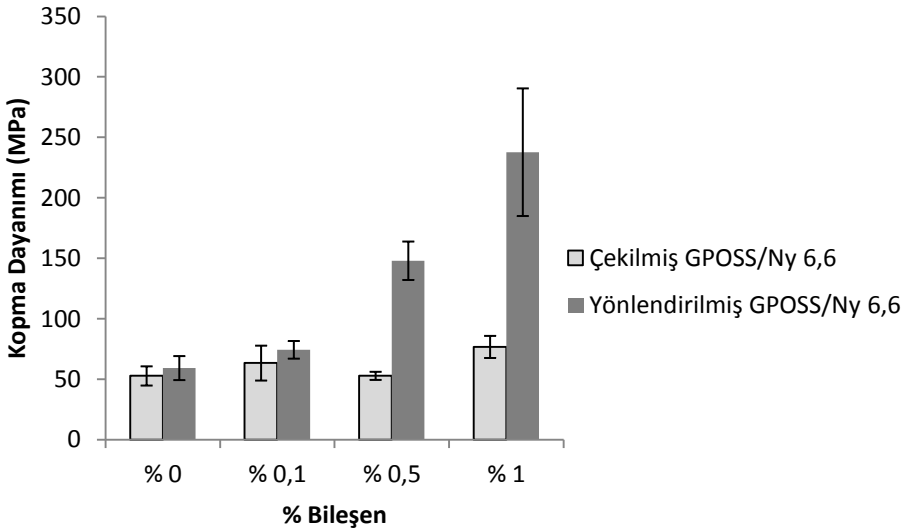
Şekil 4.31: TPOSS/PET kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri

Şekil 4.32 – 34' de çekilmiş ve yönlendirilmiş Ny 6,6 esaslı kompozit liflerin POSS türü ve bileşenine bağlı olarak kopma dayanımı değişimleri incelenmiştir. POSS türünün kopma dayanımı üzerine olan etkisine bakıldığında, kullanılan her üç farklı fonksiyonel gruba sahip POSS' un liflerin kopma dayanımı değerlerini arttırdığı görülmüştür. Yükleme oranının etkisi incelendiğinde ise, sadece GPOSS ile hazırlanan kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri yükleme oranı ile lineer bir

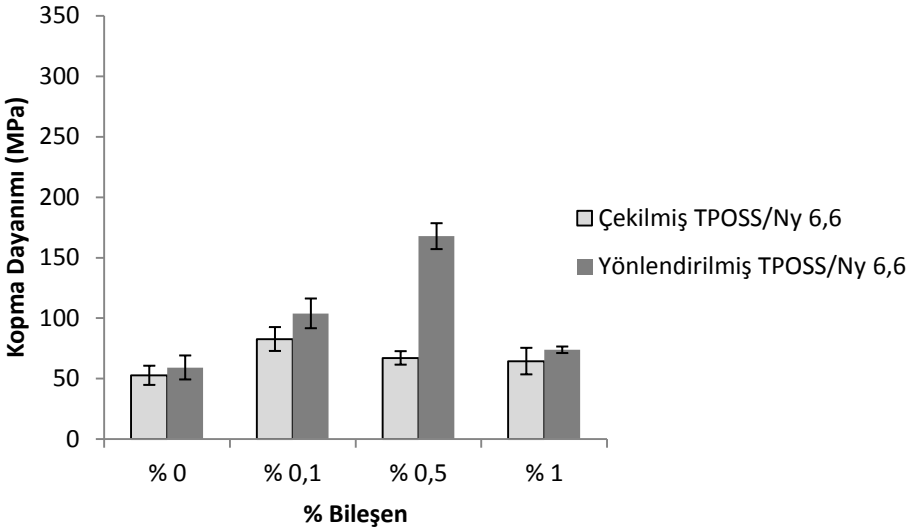
şekilde artış göstermiştir (Şekil 4.33). APOSS ve TPOSS ile hazırlanan liflerde % 0,5 yükleme oranında kopma dayanımı en yüksek değerine ulaşmış ve sonraki yükleme değerinde düşüş göstermiştir (Şekil 4.32 ve 4.34).



Şekil 4.32: APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri

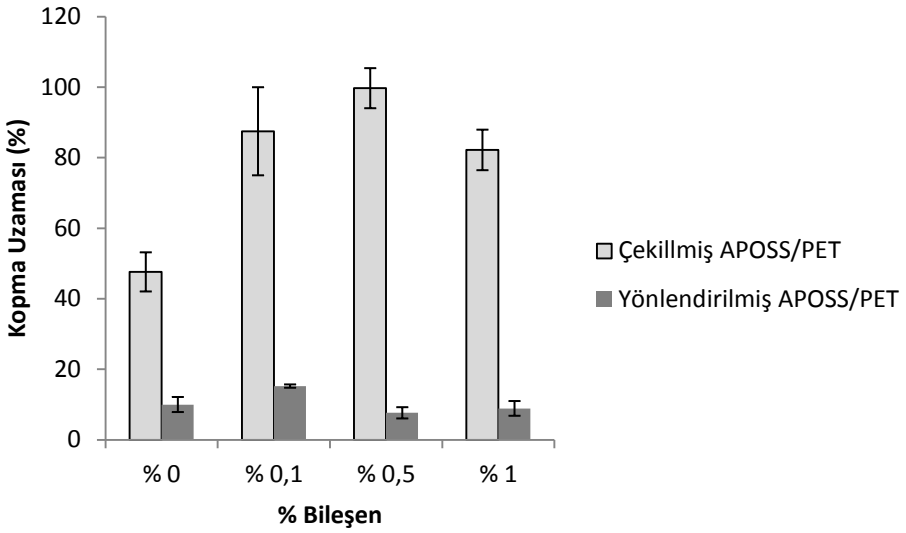


Şekil 4.33: GPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri

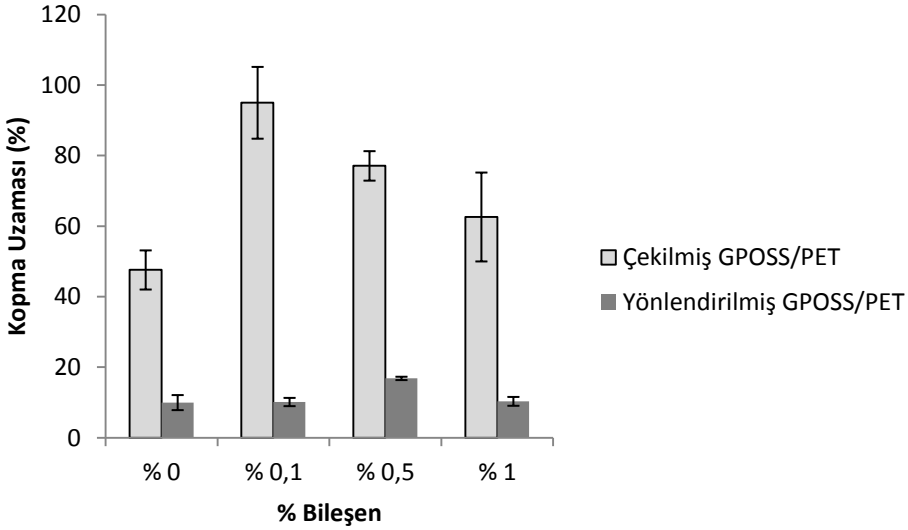


Şekil 4.34: TPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerin kopma dayanımı değerleri

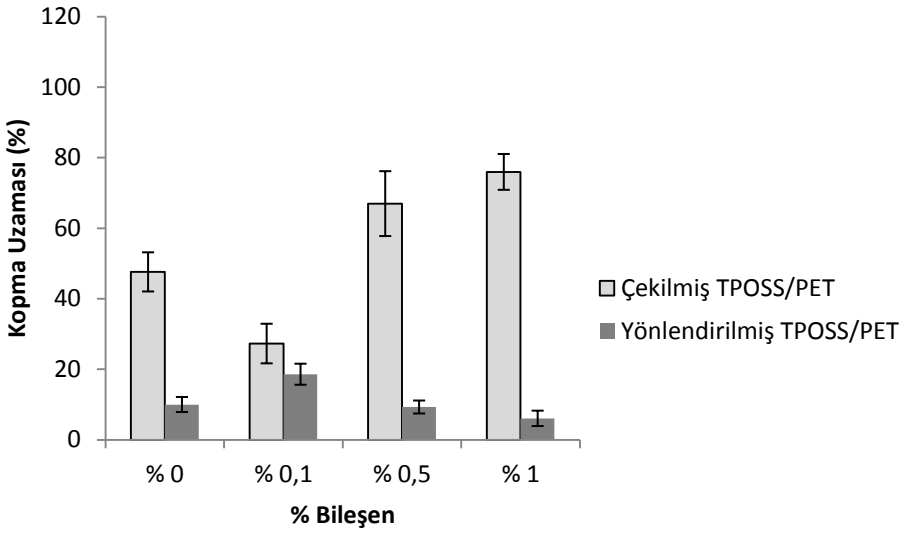
Şekil 4.35 – 37' de çekilmiş ve yönlendirilmiş PET esaslı kompozit liflerin POSS türü ve bileşenine bağlı olarak kopma uzaması değerlerindeki değişimler incelenmiştir. POSS türünden bağımsız olarak yönlendirilmiş liflerin kopma uzaması değerleri çekilmiş liflerin kopma uzaması değerlerine kıyasla azalmıştır. Bu bulgu ışığında PET kompozit liflerin yüksek oranda yönlendirildiği söylenebilir. Dolgu oranındaki artışın kompozitlerin % uzama değerlerini düşürmesi, çekme deformasyonu sırasında dolgu ve matris arasındaki stres transfer mekanizması ve ara yüzey etkileşimleri ile izah edilebilir [92]. Aynı zamanda elde edilen bu % uzama değerleri üretilen endüstriyel liflerin % uzama değerleri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.35: APOSS/PET kompozit liflerin % uzama değerleri

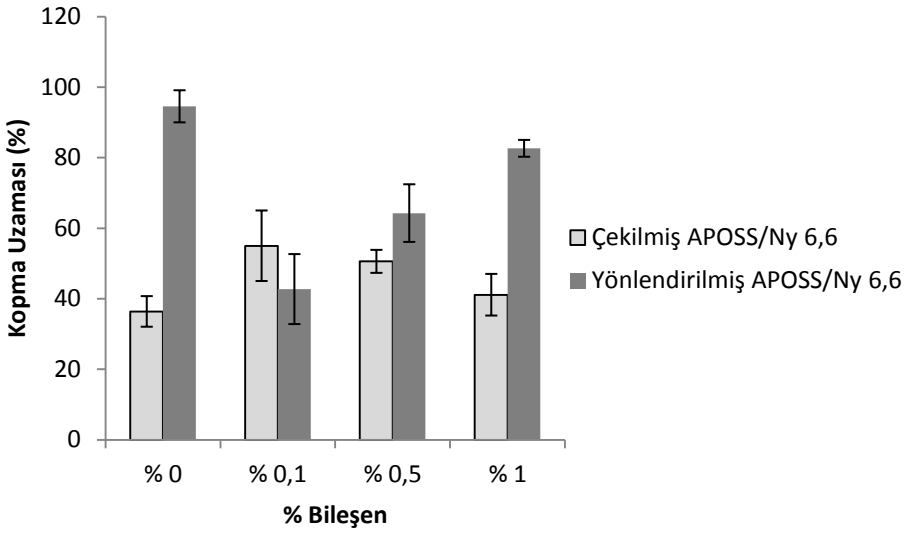


Şekil 4.36: GPOSS/PET kompozit liflerin % uzama değerleri

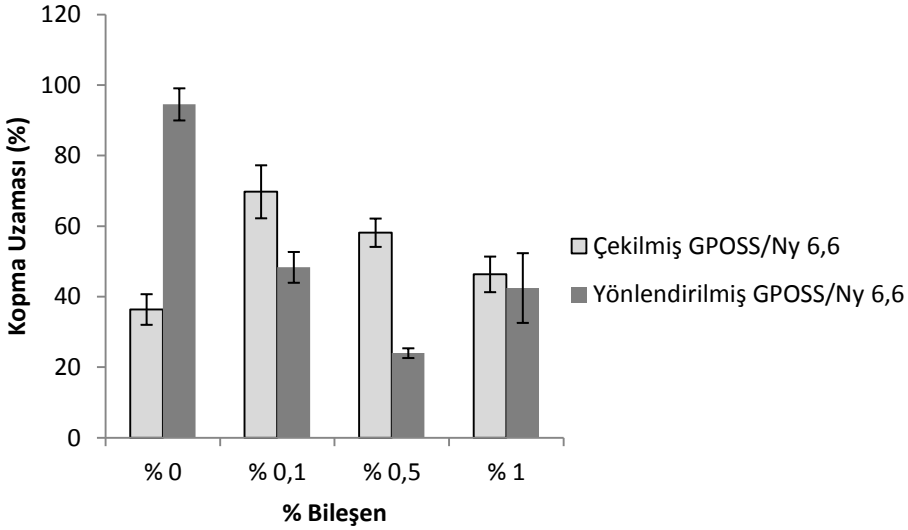


Şekil 4.37: TPOSS/PET kompozit liflerin % uzama değerleri

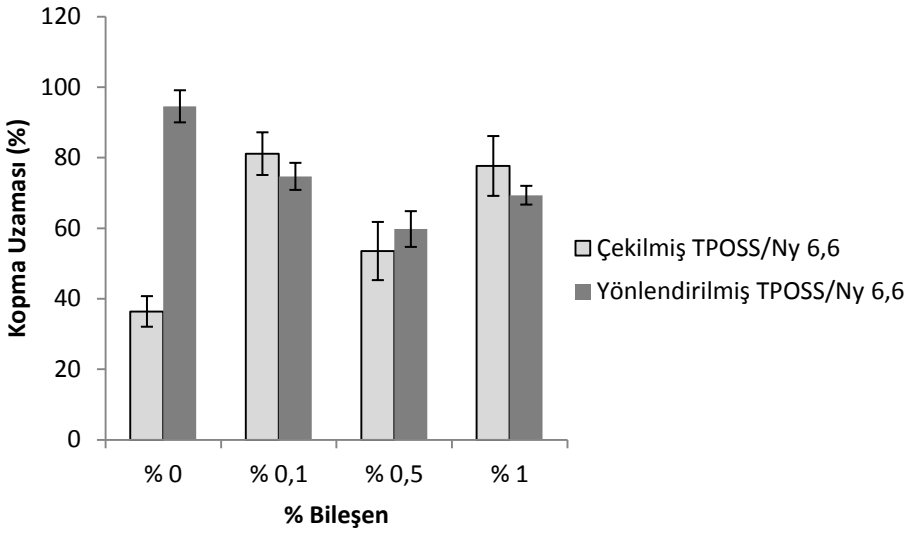
Üç farklı POSS türü ile hazırlanan Ny 6,6 kompozit liflerin POSS türü ve bileşenine bağlı olarak kopma uzaması değerlerindeki değişimler Şekil 4.38 – 40' da gösterilmektedir. POSS türü ve yükleme oranlarından bağımsız olarak çekilmiş ve yönlendirilmiş kompozit liflerin % uzama değerleri arasında büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte, genel bir eğilim olarak yönlendirilmiş kompozit liflerin kopmadaki % uzama değerlerinin çekilmiş elyaflara göre daha düşük olduğu görülmektedir. APOSS ile hazırlanan liflerde ise tersi bir durum ortaya çıkmış ve yönlendirilmiş liflerin kopma uzaması değerleri artış göstermiştir (Şekil 4.38). Bu doğrultuda APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinde yönlendirme işleminin başarılı olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.38: APOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin % uzama değerleri



Şekil 4.39: GPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin % uzama değerleri



Şekil 4.40: TPOSS/Ny 6,6 kompozit liflerinin % uzama değerleri

4.3.4. Termal kısalma

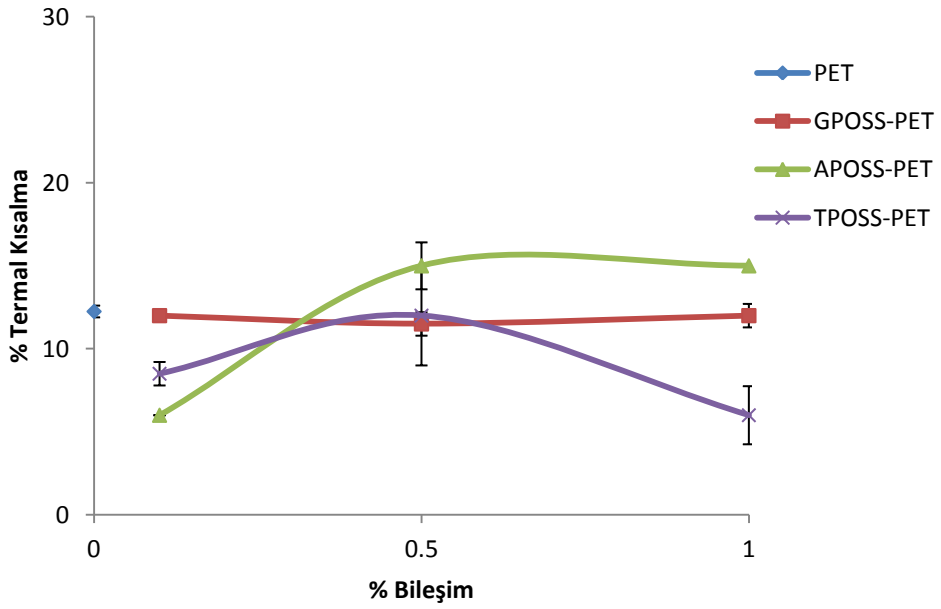
Çalışmanın bu kısmında, mekanik özellikler bakımından PET kompozit lifler daha üstün özellikler sergilediklerinden dolayı PET liflere odaklanılmıştır.

Yüksek çekme dayanımı, yüksek modül ve düşük termal (ısıl) kısalma PET liflerinden özellikle kord bezin uygulamalarında istenilen özelliklerdir. Liflerin boyutsal-termal kararlılığı ise endüstriyel lif uygulamalarında en önemli özelliklerinden biridir [87].

Liflerde yüksek oryantasyon derecesi ve yüksek kristalinite life yüksek mekanik özellikler sağlarken, termal kısalmayı etkileyen asıl etken amorf oryantasyon derecesidir. Lif yönlendirme aşaması boyunca amorf fazda moleküler oryantasyon artarken zincirler rastgele (random entangled) şekilden düzenli hale geçer. Bu halde lifin sahip olduğu entropi düşer ve tekrar zincirlerin eski haline dönmesine sebep olacak bir iç enerjiye sahip olur. Böylece lifi oluşturan zincirler belli sıcaklıklara ulaştığında, moleküler hareketliliğin artması ile daha yüksek entropili, yeni bir denge konumuna doğru hareket ederek kısalma eğilimi gösterir. Diğer yandan, lifteki

düzgün kristal dağılımı kadar yüksek kristalinite ve kristal boyutu da boyutsal-termal kararlılığın değişimine sebep olabilmektedir [87].

Şekil 4.41' de PET esaslı kompozit liflerin bileşime göre % termal kısalma değerleri verilmiştir. GPOSS türü ile hazırlanan liflerde yükleme oranlarına bağlı olmaksızın kısalmanın değişmediği, aynı zamanda saf PET lifinin kısalma değeriyle neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Düşük konsantrasyona sahip APOSS/PET kompozit liflerinde saf PET' e kıyasla kısalma azalmış, bununla birlikte yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında (% 0,5 ve 1) liflerin kısalmaktansa aktığı görülmüştür. GPOSS ile hazırlanan kompozit liflerde % 0,5 yükleme oranına sahip lifler saf PET ile aynı kısalma değerlerine sahip iken, % 0,1 ve 1 yükleme oranlarında kısalma değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda, en iyi termal kısalma değerine % 1' lik TPOSS/PET lifinin sahip olduğu görülmektedir. Burada hatırlanması gereken önemli nokta ise % 1' lik TPOSS/PET kompozit lifinin yapılan analizler sonucu en iyi kristalinite ve mekanik özelliklere sahip olduğudur. Elde edilen termal kısalma değerleriyle TPOSS ile PET arasında olan iyi etkileşim desteklenmektedir.



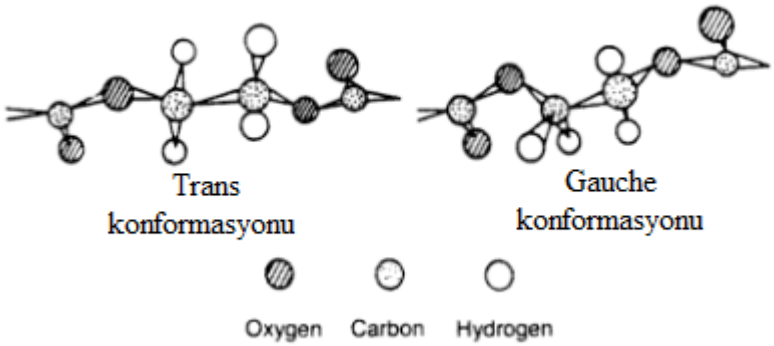
Şekil 4.41: POSS/PET kompozit liflerinin termal kısalma değerleri

4.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

POSS nano parçacıkları kullanılarak hazırlanan çekilmiş ve yönlendirilmiş PET ve Ny 6,6 kompozit liflerin kristaliniteleri FTIR analizi ile de incelenmiştir. Yapılan analiz ile PET kompozit liflerin % kristalinite değerleri Denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır [82].

$$\%\varphi_c = \left(\frac{A_{1340}}{A_{1340} + 6,6A_{1370}} \right) x100 \qquad (4.2)$$

Burada A_{1340} kristalin bölge pikinin absorbansını, A_{1370} amorf bölge pikinin absorbansını ifade etmektedir. Bu pikler PET zincirinde bulunan etilen glikol (–O–CH_2–CH_2–O–) yapısındaki C–C bağının içten dönüşü (internal rotation) ile oluşan gauche veya trans konformasyonlarından ileri gelmektedir. Kristal bölgelerde bu yapı trans konformasyonu sergilerken, amorf bölgelerde gauche konformasyonu sergiler. PET' in trans ve gauche konformasyonu Şekil 4.42' de görülmektedir. FTIR spektrumunda bu konformasyonlar CH_2 sallantı titreşimi piki ile belirlenir [93].



Şekil 4.42: PET' in trans ve gauche konformasyonları [94]

FTIR analizi ile hesaplanan PET kompozit liflerin % kristalinite değerleri Tablo 4.8' de verilmiştir. Öncelikle FTIR analizleri ile elde edilen % kristaline değerlerindeki eğilim ile DSC ile elde edilen % kristalinite değerlerindeki eğilim benzerdir. Ancak sayısal değerlerde farklılık vardır. Bunun nedeninin başında iki tekniğin birbirinden farklı olması gelmektedir. FTIR analizinde yapılan kristalinite hesapları bahsedildiği gibi, 1340 ve 1370 cm^{-1} dalga boyundaki kristalin ve amorf bölgelerin absorbans

değerleri üzerinden yapılmaktadır. Burada 1340 cm^{-1} dalga boyundaki pikin tamamen kristalin, 1370 cm^{-1} dalga boyundaki pikin ise tamamen amorf bölgeye ait olduğu varsayılır. Ancak tamamen amorf sayılan kısmın içinde yeni kristal oluşumlarının (mezofaz) var olduğu bilinmektedir. Bu sebeple FTIR relatif olarak DSC' ye kıyasla daha düşük % kristalinite değerleri vermektedir.

Kullanılan POSS türlerinden bağımsız olarak, tüm yönlendirilmiş kompozit liflerin % kristalinite değerleri çekilmiş hallerine kıyasla artış göstermektedir. Yönlendirilmiş saf PET' in kristalinite değeri yaklaşık % 35 olarak hesaplanmıştır. Liflere eklenen POSS miktarı ile % kristalinite değeri artarken, her bir POSS türü için % 1 yükleme oranında kompozit lifin % kristalinite değeri saf PET' in kristalinite değerinden fazla çıkmıştır.

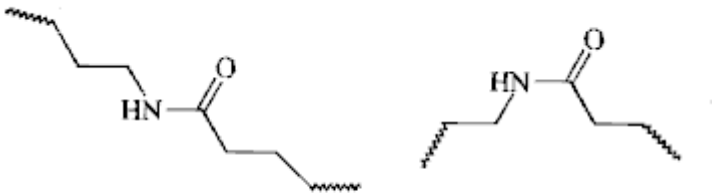
Tablo 4.8: Saf PET ve POSS-PET kompozit liflerinin % kristalinite değerleri

Malzeme	**Ağırlıkça POSS miktarı (%)**	**% Kristalinite**	
		Çekilmiş	**Yönlendirilmiş**
PET	0	15,65	34,69
APOSS-PET	0,1	11,36	25,54
	0,5	11,53	28,62
	1	12,97	36,33
GPOSS-PET	0,1	11,32	28,77
	0,5	11,58	24,73
	1	15,85	34,95
TPOSS-PET	0,1	11,01	23,59
	0,5	12,80	30,65
	1	16,34	35,02

Ny 6,6 kompozit liflerinin % kristalinite değerleri Denklem 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır [95].

$$\%\varphi_c = \left(\frac{A_{936}}{A_{936} + 4,5A_{924}} \right) x100 \qquad (4.3)$$

Denklem 4.3’ de A_{936} kristalin bölgenin absorbansını, A_{924} amorf bölgenin absorbansını ifade etmektedir. Ny 6,6’ nın yapısında bulunan C–C=O grubuna ait titreşim gerilmesi bandı kristalin bölgede 936 cm^{-1} dalga boyunda pik verirken, 624 cm^{-1} dalga boyunda amorf bölgede pik verir [95]. Şekil 4.43’ de Ny 6,6’ nın trans ve gauche konformasyonu görülmektedir.



Trans konformasyonu Gauche konformasyonu

Şekil 4.43: Ny 6,6’ nın trans ve gauche konformasyonları [96]

FTIR analizi kullanılarak elde edilen Ny 6,6 kompozit liflerinin % kristalinite değerleri Tablo 4.9’ da verilmiştir. Kristalinite değerlerine bakıldığında, PET kompozit liflerinde olduğu gibi yönlendirilmiş Ny 6,6 kompozit liflerinin % kristalinite değerleri çekilmiş liflerin kristalinite değerlerine kıyasla artmaktadır. APOSS ile hazırlanan liflerde ise tüm dolgu oranlarında kristalinite değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu bulgu germe işlemi sırasında molekül zincirinin hareketliliğinin yetersiz kalıp, oryantasyonun azalmasının bir sonucudur [97]. Kristalinite değerindeki en iyi artış % 0,5 dolgu oranına sahip GPOSS/Ny 6,6 kompozit lifinde sağlanmıştır.

Tablo 4.9: Saf Ny 6,6 ve POSS- Ny 6,6 kompozit liflerinin % kristalinite değerleri

Malzeme	**Ağırlıkça POSS miktarı (%)**	**% Kristalinite**	
		Çekilmiş	**Yönlendirilmiş**
Ny 6,6	0	18,77	32,88
APOSS- Ny 6,6	0,1	19,13	30,13
	0,5	18,91	32,09
	1	19,95	31,26
GPOSS- Ny 6,6	0,1	1,07	34,01
	0,5	19,61	37,64
	1	21,35	27,50
TPOSS- Ny 6,6	0,1	18,72	33,15
	0,5	20,02	33,93
	1	16,34	30,78

Yarı kristalin polimerlerin en önemli karakteristiklerinden biri sahip oldukları kristal dereceleridir. Özellikle liflerin fiziksel ve mekanik özellikleri kristalinite, kristal mükemmelliği (crystal perfection), kristal ve amorf oryantasyonu gibi mikro yapısal özelliklere göre değişiklik göstermektedir. Bununla birlikte, lifin kristalinite derecesinin artışı moleküler oryantasyonun arttığının bir göstergesidir [95,97]. % kristalinite değerlerine bakıldığında, FTIR analizi ile elde edilen sonuçların liflerin çift kırılma indisleri (birefrigence) ve DSC sonuçları ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Liflerin karakterizasyonu aşamasında PET liflere odaklanıldığından, PET liflerin % oryantasyon ve amorf oryantasyon değerleri polarize FTIR tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10' da verilmiştir. Kompozit liflerin % oryantasyon ve amorf oryantasyon değerleri Denklem 4.4 ve 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%f = 2\frac{(D-1)/(D+2)}{(3\cos^2\beta - 1)}x100 \qquad (4.4)$$

Denklem 4.4' de "D" elyafa paralel gönderilen infrared ışını sonucu okunan absorbans değerinin ($A_{paralel}$) elyafa dik gönderilen infrared ışını sonucu okunan absorbans değerine (A_{dik}) oranını, "β" ise oryantasyon yönü ve molekülün asıl ekseni arasındaki açıyı ifade etmektedir [98].

$$f_a = \frac{\Delta n - X_c f \Delta n_c^0}{(1 - X_c)\Delta n_a^0} \tag{4.5}$$

Denklem 4.5' de "f_a" amorf oryantasyonunu, "Δn" çift kırılım indisini, "X_c" % kristaliniteyi, "f" oryantasyonu, "Δn_c^o" kristalinlerin içsel çift kırılım indisi değerini ve "Δn_a^o" ise amorf bölgenin içsel çift kırılım indisi değerini ifade etmektedir [97].

Saf PET ve PET kompozit liflerinin % oryantasyon değerlerine bakıldığında, kompozit içindeki APOSS miktarı arttıkça oryantasyon değerinin arttığı, GPOSS/PET kompozitinde en yüksek oryantasyonun % 0,1 yükleme oranında elde edildiği ve bir sonraki yükleme oranında düştüğü görülmektedir. TPOSS/PET kompozitlerinde yine en yüksek oryantasyonun % 0,1' lik yükleme oranında elde edildiği ve tüm yükleme oranlarında elde edilen oryantasyon değerlerinin saf PET' e oranla artığı görülmektedir (Tablo 4.10).

Amorf oryantasyon, lifin yapısında bulunan amorf bölgelerin oryantasyonudur. Amorf oryantasyonunun yüksek değerlere sahip olması, lif ekseni boyunca amorf bölgelerin büyük çoğunluğu oluşturduğunu göstermektedir. Bu sonuç ile lifi yönlendirmek için germe işleminde kullanılan hızın sadece amorf bölgeleri yönlendirmeye yettiği söylenebilir. Piyasada kullanılan endüstriyel liflerin ortalama amorf oryantasyon değerinin 0,7 olduğu bilinmektedir.

Tablo 4.10: Saf PET ve POSS- PET kompozit liflerinin % oryantasyon ve amorf oryantasyon değerleri

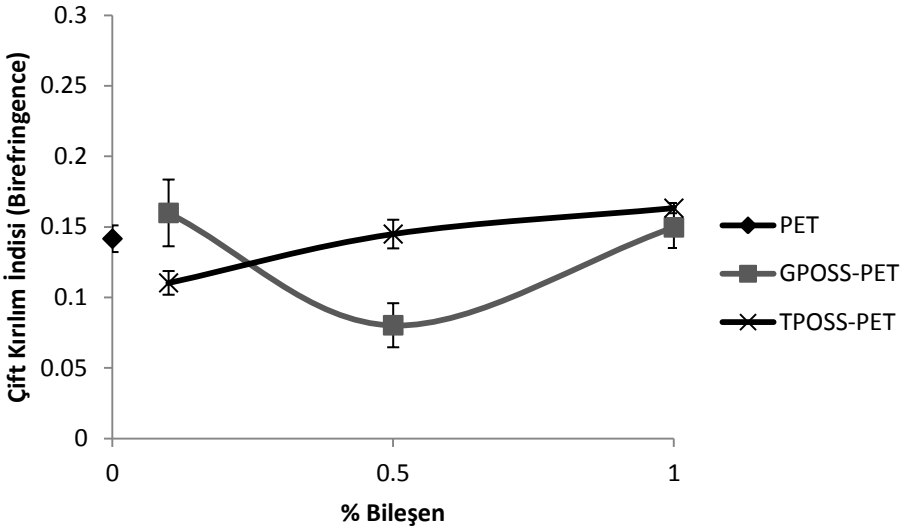
Malzeme	Ağırlıkça POSS miktarı (%)	% f (% Oryantasyon)	AOF (Amorf Oryantasyonu Faktörü)
PET	0	33,9	0,6
APOSS-PET	0,1	29,4	0,5
	0,5	38,1	1,1
	1	43,8	1,3
GPOSS-PET	0,1	45,3	0,6
	0,5	32,6	0,5
	1	39,3	0,6
TPOSS-PET	0,1	41,3	0,4
	0,5	38,4	0,6
	1	40,5	0,7

4.3.6. Çift kırılım indisi

Yönlendirilmiş PET/POSS kompozit liflerinin çift kırılım indisleri polarize optik mikroskop yardımıyla ölçülmüştür. Kompozit liflerin çift kırılım indisleri (birefrigence), polarize ışığın elyafa paralel ve 45°' lik açı ile gönderilerek okunan kırılım indislerinin farkından hesaplanmıştır.

Çift kırılım indisi (birefringence), moleküler düzene sahip sentetik liflerde oryantasyona bağlı olarak değişir. Malzemenin çift kırılım indisi değerinin artışı moleküler oryantasyonun arttığını gösterir. Bu doğrultuda lifin germe işlemine tabi tutulması polimerin moleküler oryantasyonu ve kristalizasyonunu arttırmak için önem arz eder. Bu işlem sonunda lifin elastik modülü ve tenasitesi artarken kopma uzaması düşüş gösterir [9,20].

Şekil 4.44’ de PET/POSS kompozit liflerinin bileşenlerine göre çift kırılım indis değerleri verilmiştir. Saf PET lifinin çift kırılım indis değeri 0,14 olarak hesaplanmıştır. TPOSS ile hazırlanan liflerde dolgu oranı arttıkça çift kırılma indis değerleri artış göstermektedir. GPOSS ile hazırlanan liflerde ise % 0,5 dolgu oranına sahip kompozit lifinin çift kırılım indisi düşüş gösterirken, % 0,1 ve 1 dolgu oranlarında saf PET ile yaklaşık olarak aynı değerlere sahip olduğu görülmektedir. Çift kırılım indisi ölçümlerinde benzer sonuçlar literatürde bulunmaktadır [9,11]. Ayrıca endüstriyel anlamda piyasada mevcut olan liflerin çift kırılım indisi değerinin ortalama 0,119 olduğu bilinmektedir. APOSS/PET kompozit lifinde ise amorf oryantasyonu değerlerinde görülebildiği gibi (Tablo 4.10) mantıklı sonuçlar elde edilememiştir.



Şekil 4.44: POSS/PET kompozit liflerinin çift kırılma indis değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, lastik takviye malzemesi (kord) olarak kullanılan polyester (PET) ve poliamid (Nylon 6,6) endüstriyel liflerin mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının poli(hedral oligomerik silseskuokzan) (POSS) nano parçacıklar kullanılarak günümüzde kullanılan sentetik endüstriyel liflere göre yüksek performanslı yeni liflerin üretilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada, POSS ile güçlendirilmiş kompozitlerin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine matris (PET veya Ny 6,6), dolgu malzemesi türü (üç farklı fonksiyonelliğe sahip POSS) ve dolgu malzemesi yükleme oranının etkileri ve ardından yığın bakımından öne çıkan kompozitlerden üretilen liflerin mekanik, boyutsal-termal kararlılıkları incelenmiştir.

Çalışmanın bitiminde varılan genel sonuçlar şunlardır:

1. Çalışmada seçilen POSS nano parçacıklarının PET ve Ny 6,6 ile kimyasal etkileşime girdikleri yönünde bulgular FTIR analizleri ile elde edilememiştir.

2. Üretilen PET/POSS ve Ny 6,6/POSS nanokompozit liflerinde POSS' ların çekirdeklenme ajanı olarak davrandıkları, bu sayede PET ve Ny 6,6 matrislerinin soğuk kristallenme ve eriyikten kristallenme sıcaklığı ve kristallenme yüzdesi değerlerini etkilemektedirler. Endüstriyel açıdan eriyikten kristallenme sıcaklığının çekirdeklenmeler sebebiyle yükselmesi, kristalizasyonun soğumanın hemen başında, erken evrede başlamasına sebep olacağından önemli bir avantajdır.

3. POSS parçacıkları hem PET hem de Ny 6,6’ nın termal kararlılığını etkilememektedir.

4. Hazırlanan POSS takviyeli nanokompozitlerin kırılma yüzey morfolojileri SEM ve TEM ile incelenmiştir. Matris içerisinde seyrek olarak mikron üstü POSS parçacıkların bulunduğu ancak genel olarak parçacıkların matris içerisinde nano seviyede dağıldığı görülmüştür.

5. Laboratuvar tipi lif çekme ünitesi ile lif çekilebilecek maksimum hız 175 m/dk olarak belirlenmiş ve bu hız ile çekilen PET/POSS nanokompozit liflerin çaplarının kullanılan POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak 45 – 95 mikron arası, Ny 6,6/POSS kompozit lifleri çaplarının ise 30 – 70 mikron arası olduğu görülmüştür.

6. Termal ve mekanik özellikler incelendiğinde, en iyi özellikleri ağırlıkça % 1 TPOSS içeren PET/TPOSS kompozit lifi sergilemiştir. Diğer bir yandan Ny 6,6 kompozit liflerinde % 0,5 GPOSS içeren kompozit lifinin özellikleri saf Ny 6,6 lifine kıyasla en yüksek artışı göstermiştir.

7. Düşük termal kısalma, bir başka deyişle boyutsal kararlılık endüstriyel liflerden istenilen en önemli özelliklerden biridir. Termal kısalmayı etkileyen asıl etken amorf oryantasyonudur. Üretilen PET/POSS kompozit liflerinde en iyi termal kısalma değerine % 1’ lik TPOSS/PET lifi sahip olmuştur. Genel sonuçlara bakıldığında, % 1 TPOSS/PET kompozit lifinin en iyi kristalinite ve mekanik özelliklere sahip olduğu vurgulanması gereken bir diğer noktadır.

8. Polarize FTIR ölçümlerinden hareketle lifleri yönlendirmek için uygulanan germe işleminde kullanılan hızın sadece amorf bölgeleri yönlendirmeye yettiği tespit edilmiştir.

Çalışma sonunda, mekanik ve boyutsal termal kararlılık açısından takviye edilmemiş PET life göre mekanik ve termal açıdan daha üstün özelliklerde liflerin ağırlıkça % 0,1 ile % 1 oranında POSS nano parçacıklar eklenerek üretilebileceği gösterilmiştir. Bu tez çalışmasıyla literatüre ilk defa epoksi, amin ve trisilanol fonksiyonel gruplara sahip POSS türlerinin çok düşük oranlarda kullanılmasıyla üretilmiş PET ve Ny 6,6 nanokompozit liflerinin özellikleri kazandırılmış olunacaktır. Bu çalışmada kullanılan yaklaşımın, farklı lif yapıcı polimer esaslı nanokompozit lifleri konu alacak çalışmalara ilham kaynağı olacağı düşünülmektedir.

Lastik takviye malzemesi olarak kullanılabilecek yüksek performanslı yeni endüstriyel liflerin geliştirilmesinde uygulanan temel yaklaşımlar Tablo 5.1' de gösterilmektedir. Burada dikkatleri çeken nokta, gereksinim duyulan yüksek peformansı elde edebilmek amacıyla monomerlerden başlayarak yeni polimerlerin sentezlenmesinin hem süre hem de maliyet bakımından en meşakkatli AR-GE süreci olmasıdır. Buna karşın var olan polimerleri (poliamidler veya polyesterler gibi) bir takım güçlendirici malzemelerle takviye ederek kompozit lif üretiminin görece kısa süreli ve az maliyetli bir AR-GE süreci oluşudur. Bu bakımdan kompozit liflerin geliştirilmesi endüstriyel olarak da ilgi çeken AR-GE süreçleri arasındadır. Bu sebeple çalışmada lastik takviye malzemesi olarak kullanılan endüstriyel liflerin performans özellikleri (mekanik özellik ve boyutsal kararlılık) kompozit lif üretimi yaklaşımıyla geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu bakımdan bu çalışmada kullanılan tekniğin endüstriyel olarak da kabul göreceği tahmin edilmektedir.

Tablo 5.1: Lastik takviye malzemesi olarak kullanılabilecek yüksek performanslı yeni endüstriyel liflerin geliştirilmesinde uygulanan temel yaklaşımlar [1]

AR-GE Süreci	**Laboratuvar aşamasından ürüne kadar geçen geliştirme süresi, (yıl)**	**Karşılaştırmalı Maliyet, (%)**
Lif üretiminde kullanılacak yeni polimerlerin sentezlenmesi	5-10	100
Polimerlerin kimyasını değiştirmeden lif çekme teknolojisinin modifikasyonu	5-7	30-60
Var olan polimerin kimyasının ve var olan teknolojilerin değiştirilmesi	2-4	10-30
Var olan polimerlerden kompozit elyafların üretimi	1-3	3-8

Lif özeliklerini büyük ölçüde etkileyen çekilebilirlik, oryantasyon, soğuma hızı gibi özellikler üretimin yapıldığı ortam şartlarından yüksek oranda etkilenmektedirler. Bu çalışmada kullanılan lif çekme sistemi dış ortam koşullarındaki değişikliklerden kolaylıkla etkilenen bir yapıdadır. Örneğin lifin çekildiği ortam laboratuvar ortamıdır. Farklı zamanlarda üretimin gerçekleştiği ve üretimin farklı ortam sıcaklıklarında yapıldığı (kışın ortalama 20 °C, yazın ortalama 30 °C) düşünüldüğünde, liflerin çekme esnasında farklı soğuma hızlarına sahip olacağından farklı yapılarda üretilecekler, bu da özelliklerin zamanla varyasyon göstermesine sebep olacaktır. Bu açıdan deneylerde kullanılan laboratuvar ölçekli lif çekme sistemi yetersizdir. Lif çekme sisteminin dış koşullardan etkilenmeyecek şekilde kapalı, sıcaklık ve relatif rutubeti kontrol edilebilir bir kabin içerisinde yapılması için modifiye edilmesi önerilmektedir.

Bu çalışmada lif çekme aşamasındaki diğer bir etken, lif çekme sisteminin yatay konumlandırılmış olmasıdır. Yatay lif çekim işlemi sırasında yer çekimi etkisiyle lif doğrultusunda bir sehim oluşmakta, yüksek çekim hızlarında ise sehim ve çekme hızı etkisiyle lifte aşağı-yukarı yönlü bir titreşim meydana gelmektedir. Bu titreşim lif çapının varyasyonuna sebep olmaktadır. Bu noktada önerilen durum, lif çekme sisteminin dikey pozisyonlandırılmak üzere modifiye edilmesidir.

Bu tez çalışmasında, PET ve Ny 6,6 matrislere POSS nano parçacıkların eklenmesiyle sistemin reolojik özelliklerinin değiştiği gözlenmiş, ancak spesifik reolojik testler ile inceleme yapılamamıştır. Ancak bilinmektedir ki, polimer nanokompozit reolojisi, lif özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple, bu çalışmada üretilen nanokompozit polimer matrislerin reolojik özelliklerinin çalışılması araştırmacılara önerilmektedir.

POSS ilavesi ile özellikleri geliştirilmiş PET‘ in birim fiyatı polimerin takviyesinde kullanılan POSS nano parçacıklarının üretim hacmine bağlı olarak verilen fiyata göre değişiklik göstermekle beraber mevcut durumdaki ortalama kg fiyatları baz alındığında, geliştirilmiş elyafların kg’ ı başına yaklaşık 1 USD civarında bir katma değer kazandıracağı hesaplanmıştır.

Bu tezde, PET ve Ny 6,6 liflerinin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinin POSS parçacıkları ile geliştirilmesi için laboratuvar ölçekli üretim yapılmış ve elde edilen çıktıların endüstriyel olarak kullanılması hedeflenmiştir. Geliştirilen liflerin özellikle yüksek performans lastikleri pazarına kazandırılması amaçlanmıştır. Böylece yeni bir teknoloji geliştirilerek yurt içi pazar payının arttırılması ve ülkemize ithal edilen PEN, Aramid ve Rayon elyaflarının ithalat hacmini azaltarak yurt ekonomisine büyük katkı sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

[1] Perepelkin, K.E., Principles and Methods of Modification of Fibres and Fibre Materials, Vol. 37, No. 2, ***Fibre Chemistry,*** 123-140, (2005).

[2] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Reese, G., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 3, 652-678, (2005).

[3] Njguna, J., Pielichowski, K., Desai, S., "Nanofiller-reinforced Polymer Nanocomposites", ***Polymer for Advanced Technologies,*** 19, 947-959, (2008).

[4] Kuo, S.W., Chang, F.C., "POSS Related Polymer Nanocomposites", ***Progress in Polymer Science***, 36, 1649-1696, (2011).

[5] Mittal, V., "Polymer Layered Silicate Nanocomposite", ***Materials,*** 2, 992-1057, (2009).

[6] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Lefebvre, J.M., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 3, 336-352, (2005).

[7] Patro, T.U., Khakhar, D.V., Misra, A., "Phosphonium-Based Layered Silicate-Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite: Stability, Thermal and Mechanical Properties", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 113, 1720-1732, (2009).

[8] Lee, S.J., Hahm, W.G., Kikutani, T., Kim, B.C., "Effects of Clay and POSS Nanoparticles on the Quiescent and Shear-Induced Crystallization Behavior of High Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate)", ***Polymer Engineering and Science,*** 49, 317-323, (2009).

[9] Giza, E., Ito, H., Kikutani, T., Okui, N., "Fiber Structure Formation in High-Speed Melt Spinning of Polyamide 6/Clay Hybrid Nanocomposite", ***Journal of Macromolecular Science,*** B39(4), 545-559, (2000).

[10] Jang, K.H., Kim, B.C., Hahm, W.G., Kikutani, T., "High-Speed Melt Spinning of Nanoparticle-filled High Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate)", ***International Polymer Processing XXIII,*** 4, 370-376, (2008).

[11] Zeng, J., Kumar, S., Iyer, S., Schiraldi, D.A., Gonzalez R.I., "Reinforcement of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)", ***High Performance Polymers,*** 17, 403-424, (2005).

[12] Litchfield, D.W., Baird, D.G., "The Role of Nanoclay in the Generation of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Improved Modulus and Tenacity", ***Polymer,*** 49, 5027-5036, (2008).

[13] Chang, J.H., Mun, M.K., Lee, I.C., "Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers by In Situ Polymerization: The Thermomechanical Properties and Morphology", ***Journal of Applied Polymer Science,*** Vol. 98, 2009-2016, (2005).

[14] Butola, B.S., Joshi, M., Kumar, S., "Hybrid Organic-Inorganic POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes)/Polypropylene Nanocomposite Filaments", ***Fibers and Polymers,*** Vol. 11, No. 8, 1137-1145, (2010).

[15] Litchfield, D.W., Baird, D.G., Rim, P.B., Chen, C., "Improved Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers", ***Polymer Engineering and Science,*** 50, 2205-2215, (2010).

[16] Guan, G.H., Li, C.C., Zhang, D., "Spinning and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Organomontmorillonite Nanocomposite Fibers", ***Journal of Applied Polymer Science***, Vol. 95, 1443-1447, (2005).

[17] Mun, S.J., Jung, Y.M., Kim, J.C., Chang, J.H., "Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers with Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Via In Situ Polymerization", ***Journal of Applied Polymer Science***, Vol. 109, 638-646, (2008).

[18] Chang, J.H., Kim, S.J., Joo, Y.L., Im, S., "Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by In Situ Interlayer Polymerization: The Thermomechanical Properties and Morphology of The Hybrid Fibers", ***Polymer,*** 45, 919-926, (2004).

[19] Yoon, K.H., Polk, M.B., Park, J.H., Min, B.G., Schiraldi, D.A., "Properties of Poly(ethylene terephthalate) Containing Epoxy-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane", ***Polymer International,*** 54, 47-53, (2005).

[20] Magniez, K., Fox, B.L., Lonney, M.G., "Effect of Drawing on The Molecular Orientation, Polymorphism, and Properties of Melt Spun Nanocomposite Fibers Based on Nylon 6 with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, Montmorillonite, and Their Combination", ***Polymer Composites,*** 32, 604-614, (2011).

[21] Chen, J., Loo, L., Wang, K., "Enhanced Mechanical Properties of Novel Chitosan Nanocomposite Fibers", ***Carbonhydrate Polymers,*** 86, 1151-1156, (2011).

[22] Kim, H.U., Bang, Y.H., Choi, S.M., Method of Preparation of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fiber with Enhanced Modulus, European Patent Application, EP 1810993 A2, (2007).

[23] Mert, M., Yılmazer, Ü., "Processing and Properties of Modified Polyamide 6,6-Organoclay Nanocomposites", ***Journal of Applied Polymer Science,*** Vol. 108, 3890-3900, (2008).

[24] Lu, H., Xu, X., Li, X., Zhang, Z., "Morphology, Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of PA 6,6/SiO_2 Composites", ***Bulletin of Material Science,*** Vol. 29, No. 5, 485-490, (2006).

[25] Lim, S.K., Hong, E.P., Song, Y.H., "Poly(ethylene terephthalate) and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanohybrids and Their Physical Characteristics", ***Journal of Material Science,*** 45, 5984-5987, (2010).

[26] Lai, M.C., Chang, K.C., Huang, W.C., Hsu, S.C., Yeh, J.M., "Effect of Swelling Agent on The Physical Properties of PET-Clay Nanocomposite Materials Prepared From Melt Intercalation Approach", ***Journal of Physics and Chemistry of Solids,*** 69, 1371-1374, (2008).

[27] Zheng, L., Kasi, R.M., Farris, R.J., Coughlin, E.B., "Synthesis and Thermal Properties of Hybrid Copolymers of Syndiotactic Polystyrene and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane", ***Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry***, 40, 885-891, (2002).

[28] Zheng, L., Waddon, A.J., Farris, R.J., Coughlin, E.B., "X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers", ***Macromolecules,*** 35, 2375-2379, (2002).

[29] Zheng, L., Farris, R.J., Coughlin, E.B., "Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterization of Metallocene Catalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Copolymers", ***Macromolecules,*** 34, 8034-8039, (2001).

[30] Fu, B.X., Yang, L., Somani, R.H., Zong, S.X., Hsiao, B.S., Phillips, S., Blanski, R., Ruth, P., "Crystallization Studies of Isotactic Polypropylene Containing Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules Under Quiescent and shear conditions", ***Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics,*** 39, 2727-2739, (2001).

[31] Carraher, C.E., "Polymer Chemistry", Sixth edition, ***Marcel Dekker Inc.,*** Ch. 3, 4, 17, (2003).

[32] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Rauwendaal, C., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 2, 497-558, (2005) .

[33] Ebewele, R.O., "Polymer Science and Technology", CRC Press LLC., Ch. 2, 11, 13, (2000).

[34] Rauwendaal, C., "Polymer extrusion", Fourth edition, ***Hanser Publishers***, 11-20, (2001).

[35] Giles, H.F., Wagner, J.R. and Mount, E.M., "Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook", ***William Andrew, Inc.***, 1-26, 47-51, 95-112, (2005).

[36] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Xanthos, M., Todd, D.B., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 11, 1-29, (2005).

[37] Tadmor, Z., Costas, G., Gogos, A., "Principles of Polymer Processing", Second edition, ***John Wiley and Sons Inc.,*** 824-827, (2006).

[38] Wunderlich, B., "Thermal Analysis of Polymeric Materials", ***Springer,*** 428-449, (2005).

[39] Nairn, J.A., "Polymer Characterization", 127-139, (2003).

[40] Thermogravimetric Analysis [online], Indiamart, http://trade.indiamart.com/details.mp?offer=1967668355, (Ziyaret tarihi: 17 Ekim 2011).

[41] TGA Spectrum [online], VinanoTech, http://vinanotech.com.vn/multiwall.html (Ziyaret tarihi: 17 Ekim 2011).

[42] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Chartoff, R.P., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 11, 1-86, (2005).

[43] Basan, S., "Polimer Kimyası", ***Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları,*** No. 88, 256-258, (2001).

[44] Rudin, A., "The Elements of Polymer Science and Engineering", Second edition, ***Elsevier Science & Technology Books,*** 79-80, (1998).

[45] Tensile testing [online], Shimadzu,http://www.shimadzu.com/an/test/index.html (Ziyaret tarihi: 18 Ekim 2011).

[46] "Tensile Testing", Second edition, ***ASM International,*** 1-12, (2004).

[47] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Brostow, W., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 10, 334-369, (2005).

[48] Croft, W.L., "Under The Microscope:A Brief History of Microscopy", Series in Popular Science, Vol. 5, ***World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.,*** 73-90, (2006).

[49] Cheremisinoff, N.P., "Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis", ***Noyes Publications,*** 33-72, (1996).

[50] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Hsu, S.L., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 8, 311-381, (2005) .

[51] Simon, G.G., "Polymer Characterization Techniques and Their Application to Blend", ***Oxford University Press,*** 236-369, (2003).

[52] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Burches, B.J., ***John Wiley and Sons Inc.,*** Vol. 8, 189-222, (2005) .

[53] Bower, D.I., "An Introduction to Polymer Physics", ***Cambridge University Press***, 41-43, (2002).

[54] Sithole, B., Filion, D, "Determination of Silicone Defoamers in Mill Pitch Deposits", ***African Pulp and Paper Week,*** 31, (2004).

[55] Morton, W.E., Hearle, J.W.S., "Physical Properties of Textile Fibres", Fourth edition, ***Woodhead Publishing Limited,*** 690-697, (2008).

[56] Mark, J.E., "Polymer Data Handbook", ***Oxford University Press,*** 189-559, (1999).

[57] Lewin, M., "Handbook of Fiber Chemistry", Third edition, ***CRC Press,*** 2-14, (2007).

[58] McIntyre, J.E., "Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin", ***Woodhead Publishing Ltd. and CRC Press,*** 20-110, (2005).

[59] Ram, A., "Fundamentals of Polymer Engineering", ***Plenum Press,*** 167-171, (1997).

[60] Li, G., Wang, L., Hanli, Ni, Pittman, C.U., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers", ***Journal of Inorganic and Organometallic Polymers,*** Vol. 11, No. 3, 123-154, (2001).

[61] Koo, J.H., "Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications", ***McGraw Hill,*** 26-27, (2006).

[62] Lichtenhan, J.D., Feher, F.J., Schwab, J.J., Zheng, S., Reactive Grafting and Compatibilization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, United States Patent Application, US 6933345 B1, (2005).

[63] Laine, R.M., Tamaki, R., Choi, J., Well-Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites, United States Patent Application, US 2003/0120099 A1, (2003).

[64] Fina, A., Tabuani, D., Carniato, F., Frache, A., Boccaleri, E., Camino, G., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation", ***Thermochimica Acta,*** 440, 36-42, (2006).

[65] Schwab, J.J., Lichtenhan, J.D., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymers", ***Applied Organometallic Chemistry,*** 12, 707-713, (1998).

[66] Phillips, S.H., Haddad, T.S., Tomezak, S.J., "Developments in Nanoscience: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Polymers", ***Current Opinion in Solid State & Material Science,*** 8, 21-29, (2004).

[67] Hato, M.J., Ray, S.S., Luyt, A.S., "Thermal and Rheological Properties of POSS-Containing Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites", ***Advanced Science Letters,*** Vol. 3, 123-129, (2010).

[68] Bhadu, G.R., Kumar, S., Choudhary, V., "Rheological, Melting and Crystallization Behaviour of An Open Cage POSS/PTT Nanocomposite Prepared by Melt Blending", ***Int Journal Plast Technol,*** 14, 7-23, (2010).

[69] Zhang, X., Sun, J., Fang, S., Han, X., Li, Y., zhang, C., "Thermal, Crystalline, and Mechanical Properties of Octa(3-chloropropylsilsesquioxane)/Poly(L-lactic acid) Hybrid Films", ***Journal of Applied Polymer Science,*** Vol. 122, 296-303, (2011).

[70] Montserrat, S., Roman, F., Colomer, P., "Study of The Crystallization and Melting Region of PET and PEN and Their Blends By TMDSC", ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,*** Vol. 72, 657-666, (2003).

[71] Sichina, W.J., "DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of thermoplastics", ***PerkinElmer Instruments, PETech 40 Thermal Analysis,*** (2000).

[72] Kim, H., Bang, Y.H., Choi, S.M., Yoon, K.H., "Morphology and Mechanical Properties of PET by Incorporation of Amine-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane", ***Composite Science and Technology,*** 68, 2739-2747, (2008).

[73] Fina, A., Tabuani, D., Frache, A., Camino, G., "Polypropylene-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Nanocomposites", ***Polymer,*** 46, 7855-7866, (2005).

[74] Lim, S.K., Hong, E.P., Choi, H.J., Chin, I.J., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and Polyethylene Nanocomposites and Their Physical Characteristics", ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry,*** 16, 189-192, (2010).

[75] Xu, H., Yang, B., Wang, J., Guang, S., Li, C., "Preparation, T_g Improvement, and Thermal Stability Enhancement Mechanism of Soluble Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites by Incorporating Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,*** 45, 5308-5317, (2007).

[76] Scheirs, J., Long, T.E., "Modern Polyesters", ***John Wiley and Sons Inc.,*** 405, (2003).

[77] Kim, K.J., Ramasundaram, S., Lee, J.S., "Synthesis and Characterization of Poly(trimethylene terephthalate)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Nanocomposites", ***Polymer Composites,*** 29, 894-901, (2008).

[78] Fakirov, S., "Handbook of Thermoplastic Polyesters", ***Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,*** 405, (2005).

[79] Chiang, T.C., Sibilia, J.P., "Electron Paramagnetic Resonance Study of Thermal-Oxidative Degradation of Nylon 6", ***Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry,*** Vol. 10, 605-612, (1972).

[80] Heuvel, H.M., Lind, K.C.J.B., "ESR Study of The Initial Reaction of The Photodegradation of Nylon 6", ***Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics,*** Vol. 8, 401-410, (1970).

[81] Sánchez-Soto, M., Schiraldi, D.A., Illescas, S., "Study of The Morphology and Properties of Melt-mixed Polycarbonate-POSS Nanocomposites", ***European Polymer Journal,*** 45, 341-352, (2009).

[82] Ramírez, C., Rico, M., Torres, A., Barral, L., López, J., Montero, B., "Epoxy/POSS Organic-Inorganic Hybrids: ATR-FTIR and DSC Studies", ***European Polymer Journal,*** 44, 3035-3045, (2008).

[83] Liu, Y.L., Lee, H.C., "Preparation and Properties of Polyhedral Oligosilsesquioxane Tethered Aromatic Polyamide Nanocomposites Through Michael Addition Between Maleimide-Containing Polyamides and an Amino-Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane", ***Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,*** Vol. 44, 4632-4643, (2006).

[84] Liu, C.Q., Liu, Y., Shen, Z.R., Xie, P., Zhang, R.B., "Synthesis and Characterization of a Novel Alcohol-Soluble Polyorganosiloxane Containing Amino Side Groups", ***Chinese Journal of Polymer Science,*** Vol. 19, No. 1, 97-102, (2001).

[85] Monticelli, O., Fina, A., Ullah, A., Waghmare, P., "Preparation, Characterization and Properties of Novel PSMA-POSS Systems by Reactive Blending", ***Macromolecules,*** 42, 6614-6623, (2009).

[86] Jerman, I., Mihelčič, M., Verhovšek, D., Kovač, J., Orel, B., "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Trisilanols As Pigment Surface Modifiers for Fluoropolymer Based Thickness Sensitive Spectrally Selective (TSSS) Paint Coatings", ***Material & Solar Cells,*** 95, 423-431, (2011).

[87] Xiao, W., Yu, H., Han, K., Yu, M., "Study on PET Fiber Modified by Nanomaterials: Improvement of Dimensional Thermal Stability of PET Fiber by Forming PET/MMT Nanocomposites", ***Journal of Applied Polymer Science,*** Vol. 96, 2247-2252, (2005).

[88] Guan, G.H., Li, C.C., Zhang, D., "Spinning and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Organomontmorillonite Nanocomposite Fibers", ***Journal of Applied Polymer Science,*** Vol. 95, 1443-1447, (2005).

[89] Kim, J.K., Yoon, K.H., Bang, D.S., Park, Y.B., Kim, H.U., Bang, Y.H., "Morphology and Rheological Behaviors of Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes", ***Journal of Applied Polymer Science,*** Vol. 107, 272-279, (2008).

[90] Fina, A., Tabuani, D., Camino, G., "Polypropylene-Polysilsesquioxane Blends", ***European Polymer Journal,*** 46, 14-23, (2010).

[91] Li, B., Zhang, Y., Wang, S., Ji, J., "Effect of POSS on Morphology and Properties of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Polyamide 6 Blends", ***European Polymer Journal,*** 45, 2202-2210, (2009).

[92] Nielsen, L.E., Landel R.F., "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Second Edition, ***CRC Press***, 17, (1994).

[93] Qian, R., Shen, D., Sun, F., "The Effects of Physical Ageing on Conformational Changes of Poly(ethylene terephthalate) in The Glass Transition Region", ***Macromolecular Chemistry and Physics, 197***, 1485-1493, (1996).

[94] Bhushan, B., "Mechanics and Reliability of Flexible Magnetic Media", Second edition, ***Springer,*** 98, (2000).

[95] Elzein, T., Brogly, M., Schultz, J., "Crystallinity Measurements of Polyamides Adsorbed As Thin Films", ***Polymer,*** 43, 4811-4822, (2002).

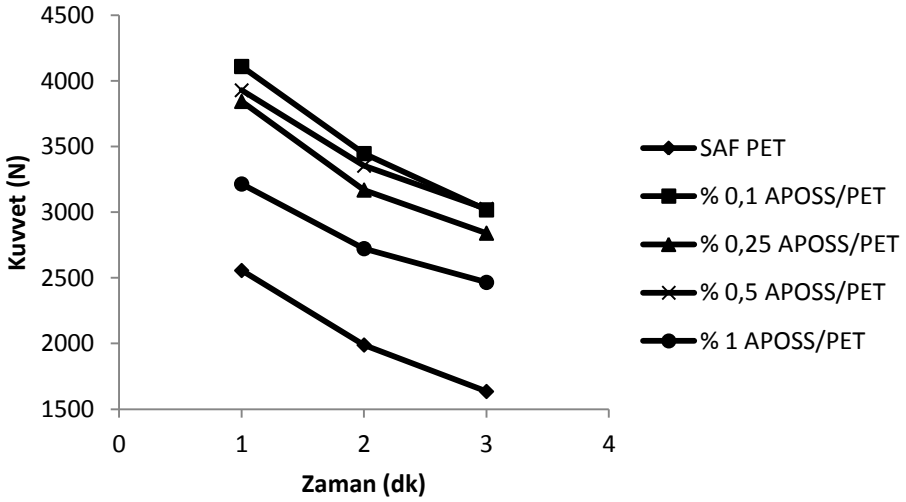
[96] Davis, R.D., Steadman, S.J., Jarrett, W.L., Mathias, L.J., "Solution 13C NMR Characterization of Nylon 66: Quantitation of Cis Amide Conformers, Acid and Amine End Groups, and Cyclic Unimers", ***Macromolecules,*** 33, 7088-7092, (2000).

[97] Vasanthan, N., Salem, D.R., "Structure Characterization of Heat Set and Drawn Polyamide 6,6 Fibers by FTIR Spectroscopy", ***Materials Research Innovations,*** 4, 155-160, (2001).

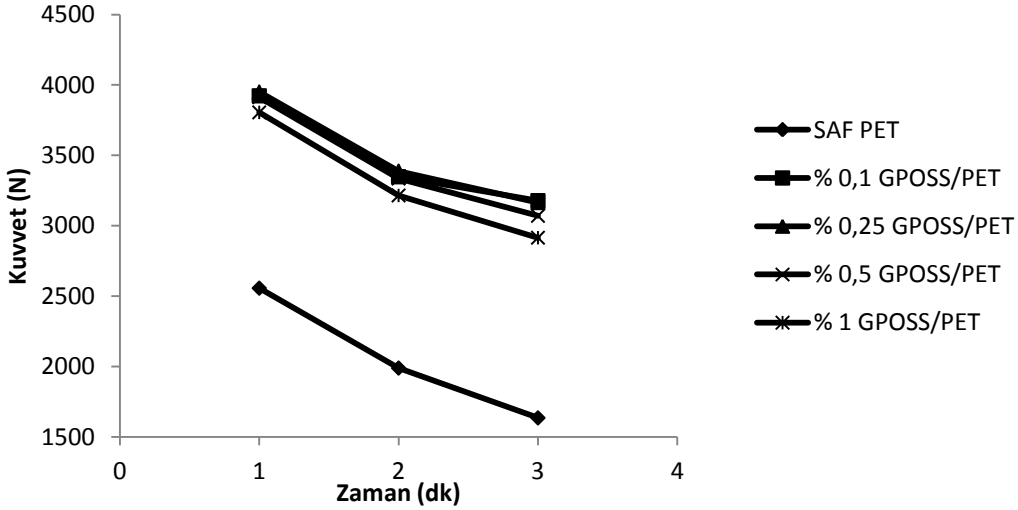
[98] van Aerle, N.A.J.M., Tol, A.J.W., "Molecular Orientation in Rubbed Polyimide Alignment Layers Used for Liquid-Crystal Displays", ***Macromolecules,*** 27, 6520-6526, (1994).

EKLER

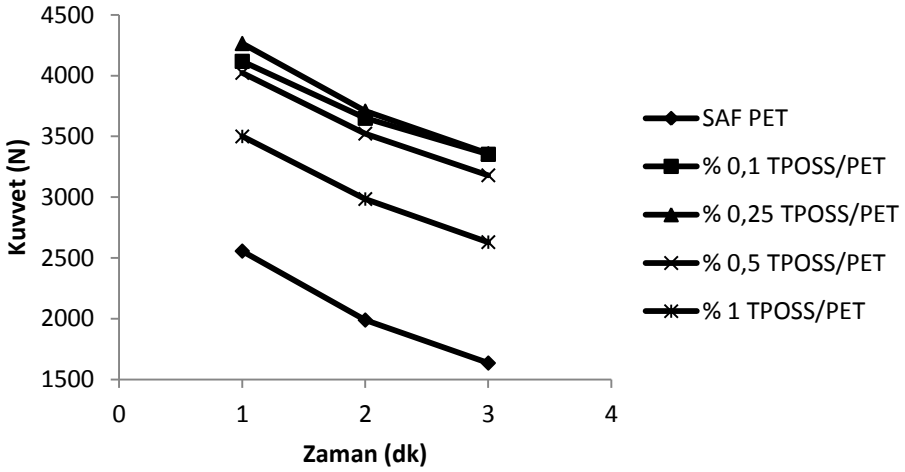
EK. A: Polimer ve nanokompozitlerin ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri



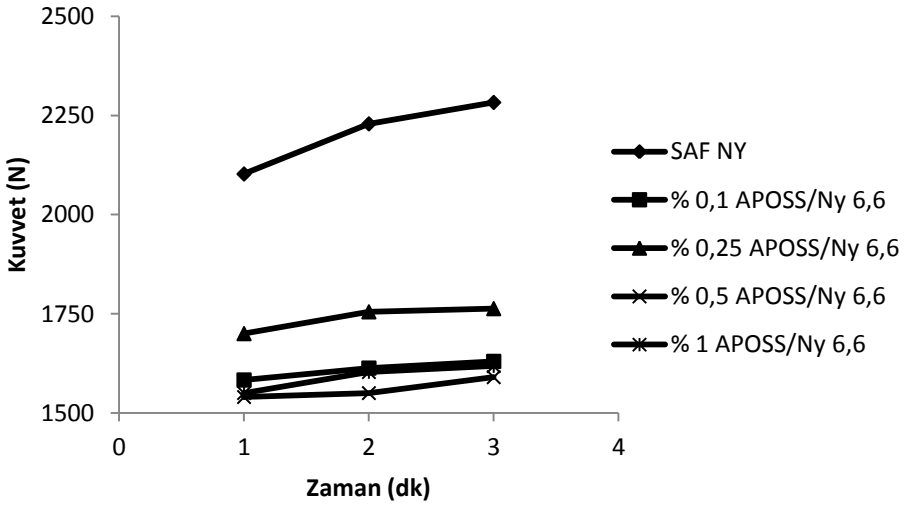
Şekil EK.A.1: APOSS/PET kompozitlerinin zamana karşı ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri



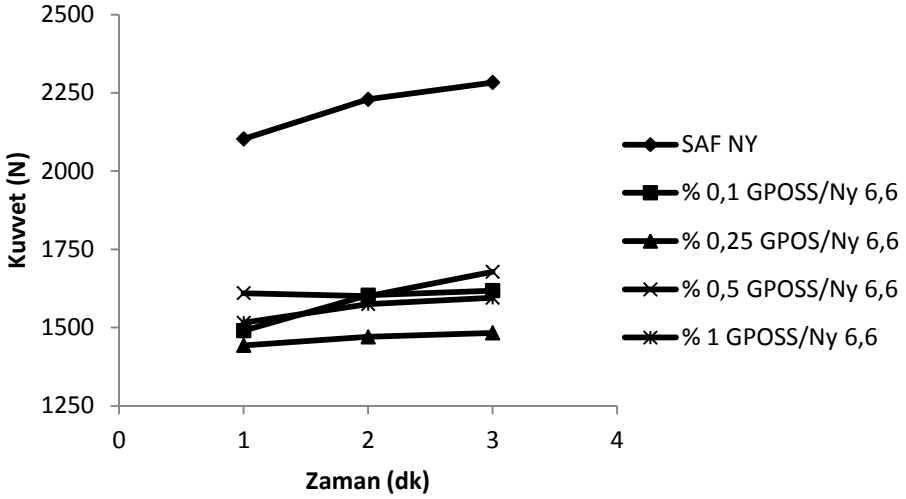
Şekil EK.A.2: GPOSS/PET kompozitlerinin zamana karşı ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri



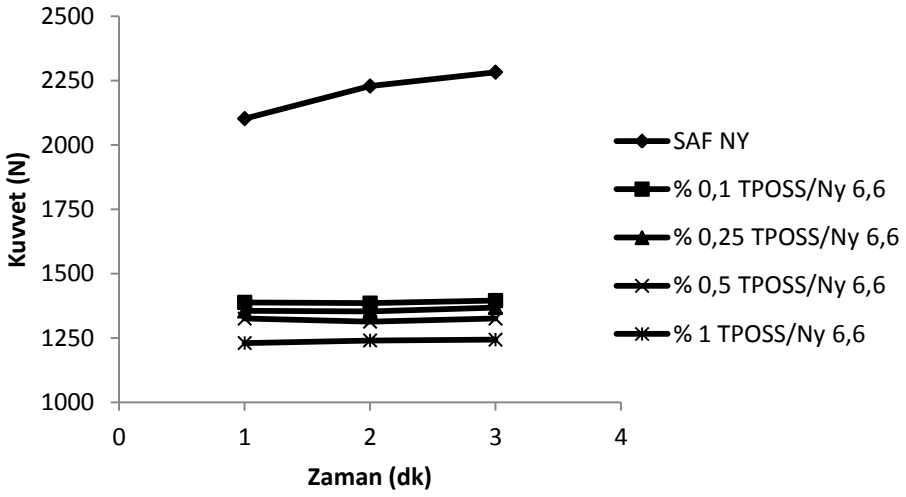
Şekil EK.A.3: TPOSS/PET kompozitlerinin zamana karşı ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri



Şekil EK.A.4: APOSS/Ny 6,6 kompozitlerinin zamana karşı ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri

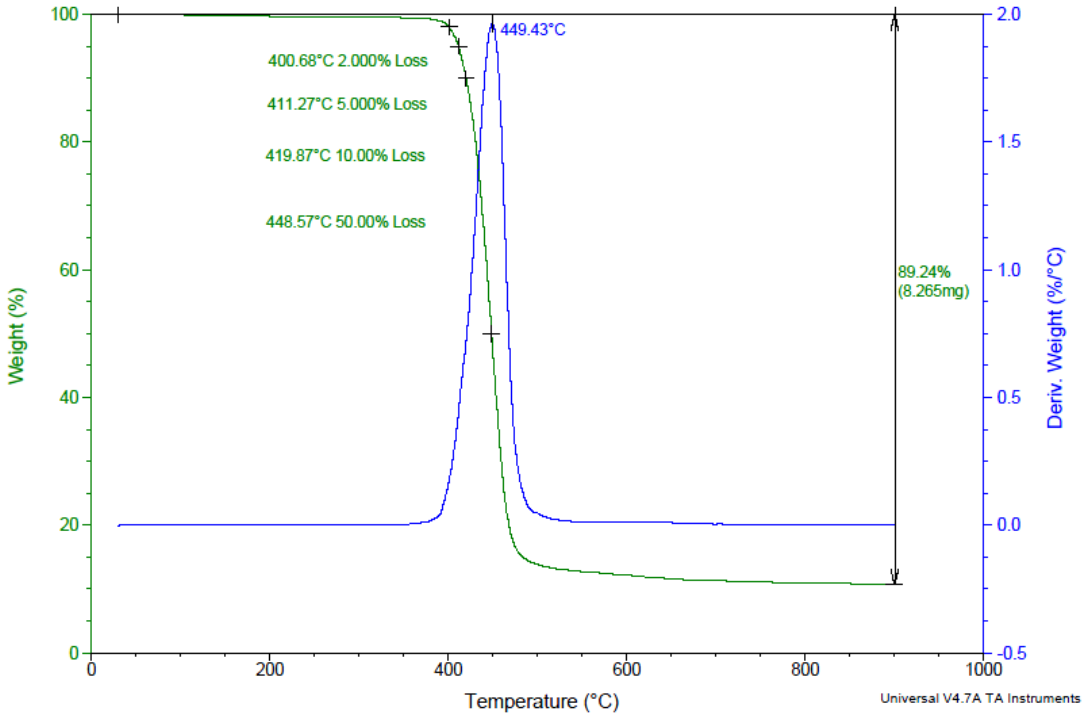


Şekil EK.A.5: GPOSS/Ny 6,6 kompozitlerinin zamana karşı ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri

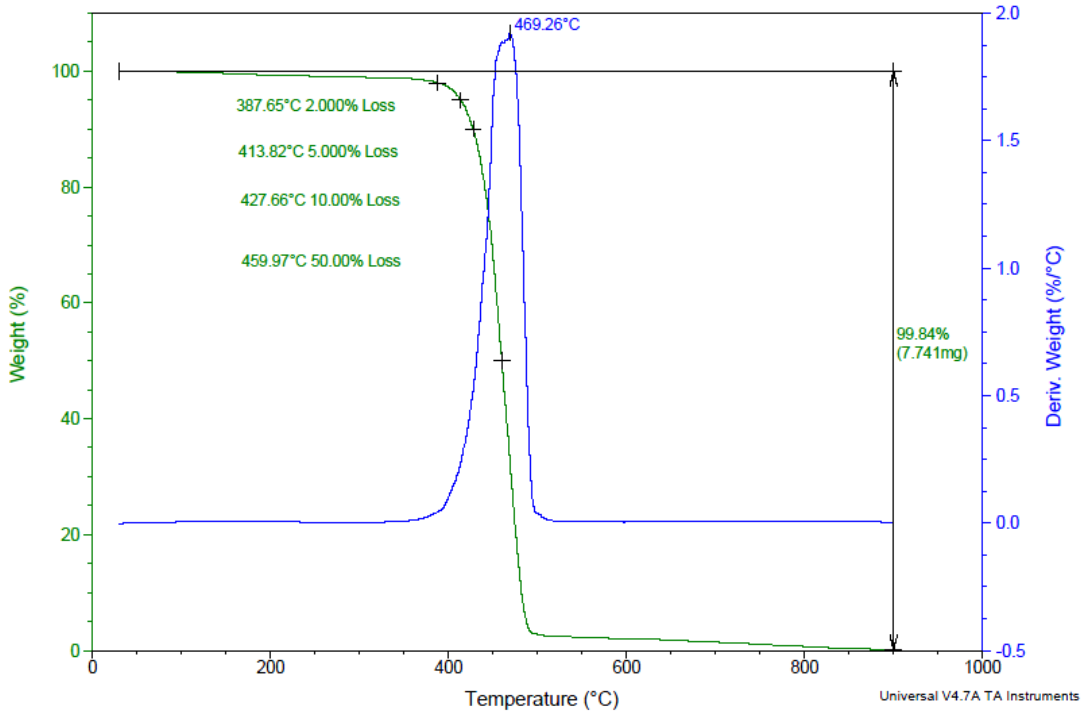


Şekil EK.A.6: TPOSS/Ny 6,6 kompozitlerinin zamana karşı ekstrüderden elde edilen dikey kuvvet değerleri

EK. B: PET ve Ny 6,6' nın TGA sonuçları



Şekil EK.B.1: Saf PET' in TGA analizi



Şekil EK.B.2: Saf Ny 6,6' nın TGA analizi

Tablo EK.B.1: PET / % 1 POSS kompozitlerinin belli ağırlık kayıplarının gerçekleştiği bozunma sıcaklıkları

	T_d (°C)			
	% 2	**% 5**	**% 10**	**% 50**
APOSS-PET	457,0	426,0	418,6	410,6
GPOSS-PET	413,6	424,6	434,0	460,3
TPOSS-PET	414,3	423,3	432,3	460,6

Tablo EK.B.2: Ny 6,6 / % 1 POSS kompozitlerinin belli ağırlık kayıplarının gerçekleştiği bozunma sıcaklıkları

	T_d (°C)			
	% 2	**% 5**	**% 10**	**% 50**
APOSS-Ny 6,6	258,0	413,3	428,0	466,0
GPOSS- Ny 6,6	249,0	412,6	425,3	460,0
TPOSS- Ny 6,6	269,3	411,0	427,0	459,6

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

Turan, D., Sirin, H., Ozkoc, G., "Effects of POSS particles on the mechanical, thermal and morphological properties of PLA and plasticized PLA***", Journal of Applied Polymer Science***, Vol. 121, 1067-1075, (2011).

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

Sirin, H., Turan, D., Ozkoc, G., "Influence of POSS nanofiller on the properties of PLA and plasticized PLA", ***26th PPS Istanbul Regional Meeting,*** İstanbul, (2010).

Sirin, H., Turan, D., Ozkoc, G., "Thermal, mechanical and morphological properties of TPE/POSS nanocomposites", ***2nd Frontiers in Polymer Science,*** Fransa, (2011).

Projeler

"Lastik takviye malzemesi olarak kullanılan endüstriyel elyafların mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip nanoparçacıklar ile geliştirilmesi" adlı 00420.STZ.2009-2 kodlu San-Tez projesi. Doç. Dr. Güralp Özkoç (Proje yürütücüsü), Dr. Sezen Gürdağ (Kordsa- Yardımcı Personel), Şirin, H., Turan, D., (2009-2011).

ÖZGEÇMİŞ

Hümeyra ŞİRİN, 1987 yılında Sakarya' da doğdu. Orta ve lise öğrenimini Mithatpaşa Şükrü Ayna Lisesi' nde tamamladıktan sonra, 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde basladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.