

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**POLİ (ETİLEN TEREFİTALAT) (PET) ERİYİKLERİNE
ÇEŞİTLİ ORGANİK VE İNORGANİK ADİTİFLERİN
İLAVE EDİLEREK BOYANMA ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Servet GÜNEŞ**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. İlhan ÖZEN**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2013
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**POLİ (ETİLEN TEREFİTALAT) (PET) ERİYİKLERİNE
ÇEŞİTLİ ORGANİK VE İNORGANİK ADİTİFLERİN
İLAVE EDİLEREK BOYANMA ÖZELLİKLERİNİN
İYİLEŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Servet GÜNEŞ**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. İlhan ÖZEN**

**Ocak 2013
KAYSERİ**

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Servet Güneş


İmza:



Poli (Etilen Tereftalat) (PET) Eriyiklerine Çeşitli Organik Ve İnorganik Aditiflerin İlave Edilerek Boyanma Özelliklerinin İyileştirilmesi adlı Yüksek Lisans Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Servet Güneş



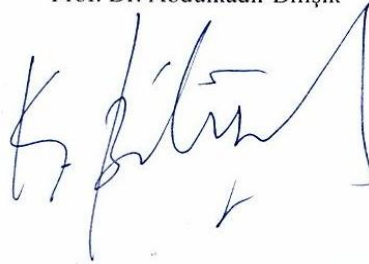
Danışman

Yrd. Doç. Dr. İlhan Özen



Tekstil Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Abdülkadir Bilişik



Yrd. Doç. Dr. İlhan ÖZEN danışmanlığında Servet GÜNEŞ tarafından hazırlanan “Poli (Etilen Tereftalat) (PET) Eriyiklerine Çeşitli Organik Ve İnorganik Aditiflerin İlave Edilerek Boyanma Özelliklerinin İyileştirilmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

18.02.2013

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Abdülkadir BİLİŞİK

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlhan ÖZEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. İbrahim BAHTİYARİ

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 19/02/2013...tarih ve 2013/08-26 sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

TEŐEKKÖR

Çalıőmamın her aőamasında büyük çaba harcayarak bilimsel katkı ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlhan ÖZEN'e, yüksek lisans eğitimim esnasında maddi ve manevi her konuda destek olan aileme ve eşime teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca FBY-10-3303 nolu projemize destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne de teşekkürlerimi sunarım.

**POLİ (ETİLEN TEREFİTALAT) (PET) ERİYİKLERİNE ÇEŞİTLİ ORGANİK
VE İNORGANİK ADİTİFLERİN İLAVE EDİLEREK BOYANMA
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Servet GÜNEŞ
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2013
Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlhan ÖZEN

ÖZET

Bu tez çalışmasında, eriyikten çekme yöntemi ile polietilen tereftalat (PET)/organokil nanokompozit iplikler elde edilmiş ve bu ipliklerin fiziksel ve boyanma özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, iki montmorillonit kil interkalasyon ajanları kullanılarak sentezlenmiş ve PET/organokil (85/15 w/w) masterbatch'leri hazırlanmıştır. Daha sonra, farklı miktarlarda (%0.5-5) organokil içeren nanokompozit filamentler elde edilmiş ve farklı konsantrasyonlarda (%0.5-1.5) iki dispers boya ile atmosferik (100°C keriersiz ve kerierli) ve yüksek sıcaklıktaki (122°C) boyama koşullarında boyanmıştır.

HT, kerierli ve keriersiz boyama yöntemleri ile boyanan numunelerin renk verimi ve renk farklarının ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca, her bir boyama koşulu altında modifiye edilmemiş PET standart olarak ele alınmış, diğer nanokompozit ipliklerle arasındaki ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* ve Δh° ve K/S değerleri bulunmuş ve elde edilen renk özellikleri ve renk verimleri yorumlanmıştır. HT, kerierli ve keriersiz boyama yöntemleri ile boyanan nanokompozit iplikler tenasite, % kopma uzaması ve % kaynama çekmesi açısından karşılaştırılmıştır.

Sonuçta, kil konsantrasyonunun artışı mekanik özellikleri azaltmıştır. Buna rağmen, PET/organokil nanokompozit filamentlerin boyanabilirliği iyileşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer, polietilen tereftalat (PET), kil, montmorillonit, nanokompozit

**IMPROVEMENT OF DYEING PROPERTIES OF POLY (ETHYLENE
TEREPHTHALATE) (PET) BY ADDITION OF VARIOUS ORGANIC AND
INORGANIC ADDITIVES**

Servet GÜNEŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, January 2013

Thesis Supervisor: Asst. Prof. Dr. İlhan ÖZEN

ABSTRACT

In this study, poly(ethylene terephthalate) (PET)/organoclay nanocomposite filaments are generated by melt-spinning method and their physical and dyeing properties are aimed to be investigated. In this scope, two montmorillonite types of clay were modified using an intercalating agent synthesized and PET/organoclay (85/15 w/w) master batches were prepared. Afterwards, nanocomposite filaments containing different amounts of organoclay (0.5-5 wt.%) were produced and dyed with two disperse dyes at atmospheric (100°C with/without carrier) and high temperature (122°C) dyeing conditions.

Measurements of color efficiency and color differences were conducted on the samples, dyed by the methods of atmospheric and high temperature dyeing conditions and the results were evaluated. Besides, neat PET as the standard, the values of ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* ve Δh° ve K/S were obtained by comparing the other nanocomposite filaments and the color properties and color strengths were interpreted. Moreover, tenacity, elongation at break and boiling shrinkage of the PET/organoclay nanocomposite filaments dyed at atmospheric and high temperature dyeing conditions were compared at the end of the dyeing tests.

Finally, increased clay concentration led to reduced mechanical properties. Nonetheless, PET/organoclay nanocomposite filaments showed enhanced dyeability.

Keywords: Polymer, poly(ethylene terephthalate) (PET), clay, montmorillonite, nanocomposite

İÇİNDEKİLER

POLİ (ETİLEN TEREFİTALAT) (PET) ERİYİKLERİNE ÇEŞİTLİ ORGANİK VE İNORGANİK ADİTİFLERİN İLAVE EDİLEREK BOYANMA ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
GİRİŞ	1

1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1 Polyester Lifleri	3
1.1.1 Polyester Liflerinin Elde Edilmesi.....	3
1.1.2 Polyester Liflerinin Genel Özellikleri.....	5
1.1.2.1 Polyester Liflerine Asitlerin Etkisi.....	6
1.1.2.2 Polyester Liflerine Bazların Etkisi.....	7
1.1.2.3 Polyester Liflerine Yükseltgen ve İndirgen Maddelerin Etkisi	7
1.1.2.4 Polyester Liflerine Organik Çözücülerin Etkisi.....	7
1.1.2.5 Polyester Liflerine Işığın Etkisi.....	7
1.2. Killer.....	8
1.2.1 Killerin Sınıflandırılması.....	8
1.2.2 Killerin Karakterizasyonu.....	10
1.2.2.1 Katyon Değişim Kapasitesi.....	10

1.2.2.2 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı ve Tabakalar Arası Mesafesi	11
1.3 Polimer/Kil Nanokompozitleri	13
1.3.1 Polimer/Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları	14
1.3.2 Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanışı.....	15
1.3.2.1 Organokil Hazırlanışı ve Özellikleri.....	17
1.3.2.2 Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri	17
1.3.2.2.1 Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi	17
1.3.2.2.2 Organokil/Monomer Sisteminin Polimerizasyonu ..	18
1.3.2.2.3 Eritme Yöntemi.....	19
1.4 Polyesterin Boyanması.....	20
1.4.1 Polyester Liflerinin Boyanması.....	20
1.4.1.1 Polyester Liflerinin Dispers Boyarmaddeler ile Boyanma Mekanizması.	22
1.4.1.1.1 Adsorpsiyon İzotermi	23
1.4.1.1.2 Dispers Boyarmaddelerin Difüzyonu	25
1.4.1.1.3 Dispers Boyarmaddelerin Polyester Üzerindeki Kinetiği.....	26
1.4.2 Polyesterin Boyanma Yöntemleri	27
1.4.2.1 Kerier Boyama Yöntemi	27
1.4.2.2 HT Boyama Yöntemi	30
1.4.2.3 Termosol Boyama Yöntemi	33

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal	35
2.1.1 Organokillerin Hazırlanması	35
2.1.2 PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Hazırlanması	36
2.1.3 PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Boyanması	37
2.1.3.1 Keriersiz Boyama Şartları.....	37
2.1.3.2 Kerierli Boyama Şartları.....	38
2.1.3.3 HT Boyama Şartları.....	39
2.2 Yöntem ve Testler	40

2.2.1 TGA Analizi	40
2.2.2 X-Işını Kırınım Analizi	40
2.2.3 SEM Analizi	40
2.2.4 Termal Analiz	41
2.2.5 IV Analizi	41
2.2.6 Mekanik Özellikler	41
2.2.8 Renk Kuvvetinin Ölçülmesi.....	41

3.BÖLÜM

BULGULAR

3.1 Termogravimetrik Analiz.....	43
3.2 Morfoloji	45
3.3 Termal Davranış	49
3.4 İçsel Viskozite	50
3.5 Fiziksel Özellikler	50
3.6 Boyanabilirlik	51

4.BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1 PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Morfolojik Özellikleri	64
4.2 PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Termal Davranış Özellikleri.....	65
4.3 PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Mekanik Özellikleri	66
4.3 PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Boyanma Özellikleri.....	67

KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ.....	74
EKLER.....	75

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Killerin sınıflandırılması.....	9
Tablo 3.1. Saf PET ve PET/organokil nanokompozit filamentlerin termal davranışları	50
Tablo 3.2. Saf PET ve PET/organokil nanokompozit filamentlerin fiziksel özellikleri .	51
Tablo 3.3. Saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları	52
Tablo 3.4. Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları	54
Tablo 3.5. Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları	56
Tablo 3.6. Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları	58
Tablo 3.7. Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Polyesterin genel formülü	3
Şekil 1.2. Başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve dimetiltereftalat kullanılan PET lifleri	4
Şekil 1.3. Başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve tereftalik asit kullanılan PET lifleri	5
Şekil 1.4. Montmorillonit tabakasının yapısı	9
Şekil 1.5. (a) Bir tane oktahedral hücre (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.....	11
Şekil 1.6. (a) Bir tane tetrahedral hücre (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.....	11
Şekil 1.7. Bragg Kırınımı	12
Şekil 1.8. Kalsiyum karbonat – montmorillonit karşılaştırması	13
Şekil 1.9. Nanokompozit sentezi.....	16
Şekil 1.10.Farklı tür yüzey aktif maddelerle tabakalar arası uzaklık değerinin arttırılması.....	18
Şekil 1.11. Çözücü yöntemi ile polimer/kil nanokompozit hazırlama yönteminin şematik gösterimi	18
Şekil 1.12.Polimer/kil nanokompozitinin polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi.....	19
Şekil 1.13.Eritme yöntemi ile polimer/kil nanokompozit hazırlama yönteminin şematik gösterimi	20
Şekil 1.14.Dispers boyarmaddelerin A-D grupları ile sınıflandırılması	21
Şekil 1.15.Dispers boyama sistemi	22
Şekil 1.16.Nernst yasasından elde edilen adsorpsiyon izotermi	24
Şekil 1.17.Polyester için adsorpsiyon izotermi.....	24
Şekil 1.18.Kinetiğe sıcaklığın etkisi.....	27
Şekil 1.19.%100 Polyester için işlem akışı şeması.	32
Şekil 1.20.Termosal boyama prosesi işlem akışı	34
Şekil 2.1.Masterbatch hazırlanmasında kullanılan çift burgu ekstrüderin sıcaklık profili	36
Şekil 2.2.Keriersiz boyama grafiği.....	38
Şekil 2.3.Kerierli boyama grafiği.....	39

Şekil 2.4.HT boyama grafiği.....	40
Şekil 3.1. Reşadiye organokili (RKOC)'nin parçalanmasına ilişkin TGA termogram...	44
Şekil 3.2.Rockwood organokili (RWOC)'nin parçalanmasına ilişkin TGA termogramı	44
Şekil 3.3.Rockwood ticari organokili (RWOC1)'nin parçalanmasına ilişkin TGA termogramı	45
Şekil 3.4.Reşadiye organokili (RKOC)'ne ait X-ışını kırınım desenleri Reşadiye organokili (RKOC)'ne ait X-ışını kırınım desenleri.....	46
Şekil 3.5.Reşadiye organokili (RKOC)'ne ait X-ışını kırınım desenleri	46
Şekil 3.6.Rockwood organokili (RWOC)'ne ait X-ışını kırınım desenleri.....	47
Şekil 3.7.Rockwood ticari organokili (RWOC1)'ne ait X-ışını kırınım desenleri	47
Şekil 3.8.PET/organokil nanokompozit filamentlerine ait SEM görüntüleri.....	48
Şekil 3.9.Saf PET ve nanokompozit filament ipliklerin DSC termogramları.....	49
Şekil 3.10.Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri	61
Şekil 3.11.Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri	61
Şekil 3.12.Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri	62
Şekil 3.13.Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri	63

GİRİŞ

Polimerlere nano dolgu maddeleri ilave edildiğinde fiziksel, mekanik ve bariyer özelliklerinin iyileştirdiği bilinmektedir. Birçok doğal ve sentetik nano dolgu maddelerinin içerisinde yüksek aspekt oranları (en/boy), levhamsı morfolojileri, doğal zenginlikleri ve düşük fiyatlarından dolayı montmorillonite tipindeki kil yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Doğal killer hidrofil ve polimerler ise organofil (hidrofob) olduğu için birbirleriyle uyumsuzdurlar. Organofilik karakterlerini arttırmak ve sonuçta polimerik matrislerde dispersiyonunu iyileştirmek için ham killerin organofilik yüzey aktif maddeler ile önceden modifiye edilmeleri gerekmektedir. Modifiye edilmiş killer organofil olarak adlandırılır. Modifiye edici malzemeler arasında düşük fiyatı, kolay temin edilebilirliği ve polimerlerle karışabilirlik özelliği sayesinde kuaterner uzun zincirli amonyum yüzey aktif maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Eriyik halinde üretim yöntemi kolay uygulanabilir olduğu için polimer nanokompozitlerin eldesinde tercih edilen bir metottur ve ekstrüzyon prosesinin killerin dispersiyonunda etkili olduğu bilinmektedir.

PET ve PET nanokompozitler ambalaj, inşaat, elektronik, ev eşyaları, otomobil ve tekstil sanayinde geniş alanda kullanıldığı için plastik endüstrisinde özel bir yeri vardır. Ayrıca, PET lifinin iyi aşınma dayanımı, iyi mekanik özellikler, sağlamlık ve iyi boyutsal stabilite göstermesinden ötürü tekstil endüstrisinde lider konumda olduğundan PET/montmorillonit nanokompozit liflerine özel bir ilgi bulunmaktadır. Fakat PET/kil nanokompozitlerinde en fazla araştırma plastik uygulamalarında olmuştur. PET/montmorillonit nanokompozitlerinin sentezi, proses şartları, morfolojisi, mekanik ve termal özellikleri ile ilgili çok geniş çalışmalar yapılmıştır. Ancak filament iplik formundaki PET/ kil nanokompozitlerinin fiziksel ve boyanma özellikleri hakkında sadece birkaç çalışma bulunmaktadır. İlgili çalışmalarda plaka formundaki PET/kil nanokompozitlerin boyanması incelenmiş ve lif formunda olanlarda ise yanma dayanımı ve termal stabilite üzerinde durulmuş ve bunların boyanma özelliklerinden yüzeysel

olarak bahsedilmiştir. Bunun yanı sıra, söz konusu çalışmalarda hazır organokiller kullanılmıştır. Literatüre göre, tekstil uygulamalarında filament iplik formunda PET/kil nanokompozitlerin fiziksel ve boyanma özellikleri ile ilgili çalışmaların eksikliği çok belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada, var olan eksikliği gidermek için PET/organokil nanokompozitlerin fiziksel ve boyanma özellikleri hakkında detaylı bir araştırma yapılmıştır. Bu amaçla kuaterner amonyum tuzu sentezlenmiş ve bu tuz ile modifiye edilen killer eriyikten iplik çekme metodu ile PET içerisine yerleştirilmiştir. Ardından elde edilen iplikler kerierli ve keriersiz olarak boyanmıştır ve termogravimetrik analizi, morfolojisi, termal davranışı, içsel viskozitesi, fiziksel özellikleri, renk özellikleri ve renk verimi incelenmiştir.

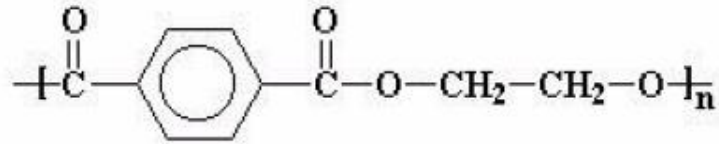
1. BÖLÜM GENEL BİLGİLER

1.1 Polyester Lifleri

Polyester lifleri, genellikle bir dihidrik alkol ile dibazik organik asidin esterleşmesiyle oluşurlar. Du Pont Carothers firmasının Calico Printers Association Ltd. laboratuvarında çalışan J. R. Whinfield ve J. T. Dickson tarafından 1939'dan 1941'e kadarki periyotta bu konuda araştırmalar sürdürülmüştür. Polietilentereftalat'tan yapılmış olan bu yapay life araştırmacılar tarafından "Terylene" adı verilmiştir. Daha sonra, A.B.D.'de "Dacron" adı altında üretilmeye başlanmıştır. Dünyada polyester elyaf üretimi yapan diğer firmalar da farklı ticari isimler vermişlerdir.

1.1.1. Polyester Liflerinin Elde Edilmesi

Polyester kelimesi, genel olarak bir dialkol ile dikarboksilik asidin kondenzasyon ürünü olan uzun zincirli polimerlere verilen isimdir. Bu zincirde ester (-CO-O-) grubu çok sayıda tekrarlanır.



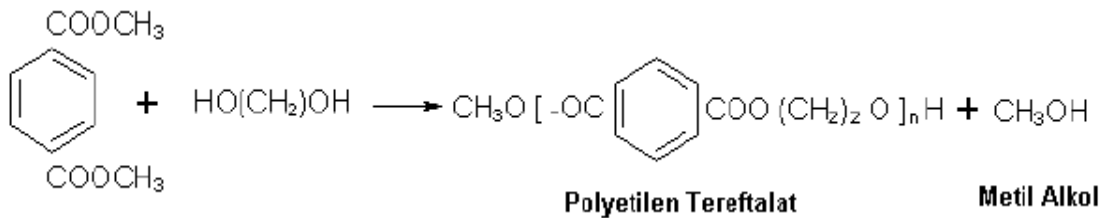
Şekil 1.1. Polyesterin genel formülü [1].

Şekil 1.1'de görülen zincirde kullanılan R ve R' alifatik yapıda olduğu zaman polimerin erime noktası düşük olduğu için tekstilde kullanılamazlar. Tekstilde kullanılabilen polimerin elde edilebilmesi için kullanılan aromatik yapıdaki bileşenlere göre farklı yapıda polyesterler elde edilir. Tekstilde kullanılan üç farklı tipte polyester bulunmaktadır. Bunlar;

- 1.PET (polietilen tereftalat) lifleri
- 2.PCDT (polisikloheksil dimetilen tereftalat) lifleri
- 3.PET polyesterlerinin modifiye edilmesi ile elde edilen modifiye polyester lifleri [1]
- 4.PBT (polibütülen tereftalat) lifleri
- 5.PTT (trimetilen tereftalat) lifleri.

Kimyasal adı polietilen-tereftalat olan PET polyesteri, Whinfield ve Dickson tarafından keşfedilmiş olup, ilk defa 1941 yılında ticari ölçüde üretilmiştir. Etilen glikolün tereftalik asit veya tereftalik asit dimetil esteri ile kondensasyonundan elde edilmektedir. Başlangıç maddelerindeki bu farka göre iki ayrı yöntem uygulanmaktadır [1].

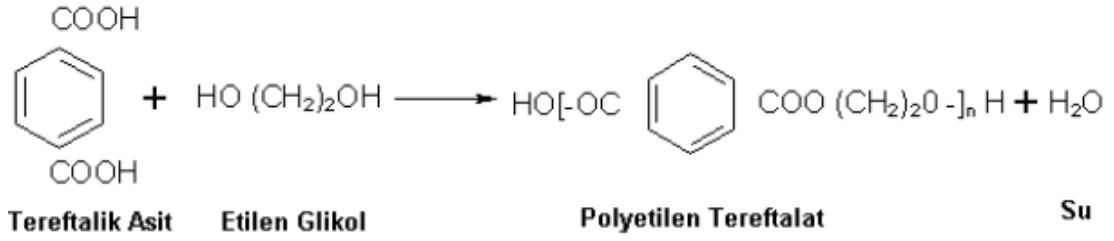
Etilen Glikol ve Dimetiltereftalat Kullanılan Polyester Lifleri: Polyester liflerinin ilk elde edilme yöntemidir. Etilen glikol ve dimetiltereftalat arasında 200°C civarında katalizör etkisi ile ester değişimi meydana geldikten sonra daha yüksek sıcaklıklarda ve katalizör yardımıyla kondenzasyon meydana gelir. Şekil 1.2’de de görüldüğü gibi, kondenzasyon sonunda yan ürün olarak metil alkol açığa çıkmaktadır.



Şekil 1.2. Başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve dimetiltereftalat kullanılan PET lifleri [1].

Etilen Glikol ve Tereftalik Asit Kullanılan Polyester Lifleri: Tereftalik asit ile etilen glikol kondenzasyona tabi tutularak polietilen tereftalat elde edilir. Şekil 1.3’te de görüldüğü gibi, kondenzasyon sonunda yan ürün olarak su açığa çıkmaktadır [2].

Polietilentereftalat esaslı lif üretiminde, esas polimerin yanında molekül ağırlığı düşük olan oligomerler de bulunur. Oligomerler polyesterin sentezi sırasında oluşan lineer veya çiklik yapılardır. Oligomerler termik ve hidrotermik işlemler sonucu, elyaf içinden dışarı çıkmaktadır. Oligomerler aşırı tozuyarak iplik elde etme, bobin sarma ve çift kat



Şekil 1.3. Başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve tereftalik asit kullanılan PET lifleri [1].

İplik elde etme işlemlerinde sorun çıkarırlar. Makine içlerinde ve tekstil materyalinin yüzeyinde çökeltiler (lekeler) oluştururlar. Çapraz bobin boyamada bobin içerisinde filtre olurlar ve sirkülasyon düzenini bozarlar [3,4].

Oligomer probleminin azaltılması veya engellenmesi için uygulanan yöntemler: mümkün olduğunca sınırlı boyama süresi, kerier ilavesi, yüksek dispergatör ilavesi, banyonun sıcak boşaltılması, sıcak durulama, yoğun redüktif yıkama, ipliklerde avivajdan geçirme ve aparatların sık sık temizlenmesidir [4].

1.1.2. Polyester Liflerinin Genel Özellikleri

Polyester liflerinin spesifik avantajları;

- Yüksek elastikiyet özelliği ve yüksek mukavemet,
- Yüksek yıpranma dayanıklılığı,
- Mükemmel ısı dayanıklılığı,
- Düşük su absorpsiyonu, kolay yıkanabilirlik ve çabuk kuruma,
- Işık ve hava şartlarına mükemmel dayanıklılık,
- İyi elektrik yalıtkanlığı,
- Yüksek miktarda aşındırıcı kimyasal maddeye, özellikle asitlere karşı yüksek mukavemet,
- Bitmiş materyalde daha az sentetik elyaf hissi, daha fazla sıcak ve hoş tutum.

Polyester liflerinin spesifik dezavantajları;

- Kirliliğe yol açan maddelere ve yağlara ilgi,
- Kuvvetli elektrostatik yüklenme, hızlı kirlenme,
- Boyama zorlukları,
- Düşük su ve ter absorpsiyonu,
- Kesikli elyaftan oluşan mamul ürünlerde “pilling” olayı [4].

Polyester liflerinin enine kesitleri genellikle yuvarlaktır. Fakat özel amaçlarla üretilen bazı liflerin kesitleri düze formuna göre değişik olabilmektedir. Polyester liflerinin yüzeyleri pürüzsüz olup cam çubuğa benzerler ve mikroskop altında renklendirilmiş olanlar pigment içerdiklerinden lekeli ve benekli görünürler [2].

Polyester liflerinin ortalama polimerizasyon dereceleri polyesterin cinsine ve üretim koşullarına göre farklılık göstermekle beraber 100-350 civarında olmaktadır. Elektron dağılımı ve hareketliliği sonucu meydana gelen van der Waals kuvvetleri, hidrojen köprüleri, dipol yönlenme kuvvetleri ve endüksiyon kuvvetleri polyester liflerinin makromoleküler yapısında yer alan ikincil çekim kuvvetleridir [5].

Polyester lifleri yüksek derecede kristalin bölge içerdiklerinden, yoğunluğu bazı doğal ve yapay liflerle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir (1.36-1.45 gr/cm³). Yoğunluk değeri kristalin bölge oranı ile değişmektedir. Yüksek kristalin bölge içerdikleri için, erime sıcaklıkları 256°C ve camlaşma sıcaklıkları (T_g) 79 °C'dir [1,5].

Polyester liflerinin mukavemetleri üretim şekillerine bağlı olarak değişmekle beraber oldukça yüksektir. Genellikle filament halinde olan standart polyester liflerinde, kuru halde mukavemet 4-5 gr/denye iken, ıslak halde mukavemetleri değişmez. Yüksek mukavemetli liflerde ise mukavemet, yaş ve kuru hallerde 6.4-8.0 gr/denye arasında, ştapel liflerde ise 5.5-6.5 gr/denye arasında olur.

Poliamidden az, pamuk ve rayondan çok elastiktir. Uzama yetenekleri standart liflerin filament ve ştapellerinde değişiktir. Genellikle standart filamentlerde uzama oranı % 15-30, ştapel liflerinde ise bu yetenek % 30-50 arasındadır [2].

Hidrofob yapıda olduklarından normal şartlarda nem miktarı % 0.4'tür. Rutubet liflerin mukavemetlerine, uzamalarına etki etmemektedir [6].

Termoplastik etkiler nedeniyle 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda polyester liflerinin büzülme göstermesinden dolayı, kaynar yıkama ve ütüleme işlemlerinde dikkat edilmelidir [1].

Az rutubet absorbe etmesi nedeniyle elektrik iletkenliği düşüktür. Polyesterin statik elektriklenme özelliği olduğundan çok çabuk kirlenir. Güve, zararlı böceklerden, küf ve mantar gibi mikroorganizmalardan zarar görmezler [6].

1.1.2.1. Polyester Liflerine Asitlerin Etkisi

Polyester liflerinin mukavemetini arttırmak için yapılan germe-çekme işlemi sırasında liflerde kristalinite ile birlikte kimyasal reaksiyonlara karşı ilgisizlik de artmaktadır. Bu nedenle zayıf asit çözeltilerine karşı soğukta ve sıcakta oldukça dayanıklıdırlar. Derişik

anorganik asitlerden oda sıcaklığında etkilenmez, ancak sıcaklık yükseldikçe etkilenmeye başlarlar. Asetik asit, formik asit ve oksalik asit ile 80°C'de 72 saat muameleden sonra % 8-15.6 oranında ağırlık kaybına uğramaktadırlar [1,7].

1.1.2.2. Polyester Liflerine Bazların Etkisi

Polyester lifleri, zayıf bazik çözeltilere karşı dayanıklıdırlar ancak kuvvetli bazik çözeltiler zincirdeki ester bağlarına etki ederler. Derişik NaOH ile kısa süreli yapılan işlemlerde polimer lif yüzeyinden başlayarak hidroliz olur ve lif yüzeyi pürüzlü bir hal alır. Bu işlemle lif yüzeyi daha hidrofil hale geldiği için boyama özellikleri gelişir. Ancak çok derişik NaOH çözeltileri, sıcaklığın artırılmasıyla liflere zarar vererek mukavemetlerini azaltır [1,7]. Basınç altında amonyak ile polyester liflerinin muamele edilmesi sonucunda polyester lifleri indirgenerek zarar görmektedir [7].

1.1.2.3. Polyester Liflerine Yükseltgen ve İndirgen Maddelerin Etkisi

Polyester lifleri sodyumklorit, hipoklorit, hidrojenperoksit gibi yükseltgen maddeler ve sodyumditionit, sodyumbisülfid gibi indirgen maddelere karşı yüksek bir dayanıma sahiptirler [7].

1.1.2.4. Polyester Liflerine Organik Çözücülerin Etkisi

Polyester lifleri organik çözücülerin büyük bir kısmına karşı oldukça dayanıklıdır. Petrol, metilen klorür, kloroform, karbon tetraklorür, trikloretilen, perkloretilen, benzen, klorobenzen, toluen, ksilen, metiletil, propil alkol, aseton, dioksan ve dietil eter gibi organik çözücüler içerisinde polyester lifleri çözünmezler [7].

Aseton, kloroform ve trikloretilen gibi eriticiler polyester mamuller kaynama noktasında etkileyerek büzölmelerine neden olurlar. Bununla beraber polyester mamulleri sıcak fiksaj işlemine tabi tutulmuşlar ise, bu etkenler karşısında ve kaynar suda büzölmezler. Dimetilformamid, o-diklorobenzen, benzilalkol, nitrobenzen, m-kresol, dimetiltereftalat, tetrakloretilen gibi maddeler belirli koşullarda polyesteri tamamen çözmektir [6,8].

1.1.2.5. Polyester Liflerine Işığın Etkisi

Polyester elyafının, açık hava koşulları ve ışığa karşı dayanımları çok iyidir. Ancak uzun süre ışıkta kalırsa, özellikle ultraviyole ışığından zarar görebilirler. 3000 saat güneş ışığında bırakıldığında % 50 kadarlık bir kopma dayanımı düşmesi olmaktadır. Fakat başlangıç dayanımları pamuk, poliamid, poliakrilik gibi elyaflardan çok daha yüksek olduğu için perde, güneşlik yapımında kullanılan en ideal elyaftır [2,6].

1.2. KİLLER

19. yüzyıldan bu yana killer için birçok farklı tanımlamalar yapılmaktadır. Bunlar killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlamalardır. Killer, topraktaki parçacık boyutu 2 µm' den küçük tanecikler, sulu ortamda plastik özellik gösteren toprağın en küçük fraksiyonu ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılar olarak tanımlanırlar [9].

AIPEA (Association International Pour L' etude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil ve kil mineralleri ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır [10].

Killer doğada bol miktarda bulunmaktadırlar. Saf olarak bulunmaları son derece zordur. Genel kil formülü aşağıda verildiği gibidir.

$KİL = Ana\ Kil\ Minerali + Diğer\ Kil\ Mineralleri + Eser\ Organik\ Maddeler$

Killer farklı renklerde bulunabilirler. Bunlar sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerdir. Bu özellik, kilin içerisinde bulunan mineraller tarafından verilmektedir. Kil, yapısı nedeniyle su çekme özeliğine sahiptir ve bu özelliğinden dolayı her zaman nemlidir. Kilin neminin uzaklaştırılması uzun ve titizlikle yapılması gereken bir işlemdir [11].

Kimyasal analizlerde killer silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Bazı killer kil minerali olmayan kuvars, kalsit, feldispat, prit, dolomit, opal, kristobalit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerirler. Killeri kayalardan ayıran en önemli özellikleri, killerin çok küçük kristallerden meydana gelmiş olmalarıdır [12].

1.2.1. Killerin Sınıflandırılması

Killer yapısal özelliklerine göre 3 ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar kaolin, smektit (montmorillonit) ve ilit mineralleridir (Tablo 1.1).

Çalışmamızda montmorillonit tipi kil kullanıldığından bu malzeme hakkında detaylı bilgi verilecektir.

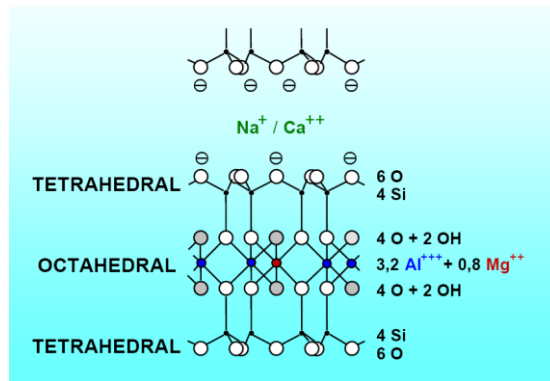
Bentonit ve Montmorillonit

Bentonit, smektit grubu kil minerallerindendir. İlk kez ABD Wyoming Eyaleti Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve kolloidal yapı özelliği gösteren bu kile bentonit adı verilmiştir. Aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir. Sementit kili ile aynı özelliklere sahip bu killerin grup adı smektit olarak bilinmektedir.

Tablo 1.1. Killerin sınıflandırılması [34].

Kaolin $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Çok az şişme özeliği Silika-alümina tabakası
Montmorillonit $(Na,Ca)0.33(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Yüksek şişme özeliği Silika-alümina-silika tabakası
İlit $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$	Çok az şişme özeliği Silika-alümina-silika tabakası

Bentonit %80'den fazlası montmorillonit olan kildir. Endüstride çok fazla kullanılan bentonit, montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak da [12]. Şekil 1.4'te montmorillonit tipi kilin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Montmorillonit tabakasının yapısı [35].

Montmorillonit iki silisyum tetrahedralinin arasında bir alüminyum oktahedraliyle oluşan, TOT yapısında bir kil mineralidir. Birim yapılar van der Waals bağlarıyla birbirlerine bağlıdır. Bu nedenle oldukça yumuşak bir yapıya sahiptirler. Bir TOT tabakasının kalınlığı 1 nanometredir. Tabakalar arasında sodyum ya da kalsiyum iyonları bulunmaktadır. Montmorillonit parçacıkları yaklaşık 1 mikrometre boyutundadır.

Bu tip killerin temel özellikleri şunlardır [33]:

Renk Özelliği

Killer metal oksitlerle karışık bir şekilde bulduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Örneğin; limonit esmer rengi ve demiroksit kırmızı rengi vermektedir.

Kilin pişmeden önceki rengi piştikten sonra farklı olabilir, çünkü oksitler yüksek sıcaklıklarda farklı renkler alabilirler.

Adsorplama Özelliği

Montmorillonit minerali, yaklaşık 800 m²/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir. Diğer kil minerallerine göre daha yüksek miktarlarda madde adsorplayabilir.

Plastiklik Özelliği

Kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman işlenebilme ve şekillendirilmesini sağlayan özelliktir. Kilin plastisite özelliği kazanabilmesi için yalnızca su ile karıştırılması yeterlidir. Su dışında hiçbir madde kile plastiklik özelliği kazandırmamaktadır.

Reolojik Özelliği

Bünyesindeki su miktarı arttıkça, kil akışkan hale geçer. Su miktarındaki ufak bir artış ya da azalma bu özelliği doğrudan etkiler. Montmorillonit, reolojik özellikleri sayesinde petrol sondajında delici başların soğutma sıvısı olarak kullanılmaktadır.

Şişme Özelliği

Kilin yapısına su aldığı anda hacminin artmasını sağlayan özelliktir. Şişme özelliği en fazla montmorillonitte görülmektedir. Kütlesinin bir kaç katı kadar suyu bünyesine alıp hacmini genişletebilmektedir. Kilin bünyesindeki su miktarı diğer özellikleri de ciddi anlamda etkilediği için şişme özelliği büyük

1.2.2. Killerin Karakterizasyonu

1.2.2.1. Katyon Değişim Kapasitesi

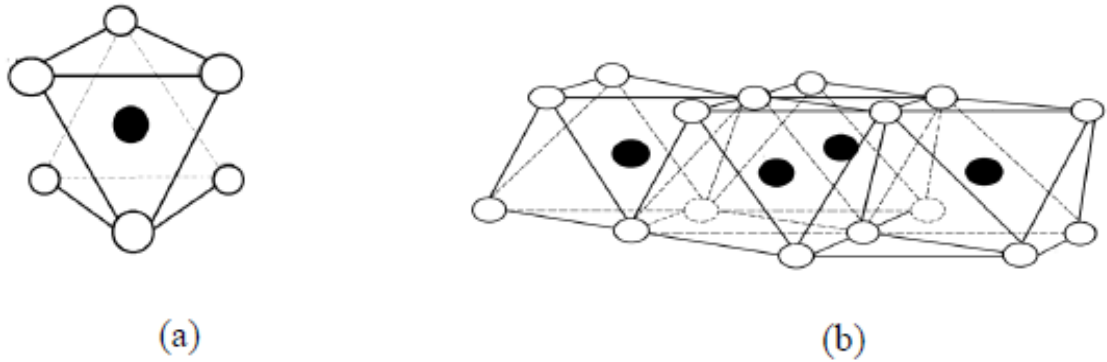
Montmorillonit tabakalarının arasında Na⁺ ve Ca⁺² katyonları bulunmaktadır. Bu katyonlara değişebilen katyonlar denir. Yer değiştirme tepkimesi sonucu bu katyonlar, başka maddelerle yerlerini değiştirebilmektedirler. Bu değişim miktarı ise 100 gramlık örnekte yer değiştirebilen katyonların millieşdeğer miktarı olarak tanımlanır. Birimi meq/100 g'dır.

Katyon değişim kapasitesi metilen mavisi yöntemi ile hesaplanır. Kil değişebilir katyonları miktarınca metilen mavisi adsorblar. Doyuma ulaştıktan sonra eklenen metilen mavisi iyonları dispersiyonda serbest kalır. Metilen mavisi iyonlarının serbest kaldığı konsantrasyondan yola çıkarak kilin adsorbladığı metilen mavisi miktarı hesaplanır ve taşıdıkları yük miktarı kadar kilin katyon değiştirme kapasitesi olduğu belirtilir. Gerçekte kilin katyon değiştirme kapasitesi hesaplanan değerden küçük bir miktar daha fazla olduğu bilinmektedir. 3.20 gr metilen mavisi (C₁₆H₁₈N₃SCI) 1L lik su

içinde çözüldüğünde 1 cm^3 'lük hacminde 0,01 meq yük vardır. Ek 1'de KDK'nın belirlenmesine ilişkin örnek verilmiştir.

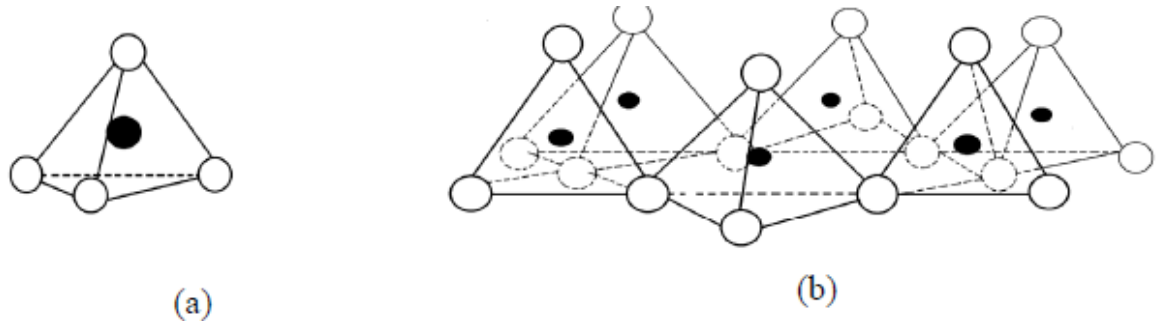
1.2.2.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı ve Tabakalar Arası Mesafesi

Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapıdan oluşur. Bunlardan biri oktahedral diğeri tetrahedral yapıdır. Oktahedral yapı üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş kation (alüminyum, demir ya da magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı birimine gipsit adı verilir. Şekil 1.5'te bir tane oktahedral hücre ve oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka verilmiştir.



Şekil 1.5.(a) Bir tane oktahedral hücre (b) oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.

Diğeri yapı birimi (silika) tetrahedral yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş halidir. SiO olarak ifade edilir. Şekil 1.6'da bir tane tetrahedral hücre ve tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka verilmiştir.



Şekil 1.6. (a) Bir tane tetrahedral hücre (b) tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka.

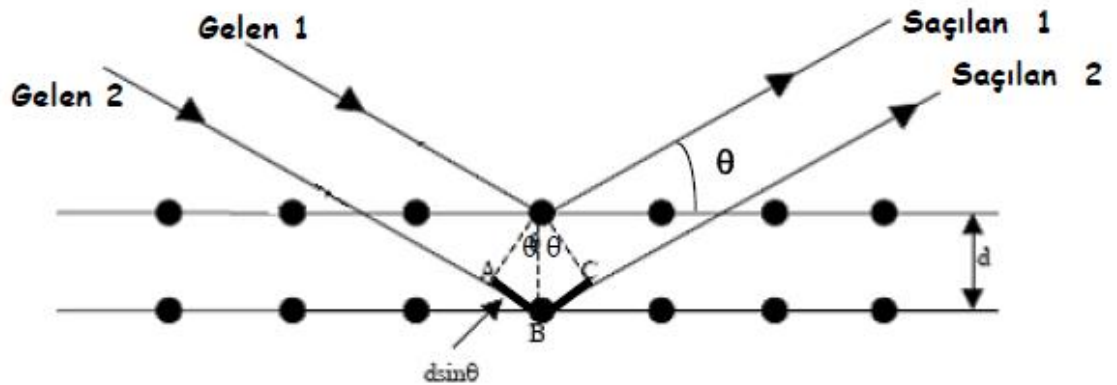
Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel birimlerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara

göre de sınıflandırılırlar. Oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır [14].

Killerin kristal yapısı ve tabakalar arası mesafesi X-ışını difraktometresi cihazıyla tespit edilmektedir. XRD yönteminde dalga boyu $0.5 \text{ \AA} - 2 \text{ \AA}$ aralığında olan X ışınları örnek üzerine gönderilir, örnek üzerinden Bragg kanununa göre kırılarak dönen ışınlar özel bir kırınma yapısı oluşturur (Şekil 1.7). Bu kırınma (difraksiyon) yapısı sayesinde kristalin malzemenin fazları, yapısal özellikleri, konsantrasyonları ve kil tabakaları arası mesafe belirlenebilmektedir.

Analiz sonucunda X-ışını difraktogramı olarak adlandırılan bir grafik elde edilir. Bu grafikte x eksenini Bragg kanunundaki θ açısını, y eksenini ise kırınım şiddetini göstermektedir (Şekil 1.7). XRD cihazının döner tablası sayesinde θ açısını analiz başında ayarlamak mümkündür ve cihaz $2-70^\circ$ veya $2-30^\circ$ arasında (2θ açısı) ayarlanarak çekimler yapılır. Dolayısıyla θ açıları ve λ (kullanılan Cu ışın tüpü için $\lambda=0.1540562 \text{ \AA}$) değeri Bragg eşitliğinde yerine konularak difraktogram üzerindeki piklere karşılık gelen kil tabakaları arasındaki mesafelerini hesaplamak mümkündür.

Burada θ tanım olarak, saçılan elektron demeti ile kristal düzlemleri arasındaki açıdır. Yapıcı girişimin oluşması için farklı düzlemlerden saçılmalar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Gelen demet doğrultusu ile saçılan demet arasındaki açı Şekil 1.7'de görüldüğü üzere 2θ 'dir. Deneysel olarak ölçülen açı budur (deneyde kırınım deseninin çapı D ölçüleceğinden $D/2L$ oranından 2θ 'lık açı ölçülmüş olur).



Şekil 1.7. Bragg Kırınımı

Şekil 1.7' den 1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı;

$$\begin{aligned} \text{Yol farkı} &= \Delta L = AB + BC \\ &= d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \end{aligned} \text{ dir.}$$

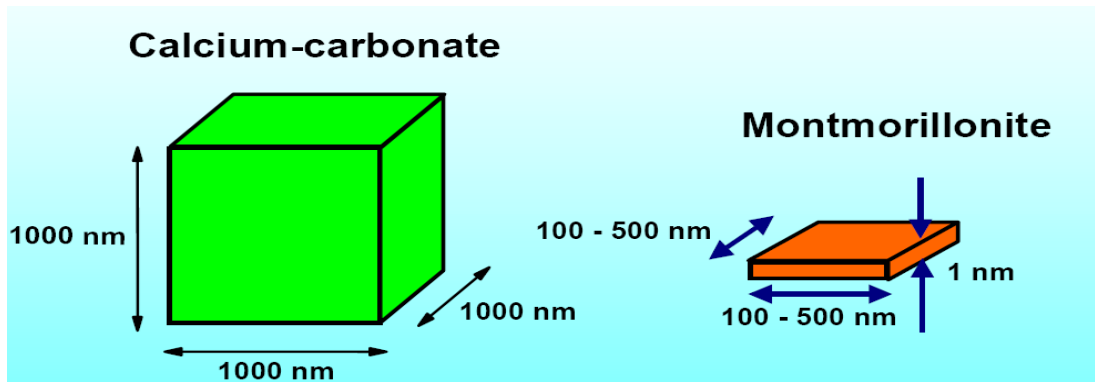
Yapıcı girişimin (aydınlık maksimumların) oluşması için bu yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots \text{ Bragg kırınım şartı}$$

1.3. POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİ

Uzun yıllar boyunca bilinen ve birçok alanda kullanılan killer, son yıllarda nanoteknolojide kullanılmaya başlanmıştır. Yapılan tanıma göre en az bir boyutu nanometre boyutunda olan maddeler nanomadde olarak görülmektedir. Montmorillonit ise tabaka kalınlığının 1 nm olması nedeniyle bir nanomadde olmakta ve nanoteknolojide kullanılmaktadır.

Şekil 1.8'de görüldüğü gibi birim kalsiyum karbonat kristalinin her boyutu yaklaşık 1000 nm'dir. Karşılaştırma olarak bir montmorillonit tabakası verilmiştir. Tabakanın uzunluğu ve genişliği 100-500 nm arasında değişmektedir, fakat kalınlığı 1 nm olduğundan, montmorillonit nanomadde sınıfına girmektedir.



Şekil 1.8. Kalsiyum karbonat – montmorillonit karşılaştırması [35].

Bilindiği gibi nano boyutlu dolgu maddesi içeren polimerik sistemler, boş reçine veya mikro-kompozitlerle karşılaştırıldığında çok daha yüksek mekanik mukavemet, fiziksel ve kimyasal dayanım özelliğine sahip olmaktadır. Bu dolgu maddeleri içerisinde nanokiller, düşük maliyetlerinin yanısıra malzemede çarpıcı iyileşmeler sağladığı için hem endüstriyel hem de akademik sahada son yıllarda büyük ilgi görmüşlerdir. İşin iyi

tarafı, bu iyileşmelerin polimerin yoğunluğunda önemli bir artış olmaksızın ve malzemenin optik özelliklerinde ve geri dönüşümünde herhangi bir kayıp olmaksızın sağlanmasıdır. Polimer/kil nanokompozitlerinde özelliklerin iyileşmesi, boyutların atomik veya moleküler seviyede olmasından kaynaklanmaktadır. İçerisinde %2-8 oranında kil bulunan nanokompozit malzemeler termal stabilite ile beraber yüksek mekanik özellikler sergilemektedirler. Bu katkı malzemesi aynı zamanda polimerin gaz ve sıvı geçirgenliğini azaltmakta, yanmayı geciktirici kimyasallarla sinerji göstermekte ve yanma sırasında polimerin damlamasını engellemektedir [11].

Polimer-kil nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin “organiklerin ve minerallerin” birlikte biçimlendirilmesidir.

Kil ve polimer kompozit oluşturma çalışmalarının tarihsel gelişimine bakıldığında 1930’larda kilin basal tabakalarının su ile genişlediği, 1950’lerde ise bu genişlemenin kuaterner amonyum tuzlarıyla daha da fazla olduğu gözlenmiştir. 1950’de Carter vd. elastomerik lateks içine organokil karıştırmış, 1961’de ise Blumstein organokil ortamında vinil monomerlerini polimerize etmiştir [15]. 1963’de Nahin ve Backlund gama ışını bağlayıcısı olarak kili düşük yoğunluklu polietilene birebir oranında ilave ederek çalışmalarında tabakalanma yöntemi, sıcak karıştırma, nanokompozit kavramlarını tartışmıştır. 1976’da Fujiwara ve Sakamoto amonyum tuzuyla tabakalar arası genişletilmiş kili monomer ile karıştırdıktan sonra polimerizasyonu başlatmış ve ilk polimer/kil nanokompozitini üretmiştir. Birkaç yıl sonra Toyota araştırma grubu birkaç vinil monomerinin polimerizasyonu ile ürettiği polimer-kil nanokompozitinin polimere göre mekanik dayanıklılığının arttığını bulmuş ve patent almıştır. Takip eden yıllarda kilin ilavesi azaltılarak yapılan çalışmalar dikkat çekmiştir.

1.3.1. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimer/kil nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilgili çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir.

Polimer/kil nanokompozitlerin potansiyel kullanım alanları:

- Otomobil endüstrisi (mekanik dayanım nedeniyle yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde, tamponlarda vs.)
- İnşaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle panellerde, dış cephede, borularda)
- Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileşenlerinde)

- Gıda paketlenme (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle kutu, şişe, kaplar ve filmlerde)

Biyomedikal malzemelerde düşük gaz geçirgenlikleri nedeniyle yapay bağırsak olarak şişirilmiş film halinde kullanılmalarına ilişkin çalışmalar devam etmektedir. Birçok çeşit gıda malzemesinin raf ömrünü belirgin bir biçimde uzattıkları, düşük gaz geçirgenlikleri dolayısıyla özellikle paketlemede gıdaların bozulma sürelerini uzattıkları ve daha taze tuttıkları için gıda endüstrisinde uygulamaları hızla araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Bira ve kolalı alkolsüz içeceklerin daha kolay nakledilebilmeleri için cam yerine plastik şişelerde ambalajlanması konusunda çalışmalar bulunmaktadır. Araştırmalar, biranın raf ömrünü 18 aya çıkarabilecek plastik şişelerin yakın bir gelecekte kullanıma hazır hale geleceğini göstermektedir.

1.3.2. Polimer/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanışı

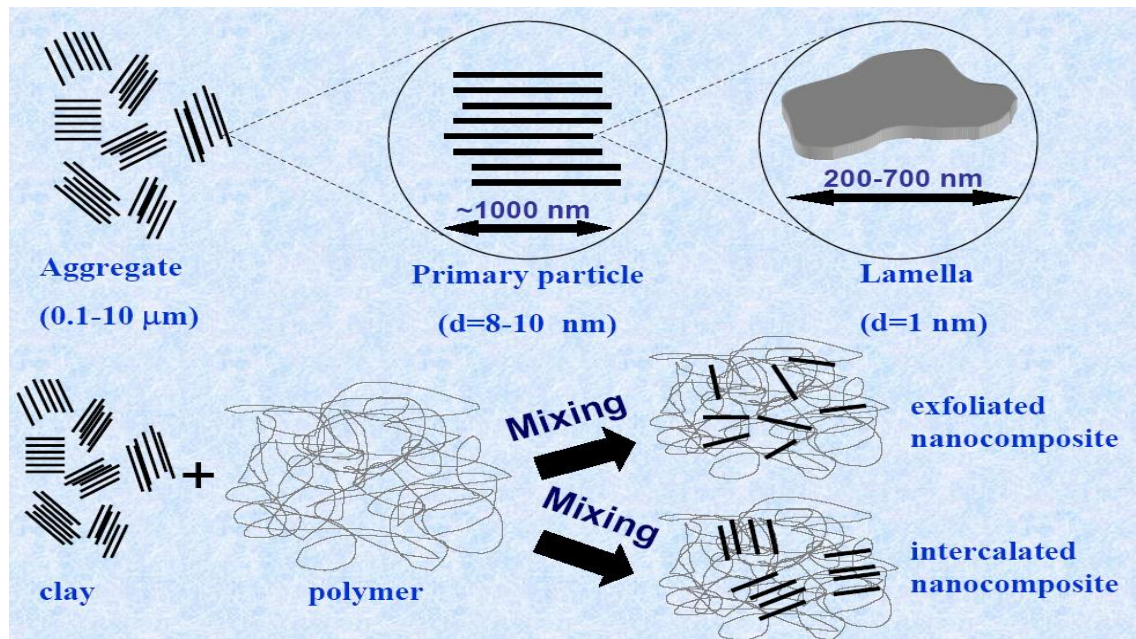
Nanoteknoloji alanında, polimer nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve uygulamaları oldukça büyük önem taşımaktadır. Polimer nanokompozitler, normal dolgulu polimer maddelerin bir adım daha öteye götürülüp dolgu maddesi olarak nanomateryallerin kullanılmaları sonucu elde edilmektedirler.

Bu yeni tip kompozitlerde sıradan katkı maddelerinin yerini en az bir boyutu nanometre boyutunda olan inorganik dolgu maddeleri almaktadırlar. Nanokil kompozitlerinde kullanılan dolgu maddesi genellikle montmorillonit ya da smektit tipi tabakalı bir kil mineralidir. Kil mineralinin polimer matrisinde iyice dağılması sağlanır. Sentezlenen yeni materyal, eski tip polimere göre daha yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek çekme gerilimi ve korozyona karşı direnç göstermektedir. Bütün bu iyileştirilmiş özelliklerin kütlece sadece %0.1-10'luk kil içeriğiyle gerçekleştirilmiş olması ise çok daha dikkat çekicidir.

Nanokompozit üretimindeki en önemli nokta polimer/kil uyumluluğunun sağlanmasıdır. Ham hali hidrofil olan kilin hidrofob olan polimerle uyumlu hale getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle öncelikle kil mineralinden organokil sentezi yapılmalıdır. Kil tabakaları arasında serbest halde Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi iyonların bulunması sayesinde hidrofil bir yapıya sahip olan ham kil polimerle karıştırılmadan önce polimerin seveceği (organofil) hale getirilmektedir. Bu amaçla ham kil primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonlarını içeren katyonik yüzey aktif maddelerle iyon-değişim reaksiyonuyla organofil hale getirilmekte ve bu kile organokil adı verilmektedir. Organokil içerisindeki alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları

kilin yüzey enerjisini azaltarak ve polimer matrisin ıslatma özelliğini iyileştirerek kilin tabakalar arası mesafesini artırmaktadır. Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları ayrıca polimer matris ile reaksiyon verebilen fonksiyonel gruplar içerebilmekte ve bazı durumlarda monomerlerin polimerizasyonunu başlatarak organokil ile polimer matris arasındaki arayüzeyi kuvvetlendirebilmektedir [7,8]. Ancak kil modifikasyonu öncesi ham kilin özellikleri belirlenmelidir. Yüksek verimde kil modifikasyonu için ham kil yüksek saflıkta Na^+ montmorillonit içermeli ve yüksek kation değişim kapasitesine (KDK) sahip olmalı (>90 meq/100 gr), ayrıca polimerin rengini bozmaması için düşük oranda Mn^{+2} , Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları içermelidir. Böylece kilin organik fazda dağılması iyi bir şekilde sağlanmış olur. Daha sonra yerinde (in situ) polimerleşme, çözelti polimerizasyonu ya da eriterek birleştirme yöntemlerinden biri uygulanarak kompozit sentezi gerçekleştirilir.

Oluşan son ürün tepkime ve organokilin koşullarına göre iki farklı yapıya sahip olabilir. Polimerizasyon, genişlemiş tabakalar arasında gerçekleşir ve kil tabakaları polimer faz içinde dağılırsa oluşan yapıya dağılmış (exfoliated) nanokompozit denir. Bir diğer yapı ise tabakalı (intercalated) nanokompozittir (Şekil 1.9). Bu yapıda ise polimerizasyon yine tabakalar arasında gerçekleşir, ancak kil tabakaları polimer içinde dağılmaz, sadece tabakalar arası uzaklık artar. Her iki durumda da kompozit sentezlenmiş olur; ancak oluşan nanokompozitler birbirlerinden farklı özellikler göstermektedirler.



Şekil 1.9. Nanokompozit sentezi [41].

1.3.2.1. Organokil Hazırlanışı ve Özellikleri

Polimer/kil nanokompozitleri hazırlanırken 2:1 tabakalı silikatlar ya da filosilikatlar kullanılır. 2:1 tabakalı silikatlar iki tetrahedral tabaka arasında oktahedral tabakadan oluşan yapılardır. Bu üç tabakanın oluşturduğu kristal yapı tabakasının kalınlığı 1 nm boyundadır. Yapının eni ise 30 nm ile birkaç mikron arasındadır. Kristal yapılar birbirlerine aralarında boşluklar barındıracak şekilde van der Waals bağlarıyla bağlıdır. Tabaka içlerindeki izomorfik yer değiştirmeler kristal yapı tabakalarının yüzeylerinin negatif yüklü olmasına sebep olur. Bu negatif yüklü yüzeyler kristal yapı tabaka aralıklarında alkali ya da toprak alkali katyonlarla dengelenirler. Bu katyonlar ortama gelen başka katyonlarla kolayca yer değiştirebildikleri için değişebilir katyonlar adını alırlar.

Hidrofilik silikat yüzeyleri organofilik duruma getirmek ve kil mineralinin tabaka aralıklarını genişletmek için iyon değişimi reaksiyonları yapılır. İyon değişimi katyonik yüzey aktiflerle birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül alkilamonyum ya da alkilfosfonyum katyonlarıyla olabilir. Alkilamonyum ya da alkilfosfonyum katyonları organokillerin yüzey enerjilerini düşürerek tabaka aralıklarını genişletirler. Ayrıca alkilamonyum ya da alkilfosfonyum katyonları polimerlerle etkileşerek polimerizasyona neden olabilir bu da polimerin mukavemet özelliğini geliştirir.

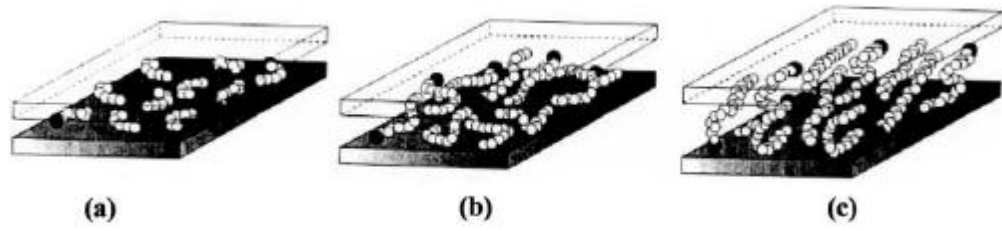
Organokiller, normal killere oranla daha yüksek tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir (Şekil 1.10). Büyük organik moleküllerin sodyum ve kalsiyum katyonları yerine yüzeylere tutunması sonucu tabakalar arası uzaklık artar. Bu özellik polimer/kil nanokompozitlerinin sentezi için çok büyük öneme sahiptir. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, tepkime sırasında oluşan polimerin tabakaların arasında daha rahat ilerlemesini ve kompozitin uygun bir şekilde sentezlenebilmesini sağlar.

1.3.2.2. Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimer/kil nanokompoziti hazırlamak için genel olarak 5 yöntem tanımlanmıştır. Bunlar; çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi, organokil-monomer sisteminin polimerizasyonu, eritme yöntemi, monomer ile modifikasyon yöntemi ve vulkanizasyon yöntemidir. En çok kullanılan üç yöntem aşağıda açıklanmıştır.

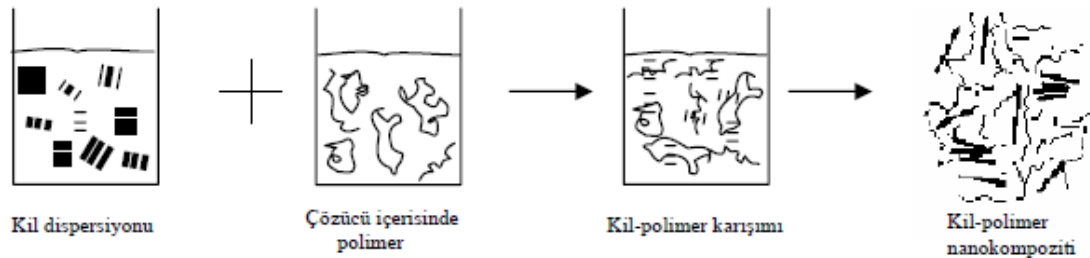
1.3.2.2.1. Çözeltilerin Birleştirilmesi Yöntemi

Organokil önceden bir çözücü içinde (su, kloroform, toluen gibi) disperse edilir ve şişmesi sağlanır.



Şekil 1.10. Farklı tür yüzey aktif maddelerle tabakalar arası uzaklık değerinin arttırılması. a) Kısa zincirli yapı, b) Orta uzunluktaki zincir yapısı, c) Uzun zincirli yapı.

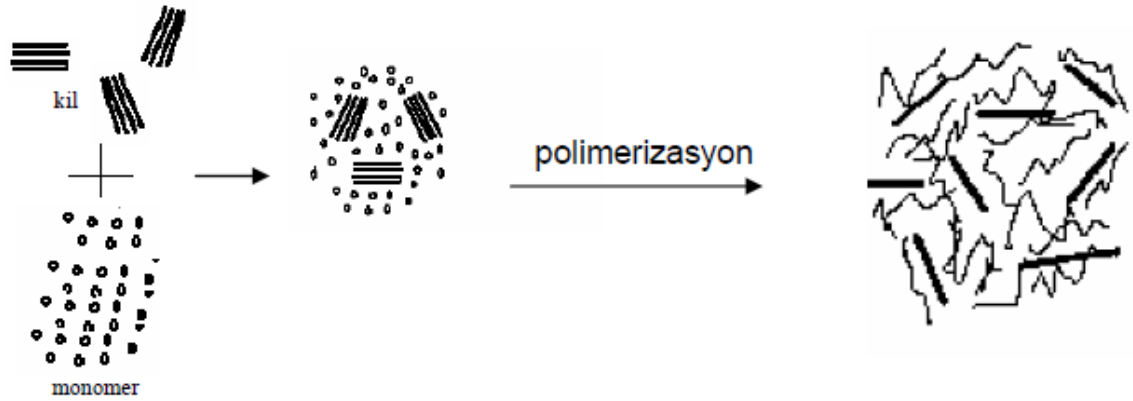
Aynı şekilde polimer de aynı cins çözücü içinde çözülür ya da sentezlenmek üzere çözücüye bırakılır ve sonra bu iki sistem karıştırılır, polimer zincirleri kristal yapı tabakaları arasına yerleşir. Çözücünün sistemden çıkarılmasıyla polimer/kil nanokompozit oluşur. Bu metot sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için geçerlidir. Özellikle polimer ince film hazırlanırken kullanılan bir yöntemdir. Ekonomik olmayan, çevreye zararlı bir yöntemdir. Şekil 1.11'de çözücü yöntemi ile polimer/kil nanokompozit hazırlama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.11.Çözücü yöntemi ile polimer/kil nanokompozit hazırlama yönteminin şematik gösterimi.

1.3.2.2.2. Organokil/Monomer Sisteminin Polimerizasyonu

Organokil, polimeri oluşturacak olan monomerlerin de içinde bulunduğu çözeltiye atılır ve şişmeleri sağlanır, polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomerler killerin tabaka aralıklarına girerek orada polimer oluşturur, böylece killerin çok fazla şişmelerine neden olurlar. Şekil 1.12'de polimer/kil nanokompozitinin polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi verilmiştir. Polimerler kil tabakaları arasında oluştuğu için kil tabakalarının birbirlerinden uzaklaşma olasılığı en fazla olan yöntemdir.



Şekil 1.12. Polimer/kil nanokompozitinin polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi.

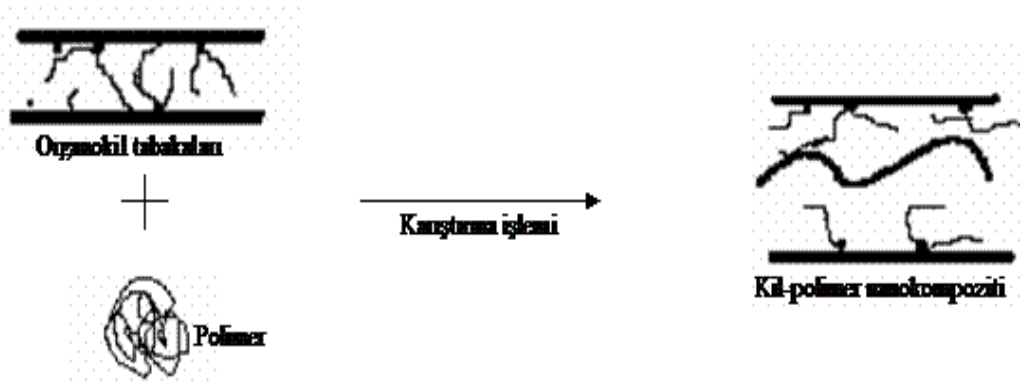
1.3.2.2.3. Eritme Yöntemi

Yumuşama noktasının (softening point) üzerinde olan polimerlerle organokiller karıştırılır. Bu yöntemin büyük avantajları vardır. Çözünmeyen ya da polimerizasyonla nanokompozit hazırlanamayan polimerlerle de nanokompozit hazırlanmasını sağlar. Son zamanlarda polimer/kil nanokompozit hazırlanırken kullanılan standart yoldur. Sistem çözücü içindeyken killer çözücüye çok fazla adsorbladıkları için polimerler kil tabakaları arasında çok rahat giremez. Kil tabakaları arasında giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdan çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistem içinde gezerek sistemin entropisinin değişmesine neden olur. Bu yüzden çözücü hazırlamadan nanokompozit hazırlamak daha kullanışlı bir yöntemdir. Yalnız bu metotta iki zorunluluk söz konusudur: (a) nanokompozit formasyonu için optimum tabaka aralığı ve yüzeyaktif zinciri kullanılmalıdır, (b) polimer dağılımı için polimer ile organokil arasında polar etkileşme olmalıdır. Şekil 1.13'de eritme yöntemi ile polimer/kil nanokompozit hazırlama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

1.4. POLYESTERİN BOYANMASI

1.4.1. Polyester Liflerinin Boyanması

Polyester liflerinin, yüksek kristalinite ve belirgin hidrofob özellik göstermeleri nedeniyle büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içine kolay nüfuz edemezler. Ayrıca, elyaf kimyaca aktif grup içermediği için boyarmadde anyon ve katyonlarını da bağlayamaz. Bu nedenlerle, polyesterin boyanması için hidrofil boyarmaddeler uygun değildir. Dispers, bazik, pigment, küp, küp loyko ester ve inkişaf boyarmaddeler, polyester liflerinin boyanmasında kullanılacak boyarmadde sınıflarıdır. Dispers boyarmaddeler başlangıçta selüloz asetat ve selüloz triasetat liflerinin boyanması için



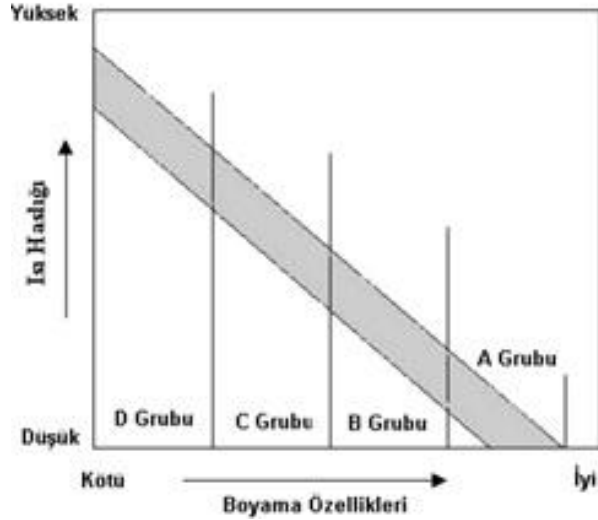
Şekil 1.13. Eritme yöntemi ile polimer/kil nanokompozit hazırlama yönteminin şematik gösterimi.

1920'lerde geliştirilmiş olsalar da, bu boyarmaddeler şu anda özellikle polyester ve polyester karışımlarının boyanması için kullanılmaktadır. Bunlar, sentetik lifler için en önemli boyarmadde sınıfını temsil etmektedir ve poliamid, akrilik, modakrilik, poliolefin ve polivinil klorür liflerinin boyanması için de kullanılmaktadırlar [17].

Dispers boyarmaddeler oda sıcaklığında suda çözünmeyen, noniyonik, küçük parçacıklı ve hidrofobik liflere substantiviteye sahip boyarmaddelerdir. Bunların liflere fiksaj özellikleri parça boyutlarına, üniformiteye ve boya dağıtıcılarının yapısına dayanmaktadır. Dispers boyarmaddeler liflere, az miktarda çözülmüş boyarmadde içeren küçük tanecikli dispersiyonlar halinde uygulanırlar [7,18].

Dispers boyarmaddeler katı halden gaz fazına geçme olarak adlandırılan süblime olma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Dispers boyarmaddeler kimyasal yapılarına bakılmaksızın, ışık ve ısı/süblimasyon haslıklarına ve toplam boyama özelliklerine göre 4 grupta (A-D) sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma 1973'te ICI tarafından önerilmiştir ve şu anda da geniş ölçüde kullanılmaktadır. Şekil 1.14'te görülen bu gruplandırma, boyarmaddeler düşükten yükseğe doğru enerji tipleri ile de ilişkilidir. Şekilde, bütün dispers boyarmaddeler özelliklerine göre taralı alan içindeki boyama ve ısı haslığına sahiptirler. A grubu, zayıf süblimasyon karakterine fakat uygun ışık haslıkları ve mükemmel boyama özelliklerine sahiptir. B grubu, iyi ısı ve ışık haslığına sahiptir ve kerier boyama için oldukça uygundur. C grubu, B grubuna benzerdir; fakat daha üstün ısı veya süblimasyon haslığına sahiptir ve D grubu zayıf boyama özelliklerine fakat son derece iyi süblimleşme karakterine sahiptir [17,42].

Polyester materyallerde ısıl işlem sonucunda dispers boyarmaddeler lif yüzeyine doğru hareket ederler ve eğer yüzeyde hidrofobik bitim kimyasalı bulunuyorsa, boyarmaddeler



Şekil 1.14. Dispers boyarmaddelerin A-D grupları ile sınıflandırılması [17].

lif dışına çıkıp oluşan bu film tabakası içerisinde çözünebilmektedirler. Bu durumun oluşması veya lif yüzeyinde fazla boyarmadde kalması yaş haslığı, yıkama haslığı, süblimasyon haslığı ve kuru temizleme haslığını düşürerek rengin donuklaşmasına neden olur [7,18].

Dispers boyarmaddeler ortam pH'ına karşı oldukça hassastırlar. Ortam pH'ı nötrden alkaliye doğru kaymaya başladığında boyarmadde hidroliz olmaya başlar ve hidroliz olan dispers boyarmadde, polyester liflerine karşı farklı afinite gösterdiğinden farklı tonda yer alır. Boyamanın alkali ortamda yapılması durumunda, hidroliz olayını engellemek için boya banyosuna uygun tampon sisteminin kullanılması tavsiye edilmektedir. Ayrıca pH'in 5'i geçtiği bazı durumlarda boyama ortamında metal iyonları varsa, bazı azo dispers boyarmaddelerde renk kaybı oluşmaktadır [19].

Polyester liflerinin boyanması sırasında, dispers boyarmadde ile boyayı dispers durumda tutmak için banyoda dispersiyon ajanlarının da bulunması gerekmektedir. Dispersiyon ajanları dispersiyon stabilitesini yani boyama işlemi boyunca boya partiküllerinin stabil dispersiyonunu ve boya dağılımını sağlamak amacıyla kullanılırlar [20,21].

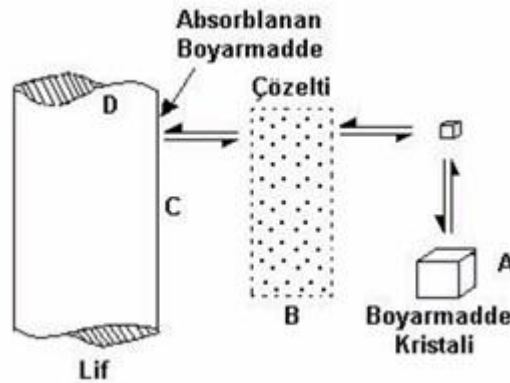
Kullanılan en önemli dispers boyarmaddelerin kimyasal tipleri monoazo, antrakinon ve diazo yapılarıdır. Bu üç tipteki boyarmaddeler, tüm dispers boyarmaddelerin toplamının %85'ini oluşturmaktadır [17].

Dispers azo boyarmaddelerin yaklaşık % 10'u diazo ve % 50'si monoazo boyarmaddelerdir. Monoazo boyarmaddeler, düşük molekül ağırlıklı ve noniyonik yapıdadırlar [17,18].

Dispers azo boyarmaddeler yapılarındaki benzen halkasında özel bileşenler ve heterokromatik diazo bileşikleri kullanılarak farklılaştırılmaktadır. Dispers boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bu dispers azo boyarmaddeler parlak mavi ve kırmızı renkler verirler ve zayıf renk veren dispers antrakınonlarla karşılaştırıldığında avantajlı sayılmaktadırlar [1,7,17].

1.4.1.1. Polyester Liflerinin Dispers Boyarmaddeler ile Boyanma Mekanizması

Polyester liflerinin boyanması liflerin yüksek kristalin yapısı, hidrofobik karakteri ve boyarmadde moleküllerinin kimyasal bağ oluşturabileceği etkili fonksiyonel gruplar içermemesi nedeni ile normal şartlarda oldukça zordur. Polyester liflerinin boyanması sırasında boyarmaddenin life transferi monomoleküler sıvı içerisinde gerçekleşmektedir. Dispers boyarmaddelerle polyester liflerinin boyanmasında Şekil 1.15'te gösterilen model gerçekleşmektedir.



Şekil 1.15. Dispers boyama sistemi [22]

Şekil 1.15'te gösterilen model incelendiğinde, polyester liflerinin dispers boyarmaddeler ile boyama mekanizması 4 adımdan oluşmaktadır:

A- Partikül haldeki boyarmadde boya banyosu içinde çözünür: Su içerisinde çözülmüş olan dispers boyarmaddenin çözünürlüğü olarak ifade edilmektedir. Çözeltideki çözünmez ve asılı durumdaki boyarmadde partikülleri yavaşça çözünürler.

B- Boyarmaddenin difüzyon sınır tabakasının içerisine difüzyonu: Boya çözeltisinden lif yüzeyine doğru boyarmadde moleküllerinin difüzyonu, lif yüzeyine boyarmaddeyi taşıyan boya çözeltisindeki hidrodinamik akışla etkilenmektedir. Bu nedenle, hidrodinamik akışı etkileyen boya banyosundaki karıştırma oranı, tekstil malzemesinin

geometrisi ve boya makinesinin dizaynı gibi faktörler lif yüzeyine boya difüzyonu prosesini de etkilemektedir.

C- Boyarmaddenin difüzyon sınır tabakası içerisinde lif yüzeyine tutunması: Difüzyon sınır tabakası içerisinde difüzyonlanmış olan boyarmadde lif yüzeyinde adsorblanır.

D- Lif yüzeyine tutunan boyarmaddenin lif içine difüzyonu ve fiksajı: Lif yüzeyine adsorplanan boyarmadde molekülleri lifin içerisine difüzyonlanır [22,23].

1.4.1.1.1. Adsorpsiyon İzotermi

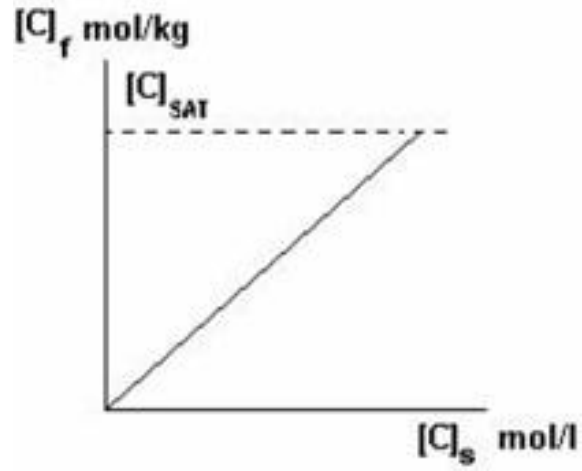
Polyester liflerinin üzerine dispers boyarmaddelerin adsorpsiyonu hidrojen bağı, zayıf polar ve dispersiyon kuvvetleri ile gerçekleşmektedir. Dispers boyarmaddelerin çözünürlüğü ile adsorpsiyonu arasındaki ilişki boyarmadde molekülü ve içindeki polar π -bağlı gruplarının sayısı ve yapısına bağlıdır. Her ne kadar lifler ve dispers boyarmaddeler arasındaki hidrofobik bağlanma liflerin bir miktar substantifliğine neden olmakta ise de, liflere dispers boyarmaddenin fiksajında hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri öneme sahiptir [17,24].

Lif içerisinde boyarmadde konsantrasyonu varyasyonlarının ve banyodaki konsantrasyonla birlikte bunların ilişkisinin belirlenebilmesi amacıyla adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Dispers boyarmaddeler ile polyester liflerinin boyanması Nernst yasasından elde edilen adsorpsiyon izotermi ile ifade edilebilmektedir.

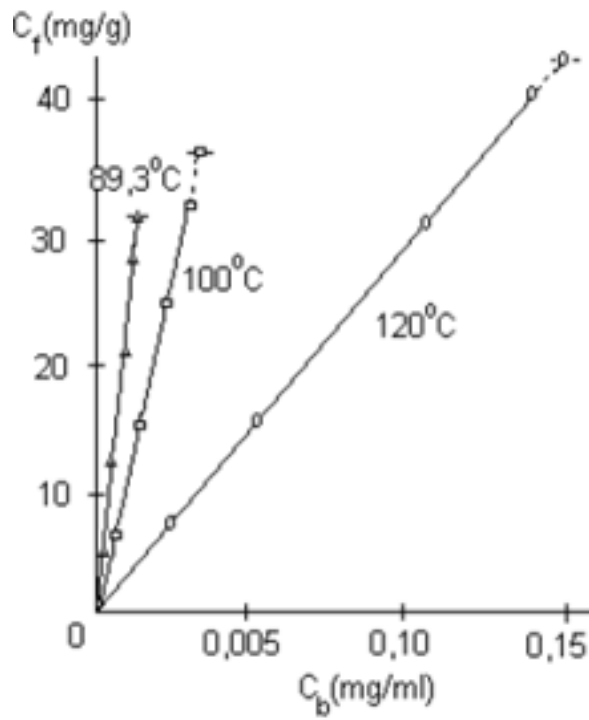
$$\text{Nernst Yasası} \Rightarrow [C]_f = K [C]_s$$

Burada, $[C]_f$ ve $[C]_s$ sırasıyla lif ve çözelti içindeki boyarmadde konsantrasyonlarını ve K lif ve banyo arasındaki boyanın ayrılma katsayısını temsil etmektedir. Şekil 1.16'da gösterildiği gibi Nernst izotermi yönü doğrusaldır. Çözelti içindeki boyarmadde konsantrasyonuna karşı lif içindeki boya konsantrasyonunun grafiğinde, lifin doyma noktasında tamamen sonlanan düz bir doğru elde edilmektedir [22].

Şekil 1.17'de dispers boyarmaddelerle elde edilen adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Adsorpsiyon izotermi sıcaklıkla artan ve doyma noktasına kadar devam eden lineer bir doğrudur. Bu artış devam ettikçe, afinite azalmaktadır. Bu durum, prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir [22].



Şekil 1.16. Nernst yasasından elde edilen adsorpsiyon izotermi [22].



Şekil 1.17. Polyester için adsorpsiyon izotermi [22].

1.4.1.1.2. Dispers Boyarmaddelerin Difüzyonu

Difüzyon olayı Fick denkleminde uygun olarak gerçekleşmektedir. Difüzyon, moleküllerin seyrek düzensiz hareketlerinin etkisi altında dengelenen konsantrasyon durumunda oluşur ve hemen ilerler (örneğin, maddenin büyük miktarı bilinen bir alanın

enine kesitine doğru birim zamanda difüze olur). Önemli olan enine kesit ve kesitin her iki tarafındaki sistemlerin konsantrasyonlarındaki değişimdir. Silindir ekseninde X yönündeki AX enine kesiti ile silindire doğru dt zamanında geçmiş olan maddenin miktarı ds, Fick eşitliği ile formüle edilebilir;

$$ds = -DA \frac{dc}{dx} dt$$

Burada;

dx/dc = X noktasındaki konsantrasyon sabiti

D = difüzyon katsayısı, cm^2/s

Difüzyon katsayısı, bir molekülün verilen bir ortamdaki hareketinin hızlılığının bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Gerçek bir sistemde difüzyon katsayısını etkileyen faktörlerden bazıları konsantrasyon, molekül ağırlığı, afinite, elektrolit, boyarmadde yapısı, sıcaklık ile malzeme ve boyarmaddenin yapısı olarak sayılabilir. Difüzyon katsayısı malzeme içindeki boyarmadde konsantrasyonu ile artmaktadır. Farklı molekül ağırlıklı dispers boyarmaddelerin difüzyonu üzerine yapılan çalışmalarda ise difüzyon katsayısının molekül ağırlığı ile birlikte arttığı bulunmuştur [22].

Sıcaklıktaki artışla beraber difüzyon katsayısının artmasının nedeni, öncelikle boyarmadde molekülünden elde edilen kinetik enerjinin artmasından, lif içindeki gözeneklerin yapı ve çaplarındaki artışa neden olan malzeme makromolekül zincirinde ayrı bölümlerdeki osilasyon genliği ve frekanslardaki artıştan kaynaklanmaktadır [23]. Sıcaklığın difüzyon hızı üzerindeki etkisi difüzyon aktivasyon enerjisi bulunarak belirlenebilmektedir.

Farklı boyama sistemleri için aktivasyon enerjisi 10-80 kcal arasında değişmektedir. Dispers boyarmaddeler ile polyester liflerinin boyama sisteminin aktivasyon enerjisi 30 kcal civarındadır [23]. Yüksek aktivasyon enerjili sistemlerde enerjinin değerleri lifin camlaşma noktasına eşit bir maksimum noktaya erişir ve sıcaklık arttığında tekrar azalmaya başlar. Dispers boyarmaddeler ile polyester liflerinin boyama kinetikleri serbest hacim teorisi ile açıklanabilmektedir. Bu teori serbest hacimlere doğru difüzyon olarak ifade edilmektedir. Belirli bir karakteristik sıcaklığın altında T_g camlaşma noktası sıcaklığında amorf materyaller rijit veya camsı cisim gibi davranırlar. T_s yumuşama sıcaklığının üstünde materyal lastik durumuna dönüşür ve bunlar yüksek viskoziteli sıvılar gibi davranırlar. T_s 'den daha düşük sıcaklıklarda boyarmaddeler sadece gözeneklere doğru hareket edebilirler fakat daha yüksek sıcaklıklarda

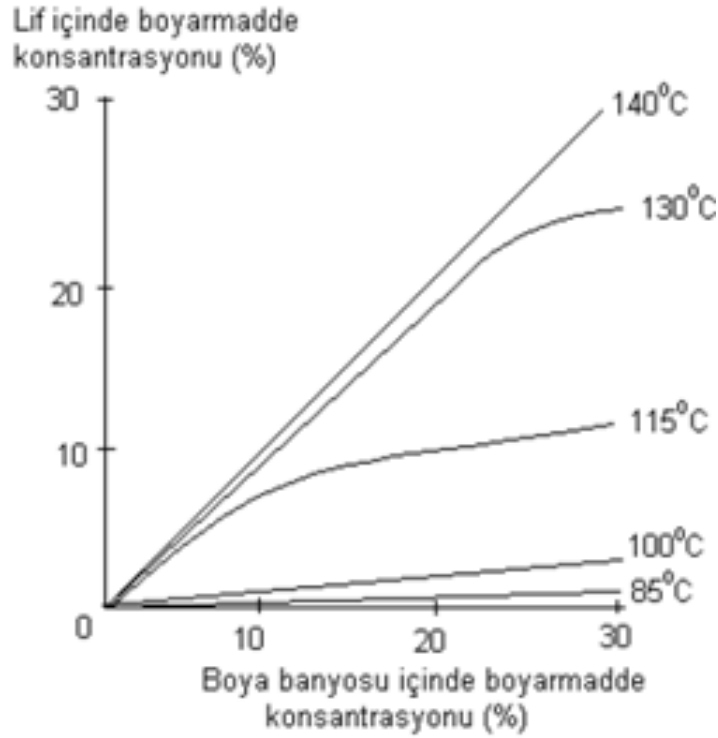
makromoleküllerin parçaları, serbest hacmin boyutlarında bir artışı veren belirli bir hareket derecesi kazanmasını sağlayacak şekilde değişir. Boyarmaddenin difüzyonu bu hareketlilikle ve oluşturulan serbest hacmin artışıyla kontrol edilir. Boşlukların kapanması, camlaşma noktasının üzerinde sıcaklıkla birlikte kinetiğin oldukça fazla artmasıyla açıklanmaktadır. Bu durum lifin açılmasıyla difüzyon katsayısının artması imkan vermektedir [22].

Polyester liflerinin üzerine dispers boyarmaddelerin difüzyonu, malzemenin kristalleşme derecesinden, liflerin maruz kaldığı daha önceki germe ve termofiksaj olaylarından da etkilenmektedir. Kristalleşme derecesi, polimer içindeki kristalimsi malzeme oranını tanımlamaktadır. Kristalleşme arttığında lifler daha az elde edilebilir hale gelir ve bu nedenle boyarmadde adsorpsiyonu azalmaktadır. Eğirmeden sonra lifler, kristalleşme artmasına ve amorf bölgelerde makromoleküllerin oryantasyonunda artışı veren bir germe işlemine maruz kalmaktadır. Doyma ve difüzyon katsayısı, çekme oranı arttığı zaman azalmaktadır. Bu varyasyonlar, hem kristalleşmenin artması ve moleküllerin oryantasyonundan, hem de amorf bölgelerdeki modifikasyonlar sayesinde camlaşma noktasındaki artış nedeniyle oluşmaktadır [17,22].

Polyester liflerine uygulanan termofiksaj işleminde, başlangıçta sıcaklığın artması ile 170-200°C civarında % boya alımında bir azalma oluşur ancak bu minimum noktası geçildikten sonra boya alımı tekrar artar [17,24].

1.4.1.1.3. Dispers Boyarmaddelerin Polyester Üzerindeki Kinetiği

Boyama prosesinin kinetiği, polyester liflerinde sıcaklık varyasyonlarına oldukça duyarlıdır. Bunun nedeni polyester liflerinin camlaşma noktalarının oldukça yüksek olması ve tatmin edici anlamda boyamanın sadece camlaşma noktası civarındaki sıcaklıklarda yer alabilmesidir. Şekil 1.18'de görüldüğü gibi 60 dakikada gerçekleştirilen boyama sonunda, sıcaklık düşük olduğu zaman boyama oldukça yavaştır ve sadece sıcaklık 130-140°C'ye ulaştığı zaman hızlanabilmektedir [22].



Şekil 1.18. Kinetiğe sıcaklığın etkisi [22]

1.4.2. Polyesterin Boyanma Yöntemleri

Polyester lifleri, oldukça hidrofobik, kompakt ve yüksek kristalli bir yapıya sahip olmaları ve yapılarındaki tereftalat gruplarının benzen halkaları 80°C civarında amorf bölgelere rijitlik sağlayan yüksek bir camlaşma noktası vermeleri nedenleriyle, yüksek sıcaklıklarda veya camlaşma noktasını düşüren kerierler kullanılarak boyanabilmektedirler.

Polyester liflerinin boyanmasında en çok kullanılan yöntemler;

- Kerier boyama yöntemi
- HT boyama yöntemi
- Termosol boyama yöntemidir.

1.4.2.1. Kerier Boyama Yöntemi

Polyesterin boyama oranının, boya banyosu içinde birçok organik maddenin varlığında oldukça arttığı bulunmuştur. Bu maddeler “kerier” olarak adlandırılmış ve kerierleri kullanan boyama proseslerine “Kerier Boyama” denilmiştir.

Yapay hidrokarbonların, fenollerin, amino asitlerin, aminlerin, alkollerin, esterlerin, ketonların ve nitrillerin, sulu ortamdan dispers boyarmadeler ile polyester liflerinin boyama oranını ivmelendirdikleri kanıtlanmıştır. Bu boyama yardımcıları,

boyarmaddelerin dağılma özelliklerini ve lifin fiziksel özelliklerini değiştirmektedirler [26].

Polietilen tereftalat lifleri hidrofobiktir, oldukça kompakt bir yapıya sahiptirler ve yarı kristallidirler. Ayrıca, tereftalat grubunda kalan fenil ile zincirlerin sağlamlık kazanması nispeten yüksek camlaşma sıcaklığı (T_g) ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, ortalama boyama sıcaklıklarında boyama prosesi biraz daha zordur. Boyanabilirliği geliştirmek için kullanılan metotlara göre, boya banyosuna bir kerier ilavesi genellikle kullanılan bir prosedürdür. Kerier bir plastikleştirici gibi çalışır, camlaşma sıcaklığını düşürür, genellikle kaynar suda boyama sıcaklığında boya alımını gerçekleştirmeyi sağlar [25].

Kerierler, boyama oranını arttırlar ve lif içindeki boya migrasyonunu yükseltirler. Polyester lifleri üzerinde dispers boyarmaddenin düzgün boyanması, kerierin doğası ve yapısı, boyama zamanı, sıcaklık ve renk derecesiyle etkilenen, boyarmaddenin migrasyon gücüne dayanmaktadır.

Kerierin etki derecesi, lif tarafından absorbe edilen kerier miktarına bağlıdır. Maksimum boya alımını veren bir kerier konsantrasyonunun olduğu ve bu konsantrasyonda herhangi bir azalmanın daha düşük bir boya alımıyla sonuçlanacağı bilinmektedir. Uygun konsantrasyonun, sistemin doyması için gerekli kerier miktarının karşılığı olacağı ve bu miktardan fazlasının üçüncü bir faz oluşturacağını (çözünmemiş kerier fazı) bulunmuştur. Üçüncü faz oluşumunda, boyarmadde elyaf fazında değil, bu fazda çözünmeyi tercih edeceğinden boyama şiddeti düşmektedir [25,27].

HT boyama prosesinde bile küçük miktarlarda kerier ilavesi faydalı bulunmuştur; çünkü kerier, boyarmaddenin migrasyon özelliklerini ve dengesini geliştirmektedir. Kerier boyama, kerierin yüksek fiyatı, boyanmış kumaştan tamamen uzaklaştırılmasının zorluğu, lekelenme problemi ve kirletme problemlerinden dolayı bazı sınırlamalara sahiptir. Bazı kerierler küçük miktarlarda bulundursalar bile boyanmış materyallerin ışık haslığını kötü etkilemektedirler. Mükemmel haslık özelliklerine sahip çoğu dispers boyarmadde, tam renk tonu elde etmek için

banyodan tamamıyla çekilememektedir [28].

En iyi haslık değerleri için kerier boyamadan sonra bir redüktif ard işlem ve 190-220°C sıcaklıkta fiksaj işlemleri uygulanarak alınmaktadır [29].

Polyester liflerin boyanmasında kullanılmak üzere bir kerier seçimi yapılırken aşağıdaki noktalar dikkate alınmaktadır;

- Yüksek kerier etkisi,

- Düşük fiyatta elde edilebilmesi,
- Son boyamanın ışık haslığını az veya hiç etkilememesi,
- Toksik etkisi olmaması,
- Lifi etkilememesi veya lekelememesi,
- Boyamadan sonra kolay uzaklaştırılması,
- Boyama koşulları altında yüksek stabilite,
- Boyarmadde ile uyumluluk,
- Boya banyosunda kolay dağılması,
- Buharda düşük uçuculuk içeren kerierle düşük uçuculuk ve
- Lif tarafından üniform absorpsiyon [26].

Hiçbir kerier bütün istenilen özelliklerin hepsini birden sağlayamamaktadır. En etkili kerierler nispeten suda çözünebilirler ve kendisi emülsiyonlaşabilen sıvılar sağlarlar.

Kerierlerin Etki Mekanizmaları

Kerierlerin etki mekanizmaları tam anlamıyla anlaşılamamıştır ve kerierlerin hızlandırıcı etkisini açıklamak için dokuz farklı teori ileri sürülmüştür. Bu teorileri Nunn (1979), boya banyosunda ve lif yapısında oluşan değişimler olarak ikiye ayırmıştır. 1980'de Mahra ve arkadaşları, bu dokuz teoriyi ayrıntılı olarak araştırmıştır.

a) Lif Yapısında Oluşan Değişimler ile İlgili İleri Sürülen Teoriler

Lif Yapısını Gevşetme: Bu teoriye göre kerierler, lif içerisine dispers boyarmaddelerin boyama mekanizmasıyla aynı şekilde absorblanırlar. Liflerin şişmiş molekül zincirleri nedeniyle, boyarmadde polimer zincirleri üzerine van der Waals kuvvetleri veya hidrojen köprülerinden dolayı emilebilmektedir.

Girilebilen Bölgelerde Artış: Bu teori, daha önce lifin penetrasyonu zor olan kompakt yapısı nedeni ile girilemeyen bölgelerini kerierin açıp genişlettiğini iddia etmektedir. Kerier, boyanabilir amorf bölgelerin, boyanamayan kristalin bölgelere oranını değiştirir ve böylece azalan kristallik ile eklenen bölgeler boyama için elverişli hale gelmektedir.

Şişirme: Bu teoride, kerierlerin lifi şişirdiği kabul edilmiştir. Şişmiş lifler, içine büyük moleküllü boyarmaddelerin daha hızlı difüze olmasına izin verirler. Teorinin temel kabulü, lifin kısalma veya büzülmesinin şişmenin bir fonksiyonu olduğudur.

Yağlayıcı Etki: Bu teoriye göre, kerier lifin polimer moleküllerini bağlayan ve çapraz bağları koparan bir moleküler yağlayıcı gibi etki etmektedir.

b) Boya Banyosunda Oluşan Değişimler ile İlgili İleri Sürülen Teoriler

Transfer Teorisi: Önerilen bu teoride, içinde kerier ve boyarmaddenin bir gevşek karmaşık oluşturduğu kerier veya transfer mekanizması ve boyarmadde/kerier bileşiminin, boyarmaddenin sulu çözeltisinden daha hızlı bir şekilde lif tarafından emildiği iddia edilmiştir.

Banyoda Boyarmaddenin Çözünürlüğünü Arttırma: Bu teoride, kerier varlığının sulu fazda boyarmadde çözünürlüğünü arttırdığı kabul edilmiştir. Dispers boyarmadde ile boyamanın aslında boyarmaddenin oldukça seyrek sulu çözeltiden olduğu ileri sürülmüştür. Çözünebilir boyarmadde lif tarafından absorplandıkça, daha az çözünebilir dispers boyarmadde kristalleri çözünmektedir. Eğer sulu boyarmadde sıvısı içinde tek molekülü boyarmadde konsantrasyonu artarsa boyama oranı da artacaktır.

Filmden Boyarmaddenin Elde Edilebilirliğinin Artması: Teoride, suda çözünemez boyama yardımcılarının, lifin etrafını bir film ile kaplama kabiliyetlerinden dolayı etkili olabildikleri ileri sürülmüştür. Boyarmaddeler kerierler ile birlikte mükemmel çözünürlüğe sahip olduklarından boyama, seyreltilmiş banyoya göre boyarmaddenin daha konsantre olduğu film içerisinde daha hızlı gerçekleşmektedir.

Sıvı Lif Teorisi: Bu teori, kerierin lif içerisine emildiğini ve lif içinde boyarmaddeyi çözen ve taşıyan ikinci bir lif gibi hareket ettiğini ileri sürmektedir.

Su Çekmede Artış: o-fenil fenol veya benzoik asit gibi hidrofilik gruplar içeren kerierlerin polyester lifi içerisine hızlı difüzyon oranını verdikleri öne sürülmüştür. Molekülün aromatik bölümünün hidrofobik lif için van der Waals kuvvetine sahip olduğu ve fenolik hidrofilik bölümün suyu çektiği kabul edilmiştir. Su için artan çekim, boyama oranında artışla sonuçlanan boyarmadde sıvısının akışını artırır [7,26].

1.4.2.2. HT Boyama Yöntemi

Polyester materyallerin boyanması için bugün en fazla uygulanan boyama metodu kaynama sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda basınç altında gerçekleştirilen HT (High Temperature) boyama yöntemidir.

Polyesterin 1. camlaşma noktası olan 70-80°C'nin altındaki sıcaklıklarda liflerin sıkı moleküler üstü yapılarındaki sadece amorf bölgelerde bulunan etilen gruplarının hareketlilik kazanması nedeni ile boyarmadde nüfuz edememektedir. Lifler ancak polyesterin 2. camlaşma sıcaklığı olan 120-140°C'de yapılarındaki kristalin bölgelerde bulunan benzen halkalarını hareketlilik kazanması ile boyarmadde almaktadır.

HT boyama şartlarında mamul, 100°C'nin üzerinde ve basınç altında dispers boyarmaddeler ile boyanmaktadır. Sıcaklığın kaç dereceye çıkarılmasının optimal sonuç vereceği kesin değildir, ancak genel olarak boyama işlemi 130°C'de uygulanmaktadır.

Boyamanın uygulanacağı sıcaklık;

- Makineye,
- Boyanacak olan malzemenin özelliklerine (tekstüre mamullerde sıcaklık arttıkça tekstüre özelliği kaybolabilmektedir),
- Kullanılacak boyarmaddeye bağlıdır [

HT-Asidik Boyama Prosesi

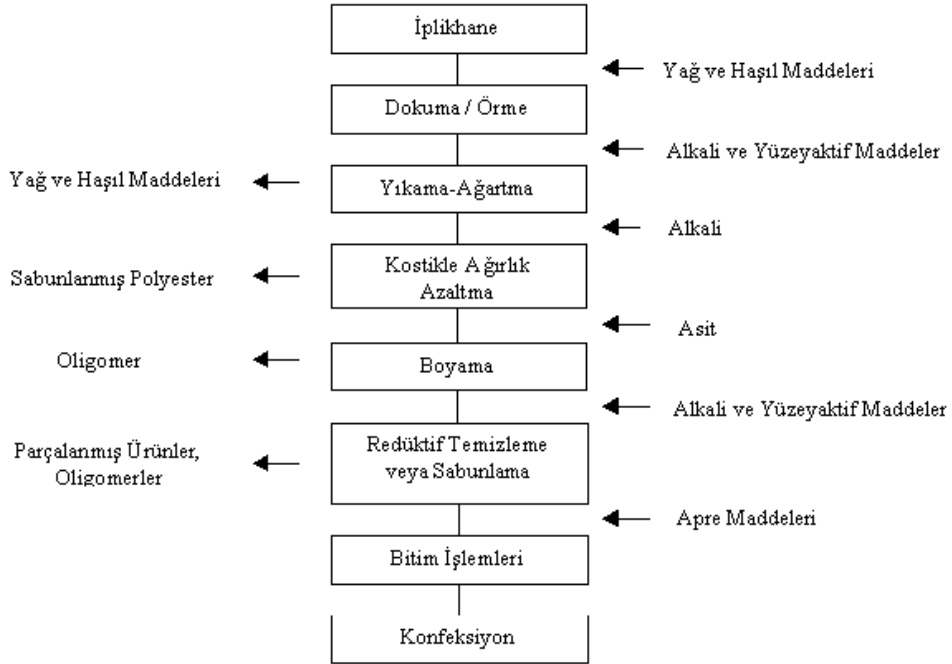
Boyama flottesinin pH'sı 4.5-5.5'e ayarlandıktan sonra boya yardımcı kimyasalları ve dispers boyarmadde dispersiyonu ilave edilir. Bu sıcaklıkta 10-15 dakika kadar muamele edildikten sonra sıcaklık yaklaşık 30 dakikada 120-135°C'ye çıkartılır. Materyalin basınç altında 1-2 saat muamele görmesi sağlandıktan sonra redüktif yıkama yapılır [28].

Sadece şiddetli HT boyama koşulları altında iyi dispersiyon stabilitesine sahip mikro incelikte dispers boyarmaddeler HT boyama için kullanılabilir. Kumaş üzerinde filtre edilmiş boyarmadde kristalleri ve parçaları zayıf haslık özellikleri verirler. Tam renk tonlarının sürtünme haslığı bazen oldukça zayıftır. HT aparatının yüzeyinde ve lif üzerinde çöken oligomer problemi oluşabilmektedir. Banyodaki kalan boyarmadde dışarıda kristalize olur ve soğutma sırasında lif yüzeyinde çöker. Bu problemlere meydan vermemek için çektirme banyosu mümkün olan yüksek bir sıcaklıkta bitirilmelidir.

HT boyama yönteminde fiksaj ve çekmelerdeki düzensizliklerden kaynaklanan farklılıkların kapatılması daha iyi sağlanabilmektedir. Yeni tip makine ve aparatlar kullanılarak boyama süresi kerier boyama yöntemine göre kısaltılabilmektedir. Ayrıca kerier kullanımının neden olduğu lekelenme, toksik etki ve ışık haslıklarının düşmesi gibi problemler ortadan kalkmaktadır. İpliklerin içerisine daha iyi nüfuz etmiş boyamalar elde edilebilmektedir [28].

HT-Alkali Boyama Prosesi

Son yıllarda, %100 polyester mamullerin alkali ortamda boyanabilirliği üzerine birçok araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 1.19'da görüldüğü gibi, polyester mamullerin ön terbiye ve ara işlemleri alkali ortamda, sadece boyama işlemleri asidik ortamda gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.19. %100 Polyester için işlem akışı şeması [30].

Polyester liflerinin alkali ortamda boyanması ile iyi ve tekrarlanabilirliği olan boyamalar elde edilmesi halinde uygulanan bütün prosesler alkali ortamda gerçekleştirilebileceğinden aşağıdaki avantajlar sağlanmış olacaktır;

Prosesin rasyonelleştirilmesi sağlanacaktır.

Konvansiyonel boyama metodunda özellikle koyu renk için uygulanan boyamalarda oluşan oligomer problemi önlenebilecektir.

Dokuma sırasında uygulanan birçok haşıl maddesi, alkali ortamda çözünür olmasına rağmen asidik ortamda çözünmemektedir. Asidik ortamda çöken maddelerin uzaklaştırılması sırasında, dispers boyarmaddelerin yüksek oranda çözünmesi boyama lekelerine neden olabilmektedir.

İplik preparasyonları, haşıl kalıntıları, yağlar ve mumlar alkali ortamda daha iyi emülsiyeye olduğundan, mamul üzerinde daha az preparasyon artığı kalmaktadır.

Daha yüksek parlaklık sağlanabilmektedir.

Mamulün tutum özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır.

Enerji ve su tasarrufu sağlanmaktadır [30,31].

Polyesterin alkali ortamda boyanması ile halen yeterli tekrarlanabilirliğin sağlanamamış olması, dispers boyarmaddelerin birçoğunun alkali ortamda oturmamış olması nedeni ile yeterli ölçüde renk tonlarının elde edilememesi ve ortam pH'sının alkali ortamda

sabit tutulamaması dezavantajları nedeni ile bu konuda yapılan çalışmalar halen devam etmektedir [30].

Alkali ortamda boyama yöntemi, işlem akışı ve boyama şartları açısından asidik ortamda yapılan boyama metodundan farklı değildir. Boyama başlangıç pH değerinin 9-9.3 bitişte ise 8.5-8.6 olması gerekmektedir. pH değeri düştükçe oligomer ve bunların parçalanması ile oluşan ürünler tekrar lif üzerine yerleşmektedir [32].

Alkali ortamda yapılacak boyamalarda boyarmadde seçimi oldukça önemlidir. Çünkü oligomerlerin sabunlaşması gibi birçok dispers boyarmadde de sabunlaşmaya başlamaktadır. Bu nedenle tekrarlanabilir boyamaların elde edilebilmesi için alkaliye dayanıklı dispers boyarmadde kullanımı çok önemlidir [31,32].

Alkali ortamda uygulanacak boyama işlemlerinde kullanılacak suyun kalitesi, boya yardımcılarının uygun olarak seçilmesi ve uygun bir tamponlayıcı sistemin kullanılması diğer önemli faktörlerdir [32].

1.4.2.3. Termosol Boyama Yöntemi

Bu kontinü boyama metodu, 1949 yılında Du Pont firması tarafından “Termosol” ticari adı altında polyester ve polyester karışımı mamullerin dispers, küp leuko ester ve bazı küp boyarmaddeleri ile boyanması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Termosol boyama yöntemi, çok ince bir dispers boyarmadde tabakası ile çevrelenen polyester lifinin yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak (180-220°C), boyarmaddenin lif içerisine difüzyonunun sağlanması esasına dayanmaktadır. Boyarmaddenin 200°C’deki difüzyonu 100-120°C sıcaklık seviyesine oranla yaklaşık 1000 kat daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bugün en fazla polyester/selüloz karışımlarına uygulanan bir boyama yöntemidir [17,28].

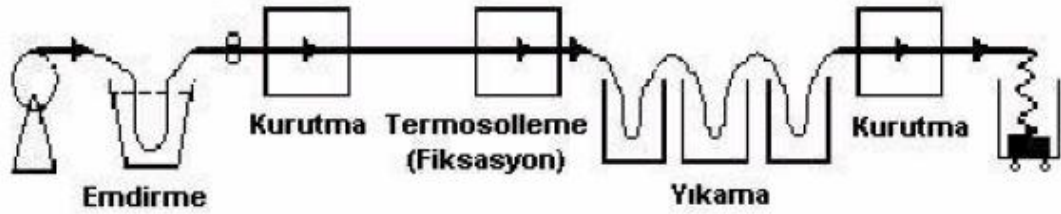
Termosol boyama yöntemi Şekil 1.20’de gösterildiği gibi aşağıdaki işlem basamaklarından oluşmaktadır.

- Mamulün boyarmadde flottesıyla fulardda emdirilmesi,
- Ara kurutma (Ön kurutma + Esas kurutma),
- Termosolleme,
- Ard işlem adımlarından oluşmaktadır.

PET liflerinin boyanabilirliği lifin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Boyanma prosesi üç adımdan oluşur;

Boyanın boya banyosundan life difüzyonu,

Boyanın lifin en dıştaki tabakasına absorpsiyonu,



Şekil 1.20. Termosol boyama prosesi işlem akışı

Boyanın absorblanmış yüzeyden lifin içine difüzyonu.

Bu aşamalar, PET in fonksiyonel gruplarının ve su moleküllerinin bu proseste önemli bir rol oynadığı araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır.

PET zincirlerindeki bu karboksil ve hidroksil gruplar su molekülü ile etkileşime geçerler. Bu durum, lifin fonksiyonel gruplarınca dispers boyanın etkileşiminin artmasıyla şişmiş lifler oluşturur.

Polimerin amorf ve kristalin bölgelerinin oranı boyanabilirliği etkileyen bir diğer faktördür. Boş alanlar lifin camlaşma noktası sıcaklığın etrafında dispers boya difüzyonuna ulaşılan tek bölgedir. PET, diğer liflere nispeten daha sıkı bir yapıya sahip olduğundan boyama sıcaklığındaki artış ile moleküler zincirlerin termal hareketlerindeki artışa ihtiyaç duyar. Bu polimer, yeterli boya içeren ve lif içindeki dispers boyanın difüzyonunu artıran yüksek basınç ile buharda boyama, yüksek sıcaklıkta boyama ve kerierli boyama gibi batch sistem metotları ile boyanmaktadır. Bu metotlar genellikle çok fazla enerji ve su harcar, yüksek üretim maliyetine neden olur, polyesterin hacimsel özelliklerinin bazılarına negatif etki eder ve üretimde istenmeyen yan etkileri olabilir.

PET'in boyanabilirliği ve kil ile etkileşimi lif üretimi ve uygulaması açısından oldukça önemlidir. Çünkü yüksek mukavemet ve boyanabilirlik özelliğine sahip PET/kil nanokompozit iplik üretimi günümüzde artan talepler nedeniyle önem kazanmıştır. Önceki araştırmalarda PET/kil nanokompozitlerinin bulk özelliklerine ve yüzey özelliklerine yoğunlaşma olmuştur, ancak PET/kil nanokompozitlerinin boyama özellikleri ile ilgili bir araştırmaya pek rastlanmamıştır.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

PET, içsel viskozitesi (IV) 0.645 dL/g olan ve iplik yapımında kullanılan SASA Polyester Sanayi A.Ş.'den (Adana, Türkiye) temin edilmiş PET kalitesidir. Bu çalışmada kilin sodyum montmorillonite tipi kullanılmıştır.

PET için çalışılan organokiller;

Sentezlenen Reşadiye Karakaya organokili (RKOC)

Sentezlenen Rockwood organokili (RWOC)

Rockwood ticari organokili (RWOC1)

70 meq/100g kation değişim kapasitesine sahip Reşadiye kili Karakaya Bentonit San. Tic. A.Ş., Tokat, Türkiye'den temin edilmiştir. 90-100 meq/100g kation değişim kapasitesine sahip Rockwood kili (Nanofil 116) Rockwood Clay Additives GmbH, Moosburg, Almanya firmasından alınmıştır. RWOC1 organokili hazır temin edilmiş olup içerisinde organosilan esaslı kuaterner bileşik olduğu bilinmektedir. Benzen klorür (BC) (%97, 126.58 g/mol) Sigma-Aldrich'den ve 15 etilen oksit (EO) içeren tersiyer amin etoksilat (TAE) Akzo Nobel'den temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan dispers boyalar, Setaş Kimya A.Ş.'den temin edilen Setapers Red P2G (C.I. Disperse Red 167) ve Setapers Blue TFBL-NEW (C.I Disperse Blue 366 ve C.I Disperse Blue 367 karışımı) boyalardır. Lyocoll RDN liq ve Dilatin POE liq (Clariant, Türkiye) sırası ile anyonik dispersant ve kerier olarak kullanılmıştır.

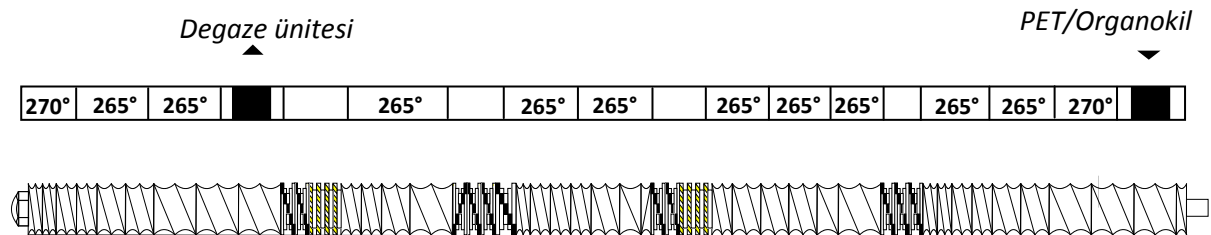
2.1.1 Organokillerin Hazırlanması

Kuaterner amonyum tuzu (OC), BC ve TAE kullanılarak sentezlenmiştir. 1 litre saf suya 1.5 mol TAE ilave edilmiştir ve 80°C'de 1.5 saat boyunca karıştırılmıştır. TAE 15 EO birimi içerdiğinden ve BC benzen halkalarına sahip olduğundan bunların PET matris polimeri ile uyumlu olacağı düşünülmektedir.

Ham kilin kuaterner amonyum tuzu ile organik modifikasyonu şu şekildedir; Kil-tuz oranı 1:0.55 ve katı madde içeriği-su oranı 1:10 şeklindedir. İlk olarak yüzey aktif madde, daha sonra ham kil suya yavaşça ilave edilmiş ve modifikasyon işlemi 80⁰C’de 1 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, bu sıvı karışım 50⁰C’ye soğutulmuş ve sisteme metanol ilave edilmiş (kil-metanol oranı 1:6) ve 15 dk boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Sonra, sentezlenen organokilin susuzlaştırma işlemi santrifüjda ve kurutma işlemi 110⁰C’de 48 saat boyunca hava sirkülasyonlu fırında yapılmıştır ve öğütme işlemi tamamlanarak elekten geçirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan killer kullanım için hazır hale getirilmiştir.

2.1.2. PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Hazırlanması

PET/organokil nanokompozit filamentler eriyikten çekme yöntemi ile üretilmiştir. Organokiller ve PET matris polimeri master batch üretiminden önce kurutulmuştur (organokil: 120⁰C 24 saat, PET: 165⁰C 6 saat [36]). PET/organokil master batchler (85/15 w/w) ko-rotasyonlu birbirini sıyırarak çift burğu ekstrüderde (Leistritz Micro 27 LG 44D, Çap = 27 mm, L/D = 44) hazırlanmıştır. Ekstrüderin çalışma sıcaklıkları Şekil 2.1’de verilmiştir. Ekstrüzyon prosesi 300 rpm burğu hızı ve 30 kg/h üretim hızıyla gerçekleştirilmiştir. Filament üretimi öncesi PET/organokil masterbatch cipsleri 120⁰C’de 24 saat süreyle kurutulmuştur. PET/RKOC, PET/RWOC ve PET/RWOC1 master batchler denemeler esnasında kil miktarı %0.5, %1, %2 ve %5 olacak şekilde seyreltilerek ekstrüder girişine verilmiştir. Tüm denemeler 283⁰C’de yapılmıştır. Denemelerin yapıldığı SPM-11 pilot makinesi, 20- 90 kg/h kapasiteye sahip POY (Partially Oriented Yarn) makinesidir. Tüm denemelerde, kıyaslama yapabilmek amacıyla 170 dtex süper parlak POY referans numune olarak belirlenmiş ve kil içerikli diğer ürünlerin de aynı kalınlıkta üretimleri sağlanmıştır. Üretilen POY’lar Zinser makinelerinde çekilerek düz iplik haline getirilmiştir.



Şekil 2.1. Masterbatch hazırlanmasında kullanılan çift burğu ekstrüderin sıcaklık profili (L/D:44)(Burgu hızı 300 rpm, malzeme besleme hızı 30 kg/saat, tork: %50-55).

2.1.3. PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Boyanması

PET/organokil filamentler Setapers Red P2G ve Setapers Blue TFBL-NEW boyarmaddeleri ile %0.5 ve %1.5 konsantrasyonda dispers boyarmaddeler ile kerierli, keriersiz ve HT boyama yöntemleri ile boyanmıştır. Farklı boyama yöntemlerinin uygulanmasının sebebi; organokilin boyama üzerine olan etkisini araştırmaktır. Boyama, 12 tüp kapasitesine sahip IR boyama makinesinde (Termal Laboratuvar Aletleri San. ve Tic. Koll. Şti., Türkiye) 1:100 flotte oranında iki tekrarlı olarak yapılmıştır. 70⁰C'de 10 dk boyunca sabun kullanmadan yapılan ön yıkamadan sonra asetik asit, sodyum asetat, sodyum sülfat ve Lyocoll RDN liq uygulanmıştır. Sıcaklık aniden 80⁰C'ye çıkarılmıştır ve sonra 1⁰C/dk sıcaklık artışı ile son boyama sıcaklığına ulaşılmıştır (atmosferik boyama için 100⁰C, HT boyama için 122⁰C). Dilatin POE liq atmosferik şartlarda kerierli boyamada boya banyosuna ilave edilmiştir. %0.5 ve %1.5 boyama konsantrasyonları için sırasıyla 30 ve 45 dk boyunca boyamaya devam edilmiştir. Boya banyosu 1.3⁰C/dk ile 70⁰C'ye soğutulduktan sonra boşaltılmış, boyanan ipliklerin flotte oranı 1:100 olan çözeltide 6mL/L sudkostik (%30'luk NaOH) ve 6g/L sodyum ditionit (Na₂S₂O₄) kullanılarak 80⁰C'de 20 dk boyunca indirgen yıkaması ve ardından 5 dk boyunca saf suda durulanması yapılmıştır. Durulama işleminden sonra iplikler 60⁰C'de 20 dk boyunca asetik asit ile nötralizasyona tabi tutulmuştur.

2.1.3.1. Keriersiz Boyama Şartları

Keriersiz boyama yönteminde boyama işlemine 70⁰C'de başlanmış ve 30 dk bu sıcaklıkta kalındıktan sonra, 100⁰C'ye 38 dk çıkmıştır ve bu esnada kerier ilavesi yapılmamıştır. Boyamaya 1 saat daha devam edilmiş ve bu süre sonunda boyama işlemi bitirilmiştir. Keriersiz boyama işlemi için uygulanan boyama grafiği Şekil 2.2'de verilmiştir. Keriersiz boyama işlemi için uygulanan boyama reçetesi aşağıda verilmiştir.

Asetik Asit %15 (pH ayarlayıcı) 1 g/L (pH : 4-4.5)

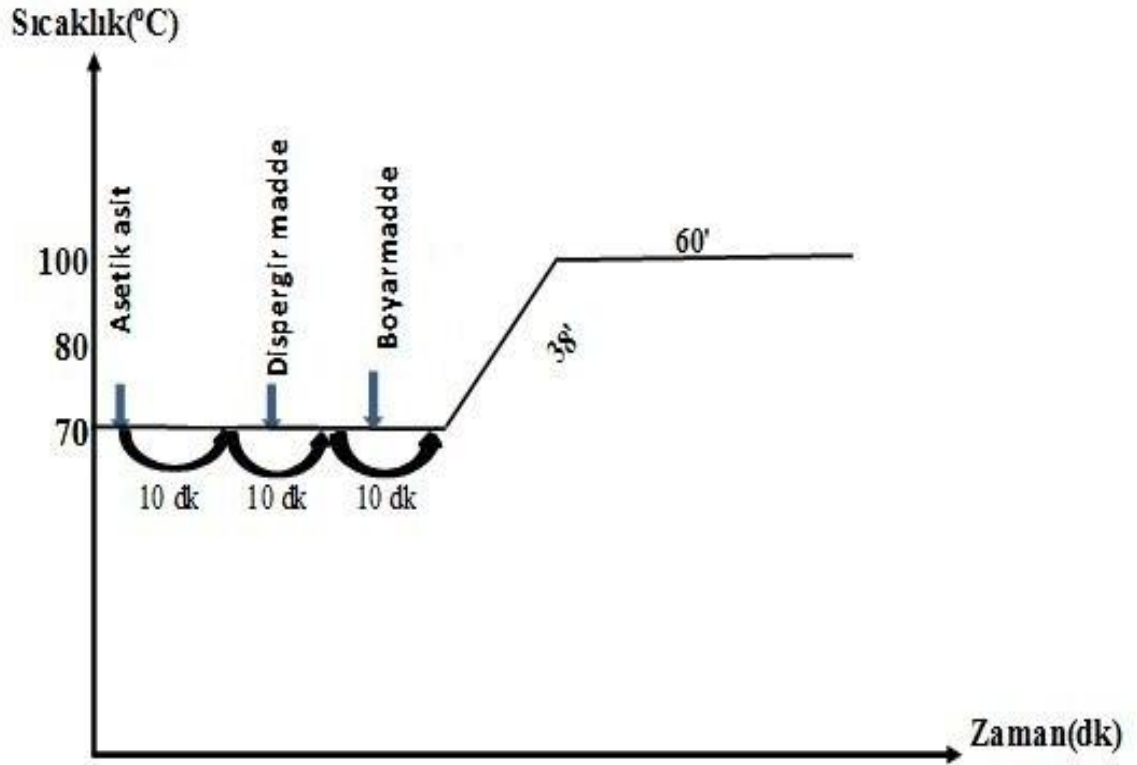
Lyocoll RDN Liq. (Dispergator) 2 g/L

Boyama konsantrasyonu %0.5 ve %1.5

Boyama başlangıç sıcaklığı 70⁰C

Boyama sıcaklığı 100⁰C

Flotte Oranı 1:100



Şekil 2.2. Keriersiz boyama grafiği

2.1.3.2 Kerierli Boyama Şartları

Kerierli boyama yönteminde boyama işlemine 70⁰C'de başlanmış ve 30 dk bu sıcaklıkta kalındıktan sonra kerier ilavesi yapılmıştır 100⁰C'ye 38 dakikada çıkılmış ve boyamaya 1 saat daha devam edilmiştir. Bu süre sonunda boyama işlemi bitirilmiştir. Kerierli boyama işlemi için uygulanan boyama grafiği Şekil 2.3'te verilmiştir. Kerierli boyama işlemi için uygulanan boyama reçetesi aşağıda verilmiştir.

Asetik Asit %15 (pH ayarlayıcı) 1 g/L (pH : 4-4.5)

Lyocoll RDN Liq. (Dispergator) 2 g/L

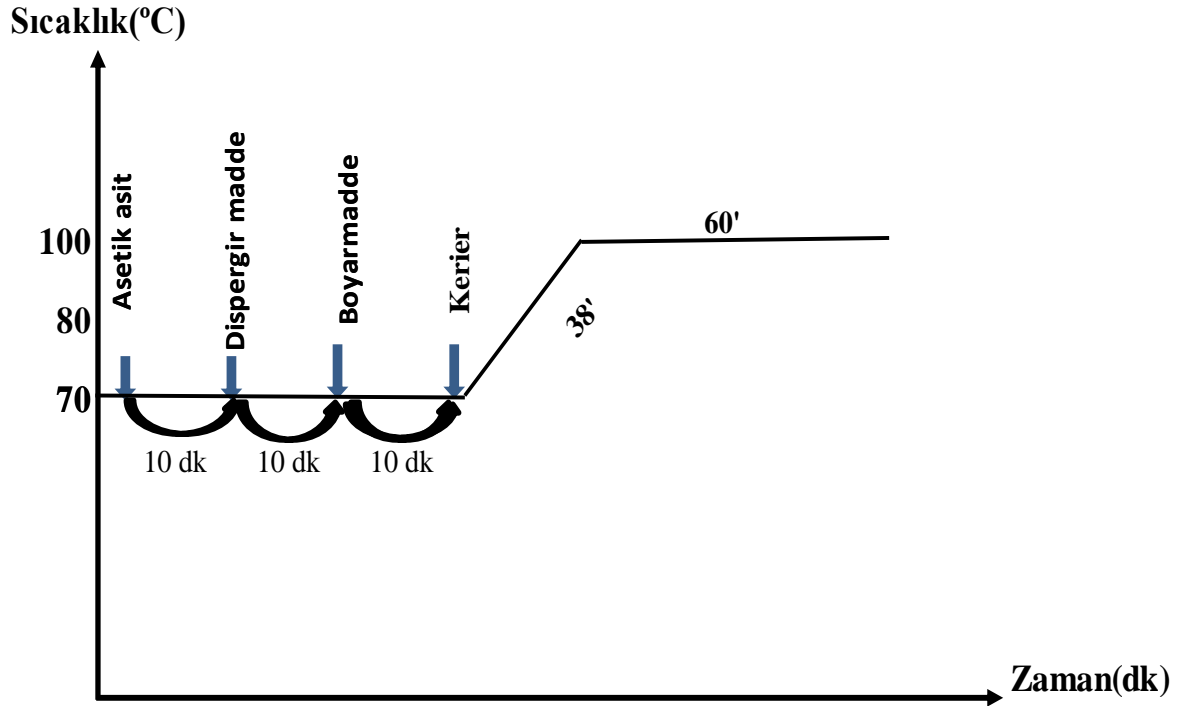
Dilatin POE Liq. 2 g/L

Boyama konsantrasyonu %0.5 ve %1.5

Boyama başlangıç sıcaklığı 70⁰C

Boyama sıcaklığı 100⁰C

Flotte Oranı 1:100



Şekil 2.3. Kerierli boyama grafiği

2.1.3.3. HT Boyama Şartları

HT boyama yönteminde boyamaya 70⁰C'de başlanmıştır. 20 dk bu sıcaklıkta boyama devam ettikten sonra 80⁰C'ye çıkılmıştır. Daha sonra 1⁰C/dk ile 122⁰C'ye çıkılmıştır. Boyamaya bu sıcaklıkta 30 dk devam edilmiş ve ardından 1,3⁰C/dk ile 70⁰C'ye inilerek boyama işlemi sonlandırılmıştır. HT boyama işlemi için uygulanan boyama grafiği Şekil 2.4'te verilmiştir. HT boyama işlemi için uygulanan boyama reçetesi aşağıdaki gibidir.

Asetik Asit %15 (pH ayarlayıcı) 1 g/L (pH : 4.5-5)

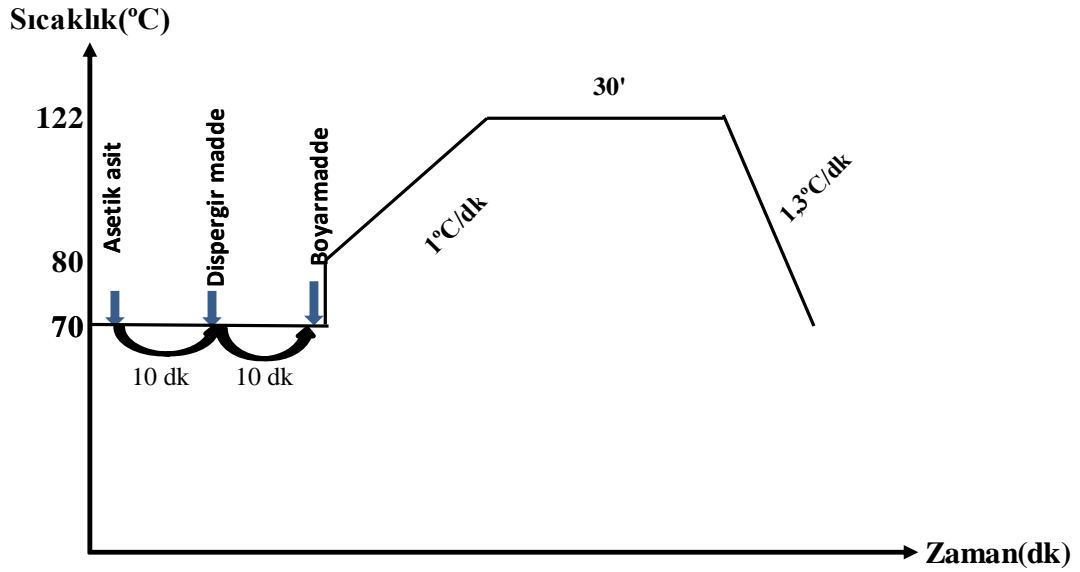
Lyocoll RDN Liq.(Dispergatör) 2 g/L

Boyama konsantrasyonu %0.5 ve %1.5

Boyama başlangıç sıcaklığı 70⁰C

Boyama sıcaklığı 122⁰C

Flotte Oranı 1:100



Şekil 2.4.HT boyama grafiği

2.2. Yöntem ve Testler

2.2.1. TGA Analizi

Sentezlenen organokilin termal parçalanma davranışı Netsch TGA/DTA RT-1500C cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızı kullanılarak azot atmosferinde çalışılmıştır. Çalışılan numune ağırlığı 3.2–3.6 mg'dır.

2.2.2. X-Işını Kırınım Analizi

XRD ölçümleri Bruker AXS Advance D8 difraktometrede yapılmıştır. Örnekler, 1^o/dk ile $2\theta = 1^{\circ}-20^{\circ}$ aralığında Cu K α (1.54 Å) X ışını kullanılarak taranmıştır. Bu ham veriler Bruker Evaluation Software Version 7.0 kullanılarak XRD spektrumuna dönüştürülmüştür. formül Eşitlikte; d atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı (Å), d dalgaboyu x-ışınlarının dalgaboyunu (Å), θ gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açıyı ve n ise kırınım derecesini göstermektedir. Bragg Denklemi kullanılarak tabakalar arası uzaklık değerlerinin hesaplanmasına ilişkin bir örnek EK 2'de verilmiştir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

Bragg kırınım şartı

2.2.3.SEM Analizi

Morfoloji analizinde numuneler, Emitech K950X cihazı kullanılarak altınla (Au) kaplanmıştır ve Quartz Xone enerji yayıcı X-Işını (EDX) sistemine sahip LEO 440 taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir.

2.2.4. Termal Analiz

PerkinElmer PYRIS Diamond™ diferansiyel taramalı kalorimetre termal analiz için kullanılmıştır. Isı taramaları 30°C-290°C arasındaki sıcaklıkta 5°C/dk olacak şekilde azot altında ölçülmüştür. İlk ısı taramaları analiz için kullanılmıştır. Örneklerin kristalinitesi aşağıdaki formül ile belirlenmiştir.

$$\chi_c = (\Delta H_f - \Delta H_c) / \Delta H_f^0$$

Burada χ_c kristalinite derecesini, ΔH_f erime entalpisini, ΔH_c kristalizasyon entalpisini ve ΔH_f^0 denge erime sıcaklığındaki tamamen kristalin malzemenin erime entalpisini belirtir. 120 J/g değeri %100 kristalin PET'in erime entalpisini olarak kabul edilir. Elde edilen sonuçlar üç örneğin ortalamasıdır.

2.2.5. IV Analizi

Saf PET ve PET nanokompozit ipliklerin içsel viskozitesini (IV) tespit etmek için çözelti viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 2 g numune, 25 g o-klorofenol içerisinde 125°C'de 15 dk süreyle çözülmüştür. Daha sonra çözelti Cannon Fenske viskometresine yerleştirilerek 25°C'de viskozite değerleri ölçülmüştür [37].

2.2.6. Mekanik Özellikler

Filamentlerin çekme mukavemeti testleri Textechno-Statimat Te kullanılarak (50 mm/dk çekme hızı ve 100 mm çeneler arası mesafe) yapılmıştır. Sonuçlar 15 ölçümün ortalamasıdır. Kopma mukavemeti (tenasite) ISO 5079'a göre tespit edilmiştir [38]. Kaynama çekme testleri Texturmat-ME cihazında DIN 53866-T2'ye göre gerçekleştirilmiştir [39].

2.2.7. Renk Kuvvetinin Ölçülmesi

Boyanan numunelerin renk kuvvetlerinin ölçülmesi Konica Minolta marka Cm-3600d Spektralfotometre renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Renk ölçümleri D65 aydınlatıcısı altında 10⁰'lik gözlem açısında 400-700 nm ışık aralığında 10 nm aralıklarla yapılmış, her iplik için CIELAB renk uzayının ΔE , ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* ve Δh° değerleri bulunmuş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu sonuçların yorumlanması aşağıdaki noktalar dikkate alınarak yapılmıştır.

ΔE : Renk farkı

ΔL^* : + ise numune daha canlı

- ise numune daha az canlı

Δa^* : + ise numune daha kırmızısı

- ise numune daha yeşilimsi

Δb^* : + ise numune daha sarımsı

- ise numune daha mavimsi

ΔC^* : + ise numune daha parlak

- ise numune daha az parlak

h° , bir nesnenin temel rengidir (kırmızı, mavi, sarı gibi). c^* ile apsis düzlemi arasındaki açıdır. h açısı; $+a^*$ boyunca 0° ve 360° , $+b^*$ için 90° , $-a^*$ 'da 180° , $-b^*$ için ise 270° 'dir. Rengin büyüklüğü konusunda bilgi verir.

Boyama performansının belirlenmesi için boyama verimi değeri kullanılmaktadır. Kubelka-Munk teorisi ile reflektans ölçümlerinden boyarmaddenin nispi konsantrasyonunun tayini yapılmaktadır. Bu nedenle, boyanmış olan iplikler üzerindeki boyarmadde konsantrasyonu Kubelka-Munk Teorisi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kubelka-Munk Teorisi} \Rightarrow \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Burada, K absorpsiyon katsayısını, S dağılım katsayısını ve R remisyon değerini ifade etmektedir. Bu fonksiyon boyarmadde konsantrasyonu ile lineer ilişkilidir [40].

Tez kapsamında Sabancı Üniversitesi'nde de bazı çalışmalar yapılmıştır. Çalışmamızda inorganik (ham ve modifiye kil çeşitleri) ve organik (katyonik aditif, Sülfonlanmış izofitalat içeren PET (PET-co-5SIPA)), esaslı aditifler iki farklı konsantrasyonda (%1 ve %5) her bir deneme 3'er tekrarlı olarak PET'e eriyik halinde ilave edilmiştir. Daha sonra, modifiye edilmiş olan PET kapılar reometre cihazında iplik haline getirilmiştir. Ancak kapılar reometrede üretilen ipliklerin çok kırılğan olduğu gözlenmiştir. Boyama esnasında ipliklerin kırılmasından dolayı renk ölçüm sonuçları güvenilir olmayacağı için bu şekilde üretilen ipliklerin kullanımından vazgeçilmiştir.

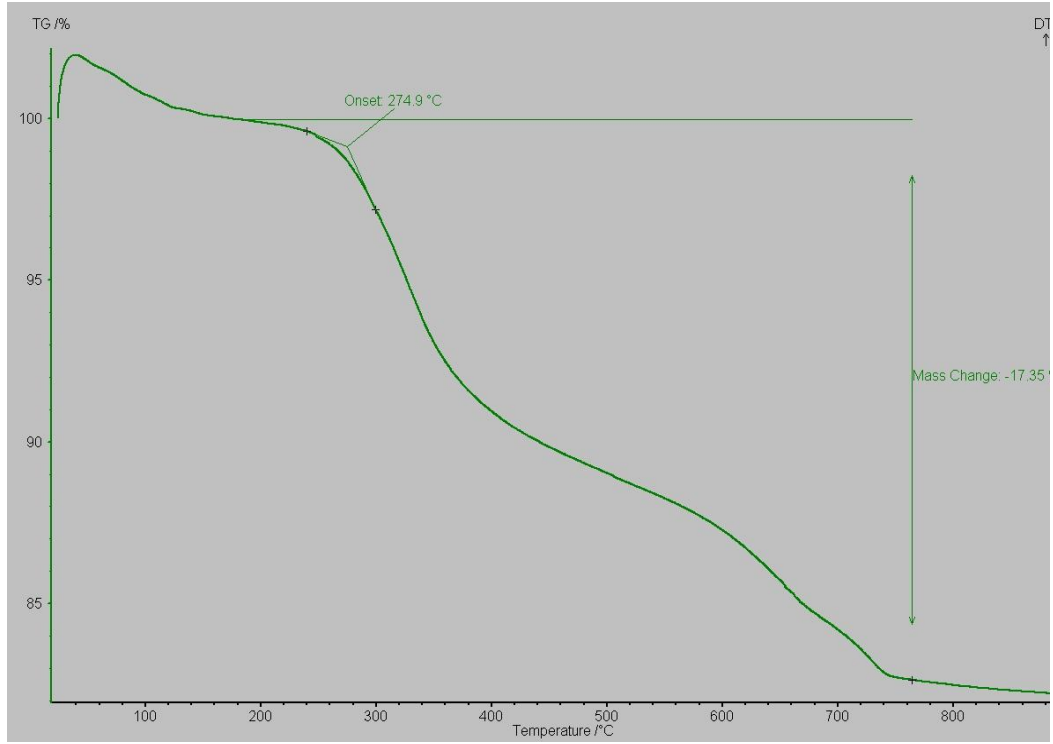
3. BÖLÜM

BULGULAR

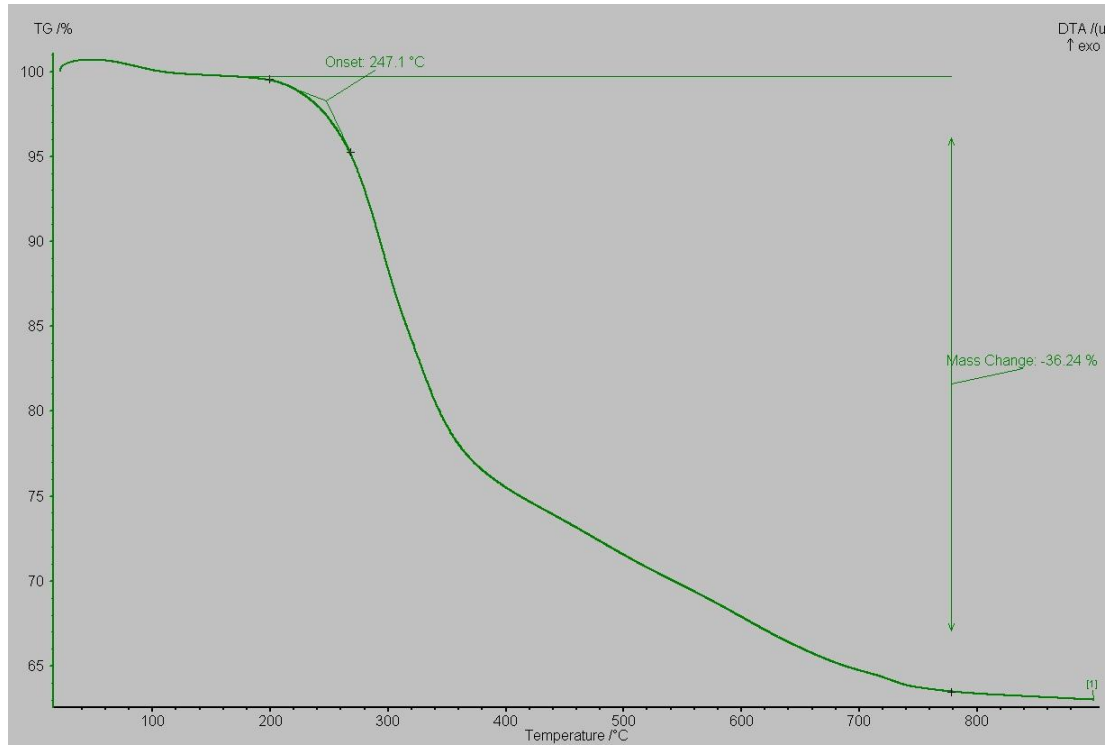
Eriyikten iplik çekiminde yaşanan sorun; %2 organokil içeriğinden itibaren yüksek ve keskin basınç artışlarından dolayı ortaya çıkan düzedeği ve filtredeği ani tıkanmadır. Bu problemden ötürü, %2 ve %5 organokil içeren PET nanokompozit filamentler karakterizasyonda kullanılmamıştır. Bunun yanı sıra, PET/organokil nanokompozitlerin (99.5/0.5 w/w) organokil miktarı çok düşük olduğu için difraktogramları sadece düz bir çizgi olarak gözlemlendiğinden XRD sonucu gösterilmemiştir.

3.1. Termogravimetrik Analiz

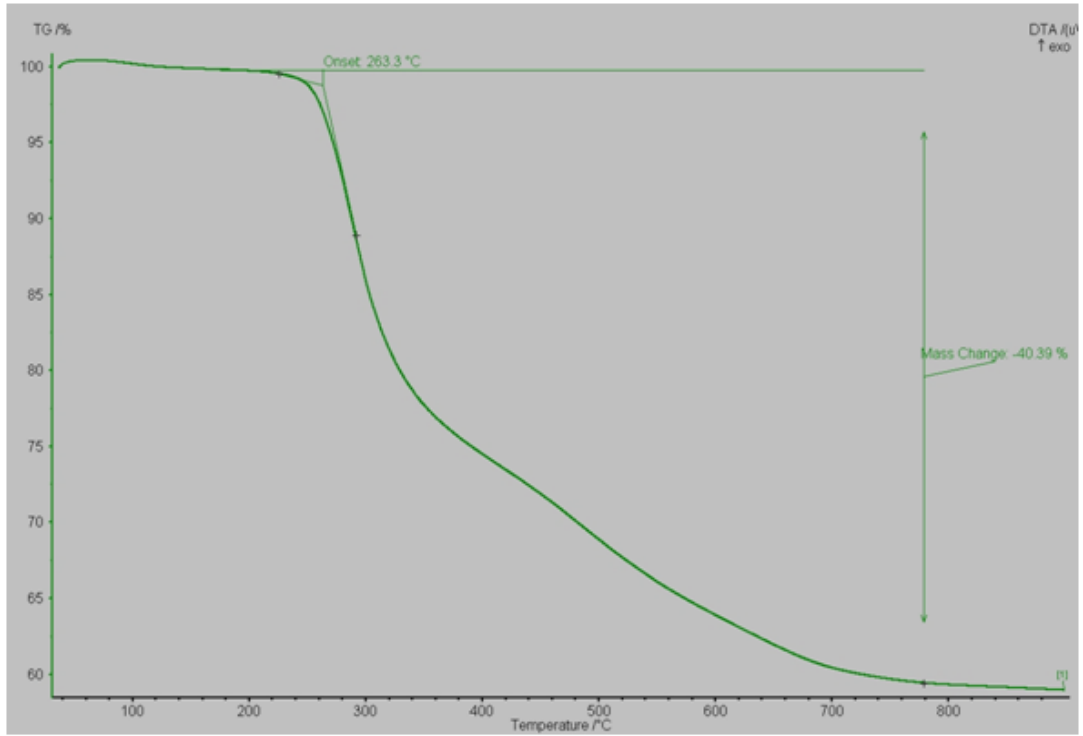
Reşadiye organokilinin (RKOC) dekompozisyon başlangıç sıcaklığı 274.9°C'dir. 150-700°C arasındaki parçalanma kuaterner bileşiğın parçalanmasını göstermektedir. Buna göre RKOC'nin içerisindeki organik madde miktarı ise %17.35'tir (Şekil 3.1). Aynı kuaterner bileşik ile (OC) Rockwood ham kili modifiye edildiğinde (RWOC) parçalanma başlangıç sıcaklığı 247.1°C ve içerdığı organik madde miktarı %36.24 çıkmıştır (Şekil 3.2). Organosilanlı kuaterner bileşik içeren organokilin (RWOC1) başlangıç parçalanma sıcaklığı 263.3°C olup organik madde miktarı %40.39'dur (Şekil 3.3). Aynı ham kil (Rockwood) farklı kuaterner bileşiklerle modifiye edildiğinde organosilan içeren RWOC1 organokilinin organik madde miktarı fazla olmasına rağmen başlangıç parçalanma sıcaklığının yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.1. Reşadiye organokili (RKOC)'nin parçalanmasına ilişkin TGA termogramı.



Şekil 3.2. Rockwood organokili (RWOC)'nin parçalanmasına ilişkin TGA termogramı

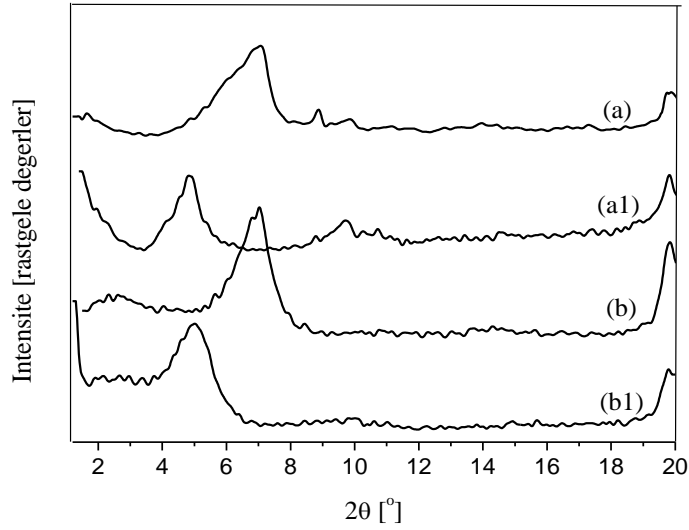


Şekil 3.3. Rockwood ticari organokili (RWOC1)'nin parçalanmasına ilişkin TGA termogramı.

3.2. Morfoloji

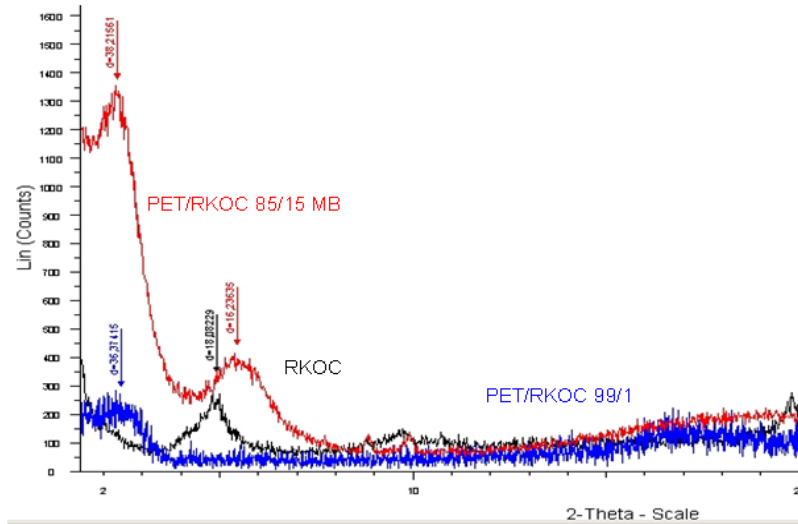
Kil tabakaları arasındaki mesafe, Bragg kanunu kullanılarak kil ve PET/organokil nanokompozitler için belirlenmiştir ve bununla ilgili XRD difraktogramları Şekil 3.4-3.7'de gösterilmiştir.

Reşadiye ham kili, yaklaşık $2\theta = 7^\circ$ 'de 12.5 \AA 'a karşılık gelen bir pik göstermektedir (Şekil 3.4.a). Organofilik modifikasyondan sonra, Reşadiye organokilinin (RKOC) tabakalar arası mesafesi 18 \AA 'a ($2\theta = 4.9^\circ$) çıkmıştır (Şekil 3.4.a1). Tabakalar arası mesafede gözlenen bu artış, interkalasyonun olduğunu göstermektedir. Rockwood ham kili ve organokilinin tabakalar arası mesafesi, Reşadiye kiline (ham ve organokil) benzer çıkmıştır (ham: 12.5 \AA ve organokil: 17.7 \AA (Şekil 3.4.b ve 3.4.b1)). Ayrıca Rockwood ham ve organokilinde $2\theta = 2.67^\circ$ 'de (33 \AA) küçük bir pik görülmektedir. Organosilan kuaterner bileşik içeren RWOC1 organokili hazır temin edildiği için ham haline ait XRD difraktogramı bulunmamaktadır.



Şekil 3.4. X-ışını kırınım desenleri. (a) Reşadiye ham kili (RK), (a1) Reşadiye organokili (RKOC), (b) Rockwood ham kili (RW), (b1) Rockwood organokili (RWOC),

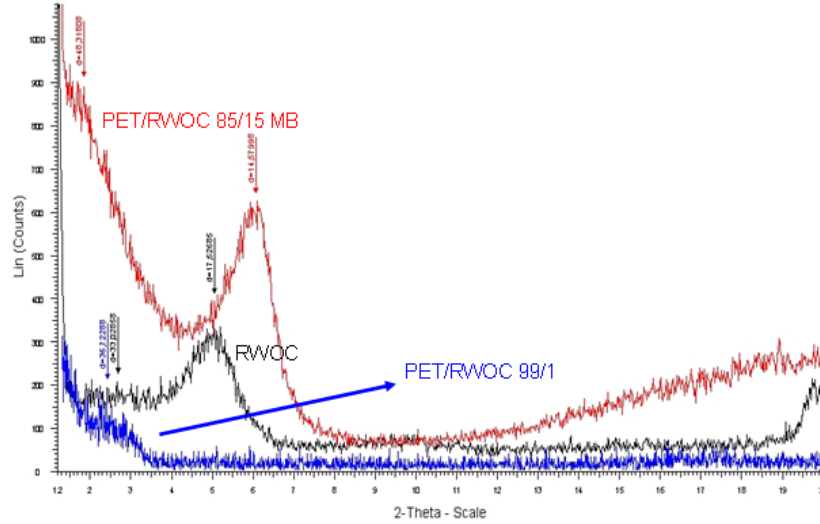
Şekil 3.5'te Reşadiye organokili (RKOC), PET/RKOC 85/15 (w/w) master batch'i ve PET/RKOC 99/1 nanokompozitine ait XRD desenleri gösterilmiştir. %15 Reşadiye organokili içeren PET masterbatch'i $2\theta = 2.28$ ve 5.50° de ($d = 38.2$ ve 16.2 \AA) iki belirgin pike sahiptir. PET/RKOC 99/1 nanokompozitinde 36.4 \AA 'luk d -mesafesi gözlenmiştir.



Şekil 3.5. Reşadiye organokili (RKOC)'ne ait X-ışını kırınım desenleri.

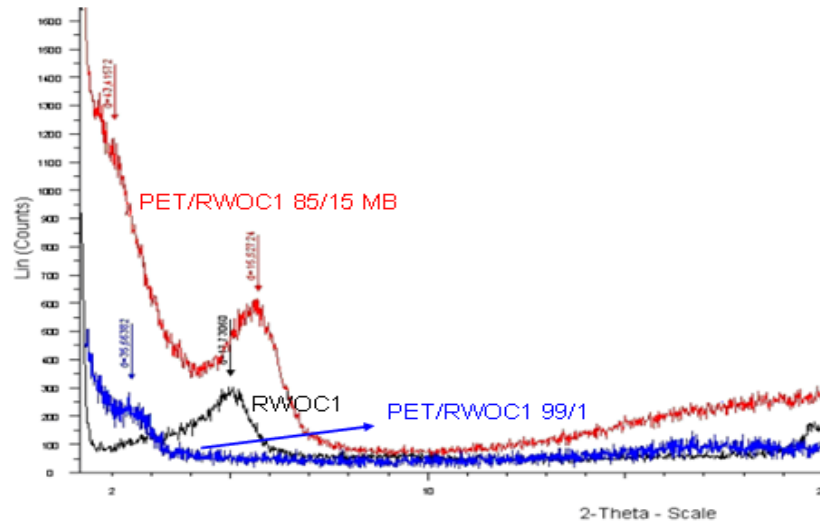
RWOC organokili, PET/RWOC master batch'i (85/15 w/w) ve PET/RWOC 99/1 nanokompozitine ilişkin XRD desenleri Şekil 3.6'da verilmiştir. PET/RWOC master batch'i $2\theta = 1.82$ ve 6° de ($d = 48.3$ ve 14.6 \AA) iki pik göstermiştir. %1 RWOC içeren

PET nanokompozitinin tabakalar arası mesafesi yaklaşık 36.2 Å çıkmıştır. Bu malzeme ayrıca $2\theta = 1.2^\circ$ 'de çok belirgin olmayan bir pik göstermiştir.



Şekil 3.6. Rockwood organokili (RWOC)'ne ait X-ışını kırınım desenleri.

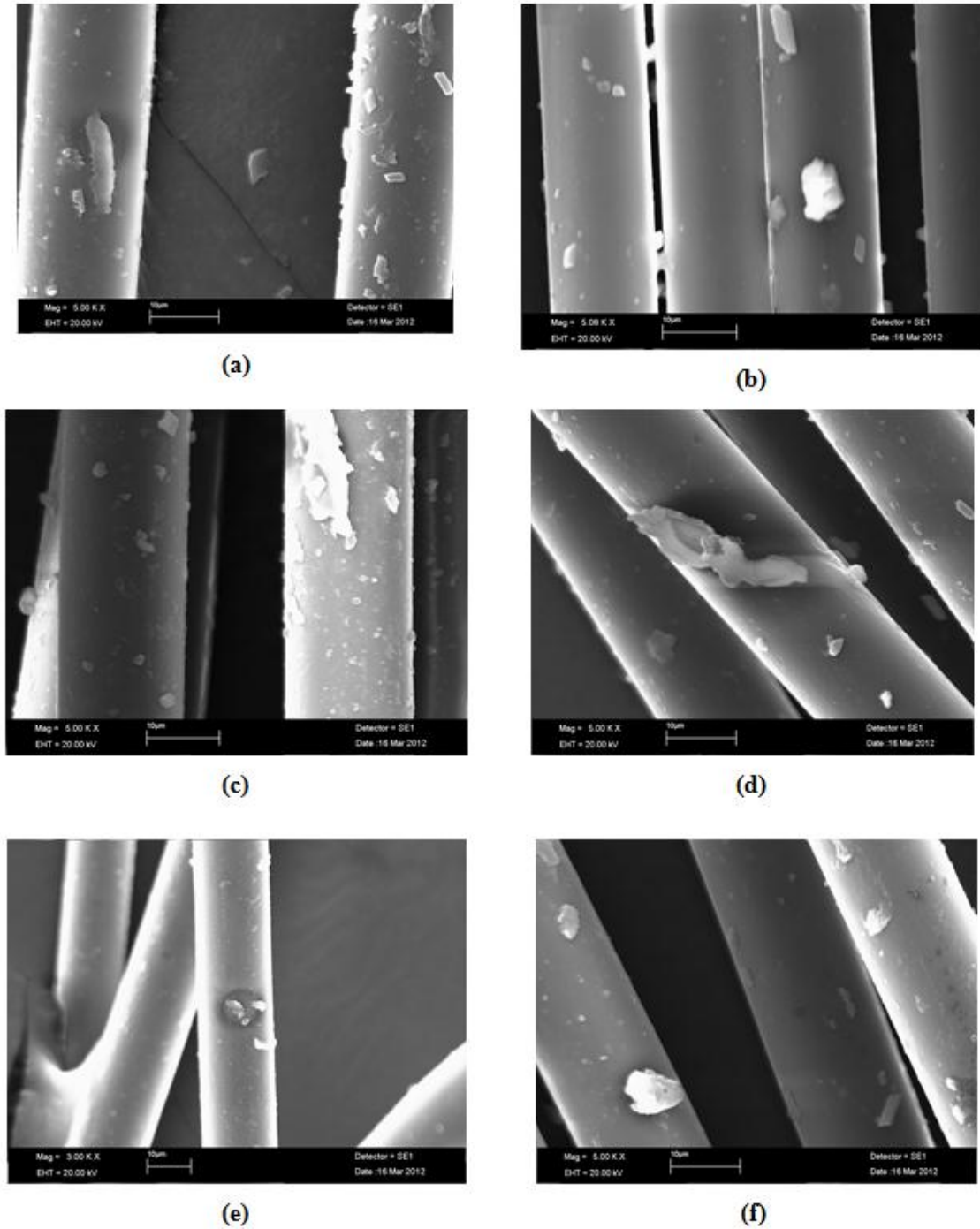
Şekil 3.7'de RWOC1 organokili, PET/RWOC1 master batch'i (85/15 w/w) ve PET/RWOC1 99/1 nanokompozitine ilişkin XRD difraktogramları verilmiştir. PET/RWOC1 master batch'inin tabakalar arası mesafesi 43.4 Å ve 15.5 Å çıkmıştır. PET/RWOC1 99/1 nanokompozitinin tabakalar arası mesafesi yaklaşık ise 36.6 Å'dur. Bu malzeme ayrıca $2\theta = 1.2^\circ$ 'de çok küçük bir pik göstermiştir.



Şekil 3.7. Rockwood ticari organokili (RWOC1)'ne ait X-ışını kırınım desenleri.

PET/organokil nanokompozit filamentlerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir. SEM görüntülerine göre RWOC ve RWOC1 organokili içeren PET nanokompozit filamentlerde killer homojen bir dağılım göstermiştir. PET/RKOC 99/1

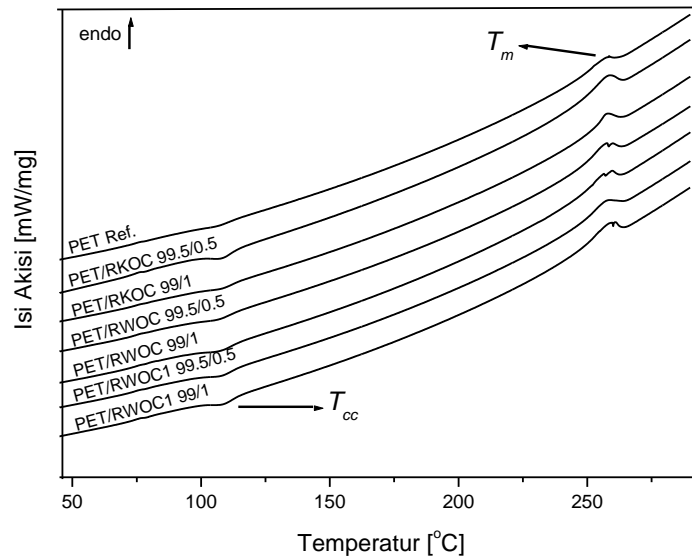
nanokompozit filamentleri homojen bir dağılım göstermemiştir ve kil taneleri çok seyreklerdir. Kullanılan kil tipi ve konsantrasyonundan bağımsız olarak tüm PET/organokil nanokompozit filamentler 1-2 mikron ve 8-10 mikron arasında değişen kil parçacıkları göstermiştir.



Şekil 3.8. PET/organokil nanokompozit filamentlerine ait SEM görüntüleri. (a) PET/RKOC 99.5/0.5, (b) PET/RKOC 99/1, (c) PET/RWOC 99.5/0.5, (d) PET/RWOC 99/1, (e) PET/RWOC1 99.5/0.5, (f) PET/RWOC1 99/

3.3. Termal Davranış

Saf PET ve nanokompozit filamentlerin termal ve kristalizasyon davranışları Şekil 3.9 ve Tablo 3.1’de verilmiştir. PET/RWOC 99.5/0.5 ve PET/RWOC 99/1 nanokompozit filamentlerinin erime sıcaklığı (T_m) saf PET’e göre daha düşük değerlerde çıkarken PET/RKOC 99.5/0.5, PET/RKOC 99/1 PET/RWOC1 99.5/0.5 ve PET/RWOC1 99/1 nanokompozit filamentlerinde daha yüksek çıkmıştır. Ancak bu farklılıklar önemsizdir. Camsı geçiş sıcaklıklarında ise en düşük sıcaklık değeri PET/RWOC 99/1 filamentinde gözlenmiştir (PET/RWOC 99/1 için $76.6\pm 0.2^\circ\text{C}$, saf PET için $76.9\pm 0.2^\circ\text{C}$). PET/RWOC 99/1 ve PET/RKOC 99/1 nanokompozitlerinin T_g değerleri saf PET’e daha düşük çıkmıştır. En yüksek değeri RWOC 99.5/0.5 ve PET/RKOC 99.5/0.5 filamentleri göstermiştir ($77\pm 0.2^\circ\text{C}$). RWOC1 organokili içeren PET ipliklerin T_g değerleri saf PET ipliklerinkine benzerdir. (PET/RWOC1 99.5/0.5 için $76.9\pm 0.3^\circ\text{C}$ ve PET/RWOC1 99/1 için $77.5\pm 0.4^\circ\text{C}$). Genel olarak bakıldığında tüm nanokompozit filamentlerin T_{cc} değerleri saf PET ipliğe göre yüksek çıkmıştır. Nanokompozit filamentler içerisinde en yüksek soğuk kristallenme değerleri RKOC organokilini içeren ipliklerde gözlenmiştir (Saf PET: $106.3\pm 0.6^\circ\text{C}$, PET/RKOC 99.5/0.5: $108.6\pm 0.4^\circ\text{C}$, PET/RKOC 99/1: $108.3\pm 0.5^\circ\text{C}$). Kristalinite değeri RKOC organokili kullanıldığında artarken, RWOC organokili kullanıldığında azalmıştır. RWOC1 organokili kullanıldığında ise iki farklı durum ortaya çıkmıştır. %0.5 RWOC1 kullanıldığında kristalinite değeri düşerken (%11.6), %1 kullanıldığında yaklaşık olarak saf PET iplik ile aynı çıkmıştır (%18.9).



Şekil 3.9. Saf PET ve nanokompozit filament ipliklerin DSC termogramları

Tablo 3.1. Saf PET ve PET/organokil nanokompozit filamentlerin termal davranışları.

Örnek	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
Saf PET	76.9±0.3	106.3±0.6	257.2±0.1	17.6±1.4
PET/RKOC 99.5/0.5	77.0±0.2	108.6±0.4	257.7±0.1	24.4±2.1
PET/RKOC 99/1	76.7±0.2	108.3±0.5	257.4±0.2	23.8±1.8
PET/RWOC 99.5/0.5	77.0±0.3	106.7±0.5	257.0±0.3	14.5±2.6
PET/RWOC 99/1	76.6±0.2	106.5±0.3	256.8±0.2	17.3±1.7
PET/RWOC1 99.5/0.5	76.9±0.2	107.8±0.5	257±0.2	11.6±1.5
PET/RWOC1 99/1	77.5±0.4	108.5±0.2	258.4±0.2	18.9±2.0

3.4. İçsel Viskozite

İçsel viskozite (IV) değeri, polimerde termal bozunmanın olup olmadığını doğrudan gösteren bir parametredir. Saf PET ve PET nanokompozit filamentlerin IV değerleri arasında neredeyse hiç fark olmadığı görülmüştür (IV değerleri 0.605 ve 0.618 dL/g arasında değişmektedir).

3.5. Fiziksel Özellikler

Tenasite değerleri, kopma uzaması ve kaynama çekme değerleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir Tablo 3.2’ye göre nanokompozitlerin tenasite değerleri saf PET’e göre düşük çıkmıştır. En düşük değeri PET/RKOC 99/1, en yüksek değeri ise PET/ RWOC1 99.5/0.5 iplikleri göstermiştir (PET/RKOC 99/1 için 1.85±0.16 cN/dtex, PET/ RWOC1 için 2.29±0.12 cN/dtex). Ayrıca, %0.5 organokil içeren ipliklerin tenasite değerleri %1 organokil içerenlere göre daha yüksek çıkmıştır.

Nanokompozitlerin kopma uzaması değerleri ise saf PET’e göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değeri PET/RKOC 99/1, en düşük değeri ise PET/RKOC 99.5/0.5 nanokompozit filamentleri göstermiştir (PET/RKOC 99/1 için %140.8±2.1, PET/RKOC 99.5/0.5 için %131.6±0.8). %1 organokil içeren nanokompozitlerin kopma uzaması değerleri daha yüksek çıkmıştır.

Kaynama çekmesi değerlerinde sonuçlar hemen hemen yakın çıkmıştır. Değerler genelde saf PET’e göre yüksek çıkarken sadece PET/RKOC 99.5/0.5 ve PET/RWOC1 99.5/0.5 filament ipliklerinde düşük çıkmıştır (Saf PET için %63.3±0.8, PET/RKOC 99.5/0.5 için %62.7±1.1 ve PET/RWOC1 99.5/0.5 için %63.1±0.3).

Sonuçlara göre organokil ilavesi tenasite değerlerini düşürmektedir. Tenasite değerlerindeki azalış, % kopma uzamasındaki artış ile dengelenmiştir. Kaynama çekme değerlerinde fark edilebilir bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo 3.2. Saf PET ve PET/organokil nanokompozit filamentlerin fiziksel özellikleri.

Örnek	Tenasite (cN/dtex)	Kopma Uzaması (%)	Kaynama Çekmesi (%)
Saf PET	2.37±0.14	130.3±1.2	63.3±0.8
PET/RKOC 99.5/0.5	2.19±0.11	131.6±0.8	62.7±1.1
PET/RKOC 99/1	1.85±0.16	140.8±2.1	64.2±0.7
PET/RWOC 99.5/0.5	2.17±0.12	137.1±1.4	64.6±0.9
PET/RWOC 99/1	1.96±0.11	138.1±0.9	64.5±1.2
PET/RWOC1 99.5/0.5	2.29±0.12	135.0±1.2	63.1±0.3
PET/RWOC1 99/1	1.87±0.13	137.1±0.7	66.5±1.1

3.6. Boyanabilirlik

Kil ilavesinin boyanmamış örnekler üzerindeki olası renk etkisini incelemek amacıyla ilk olarak boyanmamış numunelerin CIELAB renk koordinatları belirlenmiştir. Organokil içeren numunelerde L* değerleri saf PET'e göre artarken a*,b* değerlerinin önemsiz derecede değiştiği gözlenmiştir (Tablo 3.3).

Stapers Red P2G ve Stapers Blue TFBL-NEW dispers boyaları ile 100°C ve 122°C'de boyanmış saf PET ve PET nanokompozit filamentlerin CIELAB renk koordinatları Tablo 3.4-3.7'de verilmiştir. Buna karşılık gelen K/S değerleri Şekil 3.10-3.13'te verilmiştir. L* değeri, numunenin renk bakımından açıklık-koyuluk kavramını temsil eden renk koordinatıdır. Numunenin koyuluğundaki azalma kompozit içerisine daha fazla renk absorpsiyonu olduğu anlamına gelmektedir. a* değeri, yatay yeşil-kırmızı renk eksenini temsil eder ve b* değeri dikey sarı-mavi eksenine karşılık gelmektedir. C* değeri numunenin doygunluğunu temsil eder.

Tablo 3.3. Boyanmamış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları

Örnek	L^*	a^*	b^*	C^*	h^o
Saf PET	67.9	-0.43	-0.03	0.09	202.16
PET/RKOC99.5/0.5	82.47	0.09	1.14	1.22	110.90
PET/RKOC 99/1	59.86	-0.22	2.40	2.40	87.86
PET/RWOC99.5/0.5	72.55	-0.3	0.07	0.30	167.42
PET/RWOC 99/1	79.12	-0.39	1.77	1.78	97.14
PET/RWOC1 99.5/0.5	79.86	-0.43	1.61	1.66	103.48
PET/RWOC1 99/1	76.78	-0.09	0.72	0.84	120.92

Tablo 3.4'e göre keriersiz boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında tüm nanokompozitlerin renk koyuluğu saf PET'e göre azalmıştır. a^* değerleri incelendiğinde PET/RWOC1 99/1 nanokompoziti saf PET'den daha kırmızımsı renge sahiptir (Saf PET için a^* : 10.32, PET/RWOC1 99/1 için a^* : 11.68). En yeşilimsi renge PET/RKOC 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a^* : 8.04). b^* değerlerine göre tüm numuneler saf PET ile karşılaştırıldığında daha sarımsı bir renge sahiptir. PET/RWOC1 99.5/0.5 numuneler arasında en mavimsi renge sahip olan nanokompozit ipliktir (b^* : -0.39). C^* değerlerine göre PET/RWOC1 99/1 ipliği hariç nanokompozit ipliklerin hiçbiri saf PET iplikten daha doygun değildir (Saf PET için C^* : 10.37, PET/RWOC1 99/1 için C^* : 11.68). En az doygun numune ise PET/RKOC 99.5/0.5'te görülmüştür (C^* : 8.05).

Kerierli boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında saf PET'e göre tüm nanokompozitler daha az renk koyuluğu göstermiştir. a^* değerleri incelendiğinde PET/RKOC 99/1 nanokompoziti en yoğun kırmızımsı renge sahiptir (PET/RKOC 99/1 için a^* : 12.97). En yeşilimsi renge PET/RWOC 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a^* : 8.19). OC bileşiği içeren nanokompozitlerde %1 organokil içerenler, %0.5 organokil içerenlere göre daha kırmızımsı renge sahipken OC1 bileşiği içerenler için tam tersi durum söz konusu olmuştur. b^* değerlerine göre PET/RWOC1 99/1 nanokompoziti daha sarımsı bir renge sahiptir (b^* : -0.14). PET/RKOC 99/1 numuneler arasında en mavimsi renge sahip olan nanokompozittir (b^* : -1.19). C^* değerlerine göre

PET/RWOC1 99/1 ipliği en doygun numunedir (PET/RWOC1 99/1 için C*: 11.82). En az doygun numune ise PET/RWOC 99.5/0.5 olmuştur (C*: 9.05).

HT boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L* değerlerine bakıldığında nanokompozitlerin hepsi saf PET'den daha az renk koyuluğu göstermiştir. PET/RWOC1 99.5/0.5 ipliği hepsinden daha az renk koyuluğu göstermiştir (L*:75.02). a* değerleri incelendiğinde saf PET'den daha kırmızımsı renge sahip nanokompozit yoktur (Saf PET/ için a*: 5.12). En yeşilimsi renge PET/RKOC 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a*: 3.76). OC bileşiği içeren nanokompozitlerde %1 organokil içerenler, %0.5 organokil içerenlere göre daha kırmızımsı renge sahipken OC1 bileşiği içerenler için tam tersi durum söz konusu olmuştur. b* değerlerine göre tüm nanokompozitler saf PET'den daha sarımsı bir renge sahiptir. PET/RKOC 99.5/0.5 numuneler arasında saf PET'den sonra en mavimsi renge sahip olan nanokompozittir (b*: 0.87). C* değerlerine göre PET/RWOC1 99/1 ipliği en doygun numunedir (PET/RWOC1 99/1 için C*: 5.2). En mat numune ise PET/RKOC 99.5/0.5 olmuştur (C*: 3.85). %1 organokil içeren numunelerin, %0.5 organokil içerenlere göre daha doygun olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.5'e göre, keriersiz boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L* değerlerine bakıldığında renk bakımından saf PET iplikten daha koyu numuneye rastlanmamıştır (saf PET için L*: 76.83). Saf PET iplikten sonra renk bakımından en iyi koyuluk gösteren PET/RWOC 99.5/0.5 nanokompoziti olmuştur (L*:76.76). a* değerleri incelendiğinde tüm nanokompozitler saf PET'den daha kırmızımsı renge sahiptir (saf PET için a*: 13.15). PET/RWOC1 99.5/0.5 ipliği en kırmızımsı rengi göstermiştir (a*: 19.73). En yeşilimsi renge PET/RKOC 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a*: 14,16). b* değerlerine göre PET/RWOC1 99/1 diğer ipliklere göre en sarımsı renge sahiptir (b*: -0,73). PET/RWOC1 99.5/0.5 numuneler arasında en mavimsi renge sahip olan nanokompozit iplikdir (b*: -1.61).C* değerlerine göre tüm nanokompozitler saf PET iplikten daha parlaktır (Saf PET için C*: 13.18). Nanokompozitler arasında en doygun numune ise PET/RKOC 99.5/0.5'te görülmüştür (C*: 14.19). Kerierli boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L* değerlerine bakıldığında saf PET iplikten daha canlı renk gösteren numune yoktur (saf PET için L*: 77.32).

Tablo 3.4. Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları

Boyama Şartı	Örnek	L^*	a^*	b^*	C^*	h^o
Kerier (-)	Saf PET	82.59	10.32	-1.01	10.37	354.41
	PET/RKOC 99.5/0.5	80.72	8.04	0.31	8.05	2.21
	PET/RKOC 99/1	80.30	9.91	0.12	9.91	0.68
	PET/RWOC 99.5/0.5	80.65	8.76	0.09	8.76	0.58
	PET/RWOC 99/1	80.76	9.17	0.11	9.97	0.66
	PET/RWOC1 99.5/0.5	81.35	9.69	-0.39	9.97	357.67
	PET/RWOC1 99/1	80.56	11.68	-0.1	11.68	359.51
Kerier (+)	Saf PET	80.4	10.24	-0.87	10.28	355.13
	PET/RKOC 99.5/0.5	80.52	9.80	-0.78	9.83	355.39
	PET/RKOC 99/1	79.76	12.97	-1.19	13.03	354.78
	PET/RWOC 99.5/0.5	80.24	8.19	-0.55	8.21	356.13
	PET/RWOC 99/1	77.94	11.81	-0.50	11.82	357.58
	PET/RWOC1 99.5/0.5	78.04	11	-0.98	11.04	354.13
	PET/RWOC1 99/1	80.16	9.5	-0.14	9.05	359.15
HT	Saf PET	75.76	5.12	0.78	5.12	8.77
	PET/RKOC 99.5/0.5	75.45	3.76	0.87	3.86	13.01
	PET/RKOC 99/1	76.15	4.79	1.59	5.04	18.35
	PET/RWOC 99.5/0.5	76.69	4.34	0.94	4.44	12.18
	PET/RWOC 99/1	76.89	4.73	1.79	5.06	20.68
	PET/RWOC1 99.5/0.5	75.02	4.33	0.98	4.44	12.71
	PET/RWOC 99/1	76.13	4.03	2	5.2	22.63

a* değerleri incelendiğinde tüm nanokompozitler saf PET iplikten daha kırmızımsı renge sahiptir (Saf PET için a*: 13.19). En kırmızımsı renk ise PET/RWOC1 99/1 nanokompozitinde görülmüştür (a*: 20.16). Numuneler arasında en yeşilimsi renge PET/RKOC 99/1 numunesi sahiptir (a*: 16.84). b* değerlerine göre tüm nanokompozitler saf PET iplikten daha sarımsı renge sahiptir (saf PET için b*: -1.24). %0.5 organokil içeren PET/RKOC ve PET/RWOC nanokompozitlerine ait a* değerleri aynı çıkmıştır (a*:-1.14) ve en mavimsi renk gösteren numunelerdir. C* değerlerine göre tüm iplikler saf PET iplikten daha parlaktır (Saf PET için C*: 13.25). En az doygun numune ise PET/RKOC 99/1 nanokompozitinde görülmüştür (C*: 16.85).

HT boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L* değerlerine bakıldığında PET/RKOC 99/1 nanokompoziti hariç tüm numuneler saf PET iplikten renk bakımından en koyudur (Saf PET için L*: 71.04). a* değerleri incelendiğinde PET/RKOC 99/1 nanokompoziti daha kırmızımsı renge sahiptir (PET/RKOC 99/1 için a*: 20.07). En yeşilimsi renk ise PET/RWOC 99.5/0.5 ipliğinde tespit edilmiştir (PET/RWOC 99.5/0.5 için a*: 11.78). %1 organokil içeren nanokompozitler %0.5 organokil içeren ipliklere göre daha kırmızımsı renk vermişlerdir. b* değerlerine göre tüm nanokompozitler saf PET'den daha sarımsı bir renge sahiptir. PET/RWOC1 99.5/0.5 numuneler arasında saf PET'den sonra en mavimsi renge sahip olan nanokompozittir (b*: -0.74). C* değerlerine göre PET/RKOC 99/1 ipliği en parlak numunedir (PET/RKOC 99/1 için C*: 20.09). En mat numune ise PET/RWOC 99.5/0.5 olmuştur (C*: 11.79). %1 organokil içeren numunelerin, %0.5 organokil içerenlere göre daha parlak olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.6'ya göre keriersiz boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L* değerlerine bakıldığında saf PET'e göre renk bakımından daha koyu bir numuneye rastlanmamıştır. Ancak saf PET'den sonra en canlı rengi olan nanokompozit PET/RWOC1 99.5/0.5'tir (L*: 83.84).a* değerleri incelendiğinde saf PET'den daha kırmızımsı renge sahip olan iplik yoktur. En yakın kırmızımsı renge sahip olan nanokompozit PET/RWOC 99.5/0.5 (Saf PET için a*: -1.35, PET/RWOC 99.5/0.5 için a*: -3.37). En yeşilimsi renge PET/RKOC 99/1 ve PET/RWOC 99/1 numuneleri sahiptir (a*: -4.76). b* değerlerine göre saf PET'den daha sarımsı renge sahip olan iplik yoktur. En yakın sarımsı renge sahip olan nanokompozit PET/RWOC 99.5/0.5'tir (PET/RWOC 99.5/0.5 için a*: -2.16).En mavimsi renk ise PET/RWOC1 99/1 ipliğinde görülmüştür (b*: -4.49).

Tablo 3.5. Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları

Boyama Şartı	Örnek	L^*	a^*	b^*	C^*	h^o
Kerier (-)	Saf PET	76.83	13.15	-0.86	13.18	256.26
	PET/RKOC 99.5/0.5	76.55	14.16	-0.95	14.19	356.17
	PET/RKOC 99/1	76.28	18.16	-1.10	18.20	356.53
	PET/RWOC 99.5/0.5	76.76	16.47	-1.18	16.52	355.89
	PET/RWOC 99/1	76.03	17.15	-0.73	17.17	357.55
	PET/RWOC1 99.5/0.5	75.78	19.73	-1.61	19.8	355.35
	PET/RWOC1 99/1	76.65	18.39	-1.06	18.42	356.69
Kerier (+)	SafPET	77.32	13.19	-1.24	13.25	354.64
	PET/RKOC 99.5/0.5	72.69	19.30	-1.14	19.34	356.62
	PET/RKOC 99/1	74.99	16.84	-0.64	16.85	357.88
	PET/RWOC 99.5/0.5	72.12	18.90	-1.14	18.94	356.54
	PET/RWOC 99/1	72.37	18.66	0.23	18.66	0.72
	PET/RWOC1 99.5/0.5	72.44	19.26	-0.54	19.27	358.38
	PET/RWOC1 99/1	73.94	20.16	0.17	20.16	0.49
HT	Saf PET	71.04	14.22	-1.49	14.29	354
	PET/RKOC 99.5/0.5	71.53	17.82	0.46	17.82	1.49
	PET/RKOC 99/1	70.56	20.07	0.82	20.09	2.35
	PET/RWOC 99.5/0.5	71.00	11.78	0.42	11.79	2.05
	PET/RWOC 99/1	71.50	13.85	-0.48	13.86	358.03
	PET/RWOC1 99.5/0.5	71.31	11.81	-0.74	11.84	356.41
	PET/RWOC1 99/1	72.54	14.89	-0.47	14.9	358.18

C^* değerlerine göre tüm numuneler saf PET'den daha parlaktır (Saf PET için C^* : 2.61,). En mat numune ise PET/RWOC 99.5/0.5'te görülmüştür (C^* : 4.01).

Kerierli boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında saf PET'e göre renk bakımından daha koyu bir numuneye rastlanmamıştır. a^* değerleri incelendiğinde

PET/RWOC 99/1 nanokompoziti en yoğun kırmızımsı renge sahiptir (PET/RKOC 99/1 için a^* : -5.16). En yeşilimsi renge PET/RWOC 99/1 numunesi sahiptir (a^* : -7.43). b^* değerlerine göre; PET/RKOC 99/1 ve PET/RWOC1 99/1 nanokompozitleri daha sarımsı bir renge sahiptir (PET/RKOC 99/1 için b^* : -6.62, PET/RWOC1 99/1 için b^* : -7.28). En mavimsi renge sahip olan nanokompozit PET/RWOC 99/1'dir (b^* : -11.48). C^* değerlerine göre PET/RWOC 99/1 ipliği en parlak numunedir (PET/RWOC 99/1 için C^* : 13.67). En mat numuneler ise PET/RKOC 99/1 ve PET/RWOC1 99/1 nanokompozitleridir (PET/RKOC 99/1 ve PET/RWOC1 99/1 için C^* : 8.92).

HT boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında tüm numuneler renk bakımından saf PET'e göre daha koyudur. PET/RWOC1 99/1 ipliği ise renk bakımından en zayıf numunedir (L^* :78.86). %1 organokil içeren nanokompozitler %0.5 organokil içeren ipliklere göre renk bakımından daha iyi canlılık göstermiştir. a^* değerleri incelendiğinde PET/RWOC1 99/1 ipliği en kırmızımsı rengi göstermektedir (a^* : -0.84). En yeşilimsi renge PET/RKOC 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a^* : -1.62). b^* değerlerine göre tüm nanokompozitler saf PET'den daha sarımsı bir renge sahiptir. PET/RWOC1 99/1 saf PET'den sonra en mavimsi renge sahip olan nanokompozittir (b^* : 0.02). C^* değerlerine göre PET/RKOC 99/1 ipliği en doygun numunedir (PET/RKOC 99/1 için C^* : 3). En az doygun numune ise PET/RWOC1 99.5/0.5 olmuştur (C^* : 0.89).

Tablo 3.7'ye göre keriersiz boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında saf PET'e göre renk bakımından daha koyu bir numuneye rastlanmamıştır. Ancak saf PET'den sonra en koyu nanokompozit PET/RWOC1 99/1'dir (L^* : 78.95). a^* değerleri incelendiğinde saf PET'den daha kırmızımsı renge sahip olan iplik PET/RKOC 99/1 nanokompozitidir (a^* : -5.14). En yeşilimsi renge PET/RWOC1 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a^* : -6.06). b^* değerlerine göre en sarımsı rengi gösteren iplik PET/RKOC 99/1'dir (a^* : -4.44). En mavimsi renk ise PET/RWOC1 99.5/0.5'tir ipliğinde görülmüştür (b^* : -9.34). C^* değerlerine göre PET/RWOC1 99.5/0.5 ipliği en parlak olan numunedir (C^* : 11.14,). En az doygun numune ise PET/RKOC 99.5/0.5'te görülmüştür (C^* : 8.18). %1 organokil içeren nanokompozitler %0.5 organokil içeren ipliklere göre daha doygundur.

Tablo 3.6. Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları

Boyama Şartı	Örnek	L^*	a^*	b^*	C^*	h^o
Kerier (-)	Saf PET	85.15	-2.23	-1.35	2.61	211.23
	PET/RKOC 99.5/0.5	81.34	-3.98	-2.94	4.95	216.43
	PET/RKOC 99/1	82.79	-4.76	-3.47	5.09	216.11
	PET/RWOC 99.5/0.5	82.92	-3.37	-2.16	4.01	212.64
	PET/RWOC 99/1	83.61	-3.96	-3.09	5.03	218.01
	PET/RWOC1 99.5/0.5	83.84	-3.89	-3.62	5.31	222.9
	PET/RWOC1 99/1	83.25	-4.76	-4.49	6.54	223.33
Kerier (+)	Saf PET	80.20	-4.61	-6.75	8.18	235.65
	PET/RKOC 99.5/0.5	76.16	-6.58	-7.82	10.22	229.94
	PET/RKOC 99/1	77.28	-5.28	-6.62	8.92	227.93
	PET/RWOC 99.5/0.5	78.07	-6.62	-7.91	10.32	230.07
	PET/RWOC 99/1	77.45	-7.43	-11.48	13.67	237.07
	PET/RWOC1 99.5/0.5	77.31	-6.83	-10.26	12.33	236.34
	PET/RWOC1 99/1	79.87	-5.16	-7.28	8.92	234.68
HT	Saf PET	78.47	-1.40	-0.02	1.40	180.77
	PET/RKOC 99.5/0.5	81.27	-1.62	1.34	2.10	140.50
	PET/RKOC 99/1	82.49	-1.22	2.74	3.00	114.02
	PET/RWOC 99.5/0.5	80.02	-1.21	1.51	1.93	128.64
	PET/RWOC 99/1	78.86	-1.44	0.02	1.44	179.27
	PET/RWOC1 99.5/0.5	79.18	-0.88	1.16	0.89	169.65
	PET/RWOC1 99/1	79.25	-0.84	1.02	1.32	129.26

Kerierli boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında saf PET'e göre renk bakımından daha koyu numune PET/RWOC 99.5/0.5'tir (L^* : 71.87). Renk bakımından en zayıf numune ise PET/RWOC 99/1'dir (L^* : 69.57). a^* değerleri incelendiğinde saf PET'den daha kırmızımsı renge sahip olan nanokompozit yoktur (Saf PET için a^* : -

6.39). En yeşilimsi renge PET/RWOC1 99/1 numunesi sahiptir (a^* : -7.06). b^* değerlerine göre PET/RKOC 99.5/0.5 ipliği en sarımsı renge sahiptir (PET/RKOC 99.5/0.5 için b^* : -16.11). En mavimsi renge de sahip olan nanokompozit PET/RWOC1 99/1' dir (b^* : -17.72). C^* değerlerine göre PET/RWOC 99.5/0.5 ipliği en doygun numunedir (PET/RWOC 99.5/0.5 için C^* : 18.64). En az doygun numune ise PET/RWOC 99.5/0.5 nanokompozitidir (C^* : 17.48).

HT boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin L^* değerlerine bakıldığında saf PET'e göre daha koyu numuneye rastlanmamıştır. Numuneler arasında en iyi koyuluk gösteren iplik PET/RWOC 99/1 ipliğidir (L^* :75.98). En zayıf numune ise PET/RKOC 99/1'dir (L^* : 74.84). a^* değerleri incelendiğinde PET/RKOC 99/1 ipliği en kırmızımsı rengi göstermektedir (a^* : -4.03). En yeşilimsi renge PET/RWOC1 99.5/0.5 numunesi sahiptir (a^* : -5.01). b^* değerlerine göre tüm nanokompozitler saf PET'den daha sarımsı bir renge sahiptir. PET/RWOC1 99.5/0.5 saf PET'den sonra en mavimsi renge sahip olan nanokompozittir (b^* : -8.05). C^* değerlerine göre numuneler saf PET'den daha doygun değildir. En az doygun numune ise PET/RWOC1 99/1 olmuştur (C^* : 7.33).

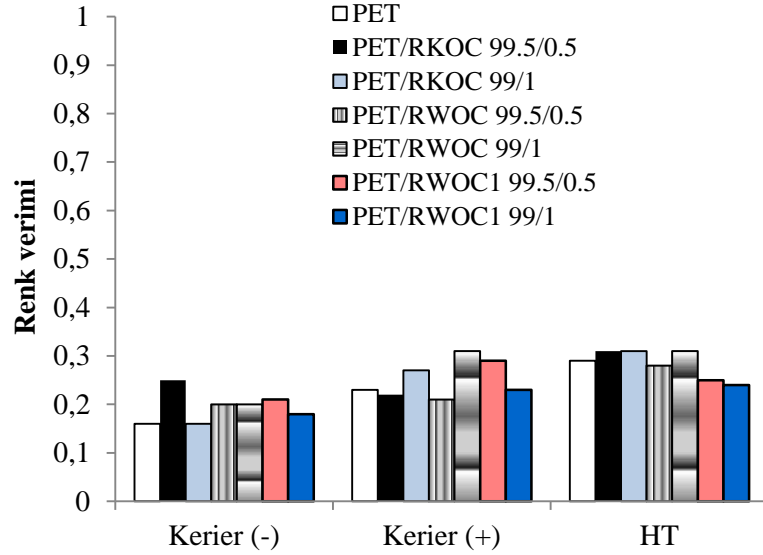
Şekil 3.10'da farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri verilmiştir. Keriersiz boyamada en iyi renk verimi PET/RKOC 99.5/0.5 nanokompozitinde elde edilmiştir (K/S : 0.26). En düşük renk verimi değeri PET/RKOC 99/1 ipliğinde gözlenmiştir (K/S: 0.14). Kerierli yapılan boyamada en yüksek renk verim değeri PET/RWOC 99/1 nanokompozitinde (K/S: 0.32), en düşük renk verimi ise PET/RWOC 99.5/0.5 ipliğinde (K/S: 0.19) elde edilmiştir. HT boyamada ise en iyi renk verimi yine PET/RWOC 99/1 ipliğinde (K/S: 0.29) gözlenirken en düşük renk verimi PET/RWOC1 99/1 ipliğinde (K/S: 0.25) gözlenmiştir. Değerler saf PET'inkine hemen hemen yakın çıkmıştır.

Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Keriersiz boyamada en iyi renk verimi PET/RWOC1 99.5/0.5 nanokompozitinde elde edilmiştir (K/S : 0.44). En düşük renk verimi değeri PET/RKOC 99.5/0.5 ipliğinde gözlenmiştir (K/S: 0.31). Kerierli yapılan boyamada en yüksek renk verim değeri PET/RWOC 99.5/0.5, PET/RWOC 99/1 ve PET/RWOC1 99.5/0.5 nanokompozitlerindedir (K/S: 0.56). En düşük renk verimi ise PET/RWOC 99/1 ipliğinde elde edilmiştir (K/S: 0.42). HT boyamada ise en iyi renk verimi yine PET/RKOC 99.5/0.5 ipliğinde (K/S: 0.70)

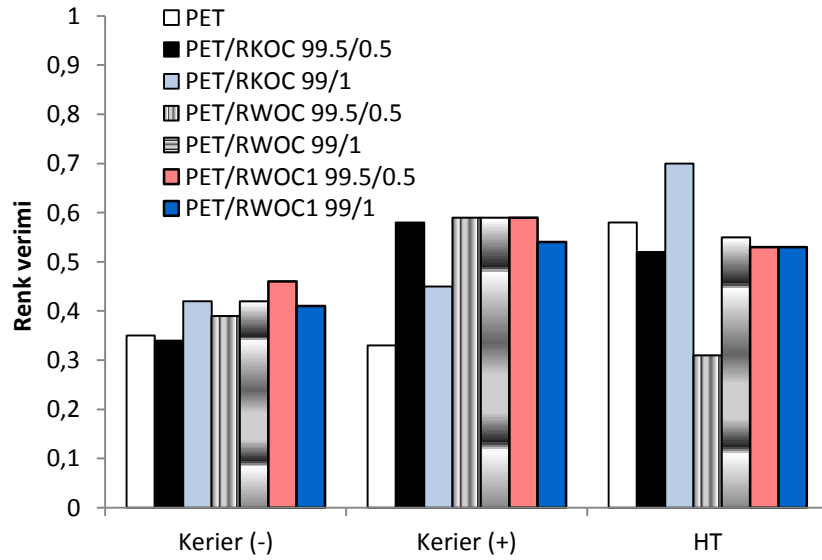
Tablo 3.7. Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin renk koordinatları

Boyama Şartı	Örnek	L^*	a^*	b^*	C^*	h^o
Kerier (-)	Saf PET	80.90	-5.42	-7.64	9.37	234.63
	PET/RKOC 99.5/0.5	77.90	-5.63	-5.93	8.18	226.50
	PET/RKOC 99/1	79.12	-5.14	-4.44	9.79	220.84
	PET/RWOC 99.5/0.5	76.68	-5.86	-6.56	8.80	228.23
	PET/RWOC 99/1	79.20	-5.93	-8.15	10.08	233.96
	PET/RWOC1 99.5/0.5	78.69	-6.06	-9.34	11.14	237.01
	PET/RWOC1 99/1	78.95	-5.99	-8.47	10.37	234.72
Kerier (+)	Saf PET	71.20	-6.39	-17.01	18.17	249.41
	PET/RKOC 99.5/0.5	71.24	-6.78	-16.11	17.48	247.17
	PET/RKOC 99/1	71.28	-6.80	-16.83	18.15	248.00
	PET/RWOC 99.5/0.5	71.87	-6.62	-17.43	18.64	249.20
	PET/RWOC 99/1	69.57	-7.03	-17.26	18.63	247.85
	PET/RWOC1 99.5/0.5	71.15	-6.61	-16.76	18.01	248.49
	PET/RWOC1 99/1	69.99	-7.06	-17.72	18.08	248.28
HT	Saf PET	76.00	-4.98	-8.85	10.16	240.67
	PET/RKOC 99.5/0.5	75.58	-4.04	-6.32	7.50	237.31
	PET/RKOC 99/1	74.84	-4.03	-6.15	9.36	236.75
	PET/RWOC 99.5/0.5	75.32	-4.08	-5.80	7.09	234.91
	PET/RWOC 99/1	75.64	-4.51	-6.63	10.02	235.74
	PET/RWOC1 99.5/0.5	75.98	-5.01	-8.05	79.48	238.08
	PET/RWOC1 99/1	75.5	-4.33	-5.91	7.33	233.74

gözlenirken en düşük renk verimi PET/RWOC 99.5/0.5 ipliğinde (K/S: 0.30) gözlenmiştir. Kerierli/keriersiz boyamalarda değerler saf PET'den yüksek çıkarken, HT boyamada nanokompozitlerin K/S değerlerinin düşük çıktığı olmuştur. Şekil 3.12'de farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre keriersiz boyamada en iyi renk verimini PET/RKOC 99.5/0.5 nanokompoziti vermiştir (K/S: 0.13). En düşük değer ise PET/RWOC1 99.5/0.5 ipliğinde gözlenmiştir (K/S: 0.11).



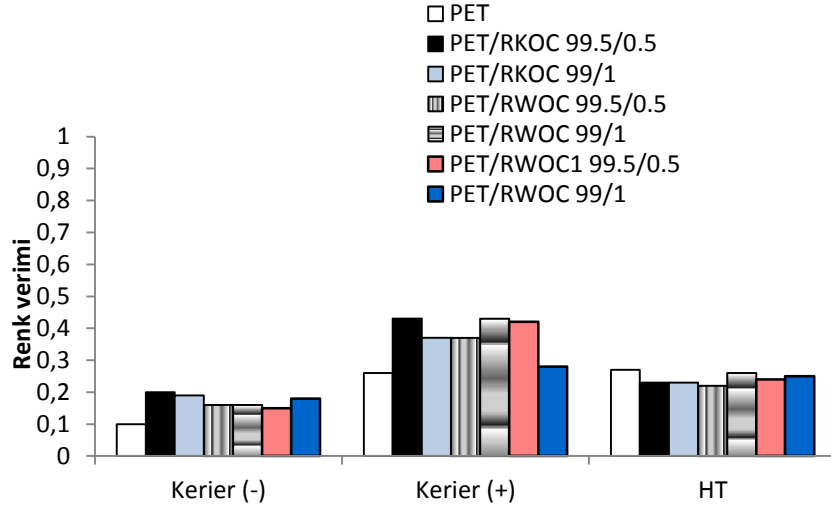
Şekil 3.10. Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri



Şekil 3.11. Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Red P2G ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri

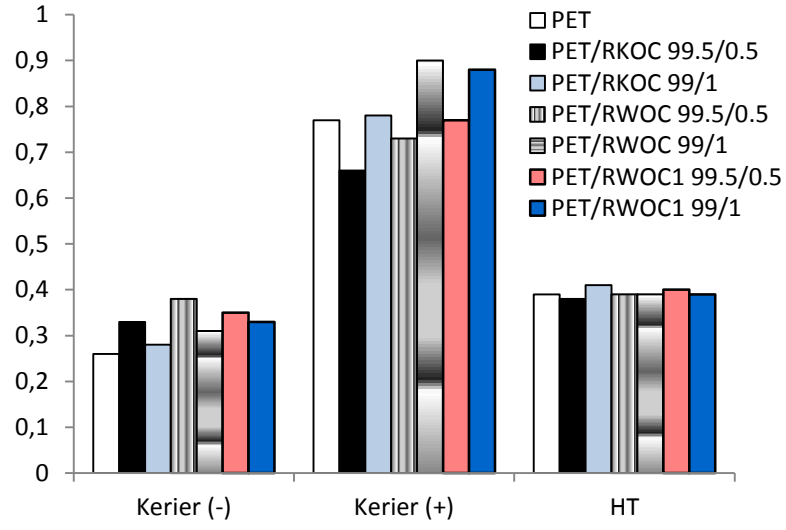
Kerierli boyamada ise en yüksek değer yine PET/RKOC 99.5/0.5 ipliğinde (K/S: 0.42) gözlenirken en düşük değer PET/RWOC1 99/1 (0.28) ipliğindedir. Nanokompozitler genelde saf PET'den daha iyi sonuçlar vermiştir.

HT boyamaya bakıldığında değerler birbirine çok yakın olup ve saf PET'in renk verim değerinden daha düşüktür.



Şekil 3.12.Farklı boyama şartlarında %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri

Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış saf PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri Şekil 3.13'de verilmiştir. Keriersiz boyamada en yüksek renk verim değeri PET/RWOC 99.5/0.5 nanokompozitinde elde edilmiştir (K/S: 0.39). En düşük değer ise PET/RKOC 99/1 ipliğinde görülmüştür (K/S: 0.25). Kerierli boyama yapıldığında en iyi sonuçlar PET/RWOC1 99.5/0.5 ipliğinde (K/S: 0.92) elde edilirken en düşük renk verim değeri PET/RKOC 99.5/0.5 nanokompozitinde (K/S: 0.66) gözlenmiştir. HT boyamada ise sonuçlar hemen hemen aynı çıkmıştır. Kerierli ve keriersiz şartlarda yapılan boyamalarda renk verimleri saf PET'e göre daha iyi durumdayken HT boyamada sonuçlar aynıdır.



Şekil 3.13.Farklı boyama şartlarında %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boy PET ve PET/organokil nanokompozitlerin K/S değerleri

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Morfolojik Özellikleri

Kilin tabakalar arası mesafesinde gözlenen artış, interkalasyonun olduğunu göstermektedir. XRD örneklerinde görülen pik genişlemesi ve intensite azalması yapışık kil katmanlarının azalması olarak (daha düzensiz bir yapı) yorumlanmaktadır ve XRD deseninde sinyalin (pikin) görülmemesi kilin eksfoliye (tamamen yapraklarına ayrılma) olduğunun bir işaretidir.

XRD analiz sonuçlarına göre Reşadiye organokilinin (RKOC) PET polimeri içerisine karıştırıldıktan sonra hem master batch'te hem de nanokompozit iplikte tabakalar arası mesafenin 18 Å'dan 36.4 Å'a çıkması, RKOC kil pulcuklarının PET matris polimeri içerisinde interkale olduğunu, bir başka deyişle PET polimer zincirlerinin RKOC'nin tabakaları arasına girdiğini göstermektedir.

RWOC ve RWOC1 içeren numuneler benzer sonuçlar vermiştir. PET/RWOC ve PET/RWOC1 masterbatchler'de d-mesafeleri 48.3 Å ve 14.6 Å çıkarken, %1 organokil içeren nanokompozit ipliklerde tabakalar arası mesafe yaklaşık 36.2 Å çıkmıştır. Bu durum, RKWOC ve RWOC1 organokil pulcuklarının master batch içerisinde daha iyi açıldığının, seyreltme işlemi esnasında bu tabakaların kısmen kapandığının bir işareti olabilir. Ancak dikkatli bakıldığında 99/1 nanokompozit iplikleri ayrıca $2\theta = 1.2^\circ$ de 73 Å'a karşılık gelen belirgin olmayan bir pik göstermektedir. Polimer/kil nanokompozitlerde kil tabakaları arasındaki mesafenin 60 Å'dan büyük olması, kilin polimer matrisi içerisinde tamamen yapraklarına ayrıldığı (eksfoliye olduğu) anlamına gelmektedir. Buna göre; PET/RWOC ve PET/RWOC1 nanokompozit ipliklerde kilin hem küçük taktoidler halinde hem de kısmen eksfoliye halde bulunduğu söylenebilmektedir. Kilin daha iyi dağılması, kilin içerdiği organik madde miktarı ile alakalıdır. Kilin içerdiği organik madde miktarının yüksek olması, PET ile RWOC ve RWOC1'in birbirleriyle daha uyumlu olmasını sağlamaktadır.

SEM analiz sonuçlarına göre PET/RWOC ve PET/RWOC1 nanokompozit filamentlerinde organokillerin RKOC organokiline nazaran daha homojen dağıldığı tespit edilmiştir. Bu durum XRD sonuçlarıyla örtüşmektedir.

4.2. PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Termal Davranış Özellikleri

RKOC organokilinin dekompozisyon başlangıç sıcaklığı 274.9°C'dir. 150-700°C arasındaki parçalanma kuaterner bileşiğin parçalanmasını göstermektedir. RKOC'nin içerisindeki organik madde miktarı ise %17.35, aynı kuaterner bileşik ile (OC) Rockwood ham kili modifiye edildiğinde (RWOC) parçalanma başlangıç sıcaklığı 247.1°C ve içerdiği organik madde miktarı %36.24 çıkmıştır. Organosilanlı kuaterner bileşik içeren organokilin (RWOC1) başlangıç parçalanma sıcaklığı 263.3°C olup organik madde miktarı %40.39'dur. Aynı ham kil (Rockwood) farklı kuaterner bileşiklerle modifiye edildiğinde organosilan içeren RWOC1 organokilinin organik madde miktarı fazla olmasına rağmen başlangıç parçalanma sıcaklığı 16.2°C iyileşmiştir. Bunu sağlayan, kuaterner bileşikte silanli yapının kullanılmış olmasıdır. Kullanılan tüm organokillerin başlangıç parçalanma sıcaklığının yüksek olması, organokillerin PET ile çalışmada yeterli termal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir.

DSC sonuçlarına göre organokil ilavesinin hem erime (T_m) hem de camsı geçiş sıcaklıklarına (T_g) hemen hemen bir etkisi olmamıştır. PET nanokompozit ipliklerin soğuk kristallenme sıcaklığının (T_{cc}) ve kristalinite değerlerinin kullanılan kilin tipine göre değiştiği tespit edilmiştir. Ve soğuk kristallenme sıcaklığı ile kristalinite derecesi arasında bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Hem T_{cc} değerleri ve hem de buna karşılık gelen kristalinite değerleri saf PET iplikle karşılaştırıldığı zaman PET/RKOC nanokompozit ipliklerde bu değerlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat, PET/RWOC nanokompozit ipliklerde neredeyse saf PET ile aynı T_{cc} ve toplam kristalinite değerleri vermiştir. Dahası, %0.5 RWOC içeren PET nanokompozit filamentlerin kristalinite derecesinde küçük bir azalma olmuştur. RWOC1 içeren nanokompozit ipliklerde ise kristalinite değerleri düşük (%0.5 organokil) veya aynı (%1 organokil) çıkmıştır.

Nanokompozitlerde kilin kristalizasyon davranışı üzerine çifte etkisi (dual efekt) olduğu rapor edilmiştir [42,43]. Kil katmanları çok geniş bir yüzey alanı sunarak çekirdeklenme (nükleasyon) ajanı olarak etki edebilmekte ve PET'de daha yüksek soğuk kristallenme sıcaklığı ve daha yüksek kristalizasyon derecesine sebep olabilmektedir [44,45,46-48].

Kil tabakaları aynı zamanda PET zincirleri ile geçici ağısı bir yapı oluşturarak kristalin yapının oluşumunu engelleyebilmekte ve böylece kristalinite derecesini de düşürebilmektedir [45,49]. Bu durum, kil tabakalarının dispersiyon derecesi ile polimerik zincirler ve kil arasındaki etkileşim ile alakalıdır [44]. RWOC veya RWOC1 organokilini içeren PET nanokompozit filamentlerdeki interkalasyon derecesinin yüksek olması, kil tabakalarının PET zincirleri ile geçici ağısı bir yapı oluşturarak kristalin yapının oluşumunu engellemesi ve böylece kristalinite derecesinin düşük çıkmasıyla sonuçlanmıştır. Bununla beraber, PET/RKOC nanokompozit ipliklerde kilin dispersiyonu daha düşük olduğu için kil nükleasyon ajanı gibi davranıp kristalinite değerlerinin artmasına neden olmuştur. Sonuç olarak kilin kristalizasyon davranışı üzerine olan iki etkisi de çalışmada gözlenmiştir.

4.3. PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Mekanik Özellikleri

Kil katkı maddesinin eriyik halindeki PET'e eklenmesi, nanokompozitlerde mukavemetin azalmasıyla sonuçlanmıştır. %1 organokil içeren numunelerin mukavemeti, aynı masterbatch'ten %0.5 organokil içeren ipliklere göre daha düşük çıkmaktadır. %1 organokil ilavesi sonucunda kilin lif içerisinde gerilim yoğunlaştırıcı olarak rol oynadığı ve fiziksel özelliklerin azalmasına yol açtığı düşünülmektedir.

% kopma uzaması değerlerinde karşılaşılan sonuçlara göre kil ilavesi sonucunda uzama değerleri nanokompozitler için artış eğilimi göstermiştir. Sonuç olarak mukavemetin azalması elastikiyetin artmasına neden olmuştur. Her bir masterbatch için %1 besleme oranına sahip ürünler %0.5 besleme oranına sahip olan nanokompozitlere göre daha yüksek % uzama göstermişlerdir. Kullanılan nanokompozit ipliklerin % kaynama çekmesi değerleri incelendiğinde ise anlamlı bir değişim gözlenmemiştir.

Mukavemetteki azalmanın nereden kaynaklandığını tespit etmek üzere saf PET ve PET nanokompozit ipliklerin içsel viskozite (IV) değerleri ölçülmüştür. İçsel viskozite değeri, polimerde termal bozunmanın olup olmadığını doğrudan gösteren bir parametredir. Saf PET ve PET nanokompozit filamentlerin IV değerleri arasında neredeyse hiç fark olmadığı tespit edilmiştir (IV değerleri 0.605 ve 0.618 dL/g arasında değişmektedir). IV sonuçlarına göre, PET'deki parçalanma önemsiz olup organokil ilavesi PET'in termal stabilitesini etkilememiştir. Buna göre mukavemetteki azalma, sadece kilin kendisinden (gerilim yoğunlaştırıcı olarak etki etmesinden) kaynaklanmaktadır.

4.4. PET/Organokil Nanokompozit Filamentlerin Boyanma Özellikleri

Genellikle, farklı miktarlarda organokil içeren (RKOC, RWOC ya da RWOC1) PET nanokompozit iplikler özellikle atmosferik şartlarda (kerierli veya keriersiz) boyandığı zaman canlılıkta (L^*) küçük bir azalma göstermiştir ve uygulanan boya koşullarından bağımsız olarak a^* ve b^* değerleri saf PET ile hemen hemen benzerdir. İstisnai olarak şu durumlar gözlenmiştir: %1.5 Stapers Red P2G ile atmosferik şartlarda boyanan (kerier veya keriersiz) PET/RWOC ve PET/RKOC nanokompozit filamentlerin a^* değerleri daha yüksek değerlere (daha kırmızısı) kaymıştır. Atmosferik şartlarda (kerier veya keriersiz) %0.5 Stapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış nanokompozit iplikler, b^* değerleri daha düşük olduğundan dolayı daha mavi renge sahiptir. Uygulanan boyama koşullarından bağımsız olarak, parlaklık (C^*) değerleri tutarlı sonuçlar göstermiştir. %0.5 organokil ilavesi (RKOC, RWOC ya da RWOC1) %0.5 Setapers Red P2G veya %1.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış nanokompozit filamentlerin parlaklığını azaltmıştır. Bununla beraber organokil miktarı %1'e arttırıldığında parlaklık geri gelmiştir. %1.5 Setapers Red P2G veya %0.5 Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanan tüm PET/RKOC ve PET/RWOC nanokompozit filamentlerin parlaklık değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Nanokompozit filamentlerin renk verim değerleri de tamamlayıcı sonuçlar vermiştir. Kerierli/keriersiz olarak %0.5 Stapers Red P2G ile boyanan PET nanokompozit ipliklerin K/S değerleri çok az bir miktarda artarken, HT boyama ile boyanmış numunelerin K/S değerleri değişmemiştir. Boya konsantrasyonunun artışı benzer sonuçlar vermiştir ve bu durum kerierli boyanan numunelerde daha belirgin gözlenmiştir. Aynı durum Setapers Blue TFBL-NEW ile boyanmış PET nanokompozit ipliklerde de görülmektedir. Mavi boya kullanılarak kerierli yöntemle boyanmış örneklerde yüksek K/S değerlerinin elde edilmesinin, saf PET'in renk verimi göz önüne alındığında boya seçimiyle alakalı olduğu ortaya çıkmaktadır. Setapers Red P2G ile boyanmış numunelerin K/S değerlerine göre, özellikle PET/RWOC'de (99/1 w/w) kerier kullanılarak yapılan boyamalar, HT yöntemi ile boyanmış örneklerle yaklaşık aynı renk verimini vermiştir.

PET/organokil nanokompozit ipliklerin boyanma özellikleri ile ilgili genel bir yorum yapmadan önce boyanmamış numunelerin (saf PET ve organokil içeren nanokompozit iplikler) renk koordinatlarını incelemek yerinde olacaktır. Organokil içeren nanokompozit ipliklerin boyanmamış hallerinin saf PET ipliğe göre renk koyuluk (L^*) ve doygunluk (C^*) daha yüksek çıkmış olması, kilin kendi doğal rengiyle alakalı bir

durumdur. Saf PET ve PET/organokil nanokompozit ipliklerin a^* ve b^* değerleri arasında ise önemsiz sayılabilecek farklılıklar gözlenmiştir. Boyanmamış ve boyanmış numunelerin renk koordinat sonuçları topluca değerlendirildiğinde PET/organokil nanokompozit filamentlerin özellikle koyu ton boyamalarda saf PET'e göre daha fazla renk absorbe ettiği söylenebilir. Bu sonuç, kilin kendi doğal renginden ziyade lif içerisinde boşluk oluşturarak daha fazla boya penetrasyonu sağlaması ile açıklanabilmektedir.

Nanokompozit filamentlerin kristalinite derecesi boyanabilirliği etkilememiştir. PET/organokil nanokompozit filamentlerin boyanma özelliklerinin iyileşmesi, kil ilavesi ile dispers boyanın PET içerisinde erişebileceği alanların artması sonucunda gerçekleşmiştir. PET nanokompozit filamentlerde atmosferik boyama esnasında kerier kullanımı ile elde edilen renk verimi değerleri, HT boyamadaki renk verim değerleri ile karşılaştırılabilir sonuçlar vermiştir. Fakat kerierli boyama yöntemi çevresel sorunlarından dolayı HT boyama yönteminin alternatifi olarak düşünülemez. Diğer taraftan kerier kullanmadan yapılan atmosferik boyama, boyanabilirlik açısından çok az bir iyileşme göstermiştir. Farklı boyama koşullarının uygulanmasının ardında yatan temel düşünce; boyamanın atmosferik koşullarda kerier ilavesi yapılmadan mümkün olup olamayacağının araştırılmasıdır. Fakat farklı miktarlarda kil içeren PET nanokompozit ipliklerin atmosferik şartlarda kerier kullanılmadan yapılan boyamalarında boyanma özellikleri sadece çok az bir miktar iyileşmiştir.

Söz konusu çalışmada PET/organokil nanokompozit filamentler morfolojik, termal, fiziksel özellikler ve boyanabilirlik açısından topluca değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar ışığında ilerde yapılması gereken çalışmalar aşağıdaki gibidir:

- Reşadiye ham kili (RK) Rockwood ham kiline (RW) göre daha düşük katyon değiştirme kapasitesine (KDK) sahip olduğu için (70 meq/100g ve 90-100 meq/100g) organofilik modifikasyonda Reşadiye kiline daha az miktarda organik kuaterner amonyum bileşiği absorbe olmuştur (RKOC: %17.35 ve RWOC: %36.24).
- Reşadiye organokilinin organofilik karakteri daha düşük (organik madde miktarı daha az) olduğu için tabakalar arası mesafesi nanokompozit içerisinde daha düşük çıkmıştır (PET/RKOC 99/1: 36.4 Å, PET/RWOC: 73 Å ve 36.2 Å).
- Sentezlenen Reşadiye (RKOC), sentezlenen Rockwood (RWOC) ve ticari Rockwood (RWOC1) organokili kullanılarak üretilen PET nanokompozit filamentler

morfolojik, termal, fiziksel özellikler ve boyanabilirlik açısından benzer sonuçlar vermiş, sentezlenen organik kuarterner amonyum tuzunun ve üretilen organokillerin ticari organokillerle rekabet edebilir özelliklerde olduğunu göstermiştir.

- PET için uygun olduğu belirtilen Rockwood ticari organokili (RWOC1) kullanılarak üretilen PET nanokompozit ipliklerde tam eksfoliasyonun gözlenmemiş olması, gelecekteki çalışmalar için aşağıdaki önerileri gündeme getirmektedir:
- Organokil üretiminde KDK değeri 100 meq/100g üzerinde olan ham kilin kullanılması.
- PET ile uyumluluğu daha fazla artırmak adına farklı kuarterner bileşiklerin kullanılması.

KAYNAKLAR

1. Bařer, I., 1992. Elyaf Bilgisi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 524, 136.
2. Harmancıoğlu, M., 1991. Tekstil Maddeleri II, Rejenere ve Sentetik Lifler. Ege Üniversitesi, Bornova/İzmir, 379.
3. Walles, F., Kühn, R., 1999. Polyester Lifleri için Alkali Boyama Yöntemi. **Melliand**, **4**, 208-213.
4. Reichert, Y., Gökgöl, M., 1998. Polyester Elyaftan Bitim İşlemlerine, 398-422. 8. *Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu, İzmir.*
5. Tarakçıoğlu, I., 1986. Tekstil Terbiyesi ve Makineleri Cilt III. Ege Üniversitesi, Tekstil-Danış Yayınları, No:1 İzmir, 554.
6. Seventekin, N., 2001. Kimyasal Lifler. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi, Ege Üniversitesi Bornova Meslek Yüksek Okulu Çođaltma Yayınları No:1, İzmir, 86.
7. Nunn, D.M., 1979. The Dyeing of Synthetic-Polymer And Acetate Fibers. **Univercity of Bradford, Dyers Company Publications Trust, 358**, England.
8. Madran, T., 1991. Çağdaş İplik Teknolojisi – Elyaf Teknolojisi, 4, Sentetik Polimerlerden Elde Edilen İnsan Yapısı Kimyasal Elyaf Türleri. **Tekstil Maraton**, Kasım- Aralık, Sayı 5-6, 38-42.
9. Güngör, N.,1981. Bentonik Kil Minerallerinin Yapı Ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonlarının Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi Doktora Tezi, , İstanbul.
10. Alemdar, A.,2001. Bentonit Ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik Ve İnorganik Katkıların Etkisi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
11. Norrish, K., 1954. The swelling of montmorillonite, **Disc. Faraday Soc, 18**, 120-134.
12. İşçi, S., 2002. Bentonit Dispersiyonlarına Organik Ve İnorganik Katkıların Adsorbsiyonunun Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
13. Tarakçıoğlu, I., 1992. Tekstil Terbiyesi ve Makineleri Cilt III. Ege Üniversitesi, Tekstil-Danış Yayınları, No:1. İzmir, 554.

14. Grim, R. E., 1953. Clay Minerology, **McGraw-Hill book**, New York.
15. Blumstein, A., 1965. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers, **Journal of Polymer Science A**, 3, 2665-2673.
16. Tarakçioğlu, I., 1974-1975. Tekstil Boyacılığı Cilt II. Ege Üniversitesi, İzmir, 373.
17. Vigo, T.L., 1994. Textile Processing And Properties; Preparation, Dyeing, Printing and Performance. **Elsevier Science B. V.**, **882243**. Netherlands, 479.
18. Aspland, J.R., 1992. Disperse Dyes and Their Application to Polyester. **Textile Chemist and Colorist**, 24 (2), 19-23.
19. Dohmen, M., 1998. Praktische Umsetzung des Alkalischen Färbens von Polyester. **Melliand Textilberichte**, 9, 635-639.
20. Shulka, R., Dhuri, S.S., 1993. Effect of Auxiliaries on Compatibility of Disperse Dyes Mixture Assesed by Colour Coordinates. **American Dyestuff Reporter**, 58(12), 48-55.
21. Odvarka, J., Schejbalova, H., 1994. The Effect of Dispersing Agents on the Dyeing of Polyester with a Disperse Dye. **JDSC**, **110**, 30-35.
22. Cegarra, J., Puente, P., Valledeperas, J., 1992. The Dyeing of Textile Materials, **The Techniques of Applications**. Nuova Oflito, Italy, 703.
23. Venkataram, K., 1974. The Chemistry of Synthetic Dyes Volume VII, Physical Chemistry of Dyeing : Kinetics, Equilibrium, Dye-Fiber Affinity and Mechanisms. **Academic Press Inc.**, New York, USA, 480.
24. Burdett, B.C., 1975. Influence of Fibre Structure on Dye Uptake. C.L. Bird, W.S. Boston (Editors), The Theory of Coloration of Textiles, **Dyers Company Publications Trust**, **162**, London, England.
25. Simal, A.L., Araujo, M.S., 1996. Carrier Effect on Structure and Properties of Heat-Treated Poly(Ethylene Terphthlate) Fibers. II. Dyeing Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, 60, 2453-2467.
26. Mehra, R.H., Jhangiani, S.B., Tolia, A.H., Shenai, V.A., 1980. Role Of Carriers in The Dyeing of Polyester Fibres, 230-241. *Polyester Textiles, Papers of 37th All India Textile Conference, Technological Institute of Textiles, Bhiwani.*
27. Özcan, Y., 1984. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fatih Yayınevi, 3176, 450, İstanbul.
28. Burkinshaw, S. M., 1995. Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing. **The University of Leeds**, 223.

29. Anonim, 1980. Boyama ve Basma Teknolojisi. Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları, Ankara, 353..
30. Anış, P., Eren, H.A., 2003. Poliesterin Alkali Ortamda Boyanması : Mevcut Teknolojinin Gözden Geçirilmesi. **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, Cilt 8, Sayı 1, Bursa, 139-146.
31. Sowoidnich, W., Riese, H., 1998. Polyesterin Bazik Ortamda Boyanması. **8. Uluslararası İzmir Tekstil ve Hazır Giyim Sempozyumu**, 537-546, İzmir.
32. Walles, F., Kühn, R., 1999. Polyester Lifleri için Alkali Boyama Yöntemi. **Melliand**, **4**, 208-213.
33. Köroğlu, F.N.; 2004. Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
34. Anonymous, 2006. (Web sayfası: <http://en.wikipedia.org/>), (Erişim Tarihi: 28.09.2012).
35. Großmann, J.; 2004. New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers. Sunum. Süd-Chemie AG Moosburg, Almanya.
36. J.C. Matayabas and S.R. Turner, In Polymer-Clay Nanocomposites; Pinnavaia, T. J.; Beall, G.W., Eds., Wiley: 2001. New York.
37. X. Xu, Y. Ding, Z.Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, S. Zhang, and M. Yang,;2009.**Polym. Deg. and Stab.**, 94, 113.
38. Breaking strength of fibers, 2006. ISO 5079, ISO Technical Manual, Geneva.
39. Prüfung von Textilien; Schrumpverhalten von einfachen Garnen und Zwirnen; Bestimmung der Schrumpfkraft in gasförmigen und flüssigen Medien; 1987. Abschnittverfahren, DIN 53866-T2, Berlin.
40. R. McDonald,; In The Measurement of Colour, Colour Physics for Industry, **SDC Publication**, 1999. England, 57.
41. Letuchi, M., Tzur, A., Tchoudakov, R., Narkis, M. and Siegmann, A. 2004. Nanocomposites of PP/Ny6/organic nanoclay produced by melt processing. **Department of Chemical Engineering, Technion –IIT**, Haifa, Israel.
42. Cunningham, A.D., 1996. Identifying Critical Machinery and Dye Parameters or Successful Rapid Dyeing of Polyester. **Textile Chemist and Colorist**, 28(2), 23-31.

43. R.K.K.E. Gupta and K.J. Kim, 2010. In *Polymer Nanocomposites Handbook*, Taylor and Francis Group: USA.
44. C.J. Perez, and V.A. Alvarez, 2009. **J. Appl. Polym. Sci.**, 114/5, 3248.
45. S. Li, K. Auddy, P. Barber, T.J. Hansen, J. Ma, 2012. H.-C. zur Loye and H.J. Ploehn, **Polym. Eng. & Sci.**, 52/9, 1888.
46. M.D. Teli and R.D. Kale, 2012. **Polym. Eng. & Sci.**, 52/5, 1148 .
47. İ. Özen, F. İnceoğlu, K. Acatay and Y.Z. Mencelođlu, 2012. **Polym. Eng. & Sci.**, 52/7, 1537.
48. Tarakçioğlu, I., 1992. *Tekstil Terbiyesi ve Makineleri Cilt III*. Ege Üniversitesi, *Tekstil-Danış Yayınları*, No:1. İzmir, 554.
49. D.W. Litchfield and D.G. Baird, **Polymer**, 2008. 49, 5027.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Kayseri’de doğdu. Özel Kılıçaslan Fen Lisesi’nden 2005 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’ne girdi. Buradan 2010 yılında lisans derecesini aldı. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Yüksek Lisans Programına girdi.

Yayımlar:

Özen İ., Güneş S., "Physical And Dyeing Properties Of Poly(Ethylene Terephthalate)/Montmorillonite Nanocomposite Filament Yarns", Polymer Engineering and Science, DOI 10.1002/pen.23353, 2012.

EKLER**EK 1****KDK'nın Belirlenmesi**

Numune: Ham kil

$$\text{KDK} = (E \cdot V / W) \cdot 100 \text{ meq} / 100 \text{ g kil}$$

E: Metilen mavisi çözeltisinin derişimi, N

V: Kullanılan metilen mavisi çözeltisi miktarı, ml

W: Kil kütlesi, g

$$E = 0.01 \text{ N}$$

$$W = 2 \text{ g}$$

Her biri 5'er ml olarak 44 damlatma yapılmıştır.

$$V = 5 \text{ ml} \cdot 44 = 220 \text{ ml metilen mavisi çözeltisi}$$

$$\text{KDK} = (0.01 \text{ N} \cdot 220 \text{ ml} / 2 \text{ g}) \cdot 100$$

$$\text{KDK} = 110 \text{ meq} / 100 \text{ g kil}$$

EK 2**Bragg Yasası ile Tabakalar Arası Uzaklık Değeri Hesaplanması**

Numune: Ham kil

Bragg Yasası: $d = n \cdot \text{dalgaboyu} / 2 \cdot \sin \theta$

d: atomik boyutta tabakalar arası uzaklığı (Å)

dalgaboyu: X-ışınlarının dalgaboyunu (Å)

θ : gelen ışın ve yansıyan ışın arasındaki açı

n: kırınım derecesi

$$2\theta = 6.898 \rightarrow \theta = 3.449$$

$$d = n \cdot \text{dalgaboyu} / 2 \cdot \sin \theta$$

$$d = 1 \cdot 1,540510 / 2 \cdot \sin(3.449)$$

$$d = 12.5 \text{ Å}$$