KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANOKİL ESASLI NANOKOMPOZİT ENDÜSTRİYEL LİFLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Dilek TURAN

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Danışman: Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANOKİL ESASLI NANOKOMPOZİT ENDÜSTRİYEL LİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Dilek TURAN

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

Yüksek Lisans çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ' a duyduğu sonsuz güven ve sunduğu fırsatlar için teşekkürlerimi sunarım. Sizin öğrenciniz olmanın verdiği ayrıcalığı hayatımın her döneminde taşıyacağıma inanıyorum.

Bu çalışma 00420.STZ.2009-2 kod numaralı SANTEZ projesi ile Sanayi Bakanlığı tarafından desteklenmiştir. Projedeki ortağımız Kordsa Global A.Ş.'ye, tüm Ar-Ge personeline, başta Dr. Sezen GÜRDAĞ olmak üzere proje kapsamında yapılan deneylerdeki yardımları ve verdikleri destekler için teşekkürlerimi sunarım.

Başta bölüm başkanımız Prof. Dr. Veli DENİZ olmak üzere tüm bölüm hocalarıma 7 yıllık eğitimim boyunca verdikleri emek ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Proje süresi boyunca beraber çalıştığım, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen ve artık benim için vazgeçilmez olan dostlarım Hümeyra ŞİRİN, Nevin Gamze KARSLI YILMAZ ve Şebnem KEMALOĞLU DOĞAN' a teşekkürlerimi sunarım. Paylaştıklarımızı ve yaşadığımız güzel günleri asla unutamam.

Her zaman yanımda olan ve desteklerini hep hissettiğim sevgili dostlarım İrem GÜLENÇ, Canan ÖZCAN, Merve Balkız TOPALOĞLU'na hayatımın her döneminde olduğu gibi bu döneminde de beni yalnız bırakmadıkları için teşekkürlerimi sunarım. Biliyorum ki hep benimle olacaksınız.

Kendimi her zaman şanslı hissettiren aile bireylerim Süleyman TURAN, Nevin TURAN ve Fahri TURAN' a hayatımın her döneminde duydukları güven için teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER. ii
ŞEKİLLER DİZİNİ. v
TABLOLAR DİZİNİ. viii
SİMGELER. ix
ÖZET. x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
2. TEORİK BİLGİLER 3
2.1. Nanokiller ve Nanokompozit Malzemeler. 3
2.1.1. Tabakalı silikatlar. 4
2.1.2. Organokillerin hazırlanması ve özellikleri.. 8
2.1.3. Tabakalı silikat takviyeli nanokompozit malzemeler. 9
2.1.4. Tabakalı silikat takviyeli nanokompozit malzemelerin hazırlanması. 10
2.1.4.1. Sol-jel teknolojisi. 11
2.1.4.1. Çözelti içerisinde araya sokma. 11
2.1.4.3. Yerinde polimerizasyon. 12
2.1.4.4. Eriyik harmanlama. 12
2.2. Lif Teknolojisi. 13
2.2.1. Liflerin gruplandırılması ve tarihçesi. 13
2.2.2. Lif biliminde kullanılan bazı önemli kavramlar. 15
2.2.2.1. Düze. 15
2.2.2.2. Lif. 15
2.2.2.3. Monofilament ve multifilament. 15
2.2.2.4. Kesikli ve sürekli lif. 16
2.2.2.5. Yönlenme. 16
2.2.3. Liflerin bazı özellikleri. 17
2.2.3.1. Uzunluk/ çap oranı. 17
2.2.3.2. Kesit geometrisi. 17
2.2.3.3. Doğrusal yoğunluk. 17
2.2.3.4. Çift kırma indisi. 18
2.3. Tez Çalışmasında Nanokompozit Malzemelerin Üretimi için Kullanılan Teknikler. 18
2.3.1. Ekstruderler ve ekstrüzyon. 18
2.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama. 20
2.4. Lif Çekme Teknolojisi. 21
2.4.1. Eriyikten çekme. 22
2.4.2. Germe- çekme işlemi. 23
2.5. Tez Çalışmasında Uygulanan Karakterizasyon Metodları. 25
2.5.1. X-ışını kırınımı (XRD) 25
2.5.2. Termo gravimetrik analiz (TGA) 27
2.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 29
2.5.4. Viskozite ve son grup analizleri (IV-EG). 30

2.5.5. Çekme testi. 31
2.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM). 34
2.5.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM). 36
2.5.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR). 37
3. LİTERATÜR TARAMASI. 40
4. MALZEMELER VE METOD. 45
4.1. Malzemeler. 45
4.1.1. Poli(etilen tereftalat) 45
4.1.2. Naylon 6,6. 47
4.1.3. Organokiller. 48
4.2. Sodyum Montmorillonitin Fosfonyum Esaslı Yüzey Aktif Kimyasallar ile Modifikasyonu. 49
4.3. Örneklerin Üretimi. 51
4.3.1. Polimer harmanlama. 51
4.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama. 52
4.3.3. Lif çekme ve yönlendirme (gerdirme). 53
4.4. Karakterizasyon. 55
4.4.1. X-ışınları kırınımı (XRD) 55
4.4.2. Termo gravimetrik analiz (TGA) 55
4.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 55
4.4.4. Viskozite ve son grup analizleri (IV/RV- EG) 56
4.4.4.1. PET'te karboksil son grup (CEG) belirlenmesi. 56
4.4.4.2. PET'te intrinsik viskozitenin belirlenmesi (IV) 56
4.4.4.3. Ny6,6'da viskozitenin (RV) belirlenmesi. 56
4.4.5. Çekme testi. 56
4.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 57
4.4.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 57
4.4.8. Optik mikroskop görüntü analizi. 57
4.4.9. Fourier kızıl ötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR) 57
4.5. Deneysel Tasarımı. 58
5. BULGULAR VE TARTIŞMA. 60
5.1. Organik Modifiyeli Killerin Karakterizasyonu. 60
5.1.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD) 60
5.1.2. Termo gravimetrik analiz (TGA) 63
5.2. PET ve Ny6,6 Esaslı Nanokompozit Harmanların Karakterizasyonu. 64
5.2.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD) 64
5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 71
5.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 73
5.2.4. Nanokompozit harmanların termo gravimetrik analizi (TGA). 79
5.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 81
5.2.6. Çekme testi. 83
5.2.7. Nanokompozitlerin son grup(EG), sınırlayıcı viskozite (IV), bağıl viskozite (RV) sonuçları. 86
5.3. Nanokompozit Liflerin Karakterizasyonu. 88
5.3.1. Çekilmiş liflerin optik mikroskop ile incelenmesi. 89
5.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 90
5.3.3. Çekme testi. 92
5.3.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi ile %-kristalinite belirlenmesi. 100

SONUÇLAR VE ÖNERİLER. 103
KAYNAKLAR. 107
EKLER. 111
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER. 121
ÖZGEÇMİŞ. 122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Montmorillonitin kimyasal yapısı……. 5
Şekil 2.2: İyon değiştirme reaksiyonu……..... 8
Şekil 2.3: Polimer-kil nanokompozitlerin morfolojik durumları…….. 11
Şekil 2.4: Liflerin sınıflandırılması……..... 14
Şekil 2.5: Düze ve Lifler……..... 16
Şekil 2.6: Bir lif parçası üzerinde polimer zincirlerinin yönlenmesi…… 17
Şekil 2.7: Tek vidali ekstrüder ……. 19
Şekil 2.8: Eş-yönlü çift vidalı ekstrüder……..... 19
Şekil 2.9: Çift vidalı ekstrüderlerde a) iç içe geçmiş vidalar b) kısmen iç içe geçmiş vidalar c) tamamen ayrık vidaların şematik gösterimi……. 20
Şekil 2.10: Enjeksiyonlu kalıplama makinesi ve bileşenleri……..... 22
Şekil 2.11: Eriyikten çekme akış şeması……... 25
Şekil 2.12: Germe- çekme işlemini liflere uygulama yöntemleri. Lifin, bulunduğu bobine göre a) daha hızlı dönen ve ya b) çapı daha büyük hızla dönen bir başka bobine sarılması……... 25
Şekil 2.13: Boyunlanma noktası……..... 25
Şekil 2.14: Bir kristalde X-ışını Kırınımı…….. 26
Şekil 2.15: XRD sonucuna göre nanokompozit morfoloji değişimi……..... 28
Şekil 2.16: TGA cihazının bölümleri. …….. 29
Şekil 2.17: DSC cihazı kısımları……... 30
Şekil 2.18: DSC analizine ait genel bir termogram…….. 31
Şekil 2.19: Çekme cihazı……. 33
Şekil 2.20: Polimerik malzemeler için gerilim- uzama(%) eğrisinin genel gösterimi…….. 35
Şekil 2.21: SEM cihazının çalışma şekli……... 36
Şekil 2.22: TEM cihazının çalışma şeması……... 38
Şekil 2.23: FTIR cihazının çalışma şeması……... 39
Şekil 2.24: Michelson girişimölçeri…….. 39
Şekil 4.1: PET üretiminde ilk aşama reaksiyonu…….. 48
Şekil 4.2: PET üretiminde ikinci aşama reaksiyonu……. 48
Şekil 4.3: Naylon 6,6 üretim reaksiyonu…….. 50
Şekil 4.4: Mini-ekstrüder cihazı ve dikey kuvvet ölçme haznesi……. 54
Şekil 4.5: Enjeksiyonla kalıplama cihazı……. 55
Şekil 4.6: Enjeksiyonla kalıplama cihazı-transfer silindiri……... 55
Şekil 4.7: Lif eğirme ünitesi……. 56
Şekil 4.8: Lif gerdirme ünitesi…….. 57
Şekil 4.9: Ultrasonikasyon sonrası TBHDPB ile modifiye edilmiş kilin terpen ile oluşturduğu karışımın kararlılıksinin zamanla değişimi……..... 61
Şekil 5.1: Ticari olarak satın alınan killerin XRD deseni…….. 62
Şekil 5.2: ETPPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokillerin XRD deseni..... 63

Şekil 5.3: TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokillerin XRD deseni……. 63
Şekil 5.4: (4-CB)TPPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokillerin XRD deseni…… 64
Şekil 5.5: %1 oranında Cloisite 25A ve Cloisite 30B içeren PET nanokompozitlerinin XRD deseni…… 67
Şekil 5.6: %1 oranında Cloisite 25A ve Cloisite 30B içeren Ny6,6 nanokompozitlerinin XRD deseni…… 67
Şekil 5.7: %1 oranında TBHDPB, ETPPB ve (4-CB)TPPB yüzey aktif maddeleri ile elde edilen organokiller içeren PET nanokompozitlerinin XRD deseni…… 68
Şekil 5.8: %1 oranında TBHDPB, ETPPB ve (4-CB)TPPB yüzey aktif maddeleri ile elde edilen organokiller içeren Ny6,6 nanokompozitlerinin XRD deseni……..... 69
Şekil 5.9: Çamur yöntemi ile hazırlanan %1 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren PET nanokompozitlerinin XRD deseni…… 70
Şekil 5.10: Çamur yöntemi ile hazırlanan %1 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren Ny6,6 nanokompozitlerinin XRD deseni……..... 70
Şekil 5.11: Çamur yöntemi ile hazırlanan %0,5 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren PET nanokompozitinin XRD deseni…….. 71
Şekil 5.12: Çamur yöntemi ile hazırlanan %0,5 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren Ny6,6 nanokompozitinin XRD deseni……..... 72
Şekil 5.13: %1 oranında TBHDPB ile modifiye edişmiş organokil içeren PET nanokompozitinin SEM fotoğrafları a) 7500 büyütme oranı b) 1000 büyütme oranı nanokompozitinin SEM analizi sırasında beyaz ile işaretli bölgeden alınan EDAX spektrumu……. 74
Şekil 5.14: %1 oranında TBHDPB ile modifiye edişmiş organokil içeren PET nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları..... 75
Şekil 5.15: %0.5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları..... 76
Şekil 5.16: Terpen kullanılarak çamur yöntemiyle %0.5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları…….. 77
Şekil 5.17: %0.5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren Ny6,6 esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları…… 79
Şekil 5.18: Terpen kullanılarak çamur yöntemiyle %0.5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları…….. 80
Şekil 5.19: PET/ NaMMT ve alkil amonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin kil miktarı ile değişimi… 86
Şekil 5.20: PET/ fosfonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin organokil miktarı ile değişimi…….. 86

Şekil 5.21: Ny6,6/ NaMMT ve alkil amonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin kil miktarı ile değişimi… 87
Şekil 5.22: Ny6,6/ fosfonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin organokil miktarı ile değişimi……... 87
Şekil 5.23: PET esaslı TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren %1'lik nanokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri a.) Çamur yöntemi uygulanarak üretilmiş elyaf b.) Direkt eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiş lif…….. 90
Şekil 5.24: Ny6,6 esaslı TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren %1'lik nanokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri a.) Çamur yöntemi uygulanarak üretilmiş elyaf b.) Direkt eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiş lif…….. 91
Şekil 5.25: Organokil/ PET nanokompozit liflerinin akma dayanımı grafiği……..... 94
Şekil 5.26: Çamur prosesi ile hazırlanan organokil/ PET nanokompozit liflerinin akma dayanımı grafiği……. 95
Şekil 5.27: Organokil/ Ny6,6 nanokompozit liflerinin akma dayanımı grafiği…..... 95
Şekil 5.28: Organokil/PET nanokompozit liflerinin elastik modülleri……..... 96
Şekil 5.29: Çamur yöntemi ile hazırlanan organokil/PET nanokompozit liflerinin elastik modül grafiği……... 97
Şekil 5.30: Organokil/ NY6,6 nanokompozit liflerinin elastik modülleri……..... 98
Şekil 5.31: Organokil/ PET nanokompozit liflerinin % uzama grafiği……..... 99
Şekil 5.32: Çamur prosesi ile hazırlanan organokil/ PET nanokompozit liflerinin % uzama grafiği…….. 100
Şekil 5.33: Organokil/ Ny6,6 nanokompozit liflerinin % uzama grafiği……..... 100

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: Montmorillonit killerin karakteristikleri……..6
Tablo 2.2: Ticari olarak temin edilebilen killerin organik fonksiyonlaştırıcıları ve kimyasal yapıları……..7
Tablo 2.3: Lif haline getirilebilen bazı polimerlerin erime ve lif çekme sıcaklıkları……..24
Tablo 2.4: Bazı polimerler ve son grup tipleri……32
Tablo 4.1: Yüzey modifikasyonu için kullanılan kimyasallar ve kimyasal yapıları...51
Tablo 4.2: Kullanılan kimyasalların oranları ve gramajları……52
Tablo 4.3: Hazırlanan nanokompozitlerin bileşim oranları……....60
Tablo 4.4: Terpen içerisinde çamur yöntemiyle dağıtılan killerle hazırlanan nanokompozitlerin bileşim oranları……61
Tablo 4.5: Eğrilen ve yönlendirilen liflerin nano-parçacık/polimer matris bileşim oranı ve yönlendirme aşamasındaki gerdirme oranı……...61
Tablo 5.1: Organokillerin XRD deseni pik değeri ve karşılık gelen bazal boşluk değerleri……..65
Tablo 5.2: Tez çalışmasında kullanılan killerin çalışma sıcaklığındaki ısıl bozunma miktarları……65
Tablo 5.3: Organokil- PET nanokompozitlerinin bazal boşluk (d,nm) değerleri…...72
Tablo 5.4: Organokil-Ny6,6 nanokompozitlerinin bazal boşluk (d, nm) değerleri……73
Tablo 5.5: PET ile hazırlanan nanokompozitlerin ısıl kararlılık tablosu……82
Tablo 5.6: Ny6,6 ile hazırlanan nanokompozitlerin ısıl kararlılık tablosu…….82
Tablo 5.7: Organokil/PET nanokompozitlerin ısıl özellikleri……84
Tablo 5.8: Organokil/Ny6,6 nanokompozitlerin ısıl özellikleri……..85
Tablo 5.9: PET nanokompozitlerinin IV ve CEG sonuçları……...88
Tablo 5.10: Ny6,6 nanokompozitlerinin RV sonuçları……...88
Tablo 5.11: PET matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analiz sonuçları……...92
Tablo 5.12: Terpen kullanılarak uygulanan çamur yöntemi ile hazırlanan PET matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analiz sonuçları……...93
Tablo 5.13: Ny6,6 matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analiz sonuçları……...94
Tablo 5.14: Organokil/ PET nanokompozit liflerinin Hesaplanan Kristalinite değerleri……102
Tablo 5.15: Organokil-Ny6,6 nanokompozit liflerin % kristalinite değerleri……...103

SİMGELER

A : Absorbans miktarı
dk : Dakika
dl : Desilitre
E : Elastik modül
g : Gram
Ny6,6 : Naylon 6,6
PET : Poly(etilen tereftalat)
T_{cc} : Soğuk kristallenme sıcaklığı
T_{mc} : Eriyikten kristallenme sıcaklığı
T_m : Erime sıcaklığı
X_c : Kristalinite miktarı

ΔH_m : Erime entalpisi
ΔH_c : Kristallenme entalpisi
φ_c : FTIR ile elde edilen kristalinite miktarı

ORGANOKİL ESASLI NANOKOMPOZİT ENDÜSTRİYEL LİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Dilek Turan

Anahtar Kelimeler: PET, Naylon 6,6, nanokompozit lif, organokil, eriyik harmanlama

Özet: Bu tez çalışmasında poli(etilen terefitalat) (PET) ve Naylon 6,6 (Ny6,6) endüstriyel liflerin mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının organokiller ile geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında 3 farklı fosfonyum tuzuyla modifiye edilmiş organokiller sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı ve termogravimetrik analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen organokiller arasında bazal boşluk ve ısıl kararlılık bakımından en yüksek değerler tribütilhegzadesil fosfonyum bromür (TBHDPB) tuzunun kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, TBHDPB ile modifiye edilmiş organokillerden %0,1 ila %1 arasında değişen oranlarda ilave edilerek eriyik harmanlama tekniğiyle hazırlanan nanokompozitler lif haline getirilmiş ve liflerin mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri incelemiştir. Bunun yanı sıra, kil nanoparçacıklarının matris içerisinde daha iyi dağılımının sağlanması amacıyla organokillerin ultrasonikasyon yardımıyla bir sıvı içerisinde dağıtılıp, harmanlayıcıya beslendiği "çamur yöntemi" de uygulanmıştır. Bulgular, nanokillerin hem PET hem de Ny6,6 matris içinde yarı-açılmış biçimde dağıldığını göstermektedir. Uygulanan çamur yöntemi ile elde edilen nanokompozitlerde tabakalar arası boşluk daha da arttırılmıştır. Isıl analizlerden organokillerin çekirdeklendirici rolü oynayarak lif çekme sürecinde kristalizasyonu daha erken evrelerde başlattığı görülmüştür. Nanokompozit liflerin mekanik özellikleri 10 faktör yönlendirme işlemi sonrasında kayda değer biçimde artmaktadır. Yönlendirme sonrasında %-kristalinite organokil miktarına bağlı olarak yaklaşık %40 ile %100 arasında değişen oranlarda artmaktadır. Uygulanan çamur yönteminin organokil dağılımını iyileştirmesi sebebiyle mekanik özellikler üzerinde olumlu etkisi gözlenmiştir. Çalışma sonucunda saf liflere kıyasla mekanik özelliklerde en yüksek artış çamur yöntemi ile hazırlanmış %0,25 oranında organokil içeren PET'te elde edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda organokillerin %1'in altında kullanıldığı, eriyik harmanlama ile hazırlanmış nanokompozitlerden yüksek performanslı endüstriyel liflerin üretilebileceği gösterilmiştir.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF ORGANOCLAY BASED INDUSTRIAL FIBERS

Dilek Turan

Key words: PET, Nylon 6,6, nanocomposite fiber, organoclay, melt compounding

Abstract: The aim of this study is to improve the mechanical properties and dimensional stability of poly(ethylene terephthalate) (PET) and Nylon 6,6 in order to produce high performance industrial fibers. In the first part of the study, three different phosphonium salts were used to synthesize organoclays. They were characterized by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The highest values in terms of basal spacing and thermal stability were obtained from organoclays modified with tributylhexadecylphosphoniumbromide (TBHDPB). In the second part of the thesis, the nanocomposites including 0.1% - 1% TBHDPB modified organoclays were melt compounded and subsequently spun as fibers. The mechanical, thermal and morphological properties were investigated. Besides, in order to improve the organoclay dispersion in matrices, a slurry method was applied. In this method, organoclays were dispersed in a liquid by the help of ultrasonication, and then fed to the compounder in slurry form. The results showed that nanocomposites had intercalated nanostructure in both PET and Ny6,6 matrices. Slurry method resulted in an improvement in basal spacing of intercalated nanocomposites. It was observed from thermal analysis that organoclays played the nucleating agent role by starting the crystallization in the early stages of cooling during spinning process. The %-crystallinity and mechanical properties were significantly affected by 10-factor drawing process applied to orient the fibers. The %-crystallinity improved by 40%-100% with respect to organoclay content prior to drawing. The slurry process had a positive impact on mechanical properties since it enhanced the organoclay dispersion. The best mechanical performance obtained in 0.25% organoclay/PET nanocomposite fibers produced by slurry method. It was demonstrated in this study that it is possible to produce high performance industrial nanocomposite fibers by using organoclays less than 1%.

1. GİRİŞ

Lastik, ana bileşeni kauçuk olan, yardımcı kimyasallar ve destek malzemeleri ile hazırlanan kompozit bir sistemdir. Lastik üretiminde kullanılan başlıca destek malzemeleri, tekstil kordlar, çelik kordlar ve çelik tellerdir. Kord bezleri, havalı lastiklerde destek amacıyla kullanılan temel tekstil malzemelerdir [1].

Kord bezi, birbirine paralel yapay iplik çözgülerden ve çözgüleri birbirine bağlayan seyrek atkılardan oluşan bir bezdir. Kord bezinde çözgü olarak kord ipliği, atkı olarak da pamuk ipliği gibi zayıf iplikler kullanılmaktadır. Genel olarak kauçuk esaslı malzemeleri desteklemek ve bu malzemelere dayanım kazandırmak amacıyla araç lastikleri üretiminde kullanılır. Araç lastiklerinde yükü taşıyan eleman kord bezidir. Ayrıca kord bezinin lastiğin kullanımı sırasında lastiğin boyutsal özelliklerini koruma işlevi de vardır [1].

Kord bezinde kullanılan yapay iplikler yüksek dayanımda olup, lastikteki kullanım yerine ve lastik tipine göre değişmektedir. Genel olarak naylon 6 ve naylon 6,6, rayon, poliester ve aramit iplik tipleri kullanılmaktadır. Farklı iplik tipleri farklı mekanik özelliklere sahiptir. Kullanılan bu iplikler sürekli iplik niteliğinde olup doğrusal yoğunluğu 700 ile 3300 dtex (10 000 m uzunluğundaki lifin gram cinsinden kütlesi [4]) aralığında değişmektedir [1].

Yüksek lastik dayanımı için lastik destek malzemesinden yüksek yorulma dayanımı, düşük ısı üretimi, yüksek kopma dayanımı ve yüksek modül, boyutsal kararlılık ve lastik karışımına yapışabilme beklenir [1].

Son yıllarda nanokil esaslı nanokompozitler özellikle düşük yükleme oranlarında sağladıkları yüksek mekanik özellikler sebebiyle sentetik lif konusunda ilgi odağı olmuşlardır [2-3]. Pek çok araştırmacı tarafından organokil-polimer nanokompozitlerinin çekilebilirliği (spinnability) ve mekanik, ısıl ve morfolojik

özelliklerindeki değişimleri incelenmektedir. Nano parçacıklar yüksek yüzey alanı/hacim oranları sebebiyle polimer zincirlerini çok geniş bir yüzeyde adsorpladıkları için zincirlerin hareket kabiliyetlerini kısıtlayarak hem boyutsal kararlılığı geliştirirler hem de polimerden parçacığa gerilim transferini sağlayarak mekanik özellikleri (modül ve çekme mukavemeti gibi) iyileştirirler. Özellikle düşük yükleme oranlarında bile takviye edici oldukları için nano parçacıklar polimerik liflerin takviyesinde yüksek bir kullanım potansiyeline sahiptir.

Bu tez çalışmasının amacı poli(etilen tereftalat) (PET) ve naylon 6,6 (Ny6,6) kullanılarak üretilen endüstriyel liflerin mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının organokil esaslı nanoparçacıklar ile geliştirilmesi ve böylece kullanılan sentetik liflere göre daha yüksek performanslı lifler üretilmesidir.

Bölüm 2' de tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerden, nanokompozitlerden, üretim teknikleri ve uygulanan karakterizasyon metotlarından teorik olarak bahsedilmiştir. Bölüm 3' te PET ve Ny6,6 esaslı nanokompozitler ile ilgili literatür taramasına yer verilmiştir. Bölüm 4' te malzemelerden, deney tasarımından, numunelerin üretilmesinden ve analizlerinden bahsedilmiştir. Bölüm 5' te sonuçlar ve tartışma, Bölüm 6'da ise sonuçlar ve önerilere yer verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Nanokiller Ve Nanokompozit Malzemeler

Nanokiller, paralel silika tabakalı kil minerali yada bir boyutu nanometre düzeyinde olan yaprak yapılardır. Hidrofilik olan kil minerali doğal yada sentetik olabilmektedir. Yüzey alanları çok büyük olan (~750 m^2/g) kilin polimerlerle uyumlu olabilmesi ve organofilik hale gelebilmesi için yüzeyi özel kimyasallarla modifiye edilebilmektedir [5].

Nanokompozitler partikül dolgulu polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır [6].

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri uzun yıllardan beri üzerinde çalışılan organik–inorganik hibrit malzemelerdendir. Bu iki fazın birbiri arasında varolan uyuşmazlığı dolayısıyla etkin bir hibrit malzeme eldesinde zorluklarla karşılaşılmaktadır. Polimer karışımlarında da görüldüğü gibi organik-inorganik hibrit malzemelerinde de faz ayrımı görülebilmektedir. Birbirine karışmayan sistemlerde elde edilen malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri iyi seviyelerde olmamaktadır (mikrokompozit yapı). Özellikle Polipropilen, Polietilen gibi apolar yapıdaki polimerler ile hidrofilik yapıdaki silikatların uyuşmazlığı sebebiyle modifikasyon olmaksızın nanokompozit yapı elde edilememektedir. Geliştirilen nanokompozit yaklaşımıyla organik-inorganik fazlar arası etkileşim artırılarak etkin bir karışım elde edilebilmekte ve böylece malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri istenilen düzeye çıkarılabilmektedir [6].

Nanokompozit yaklaşımında ana prensip yığın halde birbirlerine tutunup kalmaya meyilli silikat tabakalarını polimer faz içine homojen dağıtmakla kalmayıp, tekli tabakaları da ayrıştırmaktır. Ancak bu durumda ayrıştırılmış tabakaların polimer

fazıyla etkileşim alanı artarak sistemde etkin bir şekilde işlev görebilmektedir. Sonuç olarak, %5 kadar düşük miktarda bir kil katkısı bile malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli artışlara sebep olabilmektedir [6].

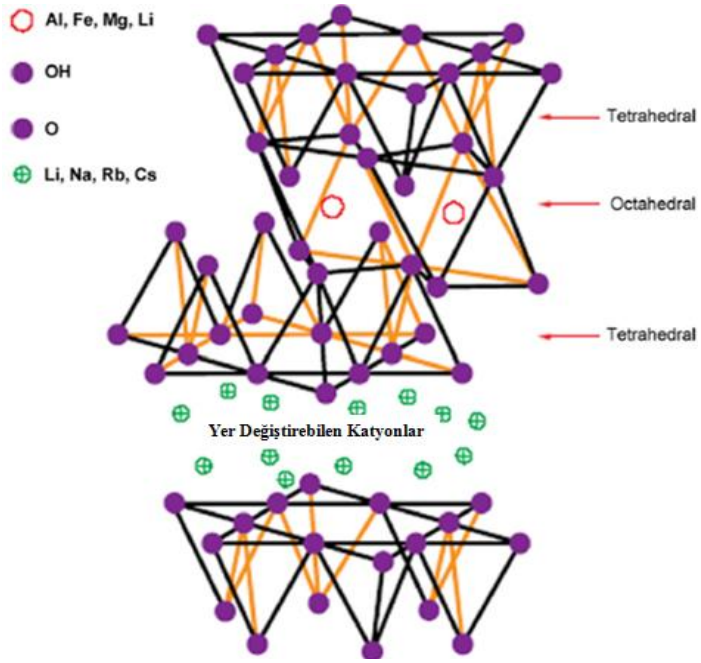
Nanokompozit hazırlamak için çözücü destekli proses ve eriyik fazda doğrudan araya sokma metodu kullanılabilir. Çözücü destekli proseste, yardımcı çözücü polimerin boşluklar arasında girmesine yardımcı olurken killerin de şişmesini arttırır. Bu yolla killer kolayca dağıtılabilir. Ardından çözücü uçurularak polimer nanokompozit elde edilir. Doğrudan eriyik fazda doğrudan araya sokma metotunda killer ile polimer eriyiği kayma gerilimi altında mekanik olarak karıştırılır [5].

2.1.1. Tabakalı silikatlar

Birçok nanokil montmorillonit temellidir. Montmorillonit Na, Ca, Al, Mg, silikat hidroksitin hidratlanmış halidir [$(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6.nH_2O$] [5].

Bütün kil minerallerinde silikon ve oksijen genel olarak bulunur. Ayrıca killerin yapısında alüminyum, demir, sodyum, kalsiyum, potasyum gibi farklı konfigürasyonlarda bir araya gelmiş elementler de yer alır. Killeri birbirinden ayıran en önemli özellik ise suyun tabakalar arasına girmesi ile oluşan şişebilme kabiliyetleridir. Killer bu yönden şişebilen ve şişemeyen olarak ikiye ayrılırlar. Şişebilen tip killer smektik yapıdadır [5].

Silika ve alüminyum montmorillonit killerin temel bileşenleridir. Killer tetrahedral silika ve oktahedral alüminyum tabakaları içeren yaprak şeklinde yapılardır. SiO_4 grupları içeren silika tetrahedral tabakalar birbirine bağlanarak Si_4O_{10} hegzagonal ağlarını oluşturur. Alüminyum tabaka ise iki tabaka arasına istiflenmiş oksijenler yada hidroksiller içerir. Koordine olmuş oktahedral alüminyum atomları altı oksijen yada hidroksil atomundan eşit uzaklıkta bulunurlar. Tepedeki oksijenleri paylaşarak tetrahedral tabakalar arasında oktahedral tabaka yer alır. Bu üç tabaka bir kil yaprağını oluşturur [5]. Şekil 2.1' de montmorillonitin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1: Montmorillonitin kimyasal yapısı [7]

Silikat galerisinde meydana gelen izomorfik yerdeğiştirme sebebiyle (Al^{+3}'ün Mg^{+2} ile, yada Mg^{+2}'nin Li^{+1} ile yerdeğiştirmesi) galeri içinde negatif yük açığa çıkarmakta ve açığa çıkan bu negatif yük yine galerilerde yer alan alkali yada toprak alkali metallerle dengelenmektedir. Bu tip tabakalı silikatlar ortalama derecede yüzey yüküne sahip silikatlar diye adlandırılır ve genelde "miliequivalent/100 mg" ile ifade edilen "katyon değiştirme kapasitesi' ile karakterize edilirler. Bu değer, tamamen homojen olmayan, tabakadan tabakaya değişen ortalama bir değer olarak kabul edilir [6].

Montmorilloniti polimerlerle uyumlu hale dönüştürmek için katyon değiştirme yöntemi kullanılır. Katyon değiştirme yönteminde genellikle, dörtlü (quaternary) amonyum klorür gibi organik katyonlar tercih edilmektedir. Bu katyonlar aracılığıyla kilin hidrofilik/ hidrofobik karakteristikleri değiştirilebilir [5].

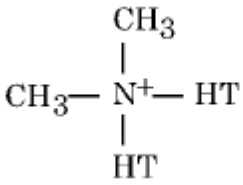
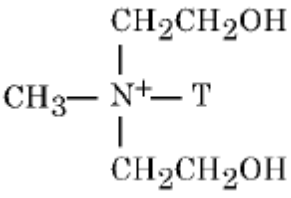
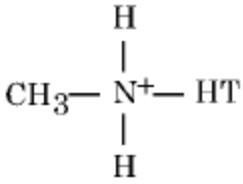
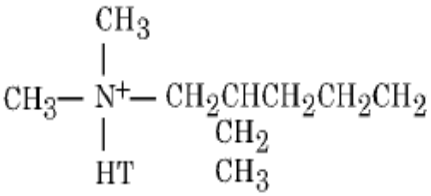
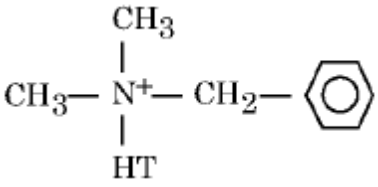
Montmorillonit killerin tipik özellikleri Tablo 2.1'de belirtilmektedir.

Tablo 2.1: Montmorillonit killerin özellikleri [5]

Şekil	Tabakalı
Boyut	1nm kalınlık, 75-150 nm en-boy
Yük	Birim hücre 0,5-0,75 yük 92 meq/100 gr kil
Yüzey alanı	>750 m^2/gr
Özgül ağırlık	2,5
Modül	~170 Gpa
Parçacık	Kaymaya dirençli, aşındırma yapmaz

Ticari olarak bulunan organik modifiyeli killeri fonksiyonelleştirmek için kullanılan alkil amonyum grupları veyapıları Tablo 2.2' de görülmektedir.

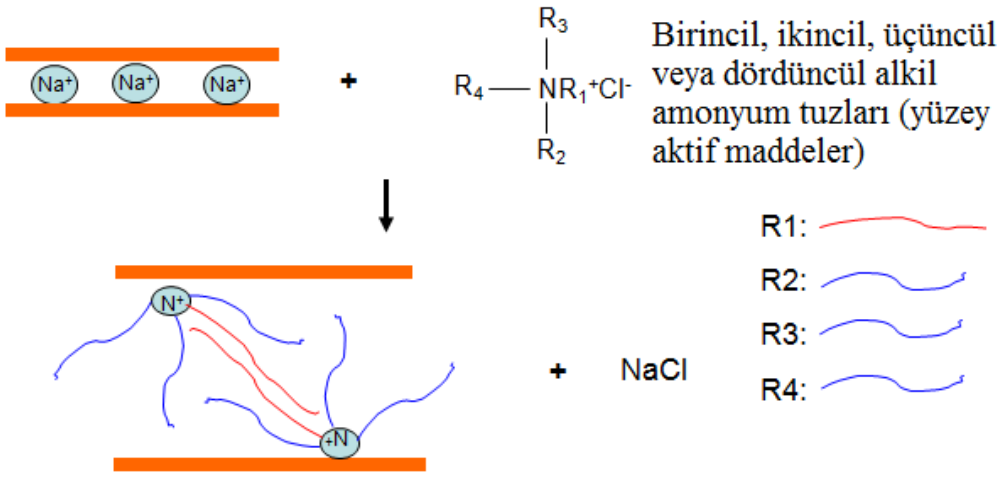
Tablo 2.2: Ticari olarak temin edilebilen killerin organik fonksiyonlaştırıcıları ve kimyasal yapıları [8]

MMT kilin ticari adı	**Organik fonksiyonlaştırıcı**	**Kimyasal yapısı**
Cloisite Na^+	-	-
Cloisite 15A	Dimetil, dehidrojenlenmiş kuyruk, dörtlü amonyum -hidrojenlenmiş kuyruk (%65 C18, %36 C16, %5 C14) -Anyon: klor	
Cloisite 20A	Cloisite 15A ile aynı	Cloisite 15A ile aynı
Cloisite 30B	Metil, kuyruk, bis-2-hidroksietil, dörtlü amonyum -kuyruk (%65 C18, %36 C16, %5 C14) -Anyon: klor	
Cloisite 93A	Metil, dehidrojenlenmiş kuyruk, amonyum -Dehidrojenlenmiş kuyruk (%65 C18, %36 C16, %5 C14) -Anyon: sülfürik asit	
Cloisite 25A	Dimetil, hidrojenlenmiş kuyruk, 2-etil hegzil dörtlü amonyum -hidrojenlenmiş kuyruk (%65 C18, %36 C16, %5 C14) -Anyon: metil sülfat	
Cloisite 10A	Dimetil, benzil, hidrojenlenmiş kuyruk, dörtlü tuz -hidrojenlenmiş kuyruk (%65 C18, %36 C16, %5 C14) -Anyon: klor	

2.1.2. Organokillerin hazırlanması ve özellikleri

Tabakalı silikatlar hidrofilik özellikte olmaları sebebiyle polimerlerin birçoğuyla uyumlu değildir. Bu sebeple özellikle, hidrofobik polimerlerle uyumlu olabilmesi için organofilik (hidrofobik) hale getirilmelidir. Killeri organofilik hale getirme, kil yüzeyindeki inorganik alkali katyonları istenen organik katyon ile değiştirme işlemidir. Nanokompozit hazırlarken en önemli nokta killer ile polimer arasındaki ara yüzey olduğu için seçilen organik katyonun yapısı ile polimerin uyumlu olmasına dikkat edilmelidir [9].

Tabakalı silikatları daha organofilik hale getirmek amacıyla alkil amonyum yada alkil fosfonyum gibi katyonik yüzey aktif maddelerden yararlanılmaktadır. Modifikasyon işlemlerinde birli, ikili, üçlü ve dörtlü alkil amonyum veya alkil fosfonyum iyonları kullanılmaktadır. Kil boşlukları içinde yer alan Na^+, Li^+, Ca^{2+} gibi katyonlar yüzey aktif maddeleriyle yer değiştirme reaksiyonu vermektedirler. Silikatların modifikasyon işlemi sonucunda tabakaları arasındaki uzaklık artarak yüzey enerjisi düşmekte ve organik polimerlerle kimyasal etkileşimleri artmaktadır. Böylece, uzun alkil zincirleri içeren iyonlarla organo-modifiye edilmiş silikatlar (organokiller) kullanılırken, polimerler silikat tabakaları arasına daha iyi nüfuz edebilir [6]. Şekil 2.2'de iyon değiştirme reaksiyonu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2: İyon değiştirme reaksiyonu

Modifikasyon sırasında kullanılan alkilamonyum tuzlarının yapısı pozitif yüklü azot ve ona bağlı alkil zincirlerinden oluşmaktadır. Modifikasyon sırasında oluşan organik killerin yapıları olarak çeşitli modeller ortaya konmuştur. Geleneksel kafa-kuyruk modeliyle (Şekil 2.2) açıklanan kil yapısını değiştiren yapıya sahip alkilamonyum iyonları, sahip olduğu katyonik kafa grubu ile silikat tabakasının yüzeyine tutunurken organik kuyruğu tabakanın içine doğru salınarak tabakaların genişlemesine sebep olmaktadır. Tabakaların genişleme oranları killerin katyon değiştirme kapasitesi ile alkil zincirlerin uzunluklarına bağlı olarak değişmektedir [6].

Yüzey aktif madde olarak kullanılan değişik alkil zincir uzunluklarına sahip alkilamonyum iyonları ile yapılan deneylerde, alkil zincirleri daha uzun (C_{18-20}) olan alkilamonyum iyonlarının silikat tabakaları arasındaki uzaklığı, daha kısa (C_{9-10}) zincirlere sahip iyonlara oranla daha fazla artırdığı görülmüştür. Ayrıca kullanılan birli, ikili, üçlü ve dörtlü onyum iyonları arasında killerin tabaka aralığını en etkili şekilde artıran iyon, dörtlü (kuarterner) alkilamonyum iyonudur [6].

Montmorillonit özellikle yüksek katyon değiştirme kapasitesi, şişme davranışı, adsorpsiyon özellikleri ve yüksek yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle organokillerin hazırlanması için çok yaygın olarak kullanılır [9].

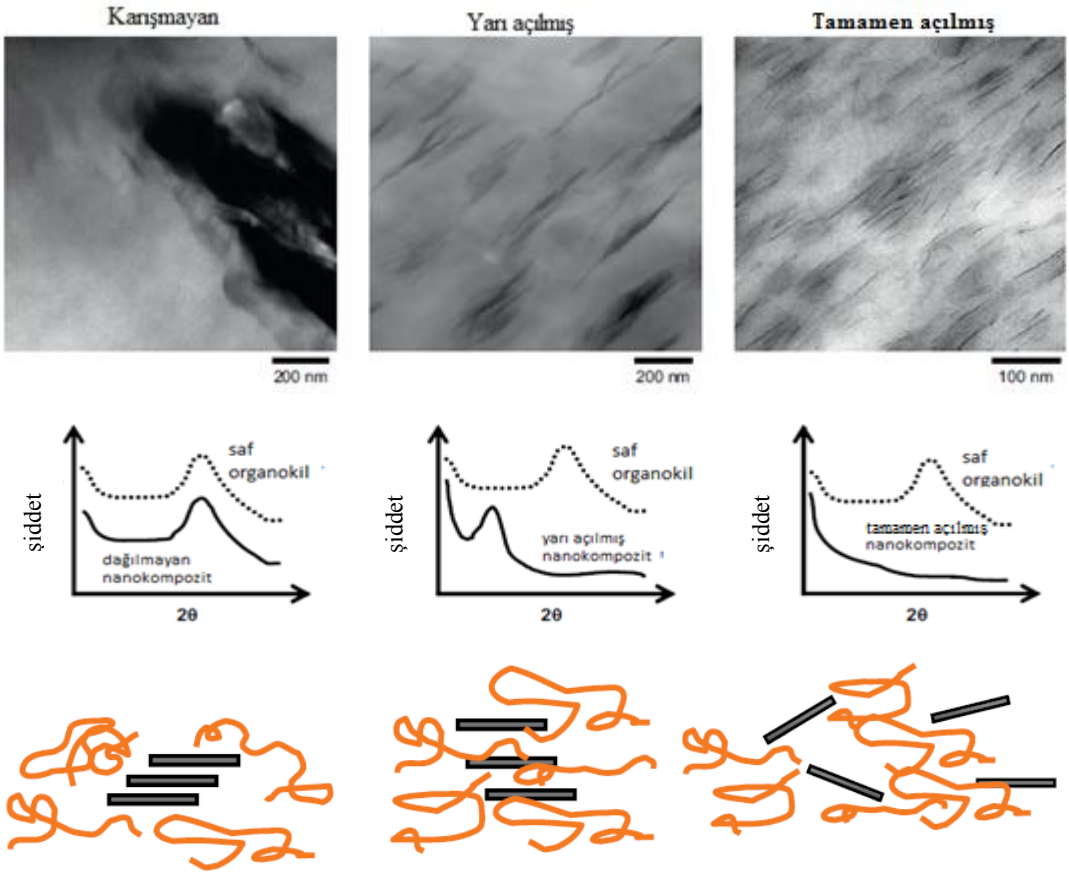
2.1.3. Tabakalı silikat takviyeli nanokompozit malzemeler

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve arayüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip içyapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompozit yapı, yarı-açılmış (intercalated) yapı ve tamamen açılmış (delamine, exfoliated) yapıdır [10].

Polimer içinde organokil tabakalarının tamamen dağılması (exfoliation) MMT killerin yüzey modifikasyonunun ve kullanılan ekipmanın karıştırma etkisine bağlıdır. Sodyum montmorillonit gibi hidrofilik nanokillerin matris içinde tamamen dağılması için kili yüksek hızlı karıştırma uygulayarak sulu polimer çözeltisine direkt olarak eklemek tavsiye edilmektedir. Hidrofobik nanokilleri farklı reçine

sistemlerinde dağıtabilmek için sıvı matrislerde yüksek kayma hızlı, viskoz matrisler için brabender yada çift vidalı ekstruderler tavsiye edilen ekipmanlardır [9].

Polimerin fiziksel haline bağlı olarak, polimer-kil nanokompoziti hazırlarken yöntemler birleştirilebilir. Polimer-kil nanokompozitleri morfolojik olarak Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Polimer-kil nanokompozitleri için en çok istenen killerin matris içinde tamamen açılmış (delamine olmuş) durumdur [9].



Şekil 2.3: Polimer-kil nanokompozitlerinde elde edilebilecek farklı nano-morfolojiler [9]

2.1.4. Tabakalı silikat takviyeli nanokompozit malzemelerin hazırlanması

Günümüzde polimer- tabakalı silikat nanokompozitlerini üretmek için 4 temel metot vardır [9].

2.1.4.1. Sol-jel teknolojisi

Bu teknikte; kil mineralleri, polimer ve silikatları içeren sulu çözelti (yada jel) kullanılarak polimer matris ile sentezlenir [9].

Kil silika çözeltisi için, magnezyum hidroksit çözeltisi ve lityum florit kullanılır. Proses boyunca, polimer inorganik ana kristalin büyümesine ve çekirdeklenmesine yardımcı olur ve onlar büyürken tabakalar arasına girer. Teorik olarak bu metot tek basamakta silikat tabakalarının onyum iyonlarının varlığına gerek duyulmadan dağılmasını sağlarken, birçok dezavantaj sunar. Öncelikle, kil minerallerinin sentezlenmesi genellikle polimerlerin bozulduğu yüksek sıcaklıklar gerektirir. Diğer problem ise büyüyen silikat tabakalarının kümelenme eğilimidir. Bu nedenle, bu teknik, çift tabakalı hidroksit temelli nanokompozitlerin sentezi için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, tabakalı silikatlar için çok geliştirilememiştir [9].

2.1.4.2. Çözelti içerisinde araya sokma

Bu teknik, tabakalı silikatların polimer çözeltisi veya termosetler için prepolimer içinde tek tabakaya kadar açılmasını içerir. Yığın halindeki tabakalar, aralarındaki zayıf kuvvetler nedeniyle doğru çözücüde kolayca dağıtılabilir. Organokillerin çözücüde yeterince şişmesinden sonra, polimer çözeltiye eklenir ve polimer kil tabakaları arasına girer. Son basamak, çözücüyü temizlemektir. Bunun için vakum altında buharlaştırma veya çöktürtme yöntemleri kullanılır. Çözelti temizlendikten sonra kil tabakaları tekrar düzenlenir, polimeri araya sıkıştırarak nanokompozit yapısını oluşturur. Sulu fazda dağılan tabakalı silikatların olduğu emülsiyon polimerizasyonu aracılığıyla da nanokompozitler elde edilir. Bu metodun en büyük avantajı, yarı açılmış nanokompozitler düşük polariteli yada apolar polimerlerden sentezlenebilir. Bununla birlikte, bu tekniğin çözücü yaklaşımı, büyük miktarlarda çözücü kullanma problemi nedeniyle endüstride kabul görmesi zordur [9].

2.1.4.3. Yerinde polimerizasyon

Yerinde polimerizasyon poliamit 6 temelli polimer-kil nanokompoziti sentezlemek için kullanılan ilk metot olarak bilinmektedir. Bu teknikte, modifiye edilmiş tabakalı silikat, sıvı monomer yada monomer çözeltisi aracılığıyla şişirilir. Monomer tabakalı silikatın boşluklarına göç eder ve böylece polimerizasyon reaksiyonu kilin yarı açılmış tabakaları arasında gerçekleşir. Polimerizasyon, ısı veya ışık ile, başlatıcının yardımı ile, silikat şişirilmeden tabakalar arasına katyon yerdeğiştirmesi ile, katalizör yardımı ile veya organik başlatıcı kullanılarak başlatılabilir. Polimerizasyon sonucu kil boşlukları içinde uzun zincirli polimerler sentezlenir [9].

2.1.4.4. Eriyik harmanlama

Bu yöntem, polimerin erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta (eriyik halde), organik silikat ve diğer bileşenlerle genelde çift vidalı ekstruderde veya diğer karıştırıcılarda işlenerek gerçekleştirilir. Son yıllarda polimer/silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan eriyik fazda karıştırma yöntemi bir standart haline gelmiştir. Çözelti içinde gerçekleştirilen yöntemlerde, silikat molekülleri çok miktarda çözücü absorplamaktadır. Eriyik harmanlama yönteminde hiç çözücü kullanılmıyor olması, yöntemin endüstriyel uygulamalarını hem daha çevreci hem de daha ekonomik hale getirmektedir. Bu farklılıklardan dolayı da çalışmaların sonuçları birbirine eşdeğer olmamaktadır. Eriyik fazda karıştırma yönteminin en önemli avantajlarından biri de sanayide çokça kullanılmakta olan ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi çalışır sistemlere kolayca uygulanabilir olmasıdır [6].

Nanokompozit sentezinde genel bir yöntemin bulunmamasının başlıca nedeni sistemler arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıklarla yöntemlerde kullanılan ekipmanların birbirinden farklı olmasıdır. Her polimer sistemi, istenilen ürün özellikleri ve süreç verimliliğine dayalı olarak farklı koşullar gereksinmektedir [6].

2.2. Lif Teknolojisi

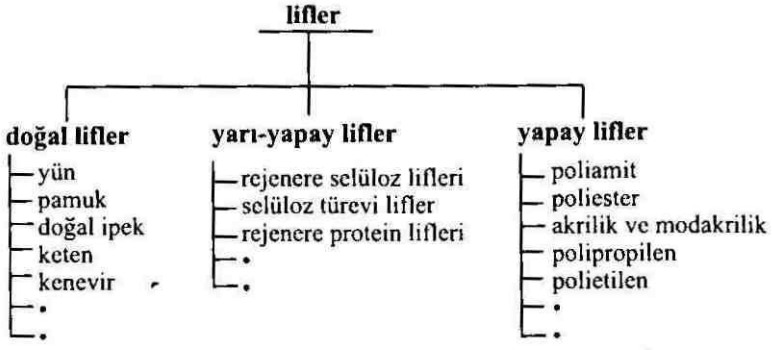
Tekstil endüstrisinin ana girdileri olan iplik ve dokumaların üretildiği lifler, polimerlerin tüketildiği önemli bir alandır. Yün, pamuk, poliester, akrilik, poliamit türü doğal veya sentetik liflerden lifler, ipler ve dokumalar vb. ürünler polimer yapıdaki tekstil lifleridir [4].

En genel anlamıyla lif; esnek, makroskopik açıdan homojen yapıda, uzunluk çap oranı büyük yapılar şeklinde tanımlanır. Bir malzemenin lif grubunda incelenebilmesi için uzunluk çap oranını en az 100 olması gerekliliği kabul görmüştür [4].

Bir lifin esas ayırıcı özelliği, eninden daha çok boyuna belirgin bir şekilde yönlenmiş ve eş yönsüz (anizotropik) bir yapıda olmasıdır. Bu nedenle lif oluşturabilmek için gerekli en önemli koşul çekilebilme yeteneği ve çekildiği zaman lif eksenine doğru yönlenme yeteneğine sahip olmasıdır. Çekilebilme, bir polimerin simetrik bir zincir yapısına sahip olması, yüksek bir kristallenme derecesini sağlayacak kadar az dallanmış olması ve yüksek bir iç yapışkanlık (kohezyon) enerjisi ile yakından ilgilidir [1].

2.2.1. Liflerin gruplandırılması ve tarihçesi

Lifler, polimerlerin gruplandırılmasına benzer şekilde kaynağı göz önüne alınarak doğal, yarı-sentetik ve sentetik lifler gruplarına ayrılırlar. Doğal lifler, doğada lif geometrisinde bulunurlar ve çoğu kez bir ön temizleme veya hazırlık işleminden geçirildikten sonra doğrudan iplik yapımı yada dokuma amacıyla kullanılırlar. Doğal lifleri oluşturan polimerin üretiminde yada bu polimere lif şeklinin verilmesinde insan emeği söz konusu değildir [4].



Şekil 2.4: Liflerin sınıflandırılması [4]

Yarı-sentetik liflerde, lifi oluşturan polimer doğal kaynaklardan sağlanır, ancak sentetik olarak modifiye edilir. Yarı-sentetik liflerin içerisinde ticari açıdan en önemlisi, doğada en bol bulunan polimer olan selülozun kullanıldığı rejenere selülozik liflerdir. Rejenere selülozik lifler, selülozun çözünür bir türevine lif formu verildikten sonra rejenarasyonla yeniden selüloz yapısına dönülerek elde edilirler. Rejenere selülozik liflere kısaca, selülozik lifler, selülozikler veya Rayonlar^{TM} adı da verilir [4].

Sentetik lifler, polimeri insanlar tarafından üretilen ve bu polimere lif geometrisi yine insanlar tarafından verilen liflerdir. Üretimlerinde sentetik polimerler kullanılır ve sentetik polimerlerin temel kaynağı olan petrol aynı zamanda sentetik liflerin de temel kaynağıdır [4].

İlk ticari sentetik lif, 1938 de ticari üretimine başlanan Ny6,6 dır. Ny6,6 üretildiği yıllarda dikiş ipliği, paraşüt bezi, kadın giyim eşyaları yapımında kullanılmıştır. 1938’ de kaprolaktamdan naylon 6, 1940’ da saran (poli(vinil klorür)), 1950’ ler de terylene (poliester) ile birlikte akrilik liflerin (poliakrilonitril) ticari üretimi başlamıştır. Kevlar 1971 yılında geliştirilen aromatik poliamit yapısında bir polimerdir [4].

Sentetik liflerin zaman içerisinde türleri artmış ve hızla farklı alanlarda yün, pamuk, doğal ipek, keten gibi doğal liflerin yerlerini almışlardır [4].

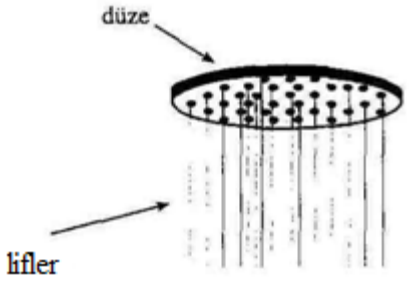
2.2.2. Lif biliminde kullanılan bazı önemli kavramlar

2.2.2.1. Düze (Spineret)

Sentetik lif üretimi sırasında, lif haline getirilecek polimer eritilerek yada çözeltisi hazırlanarak, düze denilen delikli kalıplardan geçirilip polimer telleri haline dönüştürülür. Bu işleme lif çekme (spinning) adı verilir. Düze, çok sayıda küçük delik içeren metal, cam veya seramik türü malzemelerden yapılmış bir kalıptır. Düze deliklerinin sayısı, büyüklüğü ve şekli amaca göre değişir [4].

2.2.2.2. Lif

Düze deliklerine basılan polimer (eritilerek yada çözelti halinde) hemen düze altında sonsuz uzunlukta polimer telleri şeklinde biçimlenir. Üzerine ileri bir işlem uygulanmamış bu polimer tellerinin her birisine lif denir [4].



Şekil 2.5: Düze ve lifler [4]

2.2.2.3. Monofilament ve multifilament

İp, iplik gibi ürünler genellikle belli sayıda filamentin bir araya getirilip çoğu kez çekme vb. işlemlerden geçirilmesi ile hazırlanır. Birden fazla filamentten üretilen bu tür ipliklere multifilament denir. Bazı ürünler monofilament adı verilen tek, görece daha kalın filamentlerden yapılırlar [4].

Bir ipliğin çok sayıda filamentten oluşması esneklik ve dayanıklılık açısından önemlidir. Multifilament lifler aynı kalınlıktaki monofilamentlerden daha esnektirler ve eğme, bükme türü dış mekanik etkilere karşı daha fazla dayanıklıdırlar [4].

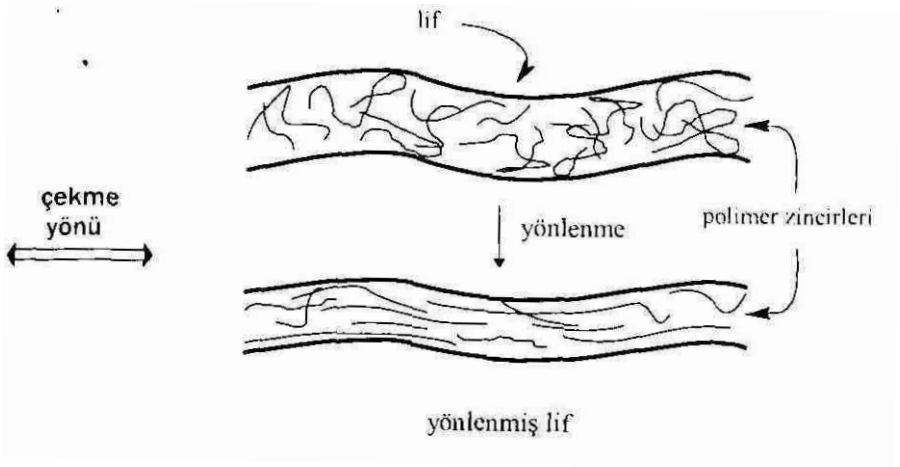
2.2.2.4. Kesikli ve sürekli lif

Sürekli lifler, uzunlukları sonsuz (veya çok fazla) liflerdir. Sentetik lifler sürekli liflerdir ve filamentlerinin sonuna sarıldıkları bobin yada makaraya ulaşılır.
Kesikli lifler, uzunlukları bilinen liflerdir. Yün, pamuk vb. çoğu doğal lifin uzunlukları belli büyüklükler arasındadır [4].

2.2.2.5. Yönlenme

Yönlenme, polimer zincirlerinin birbirine paralel olacak şekilde düzenlenmeleri (paketlenmeleri) anlamında kullanılan bir kavramdır. Lif, film gibi polimerlerden yapılan ürünler herhangi bir doğrultuda çekildiğinde, kayma geriliminin etkisi ile polimer zincirleri çekme kuvveti doğrultusunda yönlenebilmektedir. Yönlenmenin temel etkileri;

-zincirler yakınlaşır
-zincirler arası ikincil etkileşimler artar
-polimerin kopma kuvveti gibi mekanik özellikleri gelişir
-kristal oranı yükselir
şeklinde sıralanabilir [4].



Şekil 2.6: Bir lif parçası üzerinde polimer zincirlerinin yönlenmesi [4]

Yönlenme lifler açısından önemlidir. Çoğu sentetik lif germe-çekme işleminden geçirilerek yönlendirilir ve böylece polimere lif geometrisinde kullanılabilecek yeterli miktarda dayanım kazandırılır [4].

2.2.3. Liflerin bazı özellikleri

2.2.3.1. Uzunluk/ çap oranı

Liflerin en önemli boyutsal özelliklerinden birisi uzunluk/ çap oranlarıdır. Sentetik veyarı sentetik lifler düzelerden sürekli basılarak üretildikleri için uzunlukları sonsuz varsayılır ve uzunluk/ çap oranlarının anlamı yoktur. Bu iki grup lif, kesikli liflerle karıştırılarak kullanılabilir veya bazı uygulamalarda belli boylarda kesilebilirler. Bir başka yaklaşımla kesikli haldeki sentetik veyarı sentetik liflerin uzunluk/ çap oranlarının tam kontrolü yapılabilir ve tüm liflerin aynı boyda olması sağlanabilir [4].

2.2.3.2. Kesit geometrisi

Doğal liflerin kesit geometrileri birbirlerinden farklıdır. Sentetik veyarı sentetik liflerin kesti geometrileri, lif üretiminde kullanılan düze deliklerinin tasarımına bağlıdır [4].

2.2.3.3. Doğrusal yoğunluk

Liflerle ilgili önemli fiziksel verilerden birisi, lifin birim uzunluğunun kütlesidir. Böyle bir ölçüm, lifin doğrusal yoğunluğuna karşılık gelir. Liflerin doğrusal yoğunlukları farklı birimlerle verilir. En yaygın kullanılanları denye ve tex dir [4].

Denye, 9000 metre lifin gram cinsinden kütlesidir. Denyesi 18 olan bir ipin, 9000 metresinin 18 gram geldiği anlaşılır. Bu ip, 36 filamentten oluşmuş ise doğrusal yoğunluk 18/36 şeklinde gösterilir. Lifteki her bir filamentin denyesi ise 0,5 olur. Tex, 1000 metre lifin gram cinsinden kütlesidir ve daha sık kullanılır [4].

2.2.3.4. Çift kırma indisi (Birefringence)

Lifin ışığı kırma değerleri, lif eksenine dik ve lif eksenine paralel doğrultularda farklıdır. Çift kırma indisi, lifin eksenine dik yöndeki kırma indisinden (ε, epsilon) paralel yöndeki kırma indisinin (w, omega) çıkarılmasıyla bulunur [4].

Liflerde çift kırma indisine yol açan temel etken yönlenmedir. Yönlenmeyle lif eksenine paralel bir düzene geçen polimer zincirleri, eksene dik yönde gelen ışığı daha fazla kırarlar. Liflerin çift kırma indisinin büyüklüğü aynı zamanda yönlenme derecelerinin de bir ölçüsüdür [4].

2.3. Tez Çalışmasında Nanokompozit Malzemelerin Üretimi için Kullanılan Teknikler

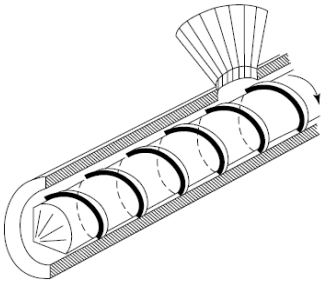
Tez çalışmasında nanokompozitlerin hazırlanması için endüstriyel uygulamalara uygun oluşu sebebiyle eriyik harmanlama tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla çalışmada bir çift vidalı ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazı veya lif çekme cihazı kullanılmıştır. Bu bölümde ekstruderler, enjeksiyonlu kalıplama ve lif çekme teknikleri hakkında teorik bilgiler verilmektedir.

2.3.1. Ekstruderler ve ekstrüzyon

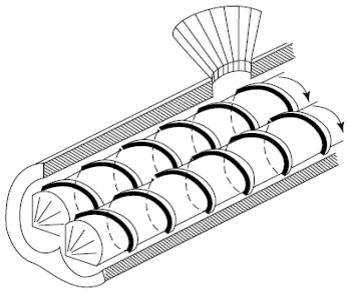
Ekstruderlerin temel amacı malzemeyi kafaya (die) doğru bir kuvvetle itmek için maddeye yeterli basıncı sağlamaktır. Malzemeyi kafaya doğru kuvvetle itmek için gerekli basınç kafa geometrine, malzemenin akış özelliklerine ve akış hızına bağlıdır. Temel olarak, ekstruder pozitif basınç sağlayabilen bir pompadır [11].

Plastik endüstrisinde, üç temel ekstruder tipi bulunmaktadır. Bunlar yaygın olarak kullanılan vidalı ekstruderler ve daha az kullanılan pistonlu (ram-type) ve disk ekstruderlerdir. Vidalı ekstruderlerdede vidanın bir silindir içinde dönmesi pompa etkisi yaratır [11]. Bir ekstrudere beslenen plastik, sürekli dönen vida ve onu çevreleyen kovan arasında sıkıştırılıp, ezilip yoğrulurken hem kendi ısınır, hem de kovana dışarıdan verilen ısı enerjisi ile ergir, viskoz akışkan hale geçer. Bu esnada

vidanın sürekli dönme hareketi sebebiyle kayma kuvvetine maruz kalır. Vida erimiş polimeri kafa bölgesine doğru transfer ederken aynı zamanda da plastiği sürekli karıştırır. Kafa bölgesine gelen plastik kafa geometrisine göre şekillendirilir ve hemen ardından soğutularak katılaştırılır. Temelde tek vidalı ve çift vidalı olmak üzere iki tür ekstruder kullanılmaktadır (Şekil 2.7 ve 2.8).



Şekil 2.7: Tek vidali ekstruder [11]

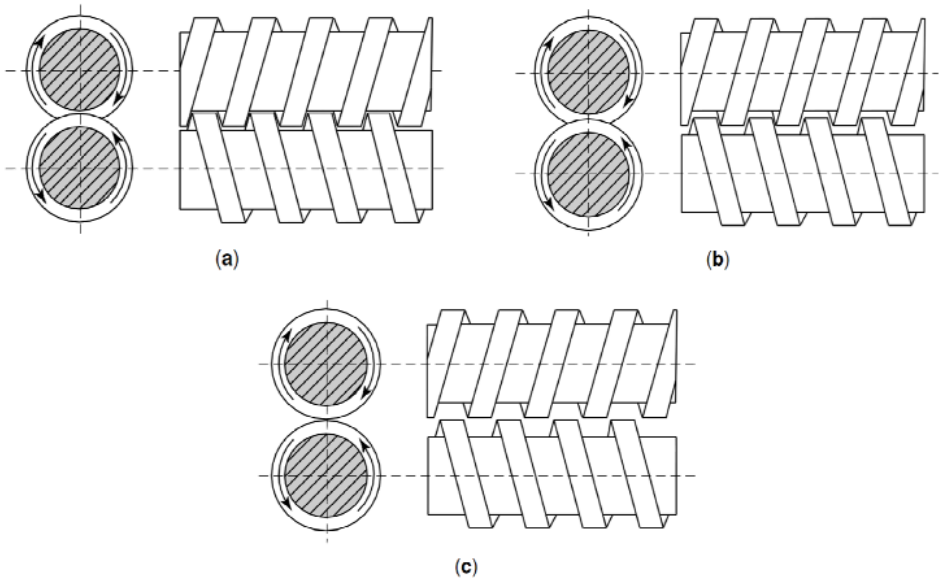


Şekil 2.8: Eş-yönlü çift vidalı ekstruder [11]

Bir adet vida içeren ekstruderler tek vidalı esktruderler olarak adlandırılır. Endüstriyel uygulamalarda profil çekmek için yaygın olarak kullanılan ekstruderlerdir. Birden fazla vida içeren ekstruderler çok vidalı ekstruderler olarak da adlandırılır. Bunlarda çift vidalı ekstruderler en yaygın olarak kullanılan ekstruderlerdir. Çift vidalı ekstruderler vidaların dönme yönüne göre eş- yönlü ve zıt yönlü olmak üzere sınıflandırılırlar. Eş-yönlü çift vidalı ekstruderler yüksek vida hızlarında zıt-yönlü çift vidalı ekstruderler düşük vida hızlarında harmanlama yapılacağı zaman kullanılmaktadırlar. Zıt–yönlü çift vidalı ekstruderler PVC profil ekstrüzyonu için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni olarak zıt yönlü ekstruderler eş yönlü ekstruderlere göre malzemeyi daha kolay iletme özelliği göstermektedir. Yaygın olarak kullanılan çift vidalı ekstruderlerde vidalar birbirlerine

paralel iken, bazı ekstruderlerde vidalar konik şeklinde de olabilmektedir. Çift vidalı ekstruderlerin bir diğer ayrım özelliği vidalar arasındaki uzaklıktır. Vidalar Şekil 10'da gösterildiği gibi tamamen iç içe geçmiş, kısmen iç içe geçmiş yada tamamen ayrık olabilirler. Tamamen ayrık olan vidaların metal-metal etkileşimi olmaması gibi bir avantajı varken, karıştırmayı kısıtlama gibi dezavantajı vardır [11].

Harmanlama (compounding) işlemi için iç-içe geçmiş, eş yönlü dönen çift vidalı ekstruderler kullanılmaktadır. Bunun başlıca sebebi, harmanlama için gerekli olan alıkonma süresi ve kayma geriliminin rahatlıkla sağlanabilmesidir. Tez çalışmasında bu sebeple iç-içe geçmiş, eş yönlü dönen çift vidalı bir ekstruder kullanılmıştır.



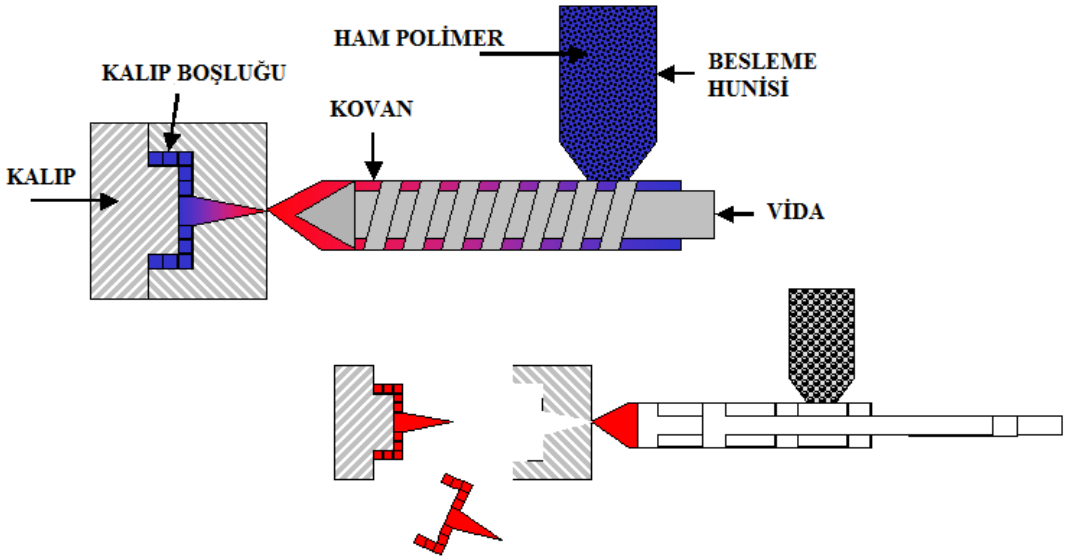
Şekil 2.9: Çift vidalı ekstruderlerde a) iç-içe geçmiş vidalar b) kısmen iç-içe geçmiş vidalar c) tamamen ayrık vidaların şematik gösterimi [11]

2.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, termoplastikleri ve bazı termoset malzemeleri pelet yada toz halden çeşitli ürünlere dönüştürmek için kullanılan işleme tekniklerinden biridir. Tipik bir enjeksiyon makinesi, besleme hunisi, bir vida, onu saran kovan, vidayı hem döndüren hem de ileri-geri hareket ettiren bir motor ve kalıptan oluşur (Şekil 2.10). Enjeksiyonlu kalıplamada basit olarak işleyiş şu şekildedir [12]:

-Önce granül yada tozlar eriyinceye kadar ısıtılır. Ergitme işlemi ekstruderlerdeki gibi bir kovan içerisinde sürekli dönen ve ileri geri hareket edebilen bir vida yardımıyla gerçekleştirilir.
-Daha sonra eriyik, istenilen şekildeki kalıba basınç altında enjekte edilir ve katılaşıncaya kadar beklenir. Bu esnada kalıp çekmesi, burulma vb. hataların önlenmesi amacıyla basınç düşürülmez.
-Son olarak kalıp açılır ve ürün çıkartılır.

Bu işlevler, yüksek kalitede ve uygun maliyette ürün alınabilecek şekilde optimize edilmiş bir sistem tarafından otomatik olarak yürütülmelidir. Bir enjeksiyonlu kalıplama makinesinin temel bileşenleri Şekil 2.10'da görülmektedir [12].



Şekil 2.10: Enjeksiyonlu kalıplama makinesi ve bileşenleri

2.4. Lif Çekme Teknolojisi

Lif çekme, bir maddenin uygun işlemlerden geçirilerek lif geometrisinde şekillendirilmesidir. Polimer eriyik veya çözeltileri halinde düzelerden basılarak liflere dönüştürülürler. Polimer eritildikten sonra lif şekline getirilmesine eriyikten lif çekme, polimer çözeltilerinden liflerin hazırlanmasına çözeltiden lif çekme adı

verilir. Çözeltiden lif çekme ayrıca uygulanan tekniğe bağlı olarak kuru lif çekme veyaş lif çekme yöntemleri olmak üzere 2'ye ayrılır [4].

Eriyikten lif çekme yöntemi, eritildiklerinde önemli derecede bozunma göstermeyen polimerlere uygulanabilir. Isıl kararlılığı zayıf olan ve erime noktası dolayında bozunan polimerler, çözeltiden çekme yöntemi ile lif haline getirilebilir [4].

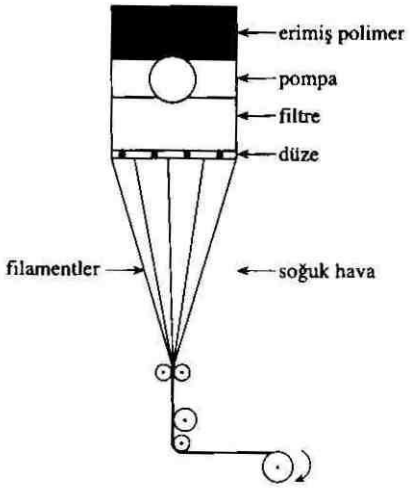
Çözeltiden çekme yöntemi düze çıkışında filamentlere uygulanacak işleme bağlı olarak kendi içinde ayrıca ikiye ayrılır. Düze çıkışında, filamentlerden çözücünün sıcak hava, gaz veya buhar akımıyla uzaklaştırıldığı yönteme kuru çekme yöntemi denir. Çözelti buharlaşırken, filament halinde polimer geride kalır [4].

Diğer çözeltiden çekme yöntemi olan yaş çekmede, filamentler hemen düze çıkışında bir banyodan geçirilir. Banyoda polimerin çözücüsü ile iyi karışabilen ve aynı zamanda polimer için çöktürücü olan sıvı bulunur. Filamentler banyo içerisinden geçerken, filamentlerden çözücü banyoya çekilir ve çöktürücü polimerin (filamentlerin) katılaşmasını sağlar [4].

2.4.1. Eriyikten çekme

Eriyikten çekme, uygulanabilirliği en kolay lif çekme yöntemidir. Polimer eritilir, süzülür ve basınç uygulanarak sabit bir hızla düzelere basılır [4].

Yöntemin akış şeması Şekil 2.11' de verilmiştir. Düzeden çıkan lifler üzerine soğuk hava gönderilerek polimerin hızla katılaşması sağlanır. Lifler aşağı yönde soğutma bölgesinde yol alırlar. Soğuyan lifler biraraya getirilir, yüzeyi çeşitli sıvılarla muamele edildikten sonra sarma bobinlere gönderilerek belli hızlarla sarılırlar. Çekme işlemi erimiş polimerin oksijen ile oksidasyonunu önlemek amacıyla çoğu kez argon veya azot atmosferinde yapılır. Yöntem ilk kez Ny6,6 ve naylon 6'dan lif üretmek amacıyla geliştirilmiştir ve günümüzde çoğu polimer bu yöntemle lif haline getirilmektedir. Tablo 2.3'te eriyikten çekme yöntemi ile lif haline getirilebilen polimerlerden bazıları erime noktaları ve lif çekme sıcaklıkları ile birlikte verilmiştir [4].



Şekil 2.11: Eriyikten çekme akış şeması [4]

Tablo 2.3: Lif haline getirilebilen bazı polimerlerin erime ve lif çekme sıcaklıkları [4]

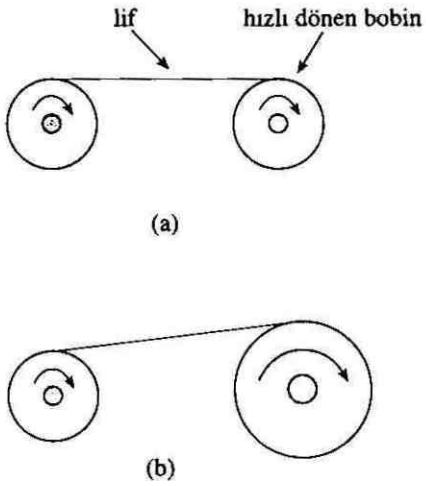
Lif	Erime sıcaklığı (ºC)	Çekme sıcaklığı (ºC)
Naylon 6,6	265	280-290
Naylon 6	215	270-280
Poli(etilen tereftalat)	265	280-300
Poli (tetrametilen tereftalat)	225	240-260
Poli (1,4- bismetilensiklohekzan teraftalat)	290	310-320
Polietilen	95-140	250-300
Polipropilen	167	250-300
Poli (p-fenilen sülfit)	285	300
Poli (tetrametilen- N,N' - hekzametilen dikarbonat)	184	210-225

2.4.2. Germe – çekme işlemi (Yönlendirme)

Lifler hemen düze çıkışında veyadaha sonra ayrı bir süreç basamağında uygulanacak bir germe-çekme işlemi ile yönlendirilirler. Daha önce vurgulandığı gibi yönlendirilmiş liflerin kristalinitesi ile birlikte zincirler arası ikincil etkileşimler artar ve polimer mekanik açıdan dayanıklılık kazanır [4].

Endüstride, liflerin yönlendirilmesinde iki temel yaklaşım kullanılır. Bunlardan birisi, bir bobinde bulunan lifi daha hızlı dönen başka bir bobine sarmaktır (Şekil

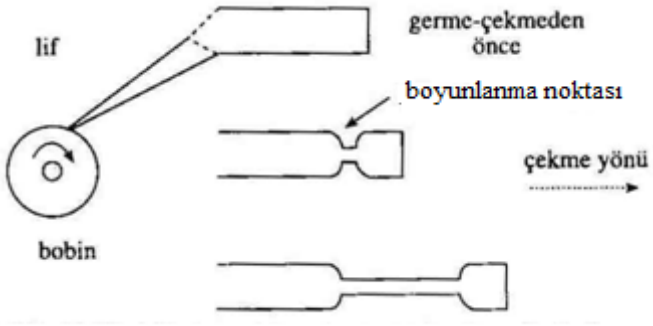
2.12). Lifin sarılacağı bobinin dönme hızı ayarlanarak germe-çekme oranı kontrol edilir. Bir başka uygulamada, lif, kendi bulunduğu bobinden daha büyük çaplı ve aynı hızda dönen bir başka bobine sarılır [4].



Şekil 2.12: Germe- çekme işlemini liflere uygulama yöntemleri. Lif, bulunduğu bobine göre a) daha hızlı dönen veya b) çapı daha büyük hızla dönen bir başka bobine sarılması [4]

Liflerin germe-çekme işleminden geçirilmesi sırasında Şekil 2.13' te gösterildiği gibi bir noktada ani incelme (boyun oluşumu) gözlenir ve germe-çekme süresince çekilmiş bölgedeki lifin çapı değişmez. Lifin germe-çekme etkisiyle inceldiği ilk yere boyunlanma noktası veya akma noktası adı verilir [4].

Germe-çekme oranı, çekilmiş lif uzunluğunun çekilmemiş lif uzunluğuna oranıdır ve poliamitler, poliesterler gibi çoğu yapay liflerde germe-çekme oranı 4-5 dolaylarında tutulur. Doğal lifler belli oranda yönlenmiş oldukları için, germe çekme işleminden geçirilmeleri söz konusu değildir. Bir lifin kopma dayanımının gerçek büyüklüğü, germe-çekme işleminden geçirilmeden kestirilemez [4].



Şekil 2.13: Boyunlanma noktası

Liflerin çekilmesi sırasında önce boyunlanma noktası denilen yerden lif uzayarak incelir. Germe-çekme işlemi süresince çekilmiş bölgedeki lifin çapı değişmez [4].

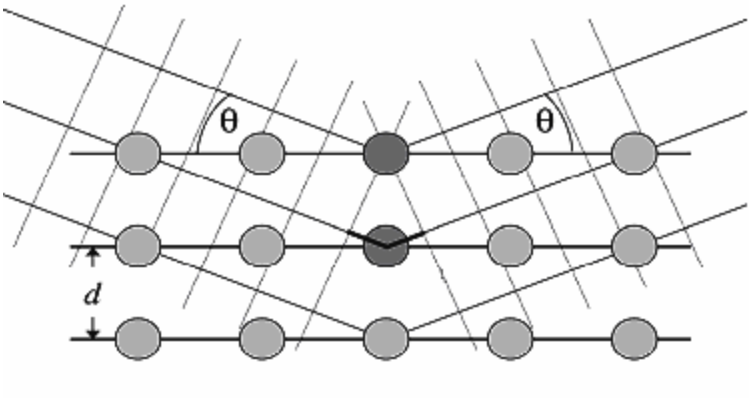
2.5. Tez Çalışmasında Uygulanan Karakterizasyon Metotları

Bu çalışmada üretilen nanokompozit hammadde ve liflera uygulanan karakterizasyon yöntemleri ile ilgili teorik bilgi aşağıdaki bölümde verilmektedir.

2.5.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının yada moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı veyapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir [13].

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır [13].



Şekil 2.14: Bir kristalde X-ışını Kırınımı [13]

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır. Kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir [13].

Modern X-ışını cihazlarında, kırınıma uğrayan ışının kırınım açısını ve şiddetini ölçecek ışınım sayıcılar bulunur. Böylece kırınım açısının, kırınıma uğrayan ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir. Desen üzerindeki pik genişliklerine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi edinilebilir [13].

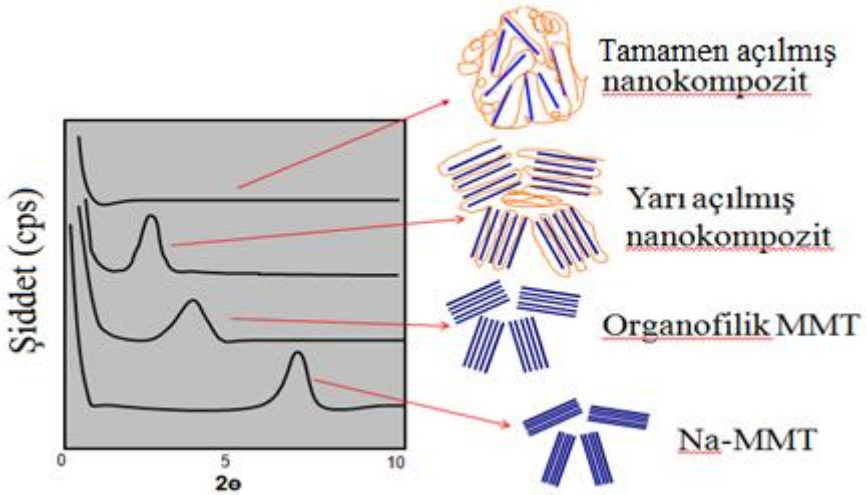
X-ışınları kırınımı tekniği ile bir polimer matris içinde dağılmış halde bulunan organokillerin bazal boşlukları ve buradan hareketle dağılım dereceleri hakkında bilgiler de alınabilmektedir. XRD ile organokilin kristal tabakaları arasındaki boşluk (bazal boşluk) Bragg's kuralını kullanarak belirlenebilir:

$$2.d.(\sin\Theta) = n.\lambda. \qquad (2.1)$$

d: Kristal fazda atomik tabakalar arasındaki boşluk
λ: X-ışınları dalga boyu
n: Yansımanın mertebesini gösteren bir tamsayı,
Θ: Işının hem geliş hem de saçılma açısıdır.

X-ışınları kırınımının şiddeti, kırınma açısı (2Θ) ve numunenin oryantasyonunun fonksiyonu olarak ölçülür. Kırınma patterni numunenin kristal fazlarını belirlemek ve onun yapısal özelliklerini tespit etmek için kullanılır. Nanokompozitlerde ise XRD tekniği tabakalar arası boşluk değişimi (artması yada azalması) oluşan polimer nanokompozitin tipini belirlemede kullanabilir (karışmamış, yarı açılmış, tamamen açılmış gibi) [8].

Şekil 2.15' te nanokompozit morfolojisi ile XRD ilişkisi görülmektedir. Braggs kuralından tabakalar arası boşluğun (d) 2Θ ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Nanokompozitte eğer polimer ile kil yüzeyi üzerindeki etkileşim uygun sürfaktanlarla arttırılmış, polimer zincirleri tabakalar arasına girmiş ve tabakalar arası mesafe yeterince açılmış bunun yanı sıra tabakalar tamamen dağılmış ise çok açılmış/delamine (exfoliated) morfoloji elde edilmiş olur. Bu durumda pik görülmez. Geniş pikler tabakalar arası boşluğu farklı olan birçok yapıyı vurgularken keskin pikler ise tek tip yapıya işaret etmektedir.



Şekil 2.15: XRD sonucuna göre nanokompozit morfoloji değişimi

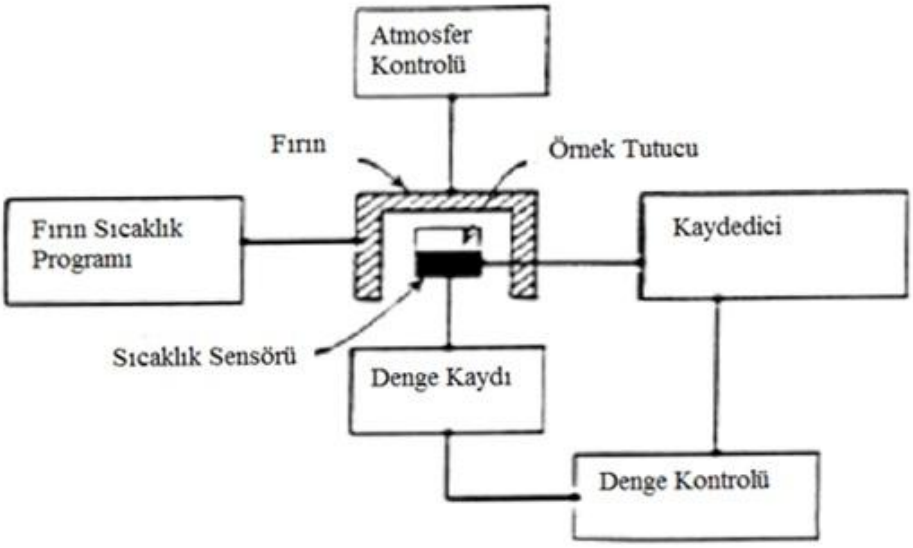
2.5.2. Termo gravimetrik analiz (TGA)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle değişimi

eğrilerine termogram veya ısıl bozunma eğrileri denir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmaktadır [14].

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalı ve hiç bir şekilde katalizör etkisi oluşturmamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir [14].

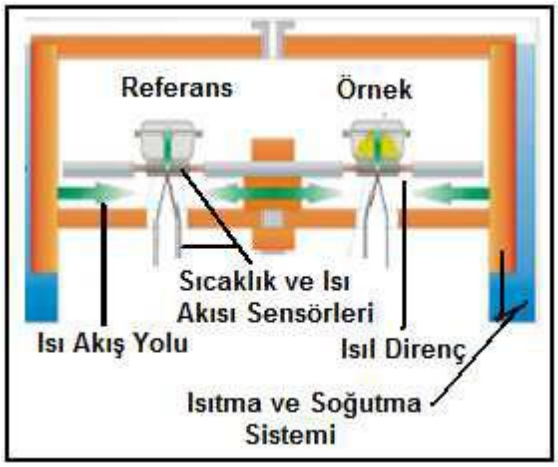
Tipik bir TGA sisteminin bölümleri Şekil 2.16' da gösterilmektedir. TGA, hava, azot ve oksijen atmosferi altında yapılabilir. Bu sayede örneğin ısıl bozunma davranışının inört veya oksidatif ortamda nasıl olacağı incelenebilir [14].



Şekil 2.16: TGA cihazının bölümleri [14]

2.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ısıl geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir ısıl analiz tekniğidir. Analiz sırasında örnek ısıtılırken, soğutulurken yada sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salıverilen enerji miktarı ölçülmektedir. Şekil 2.17' de klasik bir DSC' nin kısımları gösterilmektedir [15].

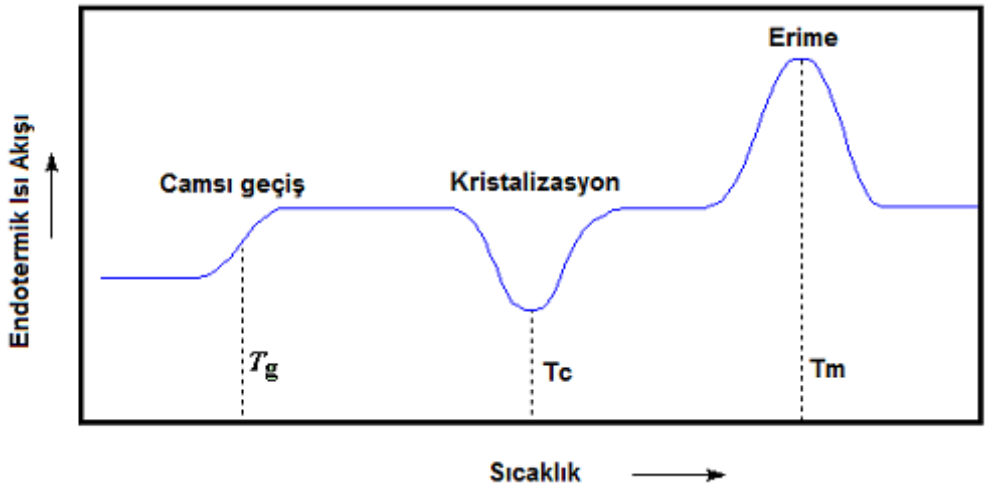


Şekil 2.17: DSC cihazı kısımları [15]

DSC analizinde, örnek ve referans olmak üzere iki küçük numune kabı bulunur. Örnek kabına numune yerleştirilir, referans kabı ise genelde bos bırakılır. DSC cihazı, numune ile referans maddenin sıcaklığını eşit tutmak için gerekli elektrik gücün ölçülmesini sağlar. Eğer örnek ile referans maddesi arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe pompalanan enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede örnekteki faz değişimi sırasındaki aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir [15].

Bu teknikte, referans ile örnekten gelen yada uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Analiz sırasında ısı farkı pozitif ise (endotermik), malzeme ısıtıcısına enerji pompalanır ve pozitif bir sinyal elde edilir. Isı farkı negatif ise (ekzotermik), referans ısıtıcısına enerji pompalanır ve bir negatif sinyal elde edilir [15].

DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil, aynı zamanda numune ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karsı da çok duyarlıdır. Ayrıca malzemelerin entalpi, kristalleşme sıcaklığı, erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, saflık ve kürlenme sıcaklığı gibi özellikleri incelenebilir. Şekil 2.18'de örnek bir DSC termogramı verilmiştir.



Şekil 2.18: DSC analizine ait genel bir termogram [15]

2.5.4. Viskozite ve son grup analizleri (IV-EG)

Son grup analizi polikondenzasyon yöntemiyle üretilmiş lineer polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığını hesaplamakta kullanılan bir yöntemdir [16]. Bu yöntemde molekül başına düşen ortalama fonksiyonel grup sayısının bilinmesi gerekmektedir. Genellikle polyesterler ve poliamitler için kullanılan bu yöntemde örnek içerisindeki son grup sayısı titrimetrik bir yöntemle belirlenebilir. Örneğin –COOH son gruplar KOH ile titre edilerek belirlenebilir. Tablo 2.4'te bazı polimerlerin son grupları verilmektedir. Son grup analizleriyle ölçülen molekül ağırlıklarının pratik olarak üst limiti 50000'dir [16]. Bu limitin olmasındaki başlıca sebep molekül ağırlığı arttıkça son grup sayısının azalması, ve sonuç olarak gerekli titrasyon hassasiyetinin artmasıdır.

Bu tez çalışmasında son grup analizi yapılarak gerek PET gerekse de Ny6,6 polimerlerinin ısıl işlemler sonrası (karıştırma, lif çekme vb.) son grup sayılarındaki değişimin, dolayısıyla moleküler ağırlıklarındaki değişimin belirlenmeye çalışılmıştır.

Tablo 2.4: Bazı polimerler ve son grup tipleri[16]

Polimer	Son grup tipi
Alifatik poliamitler	Amin son grup Karboksil son grup
Aromatik poliamitler	Amin son grup Karboksil son grup
Poliesterler	Hidroksil son grup Karboksil son grup
Polinitriller	Nitril son grup
Poli(oksialkilen glikol) ve poliüretanlar	Hidroksil son grup İzosiyanit son grup Doymamışlık ucu
Vinil polimerler	Başlatıcı veya zincir transfer parçaları gibi elementleri içeren farklı son gruplar

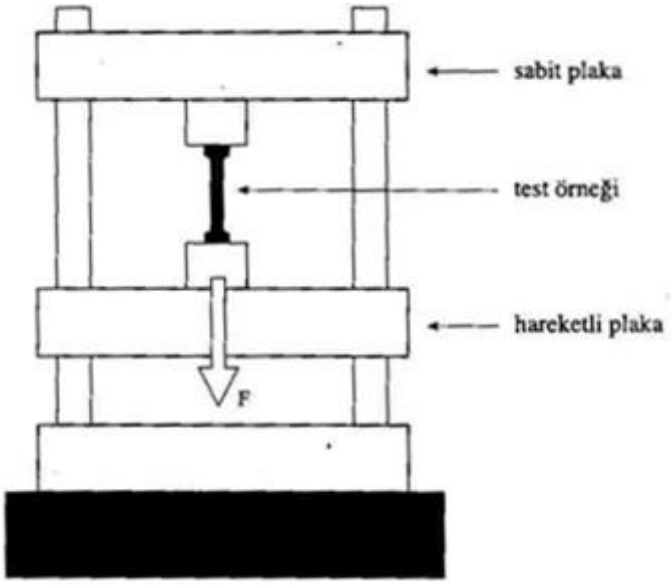
2.5.5. Çekme testi

Mekanik özellikler, maddelerin çekme, sıkıştırma gibi dış kuvvetler karşısında gösterdikleri tepkilerin tamamını kapsar. Mekanik özellikler polimerin kimyasal ve fiziksel yapılarına, işlenme yöntemlerine, kullanım koşulları (sıcaklık gibi) ve sürelerine bağlıdır [4].

Deformasyon, yük etkisinde kalan maddelerde gözlenen boyutsal (şekil) değişimleri, akmayı veya ara davranışları kapsayan bir terim olarak kullanılır. Katılar, genellikle üzerlerine küçük yüklemeler yapıldıktan sonra uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boylarına dönebilirler. Malzemelerin kendilerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında ilk boyutlarına dönebildiği bu tür deformasyona, tersinir veya elastik deformasyon denir [4].

Malzemelerin farklı yüklemeler karşısındaki davranışları uygun mekanik testlerle belirlenebilir. Örneğin çekme kuvvetinin etkisinin incelendiği çekme testinde, örnek

malzemeden hazırlanan belli boyutlardaki bir parça, çekme aletinin iki çenesi arasına Şekil 2.19'da gösterildiği gibi yerleştirilir. Örnek sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Direnç kuvvetine karşı uzama verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülebilir. Bu deney sonucunda, malzemenin hangi yüklemede ne kadar uzadığı ve hangi yüklemede koptuğu gibi verilere ulaşılır [4].



Şekil 2.19: Çekme cihazı [4]

Çekme testi gibi mekanik testlerden elde edilen dayanım sonuçları, malzemenin birim alanı başına uygulanan kuvvet türünden verilir. Gerilim, aşağıdaki aşağıdaki (4) no'lu bağıntıda gösterildiği gibi, kuvvetin (F), malzemenin birim alanı (A) başına uygulanan kuvvettir. Deney örneklerinin birim alanları başına uygulanan kuvvetlerin bilinmesi, farklı boyutlardaki ve farklı türlerdeki malzemelerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılmasına olanak sağlar [4].

$$Gerilim = \frac{F}{A} \tag{2.2}$$

Gerilimin genel birimi kuvvet/alan' dır, sayısal değerleri için ise çoğu kez Pa(Pascal, N/m^2), MPa(10^6 Pa), psi (Ib/in^2) türü basınç birimleri kullanılır [4].

Yüklemenin malzeme boyutlarında yaptığı değişikliklere gerinim adı verilir (deformasyona karşılık gelir). Yukarıda belirtildiği gibi malzemeler, çekme geriliminde uzama, sıkıştırma geriliminde büzülme ile boyutlarını değiştirerek deformasyona uğrarlar. Gerinim bu durumda, malzeme boyutları göz önüne alınarak,

$$Gerinim = \frac{b - b_0}{b_0} = \frac{\Delta b}{b} \tag{2.3}$$

genel bağlantısı ile yazılır. Bağıntıda b_0 malzemenin ilk boyutunu, b yük uygulandıktan sonraki boyutunu göstermektedir, Δb malzemenin boyutundaki toplam değişimdir (çekmede boydaki uzama, sıkıştırmada boydaki kısalma miktarı gibi). Gerinim tanımı ayrıca, yıkarıdaki eşitliğin sağdan ilk teriminden, malzeme boyutundaki değişimin (Δb), malzemenin ilk boyutuna (b_0) oranıdır şeklinde yapılır. Bağıntıdan görülebileceği gibi gerinim birimsizdir, ancak uygulamada cm/cm, m/m birimlerle kullanılır, ayrıca yüz ile çarpılarak yüzde gerinim elde edilir [4].

Elastik deformasyona uğrayan maddeler, dışarıdan kendilerine verilen mekanik enerjiyi bağ titreşimlerini, bağ açılarını değiştirme şeklinde absorplarlar ve kuvvet kaldırıldığında aldıkları enerjiyi ilk şekillerine dönmek için kullanırlar. Sonuçta madde üzerinde enerji birikimi gözlenmez, alınan enerji tersinir olarak tamamen geri verilir. Uygulanan yük, katı yapısındaki kimyasal bağları koparacak düzeyde ise çatlama, kopma, kırılma türü kalıcı deformasyon oluşur [4].

İdeal elastik deformasyon gösterebilen malzemelerin gerilim- gerinim ilişkileri genelde doğrusaldır ve çekme kuvveti arttırıldıkça malzemenin boyu da doğrusal olarak artar. Gerinim ve gerilim arasındaki bu doğrusal ilişki, modül veya elastik modül adı verilen bir orantı sabiti kullanılarak gösterilir [4].

Gerilim (σ)= modül (E) x gerinim (γ) (2.4)

Modülün birimi, gerinim birimsiz olduğu için doğrudan gerilimin birimine eşittir (MPa, psi vb). Modülle birlikte gerilim ve gerinimin özel adları ve gösterimleri uygulanan kuvvetin türüne bağlı verilir. Çekmede; çekme modülü, çekme gerinimi,

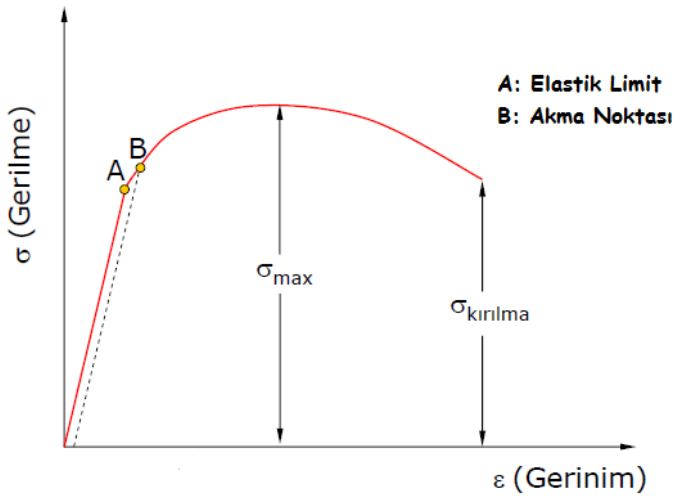
çekme gerilimi, sıkıştırmada; sıkıştırma modülü, sıkıştırma gerilimi veya sıkıştırma gerinimi türü tanımlamalar kullanılır [4].

Çekme, malzemenin iki ucundan malzeme yüzeylerine ters yönde uygulanan ve malzemelerin en sık karşılaştığı kuvvet türüdür. Çekmeden söz edildiğinde, gerilim σ simgesi (çekme gerilimi), gerinim ε simgesi (çekme gerinimi) ile gösterilir [4].

Çekme gerilimi ve çekme gerinimi birbirlerine çekme modülü (çekme elastik modülü) veya Young modülü(E) denilen orantı sabiti ile bağlıdırlar [4].

$$\sigma = E * \varepsilon \qquad (2.5)$$

Young modülünün sayısal değeri gerinim-gerilim eğrisinin ilk lineer bölümünün eğimine eşittir. Young modülü büyük olan malzemeler, uzama şeklindeki deformasyona karşı dirençlidirler [4].



Şekil 2.20: Polimerik malzemeler için gerilim-gerinim eğrisinin genel gösterimi

2.5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

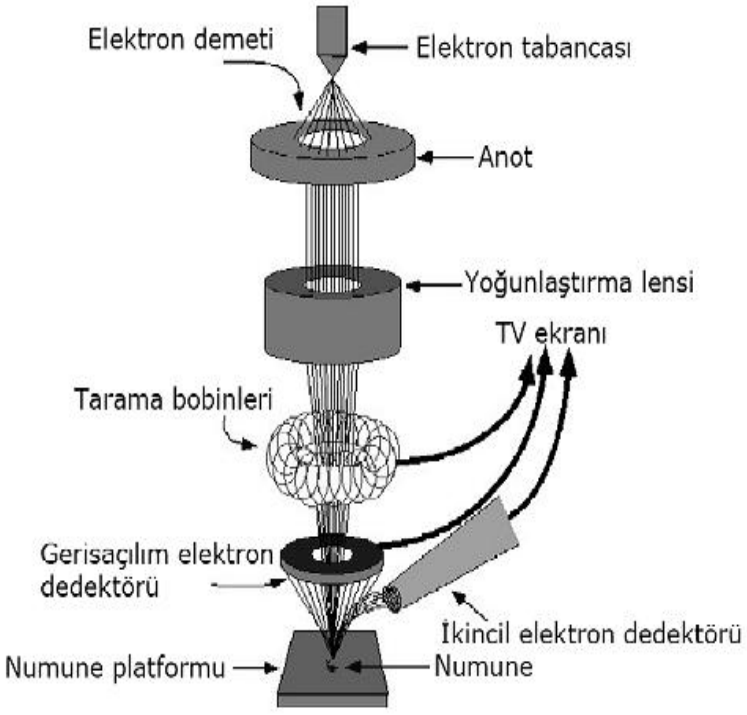
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örneklerin üç boyutlu yapısının görüntülenmesini ve incelenmesini sağlayan bir elektron mikroskobu tipidir.

Örneklerin yüzeyindeki çok küçük girinti ve çıkıntıların yada gözeneklerin ayrıntılı bir şekilde görüntülenmesini sağlar [12].

SEM'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiriciden geçirildikten sonra bir ekrana aktarılmasıyla elde edilir [12].

SEM ile incelenen örnekler iletken veyalıtkan olanlar şeklinde ikiye ayrılabilirler. İletken olmayan örneklerin görüntülerinin incelenebilmesi için önce iletken hale getirilmeleri bunun için de altın, altın/ paladyum veya alüminyum gibi ince iletken bir tabakayla kaplanmaları gerekmektedir [12].

SEM'de büyütme oranı aralığı 10 ile 50.000 arasındadır. Ayrıca numunenin belli bölgelerindeki element bileşimlerinin nitel yada yarı nicel analizlerini de yapmak mümkündür. SEM'in çalışma şekli Şekil 2.21'de görülmektedir.



Şekil 2.21: SEM cihazının çalışma şekli [12]

2.5.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

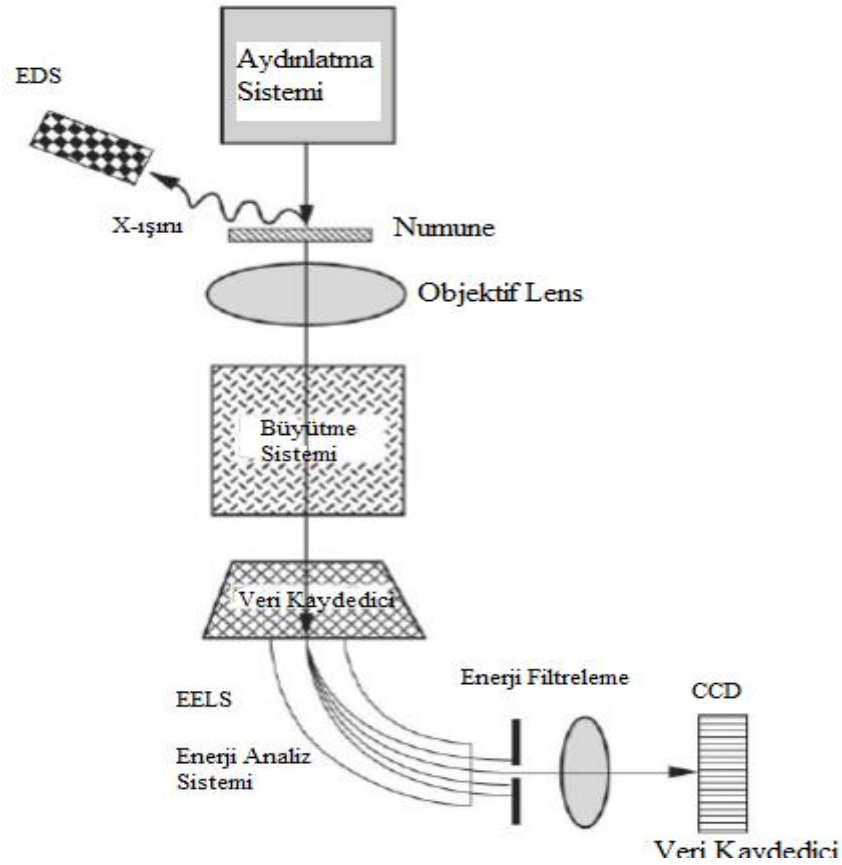
Eklenen nanopartikülün parçacık boyutu nanoyapıdaki polimer materyallerin karakteristiklerinden biridir. Bazı yapı özellikleri X-ışınımı ve nötron kırınımı aracılığıyla ortaya çıkarılabilmesine rağmen, tek bir nanopartikülün direkt olarak görüntülenmesi sadece geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı iğne mikroskobu kullanılarak mümkündür. Geçirinimli elektron mikroskobu nanokristalde ve onun yüzeyinde atom dağılımının gerçek uzay görüntüsünü sağlaması nedeniyle diğer tekniklerden ayrılır. Günümüzde TEM sadece tek nanokristalin kimyasının direkt tanımlanmasına izin veren 1 nm' nin üç boyutlu (spatial) görüntüsünü sağlayan çok amaçlı bir araçtır. İyi bir şekilde odaklanmış elektron prop ile tek bir nanopartikülün yapısal karakteristikleri tamamen karakterize edilebilir [8].

Aydınlanma sisteminden, numune kızağı (stage), büyütme sistemi, veri kayıt sistemi ve kimyasal analiz sisteminden oluşan modern TEM Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Genellikle alan salım kaynağı yada LaB6 termiyonik salım kaynağı kullanan elektron tabancası aydınlanma sisteminin merkezidir. TEM aydınlanma sistemleri probun iyi bir şekilde odaklanması için kritik öneme sahip mercek lenste içerir. Görüntü çözünürlüğünün sınırlarını belirleyen objektif mercek TEM için oldukça önemlidir. TEM büyütme sistemi ara mercek ve izdüşüm merceği içerir ve bu sistem 1,5 milyon büyütme sağlar. Işığa hassas elektronik kamera (CCD) kullanıldığı için veri kayıt sistemi dijitaldir. Kimyasal analiz sistemi enerji dağınımlı x-ışınları spektroskobisi (EDS) ve elektron enerji kayıp spektroskobisi (EELS) numunenin kimyasal kompozisyonun miktarını belirlemek için kullanılan yöntemlerdir. EELS aynı zamanda numunenin elektronik yapısıyla alakalı bilgileri de sağlar. Örnek hazırlama en iyi TEM görüntüsünü elde etmek için en fazla öneme sahiptir. Örnek elektron demetini geçirecek kadar ince olmalı, temiz olmalı ve defosuz olmalıdır [8].

TEM örneği hazırlamak için birçok genel metot bulunmaktır:
- Yükünlerle inceltme (Ion-milling): Tüm materyaller için.
- Elektrikle parlatma (Electropolishing): İletken yığın materyaller için

- Ezici tozlama (Crushing powders): TEM örnekleri hazırlamak için en basit yol fakat mikroyapısal detaylar kaybolabilir [8].

Yığın örnek önce yaklaşık 0,6 mm kalınlığında ince dilimlere kesilir. İnce örnek dilimleri sonra kalınlığı yaklaşık 60 µm ile 3 mm çaplı disk elde edebilmek için ya karotijerle delinir. Sonra diskler kalınlık yaklaşık 10-20 µm olana kadar kırılır ve son olarak örnek geçirgen olana kadar yükünlerle inceltilir (ion-milled) [8].



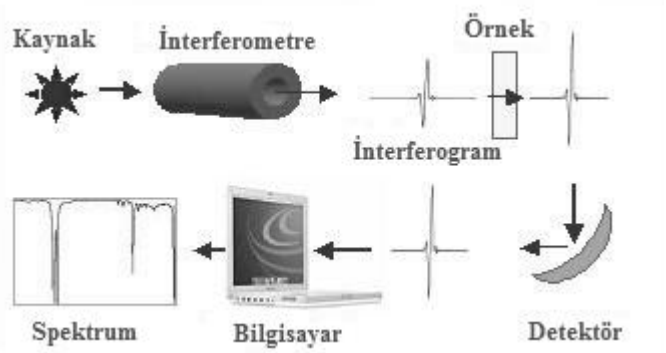
Şekil 2.22: TEM cihazının çalışma şeması [8]

2.5.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı,

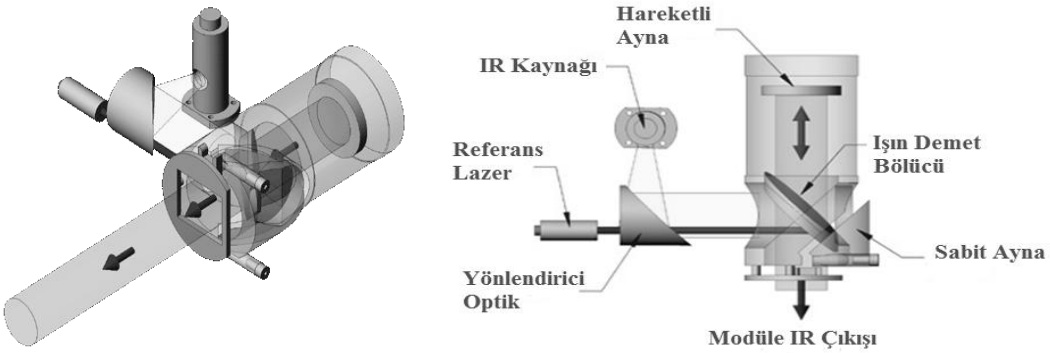
gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri veyapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir [17].

Çok yönlü ve geniş olarak kullanılan analitik teknik FTIR ışık demetinde karışıklık yaratmayadayanır. Kaynak ışık demeti iki kısma ayrılır ve devam eden değişen faz farkı iki bileşke demetinden birinin içine yerleşir. İki demet tekrar bir araya getirilir ve karışık sinyaller ölçülür ve girişim eğrisi (interferogram) olarak kaydedilir. Girişim eğrisinin fourier dönüşümü yakalanan ışığın spektrumunu sağlar. FTIR spektrometre kızılötesi kaynak, karışık modulatör (genellikle taramalı Michelson girişimölçeri (interferometer)), örnek haznesi ve kızılötesi detektör içerir (Şekil 2.23) [14].



Şekil 2.23: FTIR cihazının çalışma şeması

FTIR Spektrometre IR spektrumu elde etmek için bir Michelson Interferometre (Şekil 2.24) kullanır. İnterferogram, ölçüm demeti ile referans demetinin girişimi ile üretilir. Interferogram örneğe ait spektral bilgileri içermektedir, fakat bu bilgiler üst üste binen farklı dalga boyları için veri olarak henüz tam açık değildir. Bu bilgiyi bir soğurum veya geçirgenlik spektrumu olarak ortaya çıkartmak için interferograma Fourier dönüşümü uygulanmalıdır [17].



Şekil 2.24: Michelson girişimölçeri

Bir interferograma Fourier dönüşümü uygulandığında, IR sinyaline karşılık dalga boyu eğrisini veren tek bir demet spektrumu üretilir. Spektrumda görünen atmosfer ve cihaz katkıları ile üst üste binmiş örnek pikleri hala kullanışlı değildir. Bu katkıları gidermek için, ilk önce örneksiz olarak bir background spektrumu ölçülmelidir. Örnek spektrumu bu background spektrumuna karşı normalize edilmelidir [17].

Elde edilen %- geçirgenlik spektrumu aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.6}$$

I: tek demet sinyali

I_0: background sinyali

T: % geçirgenliktir.

% geçirgenlik spektrumu verilerinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak soğurum spektrumu elde edilir.

$$A = -\log T \tag{2.7}$$

3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölüm PET ve Ny6,6 matrisli kil esaslı nanokompozitler ve kil esaslı nanokompozit liflerle ilgili yapılmış güncel çalışmalardan örnekleri içermektedir. Bu çalışmaların bir kısmında endüstriyel olarak temin edilebilen organokiller direkt kullanılmış, bir kısmında ise Na-MMT araştırmacılar tarafından organofilik hale getirilmiş ve o şekilde kullanılmıştır. Bu örnekler seçilirken tez çalışmasına benzer matris, benzer kil ve benzer yöntemlerin kullanıldığı çalışmalar olmasına dikkat edilmiştir.

Han ve arkadaşları oktadesilamonyum ve aminoandekanoik asit ile modifiye edilmiş organofilik montmorillonit/naylon 6,6 nanokompozitlerini çift vidalı ekstruderde eriyik harmanlama tekniği ile hazırlamışlar ve özelliklerini incelemişlerdir. FTIR analizleri montmorillonitin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermiştir. XRD ve TEM organokilin naylon 6,6 matris içerisinde tabakalar halinde tamamen açılarak (delamine olarak) nanoboyutta dağıldığını göstermiştir. Ayrıca saf Ny6,6 ile kıyaslandığında hazırlanan nanokompozitlerin yüksek dayanım ve modüle sahip oldukları tespit edilmiştir [18].

Tarameshlou ve arkadaşları yerinde (in situ) arayüzey polimerizasyonu yöntemiyle organik modifiyeli montmorillonit (OMMT)/poliamit 6,6 (PA 6,6) nanokompozit sentezi çalışmışlardır. Diklorometan çözeltisinde farklı miktarlarda dağılmış organokil nanoparçacıklarını içeren hekzametilen diamin ve adipol klorürün direkt ara yüzey polimerizasyonu yapılmıştır. XRD ve TEM sonuçları OMMT parçacıklarının PA 6,6 matrisinde homojen olarak dağıldığını ve tabakaların tamamen delamine olduğunu göstermiştir. PA 6,6'nın ısıl kararlılığının kil ilavesiyle değişimi TGA tekniği ile incelenmiştir. Küçük miktarlarda OMMT eklenmesi dahi saf matrisin ısıl kararlılığını geliştirmiştir. DSC ile OMMT partiküllerinin çekirdeklenme etkisi ve kristallenme davranışına pozitif yönde etkisi gösterilmiştir. Son olarak yerinde arayüzey kondensasyonunun delamine yapılar elde etmek ve

dolayısıyla üstün özellikler elde etmek için uygun bir metot olduğu sonucuna varılmıştır [19].

Khakhar ve arkadaşları alkil amonyum veya fosfonyum tuzu ile modifiye edilmiş tabakalı silikat PET nanokompozitlerinin ısıl kararlılığını, ısıl ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Fosfonyum modifiyeli killer katyon yer değiştirme reaksiyonu ile fosfonyum yüzey aktif maddeleri kullanarak tek adımda araştırmacılar tarafından hazırlanmıştır. PET-kil nanokompozitleri çift vidalı ekstruderde 280 ºC'de eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanmıştır. Fosfonyum tuzları ile modifiye edilmiş killer için ısıl bozunma başlangıç sıcaklığı 300 ºC' den yüksek iken amonyum tuzları ile modifiye edilmiş killerinki yaklaşık 240 ºC olduğu belirlenmiştir. Fosfonyum esaslı yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş killerin düşük konsantrasyonlarda kullanıldığı nanokompozitlerde amonyum esaslı yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş killerin yüksek konsantrasyonlarına göre daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıkları elde edilmiştir. Amonyum tuzları ile modifiye edilmiş killer ile hazırlanan nanokompozitlerde harmanlama sırasında PET'in molekül ağırlığında amonyum yüzey aktif maddelerin ısıl bozunmasından dolayı önemli miktarda azalma görülmüştür. Bu durum mekanik özelliklerde de önemli ölçüde azalmaya neden olmuştur. Fosfonyum tuzları ile modifiye edilmiş killer harmanlama sırasında PET'in molekül ağırlığında kayda değer bir azalmaya sebep olmamıştır. PET ile kıyaslandığında fosfonyum killerin eklenmesi ile çekme dayanımında çok az azalma gözlenirken modülde önemli miktarda artış gözlenmiştir. Kopmada uzama ise modifikasyon türüne bağlı olmaksızın keskin şekilde azalmıştır [20].

Wang ve arkadaşları PET/ MMT nanokompozitlerinin mekanik özellikleri, ısıl kararlılıkları ve kristalizasyon davranışları üzerine bir çalışma yapmışlardır. Organokiller (OMMT) hazır olarak temin edilmiştir. Nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır ve nano-dağılım morfolojisi XRD ve TEM ile doğrulanmıştır. Bu analiz sonuçları en iyi dağılımın yarı açılmış %1 OMMT içeren nanokompozitlerde olduğunu göstermiştir. Nanokompozitlerin izoısıl olmayan kristalizasyon davranışı DSC ile çalışılmış ve kil ilavesi ile nanokompozitlerin kristalizasyon hızlarının önemli ölçüde arttığı sonucuna varılmıştır. %1 OMMT içeren nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde en yüksek

değerler elde edilirken %3 ve daha fazla organokil içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri saf PET' e göre azalmıştır. %1 OMMT içeren nanokompozitin ısıl parçalanmaya başlama sıcaklığı 12 ºC, ısıl parçalanma sıcaklığı 35 ºC artmıştır [21]. Bu çalışma kil yükleme oranının hedeflenen özelliğe ulaşmak için optimum değeri olduğunu göstermesi açısından önemlidir.

Litchfield ve arkadaşları PET liflerinin modül ve dayanıklılığını iyileştirmek için hazırlanan kompozit liflerinde nanokillerin rolünü araştırmışlardır. PET'in yönlenmesi ve gerdirilebilmesinin üzerine nanokil miktarının etkisi ısıl ve titreşimli spektroskopik analizler kullanılarak çalışılmıştır. PET liflerinin 83 ºC'de sıcak havada gerdirilebilme oranı nanokil eklenmesi ile artmasına rağmen maksimum germe oranı (DR) nanokil konsantrasyonundan bağımsızdır. PET zincirlerinin moleküler yönlenmesi ile mekanik özelliklerinde artış gözlenmiştir. Kütlece %1 kil yüklemesinde Young modül, dayanıklılık ve moleküler yönlenmede maksimum gelişme gözlenmiştir. Nanokilin PET matrisinde yarı açılmış (intercalated) morfolojide gözlenmiştir. Amorf zincirlerin yönlenmesinin başarıldığı ve bunun sonucunda modül ve dayanımda artış olduğu gözlenmiştir. Fakat yüksek nanokil yüklemelerinde, kil parçacıklarının lif yönünde negatif etki yarattığı ve test sırasında boşluk ve hatalara neden olan kümelenmeler oluşturduğu gözlenmiştir [22].

Baird ve arkadaşları PET nanokompozit liflerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Düşük miktarlarda (kütlece %3'ten az) organik modifiyeli killer içeren çekilmiş lifler camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda gerdirildiğinde liflerin modülünde ve dayanımında artışlar gözlenmiştir. Montmorillonit/ PET nanokompozitlerinin yarı açılmış (intercalated) morfolojide olmasına rağmen hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde gelişmeler kaydedilmiştir. %1 oranında organokil içeren yönlendirilmiş PET lifin Young modülü %28, dayanım %63 artış göstermiştir. Ayrıca yönlendirilmiş nanokompozit lifler saf PET liflerle kıyaslandığında liflerin kopmada uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir [23].

Yılmazer ve arkadaşları eriyik harmanlama yöntemi ile %2 organokil içeren poliamit 6,6 kompoziti, %5 darbe dayanımı arttırıcı (E-GMA) içeren poliamit 6,6 harmanı ve ayrıca %5 E-GMA ve %2 organokil içeren poliamit 6,6 kompoziti hazırlamışlardır.

Kullanılan darbe dayanımı arttırıcıda GMA oranı kütlece %8' dir. E-GMA ve organokil türünün polimer-kil arasındaki etkileşime etkisi, organokillerin dağılımı, mekanik, akış ve ısıl özellikler incelenmiştir. Cloisite 15A (hidrofobik kil) ve 25A (nispeten hidrofilik kil) organokillerini içeren nanokompozitlerde kısmen tamamen açılmış morfoloji (exfoliation) ve mekanik özelliklerde iyileşme gözlenmiştir. XRD sonuçları ise en iyi organokil dağılımının Cloisite 15A ile elde edildiğini göstermiştir. Cloisite 30B (hidrofilik kil) içeren nanokompozitlerde yarı açılmış morfoloji gözlenmiştir. En iyi mekanik özellikler Cloisite 15A ile hazırlanan E-GMA/PA 6,6 nanokompozitinde gözlenmiştir. Organokillerin homojen dağılması nanokompozitlerin dayanıklılığını arttırmıştır [24].

Mu Kyung Mun ve arkadaşları hekzametrin ile modifiye edilmiş mika (HB- Mica) içeren PET nanokompozitlerini dimetiltereftalat ve etilen glikolün yerinde polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Kütlece %0-%2 organokil içeren PET nanokompozitleri çeşitli çekme oranlarında eriyikten çekilmişlerdir. Bazı kil partikülleri PET matrisi içerisinde tamamen dağılırken bazıları ise 20 nm'den büyük boyutta kümelenmeler oluşturmuştur. Küçük miktarlarda organokil eklenmesi PET hibrit liflerinin termo-mekanik özelliklerini yeterli derecede arttırmıştır. Farklı germe oranlarında hem ısıl kararlılık hem de mekanik çekme özelliklerinin artan kil içeriği ile arttığı görülmüştür [25].

Jin- Hae Chang ve arkadaşları PET nanokompozitlerini, dodesiltrifenilfosfonyum klorür ile modifiye edilmiş organokil (C_{12}PPH-MMT) ile yerinde polimerizasyon yöntemi kullanarak hazırlamışlardır. PET nanokompozitleri farklı organokil içeriğinde ve germe oranlarında monofilamentler üretmek için eriyikten çekilmişlerdir. Bazı kil partikülleri PET matrisinde çok iyi dağılırken bazı kil partiküllerinin ise 10 nm' den daha büyük kümelenmeler oluşturduğu gözlenmiştir. Artan kil içeriği ile PET hibrit liflerinin ısıl kararlılık ve çekme mekanik özelliklerinin arttığı gözlenmiştir [26].

Calcagno ve arkadaşları Cloisite 15A, 30B ve 10A kullanarak PET nanokompozitleri hazırlamışlardır. Kil türüne bağlı olarak yarı açılmış ve tamamen delamine olmuş morfolojide nanokompozitler elde edilmiştir. Killer, PET'in kristalizasyonunu

çekirdeklenme etkisi ile hızlandırırken, çekirdeklenme etkisinin Cloisite 10A kullanıldığı durumda en fazla olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ayrıca organik yüzey aktif maddelerinin özelliklerinin PET'in yarı açılma ve tamamen delamine morfolojide olması durumuna etkisi incelenmiştir. Apolar özellikteki yüzey aktif maddeler (Cloisite 15A) kullanıldığı zaman taktoidler elde edilmiştir. PET nanokompozitlerinin yarı açılmış ve delamine morfolojileri uzun alkil gruplara sahip polar yüzey aktif maddeler (Cloisite 30B ve Cloisite 10A) kullanıldığı zaman elde edilmiştir [27].

Zhong- Zhen Yu ve arkadaşları amonyum yüzey aktif maddeleri ile elde edilmiş organokil ile Ny6,6 nanokompozitlerini eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlamışlardır. TEM görüntüleri MMT tabakalarının Ny6,6 matris içerisinde tamamen açılmış morfolojide olduğunu göstermiştir. Dinamik mekanik analiz tamamen delamine olmuş MMT tabakalarının naylon 6,6 zincirlerini kısıtlayıcı etkisi olduğunu doğrulamıştır. Bu durum depo modülünde, camsı geçiş sıcaklığında artma ve alfa gevşeme pikinin boyutunda azalma sağlamıştır. Mekanik test sonuçları açıkça organo-MMT eklenmesi ile nanokompozitinin Young modulü ve çekme dayanımında artma olduğunu fakat Ny6,6' nın süneklik ve kırılma tokluğunda azalma olduğunu göstermiştir [28].

Huaili Qin ve arkadaşları Ny6,6/montmorillonit nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmışlardır. Tamamen delamine morfolojide olan nanokompozitlerin ısıl karalılığını veyanma davranışını TGA ile incelemişlerdir. Nanokompozitler saf PET ile kıyaslandığında yüksek ısıl kararlılık özellik sergilemişlerdir. MMT eklenmesi MMT'in katalitik ayrışma etkisi sebebiyle Ny6,6 matrisinin tutuşmasını hızlandırdığı bulunmuştur [29].

4. MALZEMELER VE METOD

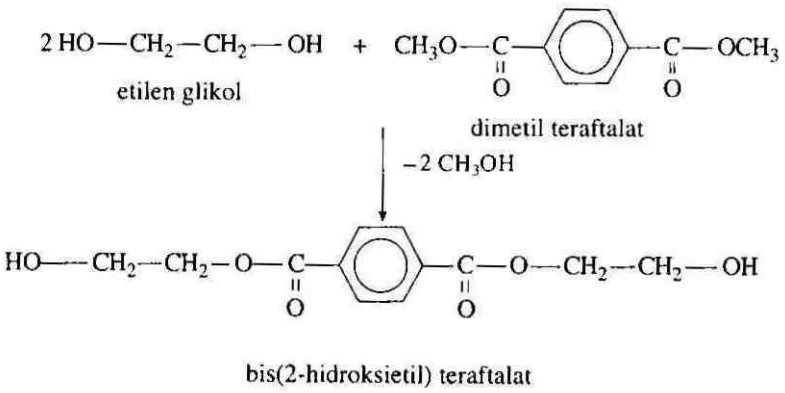
4.1. Malzemeler

4.1.1. Poli(Etilen Tereftalat)

Carothers, lif üretmek amacıyla ilk kez adipik asit ve etilen glikol kullanarak doğrusal alifatik poliesterleri sentezlemiştir. Carothers' in bu çalışmalarında elde edilen polimerler lif üretimine uygun olmayan düşük mol kütleli, kristalitesi yetersiz ve ısıl kararlılığı düşük ürünlerdir [30].

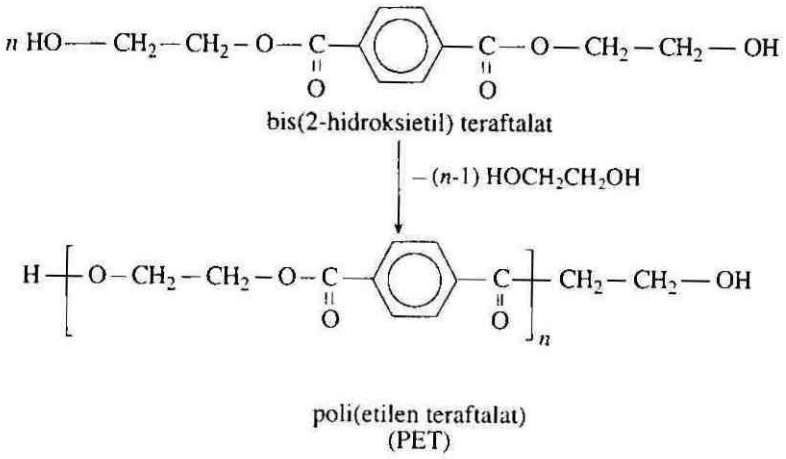
Araştırmalarını ester-değişim tepkimeleri üzerine yönlendiren Carothers, etilen glikol ile dimetil teraftalat arasındaki iki aşamalı ester-değişim tepkimesiyle, bugün de PET üretiminde kullanılmakta olan yöntemi geliştirmiştir. Ester değişim tepkimeleri yüksek mol kütleli kondensasyon polimeri elde etme yollarından birisidir [30].

Etilen glikol ve dimetil teraftalattan çıkılarak PET sentezi iki aşamada yürütülür. İlk aşamada, etilen glikol fazla alınarak kalsiyum asetat ve antimon trioksit gibi katalizörler yanında 200 ºC dolayında gerçekleştirilen Şekil 4.1'deki esterleşme tepkimesiyle dimerler, bis(2-hidroksietil)teraftalat elde edilir. Bu aşamada tepkime ortamında –OH son grupları taşıyan düşük mol kütleli poliesterler de oluşur. Tepkime yan ürünü olan metanol ortamdan sürekli uzaklaştırılmalıdır [30].



Şekil 4.1: PET üretiminde ilk aşama reaksiyonu [30]

İkinci aşamada, sıcaklık 238 ºC dolayına çıkartılarak ester-değişim tepkimesi sürdürülür ve kondensasyon tamamlanır. Bis(2-hidroksietil) teraftalatın katıldığı ester-değişim tepkimesi aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 4.2). Bu aşamada tepkime yan ürünü etilen glikoldür. Ester-değişim tepkimesi denge üzerinden ilerlediğinden, yüksek mol kütleli polimer eldesi için yan ürün olan etilen glikol kontrollü şekilde sistemden uzaklaştırılması gerekir [30].



Şekil 4.2: PET üretiminde ikinci aşama reaksiyonu [30]

Poli(etilen teraftalat), 260 ºC-270 ºC dolayında erir. Lif yapımına uygundur ve önemli bir kısmı lif olarak tüketilir. Ayrıca, çeşitli kalıplanmış parçaların, sıvıların konduğu plastik şişelerin (plastik su şişeleri gibi) ve filmlerin yapımında da kullanılır [30].

Poli(etilen teraftalat) polimeri, etilen glikol ile teraftalik asit arasındaki kondensasyon tepkimesiyle de hazırlanabilir. Teraftalik asitin saflığı belli düzeye getirilemediği için uzun yıllar bu yöntemden yararlanılamamıştır. Kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle teraftalik asitin kaynama noktası fraksiyonlu destilasyon için yüksektir, dimetil teraftalat destilasyonla saflaştırılabilir. Daha sonraları teraftalik asitin yeterli düzeyde saflaştırılması sağlanmış ve ilk kez Amerika' da teraftalik asit ve etilen glikolden poli(etilen teraftalat) üretimi başlamıştır (Dacron ticari ismiyle bilinen polimer). Günümüzde PET üretiminde hem teraftalik asit hem de dimetil teraftalat kullanılmaktadır [30].

PET ayrıca teraftaloil klorür ve etilen glikolden de sentezlenebilir. Tepkime ılıman koşullarda hızla ilerler. Teraftaloil klorür, teraftalik asitten pahalı ve toksik bir maddedir. Poliester sentezinde etilen glikol yerine bütilen glikol kullanılarak erime noktası 170 ºC dolayında olan ve daha kolay işlenebilen, sağlam, yüksek kristalinitede poli(bütilen teraftalat) elde edilir [30].

Bu çalışmada kullanılan PET Kordsa Global' den temin edilmiştir. Endüstriyel lif uygulamalarına uygundur. Sınırlayıcı viskozite değeri (intrinsic viscosity) 0,896 ve karboksilik asit son grup sayısı 17,4' tür.

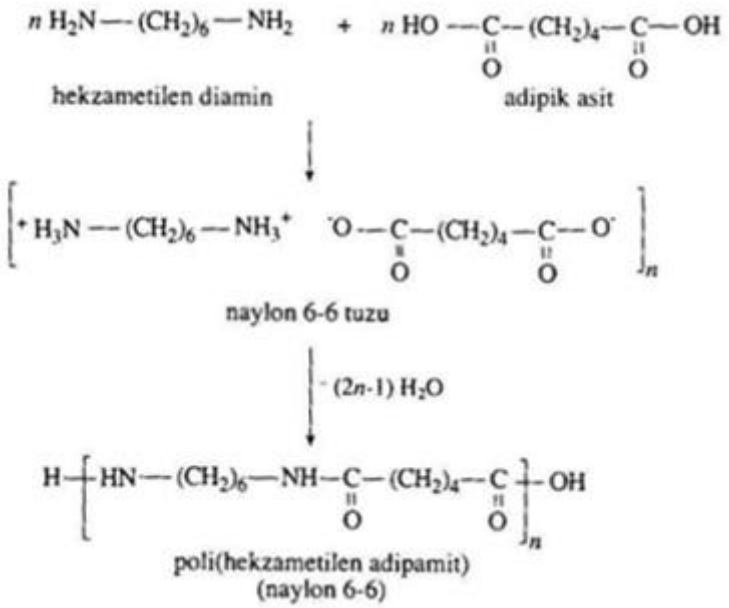
4.1.2. Naylon 6,6

Poliamitler, naylon adıyla bilinen ve ticari amaçlı üretimi yapılan ilk yüksek mol kütleli sentetik polimerlerdir. Naylonların üretiminde genelde;

-dikarboksilik asit kondensasyonu,
-amino asit kondensasyonu,
-diamin- dikarboksilik asit klorür kondensasyonu,
-halkalı amitlerin (laktam) halka açılma polimerizasyonu

tepkimelerinden yararlanılır [30].

Dikarboksilik asit-daimin etkileşimi, poliamit sentezinde yararlanılan geleneksel yöntemdir. Uygulamada, çıkış maddelerinin eş molar alınma zorunluluğundan kurtulmak amacıyla önce dikarboksilik asit ve diaminin tuzu (naylon tuzu) hazırlanır ve sonra naylon tuzu eritilerek polimerleştirilir. Hekzametilen daimin ve adipik asit arasındaki tepkime naylon 6,6 tuzu üzerinden ilerler ve ürün naylon 6,6' dır [30].



Şekil 4.3: Naylon 6,6 üretim reaksiyonu [30]

Zincirleri arasındaki yoğun hidrojen bağları nedeniyle naylon 6,6' nın erime noktası, kendi yapısına benzer poliesterlerden 200 ºC kadar daha yüksektir. Polimerde, amit grupları arasındaki metilen gruplarının sayısının arttırılması, zincirlere esneklik kazandırır ve polimerin erime noktasını düşürür [30].

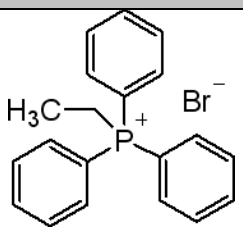
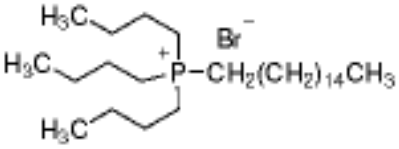
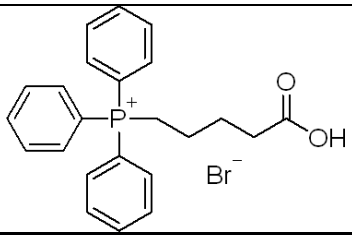
Bu çalışmada kullanılan naylon 6,6 Kordsa Global tarafından üretilmiştir. Endüstriyel lif uygulamalarına uygundur. Bağıl viskozite değeri (relative viscosity) 75' tir.

4.1.3. Organokiller

Bu çalışmada Southern Clay firmasından hazır olarak temin edilmiş alkil amonyum esaslı organokillerin yanı sıra (Cloisite 25A ve Cloisite 30B) (Bkz Tablo 2.2), laboratuvar ortamında sodyum montmorillonitin modifikasyonuyla da organokiller

sentezlenmiştir. Bu aşamada fosfonyum esaslı yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Killerin yüzeyini modifiye etmek için kullanılan kimyasalların isimleri veyapıları Tablo 4.1'te verilmiştir. Bu kimyasallar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Bu yüzey aktif maddeler, moleküllerin büyüklüğüne ve polimer matrisle uyumluluğuna (polarlık- apolarlık) bakılarak seçilmiştir. Ayrıca PET ve Ny6,6 matrislerin proses sıcaklıkları yüksek olduğundan (280 ºC-290 ºC) seçilen yüzey aktif kimyasalların bozunma sıcaklıklarının (ısıl kararlılıklarının) proses sıcaklığına uygun olması da diğer önemli bir noktadır.

Tablo 4.1: Yüzey modifikasyonu için kullanılan kimyasallar ve kimyasal yapıları

Yüzey aktif madde	Kimyasal yapısı	Molekül ağırlığı (gr/mol)
Etiltrifenilfosfonyum bromür (ETPPB) ($C_{20}H_{20}BrP$)		371,26
Tributilhegzadesilfosfonyum bromür (TBHDPB) ($C_{28}H_{60}BrP$)		507,67
(4-Karboksibutil) trifenilfosfosfonyum bromür (4CBTPPB) ($C_{23}H_{24}BrO_2P$)		443,31

4.2. Sodyum Montmorillonitin Fosfonyum Esaslı Yüzey Aktif Kimyasallar ile Modifikasyonu

Alkil amonyum esaslı kimyasallar ile modifiye edilmiş olarak satın alınan killerin yanı sıra farklı yapıdaki fosfonyum esaslı yüzey aktif maddeler kullanılarak da sodyum montmorillonitin yüzeyi modifiye edilmiştir. Buradaki temel amaç öncelikle kil tabaka aralığının harmanlama öncesi belirli ölçüde açılabilmesdir. Bu sebeple kullanılacak organik grupların hacimli gruplar olması esastır. Bunun yanısıra

kullanılan yüzey aktif maddenin harmanlama sırasındaki sıcaklıklarda kararlı kalması da esastır. Bu sebeple ısıl kararlılığı bilinen fosfonyum esaslı kimyasallar kullanlmıştır. Ayrıca polimerin kil tabakalarının arasına difüzyonunu kolaylaştırmak amacıyla, seçilen organokil ile polimerin uyumu da önemlidir.

Öncelikle kullanılacak yüzey aktif maddenin miktarının belirlenmesi amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bunun için iyon değiştirme kapasitelerinden yararlanılarak iyon değiştirme kapasitesinin katları şeklinde sürfaktan ile killer modifiye edilmiştir. Cloisite Na^+-MMT' ın iyon değiştirme kapasitesi 92 mmol Na^+/100 gr olarak alınmıştır. Tablo 4.2.' de kullanılan sürfaktan miktarları verilmiştir.

Tablo 4.2: Kullanılan kimyasalların oranları ve gramajları

Kullanılan yüzey aktif madde	Na^+-MMT: modifier oranı (ağırlıkça)	1 gr kil için kullanılacak modifier miktarı (gr)
ETPPB	1:1	0,342
	1:2	0,684
	1:4	1,368
TBHDPB	1:1	0,467
	1:2	0,934
	1:4	1,868
(4-CB)TPPB	1:1	0,408
	1:2	0,816
	1:4	1,632

Reaksiyon sistemi su banyosu görevi gören beher, reaksiyonun gerçekleştiği erlen, geri soğutucu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve termometreden oluşmaktadır. Beher içindeki suyun sıcaklığı ısıtıcı vasıtasıyla sabit tutulmaktadır.

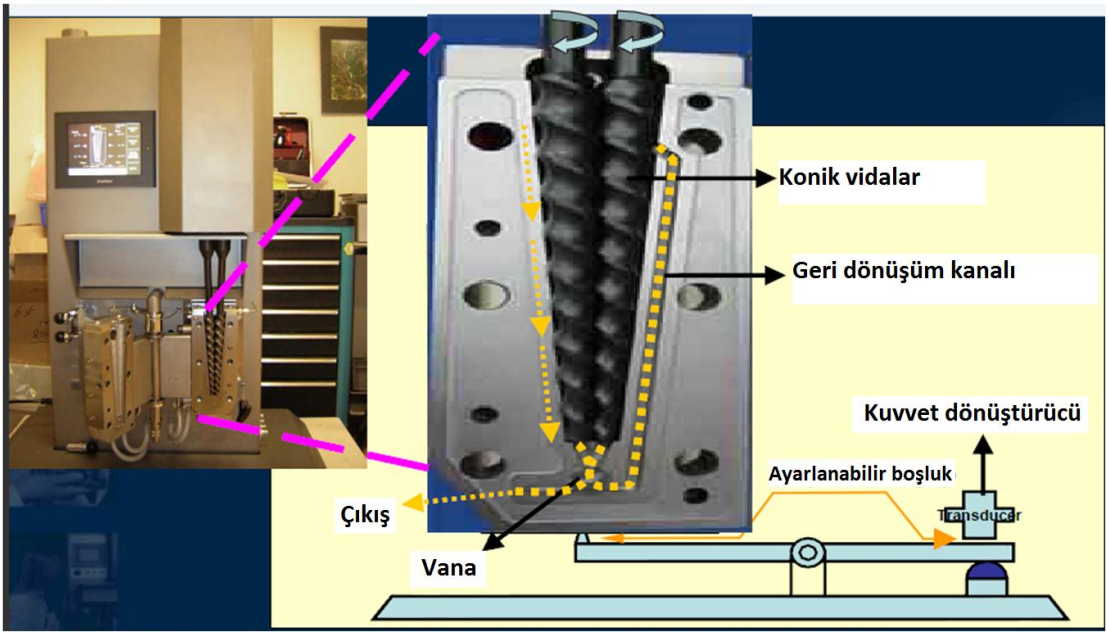
Kil ve sürfaktanın çözünmesi amacıyla ağırlıkça eşit oranda etanol ve su içeren karışım hazırlanmıştır. 30 mL etanol-su karışımında önce sürfaktan çözülmüştür. Daha sonra kil ilave edilerek 80 ºC'de 4 saat karıştırılmış ve 4 saatin sonunda da oluşan çökelek en az 6 kez olmak üzere santrifüjlenmiştir. Her basamakta killer hazırlanan etanol-su karışımı ile yıkanarak santrifüj tekrarlanmıştır. Son olarak kalan çökelekte sürfaktan kalmadığını anlamak için yıkama suyu 0,1 M $AgNO_3$ ile titrasyon yapılmıştır. Bulanıklık oluşmayana dek yıkama, santrifüjleme ve titrasyon basamakları tekrarlanmıştır. Bulanık oluşmadığından emin olununca 80 ºC'de ki etüvde kurutmaya bırakılmıştır.

4.3. Örneklerin Üretimi

4.3.1. Polimer harmanlama

Bu çalışmada, DSM Xplore 15 ml Micro-Compounding (Hollanda) marka aynı yöne dönen çift vidalı mini ekstruder (Şekil 4.4) kullanılmıştır. Ekstrudere soğutma havası ile inört gaz beslenebilmektedir. Ekstruder dikey konumludur ve üstten besleme yapılabilmektedir. Ekstruder hem sürekli hem de kesikli işletilebilmektedir. Kesikli işletilmesi sırasında vidalar üzerinden geçerek karıştırılan eriyik bir geri akış kanalına pompalanarak tekrar vidaların başlangıcına yönlendirilir. Bu esnada vidaların eriyiği pompalarken uyguladığı dikey kuvvet ölçülebilmektedir. Cihazda bulunan 3 ısıtma bölgesi 7 adet termo-çift ile tek tek ve toplu olarak kontrol edilebilir.

Bu çalışmada nanokompozitler 280 ºC sıcaklıkta 50 rpm vida hızında de argon gazı varlığında 3 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Çalışmanın ilk kısmında eriyik direkt olarak enjeksiyon makinesine beslenmiş, ikinci aşamada ise lif çekme sistemine beslenmiş ve lif formuna getirilmiştir.

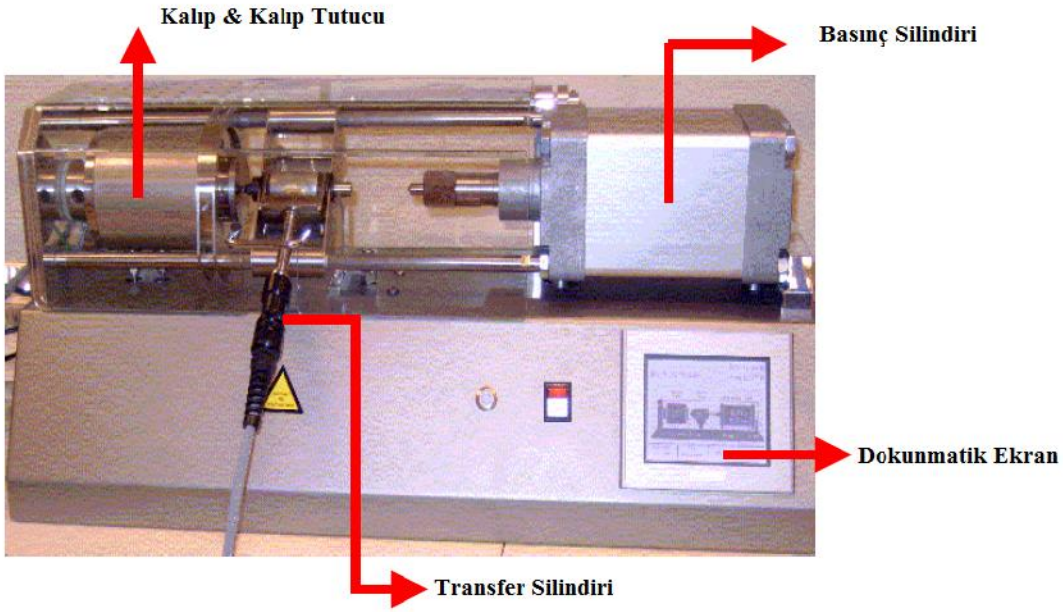


Şekil 4.4: Mini-ekstruder cihazı ve dikey kuvvet ölçme haznesi [12]

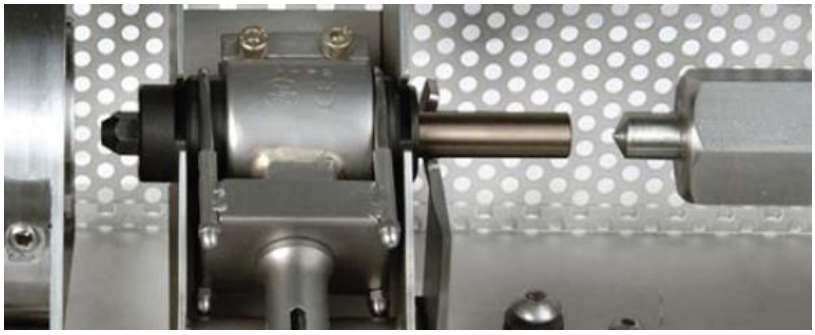
4.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Bu çalışmada, DSM Xplore 12 ml Injection Molding (Hollanda) marka cihaz kullanılmıştır. Cihaz (Şekil 4.5), kalıp yatağı, transfer silindiri (Şekil 4.6) ve basınçla transfer silindirin ittirilmesini sağlayan kısımdan oluşmaktadır. Kalıp yatağı ve transfer silindir istenilen sıcaklığa ısıtılabilmektedir. Kalıp yatağına soğutmayı sağlamak amacıyla soğuk su giriş çıkışını sağlayan bir hat bulunmaktadır. Mini-ekstruderde karıştırılan nanokompozitler beklemeksizin enjeksiyonlu kalıplama cihazının transfer silindir kısımına alınır. Daha sonra istenilen basınçta ve istenilen kalıba basılır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan nanokompozitlerden test örneklerinin üretilebilmesi için karışımlar 280 ºC eriyik sıcaklığında, 8 bar basınçta, oda sıcaklığındaki kalıba basılmıştır. Kalıp çekmelerinin engellenmesi için ütüleme basıncı 8 bar ve ütüleme süresi de 7 sn olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.5: Enjeksiyonla kalıplama cihazı [12]



Şekil 4.6: Enjeksiyonla kalıplama cihazı-transfer silindiri [12]

4.3.3. Lif çekme ve yönlendirme (Gerdirme)

Bu çalışmada, DSM Xplore marka lif çekme-gerdirme üniteleri (Hollanda) kullanılmıştır. Çekme cihazı (Şekil 4.7) soğutucu silindir ve çekme/sarma bobini olmak üzere 2 kısımdan oluşmaktadır. İstenilen lif çapını elde edebilmek için farklı çaplarda lif kafaları kullanılabilir. Soğutma silindiri mini-ektrüderden sabit akış hızında çıkan lifın soğutularak formun sabitlenmesini sağlarken çekme bobini ise lifi belirli bir hızla çekerek hem ön yönlenmeyi hem de kalınlığı ayarlar, bu sırada da lifi bir bobin üzerine sarar.

Mini-ekstruder'de yukarıda belirtilen şartlarda karıştırılan nanokompozitler lif kafasından geçirilip lif çekme ünitesine beslenir, böylece belirlenen hızda çekme sağlanmış olur.

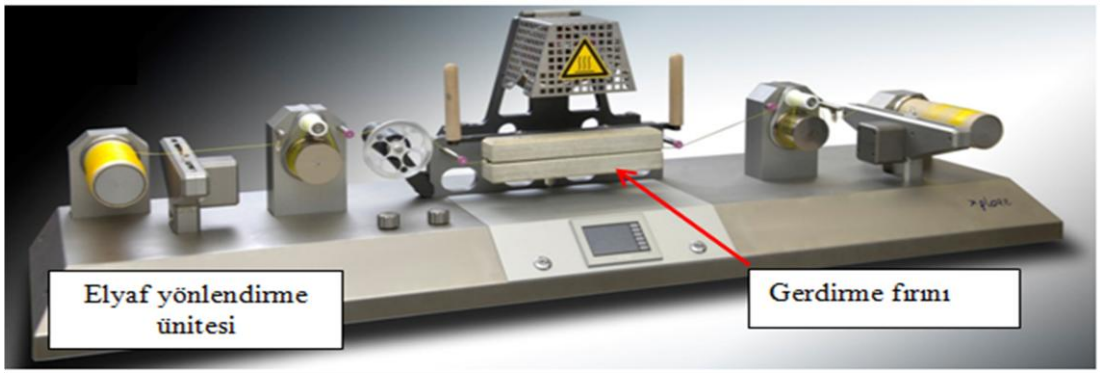
Bu çalışmada 1,5 mm çapında kafa kullanılmıştır. Yapılan ön denemeler sonucunda çekme hızı 175 m/dak olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7: Lif çekme ünitesi

Gerdirme cihazı (Şekil 4.8) lif (monofilament) formu verilen karışımların farklı oranlarda yönlendirilmek için kullanılmaktadır. Cihaz 2 adet çekme/sarma bobini, 2 adet soğutma bobini ve inört gaz beslemesi yapılabilen gerdirme fırınından oluşmaktadır. Cihazın yazılımı sayesinde çekme hızı, tork ve çekme bobinleri arasındaki hız farkı (draw-factor) ve gerdirme fırının sıcaklığı ayarlanabilmektedir. Çekme ünitesinde lif formu verilen lifler bobine sarılmış biçimde alınır ve gerdirme ünitesine bağlanır. Tanımlanan gerdirme oranında ve fırın sıcaklığında gerdirme işlemi yapılır.

Bu çalışmada ön denemeler sonucunda belirlenen 100 cm/dak. Hızda, 60 N.cm torkta, 10 faktörle yönlendirme yapılmıştır.



Şekil 4.8: Lif gerdirme ünitesi

4.4. Karakterizasyon

4.4.1. X- ışınları kırınımı (XRD)

XRD analizlerinde RIGAKU D/MAX 2200/PC ve D/MAX Rapid II cihazları kullanılmıştır. Ticari ve modifiye killer 0,5-10° arasında, 40 kV ve 30 mA'de CuK_{α} X-ışını kaynağı ile taranmıştır.

4.4.2. Termo gravimetrik analiz (TGA)

TGA analizleri, TA Instruments Thermal Analysis cihazıyla % ağırlık kaybına karşı sıcaklığın ölçülmesi ile yapılmıştır. Süpürücü gaz olarak azot kullanılan analizde örnekler oda sıcaklığından 800 ºC' ye kadar 10 ºC/dk hızla taranmışlardır.

4.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DSC analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı ile 25 ºC' den 300 ºC' ye 20 ºC/dk hızla ısıtma, 5dk boyunca 300 ºC sıcaklıkta bekletme, 300 ºC' den 25 ºC'ye 20 ºC/dk hızla soğutma ve tekrar 25 ºC' den 300 ºC'ye 20 ºC/dk hızla ısıtma basamakları izlenerek yapılmıştır.

4.4.4. Viskozite ve son grup analizleri (IV/ RV-EG)

4.4.4.1. PET'te karboksil son grubu (CEG) belirlenmesi

PET örneğin çözücü içerisinde, ısı yardımıyla çözüldükten sonra elde edilen çözeltinin potasyum hidroksit ile titre edilmesi yoluyla ölçülmüştür. Bu iş için ise Brinkman 751 GPD marka / model bir titrasyon cihazı kullanılmıştır.

4.4.4.2. PET'te intrinsik viskositenin (IV) belirlenmesi

Polimerin viskozitesi numunenin ortoklorofenolde çözülerek Cannon-Ubbelohde viskometresi ile bulunan değerin instrinsik vizkosite (IV) relatif viskozite (RV) dönüşümü yardımıyla IV'ye dönüştürülmesi ile elde edilmiştir.

4.4.4.3. Ny6,6'da viskositenin, (RV) belirlenmesi

Ny6,6' nın relatif viskozitesi (RV) formik asitte hazırlanan numuneye ait çözeltinin mutlak viskozitesinin formik asitin mutlak viskozitesine oranı olarak alınmış, viskozite ölçümlerinde ise Cannon-Fenske tipi viskometre kullanılmıştır.

4.4.5. Çekme testi

İlk aşamada enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan nanokompozitlerin çekme özellikleri, ISO 572-5a standardına göre papyon şeklinde kalıplanan numunelerin test edilmesi ile 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 elastikiyet modülleri hesaplanmıştır. Her bir karışımdan 5 numune test edilmiş ve ortalama değerler alınmıştır.

İkinci aşamada 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 gerçekleştirilmiştir. Buna göre 254 mm uzunluğundaki lifler cihazın çenelerine bağlandıktan sonra 300 mm/dk hızla kopana kadar çekilmişlerdir.

4.4.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

JEOL 6335F Field Emission Scanning Electron Microscopy cihazıyla killerin polimer matris içinde dağılımı incelenmiştir. İncelenecek örnekler sıvı azot ile kırılmış ve analiz öncesi Au ile kaplanmışlardır.

4.4.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM analizleri Jeol JEM-2100 cihazıyla yapılmıştır. Analiz öncesi örnekler Leica EM UC6 Model ultramicrotom ile su havuzlu bir elmas bıçak kullanılarak 75-100 nm kalınlıkta kesildikten sonra 300-mesh'lik karbon kaplanmış bakır TEM ızgaralara transfer edilmiştir. Kesim işlemi oda sıcaklığında yapılmıştır. Örnekleme akış yönüne paralel olarak yapılmıştır.

4.4.8. Optik mikroskop görüntü analizi

PET ve Ny6,6 saf liflerin ve kompozit liflerinin çaplarının belirlenmesi amacıyla optik mikroskop ile çekilmiş görüntüleri Image-J resim işleme programı ile incelenmiştir.

4.4.9. Fourier kızıl ötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri Kordsa Global firmasının ARGE laboratuvarında bulunan Nicolet 6700 Magna cihazı ile yapılmıştır. Monofilaman iplikler belirli kalınlıklarda ATR ünitesindeki elmas kristal üzerine birbirlerine paralel olacak şekilde yerleştirilir ve 400-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumu alınır.

4.5. Deney Tasarımı

Çalışmanın ilk kısmında nano-katkı malzemesi olarak kullanılan organokilin (ticari olarak temin edilmiş ve laboratuvarda modifiye edilmiş) polimer içindeki oranı ağırlıkça %0,1, % 0,25, % 0,5 ve %1 olacak şekilde harmanlar hazırlanmıştır. Bu aşamada modifiye edilmemiş kil de kullanılmıştır. Kil türü ve dolgu oranı deneysel parametre olarak incelenmiştir. Karışımlarla ilgili detaylar Tablo 6'da verilmiştir.

Bu aşamada kullanılan Cloisite ticari isimli organokiller Southernclay(Texas, USA) firmasından temin edilmiştir. Cloisite 25A ve Cloisite 30B' nin yüzey modifikasyonunda Tablo 2.2'de gösterilen alkil amonyum esaslı sürfaktanlar kullanılmıştır. Yapı itibariyle Cloisite 30B, Cloisite 25A' ya göre daha polar

yapıdadır. Bu aşamada kullanılan diğer killer ise laboratuvarda fosfonyum tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. Bu aşamada örnekler enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanmış çubuklar halinde incelenmiştir.

Tablo 4.3: Hazırlanan nanokompozitlerin bileşim oranları

Polimer matris	Nanoparçacık	Yükleme Oranı (%)			
PET veya Ny6,6	Cloisite Na^+-MMT	0,10	0,25	0,50	1
	Cloisite 25A	0,10	0,25	0,50	1
	Cloisite 30B	0,10	0,25	0,50	1
	ETPP-MMT	0,10	0,25	0,50	1
	TBHDP-MMT	0,10	0,25	0,50	1
	(4-CB)TPP-MMT	0,10	0,25	0,50	1

Bunların dışında killerin daha iyi dağıtılabilmesi ve tamamen açılmış nanokompozitler elde edebilmek için çamur (slurry) yönteminden yararlanılmıştır. Bu yöntemde su, aseton, etanol ve terpen esaslı bir çözücüden yararlanılmıştır. Killer çözücü ile ultrasonik banyoda 400 W güç ve %80 genlikte 3 saat karıştırılmış ve daha sonra polimer matrisle bir araya getirilmiştir. Çamur yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerden en iyi özellikler terpende elde edilmiştir. Şekil 4.9' da terpen ile elde edilen bir kil karışımının zamanla kararlılıksindeki değişim görülmektedir. Çamur yönteminde hazırlanan karışımlarla ilgili detaylar Tablo 4.4' de görülmektedir.



Şekil 4.9: Ultrasonikasyon sonrası TBHDPB ile modifiye edilmiş kilin terpen ile oluşturduğu karışımın kararlılıksinin zamanla değişimi

Tablo 4.4: Terpen içerisinde çamur yöntemiyle dağıtılan killerle hazırlanan nanokompozitlerin bileşim oranları

Polimer matris	Çamur	Yükleme Oranı (%)		
PET	Terpen/ TBHDP-MMT	0,1	0,25	0,5
NY6,6	Terpen / TBHDP-MMT	0,1	0,25	0,5

Çalışmanın ikinci kısmında, birinci kısımda enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen nanokompozitlerden en yüksek bazal boşluğu sergileyen kil türü ile lif üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan liflerle ilgili detaylar Tablo 4.5' de görülmektedir.

Tablo 4.5: Eğrilen ve yönlendirilen liflerin nano-parçacık/polimer matris bileşim oranı ve yönlendirme aşamasındaki gerdirme oranı

Polimer matris	Nanoparçacık	Yükleme oranı (%)			Gerdirme Oranı
PET	TBHDP-MMT	0,1	0,25	0,5	10

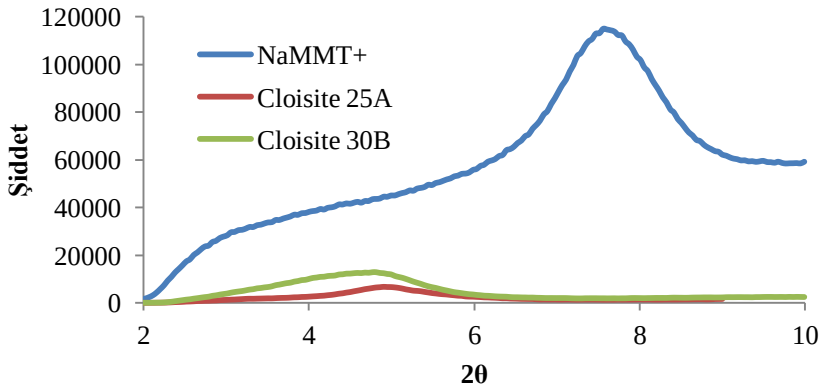
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Organik Modifiyeli Killerin Karakterizasyonu

5.1.1. X-Işını kırınımı analizi (XRD)

Tez çalışması kapsamında gerek ticari olarak temin edilen gerekse de laboratuvarda hazırlanan killerin yüzey modifikasyonu sonucu bazal boşluklarındaki değişimin izlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınımı desenleri incelenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden bazal boşluk hesabının yapılmasında Braggs Yasası kullanılmıştır.

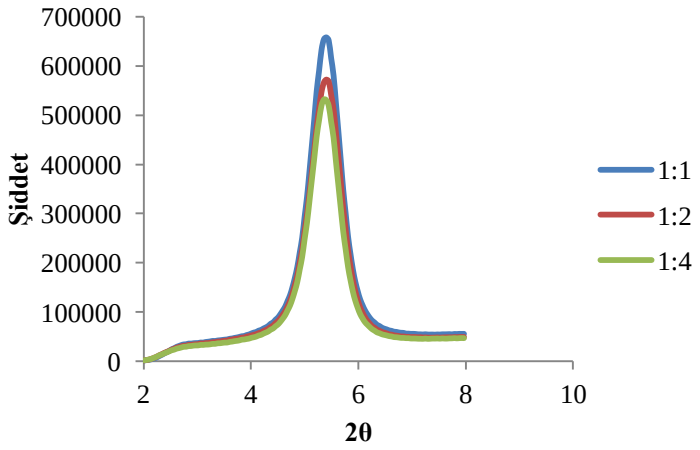
Ticari olarak temin edilen killerin (NaMMT, Cloisite 25A, Cloisite 30B) XRD desenleri Şekil 5.1' de görülmektedir. Görüldüğü üzere NaMMT diğer killere göre daha yüksek açılarda tepe vermiştir. Bu sonuç NaMMT' in tabakalar arasının yeterince açık olmadığının göstergesidir. Organik modifiyeli killerin (Cloisite 25A ve 30B) XRD deseninde görülen tepenin düşük açılara kayması bazal boşluğun artmasını göstermektedir [31].



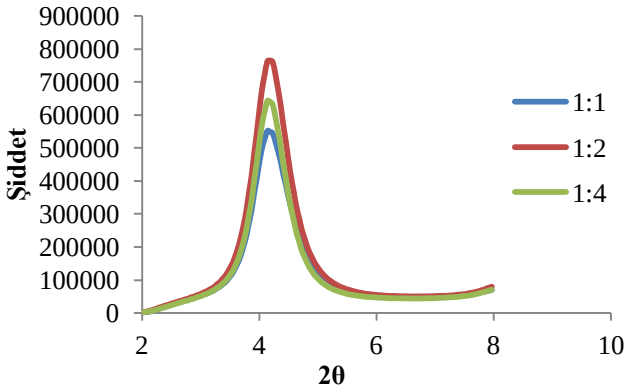
Şekil 5.1: Ticari olarak satın alınan killerin XRD deseni

Tez çalışması kapsamında, killerin modifikasyonu sırasında kullanılacak yüzey aktif madde miktarının belirlenmesi amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu ön denemelerde NaMMT'nın iyon değiştirme kapasitesinini 1,2 ve 4 katı oranında

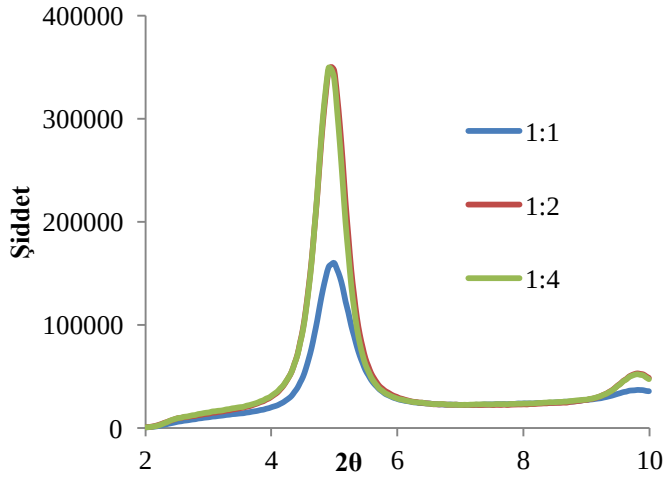
sürfaktan ile modifikasyonu yapılmıştır. Bu yolla hazırlanan örneklere ait XRD desen sonuçları sonuçları Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4' te görülmektedir. Elde edilen XRD desenlerinde görüleceği gibi kullanılan sürfaktan miktarının pik açısını ve bazal boşluk değerini etkilemediği görülmüştür. Bu sebeple çalışmanın devamında 1:1 oranı ile hazırlanan modifiye killer kullanılmıştır. Bunun yanı sıra bu desenlerin hiçbirinde Na-MMT karakteristik tepesinin görülmemesi, killerin tamamen modifikasyon reaksiyonuna katıldığının bir göstergesidir.



Şekil 5.2: ETPPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokillerin XRD deseni



Şekil 5.3: TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokillerin XRD deseni



Şekil 5.4: (4-CB)TPPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokillerin XRD deseni

Tablo 5.1' de Braggs Kuralı yardımıyla hesaplanan bazal boşluk sonuçları görülmektedir. Yüzeyi modifiye edilen killer sürfaktan türüne göre kendi aralarında kıyaslandığında bazal boşluk değeri en fazla olan kilin TBHDPB ile hazırlanan MMT olduğu görülmektedir. Kullanılan sürfaktanların molekül yapıları (Tablo 2.5) uzun alkil zincirli veya çoklu fenil halkalı yapılardır. Fenil halkalı yapılara kıyasla uzun alkil zincirli yapıların tabakaların arasına daha fazla girerek bazal boşluğu daha çok arttırdığı görülmektedir. Bunun yanı sıra laboratuvarda üretilen modifiye edilmiş killerin bazal boşluk olarak alkil amonyum esaslı ticari killerle de kıyaslanabilecek bazal boşluk seviyesinde olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.1: Organokillerin XRD deseni pik değeri ve karşılık gelen bazal boşluk değerleri

Organik Mod. Kil	2θ (derece)	Bazal boşluk (nm)
Na^+-MMT	7,50	1,20
Cloisite 25A	4,75	1,66
Cloisite 30B	5,00	1,80
ETPP-MMT	5,50	1,60
TBHDP-MMT	4,02	2,19
(4CB)TPP-MMT	4,99	1,77

5.1.2. Termo gravimetrik analiz (TGA)

Tez çalışması kapsamında üretilmesi planlanan nanokompozitlerin üretim esnasında ısıl kararlılıklarının sabit olması önem verilen noktalardan birisidir. Bu doğrultuda yapılan literatür taramasında fosfonyum tuzları ile modifiye edilen killerin amonyum tuzları ile modifiye edilen killere göre daha iyi ısıl kararlılığa sahip olması beklenen bir durumdur [20]. Çalışma kapsamında gerek ticari olarak gerekse de laboratuvarda üretilen organokillerin ısıl kararlılıkları TGA analizleri ile incelenmiştir.

Tablo 5.2'de, çalışmada kullanılan ticari olarak temin edilmiş ve laboratuvarda fosfonyum tuzları ile modifiye edilmiş killerin lif çekme proses sıcaklığına kadar (280 ºC) gerçekleşen toplam kütle kayıpları görülmektedir. Elde edilen TGA eğrileri ise Ek 1'de verilmektedir.

Tablo 5.2: Tez çalışmasında kullanılan killerin çalışma sıcaklığındaki ısıl bozunma miktarları

Kil türü	280 °C' deki toplam kütle kaybı
Cloisite 25A	~%5
Cloisite 30B	~%7
ETPP-MMT	~%2
TBHDP-MMT	~%1
(4-CB)TPP-MMT	~%4

100 °C' ye kadar olan kayıpların nem olduğu göz önünde bulundurularak Na^+-MMT'in 280 °C'ye ulaştığında yaklaşık %6'sını kaybettiği, bu ağırlık kaybının 620 ºC'ye kadar devam ettiği, bozulmanın bu sıcaklıktan sonra hızlandığı görülmektedir. Cloisite 25A ve 30B'nın 30 °C-280 °C arasında ağırlıkça sırasıyla %5 ve %7'sini kaybettiği, bozulmanın bu sıcaklık sonrasında hızla devam ettiği görülmektedir. Bu bakımdan Cloisite 25A ve 30B'nin Ny6,6 ve PET'den lif çekilmesi prosesleri için elverişli olmadığı sonucuna varılabilir. Fosfonyum esaslı yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş killere bakıldığında ETPP-MMT'ın 30 °C-280 °C arasında ağırlıkça %2'sini, TBHDP-MMT'ın 30 °C-280 °C arasında %1'ini, (4-CB)TPP-MMT'ın ise %4'ünü kaybettiği görülmektedir. Fosfonyum esaslı yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen killerin büyük oranda proses sıcaklığında kararlı olduğu görülmektedir. Literatürde de bunu destekler sonuçlar rapor edilmektedir [20, 28].

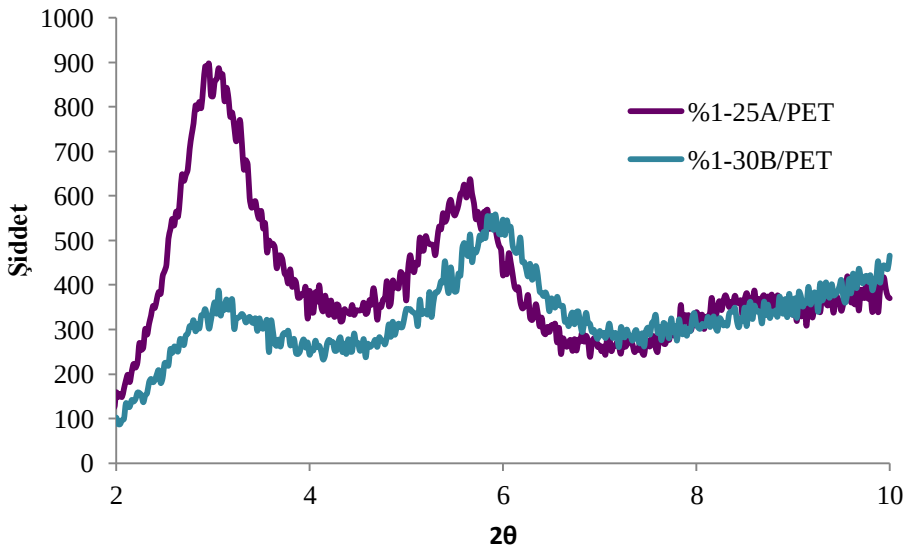
5.2. PET Ve Ny6,6 Esaslı Nanokompozit Harmanların Karakterizasyonu

5.2.1. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

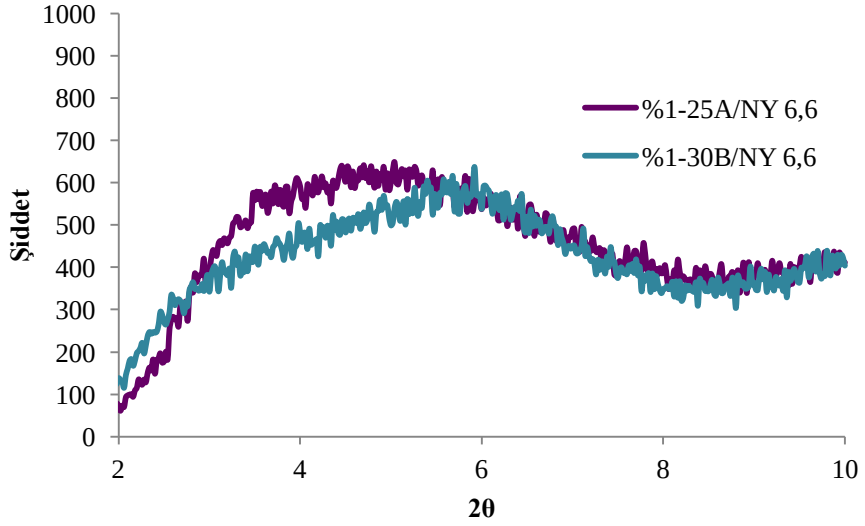
PET/Organokil ve Ny6,6/Organokil nanokompozitlerinde %1 oranında Cloisite 25A veya Cloisite 30B içeren örneklerin XRD desenleri Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te gösterilmektedir.

PET nanokompozitlerinde ise Ny6,6 nanokompozitlerinin aksine daha keskin 2 adet pik elde edilmiştir. 6º' lerde görülen ilk pik polimer matrisle etkileşime girmemiş ve tabakaları açılmamış organokillerin varlığını gösteren pikitir. Daha düşük derecelerde görülen ikinci pik ise yarı-açılmış yapı olarak adlandırılan morfolojik yapıdır. Böylece kil eklenmesi ile pik açısının düştüğü ve polimerin tabakalar arasına girdiği görülmektedir [32]. Kil türleri kıyaslandığında bir farklılık görülmemektedir.

Ny6,6 nanokompozitlerinde, XRD desenlerinin pik noktaları Cloisite 25A için yaklaşık 4,5º, Cloisite 30B için yaklaşık 5º' dir. Ancak burada dikkati çeken diğer nokta, elde edilen XRD desenlerindeki piklerin 3º-8º aralığında olmasıdır. Bu geniş pikler, elde edilen nanokompozit yapıda tabaka aralığı 1 ile 3 nm arasında farklılık gösteren yarı açılmış killer ile açılmamış killerin bir arada bulunduğunun bir göstergesidir. Organik modifikasyon türünün belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 5.5: %1 oranında Cloisite 25A ve Cloisite 30B içeren PET nanokompozitlerinin XRD deseni

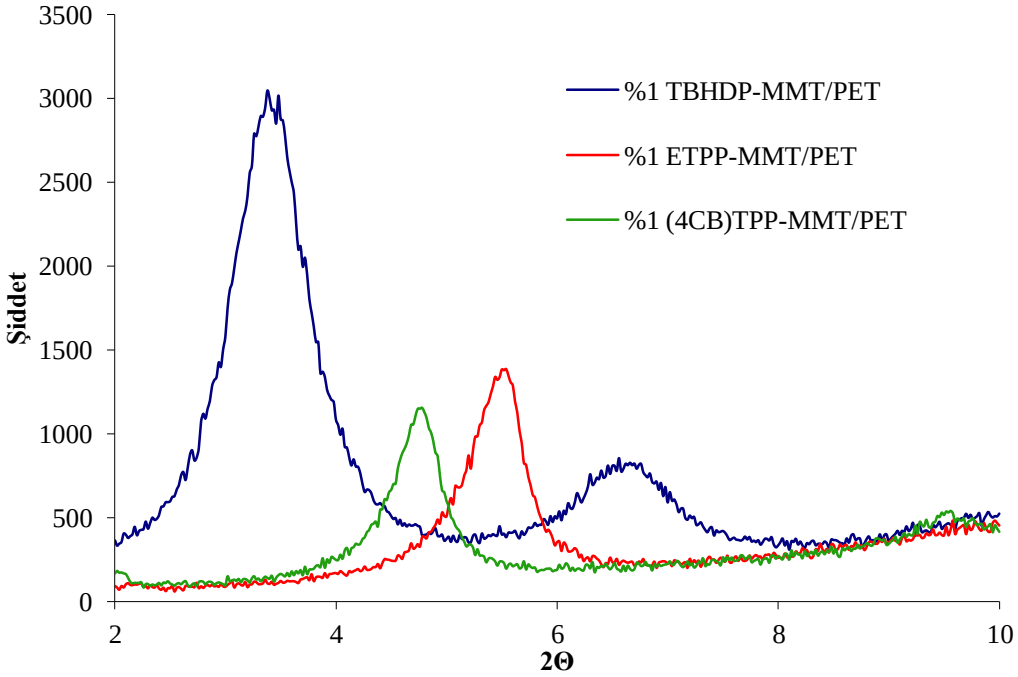


Şekil 5.6: %1 oranında Cloisite 25A ve Cloisite 30B içeren Ny6,6 nanokompozitlerinin XRD deseni

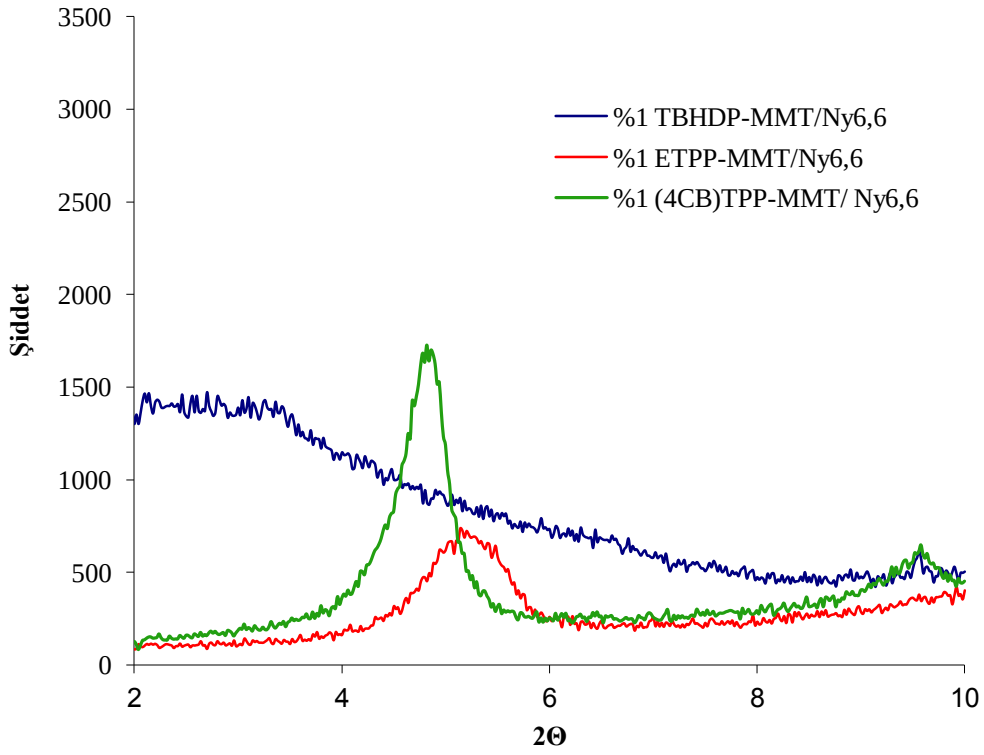
Fosfonyum esaslı yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş killer ile hazırlanan %1 oranında organokil içeren nanokompozitlerin XRD analizi sonuçları Şekil 5.7 ve 5.8'de gösterilmektedir.

Ny6,6 esaslı nanokompozitlere ait XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 5.8), TBHDPB ile hazırlanan organokillerin diğer türlere kıyasla daha dar açılarda pik

vermesinden hareketle, nispeten fazlaca açılmış yapılar oluşturduğu söylenebilir. Bunun sebebi olarak, TBHDPB ile hazırlanan killerin diğer killere kıyasla bazal boşluk miktarının fazla olması gösterilebilir. Bu sayede polimer zincirleri daha kolaylıkla tabakalar arasına difüzlenebilmektedir. PET esaslı nanokompozitlerde de benzer bir davranış gözlenmektedir (Şekil 5.7). TBHDPB ile hazırlanan killerin XRD deseninde diğer türlere kıyasla dar açılarda görülen pik, TBHDPB ile hazırlanan nanokompozitlerin diğerlerine kıyasla daha çok açıldığının bir göstergesidir.

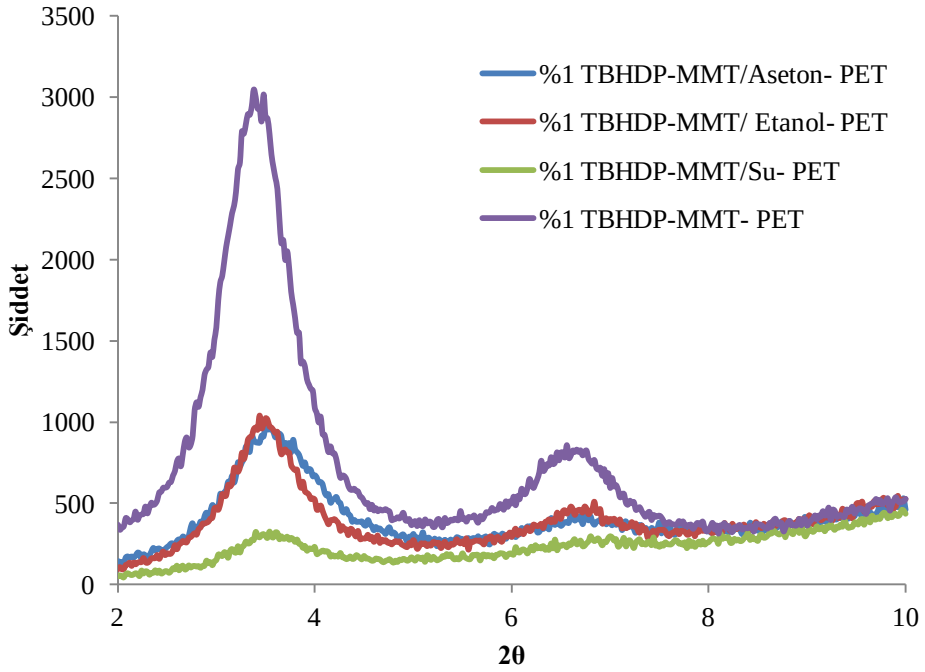


Şekil 5.7: %1 oranında TBHDPB, ETPPB ve (4-CB)TPPB yüzey aktif maddeleri ile elde edilen organokiller içeren PET nanokompozitlerinin XRD deseni

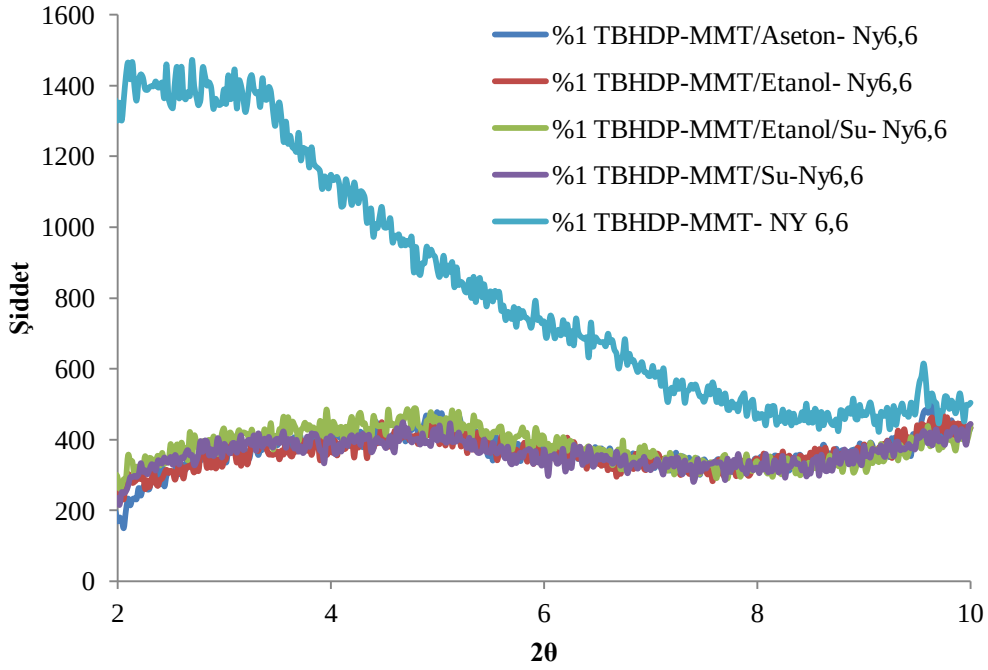


Şekil 5.8: %1 oranında TBHDPB, ETPPB ve (4-CB)TPPB yüzey aktif maddeleri ile elde edilen organokiller içeren Ny6,6 nanokompozitlerinin XRD deseni

Delaminasyon miktarının arttırılması amacıyla uygulanan çamur (slurry) yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerin XRD patternleri Şekil 5.9 ve 5.10'te görülmektedir. Bu yöntemdeki amaç killeri çözücü bir sıvı içinde ultrasonikasyon yardımıyla dağıtlıp tabakaların çok daha fazla açılması ve böylece polimer zincirlerinin tabakalar arasına nüfuz etmesinin kolaylaştırılmasıdır. Elde edilen XRD desenlerinden de görüleceği gibi elde edilen nanokompozitlerdeki kil dağılımına kullanılan çözücü sıvıların bir etkisi görülememiştir. Bunun nedeni seçilen sıvıların kaynama noktalarının (100 ºC ve daha düşük sıcaklık) ekstrüzyon sıcaklığından (280 ºC-290 ºC) çok düşük olması; bu sebeple çamur ile polimer eriyik bir araya gelmeden sıvıların buharlaşıp, tabakaların kapanmasına bağlanmıştır. Bu sebeple çamur yöntemi kaynama noktası nispeten yüksek olan bir terpen ile tekrarlanmıştır. Sıvılar içinde dağılmış kil polimer matrisle bir araya gelene kadar sıvılar buharlaşıp yok olmakta ve normal harmanlamadan bir farkı olmamaktadır.

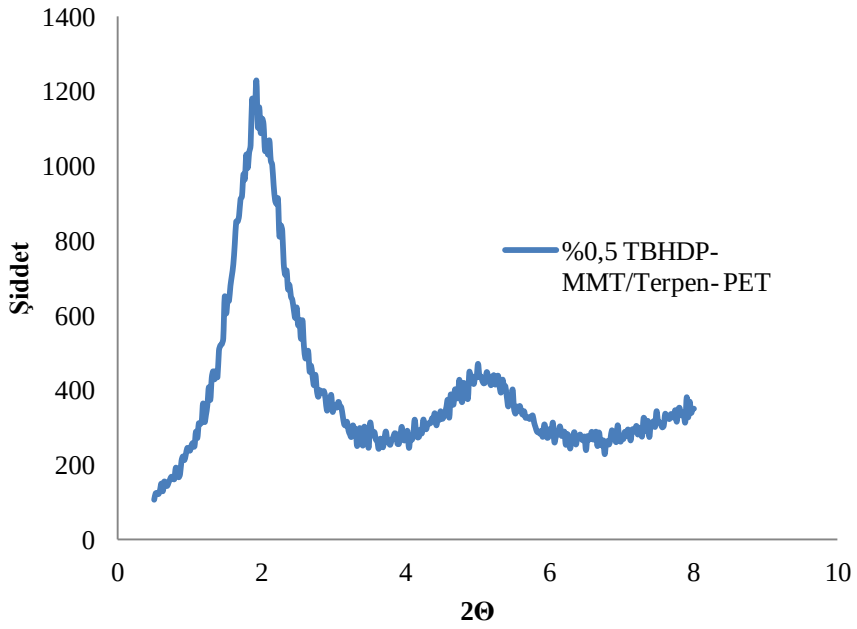


Şekil 5.9: Çamur yöntemi ile hazırlanan %1 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren PET nanokompozitlerinin XRD deseni

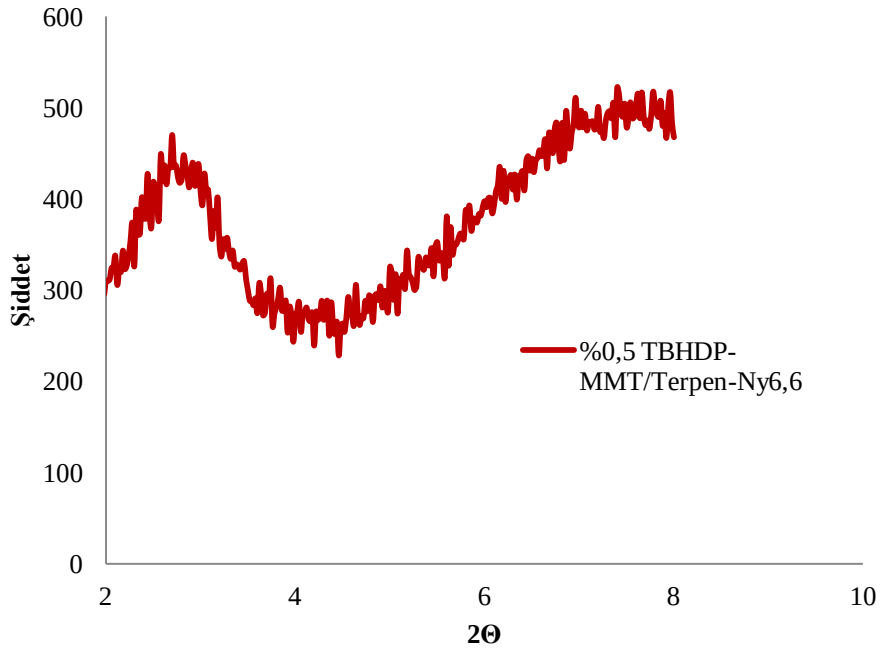


Şekil 5.10: Çamur yöntemi ile hazırlanan %1 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren Ny6,6 nanokompozitlerinin XRD deseni

Bu aşamada kullanılan terpen sıvısının kaynama noktası 177 ºC'dir. Ultrasonikasyon yardımıyla terpen içerisinde dağıtılan killer çamur halinde çift vidalı ektrüderde ergitilmiş matrise enjekte edilmiş ve karışımlar bu şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin XRD patternleri Şekil 5.11 ve 5.12' de görülmektedir. Diğer sıvıların aksine elde edilen sonuç PET bazında oldukça olumludur. PET ile hazırlanan %0,5 kil içeren nanokompozitte bazal boşluk 2,61 nm' den 4,60 nm'ye yükselerek %75 artmıştır. Ny6,6 nanokompozitinde ise kayda değer bir artış gözlenmemiştir.



Şekil 5.11: Çamur yöntemi ile hazırlanan %0,5 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren PET nanokompozitinin XRD deseni



Şekil 5.12: Çamur yöntemi ile hazırlanan %0,5 TBHDPB yüzey aktif maddesi ile elde edilen organokil içeren Ny6,6 nanokompozitinin XRD deseni

Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'te XRD analizleri sonucunda elde edilen nanokompozitlerdeki organokillerin kırınım açıları ve bazal boşlukları toplu olarak gösterilmektedir.

Tablo 5.3: Organokil- PET nanokompozitlerinin bazal boşluk (d,nm) değerleri

Kompozit Türü	2θ (derece)	d(nm)
%1 TBHDP-MMT/PET	3,38	2,61
%1 ETPP-MMT/PET	5,50	1,61
%1 (4-CB)TPP-MMT/PET	4,78	1,85
%1 Cloisite 25A-PET	2,96	1,98
%1 Cloisite 30B-PET	5,92	1,49
% 1 NAMMT-PET	9,58	0,92
%0.5TBHDP-MMT/Terpen/PET	1,92	4,60

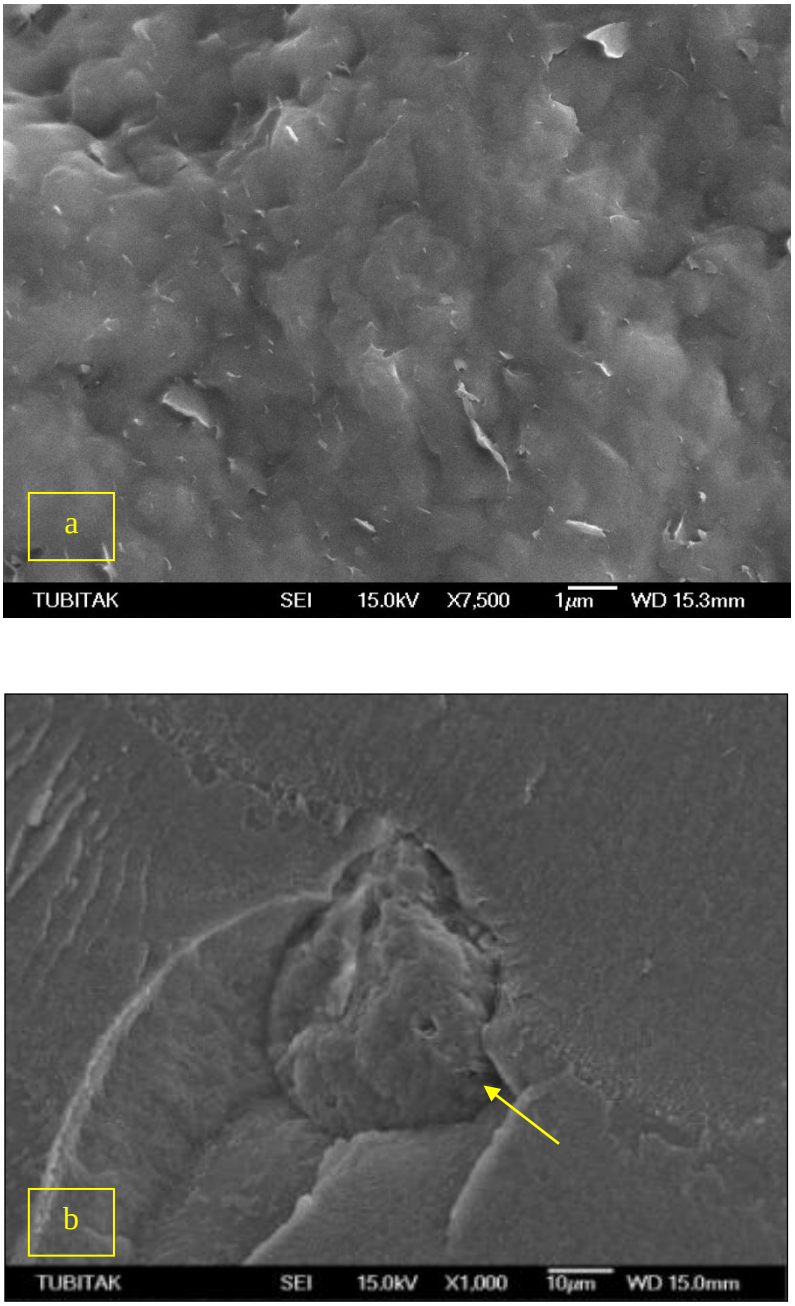
Tablo 5.4: Organokil-NY6,6 nanokompozitlerinin bazal boşluk (d, nm) değerleri

Kompozit Türü	2θ (derece)	d(nm)
%1 TBHDP-MMT/Ny6,6	2,70	3,27
%1 ETPP-MMT/Ny6,6	5,14	1,72
%1 (4-CB)TPP-MMT/Ny6,6	4,82	1,83
%1 Cloisite 25A-Ny6,6	5,04	1,75
%1 Cloisite 30B-Ny6,6	5,92	1,49
%1 NAMMT/Ny6,6	6,26	1,41
%0.5 TBHDP-MMT/Terpen/Ny6,6	2,70	3,27

5.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

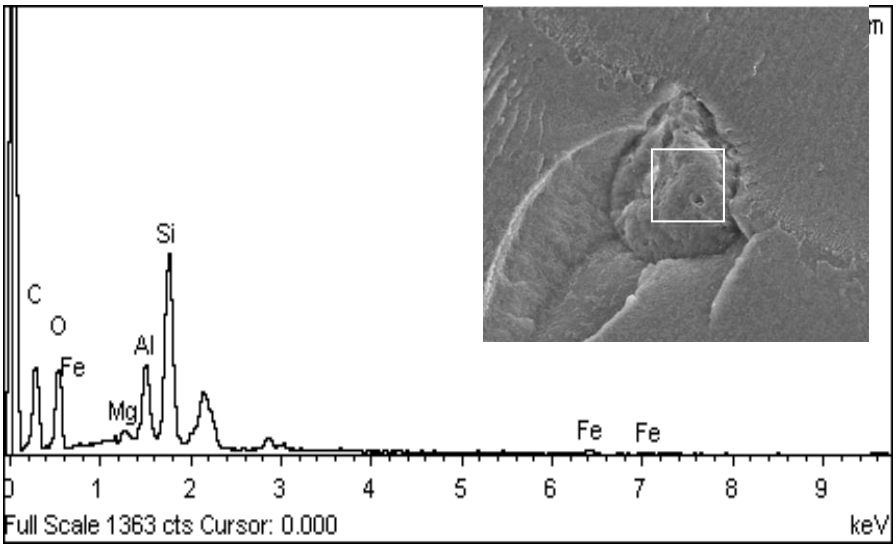
SEM analizleri ile, XRD analizlerinde özellikle PET'de diğer kil türlerine göre daha ümit vaat eden sonuçların izlendiği TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil esaslı nanokompozitlerdeki nanoparçacık dağılımı incelenmiştir. Örnekler SEM analizi öncesinde sıvı azot sıcaklığında kırılarak hazırlanmışlardır. Ancak bilinmelidir ki büyütme oranındaki sınır sebebiyle SEM analizleri geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizlerinde olduğu kadar hassas bir inceleme imkanı sağlamamaktadır. Bu sebeple TEM çalışması da yapılmıştır.

Şekil 5.13' de %1 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş/PET nanokompozitinin kırılma yüzeyinin çeşitli bölgelerinden elde edilmiş resimler görülmektedir. Hatırlanacağı gibi bu nanokompozitin XRD desenlerinde iki adet tepe gözlenmiş, bu tepelerden dar açılardaki yarı açılmış yapıları; büyük açılardaki ise açılmamış yapıları göstermekteydi. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi, PET içerisinde bazı bölgelerde 1 mikrondan küçük boyutlarda dağılmış yapılar gözlenmekteyken (Şekil 5.13-a), bazı bölgelerde boyutları 20 mikrona varan taneler görülmektedir (Şekil 5.13-b). Bu bulgu, XRD'de elde edilen bulgu ile örtüşmektedir. 1 mikron altı parçacıklar matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmışlardır. Gözlenen bu parçacıkların kil



Şekil 5.13: %1 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET nanokompozitinin SEM fotoğrafları a) 7500 büyütme oranı b) 1000 büyütme oranı

yapıları mı yoksa polimer içerisinde kırılma sırasında oluşmu farklı morfolojik yapılar mı olduğunun anlaşılması amacıyla EDAX analizi yapılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan EDAX spektrumu Şekil 5.14 gösterilmektedir. Spektrumdan görüleceği gibi yapıda Si ve Al'nin bulunması bu yapının bir kil parçacığı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.14: %1 oranında TBHDPB ile modifiye edişmiş organokil içeren PET nanokompozitinin SEM analizi sırasında beyaz ile işaretli bölgeden alınan EDAX spektrumu

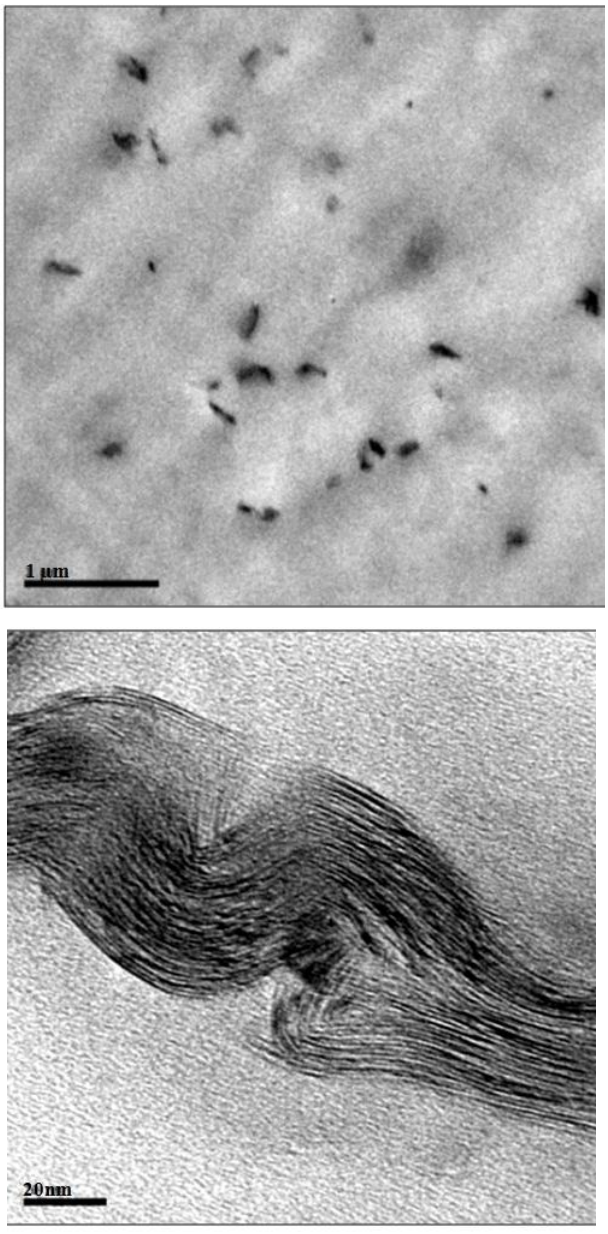
5.2.3 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

TEM analizleri TBHDPB ile modifiye edilmiş organokiller ile hazırlanan PET veya Ny6,6 nanokompozitlerindeki organokil dağılımının incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Ayrıca bu aşamada terpenin kullanıldığı çamur yöntemiyle hazırlanan nanokompozitler de incelenmiş ve çamur yönteminin kil dağılımı ve killerin açılmaları üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

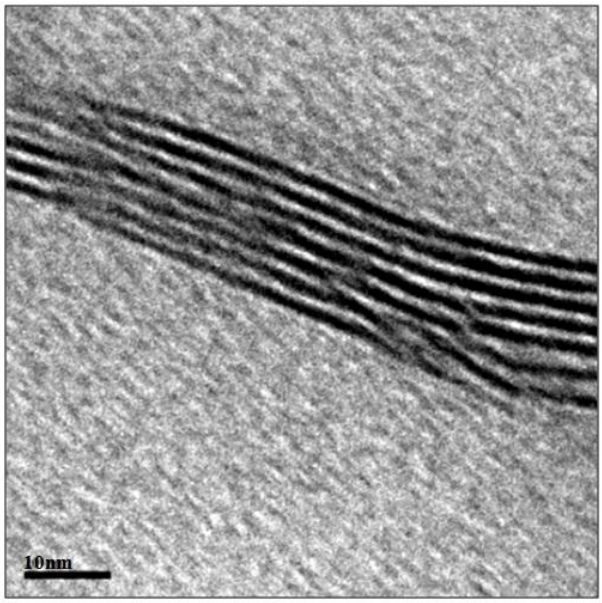
Şekil 5.15 ve 5.16'da sırasıyla doğrudan eriyik harmanlama ve çamur yöntemi kullanılarak eriyik harmanlama sonucunda elde edilen PET esaslı nanokompozitlerin TEM fotoğrafları görülmektedir. Doğrudan eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanan nanokompozitlerde killer matris içerisinde kalınlığı 10-20 nm, uzunluğu ise yaklaşık 200 nm civarında olan taktoitler halinde dağılmışlardır (Şekil 5.15). Bu taktoitlerde tabaka aralığı yaklaşık 2-2,5 nm mertebesindedir.

Terpen kullanılarak uygulanan çamur yönteminin kullanıldığı eriyik harmanlama ile üretilen nanokompozitlerde de yine killerin taktoitler halinde dağıldığı gözlenmektedir (Şekil 5.16). Ancak burada, taktoitler içerisinde kil tabaka aralığının arttığı, hatta taktoitlerin uç kısımların tamamen delamine olmuş tabakaların varlığı

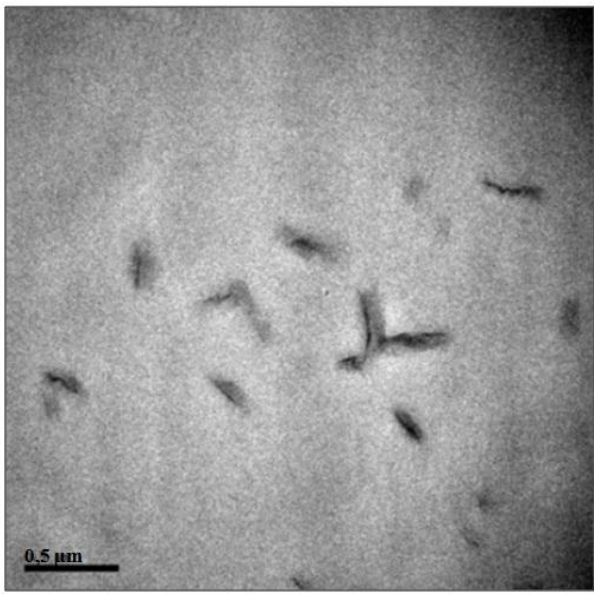
gözlenmektedir. Bu bulgudan hareketle terpen kullanılarak uygulanan çamur yönteminin killerin açılabilmeleri üzerine pozitif bir etkisi olduğu söylenebilir.



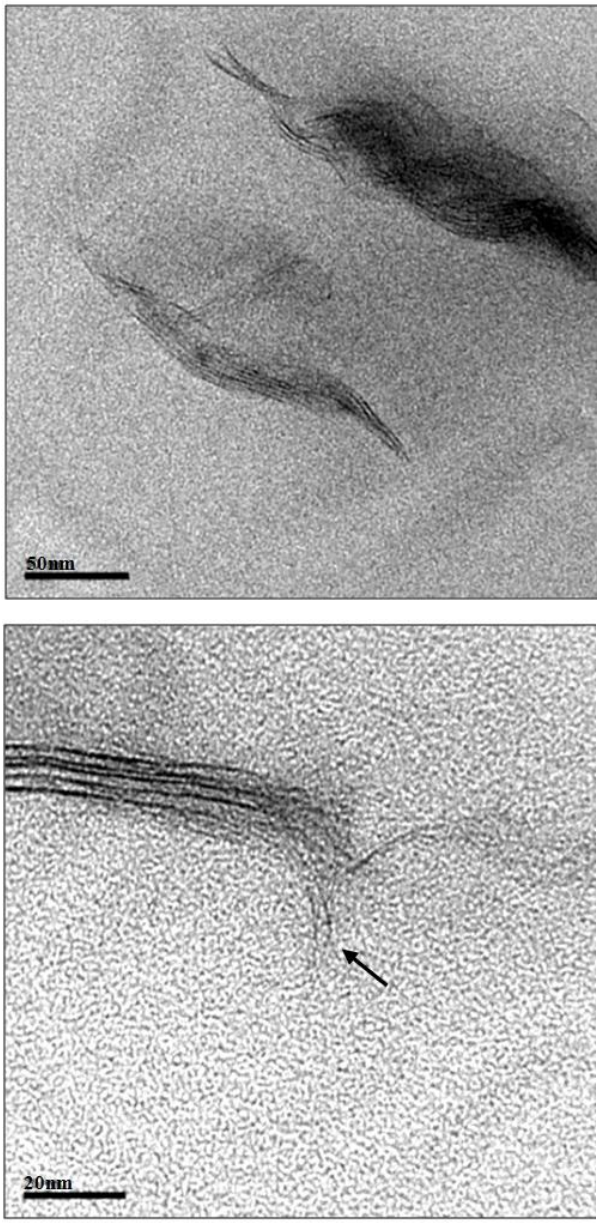
Şekil 5.15: %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları



Şekil 5.15 (devam): %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları



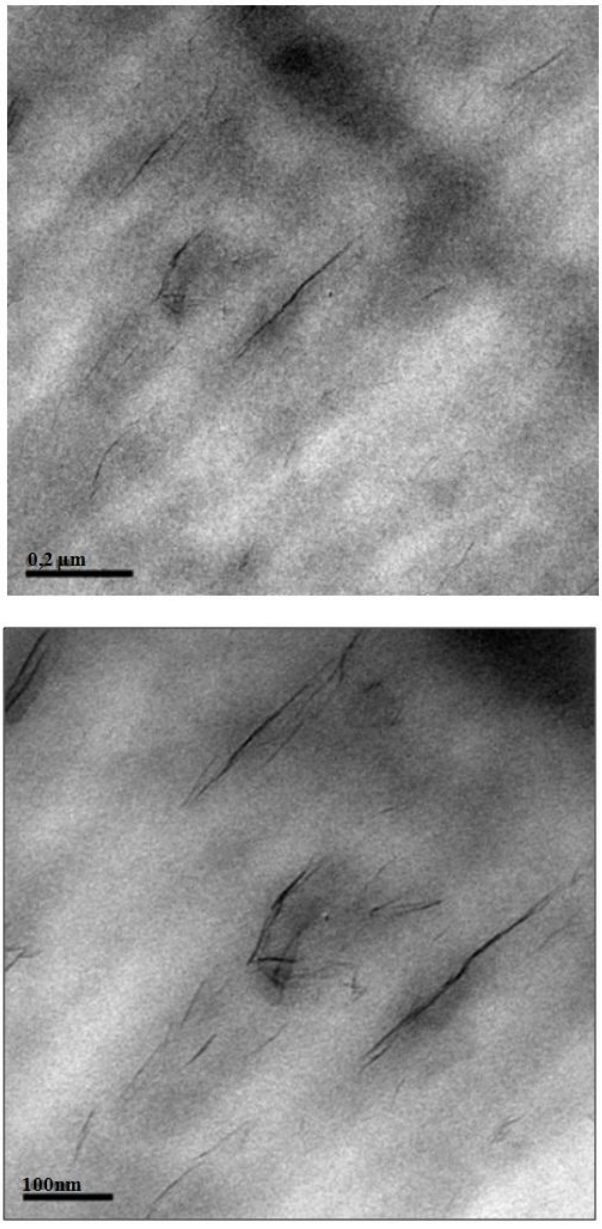
Şekil 5.16: Terpen kullanılarak çamur yöntemiyle %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları



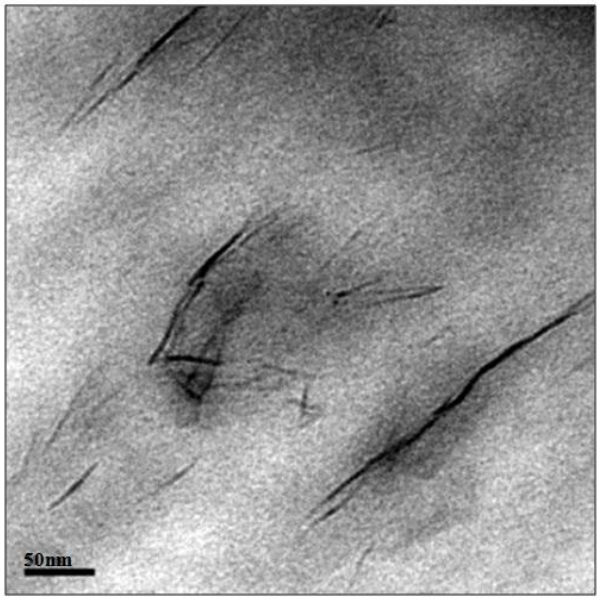
Şekil 5.16 (devam): Terpen kullanılarak çamur yöntemiyle %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları

Şekil 5.17 ve 5.18'de sırasıyla doğrudan eriyik harmanlama ve çamur yöntemi kullanılarak eriyik harmanlama sonucunda elde edilen Ny6,6 esaslı nanokompozitlerin TEM fotoğrafları görülmektedir. Doğrudan eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanan nanokompozitlerde killer matris içerisinde kalınlığı 10-20 nm, uzunluğu ise yaklaşık 200-300 nm civarında olan taktoitler halinde dağılmışlardır (Şekil 5.17). Bu taktoitlerde herhangi bir delaminasyon görülmemektedir. Terpen kullanılarak uygulanan çamur yönteminin kulanıldığı eriyik harmanlama ile üretilen

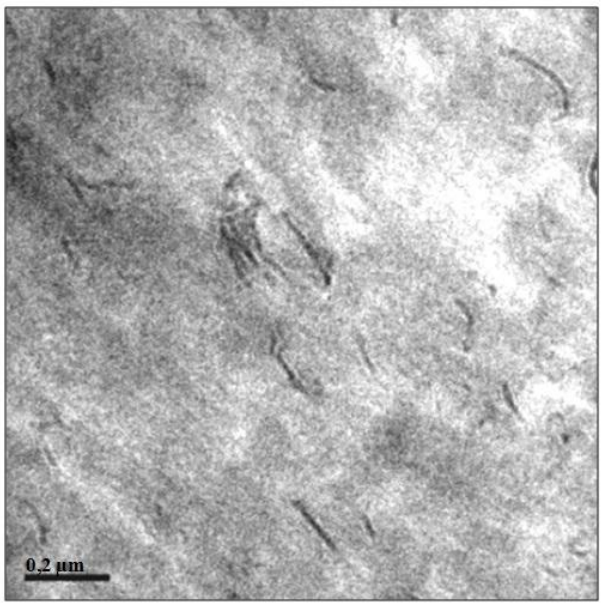
nanokompozitlerde de yine killerin taktoitler halinde dağıldığı gözlenmektedir (Şekil 5.18). Ancak burada, PET'de olduğu gibi, taktoitlerin uç kısımların tamamen delamine olmuş tabakaların varlığı gözlenmektedir.



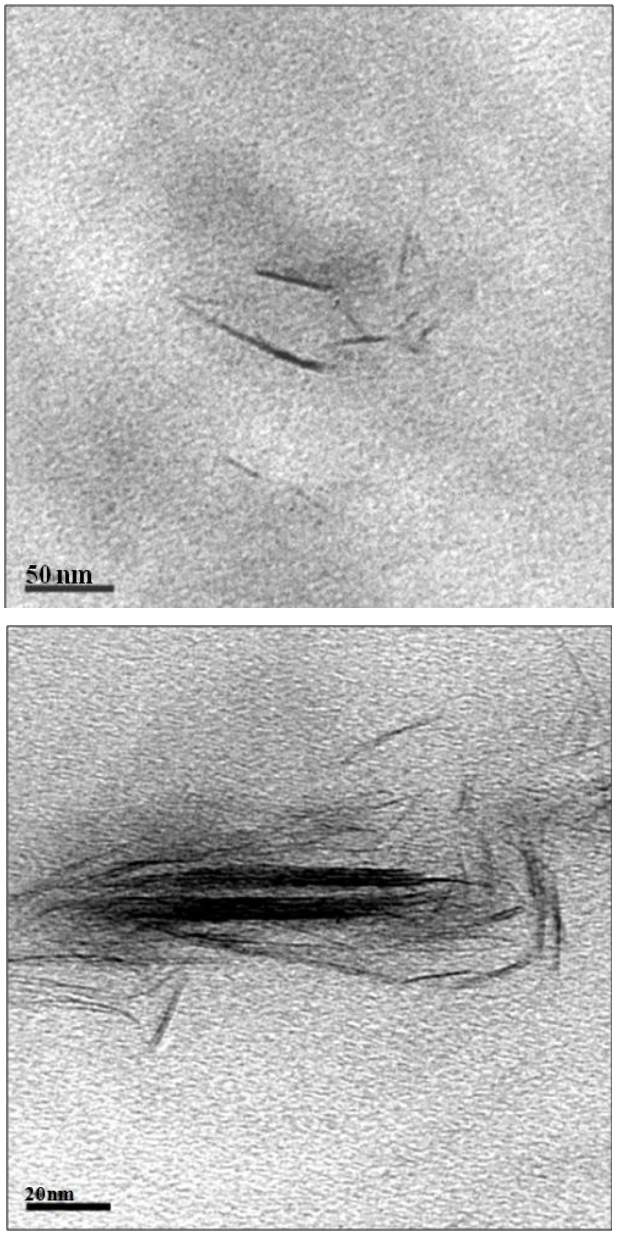
Şekil 5.17: %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren Ny6,6 esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları



Şekil 5.17 (devam): %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren Ny6,6 esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları



Şekil 5.18: Terpen kullanılarak çamur yöntemiyle %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları



Şekil 5.18 (devam): Terpen kullanılarak çamur yöntemiyle %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren PET esaslı nanokompozitin farklı büyütme oranlarında çekilmiş TEM fotoğrafları

5.2.4. Nanokompozit harmanların termo-gravimetrik analizi (TGA)

Gerek harmanlama gerekse de lif çekme süreci sırasında nanokompozitlerin ısıl kararlılıkleri son derece önemlidir. Bu amaçla hazırlanan %1 kil içeren nanokompozitlerin ısıl kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Tablo 5.5 ve Tablo 5.6' da görülmektedir. PET nanokompozitlerinin ısıl kararlılığı Ny6,6 nanokompozitlerine kıyasla daha fazladır (Tablo 5.5 ve Tablo 5.6). PET nanokompozitleri %2'lik kütle

kaybına 400 ºC'de ulaşılırken Ny6,6 nanokompozitleri ise %2'lik kütle kaybı yaklaşık 270 ºC' de gözlenmektedir. Bu sıcaklık Ny6,6 'nın işlendiği sıcaklık olan 290 ºC'den 20 ºC daha düşüktür.

Kilde kullanılan sürfaktanın kimyasal yapısı nanokompozitin ısıl kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Ticari olarak temin edilmiş alkil amonyum ile modifiyeli killerin kullanıldığı nanokompozitlerde kütle kaybı daha düşük sıcaklıklarda başlarken fosfonyum tuzları ile modifye edilmiş killer ile hazırlanan nanokompozitlerde ısıl bozunma sıcaklığı daha yüksektir. Fosfonyum tuzları kendi aralarında karşılaştırıldıklarında Ny6,6 için TBHDP-MMT, PET için ETPP-MMT'ın ısıl kararlılık noktasında daha etkin olduğu söylenebilir.

Tablo 5.5: PET ile hazırlanan nanokompozitlerin ısıl kararlılık tablosu

	%1 NaMMT /PET	%1 Cloisite 30B /PET	%1 Cloisite 25A /PET	%1 TBHDP-MMT /PET	%1 ETPP-MMT /PET	%1 (4-CB)TPP-MMT /PET
Kütlece kayıp (%)	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**
2	413,67	405,00	394,00	412,00	414,34	405,34
5	425,67	420,34	412,00	425,00	426,34	419,00
10	435,33	432,00	423,67	435,00	436,34	429,00
50	462,67	462,67	455,00	464,67	464,67	459,00

Tablo 5.6: Ny6,6 ile hazırlanan nanokompozitlerin ısıl kararlılık tablosu

	%1 NaMMT /Ny6,6	%1 Cloisite 30B /Ny6,6	%1 Cloisite 25A /Ny6,6	%1 TBHDP-MMT /Ny 6,6	%1 ETPP-MMT /Ny 6,6	%1 (4-CB)TPP-MMT /Ny6,6
Kütlece kayıp (%)	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**	**Sıcaklık (ºC)**
2	274,33	271,34	275,34	292,67	272,00	271,67
5	420,33	415,67	413,00	419,67	416,00	414,34
10	437,68	435,67	431,00	434,34	431,00	433,67
50	472,33	468,00	466,34	468,67	465,00	465,34

5.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Hazırlanan bütün nanokompozitler DSC analizinde ısıtma-soğutma-2.ısıtma basamaklarından geçirilmiştir. Bu işleme ısıl geçmişin silinmesi de denebilir. Tüm ısıl geçişler ve kristalinite dereceleri 2. Isıtma basamağından hesaplanmıştır. % kristalinite hesabı (5.1) no'lu denkliğe göre yapılmıştır:

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\delta * \Delta H_f} * 100 \qquad (5.1)$$

Burada,

$\%X_c$= %-kristalinite

ΔH_m= Erime entalpisi (J/g)

ΔH_c= Soğuk kristallenme entalpisi (J/g)

ΔH_f= Spesifik Erime Entalpisi (J/g)

δ = Karışımdaki Polimer Fraksiyonu

olarak kullanılmaktadır.

DSC termogramlarından elde edilen PET nanokompozitlerinin erime sıcaklıkları (T_m), kristallenme sıcaklıkları (T_{cc}) ve % kristalinite değerleri Tablo 5.7' de görülmektedir. Nanokompozitlerin erime noktalarına bakıldığında saf PET'e göre 2-4 derecelik artışlar gözlenmektedir. Erime noktalarında görülen bu artış literatürde organokillerin sebep olduğu heterojen çekirdeklenme etkisine bağlı olarak artan lamella kalınlığına, ve bu sayede daha düzenli (mükemmel) kristal yapıların oluşumuna bağlanmıştır [32].

Soğuk kristallenme sıcaklıklarında (T_{cc}) ise yine genel olarak PET'e kıyasla 3-5 ºC azalma gözlenmektedir. Soğuk kristallenme sıcaklıklarının daha düşük değerlere kayması, killerin çekirdeklendirici etkisinin olduğunun bir diğer ispatıdır [21]. Na-MMT ile hazırlanmış nanokompozitlerde ise soğuk kristallenme sıcaklığı saf PET'e göre artmaktadır. Bu artış, çekirdeklendirici etkisinin tersine, Na-MMT'nin kristallenmeyi engelleyici, geciktirici bir etki yarattığı sonucunu çıkartmaktadır. Kristalinite yüzdelerinde ise TBHDP-MMT/Terpen/PET nanokompozit sistemi

haricinde genel olarak bir değişim gözlenmezken, bu sistemde %-kristalinitede %6'lık bir artış görülmektedir. Bu artış, diğerlerine kıyasla organokil-PET etkileşiminin daha fazla olduğu (daha fazla açılan organokil sistemi olduğu), daha fazla sayıda çekirdeklenme ve bu sebeple daha fazla kristallenme olmasına bağlanabilir.

Tablo 5.7: Organokil/PET nanokompozitlerin ısıl özellikleri

Nanokompozit Türü	**T_m (ºC)**	**T_{cc} (ºC)**	**X_c (%)**
PET	254,62	205,57	27,14
%1 NaMMT/PET	256,75	209,33	29,34
%1 Cloisite 25A/ PET	256,60	204,88	28,97
%1 Cloisite 30B-/PET	257,15	199,36	27,16
%1 TBHDP-MMT/PET	257,92	202,87	26,73
%1 ETPP-MMT/PET	257,07	200,87	26,67
%1 (4-CB)TPP-MMT/PET	257,36	201,70	25,08
%1 TBHDP-MMT/Terpen/PET	258,17	200,28	33,52

ΔH_f =140,1 J/g

İkinci ısıtma termogramlarından elde edilen Ny6,6 nanokompozitlerinin erime sıcaklıkları (T_m), kristallenme sıcaklıkları (T_{cc}) ve % kristalinite değerleri Tablo 5.8' de görülmektedir. Nanokompozitlerin erime noktaları eklenen kil türüne göre kaydadeğer bir değişim göstermemiştir. Ancak Na-MMT hariç, diğer nanokompozit sistemlerinde soğuk kristallenme sıcaklılarında saf Ny6,6'ya göre 1-2 ºC bir düşme görülmüştür. Soğuk kristallenme sıcaklığındaki bu düşüş organokillerin çekirdeklenme etkisine bağlanabilir. Na-MMT'de ise PET'te olduğu gibi kristalizasyonu geciktirici bir etki görülmektedir. %-kristalinite değerleri incelendiğinde, saf Ny6,6'ya göre belirgin bir değişim gözlenememektedir.

Tablo 5.8: Organokil/Ny6,6 nanokompozitlerin ısıl özellikleri

Nanokompozit Türü	T_m (°C)	T_{cc} (°C)	X_c (%)
Ny6,6	261,67	233,54	22,63
%1 NaMMT/Ny6,6	261,83	234,89	24,48
%1 Cloisite 25A/ Ny6,6	261,66	231,39	23,81
%1 Cloisite 30B/ Ny6,6	261,77	231,49	24,79
%1 TBHDP-MMT/ Ny6,6	262,20	231,08	23,82
%1 ETPP-MMT/ Ny6,6	262,07	232,81	22,51
%1 (4-CB)TPP-MMT/Ny6,6	262,37	232,72	25,21

ΔH_f = 255,8 J/g

5.2.6. Çekme testi

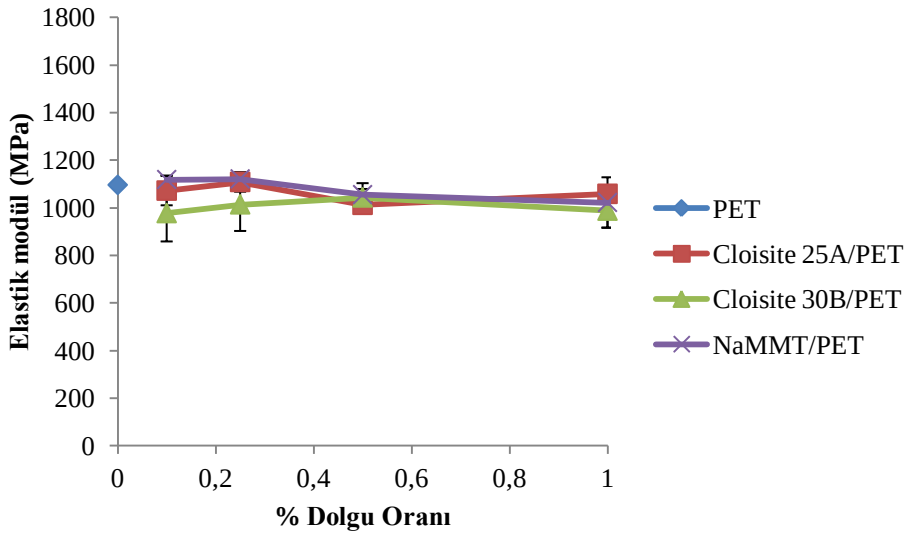
Bu çalışmanın başlıca amaçlarından biri kord bezi üretiminde kullanılan PET ve Ny6,6 endüstriyel liflerinın başta elastik modülü olmak üzere mekanik özelliklerinin iyileştirilerek yüksek performanslı kordların üretilebileceği liflerin geliştirilmesidir. Bu amaçla, çalışmanın ilk aşamasında lif çekme çalışmalarına ışık tutması açısından çeşitli organokiller (Na-MMT, ticari alkil amonyum esaslılar ve laboratuvarda sentezlenen fosfonyum esaslılar) ile hazırlanan nanokompozit harmanların mekanik özellikleri enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen örnekler üzerinden incelenmiştir.

İncelenen çeşitli yayınlarda, organokillerin tamamen veya yarı açılmış yapıda, matris içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması ile elastik modül ve çekme dayanımında gelişmeler kaydedilebileceği gösterilmiştir [33-35]. Bunun yanısıra organokilin yüzeyini modifye etmekte kullanılan yüzey aktif maddenin de bu özellikler üzerinde dolaylı etkisinin olduğu gösterilmiştir [36].

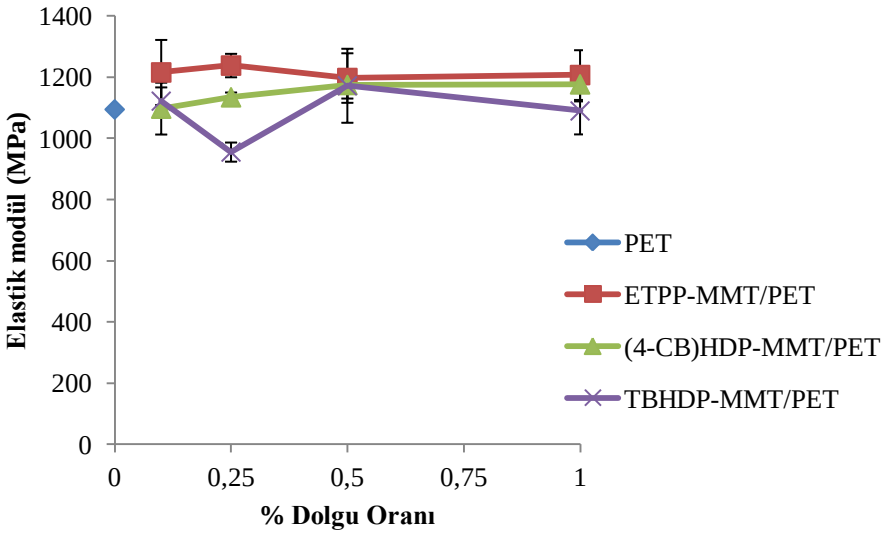
Şekil 5.19 ve 5.20' da PET esaslı nanokompozitlerin elastik modül değerlerinin kil miktarı ile değişimi görülmektedir. Kil miktarı ile modül değerlerinin değişiminde saf PET'e kıyasla bir farklılık elde edilememiştir. Bir başka değişle standart sapma sınırları içinde tüm nanokompozitler benzer çekme modülü değerleri sergilemiştir. Ny6,6 esaslı nanokompozitler için ise (Şekil 5.21-5.22), üretilen nanokompozitlerin modülleri saf Ny6,6'dan düşük olmakla birlikte, kendi aralarında kıyaslandığında

PET nanokompozitlerde olduğu gibi standart sapma sınırları aralığında kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir. Dolayısıyla, lif çekme aşamasında hangi tür organokilin tercih edileceği, elastik modül değerlerinden hareketle belirlenememiştir.

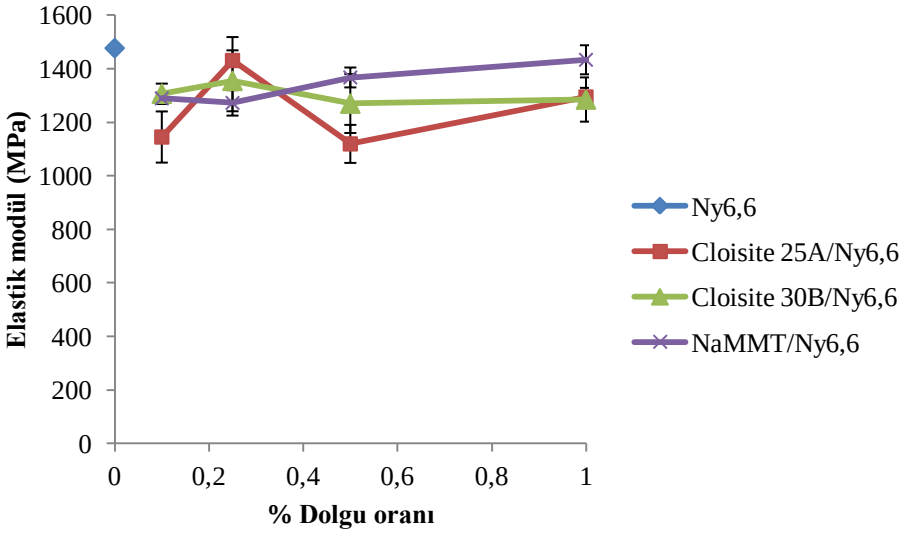
Yukarıda bahsedilen bulguların sebeplerinden biri düşük yükleme oranlarında (0,1-1%), organokilin harmanlama esnasında hep aynı şekilde dozlanmasının son derece zor oluşudur. Diğer bir sebep ise organokillerin matris içerisinde homojen dağıtılamaması olabilir.



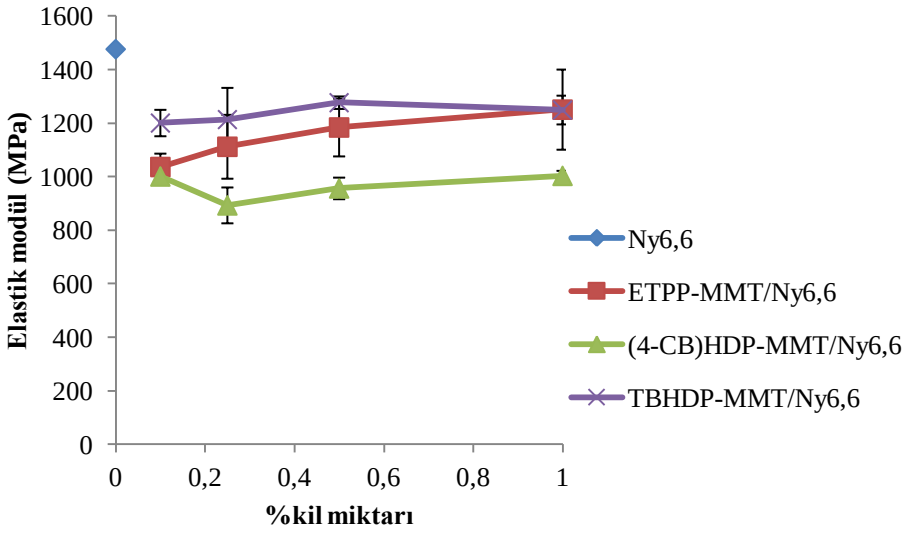
Şekil 5.19: PET/ Na-MMT ve alkil amonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin kil miktarı ile değişimi



Şekil 5.20: PET/ fosfonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin organokil miktarı ile değişimi



Şekil 5.21: Ny6,6/ NaMMT ve alkil amonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin kil miktarı ile değişimi



Şekil 5.22: Ny6,6/ fosfonyum esaslı organokil nanokompozitlerinin elastik modüllerinin organokil miktarı ile değişimi

5.2.7. Nanokompozitlerin son grup (EG), sınırlayıcı viskozite (IV), bağıl viskozite (RV) sonuçları

Polimer işlemede en önemli faktörlerden biri viskozitedir. Özellikle yüksek sıcaklıkta çalışmayı gerektiren polimerlerde bu durumun önüne geçmek daha önemli hale gelmektedir. Literatürde bakıldığında yapılan çalışmalarda kil oranı arttıkça polimer matrisin viskozitesinin azaldığı görülmüştür [37].

Tablo 5.9'te, PET-kil nanokompozitlerinin içsel (intrinsic) viskozite (IV) ve karboksilik asit son grup (CEG) değerleri görülmektedir. IV, moleküler ağırlıkla orantılı olarak değişen bir büyüklük iken, CEG moleküler ağırlıkla ters orantılıdır. Polietilen tereftalat; sıcaklık, su, alkoller, asitler veya aminler ile muamele edildiğinde ısıl, hidrolitik, alkolitik, asidik ve aminolitik etkiye bağlı olarak degradasyona uğrar. Polyester zincirleri genellikle zincirin en zayıf olduğu noktalar olan ester ve eter bağlarından kırılır. Bu degradasyon sonucu karboksil uç grupları miktarı artarken ortalama molekül ağırlığı düşer. Yüksek miktarda karboksil uç grupları içeren polietilen tereftalat örneklerinin degradasyon miktarının arttığı gözlenmiştir [38].

Saf PET'in yaklaşık 0,9 olan IV değeri eriyik işleme sürecinden sonra 0,76 mertebesine düşmekte, bu esnada CEG değeri ise yaklaşık iki kat artmaktadır. Bu değişim PET'in işlenmesi sırasında, organokiller yokken de belirli bir oranda ısıl bozunmaya uğradığının göstergesidir. Organokillerin PET'in harmanlama sonrası moleküler ağırlığına etkileri incelendiğinde, beklendiği gibi alkilamonyum tuzları ile modifiye edilmiş cloisite 25A ve 30B ile hazırlanan nanokompoziterde IV değeri işlenmiş PET ve fosfonyum tuzlarıyla modifiye edilmiş killer ile hazırlanmış nanokompositlere göre düşükken, CEG değeri ise yüksektir. Bir başka değişle alkil amonyum tuzlarıyla modifiye edilmiş organokillerin olduğu durumda PET'in moleküler ağırlığı diğerlerine kıyasla daha fazla düşmektedir.

Tablo 5.9: PET nanokompozitlerinin IV ve CEG sonuçları

Kil-PET	**IV (dl/g)**	**CEG**
İşlenmemiş PET	0,896	17,4
İşlenmiş PET	0,763	32,9
%1 25A/PET	0,647	36,2
%1 30B/PET	0,676	37,7
%1 TBHDP-MMT/ PET	0,747	30,6
%1 ETPP-MMT/PET	0,793	30,2
%1 (4-CB)TPP-MMT/PET	0,707	32,1

Poliamitler ısı, ışık, ozon gibi atmosferik gazlar, kuvvetli asitler (nitrik asit, sülfirik asit vb.), yükseltgen maddeler (peroksitler vb), mikroorganizmalar ve bazı metallere karşı hassastırlar. Polimerin performans özelliklerini etkileyen ve degradasyona (bozunmaya) neden olan bu faktörler sonucunda; polimerin kimyasal yapısında, yüzeyinde ve moleküler ağırlığında değişiklikler, mekanik özelliklerinde kayıplar ve serbest radikallerin oluşumu gözlenmektedir. Isı ve su karşısında Ny6,6' da önce karbon atomunda radikal oluştuktan sonra hidroperoksitler oluşur. Ardından hidroperoksit ısı ile parçalanır ve alkil radikali oluşur. Daha sonra sırasıyla imid, amid, karboksilik asit ve aldehitler oluşur [39].

Tablo 5.10'da Ny6,6- Kil nanokompozitlerinin relatif viskozite (RV) değerleri görülmektedir. RV sonuçlarında fosfonyum tuzları ile modifiye edilen organokillerin vizkozitelerinin daha az düştüğü dikkat çekmektedir.

Tablo 5.10: Ny6,6 nanokompozitlerinin RV sonuçları

Kil-Ny6,6	**RV**
İşlenmemiş-Ny6,6	75,00
İşlenmiş-Ny6,6	65,60
%1 25A/Ny6,6	49,96
%1 30B/Ny6,6	53,69
%1 (4-CB)TPP-MMT/Ny6,6	59,55
%1 ETPP-MMT/Ny6,6	57,42
%1 TBHDP-MMT/Ny6,6	62,07

Çalışma sırasında, harmanlama süresince eriyik viskozitesinin değişimi, mini-ekstruderde dikey kuvvetteki değişimden izlenmiştir (ölçümle ilgili detaylı açıklama giriş bölümünde verilmiştir). Ek 3'te PET ve Ny6,6 esaslı nanokompozitlerin haramanlama sırasında dikey kuvvet değişimleri verilmektedir. Genel olarak tüm karışımlarda harmanlama sırasında dikey kuvvet, bir başka değişle eriyik vizkozitesi zamanla düşmektedir. Bu düşüş IV ve CEG ölçümlerinin de işaret ettiği gibi PET'in ve RV sonuçlarının işaret ettiği gibi termooksidatif /hidrolitik bozunmasının bir sonucudur.

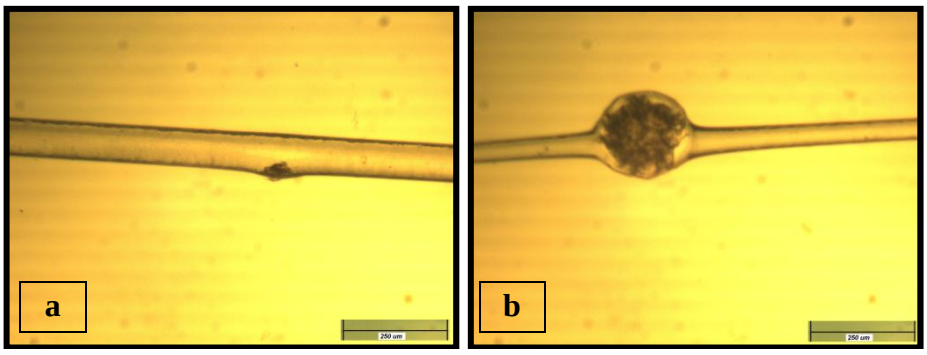
5.3. Nanokompozit Liflerin Karakterizasyonu

Çalışmanın üçüncü kısmında, ikinci kısımda elde edilen bulgular ışığında hem PET hem de Ny6,6'da dağılım, uyum ve ısıl kararlılık anlamında en iyi özelliklerin sağlandığı TBHDPB ile modifiye edilmiş organokillerin kullanıldığı nanokompozitler lif haline getirilmiş, gerek lif çekme (fiber spinning), gerekse de lif gerdirme (lif yönlendirme, (fiber drawing)) işlemi sonrası yönlenme, kristalinite, ısıl özellikler ve mekanik özellikleri bakımından karakterize edilmiş, aynı işlemlerden geçmiş saf matrisler ile karşılaştırılmıştır.

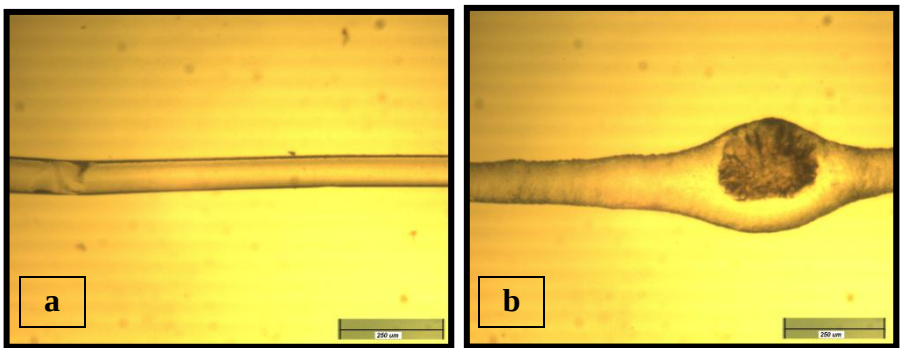
Mini harmanlayıcıda 1,5 mm kafa kullanılarak nanokompozitler 175 m/dak hızla çekilmiştir. Daha sonra gerdirme cihazında 10 kat hızla yönlendirilmiştir. Bu sırada cihazın fırın sıcaklığı 83 ºC olarak ayarlanmıştır. PET'te gerdirme işlemi çapta %30 azalmaya sebep olurken Ny6,6' da azalmaya rastlanamamıştır. Ny6,6 matrisi için fırın sıcaklığı değiştirilerek denemeler yapılmıştır fakat umut vaat edici sonuçlar elde edilememiştir.

5.3.1. Eğrilen liflerin optik mikroskop ile incelenmesi

Şekil 5.23 ve 5.24' de PET ve Ny6,6 ile hazırlanan çekilmiş liflerin optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. Doğrudan eriyik harmanlama ile üretilen liflerde organokillerin kümelendiği açıkça görülmektedir. Bu kümeler sıklık açısından çok fazla olmasa da lifın mekanik özelliğini ve sürekliliği etkileyecektir. Ancak terpen içinde çamur yöntemi ile hazırlanmış nanokompozitlerde optik mikroskopun çözünürlük sınırları içerisinde görülebilen bir kil kümesine rastlanılmamıştır.



Şekil 5.23: PET esaslı TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren %1'lik nanokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri a.) Çamur yöntemi uygulanarak üretilmiş lif b.) Direkt eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiş lif



Şekil 5.24: Ny6,6 esaslı TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren %1'lik nanokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri a.) Çamur yöntemi uygulanarak üretilmiş lif b.) Direkt eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiş lif

5.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Hazırlanan çekilmiş ve/veya yönlendirilmiş (yönlendirilmiş) liflerin ısıl geçişleri ilk ısıtma DSC termogramlarından elde edilmiştir. Tablo 5.11, 5.12 ve 5.13'te liflerin ilk ısıtma DSC termogramlarından okunan ısıl geçişler ile %-kristalinite değerleri görülmektedir.

Tablo 5.11'de PET matrisi ile hazırlanan çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analizi sonucu elde edilen ısıl geçiş değerleri ve %-kristalinite değerleri görülmektedir. Çekilmiş liflerin T_{cc} değerlerine bakıldığında saf PET' e göre 10 ºC' den fazla azalma gözlenmektedir. Bu azalma organokillerin çekirdeklenme etkisi yaptığının bir göstergesidir. T_M değerlerinde ise 2 ºC-4 ºC'lik artma gözlenmektedir. Erime noktasındaki bu artış, killerin çekirdeklenme etkisinin yanısıra, kristallenme hızını da arttırarak, kristalizasyon süresince daha kalın lamellere sahip PET kristallerinin oluşabildiğinin bir göstergesidir [22]. Çekilmiş saf PET ile çekilmiş PET nanokompozitlerin % kristalinite değerleri kıyaslandığında, kristalinitenin nanokompozitlerin genelinde saf PET'e göre düşük olduğu görülmekle birlikte, kristalinitede organokil miktarındaki artışa paralel olarak bir artış da gözlenmektedir. %-kristalinitenin saf PET'e göre düşük olmasının sebebini, kil varlığında kristallenmeyi tetikleyen yönlenme ve bu sayede oluşan konformasyonların gerçekleşememesine bağlanabilir [22].

Yönlendirilmiş lifler incelendiğinde ise soğuk kristallenme meydana gelmeden erime sıcaklığına ulaşıldığı gözlenmektedir. Bu durum gerdirme ile amorf bölgedeki zincirlerin de yüksek oranda yönlendiğini göstermektedir. Çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin %kristalinite değerleri karşılaştırıldığında, yönlenmenin tetiklediği kristalizasyon sebebiyle beklenildiği gibi yönlenme sonrası %-kristalinite artmıştır.

Tablo 5.11: PET matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analiz sonuçları

		% Dolgu oranı	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/gr)	T_m (°C)	ΔH_m (J/gr)	$\%X_c$
Çekilmiş Lifler	**Saf PET**	0,00	136,57	21,34	255,96	42,85	15,35
	Organokil-PET	0,10	128,60	29,04	257,08	39,18	7,24
		0,50	123,92	31,73	257,87	40,13	10,97
		1,00	129,94	21,45	259,34	41,43	14,13
Yönlendirilmiş Lifler	**Saf PET**	0,00	-	-	253,36	52,67	37,59
	Organokil-PET	0,10	-	-	253,05	37,99	26,98
		0,50	-	-	251,18	47,59	33,93
		1,00	-	-	259,50	51,85	36,64

Tablo 5.12'te çamur yöntemi ile hazırlanan TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil esaslı PET matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC verileri görülmektedir.

Çekilmiş nanokompozit liflerde, soğuk kristallenme sıcaklığında killerin çekirdeklenme etkisi sebebiyle saf PET'e göre 3-5 derecelik düşüş gözlenmektedir. Yine nanokompozit liflerin erime noktası da saf PET'e göre yükseltmektedir. %-kristalinite değerleri kıyaslandığında, kristalinitenin saf PET'e göre %0,1 ve %0,5 kil yüklemelerinde düşük olduğu, ancak %1 konsantrasyonda saf PET'in kristalinite değerine ulaşıldığı görülmektedir. Çekme ile %-kristalinite değerlerinde artış görülmektedir.

Çamur yöntemi kullanılarak harmanlanan nanokompozitlerin özellikleri ile direkt eriyik harmanlama ile hazırlanan nanokompozit liflerin özellikleri karşılaştırıldıklarında, çamur yöntemi ile hazırlanan nanokompzit liflerin kristalinite oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu farkın, çamur yönteminde daha fazlaca açılan kil tabakalarının, daha fazla noktada çekirdeklenme etkisi gösterdiği ve dolayısıyla kristalizasyon hızının artmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Tablo 5.12: Terpen kullanılarak uygulanan çamur yöntemi ile hazırlanan PET matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analiz sonuçları

		%Dolgu oranı	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/gr)	T_m (°C)	ΔH_m (J/gr)	$\%X_c$
Çekilmiş Lifler	**Saf PET**	0	136,57	21,34	255,96	42,85	15,36
	Terpen/ organokil-PET	0,10	133,87	24,39	257,83	41,65	12,30
		0,50	133,38	24,48	257,84	38,1	9,70
		1,00	131,80	15,14	254,88	39,96	17,63
Yönlendirilmiş Lifler	**Saf PET**	0	-	-	256,36	52,67	37,59
	Terpen/ organokil-PET	0,10	-	-	258,01	52,49	37,65
		0,50	-	-	256,88	57,01	40,74
		1,00	-	-	257,06	78,84	56,42

Tablo 5.13' de Ny6,6 matrisi ile hazırlanan TBHDPB ile modifiye edilmiş organokillerin kullanıldığı liflerin DSC analizi sonuçları görülebilmektedir. Ny6,6'da PET'de olduğu gibi kendi içinde tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Örneğin, germe (yönledirme) işlemi sonrasında, çekilmiş life kıyasla %-kristalinitede düşüş meydana gelmektedir. Ön denemelerde Ny6,6 lifler çeşitli sıcaklıklarda (sıcak ve soğuk çekme), çeşitli çekme hızlarında yönlendirilmeye çalışılmıştır. Ancak bu işlemlerin hepsinde kristalinite değerleri benzer şekilde değişmiştir.

Tablo 5.13: Ny6,6 matrisli çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin DSC analiz sonuçları

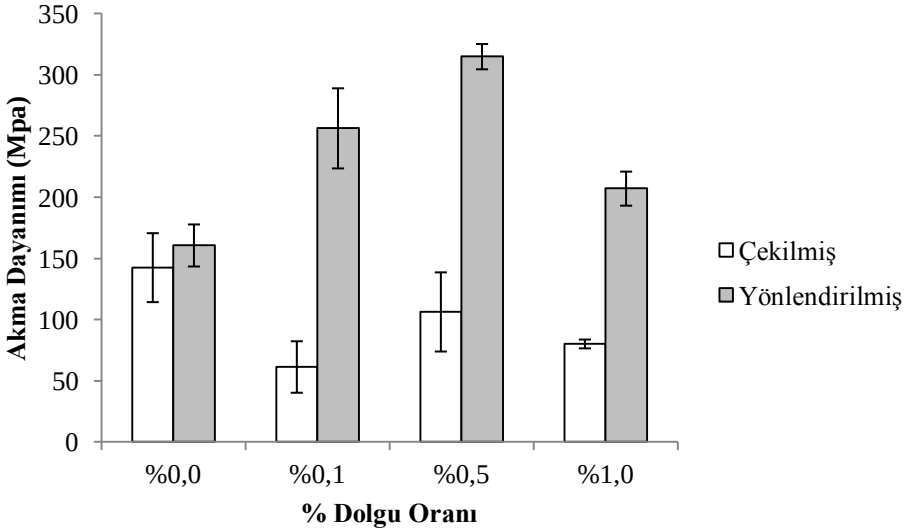
		% Dolgu oranı	T_m (°C)	ΔH_m (J/gr)	$\%X_c$
Çekilmiş Lifler	**Saf Ny6,6**	0,0	258,81	58,49	22,87
	Organokil-Ny6,6	0,1	260,05	77,96	30,51
		0,5	261,07	74,58	29,30
		1,0	259,32	67,95	26,83
Yönlendirilmiş Lifler	**Saf Ny6,6**	0,0	261,47	49,61	19,39
	Organokil-Ny6,6	0,1	260,97	56,37	22,06
		0,5	259,18	49,14	23,24
		1,0	259,93	65,95	26,04

5.3.3. Çekme Testi

Şekil 5.25, 5.26 ve 5.27' da hazırlanan nanokompozit liflerin akma dayanım grafikleri görülmektedir. Akma noktası plastik malzemelerin kalıcı deformasyona geçtiği noktadır. Kord bezi görevi itibariyle üzerine binen yüke dayanıklı olmalı ve

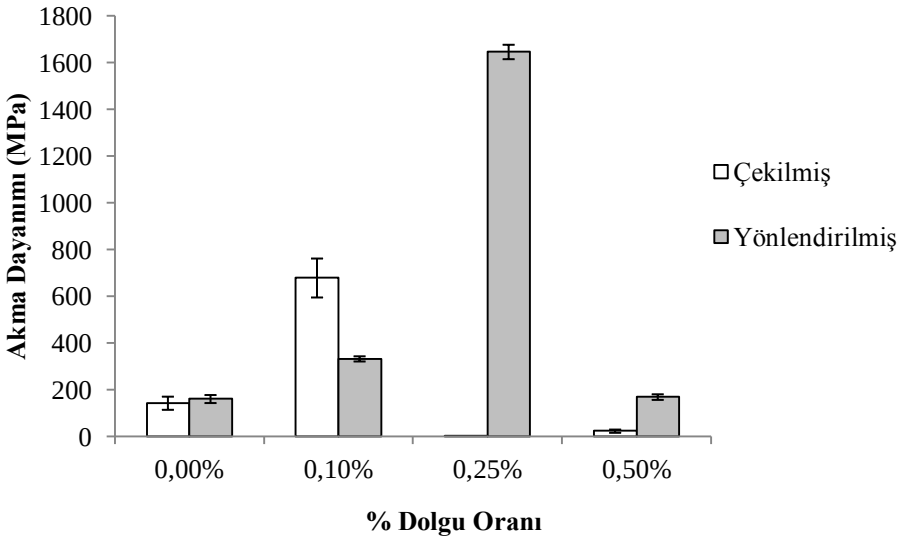
kalıcı deformasyona uğramamalıdır. Hazırlanan nanokompozit liflerin akmaya karşı direnci bu noktada önem arz etmektedir.

Şekil 5.25' te PET matrisi ile hazırlanan nanokompozit liflerin akma dayanım grafiği görülmektedir. Ny6,6 nanokompozit liflerinden farklı olarak PET nanokompozit liflerinde özellikle yönlendirilmiş liflerin akma dayanımlarındaki artış dikkat çekmektedir. %0,5 organokil içeren nanokompozit liflerin çekilmiş ve yönlendirilmiş liflerin akma dayanımlarında 3 kat kadar fark görülmektedir. Çekilmiş liflerin akma dayanımları ile dolgu oranı arasında lineer bir değişim görülmemektedir. Fakat yönlendirilmiş liflerde %0,5 dolgu oranına kadar akma dayanımların sürekli arttığı görülmektedir.



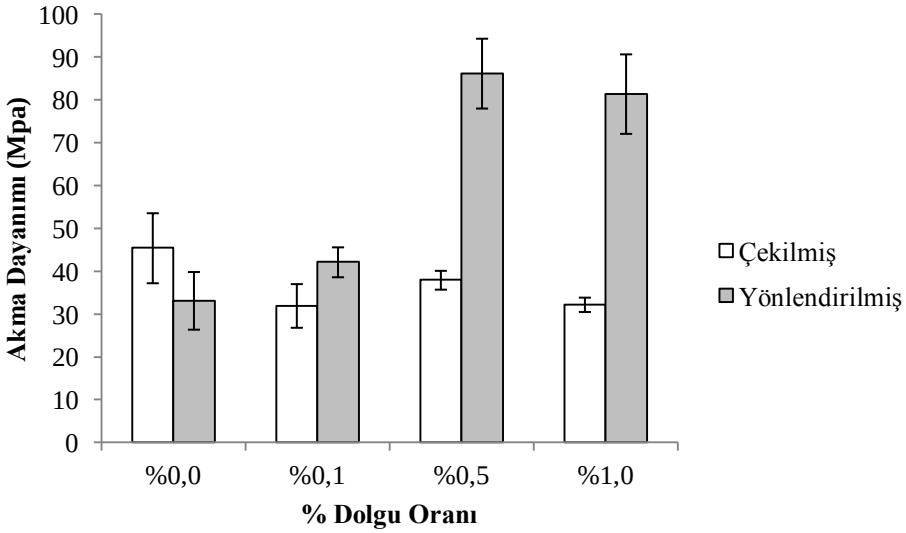
Şekil 5.25: Organokil/ PET nanokompozit liflerinin akma dayanımı grafiği

Şekil 5.26' te terpen yardımıyla oluşturulan nanokompozit liflerin akma dayanımları görülmektedir. Dolgu oranı artıkça yönlendirilmiş liflerde akma dayanımları artarken çekilmiş liflerin akma dayanım değişiminin düzensiz olduğu görülmektedir. %0,25 organokil içeren yönlendirilmiş nanokompozit lifin akma dayanımı 8 kattan daha fazla arttığı görülmektedir.



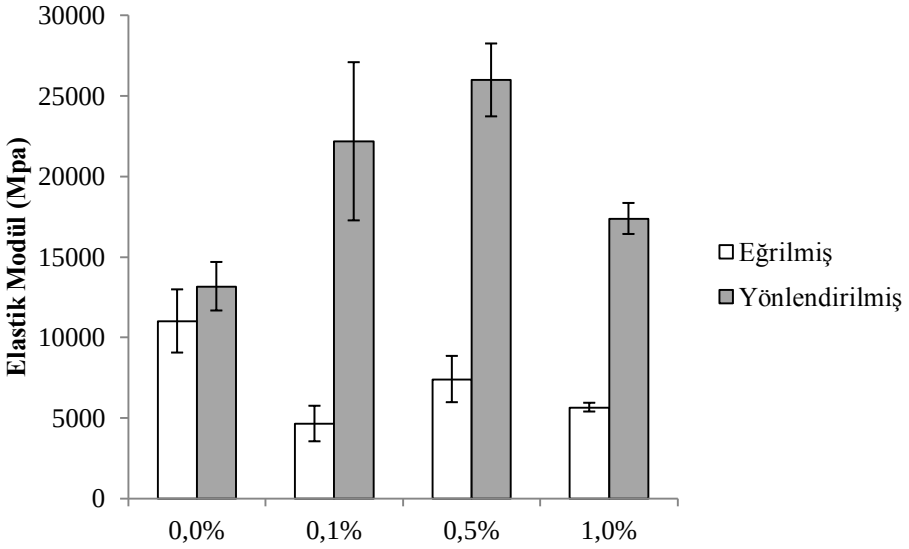
Şekil 5.26: Çamur prosesi ile hazırlanan organokil/ PET nanokompozit liflerinin akma dayanımı grafiği

Şekil 5.27'te Ny6,6 matrisi ile hazırlanan nanokompozit liflerin akma dayanımı grafiği görülmektedir. Yönlendirilmiş ve çekilmiş liflerinin akma dayanım değişimlerinin %-dolgu oranından bağımsız olduğu görülmektedir. Yönlendirilmiş liflerin akma dayanımlarını çekilmiş liflerin akma dayanımları ile kıyaslandığında %0,5-%1 dolgu oranında organokil içeren kompozisyonlarda 2 kat artış olmuştur.



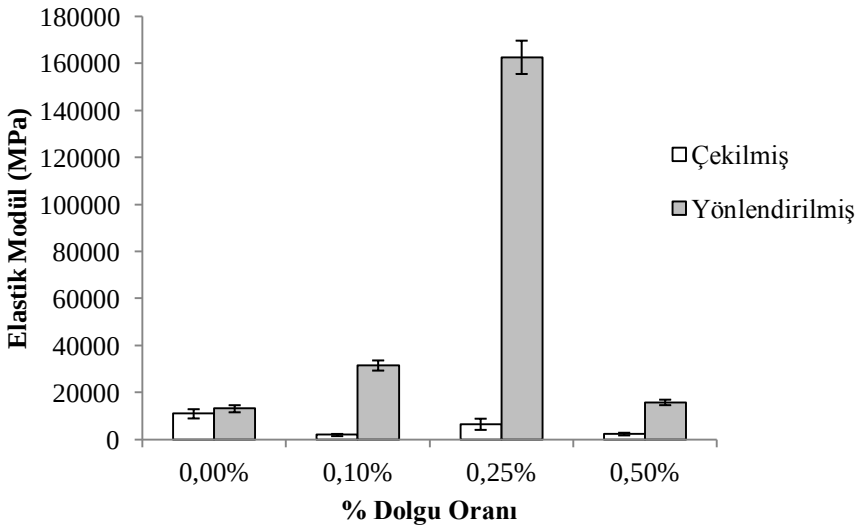
Şekil 5.27: Organokil/ Ny6,6 nanokompozit liflerinin akma dayanımı grafiği

Şekil 5.28'da PET esaslı nanokompozitlerin elastik modül değerlerinin kil miktarıyla değişimi görülmektedir. Çekilmiş liflerin elastik modüllerinde organokil yükleme oranıyla bir artış görülmemektedir. Yönlendirilmiş liflerin elastik modüllerinde ise organokil miktarındaki artış ile %0,5 değerine kadar artış gözlenmekte, bu değerden sonra elastik modül düşmektedir. Saf PET'e kıyasla %0,5 yükleme oranında 2,5 kat gelişme elde edilmiştir. Yine bu kompozisyonda yönlendirmeyle elde edilen artış yaklaşık 3 kat kadardır.



Şekil 5.28: Organokil/PET nanokompozit liflerinin elastik modülleri

Şekil 5.29' de çamur prosesi ile hazırlanan nanokompozit liflerinin elastik modül grafiği görülmektedir. %0,25 dolgu oranında organokil içeren çekilmiş ve yönlendirilmiş nanokompozit lifler birbirleriyle kıyaslandığında 8 kat artış görülmektedir. Çamur prosesi uygulanmadan hazırlanan organokil/PET nanokompozit liflerinin elastik modülleri en fazla 26000 MPa olurken, çamur yöntemi uygulanarak hazırlanan organokil/PET nanokompozit liflerinin elastik modülleri en fazla yaklaşık olarak 160000 MPa olmaktadır. DSC analizi sonucu hesaplanan %-kristalinite derecesi de elastik modül artışını desteklemektedir.



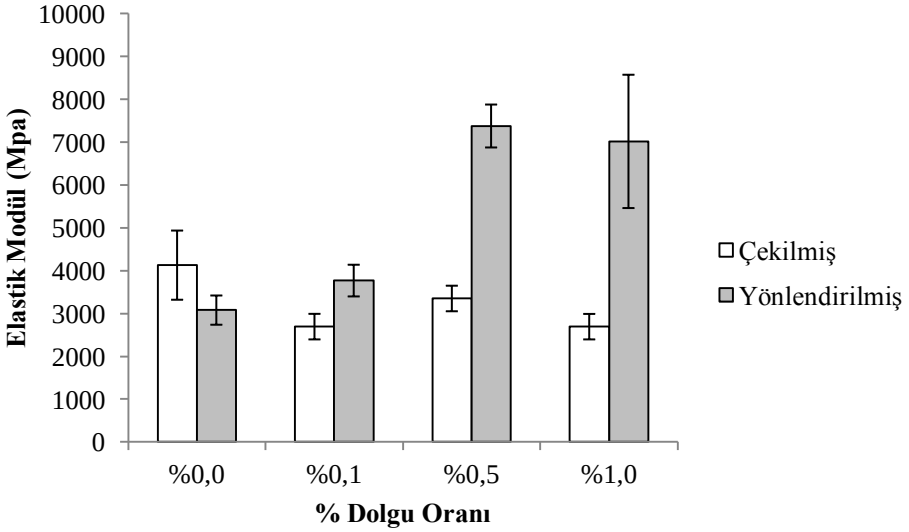
Şekil 5.29: Çamur yöntemi ile hazırlanan organokil/PET nanokompozit liflerinin elastik modül grafiği

Görüldüğü gibi yönlenme ile elde edilen elastik modüldeki kayda değer artışlar, genel kompozit teorisindeki "karışım kuralı" ile açıklanamayacak kadar fazladır. Bu sebeple bu denli artışların elde edilmesinde farklı bir yapısal düzenlilik aranmalıdır. Bilindiği gibi liflerde tenasite polimer zincirlerin yönlenmesine bağlı iken, modül kristalinite derecesine ve amorf kısmın yönlenmesine bağlıdır [40]. Modül değerlerinde elde edilen bu artış organokillerin varlığında kristalinitedeki artışla alakalandırılabilir. Bunun yanısıra, killer kristalin faz içinde yer alamayacak, bu sebeple amorf kısımda bulunabilecektir. Yönlendirme sırasında amorf kısım ile birlikte yönlenerek amorf bölgelerdeki zincir hareketliliğini kısıtlayabilir. Böylece bir yandan kristalinitede artış elde edilirken diğer yandan da amorf kısmın takviye edilmesi ile sinerjik bir artış elde edilmiş olabilir.

PET esaslı nanokompozit liflerde doğrudan eriyik harmanlama yönteminde, %0,5 kil yükleme oranında maksimum elastik modül elde edilirken, çamur yöntemi kullanılarak hazırlanmış liflerde maksimum elastik modül değeri %0,25'de elde edilmiştir. Önceki bölümlerde gösterildiği gibi çamur yönteminde doğrudan eriyik harmanlamaya göre daha açılmış kil yapıları elde edilmişti. Tabaka aralığı daha açık yapılarda, polimer-kil arayüzeyinin daha fazla olması beklenir. Bu sebepledir ki maksimum takviye oranına çamur prosesinde %0,25 kil yükleme oranında

ulaşılırken, doğrudan eriyik harmanlamada maksimum değere %0,5 yükleme oranında ulaşılmıştır. Maksimum değer aşıldığında, amorf fazda kil kümelerinin oluşumu muhtemeldir.

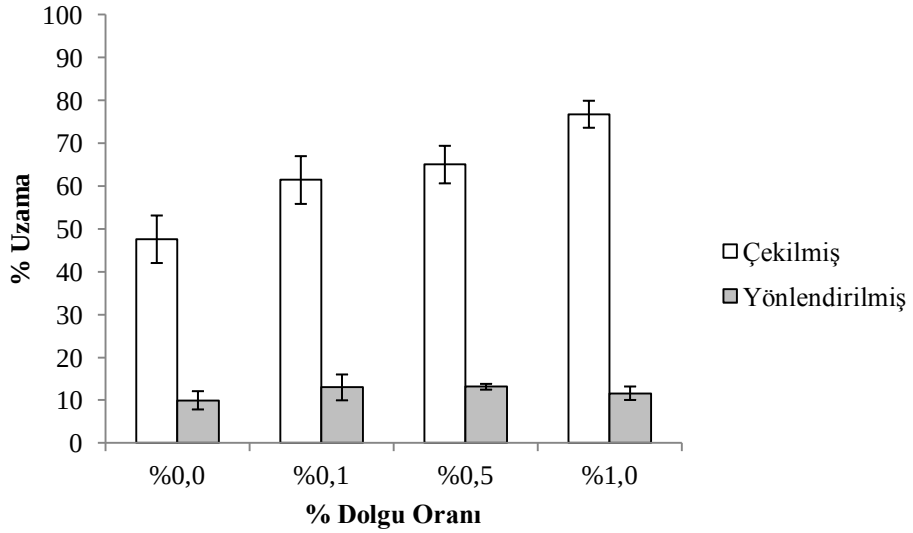
Şekil 5.30'da Ny6,6 esaslı nanokompozitlerin elastik modül değerlerinin kil miktarıyla değişimi görülmektedir. Çekilmiş liflerin elastik modül değerlerine bakıldığında dolgu oranı artışı ile kayda değer bir değişim görülmemektedir. Yönlendirilmiş liflerde ise, organokil miktarındaki artış ile mekanik özelliklerin %0,5 yükleme oranına kadar artığı, sonrasında değişmediği görülmektedir. Saf Ny6,6'ya kıyasla %0,5 organokil içeren nanokompozitte modülde yaklaşık 2 kat kadar artış gözlenmektedir.



Şekil 5.30: Organokil/ Ny6,6 nanokompozit liflerinin elastik modülleri

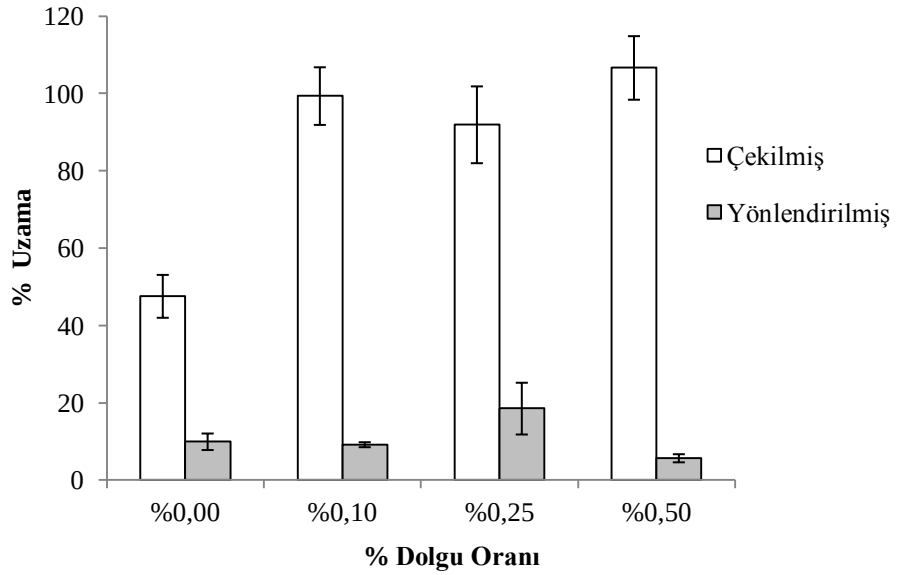
Şekil 5.31, 5.32 ve 5.33' de TBHDPB ile hazırlanan organokili içeren PET ve Ny6,6 nanokompozit liflerinin çekme testi sonucu elde edilen %-uzama grafikleri görülmektedir. Yönlendirme yapılırken lifler gerdirildiği ve zincirler birbirleri üzerinden kayarak yönlendikleri için çekme testinde yönlendirilmemiş liflere göre daha az uzama beklenmektedir.

Şekil 5.31'de PET matrisi ile hazırlanan nanokompozit liflerinin %-uzama grafiği görülmektedir. %-dolgu oranından bağımsız olarak yönlendirilmiş liflerin %-uzama değerleri çekilmiş liflerin %-uzama değerlerine kıyasla daha az uzadığı görülmektedir. Çekilmiş liflerin %-uzamalarının kil oranı arttıkça arttığı görülmektedir. Kil oranın artması ile uzama miktarının artması bir anlamda killerin lif çekilebilirliklerini de geliştirdiğinin göstergesidir.



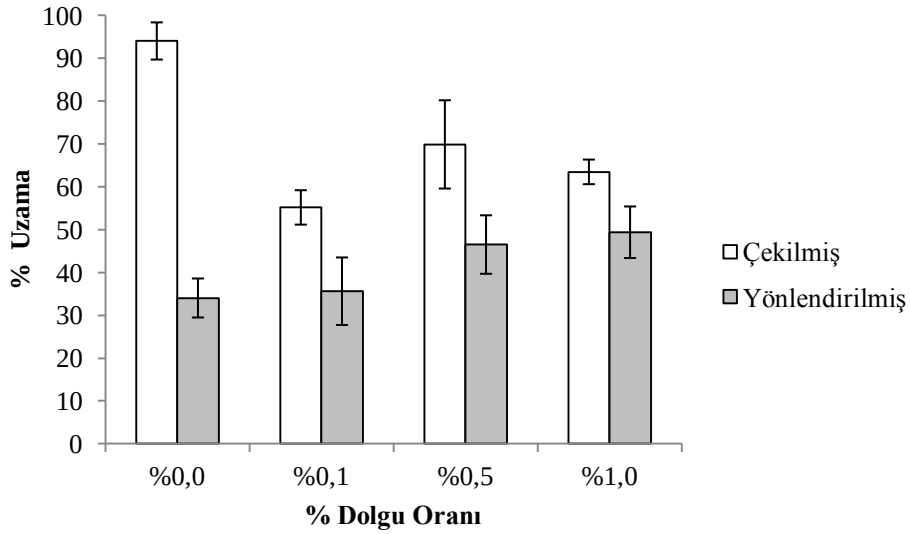
Şekil 5.31: Organokil/ PET nanokompozit liflerinin %-uzama grafiği

Şekil 5.32' de çamur prosesi ile hazırlanan organokil/ PET nanokompozit lifinin %-uzama grafiği görülmektedir. Bu grafikte de yönlendirilmiş liflerin %-uzama değerlerinin azaldığı görülmektedir. Fakat tüm yönlendirilmiş liflerin %-uzamaları karşılaştırıldığında çamur yöntemi ile hazırlanan liflerin daha az uzadığı görülmektedir. Bu yöntemle hazırlanan nanokompozit çekilmiş liflerin de kil oranı arttıkça %-uzamanın arttığı görülmektedir.



Şekil 5.32: Çamur prosesi ile hazırlanan organokil/ PET nanokompozit liflerinin %-uzama grafiği

Şekil 5.33' te Ny6,6 matrisi ile hazırlanan nanokompozit liflerin %-uzama grafiği görülmektedir. % dolgu oranlarından bağımsız olarak tüm yönlendirilmiş liflerin %-uzamaları beklenildiği gibi azalmıştır. PET matrisinde karşılaşılan durumun aksine Ny6,6 çekilmiş liflerin kil miktarı ile %-uzamalarında artış gözlenmemektedir.



Şekil 5.33: Organokil/ Ny6,6 nanokompozit liflerinin %-uzama grafiği

5.3.4. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) spektroskopisi ile %-kristalinite belirlenmesi

FTIR analizi ile kristalinitenin hesaplanmasında kristalin ve amorf bölgelerdeki zincirlerin IR absorbanslarının farklılıklarından faydalanılır. Her bir nanokompozit lif için elde edilen FTIR spektrumlarından ilgili absorbans şiddetleri okunmuş ve bağıntı (5.2) ve (5.3)'dan kristaliniteler hesaplanmıştır.

PET matrisi için kristalinite hesaplamalarında en çok kullanılan absorbsiyon bandları glikol birimlerindeki -CH_2-' nin absorbsiyon bandlarıdır. 1340 cm^{-1} bandı kristalin bölgedeki -CH_2'yi, 1370 cm^{-1} bandı ise amorf bölgedeki -CH_2'yi temsil etmektedir [41]. Kristalinite hesaplamaları için (5.2) numaralı bağıntıdan yararlanılmıştır.

$$\%Xc = \frac{A_{1340}}{A_{1340} + 6{,}6 * A_{1370}} * 100 \qquad (5.2)$$

Burada;
$\%X_c$: %-Kristalinite
A_{1340}: 1340 cm^{-1} bandındaki absorbans şiddeti
A_{1370}: 1370 cm^{-1} bandındaki absorbans şiddeti
6,6: molar absorpsiyon katsayıları oranı ($\varepsilon_{kr}/\varepsilon_{am}$)
ε_{kr} : kristal bölgenin molar absorplama katsayısı
ε_{am} : amorf bölgenin molar absorplama katsayısıdır.

Tablo 5.13' te PET nanokompozit liflerinin kristalinite değerleri görülmektedir. Çekilmiş lifler kendi içlerinde kıyaslandığında kil eklenmesi ile kristalinite değerlerinde düşme görülmektedir. Özellikle çamur prosesi ile hazırlanan çekilmiş nanokompozit liflerin kristalinite değerleri saf PET' e göre oldukça düşmüştür. Yönlendirilmiş lifler kendi içlerinde kıyaslandığında dikkati çeken çamur prosesi ile hazırlanan yönlendirilmiş liflerin kristalinite değerleridir. Saf PET'e göre %17 artış görülmüştür. Yönlendirilmiş liflerle çekilmiş lifler kıyaslandığında ise en az 2 kat artış gözlenmektedir. Fakat çamur yöntemi ile hazırlanan yönlendirilmiş liflerin kristalinite değerlerinde ise 4 kat artış görülmektedir.

Tablo 5.14: Organokil/ PET nanokompozit liflerinin %-kristalinite değerleri

	%-kristalinite		
	% Dolgu oranı	**Çekilmiş lif**	**Yönlendirilmiş lif**
Saf-PET	0,00	15,65	34,69
Organokil-PET	0,10	14,39	28,16
	0,50	12,57	25,57
	1,00	11,63	28,91
Terpen/Organokil-PET	0,10	11,68	41,96
	0,25	11,18	48,48
	0,50	11,71	52,08

Ny6,6 matrisi için kristalinite hesaplamalarında en çok kullanılan amid gerilme bantlarıdır. 922 cm^{-1} bandı amid grubunun amorf bölgesini, 936 cm^{-1} bandı ise amid grubunun kristal bölgesine ait absorbansları temsil etmektedir [42]. Kristalinite hesaplaması için (10) nolu bağıntıdan yararlanılmıştır:

$$\%Xc = \frac{A_{936}}{A_{936} + 4{,}5 * A_{922}} * 100 \qquad (5.3)$$

Burada;

$\%X_c$: %-Kristalinite

A_{936}: 936 cm^{-1} bandındaki absorbans şiddeti

A_{922}: 922 cm^{-1} bandındaki absorbans siddeti

4,5: molar absorpsiyon katsayıları oranı ($\varepsilon_{kr}/\varepsilon_{am}$) dır.

Tablo 5.15' de Ny6,6 matrisli nanokompozit liflerin hesaplanan kristalinite değerleri görülmektedir. Çekilmiş ve yönlendirilmiş lifler kendi içlerinde kıyaslandığında organokil içeriği artıkça %-kristalinite değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemektedir. Fakat yönlendirilmiş liflerle çekilmiş lifler birbirleriyle kıyaslandığında 1,5 kat artış görülmektedir. Liflere gerdirme işlemi uygulanırken (camsı sıcaklığından yüksek bir sıcaklıkta) amorf bölgedeki polimer zincirleri birbirlerine yakınlaşarak daha düzenli yapıya sahip olurlar. Bu sebeple kristaliniteleri artmaktadır.

Tablo 5.15: Organokil-Ny6,6 nanokompozit liflerinin %-kristalinite değerleri

	%-kristalinite		
	% Dolgu oranı	**Çekilmiş lif**	**Yönlendirilmiş lif**
Saf Ny6,6	0,0	18,77	32,88
Organokil-Ny6,6	0,1	19,02	31,89
	0,5	20,13	32,78
	1,0	19,09	30,32

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, PET ve Ny6,6 kullanılarak üretilen endüstriyel liflerin mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının organokil esaslı nanoparçacıklar ile geliştirilmesi ve böylece saf sentetik liflere göre daha yüksek performanslı lifler üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışma iki aşamalı olarak planlanmıştır. İlk aşamada fosfonyum tuzları kullanılarak 3 farklı organokil sentezlenmiş, bazal boşluk ve ısıl kararlılık bakımından en iyi özellikleri sergileyen tür ile ikinci aşamaya geçilmiştir. İkinci aşamada eriyik harmanlama tekniği ile nanokompozitler hazırlanmış, lif haline getirilmiş ve mekanik, ısıl, morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan organokiller laboratuvarda NaMMT'nin fosfonyum tuzları ile modifikasyonu ile başarıyla üretilmiştir. Kullanılan 3 farklı tür fosfonyum tuzu (tributilhegzadesilfosfonyumbromür, etiltrifenilfosfonyumbromür ve 4-karboksibutiltrifenilfosfonyumbromür) içinde en yüksek bazal boşluk ve ısıl kararlılık tribütilhegzadesilfosfonyumbromür (TBHDFB) kullanıldığında elde edilmiştir. Sentezlenen organokillerin, ticari olarak temin edilen alkilamonyum esaslı killere kıyasla gerek bazal boşluk gerekse de ısıl kararlılık bakımından üstün oldukları görülmüştür. Özellikle ısıl kararlılık PET ve Ny6,6 gibi işleme sıcaklığı nispeten yüksek olan matrisler için büyük önem arz etmektedir.

Eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanan PET ve Ny6,6 esaslı organokil nanokompozitlerinde yarı açılmış (intercalated) nano-yapılar elde edilmiştir. Organokiller kalınlığı 10-20 nm, boyu 200-300 nm olan taktoitler halinde matrisler içerisinde dağılmışlardır. Kil dağılımının iyileştirilmesi için uygulanan ultrasonik titreşimler yardımıyla killerin bir sıvı içerisinde dağıtıldığı "çamur (slurry) yöntemi", kil tabakalarının tamamen delaminasyonuna (exfoliation) sebep olmasa da tabaka aralığının daha da açılmasına sebep olmuştur. Ayrıca TEM analizlerinde çamur yöntemi ile hazırlanan nanokompozitlerde kısmen delamine olmuş organokillere

rastlanmıştır. Çamur yönteminde kullanılan, killerin içerisinde dağıtıldığı sıvının kaynama noktasının önemi büyüktür. Kil dağılımı iyi olsa da kaynama noktası düşük sıvıların kullanımı, eriyik harmanlama sırasında polimer zincirlerinin kil tabaka aralığına giremeden killerin kapanmasına sebep olmaktadır. Bu yöntemde en önemli nokta dağıtıcı sıvının seçimidir. Seçilen sıvının polimer matrisle etkileşime girmemesi yada matrisin degradasyonuna sebebiyet vermemesi gerekmektedir. Bu çalışmada en iyi özelliklerin elde edildiği dağıtıcı sıvı terpen esaslı bir sıvıdır. Terpenler karbon sayıları 10-15 seviyelerinde olan, bitkisel kaynaklardan elde edilen alkol veya aldehit esaslı organik bileşiklerdir. Çok fazla polar olmadıklarından özellikle apolar yapıdaki sürfaktanlar ile modifiye edilmiş killerin dispersiyonunda kullanılabilirler. Kaynama noktaları nispeten yüksektir, bu sebeple yüksek işleme sıcaklığına sahip polimer matrislere ilave edildiklerinde polimerin, organokillerin tabakaları arasına difüzlenmesine zaman sağlayabilirler. Literatürde özellikle suyun dağıtıcı sıvı olarak kullanıldığı çamur (slurry) esaslı çalışmalar rapor edilmiştir. Ancak terpenlerin bu amaçla kullanıldığı herhangi bir çalışma literatürde yoktur. Bu bakımdan tez çalışmasının özgün yönlerinden bir tanesi budur.

Kullanılan organokil türü, elde edilen nanokompozitin ısıl kararlığı bakımından son derece önemli olduğu görülmüştür. Fosfonyum tuzları kullanılarak hazırlanan organokillerin kullanıldığı nanokompozitlerin ısıl kararlılığı alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş organokillere kıyasla yüksektir. Bu da organokil kaynaklı bozunma reaksiyonlarının lif çekme işlemi gibi ikincil ısıl süreçlerde oluşmasını ve istenmeyen moleküler ağırlık azalmalarını önleyebilecek bir katkıdır.

%0,1 ila %1 organokil içeren nanokompozitlerin lif haline getirilmeleri sırasında iki aşamalı (çekme ve yönlendirme) bir süreç izlendiğinden hem çekme hem de yönlendirme aşamalarının mekanik, ısıl ve morfolojik özellikler üzerine etkileri ayrı ayrı ele alınabilmiştir. Mekanik ve ısıl özellikler yönlendirmenin hedeflenen özellikleri elde etmek adına en önemli aşama olduğu sonucunu göstermiştir. Yönlendirme yapıldığında PET esaslı nanokompozitlerde elastik modül değerinde 8 katı aşan artışlar elde edilmiştir. Yine yönlendirme ile liflerin uzama miktarları da kayda değer oranda azalmaktadır. Ayrıca yönlendirme ile %-kristalinite değerlerinde de ciddi artışlar gözlenmiştir. DSC analizleri, organokillerin kristallenme sürecinde çekirdeklenme ajanı rolü üstlendiğini göstermektedir.

Çamur yönteminin kullanıldığı nanokompozitler, mekanik özellikler bakımından doğrudan eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanan nanokompozitlere göre üstündür. PET esaslı nanokompozit liflerde, çamur yöntemi uygulandığında %0,1 oranında kil yüklemesi yapıldığında, doğrudan eriyik harmanlamaya kıyasla elastik modülde %40'a varan bir artış elde edilebilmiştir. Literatürde çamur yönteminin kullanıldığı nanokompozit lif konulu bir yayına rastlanmamıştır. Bu sebeple bu çalışmanın bir diğer özgün yönüdür.

Çalışma sonucu özellikle PET matrisi kullanıldığı durumlarda endüstriyel açıdan ümit vaad edici sonuçlar elde edilmiştir. En iyi mekanik özellikler %0,5 oranında TBHDPB ile modifiye edilmiş organokil içeren, çamur yöntemi ile hazırlanmış ve 10 faktör yönlendirilmiş lifta elde edilmiştir.

Bu tez çalışması 2 yıl gibi bir sürede, yaklaşık 100 bin ABD doları bütçeyle tamamlanmıştır. Endüstriyel açıdan gereksinim duyulan yüksek peformanslı lifleri elde edebilmek amacıyla monomerlerden başlayarak yeni polimerlerin sentezlenmesinin hem süre hem de maliyet bakımından zorlu bir AR-GE sürecidir. Poliamidler ve polyesterleri bir takım güçlendirici malzemelerle takviye ederek kompozit lif üretiminin görece kısa süreli ve az maliyetli bir AR-GE süreci olması açısından yapılan tez çalışması önem teşkil etmektedir.

Bu çalışma, tamamen laboratuvar ölçekli bir ARGE çalışmasıdır. Elde edilen bulgular hem akademik hem de endüstriyel açıdan ümit vaad edicidir. Özellikle %0,1 - %1 yükleme oranları kullanılarak mekanik özlliklerin iyileştirildiğinin gösterilmesi açısından önemlidir. Bu aşamada elde edilen bulguların endüstriyelleşebilmesi için mutlaka pilot ölçekli denemelerin yapılması gerekmekte, laboratuvar denemeleri sırasında karşılaşılmayan, ancak endüstriyel ölçekte karşılaşılabilecek sorunların belirlenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Aytaç A., "Naylon 6,6/poliester melez kordların tasarımı ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, 17-25, (2007).

[2] Houphouet-Boigny C., Plummer C.,J.,G., Wakeman M.,D., Manson J.,A.,E., ***Polym Eng Sci,*** 47, 1122–32, (2001).

[3] Litchfield D.,W., "The manufacture and mechanical properties of PET fibers filled with organically modified MMT", ***Virginia Tech***; (2008).

[4] Saçak, M., "Polimer Teknolojisi", Gazi Kitapevi, 100-110, (2005).

[5] Kamena K., "Functional Fillers for Plastics", Xanthos, M., ***Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA,*** 163-170, (2005).

[6] Yılmazbahyah A., "Maleik anhidritle graftlanmış oligomerlerin ve *İ*-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 16-26, Ankara, (2006).

[7] Pavlidou S., Papaspyrides C.,D., "A review on polymer–layered silicate nanocomposites", ***Progress in Polymer Science***, 33, 1119–1198, (2008).

[8] Koo J.,H., "Polymer Nanocomposites - Processing, Characterization, and Applications", ***McGraw-Hill,*** 10-19,79-86, (2006).

[9] Paiva L.,B., Morales A.,R.,, Díaz F.,R.,V., "Organoclays- Properties, preparation and applications", ***Applied Clay Science***, 42, 8–24, (2008).

[10] Durmuş A., "Poliolefin nanokompozitlerin Hazırlanması", Doktora tezi, ***İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** 11-17, İstanbul, (2006).

[11] Mark, H., F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", ***John Wiley & Sons,Inc.,*** 497-508, (2004).

[12] Karslı Yılmaz N.,G., "Karbon lif takviyeli termoplastik karmaların üretimi ve özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek lisans tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 8-12, Kocaeli, (2010).

[13] Arslan T., "X-ışınları kullanım alanları", Gazi Üniversitesi Fizik Eğitim Anabilim Dalı, 10-12, Ankara, (2010).

[14] Cheremisinoff N.,P., "Chemistry - Polymer characterization - Laboratory techniques and analysis", ***Noyes Publications***, 17-24, (1996).

[15] Kemaloğlu Ş., "Termal ara yüzey malzemesi olarak kullanılabilecek polimer/bor nitrür mikro ve nano kompozitlerinin üretim teknolojilerinin araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** 11-15, Kocaeli, (2009).

[16] Rabek J.,F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", ***John Wiley & Sons Ltd***, 474-490, (1980).

[17] FTIR spektroskobisi, "http://www.deltamedarge.com.tr/cfiles/file/FTIR_Spektroskopisi.pdf"**(Ziyaret Tarihi: 01 Kasım 2011)**

[18] Han B.,Ji G., Wu S.,Shen J., "Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites", ***European Polymer Journal***, 39, 1641–1646, (2003).

[19] Tarameshlou M., Jafari S.,H., Khonakdar H.,A., Farmahini-Farahani M., Ahmadian S., "Synthesis of Exfoliated Polyamide 6,6/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Interfacial Polymerization", ***Polymer Composıtes***, 733-738, (2007).

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

[21] Wang Y., Gao J., Ma Y., Agarwal U.,S., "Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites", ***Composites: Part B,*** 37, 399–407,(2006).

[22] 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).

[23] Litchfield D.,W., Baird D.,G, Rim P.,B., Chen C., "Improved mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers", ***Polym. Eng. Sci.,*** 50, 2205-2215, (2010).

[24] Mert M., Yilmazer U., "Processing and Properties of Modified Polyamide 66-Organoclay Nanocomposites", ***Journal of Applied Polymer Science***, Vol. 108, 3890–3900, (2008)

[25] Mun M.,K., , Kim J.,C., , Chang J.,H., "Preparation of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers incorporating a thermally stable organoclay", ***Polymer Bulletin***, 57, 797–804 (2006).

[26] Chang J.,H., Kim S.,J., Joo Y.,L., Im S., "Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers", ***Polymer***, 45, 919–926, (2004).

[27] Calcagno C.,I.,W., Mariani C.,M.,Teixeira S.,R.,Mauler R.,S., "The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites", ***Polymer,*** 48, 966- 974, (2007).

[28] Yu Z.,Z.,Yan C.,Yang M.,Mai Y.,W., "Mechanical and dynamic mechanical properties of nylon 66/montmorillonite nanocomposites fabricated by melt compounding", ***Polym Int***, 53, 1093–1098 (2004).

[29] Qin H., Su Q., Zhang S., Zhao B., Yang M., "Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites", ***Polymer,*** 44, 7533–7538, (2003).

[30] Saçak M., "Polimer Kimyas", Gazi Kitapevi, 2. Baskı, 215-229,(2004).

[31] Costache M.,C., Heidecker M.,J.,Manias E., Wilkie C.,A., "Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants", ***Polym. Adv. Technol***., 17, 764–771 (2006).

[32] Ma J., Zhang S., QI Z., Li G., Hu Y., "Crystallization behaviors of polypropylene/montmorillonite nanocomposites", ***Journal Applied Polmer Science***, 83, 1978-1985, (2002).

[33] Paul D.,R., Chavarria F., "Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 6,6", ***Polymer***, 45, 25, 8501-8515, (2004).

[34] Mohanty S., Nayak S.,K., "Mechanical, Thermal and Viscoelastic Behavior of Nylon 6/Clay Nanocomposites with Cotreated Montmorillonites", ***Polymer-Plastics Technology and Engineering***, 46, 367-376, (2007).

[35] Gonza´lez I., Eguiaza´bal J.,I., Naza´bal J.,"Exfoliated PA6,6 nanocomposites by modification with PA6", Polymer, 46, 2978–2985, (2005).

[36] Han B.,Ji G., Wu S.,,Shen J., "Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites", ***European Polymer Journal,*** 39, 1641–1646 (2003).

[37] Kim K.,J., Lee J.,S., Prabu A.,A., Kim T.,H., "Preparation and Characterization of Nylon 6/Organoclay Nanocomposite Filament Fibers", ***Polymer Composites***, 30,3, 265-273, (2009).

[38] Küçükaltun E., "Polietilen terefitalat'ın hidrolize dayanımının arttırılması", Yüksek lisans tezi, ***Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 3-4, Adana, (2009).

[39] Yılmazer D., Kanık M., "Poliamid liflerinde meydana gelen kimyasal hasarın tespitinde kullanılan test yöntemlerinin incelenmesi", ***Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,*** 14, 2, (2009).

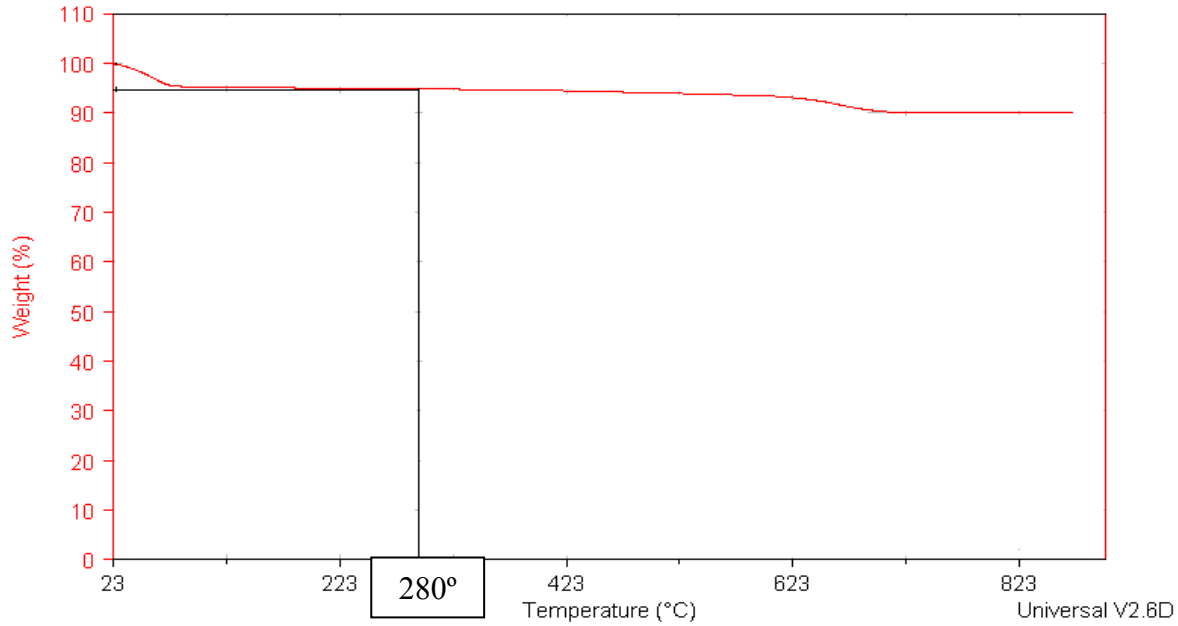
[40] Salem D.,R., 'Structure formation in polymeric fibers', ***Hanser***,119-170, (2001).

[41] Qian R., Shen D., Sun F., "The effects of physical ageing on conformational changes of poly(ethylene terephthalate) in the glass transition region", ***Macromol. Chem. Phys***.,197,1485-1493 (1996).

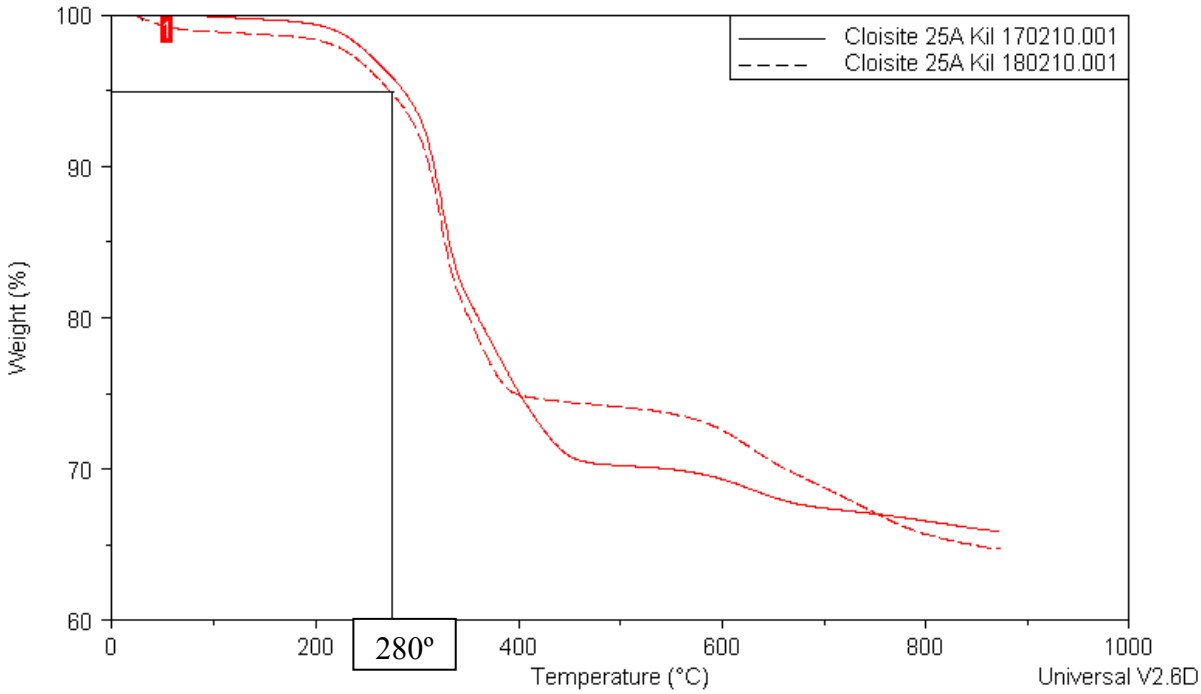
[42] Elzein T., Brogly M., Schultz J., "Crystallinity measurements of polyamides absorbed as thin films", ***Polymers***,43, 4811-4822 (2002).

EKLER

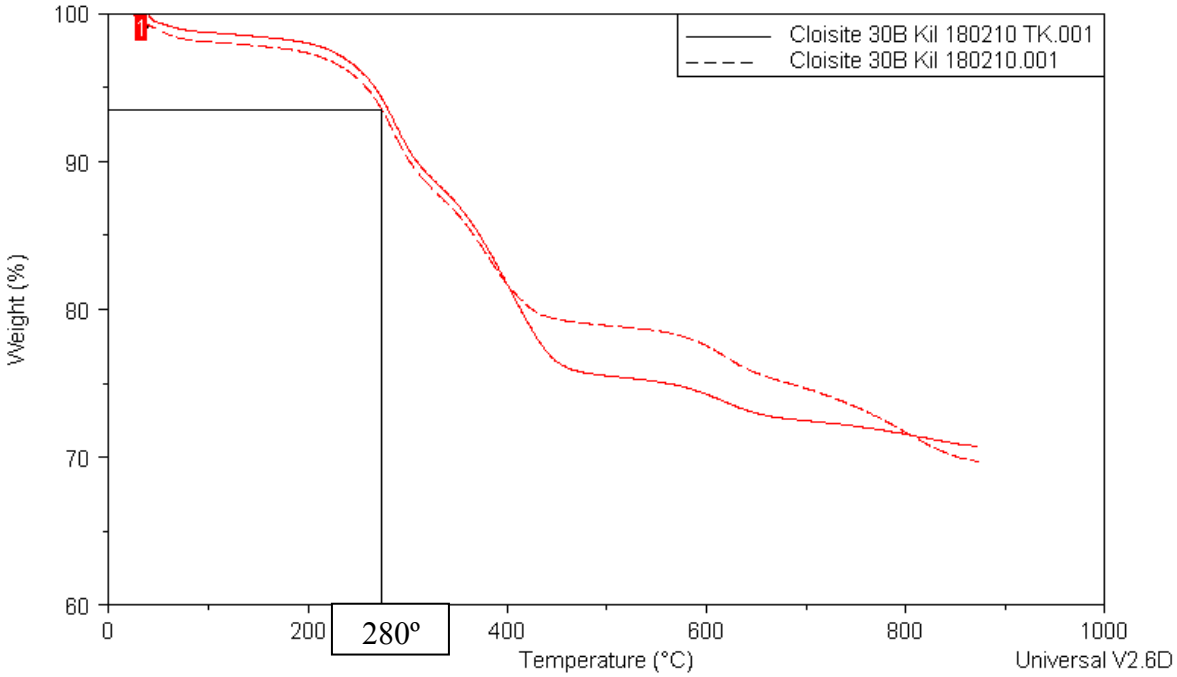
Ek-1. Killerin TGA grafikleri



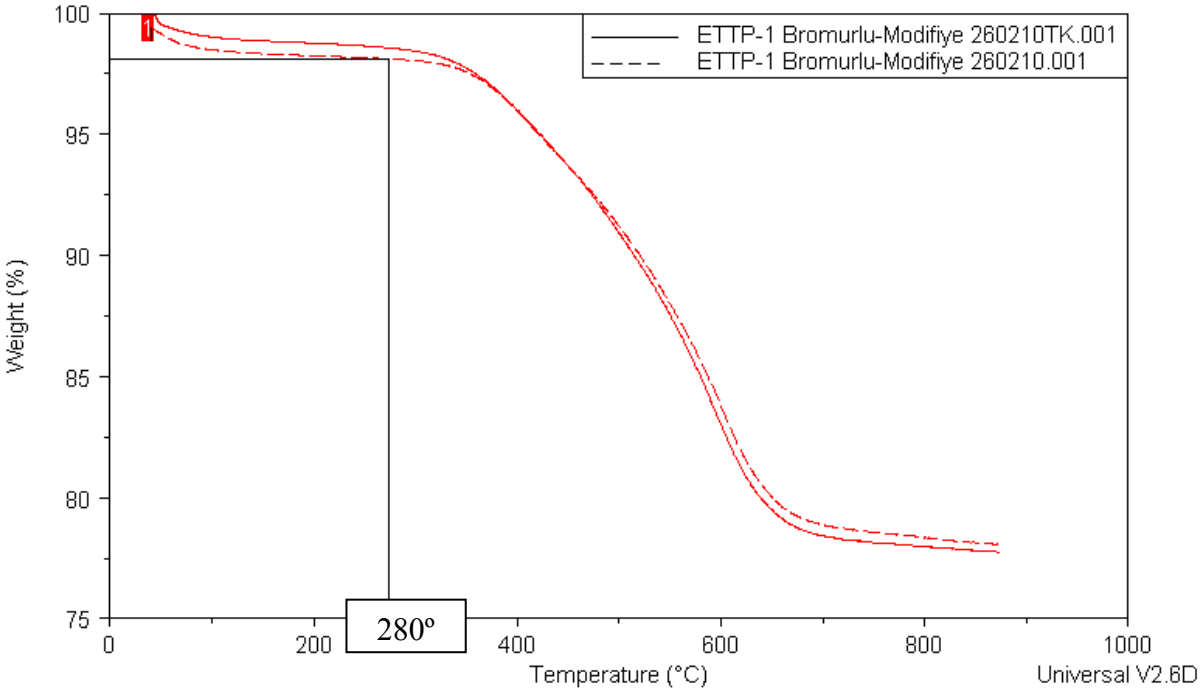
Şekil Ek 1a: Cloisite NaMMT kilinin TGA grafiği



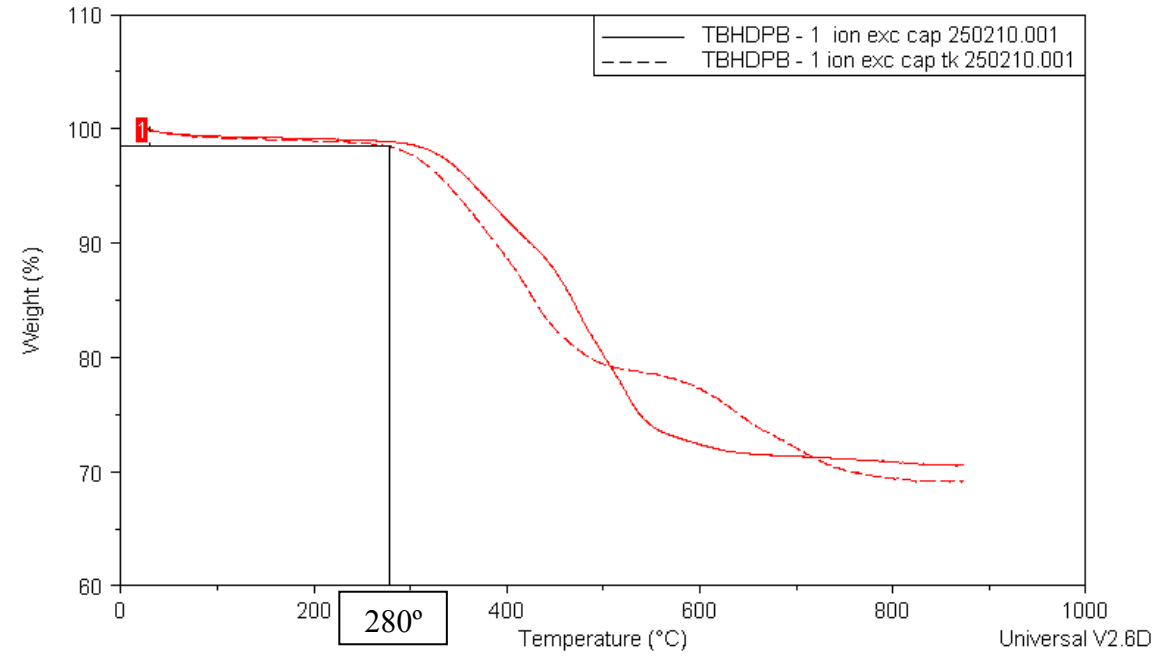
Şekil Ek 1b: Cloisite 25A'nın TGA grafiği



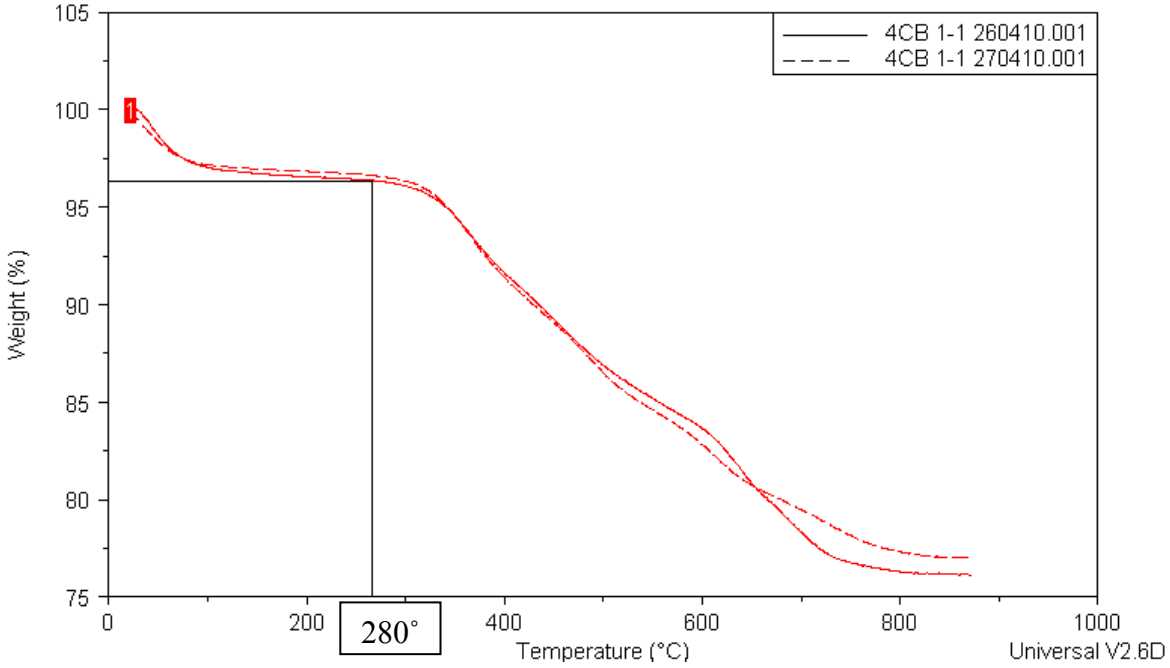
Şekil Ek 1c: Cloisite 30B'nin TGA grafiği



Şekil Ek 1d: ETPP ile modifiye edilmiş killerin TGA grafiği

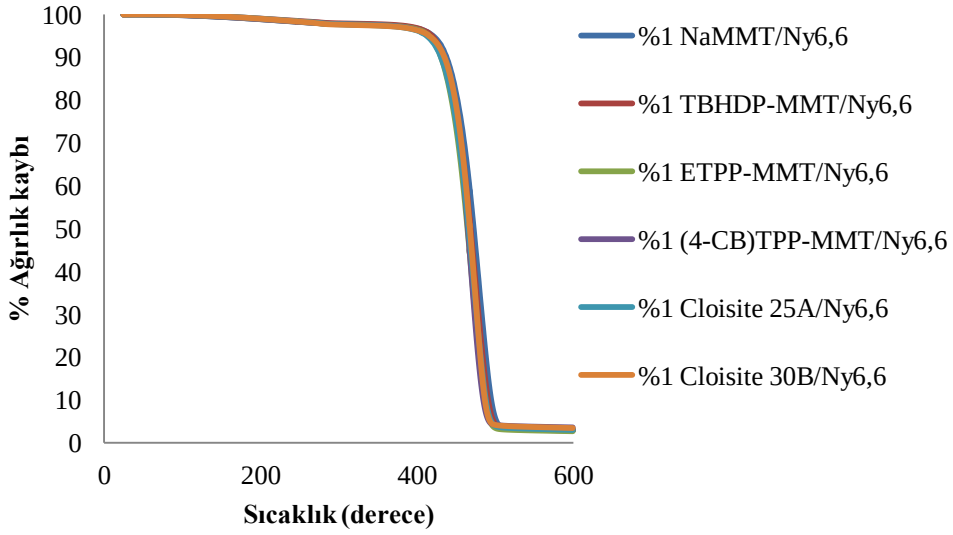


Şekil Ek 1e: TBHDPB ile modifiye edilmiş killerin TGA grafiği

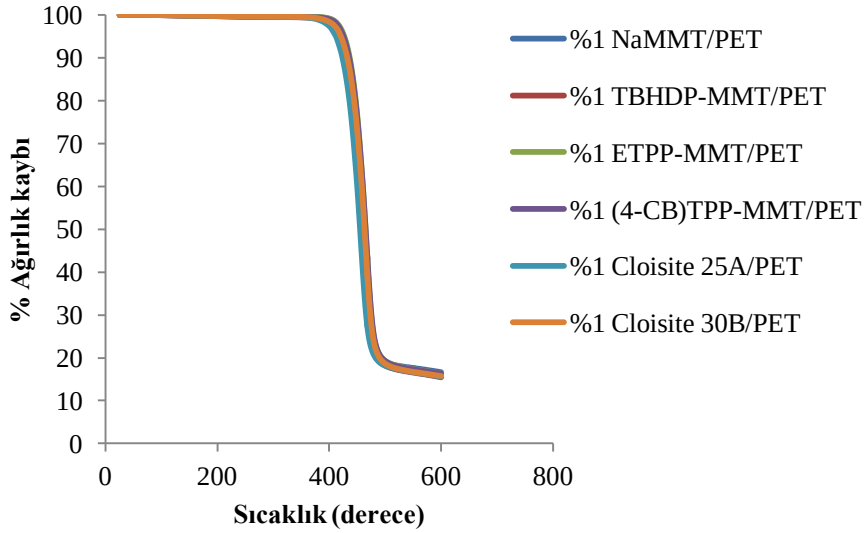


Şekil Ek 1f: (4-CB)TPPB ile modifiye edilmiş killerin TGA grafiği

Ek-2. PET ve Ny6,6 nanokompozitlerinin TGA grafikleri

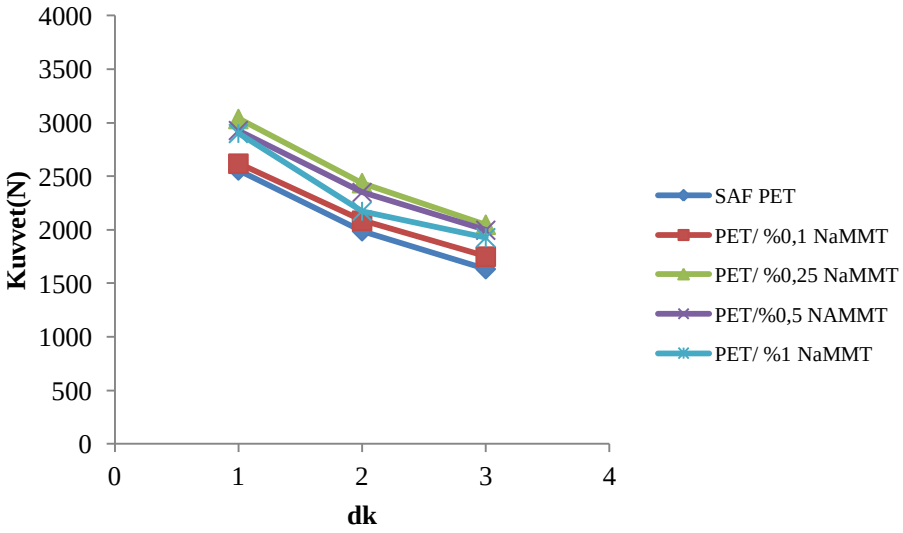


Şekil Ek 2a: Ny6,6 ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafiği

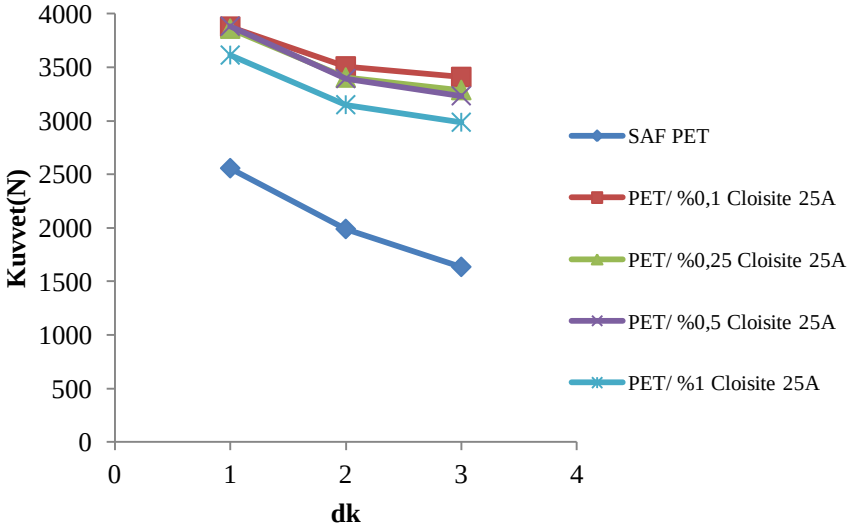


Şekil Ek 2b:. PET ile hazırlanan nanokompozitlerin TGA grafiği

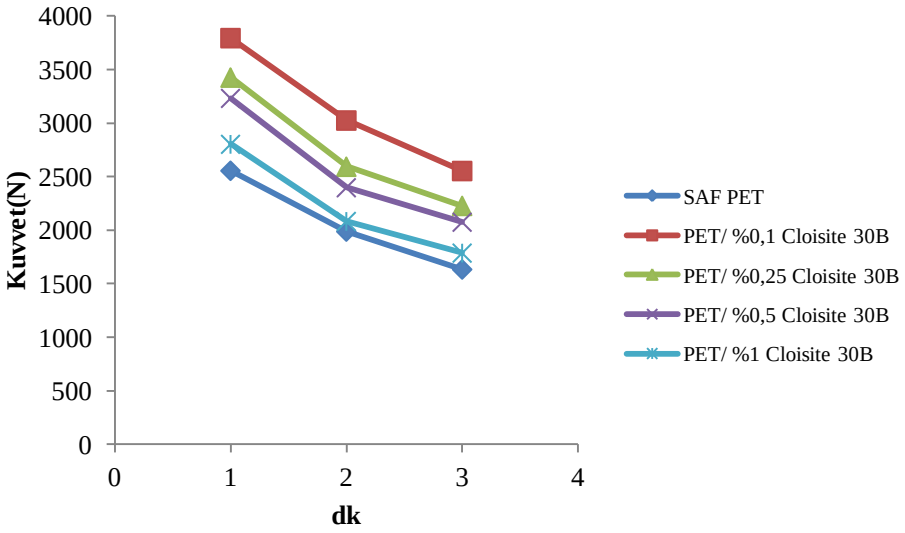
Ek-3. PET ve Ny6,6 nanokompozitlerinin düşey kuvvet grafikleri



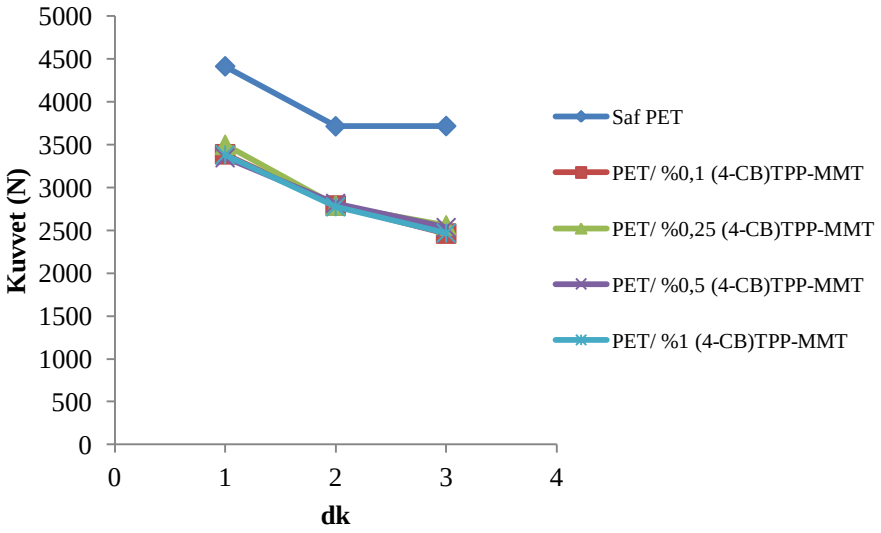
Şekil Ek 3a. PET-NaMMT nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



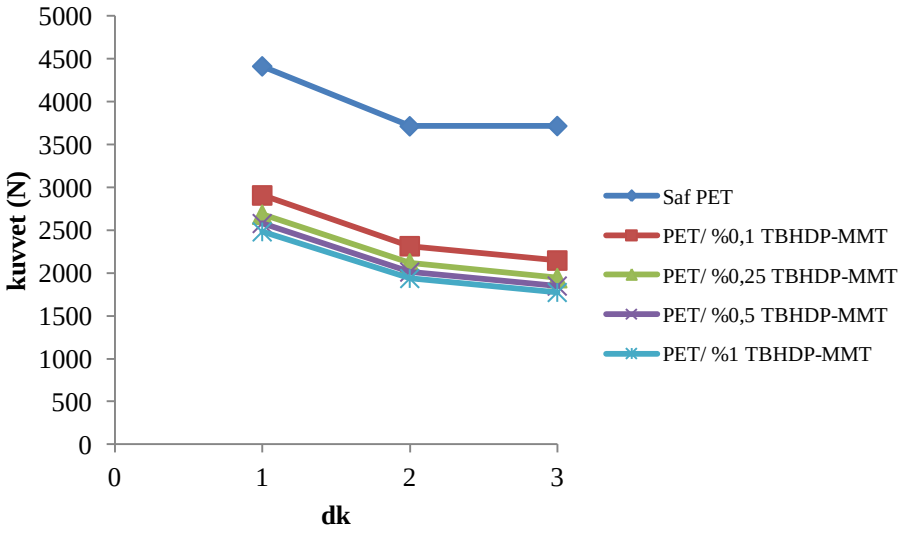
Şekil Ek 3b. PET- 25A nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



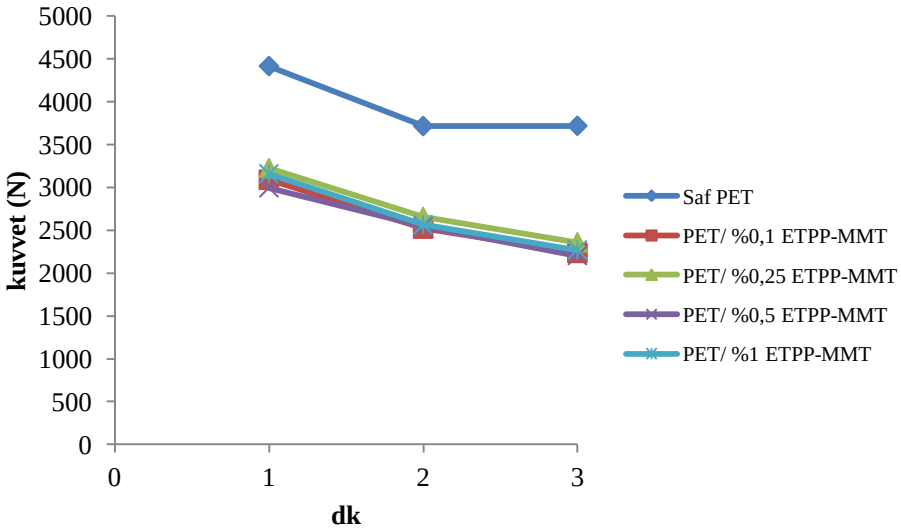
Şekil Ek 3c. PET-30B nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



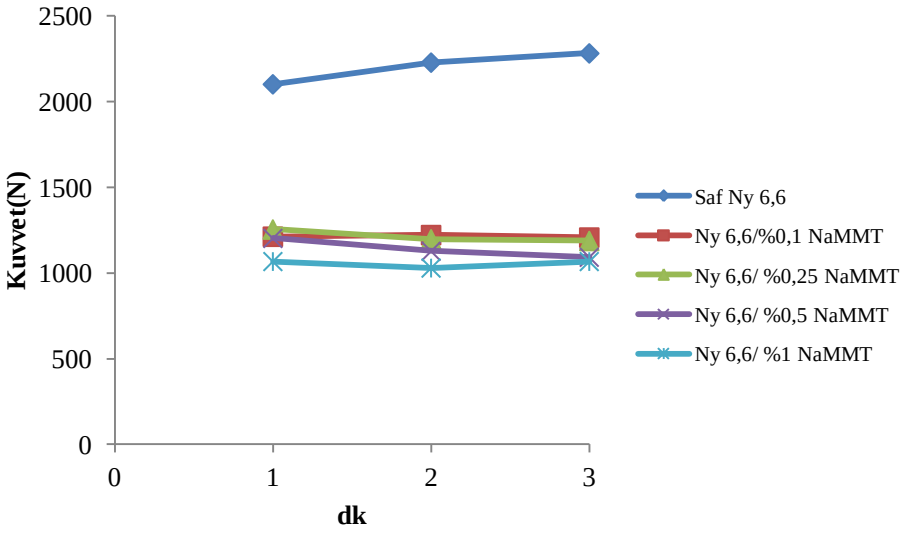
Şekil Ek 3d. PET- (4-CB)TPPB nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



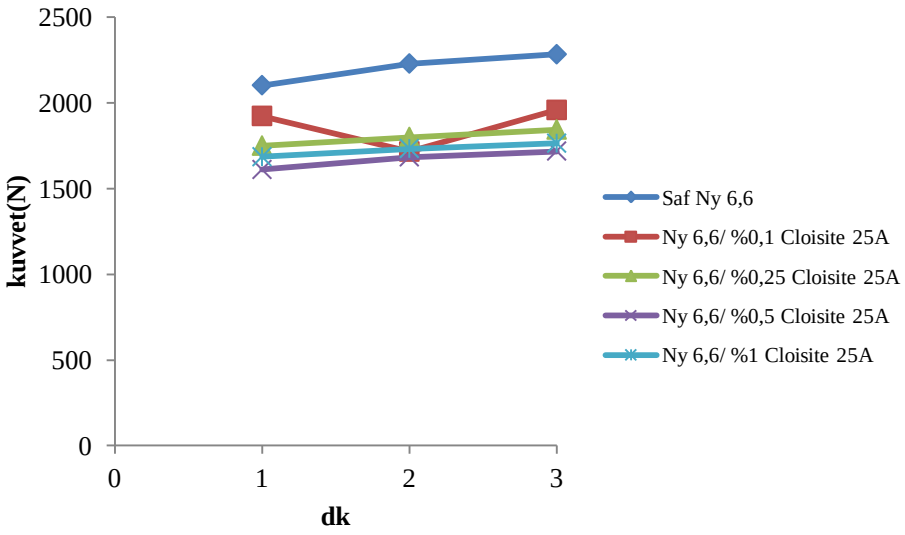
Şekil Ek 3e. PET- TBHDPB nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



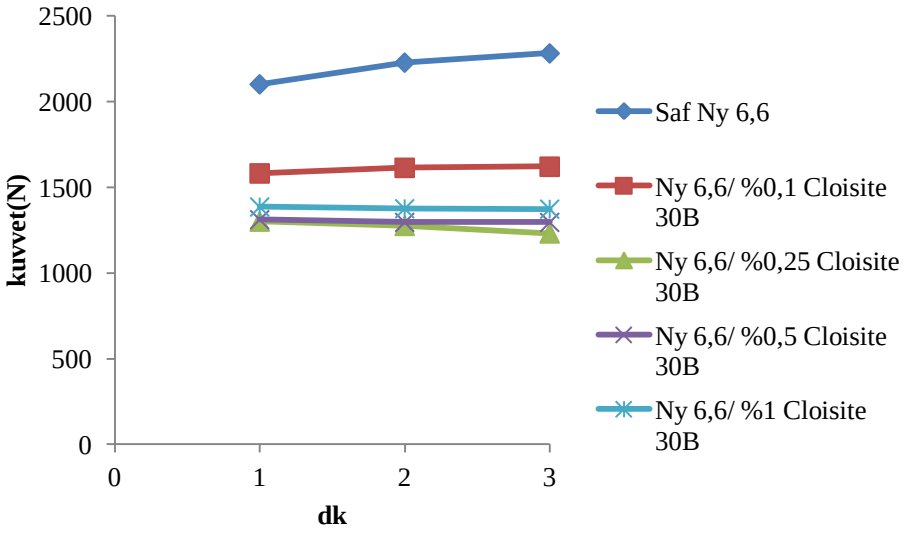
Şekil Ek 3f. PET- ETPPB nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



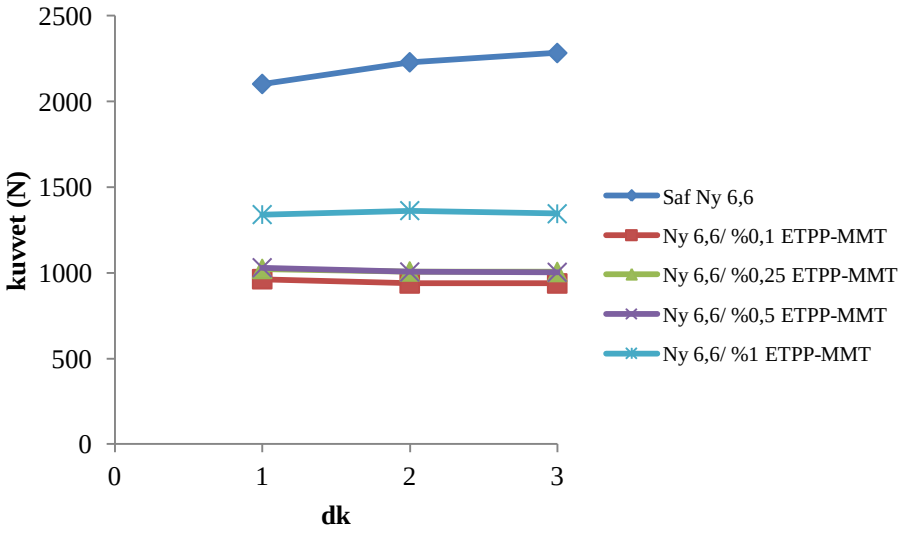
Şekil Ek 3g. Ny6,6- NaMMT nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



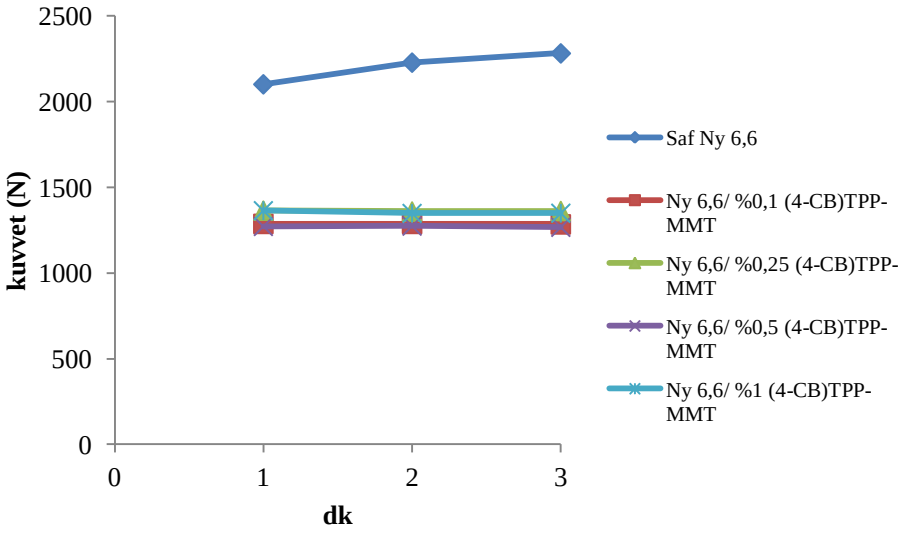
Şekil Ek 3h. Ny6,6- 25A nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



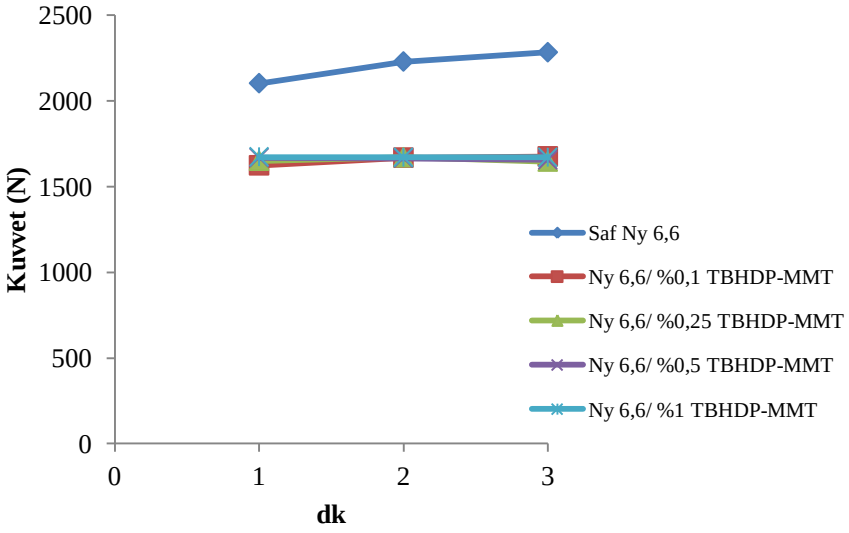
Şekil Ek 3ı. Ny6,6- 30B nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



Şekil Ek 3i. Ny6,6- ETPPB nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



Şekil Ek 3j. Ny6,6- (4-CB)TPPB nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği



Şekil Ek 3k. Ny6,6- TBHDPB nanokompozitinin düşey kuvvet grafiği

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 (ISI)***, Doi: 10.1002/app.33802.

Projeler

"Lastik takviye malzemesi olarak kullanılan endüstriyel liflerin mekanik özelliklerinin ve boyutsal kararlılıklarının farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip nanoparçacıklar ile geliştirilmesi" SANTEZ, Proje No: 00420.STZ.2009-2, Özkoç G., (Danışman), Gürdağ S., Şirin H.,Turan D., (2009-2011).

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 2010 Istanbul Regional Meeting***, İstanbul, (2010).

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

ÖZGEÇMİŞ

Dilek Turan 1985 yılında Samsun'da doğdu. Lise öğretimini Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2011 yılından itibaren World Medicine İlaçları San. Ve Tic. Şti' de Kalite Kontrol Uzman Yardımcısı olarak görev yapmaktadır.