



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO KİL TAKVİYELİ POLİESTER LİFLERİNİN PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Rustam HOJİYEV

Prof. Dr. Yusuf ULCA Y
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
TELSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2013

TEZ ONAYI

Rustam Hojiyev tarafından hazırlanan “Nano Kil Katkılı Poliester Liflerinin Performans Özelliklerinin İyileştirilmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki juri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalına Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yusuf ULCA Y

Başkan: Prof. Dr. Yusuf ULCA Y
Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Tekstil Mühendisliği Bölümü

Üye: Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK
İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi
Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Muhiddin CAN
Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Prof. Dr. Mehmet KANIK
Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye: Doç. Dr. Kenan YILDIRIM
Bursa Teknik Üniversitesi Doğa Bilimleri,
Mimarlık-Mühendislik Fakültesi
Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitüsü Müdürü

.../.../2013

ÖZET

DOKTORA TEZİ

NANO KİL TAKVİYELİ POLİESTER LİFLERİNİN PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Rustam HOJİYEV

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Yusuf ULCAY

Doktora tezi çalışmasında PET-kil nanokompozitlerin performans özellikleri incelenmiştir. Araştırmada Nanomer I30P ve Nanomer I44P gibi ticari nanokiller kullanılarak PET-kil nanokompozit iplikler üretilerek mekaniksel, dispersiyon ve ısı özellikleri incelenmiştir. PET-kil nanokompozit iplikler eriyikten üretim yöntemlerinden olan ve çift karıştırma metodu olarak bilinen masterbatch yöntemi ile üretilmiştir. Öncelikle kil miktarı yüksek olan konsantreler (masterbatch) çift burgulu ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır. Masterbatch aşamasında PET yerine PBT kullanılmıştır. İkinci aşamada ise üretilen konsantreler lif çekim makinesinde tamamen oryante iplik (FDY-fully drawn yarn) haline getirilerek bobinlere sarılmıştır. PET polimeri olarak lif için uygun ve IV değeri 0,64 dL/g'a eşit olan polimer kullanılmıştır. Üretilen FDY ipliklerin numarası 300 denye ve 96 filamandan oluşmaktadır. Mekaniksel özellikler olarak kopma mukavemeti ve kopma uzamaları kullanılan kil miktarına göre değişimleri incelenmiştir. İpliklerin dispersiyon özellikleri ise XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Isıl özelliklerin incelenmesinde ise TGA, DTA ve DSC yöntemleri kullanılmıştır. Ticari nanokillerin polimer ile uyumluluğunu incelemek için test sıvılarıyla temas açıları ölçülerek yüzey enerji değerleri hesaplanarak etkileşim enerjileri hesaplanmıştır. Ticari killerin yanında Tokat Reşadiye bölgesinden Na-bentonitlerin saflaştırılması ve modifikasyonlar yapılarak polimerler ile uyumluluğu, ısıl özellikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Modifikasyon için PVP ve PEG gibi noniyonik YAM'ler ve HDTPHBr, CPB ve Ethoquad C12 gibi kayonik YAM'ler kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanokil, PBT-Kil Masterbatch, Nanokompozit, PET-Kil Nanokompozit, Nanokompozit İplikleri, Reşadiye Bentonitleri, Bentonit Modifikasyonu, Organokillerin Yüzey Enerjileri, Organokillerin Temas Açıkları, Polimer-Kil Uyumluluğu.

2013, XVI+251 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

NANOCLAY REINFORCED POLYESTER FIBERS IMPROVEMENTS OF PERFORMANCE PROPERTIES

Rustam HOJIYEV

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Yusuf ULCAY

In this Phd study the performance properties of PET-clay nanocomposite yarn was investigated. Commercial Nanomer I30P and Nanomer I44P was used in the preparation of PET-clay nanocomposite yarns. Dispersion characteristics, mechanical and thermal properties of PET-clay nanocomposite yarn were investigated. For preparation PET-clay nanocomposite yarn melt blending methods with two step mixing was used. The first step is preparation masterbatches with high nanoclay contents, where nanoclay was mixed with carrier polymer such as PBT in the twin screw extruder. The second step is a dilution of the masterbatches with neat fiber grade PET polymer which have IV 0,64 dL/g., the dilution was carried in the continuous spinning machines equipped with single extruder. After fiber spinning they rapidly was drawn to prepare fully oriented yarn (FDY) and wounded to the bobbin. Prepared FDY yarns have linear density equal to 300 denier, with 96 filaments. Changes in the mechanical properties such as tenacity and strain at break with clay contents were investigated. The dispersion characteristics of the nanoclay in PET fibers were also investigated by XRD and SEM techniques. Thermal properties were investigated by DSC and simultaneously TGA/DTA/DTG. The compitibility of the nanoclay with polymer was investigate by the measuring contact angles with test liquids and calculating the interaction of polymer/clay systems through contact angle and surface energy values. Beside the commercial nanoclay the Na-bentonite from the Tokat Reşadiye region was used to investigate the purification ability and developed some pilot type purification technologies for the nanocomposite formation. Purified bentonite was modified by the two nonionic surfactants such as PVP ve PET, and three cationic surfactants such as HDTPhBr, CPB and Ethoquad C12. Contact angle measurements, XRD and TGA/DTA study was made for the characterization modified bentonite.

Keywords: Nanoclay, PBT-Clay Masterbatch, Nanocomposite, PET-Clay Nanocomposite, Nanocomposite Fiber, Reşadiye Bentonites, Modification of Bentonite, Surface Energies of Organoclays, Contact Angle of Organoclays, Polymer-Clay Compatibility.

2013, XVI+251 pages.

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora tezi çalışması süresince büyük özveri ile beni her konuda aydınlatan ve sonunda da bu tezi bitirmemde büyük emeği olan sayın danışman hocama Prof. Dr. Yusuf ULCAY'a çok teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitesinde bulunan ve yönlendirmeleri ile yardım eden Prof.Dr. Şule ALTUN ve Prof.Dr. Muhiddin CAN hocalarıma çok teşekkür ederim.

İstanbul Teknik Üniversitesi'nin Cevher Hazırlama Mühendisliği'nin Yüzey Kimyası Laboratuvarında tezin bir kısmının deneysel ve teorik çalışmalarında yardımcı olan ve yönlendiren Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK hocama ve ekibinde bulunan ve bilgilerini paylaşan hocalarım Doç.Dr. Feridun BOYLU'ya ve Yrd.Doç. Birgül BENLİ'ye, Araş.Gör. Dr. Fırat KARAKAŞ, Yüksek Maden Mühendisi Gafure ERSEVER'e, Yüksek Maden Mühendisi Deniz KARATAŞ'a, Yüksek Maden Mühendisi Tan ÇETİNEL'e ve Ömer KURULU'ya büyük teşekkürlerimi sunarım.

Üretilen nanokompozit ipliklerin ısıl özelliklerinin incelenmesinde yardımcı olan İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünden Yrd.Doç.Dr. Kenan ÇİNKU ve Yrd.Doç.Dr. Orhan ÖZDEMİR hocalarıma çok teşekkür ederim.

Nanokompozit ipliklerin üretiminde ve kil saflaştırma modifikasyonunu için laboratuvar kurulmasında büyük destekleri olan, Korteks İplik Mensucat San. ve Tic. A.Ş. firmasının Genel Müdürü Nejat ALTIN, Ar-Ge Müdürü Mutlu SEZEN, Ar-Ge Müdür Yardımcısı Selim BÜYÜKPOYRAZ, Ar-Ge Mühendisleri Onur ÇELEN ve Selahattin Berker AYZAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

SEM görüntülerinin çekilmesinde yardımcı olan Doç.Dr. Akif ÇİMENOĞLU hocama teşekkürlerimi sunarım.

Rustam Hojiyev

08/02/2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAY SAYFASI	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Killerle İlgili Bilgiler	4
2.1.1. Kil Minerallerinin Yapısı	5
2.1.2. Tabaka Yüğü ve İzomorf Yer Değişimi	8
2.1.3. Kil Minerallerin Sınıflandırılması	9
2.1.3.1. 1:1 Katmanlı Kil Mineralleri	11
2.1.3.1.1. Dioktaedra 1:1 Kil Mineralleri veya Kaolinit Alt Grubu	11
2.1.3.1.2. Trioktaedra 1:1 Kil Mineralleri veya Serpantin Alt Grubu	12
2.1.3.2. 2:1 Kil Mineralleri	13
2.1.3.2.1. Pirofilit-Talk Grubu	13
2.1.3.2.2. Mika Grubu	14
2.1.3.2.3. Smektit Grubu	15
2.1.3.2.4. Vermukulit	17
2.1.3.2.5. Paligorskit-Sepiyolit Grubu	18
2.1.3.3. 2:1:1 Kil Mineralleri veya Klorit Grubu	19
2.1.3.4. Karışık Tabakalı Kil Minerali	20
2.2. Killerin Organik Maddelerle Modifikasyonu	21
2.2.1. Yüzey Aktif Maddeler (YAM) Kullanılarak Kil Yüzeyinin Modifikasyonu	22
2.2.1.1. Katyonik YAM'ler ile Kil Yüzeyinin Modifikasyonu	22
2.3. Katyonik YAM ile Modifiye Edilen Organokillerin Termal Stabiliteleri	38
2.4. Polimer-Kil Kompozit Üretimi ve Yapıları	56
2.4.1. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Yapıları	56
2.4.2. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri	58
2.4.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Yapı Karakterizasyonu	60
2.5. Poliester-Kil Nanokompozitleri	61
2.5.1. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapıları	61
2.5.1.1. İn-situ Polimerizasyon Yöntemi ile Hazırlanan PET-kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapısı	62
2.5.1.2. Eriyik Halinde Üretim Yöntemi ile Hazırlanan Poliester-kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapısı	65
2.5.1.3. Çözücüden Üretim Yöntemi ile Poliester-Kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapısı	90
2.5.2. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Özellikleri	91
2.5.2.1. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Mekaniksel Özellikleri	91

2.5.2.1.1.	In Situ Yöntemiyle Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Mekaniksel Özellikleri	91
2.5.2.1.2.	Eriyikten Üretim Yöntemi ile Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Mekaniksel Özellikleri	94
2.5.2.2.	Poliester-Kil Nanokompozitlerin Kristalizasyon Özellikleri	104
2.5.2.2.1.	İn Situ Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezlenen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Kristalizasyon Özellikleri	104
2.5.2.2.2.	Eriyikten Üretim Yöntemi Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Kristalizasyon Özellikleri	107
2.5.2.3.	Poliester-Kil Nanokompozitlerin Bariyer Özellikleri	114
2.5.2.4.	Poliester-Kil Nanokompozitlerin Isıl ve Güç Tutuşur Özellikleri	118
2.5.2.4.1.	İn Situ Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen PET Nanokompozitlerin Isıl Özellikleri	118
2.5.2.4.2.	Eriyikten Üretim Yöntemi ile Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Isıl Özellikleri	120
2.5.2.5.	Poliester-Kil Nanokompozitlerin Güç Tutuşur Özellikleri	122
3.	MATERYAL ve YÖNTEM	125
3.1.	Laboratuar Saflaştırılması	125
3.1.1.	Laboratuar Ortamında Kil Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Materyal	125
3.1.2.	Laboratuar Ortamında Kil Saflaştırma Çalışmalarında İzlenen Yöntem	125
3.1.3.	Karakterizasyon	126
3.2.	Pilot Kil Saflaştırma ve Modifikasyonda Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem	126
3.2.1.	Pilot Kil Saflaştırmada ve Modifikasyonda Kullanılan Materyal	126
3.2.2.	Pilot Kil Saflaştırmada ve Modifikasyonda İzlenen Yöntem	127
3.2.3.	Saflaştırılan Killerin ve Organokillerin Karakterizasyonu	131
3.2.4.	Modifiye Killerin Temas Açılarının Ölçümü	132
3.2.5.	Modifiye ve Modifiye Olmayan Killerin Isıl Analizi	133
3.3.	Poliester-Kil Nanokompozit İplik Üretiminde Kullanılan Materyal ve İzlenen Yöntem	134
3.3.1.	Poliester-Kil Nanokompozit İplik Üretiminde Kullanılan Materyal	134
3.3.2.	Poliester-Kil Nanokompozit İplik Üretiminde İzlenen Yöntem	134
3.3.3.	Poliester-Kil FDY İpliklerin Karakterizasyonu	136
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	139
4.1.	Laboratuar Saflaştırılması	139
4.1.1.	Partikül boyutlarının değişimi	139
4.1.2.	KDK Değişimi	142
4.1.3.	İstatistiksel Modelleme	145
4.1.4.	Endüstriyel ve Laboratuar Saflaştırma Tekniklerin Kıyaslanması	147
4.2.	Pilot Kil Saflaştırma ve Modifikasyon Sonuçları	149
4.2.1.	Pilot Kil Saflaştırma KDK ve XRD Sonuçları	149
4.2.2.	Modifiye Killerin XRD Sonuçları	152
4.2.3.	Modifiye Killerin Temas Açıları Sonuçları	157
4.2.4.	Modifiye ve Modifiye Olmayan Killerin Yüzey Enerjilerin Hesaplanması	159

4.2.5.	Modifiye ve Modifiye Olmayan Killerin Yüzey Enerji Değerlerini Kullanılarak Polimerler Uyumluluğunun Hesaplanması	164
4.2.6.	Modifiye Killerin Isıl Özellikleri.....	169
4.2.6.1.	Modifiye Olmayan Killerin Isıl Özellikleri.....	169
4.2.6.2.	Katyonik YAM ile Modifiye Killerin Isıl Analizi	170
4.2.6.3.	Noniyonik YAM'lar ile Modifiye Killerin Isıl Özellikleri	178
4.3.	Poliester-Kil FDY İpliklerinin Sonuçları.....	183
4.3.1.	Poliester-Kil FDY İpliklerinin XRD Sonuçları.....	183
4.3.2.	PET-Kil Nanokompozit İpliklerin Morfolojisi.....	187
4.3.3.	Polimer-Kil Etkileşimi	190
4.3.4.	Ticari Killerin Çözünürlük Sabitleri.....	194
4.3.5.	PET-Kil Nanokompozit FDY İpliklerin SEM Görüntüleri.....	198
4.3.6.	PET-Kil Nanokompozit İpliklerin Fiziksel Özellikleri	203
4.3.7.	PET-Kil Nanokompozit İpliklerin Isıl Özellikleri.....	207
5.	SONUÇ.....	217
	KAYNAKLAR.....	220
	EK-I.....	242
	EK-II.....	246
	ÖZGEÇMİŞ.....	251

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
δ	Çözünürlük Sabiti
γ	Yüzey Gerilimi veya Yüzey Enerjisi
F_i	Molar etkileşim sabiti
V_i	Molar Hacim
T	Sıcaklık
M	Ağırlık
θ	Temas Açısı
2θ	Difraktometre Açısı
λ	X-ray Işınlamanın Dalga Boyu
Å	Angstrom
T_g	Camsı Hale Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
T_c	Soğuk Kristalizasyon Sıcaklığı
l	Uzunluk
d_{001}	Kil Tabakaları Arası Genişlik
T_D^i	Degradasyona Başlama Sıcaklığı
X_c	Kristalinite
t	Süre
L/D	Uzunluk/Çap Oranı
ΔH_m	Erime Entalpisi
Q_m	Erime Sırasındaki Isı Miktarı
ΔG	Etkileşim Enerjisi

Kısaltmalar	Açıklama
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
YAM	Yüzey Aktif Maddesi

XRD	X-ray Difraktometre
KDK	Katyon Değiştirme Kapasitesi
2M2HTA	Dimetil Dihidrojenlenmiş Hidrokarbon Zinciri Amonyum Klorür
2MBHT	Dimetil Benzil Hidrojenlenmiş Hidrokarbon Zinciri Amonyum Klorür
2MHTL8	Dimetil Hidrojenlenmiş Hidrokarbon Zinciri (2-etil) Amonyum Metil Sülfat
MT-2EtOH	Metil Alkil Zinciri Bis2hidroksietil Amonyum Klorür
M3O	Metil Trioktil Amonyum Klorür
M2EtOHC	Metil Coco Bis(2-hidroksietil) Amonyum Klorür
M2EPPOH	Metil Dietil Propilen Glikol Amonyum Klorür
ODA	Oktadesilamin
ADA	Amino Dodekanoik Asit
3MSA	Trimetil Stearil Amin
MOD2EtOH	Metil Oktadesil Bis-hidroksil Etil Amonyum Klorür
2S2M	Distearil Dimetil Amonyum Klorür
SB2M	Stearil Benzil Dimetil
SA	Stearil Amin.
PET	Poli(etilen tereftalat)
PBT	Poli(butilen tereftalat)
PTT	Poli(trimetilen tereftalat)
HDTPhBr	Hekzadesiltrifenil Fosfonyum Bromür
CPB	Setilpiridinyum Bromür
BET	Branauer-Emmett-Teller
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DTG	Türetilmiş Termal Gravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyal Termal Analiz
GC-MS	Gaz Kromotagrafisi-Kütle Spektrofotometrisi
GC-TOF/MS	Zaman Uçuş Yöntemine Dayanan Gaz Kromotagrafisi/Kütle Spektrofotmetresi
FTIR	Forruer Transform İnfared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM	Transmisiyon Elektronik Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
EDS	Enerji Dispersif X-ray Spektroskopisi
DMT	Dimetilteraftalat
TPA	Tereftalik Asit
PA	Poliamid
HPTA	Hidroksipentiltrimetilamonyum İyodür
HENA	Hidroksietil İsonikotinamid
PENTA	Pentaeritritol
MA	Maleik Asit
MAH	Maleik Anhidrid
ÇBE	Çift Burgulu Ekstruder
TBE	Tek Burgulu Ekstruder
HDTMA	Hekzadesitrimetil Amonyum
SP	Setilpiridinyum
APC	Adipoyl Klorür
TPC	Tereftaloyl Klorür
E-MA-GMA	Etilen-Metil Akrilat-Glisidil Metakrilat
PEGMA	Poli(etilen-ko-glisidil metakrilat)
DMIBr	1-[2-(2-hidroksi-3fenoksi-propoksi)-etil]-2.3-dimetil-3H-imidazol Bromür
BDF	Benziltrifenil Fosfonyum Klorür
DDF	Dodesiltrifenil Fosfonyum Bromür
ODF	Oktadesiltrifenil Fosfonyum Bromür
IV	İntrisink Viskozite
KFP	Katı Faz Polimerizasyonu
PETI	Poli(etilen tereftalat) İyonomeri
HDK	Hekzadesilkuinolinium Bromür
LABTA	Lauril Akrilatbenzil Trietilamonyum Klorür
rPET	Geri Dönüşümlü Poli(etilen tereftalat)
PMDA	Piromellitik Dianhidrid

MMT	Montmorillonit
HDT	Heat Distortion Temperature
PEG	Polietilen Glikol
PVP	Polivinipirilidon
HDMI	Hekzadesil-2,3-Dimethyleimidazolyum
SSP	Katı Faz Polimerizasyonu
PHRR	Konik Kalorimetre Isı Piki
THR	Konik Kalorimetre Toplam Isı Miktarı
LOI	Limit Oksijen Endeksi
ASTM	American Society for Testing and Materials
FDY	Tamamen Oryante İplik
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EÇT	Elektriksel Çift Tabaka
DLVO	Deryaguin, Landau, Verwey ve Overbeek
PLA	Polilaktid

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Tabakalı kil minerallerinin sınıflandırılması (T- tetraedra, O-oktaedra)....	10
Çizelge 2.2. Ticari killerin modifikasyonunda kullanılan kuaterner amin tuzları ve d_{001} boşlukları.....	28
Çizelge 2.3. Ticari nanokiller ve kullanım alanları	30
Çizelge 2.4. Somasif Sentetik Mika Nanokili	31
Çizelge 2.5. Çeşitli organokillerde kullanılan katyonik YAM'lar ve konsantrasyonları	34
Çizelge 2.6. Cloisite nanokillerinin termal degradasyona başlama, maksimum ağırlık kaybı ve kalan ağırlıkları.....	41
Çizelge 2.7. Çeşitli katyonik YAM'larla modifiye edilen organokillerin termal stabiliteleri.....	53
Çizelge 2.8. Polimer-kil nanokompozit teknikleri.....	59
Çizelge 2.9. Nanokillerin katılması ile birlikte PET'in molekül ağırlık değişimi.....	68
Çizelge 2.10. PET/Kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri.....	97
Çizelge 2.11. PET ve nanokompozit çekilmiş liflerinin mekaniksel özellikleri.....	98
Çizelge 2.12. Gerilmiş PET ve nanokompozit liflerinin mekaniksel özellikleri.....	99
Çizelge 2.13. Ticari ve silanlanmış nanokillerle üretilen rPET nanokompozitlerin DSC sonuçları.....	114
Çizelge 3.1. Kil modifikasyonunda kullanılan kimyasalların formülleri, molekül ağırlıkları ve molekül Yapıları	127
Çizelge 3.2. Tez Çalışmasında kullanılan nanokillerin özellikleri.....	134
Çizelge 3.3. Tez çalışmasında üretilen masterbatch'ların formülasyonları.....	136
Çizelge 4.1. D_{90} , D_{50} ve KDK değerlerinin g kuvvetine ve katı oranına bağlı RSM regresyon sonuçları.....	145
Çizelge 4.2. Hidrosiklon ve tüp santrifüj saflaştırma sonuçları	148
Çizelge 4.3. Modifiye ve modifiye olmayan killerin temas açıları	158
Çizelge 4.4. Pelet yöntemiyle ölçülen temas açıları	158
Çizelge 4.5. Sıvıların toplam yüzey gerilimi ve bileşenleri.....	159
Çizelge 4.6. Film yöntemiyle ölçülen temas açılardan hesaplanan yüzey gerilimleri ve bileşenleri	160
Çizelge 4.7. Pelet Yöntemine göre ölçülen temas açılardan hesaplanan yüzey gerilimleri ve bileşenleri.....	161
Çizelge 4.8. Film yöntemine göre hesaplanan $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri	163
Çizelge 4.9. Pelet yöntemiyle hesaplanan $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri.....	164
Çizelge 4.10. Tekstilde kullanılan polimerlerin yüzey gerilimleri.....	165
Çizelge 4.11. Film Yöntemiyle hesaplanan temas açıları kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değerleri.....	166
Çizelge 4.12. Pelet yöntemiyle hesaplanan temas açıları kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değerleri.....	166
Çizelge 4.13. PET nanokompozit ipliklerin kristalit büyüklükleri.....	190
Çizelge 4.14. Ticari nanokillerin test sıvılarıyla ile temas açıları.....	191
Çizelge 4.15. 3 Farklı hesaplama tekniğiyle hesaplanan ticari nanokillerin yüzey gerilim bileşenleri	192

Çizelge 4.16. Ticari killer için hesaplanan $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değerleri.....	193
Çizelge 4.17. Hoftzyer ve van Krevelen yöntemine göre hesaplanan çözünürlük sabitlerinin bileşenleri $MPa^{1/2}$	196
Çizelge 4.18. Polimerlerin Hansen çözünürlük parametreleri ve polimer-kil arasındaki Flory-Huggins etkileşim parametresi $MPa^{1/2}$	198
Çizelge 4.19. Nanokompozit PET ipliklerin IV değerleri.....	213
Çizelge 4.20. %5 ve %10 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar	214
Çizelge 4.21. DSC diyagramından endotermik piklerin detaylı bilgileri	216

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Si Tetraedrası ve tetraedra ağı.....	6
Şekil 2.2. Oktaedra ünitesi ve oktaedra katmanı	7
Şekil 2.3. Dioktaedra ve trioktaedra katmanların üstten görünüşü.....	8
Şekil 2.4. Kaolinit killerin yapısı.....	11
Şekil 2.5. Genel 2:1 kil mineralinin yapısı ve smektit grubundaki kil minerallerinin yapısı.....	16
Şekil 2.6. 2:1 Katmanlı paligorskit ve sepiyolit kil minerallerinin yapısı	19
Şekil 2.7. Klorit kil minerallerin yapısı.....	20
Şekil 2.8. Kuaterner amin tuzunun yapısı (N – azot, R ₁ , R ₂ , R ₃ ve R ₄ kombinasyonlu olarak alkil, metil ve/veya benzil grupları olabilir)	23
Şekil 2.9 Katyonik YAM ile kil arasındaki katyon değiştirme reaksiyonu ve tabakalar arasındaki mesafenin Artışı.	23
Şekil 2.10. Tabakalı killerde alkil zincirlerinin yerleşimi.....	24
Şekil 2.11. Alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak KDK'sı 80, 100 ve 150 meq/100g Olan killerin d_{001} boşluğundaki değişim.....	25
Şekil 2.12. d_{001} Boşluğunun hekzadesil amin (C16) konsantrasyonu ile değişimi.....	26
Şekil 2.13. Kinolyum, piridinyum ve imidazolyum tuzlarının yapıları	32
Şekil 2.14. Ticari nanokil üretim şeması.....	36
Şekil 2.15. Yaş öğütmenin süspansiyondaki kil tanelerine ve iyon değiştime reaksiyonuna etkisi	38
Şekil 2.16. Organokilin mühtemel degradasyon şeması	39
Şekil 2.17. Kuaterner amin ile modifiye kilin hoffman eleminasyon reaksiyonu	40
Şekil 2.18. TGA ve DTG diyagramları a) Na-monmorillonit b) steariltrimetil amonyum-montmorillonit	41
Şekil 2.19. Ticari Cloisite nanokillerinin TGA diyagramları.....	43
Şekil 2.20. 2M2HT ile modifiye edilen organokilin TGA ve DTA diyagramı.....	44
Şekil 2.21. 240°C'de farklı sürelerde bekletilen Cloisite 15A'nın temas açıları	49
Şekil 2.22. Tetraoktil amonyum ve tetraoktil fosfonyum organokillerin DTG diyagramları ve termal degradasyon adımları.....	50
Şekil 2.23. Alkil fosfonyum organokillerin degradasyon şeması.....	51
Şekil 2.24. İmidazolyum organokillerin termal degradasyon mekanizmaları	52
Şekil 2.25. Polimer-kil kompozitlerin yapıları.....	57
Şekil 2.26. Polimer-kil nanokompozit yapılarına bağlı olarak a) XRD diyagramı, b) TEM resmi.....	61
Şekil 2.27. Modifiye olmayan ve organo kilin, ve farklı kil miktarı içeren poliester nanokompozitlerin XRD diyagramları	63
Şekil 2.28. %10 Kil içeren PET nanokompozitlerin saydamlılığı.....	64
Şekil 2.29. Cloisite Na ⁺ ile üretilen PET ve PETI nanokompozitlerin TEM resimleri ..	77
Şekil 2.30. PET-kil nanokompozitlerin ekstrüzyon sırasında zamana bağlı yük gücünün değişmesi.....	83
Şekil 2.31. Farklı hidroksil miktara sahip nanokillerin üretimi.....	85
Şekil 2.32. PET ve PET-kil nanokompozitlerin gerilme-uzama eğrileri	95
Şekil 2.33. PTT-kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri.....	100
Şekil 2.34. PET ve PET-kil nanokompozitlerin SSP süreleri”112	

Şekil 2.35. Gazların polimer-kil nanokompozitlerinin kıvrımlı difüzyon yolu	114
Şekil 3.1. PMS 405 disk stack santrifüj	128
Şekil 3.2. Kil saflaştırma şeması	129
Şekil 3.3. Katyonik YAM'lar ile kil modifikasyon şeması.....	130
Şekil 3.4. Temas açısı ölçümü için hazırlanan film.....	132
Şekil 3.5. Temas ölçümü için hazırlanmış pelet.....	133
Şekil 4.1. %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonun D_{90} partikül boyutunun santrifüjleme sırasında değişimi	140
Şekil 4.2. %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonun D_{90} partikül boyutunun santrifüjleme sırasında değişimi	141
Şekil 4.3. D_{90} partikül boyutunun farklı katı oranlarında ve santrifüjleme hızlarıyla değişimi	142
Şekil 4.4. %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonun KDK değerinin santrifüjleme sırasında değişimi	144
Şekil 4.5. KDK değerinin farklı katı oranlarında ve santrifüjleme hızlarıyla değişimi	144
Şekil 4.6. Katı oranına ve g kuvvetine bağlı D_{90} , D_{50} ve KDK sınırlarının belirlenmesi	146
Şekil 4.7. Reşadiye bentonitlerin XRD sonuçları	152
Şekil 4.8. Katyonik YAM'lar ile modifiye edilen killerin XRD sonuçları.....	153
Şekil 4.9. Noniyonik YAM'lar ile modifiye killerin XRD sonuçları	155
Şekil 4.10. PVP zincir konformasyonu.....	157
Şekil 4.11. Lineer regresyon ile saf-kil için γ_K^{LW} Örneği.....	162
Şekil 4.12. Tabakalar arası mesafeye göre çekme ve itme kuvvetlerinin değişimi	167
Şekil 4.13. Modifiye edilmeyen kilin TGA ve DTA eğrileri	170
Şekil 4.14. HDTPh-kil için TGA ve DTA eğrileri	171
Şekil 4.15. HDTPh-kilin DTG eğrisi	173
Şekil 4.16. Ethoquad-kilin TGA ve DTA eğrileri	174
Şekil 4.17. Ethoquad-kil DTG eğrisi	175
Şekil 4.18. CPB-kilin TGA ve DTA eğrileri.....	176
Şekil 4.19. CPB-kil DTG eğrisi.....	177
Şekil 4.20. Katyonik YAM ile modifiye killerin DTG diyagramları	178
Şekil 4.21. PEG-kil TGA ve DTA eğrileri.....	179
Şekil 4.22. PEG-killerin DTG eğrisi.....	180
Şekil 4.23. PVP-killerin TGA ve DTA eğrileri.....	181
Şekil 4.24. PVP-killerin DTG diyagramları.....	182
Şekil 4.25. Ticari nanokillerin XRD analizi.....	183
Şekil 4.26. PET/Nanomer I30P nanokompozit ipliklerin XRD analizi	185
Şekil 4.27. PET/Nanomer I44P nanokompozit ipliklerin XRD Analizi.....	186
Şekil 4.28. I30P/PET nanokompozit ipliklerin XRD tarama sonucu kristalin yapıları	188
Şekil 4.29. I44P/PET nanokompozit ipliklerin XRD tarama sonucu kristalin yapıları	189
Şekil 4.30. PET-FDY liflerinin SEM görüntüleri.....	199
Şekil 4.31. I30P/PET-FDY ipliklerin SEM görüntüleri.....	201
Şekil 4.32. I44P/PET-FDY nanokompozit ipliklerin SEM görüntüleri.....	202
Şekil 4.33. %2 I44P/PET-FDY ipliklerin SEM görüntüsü	202
Şekil 4.34. PET-kil nanokompozit ipliklerin mukavemetleri	204
Şekil 4.35. PET-Kil FDY ipliklerin kopma uzamaları	205
Şekil 4.36. PET-kil nanokompozit ipliklerin kaynama çekmeleri.....	207
Şekil 4.37. Nanomer I30P TGA ve DTA diyagramları	208

Şekil 4.38. Nanomer I30P nanokillerin DTG diyagramı	209
Şekil 4.39. Nanomer I44P nanokillerin TGA ve DTA diyagramları.....	210
Şekil 4.40. Nanomer I44P nanokillerin DTG diyagramı	211
Şekil 4.41. I30P/PET-FDY ipliklerin TGA eğrileri.....	212
Şekil 4.42. I44P/PET-FDY İpliklerin TGA eğrileri	214
Şekil 4.43. PET-kil nanokompozit ipliklerin DSC diyagramları.....	215

1. GİRİŞ

Poliester lifleri ilk olarak Calico Printers Association firmasının laboratuvarında polietilen tereftalat (PET) polimerinden Dickson ve Whinfield tarafından 1941'de üretilmiştir ve bunlar PET esaslı poliester lifleridir. PET lifleri etilenglikol ve dimetiltereftalat veya tereftalatik asidin polikondensasyon ürünüdür. İngiltere'nin I.C.I ve A.B.D.'nin Du Pont firmaları tarafından Calico Printers'tan patenti kullanım iznini alarak lif üretimine başlamışlardır. Üretilen lifleri I.C.I firması Terylene, Du Pont firması da Dacron isimleri altında pazarlamaktadırlar. Ancak çeşitli ülkelerde farklı isim altında üretilen lifler, daha sonra A.B.D. Federal Komisyonun önerisini benimseyerek bunların "Poliester Lifleri" diye adlandırılmasını uygun görülmüştür. Son yıllardaki nanoteknoloji alandaki gelişmeler tekstil endüstrisinde yayılmış görünüyor. Özellikle nano partikül katkıli fonksiyonel liflerin geliştirmesi konusunda önemli çalışmalar devam etmektedir. Önemli olmasının nedeni ise çok az miktarda nanopartikül, nanokompozit özelliklerine büyük miktarda etkilemektedir. Örneğin mekanik, yanmaz, bariyer özellikleri değişmektedir. Nano partikül katkıli lifler ile örnek uygulamalar; ZnO nanopartiküllerin UV dayanımın artırılması ile ilgili çalışmalar, iletkenlik konusundaki karbon nanotüp ve grafen ile ilgili çalışmalar, çeşitli nano partiküller kullanılarak liflere antibakteriyel özellik kazandırılması, nano kil katkıli yüksek modül ve güç tutuşur liflerin geliştirilmesi gibi çalışmalar son 10 yıl içerisinde yoğun biçimde çalışmalara devam edilmektedir. Nano kil takviyeli nanokompozit lifler ise hem nanopartikülün doğal olması ve kolay sentezlenmesi bakımından çevreci olması diğer sentetik olarak üretilen nanopartiküllere nazaran avantajları vardır. Polimer nanokompozitlerde temel olarak 3 farklı yöntem bulunmasına rağmen ticarileşme bakımından en elverişli yöntem eriyikten üretim yöntemi olarak görülmektedir. Tek basamaklı ve çift basamaklı gibi iki farklı eriyikten üretim yöntemleri bulunmaktadır. Tez çalışmasında ticari öncelikler göz önünde tutularak çift basamaklı eriyikten üretim yöntemi kullanılmıştır. Nanocor'un ürettiği Nanomer I30P ve I44P gibi ticari killer kullanılarak yüksek kil içerikli masterbatchlar hazırlanmış ve ardından seyreltme işleminde istenilen kil seviyesine kadar seyreltilerek lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Çekilen lifler 80°C ve 130°C'lerde gerdirilerek tamamen oryante iplikleri (FDY) üretilmiştir. Üretilen ipliklerin mekaniksel ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Ayrıca killerin poliester iplikler içerisinde dispersiyon yetenekleri ve lif çekilebilirliklerine

etkileri de incelenmiştir. İstenen lif performansını yakalamak için genellikle nanokillerin polimer lif içerisinde nano seviyedeki dispersiyonu önemlidir.

Doğada birçok kil çeşitleri bulunmaktadır. Fakat nanokil olarak genellikle bentonit (montmorillonite), sepiyolit, paligorskit, haloysit, hektorit gibi killer kullanılmaktadır. Ticari yaygınlığı montmorillonit ve sepiyolit killeri nanokil olarak kullanıldığı görülmektedir. Montmorillonit esaslı nanokiller Cloisite markası altında Southern Clay, Nanomer markası altında Amcol (Nanacor), Delite markası altında Laviosa üretmektedirler. Sepiyolit esaslı nanokiller olarak ise Tolsa'nın bu konuda lider olduğu görülmektedir. Tez çalışmasında montmorillonit killeri üzerine yoğunlaşmıştır. Hibrid lif üretiminde killer hiçbir işlem yapılmadan veya modifiye edilerek kullanılmaktadır. Esasında nanokompozit üretiminde killerin polimere gösterdikleri afinite önemli olmaktadır. Böylece kil nanopartikülleri polimer matris içerisinde iyice dağılırlar ve istenen sonuçlar elde edilir. Ancak kil nanopartikülleri polimer matris içerisinde her zaman iyi dağılmazlar. Nanokillerin iyi dispersiyonunu sağlamak için bir modifikasyon işlemine gerek duyulmaktadır. Ticari nanokillerin modifikasyonunda genellikle katyonik yüzey aktif maddeler (YAM) kullanılmaktadır. Bazı durumlarda kil yüzey özelliklerine bağlı olarak noniyonik ve aniyonik YAM'lar da kullanılmaktadır.

Tez çalışmasında Reşadiye Na-Bentonitlerin polimer nanokompozit uygulamalarında kullanılabilirliği incelenmiştir. Killer doğal mineraller olup üzerinde feldspat, amorf silika, mika gibi diğer mineraller olup Reşadiye bentonitlerin üzerinde safsızlık olarak bulunmaktadır. Bu safsızlıkları bentonit bünyesinden laboratuvar ortamında çeşitli uzaklaştırma yöntemleri denenmiş ve geliştirilen yöntemin pilot çapta uygulanabilirliği geliştirilmiştir. Su içerisinde yüksek şişme ve nanometrik seviye dispersiyon özelliğine sahip olan Na-bentonitlerin diğer safsızlıklar ise su içerisinde mikro seviyedeki dispersiyonda kalmaktadır. Yöntem esası safsızlıkların kolay bir şekilde Na-bentonit süspansiyonundan çökmesi ile uzaklaşmasına dayanmaktadır. Çökme işlemini daha hızlı gerçekleştiren santrifüjleme yöntemi seçilmiştir. Santrifüjleme sırasında uygulanan g kuvveti, süspansiyon katı oranı, santrifüjleme süresi gibi değişkenlerin saflaştırmaya etkinliği incelenmiştir. Aynı zamanda geliştirilen yöntemin pilot saflaştırma yöntemi de geliştirilmiştir.

Pilot çapta saflaştırılan Reşadiye Na-bentonitleri iki tane noniyonik ve 3 tane katyonik YAM'lar ile modifiye edilerek morfolojisi, ısıl özellikleri ve polimerler ile uyumluluğu incelenmiştir.

Doktora tez çalışması bir 00492-STZ-2009-2 nolu San-Tez kapsamında yapılmış olup geliştirilen tüm yöntemler pilot çapta yapılmış ve direkt olarak ticarileşmesi anlamına gelmektedir. Özellikle kil saflaştırma ve modifikasyonu ile ilgili bir pilot tesisi kurulmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

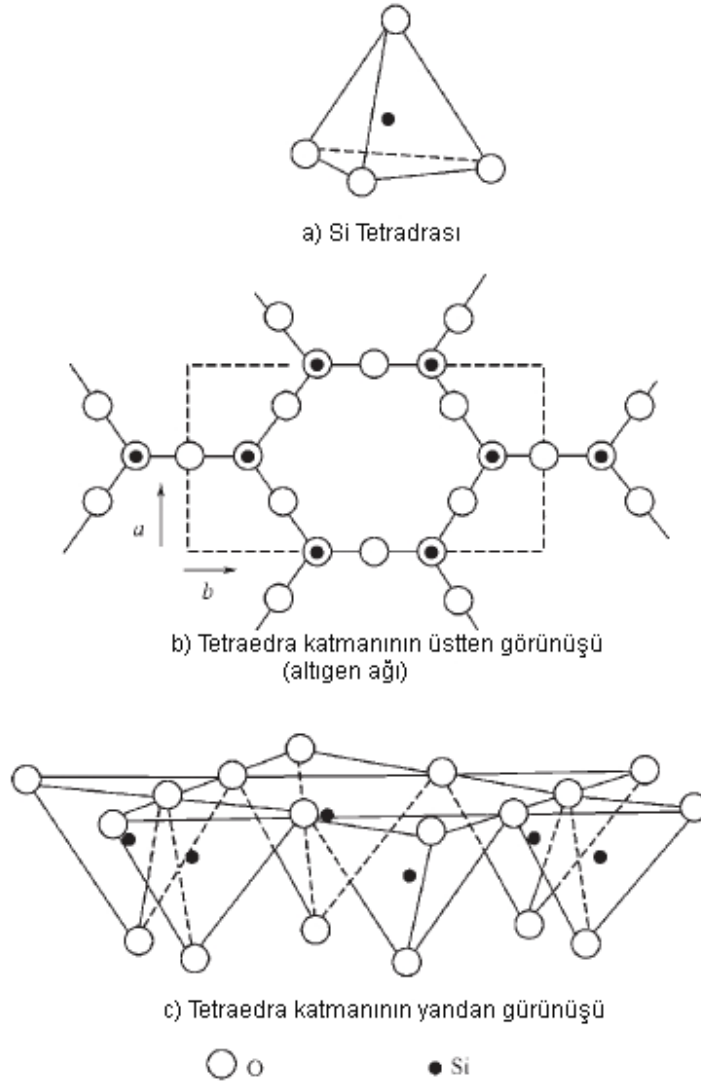
2.1. Killerle İlgili Bilgiler

Killer veya kil mineralleri antik çağdan beri insanlar tarafından kullanılmaktadır ve diğer minerallere nazaran Dünya’da en çok rastlanan mineraller türüdür. Birçok seramik malzemelerin (porselen, tuğla, kiremit) ana hammaddesidir. Seramiğin yanında boyalarda, kağıtlarda, plastik endüstrisinde ve kozmetikte kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2006). Killer ve kil mineralleri terimsel olarak bir birinden küçük farklılıklar içermektedir. Tarihsel olarak bakıldığında, yapısı ve kristaliniteye bakmaksızın, killer doğal olarak oluşan materyaldir ve 2 mikrondan küçük toprak fraksiyonlarına denilmektedir. Kil mineralleri ise hem doğal hem de sentetik tabakalı, sulu, magnezyum veya alüminyum silikat fraksiyonlardan oluşmaktadır. Killere veya kil minerallerine filossilikatlar da denilmektedir. Filossilikatlar denilmesinin nedeni ise yapıda bulunan silikatlar tabakalı yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır, dolayısıyla tabakalı silikatlar (filo-yunanca tabaka demektir) terimi de uygundur. Association Internationale pour l’Etude des Argiles (AIPEA) göre killer doğal oluşan materyaller ve genellikle ince taneli mineraller su ile karşılaştıklarında plastik hale döner ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşen malzemeye denilir. Kil mineralleri ise killere plastiklik kazandıran filossilikat mineralleri veya minerallere denilir. Kil mineralleri doğal olabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilmektedir (Carrado, 2004). Killer genellikle sadece bir mineralden oluşmamaktadır. Kil minerallerin yanında kuvars, kalsit, dolomit, feldspat, oksitler, hidroksitler, organik bileşikler veya kolloid silika gibi kristalin olmayan malzeme ve demir oksit gibi safsızlıklar bulunabilir (Guggenheim, 1995). Kil mineralleri uzun zaman periyodunda kayaların ve kayaçların kimyasal bozunma sonucu oluşmuştur. Killer kayaçların bozunma yerinde oluşabildiği gibi suyla taşınarak farklı yerlerde kil yatakları oluşturabilirler (Udin, 2008). Kil mineralleri genellikle jeolojik standartlar bakımından düşük sıcaklıkta, düşük basınç (atmosfer basıncı veya az yüksek basınç altında) ve bol miktarda su varlığında oluşmaktadır. Farklı koşullar altında oluşan kil minerallerin kristal yapıları ve özellikleri bir birinden farklılık göstermektedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri anlamada kil minerallerin kristal yapısı büyük önem taşımaktadır (Giese ve Van Oss, 2002). Yapıya bağlı olarak birçok kil mineralleri vardır. Buna bağlı yaygın olarak endüstride kullanılan kil mineralleri şöyledir: kaolin, bentonit (montmorillonit), paligorskit ve sepiyolit. Çok farklı ve geniş

kullanım alanına sahip olan killeri hemen hemen her endüstri dalında kullanılmaktadır. Kaolin eskiden beri seramiklerin ana hammaddesidir, bentonit ise son yıllarda çok geniş kullanım alanı bulmuştur bunlardan en önemlisi nanokompozitlerde, katalizde ve kozmetikte, paligorskit ve sepiyolit de benzer şekilde nanokompozitlerde kullanım alanı bulmuştur (Murray, 2000).

2.1.1. Kil Minerallerinin Yapısı

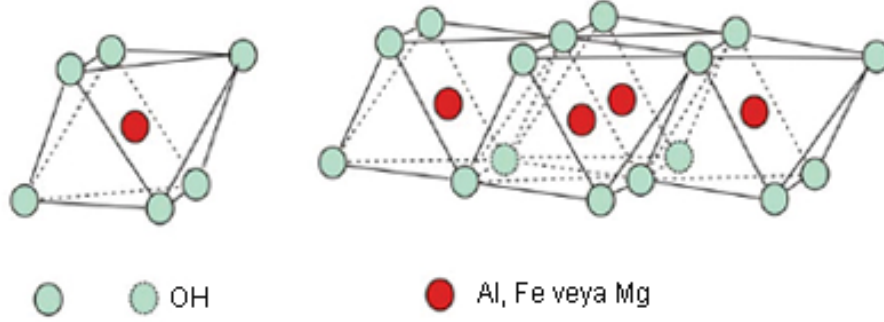
Kil mineralleri tabakalı silikatlar veya alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşmaktadır. Kil mineralleri iki tane temel yapı taşından oluşmaktadır. Bunlardan birincisi SiO_4 tetraedrası diğeri ise Al, Fe, ve Mg oktaedralarıdır. Tetraedrada Si^{4+} merkezde yer alır ve çevrelenen 4 tane O^{2-} atomu ile bağlıdır. Şekil 2.1(a)'da Si tetraedrası gösterilmektedir, tetraedradaki 3 oksijen atomu tetraedra temelindeki taban üçgenini oluşturmaktadır, 4. oksijen ise tepede yer alır. Tetraedradaki O atomları arasındaki bağ uzunluğu 2,61 Å iken, Si ve O arasında ise 1,61 Å'dur. Her tetraedradaki Si atomu alt taban üçgeninde yer alan O atomlarını ortaklaşa kullanılmaktadır, tepedeki oksijen ise oktaedra yapı taşları ile bağlanmasında kullanılmaktadır. Bu şekilde biri birine bağlanan ve aynı ekseninde yerleşen Si tetraedraları, tetraedra ağı veya tetraedra katmanı oluşturmaktadır (Şekil 2.1(c)). Komşu tetraedraları birbiri ile tabanlardan bağlanarak ağ oluştururlar dolayısıyla bir ab düzleminde altıgen oluştururlar, b ekseninde birim uzunluk 9,04 Å'dur. Şekil 2.1 (b)'de görüldüğü gibi tetraedra katmanı taban boyunca altıgen şeklinde düzenlenmiştir. Tetraedra ağının içinde iyonların girebildiği alan ise 0,55 Å'dur. Silika tetraedrası olabildiği gibi Al, Fe ve Mg tetraedrası da olabilmektedir (Carrado, 2004; Osipov, Sokolov ve Romyantseva, 1989; www.enrgworks.com; Brigatti, Galan ve Theng, 2006).



Şekil 2.1. Si Tetraedrası ve tetraedra ağı (Ke ve Stroeve, 2005).

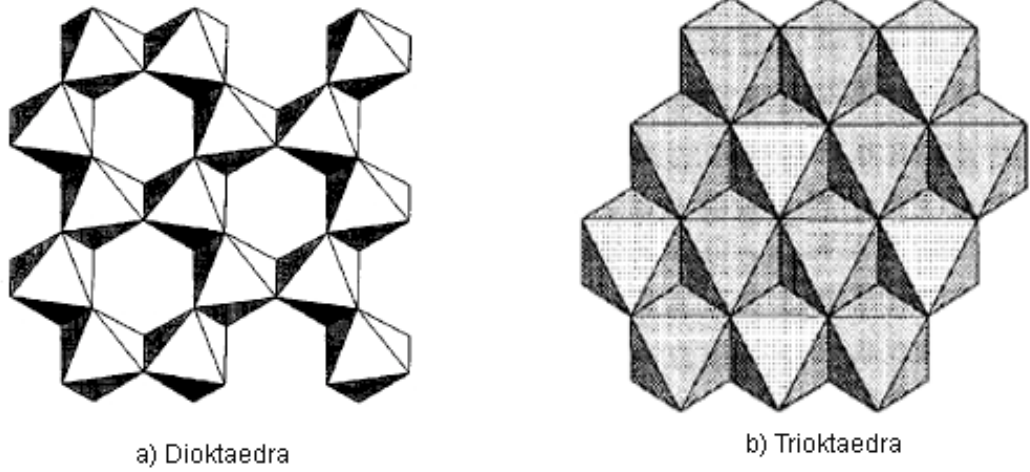
Bir diğer yapı taşı olan oktaedradır. Oktaedrada katyon olarak Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} bulunmaktadır. Fakat bunun yanında bazı durumlarda Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} ve Ti^{4+} katyonların da bulunması mümkündür. Oktaedrada katyonlar merkezde yerleşmektedir ve 6 tane O veya OH atomu tarafından çevrelenmiş durumdadır. Oksijen atomları oktaedranın bir tarafını, hidroksil grupları ise oktaedranın diğer tarafını oluşturmaktadır ve bunlar birbirine paraleldir. Her oktaedra bir biri ile kenarlarda bulunan oksijen atomlarını ortaklaşa kullanarak birbiri ile bağlanır. Dolayısıyla oktaedralar bir kenarı paylaşarak birbiriyle bağlanarak oktaedra ağını veya

katmanını oluşturmaktadırlar. Şekil 2.2’de oktaedra ve oktaedra katmanı gösterilmektedir. Oktaedra katmanının kalınlığı 0,5 nm’dir.



Şekil 2.2. Oktaedra ünitesi ve oktaedra katmanı

Oktaedra ağları tıpkı tetraedra ağlarında olduğu gibi bağlanırken düzlemde altıgen oluştururlar. Buradaki altıgenin boyutu hemen hemen tetraedraların oluşturduğu altıgen boyutları ile aynıdır. Merkezdeki katyonun değerliliğine göre iki tip oktaedra vardır. Eğer merkez katyonu 3 değerlikli (Al^{3+} ve Fe^{3+}) ise dioktaedra, eğer 2 değerlikli (Mg^{2+} ve Fe^{2+}) ise trioktaedradır. Üç değerlikli katyonlar (Al^{3+} ve Fe^{3+}) merkezde yer aldığına Pauling elektrostatik kuralına göre oluşan negatif yükü dengelemek için bu katyonlar 3 pozisyonundan sadece 2’sini doldurulmaktadır. Bu bakımdan bu tip oktaedralara dioktaedra denilmektedir. Eğer oktaedrada 2 değerlikli (Mg^{2+} ve Fe^{2+}) katyon yer alıyorsa, 3 pozisyonundan 3’ü de dolu olmaktadır ve bu da trioktaedradır. Şekil 2.3’ten görüldüğü gibi dioktaedralarda ortada bir boşluk vardır trioktaedralarda ise bu boşluk yoktur. Mükemmel oktaedra katmanı alüminyum hidroksit yapısını içermektedir. Yani gipsit $Al_2(OH)_6$ mineralinin yapısına benzemektedir. Eğer iki değerlikli Mg^{2+} katyonu yer alıyorsa o halde oktaedra katmanı brusit $Mg_3(OH)_6$ mineraline benzerlik gösterir. Dolayısıyla bazen di ve trioktaedra yerine gipsit ve brusit katmanı da denilmektedir (Carrado, 2004; Osipov, Sokolov, ve Rummyantseva, 1989; www.enrgworks.com; Brigatti, Galan, ve Theng, 2006; Giese, ve Van Oss, 2002; Andrews ve ark., 1996).



Şekil 2.3. Dioktaedra ve trioktaedra katmanların üstten görünüşü (Giese ve Van Oss, 2002).

2.1.2. Tabaka Yükü ve İzomorf Yer Değişimi

Kil minerallerinde ideal tetraedra ve ideal oktaedra katmanları birbirine bağlanması durumunda kil tabakasının yükü sıfır olmaktadır. Ancak kil minerallerinin oluşumu sırasında katmanlar ideal olarak oluşmadığı için genellikle tabaka negatif yük kazanmaktadır. Mineral oluşumu sırasında yüksek değerlikli kation yerine daha düşük değerlikli kation yer aldığı tabakanın negatif yük almasına izomorf yer değişimi denilmektedir. Örnek verecek olursak tetraedradaki 4 değerlikli Si kationu yerine 3 değerlikli Al veya Fe kationları yer değiştirebilmektedir. Aynı şekilde dioktaedradaki 3 değerlikli Al veya Fe yerine 2 değerlikli Mg veya Fe kationu yer değiştirebilir. Bu şekilde oluşan izomorf yer değişimi sonucunda tabaka yükü negatif olmaktadır. Bazı durumlarda trioktaedradaki 2 değerlikli Mg yerine 3 değerlikli Al veya Fe^{2+} yerine Fe^{3+} yer alabilmesi durumunda tabaka pozitif yük kazanmaktadır. Ancak bu tip izomorf yer değişimi tabakanın dengesiz hale gelmesi gibi sınırlamalar vardır. İzomorf değişimden gelen negatif yüke yapısal yük de denilmektedir. Tabakanın negatif yükü ayrıca tabakadaki kırık bağlardan da gelmektedir (Giese, ve Van Oss, 2002; Palomino, 2003; Brigatti, Galan, ve Theng, 2006; Barton ve Karathanasis, 2002).

2.1.3. Kil Minerallerin Sınıflandırılması

Kil minerallerin tetraedra ve oktaedra katmanlarının düzenlenme şekline göre yapılan sınıflandırmaya katman sayısına göre sınıflandırma denilmektedir. Eğer 1 tetraedra ve 1 oktaedra yer alırsa buna 1:1 kil mineralleri veya iki katmanlı kil mineralleri olarak adlandırılmaktadır. 2 tetraedra ve 1 oktaedra varsa bu 2:1 kil mineralleri veya 3 katmanlı kil mineralleri olarak adlandırılmaktadır. Bunun yanında 2:1:1 veya 4 katmanlı kil mineralleri de vardır. Bu sınıflandırmanın yanında farklı yazarlar kil minerallerini farklı şekilde sınıflandırmaktadırlar ama en yaygın sınıflandırma katman sayısına göre sınıflandırmadır. Bir diğer sınıflandırma şekli ise oktaedra katmanına göre sınıflandırmadır, çünkü daha önce de açıkladığımız gibi di ve trioktaedra olarak iki farklı oktaedra katmanları mevcuttur. Bunun yanında birim hücre yüküne göre de sınıflandırma yapılabilmektedir. Bazı kil mineralleri farklı ana minerallerin bozunması sonucu oluşmaktadır ve dolayısıyla bu şekilde oluşan kil minerallerinin katman yapısı karışıktır. Buna da karışık katmanlı kil mineralleri denilmektedir. Temel olarak kil mineralleri 5 ana grup altında toplanabilir (Carrado, 2004; www.grounwaterresearch.com.au). Bunlar:

- Kaolinit grubu (kaolinit ve serpantin kil mineralleri)
- Mika ve illit grubu (muskovit, serisit ve biyotit kil mineralleri)
- Smektit grubu (Montmorillonit) (montmorillonit, biedellit, nontronit ve saponit kil mineralleri)
- Klorit grubu
- Sepiyolit grubu

Çizelge 2.1’de tabakalı kil minerallerin katman sayısına göre sınıflandırılması ve kil mineral örnekleri verilmektedir.

Çizelge 2.1. Tabakalı kil minerallerinin sınıflandırılması (T- tetraedra, O-oktaedra) (Carrado, 2004)

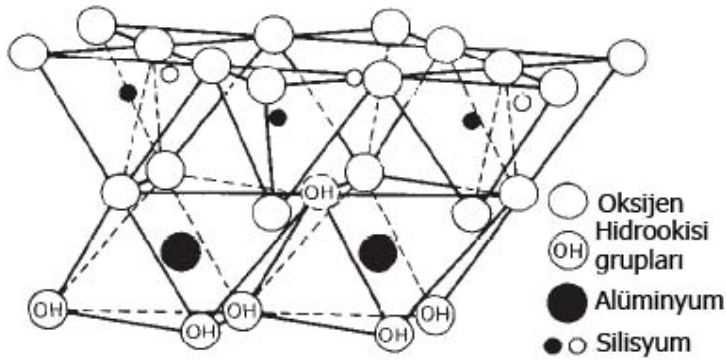
Yapı tipi	Birim hücre yükü	Grup	Kil Mineral Örneği	İdeal Kompozisyon	Notlar
1:1 (TO)	0	Kaolin-Serpantin	Kaolin, diktit, nakrit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	Kaolin alt grubu dioktaedral, şişme yok Kaolin alt grubu dioktaedral, şişme var Serpantin alt grubu trioktaedra, şişme yok
			Haloyisit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$	
			Krisotil, antigorit, lizardit	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$	
2:1 (TOT)	0	Pirofilit-talk	Pirofilit Talk	$Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$ $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$	Dioktaedra, şişme yok Trioktaedra, şişme yok
		0,5-1,2	Smektit	Beidelit	
	Monmorillonit			$[(Al_{3.5-2.8}Mg_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	
	Nontronit			$[(Fe_{4.0})(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	
	Saponit			$[(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	
	1,2-1,8	Vermukulit	Hektorit	$[(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$	Trioktaedra, şişme var
			Vermukulit	$[(Al_4)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4]Ex_{1.2-1.8}$	
	2	Mika	Vermukulit	$[(Mg_6)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4]Ex_{1.2-1.8}$	Dioktaedra, şişme var
			İllit	$[(Al_4)(Si_{7.5-6.5}Al_{0.5-1.5})O_{20}(OH)_4]K_{0.5-1.5}$	
	4	Kırılgan Mika	İllit	Demirle zengin illit	Dioktaedra, şişme yok
Glausonit					
Muskovit			$[(Al_4)(Si_6Al_2)O_{20}(OH,F)_4]K_2$		
Seladonit			$[(Fe_2Mg_2)(Si_8)O_{20}(OH,F)_4]K_2$		
2:1	Değişken	Paligorskit-Sepiyolit	Flogopit	$[(Mg_6)(Si_6Al_2)O_{20}(OH,F)_4]K_2$	Trioktaedra, şişme yok
			Taenolit	$[(Li_2Mg_4)(Si_8)O_{20}(OH,F)_4]K_2$	
Kanallar Veya ters şeritler	Değişken	Paligorskit-Sepiyolit	Margarit	$[(Al_4)(Si_4Al_4)O_{20}(OH,F)_4]Ca_2$	Dioktaedra, şişme yok
			Sepiyolit	$[(Mg,Al)_4(Si_{7.5-7.75}Al_{0.5-0.25})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4]Ex_{var}$ $[(Mg,M)_8(Si,M')_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4]Ex_{var}$	
2:1:1	Değişken	Klorit	Klinoklor		[TOT]O[TOT] yapıda

2.1.3.1. 1:1 Katmanlı Kil Mineralleri

1:1 Kil mineralleri 1 tetraedra ve 1 oktaedradan oluşan 2 katmanlı tabakalı kil mineralleridir. Bu gruba ait en yaygın kil minerali ise kaolinittir. 1:1 Kil mineralleri veya kaolin-serpantin grubu genel olarak iki alt grup altında toplanmaktadırlar. Bunlar kaolinit alt grubu ve serpantin alt grubudur.

2.1.3.1.1. Dioktaedra 1:1 Kil Mineralleri veya Kaolinit Alt Grubu

Kaolinitte Al dioktaedra katmanı olduğundan dioktaedra kil minerali olarak adı geçmektedir. Al dioktaedra ve Si tetradrası O atomu ortaklaşa kullanarak bir birine bağlanırlar. Ayrıca kaolinitte tetraedradaki O atomu komşu tabakanın dioktaedrasındaki OH atomu arasında hidrojen bağı ve Van der Waals çekim kuvvetleri olduğundan, kaolinit tabakaları bir birine sımsıkı bağlıdırlar. Bu şekilde kaolinitte oluşan yüksek bağ enerjisi hidrasyon enerjisinden daha yüksek olduğundan şişme özelliği yoktur. Kaolinit tabakasının kalınlığı 0,72 nm'dir aynı zamanda bazal veya d_{001} boşluğu olarak da tanımlanmaktadır. Kaolinitin genel formülü $[Al_4Si_4O_{10}](OH)_8$ ve teorik kimyasal bileşimi ise SiO_2 %46,54; Al_2O_3 %39,50 ve H_2O %13,96. Kaolinit mineralin genel yapısını Şekil 2.4'ten görebiliriz. Teorik olarak kaolinitin tabakaların birim hücre yükü sıfırdır. Ancak az da olsa Si^{4+} tetraedrasında Al^{3+} kationların izomorf değişim sonucu çok az miktarda negatif yüke meydana gelmektedir. Aynı zamanda tabakaların bazı yerlerinde kırık olması da negatif yük kaynağıdır.



Şekil 2.4. Kaolinit tabakasının yapısı (Carrado, 2004).

Mikroskop altında bakıldığında kaolinit tabakaları sanal altıgen formundadır. Kaolinitin şişme özelliği olmadığından sadece dış yüzey alanı vardır ve yaklaşık $10-20 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

Kaolinitin yanında diktit, nakrit ve haloysit kil mineralleri benzer yapıya sahiptirler. Kaolinitte birim hücre sadece bir tabakadan oluşurken diktitte birim hücre ise iki tabakanın yığılmasından oluşmaktadır. Nakritte ise birim hücre 6 tabakanın yığılmasından oluşmaktadır. Haloysit kil mineralinin kaolinitten farklı olarak tabakalar arası su moleküllerinin içermesidir. Genel haloysitin formülü $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot nH_2O$ şeklindedir. Yapıdaki su miktarına göre iki tür haloysit vardır. 1. hidrohaloysit $n=4$ ve 2. susuz haloysit $n=2$. Haloysitlerin bazal boşluğu 1 nm civarındadır. Tabaklar arasındaki su $60^\circ C$ 'ye ısıtıldığında kaybolmaktadır ve haloysit stabil olmayan duruma geçmektedir. Yani bazı bölgelerde tabakalar arasında su bulunurken bazıları bu suyu içermemektedir ve dolayısıyla yapıda bir takım düzensizlikler gelmektedir. Yaklaşık 8–10 tabakalar arasında su yok iken 1 tabakalar arasında su bulunmaktadır. Sıcaklığın $400^\circ C$ 'ye kadar arttırılmasıyla tabakalar arasındaki su tamamen kaybolmaktadır ve hidrohaloysit susuz haloysite dönüşmektedir. Haloysitlerin kaolinitten en büyük farkı ise tabaka yapısıdır ve sanal altıgen yerine tabakalar silindirik şeklinde düzenlenmiştir. Silindirik şeklinde tabakaların düzenlenme nedeni ise tetraedra ve oktaedra katmanların bir birine eşit olmamasıdır bu şekilde yapıda fazla gerilimler oluşmakta ve tabakanın kıvrılmasına neden olmaktadır. Sonuçta tabakalar silindirik şeklinde düzenlenmektedirler. Silindir çapları 0,05–0,2 mikron arasındadır. Dış yüzey alanı ise kaolinitten daha yüksektir ve yaklaşık $35\text{--}70 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir (Osipov, Sokolov, ve Rummyantseva, 1989; www.openaccess.leidenuniv.nl; Brigatti, Galan ve Theng, 2006).

2.1.3.1.2. Trioktaedra 1:1 Kil Mineralleri veya Serpantin Alt Grubu

1:1 Kil minerallerin bir diğer alt grubu serpantin alt grubudur. Kaolinit grubundan farklı olarak Al dioktaedrası yerine Mg veya Fe trioktaedrası yer almaktadır. Genel formülü $(Fe,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$ şeklindedir. Burada Al^{3+} kasyonu tetraedra ve oktaedra pozisyonunda izomorf değişim sonucunda tetraedra pozisyonunda negatif yük kazanırken, oktaedra pozisyonunda ise pozitif yük kazanmaktadır. Bu şekilde toplam negatif ve pozitif yük bir birini dengelemektedir ve net yük sıfıra eşit olmakta. Ayrıca tabakalar kaolinitte olduğu gibi hidrojen bağıyla bir arada tutulduğundan ve suyun veya organik maddelerin tabakalar arasına girmesi engellenmektedir. Üç tipte serpantin kil mineralleri vardır; 1. düzlemsel yapıya sahip, 2. sürekli kıvrılan veya lifsi şeklindeki yapı ve 3. düzlemsel fakat bir düzlem etrafında kıvrılan yapıdaki serpantin kil

mineralleridir. Bu gruptaki kil mineral örnekleri ise lizardit, antigorit ve krisotil verilebilir. Tetraedra ve oktaedra katmanların eşit olmayışı kıvrımlı veya lifsi yapıya neden olmaktadır. Al^{3+} ve/veya Fe^{3+} kationların çok olması minerallerin düzlemsel (lizardit kil minerali) yapıda olmasına neden olurken, düşük miktarda olması ise kristolitteki gibi iğneli yapıya neden olmaktadır. Bu iğneli yapı oldukça kanserolojindir kristolitin başka adı da asbesttir (Brigatti, Galan ve Theng 2006; Carrado, 2004; Giese ve Van Oss, 2002).

2.1.3.2. 2:1 Kil Mineralleri

2:1 kil mineralleri her tabaka 3 katmanlıdır ve iki tetraedra tabakası arasında bir oktaedra katmanı yerleşmektedir. Tepedeki oksijen atomları oktaedra katmanını her iki tarafından içe doğru yönelmiştir. Böylece 2:1 killerinde oksijen/OH oranı 1:1 kil minerallerine göre daha yüksek olmaktadır. Burada şunu belirtmek gerekmektedir, 1:1 kil minerallerinde olduğu gibi 2:1 katmanları arasında hidrojen bağları oluşmamaktadır. Çünkü katmanın her iki yüzeyinde tetraedra tabanın oksijenleri yer almaktadır. Tabakalar arasında hidrojen bağı oluşmadığından tabakalar arasına su molekülleri girebilmektedir. Tetraedralardaki Si^{4+} yerine Al^{3+} kationları izomorf değişim sonucu tabaka yüzeyleri negatif yük taşımaktadır, bu durumu dengelemek için 2:1 katmanları arasında alkali metal kationları yer almaktadır. Alkali metal kationların tabakalar arasına yerleşmesi ile birlikte katmanlar arası boşluk oluşmaktadır. Ancak yüzey yükü nötr olan kil mineralleri de mevcuttur, bunlar: talk ve pirofilittir. 2:1 kil mineralleri pirofilit ve talk, mika, smektit ve vermukulit gruplarına ayrılmaktadır.

2.1.3.2.1. Pirofilit-Talk Grubu

2:1 kil minerallerin içerisinde olup yüzey yükü sıfıra eşittir, dolayısıyla yükü dengelemek için tabaklar arasında kation yoktur. Çünkü tetraedra pozisyonunda izomorf değişimi çok azdır. Pirofilitin genel formülü $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, talkın genel formülü ise $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ şeklindedir. Genel formüllerden de görüldüğü gibi pirofilitteki oktaedra katmanı Al dioktaedradır, talkta ise Mg trioktaedradır. Bazal boşlukları 9,1–9,4 Å'dur. Tabakalar van der Waals çekim kuvvetleri gibi zayıf kuvvetler ile bir arada tutulmasına rağmen su tabakalar arasına girmemektedir. Pirofilit ve talk kil

mineralleri oldukça hidrofobtur. Ayrıca pentan ve diğer organik sıvılar da tabakalar arasında girememektedir. Girememe nedeni ise organik maddelerin yapısının büyük olmasından ve pirofilit ve talk tabakaların bir birinden ayırmak için gerekli enerji elde edilememesinden kaynaklanmaktadır (Barton ve Karathanasis, 2002; Brigatti, Galan ve Theng, 2006; Carrado, 2004; Giese, ve Van Oss, 2002).

2.1.3.2.2. Mika Grubu

Mika killeri yapı itibarı ile talka ve pirofilit benzemektedir. Farklılık olarak ise her 4. tetraedrada Si^{4+} yerine Al^{3+} izomorf yer değişimi söz konusudur. Böylece formül başına 1 tane negatif yük oluşmaktadır. Bu negatif yük 2:1 katmanlar arasında K^+ katyonların yerleşmesi ile dengelenmektedir. Potasyum katyonu tetraedra oksijenlerin oluşturduğu altıgen bölgesine oturmakta ve bu şekilde tabakalar arasında yerleşen katyonlar tetraedra tabakası ile güçlü bağ oluşmaktadır ve bu da mika tipi minerallerini şişmesini sınırlamaktadır. Tabaka kalınlığı 1 nm'dir. Mika grubu di ve trioktaedra olarak iki alt gruba ayrılmaktadır. Trioktaedra grubunda tabakalar arasında K^+ katyonu yer almaktadır ve flogopit $[KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ buna örnektir, oktaedrada Mg^{2+} katyonları yer alıyorsa biyotittir, Mg^{2+} katyonu yerine bazı durumlarda Fe^{2+} yer alabilir. Muskovit $[KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2]$ en yaygın Al^{3+} dioktaedra kil mineralidir ve tabakalar arasında K^+ katyonu yerleşmektedir, paragonit ise aynı dioktaedraya sahiptir ancak tabakalar arasında K^+ ve Na^+ katyonu yer alabilmektedir.

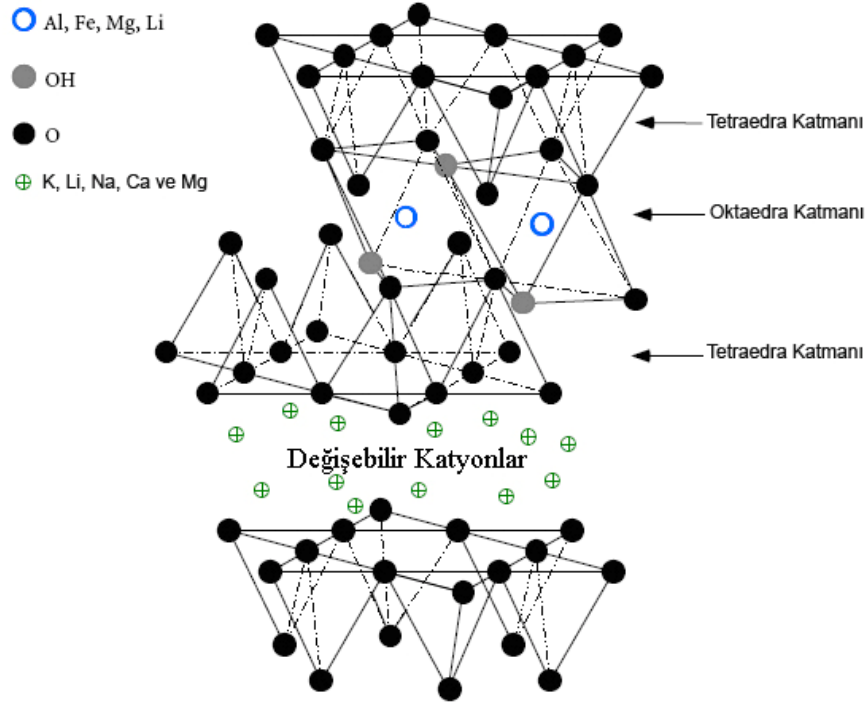
Mika kil mineralleri normal ve kırılğan olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katmanlar arasında K ve/veya Na katyonların yerleşmesi ile dengelendiğinde normal mika, Ca katyonu ile dengelendiğinde ise kırılğan mika olarak adı geçmektedir. Kırılğan mika mineraline örnek olarak margariti $(CaAl_2(Al_2Si_2)(OH)_2)$ örnek verebiliriz. Normal mikalarda birim formül başına 2 negatif yük, kırılğan mikada ise 4 negatif yük ortaya çıkmaktadır.

İllit mika yapısındaki kil mineralidir, fakat mikaya göre daha düşük yüke sahiptir ve yapıda su bulunduğundan hidromika minerali olarak tanımlanır. İllitin teorik formülü: $(K, Na, Ca)_m(Al, Fe, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ $m < 1$ şeklindedir ve 3 katmanlı kil mineralidir. Tabaka arasında mikada olduğu gibi K^+ katyonu vardır ve şişmesi sınırlıdır.

Temel mineraller illit, glaukonit ve hidromuskovittir. Tabaklar arası mesafe 1 nm'dir. İllit genel olarak Al^{3+} dioktaedra yapıdan oluşmaktadır, ancak bazı durumlarda oktaedrada Fe^{2+} ve Mg^{2+} ile izomorf değişim olabilir. Mikaya göre tetraedrada Si^{4+} yerine Al^{3+} daha az bir izomorf yer değişme olduğundan daha düşük negatif yüke (1,3-1,5 birim hücre yükü) sahiptir (Barton ve Karathanasis, 2002; Brigatti, Galan ve Theng, 2006; Carrado, 2004; Giese, ve Van Oss, 2002; Murray, 2007).

2.1.3.2.3. Smektit Grubu

Smektit, bazı durumlarda montmorillonit veya bentonit killeri denilmektedir. Yapı itibarı ile illitlere benzemektedirler. İki tetraedra tabakası arasında alüminyum oktaedra tabakası yer almaktadır. Ancak Al^{3+} yerine Mg^{2+} veya Fe^{2+} izomorf değişim söz konusu olmaktadır. Ayrıca bazen Al^{3+} Si^{4+} yerine tetraedra pozisyonunda izomorf değişmektedir. Bu durumda ise katman yüzeyleri negatif yük taşımaktadırlar. Negatif yük miktarı ise formül başına yaklaşık olarak 0,2–0,6'dır. Ancak bu negatif yük mika tipi killerin 3'te biri kadardır ve dolayısıyla negatif yükü dengelemek için yüzeyler arasında yerleşen katyonlarla kuvvetli bağ oluşturamazlar. Böylece katmanlar Van der Walls ve zayıf iyonik bağla bir arada tutulur. Bu nedenle bu boşluklara su girerek smektit tipi killerin şişmesine neden olmaktadır. Yani Şekil 2.5'te tabakalar arasında sadece değişebilir katyonlar yanında su molekülleri de yer almaktadır. Genel olarak smektit kil minerallerde yer alan katyonlar H^+ , Li^+ , K^+ , Ba^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , suyun girmesiyle birlikte tetraedra oksijenleri ve suyun hidrojen atomları arasında hidrojen bağları oluşmaktadır. Böylece katmanlar katyon-oksijen (iyonik), hidrojen bağları ve Van der Walls kuvvetleri ile bir arada tutulmaktadır. Bu zayıf kuvvetler katyonları katmanlar arası boşlukta tutmak için yeterlidir. Ancak bu boşluktaki katyonlar kolayca diğer katyonlar ile yer değişebilir. Yani smektit tipi killerin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) yüksek olup ve 80-150 meq/100g civarındadır. Daha büyük moleküllü katyonlar kullanıldığı takdirde bu boşluk büyümektedir, bu durumda alkali katyonlar yerine organik katyonlar da geçebilmektedir. Smektit kil mineralleri oldukça yüksek 700–800 m^2/g gibi özgül alanına sahiptir.



Şekil 2.5. Genel 2:1 kil mineralinin yapısı ve smektit grubundaki kil minerallerinin yapısı

Smektit kil mineralleri dioktaedra ve trioktaedra olarak iki alt gruba ayrılmaktadır. Bentonit dioktaedra smektit grubunda en yaygın kil minerallerdendir ve genel formülü $[(Al_{3.5-2.8}Mg_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ şeklindedir. Al^{3+} kanyonları tetradradaki Si^{4+} izomorf değişim sonucu bentonit tabakaları negatif yük kazanmakta, bunun yanında dioktaedradaki Al^{3+} yerine Mg^{2+} veya Fe^{2+} izomorf değişim sonucu tabaka pozitif yük kazanmaktadır ve negatif yükün bir kısmı da bu şekilde dengelenmektedir. Negatif tabaka yükünü dengelemek için ise tabakalar arasında H^+ , Li^+ , Na^+ , Ba^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} kanyonlar yer almaktadır. Tabakalar arasında yer alan katyona göre bentonit ismi ve özellikleri değişmektedir. Na kasyonu yer alıyorsa Na-bentonit, Ca ise Ca-bentonit gibi isimler almaktadır. Bentonitlerin tabaka kalınlığı 1 nm'dir. Bazal boşluk ise tabaka arasındaki katyona göre değişmektedir. Ba, Na ve Li gibi tek değerlikli kanyonlar varsa bazal boşluk 12,2 Å'dur. Ca ve Mg gibi çift değerlikli kanyonlar var ise bazal boşluk 14,2 Å'dur. Ca bentonit tabakalar arasında iken çift su tabakası, Na-bentonitlerde ise tek su tabakası vardır. Li ve Na bentonitler çok iyi şişme özelliğine sahiptir, çünkü Na kasyonu 5 tane su molekülü tarafından çevrelenmiştir. Na-bentonit kendi hacminin 15–20 katı kadar şişme özelliğine sahipken, Ca-bentonitler ise sadece 0–5 katı kadar

şışmektedir. Tabakalar arasında K^+ girdiğinde bentonit şişme özelliğini kaybederek mika ve illit tipi kil minerallerine dönüşmektedir.

Beidelit montmorillonit alt grubunun bir diğer minerali olup. Genel formülü $[(Al_4)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ şeklindedir ve negatif yük tetraedrada ve sadece Al ağırlıklıdır. Eğer oktaedradaki Al^{3+} yerine Fe^{3+} katyonlar yer alıyorsa o halde nontronit kil mineralidir ve genel formülü $[(Al_4)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ şeklindedir.

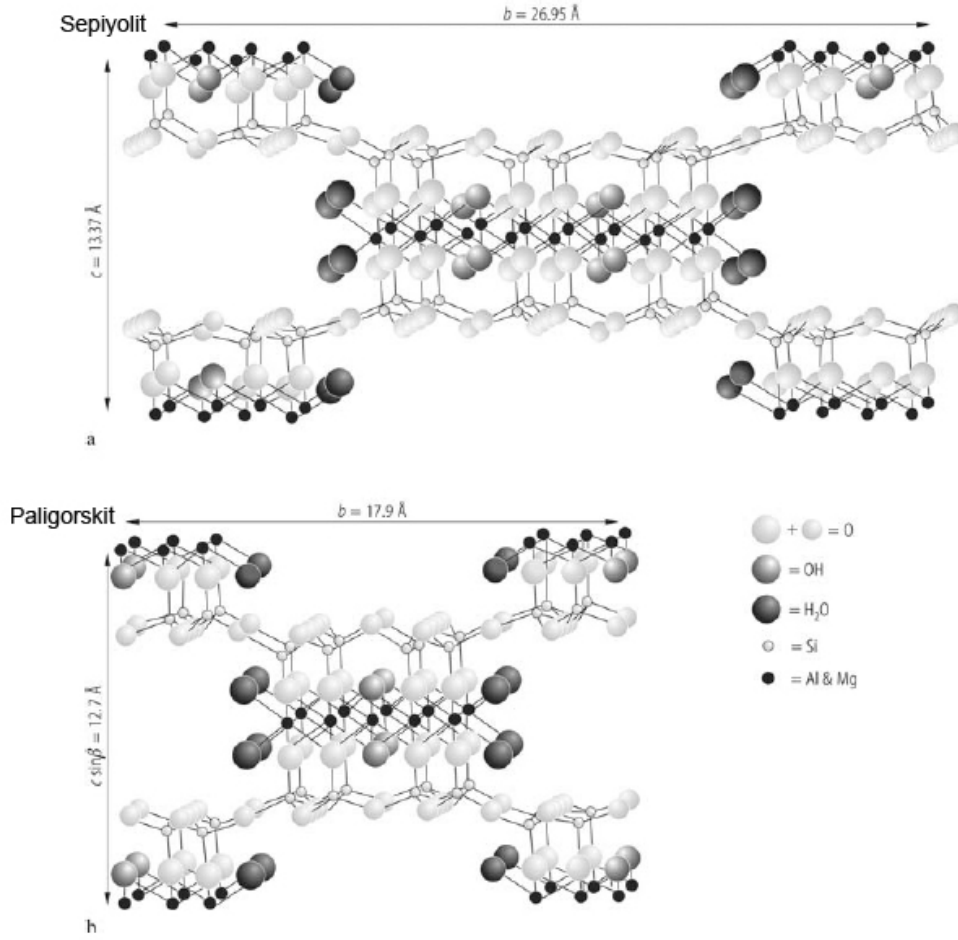
Trioktaedra alt grubundaki smektit kil minerallerden en yaygını hektorittir. Genel formülü $[(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ şeklindedir. Önemli not hektoritte tabakalar arasında Li^+ katyonu yerleşmektedir ve dolayısıyla şişme özellikleri bentonite göre daha yüksektir. Fe ile zengin trioktaedra smektit killerine örnek olarak saponiti verebiliriz. Genel formülü $[(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}Al_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ şeklindedir.

2.1.3.2.4. Vermukulit

Çok kompleks kil mineral grubudur. Genellikle makroskopik kristaller şeklindedir. İki şekilde vermukulit vardır: di ve trioktaedra vermukulitleridir. En çok rastlanan trioktaedra vermukulitidir. Genel formülü $[(Mg_6)(Si_{6.8-6.2}Al_{1.2-1.8})O_{20}(OH)_4]Ex_{1.2-1.8}$ şeklindedir. Vermukulit yapı olarak mika killerine benzemektedir, buradaki fark arada yerleşen katyonlardır. Vermukulitte K^+ katyonları yerine Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonları ve su molekülleri yer almaktadır. Ayrıca ağırlık olarak az miktardaki Mg^{2+} yerine Al^{3+} oktaedraları bulunmaktadır. Bazı vermukulitlerde ise tersinedir, yani Mg^{2+} oktaedraları daha ağırlıklıdır. Tetraedralarda Si^{4+} yerine Al^{3+} izomorf yer değişmesiyle katman yüzeyinde negatif yük oluşmasına neden olmaktadır. Bu negatif yük miktarı smektitlere göre daha büyüktür ve formül başına 1,2–1,8 arasındadır. Negatif yükün daha yüksek olması nedeniyle katmanlar arasında yerleşen değişebilir katyonlar smektitlere göre daha sıkı bağlanmış durumdadır ve bu yüzden vermukulitlerin şişme özellikleri smektit killerin göre daha düşüktür, yaklaşık olarak iki katmanın taban tetradrası arasındaki mesafe 1,5 nm'ye çıkmaktadır. Bunun yanında smektitlerde olduğu gibi değişebilir katyonlar yerine organik alkil amonyum katyonlar geçebilmektedir. Vermukulitler ısıtıldıkları zaman hacimlerinin birkaç katı kadar büyürler ve bu durumda izolasyon ve paketlenme malzemesi olarak kullanılırlar.

2.1.3.2.5. Paligorskit-Sepiyolit Grubu

Paligorskit-sepiyolit grubundaki 2:1 kil mineralleri çok farklı bir yapıya sahiptir. Paligorskit-sepiyolit Mg-Al hidrosilikat olup lifli yapıya sahiptir. İki boyutlu tetraedra katmanı boyutu sabit değildir ve bir katmandan diğerine göre değişiklikler göstermektedir. 2:1 tabakalı silikat yapısında şeritlerden oluşmaktadır ve her şerit bir birine ters yönde yönelmiş Si tetraedralarındaki oksijenle bağlanmaktadır. Yani iki şerit Si-O-Si bağıyla bir birine bağlıdır ve şeritlerin köşelerinden bir birine bağlanarak tüneller veya kanallar oluşturmaktadır. Bu tüneller zeolitik su içermektedir ve adsorpsiyon özelliği arttırmaktadır. Bu yüzden paligorskit ve sepiyolit öncelikle eczacılık sektöründe geniş uygulama alanı bulmuştur. Yapı itibarı ile di ve trioktaedra olarak ayrılmaktadır. Paligorskit dioktaedra yapısında ve genel formülü $[(Mg,Al)_4(Si_{7.5-7.75}Al_{0.5-0.25})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4]Ex_{var}$, sepiyolit ise trioktaedra yapısındadır ve genel formülü $[(Mg,Al)_8(Si,(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}))_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4]Ex_{var}$ şeklindedir. Sepiyolit trioktaedra olduğundan Mg'mun üç değerlikli katyonlara oranı 3:1 şeklindedir, paligorskit dioktaedra yapıda olduğundan daha az Mg bulunmaktadır ve bu oran 1:3 şeklindedir. Şekil 2.6'da paligorskit ve sepiyolit yapıları verilmektedir.



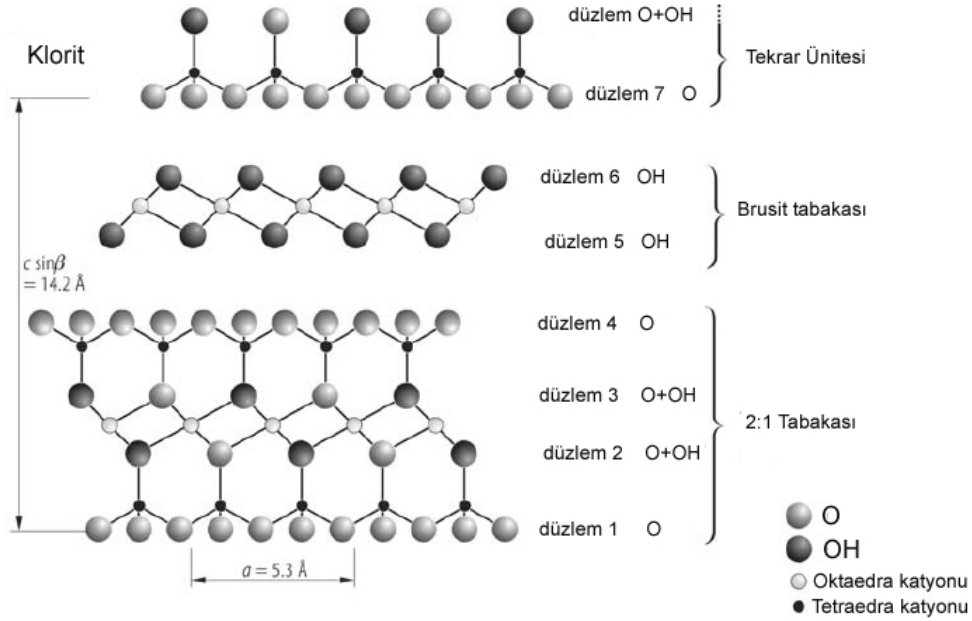
Şekil 2.6. 2:1 Katmanlı paligorskit ve sepiyolit kil minerallerinin yapısı (Bruzo, 2009).

Paligorskit ve sepiyolit benzer yapıdadır ancak oktaedra katmanını oluşturan oktaedra sayıları bir birinden farklıdır, dolayısıyla şerit boyutları da farklıdır. Paligorskitte 5 oktaedra birimi yer alırken sepiyolitte ise 8–10 oktaedra birimi yer almaktadır ve böylece oluşan tüneller veya kanal boyutları sepiyolitte daha büyük olmaktadır.

2.1.3.3. 2:1:1 Kil Mineralleri veya Klorit Grubu

Yapısal olarak klorit grubu kil mineralleri 2:1 kil minerallerindeki gibidir. Tabakadaki negatif yük tetraedra katmanındaki Si^{4+} yerine Al^{3+} yerleşmesi ile meydana gelmektedir. Ancak net negatif yük yüksek değildir, çünkü trioktaedra Mg^{2+} katmanında Al^{3+} yer değişmektedir ve bir miktar pozitif yük kazanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arasında yerleşen brusit oktaedrası tarafından dengelenmektedir. Bu bakımdan klorit kil mineralleri 2:1:1 grubunun içindedir ve 4 katmanlı kil minerali olarak geçmektedir.

Genel formülü $2[(\text{Si}, \text{Al})_4(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{O}_{10}(\text{OH})] + (\text{Mg}, \text{Al})_6(\text{OH})_{12}$ şeklindedir. Şekil 2.7'de kloritlerin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Klorit kil minerallerinin yapısı

Daha önce de bahsettiğimiz gibi brusit oktaedrasında tetraedraya bağlı olmaması durumunda OH gruplar vardır. Tabakalar arasındaki oktaedranın OH grupları tetraedradaki O grupları H bağı oluşturmaktadır böylece tabakalar bir birine oldukça sıkı bağlıdırlar ve suda şişmezler. Brusit tabakası normal 2:1 pozisyonundan daha incedir ve klorit kil minerallerin bazal boşluğu 14 \AA olarak sabitlemiştir. Kloritlerde 2:1 tabakası tıpkı talkta olduğu gibidir ve onlar gibi di ve trioktaedra olarak ikiye ayrılmaktadır. Daha çok izomorf olanağı olduğu için çok farklı klorit kil mineralleri vardır. En yaygın klorit minerali klinoklordür ama bunun yanında kamosit, nimit ve pennantit gibi klorit mineralleri de vardır.

2.1.3.4. Karışık Tabakalı Kil Minerali

Kil minerallerinde tabaka sıralaması homojen değilse ve değişiyorsa bunlara karışık tabakalı kil mineralleri denir. Bunların içinde, değişken tabakalar farklı oranlarda düzenli veya düzensiz bir şekilde birbirlerini izleyebilirler Kil mineralleri içerisinde en çok rastlanırlardan birisidir. Özellikle sedimentler olarak oluşan kil mineralleri

incelendiğinde çoğunun karışık tabakaya sahip olduğu görünmektedir. En çok rastlanan karışımlar ise mika-vermukulit, mika-smektit, klorit-vermukulit, bentonit-klorit ve kaolinit-smektit.

2.2. Killerin Organik Maddelerle Modifikasyonu

Hidrofil olan kil yüzeyi sentetik polietilenoksit (PEO) (Chaiko, 2003), polivinil alkol (Podsiadlo, P. ve ark., 2007) gibi veya doğal aljinat (Bhat ve Aminabhavi, 2006), kitosan (Xu, Ren ve Hann, 2006) gibi suda çözünme özelliğine sahip polimerlerle modifiye edilmeden nanokompozit uygulamalarında kullanılmaktadır. Hidrofob özelliğe sahip polietilen (PE), polipropilen (PP), poliester, polivinil klorür (PVC) ve naylon gibi ticari polimerlerle kullanılması için kil yüzeyinin hidrofoba çevrilmesi ve/veya polimerle uyumlu organik bir madde ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Modifikasyon işlemi killerin katyon değişme özelliğinden yararlanarak organik katyonların kil yüzeyine adsorblanmasıyla hidrofil olan kil yüzeyi hidrofoba çevrilerek yapılmaktadır. Organik katyonlar olarak genellikle katyonik yüzey aktif maddeler (YAM, sürfaktan) (Manocha, S. ve ark., 2008) veya polimer esaslı katyonlar kullanılmaktadır (Zhang, Manias ve Wilkie, 2008). Çeşitli uygulamalar da kil yüzeyinin modifikasyonu için katyonik organik bileşiklerin yanında anyonik YAM'ler (Berti, Fiorini ve Sisti, 2009), anyonik polimerler (Zhang, Manias, ve Wilkie, 2008), noniyonik YAM'ler (Liu, 2007), yağ asitleri (Hoidy ve ark., 2009; Hao ve ark., 2006) ve silan esaslı bileşikler kullanılmaktadır (Dai ve Huang, 1999). Dolayısıyla kil yüzeylerin modifikasyonunda kullanılan organik maddeler aşağıdaki gibi bir sınıflandırma yapılabilir:

- YAM'ler
- Polimerler
- Organik asitler
- Organik silan bileşikleri

Modifikasyonun bir diğer amacı ise organik maddelerin kil yüzeyine adsorblanmasıyla tabakalar arasının genişlemesi sağlamak ve böylece polimer zincirlerinin aralanmış (interkale) yapı içerisine difüze edilmesi kolaylaştırılarak ve killerin polimer matrisi içerisinde tek tabaka düzenini almasına yardımcı olmaktır. Tabakalar arasındaki değişim

XRD tekniği ile tespit edilir. Bragg eşitliği kullanılarak bazal boşluğundaki genişleme miktarı hesaplanır.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

Burada d iki tabaka arasındaki uzaklık, θ sağılan X-ray işını ile dözlem arasındaki ağı, λ dalga boyu, n ise tam sayıdır. Tabaka arasındaki boşluğu bulmak için $n=1$ olarak alınır.

2.2.1. Yüzey Aktif Maddeler (YAM) Kullanılarak Kil Yüzeyinin Modifikasyonu

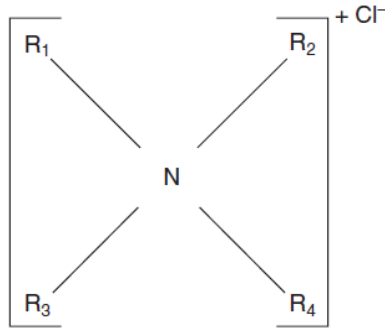
YAM'ler hidrofil (genellikle kafa, baş veya polar kısım denilmektedir) ve hidrofob (kuyruk) kısımlardan oluşmaktadır. Hidrofil olan kısmından dolayı YAM'ler suda çözünme özelliğine sahiptir. Ayrıca bu hidrofil grup kil yüzeyinde çeşitli mekanizmalarla tutunurken hidrofob kısım yüzeyin dışında kalarak kilin hidrofob olmasını ve tabakalar arası bolluğun genişlemesini sağlamaktadır. Kil yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan YAM'ler:

- Katyonik,
- Aniyonik,
- Noniyonik,
- Hem katyonik hem noniyonik karakterli

olmak üzere dört alt grupta incelenebilir. Yaygın olarak kil yüzeyinin modifikasyonunda katyonik YAM'ler kullanıldığından tez içerisinde sadece katyonik YAM ile modifikasyon incelenecektir.

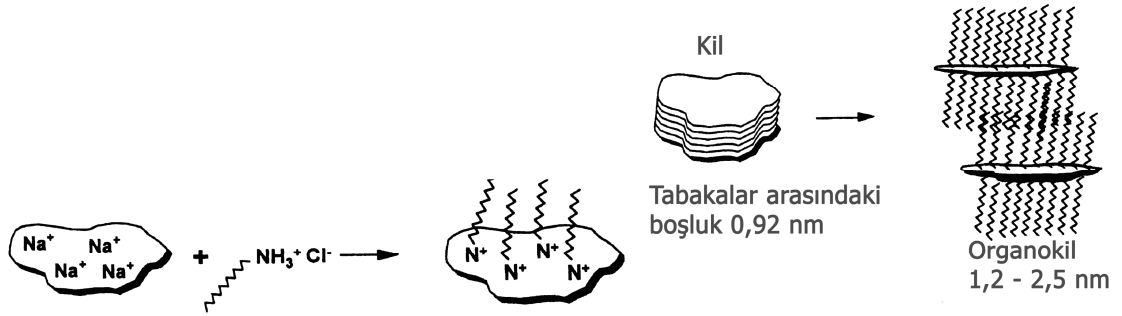
2.2.1.1. Katyonik YAM'ler ile Kil Yüzeyinin Modifikasyonu

Katyonik YAM'lerde hidrofil kısım katyondan oluşmaktadır ve tabakalar arasındaki Na^+ katyonu ile yer değiştirerek kil yüzeyine tutulur. Kuaterner amin tuzları en yaygın kullanılan katyonik YAM'lerdir. Şekil 2.8'de kuaterner amin tuzunun genel yapısı verilmektedir.



Şekil 2.8. Kuaterner amin tuzunun yapısı (N – azot, R₁, R₂, R₃ ve R₄ kombinasyonlu olarak alkil, metil ve/veya benzil grupları olabilir)

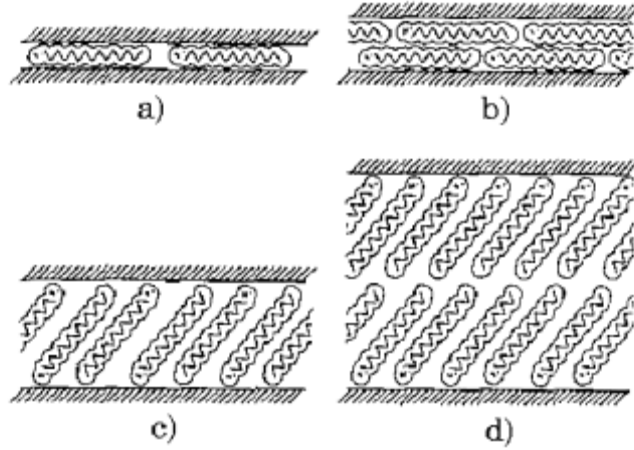
Tipik bir kuaterner amin YAM'si uzun bir alifatik zincir (6–22 karbonlu) ve üç tane metil (CH₃) grubundan oluşmaktadır. Bazı durumlarda iki, üç ve dört alifatik zincirli kuaterner amin tuzları da kullanılmaktadır. Yaygın olarak kuaterner amin tuzlarının kullanım nedeni ise katyonik kısmın pH'dan bağımsız olmamasından kaynaklanmaktadır. Bazı çalışmalarda primer amin tuzları (CH₃ yerine H yer alır) da kullanılmaktadır (Huang ve ark., 2001). Fakat bu durumda çalışma pH'sı önem kazanmaktadır ve yüksek olmamasına dikkat edilmelidir. Genellikle primer amin konsantrasyonuna eşdeğer miktarda H⁺ iyonu ile protonlama yapılarak kullanılır (Holmberg ve ark., 2007). Amin tuzu ve kil arasındaki iyon değişme reaksiyonun şeması ve ardından tabakalar arasındaki mesafenin artışı Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9 Katyonik YAM ile kil arasındaki katyon değişme reaksiyonu ve tabakalar arasındaki mesafenin Artışı (Zilg ve ark., 2001).

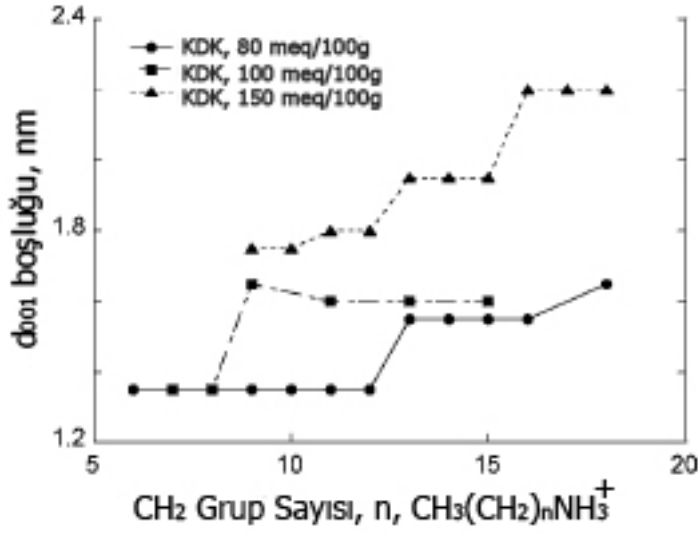
Alkil amonyum iyonları tabakalar arasına Şekil 2.10'daki gibi dört farklı şekilde yerleşirler. Bu genellikle kullanılan alkil zincir uzunluğu ve kilin yüzey yük yoğunluğuna bağlıdır. Kısa zincirli alkil amonyum iyonları Şekil 2.10 (a)'daki gibi

yanal tek tabaka oluştururken daha uzun zincirli olanlar Şekil 2.10 (b)'deki gibi yanal çift tabaka oluşturmaktadır. Yüksek yük yoğunluğuna sahip killerde ise uzun zincirli alkil amonyum iyonları parafin tipi tek ve çift tabaka oluştururlar (Alexandre ve Dubois, 2000).



Şekil 2.10. Tabakalı killerde alkil zincirlerinin yerleşimi: a) yanal tek tabaka, b) yanal çift tabaka, c) parafin tipi tek tabaka ve d) parafin tipi çift tabaka (Alexandre ve Dubois, 2000).

Lagaly ve ark. (2006) yaptığı çalışmalarda uzun zincirli alkil amonyum iyonlarının parafin yapısının yanında sanal (pseudo) üç tabakalı bir yapı şeklinde de yerleştiğini de göstermiştir. Alkil zincirleri tabakalar arasında hafif kıvrımlı yer aldığından üçüncü tabaka için sanal (pseudo) terimi kullanılmaktadır. Alkil amonyum iyonları yanal tek tabaka şeklinde yer alıyorsa tabakalar arasındaki mesafe yaklaşık 1,4 nm, yanal çift tabaka şeklinde ise yaklaşık 1,8 nm civarındadır. Parafin tipi düzenlemede ise tabakalar arası mesafe 2,2 nm'den daha yüksek olup bu durum genellikle ikinci bir alkil zincirine sahip katyonik YAM'larda gözükmemektedir (Lagaly, Ogawa ve Dekany, 2006). Hackett ve ark. (1998) yaptığı çalışmada üç farklı KDK'ya sahip killerin d_{001} boşluğunun katyonik YAM'nin alkil zincir uzunluğuyla değişimini araştırmışlardır. Düşük KDK'ya sahip killerde alkil zincir uzunluğu artmasına rağmen moleküllerin yanal çift tabaka şeklinde dizildiği, yüksek KDK'ya sahip killerde ise 16 ve daha yüksek karbon sayılı alkil zincirlerinde parafin tipi düzenleme gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 2.11'de açıkça görülmektedir (Hackett ve ark., 1998).

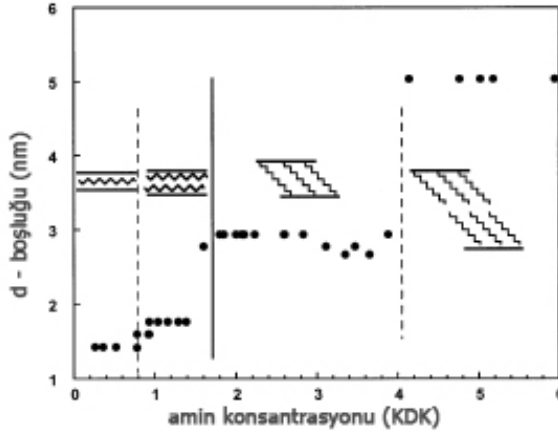


Şekil 2.11. Alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak KDK'sı 80, 100 ve 150 meq/100g Olan killerin d_{001} boşluğundaki değişim (Hackett ve ark., 1998).

Alkil zincir sayısının etkisini ise Qian ve ark. (2007) araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 110 meq/100g KDK'ya sahip montmorillonit farklı alkil zincir sayısına sahip alkil amonyum katyonları ile 1 KDK konsantrasyonunda modifiye edilmiştir. Çalışmada kullanılan hegzadesiltrimetil amonyum klorür (C16), dihegzadesildimetil amonyum klorür (2C16) ve trihegzadesilmetil amonyum klorürün (3C16) d_{001} boşlukları sırasıyla 2,04; 4,01 ve 5,07 nm'ye ulaştığını bulunmuştur. Tek zincir kullanıldığında alkil zincirleri tabakalar arasında yanıl çift tabaka veya pseudo üçlü tabaka şeklinde düzenlendiği, çift ve üç alkil zincirli yapıya sahip alkil amonyum iyonları ise tabakalar arasında parafin tipi düzenleme sergilemektedir.

Yüzey yük yoğunluğunun ve kationik YAM'nin zincir uzunluğunun tabakalar arasındaki yerleşimi incelenirken genellikle konsantrasyon göz ardı edilmektedir ve kilin KDK'sı kadar YAM konsantrasyonu kullanılmaktadır. Ancak Li ve Ishida (2003) yaptıkları çalışmada kullanılan YAM'nin konsantrasyonunun alkil zincirinin tabakalar arası yerleşim düzenine büyük etkisi olduğunu gözlemlemiştir. Şekil 2.12'de 80 meq/100g KDK'ya sahip montmorillonitin farklı konsantrasyonlarda kullanılan hegzadesil amin ile modifikasyonu sonucunda d_{001} boşluğundaki değişim verilmektedir. Şekil 2.12'de amin konsantrasyonunun büyük etkisi olduğu gözükmektedir. 1 KDK'ya kadar alkil zincirleri yanıl tek tabak oluştururken, bunun üzerinde ise yanıl çift tabaka

oluşturmaktadır. 1,7 KDK konsantrasyonunda ise alkil zincirler kil tabakası ile 55°'lik bir açı olacak şekilde tek tabaka parafin yapı oluşmakta ve 4 KDK konsantrasyonundan sonra çift tabaka parafin yapı oluşturduğu görülmektedir. Daha sonraki konsantrasyon artışı ile d_{001} boşluğunda hiçbir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 2.12. d_{001} Boşluğunun hegzadesil amin (C16) konsantrasyonu ile değişimi (Li ve Ishida, 2003)

Xi ve ark. (2004; 2005a) yaptıkları çalışmada ise farklı konsantrasyonlarda oktadesiltrimetilamonyum (C18) bromür ile modifiye edilen 76,4 meq/100g KDK'ya sahip Wyoming montmorillonitin d_{001} boşluğundaki değişimleri gözlemişlerdir. Bire bir KDK'ya kadar bazal boşluğun 2 nm'ye kadar arttığını sonraki konsantrasyon artışlarında da sabit kaldığını tespit etmişler. Ayrıca katyonik YAM, kil yüzeyinde üç şekilde bulunmaktadır; 1. tabakalar arasında katyon değiştirme sonucu elektrostatik kuvvetlerle yüzeyde tutunan organik katyonlar, 2. kil dış yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonla tutunan organik katyonlar ve 3. tabakalar arasında yerleşen fakat kil yüzeyi ile elektrostatik etkileşimi olmayan sadece fiziksel olarak tutunan organik katyonlar. Yani tabakalar arasındaki alkil zincirleri yanal çift tabakadan öteye gitmemektedir. Oysa Li ve Ishida (2003)'nın çalışmasında hemen hemen aynı KDK'ya sahip killerde kullanılan katyonik YAM'la birlikte alkil zincirlerinin parafin yapıya geçtiğini göstermiştir. Benzer şekilde bir diğer çalışmada da 71,5 meq/100g KDK'ya sahip montmorillonit hegzadesiltrimetil amonyum bromür ile farklı konsantrasyonlarda modifiye edilmiştir. Bire bir KDK'da d_{001} boşluğu 21,85 Å kadar genişlemiş ve konsantrasyon artışıyla birlikte d_{001} boşluğunun da arttığı görülmüştür, 2 ve 3 KDK konsantrasyonlarında sırasıyla 35,87 Å ve 36,46 Å elde edilmiştir. Alkil zincirleri

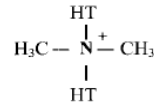
tabakalar arasında parafin tipi düzenlemeye sahiptir (Nuntinya ve ark., 2008). Bu tür farklılıkların yüksek amin konsantrasyonunda modifiye edilen killerin XRD diyagramlarında çift pikin olması ile ilgili olabilir. Yani pikler hem 35,87 Å'da hem 21,85 Å'da olduğu görülmektedir. Bazı çalışmalarda bu pikler net iken (Nutinya ve ark., 2008), bazılarında çok zayıf olduğu görülmektedir. Örnek olarak Lee ve Kim'in 104 meq/100g KDK'ya sahip montmorillonitin farklı konsantrasyonlarda (0,3–2,5 KDK) hegzadesitrimetil amonyum bromür ile modifikasyonunu verebiliriz. Bire bir KDK konsantrasyonunda d_{001} boşluğu 20,6 Å ve XRD diyagramında tek bir belirgin pik görülürken 1,8 KDK konsantrasyonunda ise çok az belirgin bir pik belirlenmiştir. Konsantrasyon artışıyla belirgin olmayan pik çok daha belirgin olmaktadır. XRD diyagramında iki pikin nedeni ise killerin yüzey yük yoğunluğunun homojen olmamasından ve alkil amonyum katyonlarının kil yüzeyine homojen olarak adsorblanma olmamasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bazı yerlerde tabakalar arası mesafenin 40 Å civarındayken diğer yerlerde hala 20 Å civarında kalmaktadır (Lee ve Kim, 2002).

Modifikasyonda kullanılacak katyonik amin tuzunun konsantrasyonu hakkında kesin bir bilgi olmamakla birlikte killerin yüzey yükünü sıfırlanacak şekilde konsantrasyon seçilmektedir. Yani killerin KDK'sı kadar amin tuzu ilave edilmektedir (Stoeffler, 2008a). Yapılan çalışmalar sonucunda kullanılan amin konsantrasyonun tabakaların ayrılmasına büyük etki olduğunu göstermektedir ve bu yüzden bazı uygulamalarda KDK değerinden daha yüksek konsantrasyonlar da kullanılmaktadır. Bire bir KDK konsantrasyonda killerin yüzey yükü sıfırlanmaktadır (zeta potansiyelin sıfır olduğu noktadır). Daha yüksek konsantrasyonlarda ise zeta potansiyel pozitifeye doğru çıkmaktadır; Bu da kil tabakaların bir birinden ayrılması kolaylaştırmaktadır (Lee ve Kim, 2002). Ticari killere baktığımızda ise kullanılan amin konsantrasyonu genellikle KDK değeri kadardır, sadece bazı uygulamalar için KDK değerinin biraz üstünde konsantrasyonlar kullanılmaktadır. Çizelge 2.2'de ticari killerin modifikasyonunda kullanılan kuaterner amin tuzları, kullanılan konsantrasyonları ve d_{001} boşluğu verilmektedir. Önde gelen nanokil üreticisi Southern Clay Products'un 2005 yılında Süd-Chemie nanokil birimini satın almasıyla birlikte Cloisite ve Nanofil olmak üzere iki marka altında nanokil üretmektedir.

Çizelge 2.2. Ticari killerin modifikasyonunda kullanılan kuaterner amin tuzları ve d_{001} boşlukları (Utracki, 2004).

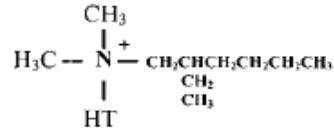
Organokil	Saf kilin KDK'sı meq/100g	Katyonik YAM	Konsantrasyonu meq/100g	d_{001} Boşluğu nm	Bağlı Nem, %	Yakma Sonrası Ağırlık Kaybı, %	Ortalama partikül boyutu, mikron	Yoğunluk g/cm ³
Southern Clay Products ve Süd-Chemie ortaklığı								
Cloisite Na+	92	yok	Yok	1,17	4-9	7	6	2,86
Cloisite 6A	92	2M2HTA	140	3,59	2	47		
Cloisite 10A	92	2MBHTA	125	1,93	2	39	6	1,9
Cloisite 15A	92	2M2HTA	125	3,15	2	43	6	1,66
Cloisite 20A	92	2M2HTA	95	2,42	2	38	6	1,77
Cloisite 25A	92	2MHTL8	95	1,86	2	34	6	1,87
Cloisite 93A	92	M2HT	90	2,36	2	37,5	6	1,88
Cloisite 30B	92	MT2EtOH	90	1,85	2	30	6	1,98
Nanofil 116	116	yok	Yok	12,5	11	8	12	2,6
Nanofil 5		2M2HT	93	2,8	1,3	38	8	1,4–1,8
Nanofik 15		2M2HT	93	2,8	1,3	38	37	1,4–1,8

2M2HTA (dimetil dihidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri amonyum klorür)



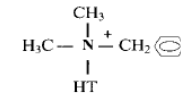
HT: hidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri (%65 C18, %30 C16, %5 C14)

2MHTL8 (dimetil hidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri (2-etil) amonyum metil sulfat)



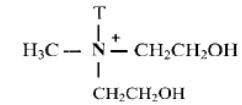
HT: hidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri (%65 C18, %30 C16, %5 C14)

2MBHT (dimetil benzil hidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri amonyum klorür)



HT: hidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri (%65 C18, %30 C16, %5 C14)

MT-2EtOH (metil alkil zinciri bis2hidroksietil amonyum klorür)



T: alkil zinciri (%65 C18, %30 C16, %5 C14)

Diğer kil üreticileri nanokilleri ile ilgili detaylı bilgileri vermemektedir. Ancak hangi katyonik YAM kullanıldığını ve hangi polimer matrisi ile birlikte kullanılabileceğini hakkında bilgi vermektedirler. Bazı nanokil üreticiler için bu bilgiler Çizelge 2.3’de verilmektedir. Nanokil üreticileri genel olarak aynı katyonik YAM’ları kullanmaktadır. Yaygın olarak dimetil dihidrojenlenmiş karbon zincirine sahip katyonik YAM’ın (ticari ismi Arquad 2HT-75) kullanıldığını ve zincir uzunluğunun 18 karbon atomundan oluştuğu görülmektedir. Arquad Akzo-Nobel’in ticari markasıdır ve bu marka altında her türlü kuaterner amin tuzlarının kil modifikasyonunda kullanıldığını görüyoruz. Ticari katyonik YAM’larla ilgili geniş bilgi <http://files.sc.akzonobel.com> websitesinden elde edilebilir. Benzil grubuna sahip alkil amin bileşikleriyle modifiye edilen killerin reaktif bölgelere sahip polimerler için kullanıldığını görüyoruz. Bazı durumlarda ise katyonik YAM yerine organik asitlerin kullanıldığını görüyoruz. Bunlar özellikle PA’nın polimerizasyon sırasında katalizör görevini görmektedir (Kawasumi, 2004). Nanokil üreticileri kullandıkları katyonik YAM’ın konsantrasyonu hakkında bilgi vermeseler bile yaklaşık olarak kilin KDK’sına eşdeğerdir. Yüksek KDK’ya sahip killerde ise kullanılan katyonik YAM’ın konsantrasyonu kilin KDK değerinden daha düşüktür.

Çizelge 2.3’de doğal montmorillonitten elde edilen nanokiller ve kullanılan organik bileşikler verilmektedir. Bunun yanında son zamanlarda yaygın olarak Somasif markası altında şişme özelliğine sahip sentetik mikayı belirtmek gerekmektedir. Montmorillonit esaslı nanokillerde uzunluk/kalınlık oranı yaklaşık 100 ile 500 arasındayken Somasif için ise bu 5000 civarındadır ve montmorillonit nanokillerine göre daha avantajlıdır. Somasif esaslı sentetik mika doğal ve şişme özelliğine sahip olmayan talk tabakalarının arasına alkali metalin yerleştirilmesiyle elde edilir. Proses olarak Na_2SiF_6 varlığında talkın birkaç saat elektrik fırında bekletmesiyle elde edilir ve talka şişme özelliği kazandırılır (Utracki, Sepehr ve Boccaleri, 2007). Somasif’in KDK’sı 120 meq/100g ve tıpkı montmorillonit gibi organik katyonlarla modifiye edilerek polimer nanokompozit uygulamalarında kullanılmaktadır. Çizelge 2.4’te modifiye ve modifiye olmayan sentetik mika ile bilgiler verilmektedir.

Çizelge 2.3. Ticari nanokiller ve kullanım alanları (Utracki, 2004; www.laviosa.com)

Nanocor'un Nanomer'i	Organik Bileşik	d ₀₀₁ , nm	Yoğunluk	H ₂ O	Uygun Polimer Matrisi	Yakma ağırlık kaybı, %	Partikül boyutu, mikron
MMT	saf kil		2,6	12	KDK'sı 145 meq/100g		
I.24TL	ADA	1,75		<3	PA-6 polimerizasyonu		15-20
I.28E	3MSA	2,4	1,7	<3	Epoksi, üretan	25-30	8-10
I.30E	ODA	2,3	1,7	<3	Epoksi, üretan	25-30	
Rheospan AS	2MBHTA	2,76		2	Doymamış poliester, Vinil ester		
I.34TCN	MOD2EtOH	2,2-2,4	1,7	3	PA, PBT, TPU eriyik Polyone masterbatchları		
I.30P	ODA	2,3-2,5	1,7	2	C.30P, C.30PE, C.30EVA Polyone masterbatchları	25-30	15-20
I44PA	2M2HT	2,56		2	C.30P, C.30PE, C.30EVA		15-20
Laviosa'nın Dellite'i	Organik Bileşik	d ₀₀₁ , nm	Yoğunluk	H ₂ O	Uygun Polimer Matrisi	Yakma ağırlık kaybı, %	Partikül boyutu, mikron
LVF	Saf kil, 105meq/100g	0,98	2,2	4-8		4-6	7-9
HPS	Saf kil, 128meq/100g	1,29	2,2	4-8		4-6	7-9
67G	2M2HT	3,45	1,7	3	Poliolefin, poliester, PS, PA, EVAc, epoksi ve akrilik reçineleri, elastomerler.	43-48	7-9
72T	2M2HT	2,62	1,7	3	-	37-41	7-9
43B	2M2HT	1,86	1,6	3	-	32-35	7-9
26C	Oleybis (2-hidroksietil) metil		1,7	3	-	37-40	7-9
CW9	2M2HT	3,27	1,7	3	-	43-48	15-20
Süd-Chemie'in Nanofil'i	Organik Bileşik	d ₀₀₁ , nm	Hacim Yoğunluğu g/l	H ₂ O	Uygun Polimer Matrisi	Yakma ağırlık kaybı, %	Partikül boyutu, mikron
757	Saf 75 meq/100g	0,98					<10
15	2S2M	2,8	440		EVAc, PP	35	
948	2S2M	3,5	440		EVAc, PP	45	
32	SB2M	1,8	300		PET, PBT	30	
919	SB2M	2	460		PET, PBT	35	
848	SA	1,8	180		EVAc, PP, PA	25	
804	S2EtOH	1,8	130		PET, PBT, TPU	30	
784	AC12A	1,7	180		PA-6, PA-66, PA-12	20	

ADA – amino dodekanoik asit (AC12A), 3MSA – trimetil stearil amin, ODA – oktadesil amin, MOD2EtOH – metil oktadesil bis hidroksil etil amonyum klorür (S2EtOH), 2S2M - distearil dimetil amonyum klorür, SB2M - stearil benzil dimetil, SA – stearil amin.

Çizelge 2.4. Somasif Sentetik Mika Nanokili (Utracki, 2004)

CO-OP Chemical'in Somasif'i	Organik Bileşik	d ₀₀₁ , nm	Organik konsantrasyonu	Uzunluk/kalınlık	partikül boyutu, mikron
Me-100	yok	1,25	KDK'sı 120 meq/100g	5000	5-7
MAE	2M2HTA	3		<5000	
MTE	M3O	2,5		<5000	
MEE	M2EtOHC	2,3		<5000	
MPE	M2EPPOH	5		<5000	

M3O – metil trioktil amonyum klorür, M2EtOHC – metil coco bis(2-hidroksietil) amonyum klorür, M2EPPOH – metil dietil propilen glikol amonyum klorür

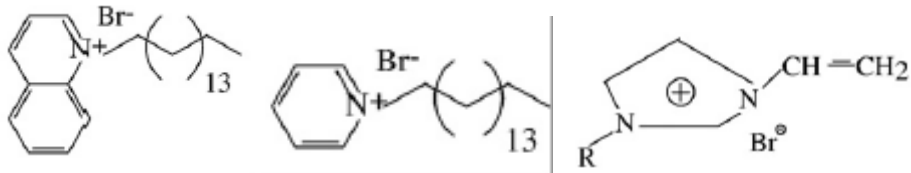
Bilimsel çalışmalara baktığımızda da polimer nanokompozit uygulamaları için kullanılan kuaterner amin tuzunun konsantrasyonu kilin KDK'sı kadardır. Kawasumi ve ark. 119 meq/100g KDK'ya sahip kili 115 meq/100g stearilamin (C18) ile modifiye etmiş ve polipropilen nanokompozit hazırlanmasında kullanmışlardır (Kawasumi ve ark., 1997). Fornes ve ark. da benzer şekilde yaptığı çalışmada 92 meq/100g KDK'ya sahip kil yüzeyini aynı konsantrasyonda çeşitli amin tuzları ile modifiye etmişlerdir ve naylon nanokompozit hazırlamasında kullanmışlardır (Fornes ve ark., 2002).

Ticari organokillerde amin esaslı katyonik YAM'lar kullanılmaktadır. Fakat yapılan araştırmalar sonucunda bu tür modifikasyon sonucunda elde edilen organokillerin termal stabilitesi 200°C altında olduğu tespit edilmiştir. Bu dezavantaj nedeniyle alkil amonyum katyonları ile modifiye edilen organokiller üretim sıcaklığı 200°C altındaki polimerlerle kolayca kullanılabilirdiği daha yüksek üretim sıcaklığına sahip polimerlerde ise renk bozulmalarına ve zincir kısılmasına neden olabildikleri ifade edilmiştir (Utracki, 2004). Shah ve Paul (2006) alkil zincir sayısının termal stabiliteye etkisini araştırmışlardır. Tek alkil zincirine sahip alkil amonyum organokili 200°C'de 10 dk içerisinde ağırlığının %7'sini kaybederken, çift ve üç alkil zincirine sahip organokiller ise sadece %1,8 ağırlık kaybına uğramıştır. Bu tür organokillerin termal stabilitesinin 240°C'ye kadar stabil olduğu görülmektedir. Fakat 240°C'den daha yüksek üretim sıcaklığına sahip polimerler için bunun uygun olmadığı görülmektedir. Her ne kadar kuaterner amonyum organokillerin termal stabiliteyi alkol ile yıkama ve ekstraksiyon işlemiyle arttırılsa bile bunun yeterli olmadığı görülmektedir (Davis ve ark., 2004; Cui ve ark., 2008). Bu yüzden araştırmacılar termal stabilitesi daha yüksek olan katyonik

YAM'lara yönelmiştir. Alkil amonyum katyonlara alternatif olarak kullanılan bileşikleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- Piridinyum tuzları
- Kinolinyum tuzları
- Fosfonyum tuzları
- Stibonyum
- Sulfonyum
- İmidazolyum tuzları

Fosfonyum, stibonyum ve sulfonyum tuzlarının yapısı Şekil 2.8'deki alkil amin tuzuna benzerdir. Sadece azot yerine fosfor, stibon (antimon) ve sülfon yer almaktadır. Piridin, kinolinyum ve imidazolyum yapıları ise Şekil 2.13'te verilmektedir.



Şekil 2.13. Kinolinyum, piridinyum ve imidazolyum tuzlarının yapıları

Genel olarak hidrofofluğu sağlayan alkil zinciri aynı kalmasıyla birlikte baş kısım değişmektedir, bu yüzden d_{001} boşlukları tıpkı kuarterner amin ile modifiye edilen organokillerdeki gibidir. Piridinyum, kinolinyum ve imidazolyum tuzları da esas olarak azot atomu bulundurlar ancak halkalı yapı sayesinde termal stabiliteyi primer ve kuarterner aminlere göre daha yüksektir. Kil modifikasyonunda kullanılan katyonik YAM'ların termal stabilitesi küçükten büyüğe aşağıdaki şekilde sıralanır:

Kuarterner amonyum < Piridinyum < Kinolinyum < Stibonyum < Fosfonyum < İmidazolyum.

Literatüre baktığımızda organik onyum tuzlarının hemen hemen hepsi kil yüzeyinin modifikasyonunda kullanılabilirler. Ancak bazılarının ticari olarak yaygın olmaması ve diğer spesifik uygulamalar için kullanıldığından alkil amonyum bileşiklerine bir alternatif olarak görünmemektedir.

Yapılan çalışmalara baktığımızda kuaterner amin tuzlarına potansiyel alternatif olarak fosfonyum ve imidazolyum tuzları olduğunu görüyoruz. Patent literatüründe kuaterner fosfonyum tuzları ile modifiye edilen organokillerin 1977'ye dayandığını görüyoruz (Oswald, 1977). Fakat fosfonyum tuzlarının amin tuzlarına nazaran pahalı olması nedeniyle ticari bir rağbet görememiştir. Son yıllarda polimer uygulamaları için termal stabilitesi 260°C'den daha yüksek organokillere ihtiyaç olduğundan fosfonyum tuzlarına ilginin arttığı ve ağırlıklı olarak alkil trifenil fosfonyum tuzlarının kullanıldığını görüyoruz. Çünkü termal stabilitenin yanında aynı zamanda killerin d_{001} boşluğunun oldukça yüksek olduğu görünmektedir. 80 meq/100g KDK'ya sahip saflaştırılmış montmorillonit aynı konsantrasyonda dodesiltrifenil fosfonyum bromür ile modifiye edildikten sonra d_{001} boşluğunun 36,08Å gibi yüksek değere çıktığından dolayı, başarılı bir şekilde PET nanokompoziti sentezlenmiştir (Chang ve Mun, 2007). Hekzadesiltrifenil fosfonyum ile modifiye edilen montmorillonitin ise d_{001} boşluğu 3,72 nm gibi daha yüksek değere sahiptir (Zhu ve ark., 2001). Bunun yanında alkil tributil ve tetraalkil fosfonyum bileşiklerinin organokil sentezinde kullanıldığını görüyoruz (Hedley, Yuan ve Theng, 2007; Patel, 2007b; Oswald, 1979). Amonyum esaslı katyonik YAM'lara karşılık bir diğer alternatif imidazolyum esaslı katyonik YAM'lardır. Termal stabiliteyi kuaterner amonyum tuzlarına göre daha yüksek olduğundan PET, naylon gibi yüksek erime sıcaklığına sahip termoplastik polimerler için uygun olduğu görünmektedir. 1,2-dimetil 3-hekzadesil imidazolyum ile modifiye edildikten sonra d_{001} boşluğunun 1,84 nm'ye kadar çıktığı için ve başarılı bir şekilde polistiren ve naylon nanokompoziti elde edilmiştir (Gilman ve ark., 2002).

Termal stabilitenin yanında modifiye killerin polimer matris içerisinde disperse olma özelliği de çok önemlidir. Örneğinin alkil stibonyum tuzları ile modifiye edilen organokillerin termal stabilitesi alkil amonyum killerine göre daha yüksek olmasına karşın, polimer matris içerisinde disperse olma özelliği daha düşüktür. Trifenilhekzadesil stibonium ile modifiye edilen killerin polistiren matrisi içerisinde nano yerine mikro seviyede dağıldığı görülmektedir (Wang ve Wilkie, 2003). Ghasemi ve ark. (2011a) alkil amonyum ile modifiye edilen ticari Cloisite 30B, alkil fosfonyum ve alkil imidazolyum ile modifiye edilen killerin PET matrisi içerisinde organokillerin dispersiyon olma özelliklerini incelemişler. Yapılan çalışmada fosfonyum tuzları ile

modifiye edilen killerin PET matrisi içerisinde kötü dispersiyon olma özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Alkil amonyum ve imidazolyum ile modifiye edilen killerin ise iyi disperse olma özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu bakımdan termal stabiliteleri alkil amonyum bileşiklerinden daha iyi olan alkil imidazolyum bileşikleri iyi bir alternatif olduğu görülmektedir. Fakat alkil fosfonyum organokillerinin kötü dispersiyon olma özelliğine sahip olduğunu söyleyemeyiz. Büyük ihtimalle dispersiyon özelliği kullanılan alkil fosfonyum tuzunun alkil zincir uzunluğu ve sayısına bağlıdır. Çünkü Ha ve Xanthos (2009) dialkil fosfonyum bileşikleri ile modifiye edilen organokillerin çok daha iyi bir dispersiyon özelliğine sahip olduğunu ve kullanılan organik katyonların moleküler ağırlığıyla da ilgili olduğunu göstermişlerdir. Killerin modifikasyonunda kullanılan fosfonyum ve imidazolyum tuzlarının konsantrasyonları tıpkı ticari killerde olduğu gibi kilin KDK'sı kadardır. Çizelge 2.5'te çeşitli çalışmalarda kil yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan katyonik YAM'lar, konsantrasyonlar ve uygulamaları verilmektedir.

Çizelge 2.5. Çeşitli organokillerde kullanılan katyonik YAM'lar ve konsantrasyonları

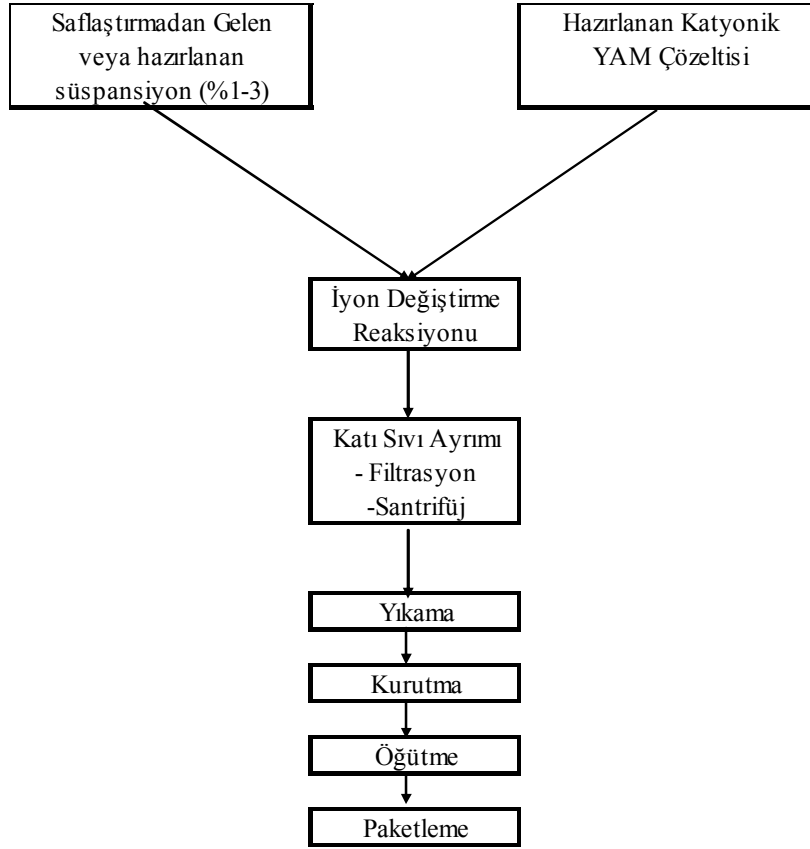
Katyonik YAM	Kil KDK'sı Meq/100g	YAM Kons, Meq/100g	d ₀₀₁ , nm	Uygulama	Referans
2M2HT ODA	92,6	92,6 92,6	2,4 1,8	PP nanokompoziti	Bellucive a rk., 2008
Stearilamin	119	115	2,2	PP nanokompoziti	Kawasumi, 1997
4MA 3MHT 2M2HT	92	95	1,36 1,8 2,42	Naylon nanokompoziti	Fornes, Hunter ve Paul, 2004
S3M	95	95	1,84	PMMA nanokompoziti	Hwu ve ark., 2002
CPC B2MH H3MABr	95	95	2,264 2,904 2,323	PBT nanokompozit	Nirukhe ve Shertukde, 2009
2M2Co H3MACl CPC 2M2HT	95	95	2,76 2,21 2,15 3,76	PS nanokompoziti	Yang ve ark.,2008
2(HE)MR 2(HE)MC 3MT 3MHT 2MHT M2HT	95	95	1,8 2,64 1,78 1,8 1,71 2,43	Naylon 6 nanokompozit	Fornes ve ark., 2002

Çizelge 2.5. Çeşitli organokillerde kullanılan katyonik YAM'lar ve konsantrasyonları (devamı)

3BHDP CPC 2ODİm	92,6	92,6	2,19 1,75 2,52	PET nanokompoziti	Stoeffler ve ark., 2008b
2M2OD	90	108	3,72	PP nanokompoziti	Qin ve ark., 2005
2M Propil İm 2M Butyl İm 2M Decyl İm 2M Hekzadesil İm	92	92	1,32 1,28 1,61 1,84	PS ve PA6 nanokompoziti	Gilman ve ark. 2002
1-D-2M-3OD İM	88	88	2,24	PP nanokompoziti	Mittal, 2007
Dodesil İm Hekzadesil İm Oktadesil İm OD3M	100	100	1,61 1,8 1,88 2,05	PS nanokompoziti	Bottino ve ark.,2003
Dodesil 3Fenil Fosfonyum	80	80	3,61	PET nanokompoziti	Chang ve Mun, 2007
Benzil 3Fenil Fosfonyum Dodesil 3- Fenil Fosfonyum Oktadesil 3- Fenil Fosfonyum	95	90–142	1,85– 1,94 1,86– 1,89 1,85– 1,95	PET nanokompoziti	Patro, Khakhar, ve Misra, 2009
Oktil 3-Butil Fosfonyum Dodesil 3- Butil Fosfonyum Hekzadesil 3- Butil Fosfonyum	87	87	1,69 1,78 2,13	PLA nanokompoziti	Maiti ve ark., 2002
3MHD HD3-Fenil Fosfonyum CPC	97	97	2,37 3,45 2,38	SAN nanokompoziti	Cai ve ark., 2007

Ticari nanokillerin modifikasyonunda ağırlıklı olarak katyonik YAM kullanılmaktadır. Bu bakımdan, ekstra bir kurutma ve yeniden süspansiyon hazırlama işlemlerinden kaçınmak, su tüketimini azaltmak için nanokil üreticileri genellikle saflaştırma işlemlerinden hemen sonra modifikasyon işlemini gerçekleştirirler. Bu durumda saflaştırma aşamasında düşük katı oranlarında çalışılır. Laboratuvar ortamında ise genellikle saflaştırılmış kil ile çalışıldığından dolayı süspansiyon ayrı bir şekilde

hazırlanmaktadır. Tipik nanokil üretim şeması Şekil 2.14'te gösterilmektedir. İstenen katyonik YAM konsantrasyonu ayrı bir tankta hazırlanarak süspansiyona eklenerek modifikasyon yapılmaktadır. Çünkü iyon değiştirme reaksiyonu süspansiyonun viskozitesinin yükselmesine neden olmaktadır. Laboratuvar ortamında katı oranı %1–3 arasında süspansiyon hazırlanır ve ayrı bir kapta hazırlanan katyonik YAM yavaş yavaş eklenerek süspansiyona katılır. İyon değiştirme reaksiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşirken kil partikülleri floküle olmakta ve böylece süspansiyonun filtrelenebilirliği kolaylaşmaktadır. İyon değiştirme reaksiyonun ardından katı ve sıvı bir birinden filtrasyon veya santrifüjle ayrılır akabinde yıkama ve kurutma yapılır. Kullanılan kayonik YAM'lar suda çözünme özelliğine sahiptir. Amonyum esaslı katyonik YAM'ların bazıları yüksek molekül ağırlığından dolayı suda kısmen çözünmektedir, fosfonyum ve imidazolyum olanlar ise suda çözünmemektedir. Bu yüzden genellikle suya %30–50 arasında etil alkol veya izopropanol eklenerek çözümleri sağlanmakta ve ardından iyon değiştirme reaksiyonuna eklenmektedir.

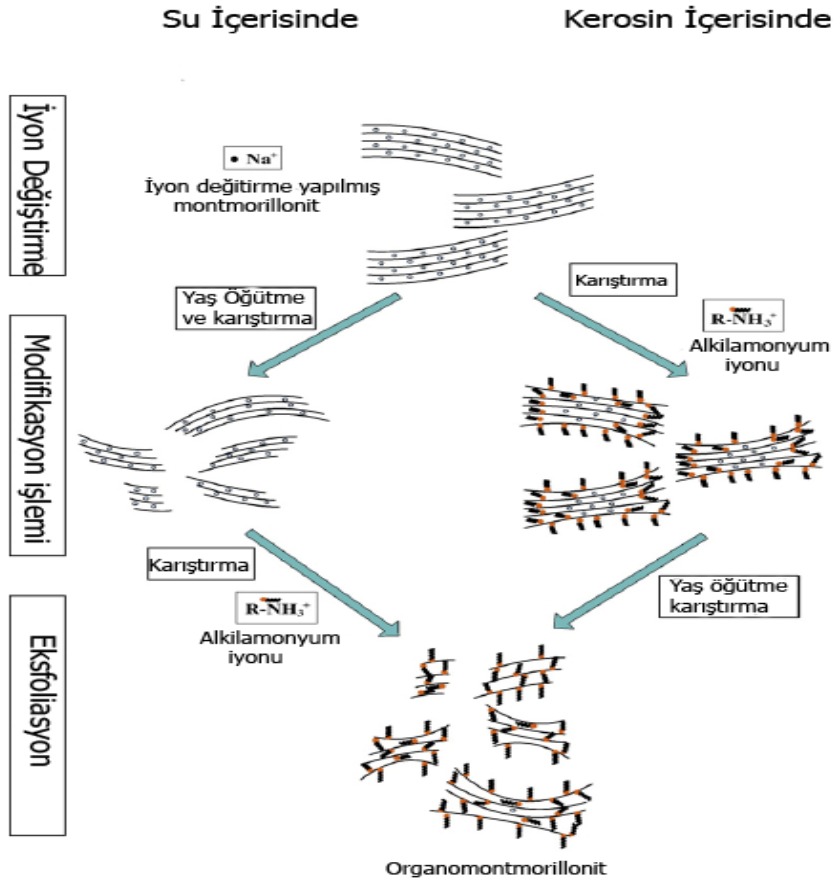


Şekil 2.14. Ticari nanokil üretim şeması

Ticari organokil üretiminde iyon değiştirme reaksiyonu su içerisinde yapılmaktadır. Çünkü direkt olarak saflaştırmadan gelen süspansiyon kullanılmaktadır. Ancak laboratuvar ortamında veya pilot üretim olarak farklı çözücüler de kullanılabilir. EP178918A2 patenti modifikasyon ve saflaştırmanın farklı çözücü ortamlarda yapılabilirliği ile ilgilidir. Toluenin ve metilen klorürün kullanıldığını görüyoruz (Daren ve ark., 2006). Lee ve ark. yaptıkları çalışmada ise modifikasyon işlemine kerosinde gerçekleştirmişlerdir (Lee ve ark., 2007). Bunun yanında etanol, izopropanol veya bunların sulu karışımalarında da modifikasyon işlemi yapılabilir. Son yıllarda superkritik akışkan CO₂ ortamında laboratuvar denemeleri yapılmaktadır. Bu akışkanlar hem modifiye kilin hemen kuruması gibi önemli avantajı (Naveau ve ark., 2009) hem de organokilin polimer matrisi içerisinde eksfoliasyonuna da yardımcı olması nedeniyle önem arz etmektedir (Horsch ve ark., 2006).

Süspansiyon içerisindeki kil tabakaları birbirinden ayrılmış halde değildir. Daha ziyade birkaç tabaka birleşik tane şeklinde. Organik katyonlar bu taneler üzerine adsorplanırken taneyi oluşturan tabakalar arasına difuze olamamakta, bu da polimer nanokompozit üretiminde ciddi sıkıntılara neden olmaktadır. Kil süspansiyonundaki tane boyutunu küçültmek için yüksek kesme kuvveti uygulayabilen karıştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda skraber tipi karıştırmaya kullanılmaktadır. Son zamanlarda kil süspansiyonun yaş öğütmeye (ball milling) tabi tutularak ardından modifikasyon işlemi yapılmaktadır. Yaş ğtme sırasında uygulanan enerji kil tabakalarının ayrılmasına neden olmaktadır (d_{001} boşluğu kaybolmaktadır) (Ramadan ve ark., 2010). Yaş ğtme sonrası yapılan modifikasyon ise normal karıştırmaya göre daha iyi sonuç vermektedir. Lee ve ark. (2007) yaş öğütmenin kil partikül boyutunu ufalttığı ve katyonik YAM'ın tabakalar arasına difüze ettiğini böylece d_{001} boşluğunun arttığını ve belirli bir süre sonra kaybolduğunu göstermişlerdir. Yaş öğütmenin süspansiyondaki kil tanelerinin boyutuna etkisi şekil 2.15'te şematik olarak gösterilmektedir. Yaş öğütmenin yanında kil sspansiyonlarındaki partikül boyutu ultrason uygulaması ile de indirilebilmektedir (Lapides ve Yariv, 2004). Dolayısıyla modifikasyon işleminden önce süspansiyon içerisindeki kil tanelerinin partikül boyutları mutlaka ufaltılması gerekmektedir. Yüksek

kesme kuvvetine sahip karıştırıcılar bile bu konuda yetersiz kaldığı için ya ultrason ya da yağ öğütme tavsiye edilmektedir.



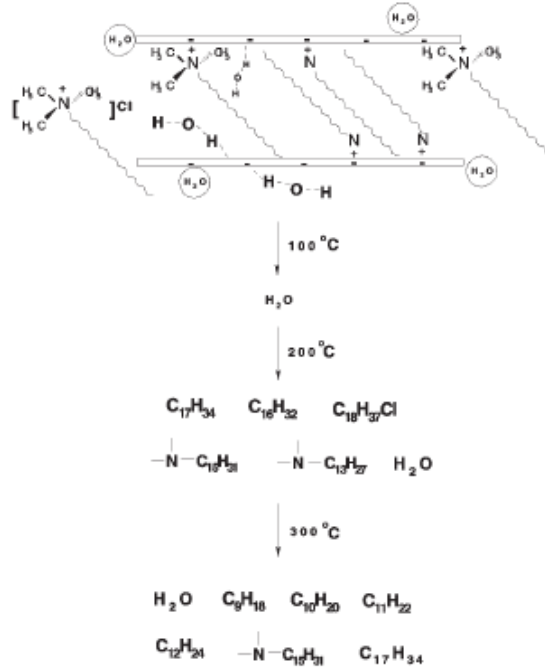
Şekil 2.15. Yağ öğütmenin süspansiyondaki kil tanelerine ve iyon değiştime reaksiyonuna etkisi (Lee ve ark., 2007).

Bir diğer önemli husus da organokillerin kurutulmasıdır. Shartel ve ark. (2006) modifikasyon sonrası organokillerin kurutma şeklinin BET yüzey alanına ve epoksi matris içerisindeki dispersiyonunu araştırmışlardır. Kurutmanın BET yüzey alanına büyük etkisi olduğu gözlenmiştir. Normal etüvde kurutulan ve öğütülen organokillerin BET yüzey alanı 45 m²/g iken, sprey kurutucudakiler 100 m²/g ve şok soğutmayla kurutulanlar ise 175 m²/g'dır. Dispersiyon özelliği de benzer şekilde değişmektedir.

2.3. Katyonik YAM ile Modifiye Edilen Organokillerin Termal Stabiliteleri

Organokillerin termal stabilitesi üretim sıcaklıklarında degradasyona uğramaması açısından oldukça önemlidir. Şekil 2.16'da alkil amonyum ile modifiye edilen

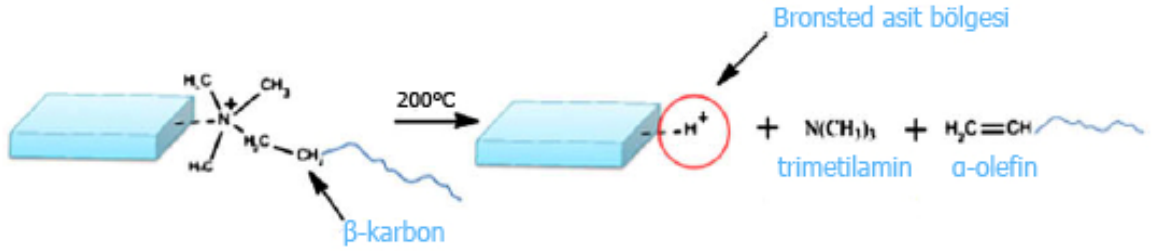
organokillerin sıcaklık altında mühtemel degradasyon şeması gösterilmektedir. Organokillerin degradasyonu kullanılan katyonik YAM'ın termal stabilitesi ile yakından ilgilidir. Ne kadar termal stabilitesi yüksek katyonik YAM kullanılırsa o kadar termal stabil organokiller elde edilir.



Şekil 2.16. Organokilin mühtemel degradasyon şeması (Gao ve ark., 2001).

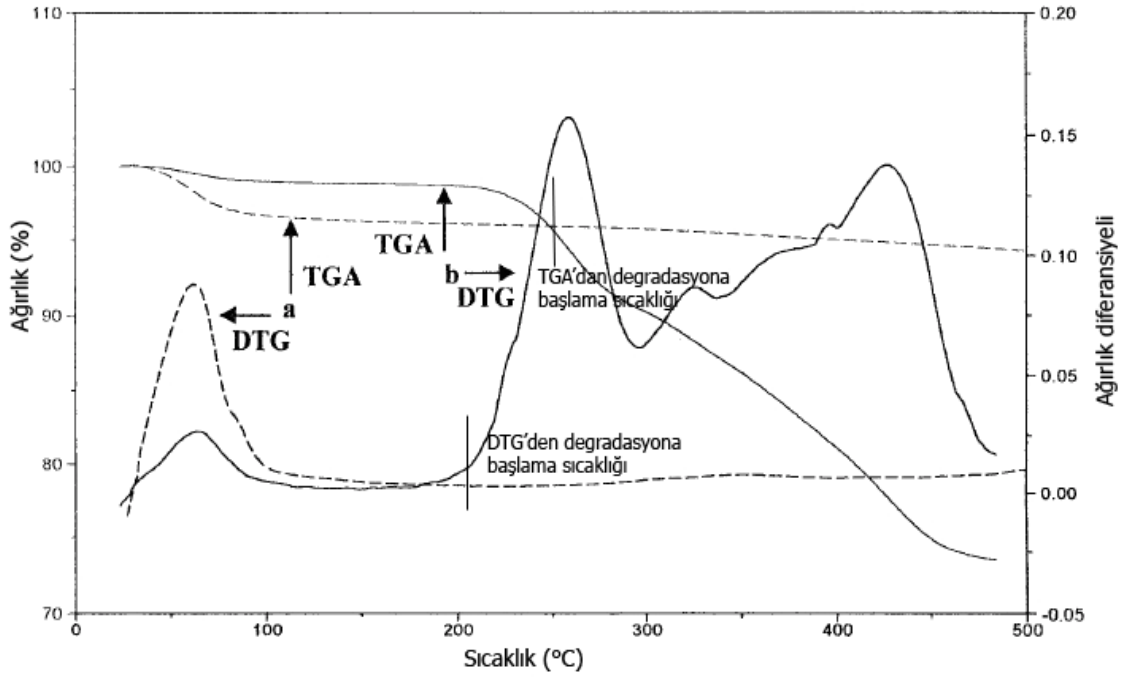
Her ne kadar organokil hidrofob olsa bile yapısında bir miktar su yüzeye hidrojen bağı ile bağlı bulunmaktadır. Bu adsorbe su 110°C'e üzerindeki sıcaklıkta buharlaşarak uzaklaşmaktadır. 200°C civarındaki sıcaklıklarda ise kil tabakası dışında yer alan alkil amonyum katyonlarında N ve C arasındaki bağlar kopmaya başlamaktadır. Çünkü kil tabakası dışındaki organik katyonlar ısıya karşı bir engel olmadığından daha az dayanıklıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kil tabakası arasındaki organik katyonlar bozulmaya başlamaktadır. Kil tabakaları bariyer gibi olduğundan ve organik katyonun tabaka yüzeyi arasındaki etkileşimi nedeniyle tabakalar arasında kalan organik katyonlar daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yavaş bir şekilde degradasyona uğramaktadır. Burada özellikle C ve C bağlarının bozulduğu görülmektedir (Gao ve ark., 2001). Tipik katerner amin bileşikleri Hoffman eliminasyon reaksiyonuna (Şekil 2.17) göre degradasyona uğrar. Yani sıcaklık etkisiyle alkil zinciri üzerindeki beta hidrojen kil üzerine giderken katerner amin bileşiği ise alfa olefin ve serbest amin

vererek kil yüzeyinden ayrılır. Beta eliminasyon reaksiyondan kalan hidrojen ise kil yüzeyinin asidik olmasını sağlar ve bilindiği gibi bu petrolün ve/veya hidrokarbonların parçalanmasında (cracking) kullanılır (Morgan, Chu ve Haris, 2005). Dolayısıyla degradasyona uğramış nanokil yüzeyi polimerlerin zincirlerin kısalmasına da neden olmaktadır.



Şekil 2.17. Kuaterner amin ile modifiye kilin hoffman eliminasyon reaksiyonu (Xu ve ark., 2009).

Organokillerin termal stabiliteleri Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemleri ile değerlendirmektedir. TGA yönteminde yüksek sıcaklıkta ağırlık kaybı dikkate alınarak termal degradasyona başlangıç sıcaklıkları tespit edilir. Genel olarak termal degradasyona başlangıç sıcaklığı organokillerin %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık olarak kabul edilir (Bottino ve ark., 2003). Bunun nedeni ise genellikle organokil üzerinde %3 civarında nem bulunmaktadır, ve degradasyon nemin uzaklaştırılmasının ardından başlamaktadır. Kurutma işleminin ardından yapılan TGA analizlerinde ise degradasyon %2 gibi ağırlık kaybında başlamaktadır (Önal, 2007). TGA analizinde %3-5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklara degradasyonun başlama sıcaklıkları denilmesi zordur (Ganguly, Dana ve Ghatak, 2010). Bu nedenle TGA eğrilerinin türevi şeklindeki eğrilere DTG adı verilir ve daha net olarak termal degradasyonun başlangıç sıcaklıkları tespit edilir (Xie ve ark., 2001). Şekil 2.18’de saf Na-montmorillonit ve steariltrimetil amonyum klorür ile modifiye edilen montmorillonitin tipik TGA ve DTG diyagramları verilmektedir. TGA analizi ısıtma hızının 20°C/dk ve N₂ atmosferi ortamında altında gerçekleştirilmiştir. Saf montmorillonit doğal nemin dışında bir ağırlık kaybı sergilemezken modifiye edilen montmorillonit 200°C üzerindeki sıcaklıkta organik kısmının degradasyonu nedeniyle önemli bir ağırlık kaybına uğramaktadır. DTG diyagramında geçiş noktaları daha belirgin olarak görülmektedir (Hwu ve ark., 2002).



Şekil 2.18. TGA ve DTG diyagramları a) Na-montmorillonit b) stearyltrimetil amonyum-montmorillonit (Hwu ve ark., 2002)

Çizelge 2.6'da Southern Clay'in Cloisite markalı ticari nanokillerin termal degradasyona başlama, maksimum ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ve kalan ağırlıkları verilmektedir.

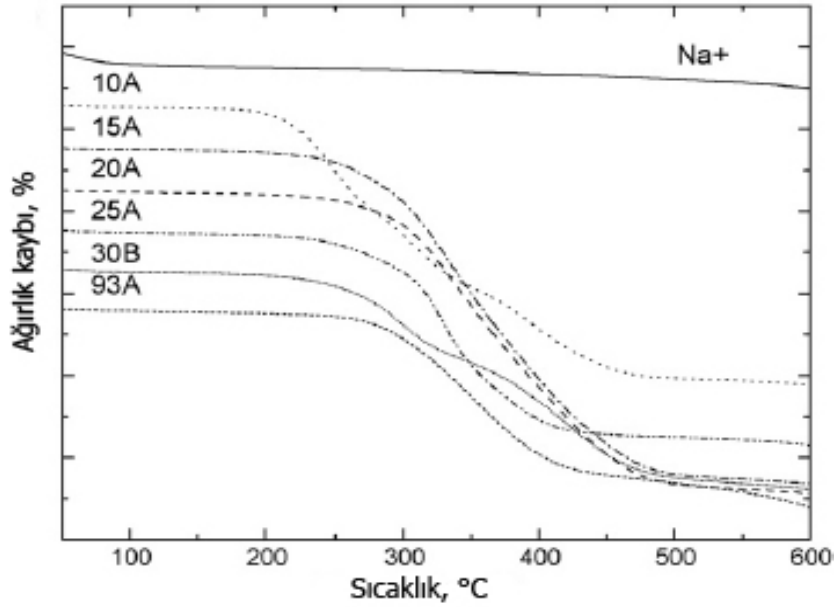
Çizelge 2.6. Cloisite nanokillerinin termal degradasyona başlama, maksimum ağırlık kaybı ve kalan ağırlıkları (Cervantes-Uc. ve ark., 2007)

Cloisite	TGA'dan Bozulmaya Başlama Sıcaklığı, (°C)	Maksimum Ağırlık Kaybının Olduğu Sıcaklık, (°C)	Kalan ağırlık, (%)
Na ⁺	-	-	95
10A	160	245; 310; 395	66
15A	192	331; 447	60
20A	198	336; 451	63
25A	192	330; 390	74
30B	174	298; 427	73
93A	212	347	76

TGA analizinde ısıtma hızı ve atmosferi oldukça önemli olmaktadır. Çizelge 2.6'daki veriler azot atmosferi altında TGA cihazının ısıtma hızının 10°C/dk'ya eşit olduğu durum elde edilmiştir. 2°C/dk hızında yapılan çalışmada ise kuaterner amin ile modifiye edilen organokillerin degradasyona başlama sıcaklıkları daha düşük olduğu

görülmektedir (Xie ve ark., 2001a). İnert atmosferde yapılan çalışmalarda degradasyona başlama sıcaklıkları hava atmosferine göre daha yüksektir. Bunun nedeni de hava ortamında organik maddelerin oksidasyona uğramasıdır (Slabaugh, 1971). Termal degradasyona başlama sıcaklıkları ile ilgili literatürde çelişkili veriler de olduğunu görülmektedir. Bunun asıl nedeni bazı araştırmacıların TGA analizinde %5 ağırlık kaybını dikkate alırken, bazılarının ise DTG diyagramlarını dikkate almalarından kaynaklanmaktadır. TGA eğrilerinden farklı bir şekilde termal degradasyona başlama sıcaklığını tespit etmek için ise eğrinin omuz kısmında iki ayrı eğriden teğet çizilerek tespit edilir. Yani TGA eğrilerinden termal degradasyona başlama sıcaklığı eğrinin omuz bölgesindedir (Patro, Khakhar ve Misra, 2009). Şekil 2.18'e tekrar bakacak olursak DTG diyagramında ikinci pikin yükselmeye başladığı sıcaklık (%0,01/°C büyük olduğu bölge) termal degradasyona başlangıç sıcaklığı olarak kabul edilmektedir ve bu durumda organokil 200°C'de degradasyona başlamaktadır. Halbuki TGA diyagramında %5 ağırlık kaybı dikkate alınarak termal degradasyona başlangıç sıcaklığının 240°C civarında olduğu görülmektedir. Çizelge 2.6'daki veriler DTG diyagramından elde edilmiştir. Cloisite nanokillerin TGA diyagramları ise Şekil 2.19'de verilmektedir ve %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklığının yaklaşık 250°C civarında olduğu görülmektedir. Stoeffler ve ark. (2008a) argon atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında Cloisite 20A ile yaptıkları çalışmada TGA analizinden termal degradasyona başlama sıcaklığının 291°C'ye eşit olduğunu bulmuşlardır. 291°C'de bile ticari organokilin çok iyi bir termal stabiliye sahip olduğu görünmektedir. Fakat yapılan çalışmalarda 25-250°C arasında TGA analizine tabi organokillerde kömürleşmenin olduğu tespit edilmiş ve dolayısıyla termal degradasyona başlama sıcaklıklarının 250°C altında olduğunu söyleyebiliriz (Önal ve Sarıkaya, 2008). Hedley, Yuang ve Theng yaptıkları çalışmada DTG ve TGA yöntemiyle belirlenen termal degradasyona başlama sıcaklıklarının büyük farklılıklar içerdiğini göstermiştir. Örneğin oktadesiltrimetil amonyum ile modifiye edilen organokilin DTG diyagramından belirlenen termal degradasyona başlama sıcaklığı 202°C iken TGA yöntemiyle bu sıcaklık 251°C'dir (Hedley, Yuang ve Theng, 2007). Bu nedenle, alkil amonyum katyonları ile modifiye edilen organokillerin termal degradasyona başlama sıcaklıkları 200-250°C arasındadır (Xie ve ark., 2001a). Hem DTG hem de TGA yöntemiyle belirlenen organokillerin termal stabiliteyi yanıtıcı olabilir. Nedeni ise DTG diyagramından plato bölgesini 0,001%/°C (bazı çalışmalarda

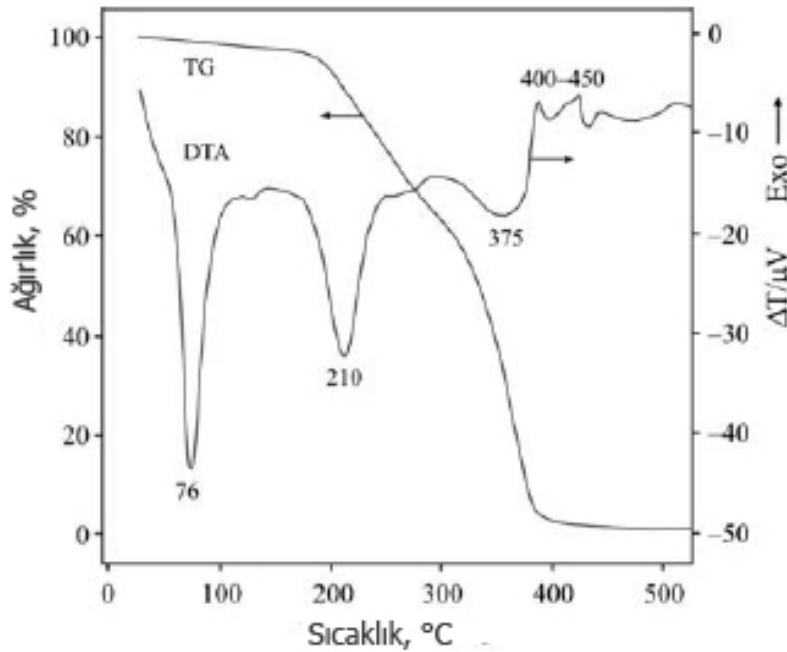
bu 0,01) geçtiği zaman termal degradasyona başlama sıcaklığı olarak ele alınır. Fakat uçucu maddelerin bulunması nedeniyle bu platonun tespiti oldukça zordur. Genellikle sadece fiziksel olarak adsorbe olan organik katyonların termal degradasyona başlama sıcaklıkları tespit edilir. Oysa iyonik olarak bağlı organik katyonların termal stabiliteleleri daha yüksektir. Bu bakımdan Bottino ve ark. 200°C izotermal şartlar altında %5 ağırlık kaybına denk gelen zamanı ele almayı önermiştir (Osman ve ark., 2003). Bu durumda termal stabilite dakika olarak ifade edilmektedir. İzotermal şartlarda bekletme yöntemini diğer araştırmacıların da uyguladıklarını görüyoruz (Shah ve Paul, 2006; Cui ve ark., 2008).



Şekil 2.19. Ticari Cloisite nanokillerinin TGA diyagramları (Cervantes-Uc, 2007)

DTA analizinde organokillerde reaksiyonların türü, yani endotermik ve/veya ekzotermik olduğu ve daha önemlisi degradasyon mekanizması hakkında geniş bilgi elde edilir. Şekil 2.20’de dimetil dioktadesil dihidrojenlenmiş alkil zincirine sahip amonyum klorür (2M2HT) ile modifiye edilen montmorillonitin DTA diyagramı gösterilmektedir. Termal degradasyona başlama bölgesinde endotermik pikin olduğu görülmektedir. Organik bileşiğin tamamı bozulduğunda ekzotermik pik görünmektedir (Önal ve Sarıkaya, 2008). DTA analizinden organokillerin degradasyonu 3 bölge şeklinde incelenmektedir:

1. Bölge organokilin susuzlaşması (200–250°C altındaki sıcaklıklar). Bu bölgede DTA analizinde endotermik pik görünmektedir. Bu pik tabakalar dışında ve arasındaki suyun uzaklaşması, adsorbe olan organik maddelerin erimesi, kaynaması ve zayıf adsorbe olanların buharlaşmasıdır.
2. Bölge organik maddelerin termal reaksiyonu. Bu bölgede reaksiyon türüne göre ekzotermik veya endotermik pikler görünmektedir. Hava ortamında organik maddelerin oksidasyonu ve kömürleşmesi nedeniyle ekzotermik pik görünmektedir. İnert atmosferde ise organik maddelerin buharlaşması ve bozulması nedeniyle ise endotermik pik görünmektedir.
3. Bölge kil yüzeyinden OH gruplarının kaybı ve kilin yeniden kristalizasyonu (500 veya 600°C üzerindeki sıcaklıklarda). İnert atmosferde kil yüzeyinin OH gruplarının kaybı nedeniyle endotermik pik görünmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kilin meta fazının yeniden kristalizasyon nedeniyle ekzotermik pik görünmektedir. Hava ortamında ise organik maddelerinin oksidasyonu ve bir önceki bölgede oksidasyonun tamamlanmadığından dolayı ekzotermik pik meydana gelmektedir (Yariv, 2004).



Şekil 2.20. 2M2HT ile modifiye edilen organokilin TGA ve DTA diyagramı (Önal ve Sarıkaya, 2008)

Bazı araştırmacılar ise 3 bölge yerine 4 bölge şeklinde DTA diyagramını incelemektedirler. Tek fark ise kil yüzeyinden OH gruplarının kaybı ve kilin yeniden

kristalizasyonu iki ayrı bölge olarak incelenmesidir (Önal, 2007; Xie ve ark., 2001b). Termal degradasyona başlama sıcaklığının tespiti burada TGA ve DTG yöntemlerine göre daha kolaydır. Yani 1. bölgenin sonu termal degradasyona başlama sıcaklığını vermektedir. Kilin %100 KDK altındaki konsantrasyonlarda termal degradasyon aşamaları biraz farklı şekilde incelenmektedir. Xie ve ark. (2001a ve 2001b) 4 bölge şeklinde inceleme yapmışlardır. Bunlar: 1. adsorbe suyun kaybı (100°C civarındaki sıcaklıklarda), 2. organokilin susuzlaşması (Na kasyonu çevreleyen su moleküllerinin kaybı, 87.9–127°C arasında), 3. organik kationun degradasyonu (200°C civarında) ve 4. kil yüzeyinin OH gruplarının kaybıdır. Eğer kullanılan konsantrasyon 0,8 KDK altında ise 2. bölge oluşmamaktadır (Xi ve ark., 2005a, Xi ve ark., 2005b).

Ancak degradasyon mekanizmasını açıklamak için sadece TGA ve DTA analizi yeterli değildir. Bunun yanında degradasyon sırasındaki ürünlerin analiz edilmesi gerekmektedir. Bunun için TGA ile eşzamanlı FTIR, Kütle Spektrofotometrisi (MS), pirolize Gaz Kromatografisi-kütle spektrofotometrisi (GC-MS) ve Uçuş Zamanı Kütle Spektrofotometrisi (TOF/MS) analizleri yapılarak degradasyon ürünleri hakkında daha geniş bilgi edilmektedir (Xie ve ark., 2001a; Xie ve ark., 2001b; Gao ve ark., 2001). MS sonuçlarına göre organokillerin parçalanma ürünlerinin ağırlıklı olarak alkan ve alken olduğu görünmektedir. Fakat pirolize GC-MS daha detaylı bilgi vermektedir. Trimetiloktadesil amonyum ile modifiye organokilin pirolize GC-MS sonuçlarından 200°C civarında trimetil amin (tertiary amin), α -olefin ve kloroalkanların olduğu görülmektedir. Maksimum ağırlık kaybının 250°C ve parçalanmanın tamamlandığı 300°C bölgede bile benzer parçalanma ürünlerine rastlanmıştır ve tipik bir Hoffman eliminasyon reaksiyonunun olduğu görülmektedir (Xie ve ark., 2001a; Xie ve ark., 2001b). Hwu ve ark. stearilamin ve onunla modifiye edilen organokilin GC-TOF/MS analizini yapmışlardır. Stearilamin için 160°C'nin altındaki sıcaklıklarda az miktarda su, solvent (C_3H_8O), 1-kloroheksadekan ve N,N-dimetil-1-tridekanaminin buharlaştığı tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise 1-kloroheksadekan ve N,N-dimetil-1-tridekanamin tespit edilmiştir. Bu da stearilaminin bozunmaya başladığını göstermektedir. 200°C üzerindeki sıcaklıklarda ise degradasyonun hızlandığını görüyoruz ve orijinal ağırlığının neredeyse %60'nın degradasyona uğradığı görülüyor. Organokil için ise 110°C altındaki sıcaklıklarda sadece suyun uzaklaştığı görülüyor. 200

ve 220°C’de ise tıpkı stearilamin gibi parçalanma ürünleri tespit edilmiştir. Ancak 300 ve 400°C’de ise klor grubu olmadan ağırlıklı olarak kısa ve uzun alkan zincirleri tespit edilmiştir. Bu da tabaka yüzeyine bağlı organik katyonların degradasyonunun bir göstergesidir (Hwu ve ark., 2002).

FTIR spektrumlarında saf montmorillonit iki tip su sergilemektedir. Değişebilir katyonu çevreleyen suyu ifade eden 1.tip su 3600 ve 1630 cm^{-1} dalga boyunda pik vermektedir (hidrasyon suyu), 2. tip su ise OH grupları nedeniyle 3400 cm^{-1} ’de kuvvetli ve H-O-H bağı nedeniyle 1630 cm^{-1} dalga boylarında zayıf pik vermektedir. Değişebilir katyonu çevreleyen ikinci tabaka suyunu ifade eden bu su serbest suyu göstermektedir. 3690 ve 3620 cm^{-1} dalga boyunda pikler de yapıdaki OH gruplarının titreşim bantlarıdır. Sıcaklık etkisiyle 90°C civarında serbest ve tabakalar arasındaki su uzaklaşmaktadır ve pik şiddetinde bir azalma gözükmemektedir. Ancak tamamen 300°C’ye kadar kaybolmamaktadır. Kokotrimetilamonyum ile modifiye edilen kil ise biraz farklı davranış göstermektedir. Serbest su piki (~%1) 40°C civarında kaybolmaktadır. Kuaterner amin katyonunun Na ile değişmesi nedeniyle tabakalar arasındaki su piki de kaybolmaktadır (Xie ve ark., 2001b). Organik kısmın uzaklaşması ise 200 ve 400°C arasında gerçekleşmektedir. Alkil gruplarının tamamen uzaklaşması ise kil yüzeyinin OH gruplarını kaybetmeye başladığı bölgede (3. bölgenin başlangıcı) olmaktadır. 500°C’de bekletilen organokillerde C-H titreşimini gösteren 2629, 2853 ve 1478 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler kaybolurken, yapısal OH grupları gösteren 3690, 3620 ve 1636 cm^{-1} dalga boyundaki pikler değişmemektedir (Xie ve ark., 2001a). Cervantes-Uc ve ark. (2007) ticari organokillerin termal degradasyonu sonucu parçalanmış ürünlerin FTIR analizini yapmışlardır. Saf kilin analizinde serbest suyun 100°C civarında, bağlı suyun 300°C altındaki sıcaklıklarda ve yapısal suyun 600°C civarında uzaklaştığı tespit etmişlerdir. Organokillerin analizinde ise 200°C üzerindeki sıcaklıklarda parçalanma ürünlerinde CO₂ tespit edilmiştir. Normalde degradasyona uğrayan kuaterner amin bileşiği alken ve trimetil amin şeklinde parçalanma ürünü vermesi gerekmektedir. Xie ve ark. (2001a ve 2001b) ise alkan ve alken ürünlerinin kil üzerindeki serbest O nedeniyle CO₂ gazının meydana geldiğini öne sürmüştür. Fakat bu önceki degradasyon mekanizmasının yanlış olduğunu göstermektedir. Büyük ihtimalle CO₂ gazı kil üzerindeki karbonat tuzlarının bozulması nedeniyle ortaya çıkmıştır. Çünkü 1518 ve

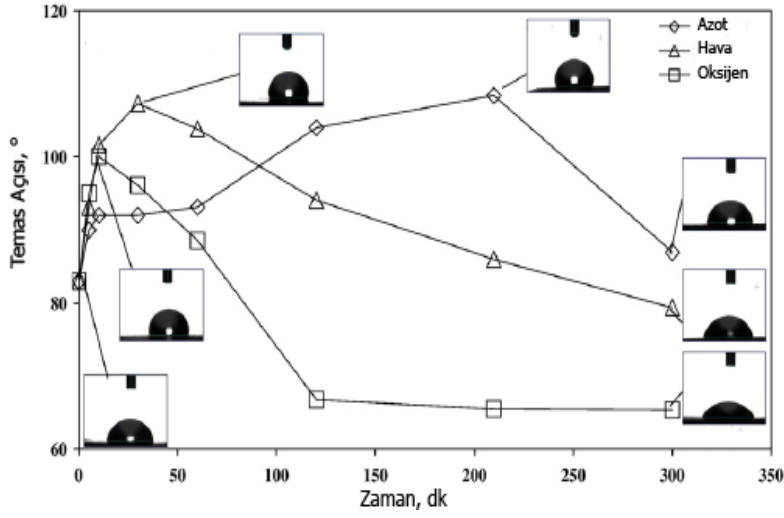
3020 cm^{-1} dalga boyundaki alken pikleri organokillerin Hofman eliminasyon reaksiyonuna göre degradasyona uğradığını doğrulamaktadır.

Yüksek sıcaklığa maruz kalan organokillerde degradasyonun yanında d_{001} boşlukları da azalmaktadır ve böylece polimer zincirlerinin nüfuz edebileceği aralık daralarak nanokompozit yerine mikrokompozit oluşmasına neden olmaktadır. McAtee ve Concilio (1959) dimetildioktadesilamin ile modifiye edilen organokilin değişen sıcaklıkta XRD diyagramını incelemiştir. 75°C sıcaklıkta 2θ açısının $3,2^\circ$ 'den ($2,8\text{nm}$) $2,8^\circ$ 'e ($3,2\text{nm}$) indiğini ve pik şiddetinin de yükseldiğini göstermiştir. Bu tabakaların bir miktar genişlediğini ifade etmektedir. 2θ açısı 220°C 'ye kadar değişmemekte, ardından ise $3,2^\circ$ 'ye inmekte ve pik şiddeti de düşmektedir. 275°C 'de ise pik kaybolmaktadır. Chou ve McAtee (1969) dibenzil amonyum ile modifiye edilen montmorillonit için d_{001} boşluğunda bir genişlemenin olmadığını ve pik şiddetinin 180 – 250°C arasında azaldığını bulmuşlar. 250°C 'de ise d_{001} boşluğu da düşmektedir. Fakat çalışma oldukça rijit bir yapıya sahip amin bileşiğiyle yapılmıştır. Cloisite 15A yapılan çalışmada 240°C 10 dk bekletilen killerin d_{001} boşluğu $2,76\text{nm}$ 'den $3,14\text{nm}$ 'ye çıkmıştır, bekletme süresinin artmasıyla birlikte ani bir düşüş gerçekleşmiştir (Scaffaro ve ark., 2009). Benzer gözlenim Xie ve ark. (2001a) tarafından gerçekleştirilmiştir. 2M2HT ile modifiye edilen organokil 50 – 100°C arasındaki genişleme erime ile ilgilidir. Bu halde erimiş YAM tabakalar arasında sıvı gibi davranmaktadır. 100 – 200°C sıcakları arasındaki genişleme ise yapının termal genişlemesi ile ilgilidir. 200°C 'den 280°C 'e kadar d_{001} boşluğundaki düşüş ise organokilin degradasyonu ile ilgilidir. Organokillerdeki bu yapısal değişiklikler uçucu ürünler nedeniyle iç basıncının artması ve bu nedenle tabakalar arasının genişlemesine neden olmaktadır. Aynı zamanda tabakalar düzenli yerleşimden düzensiz hale geçmektedir.

Organokillerin termal stabilitesine modifikasyon sırasında kullanılan katyonik YAM'ların konsantrasyonunun ciddi etkisi vardır. Zidelkheir ve Abdelgoad oktadesil amin ile farklı %10–200 KDK rölatif konsantrasyonlarda modifiye edilen organokilin termal stabilitelerini incelemiştir. Konsantrasyon artışıyla birlikte paketleme yoğunluğu artarken termal stabilitenin düştüğünü gözlemiştir (Zidelkheir ve Abdelgoad, 2008). Aynı davranış hegzadesil trimetil amonyumun %100-300 KDK

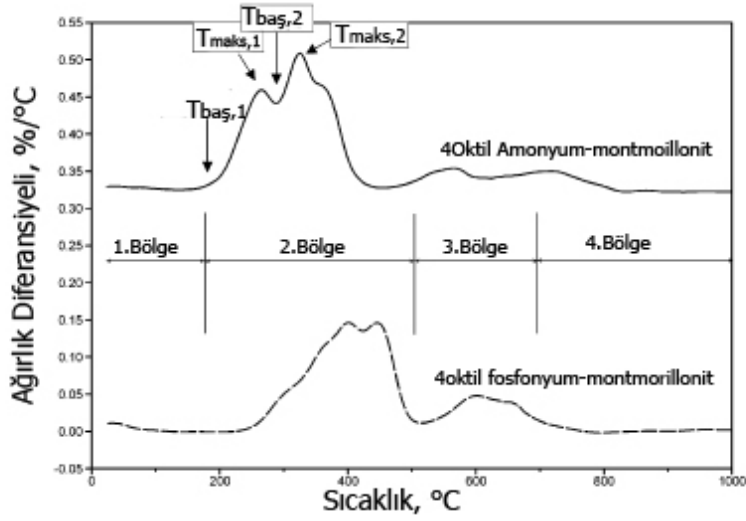
rölatif konsantrasyonu için gözlemlenmiştir (Nuntinya ve ark., 2008). Xi ve ark. (2005a ve 2005b) farklı konsantrasyonlarda oktaadesiltrimetil amonyum ile modifiye edilen Wyoming montmorillonitler için de benzer sonuca rastlamıştır. Düşük konsantrasyonda organik katyonları hepsi tabakalar arasında bulunmaktadır ve sonuçta tabakalar bir bariyer görevi olduğundan termal stabiliteleri yüksektir. Yüksek konsantrasyonlar ise organik katyonlar tabakaları arasında olduğu gibi bir kısmı da tabakalar dışından fiziksel adsorpsiyonla tutunmaktadır. Bu yüzden önce bunlar degradasyona uğramaktadır. Bu sıcaklık organik katyonun kendi degradasyon sıcaklığı ile ilgilidir.

Sıcaklık etkisiyle aynı zamanda organokillerin yüzey enerjileri de değişmektedir. Modifiye edilen killerin BET yüzey alanları düşmektedir. Yüksek sıcaklara maruz kalan organokillerin BET yüzey alanlarında bir artış gözlemlenmektedir ve bu yüzeyin hidrofobtan hidrofile dönüştüğünün göstergesidir. Aynı zamanda organik kısmının degradasyonunu ifade etmektedir. Su ile ölçülen yüzey alanı da benzer şekilde yükselmektedir. Önemli değişiklikler 300°C’de bekletilen killerde meydana gelmektedir (Slabaugh, 1971). Hava ve oksijeni ortamında 240°C’de bekletilen organokillerin temas açıları (Şekil 2.21) muamele süresiyle başta yükselmektedir ve 30 dk sonrası ise düştüğü gözlemlenmiştir. Önemli düşüş oksijen ortamında gerçekleşirken hava ortamındaki düşüş daha azdır. Azot ortamında Cloisite 15A temas açısı yavaş yavaş yükselmektedir ve 200 dk sonrası azaldığı tespit edilmiştir. Cloisite 15A için ise 200 dk’dan sonra düşmektedir. Cloisite 20A da benzer davranış sergilemektedir. Yalnız hava ortamında temas açısının azalması 125 dk’dan sonra başlamaktadır (Scaffaro ve ark., 2009).



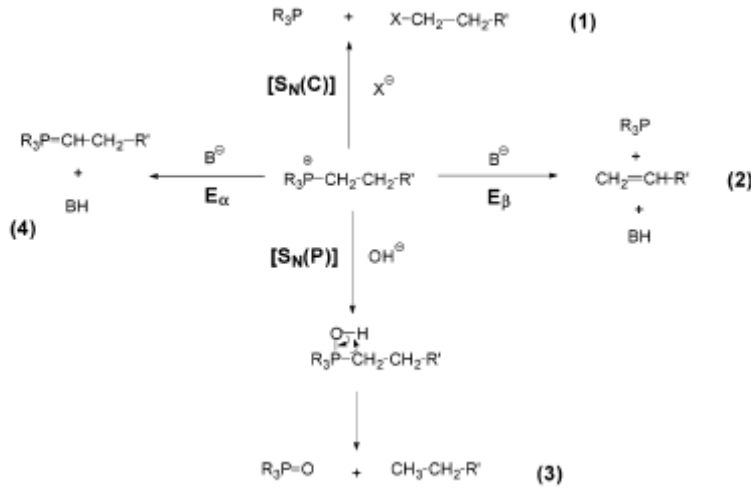
Şekil 2.21. 240°C’de farklı sürelerde bekletilen Cloisite 15A’nın temas açıları (Scaffaro ve ark., 2009).

Termal stabilitesi daha yüksek olan piridinyum, fosfonyum ve imidazolyum tuzları ile modifiye edilen killerin degradasyon mekanizması benzer olmakla birlikte küçük farklılıklar içermektedir. Xie ve ark. (2002) DTG diyagramından kuaterner fosfonyum bileşikleri ile modifiye edilen oeganokillerinin degradasyon adımlarının tıpkı kuaterner amonyum organikleri gibi 4 bölge altında incelemiştir ve fosfonyum esaslı organiklerin termal degradasyona başlama sıcaklıklarının amonyum esaslı organiklere göre 70–80°C daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 2.22’de tetraoktil amonyum ve fosfonyum ile modifiye edilen killerin DTG diyagramları verilmektedir ve ikisinin de degradasyon adımlarının aynı olduğu sadece fosfonyum ile modifiye edilen organiklerinin degradasyona başlama sıcaklıklarının amonyuma göre yüksek olduğu görülmektedir. Tetraoktil amonyum organikleri için DTG diyagramından belirlenen degradasyona başlama sıcaklığı 162°C iken tetraoktil fosfonyum için ise bu 226°C’dir.



Şekil 2.22. Tetraoktil amonyum ve tetraoktil fosfonyum organokillerin DTG diyagramları ve termal degradasyon adımları (Xie ve ark., 2009).

Fosfonyum bileşikleri ile modifiye edilen organokillerin termal degradasyon mekanizmasının tıpkı amonyum organiklerindeki gibi olduğu söylenebilir. Yani Hofman eliminasyon mekanizmasına göre degradasyona uğramaktadır. Zhu ve ark. (2001) amonyum ve fosfonyum modifiye killerinin TGA/FTIR analizini yapmış ve termal degradasyonuna başlangıcında ilk önce alkenlerin parçalandığını bulmuşlardır. Fakat fosfonyum organokillerinde amonyumlu organiklere göre daha yüksek sıcaklıkta başladığı bulunmuştur. Amonyumlu için 210°C iken fosfonyumlu organokillerde ise 240°C'tir (Zhu ve ark., 2001). Fakat burada şunu da belirtmek gerekmektedir: fosfor atomunun sterik toleransının daha yüksek olması ve alçak d-orbitalleri ve kimyasal bağ parçalama yeteneği nedeniyle fosfonyum tuzları amonyum tuzlarına göre daha fazla reaksiyon ürünleri vermektedir. Alkil fosfonyum organokillerin degradasyon şeması Şekil 2.23'te verilmektedir. Şekil 2.23'ten görüldüğü gibi alkil fosfonyum organokillerin degradasyonu 4 farklı reaksiyon şeklinde olabilmektedir: 1. α -karbon merkezinde nukleofilik yer değiştirme reaksiyonu, kuaternizasyon reaksiyonunun tersi, 2. β -eliminasyon reaksiyonu, 3. fosfor atomunda yer değiştirme, 4. α -eliminasyon reaksiyonu. Fenil grubu içeren fosfonyum organokillerin degradasyon mekanizması farklıdır. Detaylı bilgi Xie ve ark. (2002) yaptığı çalışma verilmektedir. Fenil grubuna sahip fosfonyum organokillerin termal stabilitesi alkil fosfonyum organokillerine göre daha yüksektir (Patel ve ark., 2007b; Xie ve ark., 2002)



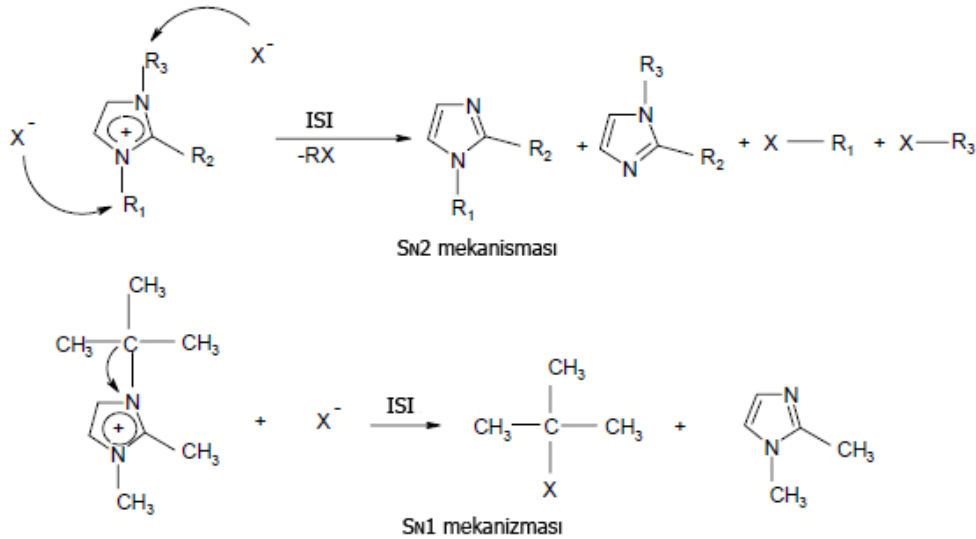
Şekil 2.23. Alkil fosfonyum organokillerin degradasyon şeması (Xie ve ark., 2002).

Konsantrasyon etkisi fosfonyum organokillerinde amonyum organokillerindeki gibidir. Yani konsantrasyon artışı ile birlikte termal stabiliteleleri düşmektedir (Calderon ve ark., 2008).

İmidazolyum tuzları halkalı yapıya sahip olması nedeniyle degradasyon mekanizması amonyum ve fosfonyum organokillere göre daha farklıdır. DTG diyagramından imidazolyum organokillerinin termal degradasyonu 2 bölgeye ayrılmaktadır: 1. 100–300°C arasında adsorbe suyun uzaklaşması, 2. 500–1000°C arasında yapısal OH grupların kaybıdır (Awad ve ark., 2004). Oysa fosfonyum ve amonyum organokillerin 4 bölge oluşturmaktadır. Bottino ve ark.(2003) yaptıkları çalışmada çeşitli imidazolyum tuzları ile modifiye edilen killerin termal stabilitelelerini oktadesildimetil amonyum ile modifiye edilen organokille kıyaslama yapmışlardır. TGA analizinden %5 ağırlığına denk gelen sıcaklıklar oktadesildimetil amonyum organokili için 251°C iken, dodesil, hekzadesil ve oktadesil imidazolyum organokilleri için ise bu sırasıyla 423°C, 370°C ve 354°C'tür. İmidazolyum organokillerinin hava atmosferi altındaki termal stabilitelelerinin amonyum organokillere göre daha fazla etkilendiğini görüyoruz ama yine de farkın 100°C altına inmediği görülmektedir. Bu nedenle birçok termoplastik polimerle eriyik halinde termal degradasyona uğramadan nanokompozit eldesinde kullanılabilir. He ve ark. (2010) imidazolyum organokillerin %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıkların 330°C altına inmediğini göstermiştir. Fakat imidazolyum organokillerin termal degradasyona başlama sıcaklığının amonyum organokillere göre sadece 50°C daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Mittal, 2007). Bunun büyük nedeni ise imidazol

tuzların anyon tipi termal stabiliteye etkisinin büyük olmasıdır. Anyon tipine bağlı olarak termal stabilite şu şekilde artmaktadır: $PF_6^- > N(SO_2CF_3)_2^- > BF_4^- > Br^-$, Cl^- (Awad ve ark., 2004).

Termal degradasyon mekanizması iki şekilde açıklanmaktadır. Bunlar nukleofilik yer değiştirme S_N1 ve S_N2 reaksiyonları. S_N1 reaksiyonu iki aşamalıyken S_N2 reaksiyonu ise tek aşamalıdır. Reaksiyon şeması Şekil 2.24'te verilmektedir. İmidazolyum tuzlarındaki alkil grupların izomorf değişimi termal stabiliteye etki eden bir diğer unsurdur. Örnek olarak verecek olursak 1-butil-2,3-dimetil-imidazolyum tetrafluoroborate ve hekzafluorophosphate tuzları termal degradasyona başlama sıcaklıkları 1,2-dimetil-3-izobutil-imidazolyum tetrafluoroborat ve hekzafluorofosfat tuzlarına göre daha yüksektir ve tahminen S_N1 mekanizması ile termal degradasyona uğramaktadır. İki azot atomu arasındaki yani 2. pozisyondaki metil grubun yer değiştirmesi termal stabiliteyi arttırmaktadır. Bunun C-2 protonunun asidik karakteri ile ilgili olabileceği düşünülmektedir. Karbon zincir uzunluğunun ise termal stabiliteye etki etmediği de görülmektedir. Isıl işleme tabi tutulan imidazolyum organokillerin XRD sonuçlarından d_{001} boşlukların çok küçük bir değişime uğradığı görülmektedir (Awad, ve ark., 2004).



Şekil 2.24. İmidazolyum organokillerin termal degradasyon mekanizmaları (Awad ve ark., 2004).

İmidazolyum organokillerin yüksek termal stabiliteleri nedeniyle üretim sıcaklıkları yüksek olan polimerler için uygun olduğu görülmektedir. Amonyum organokillerinde 200°C üzerindeki sıcaklıklarda önemli ağırlık kaybının olması nedeniyle üretimi olumsuz yönde etkilemektedir. Oktadesiltrimetil amonyum ve 1-oktadesil-3-metil imidazolyum organokilleri 240°C ve 260°C izotermal ısıtmaya tabi tutulmuş ve amonyum organokili 240°C’de 10 dakika ısıtma süresinde ağırlığın %12’sini, 260°C’de ise %18’ini kaybetmektedir. İmidazolyum organokilinde ise aynı ısıtma şartlarında bir değişikliğin olmadığı görülmüştür (Cui ve ark., 2009).

Çeşitli onyum tuzları ile modifiye edilen organokillerin termal degradasyona başlama sıcaklıklarının kıyaslanması Çizelge 2.7’de verilmektedir. Genel olarak imidazolyum organokillerin termal stabilitesi diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak anyon tipine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden dolayı bazı durumlarda fosfonyum organokillerinin daha yüksek termal stabiliteye sahip olmaktadır.

Çizelge 2.7. Çeşitli katyonik YAM’larla modifiye edilen organokillerin termal stabiliteleri

Katyonik YAM	Kons, %KDK	Termal Degr. Sıc	T _{maks}	Kaynak
trimetil koko amonyum klorür	100	151	226	Xie ve ark., 2001a
trimetil alkil zinciri amonyum klorür	100	150	226	
trimetil dodesil amonyum klorür	100	151	224	
trimetil oktadesil amonyum klorür	100	143	223	
dimetil dikoko amonyum klorür	100	137	238	
2M2HT Acl	147	157	242	
2M2HT Acl	132	155	247	
2M2HT Acl	100	160	-	
Isıtma hızı 2°C/dk, Azot atmosferi DTG diyagramından				
trimetilhekzadesil amonyum bromür	100	190		Patel ve ark., 2007a
stearilbenzilamonyum klorür		230		
Isıtma hızı 10°C/dk, Hava atmosferi, DTG diyagramından				
2M2T	100	270	340	Livi ve ark., 2010
2M2T		220	300	
dioktadesil imidazolyum iyodür	200	320	420	
oktadesil trifenil fosfonyum iyodür		340	510	
Isıtma hızı 20°C/dk, Azot atmosferi, DTG diyagramından				

Çizelge 2.7. Çeşitli katyonik YAM'larla modifiye edilen organokillerin termal stabiliteleri (devamı)

	10	292,3		
	25	298,3		
	50	325,8		
	75	335,2		
oktadesil amin	100	242,7	300,6; 335,2	Zidelkheir ve Abdelgoad, 2008
	125	239,4	293,4; 335,2	
	150	253,5	287,4; 331,1	
	175	261,7	290,3; 33,5	
	200	253,4	285,4; 327,1	
Isıtma hızı 10°C/dk, Hava atmosferi, DTG diyagramından				
dimetil dioktadesil amonyum bromür	100	213	299	Davis ve ark., 2004
Isıtma hızı 5°C/dk, Hava atmosferi, TGA diyagramından				
hegzadesil kuinolium bromür	100	367		Chigwada, Wang ve Wilkie, 2006
setilpiridinyum bromür	100	295		
Isıtma hızı 20°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından				
	20	384,5		
	40	380		
	60	281,2	381,2	
	80	283	378,8	
trimetiloktadesil amonyum bromür	100	233	277,7; 374,7	Xi ve ark., 2004 ve 2005b
	150	202,3	281,9; 379	
	200	192,5	280; 377,8	
	300	184	284,7; 382,6	
	400	179	284; 381,8	
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, DTG diyagramından				
trimetilhegzadesil amonyum bromür		190		
Gemini 12		195		
Gemini 14	220	210		Ni, Huang, Yao, 2009
Gemini 16		195		
Gemini 18		205		
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, DTG diyagramından				
Desilamin	120	290		Ganguly, Dana, Ghatak, 2010
Hekzadesilamin	120	290		
Oktadesilamin	177	291		
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, DTG diyagramından				
tetrabutil fosfonyum bromür	100	302 (320)		
butil-trifenil fosfonyum bromür	100	300 (319)		
tributil-hegzadesil fosfonyum bromür	100	225 (290)		Hedley, Yuan, Theng, 2007
trimetiloktadesil amonyum bromür	80	222 (275)		
trimetiloktadesil amonyum bromür	100	158 (233)		
trimetiloktadesil amonyum bromür	120	162 (235)		
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, DTG parantezdekiler TGA diyagramından				
		azot		
trimetilhegzadesil amonyum bromür	100	193,8		
hegzadesil trifenil fosfonyum bromür	100	243,8		Cai ve ark., 2007
setilpiridinyum klorür	100	229,4		
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, %2 ağırlık kaybı TGA diyagramından				

Çizelge 2.7. Çeşitli katyonik YAM'larla modifiye edilen organokillerin termal stabiliteleri (devamı)

hekzadesiltrifenil fosfonyum iyodür	100	285,3 (343,7)	345,5	He, A. ve ark., 2006
Isıtma hızı 20°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından %1 parantezdeki %10 ağırlık kaybı				
trimetilhekzadesil amonyum bromür	100	186	275	Leite, I.F. ve ark., 2010
tributilhekzadesil fosfonyum bromür	100	232	346	
Isıtma hızı 10°C/dk, Hava atmosferi, DTG diyagramından				
tribültetradecil fosfonyum		320		
tetrabutil fosfonyum		365		
trifenil tetrakarboksibutil fosfonyum		313		Ghasemi ve ark., 2011a
tribütilhekzadesil fosfonyum	100	326		
1-vinil hekzadesil imidazolyum		287		
hekzadesil piridinyum		288		
1-vinil oktadesil imidazolyum		284		
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından %5 ağırlık kaybı				
Cloisite 30B		244		
benziltrifenil fosfonyum klorür		328		
dodesiltrifenil fosfonyum klorür	80	330		
oktadesiltrifenil fosfonyum klorür		323		
benziltrifenil fosfonyum klorür		319		
dodesiltrifenil fosfonyum klorür	150	325		Patro, Khakhar, ve Misra, 2009
oktadesiltrifenil fosfonyum klorür		303		
Isıtma hızı 20°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından				
tetrabutil fosfonyum bromür		350		
tributilhekzadesil fosfonyum bromür		300-350		
tribültetradecil fosfonyum klorür		<300		
tetrafenil fosfonyum bromür	100	350-400		Patel ve ark., 2007b
metiltrifenilfosfonyum bromür		300-350		
etiltrifenilfosfonyum bromür		300-350		
propiltrifenil fosfonyum bromür		300-350		
Isıtma hızı 10°C/dk, Hava atmosferi, TGA diyagramından %5 ağırlık kaybı				
trifenildodesil fosfonyum bromür		210	301; 341; 355	
tribültetradecil fosfonyum bromür		192	367; 383; 415	
tributilhekzadesil fosfonyum bromür		193	321; 382; 408	
tribütiloktadesil fosfonyum bromür	100	196	369; 407; 429	Xie ve ark., 2002
tetrafenil fosfonyum bromür		230	347; 386; 409	
tetraoktil fosfonyum bromür		226	360; 377; 446	
tetraoktil amonyum bromür		162	266; 289; 327	
Isıtma hızı 2°C/dk, Azot atmosferi, DTG diyagramından				
Cloisite 10A		203 (233)	244; 304; 370	
Cloisite 15A		241 (287)	332	
tributil tetradecil fosfonyum klorür		291 (304)	387; 499; 487	Calderon ve ark., 2008
triheksil tetradecil fosfonyum klorür	100	281 (344)	517	
tetra oktil fosfonyum bromür		329 (405)	519	
tetrabutil fosfonyum klorür		304 (379)	474	
Isıtma hızı 20°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından % 1 parantezdeki %5 ağırlık kaybı				

Çizelge 2.7. Çeşitli katyonik YAM'larla modifiye edilen organokillerin termal stabiliteleri (devamı)

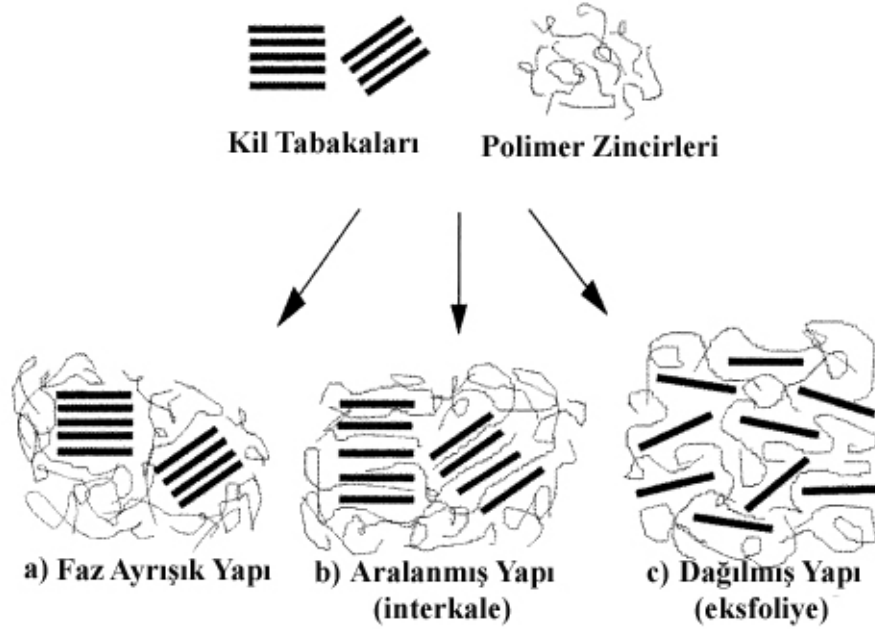
dodesil imidazolyum bromür	120	423 (564)	
tetradesil imidazolyum bromür	120	370 (501)	
Hekzadesil imidazolyum bromür	120	354 (474)	Bottino ve ark., 2003
trimetiloktadesil amonyum bromür	120	251 (272)	
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından % 5 parantezdeki %10 ağırlık kaybı			
dodesil imidazolyum bromür	120	364 (503)	
tetradesil imidazolyum bromür	120	324 (423)	
Hekzadesil imidazolyum bromür	120	323 (416)	Bottino ve ark., 2003
trimetiloktadesil amonyum bromür	120	235 (253)	
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, TGA diyagramından % 5 parantezdeki %10 ağırlık kaybı			
Cloisite 15A		196	
Cloisite 30B	100	174	Kim ve ark., 2007
1-[2-(2-hidroksi-3-fenoksi-propoksi)- etil]-2,3-dimetil imidazolyum bromür		255	
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, DTG diyagramından			
1-hekzadekane-3-metil imidazolyum		305 (336)	
1,3-dihekzadekan imidazolyum		316 (331)	
1-hidroksietil-3-hekzadekan imidazolyum	100	310 (344)	He ve ark., 2010
1-alil-3-hekzadekane imidazolyum		321 (349)	
Isıtma hızı 20°C/dk, Azot atmosferi, DTG ve parantezdeki TGA'dan % 5 ağırlık kaybı			
dimetil dioktadesil amonyum etilmetil imidazolyum		280 (226)	308 (299)
dimetilpropil imidazolyum		325 (290)	492 (482)
butildimetil imidazolyum		340 (305)	445 (422)
desil dimetil imidazolyum	100	340 (303)	448 (381)
dimetil hekzadesil imidazolyum		320 (234)	432 (312)
dimetil eikosil imidazolyum		343 (250)	406 (298)
dimetil etilbenzen imidazolyum		308 (250)	409 (317)
		262 (418)	418 (384)
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot parantezdeki hava atmosferi, TGA'dan % 5 ağırlık kaybı			
1,2-dimetil-3-hekzadesil imidazolyum		343	406
1-desil-2,3-dimetil imidazolyum		320	432
1-butil-2,3-dimetil imidazolyum	100	340	448
1,2-dimetil-3-hekzadesil imidazolyum		340	445
dimetil dioktadesil amonyum bromür		280	308
2M2HTA		200	310
Isıtma hızı 10°C/dk, Azot atmosferi, TGA'dan % 5 ağırlık kaybı			

2.4. Polimer-Kil Kompozit Üretimi ve Yapıları

2.4.1. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Yapıları

Kil tabakaların polimer matrisi içerisindeki dispersiyon durumuna bağlı olarak 3 farklı yapıya sahiptirler. Bunlar: faz ayrışık yapı, aralanmış (interkale) yapı ve dağılmış veya

eksfoliye (exfoliation) yapılarıdır. Şekil 2.25'te polimer-kil kompozitlerinde olabilecek yapılar gösterilmektedir.



Şekil 2.25. Polimer-kil kompozitlerin yapıları: a) faz ayrışık yapıdaki kompozitler, b) aralanmış yapıdaki kompozitler ve c) dağılmış yapıdaki kompozitler (Alexandre ve Dubois, 2000).

Faz ayrışık yapıya sahip polimer-kil kompozitlerin şeması Şekil 2.25(a)'da gösterilmektedir. Polimerin organokile karşı afinitesi yok ise polimer kil tabakaları arasına giremez ve oluşan kompozit faz ayrışık yapıya sahiptir. Konvansiyonel mikrokompozitler faz ayrışık yapıdadırlar. Bu tür yapılar hidrofob polimerlerle modifiye edilmeden kullanılan hidrofil killer arasında oluşmaktadır.

Aralanmış (interkale) yapıdaki polimer-kil kompozitlerine polimer zincirleri kil tabakaları arasına girmekte ve tabakalar arasının (d_{001} boşluğunun) az da olsa artmasına neden olmaktadır. Genellikle polimer zincirleri tabakalar arasında bir ve birkaç katman oluştururlar. Bu tür yapıdaki polimer-kil kompozitleri seramik materyallerin özellikleriyle benzerlik göstermektedir.

Dağılmış (eksfoliye) yapıdaki polimer-kil kompozitlerinde ise polimer zincirleri tabakalar arasına girerek tabakaların birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Bu yapıda olan kompozitlere nanokompozit denilmektedir. Çünkü kil tabakaları polimer içerisinde

nano seviyede dağılmıştır. Polimer-kil nanokompozitlerin mekanik ve ısıl özellikleri klasik kompozitlere göre daha yüksektir. Polimer-kil nanokompozit elde edilmesi oldukça zordur. Genellikle kil tabakaları polimer matrisi içerisinde hem aralanmış (interkale) hem dağılmış (eksfoliye) yapıdadırlar. Bu tür yapıdakilere kısmen eksfoliye denilmektedir.

2.4.2. Polimer-Kil Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri

Genel olarak nanokompozitler 3 farklı şekilde üretilmektedir. Bunlar: *in-situ* polimerizasyon, eriyik halinde (melt intercalation) ve çözelti halindeki (solution exfoliation) üretim teknikleridir. Tüm bu yöntemlerin amacı kil nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde iyice disperse olmasını sağlamaktır, başka bir ifadeyle kil partiküllerini tek tabakalara ayırmaktır.

İn-situ polimerizasyon üretiminde kil tabakaları monomer içerisinde iyice disperse edilir ve ardından polimerizasyon reaksiyonuna başlanır. Monomer içerisinde kil tabakaları bir miktar şişmektedirler ve iyi disperse olabilmesi için yardımcı kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Elde edilen polimer istenilen şekle sokulur. Bu şekilde elde edilen nanokompozitler içerisinde kil nanopartikülleri iyice disperse olmaktadır ve nanokil tabakaları birbirinde iyice ayrılmış durumdadır. Yani *in-situ polimerizasyon* tekniğiyle üretilen polimer-kil nanokompozitleri dağılmış (eksfoliye) yapıya sahiptirler. En büyük dezavantajı ise ilk yatırım maliyetinin yüksek olmasıdır.

Çözücüden üretimde polimer bir çözücü içerisinde çözünür ve ardından organokil ilave edilerek kil tabakaları homojen dispersiyon oluşturuncaya kadar karıştırılır. Polimer zincirleri tabakalarına arasına kolayca girerek nano seviyede dispersiyonunu sağlamaktadır. Ardından çözücü uzaklaştırılır. Üretilen polimer-kil kompozitleri genellikle eksfoliye yapıdadır. Çözelti maliyetlerinin yüksek olması bu üretim yöntemin ticarileşmesine engel olmaktadır.

Eriyik halinde üretim yönteminde ise nanokil partikülleri önce hazırlanmış polimer eriyiği içerisinde katılırlar ve ardından ise istenilen şekle sokulurlar. Yatırım maliyeti en düşük yöntemdir ve mevcut teknoloji ile polimer-kil nanokompozitin üretimi mümkündür. Bu yöntemde nanokil partikülleri eriyik içerisine ekstruder içerisine direkt veya masterbatch oluşturduktan sonra katılmaktadır. Genellikle nanokiller istenilen

karışım oranında ekstruder içerisine direkt olarak katılmaktadır. Polimer-kil nanokompozitlerin endüstriyel üretimi için maliyeti en düşük yöntemdir. Ancak kil partiküllerinin polimer matrisi içerisinde kısa süre içerisinde homojen dispersiyonun sağlanması gibi önemli bir problemle karşılaşmaktadır. Eğer polimerin kile karşı iyi afinitesi var ise o halde arasında bağlar oluşur ve nanokiller eriyik içerisinde iyice disperse olurlar. Birkaç polimer dışında çoğu polimerin killere karşı afiniteleri iyi değildir (Ray ve Okamoto, 2003). Bu yöntemle üretilen polimer-kil kompozitleri hem aralanmış (interkale) hem de dağılmış (eksfoliye) yapıya sahip olabilmektedir. Çizelge 2.8'de polimer-kil kompozit üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları verilmektedir.

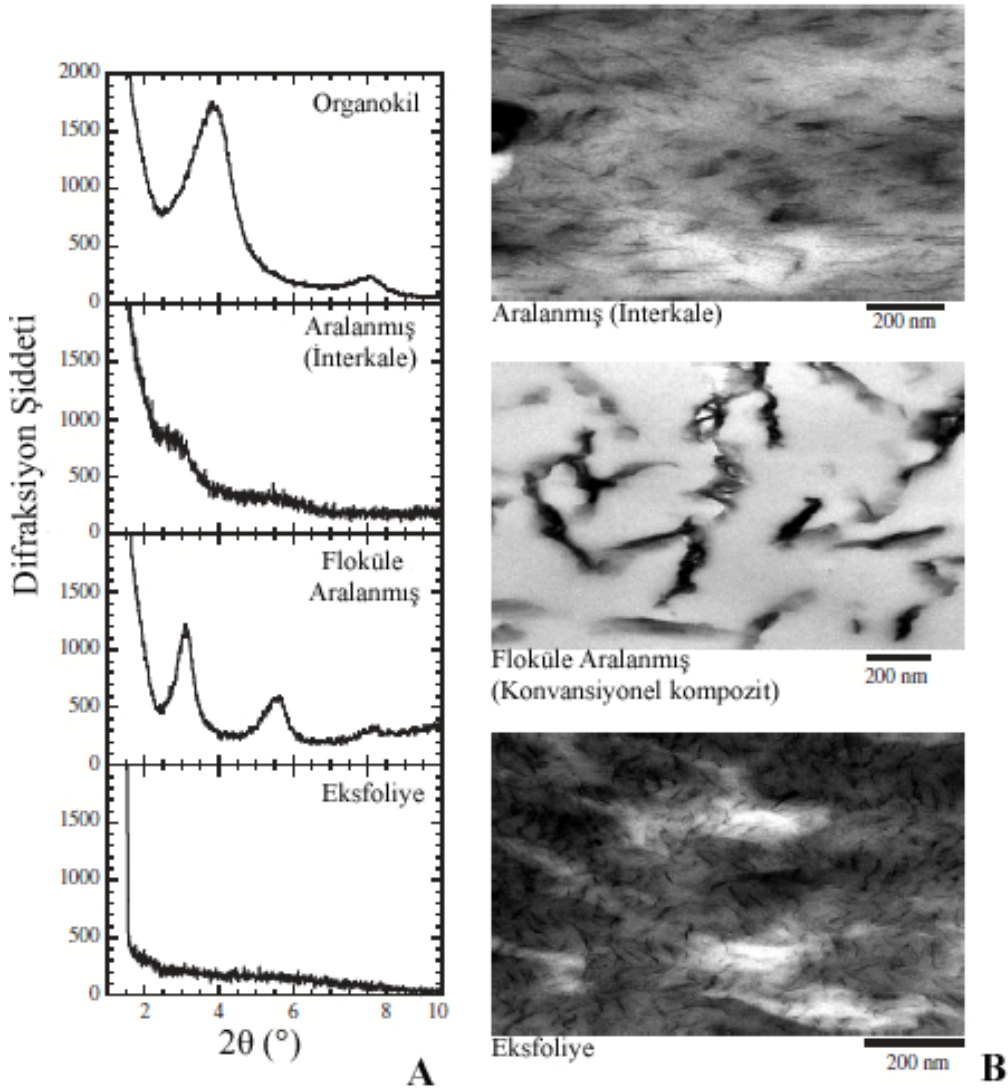
Çizelge 2.8. Polimer-kil nanokompozit teknikleri (Zeng ve ark., 2005)

Üretim Tekniği	Dispersiyonda Etkili Kuvvetler	Avantajlar	Dezavantajları	Örnekler
İn-situ Polimerizasyon	Monomer ve kil yüzeyi arasındaki etkileşim kuvveti. Monomerlerin tabakalar arasında polimerizasyonu sırasında oluşan entalpi değişimleri	Az veya hiç uyumlu olmayan polimerler için uygundur. Genellikle termoset polimerler için bu yöntem kullanılır	Kil eksfoliasyonu monomerin tabakalar arasına difüzyonu ve tabakaların genişlemesine bağlıdır. Polimerizasyon tamamlanmayabilir ve oligomer oluşu olabilir	Naylon 6, epoxy, poliüretan, polistiren, polietilen oksit, doymamış poliester, polietilen tereftalat
Çözücüden Üretim	Çözücünün uzaklaşırken entropik serbestlik oluşmaktadır ve bu da tabakalar arasına girmiş olan polimerin konformasyon entropisinin kısıtlanmasıyla dengelenmektedir.	Genellikle suda çözünen polimerler tercih edilir	Çok yüksek miktarda çözücü gereksinimi; Çözücü ve polimer için bir ko-interkalasyon söz konusu olabilir. Bazı durumlarda polimer-kil nanokompozit oluşumu için uygun çözücü bulunmayabilir.	epoxy, poliimid, polietilen, polimetilmetakrilat
Eriyikten Üretim	Polimer-kil etkileşimin oluşturduğu entalpik katkı	Çevreci bir yöntemdir. Çözücüye gerek yoktur. Konvansiyonel üretim teknikleri ile üretilebilir; ekstrüzyon veya kalıplama.	Polimer zincirlerin kil tabakalarının arasına girmesi için zaman ihtiyacı vardır. Çok yavaş gerçekleştiği için genellikle kısmen eksfoliye yapı oluşur.	Naylon 6, polistiren, polietilen tereftalat

Polimer-kil nanokompozitleri yukarıda açıklanan üç temel üretim tekniğinin yanında katıdan interkalasyon, ko-vulkanizasyon ve sol-jel üretim teknikleri ile de üretilmektedir (Patel ve ark., 2006).

2.4.3. Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Yapı Karakterizasyonu

Polimer-kil nanokompozitlerinin yapı karakterizasyonunda yaygın olarak XRD, SEM ve TEM yöntemleri kullanılmaktadır. XRD yönteminde montmorillonitin bazal boşluğa (d_{001}) ait karakteristik pik değerlendirmeye alınmaktadır. XRD pikinin başlangıç 2θ açısının daha düşük değerlere biraz ötelenmesi ve pik şiddetinin azalması polimer zincirlerinin tabakalar arasına girdiğini ve bir miktar tabakaların bir birinden ayrıldığını göstermektedir. Pikin tamamen kaybolması ise killerin polimer matrisi içerisinde eksfoliyeye olduğu anlamına gelmektedir. Polimer-kil nanokompozitlerinde tamamen eksfoliasyonun ulaşılması zordur. Bu bakımdan nanokompozitlerde aralanmış (interkale) ve eksfoliyeye yapı karışık halde bulunmaktadır. XRD nanokil dispersiyonu kantitatif olarak belirlemektedir. SEM ve TEM ise kil partiküllerin dispersiyonunu kalitatif olarak belirlemektedir. SEM TEM'e göre daha kolay bir yöntem olup istatistiksel olarak nanokompozit değerlendirmesi tercih edilmektedir. TEM tekniğinde sadece belirli küçük bölgenin resmi elde edildiğinden istatistiksel olarak nanokompozit değerlendirmesi SEM'e göre daha pahalı bir yöntemdir. Literatürde nanokompozit karakterizasyonunda hem SEM hem de TEM resimleri verilmektedir. Şekil 2.26'da polimer-kil kompozitlerin yapılarına bağlı olarak XRD ve TEM sonuçları verilmektedir. Şekil 2.26(a)'dan görüldüğü gibi polimer zincirleri kil tabakaları arasına girdiğinde orijinal organokil d_{001} piki daha düşük 2θ açılara kaymaktadır. Ayrıca pik şiddeti düşmektedir. Yani aralanmış yapı oluşmaktadır. Esasında pik şiddetinin düşmesi tabakaların bir miktar eksfoliasyona uğradığının göstergesidir. Tabakalar tamamen eksfoliyeye olmuş ise XRD d_{001} piki kaybolmaktadır. Floküle aralanmış durumunda ise polimer zincirleri tabakalar arasına girmiş ve d_{001} pikinde çok az bir genişleme olmuştur. Ancak tabakaların bir birinden ayrılmamış ve topaklar halinde kalmıştır. Bu durumda nanokompozit konvansiyonel kompozit özelliklerine sahiptir. Genellikle polimer ve kil arasında uyumluluk yok ise bu tür yapıda kompozit oluşmaktadır. Şekil 2.26(b)'de verilen TEM resimleri kil tabakaların dispersiyonunu daha net göstermektedir.



Şekil 2.26. Polimer-kil nanokompozit yapılarına bağlı olarak a) XRD diyagramı, b) TEM resmi (Ray ve Okamoto, 2003)

Polimer-kil nanokompozitlerin yapı karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM dışında AFM, NMR, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) gibi diğer tekniklerle de karakterize edilebilmektedir (Ray ve Okamoto, 2003; Koo, 2006).

2.5. Poliester-Kil Nanokompozitleri

2.5.1. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapıları

Az miktarda nanokillerin poliester içerisine katılması mukavemet ve modül özellikleri (Hwang ve ark., 2008), bariyer (Ke ve Yongping, 2005) ve termal özellikleri iyileşmektedir (Chang ve ark., 2004). Poliester-kil nanokompozitleri daha önce

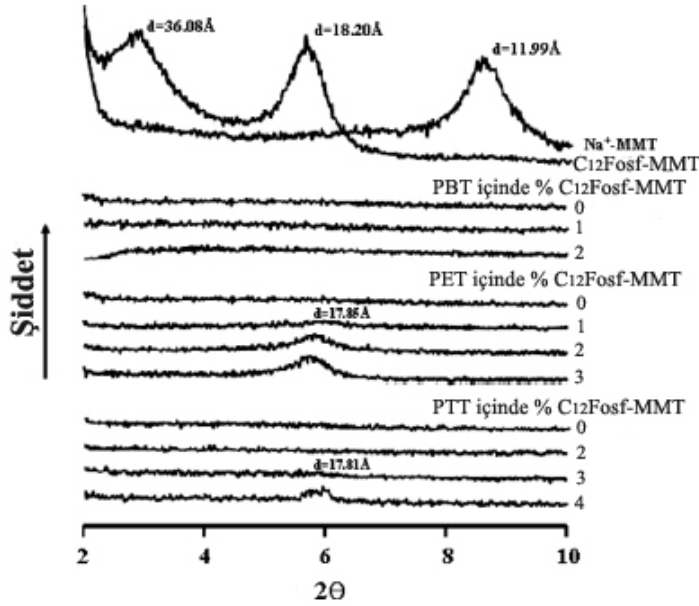
bahsettiğimiz in-situ polimerizasyon, çözücünden üretim ve eriyik halinde üretim yöntemleri ile hazırlanabilmektedir.

2.5.1.1. İn-situ Polimerizasyon Yöntemi ile Hazırlanan PET-kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapısı

İN-situ polimerizasyon yönteminde modifiye edilen veya edilmeyen kil etilen glikol, trimetilen glikol veya butilen glikol içerisinde iyice disperse edildikten sonra dimetiltereftalat (DMT) veya teraftalatikasit (TPA) ile polimerizasyon reaksiyonuna sokulur. Poliester polimerizasyon sıcaklıkları 260°C üzerinde olduğundan modifiye killerde kullanılan organik maddelerin bu sıcaklıklarda degradasyona uğramaması gerekmektedir. Modifiye edilmeyen killerde degradasyon sıkıntısı yoktur. Ancak direkt olarak glikol içerisinde dispersiyonu zordur. Bu bakımdan öncelikle sulu kil suspansiyon hazırlanarak glikol içerisine eklenir ve 90–100°C sıcaklıklarda suyun buharlaşması beklenir ardından DMT veya TPA ilave edilerek polimerizasyon reaksiyonuna başlanır. Her ne kadar in situ polimerizasyon yönteminde doğal modifiye edilmeyen kil kullanılabilse de dispersiyon açısından modifiye kil çok daha iyi sonuçlar vermektedir (Hwang ve ark., 2008). Nanokilin polikondenzasyon aşamasında geliştiği güzel olarak reaktöre sokulması nanokillerin aglomerizasyonuna neden olmaktadır. Aglomerizasyon özellikle polikondenzasyon reaktöründeki helisel karıştırıcı üzerinde meydana gelmektedir. Aglomerizasyonu önlemek için ise huni ile beslenmenin yapılması gerekmektedir (Kim, 2007).

İN-situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen poliester-kil nanokompozitleri konusunda başlıca çalışmalar Chang ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda termal stabilitesi yüksek olan fosfonyum tuzları ile modifiye edilmiş organokiller kullanılmıştır. Sentezlenen PET-kil nanokompozitlerde kil miktarı %1 iken XRD diyagramında kile ait pik kaybolurken, %2 ve %3 kil miktarında ise az belirgin pike rastlanmak mümkündür. Lif formunda 3 oranında germe yapıldığında ise %2 ve %3 kil miktarı için kile ait XRD piki kaybolduğu görülmüştür. Kil miktarı %5 olduğunda yüksek germe oranlarında bile kile ait XRD pikinin kaybolmadığı görülmüştür (Chang ve ark., 2004a; Chang ve ark., 2005; Chang ve Mun, 2007). Grubun bir diğer çalışması ise

fosfonyum tuzuna alternatif olarak heksadimetrim bromürü ve heksadesilbenzimidazolu modifikasyon maddesi olarak kullanılmalarıdır (Mun ve ark., 2006; Jung ve ark., 2007). Chang ve grubu (2003; 2004; 2004b;2006; 2008) nanokil içeren PET, PTT ve PBT nanokompozitlerin kıyaslamasını yapmıştır. Şekil 2.27’de farklı kil miktarlarına sahip PBT, PET ve PTT nanokompozitlerin XRD pikleri verilmektedir. PET için kil miktarı %1 geçtiğinde kile ait pik belirginleşmeye başlamaktadır. PBT için bu miktar %2 ve PTT için ise bu miktar %3’tür. PET içerisinde %3 kil miktarında kile ait pik gözükmesine rağmen lif halinde en az 3 oranında gerildiğinde bu pik kaybolmaktadır. Fakat %4 kil miktarı içeren PTT için bu durum söz konusu olmamakta ve germe oranının artmasına rağmen kile ait pik kaybolmamaktadır. Chang (2003) ve Chang ve ark. (2003a; 2003b) PBT ile yaptıkları bir diğer çalışmada ise %4 kil oranında bile kile ait çok az belirgin XRD piki görünmektedir. Dolayısıyla in situ polimerizasyon yönteminde kil dispersiyonu açısından PBT diğer poliesterlere göre daha iyi sonuç vermektedir.

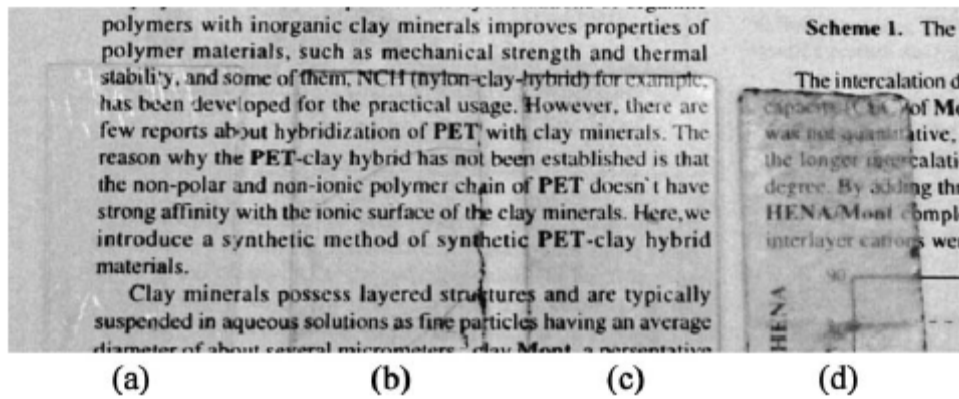


Şekil 2.27. Modifiye olmayan ve organo kilin, ve farklı kil miktarı içeren poliester nanokompozitlerin XRD diyagramları (Chang, 2008).

Guan ve ark. (2005) PET-kil nanokompozit liflerinin çekimini ve özelliklerini incelemişlerdir. Modifiye kil olarak ise PVP ile modifiye edilmiş montmorillonite kullanılmıştır. PVP ile modifiye edilmiş montmorillonitin termal degradasyona başlama sıcaklığı 400°C civarındadır bu bakımdan PET’in sentezleme sıcaklıklarında termal stabilitesi iyidir. Sentezlenen PET-kil nanokompoziti 500 m/dk hızında 50 filament

olarak çekilmiş ve 4,98 oranında gerdirilmiştir. Kil oranı %1,5 geçtiğinde çekimin zorlaştığı tespit edilmiştir. XRD analizinde sentezlenen nanokompozitlerde kile ait belirgin pik varken çekimden sonra pik neredeyse kaybolmaktadır. Germeden sonra ise tamamen kaybolduğu görülmüştür.

Sevenich ve Williamson (2007) US 2007/0173585 A1 patentinde polimerizasyon yöntemi ile PET/sepiyolit nanokompozitlerini sentezleyerek filament olarak kullanılabilmesini göstermişlerdir. Sentezlenen nanokompozitler %3 kil içermektedir. Poliester-kil nanokompozitlerinde in situ polimerizasyonun önemli bir avantajı ise kili aynı zamanda bir katalizör olarak kullanılabilmesidir. Yin ve ark. (2009) kil tabakaların arasına TiO_2/SiO_2 partikülleri yerleştirilerek polikondezasyon aşamasında katalizör olarak kullanılabilmesini göstermişlerdir. PET zincirine bağlanabilen modifikasyon maddesi kullanıldığında yüksek kil oranında bile nano dispersiyon gösteren nanokompozitler elde edilebilmektedir. Zhang ve ark. (2002) kil modifikasyonu için hidroksipentiltrimetilamonyum iyodür (HPTA) kullanmışlar. HPTA ile modifiye edilen kil BHET ile polimerizasyon reaksiyonuna sokulmuşlar. Üretilen PET nanokompozitler kil miktarı %10 olduğunda bile PET kadar saydamdır. XRD analizinde ise killerin tamamen eksfoliye olduğu görülmüştür. HPTA'nın yanında hidroksietil isonikotinamid (HENA) ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 2.28'de %10 kil içeren PET nanokompozit filmlerin saydamlılığı gösterilmektedir.



Şekil 2.28. %10 Kil içeren PET nanokompozitlerin saydamlılığı: a)PET; b) HPTA-Kil içeren PET; c) HENA-Kil içeren PET; d) PET-kil (Zhang ve ark., 2003).

İn situ polimerizasyon yöntemi genellikle laboratuvar araştırmaları için kullanılmakta ve bu konuda literatürde birçok yayın bulunmaktadır. Hepsi de benzer nitelikte olduğundan hepsini ayrıntılarıyla incelememize ve bahsetmemize gerek yoktur. Pospiech ve ark. (2007) diğerk çalışmalardan farklı olarak modifiye edilmeyen killerden in situ yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin intrisink viskozitesi (IV) değeri modifiye kil kullanılarak sentezlenen PET'in IV değerinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda modifiye ve modifiye edilmeyen killerde üretilen PET nanokompozitler benzer dispersiyon özelliğı göstermektedir.

2.5.1.2. Eriyik Halinde Üretim Yöntemi ile Hazırlanan Poliester-kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapısı

Eriyik halinde üretim yönteminde nanokil partikülleri çok kısa zaman içerisinde poliester matrisi içerisinde kesme kuvvetleri etkisiyle disperse olması gerekmektedir. Bu yöntemle poliester-kil nanokompozitleri tek (direct melt intercalation) veya çift aşamalı (masterbatch yöntemi) ile hazırlanabilir. Genel olarak tek aşamalı yöntemin kullanıldığını görülmektedir. Fakat bazı çalışmalarda masterbatch yaklaşımın da kullanıldığını görülmektedir. McLauchlin ve ark. (2011) PBT-kil nanokompozitlerini masterbatch hazırlayarak hazırlamışlardır. Masterbatchtaki kil miktarı %40'tır. Ancak masterbatch in situ polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve daha sonraki aşamalarda istenilen kil miktarına kadar seyreltilmiştir. Naylon ve poliolefinden farklı olarak poliester için ticari bir masterbatch geliştirilmemiştir. Burada zorluk poliesterde kil ile uyumlu olan grupların olmamasından kaynaklanmaktadır. Naylonda NH₂ grubu kil yüzeyi ile etkileşime girerek kil tabakaların ayrılmasını sağlamaktadır. Poliolefinlerde yapısında böyle bir grup olmamasına rağmen maleik anhidrid aşılanarak bu sorun aşılmaktadır. Poliester için böyle aşılamanın kaynaklarda rastlanılmamaktadır. Fakat dispersiyonu geliştirmek için poliester ionomerler kullanılmaktadır.

Şüphesiz kil dispersiyonu açısından in situ polimerizasyon yöntemiyle elde edilen nanokompozitler eriyikten üretim yöntemine göre daha iyidir. Cho ve ark. (2008) yaptığı çalışmada aminodekanoik asit ile modifiye edilen montmorillonit (ADA-MMT) kullanılarak PTT-kil nanokompozitlerini in situ polimerizasyon ve eriyikten üretim yöntemleriyle üreterek kıyaslamışlardır. Eriyikten üretim yönteminde kil miktarı

%1'den daha yüksek olduğunda XRD diyagramında kile ait belirgin pik mevcuttur, in situ polimerizasyon yönteminde ise %5 kil miktarında bile PTT-kil nanokompozitlerde kile ait pik görülmemiştir. Buna rağmen eriyikten üretim yöntemi mevcut teknoloji ile üretim yapılabildiğinden in situ polimerizasyon yöntemine göre çok daha avantajlıdır. Dolayısıyla bu konudaki çalışmaları detaylarıyla birlikte inceleyeceğiz.

Hu ve Lesser (2003) Cloisite Na, Cloisite 30B, Cloisite 10A, Cloisite 25A, Cloisite 93A, Cloisite 20A ve Cloisite 15A gibi ticari nanokilleri kullanılarak PTT-kil nanokompozitlerini çift burgulu ekstruder (ÇBE) kullanılarak üretmişler ve analizi yapmışlardır. Yapılan çalışmada en iyi dispersiyonu Cloisite 30B nanokili göstermiştir. Cloisite 30B iki tane hidroksietil fonksiyonel grup içeren modifikasyon maddesi ile modifiye edilmiş nanokildir ve bu fonksiyonel grup sayesinde PTT matrisi ile diğer nanokillere nazaran daha uyumludur. Ayrıca Cloisite 30B diğer killere nazaran en hidrofil olanıdır. Ancak yapılan çalışmada hidrofilliğin kil dispersiyona (nihai d-boşluğuna) etki etmediği bulunmuştur. Diğer killerin hidrofilliği büyükten küçüğe sırasıyla 10A, 25A, 93A, 20A ve 15A'dır. Cloisite 30B nanokili kullanılarak karıştırma süresinin PTT-kil nanokompozitlerinde dispersiyona etkisi incelenmiştir. İncelenen karıştırma süreleri ise 1, 3, 5, 7, 10 ve 15 dakikalardır. Tüm zaman aralıklarında XRD analizi sonucu d-boşluğu 3,17 nm göstermişlerdir. Dolayısıyla karıştırma süresinin kil dispersiyonuna etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ancak XRD pik şiddeti karıştırma süresinin artmasıyla azalmıştır.

Davis ve ark. (2002) eriyikten üretim yönteminde PET-kil nanokompozit özelliklerine üretim parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. PET olarak 0,76 dL/g IV'ye sahip polimer kullanılmıştır. Nanokil olarak hem amonyum (A-MMT) hem de imidazolyum tuzu (İ-MMT) ile modifiye edilmiş kil kullanılmıştır. PET-kil nanokompozitinde kil miktarı %5 olarak sabit tutulmuştur. Üretimden önce polimer 120°C'de ve nanokiller de 150°C'de gece boyunca kurutulmuştur. Nanokompozitler mini ÇBE içerisinde 21 rad/sn (200 rpm) ve 31 rad/sn (300 rpm) dönme hızlarında, 2, 5 ve 7 dakika kalma sürelerinde üretilmişlerdir. A-MMT ile üretilen PET nanokompozitler kırılğan ve siyahımsıdır, çünkü kuaterner amin YAM'ları PET üretim sıcaklıklarında (285–290°C) degradasyon uğramaktadır. İmidazolyum YAM'lar ise PET üretim sıcaklıklarında termal stabildir.

PET/İ-MMT nanokompozitler dikkate alınarak en iyi sonucu 21 rad/sn vida hızında ve 2 dakika kalma süresine sahip nanokompozitler göstermiştir. Hızın ve sürenin artmasıyla birlikte daha düşük nanokompozit özelliklerine neden olmuştur.

Yuan ve ark. (2008a) paligorskit killeri ile yapılan çalışmada hem amonyum hem imidazolyum YAM'lar modifiye ederek PET nanokompozit üretimini yapmışlardır. IV düşüşü paligorskit ilavesi ile meydana gelmektedir. Fakat IV düşüşü imidazol ile modifiye edilen killerde minimum seviyededir.

Ekstrüzyon ile PET-kil nanokompozitini üretilebilirliği konusunda önemli çalışma Sanchez-Solis ve ark. (2003) tarafından yapılmıştır. Nanokompozitler aynı yönde dönen ÇBE'de üretilmiştir. Nanokil olarak Cloisite 15A kullanılmıştır. PET ile nanokil arasındaki etkileşimi geliştirmek ve hızlı dispersiyonu sağlamak için maleik anhidrid ve pentaeritrol (PENTA) uyumlaştırıcı ajanlar olarak kullanılmıştır. Kullanılan uyumlaştırıcı ajanların miktarları %1 kil için MA (%0,12 ve %0,24) ve PENTA (%0,03 ve 0,06), kil miktarı %2 için ise MA (%0,24 ve %0,48) ve PENTA (%0,06 ve %0,12)'dir. Uyumlaştırıcı kullanılmasına rağmen nanokilin PET matrisinde tamamen eksfoliyeye olmadığı bulunmuştur. Üretilen nanokompozitlerin kesme viskozitesi normal PET'e göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu da uyumlaştırıcı eklenmesiyle PET ve nanokil arasındaki kuvvetli polar etkileşimden geldiği düşünülmektedir.

Sanchez-Solis ve ark. (2004) bir diğer çalışmada MAH ve PENTA birer modifikasyon maddesi olarak kullanılmıştır. Çalışmada Nanocor'dan elde edilen 135meq/100g KDK'ya sahip saflaştırılmış kil kullanılmıştır. MAH ve PENTA yanında decilamin, dodesilamin, tetradecilamin ve oktadesilamin YAM'ları kullanılmıştır. PET IV'si 0,85 dL/g'dır. Nanokiller direkt ÇBE içerisine istenilen miktarda katılmışlardır. Nanokil miktarı %1, %2 ve %3 olarak seçilmiştir. Ekstrüzyon sonrası polimer molekül ağırlığı düşmektedir. Kilin katılması ile birlikte bu düşüş daha da belirgindir. Çizelge 2.9'da çalışmada üretilen PET-kil nanokompozitlerin molekül ağırlıkları verilmektedir. Modifiye edilmemiş kil için düşüş organik maddelerle modifiye edilenlere göre çok azdır. Kil miktarının artması ile birlikte molekül ağırlığı daha da azalmaktadır. PENTA ve MAH ile modifiye edilen killerden üretilen PET nanokompozitler ekfoliyeye yapı

göstermektedir. Ancak primyer amin serisinden sadece dodesilamin ile modifiye edilen killer eksfoliyeli yapı göstermişlerdir.

Çizelge 2.9. Nanokillerin katılması ile birlikte PET'in molekül ağırlık değişimi (Sanchez-Solis ve ark., 2004).

Numune	Mw
PET cipsi	233 900,00
Ekstrüzyon sonrası PET	216 000,00
Ekstrüzyon ve kalıplama sonrası PET	166 300,00
%1 MMT	182 000,00
%2 MMT	193 400,00
%3 MMT	169 100,00
%1 PENTA-MMT	103 600,00
%1 MAH-MMT	164 000,00
%2 MAH-MMT	162 500,00
%1 (2/3 MAH-MMT + 1/3 PENTA-MMT)	162 600,00
%2 (2/3 MAH-MMT + 1/3 PENTA-MMT)	122 800,00
%1 Dodedesilamin-MMT	164 100,00
%2 Dodedesilamin-MMT	113 000,00

Xiao ve ark. (2005a) PBT nanokompozitini hegzadesil trimetil amonyum (HDTMA) ve setilpiridinyum (SP) ile modifiye edilen organokil kullanılarak 10 dakika laboratuvar karıştırıcıda karıştırılmıştır. %3 kil oranında hazırlanan PBT kil nanokompozitlerinde XRD diyagramında kile ait zayıf bir pik görülmektedir. Modifiye olmayan kilde ise d_{001} piki değişmemektedir. Dolayısıyla PBT zincirleri kil tabakaları arasına girememektedir. HDTMA ile modifiye edilen kil d-boşluğu 2,37 nm'den 3,22 nm'ye kadar çıkmaktadır, aynı zamanda ikinci bir pik daha vardır ve bu da nanokompozitlerin interkale yapıda olduğuna işaret etmektedir. SP ile modifiye edilen kil ile üretilen PBT nanokompozitlerde ise 3,27 nm'de geniş XRD piki görülmektedir. Yani nanokompozit yapı kısmen eksfoliyeli olduğuna işaret etmektedir.

Xiao ve ark. (2005b) bir diğer çalışmaların da PBT-kil nanokompozitinin kili modifiye etmeden kullanmışlardır. Fakat SP direkt olarak ekstruder içerisine bir uyumlaştırıcı ajanı gibi ilave edilmiştir. %3 kil oranında optimum SP miktarı ise %1'dir. Yani

yaklaşık olarak kullanılan YAM miktarı %33,33'tür. Bu oran hemen hemen diğer ticari nanokillerle aynıdır. Önemli özellik ise ilave modifikasyon aşamasının yapılmayışı ve direkt olarak YAM'ın ekstrüzyon prosesine ilave edilmesidir.

De Giraldi ve ark. (2008) PET-kil nanokompozitlerine ÇBE hızının ve antioksidantın etkisini incelemişlerdir. PET olarak geri dönüşümden elde edilen polimer kullanılmıştır ve IV'si 0,69 dL/g'dır. Antioksidant olarak Irganox B561 kullanılmıştır. Nanokil olarak ise Dellite 67G kullanılmıştır. İncelenen ekstruder hızları sırasıyla 150 ve 250 rpm'dir. ÇBE vida hızı 250 rpm olduğunda PET'in IV değeri 0,69 dL/g'dan 0,53 dL/g'a inmektedir. %1 oranında antioksidant kullanıldığında ise IV değeri 0,57 dL/g'a inmektedir. 250 rpm için antioksidant IV değerinin düşmesini önüyor ise de 150 rpm için herhangi bir iyileşme sağlamıyor. 150 rpm'de kalma süresi yüksek olduğundan antioksidantın etkisi de azalmaktadır. XRD analizinde nanokilin d-boşluğu 3,272 nm iken PET-kil nanokompozitleri için d-boşluğunun bu değerden daha büyük olması beklenmektedir. Elde edilen sonuçlar ise nanokompozitlerin d-boşluğunun nanokilden daha düşük olduğu bulunmuştur. Büyük ihtimalle ticari nanokillerde kullanılan kuaterner amin YAM'ların PET üretim sıcaklıklarında degradasyona uğradığı ve böylece d-boşluğu da azalmaktadır. Ayrıca bu durum PET zincirlerin tabakalar arasına giremediğinin de göstergesidir. TEM analizi ise PET zincirlerinin tabakalar arasına girdiğini ve nanokompozitlerin kısmen eksfoliye kısmen interkale yapıda olduğunu göstermektedir. 150 rpm'de üretilen nanokompozitler daha fazla eksfoliasyonun meydana geldiği bulunmuştur. Bu olay kalma süresinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. PET zincirlerinin tabakalar arasına difüzyonu için daha fazla süre vardır. Dolayısıyla hızın artması nanokompozit yapısına olumsuz etki etmektedir. Ancak düşük hızlarda da polimerin degradasyonu da daha fazladır. Dolayısıyla istenen özelliklerde nanokompozit üretmek için optimum hızlarının da belirlenmesi gerekmektedir.

Yuan ve ark. (2004) PET-kil nanokompozitlerini Haake Reometre'yi kullanarak 5 dakika 260°C'de karıştırılarak üretmişlerdir. PET cipsleri ve organokiller karışmadan önce 80°C'den başlayarak kademeli olarak 120°C'ye kadar yükselttilerek 8 saat kurutulmuştur. Daha sonra ise 48 saat 130°C'de bekletilmiştir. Nanokil olarak ise

hekzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) ve polietilen glikol (PEG) modifiye edilen killer kullanılmıştır. PEG ile modifiye edilen PET nanokompozitlerinde %5 kil miktarında XRD analizinde kile ait görülmemektedir. HDTMA ile modifiye edilen killerden üretilen PET nanokompozitlerinde ise $2\theta=5^\circ$ difraksiyon açısında kile ait belirgin pik bulunmaktadır. PEG modifikasyon maddesi PET ile benzer yapıda olduğundan bu şekilde modifiye edilen killer de PET matrisi içerisinde kolayca nano seviyede disperse olmaktadır. Dolayısıyla kilin nano seviyede disperse olması için uygun modifikasyon maddesi seçilmesi şarttır.

Wang ve ark. (2006) eriyikten PET-kil nanokompozitleri üreterek mekaniksel, termal stabilite ve kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozitler L/D oranı 40 olan ÇBE kullanılarak üretilmişlerdir. Üretimden önce PET cipsleri 120°C sıcaklıkta 48 saat vakum altında, nanokiller de 80°C sıcaklıkta 6 saat vakum altında bekletilmişlerdir. Nanokil olarak Zhejian Fenghong Clay Corp. Ltd. tarafından üretilen ticari ismi Nanolin DK₂ olan kil kullanılmıştır. Nanokompozitlerdeki kil miktarı sırasıyla %1, %3 ve %5'tir. XRD analizinde kil miktarı %1'i geçince kile ait pik keskinleşmektedir. %3 ve %5 kil miktarını içeren PET nanokompozitleri arasında XRD pik şiddeti bakımından çok az fark vardır. TEM analizinde ise kil miktarı %1 geçmediğinde PET zincirleri kil tabakaların arasına girerek kolayca homojen dispersiyon sağlayabildiği bulunmuştur. Kil miktarı %3 olduğunda ise PET zincirleri tabakaların arasına girmekte fakat disperse etmemektedir. Aynı zamanda tabakalar arası boşluk da %1'lik nanokompozitlere göre daha düşüktür.

Cho ve ark. (2008) aminodekanoik asit (ADA) ile modifiye kil kullanarak hem in situ hem de eriyikten üretim yöntemlerini PTT-kil nanokompozitini üreterek kıyaslamışlardır. ADA ile modifiye edilen nanokil ucunda COOH gibi fonksiyonel grup bulundurmaktadır. Bu grup aynı zamanda PTT sentezinde kullanılan dimetiltereftalat (DMT) ve propandiol ile reaksiyona girebilmekte ve kil tabakaları arasında kopoliesteramid oluşturmaktadır. Nitekim kil oranı %5 olduğunda bile in situ polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PTT nanokompozitler eksfoliye yapı göstermektedir. Fakat eriyikten üretim yönteminde ise kil miktarı %1'i geçtiğinde XRD analizinde kile ait pik belirginleşmeye başlamaktadır. Eriyikten üretim yönteminde

uygulanan kesme kuvveti iyi dispersiyon ve zincirleri kil tabakaları arasına difuziyonu için yeterli değildir. Bu konuda in situ polimerizasyon yöntemi çok daha avantajlıdır.

Mu ve ark. (2009) PBT-kil nanokompozitlerini ÇBE kullanarak üretmişlerdir. Vida hızı 80 rpm, kil miktarları ise sırasıyla %1, %3, %5, %7 ve %10'dur. PBT ve iki farklı kil 12 saat boyunca 90°C'de vakumlu kurutucuda 12 saat boyunca kurutulmuştur. Nanokil olarak Beijing Nano P&R Co.'nin ürettiği HDTMA ile modifiye edilen ve modifiye edilmeyen kil kullanılmıştır. XRD analizinde HDTMA killeri ile üretilen nanokompozitlerde d_{001} piki 1,92 nm'den 3,42 nm'ye çıkmıştır. Modifiye edilmeyen kilden üretilen nanokompozitlerde ise d_{001} hiç değişmemiştir. TEM analizinde ise HDTMA killerden üretilen nanokompozitlerde kil tabakaların PBT matrisinde homojen dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Modifiye edilmeyen killerden üretilen PBT nanokompozitlerde mikron seviyesinde kil aglomerasyonları bulunmaktadır.

Nanokillerin kısa süre içerisinde poliester eriyiği içerisinde iyi disperse olması için matris ve modifikasyon maddesi arasındaki uyumluluk önemlidir. Ticari nanokillerde kullanılan modifikasyon maddeler poliester ile yeterince uyumlu değildir. Bu bakımdan tekrar modifiye edilerek de kullanılabilirler. Tameshrou ve ark. (2010) iki hidroksi grubu içeren kuaterner amin ile modifiye edilmiş ve ticari adı Cloisite 30B olan nanokili adipoyl klorür (APC) ve tereftaloyl klorür (TPC) monomerleri tekrar modifiye ederek PET kil nanokompozitlerini aynı yönde dönen Brabender ÇBE'de üretmişlerdir. Cloisite 30B'deki OH gruplar APC ve TPC monomerlerinde asidik klorür grupları ile esterefikasyon reaksiyonuna girmektedir. Bu şekilde tekrar modifiye edilen nanokiller PET matrisi ile çok daha uyumlu olduğu görülmüştür. %1 ve %2 Cloisite 30B içeren PET nanokompzitleerde XRD analizinde kile ait pik görülmektedir. Fakat APC ve TPC ile tekrar modifiye edilen nanokiller ile üretilen PET nanokompozitlerinde ise XRD analizinde kile ait herhangi pik görülmemektedir. TEM analizinde de tekrar modifiye edilen nanokillerden üretilen PET nanokompozitleri daha iyi dispersiyon gösterdiği görülmüştür.

Habibi ve ark. (2009) %3 ve %5 kil içeren PET nanokompozitlerini Brabender ÇBE kullanılarak üretmişlerdir. PET olarak lif için üretilen ve IV'si 0,64 dL/g olan polimer

kullanılmıştır. Ekstruderin vida hızı 250 rpm'dir, nanokil olarak ise Zhejiang Fenghong Clay Corp.'un ürettiği ve ticari ismi Nanolin DK2 olan kil kullanılmıştır. XRD analizinde PET zincirlerin kil tabakaları arasına girdiği ve bir miktar d_{001} pikinin daha düşük 2θ açısına kaydığı görülmektedir. Ancak pikin şiddeti çok belirgindir ve üretilen PET nanokompozitlerin interkale yapıda olduğu görülmüştür. TEM analizi de bunu doğrulamaktadır.

Bandyopadhyay ve ark. (2007) ÇBE kullanarak 30 rpm vida hızında Cloisite 20A nanokiliyle PET nanokompozitini üretmişlerdir. Nanokompozitlerdeki kil oranı sırasıyla %1,3 ve %2 olarak seçilmiştir. Her iki nanokompozitler XRD analizinde interkale yapıda olduğu görülmekte ve d_{001} piki aynı 2θ açıdadır. Sadece pik şiddeti farklıdır. %1,3 kil içeren PET nanokompozitlerde XRD pik şiddeti %2 kil içeren nanokompozitlere göre daha düşüktür. TEM analizinde her iki nanokompozit için kil tabakaların çok iyi disperse olduğu görülmektedir. Bazı yerlerde görülen aglomerasyonlar ise Cloisite 20A'da kullanılan modifikasyon maddesinin PET matrisi ile uyumlu olmadığından kaynaklanmaktadır. Fedors'a göre hesaplan PET'in çözünürlük parametresi $24,3 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$ iken Cloisite 20A için bu değer $16 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{-3/2}$. Bu uyumsuzluktan dolayı Cloisite 20A nanokilleri PET matrisi içerisinde tamamen eksfoliye olmamaktadır.

Al-Mulla ve ark. (2007) ÇBE'de 50 rpm vida dönme hızında PBT-kil nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Nanokil olarak Cloisite 10A kullanılmıştır. Ekstrüzyon öncesi nanokil ve PBT cipsleri 6 saat boyunca 120°C 'de kurutulmuştur. %2 kil içeren PBT nanokompozitlerde XRD difraksiyon açısı nanokillere göre daha düşük açılara kaymıştır. Bu da PBT zincirlerin kil tabakalarına girdiğini göstermektedir. Kile ait pik tamamen kaybolmadığından nanokompozitler interkale yapıdadır. PBT zincirlerin kil tabakaları arasına organokildeki hidroksil ve PBT'deki karboksil grupları arasındaki polar etkileşimlerden dolayı rahatlıkla tabakalar arasına girebildiği düşünülmektedir. PBT-kil nanokompozitlerinin eksfoliye olmayışının nedeni ise uygulanan kesme kuvvetinin yeterince büyük olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü sadece 50 rpm vida hızında çalışılmıştır.

Pendse (2005) aynı yönde dönen ve L/D oranı 24 olan ÇBE kullanarak PET-kil nanokompozitlerini masterbatch yöntemiyle üretmiştir. Nanokil olarak Cloisite 30B kullanılmıştır. Masterbatch'lardaki kil oranı %10'dur. Seyreltme aşamasından sonra nihai PET-kil nanokompozitlerinde kil miktarları sırasıyla %1, %2, %3 ve %5'tir. XRD ve TEM analizinde %1 ve %2 kil içeren PET nanokompozitler yüksek derece eksfoliyasyon yapı göstermektedir. %3 ve %5 kil miktarındaki PET nanokompozitler ise kısmen eksfoliyasyon yapıdadır.

Alyamaç (2004) PET-kil nanokompozitlerini aynı yönde dönen ÇBE kullanarak üretmişlerdir. Vida hızı ise 300 rpm olarak seçilmiştir. Nanokil olarak Cloisite 25A'nın kullanılmış ve kil miktarı da %1, %3 ve %5 olarak seçilmiştir. Çalışmada darbe dayanımını arttırmak için ayrıca %5 miktarda etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat (E-MA-GMA) kullanılmıştır. PET-kil nanokompozitlerinde kil miktarının artmasıyla birlikte kile ait pik şiddeti de belirgin yükseliş göstermektedir. Diğer taraftan XRD analizinde %5 E-MA-GMA katılmış olan PET nanokompozitler eksfoliyasyon yapı göstermekte ve kile ait pik görülmemektedir. Darbe dayanımını artırıcı polimer kullanılmadığında ise PET zincirler kil tabakaları arasına girmesine rağmen tabakaların eksfoliyasyonuna neden olmamaktadır. Bu sonuçlardan görüldüğü E-MA-GMA uyumlaştırıcı görevini üstlenmektedir. E-MA-GMA kullanıldığında kil miktarı %5 olduğunda bile PET nanokompozitler eksfoliyasyon yapıdadırlar.

Benzer çalışma Huang (2008) tarafından yapılmıştır. Çalışmada poli(etilen-ko-glisidil metakrilat) (PEGMA) uyumlaştırıcı aşan gibi kullanılmıştır. PEGMA %81 etilenden ve %19 glisidil metakrilattan oluşmaktadır. Çalışmada PEGMA %80 ve %20 nanokil ile L/D'si 32 ve D=40 mm olan ÇBE içerisinde 300 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra ise masterbatch %90 PBT ile karıştırılarak seyreltilmiştir. Böylece nihai nanokompozit %90 PBT/ %8 PEGMA ve %2 nanokilden oluşmaktadır. Aynı zamanda PBT/nanokil ve PBT/PEGMA karışımları da hazırlanmıştır. PBT ile nanokil karıştırıldığında nanokil d_{001} piki değişmediği görülmektedir. Yani PBT zincirleri tabakalar arasına girmediğinin göstergesidir. PBT/PEGMA/nanokil karışımında ise hiçbir pik görülmemekte ve eksfoliyasyon yapı göstermektedir. TEM analizinde de kil tabakaları mükemmel eksfoliyasyon

yapıda olduğu görülmektedir. PEGMA çalışmada rahatlıkla uyumlaştırıcı ve masterbatch taşıyıcısı olarak kullanılabilceği görülmektedir.

Kim ve ark. (2007) eksfoliye PET-kil nanokompozitlerini üretmek için termal stabilitesi yüksek olan imidazol YAM'ını sentezlemiştir. Aynı zamanda Cloisite 15A ve Cloisite 30B ticari nanokillerle nanokompozit yapıları bakımından kıyaslanmıştır. Sentezlen YAM'ın açık adı: 1-[2-(2-hidroksi-3fenoksi-propoksi)-etil]-2.3-dimetil-3H-imidazol bromür (DMIBr) olarak geçmektedir. DMIBr ile modifiye edilen killer %3 oranında 280°C'de 10 dakika boyunca PET ile karıştırılmıştır. Benzer şekilde PET/Cloisite 15A ve PET/Cloisite 30B nanokompozitleri hazırlanmıştır. Cloisite 25'nin degradasyona başlama sıcaklığı 196°C, Cloisite 30B için bu 174°C ve DMIBr ile modifiye edilen kil için bu değer 255°C'dir. 280°C'de yani PET'in üretim sıcaklığında ise Cloisite 15A ağırlığının %10'unu, Cloisite 30B de ağırlığının %10'unu DMIBr ile modifiye edilen kil ise ağırlığının sadece %1'ini kaybetmektedir. Aynı zamanda DMIBr ile modifiye edilen killer PET matrisi ile oldukça uyumlu olduğu görülmekte ve %3 kil oranında bile eksfoliye yapıdadır. Cloisite 15A çok uyumlu olmadığı görülmektedir. Cloisite 30B ise çok uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak PET'in üretim sıcaklıklarında termal degradasyon gerçekleştiği için nanokompozitler interkale yapıdadır. Buna rağmen ticari killer arasında PET matrisi ile en uyumlu kil Cloisite 30B olarak görülmektedir. Çünkü PET ile uyumlu olan iki tane OH grup bulundurmaktadır.

Patro ve ark. (2009) nanokillerin termal stabilitesini yükseltmek için fosfonyum YAM'larını kullanmışlardır. Kullanılan fosfonyum YAM'lar benziltrifenil fosfonyum klorür (BDF), dodesiltrifenil fosfonyum bromür (DDF) ve oktadesiltrifenil fosfonyum bromür (ODF). PET-kil nanokompozitleri çift burgulu mikro ekstruderde üretilmişlerdir. Üretim sıcaklığı 280°C, vida hızı 150 rpm ve üretim süresi 6 dakikadır. Başlangıçtaki PET'in IV'si 0,70 dL/g'dır ve ekstrüzyon sonrası 0,61'e düşmektedir. Ticari nanokilin eklenmesi ile birlikte IV 0,40'lara kadar düşmektedir. Fosfonyum YAM'ları ile modifiye edilen killer kullanıldığında ise IV değeri 0,50–0,58 arasındadır. En yüksek IV DDF ile modifiye edilen killere elde edilen PET nanokompozitler göstermektedir. En düşük IV ise PET/ODF-kil nanokompozitler göstermektedir. IV düşüşüne kil miktarı ve kullanılan organik modifikasyon madde miktarı da etkili olduğu

görülmektedir. Buna rağmen amonyum YAM'larına göre IV düşüşü fosfonyum YAM'larda daha azdır. XRD ve TEM analizinden ise en iyi dispersiyonu PET/ODF-kil nanokompozitleri göstermektedir.

Gurmendi ve ark. (2007) Cloisite 20A, Cloisite 15A ve Cloisite 30B kullanılarak PET nanokompozit üretiminde kullanılan YAM'ların etkisini incelemişlerdir. Nanokompozitler L/D'si 30 ve D'si 25 mm olan aynı yönde dönen ÇBE'de 260°C'de ve vida hızı 400 rpm'de üretilmişlerdir. Üretimden önce PET ve nanokiller 120°C sıcaklıkta 14 saat boyunca kurutulmuştur. PET nanokompozitlerde kil miktarı %2, %4 ve %6 olarak seçilmiştir. Nanokillerin tabakalar arası mesafenin farklı olmasına rağmen nanokompozitlerdeki mesafeleri hemen hemen aynıdır. Cloisite 20A ve 15A'da kullanılan kuaterner amin YAM'ı aynıdır. Fakat kullanılan miktarları farklıdır. Cloisite 15A'da daha yüksek YAM kullanılmıştır, dolayısıyla PET/Cloisite 15A nanokompozitlerin d_{001} değeri daha yüksek olması beklenir. Ancak hem PET/Cloisite 15 hem de PET/Cloisite 20A nanokompozitler aynı d_{001} değerine sahiptirler. Sonuçta kullanılan modifikasyon maddesinin artırılması PET-kil nanokompozit oluşumuna etki etmediği görülmüştür. Cloisite 20A ve Cloisite 30B ise aynı YAM miktarına sahiptirler. Farkları ise Cloisite 30'de iki tane polar OH grubun bulunmasıdır. Bu grup sayesinde Cloisite 30B PET ile daha iyi etkileşime girer ve PET zincirleri rahatlıkla tabakalar arasına girerek tabakaların eksfoliasyonuna neden olurlar. Benzer sonuç diğer Nylon 6, EVA gibi diğer polar matrisler için de geçerlidir.

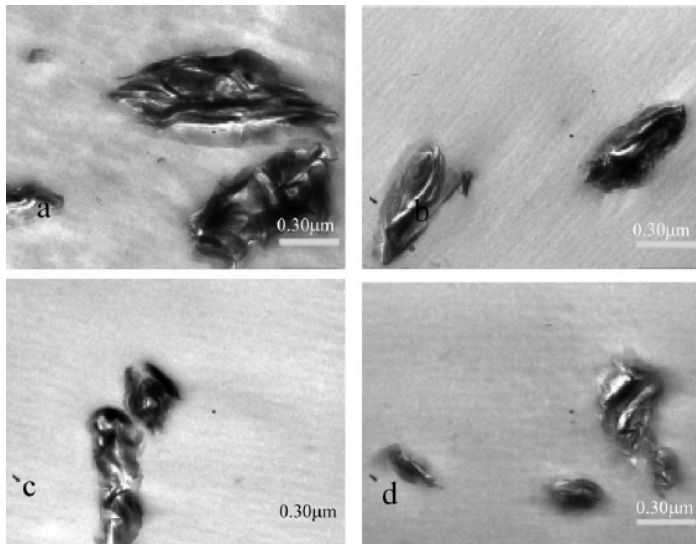
Litchfield ve ark. (2008; 2010) PET-kil nanokompozit liflerinin üretilebilirliğini göstermişlerdir. Nanokil olarak Cloisite Na⁺, Cloisite 20A ve Cloisite 30B kullanılmıştır. PET'in başlangıç IV'si 0,96 dL/g'dır ve kord ipliği üretimi için uygundur. PET ve kil karıştırılmadan önce 120°C'de 24 saat vakum kurutucuda kurutulmuşlardır. İstenen kil miktarında PET nanokompozitleri 20 rpm vida hızında L/D oranı 24 olan TBE içerisinde karıştırılmış ve cips halinde kesilmiştir. Ekstrüzyon 280°C'de gerçekleştirilmiştir. PET-kil nanokompozit cipslerin PET'e göre molekül ağırlığı daha düşük ve bu yüzden tekrar molekül ağırlığını eski seviyesine getirmek için katı faz polimerizasyonu (KFP) gerçekleştirildikten sonra lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Kil miktarının artmasıyla birlikte moleküler ağırlık daha düştüğü görülmektedir. PET-

kil nanokompozit liflerindeki kil miktarı sırasıyla %0.5, %1, %1.5 ve %3 olarak seçilmiştir. Lif çekimi düze çapı 0,508 mm ve düze bloğunda 10 düzesi bulunan çekim ünitesinden 550 m/dk hızında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise PET T_g sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta (83°C) germe işlemi gerçekleştirilmiştir. Not alınması gereken durum ise lif çekimin ve germenin iki farklı proseste yapıldığıdır. Tüm lifler %95 maksimum uzamasında gerilmişlerdir. Germe hızı ise 10 m/dk'dır. Litchfield (2008) ve Litchfield ve ark. (2010)'daki çalışmalarında PET zincirlerin Cloisite 30B nanokillerin tabakaların arasına giremediğini göstermişlerdir. Tam tersine degradasyondan dolayı tabakalar arası boşluğunun bir miktar azaldığı tespit edilmiştir. Cloisite Na^+ için degradasyon yoktur, ama buna rağmen PET zincirleri tabakalar arasına girememektedir. Aynı zamanda bu nanokillerle yapılan çalışmalarda nanopartiküllerin aglomerasyonu arttığı da bulunmuştur. Lif çekimi %3 kil miktarına kadar 550 m/dk çekim hızında rahat gerçekleşmektedir. Aynı zamanda %3'lük PET-kil nanokompozitlerin çekilebilirliğinin iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ancak kil miktarı %5'e çıkınca lif çekiminde sık sık kopuşlar gerçekleşmektedir. Çalışmada kullanılan killerin hepsi PET polimerin molekül ağırlığının azalmasına neden olmaktadır. En az azalma Cloisite Na^+ kullanıldığında olmaktadır, çünkü burada organik maddenin degradasyonu yoktur. Fakat aglomerasyon ve PET matrisi ile uyumlu olmayışı nanokompozit oluşumunu engellemektedir. Cloisite Na^+ 'yı takiben Cloisite 20A yer almaktadır. En çok azalma Cloisite 30B kullanıldığında meydana gelmektedir. Bunun nedeni ise Cloisite 30B kullanılan kuaterner amin tuzunun iki tane OH fonksiyonel grubuna sahip olmasıdır. Bu gruplar PET ile etkileşime girerek zincirlerin kısalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Litchfield ve ark. (2008; 2010) Cloisite 20A ile yapılan çalışmalarda çekilen liflerde kil miktarı %1 geçince XRD analizinde kile ait çok az belirgin bir pik görülmektedir. Aynı zamanda %1 kil miktarında kil partikülleri PET ile en iyi etkileşim durumundadır. Germe ile lif içerisinde bulunan bazı aglomerasyonlar azalmakta ve bununla birlikte d-boşluğu bir miktar azaldığı bulunmuştur. Germesi yapılan liflerin kristalinitenin azaldığı da görülmüştür.

Sanchez-Garcia ve ark. (2007) lab tipi mikser kullanarak eksfoliye yapıda %5 kil içeren PET nanokompozit filmlerini üretmeyi başarmışlardır. Nanokil olarak Nanoter 2000 kullanılmıştır. Kuru nanokillerin partikül boyutu 3 mikron olduğu belirtilmektedir.

Ancak hangi modifikasyon maddesi kullanıldığı konusunda bilgi verilmemiştir. Nanokompozitler 4 dk 260°C’de lab tipi mikserde karıştırılarak hazırlanmıştır. XRD analizinde %5 Nanoter 2000/PET nanokompozitlerinde d_{001} piki kaybolmuştur. TEM sonuçları da nanokompozitlerin eksfoliye yapıda olduğunu desteklemektedir.

Barber ve ark. (2005) killerin dispersiyonunu geliştirmek için PET yerine onun iyonomerini kullanmışlardır. İyonik grup olarak negatif yüklü sulfonat ($-SO_3^-$) grubu bulunmaktadır. Polimer üzerinde bu grup Na^+ ile birlikte dirler. Çalışmada iyonik grup miktarına göre üç farklı PET iyonomeri (PETI) kullanılmıştır. Bunlar: %1,8 mol (PETI1,8), %3,9 mol (PETI3,9) ve %5,8 mol (PETI5,8) iyonomerlerdir. Nanokil olarak Cloisite Na^+ , Cloisite 10A ve Cloisite 15A kullanılmıştır. PETI’ler ve nanokiller ekstrüzyon öncesi 12 saat 100°C’de kurutulmuştur. Nanokompozitler L/D oranı 25 olan ÇBE’de 400 rpm vida hızında üretilmiştir. Kil miktarı ise %5 olarak seçilmiştir. Sadece PET kullanıldığı zaman nanokompozitler interkale yapısında olduğu görülmektedir. PETI kullanıldığında ise nanokompozitler eksfoliye yapıdadır. İyonik miktarını incelemek için nanokompozitler modifiye olmayan Cloisite Na^+ kullanılarak üretilmiştir. PETI1,8 kullanıldığında TEM analizinde hala aglomerasyonlar görülmektedir. İyonik miktarın artmasıyla birlikte aglomerasyon büyüklükleri azalmaktadır. Şekil 2.29’da Cloisite Na^+ kullanılarak PET ve PETI kil nanokompozitleri gösterilmektedir.



Şekil 2.29. Cloisite Na^+ ile üretilen PET ve PETI nanokompozitlerin TEM resimleri: a)PET, b) PETI1.8, c) PETI3.9 ve d) PETI5.8 (Barber ve ark., 2005).

Vidotti ve ark. (2007) PET iyonomerlerini uyumlaştırıcı olarak PET-kil nanokompozit eldesinde kullanmışlardır. Çalışmada toz halindeki PET kullanılmıştır. PETI olarak ise ticari adı Gerol PS50 olan iyonomer kullanılmıştır. Nanokil olarak Cloisite 20A seçilmiştir. Nanokompozitler L/D oranı 36 ve D'si 25 mm olan aynı yönde dönen ÇBE'de üretilmiştir. Vida hızı olarak 100 rpm seçilmiştir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %1, %3 ve %5'tir. PETI/nanokil oranı ise 0/1, 1/1 ve 3/1 alınmıştır. Tüm karışımlar için bileşenler önce mekanik olarak karıştırıldıktan sonra ekstrudere beslenmiştir. Tüm bileşenler ekstrudere beslenmeden önce PET 100°C'de ve PETI 60°C'de 24 saat kurutulmuşlardır. PETI eklenmesi ile birlikte nanokompozitlerde d_{001} pikinin pozisyonu çok az değişmektedir. Aynı zamanda pikin şiddeti de azalmaktadır. Bu da PETI uyumlaştırıcı olarak kullanılması aynı zamanda bir miktar eksfoliasyonun arttırdığının göstergesidir. Kil miktarının artmasıyla birlikte d_{001} pikinin şiddeti tüm nanokompozitler için artmaktadır. %1 kil içeren nanokompozitler neredeyse tamamen eksfoliye yapı göstermektedir. Ancak %3 ve %5 kil miktarlarında kile ait pik çok belirgin ve nanokompozitler daha çok interkale yapıdadırlar. Nanokompozitlerde PETI/kil oranının artması d_{001} pikinin sola kaymasına ve pik şiddetinin azalmasına neden olduğu görülmüştür.

Ammala ve ark. (2008) PET iyonomerleri dispersiyon ajanı, uyumlaştırıcı ve ikinci bir modifikasyon maddesi olarak kullanmışlardır. PET iyonomerlerindeki negatif sulfonat gruplar pozitif kil tabakasının kenarı ile etkileşime girerek PET zincirlerin rahatlıkla girebilmesini sağlamak ve eksfoliasyonu geliştirmektedir. Çalışmada nanokil olarak Cloisite 10A, Somasif MEE ve modifiye edilmemiş Somasif ME100 kullanılmıştır. İyonomer olarak ticari ismi AQ55S olan PET iyonomeri kullanılmıştır. Sulfonat grupları sayesinde düşük molekül yoğunluktaki PET iyonomerleri suda çözünmektedir. %20 miktarda PETI suda çözünerek %6'lık kil süspansiyonuna eklenmiştir. Yani 45 g AQ55S 50 g nanokil süspansiyonuna eklenerek yüksek hızda Ultraurax mikserinde karıştırılmıştır. Daha sonra oluşan nanokil/AQ55S süspansiyonu 48 g PET üzerine dökülmüştür. Isı verilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Kaplanmış PET daha sonra 12 saat 110°C'de kurutulmuştur. Nanokompozitlerin üretimi mikro ekstruderde 5 dakika 200 rpm hızında gerçekleştirilmiştir. Organik modifikasyon maddesinin degradasyonu sonucu Cloisite 10A ve Somasif MEE nanokompozitleri sarı renge çıkmışlardır.

Somasif ME100 ile üretilen nanokompozitler ise renk değişimi yoktu ve gayet saydamdır. PETI kullanılması XRD analizinde nanokillerin d_{001} pikinin daha düşük difraksiyon açlarına kaydığı görölmektedir. PETI kullanılmadığında nanokompozitler interkale yapı göstermektedirler. PETI'nin kullanılması ile nanokompozitle eksfoliye yapıdadır. Özellikle modifikasyon maddesi içermeyen Somasif ME100 için bile PETI kullanılmasıyla birlikte eksfoliye yapıda PET nanokompozitler üretilmiştir. Dolayısıyla PETI modifikasyon maddesi, uyumlaştırıcı ve dispersant görevlerini üstlenebilmektedirler.

Chisholm ve ark. (2002) PBT iyonomerlerinde ekfoliasyon için iyonomer miktarı araştırmışlardır. Çalışmada PBT iyonomerlerindeki sodyum sulfonat ($-SO_3Na$) miktarı %1-%5 mol arasında değiştirilmiştir. PBT iyonomer/kil nanokompozitleri ÇBE'de 400 rpm vida hızında üretilmiştir. Karışım kurutulmadan hazırlanmıştır. %1 mol sulfonat grupların bulunması nanokillerin PBT iyonomer matrisinde ekfoliasyonu için yeterli olduğu görölmüştür. Modifiye edilmemiş kil kullanıldığında ise tek başına iyonomerin tabakaların dispersiyonu için yeterli olmadığı da görölmektedir. Dolayısıyla iyonomerler modifiye edilmiş killerin dispersiyonu için uygun olduğu görölmektedir. Sulfonat grupları sadece kilin kenarındaki pozitif gruplarıyla etkileşime girmektedir. Böylece kil tabakaların arasına polimer zincirlerinin girmesini sağlamaktadır. Modifiye edilmemiş kilde ise sadece kenarları ile etkileşimi yetmemektedir. Modifiye edilmemiş kilin polimer matrisi ile uyumsuzluğu polimer zincirleri girmesine daha fazla müsaade etmemektedir.

Trexler ve ark. (2002) US 6,359,052 B1 patentinde PET iyonomerleri modifikasyon maddesi olarak kullanmışlardır. AQ55 PET iyonomerleri suda çözünme özelliklerine sahiptir bu yüzden tıpkı PEG veya PVP gibi suda çözünen polimerler gibi kilin modifikasyonunda kullanılabilirler. PET iyonomerleri PEG veya PVP polimerlerine göre PET ile uyumluluğu daha iyidir. Modifiye kil kullanıldığında iyonomerin etkisi daha da iyi ve eksfoliye nanokompozitler üretilmektedir. Aynı zamanda PET polimeri hem kil/iyonomer süspansiyonuyla bir kaplama yapıldıktan sonra ekstrüzyona beslenmiştir. Dolayısıyla kaplamanın da bir etkisi olduğu görölmektedir.

Frounchi ve Dourbash (2009) Cloisite 15A ve Nanolin DK2 nanokillerini kullanarak PET nanokompozit üretimini üreterek killerin dispersiyon özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozitler L/D'si 40 ve D=25 mm aynı yönde dönen ÇBE kullanarak üretilmiştir. Vida hızı olarak 300 rpm ve 600 rpm seçilmiştir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %1-%4 arasındadır. %1 Cloisite 15A/PET nanokompozitlerinde XRD analizinde d_{001} piki kaybolmakta ve dolayısıyla nanokompozitler eksfoliyeye yapıdadır. Kil miktarı %1'i geçince kil partikülleri aglomere olmaya başlamaktadır ve nanokompozitler kısmen eksfoliyeye yapıdadır. Nanolin DK2/PET nanokompozitleri incelendiğinde ise kil miktarı %1-%3 arasında XRD analizinde d_{001} piki görülmemiştir. Dolayısıyla Nanolin DK2/PET nanokompozitleri eksfoliyeye yapıdadırlar. Vida hızının etkisi incelendiğinde hem 300 rpm hem de 600 rpm'de üretilen nanokompozitler aynıdır. Çalışmada ayrıca yüksek hızlar PET polimerin degradasyonuna neden olduğu belirtilmiştir. TEM analizinde

Nanolin DK2 ile bir diğer çalışma Hamzehlou ve Katbab (2007) tarafından PET ve rPET nanokompozit şişe üretilmişlerdir. Nanolin DK2 tıpkı Cloisite 30B'de kullanılan PET ile uyumlu modifikasyon maddesi kullanılmaktadır. KDK değeri ise 120 meq/100 g'dır. PET IV'si 0,81 dL/g ve rPET IV'si 0,76 dL/g'dır. Nanokompozitler ÇBE'de üretilmişlerdir. Ekstruder parametreleri ise şöyledir: L/D'si 40, vida hızı 100 rpm ve eriyik sıcaklığı 250°C'dir. XRD analizinde %1 kil içeren numunelerde çok az belirgin d_{001} piki vardır. Kil miktarı %3 ve %5 olduğunda ise pik yeri değişmezken pik şiddeti artmaktadır. TEM analizinde tabakalar arası mesafenin yaklaşık 4 nm olduğu görülmektedir. PET ile yapılan çalışmada kil ilavesi önemli IV düşüşünü getirdiği görülmektedir. Ancak diğer çalışmalara nazaran PET IV'si fazla düşmediği hatta %1 kil içeren numunelerde IV PET'ten daha fazla olduğu görülmektedir. Ekstrüzyon sonrası PET'in IV'si 0,792 dL/g iken %1 Nanolin DK2/PET için IV değeri 0,80 dL/g'dır. Kil miktarı artınca bir IV bir miktar daha inmektedir. Fakat IV inişi diğer çalışmalardaki gibi belirgin değildir. Ekstrüzyon sonrası rPET için IV 0,76 dL/g'dan 0,618 dL/g'a inmektedir. Nanolin DK2/rPET için ise IV değeri daha yüksek olduğu görülmektedir. Ghasemi ve ark. (2011a) üç farklı nanokil kullanarak ÇBE'de nanokompozit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Nanokiller ticari kuvaterner amin ile modifiye edilen ticari Cloisite 30B, termal stabilitesi biraz daha yüksek olan setilpiridinyum ve termal

stabilitesi daha yüksek olan kuvaterner fosfonyum ve imidazolyum ile modifiye edilen killer kullanılmıştır. TGA analizinde %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklara göre en yüksek termal stabiliteyi fosfonyum YAM'lar ile modifiye edilen nanokiller göstermektedir. PET-kil nanokompozitler aynı yönde dönen ÇBE kullanılarak elde edilmişlerdir. ÇBE'de L/D oranı 40 ve D=18mm'dir. Nanokil miktarı Cloisite 30B ve fosfonyum nanokiller için %2'dir. İmidazolyum ve setilpiridinyum için ise az miktarda bulunduğundan dolayı nanokil miktarı %1,25'tir. PET ve nanokillerin ÇBE'e homojen beslemeyi sağlamak ve homojen karışımı elde etmek için PET cipsleri öğütülerek nanokil ile kuru halde karıştırılmışlardır. Tabakalar arası boşluğu en çok Cloisite 30B nanokillerde görünmektedir. Bunun ana nedeni de Cloisite 30B'de hidroksil grupların bulunmasıdır. Ancak bu hidroksil grupları PET polimerin termal degradasyona olmaktadır. Çünkü Cloisite 30B termal degradasyona başlama sıcaklığı 30°C PET üretim sıcaklığından daha düşüktür. Setilpiridinyum ve imidazolyum nanokiller de iyi dispersiyon göstermektedir. En kötü dispersiyonu ise fosfonyum nanokiller göstermektedir.

Ghasemi ve ark. (2011b) bir diğer çalışmada benzer şekilde PET/Cloisite 30B nanokompozitlerini üreterek detaylı olarak TEM analizini ve dispersiyonunu incelemişlerdir. Nanokompozitler öğütülmüş PET ile kil karıştırılarak L/D'si 40 ve D=30mm olan ekstruderde üretilmişlerdir. Üretilen nanokompozitlerden daha sonra filmler üretilmişlerdir. Nanokil miktarı maksimum %3 kadar çıkmıştır. TEM analizinde eksfoliye nanokompozitler üretildiği görülmektedir. Yani Cloisite 30B killerin PET matrisi ile çok uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda kil tabakaların germe yönünde oryante olduğu görülmüştür.

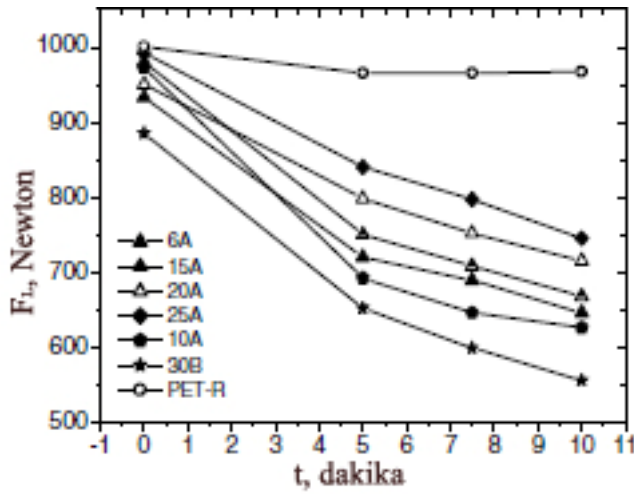
Bir diğer çalışmada Ghasemi ve ark. (2011c) Cloisite 30B ile PET nanokompozit özelliklerine ve dispersiyonuna etki eden proses şartlarını incelemişlerdir. Nanokil miktarı %3 olara alınmıştır. Nanokompozitler L/D'si 42 olan ve D'si 34 mm olan ÇBE'de üretilerek film haline getirilmişlerdir. İki farklı geometriye sahip vidalar kullanılmıştır. Ekstrüzyon farklı vida dönme hızlarında ve besleme hızlarında gerçekleştirilmiştir. Besleme hızı 3 kg/saat olduğunda d_{001} pik şiddeti düşüktür. Diğer taraftan pik pozisyonu değişmemekte ve vida hızına ve geometrisinden bağımsız olduğu

görülmektedir. Bunun yanında şunu söylemek de mümkün düşük besleme hızında ve yüksek vida hızlarında polimerin kalma süresi yüksek olduğundan dispersiyon derecesi de daha iyidir. XRD analizinde aynı zamanda d_{002} ikinci pik görülmekte ve bu pikin organik maddenin degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Çünkü üretim sıcaklığı kullanılan organik maddenin degradasyonundan çok daha yüksektir.

Costache ve ark. (2006) termal stabilitesi yüksek nanokiller ile PET nanokompoziti üretmişlerdir. YAM olarak heksadesilkuinolinium bromür (HDK) ve lauril akrilatbenzil trietilamonyum klorür (LABTA) kullanmışlardır. Nanokompozitler Brabender karıştırıcıda 280°C 'de 7 dakika ve 60 rpm hızda hazırlanmışlardır. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %3 olarak alınmıştır. HDK-nanokillerle üretilen nanokompozitlerde XRD analizinde d_{001} piki 3,15 nm'ye kadar genişlemektedir. Ancak genel olarak kısmen interkale kısmen de eksfoliyasyon yapı göstermektedir. Bazı bölgelerde ise HDK-nanokillerin PET matrisi ile uyumsuz olduğu da görülmüştür. LABTA-nanokiller kullanıldığında ise XRD analizinde kile ait belirgin bir yoktur. Buradaki lauril akrilatbenzil oligomeri PET matrisi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu oligomerler bir uyumlaştırıcı gibi görev yaptığı da görülmüştür.

Kracalik ve ark. (2007a) Sothorn Clay'in ürettiği Cloisite markası altındaki nanokilleri kullanarak geri dönüşümlü PET (rPET) nanokompozitlerini üreterek karakterizasyonu yapmışlardır. Nanokiller olarak Cloisite 6A, 15A, 20A, 10A, 25A ve 30B kullanmışlardır. Bunlardan 6A, 15A ve 20A 2M2HT kuaterner amin ile modifiye edilmiş nanokillerdir. Sadece konsantrasyonları farklıdır. Kullanılan kuaterner amin konsantrasyonuna göre $6A > 15A > 20A$ şeklinde sıralanmaktadır. Cloisite 10A alkil(benzil), 25A alkil(2-etilheksil) ve 30B alkilbis(2-hidroksietil)metil grubu içermektedir. PET cipsleri ekstrüzyon öncesi 110°C 'de 12 saat ve nanokiller de 80°C 'de kurutulmuşlardır. Nanokompozitler aynı yönde dönen mikro ÇBE'de 255°C 'de 200 rpm vida hızında üretilmişlerdir. Nanokil miktarı ise %5 olarak seçilmiştir. Cloisite 6A, 15A ve 20A polaritesi düşük olan nanokillerdir. Dolayısıyla PET matrisi ile uyumlu değildir. Nitekim XRD analizinde kile ait belirgin pik görünmektedir. Cloisite 10A, 25A ve 30B polaritesi daha yüksek olan nanokillerdir. Buna rağmen Cloisite 25A ile üretilen nanokompozitler kile ait belirgin pik görünmekte ve XRD difraktogramı tıpkı

6A, 15A ve 20A nanokillerde olduğu gibidir. Bunun ana nedeni ise kullanılan modifikasyon maddesinde sadece alkil grubunun bulunmasıdır. Benzil grubu içeren Cloisite 10A ve iki hidroksil grubu içeren 30B nanokilleri ise PET matrisi ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. XRD analizinde kile ait pik şiddeti oldukça düşüktür. TEM analizine göre ise eksfoliye yapı görünmektedir. Ancak tüm nanokillerin PET zincirinin degradasyona uğrattığı görülmüştür. Bunu özellikle ekstrüzyon sırasında zamana bağlı eriyik kuvvetinin (F_L) azalması ile belirlenmiştir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. PET-kil nanokompozitlerin ekstrüzyon sırasında zamana bağlı eriyik kuvvetinin değişmesi (Kracalik ve ark., 2007a).

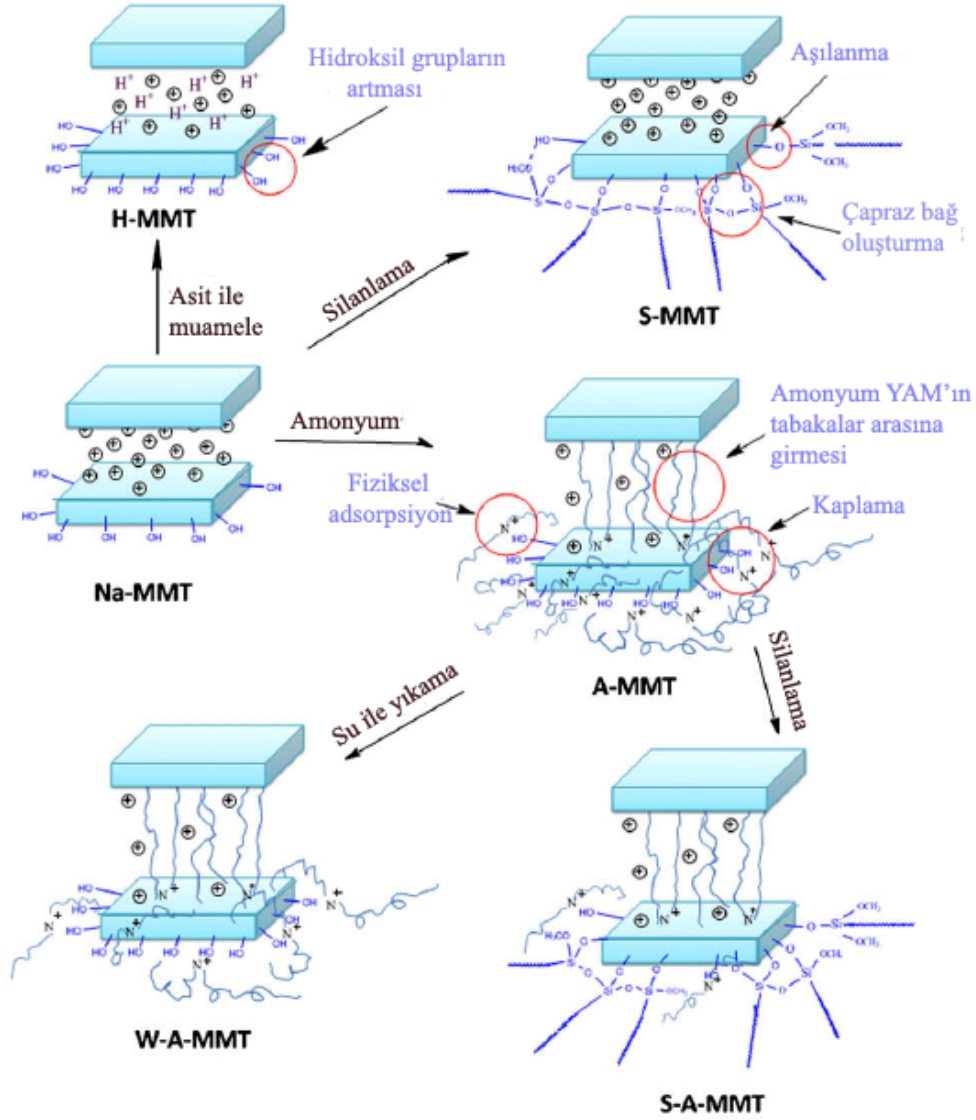
Bir diğer çalışmada Kracalik ve ark. (2007b) ticari nanokillerin organo silan bileşiklerin aşılması ile ekstrüzyon sırasında yük gücünü arttırdığını göstermişlerdir. Çalışmada Cloisite 25A, 10A ve 30B ticari nanokilleri kullanılmıştır. Organo silan olarak ise [3-(glisidiloksi)propil]trimetoksisilan, hegzadesiltrimetoksisilan ve (3-Aminopropil) trimetoksisilan kullanılmıştır. Geri dönüşümlü rPET IV'si 0,73 dL/g'dır. nanokompozitler Krasilic ve ark. (2007a) çalışmasında olduğu gibi hazırlanmışlardır. Silanlama işlemi metanol/su karışımında gerçekleştirilmiştir. Cloisite 25A için aminopropil silanın yük gücünü daha azalttığı görülmüştür. Hegzadesiltrimetoksi silan ise az da olsa eriyik kuvveti arttırmaktadır. Ancak orijinal rPET'e göre çok düşüktür. [3-(glisidiloksi)propil]trimetoksisilan ise neredeyse orijinal rPET ile aynı değerdedir. Hatta 7. dakikadan sonra daha yüksek değer çıkmaktadır. Benzer sonuçlar Cloisite 10A için de görülmektedir. Ancak Cloisite 30B için silanlama işleminin etkisiz olduğu

görülmektedir. Genel olarak [3-(glisidiloksi)propil]trimetoksisilan bileşimin diğer silan bileşiklerden daha az degradasyona uğrattığı görülmüştür. Dispersiyon açısından incelendiğinde ise [3-(glisidiloksi)propil]trimetoksisilan ile silanlanmış Cloisite 10A ve 30B killeri iyi dispersiyon özelliği göstermektedir. %5 kil miktarında bile çok az belirgin olan XRD d_{001} piki görülmektedir. En iyi sonucu ise 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan aşılanmış Cloisite 25 killeri göstermektedir.

Bizarria ve ark. (2007) geri dönüşümlü rPET ile kil nanokompozitlerini L/D'si 40 olan ÇBE'de 250 rpm vida hızında ve 285°C eriyik sıcaklığında kili direkt olarak matrise katarak üretmişlerdir. Nanokil olarak Dellite 67G kullanmışlardır. Nanokil miktarı da %1, %3 ve %5 olarak alınmıştır. Ekstrüzyon öncesi rPET 130°C'de 6 saat, nanokil de 120°C'de 16 saat kurutulmuştur. Matrisin başlangıç viskozitesi de 0,69 dL/g'dır. Nanokil katılmadan ekstrüzyon edilen rPET IV değeri %50 kadar azalmaktadır. Irganoc B561 gibi ticari antioksidant da bu degradasyonu önleyemediği görülmüştür. XRD analizinde rPET-kil nanokompozitlerde ve nanokilin tabakalar arası boşluğu 3,4 nm'ye kadar genişlemektedir. Yani fazla değişmediği gibi görülmektedir. Sadece pik şiddetinde değişim görülmektedir. %1 kil içeren rPET nanokompozitler için d_{001} pik şiddeti düşük iken kil miktarının %3 ve %5'e çıkması ile pik şiddeti artmaktadır. %3 kil içeren rPET nanokompozitlerde d_{001} pik şiddeti nanokilden daha düşüktür, fakat %5 kil içeren rPET nanokompozitlerde ise nanokilden daha yüksektir. TEM analizinde ise rPET zincirlerin tabakalar arasına girdiği ve tabakaların eksfoliye ettiği görülmektedir.

PET-kil nanokompozitlerin ekstrüzyonu sırasında çeşitli modifiye edilen killerin degradasyon mekanizmasına yönelik önemli çalışma Xu ve ark. (2009) tarafından yapılmıştır. Farklı hidroksil ve adsorbe amin miktarlara sahip nanokiller üretilerek degradasyon mekanizması gözlemlenmiştir. Genel olarak PET-kil nanokompozitlerinde kil eksfoliasyonu arttıkça polimer degradasyonu artmaktadır. Bunun için molekül ağırlığı arttırmak için PET için yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcı olan piromellitik dianhidrid (PMDA) kullanılarak denenmiştir. Hidroksil gruplarının PET matrisinin degradasyon etkisini incelemek için 5 tane farklı nanokil hazırlanmıştır. Amonyum bis(asiloksietil)hidroksietil metilamonyum metosülfat ile modifiye edilen montmorillonite (A-MMT), 3-glisidoksipropiltrimetoksi silan ile modifiye edilen

montmorillonit (S-MMT), A-MMT etanol içerisinde yıkanarak W-A-MMT, A-MMT üzerine 3-glisidoksipropiltrimetoksi silan aşılansak S-A-MMT ve hidroklorik asit ile aktive edilmiş H-MMT üretilmişlerdir. Modifikasyon detayları Şekil 2.31’de verilmektedir.



Şekil 2.31. Farklı hidroksil miktara sahip nanokillerin üretimi (Xu ve ark., 2009).

PET ve nanokiller 100°C’de vakum altında 10 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminde nem miktarının 40 ppm kadar kontrol edilebilmektedir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %5 olarak alınmıştır. Hidroksil grupların varlığı FTIR tarafından analiz edilmiştir. Asit muamelesi OH gruplarını arttırmaktadır. Silan grupların aşılansak ise OH grupları azaltmaktadır. Çünkü silan bileşiği tabaka kenarındaki OH grupları ile

reaksiyona girmektedir. Brosted asit grupları büyükten küçüğe göre H-MMT>>Na-MMT>S-MMT olarak sıralanmaktadır. Silan aşılansmış S-MMT PET/S-MMT sisteminde maksimum viskozite değerine ulaşmaktadır. Bunun en büyük nedeni ise 265°C’de termal stabilitesinin iyi olduğundan kaynaklanmaktadır. Diğer neden ise kenarda bulunan OH grupların azlığıdır. Çünkü bu gruplar Bronsted asit gibi davranarak PET zincirin degradasyonuna neden olmaktadır. Amin ile modifiye edilen killerin termal stabilitesi iyi değildir. Bu yüzden tabaka kenarlarına fiziksel olarak adsorbe olan alkil amin zincirleri Hofmann eliminasyon degradasyon mekanizmasına göre degrade olurlar. Alkil amin YAM’ların degradasyonu sonucu çıkan ürünler polimer ile istenmeyen reaksiyona girerek polimer degradasyonuna ve renk değişimine neden olmaktadır. Tabaka dışında bulunan alkil amin YAM’ları 235°C’de degradasyona uğrarlar, tabakalar arasındaki alkil amin zincirleri daha yüksek sıcaklıklarda (300°C) degradasyona uğrarlar. Birinci degradasyon sıcaklığı PET üretim sıcaklığından daha düşük olduğundan degradasyon sonucu açığa çıkan ürünler PET polimerin degradasyonuna neden olmaktadır. PET polimerin degradasyonuna kilde bulunan OH grupları neden olduğu kesindir. Aynı zamanda degradasyon kil eksfoliasyonu artınca da polimer degradasyonun arttığı tespit edilmiştir. Eksfoliasyon artınca polimer zincirleri kil yüzeyindeki alkil amin ile etkileşime girer ve bununla birlikte yüzeydeki alkil amin grubu degradasyona uğramaya başlar ve bu durum polimer zincirine de yansır. Bu durum Yoon ve ark. (2003) polikarbonat-kil nanokompozitleri, Fornes ve ark. (2003) Nylon 6-kil nanokompozitleri için de geçerli olduğunu göstermişlerdir. Xu ve ark. (2009) çalışmasında zincir uzatıcının (PDMA) %0,35 miktarında kullanımı PET-kil nanokompozit viskozitelerini arttırmaktadır. Fakat XRD analizinde d_{001} pikinin şiddeti ve değeri değişmemektedir. Nanokompozitler kısmen eksfoliye yapı göstermektedir. XRD analizinde d_{001} piki 3,90 nm’ye kadar çıkmakta ve pik şiddeti yüksek değildir. TEM analizinde ise en iyi sonucu S-A-MMT killeri göstermektedir. Yani hem amin hem de silan aşılansarak PET içinde nanokil dispersiyonu kolaylaşmaktadır.

Aynı grubun bir diğer çalışmasında aynı modifiye edilen killeri kullanarak silan modifikasyon işleminin önemi vurgulanmıştır. Özellikle hem asit ile muamele edilen, daha sonra alkil amin ile modifiye edilen ve en son olarak silan ile modifiye edilen nanokiller PET matrisi içerisinde eksfoliye yapı göstermektedirler. Yani asit muamelesi

kil tabaka kenarında OH grubun artmasına neden olmakta ve aynı zamanda daha fazla silan bileşiklerin bu OH grupları vasıtasıyla kil kenarına tutunacağını da göstermektedir (Wen ve ark., 2011).

Stoffer ve ark. (2009) dimetil dioktadesil amonyum (Cloisite 20A), hegzadesil tributil fosfonyum, hegzadesil piridinyum ve dioktadesil imidazolyum YAM'lar ile modifiye edilmiş nanokillerin PET üretim sırasında degradasyonunu incelemişlerdir. Ekstrüzyon öncesi PET cipsileri 130°C'de 12 saat, nanokiller de 60°C'de 12 saat kurutulmuşlardır. Nanokil miktarı ise %1,7 olarak alınmıştır. Nanokompozitler Brabender karıştırıcıda 280°C'de 50 rpm karıştırma hızında 10 dakika boyunca karıştırılmışlardır. Görsel olarak değerlendirdiğinde modifiye edilmemiş kilden (Cloisite-Na) üretilen PET kompozitleri opak ve beyaz olarak görünmektedir. Halbuki modifiye edilen killerden üretilen kompozitlerde transparan ve biraz rengi değişmiş görülmektedir. Setilpiridinyum ile üretilen nanokiller rengi biraz kararmış görülmektedir. XRD analizinde Cloisite-Na üretilen kompozit için çok az belirgin olan 1 nm' civarında pik görünmektedir. Bu tarz pikler ekfoliyeye nanokompozitlerde görünmektedir. Ancak TEM analizinde PET/Cloisite-Na için 1-2 mikron seviyesinde partiküller görülmekte ve klasik mikrokompozit oluşturduğu ortaya çıkmaktadır. Cloisite 20A ve dioktadesil imidazolyum ile modifiye edilen PET nanokompozitler XRD ve TEM analizinde en iyi dispesiyonu göstermektedir. Cloisite Na ve setilpiridinyum-kil ile üretilen PET nanokompozitler mikro dispersiyon göstermektedir. Hegzadesil tributil fosfonyum-kil için ise tam anlaşılmanmıştır. Çünkü bu nanokillerde PET zincirleri tabakalar arasına girdiği zorlaştığı görülmesine rağmen homojen dispersiyon ve ekfoliasyon özelliği gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla bu nanokiller için tabakaların soyulma mekanizması aralanma olmadan gerçekleşmektedir. Nanokillerin termal stabilitesi incelendiğinde ise hepsinin TGA analizinde argon atmosferinde %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar 290°C üzerindedir. Fakat TGA analizi sırasında açığa çıkan gaz analizi yapıldığında ise Cloisite 20A için 200–280°C arasında klormetan açığa çıkmaktadır, setilpiridinyum-kil için 250°C piridin çıkmaktadır, hegzadesiltributil fosfonyum-kili için 250°C üzerinde tributil fosfin ve/veya tributil fosfin oksit açığa çıkmaktadır. İmidazolyum YAM'ları oldukça stabil olduğu görülmektedir.

Calgano ve ark. (2007) modifiye edilmeyen Cloisite-Na gibi modifiye edilmeyen killeri kullanarak PET nanokompozitini üretmişlerdir. Cloisite-Na yanında Cloisite15A, Cloisite 30B ve Cloisite 10A kullanılmıştır. PET nanokompozitleri %2-4 nanokil miktarlarında L/D'si 25 olan ÇBE'de üretilmişlerdir. XRD analizinde Cloisite-Na ile üretilen PET nanokompozitler eksfoliyasyon yapı göstermektedirler. Cloisite 30B ve 10A için d_{001} piki daha düşük 2θ açısına kaymaktadır. Cloisite 15A için ise sadece pik şiddeti azalmaktadır. Yani büyük taktoidlerin varlığının işaretidir. TEM analizinde Cloisite 30B ve 15A için 500 nm uzunlukta ve 40 nm kalınlıkta partikülleri gözlemlemek mümkündür. PET/15A nanokompozitlerinde PET/30B ile kıyasla daha kalın partiküllere rastlamak mümkündür.

Wang ve ark. (2008) geliştirdikleri yeni teknik ile modifiye edilmeyen killere nanokompozit gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada Cloisite-Na gibi ticari modifiye edilmeyen kil kullanılmıştır. Birinci aşamada %50 PET ve %50 Cloisite-Na özel geliştirilen öğütme makinesinde 35 defa geçirilerek toz haline karıştırılmıştır. Bu şekilde ekstruder olmadan hazırlanan masterbatch istenilen miktarda seyreltilmiştir. Seyreltme aşamasında masterbatch %3,5 kil miktarına kadar seyreltilmiştir. XRD analizinde Na-MMT'in d_{001} piki 1,17 nm'dir, öğütme ile hazırlanan masterbatch için bu 1,48 nm, seyreltme aşamasından sonra ise bu pik 2.82 nm'ye kadar çıkmaktadır. Ayrıca pik şiddeti çok az belirgindir. Oysa klasik yöntemle ÇBE ile hazırlanan PET/Cloisite-Na nanokompozitinde bu pik 1,25 nm ve çok az bir artış göstermiştir. TEM analizinde de öğütme ile hazırlanan PET nanokompozitlerde kil partikül boyutu klasik yöntemle hazırlanan nanokompozitlerdeki partikül boyutuna nazaran çok düşüktür.

Li ve ark. (2004) epoksi reçinesinin dispersant olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Nanokil olarak Cloisite 30B kullanılmış ve kil miktarı %3 olarak alınmıştır. Epoksi olarak ise poly((bisphenol a-co-epichlorohydrin) glycidyl end-capped) epoksi reçinesi kullanılmıştır. PBT nanokompozitler Haake tipi lab mikserde 50 rpm hızında karıştırılarak üretilmiştir. XRD analizinde PBT/Cloisite 30B nanokompozitlerinde kile ait pik $2,44^\circ$ 2θ açısında görünmektedir. Epoksi reçinesinin katılması ile bu pik kaybolmaktadır. Yani üretilen PBT/epoksi/Cloisite 30B nanokompozitleri eksfoliyasyon yapıdadır. Çalışmada aynı zamanda PBT çarpma

dayanımını arttırmak için EVA-g-MAH kullanılmıştır. EVA-g-MAH katılması ile PBT/Cloisite 30B nanokompozitlerinde pik şiddeti azalmaktadır.

Wu ve ark. (2006) epoksi reçinenin katılması ve karıştırma şeklinin PBT nanokompozit oluşuma etki ettiğini göstermişlerdir. Epoksi reçinesi olarak diglisidil eter kullanılmıştır. Nanokil olarak ticari ismi Nanolin DK2 olan kil kullanılmıştır. Nanokompozitler %4 kil ve %8 epoksi içermekte ve Haake Rheocorder 900 lab tipi karıştırıcıda 8 dk 230°C’de karıştırılarak üretilmişlerdir. Epoksi ile nanokil ayrı karıştırıldıktan sonra PBT ile karıştırılırsa d_{001} piki 4,80 nm’ye kadar genişlemektedir. Çünkü epoksi reçinedeki OH gruplar sayesinde kil tabakalar arasına girerek daha da genişlemekte ve PBT zincirlerin girmesini sağlamaktadır. Epoksi reçinesi aynı zamanda PBT matrisi ile uyumludur. Çünkü epoksi reçineleri aynı zamanda PBT için zincir uzatıcı olarak kullanılmaktadır.

Epoksi reçinesi aynı zamanda bir modifikasyon maddesi olarak kullanılmaktadır. Lai ve Kim (2005) epoksi reçinesini nanokil için ikinci bir modifikasyon olarak kullanarak poli(etilen tereftalat-ko-etilen naftalat) (PETN) nanokompozit üretiminde kullanmışlardır. Nanokil olarak Cloisite 20A ve Cloisite 30B kullanılmıştır. Epoksi reçinesi olarak ise bisfenolun diglisidil eteri (Epon 828) kullanılmıştır. Epoksi reçinesi 1:10 aseton/su karışımında çözülerek nanokil çözeltisine eklenmiş ve 50°C’de 2 saat karıştırılmıştır. Epoksi PETN oranı ise (0,75/100) şeklindedir. Nanokompozitler ÇBE’de 50 rpm hızında üretilmişlerdir. PETN/Cloisite 20A için d_{001} piki 2,83 nm iken PETN/Cloisite 20A+epoksi için 3,4 nm’dir. PETN/Cloisite 30B için ise d_{001} piki 3,15 nm iken PETN/Cloisite 30B+epoksi nanokompoziti için bu pik 3,76 nm’dir. Ayrıca pik şiddeti çok düşüktür. Bu da epoksi reçinenin başarılı ikinci bir modifikasyon olarak kullanabileceğini göstermektedir. Bir diğer taraftan silan bileşikler gibi kullanılabilecek gibi görünmektedir. TEM analizinde ise PETN/nanokil+epoksi nanokompozitlerin partikül boyutlar epoksisiz nanokompozitlere nazaran çok daha düşüktür.

Liu ve ark. (2002) poliamid 6/kil nanokompozitlerde de epoksi reçinenin ikinci bir modifikasyon maddesi olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Epoksi reçinesi olarak bisfenolun diglisidil eteri (Araldite GY 240) kullanılmıştır. Yani Lai ve ark. (2005) kullandıkları epoksi reçinesi ile aynıdır. Hazırlama oranı olarak ise 130 g nanokil ve 20

g epoksi reçinesi olarak alınmıştır. Haake Recorder 40 mikserinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. %5 nanokil/epoksi içeren nanokompozitler eksfoliye yapıda olduğu görülmektedir. Benzer modifikasyon işlemi Liu ve Wu (2002) çalışmasında yapılmıştır.

2.5.1.3. Çözücüden Üretim Yöntemi ile Poliester-Kil Nanokompozitlerin Üretimi ve Yapısı

Poliester yapısı itibarı ile birçok çözücüde çözünmezler ve sadece çözücü karışımlarında çözünmektedirler. Ekonomik olmayan yöntem olmasına rağmen bazı araştırmacılar bu teknikle poliester nanokompozitlerini üretmişlerdir. Aht-Ong ve Benjapornthavee (2008) çalışmasında PET polimerini fenol/tetrakloreten (%50/%50) çözücüsünde çözerek %10 kil miktarlarına kadar PET nanokompozit filmlerini üretmişlerdir. Öncelikle %5, %7 ve %9 PET içeren çözücü içerisinde 110°C'de 20 dk karıştırılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Ardından isten kil miktarında modifiye olan ve modifiye olmayan kiler eklenerek 60°C'de 4 saat karıştırılarak PET/MMT çözeltisi elde edilmiştir. Ardından 80°C'de vakumlu fırında kurutularak film edilmiştir. XRD analizinde %10 modifiye kilden elde edilen nanokompozitlerde d_{001} piki görülmemektedir. Ancak modifiye edilmeyen kil için az belirgin d_{001} piki görünmektedir. Bu da bu yöntemle hazırlanan %10 kil içeren nanokompozitler bile eksfoliye yapıda olduğunun göstergesidir. Üretilen filmlerin saydamlığı da oldukça iyidir.

Bir diğer çalışma Ou ve ark. (2003) tarafından yapılmıştır. PET çözücü olarak fenol/tetrakloreten (3/1) karışımı kullanılmıştır. Nanokiller setiltrimetilamonyum klorür ile modifiye edilen killer kullanılmıştır. PET polimeri çözücü içerisinde 60°C'de 2 saat karıştırılarak çözülmüştür. Nanokompozitlerdeki kil miktarı sırasıyla %1, %5, %10 ve %15 olarak alınmıştır. XRD ve TEM analizinde %10 kil miktarına kadar olan kompozitler eksfoliye yapıdadır. %15 kil içeren nanokompozitler için ise aglomerasyonların varlığı görünmektedir. XRD'de d_{001} piki 3,59 nm'de ve az belirgindir. Yani kısmen eksfoliye yapıdadırlar.

Chung ve ark. (2008) PET-kil çözeltilisini hazırladıktan sonra metanol ekleyerek çökelti elde etmişlerdir. Bu çökelek daha sonra eriyikten üretim yöntemi ile PET nanokompozit

üretiminde kullanmışlardır. Yani bir nevi nanokili PET ile modifiye etmiş oldular. Ticari açıdan çözümlenenden üretim yönteminin geliştirilmesine en büyük engeldir. Dolayısıyla bu konudaki çalışmalar da kısıtlıdır.

2.5.2. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Özellikleri

2.5.2.1. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Mekaniksel Özellikleri

2.5.2.1.1. In Situ Yöntemiyle Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Mekaniksel Özellikleri

Poliester-kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri incelendiğinde farklı sonuçlara rastlanılmaktadır. Bazı çalışmalar nanokilin poliester polimerine katılması mukavemeti olumsuz yönde etkilediklerini görmüşlerdir. Bazı çalışmalarda ise bunun tersi görülmektedir. Büyük ihtimalle polimerin mukavemet ve diğer mekaniksel özellikleri direkt olarak nanokilin dispersiyonu ile alakalıdır.

Zhang ve ark. (2003) polimerizasyon yöntemi ile ürettikleri PET-kil nanokompozitlerin mukavemeti orijinal polimere göre %58 arttığı görülmüştür. PET matrisin mukavemeti 5,59 MPa iken PET-kil nanokompozit için bu değer 8,53 MPa'dır.

Jung ve ark. (2007) in situ yöntemi ile üretilen PET nanokompozit monofilamentlerin mukavemetin kil miktarı %1'e kadar arttığını ve daha sonra azaldığını göstermişlerdir. Katkisız filamentin mukavemeti 46 MPa iken %0,5 kil içeren PET monofilamenti için 49 MPa, %1 kil içeren PET monofilamenti için ise 56 MPa'dır. Kil miktarının %2'e yükselmesi mukavemetin 52 MPa'a kadar düştüğü görülmüştür. Kil miktarının artması ile nanokil aglomerasyonu artmakta ve bu yüzden de mukavemet düşüşü normal karşılanmaktadır. Monofilament germe ile birlikte mukavemet değeri neredeyse değişmemektedir ve dalgalı durum göstermektedir. PET için ise mukavemet 46 MPa'dan 51 MPa'a kadar çıkmaktadır. Kopma uzaması kil katılması ile birlikte düşmektedir. Ancak 16 oranında gerilmiş PET monofilamentlerin kopma uzama değerleri nanokompozit mono filamentleri ile aynıdır. Modül değerleri ise nanokompozit mono filamentlerde daha yüksektir. En yüksek modül değeri ise 3,46 GPa ile %1 kil içeren nanokompozitler göstermektedir. Benzer sonuçlar aynı grubun diğer çalışmasında da görülmüştür (Chang ve Mun, 2007). Aynı grup bir diğer

çalışmasında kil miktarını %5 kadar yükseltmiştir. Çalışmada %1 kil miktarına kadar mukavemet 72 MPa'a kadar çıkmakta ve daha sonra azalmaya başlamaktadır. %5 kil içeren nanokompozit monofilamentleri de 55 MPa mukavemete sahip ve bu da orijinal PET'e göre daha yüksektir. Modül değeri de %5 kil içeren nanokompozit liflerinde en yüksek değere sahiptir (Chang ve ark., 2005). Mun ve ark. (2006) HB-mika ile yapılan çalışmada PET nanokompozit monofilamentin mukavemeti %0,5 kil miktarına kadar artmakta ve daha sonra azalmaktadır. Yani çok düşük kil miktarında artmakta daha sonra ise azalmaktadır. Modül değeri ise daha önceki çalışmalardaki gibi kil artışıyla artmaktadır. Kopma uzamalarında ise değişiklik yoktur. Chang ve ark. (2004a) PET nanokompozit liflerinin mukavemeti kil miktarı %3'ye kadar arttığını ve 1,5 kat normal PET monofilamente göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Modül için de benzer durum söz konusudur. Diğer çalışmalardan farkı ise kullanılan modifikasyon maddesinin etkisi olduğu görülmektedir.

Chang ve Kim (2004) PET ve PTT ile yapılan çalışmasında PTT nanokompozit monofilamenti için %4 kil miktarına kadar mukavemet ve modülün arttığını ve kopma uzama değerlerinin değişmediğini göstermişlerdir. Germe oranının artışı ile birlikte mukavemet, kopma uzaması ve modül değerleri de neredeyse değişmemektedir. PTT ile benzer sonuçlar PBT için de görülmektedir (Chang, 2008; Chang ve ark., 2003a; 2003b).

Guan ve ark. (2005) in situ olarak sentezlenen ve çekilen PET nanokompozit multifilament liflerinin mukavemeti az miktarda düşmektedir. Nanokompozit liflerinde nanokil miktarı %1,5'tur, inceliği 121 d/dtex ve 50 filamandan oluşmaktadır. Germe oranı 4,98'dir. PET gerilmiş ipliklerinin kopma mukavemeti 5,30 cN/dtex iken %1,5 nanokil içeren nanokompozit lifleri ise 5,08 cN/dtex mukavemete sahiptir. Uzama değer de buna paralel olarak da düşmektedir. PET lifleri için bu %13,7 iken nanokompozit lifleri için ise %11,1'dir. %5 uzama değerinde ise mukavemet PET için 3,04 cN/dtex iken nanokompozit lifleri için bu değer %3,15'tir. 177°C ısıl çekme değeri ise nanokompozit ipliklerinde daha düşüktür. Yazarlar aynı zamanda kil miktarının %1,5'u geçince iplik üretilebilirliği zorlaştığını belirtmektedirler.

Yao ve ark. (2008) in situ yöntemi atapulgit killeri ile yaptığı çalışmada %2 kil miktarına kadar yükseldiğini benzer şekilde modülün de yükseldiğini göstermişler. Orijinal PET'in mukavemeti 55,82 MPa iken %2 atapulgit içeren nanokompozitlerde ise 61,35 MPa'dır. PET için modül değeri 2,624 GPa, %2 atapulgit PET nanokompoziti için ise 3,803 GPa'dır. Yani modül değeri %45 kadar geliştirmiştir.

Du Pont'un geliştirdiği patentte sepiyolit killere in situ yöntemi ile ürettikleri PET nanokompozit monofilamentin mukavemeti kil ilavesi ile düşmekte ve modül yükselmektedir. PET monofilamentin mukavemeti 3,8 g/d ike %1,14 kil ilavesi ile 3,4 g/d'ye inmekte ve sonra %2,18 kil miktarında tekrar 3,7 g/d'ye kadar çıkmaktadır. Modül değeri ise 95 g/d'den kil miktarı %2,79 olduğunda 112 g/d'ye kadar çıkmaktadır. Bu tarz modülü yüksek olan monofilamentler kord ipliği yapımında kullanılabilir (Sevenich ve Williamson, 2007).

Hwang ve ark. (2008) Cloisite 10A ve modifiye edilmeyen kil ile sentezlenen PET nanokompozitlerin mukavemet artışı kil miktarı %0,5'e kadar arttığı ve daha sonra azaldığını göstermişlerdir. Cloisite 10A ile üretilen PET nanokompozitlerin mukavemet değerleri modifiye edilmeyen killere üretilen nanokompozitlere göre daha yüksektir. Bunun asıl nedeni ise modifiye edilen killerin PET matrisi ile daha uyumlu olduğudur. %5 kil içeren PET/Cloisite 10A nanokompozitlerinin mukavemet değeri orijinal PET ile aynı olduğu görülmektedir. Kopma uzama değeri ise %0,5 kil miktarına kadar arttığını ve daha sonra hızla azaldığı görülmektedir. Kopma uzamadaki azalmanın nedeni ise nanokompozitlerin sertlik artışı ve polimerin kil partikülü civarında mikro boşluklar oluşturduğundan kaynaklanmaktadır. Mikro boşluk oluşumu da direk olarak kil eksfoliasyon ve dispersiyonu ile ilgilidir.

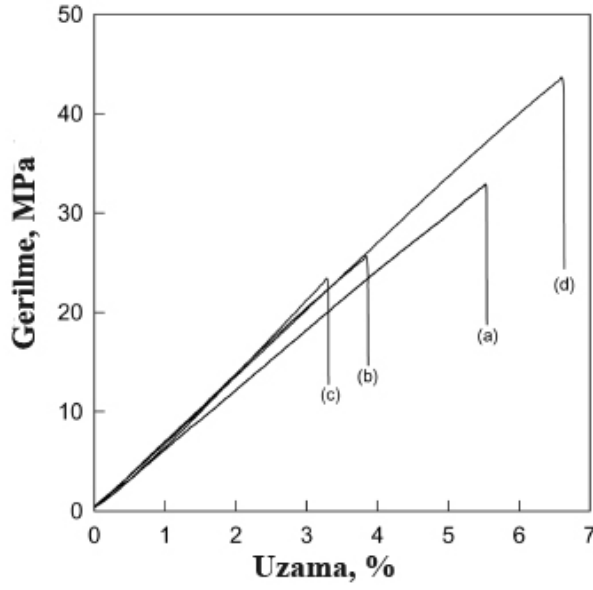
Polimer-kil nanokompozitlerin bu kadar yaygın olarak kullanılmasının en büyük nedenlerinden biri ısı deformasyon sıcaklığının (HDT) artırıcı özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu konudaki çalışmalar özellikle Nylon için yapıyor olsa da PET için de birkaç çalışmanın mevcut olduğu görülmektedir. Ke ve ark. (1999) in situ yöntemi ile sentezledikleri PET-kil nanokompozitlerinde HDT değerinin 75°C'den %0,5 kil içeren PET nanokompozitte 83°C ve %5 kil içeren nanokompozit için 115°C'ye çıkmaktadır. Mukavemet değeri ise kil ilavesi ile düşmektedir. Modül

değeri de 1400 MPa'dan %5 kil içeren nanokompozitlerde 3800 MPa'a kadar çıkmaktadır. Kullanılan kim modifikasyon maddesinin HDT değerine önemli olduğunu görülmektedir. Ke ve ark. (2001) %3 heksandiamin ile modifiye edilen organokili PET içerisine ilave edilerek sentezlenen nanokompozitlerin HDT değeri 174°C gibi yüksek değere çıkabileceğini göstermişlerdir.

Birçok çalışma incelendiğinde PET-kil nanokompozitlerin modül değeri orijinal numunelere göre daha yüksektir. Bu olay Halpin-Tsai eşitliğiyle açıklanabilmektedir. Halpin-Tsai eşitliğine göre sert partiküller polimer matrisinden daha yüksek modüle sahiptirler ve böylece nanokompozitlere de partiküllerin modülleri aktarılmaktadır (Ke ve ark., 1999).

2.5.2.1.2. Eriyikten Üretim Yöntemi ile Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Mekaniksel Özellikleri

Eriyikten üretim yöntemi ile üretilen PET-kil nanokompozitlerinde in situ yönteminden farklı olarak mukavemet azalmaktadır. Bu özellikle nanokil degradasyonu ve dispersiyonu ile ilgili olabilir. Kim ve ark. (2007) ticari Cloisite 30B ve 15A nanokilleri yanında sentezlenmiş ve termal stabilitesi yüksek olan imidazolyum YAM'ları kullanılarak üretilen nanokilleri kullanarak PET nanokompozitlerinin mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. %3 nanokil içeren PET nanokompozitlerde mukavemet kullanılan nanokile göre değişmektedir. En düşük mukavemet ve kopma uzamayı Cloisite 30B ile üretilen PET nanokompozitler göstermektedir. Cloisite 15A ile üretilen PET nanokompozitler biraz daha yüksek mukavemet ve kopma uzama değerine sahip ancak yine normal PET matrisine göre daha düşük mukavemet ve kopma uzamaları değerindedir. İmidazolyum nanokiller ile üretilen PET nanokompozitler normal PET matrisine göre daha yüksek mukavemet ve kopma uzamalarına sahip olduğu görülmektedir. PET nanokompozitlerin modül değerleri ise polimere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun iki ana nedeni vardır: 1. termal stabilitesi Cloisite 30B ve 15A'ya göre daha yüksek ve 2. imidazolyum YAM'ın PET ile olan etkileşimi daha yüksektir. Şekil 2.32'da üretilen nanokompozitlerin gerilme-uzama diyagramları verilmektedir.



Şekil 2.32. PET ve PET-kil nanokompozitlerin gerilme-uzama eğrileri; a) PET matrisi, b) PET/Cloisite 15A nanokompoziti, c) PET/Cloisite 30B nanokompoziti ve d) PET/imidazolyum-kil nanokompoziti (Kim ve ark., 2007)

Wang ve ark. (2006) Nanolin DK2 ticari kil ile yapılan çalışmada PET nanokompozitlerin kil miktarı %1'e kadar mukavemetin arttığını ve daha da artmasıyla düştüğünü göstermişlerdir. Kopma uzamaları ise kil ilavesi ile azalmaktadır. Nanokompozitlerin eğilme dayanımı kil ilavesi ile artmaktadır. Eğilme modülü ise kil miktarı %1'e kadar artarak sonra düşmektedir. Çarpma dayanımı ise kil ilavesi ile düşmektedir. %1 kil içeren PET nanokompozitlerin mukavemet artışı kil dispersiyonu ile ilgilidir. Yani %1 kil miktarında kil tabakaları eksfoliyeye yapıda ve dolayısıyla kil tabakası ve matris arasında daha fazla fiziksel ve kimyasal etkileşim oluşmaktadır. Ölçülen HDT sıcaklığı ise kil miktarının artması ile artmakta ve %5 kil içeren nanokompozitlerde 120°C'dir.

Yuan ve ark. (2004) da HDT yükselmesini göstermişlerdir. HDTMA ve PEG ile modifiye edilen killer kullanmışlardır. PEG ile modifiye killer kullanıldığında %5 kil miktarındaki PET nanokompozitlerin HDT değeri 154°C'ye kadar çıkmaktadır. HDTMA ile modifiye edilen killer kullanıldığında aynı kil miktarında HDT değeri 120°C'de kalmaktadır. Yani PEG ile modifiye killer PET matrisi ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Eğilme modülü de benzer şekilde kil ilavesi ile yükselmektedir. HDT'de olduğu gibi PET-killeri dahi yüksek eğilme modülüne sahiptir. Mukavemete

bakıldığında ise kil ilavesi ile düşmektedir. Orijinal PET matrisi 39,7 MPa'a sahip iken %5 kil ilavesi ile PET-killerde mukavemet değeri 30,4 MPa'a kadar inmekte ve HDTMA için ise bu değer 29 MPa'dır.

Gurmendi ve ark. (2007) Cloisite 20A, 15A ve 30B kullanarak eriyikten üretim yöntemi ile üretilen PET nanokompozitlerin mekaniksel özelliklerini incelemiştir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %2, %4 ve %6 olarak alınmıştır. Kil ilavesi ile birlikte PET nanokompozitlerin modülü artmakta ve %6 kil miktarındaki nanokompozitlerde orijinal PET matrisine göre %41 daha yüksek modüle sahiptir. Modül artışı kullanılan modifikasyon maddesinden bağımsız olduğu görülmektedir. Kil miktarının artması ile nanokompozitlerin yumuşaklığı azalmakta ve bu bakımdan %4 ve %6 kil miktarına sahip nanokompozitler akma gerilmesini göstermemişlerdir. %2 kil miktarına sahip Cloisite 20A ve Cloisite 15A PET nanokompozitlerde akma gerilmesi orijinal PET matrise göre daha yüksektir. Cloisite 30B nanokompozitler için ise akma gerilmesi değişmemektedir. %2 kil içeren nanokompozitler için yumuşaklık derecesi orijinal polimere göre neredeyse iki kat daha düşüktür.

Ghasemi ve ark. (2011b; 2011c) Cloisite 30B içerikli PET nanokompozit filmlerinde modülün %20 yükseldiğini göstermişlerdir. Ancak patlama ve yırtılma mukavemeti orijinal PET matrisine göre daha düşüktür. Çünkü kil ilavesi ile nanokompozitler daha kırılabilir hale geliyor.

Sanchez-Solis ve ark. (2003; 2004) sentezlenen çeşitli killerle üretilen PET nanokompozitlerin mekaniksel özelliklerini incelemiştir. Na-MMT ile üretilen nanokompozitlerde %1 kil miktarına kadar mukavemet artmaktadır. Daha sonra ise azalmaktadır. Na-MMT ilavesi ile birlikte kopma uzaması azalmaktadır. Modül değeri ise artmaktadır. Maleik anhidrid ile modifiye edilen killerde de benzer durum söz konusudur. PENTA ile modifiye edilen killer de benzer durum vardır. %1 PENTA-MMT içeren nanokompozitlerin kopma uzaması Na-MMT ve MAH-MMT gibi keskin bir düşüş yoktur. %1 (2/3 MAH + 1/3 PENTA) killerinde ise mukavemet artmakta ve paralel olarak kopma uzaması da artmaktadır. Aynı şekilde %2 (2/3 MAH + 1/3 PENTA) içeren nanokompozitler de benzer durum söz konusudur. Dodesilamin,

tetradesilami ve oktadesilamin ile modifiye edilen killerde ise en yüksek mukavemet ve kopma uzama değerini %1 dodesilamin ile modifiye edilen killerden üretilen PET nanokompozitler göstermektedir. Kil miktarının artması ile birlikte mukavemet ve kopma uzama değerleri de düşmektedir. Nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri Çizelge 2.10'da verilmektedir.

Çizelge 2.10. PET/Kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri (Sanchez-Solis ve ark., 2004)

Numune	Mukavemet, Mpa	Kopma Uzaması, %	Young Modülü, MPa
PET ekstrüziye	47	150	1091
%1 Na-MMT/PET	62	36	1379
%2 Na-MMT/PET	41	3	1443
%3 Na-MMT/PET	32	5	1614
%1 MAH-MMT/PET	43	4	1287
%2 MAH-MMT/PET	37	3	1441
%3 MAH-MMT/PET	25	2	1540
%1 PENTA-MMAT/PET	59	119	1246
%2 PENTA-MMAT/PET	32	3	1373
%2 PENTA-MMAT/PET	24	2	1586
%1 (2/3MAH+1/3 PENTA)/PET	61	259	1335
%2 (2/3MAH+1/3 PENTA)/PET	62	365	1299

Birçok araştırmacı kil ilavesi ile modül değerinin yükseldiğini söylemektedirler. Farklı sonuçlar Litchfield (2008) ve Litchfield ve ark. (2010) tarafından bulunmuştur. Cloisite-Na, 20A ve 30B ile yapılan çalışmada 800 m/dk çekilmiş PET nanokompozit liflerinin modül değeri orijinal PET lifine göre daha düşüktür. Kopma uzamaları %3 Cloisite/PET lifleri için orijinal PET lifine göre daha düşüktür. Cloisite 20A ve 30B ile çekilen nanokompozit lifler için ise orijinal PET lifine göre daha yüksektir. Çizelge 2.11'de çekilen nanokompozit liflerin mekaniksel özellikleri verilmektedir. Nanokompozitlerin sertlik değerleri ise Cloisite 20A ve 30B için orijinal PET'e göre daha yüksek ve Cloisite-Na için ise daha düşüktür. Çekilmiş PET ve nanokompozit liflerinin mekaniksel özellikleri detaylı şekilde Çizelge 2.11'de verilmektedir.

Çizelge 2.11. PET ve nanokompozit çekilmiş liflerinin mekaniksel özellikleri (Litchfield, 2008; Litchfield ve ark., 2010)

Numune	Kil miktarı, %	Mukavemet, Mpa	Kopma Uzaması	Young Modülü, Gpa	Setlik, Mpa
PET	0	132	191	2	197
	0,5	122	284	1,48	262
PET/Cloisite	1	145	300	1,65	277
20A	1,5	132	279	1,81	235
	3	75,6	298	1,47	190
	0,5	72,9	287	1,57	269
Cloisite 30B	1	127	323	1,66	236
	3	59,4	224	1,51	170
Cloisite-Na	1	77	154	1,89	108
	3	101	51,4	1,84	150

Çekilmiş PET nanokompozit liflerinin modülü düşük olmasına rağmen 83°C’de sıcak germe işlemi ile nanokompozitlerin modülleri artmaktadır. Cloisite 20A kilerden üretilen gerilmiş PET nanokompozit liflerin mukavemeti orijinal PET’e göre daha yüksektir. %1 kil miktarına maksimum gösterdikten sonra mukavemet inmektedir. PET gerdirilmiş lifler 410 MPa mukavemete sahip iken %1 Cloisite 20A/PET lifleri ise 670 MPa mukavemete sahiptir. Kil miktarının %1,5’a çıkması ile mukavemet orijinal PET’ten daha aşağıya düşmektedir. Cloisite 30B için ise %0,5 kil miktarında nanokompozitler 327 MPa gibi düşük mukavemete sahiptir. %1 kil miktarında ise 530 MPa gibi orijinal PET’e göre daha yüksek mukavemete sahiptir. Kil miktarının artması ile mukavemette keskin bir düşüş gözlemlenmektedir. Cloisite-Na için mukavemet değeri orijinal PET lifine göre daha düşüktür. Gerilmiş nanokompozit liflerinin sertlik değeri ise düşmektedir. Kopma uzaması gerdirilmiş nanokompozit liflerinde az miktar orijinal PET lifine göre daha düşüktür. Gerilmiş PET ve nanokompozit liflerinin mekaniksel özellikleri Çizelge 2.14’te verilmektedir.

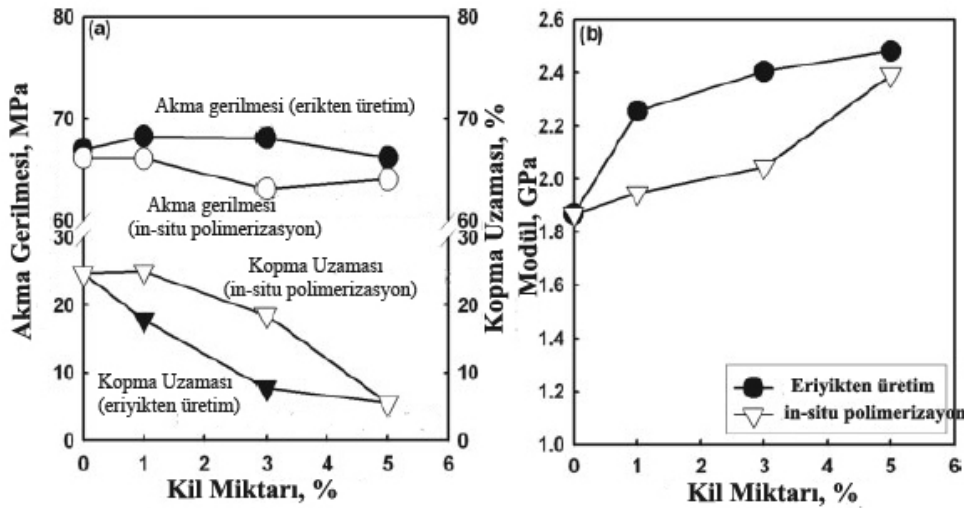
Çizelge 2.12. Gerilmiş PET ve nanokompozit liflerinin mekaniksel özellikleri (Litchfield, 2008; Litchfield ve ark., 2010)

Numune	Kil miktarı,%	Germe oranı	Mukavemet, Mpa	Kopma Uzaması	Young Modülü, Gpa	Setlik, Mpa
PET	0	2,5	410	6	9,92	36,4
	0,5	3,7	590	5,6	11,8	30,8
PET/Cloisite 20A	1	3,5	670	5,5	12,7	29,4
	1,5	3,5	539	5,1	10,8	21
	3	3,6	389	4,7	9,32	18,2
Cloisite 30B	0,5	3,7	327	4,6	11	21
	1	3,2	530	5,5	10,3	32
	3	3,4	262	4,6	8,6	25,2
Cloisite-Na	1	1,9	251	5,1	8,38	15,4
	3	2,2	302	5,5	8,54	19,6

Patro ve ark. (2009) amonyum ve fosfonyum YAM'ları ile modifiye killerden üretilen PET nanokompozitlerin mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Amonyum ile modifiye kil olarak Cloisite 30B seçilmiştir, fosfonyum benziltrifenil fosfonyum klorür (BDF), dodesiltrifenil fosfonyum bromür (DDF) ve oktadesiltrifenil fosfonyum bromür (ODF) YAM'ları ile modifiye edilmiş killer kullanılmıştır. PET-kil nanokompozitleri çift burgulu mikro ekstruderde üretilmişlerdir. Üretim sıcaklığı 280°C, vida hızı 150 rpm ve üretim süresi 6 dakikadır. Cloisite 30B'nin TGA analizinden degradasyon sıcaklığı 244°C'dir ve üretim sıcaklığının çok altındadır. %3, %5 ve %10 kil miktarlarındaki PET nanokompozitlerde mukavemet düşüşü gözlemlenmiştir. Orijinal PET matrisi 52,4 MPa iken %3 Cloisite 30/PET nanokompozitlerde 39,2 MPa'a, %5 için de bu değer aynıdır. Ancak %10 Cloisite 30B/PET nanokompozitlerde 14,9 MPa'a kadar inmektedir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi nanokompozitlerin modül değeri kil ilavesi ile düşmektedir. Kopma uzamalarda ise belirgin düşüş gözlemlenmektedir. Orijinal PET matrisi için kopma uzaması %244 iken, nanokompozitler için sadece %10'dur. Üretim sırasında Cloisite 30B degradasyonu nanokompozitlerin kırılğan olmasına neden olmaktadır. PET degradasyonu IV düşüşü ile açıklanabilmektedir. Çünkü Cloisite 30B içeren nanokompozitlerin IV'si 0,70 dL/g'dan 0,40 dL/g'a kadar inmektedir. Fosfonyum YAM'lar ile modifiye edilen killerden üretilen nanokompozitlerde mukavemet düşüşü daha az belirgindir. %9 kil içeren nanokompozitler bile mukavemet 52 MPa'dan 48 MPa'a inmektedir. Kopma uzamalarındaki düşüş ise Cloisite 30B'deki gibi olmasa da yine belirgin düşüş söz

konusudur. %3 fosfonyum kil içeren PET nanokompozitler %130 kopma uzamaları gösterirken. %6 ve %9 fosfonyum içeren nanokompozitler tıpkı Cloisite 30B'deki gibi düşük % kopma uzamaları göstermektedir.

Cho ve ark. (2008) aminodecanoik asit (ADA) ile modifiye edilen killerden hem in situ polimerizasyon hem de eriyikten üretim yöntemi ile PTT nanokompozitleri üreterek mekaniksel özellikleri kıyaslamışlardır. Kil miktarı %1 ve %5 aralığından seçilmiştir. Akma gerilmesinin in situ yöntemi ile biraz azalmakta olduğu Şekil 2.33(a)'dan rahatlıkla görülmektedir. Eriyikten üretim yöntemine göre üretilen PTT nanokompozitlerde ise akma gerilmesi Şekil 2.33(a)'dan biraz artmakta ve %5 kil içeren nanokompozitler için orijinal PTT matrisi ile neredeyse aynıdır. Kopma uzaması kil ilavesi hem in situ polimerizasyon hem de eriyikten üretim yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde azalmaktadır. Bu azalma in situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde daha azdır. Çünkü in situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde PTT ve kil ara yüzeyinde oluşan boşluk sayısı daha azdır. Nanokompozitlerin modül değerleri Şekil 2.33(b)'de gösterilmekte ve her iki yöntem ile üretilen nanokompozitlerde modül değer artmaktadır.



Şekil 2.33. PTT-kil nanokompozitlerin mekaniksel özellikleri: a) PTT ve PTT/ADA-MMT nanokompozitlerin akma gerilmesi ve kopma uzamaları; b) PTT ve PTT/ADA-MMT nanokompozitlerin modül değerleri (Cho ve ark. 2008).

Bizarria ve ark. (2007) geri dönüşümlü rPET ile yapmış olduğu çalışmada ekstrüzyon sonrası mekaniksel özellikler iyileştiğini göstermişlerdir. Ekstrüzyon öncesi rPET akma gerilmesi 63,2 MPa iken ekstrüzyon sonrası 18,7 MPa'a kadar inmektedir. Antioksidan

ilavesi ile akma gerilmesi 24,4 MPa gibi biraz daha yüksek değerdedir. %1 kil + antioksidan ile birlikte akma gerilmesi 21,8 MPa'dır ve sonra %3 kil olduğunda 35,4 MPa ve %5 kil ile birlikte 42 MPa'a kadar çıkmaktadır. Ekstrüzyon sonrası modül neredeyse değişmemektedir. Benzer durum antioksidan ilavesi ile de görünmektedir. kil+oksidan ilavesi ile modül 2 GPa'dan 2,5 GPa'a kadar çıkmaktadır.

Kracalik ve ark. (2007) 0,73 dL/g IV sahip rPET ile Cloisite 10A, Cloisite 30B ve Cloisite 25A ile %5 kil miktarına sahip nanokompozitler üretmişlerdir. Aynı zamanda nanokilleri ilave olarak silan bileşikleri ile modifiye ederek de nanokompozitler üretilmişlerdir. Çeşitli nanokillerle yapılan çalışmada %5 kil içeren nanokompozitlerde modül değeri orijinal rPET matrisine göre daha yüksektir. En yüksek modül Cloisite 30B ile üretilen nanokompozitler göstermektedir. Silan bileşiklerinden sadece 3-glisidilpropiltrioksi silan bileşikleri ile modifiye edilen Cloisite 25A nanokilleri iyi mekaniksel özellikler göstermektedir. Tüm nanokompozitlerin mukavemeti rPET matrisin mukavemet değerinden daha düşüktür. rPET için mukavemet 57,1 MPa iken Cloisite 30B/rPET için 42,3 MPa, Cloisite 10A/rPET için 33,7 MPa ve Cloisite 25A/rPET için 26,6 MPa'dır. Silanlanmış Cloisite 25A/rPET nanokompozitlerde mukavemet 22 MPa gibi düşük değere sahiptir. Ancak kopma uzaması açısından incelendiğinde en iyi kopma uzaması silanlanmış Cloisite 25A'dan üretilen nanokompozitler göstermektedir. rPET için kopma uzama değeri %316,5 iken nanokompozitlerde sadece %5,1-%30,6 arasındadır. Silanlanmış Cloisite 25A için kopma uzama değeri ise %244,6 gibi yüksek değer sahiptir. Bunun nedeni ise 3-glisidiloksipropiltrimetoksi silan Cloisite 25A nanokillerin rPET matrisine en iyi adezyon özelliğinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda üretim sırasında bu killer en düşük degradasyon özelliğine de sahiptirler.

Pegoretti ve ark. (2004) Cloisite-Na ve Cloisite 25A nanokilleri ile rPET nanokompozitlerin mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %1, %3 ve %5 olarak alınmıştır. Diğer çalışmalarda olduğu gibi kil ilavesi ile nanokompozitlerin modül değer yükselmektedir. Modül artışı Cloisite 25A için Cloisite Na için daha yüksektir. Akma gerilmesine bakıldığında kil ilavesi ile nanokompozitlerde sabit kalmaktadır. Bu da rPET ve nanokil ara yüzeyleri arasında iyi

bir adezyon olduğunun göstergesidir. Akma uzamaları da neredeyse değişmemektedir. Az miktarda kil ilavesi ile azalmaktadır. Mukavemete bakıldığında ise %3 kil ilavesine kadar düşmekte ve %5 kil miktarında ise yükselmekte ve orijinal rPET matrisine göre daha yüksek mukavemet değerine çıkmaktadır. Kopma uzamalara bakıldığında ise Cloisite 25A için %1'e kadar yükselmekte ve sonra ani bir düşüş söz konusudur. %5 kil miktarında nanokompozitler neredeyse kopma uzamasına sahip değildir. Cloisite-Na için ise kademeli olarak kil ilavesi ile kopma uzamaları düşmektedir. Gerilme-gerinim diyagramları incelendiğinde sadece %1 kil içeren nanokompozitler rPET matrisine eşdeğer diyagram göstermektedir.

Barber ve ark. (2005) nanokillerin PET matrisi içerisinde dispersiyonunu geliştirmek sülfonat grubu içeren PET iyonomerleri kullanmışlardır. PET iyonomerlerin mekaniksel özelliklerine etkisi ise modül açısından bakıldığında olumlu görünmektedir. %5 kil içeren nanokompozitlerde sülfonat grubun artışı ile modül değeri daha da yükselmektedir. Çalışmada mukavemet ve kopma uzamaları hakkında bahsedilmemiştir.

De Giraldi ve ark. (2008) L/D'si 40 olan ÇBE farklı vida hızlarında rPET nanokompozitlerini üreterek mekaniksel özellikleri incelemiştir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %2,5 ve %5 olarak seçilmiştir. Vida hızı olarak 150 rpm ve 250 rpm seçilmiştir. Young modülün vida dönme hızından bağımsız olduğu görülmektedir. Beklenildiği gibi kil miktarı artınca modül değeri de yükselmektedir. %5 kil içeren ve 150 rpm vida hızında üretilen nanokompozitler %30 orijinal rPET daha yüksek olduğu görülmektedir. Sertlik derecesi 150 rpm'de üretilen nanokompozitlerde 250 rpm üretilen nanokompozitlerden az miktarda yüksektir. Mukavemet değerleri ise vida hızından bağımsız olduğu görülmektedir. rPET-kil nanokompozitlerin mukavemet değeri rPET matrisi ile neredeyse aynıdır. Ancak %5 kil içeren ve 150 rpm'de üretilen nanokompozitler %40 daha düşük mukavemet değere sahiptir. Kopma uzamalarına bakıldığında ise kil miktarının artması ile birlikte azalmaktadır. Düşüş daha düşük hızda üretilen nanokompozitlerde daha belirgindir. Bunun nedeni ise düşük hızda üretilen nanokompozitler daha ekstruderde kalma süreleri daha yüksek ve nedenle rPET matrisi daha fazla degradasyona uğramakta ve buna paralel olarak da nanokompozitlerin kopma

uzamaları daha fazla azalmaktadır. Çalışmada antioksidantın kopma uzama ve mukavemete etkisi olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi kil ilavesi ile birlikte rPET matrisin plastiklik derecesi azalmaktadır. Çarpma dayanımına bakıldığında ise vida hızından ve kil miktarından etkili olduğu görülmektedir. %2,5 kil miktarına sahip rPET nanokompozitler %40 daha düşük çarpma dayanımına sahiptir. Kil miktarının %5'e çıkması ile birlikte çarpma dayanımı %2,5 kil içeren nanokompozitlerdeki gibidir. Düşük vida hızlarında üretilen nanokompozitler daha düşük çarpma dayanımına neden olmaktadır.

Yüksek vida hızlarında üretilen nanokompozitlerde bir miktar degradasyon da artmakta ve nanokompozitlerin özellikleri de olumsuz etkilenmektedir. Frounchi ve Dourbash (2009) Cloisite 15A ve Nanolin DK2 nanokillerini kullanarak 300 rpm ve 600 rpm vida hızlarında ÇBE ile nanokompozit üretimi yapmışlardır. 600 rpm hızında nanokompozitlerin modül değeri düştüğünü ve bir miktar polimerin degradasyona uğradığını belirtmişlerdir. Mekaniksel özellikler bakımından optimum vida hızının 300 rpm olduğu görülmektedir. Çalışmada aynı zamanda kil miktarının ve nanokil tipinin etkisi de araştırılmıştır. Nanokompozitlerdeki modül değeri Cloisite 15A için %1 kil miktarına kadar artmakta ve sonra %3 kil miktarında orijinal PET matrisinden daha düşük modüle sahiptir. Kil miktarı %4 olduğunda modül değeri yükselmektedir. Dispersiyon açısından Nanolin DK2 killeri daha iyi olmasına rağmen kil miktarı %2'yi geçince enjeksiyon kalıplama ile test numune üretimi zorlaştığı da bulunmuştur. Modül bakımından Nanolin DK2 ile üretilen nanokompozitler kil miktarı ile birlikte sürekli artmaktadır. Ancak modül değer Cloisite 15A/PET nanokompozitlerden daha düşüktür. Nanokompozitlerin çarpma dayanımı orijinal PET matrisine göre daha düşüktür. Nanolin DK2/PET nanokompozitlerde kil miktarı artışıyla düşmekte ve 35 J/m değerinden 15 J/m değerine inmektedir. Cloisite 15A/PET nanokompozitler için %1 kil miktarına kadar inmekte ve %2 kil miktarına kadar artmaktadır. %3 kil miktarında sabit kalmakta ve %4 kil miktarında 12 J/m'ye kadar inmektedir. Yani dalgalı bir durum sergilemektedir. Kopma uzamaları da çarpma dayanımları gibi durum sergilemektedir. Yalnız %2 ve %3 Cloisite 15A/PET nanokompozitlerdeki kopma uzamaları orijinal PET numunesinden daha yüksek kopma uzama sergilemektedirler. Çarpma dayanım ve

kopma uzanım açısından kısmen eksfoliye yapıdaki nanokompozitler daha uygun olduğu görülmüştür.

2.5.2.2. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Kristalizasyon Özellikleri

2.5.2.2.1. İn Situ Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezlenen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Kristalizasyon Özellikleri

PET-kil nanokompozitlerin kristalizasyon özellikleri ilgili ilk çalışmalardan birisi Ke ve ark. (1999) tarafından yapılmıştır. İn situ yöntemi ile sentezlenen PET-kil nanokompozitlerin izotermal olmayan dinamikleri incelendiğinde nanokompozitlerin kristalizasyon hızlarının normal PET polimerine göre 3 kat daha yüksektir. İzotermal olmayan kristalizasyon prosesi Avrami eşitliğiyle açıklanmaktadır. Eşitlik 2.2 Avrami eşitliği ve kristalizasyon hızını ifade etmektedir.

$$t_{1/2} = \left(\ln \frac{2}{k} \right)^{1/n} \quad \text{veya} \quad \frac{1}{t_{1/2}} = \left(\ln \frac{2}{k} \right)^{1/n} \quad (2.2)$$

Burada n -Avrami sayısı, k -kristalizasyon dinamiği sabiti ve $1/t_{1/2}$ kristalizasyon hızıdır. Bazen de $t_{1/2}$ zamanı sistemin %50 rölatif kristalizasyona ulaşılması gereken zaman olarak da tanımlanmaktadır. Ke ve ark. (1999) yaptığı çalışmada %5 kil ilavesi olduğunda kristalizasyon hızı 1,80 dk'dan 0,60 dk'ya inmekte, %1,5 kil içeren nanokompozitlerde de 0,72 dk'dır. Eriyik durumundan kristalizasyon sıcaklığı da kil ilavesi ile yükselmektedir. Normal PET için bu 174°C iken nanokompozitlerde bu 200°C üzerine çıkmaktadır. Aynı zamanda camsı halden kristalizasyon sıcaklığı da düşmektedir. Normal PET için 134°C iken nanokompozitlerde bu sıcaklık 122-126°C arasındadır. Fakat kristalleşme heterojen şekilde oluşmak ve dolayısı ile yapıda heterojen veya stabil olmayan lameller bulunabilir. Heterojen kristalleşmenin oluşumu ile ilgili benzer sonuçlar Wan ve ark. (2004) tarafından elde etmişlerdir. Çalışmada ayrıca k , n sabitlerinin detaylı şekilde nasıl bulunabileceği açıklanmaktadır.

Bir diğer çalışmada Ke ve ark. (2001) kristalizasyonun hızının kil miktarı %2,2'yi geçince ve %3 yaklaşınca durum değişmektedir. %3 kil miktarı içeren nanokompozitlerde heterojen veya stabil olmayan lameller bulunmaktadır. Bu bakımdan kil partikülleri bir çekirdekleşme etkisi olduğu inanılmaktadır. Nanopartiküller PET

kristallerin büyümesini sınırlamakta ve böylece nanokompozitlerde oluşan kristaller orijinal PET polimerine göre çok daha küçüktür. Kristal büyüklüklerin küçük olması nedeniyle nanokompozitler orijinal PET matrisine göre daha iyi optik özelliklerine sahip olduğu söylenebilmektedir. Fakat in situ polimerizasyon yönteminde kil miktarı %3'ün altında olmalıdır.

Hwang ve ark. (2008) Cloisite-Na ve Cloisite 10A kullanarak PET nanokompozitlerini in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezleyerek film hazırlamışlar ve kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %0,5-%2 arasındadır. İzotermal olmayan kristalizasyon deneyinde ısıtma hızının artışıyla PET, PET/Cloisite-NA ve PET/Cloisite 10A matrisleri için ekzotermik pik daha düşük sıcaklıklara inmektedir. Bu da çekirdekleşmenin arttığını göstermektedir. Kil ilavesi ile birlikte $t_{1/2}$ düşmektedir. DSC analizindeki ekzotermik pik maksimum kristalizasyon sıcaklığı göstermektedir. %2 Cloisite-Na/PET nanokompozitlerinin bu pik daha yüksek sıcaklıklardır ve daha dardır. Daha yüksek sıcaklıklardaki ekzotermik pik çekirdekleşmenin aktivasyonu için yeterli zamanın var olduğunu göstermektedir. PET/Cloisite-Na nanokompozitlerin $t_{1/2}$ değeri daha düşük. Dolayısıyla Cloisite-Na killeri Cloisite 10A killere nazaran daha iyi çekirdekleşme ajanı olarak görünmektedir. %2 PET/Cloisite 10A nanokompozitleri 2,5°C/dk soğutma hızında $t_{1/2}$ değeri %40 PET matrisinden daha kısadır.

Lee ve ark. (2009) kil ilavesi ile in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PET nanokompozitlerin $t_{1/2}$ değeri düştüğünü göstermişlerdir. DSC analizinde nanokompozitlerde az miktarda erime piki daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Bunun nedeni ise killerin çekirdekleşme ajanı gibi görev yaptığından daha düşük kristalitler oluşmakta ve bu yüzden erime sıcaklığı da düşmektedir. Aynı zamanda nanokompozitler daha yüksek kristallenme sıcaklığına ve kristaliteye sahiptir. Daha yüksek kristallenme sıcaklığına sahip olması nanokillerin çekirdekleşme ajanı gibi görev gördüğünün ispatlanmasıdır.

Guan ve ark. (2005) in situ polimerizasyon yöntemi ile %1,5 kil içeren PET-kil nanokompozitlerini üreterek lif çekimi yapmışlardır. DSC analizinde nanokompozitlerin

soğuk kristalizasyon sıcaklığının normal PET'e göre 10°C daha düşük ve bu da kil partiküllerin heterojen çekirdekleşmeye neden olduğunu belirtmişlerdir. Katkısız PET ve nanokompozit polimerinden çekilmiş lifler soğuk kristalizasyon (ekzotermik) pikini gösterirken, germe işleminin ardında bu pik kaybolmaktadır. DSC analizinden nanokompozit liflerin kristalinite derecesi %42,1 olarak hesaplanmıştır ve normal PET'ten sadece %3 kadar büyüktür.

Guan ve ark. (2008) in situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen PET-kil nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerine killerin dispersiyonu, kullanılan modifikasyon maddesinin ve kil yapısına dışarıya sızan metallere bağlı olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada modifiye edilmeyen kil (Na-MMT), heksadesil-2,3-dimethyleimidazolyum (HDMI) ve heksadesiltrifenilfosfonyum (HDTPh) ile modifiye edilen killer kullanılmıştır. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %2 olarak alınmıştır. Dispersiyon durumunun teorik olarak etkisi büyüktür. Çünkü daha küçük partiküllere sahip nanokompozitler daha fazla çekirdekleşme merkezi göstermektedirler. Na-MMT/PET nanokompozitlerin modifiye killerden üretilen nanokompozitlere nazaran daha yüksek kristalizasyon hızına sahiptir. Diğer iki modifiye killerden üretilen nanokompozitler hemen hemen aynı kristalizasyon hızına sahiptir. Aynı zamanda her iki modifiye edilen killerden sentezlenen PET nanokompozitleri aynı morfoloji ve kil dispersiyonu göstermektedir. Efektif çekirdekleşme ajanı olması için nanokiller kristallenme sıcaklıklarında bile katı formunu korumalıdır. Halbuki modifiye killer için böyle durum söz konusu değildir. Çünkü bu sıcaklıklarda modifikasyon maddesi erimiş halde ve sıvı gibi davranmaktadır. Bu durumda Na-MMT bu sıcaklıklarda katı halini korumakta ve dolayısıyla en iyi çekirdekleşme ajanı olarak görünmektedir. Nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerine etki eden bir diğer önemli faktör ise sentezleme sırasında kil yapısından çıkan metallerdir. Çünkü daha önceki çalışmalar çeşitli metallerin efektif olarak PET için çekirdekleşme ajanı olarak kullanılmaktadır. Polimerizasyon sırasında etilenglikol içerisine kilden geçebilecek metal olarak Na, Mg, Fe, Ca, Zn ve Si düşünülmekte ve ICP analizinde Na-MMT killerinde açığa çıkan metal miktarı en fazladır. Bunu HDMI ile modifiye killer ve en son olarak HTPP ile modifiye edilen killer takip etmektedir. Dolayısıyla sentezleme sırasında açığa çıkan metaller çekirdekleşme özelliğe büyük etki ettiği görünmektedir. DSC analizinden Na-

MMT/PET nanokompozitleri en düşük $t_{1/2}$ değerine sahiptir. HDTPH-kil/PET nanokompozitler normal PET ile hemen hemen aynı $t_{1/2}$ değerine sahip ve HDMI-kil/PET nanokompozitler normal PET'ten daha düşük $t_{1/2}$ değerine sahiptir. Dolayısıyla rahatlıkla şunu söyleyebiliriz: 1) kristalizasyon hızı kullanılan modifikasyon maddesine ve 2) sentezleme sırasında açığa çıkan metallere bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

Hwang ve ark. (2011) PBT ile yaptığı çalışmada in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen nanokompozitlerde Na-MMT'in kristalizasyon hızının orijinal PBT'ye göre daha yüksek olduğunu ve Cloisite 30B ticari nanokilin çok daha iyi bir çekirdeklenme ajanı olduğunu bulmuşlar. Dolayısıyla bu çalışma Guan ve ark. (2008) hipotezine ters düşmektedir. Hwang ve ark. (2011) bunu şu şekilde açıklamaktadır: Na-MMT PBT zincirleri arasına girmesine rağmen tabakalar arası boşluğun düşük olması nedeniyle sterik etki daha fazla ve bu da PBT zincirinin çekirdeklenmesine izin vermemektedir.

2.5.2.2.2. Eriyikten Üretim Yöntemi Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Kristalizasyon Özellikleri

Cho ark. (2008) aminodekanoik asit (ADA) ile modifiye edilen killerde hem in situ hem de eriyikten üretim yöntemi ile üretilen PTT nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. DSC analizinde PTT için T_g sıcaklığı 44°C civarında ve T_c da 69°C civarındadır. Eriyikten üretim yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde kil miktarı %1-%5 arasında T_g ve T_c sıcaklıkları değişmemektedir. Bu da ADA-MMT killerin PTT matrisi ile uyumlu olmadığını göstergesidir. İn situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde T_g ve T_c sıcaklıkları kil miktarının artışı ile düşmektedir. ADA molekülleri PTT zinciri ile ester grupları oluştuğu düşünülmekte ve böylece zincir hareketliliği artmaktadır. Bu da T_g düşmesine neden olmakta ve zincirlerin amorf bölgeden zincirler kolayca kristalin bölgeye düföze etmektedir. Dolayısı ile T_c sıcaklıkları da düşmektedir. DSC analizinde izotermal olmayan kristalizasyon incelendiğinde ise eriyikten kristalizasyon T_{mc} ve erime T_m sıcaklıkları kil ilavesi ile etkilendiği görülmüştür. Eriyikten üretim yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde ADA-MMT ilavesi T_{mc} sıcaklığın 14°-15°C yükselmektedir. Fakat T_m sıcaklığı etkilenmemektedir. İn situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde T_m ve T_{mc} pikleri daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Eriyikten

üretim yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde T_{mc} yükselmesi kilin çekirdekleşme ajanı görevini görmektedir. İn situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen nanokompozitlerde T_m ve T_{mc} sıcaklıkların ani düşüşü ADA-MMT killeri PTT ile tesadüfi kopolimer oluşturduğu düşünülmektedir. Kil miktarının artması ile birlikte tesadüfi polimerizasyon olasılığı artmakta ve bu da T_m pikinin daha düşük sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır.

Al-Mulla ve ark. (2008) eriyikten üretim yöntemi ile üretilen PBT-kil nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini teorik ve deneysel olarak incelemişlerdir. Çalışmada Cloisite 10A nanokilleri kullanmışlardır. PBT sistemi için izotermal olmayan kristalizasyon için aktivasyon enerjisi Kissinger ve Takhor metoduna göre hesaplanmış ve nanokil ilavesi ile aktivasyon enerjisinin azaldığını bulmuşlardır. Aynı zamanda çekirdekleşme etkinliği katsayısı da incelenerek nanokilin çekirdekleşme ajanı olarak görev aldığını göstermişlerdir.

Sanchez-Solis ve ark. (2004) killerin ilavesi ile birlikte kristalizasyon hızı 3 kat normal PET'e göre daha yüksektir. Modifiye edilmemiş killerin kristalinitesine bakıldığında da neredeyse 3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. %1 kil miktarı içeren nanokompozitlerde kristalinite %86, %2 için %93 ve %3 kil içeren nanokompozitlerde %78'dir. PET'in kristalinitesi ise %37'dir. Modifiye edilmiş killere ilgili çalışmada bilgi verilmemiştir.

Calgano ve ark. (2007) hem modifiye hem de modifiye olmayan PET-kil nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Kristalinite değerleri Sanchez-Solis ve ark.'nın (2004) yaptıkları çalışmadan farklı ve daha düşüktür. %2 modifiye olmayan kil içeren nanokompozitlerde kristalinite değeri %30 civarındadır. %2 Cloisite 10A/PET için %19, %2 Cloisite 30B/PET için %30 ve %2 Cloisite 15A/PET için %26'dır. Nanokompozitlerde $t_{1/2}$ değeri daha düşüktür. Genel olarak bakıldığında sadece %2 Cloisite 10A/PET nanokompozitler için $t_{1/2}$ değeri çok düşüktür. Diğer nanokompozitlerde ise PET ile hemen hemen aynı değerdedir. Toplam kristallenme süreleri de nanokompozitlerde normal PET'e yakın sadece %2 Cloisite 10A/PET nanokompozitlerde toplam kristalleşme süresi orijinal PET polimerine göre

çok daha düşüktür. T_c sıcaklıkları nanokompozitlerde daha yüksek bulunmuştur. Bu da nanokillerin çekirdekleşme özelliklerinin olduğunu göstermektedir. Modifikasyon maddesi olarak bakıldığında Cloisite 10A'da kullanılan modifikasyon maddesinin en iyi çekirdekleşme özelliğine sahip olduğu söylenebilir.

Gurmendi ve ark. (2007) Cloisite 20A, Cloisite 15A ve Cloisite 30B ile yapmış oldukları çalışmada modifikasyon maddesinin kristalizasyon özelliklerine etki etmediğini göstermişlerdir. Bu sonuç Calgano ve ark.'nın (2007) yaptığı çalışmasından farklıdır. Farklılık olarak bakıldığında Gurmendi ve ark. (2007) Cloisite 10A ile çalışmamışlardır. Dolaysı ile modifikasyon maddesinin etkisi olduğu düşünülebilir. DSC analizinde kristalizasyon sıcaklığı kil miktarı %2 olduğunda düşmeye başlamaktadır. Bu durumda PET polimerinde kristalin miktarı %6'dan %11 kadar çıkmaktadır. Dolaysı ile nanokillerin kristalizasyonu artırdığı görülmektedir. Modifikasyon maddesinin yanında aynı zamanda termal stabilitesinin kristalizasyon özelliklerine etkisi olduğu düşünülmektedir (Stoeffler ve ark., 2008b).

Ghasemi ve ark. (2011) kuaterner fosforyum ve amonyum YAM'larının PET nanokompozitlerinin kristalizasyonun etkisini araştırmışlardır. Nanokil olarak Cloisite 30B ve tributiltetradesil fosforyum ile modifiye edilen killer kullanmışlardır. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %2 olarak seçilmiştir. Eriyikten kristalizasyon sıcaklığı T_{mc} kil ilavesi ile yükselmektedir. Cloisite 30B/PET nanokompozitler için T_{mc} fosforyum-kil/PET nanokompozitlerine göre daha yüksektir. PET için $T_{mc}=182,1^{\circ}\text{C}$, Cloisite 30B/PET nanokompozitleri için $197,9^{\circ}\text{C}$ ve fosforyum-kil/PET için $193,5^{\circ}\text{C}$ 'dir. Aynı zamanda $t_{1/2}$ değeri de Cloisite 30B/PET nanokompozitlerde daha düşüktür. PET için $t_{1/2}=121,5$ sn, Cloisite 30B/PET için $84,2$ $t_{1/2}=84,2$ sn ve fosforyum-kil/PET için $t_{1/2}=107,9$ sn'dir. Kristalinite değerlerin bakıldığında hem PET hem nanokompozitlerde bir birine yakın olduğu görülmektedir.

Kuaterner fosforyum yanında Stoeffler ve ark. (2008b) imidazolyum YAM'ları ile modifiye edilen killerin PET nanokompozitlerin kristalizasyona etkisini incelemişlerdir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %1,7 olarak alınmıştır. Çalışmada Cloisite-Na, Cloisite 20A, heksadesitributil fosforyum ve heksadesildimetil imidazolyum YAM'ları ile modifiye edilen killer kullanılmıştır. DSC analizinde 1. ısıtma eğrisinde Cloisite-

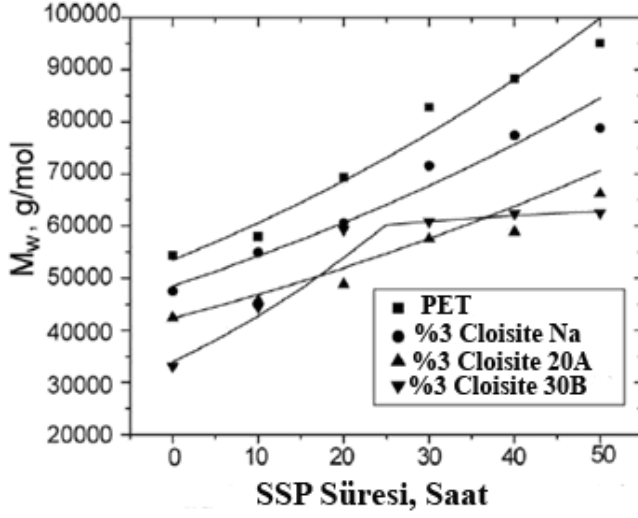
Na/PET numunesi hariç hepsi düşük kristalinite (%9–12) göstermektedir. Cloisite-Na/PET numunesi ise %23 kristalinite göstermektedir. PET ve nanokompozitlerin erime sıcaklığı T_m 249–250°C arasındadır ve kil ilavesi ile değişmemektedir. Erikten kristalizasyon sıcaklığı T_{mc} ise fazla etkilenmediği görülmüştür. Sadece Cloisite-Na/PET için T_{mc} 191°C’de 196°C’ye çıkmaktadır. Fosfonyum ve imidazolyum killer için ise T_{mc} sıcaklığı 3°C düşmektedir. Dinamik kristalizasyon deneyinden sonra hesaplanan kristalinite değerleri tüm nanokompozitlerde %31–33 arasındadır. Yarı kristalizasyon süresi $t_{1/2}$ incelendiğinde Cloisite-Na/PET için en düşük, Cloisite 20A/PET orijinal polimerle aynı, fosfonyum ve imidazolyum killeri ilre üretilen PET nanokompozitler için ise $t_{1/2}$ süresi daha uzundur. Nanokillerin kristalizasyona etkisini daha iyi anlamak için aynı zamanda 225°C’de izotermal kristalizasyon deneyi yapılmış ve polarize ışık mikroskobu (POM) altında resimler çekilmiştir. Cloisite-Na/PET numunesinde orijinal polimere göre daha küçük kristalitler oluşmakta ve kristalizasyona başladıktan sonra oluşan sferulitler de daha küçüktür. Cloisite 20A/PET nanokompozitler orijinal PET matrisi ile aynı çekirdeklenme ve kristal büyüme özelliklerini göstermektedir. Fosfonyum-kil/PET nanokompozitler ise orijinal PET matrisine göre daha yavaş kristallenme özelliği göstermektedir. İlk çekirdekler 4 dakika sonra görünmüştür. Sferulit büyümesi de yavaş geçmektedir. Cloisite-Na killeri PET matrisi ile direkt olarak etkileşime girerek çekirdeklenme özelliğini göstermektedir. Halbuki modifiye killer için ise PET matrisi önce modifikasyon maddesi ile ardından tabakalar arasına difüze ederek kil yüzeyi ile etkileşime girerek kristalizasyona başlamaktadır. Dolaysı ile modifikasyon maddesi kristalizasyonu ötelemektedir.

Durmus ve ark. (2010) Cloisite Na ve Cloisite 20A ile PET nanokompozitlerini üreterek detaylı olarak izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemişlerdir. Nanokil miktarı %5 olara alınmıştır. DSC analizinde nanokompozitlerin T_g sıcaklığı 2–3°C düşmektedir. Soğuk kristalizasyon T_c piki de düşmektedir. PET için T_c 143 °C iken, %5 Cloisite 20A/PET için 121,4 °C ve %5 Cloisite-Na/PET için 134,6 °C’dir. Aynı zamanda pik genişliği de daha fazladır. Cloisite-Na killeri kristalizasyonu biraz ötelediği görülmektedir. PET ve PET-kil nanokompozitlerin $t_{1/2}$ değerleri büyükte küçüğe PET>Cloisite 20A>Cloisite-Na olarak sıralanmaktadır. Dolaysı ile nanokompozitler daha yüksek kristalizasyon hızına sahiptirler.

Barber ve ark. (2005) Cloisite-Na, Cloisite 10A ve Cloisite 15A ile üretilen PET nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerini incelemişler ve $t_{1/2}$ süreleri bakımından Cloisite-Na ve Cloisite 10A bir birine yakın sonuçlar vermektedir. Cloisite 15A ise PET'ten daha düşük $t_{1/2}$ olmasına rağmen Cloisite-Na ve Cloisite 10A gibi etkili çekirdeklenme özelliğini göstermemektedir. Çalışmada aynı zamanda Cloisite-Na killerin daha iyi çekirdeklenme etkisinin olduğu da vurgulanmaktadır.

Litchfield ve ark. (2008) nanokil içeren PET nanokompozit liflerinin kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Cloisite 20A ile yapılan çalışmada nanokilin kristaliniteye etki etmediğini bulmuşlardır. Yüksek sıcaklıklarda nanokiller izotermal olmayan kristalizasyonu bastırıldığını göstermişlerdir. Soğuk kristalizasyona başlama sıcaklığı nanokil ilavesi ile 15–18°C daha yüksek sıcaklığa kaymaktadır. Nanokil ilavesi ile birlikte kristalizasyon daha hızlıdır. Ancak çok büyük bir fark yoktur.

Kristalizasyon hızı ne kadar yüksek olsa bile PET üretim sıcaklığının ticari nanokillerin degradasyona başlama sıcaklıklarından yüksek olduğu için nanokompozit üretim sırasında PET polimeri degradasyonu uğramaktadır. PET-kil çalışmalarındaki IV düşüşü buna en bariz örnektir. Kristalizasyon hızının yüksek olması aynı zamanda katı faz polimerizasyon (SSP) süresinin kısalması şeklinde de düşünülebilir. Ancak Litchfield (2008) ve Litchfield ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada SSP süresinin nanokompozitlerin için kısalmadığının tam tersine arttığını göstermişlerdir. Bunun nedeni ise kil tabakaları bariyer özelliğini görerek etilen glikolün dışarıya çıkmasını engellemekten kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 2.34'te %3 kil içeren PET ve PET-kil nanokompozitlerin SSP süreleri verilmektedir.



Şekil 2.34. PET ve PET-kil nanokompozitlerin SSP süreleri (Litchfield ve ark., 2010).

Wang ve ark. (2006) Nanolin DK2 nanokilleri ile PET nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. DSC analizinde T_{mc} pikinin ve pik genişliği kristalizasyon hızını karakterize etmektedir. T_{mc} yüksek olduğunda kristalizasyon hızı da yüksektir. Nanokil ilavesi ile birlikte T_{mc} sıcaklığı da yükselmekte ve pik keskinleşmektedir. Böylece PET-kil nanokompozitleri daha yüksek kristalizasyon hızına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Kristalizasyon hızının yüksek olması nanokilin efektif çekirdekleşme ajanı veya nanokilin PET moleküllerin bir biri üzerine dizilerek kristalit büyümesine yardımcı olduğundan kaynaklanabilmektedir. Çalışmada aynı zamanda soğuk kristalizasyon T_c sıcaklığının da azaldığı belirtilmiştir.

Kil dispersiyonunu geliştirmede kullanılan PET iyonomerler aynı zamanda polimerin ve nanokompozitlerin kristalizasyon özelliklerine de etki etmektedir. Genel olarak PET matrisine PET iyonomer ilavesi $t_{1/2}$ süresini düşürmektedir. Ancak sulfonat miktarı %5,8 geçince $t_{1/2}$ süresi PET'ten daha yüksektir. PET/PET-iyonomer/kil nanokompozitlerinde ise kil ilavesi bir miktarı $t_{1/2}$ süresini yükseltmektedir. Sadece Cloisite-Na için daha düşüktür (Barber ve ark., 2005).

Geri dönüşümlü rPET ile yapılmış olduğu çalışmada Bizarria ve ark. (2007) kil ilavesinin az bir miktarda kristalizasyon özelliklerine etki ettiğini belirtmektedir. Çalışmada Dellite 67G ticari nanokil kullanılmıştır. Nanokil miktarı da %1, %3 ve %5

olarak seçilmiştir. DSC analizinde T_g sıcaklığının az miktarda düştüğü görülmüştür. PET için T_g sıcaklığı 77,4°C iken %1 kil/PET nanokompoziti için 72,5°C, %3 kil/PET nanokompoziti için 74,6°C ve %5 kil/PET nanokompoziti için 73,9°C'dir. T_g düşmesi kil aglomerasyonu göstermektedir. Yani belirli kritik kil miktarından sonra PET matrisinde killer aglomere olmaya başlamakta ve bunu takibe T_g sıcaklığı da düşmektedir. Aynı zamanda kil ilavesi polimerin biraz degradasyona neden olmakta ve bu yüzde T_g düşüşü yaşandığı da belirtilmektedir. Soğuk kristalizasyon T_c sıcaklığı da nanokompozitlerde düşmektedir. Bu da nanokompozitlerde kristalizasyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bu olay aynı zamanda PET matrisinin molekül ağırlığının düşüşü ile de açıklanabilir. %1 kil/PET nanokompozitleri için erime sıcaklığı T_m 1°C düşmüştür. Bu düşüş kil-PET etkileşiminden oluşan daha az stabil kristallerden kaynaklanmaktadır. Nanokil ilavesi eriyikten kristalizasyon T_{mc} sıcaklığına etki etmediği görülmüştür. Dolaysı ile nanokil ilavesi kristalizasyon hızına etkisi yoktur.

Geri dönüşümlü rPET-kil nanokompozitlerin kristalizasyon ile ilgili bir diğer çalışma Kracalik ve ark. (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Cloisite 30B, Cloisite 25A ve Cloisite 10A ticari nanokille yanında 3-glisidiloksipropiltrimetoksi silan ile aşılana (Cloisite 30BE, Cloisite 25AE ve Cloisite 10AE) killer de kullanılmıştır. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %5 olarak alınmıştır. PET ve PET-kil nanokompozit DSC sonuçlar Çizelge 2.13'te verilmektedir. DSC analizinde silanlanmış killerle ticari nanokillerle kıyaslandığında toplam % kristalinite ve erime sıcaklığında T_m düşüş gözlemlenmiştir. T_g sıcaklıklarına bakıldığında Cloisite 25A ve Cloisite 25E nanokompozitlerinde T_g sıcaklığı orijinal polimere göre daha düşüktür. Silanlama işleminin T_g sıcaklığı daha da düşürdüğü Çizelge 2.13'ten görülmektedir. T_g sıcaklığının düşüşü kil eksfoliasyonundan dolayı serbest hacmin artışı ile ilişkilendirilmektedir. Cloisite 10A ve 30B için durum tersinedir. Yani silanlama işlemi T_g sıcaklığını yükseltmektedir. Bu da kil aglomerasyonundan dolayı serbest hacim düşmekte ve T_g sıcaklığı yükselmektedir. Bunu XRD ve TEM sonuçları da desteklemektedir. Eksfoliasyonun artması zincir hareket serbestliğini sınırlamakta ve dolaysı ile polimerin kristalizasyon özelliğini sınırlandırmaktadır. Bu fenomen nanokompozitlerde kristalinite azalması ile açıklanabilir. Cloisite 30B bu fenomen

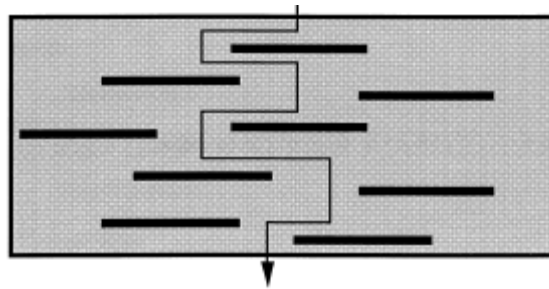
dışında görülmektedir. Çünkü Cloisite 30B'deki hidroksil gruplar ve aglomere partiküllerin bulunması kristalinitenin de yükselmesine neden olmaktadır.

Çizelge 2.13. Ticari ve silanlanmış nanokillerle üretilen rPET nanokompozitlerin DSC sonuçları (Kracalik ve ark., 2007).

Numune	T _g , °C	T _c , °C	T _m , °C	X _c , %
Cloisite 25A/rPET	72,6	122,3	254	35,2
Cloisite 25AE/rPET	65,3	116,4	251,8	31,6
Cloisite 10A/rPET	67,4	114,5	254,4	36,1
Cloisite 10AE/rPET	75,6	118,8	250,8	32,6
Cloisite 30B/rPET	72,8	118,1	254,6	39,1
Cloisite 30BE/rPET	78,2	121,9	251,9	34,5
rPET	75,6	123,2	252,2	36,7

2.5.2.3. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Bariyer Özellikleri

Nanokil ilavesi ile polimere kazandırılan en büyük özellik bariyer özelliğidir. Polimer kil nanokompozitlerinde tabakalar paralel şekilde sıralandığından gazların difüzyon yolu kıvrımlı hal almaktadır. Böylece difüzyon yolu uzamış olduğundan bariyer özellikler de gelişmektedir. Basit bir şekilde polimer-kil nanokompozitlerinde gaz difüzyonu Şekil 2.35'te gösterilmektedir. Bu özellik sayesinde polimer-kil nanokompozitleri içecek ambalajlamasında kullanılmaktadır.



Şekil 2.35. Gazların polimer-kil nanokompozitlerinin kıvrımlı difüzyon yolu (Yano ve ark., 1997).

Bu özellik sayesinde PET-kil nanokompozitleri içecek şişesi yapımında kullanıldığını görüyoruz. Çünkü çeşitli zararlı gazların difüzyonu daha zordur. Dolayısıyla raf ömrü

artmakta ve tazelik de korunmaktadır. Genellikle bariyer özelliği geçirgenlikle karakterize edilmektedir. Bu bakımdan gaz geçirgenliğini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$P = l \frac{J}{\Delta p} \quad (2.3)$$

Burada J gazın membranın birim alanındaki $\left(\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot gün}\right)$ volumetrik akış hızı, l -membran kalınlığı (cm veya mm), Δp -membran boyunca basınç farkı (bar) ve P gaz geçirgenliğidir $\left(\frac{cm^3 \cdot (STP) \cdot cm}{m^2 \cdot gün \cdot bar}\right)$. Geçirgenliğin yüksek olması bariyer özelliğinin kötüleşmesi anlamına gelmektedir.

Frounchi ve Dourbash (2009) eriyik üretim yöntemi ile hazırlanan PET-kil nanokompozit filmlerin oksijen bariyer özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada nanokil olara Cloisite 15A ve Nanolin DK2 kullanılmıştır. %1 Nanolin DK2/PET nanokompozit filmleri orijinal PET matrisine göre yaklaşık 2 kat daha düşük gaz geçirgenlik özelliğine sahiptir. Kil miktarının %2 ve %3 çıkması ile birlikte gaz geçirgenliği de bir miktar düşmektedir. Dolaysı ile %1 Nanolin DK2/PET nanokompozitler daha iyi eksfoliasyona sahip olduğu söylenebilir. Cloisite 15A ve Nanolin DK2 nanokompozitlerine bakıldığında ise Nanolin DK2 içeren nanokompozitler daha düşük gaz geçirgenlik özelliğini sergilemektedir. Gaz geçirgenlik özelliği direkt olarak kil eksfoliasyonu ile ilgili olduğundan PET matrisi içerisinde Nanolin DK2 nanokileri daha iyi disperse olduğu söylenebilir. Çalışmada ayrıca sıkıştırma yöntemi ile hazırlanan nanokompozit filmlerinde oryantasyon etkisi de incelenmiştir. Oryante olmayan PET ve PET-kil nanokompozit liflerinde gaz geçirgenlik özelliği düşük olduğu bulunmuştur. Çünkü genellikle sıkıştırma yöntemi ile üretilen filmler hızlı soğutmaya çalışılmakta ve böylece polimer amorf yapıdadır. Amorf yapı kristal yapıya göre yüksek miktarda gaz geçirme özelliğine sahiptir.

Hamzehlou ve Katbab (2007) hem PET-kil hem rPET nanokompozit filmlerini eriyikten üretim yöntemi ile hazırlayarak 0,30 mm filmleri hazırlayarak oksijen geçirgenlik özelliğini incelemişlerdir. Çalışmada Nanolin DK2 ticari nanokil kullanılmıştır. Ekstrüze edilmiş PET için O₂ geçirgenlik 28,14 cm³/m²·gün·bar iken %1 kil içeren nanokompozitlerde 19,60 cm³/m²·gün·bar'dır. %3 kil içeren nanokompozitlerde bir miktar yükselmektedir. Çünkü kil miktarı artınca eksfoliasyon durumu da kötüleşmektedir. %5 kil içeren PET nanokompozitlerde ise 7,89 cm³/m²·gün·bar'a inmektedir. rPET-kil nanokompozitlerde de durum benzer şekildedir. Ekstrüzyon sonrası rPET için O₂ geçirgenlik miktarı 36,80 cm³/m²·gün·bar iken %1 kil içeren rPET nanokompozit için 21,80 cm³/m²·gün·bar'a inmektedir. %3 kil içeren rPET nanokompoziti için kil eksfoliasyon derecesi azaldığından O₂ geçirgenlik miktarı artmaktadır. %5 kil içeren rPET nanokompozitleri için ise 8,54 cm³/m²·gün·bar'a inmektedir.

Ghasemi ve ark. (2011) %3 Cloisite 30B/PET nanokompozit filmlerini eriyikten üretim yöntemi ile hazırlayarak oryantasyon ve ısıl tavlama işlemlerin O₂ geçirgenlik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. %3 kil ilavesi ile O₂ geçirgenlik özelliği %23 azalmaktadır. Germe oranının artması ile geçirgenlik özelliği değişmediği görülmüştür. 65 germe oranına sahip PET ve PET-kil nanokompozit filmler 150°C'de 20 dk ısıl tavlama işleminden sonra O₂ geçirgenlik özellikleri PET için %40 ve PET-kil nanokompozit için %46 düştüğü görülmektedir. Tavlama işlemi ile kristaller daha da büyümekte ve zincirlerin hareket serbestliği de azalmaktadır. Bu da O₂ geçirgenliğinin düşmesine neden olmaktadır.

Ke ve Yongping (2005) in situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen 25 mikron kalınlığında PET-kil nanokompozit filmlerini hazırlayarak bariyer özellikleri incelemişlerdir. Ölçülen O₂ geçirgenlik özellikleri kil miktarının artışı ile azalmaktadır. En düşük O₂ geçirgenlik özelliği %3 kil içeren nanokompozitler göstermektedir. %4 kil içeren nanokompozitlerin film oluşumu imkansız olduğundan maksimum kil miktarı %3 olarak belirlenmiştir.

Kim ve Kim (2007) sadece %1 miktarında kil ilavesi ile in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PET nanokompozitlerin bariyer özellikleri iki kat geliştiğini göstermişlerdir.

Sanchez-Garcia ve ark. (2007) eriyikten üretim yöntemi ile üretilen %5 Nanoter 2000/PET nanokompozit filmlerin bariyer özelliklerini incelemişlerdir. O₂ geçirgenlik hızı nanokompozitler için çok düşüktür. O₂ geçirgenliğinin 24°C sıcaklıkta %80 nem oranında $4,26 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 'dan $2,81 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 'a inmektedir. Nem oranı 0 olduğunda ise $3,78 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 'dan $1,69 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 'a inmektedir. Yani nemin O₂ geçirgenliğe büyük etkisi olduğu görülmektedir. Bu yüzden çalışmada limonen ve su geçirgenliği de incelenmiştir. Kil ilavesi ile PET nanokompozit filmlerinde su ve limonen geçirgenliğinin arttığı görülmüştür. Su geçirgenliği %14 ve limonen geçirgenliği %69 artmaktadır. %1 kil miktarındaki PET nanokompozit filmlerinde limonen ve su geçirgenliği daha az artmaktadır. Limonen ve su geçirgenliğinin artmasının nedeni ise büyük ihtimalle Nanoter 2000 nanokilin higroskopik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Choi ve ark. (2005) da nem artışı ile PET-kil nanokompozitlerin gaz geçirgenliğinin artışı gözlemlenmiştir. Nanokompozitler kil destekli titan katalizörü kullanarak in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Nem oranı 0 olduğunda ölçülen O₂ geçirgenlik değeri nanokompozitlerde 11,3-15,6 kat daha düşük olduğu görülmektedir. %98 nem oranında %1 kil miktarında geçirgenlik değeri orijinal PET matrisinden daha yüksektir. Fakat %1'i geçince tekrar orijinal PET matrisin geçirgenlik değerinden daha aşağıya inmektedir. Fakat değerlerin bir birine yakın olduğu görülmektedir. Yani PET-kil nanokompozitlerin geçirgenlik değeri nemden önemli derece etkilendiğini göstermektedir.

Bariyer özellikleri geliştirmek için genellikle montmorillonit esaslı killer kullanılmaktadır. Dupont'un uluslararası WO/2006/069131A1 patentinde montmorillonit yerine sepiyolit killerini kullanarak film ve şişe üretiminde kullanılabilirliğini göstermişlerdir. Nanokompozitler in situ polimerizasyon yöntemi ile üretilmişlerdir. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %3'tür. Nanokompozitler hafif sarı rengindedir. Oksijen geçirgenlik özellikleri ise neredeyse iki kat düşmüştür.

2.5.2.4. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Isıl ve Güç Tutuşur Özellikleri

Polimer-kil nanokompozitlerin ısıl özellikleri genellikle TGA analizinde belirli bir ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar esas alınarak belirlenmektedir. Diğer polimerlere bakıldığında kil ilavesi hem ısıl hem güç tutuşurluk özellikleri iyileştirdiği görülmektedir. Bazı çalışmalar kil ilavesi ile PET'in de ısıl özelliklerin iyileştiğini göstermektedir. Bazıları da tam tersi kil ilavesi ile PET'in ısıl özelliklerini bozduğunu belirtmektedir. Isıl özelliklerin bozulması özellikle eriyikten üretim sırasında nanokil degradasyonundan kaynaklanan molekül ağırlığının azalması ile açıklanabilir.

2.5.2.4.1. İn Situ Polimerizasyon Yöntemi ile Üretilen PET Nanokompozitlerin Isıl Özellikleri

Jung ve ark. (2007) in situ yöntemi ile sentezlediği PET-kil nanokompozit monofilamentin ısıl özelliklerini TGA ile incelemişlerdir. Isıl degradasyona başlama sıcaklığı (T_D^i) %2 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık olarak alınmıştır. Orijinal PET monofilamentin ısıl degradasyona başlama sıcaklığı 370°C iken %0,50 kil ilavesi ile 24°C gelişmektedir. Kil artışı ile birlikte T_D^i sıcaklığı fazla değişmemektedir. Isıl özelliklerin gelişmesinin nedeni ise nanokompozitlerin bariyer ve killerin ısıl yalıtım özellikleri ile açıklanmaktadır. Bariyer özellikleri termal bozunma sırasında uçucu gazların taşınmasını engellemekte ve böylece nanokompozitlerin ısıl dayanımları artmaktadır. Kil ilavesi ile 600°C geri kalan % ağırlık miktarı da artmaktadır. Orijinal PET için sadece %1 iken %0,5 kil ilavesi ile bu %18'e çıkmaktadır. Kil miktarının artışı ile bu değer fazla değişmemektedir. Benzer sonuçlar Chang ve ark. (2005) tarafından bulunmuştur.

Chang ve Mun (2007) in situ polimerizasyon yöntemi ile PET-kil nanokompozit monofilamenti üreterek nanokompozitlerin ısıl dayanım özelliklerini incelemişlerdir. Nanokil olarak dodesiltrifenilfosforyum ile modifiye edilen montmorillonit kullanılmıştır. T_D^i sıcaklığı TGA analizinden %2 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık seçilmiştir. Orijinal PET matrisi için T_D^i sıcaklığı 370°C iken %1 kil ilavesi ile 5°C gelişmektedir. %2 kil içeren PET nanokompozitlerde ise T_D^i sıcaklığı 14°C gelişmektedir. % kil içeren PET nanokompozitlerde ise T_D^i sıcaklığı 386°C'dir. Germe oranının artması ile T_D^i sıcaklığı 1-2°C gelişmektedir. 600°C'de yüzde kalan ağırlık da

gelişmektedir. %1 kil içeren nanokompozitlerde %8 ağırlık kalırken, %2 kil/PET nanokompozitlerde %15 ve %3 kil/PET nanokompozitlerde %21'dir. Benzer sonuçlar Chang ve ark. (2004a) tarafından bulunmuştur. Bir diğer çalışmada Chang ve Kim (2004) ve Chang ve ark. (2006) in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PET ve PTT nanokompozitleri ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada PTT-kil nanokompozitlerin T_D^i sıcaklığı PET-kil nanokompozitlerine göre daha az gelişmektedir. %2 kil içeren PTT nanokompozitlerin T_D^i sıcaklığı 362°C'den 371°C'a kadar çıkmaktadır. Ayrıca germe ile PTT nanokompozitlerin T_D^i sıcaklığı hiç değişmediği görülmektedir. Chang ve ark. (2003a; 2003b) PBT ile yapılan çalışmada ise aynı koşullarda T_D^i sıcaklığı 19°C gelişmektedir. Bu bakımdan kil ilavesi ile ısıl özellikler bakımından en iyi sonuç PBT için görülmektedir.

Aynı grubun bir diğer çalışmasında mika tipi killerin montmorillonit killere nazaran ısıl özellikleri daha iyi geliştirdiği görülmektedir. Mun ve ark. (2006) heksademitrin bromür ile modifiye edilen mika killeri ile in situ polimerizasyon yöntemi ile üretilen PET nanokompozitlerde %0,5 kil ilavesi T_D^i sıcaklığının 25°C arttığını göstermişlerdir. Kil miktarının artması ile T_D^i sıcaklığı fazla değişmemektedir. Bu olay mika tipi killerin daha yüksek uzunluk/hacim oranına sahip olması ile açıklanabilir.

Yao ve ark. (2008) atapulgit killeri kullanarak in situ polimerizasyon ile üretilen PET nanokompozitlerin ısıl özelliklerini incelemişler ve T_D^i sıcaklığının az da olsa bu tip killerin de geliştirdiğini göstermişlerdir. Orijinal PET polimerin T_D^i sıcaklığı 383,92°C iken %0,5 kil ilavesi ile 385,62°C'ye çıkmaktadır. Kil miktarının artması ile birlikte bir miktar daha da artmaktadır. %2 kil içeren PET nanokompozitlerde ise T_D^i sıcaklığı 390,04°C'ye çıkmaktadır.

Yuan ve ark. (2008b) paligorskit killeri ile yapmış olduğu çalışmada TGA analizinde ısıtma hızının da etkisi olduğunu göstermişlerdir. Normal PET için TGA ısıtma hızının değişmesi ile birlikte TGA diyagramı değişmezken paligorskit kilinin ilavesi ile birlikte ısıtma hızının artmasıyla TGA diyagramı değişmektedir. 5°C/dk ısıtma hızında PET'in termal stabilitesi PET/paligorskit nanokompozitlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. 10°C/dk ısıtma hızında ise TGA diyagramı hem PET hem

PET/paligorskit için aynıdır. 20°C/dk ve 40°C/dk ısıtma hızında ise PET/paligorskit nanokompozitlerin termal stabilitesi daha yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle 40°C/dk ısıtma hızında 460°C'de PET polimeri ağırlığının %26'sı kaybederken, PET/paligorskit nanokompozitler ise sadece %9'unu kaybetmektedir. Yuan ve ark. (2008) polimer-kil nanokompozitlerin degradasyonu hızlandıran 4 faktörü sıralamışlardır: 1. killer tarafından absorbe ve hidrasyon suyunun 100°C ve 220°C'de buharlaşması; 2. alkil amonyum YAM'ların düşük termal stabiliteye sahip olması ve degradasyona uğraması; 3. tabaka kenarındaki OH grupları asidik gibi davranmakta ve bunlar da polimer zincirlerinin depolimerizasyonunda kullanılmakta; 4. polimer dekompozisyon katalizörleri olarak bilinen metal ve metal oksitlerin kilden salınmasıdır.

2.5.2.4.2. Eriyikten Üretim Yöntemi ile Üretilen Poliester-Kil Nanokompozitlerin Isıl Özellikleri

Costasche ve ark. (2006) termal stabilitesi yüksek nanokiller ile eriyikten üretim yöntemi ile PET nanokompoziti üreterek ısıl özellikleri incelemiştir. YAM olarak heksadesilkuinolinium bromür (HDK) ve lauril akrilatbenzil trietilamonyum klorür (LABTA) kullanmışlardır. Nanokompozitlerdeki kil miktarı %3 olarak seçilmiştir. TGA analizinde %10 ağırlık kaybına denk gelen T_D^i sıcaklığı HDK-MMT için değişmezken, LABTA-MMT için 15°C düşmektedir. LABTA'da %9 oligomer bulunduğu için bu azalma normal olarak karşılanmaktadır.

Patro ve ark. (2009) çeşitli fosfonyum YAM'lar ile modifiye edilen killerden eriyikten üretim yöntemi ile üretilen PET nanokompozitlerin ısıl özelliklerini incelemiştir. Termal stabilitesi yüksek olan fosfonyum YAM'ları kullanıldığında T_D^i sıcaklığı da önemli miktarda artmaktadır. Dodesiltrifenilfosfonyum ile modifiye killerden üretilen PET nanokompozitler 20°C daha yüksek T_D^i sıcaklığı göstermektedir. Oktadesiltrifenilfosfonyum kullanıldığında ise PET nanokompozitler 23–28°C daha yüksek T_D^i sıcaklığına sahiptir. Burada organik madde miktarının da önemi vurgulanmıştır. %80 KDK değerinde modifiye edilen killerden üretilen nanokompozitlerin T_D^i sıcaklığı daha yüksektir. %150 KDK değerinde modifiye edilen killerden üretilen nanokompozitler ise yaklaşık 10–15°C T_D^i sıcaklığı artışı

sergilemektedirler. Yani organik modifikasyon madde miktarının artması ile PET nanokompozitlerin ısı dayanımları da azalmaktadır.

Hamzehlou ve Khatab (2007) Nanolin DK2 kullanarak eriyik üretim yöntemi ile üretilen rPET nanokompozitlerin ısı özelliklerini incelemiştir. TGA analizinden rPET-kil nanokompozitler kil ilavesi ile T_D^i sıcaklığı artmaktadır. Isı dayanım artması nanokillerin koruyucu ve ısı yalıtım etkisi olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan bu bariyer özelliklerin iyileşmesi ile de açıklanabilir. Yani bozunma ürünlerinin yanma bölgesine aktarılması iyileşen bariyer özelliklerden dolayı azalmakta ve böylece nanokompozitlerin ısı dayanımları artmaktadır.

Xiao ve ark. (2005b) doğal MMT ve setilpiridinyum bir uyumlaştırıcı gibi kullanarak eriyikten üretim yöntemi ile PET nanokompozitlerini üretmişlerdir. TGA analizinde %3 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık T_D^i sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. %3 kil içeren PET nanokompozitlerde T_D^i sıcaklığı sadece 3–4°C yükselmiştir.

Ghasemi ve ark. (2011a) ticari Cloisite 30B, imidazolyum, piridinyum ve fosfonyum ile modifiye edilen killerle eriyikten üretilen PET nanokompozitlerin ısı dayanım özelliklerini incelemiştir. TGA analizinden %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklık T_D^i sıcaklığı olarak seçilmiştir. Cloisite 30B, imidazolyum ve piridinyum killeri ile üretilen PET nanokompozitlerin T_D^i sıcaklığı orijinal PET matrisine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Cloisite 30B'den üretilen PET nanokompozitlerde T_D^i sıcaklığı en düşüktür. Orijinal PET için T_D^i sıcaklığı 385°C iken Cloisite 30B/PET nanokompozitler için 6°C daha düşüktür. Fosfonyum-killeri üretilen PET nanokompozitler için T_D^i sıcaklığı orijinal PET'e göre 2–3°C daha yüksektir.

Tarameshlou ve ark. (2010) Cloisite 30B olan nanokili adipoyl klorür (APC) ve tereftaloyl klorür (TPC) monomerleri tekrar modifiye ederek eriyikten üretim yöntemi ile PET kil nanokompozitlerini üreterek ısı özellikleri incelemiştir. Cloisite/PET nanokompozitler T_D^i sıcaklığını sadece 2-4°C geliştirirken APC ile yeniden modifiye edilen killerden üretilen nanokompozitlerde T_D^i sıcaklığı 15-25°C geliştirmektedir. TPC

için ise 6–8°C geliştirmektedir. Yani yeniden modifikasyon için en iyi sonucu APC göstermektedir.

2.5.2.5. Poliester-Kil Nanokompozitlerin Güç Tutuşur Özellikleri

PET-kil nanokompozitlerin dispersiyon ve mekaniksel özellikleri ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen güç tutuşurluk ile ilgili çalışmalar fazla değildir. Nanokompozitlerin güç tutuşurluk özellikleri genellikle konik kalorimetre ile açığa çıkan ısı hızı piki (PHRR) ölçülerek kil ilavesinin nanokompozitlerde güç tutuşurluk özelliklerinde gelişme olup olmadığına karar verilmektedir.

Habibi ve ark. (2009) %3 ve %5 kil içeren IV'si 0,64 dL/g olan PET nanokompozitlerini Brabender ÇBE kullanılarak üreterek konik kalorimetrede PHRR özelliklerini incelemişlerdir. PET-kil nanokompozitlerinde PHRR azalmaktadır. %3 kil içeren PET nanokompozitlerde PHRR piki %25 ve %5 kil içeren PET nanokompozitlerde PHRR piki %32 azalmaktadır. PHRR azalması killerin bariyer özelliklerin geliştirmesi ile ilgilidir. Kondense fazda kömürleşmenin oluşması PET-kil nanokompozitlerin güç tutuşurluk özelliğinin kazandığını göstermektedir. Kömürleşme bölgesinde kil tabakaların yoğunlaşması bariyer ve yalıtma özellikleri daha da gelişerek ısı ve kütle transferi azalmaktadır. Diğer taraftan nanokompozitlerde yanma zamanı normal PET'e göre kısalmaktadır. Bunun nedeni ise nanokiller polimerin katalitik bozunmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır.

Gianelli ve ark. (2006) eriyikten üretim yöntemi ile hazırlanan PBT-kil nanokompozitlerin güç tutuşurluk özelliklerini incelemişlerdir. Konik kalorimetreden normal PBT için PHRR değeri 1200 kW/m^2 , yanmaya başlama süresi 38 sn ve açığa çıkan toplam ısı (THR) 19 MJ/kg 'dır. PBT'ye %5 kil ilavesi ile PHRR yaklaşık %50–60 civarında azaldığını göstermişler ve bu azalma ticari olarak kullanılan %10 miktarında melamin izosiyonürat gibi güç tutuşurluk maddesinden daha etkili olduğu görülmektedir. Kombinasyonlu olarak %5 nanokil ve %10 melamin izosiyonürat kullanımı PHRR pikini daha da aşağıya çekmektedir. Aynı zamanda yanmaya başlama süresi de %5 kil ilavesi ile 38 sn'den 49 sn'ye çıkmaktadır. THR değerinde ise %5 kil

ilavesi ile %15 azalmaktadır. %5 kil ve %10 melamin izosiyanürat içeren PBT kompozitler için yanma süresi 64 sn'dir.

Costache ve ark. (2006) termal stabilitesi yüksek nanokiller ile PET nanokompoziti üreterek konik kalorimetre ile güç tutuşurluk özellikleri incelemişlerdir. YAM olarak hekzadesilkuinolinium bromür (HDK) ve lauril akrilatbenzil trietilamonyum klorür (LABTA) kullanmışlardır. Orijinal PET için PHRR 1323 kW/m² iken %3 kil içeren HDK-killeri içeren nanokompozit için 680 kW/m²'ye ve LABTA-killeri içeren nanokompozit için 734 kW/m²'ye inmiştir. THR'ye bakıldığında ise %3 LABTA-kil içeren nanokompozitler için 53 MJ/m²'den 63 kW/m²'ye çıkmıştır. %3 HDK-kil içeren nanokompozitler için THR değeri neredeyse aynıdır. Yanmaya başlama sürelerine bakıldığında ise nanokompozitlerde azaldığı görülüyor. PET için 92 sn iken HDK-kil PET nanokompozitler için 71 saniye ve LABTA-kil nanokompozitler için 81 saniyedir. Güç tutuşurluk özellikleri kil ekfoliasyon derecesi ile ilgili olduğu belirtilmektedir.

Xiao ve ark. (2005b) %3 modifiye edilmemiş killerden üretilen PBT nanokompozitlerin konik kalorimetre ile güç tutuşurluk özellikleri incelemişlerdir. Uyumlaştırıcı olarak ise setilpiridinyum kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı miktarı hem dispersiyon hem de güç tutuşurluk özelliklerine etki ettiği görülmüştür. Konik kalorimetrede 50 kW/m² ısı akışında nanokompozitler PHRR değeri düşürdüğü görülmektedir. PBT için PHRR değeri 796 kW/m² iken %0,5 setilpiridinyum ve %3 nanokil içeren PBT nanokompozitler 686 kW/m²'dir. Setilpiridinyum miktarı %1 çıktığında hem killerin PBT matrisi içerisinde dispersiyonu gelişmekte ve buna paralel olarak da PHRR değeri 605 kW/m²'ye kadar inmektedir. Yanmaya başla süresine bakıldığında ise nanokompozitler daha erken tutuşmaktadır.

Yanmak için gerekli oksijen miktarı (LOI) da güç tutuşurluk değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Literatürde PET-kil nanokompozitlerin LOI indeksi ile ilgili bilgi verilmemektedir. Ancak yanmaya karşı dirençli PET (FR-PET) kil nanokompozitlerin LOI indeksleri verilmektedir. Normal PET için LOI indeksi %21-%22 arasındadır. Ge ve ark. (2007) FR-PET-kil nanokompozitlerini üreterek LOI indeksleri incelenmiştir. FR-PET bir ko-poliester polimeri ve 2-karboksietil(fenilfosfonik) asit (HPPPA) ile ko-

polimerizasyon sonucu üretilmektedir. FR-PET LOI indeksi %31,4 iken kil ilavesi ile arttığı görülmektedir. %1 kil ilavesi ile LOI indeksi %34'e çıkmaktadır. Kil miktarının daha da artması ile LOI değeri fazla değişmemektedir. FR-PET ve %1 kil içeren nanokompoziti UL94 standarttan V2 derecesini almaktadır. Kil miktarı %2 ve %3 olduğunda ise V0 değerlendirmeyi geçmektedir. Yani kil ilavesi ile polimerin yanma viskozitesi artıyor ve alevin damlayarak yanmasını azaltmaktadır. Çalışmada aynı zamanda HPPPA miktarı da azaltılabileceği vurgulanmaktadır.

Tale ve Kale (2012) yaptıkları çalışmada ise PET-kil nanokompozit liflerinin LOI değerini incelemişlerdir. Çalışmada IV değeri 0,73 dL/g olan PET kullanılmıştır. Masterbatch yöntemine göre üretilen liflerde taşıyıcı olarak ise düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) kullanılmıştır. PET-kil nanokompozit liflerindeki nihai kil miktarı ise %0,5-2 arasında değişmektedir. LOI değeri ise 20'den 27 değerine kadar yükselmiştir. Boyama sonrası ise bir miktarı indiği görülmüştür. Boyamadan sonrası bir miktar kil dışarıya çıktığından meydana gelmektedir. Tekstil sektöründe kullanılan PET güç tutuşur liflerinin LOI değeri 27 civarındadır. Dolayısıyla kilin PET liflerine katılması güç tutuşurluk katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar Saflaştırılması

3.1.1. Laboratuvar Ortamında Kil Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Materyal

Kil saflaştırma çalışmasında Türkiye'nin Tokat Reşadiye bölgesinden Na-bentonitler kullanılmıştır. Na-bentonitlerin katyon değiştirme kapasitesi (*KDK*) metilen mavisi yöntemine göre 72–78 meq/100 g arasındadır. Ham Na-bentonitler 4–5 mm altına öğütülmüş halde kullanılmıştır.

Kimyasal analiz sonucu Reşadiye Na-bentonitleri %57,09 SiO₂, %16,73 Al₂O₃, %2,51 Na₂O, %3,18 CaO, %3,24 Fe₂O₃ ve yanmadaki ağırlık kaybı %13,40'tür.

3.1.2. Laboratuvar Ortamında Kil Saflaştırma Çalışmalarında İzlenen Yöntem

Öncelikli olarak 4-5 mm altına öğütülmüş Na-bentonitler bir Arçelik Blender içerisinde 5 dakika 12500 devir/dk açılarak 1 lt'lik beherler alınmıştır. Burada 30 dk sedimentasyona bırakılarak feldspat gibi kaba ve boyutları 15-20 µ'dan büyük safsızlıkların çökmesi bekletilmiştir. Ardından 50 ml'lik santrifüjleme tüplerine alınarak laboratuvar tipi Universal 320 marka santrifüjde farklı dönme hızlarında ve santrifüjleme sürelerinde santrifüjlenmiştir. Dolayısıyla % katı oranları, santrifüjleme süresi ve santrifüjleme hızları değişkenler olarak seçilmiştir.

Katı oranları: %2, %4, %6, %8 ve %10 olarak seçilmiştir.

Santrifüjleme zamanı olarak: 5 dk, 10 dk, 20 dk ve 30 dk olarak seçilmiştir.

Santrifüjleme hızları olara: 500 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm ve 4000 rpm olarak seçilmiştir. Santrifüjün yarıçapı 6,5 cm olduğundan uygulanan *g kuvveti* şu şekildedir: 18 g, 73 g, 290 g, 654 g ve 1164 g'dir.

Deney sayısını azaltabilmek için öncelikle %6 katı oranında farklı santrifüjleme hızlarında ve sürelerinde çalışılmıştır. Buna göre 10 dk santrifüjleme süresi optimum seçilmiştir. Santrifüjlemesi yapılan yapılan süspansiyon ise 50°C etüvde kurutulmuştur ve sonra öğütülerek 150 mikron altı elenerek karakterizasyonu yapılmıştır.

3.1.3. Karakterizasyon

Santrifüjlemesi yapılan süspansiyonun partikül boyutu yaş olarak Fritch Particle Size Analyser cihazında yapılmıştır.

Killerin *KDK* analiz etmek için ASTM 837 standardına göre metilen mavisi testi yapılmıştır. Bu teste göre öncelikle kil üzerinde bulunan nem kurutucuda uzaklaştırılmalıdır. Bunun için 110°C'de çalışan IR kurutucu kullanılmıştır. Kurutmanın ardından nem kapmaması için desikatörde soğutmaya bırakılmıştır. Sonra 1,571 g kil tartılarak 25 ml saf su içerisinde %6'luk veya 50 ml içerisinde %3'lük kil süspansiyon hazırlanmıştır. Standarda göre 25 ml içerisinde %6'luk süspansiyon hazırlanması gerekiyor. Ancak bazı durumlarda yüksek kaliteli bentonit söz konusu olduğunda 25 ml açılması zor ve bu yüzden 25 ml saf su daha ilave edilmektedir. Daha sonra erlenmayer içerisine %3'lük H₂O₂ çözeltisinden 15 ml, 5N H₂SO₄ çözeltisinden 0,5 ml ve son olarak 10 ml saf su ilave edilerek hazırlanan çözelti içerisine %6'luk kil süspansiyonundan 3 ml veya %3'lük kil süspansiyonundan 6 ml şırınga ile çekilerek hazırlanmış olan çözeltiye eklenir. Bu şekilde hazırlanan çözelti 10 dk kaynatılır ve soğutmaya bırakılır ve oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilir ve üzerine 50 ml'ye gelinceye kadar saf su ilave edilir. Ardından 10⁻² M metilen mavisi çözeltisi ile titrasyon işlemi yapılır. Her ml metilen mavisi çözeltisi için 1 dk karıştırma yapılır. Ardından cam baget daldırılarak 10 sn bekletilir ve sonra çıkartılarak filtre kağıdına bastırılır ve metilen mavisinin adsorpsiyonu gözlemlenir. Eğer kil istenen *KDK* değerine ulaşırsa metilen mavisi cam baget ile bastırılan yerden taşmaya başlar ve kağıt üzerine turkuaz bir renk oluşturur ve bu noktada metilen mavisi testinin bittiği yerdir. *KDK* hesabı ise: harcanan metilen mavisi/0.184 bölünmesi ile bulunur.

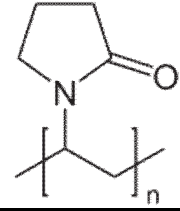
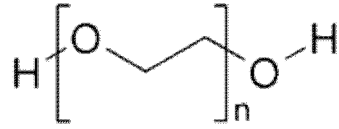
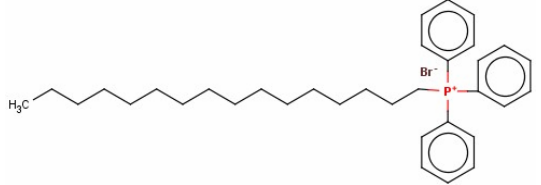
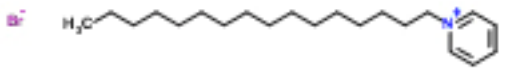
3.2. Pilot Kil Saflaştırma ve Modifikasyonda Kullanılan Materyaller ve İzlenen Yöntem

3.2.1. Pilot Kil Saflaştırmada ve Modifikasyonda Kullanılan Materyal

Pilot saflaştırmada kullanılan kil Tokat Reşadiye bentonitidir, 75 mikron altında olan bu bentonit Karakaya Bentonit San. ve Tic. A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Kil modifikasyonunda kullanılan yüzey aktif madde (YAM) kimyasalları şöyledir: polivinilpirilidon K-30 (PVP), polietilenglikol 1500 (PEG), hegzadesiltrifenil

fosfonyum bromür (HD3FB), Ehtoquad C12 ve setil piridinyum bromürdür (CPB). Bunlardan PVP ve PEG noniyonik, diğer üçü de katyonik özelliktedir. Kullanılan kimyasalların moleküler yapıları, molekül ağırlıkları ve formülleri Çizelge 3.1’de verilmektedir. Katyonik YAM’ların kolay çözünmesi için izopropil alkol kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kil modifikasyonunda kullanılan kimyasalların formülleri, molekül ağırlıkları ve molekül Yapıları

Kimyasal adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Molekül Yapısı
PVP K-30	$(C_6H_9NO)_n$	40 000–80 000	
PEG 1500	$HOCH_2-(CH_2OCH_2)_n-CH_2OH$	1500	
HDFB	$C_{34}H_{48}BrP$	567,62	
Ethoquad C12	$CH_3(CH_2)_{12}-N^+(CH_3)-(CH_2CH_2OH)_2$	320	$\begin{array}{c} (CH_2 - CH_2O)_xH \\ R-N^+-CH_3 \\ (CH_2 - CH_2O)_yH \\ Cl^- \end{array}$ R – C12 veya C14 alkil zincir uzunluğu
CPB	$C_{21}H_{38}NBr$	384,44	

3.2.2. Pilot Kil Saflaştırmada ve Modifikasyonda İzlenen Yöntem

Laboratuar saflaştırması lab tipi santrifüjde yapılmıştır, fakat bu tip saflaştırma işlemi ne kadar etkili olsa bile pilot çap santrifüjleme için uygun değildir. Bu bakımdan endüstriyel tipi santrifüj pilot saflaştırmada kullanılmıştır. Bunlardan biri Disk Stack

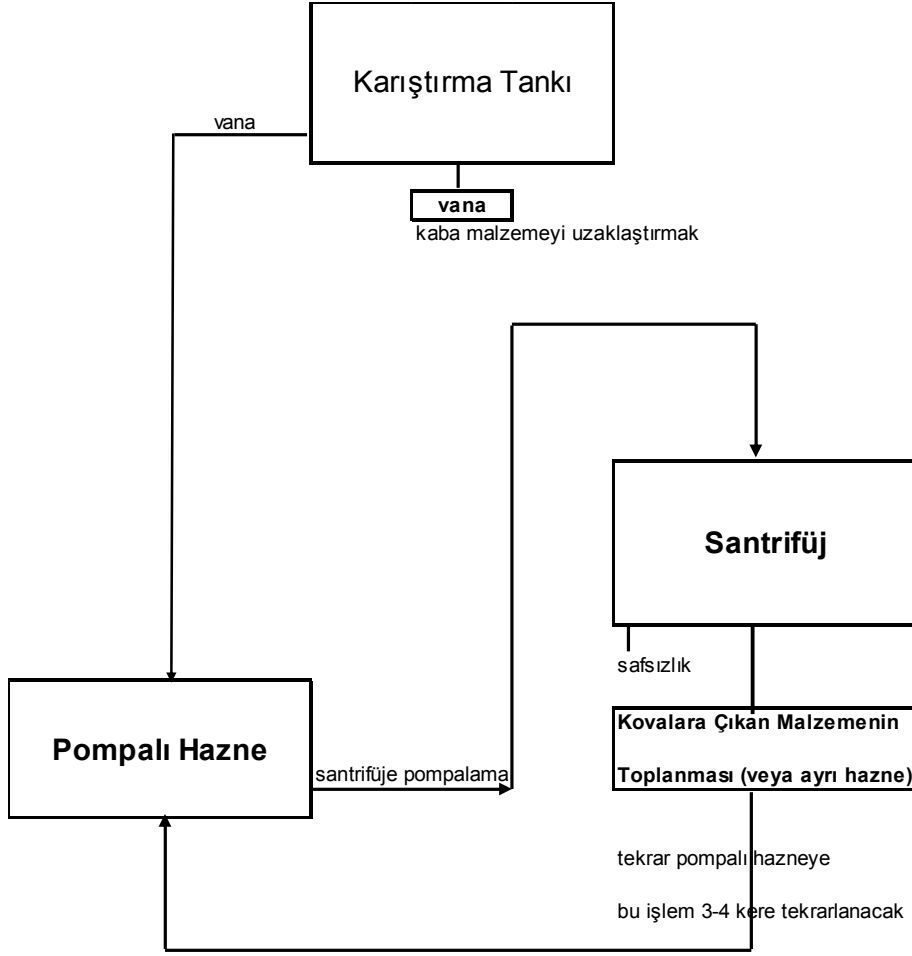
santrifüjlerdir. Doktora tezi çalışmasında Polat Makine A.Ş. tarafından üretilen ve Şekil 3.1’de gösterilen PMS 405 Disk Stack santrifüjü kullanılmıştır.



Şekil 3.1. PMS 405 disk stack santrifüj

PMS 405 tipi Disk Stack santrifüjün tambur çapı 40 cm olup üretebildiği maksimum ***g kuvveti*** 8000 ***g***'dir.

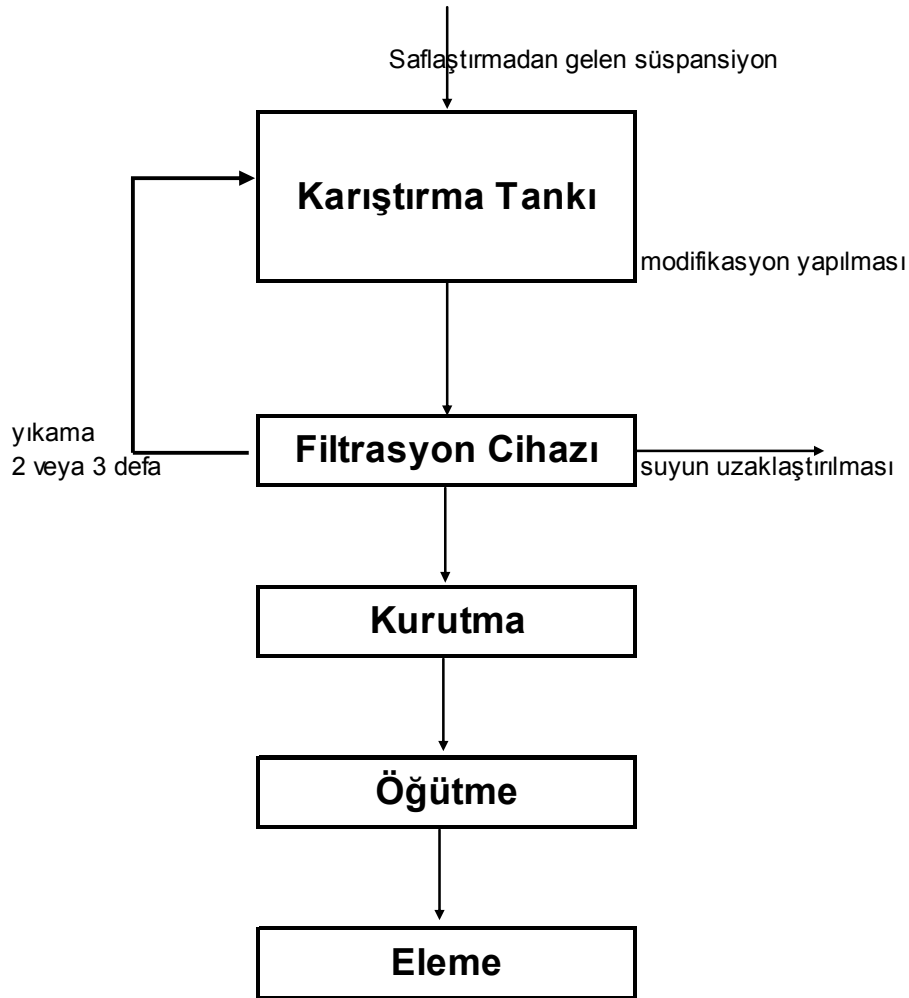
Etkin saflaştırma yapılabilmesi için kil süspansiyonunun katı oranı %2 gibi düşük değerlerde tutulmuştur. Her saflaştırma işleminde 250 litre kil süspansiyonu kullanılmıştır. Süspansiyon hazırlama aşaması 550 litrelik karıştırma tankında 2 saat 300 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Süspansiyon hazırlandıktan sonra direkt olarak santrifüje beslenmiştir. Genel olarak pilot saflaştırma işlemi Şekil 3.2’de verilmektedir. Karıştırma tankından gelen kil önce pompalı hazneye alınmaktadır. Pompalı hazneye bağlı bulunan pompa sayesinde santrifüje süspansiyon beslemesi yapılmaktadır. Santrifüj içerisinde geçen süspansiyondan kaba partiküller uzaklaşarak ayrı bir haznede toplanmaktadır. Genel olarak etkin saflaştırma olabilmesi için 2 veya 3 kere işlemin tekrarlanması gerekmektedir. Bu şekilde yapılan saflaştırma işleminde laboratuvar saflaştırmaya yakın olmaktadır. Laboratuvar saflaştırmadan farklı olarak burada saf su yerine şebeke suyu kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Kil saflaştırma şeması

Saflaştırmadan çıkan kil süspansiyonu modifikasyona tabi tutulmuştur. Karıştırma etkinliğini arttırmak için yüksek kesme gerilimini uygulayabilen Reimelt Henschel mikseri kullanılmıştır. Katyonik YAM'lar ile bu şekilde yapılan modifikasyon işlemi 2–5 dk gibi kısa süre içerisinde tamamlanmaktadır. Kullanılan modifikasyon maddesi ise kilin sahip olduğu toplam KDK değerinin %80'ni kadardır. Ancak saflaştırmadan çıkan süspansiyondaki katı miktarının öğrenmek için küçük miktarda süspansiyon alınarak kurutulmakta ve hesaplandıktan sonra modifikasyon işlemlerine geçilmektedir. Katyonik YAM'lar ile kil modifikasyon şeması Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Saflaştırmadan gelen süspansiyon yüksek kesme gerilimi uygulayabilen karıştırıcıda 2–3 dk karıştırıldıktan sonra filtrasyon cihazına alınır ve modifiye kil üzerinde bulunan fazla su uzaklaştırılır. Daha sonra tekrar yüksek gerilim uygulayabilen karıştırıcıya alınarak yıkama işlemleri yapılır. Yıkama işlemi 2–3 defa yapılmaktadır. Yıkama

işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı ise gümüş nitrat testi ile tespit edilir. Burada Br⁻ anyonun bulunup bulunmadığı tespit edilmektedir. Normal şartlarda şebeke suyunda Cl⁻ anyonları bulunmaktadır bu bakımdan yıkama suyundaki bu miktar şebeke suyu ile aynı değere ulaşmaya kadar tekrarlanmaktadır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra modifiye edilmiş kil etüvde 60°C sıcaklıkta kurutulmaktadır. Kurutulan modifiye kil lab tipi öğütücüde öğütülerek 75 mikron altı elenmektedir ve sonunda karakterizasyonu yapılmaktadır.



Şekil 3.3. Katyonik YAM'lar ile kil modifikasyon şeması

Noniyonik YAM'lar ile modifikasyon biraz farklı şekilde yapılmıştır. Bunun asıl nedeni ise katyonik YAM'lar kullanıldığında killerin aglomerasyona neden olmakta ve bu nedenle filtrasyon yapılabilmektedir. Noniyonik YAM'lar aglomerasyona neden olmamakta ve killer süspansiyonda olduğu gibi dispersiyon halinde kalmaktadır. Bu

nedenle tek çıkış noktası kurutmaktır. Yani saflaştırma sonrası direkt olarak kil süspansiyonuna ilave edilen noniyonik YAM'lar karıştırıldıktan sonra kurutulmaya gönderilmektedir. Daha sonra bunu öğütme ve eleme takip etmektedir. Yalnız standart saflaştırma prosedüründe süspansiyonun katı oranı %2 gibi küçük oran iken, noniyonik YAM'lar kullanıldığında bu oran %6'dır ve genel olarak saflaştırma ile aynı anda yapılmaktadır. Yani önce %6 katı oranında kil süspansiyonu yüksek kesme gerilimi uygulayabilen karıştırıcıda hazırlanıp, kil miktarının %40–50 kadar noniyonik YAM ilave edilmekte ve bunu takiben saflaştırmaya gönderilmektedir. Saflaştırdıktan sonra süspansiyon kurutulmakta ve öğütülerek 75 mikrona altı elenmektedir.

3.2.3. Saflaştırılan Killerin ve Organokillerin Karakterizasyonu

Saflaştırmanın en önemli karakterizasyonlardan birisi KDK değişimin ölçülmesidir.

KDK ölçülmesi metilen mavisi testi ASTM 837 standardına göre yapılmıştır. Metilen mavisi testinin detaylar tezin “**bkz**” 3.1.3 bölümünde açıklanmıştır.

Diğer bir yöntem ise X-ray toz difraktometre (XRD) taramasının yapılmasıdır. Bu yöntem kalitatif yöntemdir ve kil üzerinde ne tür safsızlıkların bulunduğu hakkında bilgi vermektedir. Aynı zamanda bu yöntem sayesinde modifikasyon maddesinin kil tabakasının ne kadar genişlediği hakkında bilgi vermektedir. Tabakların genişlemesi Bragg eşitliğine göre hesaplanmaktadır.

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

Burada genellikle d_{001} tabaka genişliği veya boşluğu şeklinde tanımlanmaktadır. Yani $n=1$ olacak şekilde, θ tarama açısı ve λ X-ray ışının dalga boyu. Tez çalışmasında XRD analizi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitü'sünde bulunan Shimadzu XRD-6000 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz Cu X-ray ışını tüpüne sahip ve dalga boyu $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ 'dur. Toz numunelerin XRD 2θ çekim aralığı $2-40^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çekim aralığı kil üzerindeki safsızlıkları tanımlamada yeterlidir. Kullanılan voltaj ise 40 kV ve akım gücü de 30 mA'dir.

3.2.4. Modifiye Killerin Temas Açılarının Ölçümü

Temas açıları özellikle killerin hidrofobluğu hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. aynı zamanda çeşitli sıvılarla yapılan temas açıların ölçümleri polimer-kil arasındaki etkileşimler hakkında bilgi vermektedir. Tez çalışmasında direkt temas açısı yöntemi kullanılmıştır. Numuneler iki farklı şekilde hazırlanmıştır.

Birinci yöntemde Norris ve ark. (1992) çalışması dikkate alınmıştır. Yani killerin ne kadar % KDK değeri ile modifiye edildiği önemsenmemiştir. Öncelikle bir cam lamel üzerine homojen film oluşturulmuş ve bu film üzerine katyonik YAM doygunluğa kadar adsorplanmıştır. Öncelikle %4 kil süspansiyonu hazırlanarak 4000 rpm santrifüj hızında 2 defa 20 dk süre ile santrifüjlenerek 2 mikron üstü partiküller uzaklaştırılmıştır. Ardından bir cam lamel üzerine pipet ile kil süspansiyonu damlatılarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra katyonik YAM'ların 10^{-1} M çözeltisi hazırlanarak 100 ml'lik iki ayrı petriye konulmuştur. Ardından oluşturulmuş kil filmi önce birinci petriye 2 dk bekletilmiş ve diğerine aktararak 2 dk daha bekletilmiştir. Sonra bol miktarda saf su ile yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Böylece kil filminin yüzeyi katyonik YAM ile doyurulmuştur. Noniyonik PEG ve PVP killeri için ise zaten suda çözünme özelliklerine sahip olduğundan %2 oranında suda disperse edilerek, direkt cam lamel üzerine pipet ile aktararak kurumaya bırakılmıştır. Bu şekilde hazırlanan modifiye killerin temas açı ölçümüne hazırdırlar. Örnek hazırlanmış film Şekil 3.4'te verilmektedir.



Şekil 3.4. Temas açısı ölçümü için hazırlanan film

İkinci yöntem ise Kamal ve ark. (2009)'nın çalışmasında olduğu gibi hazırlanmıştır. Toz halinde modifiye killer alınarak presleme makinesine pelet halinde getirilmiştir. Presleme 30 MPA basınç altında gerçekleştirilmiş ve 2 dk bu basınçta bekletilmiştir. Bu şekilde hazırlanan peletler temas açısı ölçümü için uygundur. Şekil 3.5'te temas ölçümü için hazırlanmış pelet gösterilmektedir. Ticari killerin temas açıları ve yüzey enerjileri de bu yöntemle hazırlanmış pelet üzerinden ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Temas ölçümü için hazırlanmış pelet

Temas ölçümler su, formamid, etilenglikol, diyodometan ve bromnaftalen gibi sıvılarla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'nün Yüzey Kimyası Laboratuvar'ında bulunan goniometre ile ölçülmüştür. Kaydedilen temas açıları ortalama olarak damla yüzeye konduktan 1 dk sonra ölçülmüştür.

3.2.5. Modifiye ve Modifiye Olmayan Killerin Isıl Analizi

Isıl işlemini incelemek için Seiko Exstar SII 6300 TGA/DTA cihazı kullanılmıştır. Böylece modifiye ve modifiye olmayan killerin ısıl gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel ısıl analiz (DTA) eğrileri çıkarılmıştır. Isıl işleminin yapılmasının temel nedeni ise modifiye killerin termal degradasyona başlama sıcaklıklarını tespit etmektir. Isıl tarama işlemi N₂ gazı 30 ml/dk akış hızında, ısıtma hızı 10°C/dk olacak şekilde yapılmıştır. Numunelerin ağırlıkları 10–20 mg arasında değişmektedir. Hücre olarak platin hücre kullanılmıştır. Cihaz başlangı kalibrasyonunu koruduğundan ve üreticilerin de tavsiyelerine uyularak çalışma parametreleri değiştirilmediği için referans numunesinin kullanılmasına gerek duyulmamıştır. Tarama işlemi 25–1000°C arasında yapılmıştır.

3.3. Poliester-Kil Nanokompozit İplik Üretiminde Kullanılan Materyal ve İzlenen Yöntem

3.3.1. Poliester-Kil Nanokompozit İplik Üretiminde Kullanılan Materyal

Poliester-kil nanokompozit iplik üretiminde nanokil olarak Nanocor'un ürettiği Nanomer I30P ve Nanomer I44P kullanılmıştır. Nanokiller Nanocor'un Türkiye temsilcisi olan Desi Kimya ve Maden Sanayi A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan nanokillerin özellikleri Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Tez Çalışmasında kullanılan nanokillerin özellikleri

Nanocor'un Nanomer'i	Organik Bileşik	d ₀₀₁ , nm	Yoğunluk (g/cm ³)	H ₂ O (%)	Uygun Polimer Matrisi	Yakma ağırlık kaybı, %	Partikül boyutu, mikron
I.30P	ODA	2,3–2,5	1,7	2	Polyone masterbatchları C.30P, C.30PE, C.30EVA	25–30	15–20
I44P	2M2HT	2,56		2	Polyone masterbatchları C.30P, C.30PE, C.30EVA	30-35	15–20

ODA – oktadesil amin; 2M2HT – dimetil dihidrojenlenmiş hidrokarbon zinciri amonyum klorür, zincir uzunluğu C14-C18 arasında değişmektedir.

Masterbatch çalışmalarında taşıyıcı olarak IV değeri 0,80 dL/g olan poli(butilen tereftalat) PBT kullanılmıştır. Masterbatch aşamasında nanokil ve PBT'nin iyi karışması için PBT'de toz halinde kullanılmıştır. Bunun dışında dispersiyona yardımcı kimyasallar olarak Bruggolen 130 vaks ve adezyon geliştirmek için Bruggolen P60 yağlayıcı kullanılmıştır.

Poliester-kil iplik çekiminde ise IV değeri 0,64 dL/g olan poli(etilen tereftalat) PET kullanılmıştır. Tez çalışması süresince Korteks İplik Mensucat A.Ş firmasında üretilen PET kullanılmıştır.

3.3.2. Poliester-Kil Nanokompozit İplik Üretiminde İzlenen Yöntem

Doktora tezi çalışmasında PET-kil nanokompozit üretiminde masterbatch yöntemi kullanılmıştır. Masterbatchlar Korteks Mensucat San. Tic. A.Ş. firmasında bulunan ve Leistritz firması tarafından üretilen ters yönde dönen çift burgulu (T-ÇBE) ZSE 27 MAXX tipi masterbatch ekstruderi kullanılmıştır. T-ÇBE'nin L/D oranı 44 ve D'si 28

mm'dir. Vida geometrisi ile ilgili bilgiler EK-I'de verilmektedir. İlk önce istenen kil miktarı içeren PBT masterbatch'ları hazırlanarak ardından iplik çekimleri yapılmıştır.

Masterbatch aşamasında hem Nanomer I30P hem de Nanomer I44P nanokil içeren farklı konsantrasyonlarda toplam 16 tane masterbatch hazırlanmıştır. Masterbatch'lardaki kil miktarlar %5–40 arasında değişmektedir. Bu şekilde farklı kil miktarı içeren masterbatch'ların üretimi endüstriyel iplik çekim makinelerinde masterbatch dozaj miktarının en fazla %5 olmasından kaynaklanmaktadır. Tez aşamasında üretilen masterbatchların formülasyonları Çizelge 3.3'te verilmektedir. Masterbach formülasyonları 1 kg bazlı olarak verilmektedir. Toz halinde tartılan PBT, nanokiller ve Bruggolen 130 Reimelt Henschel mikserine alınarak 1800 dev/dk hızda 1 dk karıştırılarak hız 3600 dev/dk'ya çıkarılmakta ve şırınga vasıtasıyla Bruggolen 60 ilave edilmekte ve 6–7 dk karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi akımın sabitleninceye kadar devam etmektedir. Ardından karışım T-ÇBE beslenmektedir. Masterbatch aşamasında iyi karışım elde etmek için ekstruderin sıcaklığı PBT'nin erime sıcaklığından 20°C daha yüksektir (240°C), vidaların dönme hızı ise 350 dev/dk'dır. T-ÇBE çıkışı masterbatchlar cips haline getirilerek lif çekimi için hazırdır.

Lif çekimi Busschaert firmasının ürettiği Spinboy II-CC laboratuvar tipi lif çekim makinesinde gerçekleştirilmiştir. Masterbatch cipsleri PET cipsleri ile ağırlıkça 5/95 oranında karıştırılarak tek burgulu ekstrudere beslenmiştir. Çekim sıcaklığı 280°C'de yapılmıştır. Üretilen FDY iplikleri 300 denye/96 filaman ipliklerdir. Çekim hızı ise 1300 m/dk, ardından germe işlemi yapılarak FDY iplikleri üretilmiştir. Her iplik çekimi ortalama 15 dk yapılmıştır. FDY iplik üretimindeki godet sıcaklıkları ve hızlar ise şöyledir:

1. ve 2. godet sıcaklığı 80°C, hızları 1300 m/dk
2. ve 3. godet sıcaklığı 130°C, hızları 3440 m/dk

Çizelge 3.3. Tez çalışmasında üretilen masterbatch'ların formülasyonları

Nanomer I30P				Nanomer I44P			
Masterbatch No	Kil miktarı %	Kullanılan materyal	Miktar gr	Masterbatch No	Kil miktarı %	Kullanılan materyal	Miktar gr
1	5	I30P	50	9	5	I44P	50
		PBT	944			PBT	944
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
2	10	I30P	100	10	10	I44P	100
		PBT	894			PBT	894
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
3	15	I30P	150	11	15	I44P	150
		PBT	844			PBT	844
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
4	20	I30P	200	12	20	I30P	200
		PBT	794			PBT	794
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
5	25	I30P	250	13	25	I44P	250
		PBT	744			PBT	744
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
6	30	I30P	300	14	30	I44P	300
		PBT	694			PBT	694
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
7	35	I30P	350	15	35	I44P	350
		PBT	644			PBT	644
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1
8	40	I30P	400	16	40	I44P	400
		PBT	594			PBT	594
		Bruggolen 130	5			Bruggolen 130	5
		Bruggolen P60	1			Bruggolen P60	1

3.3.3. Poliester-Kil FDY İpliklerin Karakterizasyonu

Poliester ve kompozit ipliklerin ısıl analizleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. DSC analiz Korteks İplik Mensucat A.Ş. laboratuvarında bulunan Metler Toledo firmasının ürettiği DSC 823 tipi cihazda yapılmıştır. Analizler azot ortamında yapılmıştır. DSC analizi 40–350°C sıcaklıklar arasında ve ısıtma hızı 10°C/dk

olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tekrarlanabilir veriler elde etmek için DSC analizi yaklaşık 10–15 mg iplik alınarak alüminyum hücrelere yerleştirilerek yapılmaktadır.

Diğer ısıl özellikleri ise organokillerin ısıl özelliklerini ölçmede kullanılan Seiko Exstar SII 6300 TGA/DTA cihazı kullanılmıştır. Ölçüm detayları (“**bkz**” 3.2.5) bölümünde açıklanmıştır. Farklı olarak ipliklerin küçük hücreye sığdırabilmek için makasla kesilmiştir. Toz malzemedan farklı olarak daha hacimli oldukları için ortalama 10 mg civarı hücreye yerleştirilmiştir. Nanomer I30P ve I44P nanokillerin ısıl özellikleri ise tıpkı 3.2.5 bölümündeki gibi modifiye killer için uygulanan yöntem kullanılmıştır.

Ticari nanokillerin XRD analizi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitü’sünde bulunan Shimadzu XRD–6000 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz Cu X-ray ışını tüpüne sahip ve dalga boyu $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ’dur. Toz halindeki ticari nanokil numunelerin XRD 2θ çekim aralığı $2-40^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit ipliklerin ise çekimi 2θ açısı $2-100^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit iplikleri 4×4 cm kaplayacak şekilde bir birine paralel olarak sarılmıştır. Kullanılan voltaj ise 40 kV ve akım gücü de 30 mA’dır.

Ticari nanokillerin temas açıları ölçümü Kamal ve ark. (2009) çalışmasında olduğu gibi hazırlanmıştır ve detaylı olarak bölüm 3.2.4’te açıklanmıştır. Temas açıları su, formamid, etilenglikol, diiyodometan ve bromnaftalen sıvıları kullanılmıştır.

Nanokil dispersiyonunu daha iyi incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM-scanning electron microscope) kullanılmıştır. SEM cihazı olarak TÜBİTAK BUTAL’de bulunan Tescan Vega 3 SEM cihazı ile görüntüler alınmıştır. Görüntüleme işlemi ikincil elektron (SE-secondary electron) modunda, çalışma mesafesi (WD-working distance) ise 12–14 mm civarlarında yapılmıştır. Görüntülemenin daha iyi yapılabilmesi için lifler 4 nm otomatik Cressington Sputter Coater 108auto cihazı ile altın ile kaplanmıştır.

İpliklerin mekaniksel özellikleri ise Korteks Mensucat Sanayi ve Tic. A.Ş.’de bulunan Statimat ME cihazında ölçülmüştür. Pünomatik olarak çalışan cihazda iki çene arasındaki mesafe 20 cm’dir. Sabit uzamaya göre çalışan cihazda kopma işlemi 20 saniye içerisinde gerçekleşecek şekilde ayarlanmıştır. Hem kopma mukavemeti hem de kopma uzamaları bu cihazda ölçülmektedir. Modül ölçümü ise bu cihazda ölçmek

mümkün değildir. Her iplik için toplam 6 deneme yapılarak ortalamaları değerlendirilmiştir.

Kaynama çekmesi için 4 m iplik sarılarak çile haline sarılır ve 500 g ağırlık asılır. Daha sonra çile uzunluğu l_0 ölçülür (genellikle bu 50 cm'dir) ve 98°C'de 10 dk kaynatılır. Kaynatıldıktan sonra ise oda sıcaklığında kurutulur ve l_k ölçülür. Kaynama çekmesi ise aşağıdaki formülle hesaplanır.

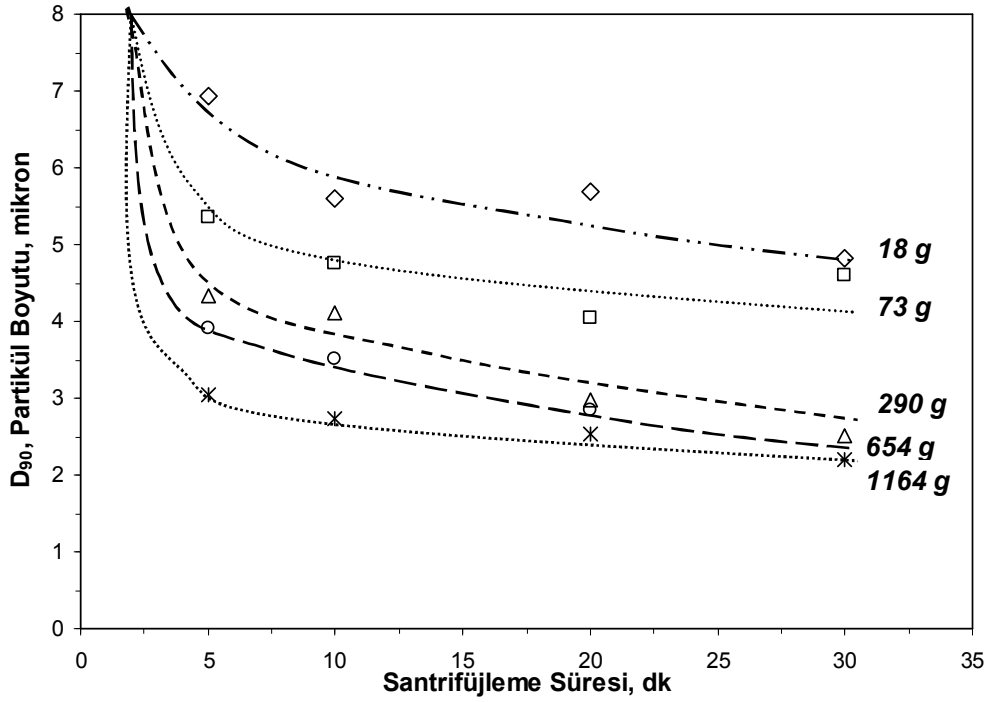
$$\%Kaynama \ Çekme = \frac{l_0 - l_k}{l_0} \cdot 100 \quad (3.2)$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Laboratuvar Saflaştırması

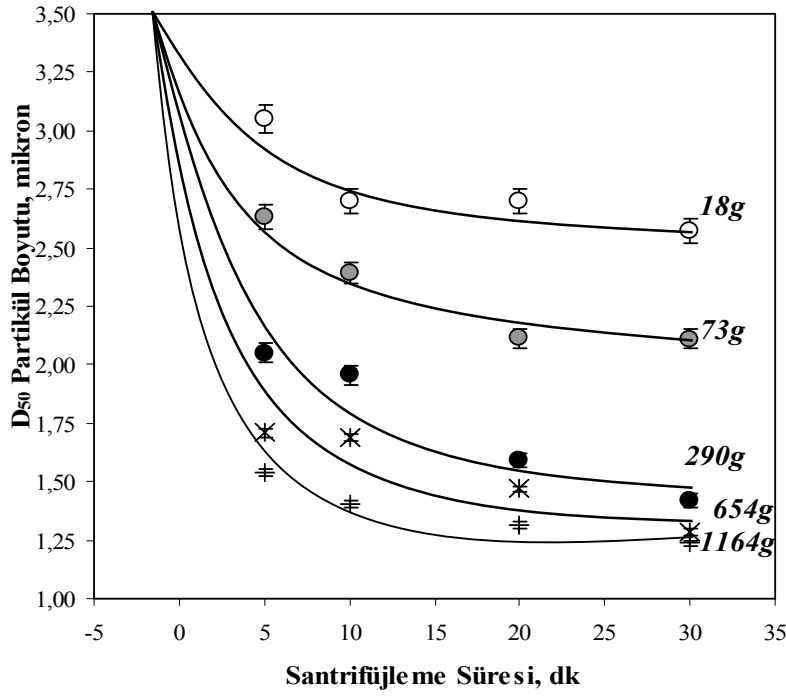
4.1.1. Partikül boyutlarının değişimi

Şekil 4.1'de %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonunun farklı santrifüjleme zamanlarında ve uygulanan g kuvvetlerinde D_{90} partikül boyutunun değişimi verilmektedir. Düşük g kuvvetlerinde (18 ve $73 g$) daha kaba ve kilimsi olmayan ($>4 \mu m$) partiküllerin uzaklaştığı görülmektedir. Uygulanan g kuvvetinin artmasıyla birlikte kilimsi partiküllerin de uzaklaştığı görülmektedir. Reşadiye bentonitlerin kimyasal analizine bakıldığında bünyesinde Na^+ ve Ca^{2+} katyonları barındırmaktadır. Bu da Na^+ ve Ca^{2+} bentonitlerin bir arada olduğunu göstermektedir. Whalley ve Mullins (1991) Na-bentonitlerin partikül boyut dağılımının Ca-bentonitlerine göre daha ince olduğunu fotosedimentasyon çalışmasıyla göstermişlerdir. Bir diğer çalışmada Fertl ve Jessen (1969) Wyoming bentonitleri ile yapılan çalışmada kaba fraksiyonlarda Ca-bentonitlerin ağırlıklı olduğunu ve partikül boyutunun azalmasıyla birlikte Na-bentonitlerin ağırlıklı olduğunu göstermişlerdir. Bir diğer önemli ve detaylı çalışma Jessen ve Mungan (1959) tarafından yapılmıştır ve Ca-bentonitlerin Na-bentonitlere nazaran nispeten partikül boyutları daha yüksek olduğunu ve düşük g kuvvetinde ilk önce uzaklaştıklarını göstermişlerdir. Aynı zamanda saf Na-bentonitlerin jelleşme ve plastik viskozitesi Ca-bentonitlere göre daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. McAtee (1958) %3 montmorillonit süspansiyonunu 1800 ve 2500 rpm hızlarda 1 saat santrifüj işlemi çökenlerin Ca veya Mg montmorillonit süspansiyonda kalanların ise Na-montmorillonit olduğunu göstermiştir. Uygulanan santrifüj kuvvetinin artmasıyla birlikte uzaklaşan partikül boyutu hızla 4μ altına inmektedir. Bu da istenilen seviyede saflaştırılmış Na-bentonitlerin elde edilmesi için $73g$ 'den daha yüksek hızlarda en az $10 dk$ santrifüjlenmesi gerekmektedir. Amcol'ün US 6050509 patentinde ticari santrifüjleme sonrası saflaştırılmış bentonitlerin D_{90} partikül boyutu $3,223\mu m$ olduğu görülmektedir. Dolayısıyla Şekil 4.1'den laboratuvar tipi santrifüjlerde iyi kalitede bentonit elde etmek için süspansiyonun 2000 rpm ($290g$) hızlarda santrifüjlenmesi gerektiği görülmektedir. Constanzo (2001) ise 6 dk 600 rpm ($58-60g$) hızlarında santrifüjleme sonrası $2\mu m$ üstü partiküllerin uzaklaştığını söylemektedir. Ancak bizim çalışmamıza göre $2\mu m$ üstü partikülleri uzaklaştırmak için uygulanan santrifüjleme kuvvetinin en az $1164g$ olması gerektiği açıkça görülmektedir.



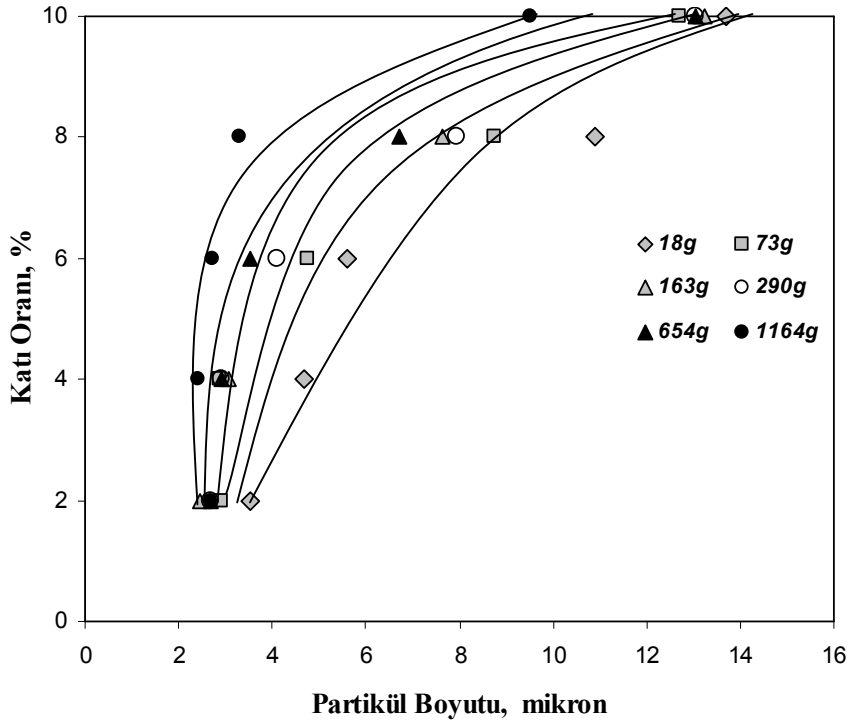
Şekil 4.1. %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonunun D_{90} partikül boyutunun santrifüjleme sırasında değişimi

Şekil 4.2’de %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonunun farklı santrifüjleme zamanlarında ve uygulanan g kuvvetlerinde D_{50} partikül boyutunun değişimi verilmektedir. Amcol’ün US 6050509 patentinde D_{50} partikül boyutu 1,741 μm ’dir. Şekil 2’de bu değere **290g** santrifüjleme kuvvetinde 10 dk santrifüjlenen süspansiyon bu değere ulaşmaktadır veya daha yüksek g kuvvetinde daha kısa sürede ulaşmaktadır. Dolayısıyla istenen kalitede ve nanokompozitlere uygun montmorillonit elde edilmek isteniyor ise uygulanan g kuvveti 290’dan daha yüksek olmalıdır. Uygulanan g kuvvetinin ve santrifüjleme süresinin artmasına rağmen 1,238 μm altına inmediği görülmektedir. Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi optimum santrifüjleme süresi 10 dk’dır ve daha farklı katı oranlarında bu süre sabitlenmiştir ve katı oranının partikül boyutuna nasıl etki ettiği incelenmiştir.



Şekil 4.2. %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonunun D_{50} partikül boyutunun santrifüjleme sırasında değişimi

Şekil 4.3'te ise farklı katı oranlarındaki kil süspansiyonların farklı hızlarda santrifüjlenme hızlarındaki D_{90} partikül boyut değişimi gösterilmektedir. Katı oranının düşmesi ile birlikte 2 μm üstü partiküllerin uzaklaşması için uygulanması gereken g kuvveti düşmektedir. Kaliteli saflaştırma için D_{90} partikül boyutunun 3,223 μm 'dan daha düşük olması gerektiğini düşünürsek katı oranının %8'den az ve uygulanan santrifüj kuvvetinin 163g'den daha yüksek olması gerektiği görülmektedir. Katı oranı %2 olduğunda 18g gibi düşük santrifüj kuvvetinin bile 3,223 μm 'dan daha büyük partiküller uzaklaştığı görülmektedir. Genel olarak katı oranlarının %2, %4 ve %6 olması ile yüksek kalitede saflaştırmanın gerçekleştirilebilirliği görülmektedir. Katı oranın %8 ve %10 olması durumunda bentonit süspansiyonlar akışkanlıklarını azalmakta ve jelimsi haldedir. Bu durum için daha ince partiküllerin uzaklaştırması için gereken g kuvveti ve santrifüjleme süresi artırılması gerekmektedir. Endüstriyel anlamda saflaştırmadan hemen sonra bir modifikasyon işlemi gerçekleştirilecek ise %2 katı oranında saflaştırma yaptıktan sonra modifikasyon işleminin yapılmasında fayda vardır. Eğer saflaştırmış bentonit üretilecek ise o halde katı oranının yüksek tutulması gerekmektedir.



Şekil 4.3. D_{90} partikül boyutunun farklı katı oranlarında ve santrifüjleme hızlarıyla değişimi.

Endüstriye bentonit saflaştırma işlemleri dikkate alındığında kombineli olarak hidrosiklon ve santrifüjleme işlemi ile kombineli kullanılmaktadır. Hidrosiklonlar enerji sarfiyatı düşük olan makinelerdir, ancak uygulanan g kuvveti endüstriyel santrifüjlere nazaran oldukça düşüktür ve genel olarak $30g$ civarında kalmaktadır. Pilot çapta hidrosiklon çalışmasında Boylu ve ark. (2010) bentonit süspansiyonların başarılı bir şekilde $10 \mu\text{m}$ 'dan daha büyük partiküller uzaklaştırılabilmektedir. Benzer sonuçlar Amcol'ün US 6050509 patentinde görülmektedir. Dolayısıyla bir seri hidrosiklonlardan geçirilerek çok kaba safsızlıklar uzaklaştırılır ve en sonunda endüstriyel santrifüjden geçirilerek kaliteli bentonit üretimi yapılabilir. Hidrosiklonda kaba partiküllerin uzaklaştırılması aynı zamanda kil süspansiyonuna bir miktar akışkanlık kazandırmakta ve daha ince partiküllerin uzaklaştırılması santrifüjleme ile yapılmaktadır.

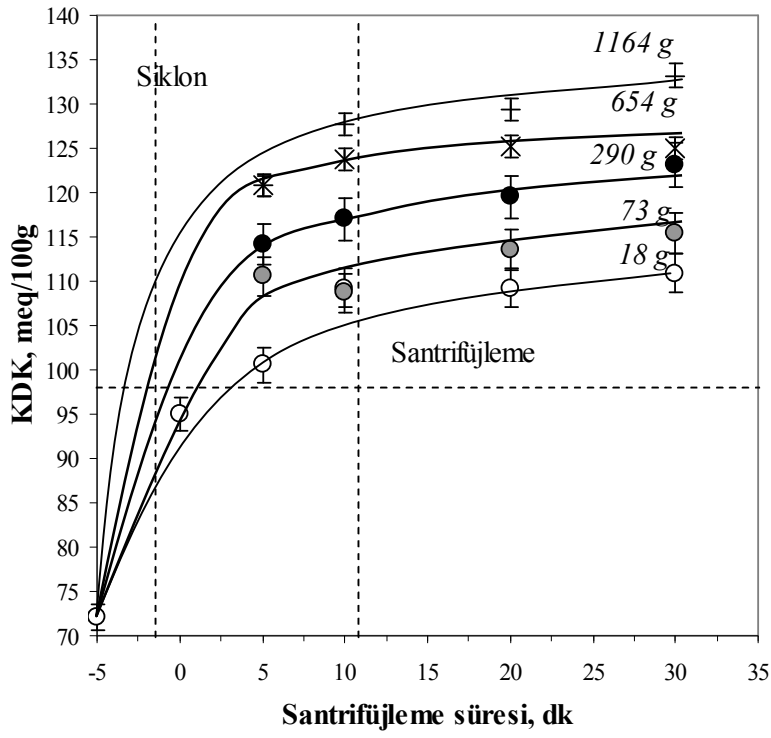
4.1.2. KDK Değişimi

KDK değeri bentonitlerin saflığı hakkında büyük bilgi vermektedir. Yaygın olarak nanokompozit uygulamalarında kullanılan Southern Clay firmasının Cloisite markalı killerin KDK değeri $98 \text{ meq}/100g$ 'dır ve Nanofil 116 killeri $116 \text{ meq}/100g$ 'dır. Bunun

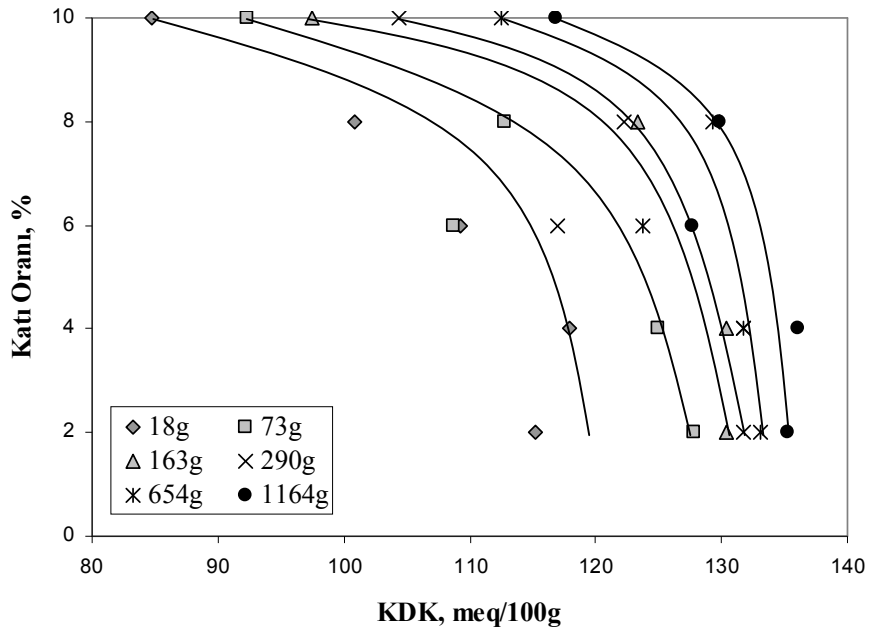
yanında Nanocor'un (Amcol) Nanomer markası altında pazarladığı killerin *KDK* değeri 140–145 meq/100g'dır. *KDK* ölçümünde hangi yönteminin kullanıldığı belirtilmemiştir. Çünkü *KDK* ölçümünde bazı durumlarda amonyum asetat ve metilen mavisi yöntemleri kullanılmaktadır. Bu iki yöntem arasında ufak farklılıklar vardır. Amonyum asetat yöntemi ile ölçülen değerler yaklaşık olarak 10–25 meq/100g metilen mavisi yöntemine göre daha düşüktür (Manocha ve ark. 2008). Endüstriyel olarak bakıldığında ise metilen mavisi yönteminin uygulanması çok daha kolay olduğunda bu yöntem daha yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu yüzden ticari killerin *KDK* değerleri büyük ölçüde metilen mavisi yöntemi ile ölçüldüğünü söyleyebiliriz.

Şekil 4.4'te %6 katı oranında farklı santrifüjleme sürelerinde ve *g* kuvvetlerinde saflaştırılmış bentonitlerin *KDK* değerleri verilmektedir. Düşük *g* kuvvetinin uygulanması ile bazı ticari nanokillerin *KDK* değerine ulaşılmaktadır. 10 dk santrifüjleme süresinin yeterli olduğu görülmektedir ve daha sonra sürenin artması ile birlikte *KDK* değerinin değişmediği görülmektedir. En yüksek **1164g** kuvvetinde üretilen killer en yüksek *KDK*'ya sahiptir ve 10 dk santrifüjleme sonrası 128 meq/100g çıkmaktadır. Ulaşılan maksimum değer ise 133 meq/100g'dır. Bu şekilde Nanocor'un Nanomer markası altında üretilen bentonitlere yakındır. Boylu ve ark. (2010) hidrosiklon çalışmasında efektif olarak 90–98 meq/100g *KDK* değerine ulaşmaktadır. Bu da hidrosiklon içerisinde uygulanan *g* kuvveti 18–73 arasındadır.

Farklı katı oranındaki kil süspansiyonların *KDK* değerlerinin uygulanan *g* kuvveti ile değişimi Şekil 4.5'te verilmektedir. *KDK* değerinin katı oranının düşmesi ile yükseldiği görülmektedir. Reşadiye Karakaya bentonitlerinin ulaşılabilirdiği maksimum *KDK* değeri 136 meq/100g'dır ve bu değer *g* kuvvetinin artması ile değişmediği görülmektedir. *KDK* değerine bakılarak %2, %4, %6 ve %8 katı oranlarının santrifüjleme için uygun olduğu görülmektedir. Optimum *g* kuvveti ise 73'ten büyük olması gerektiği de görülmektedir.



Şekil 4.4. %6 katı oranındaki bentonit süspansiyonun *KDK* değerinin santrifüjleme sırasında değişimi



Şekil 4.5. *KDK* değerinin farklı katı oranlarında ve santrifüjleme hızlarıyla değişimi

4.1.3. İstatistiksel Modelleme

Katı oranının ve g kuvvetinin etkisini incelemek için yüzey modellenmesi (response surface modelling-RSM) yapılmıştır. RSM yöntemi özellikle optimum çalışma parametrelerinin bulunmasına yardımcı olmaktadır. RSM yöntemi bir regresyon yöntemi olup lineer ve polinom regresyonlarına nazaran birden fazla değişken olması durumunda uygulanmaktadır. Çoklu regresyona benzese de faktörlerin bir biri ile etkileşimleri de incelendiğinden daha fazla tercih edilmektedir. Santrifüjleme süresi 10 dk sabit tutularak farklı katı oranlarında (%2, %4, %6, %8 ve %10) ve g kuvvetlerinde (18g, 73g, 163g, 290g, 654g ve 1164g) santrifüjlenen süspansiyonlar için RSM analizi yapılmıştır. RSM yönteminde kullanılan matematiksel model aşağıdaki gibidir:

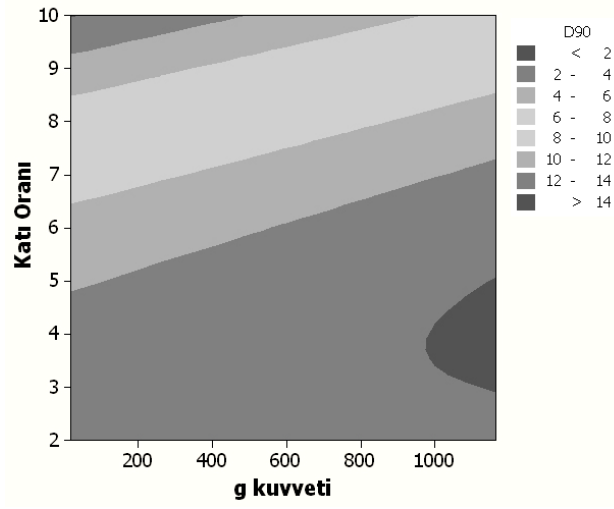
$$Y = A + B \cdot X_1 + C \cdot X_2 + D \cdot X_1^2 + E \cdot X_2^2 + F \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (4.1)$$

Burada Y ölçülen partikül boyutu (D_{90} ve D_{50}) veya KDK değeri, A , B , C , D , E ve F sabitlerdir, X_1 g kuvveti ve X_2 katı oranıdır. Çözümleme RSM modülü olan Minitab 14 programı ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında RSM modülü olan Origin 8 programında da vardır. Çizelge 4.1'de D_{90} , D_{50} ve KDK değerleri için bulunan katsayılar, regresyon R^2 değerleri ve deneysel ve hesaplanan değerler arasında korelasyon R^2 değerleri verilmektedir. Oldukça yüksek regresyon katsayısına sahiptir bu da D_{90} , D_{50} ve KDK gibi değerler direkt olarak g kuvvetine ve katı oranına bağlı olduğu görülmüştür.

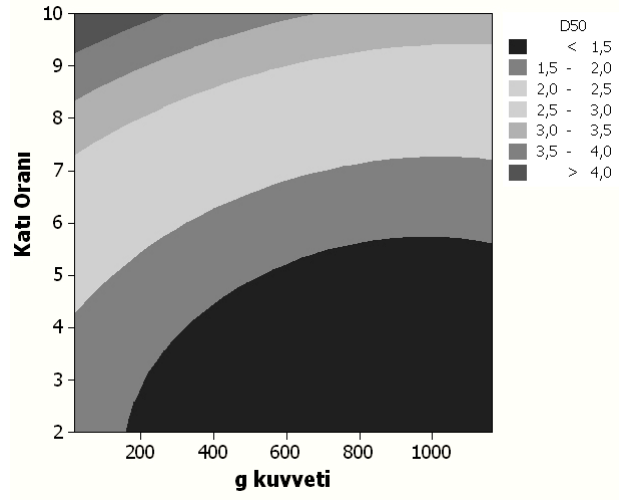
Çizelge 4.1. D_{90} , D_{50} ve KDK değerlerinin g kuvvetine ve katı oranına bağlı RSM regresyon sonuçları

Y	X_1	X_2	RSM Eşitlikleri	R^2 reg.	R^2 kor.
D_{90}	g kuvveti	Katı oranı	$Y=4,51503+0,00028 \cdot X_1-1,08416 \cdot X_2$ $+0,00 \cdot X_1^2+0,20519 \cdot X_2^2-0,00048 \cdot X_1 \cdot X_2$	0,964	0,982
D_{50}			$Y=1,80977-0,00158 X_1-0,10888 X_2-$ $0,00 \cdot X_1^2+0,03793 \cdot X_2^2-0,00006 \cdot X_1 \cdot X_2$	0,97	0,985
KDK			$Y=120,798+0,037 \cdot X_1+1,047 \cdot X_2+0,00 \cdot X_1^2-$ $0,414 \cdot X_2^2+0,002 \cdot X_1 \cdot X_2$	0,864	0,93

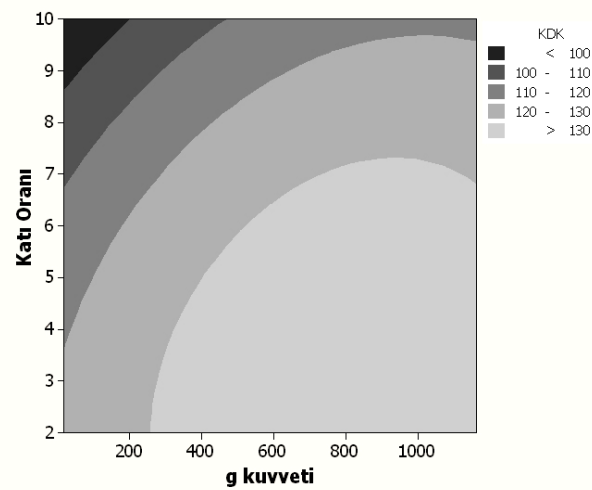
RSM yöntemi özellikle optimum değerleri seçmede kullanılmaktadır ve bunun için sınırların belirlenmesi yapılmaktadır (contour design). Şekil 4.6'da g kuvvetine ve katı oranına bağlı D_{90} , D_{50} ve KDK değerlerinin sınırları açıkça verilmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 4.6. Katı oranına ve g kuvvetine bağlı D_{90} , D_{50} ve KDK sınırlarının belirlenmesi: a) D_{90} için; b) D_{50} için ve c) KDK için.

Sınırlama şekillerinden istenilen kalitede bentonit için uygun olan % katı oranı ve uygulanması gereken g kuvveti çıkartılabilmektedir. Örneğin Şekil 4.6(c)'ye bakacak olursak KDK 130 meq/100g'dan daha yüksek olması için g kuvvetinin 290'dan büyük ve katı oranının %4'ten küçük olması gerektiği görülmektedir. En kaliteli killer ise D90'ı 2 μm 'den daha küçük olan killerdir. Bu bakımdan Şekil 4.6(a)'dan % katı oranının %5'ten daha küçük ve uygulanması gereken g kuvveti de 900'dan büyük olması gerektiği görülmektedir. Bu şekilde RSM analizinin yapılması bize optimum çalışma şartlarını seçme şansını vermektedir. Ayrıca daha sonraki lab çalışmalarında bize KDK ve partikül boyutu ölçümleri yapmadan tahmin etme fırsatını tanımaktadır. Deneysel ölçümler ve hesaplanan değerler arasında yüksek korelasyon vardır ve bu da seçilmiş olan RSM modelinin uygun olduğunu göstermektedir.

4.1.4. Endüstriyel ve Laboratuvar Saflaştırma Tekniklerin Kıyaslanması

Endüstriyel saflaştırmada hidrosiklon ve santrifüjleme yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Her ikisi kombine veya ayrı ayrı olarak kullanılmaktadır. Santrifüjleme yöntemine bakıldığında endüstride yüksek ve düşük g kuvveti uygulayabilen santrifüjler mevcuttur. Laboratuvar santrifüjlemeden sonra endüstriyel tüp santrifüjünde de saflaştırma deneyleri yapılmıştır. Bunların uygulayabildiği maksimum g kuvveti 300'ü geçmemektedir. Çizelge 4.2'de hidrosiklon ve tüp santrifüj saflaştırma sonrası partikül boyutu ve KDK değişimleri ile ilgili sonuçlar verilmektedir. Saflaştırmada kullanılan süspansiyonların katı oranı %4,75–5 civarındadır.

Çizelge 4.2. Hidrosiklon ve tüp santrifüj saflaştırma sonuçları

Tekrar	Tahm. Süre	Apeks çapı, m	Besleme Bas., bar	Vorteks Çapı						
				8 mm		11,1 mm		14,1 mm		
				KDK meq/100g	D90 mikron	KDK meq/100g	D90 mikron	KDK meq/100g	D90 mikron	
Hidrosiklon	1	0,25	1,2	89,4	97,04	93,1	74,52	94,1	76,35	
	2	0,5	2,2	0,8	91,2	-	95,4	63,61	94,6	34,04
	3	0,75		0,3	92,2	34,45	96,2	29,58	95,7	36,31
	4	1		1,2	94,4	13,02	97,8	13,43	96,1	30,57
	5	1,25	3,2	0,8	95,5	11,94	97,8	10,64	96,7	19,4
	6	1,5		0,3	96,4	12,74	97,8	4,51	97,4	27,17
	7	1,75		1,2	97,7	-	97,8	4,96	98,3	24,39
	8	2	4,5	0,8	98,2	-	97,8	4,4	99,1	17,62
	9	2,25		0,3	98,4	-	97,5	6,12	99,3	13,68
	10	2,5		1,2	101,5	10,11	98,3	5,48	99,7	11,65
	11	2,75	6,4	0,8	101,3	6,62	99	4,53	100,1	14,17
	12	3		0,3	-	-	-	-	100,1	10,17
	13	3,25		1,2	-	-	-	-	100,8	7,9
	14	3,5	9,4	0,8	102,1	5,99	99,4	5,42	101,9	7,81
	15	3,75		0,3	103	5,43	101,9	5,62	103,2	7,66
Tüp Santrifüjü				20g		160g		300g		
				KDK meq/100g	D90 mikron	KDK meq/100g	D90 mikron	KDK meq/100g	D90 mikron	
	1	0,25	-	-	84,6	-	85,7	-	100,5	6,2
	2	0,5	-	-	87,6	-	89,9	-	104,2	5,9
	3	0,75	-	-	88,2	-	92,9	-	106	5,6
	4	1	-	-	88,9	-	95,4	-	107,1	5,3
	5	1,25	-	-	89,7	-	97,8	-	107,9	5
6	1,5	-	-	-	-	-	-	108,7	4,5	

Hidrosiklonda uygulanan g kuvveti santrifüje nazaran daha düşük olduğunda elde edilen killerin *KDK* değerleri daha düşük ve uzaklaştırılan partikül boyutları daha yüksektir. Tüp santrifüjündeki 160g kuvvetinde saflaştırılan killerin *KDK* değeri hidrosiklon ile aynı olduğu görülmektedir. Bu bakımdan hidrosiklonda uygulanan g kuvvetinin 160g'ye eşdeğer olduğunu söyleyebiliriz. Hidrosiklonda ve tüp santrifüjünde süre tekrarlama ile kontrol edilmektedir. Hidrosiklonda 10 tekrar (2,5 dk) sonrası *KDK* değerinin ve uzaklaşan partikül boyutunun değişmediği görülmektedir. Tüp santrifüjünde ise 4 tekrar (1 dk) sonrası sabitlendiği görülmekte. Yani hidrosiklon için tekrar sayısı 10 ve tüp santrifüjü için 4 olduğunu söyleyebiliriz. Ulaşılan optimum *KDK* değerleri ise hidrosiklon için 98-100 meq/100g iken tüp santrifüjü için ise 98-108 meq/100g'dır. Daha yüksek *KDK* değerine sahip bentonitler elde edilmek isteniyor ise daha yüksek g kuvvetini üretebilen santrifüjler kullanılmalıdır. Buna en uygunu

endüstriyel Disc Stack santrifüjleri görülmektedir. Bu tip santrifüjler yaklaşık 8000g kuvveti üretebilmektedirler. Yapılan laboratuvar santrifüjleme çalışmaları aynı zamanda endüstriyel saflaştırmada kullanılması gereken *g* kuvvetini hakkında bilgi vermektedir. 5 dk 290 g'de laboratuvar saflaştırılması yapılan bentonit %6 bentonit süspansiyonları yaklaşık 114 meq/100g *KDK* değerine sahiptir. Endüstriyel 300g üretebilen santrifüjde ise 109 meq/100g *KDK* sahip bentonit üretilmektedir. Dolayısıyla yapılan laboratuvar tipi santrifüj çalışması endüstriyel santrifüjlere uyarlanabilmektedir.

4.2. Pilot Kil Saflaştırma ve Modifikasyon Sonuçları

4.2.1. Pilot Kil Saflaştırma KDK ve XRD Sonuçları

Modifikasyon öncesi 72-78 meq/100 g olarak ölçülen KDK değeri santrifüjleme sonrası 125-130 meq/100 g olarak ölçülmüştür. Standart saflaştırma prosedüründe %2 katı oranına göre hazırlanan süspansiyon 3 defa santrifüjlemeden sonra yaklaşık %0,7–0,8 arasında katı oranına sahiptir. Laboratuvar çalışmasında ulaşılan maksimum KDK değeri 136 meq/100 g, fakat laboratuvar çalışmalarında şebeke suyu yerine saf su kullanılmıştır. Pilot çalışmada ise şebeke suyu kullanılmıştır dolayısıyla şebeke suyunda bulunan bazı katyonlar kilin şişmesini etkileyerek daha az etkinlikte saflaştırmanın gerçekleşmesine neden olmaktadır. Buna rağmen pilot Disc Santrifüjlerin kil saflaştırmasında rahatlıkla kullanılabilceğini göstermektedir. Bu tip santrifüjler ürettiği 8000 *g kuvveti* sayesinde kil süspansiyondaki safsızlıkları rahatlıkla uzaklaştırmaktadır. Santrifüjleme sırasında hangi safsızlıkların uzaklaştığını incelemek için XRD sonuçlarına başvurulmuştur. Bentonitlerin XRD sonuçları bir birinden oldukça farklı sonuçlar vermektedir. Özellikle bu durum XRD çekim yöntemine göre bağlıdır. Doktora tezi çalışmasında XRD çekimi sıkıştırılmış 75 mikron altı tozdan gerçekleştirilmiştir. Bu en basit ve en çok kullanılan yöntemdir. Diğer yöntem ise bentonit süspansiyonundan alınan numuneler yüzeyde oryante edilerek veya etilen glikol ile şişmeyi sağlayarak yapılan XRD ölçümleridir. Etilen glikol sayesinde az belirgin olan pikler belirginleşmekte ve hangi minerale ait olduğu kolayca tespit edilmektedir. Bu yöntem özellikle karışık tabaka killilerinin tespitinde kullanılmaktadır (Likos ve ark., 2010). Bu bakımdan saflaştırılmamış Reşadiye Na-bentonit killerinde ne tür minerallerin olduğunu tespitinde kuru haldeki ve oryante edilmeyen çalışmalar seçilerek yorumlamaya çalışılmıştır. Bu çalışmaları önce sıralamakta faydası vardır: Likos ve ark. (2010), Bedeleam ve ark. (2010), Ahmed ve

ark. (2012), Khoeini ve ark. (2009), Obut ve Girgin (2002), Önal ve ark. (2002), Sondi ve ark. (2008), Hayati-Ashtiani (2012), Önal ve ark. (2001), Önal ve ark. (2003), Olsson ve Karnland (2009).

Saflaştırılmamış ve saflaştırılmış Reşadiye bentonitlerin XRD çekimleri Şekil 4.7’de verilmektedir. Saflaştırılmamış bentonitlerde Na-bentonitin yanında Ca-bentotoniti de bulunmaktadır. Bu özellikle d_{001} boşluğun 13,15 Å olmasıyla anlaşılmaktadır. Na-bentonitlerin d_{001} boşluğu yaklaşık olarak 10 Å’dur. Saflaştırılmış bentonitlerde ise d_{001} boşluğu 12,72 Å olduğu görülmektedir. Bu da XRD çekimlerin nemin uzaklaştırmadan yapıldığından kaynaklanmakta ve tabakalar arasında Na katyonu ile birlikte bir tabaka su moleküllerin de bulunduğunu düşündürmektedir. Hesaplamalara göre eğer Na-bentonitlerde tabakalar arasında Na ile birlikte onu çevreleyen su molekülleri bir tabaka halinde bulunuyor ise o halde d_{001} boşluğu yaklaşık 12 Å civarındadır (Likos ve ark., 2010). Bizim saflaştırma çalışmamızda ise d_{001} piki 12,72 Å civarında ve bu da su moleküllerinin yanında az da olsa bir miktar Ca-bentonitin de bulunduğunu düşünebiliriz. Bentonitlerin heterojen yapıya sahip olduğu önceden de bilinmektedir. Özellikle bu konudaki çalışmalar Mcatee (1958) tarafından yapılmıştır. Çalışmada Na-bentonitler kullanılmasına rağmen santrifüjlemeden sonra ise bunların üst fraksiyonları Na-bentonit alt fraksiyonları ise ağırlıklı olarak Ca-bentonit olduklarını göstermişlerdir. Benzer çalışmalar Robenson ve ark. (1968) tarafından gerçekleştirilmiştir. Genel olarak Ca-bentonitler su süspansiyon içerisinde partikül boyutlar 5–10 mikron arasında değişmektedir ancak bizim saflaştırma çalışmamızda süspansiyondaki kil partikül boyutların 2 mikron altı olduğunu söyleyebilir. Bunu standart 2 mikron filtrelerle test edilmiştir. Ancak buna rağmen bir miktar Ca^{2+} katyonu içeren bentonitlerin de bulunduğu söyleyebiliriz. Bu konudaki detaylı çalışmalar Mungan ve Jessen (1962) tarafından araştırılmıştır. Çalışmada partikül boyutlar 0,150 mikron altında olduğunda sadece tek değerlikli Na^+ içeren bentonit fraksiyonları içermektedir, eğer fraksiyonlar 0,4 mikrondan daha büyük ise genel olarak sadece iki değerlikli Ca^{2+} veya Mg^{2+} fraksiyonları içermektedir. Fraksiyon partikül boyutları 0,15-0,4 mikron arasında ise karışık tek ve çift değerlikli katyonları içerebilmektedir. Dolayısıyla her ne kadar yüksek santrifüj kuvveti uygulansa bile bir miktar Ca^{2+} katyonları içeren bentonit fraksiyonları

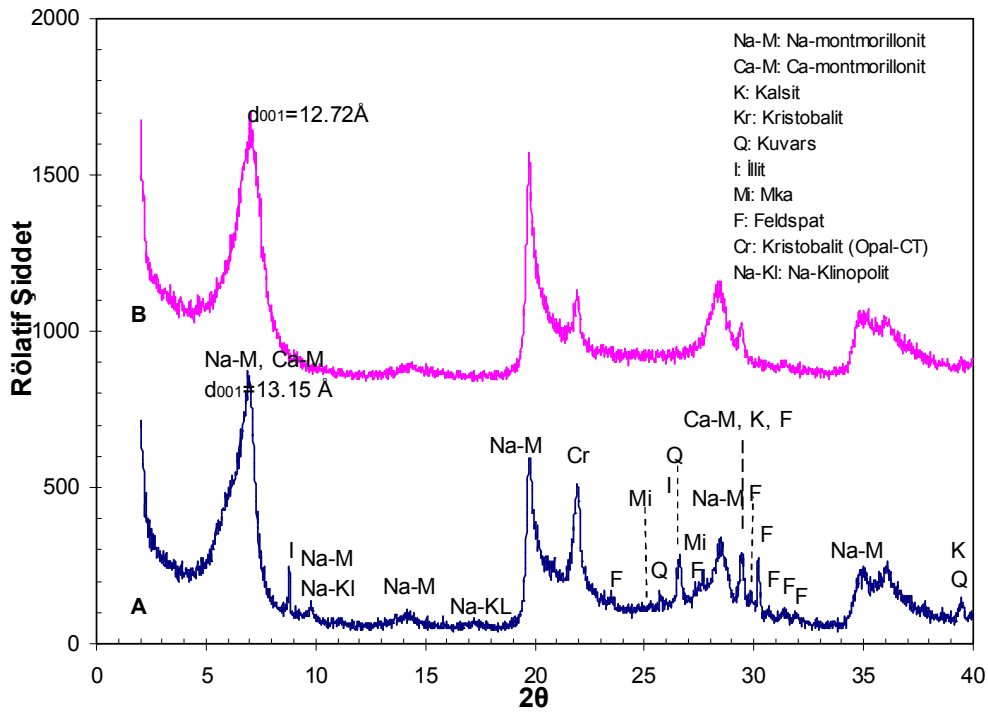
bulunmaktadır. Ama ağırlıklı olarak santrifüjleme sonrası Na⁺ içeren bentonit fraksiyonların kaldığını rahatlıkla görülmektedir.

Na-bentonit bünyesinde bulunan diğer safsızlıkları şöyle sıralayabiliriz: Kalsit, Kristobalit (Opal-CT), Na-klinopolit, Mika, İllit, Feldspat. Bunlardan en rahatlıkla uzaklaştırılabilen ve su içerisinde her hangi bir ince fraksiyonlara ayrılma özelliği olmayan feldspat minerallerdir. Diğer mineraller ise santrifüjleme işlemiyle rahatlıkla uzaklaştırılmaktadır. Ancak çok ince ve amorf olan kristobalit (opal-CT) minerali ise uzaklaştırılmadığı görülmektedir. Bunun uzaklaştıramama nedenlerden bir tanesi partikül boyutunun çok ince olması ve dolayısıyla yüksek santrifüjleme kuvveti uygulansa bile süspansiyon içerisinde kaldığı görülmektedir. Diğer taraftan sadece santrifüjleme işlemiyle bentonitteki tüm safsızlıkların uzaklaştırılmadığı bilinmektedir. Bunun için ekstradan özel santrifüjleme prosedürü olan Tributh ve Lagaly yönteminin uygulanması gerekmektedir. Çünkü santrifüjleme saflaştırma yönteminde genellikle 2 mikrondan daha büyük safsızlıkları uzaklaştırılır, partikül boyutu daha küçük olan (kristobalit gibi) safsızlıklar kimyasal işlemler uygulanarak giderilmesi gerekmektedir. Başlıca 2 mikrondan küçük olan safsızlıklar; CaCO₃, demir oksit ve organik bileşikleridir. Bu tür safsızlıkların kimyasal bir işlemle uzaklaştırılması gerekmektedir. Tributh ve Lagaly'ye göre saflaştırma prosedürü aşağıdaki gibidir.

- Karbonatların asetik asit tampon çözeltisinde uzaklaştırılması, bu aşamada aynı zamanda Ca²⁺ kanyonlar da uzaklaştırılmakta ve tek değerlikli Na⁺ bentonite çevrilmektedir. Genellikle sodyum asetat ve asetik asit ortamında.
- Sitrata ile demir oksidin Fe²⁺ iyonuna indirilmesi ve uzaklaştırılması,
- Humik asit ve benzeri organik bileşiklerin hidrojen peroksit oksidasyon ile uzaklaştırılması,
- Sedimentasyon yöntemi ile 2 mikron partiküllerin elde edilmesi, ve
- Diyaliz ile süspansiyondan serbest çözülmüş tuzların uzaklaştırılması,

Saflaştırma prosedürü birçok kaynaklarda ayrıntıları ile verilmektedir (Amman, 2003; Steudel, 2008). Literatürde bazı küçük farklılıklarla birlikte birkaç yöntem vardır. Örneğin bazı çalışmalarda önce sedimentasyon ile 2 mikrondan daha büyük partiküller

uzaklaştırılır ve ardından karbonat, demir oksit ve organik bileşikler uzaklaştırılır. Diğer bir yöntem ise önce NaCl ile tüm Ca^{2+} iyonları uzaklaştırılarak tek değerlikli bentonite çevrilmesi, ve ardından diğer karbonat bileşiklerini uzaklaştırılır (Sondi ve ark., 2008). Bu çok zor bir saflaştırma yöntemidir çünkü burada kilin birçok defa yıkanmasına ihtiyaç duyulmaktadır dolayısıyla 10000 rpm üzerinde çalışan santrifüjlerde kil partikülleri çöktürülür ve bu prosesin defalarca yapılması verimi düşürmektedir. Laboratuvar ortamında 300 g saf montmorillonit elde etmek için 6 ay gibi uzun bir süre harcanmaktadır (Studel, 2008). Ancak killerin bazı temel özelliklerinin incelenmesi açısından yapılması gereken prosedürdür.

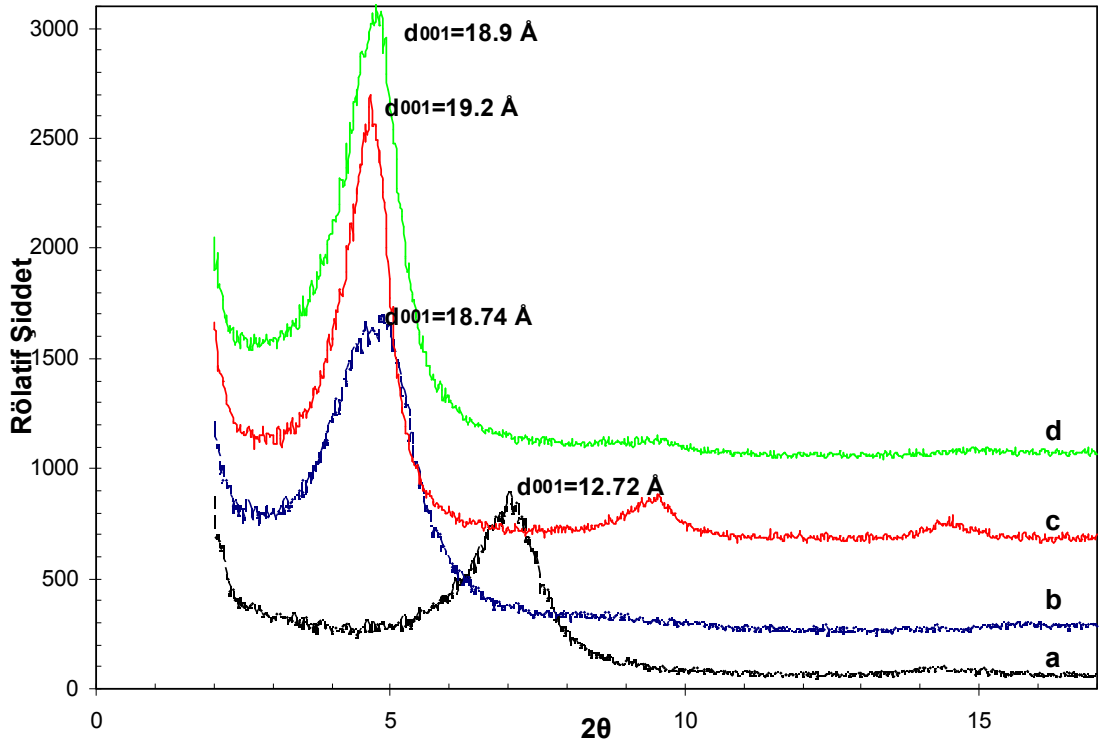


Şekil 4.7. Reşadiye bentonitlerin XRD sonuçları; a) saflaştırılmamış bentonit, b) saflaştırılmış bentonit.

4.2.2. Modifiye Killerin XRD Sonuçları

Katyonik YAM'lar ile modifiye edilen killerde XRD sonuçları saflaştırılmış ve saflaştırılmamış killere göre biraz farklıdır. Genel olarak modifikasyonda saflaştırılmış killer kullanıldığından modifiye killerde de aynı tür safsızlıklar bulunmaktadır. Sadece d_{001} bazal boşluklarda değişimler meydana gelmektedir. Bazal boşluğun artması modifikasyon maddesinin tabakalar arasına girdiğinin göstergesidir. Bu bakımdan 2θ

açısı 2–17° arasında gösterilmesi yeterlidir. Şekil 4.8’te katyonik YAM’lar ile modifiye edilen killerin XRD sonuçları verilmektedir. Modifiye edilmeyen kilin d_{001} bazal boşluğu 12,72 Å iken modifikasyon sonrası ise yaklaşık 19 Å çıkmaktadır. CPB ile modifiye edilen killerin d_{001} boşluğu 18,74 Å’dur ve diğer YAM’lara göre en düşüktür. Fakat d_{001} piki keskin değil ve geniştir, dolayısıyla CPB modifikasyon maddesinin tabakalar arasına girmesi homojen değildir. Diğer YAM’lara baktığımızda ise d_{001} piklerin daha keskin olduğu görülmekte ve dolayısıyla moleküller tabakalar arasında homojen olarak yerleşmektedir.

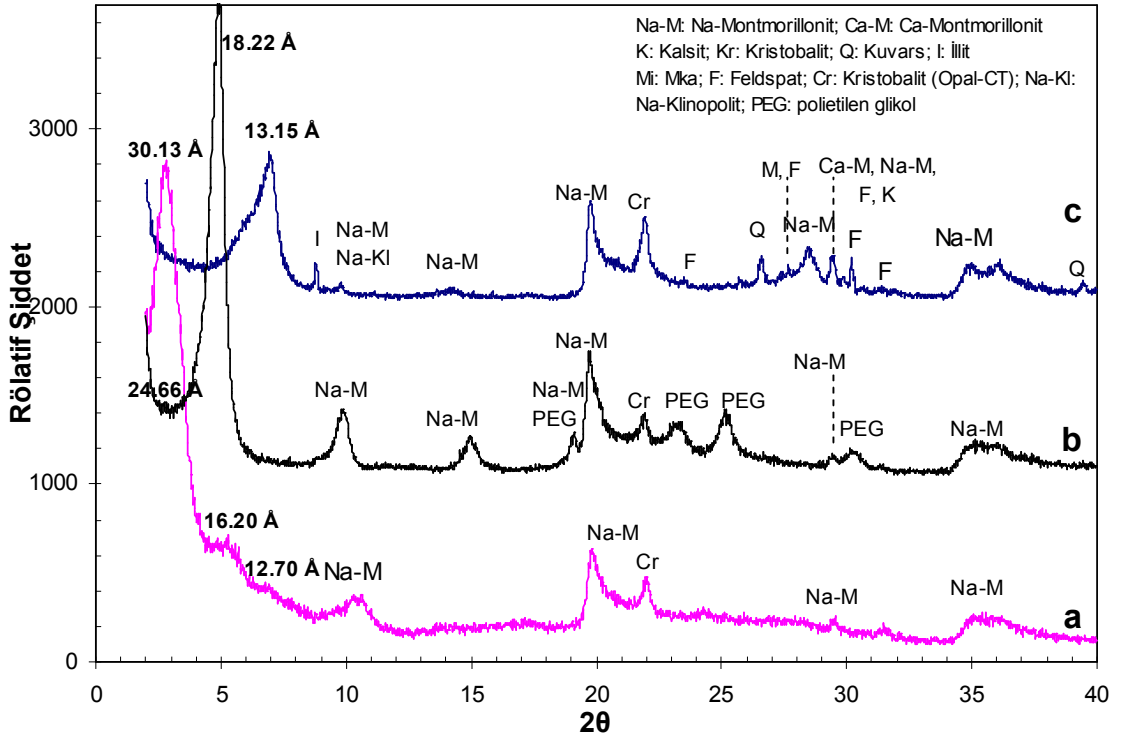


Şekil 4.8. Katyonik YAM’lar ile modifiye edilen killerin XRD sonuçları: a) saflaştırılmış bentonit, b) CPB-kil, c) HDTPH-kil, d) Ethoquad-kil.

XRD sonuçlarında aynı zamanda YAM moleküllerinin nasıl yerleştiği hakkında da bilgi edinilebilmektedir. Genel olarak katyonik YAM’ların kil tabakaların arasında 4 farklı şekilde olduğu düşünülmektedir. Bunlar: 1. yanal tek tabaka halinde, 2. yanal çift tabaka halinde, 3. parafin tipi tek tabaka ve 4. parafin tipi çift tabaka (Alexandre ve Dubois, 2000). Buna göre XRD sonuçlarında d_{001} boşluklar da sırasıyla 1. yanal tek tabaka için 14 Å, 2. yanal çift tabaka için yaklaşık 18 Å ve parafin tipi düzenleme ise 22 Å daha yüksek değer sahiptir (Lagaly, Ogawa ve Dekany, 2006). Tabi bu değerler eğer

katyonik YAM'ların alkil zincir uzunlukları C14'ten daha uzun olduğu düşünüldüğünde olmaktadır (Hackett ve ark., 1998). Dolayısıyla tez çalışmasında kullanılan katyonik YAM'lar kil tabakalar arasında yanal çift tabaka oluşturdıkları görülmektedir. Çalışmada YAM'ların konsantrasyonu killerin KDK değerinin %80'ini kaplayacak şekilde seçilmiştir. Buda genelde yanal çift tabaka oluşturmak için yeterli bir konsantrasyondur (Li ve Ishida, 2003). YAM konsantrasyonunun artırılması d_{001} boşluğunun artmasına neden olmasına rağmen modifiye killerin termal stabilitesini düşürülmektedir. Dolayısıyla PET gibi yüksek sıcaklıkta lif çekilen polimerler için mümkün olduğunca minimum YAM konsantrasyonu kullanılması zorunludur. Bir diğer neden ise modifikasyon sırasında kullanılan yüksek YAM konsantrasyonu tabakalar arasından ziyade tabaka dışına adsorbe olmakta ve d_{001} boşluğunun genişlemesinden çok modifiye killerin termal stabilitesi düşürmektedir. Yüksek YAM konsantrasyonu kullanıldığında bir pik yerine çift pik görülmektedir. Örneğin Nutinya ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada %100 KDK konsantrasyonunda modifiye edilen killer d_{001} değeri 21,85 Å iken %200 ve %300 KDK konsantrasyonunda modifiye edilen killer ise bu pike ilave 36 Å civarında bir pik daha görülmektedir. Dolayısıyla katyonik YAM'lar tabakalar arasına homojen girmemekte. Bu da XRD analizinde çift pik olayını meydana getirmektedir.

Noniyonik YAM'lar kullanıldığında kullanılan modifikasyon yöntemi farklıdır. Yani önce %6 katı oranlı kil süspansiyonu oluşturulduktan sonra kil ağırlığının %40–50 kadar PVP ve PEG ilave edilmekte ve yüksek kesme kuvveti uygulayabilen karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra santrifüje alınmakta ve saflaştırma yapıldıktan sonra kurutulmaktadır. Bu bakımdan noniyonik YAM'lar tabakalar arasına girmesiyle birlikte yapılan saflaştırma daha farklı XRD sonuçların çıkmasına neden olmaktadır. Şekil 4.9'da PVP ve PEG modifikasyon sonrası XRD sonuçlar verilmektedir.



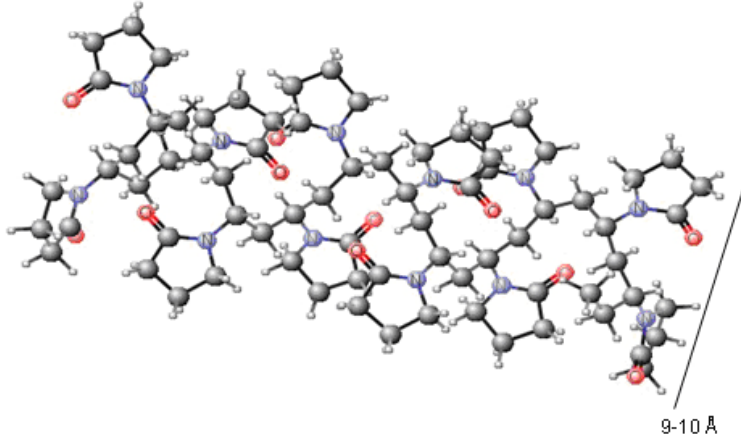
Şekil 4.9. Noniyonik YAM'lar ile modifiye killerin XRD sonuçları: a) PVP-kil; PEG-kil ve c) saflaştırılmamış kil.

PEG-killerin XRD analizinde normal bentonit piklerinin yanında polimerin kendisine özgü piklerin de ortaya çıktığı Şekil 4.9 (b)'den görülmektedir. Katyonik YAM'lardan farklı olarak PEG molekülleri kil tabakalar arasında sadece çift katman oluşturmaktadır. Daha sonra konsantrasyon PEG konsantrasyonu artmasına rağmen bir pseudo üçüncü katman oluşturamamaktadır. Yani belirli bir doygunluğa ulaştıktan sonra d_{001} piki hiç değişmemektedir. Shen ve ark. (2003) deneysel çalışmalarına dayanarak PEG esaslı polimerler için doygunluk derecesinin %28,72 PEG olarak bulmuşlardır. Yaklaşık benzer durum hesaplamalar sonrası da elde edilmiştir. Doygunluğa ulaştıktan sonra ise PEG konsantrasyonu ne kadar artırılırsa artırılısın d_{001} piki değişmemektedir. Maksimum d_{001} piki yaklaşık olarak 18–19 Å civarındadır (Chaiko, 2003). Tez çalışmasında kullanılan PEG miktarı kil miktarının yaklaşık %50'dir, fakat daha sonra santrifüjleme sonrası yapılan kül testi sonucu bu değer %35–40 kadar inmektedir. Dolayısıyla seçilen PEG konsantrasyonu modifikasyon için uygun olduğu görülmektedir ve doygunluk konsantrasyonunun üzerindedir. Böylece Şekil 4.9 (b)'de görüldüğü gibi PEG ile modifiye killerin d_{001} pikinin 18.22 Å'a çıkması ticari killere hemen hemen aynı değer sahip

olduğunun göstergesidir. Tabakalar arasında PEG molekül zincirleri çift katman şeklinde yerleşmektedir. Modifiye olmayan killerde d_{001} piki 12,70 Å'dur çünkü Na kasyonu yanında onu çevreleyen su da bulunmaktadır. Tabaka kalınlığının (9,5-10 Å) olduğu düşünülür ise toplam tabaka genişlemesi de yaklaşık olarak 8 Å'dur (Aranda ve Ruiz-Hitzky, 1992). PEG moleküllerindeki O grupları su ile hidrojen bağı oluşturarak tabakalar arasına girdiği bilinmektedir ve bu şekilde tabaklar arasındaki kasyonu çevreleyen su molekülleri dışarı atılmaktadır (Alemdar ve ark., 2005; Raunda ve Ruiz-Hitzky, 1992). Dolayısıyla killer hidrofil halde kalmasına rağmen organofil olduğunu söyleyebilmekteyiz. Diğer taraftan baktığımızda önce yapılan modifikasyon işlemi ve ardından yapılan santrifüjlü saflaştırma işlemi kristobalit (opal-CT) gibi safsızlıkların uzaklaştırılmadığı, ancak pik şiddetinin azaldığı görülmüştür. Diğer safsızlıklara baktığımızda (kuvars, feldspat, mika v.s.) uzaklaştığı görülmektedir. Chaiko (2002) US 6 383 282 B1 patentinde dolomit gibi santrifüjleme ile zor uzaklaşan safsızlıkları uzaklaştırmada kullanılmıştır. Burada da dolomit, kuvars, mika ve feldspat safsızlıklar uzaklaşmasına rağmen kristobalit (opal-CT) gibi safsızlıkların uzaklaştırılmadığı görülmüştür.

PVP ile modifiye edilen killer ise PEG'e nazaran daha farklıdır. Çünkü moleküler yapısı düz zincir olmayıp dallanmış yapıya sahiptir. Bu bakımdan PVP ile modifiye edilen killer daha yüksek d_{001} pikine sahiptir. Şekil 4.9 (a)'da PVP ile modifiye edilen killerin XRD sonuçları verilmektedir. PVP moleküllerin tabakalar arasına girmesiyle birlikte d_{001} piki 30,13 Å'a kadar çıkmaktadır. Aynı zamanda daha 16,2 Å ve 12,70 Å tabaka genişliğine sahip pikler bulunmaktadır. Yani PVP molekülleri tabakalar arasına homojen girmemektedir, d_{001} piki keskin olması yaklaşık tüm tabakalar arasında PVP zincirlerinin girdiğini göstermektedir. Yapılan çalışmalara baktığımızda <%16 oranında kullanıldığında PVP zincirleri tabakalar arasında tek katman şeklinde düzenlenmektedirler (Utracki, 2004, s.129; Beal ve ark., 1998). Şekil 4.10'da Marvin Sketch programı kullanılarak PVP zincirinin 11 tekrar birimi çizilerek minimum enerjiye sahip konformasyonu hesaplanmış ve buna göre zincirlerin kalınlığı ölçülmüştür. PVP zincir kalınlığı 9–10 Å arasında değişmektedir. Dolayısıyla eğer PVP molekülleri tek katman şeklinde bentonit tabakalarının arasında d_{001} genişliği 20–22 Å arasındadır. Çift tabaka halinde düzenleme var ise 30–32 Å arasında olduğunu söyleyebiliriz. Dolayısıyla XRD analizinden PVP ile modifiye edilen killerin tabakalar

arasında çift katman şeklinde düzenlediğini söyleyebiliriz. PVP'nin bir diğer önemli özelliği kullanılan konsantrasyonun artması ile d_{001} mesafesi de sürekli olarak artmaktadır. Eğer PVP konsantrasyonu %80 olduğunda d_{001} mesafesi 42 Å eşittir (Beal ve ark. 1998). Bu da kil tabakaların neredeyse eksfoliye olduğunu söyleyebiliriz. PEG ile modifiye edilen killerden farklı olarak PVP ile modifiye killerin XRD analizinde PVP polimerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.10. PVP zincir konformasyonu

4.2.3. Modifiye Killerin Temas Açıları Sonuçları

Film hazırlayarak ölçülen modifiye ve modifiye olmayan killerin temas açılarının sonuçları Çizelge 4.3'te verilmektedir. Parantez içerisinde standart sapmalar verilmektedir. Modifikasyon öncesi su ile temas açısı 33° iken modifikasyon sonrası katyonik YAM'lar için bu değer $>70^\circ$ üzerine çıkmaktadır. Yani killerin hidrofobluk kazandığını söyleyebiliriz. Diğer taraftan noniyonik PEG ve PVP ile modifiye edilen killer daha fazla hidrofillik kazandığı görülmektedir. Çünkü su ile temas açıları düşmektedir. PEG ile çok fazla değişim yok iken PVP ile modifiye edilen killer hidrofillik kazandığı ortadadır. Film yöntemiyle yapılan önemli çalışma Norris ve ark. (1992) tarafından gerçekleştirilmiştir. Primer amin için karbon zincir uzunluğu C11'den sonra su ile temas açıları $>70^\circ$ üzerine çıktığı görülmektedir. Karbon zincir uzunluğu C15 ulaştığında ise 95° 'ye kadar çıkmaktadır. Fakat kuaterner aminler için durum farklıdır, karbon zincir uzunluğu C16'ya ulaştığında su ile temas açısı $>70^\circ$ ulaşmaktadır. Tez çalışmasında kullanılan katyonik YAM'lar kuaterner amin, kuaterner

fosfonyum ve piridinyum tipi YAM'lar olduğundan temas açıları da kuaterner amin ile benzer sonuçlar verdiği görülmektedir.

Çizelge 4.3. Modifiye ve modifiye olmayan killerin temas açıları

Sıvılar	Saf Kil	HDTPH-kil	Ethoquad-kil.	CPB-kil	PEG-kil	PVP-kil
Su	33° (1,73)	71,21° (2,1)	75° (2,42)	72,13° (3,63)	32,0° (1,97)	14,1° (4,30)
Diiyodometan	46° (0,82)	35,88° (0,6)	44,76° (1,49)	46,25° (3,79)	37,33° (1,51)	45,3° (1,78)
Bromnaftalen	14,67° (4,04)	12,67° (2,3)	15,65° (3,69)	19,80° (1,48)	17,20° (3,11)	12,4° (2,04)
Formamid	12° (0,81)	37,97° (2,4)	50,30° (3,67)	56,3° (3,8)	23,00° (2,61)	11,8° (2,86)
Etilenglikol	14° (1,73)	32,1° (1,88)	53,30° (4,02)	58,50° (1,5)	31,33° (0,87)	12,1° (2,01)

Pelet yöntemiyle ölçülen temas açıları Çizelge 4.4'te verilmektedir. Kabaca kıyaslama yapıldığında sonuçların bir birinde çok farklı olmadığı görülmektedir. Özellikle modifiye olmayan, CPB-kil ve Etoquad-kil için sonuçlar birbirine yakındır. HDTPH-kil için pelet yöntemine uygun olmadığı görülmüştür. Çünkü pelet yüzeyine koyulan damla hemen dağılmakta ve ölçüm imkanı vermemektedir. PVP-kil peletleri de benzerdir ve temas açıları ölçülmesi oldukça güçtür. Çünkü normal ölçümlerde damla yüzeye konduktan 1 dk sonra ölçülmektedir. Fakat PVP-kil için su ve etilenglikol için bu süre 10-15 sn'dir. Pelet üzerinden temas açılarının ölçümü Kamal ve ark. (2009) çalışmasında olduğu gibi yapıldığından kıyaslama amacıyla oradaki sonuçlara bakmamız gerekmektedir. Su ile temas açıları benzer olsa da, diiyodometan ile temas açıları bizim çalışmamızdan daha düşüktür. Hem peletleme hem de film yöntemi temas modifiye killerin temas açıları ölçümü için uygun olduğu görülmektedir. Film yöntemi tüm YAM'lar için uygun ve tekrarlanabilir sonuçlar alınırken. Peletleme yönteminde HDTPH-kil ve PVP-kil için uygun olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. Pelet yöntemiyle ölçülen temas açıları

Sıvılar	Saf Kil	HDTPH-kil	Ethoquad-kil.	CPB-kil	PEG-kil	PVP-kil
Su	31	-	71	71,5	24,00	5
Diodometan	32	-	46	43,5	35,00	31
Bromnaftalen	9	-	11,75	12,25	10,00	8
Formamid	22	-	40	46	21,00	19
Etilenglikol	14	-	41,5	48	38,00	13

4.2.4. Modifiye ve Modifiye Olmayan Killerin Yüzey Enerjilerin Hesaplanması

Temas açılarını kullanılarak killerin yüzey gerilimleri (enerjileri) hakkında geniş bilgi edinilebilmektedir. Bu bakımdan killerin hidrofobluğu hakkında sayısal bilgiler de verilebilmektedir. Yüzey enerjileri aynı zamanda hangi killerin hangi polimerle uyumlu olabileceği hakkında da bilgi vermektedir. Bir önceki bölümde vermiş olduğumuz temas açıları verileri kullanılarak, killerin yüzey enerjilerini hesaplayabileceğiz. Hesaplamalarda Çizelge 4.5'te çalışmada kullandığımız sıvıların yüzey enerjilerini ve bileşenlerinin değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.5. Sıvıların toplam yüzey gerilimi ve bileşenleri

Sıvı	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
Su	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Etilen glikol	48	29	19	1,92	47
Formamid	58	39,5	19	2,28	39,6
Diiyodometan	50,8	50,8	0	0	0
α -Bromonaftalen	44,4	44,4	0	0	0

γ_s Toplam yüzey gerilimi, γ_s^{LW} , γ_s^{AB} , γ_s^+ , γ_s^- van Oss-Good bileşenleri; S- sıvı/buhar arayüzeyi

Hesaplamalar Asit-Baz yaklaşımına göre yapılmıştır. Asit-Baz yaklaşımı aynı zamanda üç sıvı yöntemi veya van Oss yöntemi olarak da bilinmektedir. Bunun için Young-Dupre eşitliği kullanılmıştır.

$$\gamma_s(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_K^{LW}\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_K^+\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_K^-\gamma_s^+}\right) \quad (4.2)$$

Burada; θ sıvının katı yüzeyde oluşturduğu temas açısı, γ_s sıvının toplam yüzey gerilimi, γ_s^{LW} sıvının Lifshitz-van der Waals bileşeni, γ_s^+ sıvının Lewis asit ve γ_s^- sıvının Lewis baz bileşenleri. Benzer şekilde γ_K^{LW} katı yüzeyin (kil yüzeyinin) Lifshitz-van der Waals bileşeni, γ_K^+ kilin Lewis asit ve γ_K^- kilin Lewis baz bileşenleri. Bu denklem 3 bilinmeyenli bir denklem olduğundan kile ait gerekli bileşenleri bulmak için sadece 3 sıvının temas açıları kullanılması yeterlidir. Oluşturulan 3 denklem birlikte çözümlenerek yüzey gerilim bileşenleri hesaplanmaktadır. Bu yüzden yöntem 3 sıvı yöntemi de denilmektedir.

Killerin γ_K^{LW} bileşenini hesaplamak için bromnaftalen veya diiyodometan sıvıların temas açıların alınması yeterlidir. Norris ve ark. (1992) LW bileşenini hesaplamada bromnaftalen kullanmışlardır. Çizelge 4.3'ten diiyodometan için alınan temas açıları sonuçları standart sapmaları bakımından daha düşüktür. Bromnaftalen için ölçülen temas açıları çok değişkenlik göstermektedir. Özellikle damlanın konduktan sonra yüzeyde 1 dk içerisinde yayılması gibi nedenlerden doğru sonuçların elde edilemeyeceği düşünülmektedir. Diiyodometan damlaları ise oldukça stabil ve 1 dk sonra başlangıçtaki konumlarını korumaktadırlar. Dolayısıyla γ_K^{LW} bileşeninin hesaplamasında diiyodometan sıvısının temas açıları kullanılmıştır. Kilin γ_K^+ Lewis asit ve γ_K^- Lewis baz bileşenleri hesaplamak için su ve formamid ile oluşan temas açıları kullanılmıştır. Çizelge 4.6'da film yöntemiyle ölçülen temas açılardan çıkarak killerin hesaplanan yüzey gerilimleri ve bileşenleri verilmektedir. Toplam yüzey gerilimi şu şekilde hesaplanmaktadır.

$$\gamma_K = \gamma_K^{LW} + \gamma_K^{AB} \quad (4.3)$$

AB asit-baz bileşeni olarak bilinmekte ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\gamma_{KB}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{KB}^+ \cdot \gamma_{KB}^-}$$

Çizelge 4.6. Film yöntemiyle ölçülen temas açılardan hesaplanan yüzey gerilimleri ve bileşenleri

	Saf Kil	HDTPh-kil	Ethoquad-kil	CPB-kil	PEG-kil	PVP-kil
γ_K^{LW}	36,5	41,62	37,14	36,34	40,93	36,83
γ_K^+	2,85	1,67	0,8	0,12	0,91	1,86
γ_K^-	35,8	5,16	6,48	12,28	41,64	52,2
γ_K^{AB}	20,20	5,87	4,55	2,43	12,31	19,71
Toplam	56,70	47,49	41,69	38,77	53,24	56,54

Benzer şekilde pelet yöntemiyle ölçülen temas açıları için de hesaplanabilir. Hesaplanan yüzey gerilimleri ve bileşenleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. Her iki yöntemle göre hesaplanan yüzey gerilim bileşenleri çok büyük farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.7. Pelet Yöntemine göre ölçülen temas açılardan hesaplanan yüzey gerilimleri ve bileşenleri

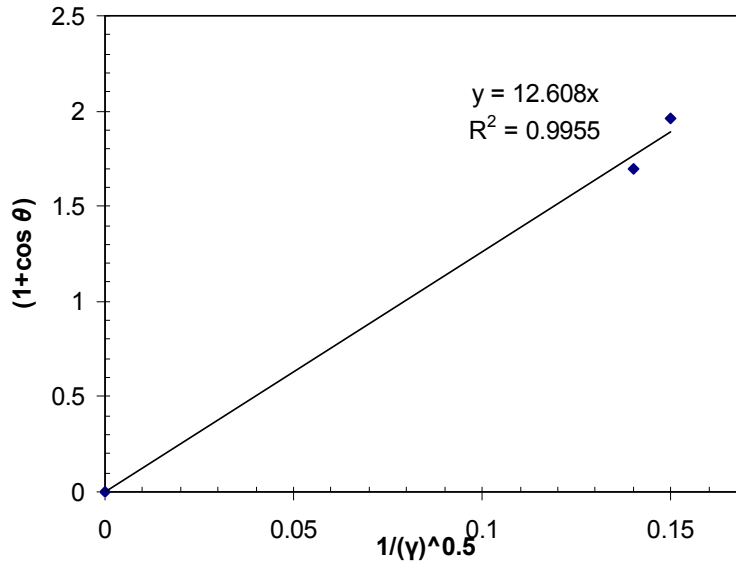
	Saf Kil	HDTPh- kil	Ethoquad- kil.	CPB-kil	PEG-kil	PVP-kil
γ_K^{LW}	43,37	-	36,47	37,81	42,03	43,80
γ_K^+	0,61	-	2,46	1,09	0,64	0,30
γ_K^-	42,45	-	5,77	7,65	49,03	59,69
γ_K^{AB}	10,19	-	7,54	5,78	11,16	8,40
Toplam	53,56	-	44,01	43,58	53,19	52,21

Killerin γ_K^{LW} bileşeni aynı zamanda hem diiyodometan hem bromnaftalen temas açıları kullanılarak hesaplanabilmektedir. Bu durumda lineer regresyon uygulanması gerekmektedir. Lineer regresyon denklemi:

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{Kil}^{LW}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_s}} \quad (4.4)$$

$\frac{1}{\sqrt{\gamma_s}}$ karşı $(1 + \cos \theta)$ çizilerek XY ile kesişecek şekilde regresyon eğrisi çizilerek eğim

bulunur ve eğimi 2'ye bölünerek karesinin alınmasıyla birlikte γ_K^{LW} bulunmuş olur. Film yöntemine göre saf-kil için γ_K^{LW} hesaplama örneği Şekil 4.11'de verilmektedir. Eğim 12,608'dir bunun yarısı 6,304 ve karesi alınarak $\gamma_K^{LW} = 39,74$ olarak bulunur. Benzer şekilde diğer killer için de lineer regresyon yöntemiyle bulunur. Diğer killer için hesaplanan değerler pek fazla değişmemektedir. Ethoquad-kil için $\gamma_K^{LW} = 39,73$, HDTPh-kil için $\gamma_K^{LW} = 42,53$, CPB-kil için $\gamma_K^{LW} = 39,22$, PEG-kil için $\gamma_K^{LW} = 41,73$ ve PVP-kil için $\gamma_K^{LW} = 40,26$. Modifikasyon işlemiyle γ_K^{LW} değerinin değişmediği görülmektedir. Nitekim bu bileşen van der Waals kuvvetlerinin oluşturduğu etkileşimden gelmektedir.



Şekil 4.11. Linear regresyon ile saf-kil için γ_K^{LW} Örneği.

Yüzey gerilim ve bileşenlerinin önemli olmasının nedeni sayısal olarak hidrofobluğu ifade edilebilmektedir. Diğer taraftan ise polimerle uyumluluk da aynı şekilde tahmin edilebilmektedir. Eğer kil yüzey gerilimleri ve bileşenleri polimerin yüzey gerilim bileşenlerine yakın ise o halde polimer-kil ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Öncelikli olarak hidrofobluluğu inceleyelim.

$$\begin{aligned} \Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF} &= -2\gamma_{Kil-Su} \\ &= -2 \left[\left(\sqrt{\gamma_{kil}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{su}^{LW}} \right)^2 + 2 \left(\sqrt{\gamma_{kil}^+ \gamma_{kil}^-} + \sqrt{\gamma_{su}^+ \gamma_{su}^-} - \sqrt{\gamma_{kil}^+ \gamma_{su}^-} - \sqrt{\gamma_{kil}^- \gamma_{su}^+} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Burada $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ kil partiküllerin su içerisindeki etkileşim veya kohezyon enerjisi.

Açılmış halde bunu tekrar yazarsak.

$$\begin{aligned} \Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF} &= \overbrace{-2\gamma_{kil}^{LW}}^{\text{kohezyon}} - \overbrace{2\gamma_{su}^{LW}}^{\text{kohezyon}} + \overbrace{4\sqrt{\gamma_{kil}^{LW} \gamma_{su}^{LW}}}^{\text{adezyon}} \\ &\quad - \overbrace{4\sqrt{\gamma_{kil}^+ \gamma_{kil}^-}}^{\text{kohezyon}} - \overbrace{4\sqrt{\gamma_{su}^+ \gamma_{su}^-}}^{\text{kohezyon}} + \overbrace{4\sqrt{\gamma_{kil}^+ \gamma_{su}^-}}^{\text{adezyon}} + \overbrace{4\sqrt{\gamma_{kil}^- \gamma_{su}^+}}^{\text{adezyon}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Kohezyon ve adezyon enerji farkları şeklinde olduğu görülür. Yani $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF} < 0$ ise kohezyon enerjisi adezyon enerjiden daha yüksektir ve partiküller aglomere olmaya

eğilimlidir. Bu durumda kil partiküllerin suya karşı afinitesi yoktur ve dolayısıyla kil partiküllerin hidrofob olduğunu söyleyebiliriz. Tersini durumunda $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF} > 0$ iken kil partikülleri suda disperse olma eğilimindedir ve suya karşı afinitesi vardır, dolayısıyla killerin hidrofil olduğunu söyleyebiliriz. Van Oss ve Giese (1995) killerin hidrofilliğini ve hidrofobluğunu tanımlarken bu eşitliği kullanmışlardır. Aynı zamanda hemen hemen tüm killerin $\gamma_{kil}^{LW} = 37$, $\gamma_{kil}^+ = 0,5$ 'e eşit olduklarına varsayılarak yukarıdaki eşitliği çözerek γ_{kil}^- değeri yaklaşık 27.88'e eşit olduğu görülmüştür. Yani $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ için hesaplama yapılmadan sadece γ_{kil}^- değerine bakılarak hidrofobluluk ve hidrofillik hakkında bilgi edinilebilir. Saf kil, PEG-kil ve PVP-killerin γ_{kil}^- değerleri 27.88'den büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu killerin hidrofil olduğu apaçıktır. Diğer taraftan katyonik YAM'lar ile modifiye edilen killeri ise hidrofobturlar. Film yöntemiyle ölçülen temas açıları kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri Çizelge 4.8'de verilmektedir. Saf-kil, PEG-kil ve PVP-kil için $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri pozitifdir yani suya karşı afiniteleri vardır ve hidrofil olarak değerlendirilmektedir. Benzer sonuçları sadece γ_{kil}^- bileşenleri değerlendirildiğinde ortaya çıkmıştır. Katyonik YAM'lar ile modifiye killer göz önünde bulundurulduğunda $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri hepsi negatiftir. Dolayısıyla hepsi hidrofobturlar, ancak HDTPH-killer en hidrofob olduğunu söyleyebiliriz. γ_{kil}^- bileşenlerine bakarak da en düşük değer HDTPH-killere ait olduğu görülmektedir. Dolayısıyla hidrofobluluk değerlendirmesinde de γ_{kil}^- değeri kullanılabilirliği görülmektedir.

Çizelge 4.8. Film yöntemine göre hesaplanan $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri

Kil Tipi	γ_{Kil}^{LW}	γ_{Kil}^+	γ_{Kil}^-	γ_{Kil}^{Toplam}	$\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$
Saf-Kil	36,5	2,85	35,8	56,70	8,79
HDTPH-kil	41,64	1,67	5,16	47,51	-48,12
Ethoquad-kil	37,14	0,8	648	41,69	-45,69
CPB-kil	36,34	0,12	12,28	38,77	-32,77
PEG-kil	40,93	0,91	41,64	53,24	17,01
PVP-kil	36,83	1,86	52,2	56,54	28,15

Benzer şekilde pelet ile yapılan hesaplamaları inceleyelim. Çizelge 4.9’da pelet yöntemiyle ölçülen temas açılardan çıkılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri verilmektedir. Benzer şekilde saf-kil, PEG-kil ve PVP-killeri hidrofil olduğu görülmektedir. Katyonik YAM ile modifiye edilen killeri ise hidrofobtur. Yalnız $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri bir birine yakın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla CPB ve Ethoquad arasında hidrofobluk bakımından çok büyük bir farkın olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.9. Pelet yöntemiyle hesaplanan $\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$ değerleri

Organokil	γ_{Kil}^{LW}	γ_{Kil}^+	γ_{Kil}^-	γ_{Kil}^{Toplam}	$\Delta G_{Kil / Su / Kil}^{IF}$
MMT	43,37	0,61	42,45	53,55	17,69
HDTPh-kil	-	-	-	-	-
Ethoquad-kil	36,47	2,46	5,77	44,00	-40,62
CPB-kil	37,81	1,09	7,65	43,59	-40,97
PEG-kil	42,03	0,64	49,03	53,23	26,61
PVP-kil	43,80	0,3	59,69	52,26	40,59

4.2.5. Modifiye ve Modifiye Olmayan Killerin Yüzey Enerji Değerlerini Kullanılarak Polimerler Uyumluluğunun Hesaplanması

Polimerlerle uyumlu olup olmadığını hesaplamak için killerin hidrofilliği ve hidrofobluluğun değerlendirilmesinde kullanılan benzer eşitlik kullanılacaktır. Tek fark ise burada su yerine polimer düşünülecektir.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF} &= \overbrace{-2\gamma_{Kil}^{LW}}^{kohezyon} - \overbrace{2\gamma_{Pol}^{LW}}^{kohezyon} + \overbrace{4\sqrt{\gamma_{Kil}^{LW}\gamma_{Pol}^{LW}}}^{adezyon} \\
 &- \overbrace{4\sqrt{\gamma_{Kil}^+\gamma_{Kil}^-}}^{kohezyon} - \overbrace{4\sqrt{\gamma_{Pol}^+\gamma_{Pol}^-}}^{kohezyon} + \overbrace{4\sqrt{\gamma_{Kil}^+\gamma_{Pol}^-}}^{adezyon} + \overbrace{4\sqrt{\gamma_{Kil}^-\gamma_{Pol}^+}}^{adezyon}
 \end{aligned} \quad (4.7)$$

Burada $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ polimer-kil etkileşim enerjisidir. Su ile benzer şekilde değerlendirme yapılacaktır. Eğer $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF} < 0$ ise kil partikülleri polimer içerisinde aglomerasyon eğilimlidir ve polimere karşı afiniteleri yoktur. Ters durumda $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF} > 0$ ise kil partikülleri disperse olma eğilimindedirler ve polimere karşı

afiniteleri vardır. Basit bir şekilde ise kohezyon enerjisi adezyon enerjiden daha yüksek ise $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF} < 0$ olur partiküller topaklanma eğilimindedir, kohezyon enerjisi adezyon enerjisinden küçük ise $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF} > 0$ olur bu halde partiküller disperse eğilimindedirler. Tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan polimerlerin yüzey gerilim değerleri Çizelge 4.10'da verilmektedir. Normal şartlarda PP ve PE gibi poliolefin polimerlerin γ_{Pol}^+ ve γ_{Pol}^- bileşenleri 0 eşittir. Ancak temas açılar ölçümü sonrası az da olsa > 0 değerleri sahip olabildiği görülmektedir. Her polimer için literatürde farklı değerlere rastlanabilir. Özellikle Nylon 6 için γ_{Pol}^- bileşeni daha büyük olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.10'da çeşitli kaynaklardan toplanan yüzey gerilim ve bileşenlerinin değerleri verilmektedir. Bunlar polimer filmler üzerinde test sıvıları kullanılarak temas açısı yöntemine göre oda sıcaklığında van Oss ve Good yöntemine göre hesaplanan verilerdir.

Çizelge 4.10. Tekstilde kullanılan polimerlerin yüzey gerilimleri

Polymer	γ_{Pol}^{LW}	γ_{Pol}^+	γ_{Pol}^-	γ_{Pol}^{AB}	γ_{Pol}^{Toplam}
Nylon 6 ¹	43,5	0,2	9,6	2,8	45,3
Nylon 6.6 ²	36,4	0,02	21,6	1,3	37,7
PET ³	43,37	0,01	6,96	0,53	43,90
PP ¹	31,7	0,3	0,2	0,4	32
PE ¹	31,5	0,1	0,9	0,2	31,7
PBT ¹	45,8	0,8	0,6	1,3	47,1
PS151 ⁴	44,7	0,046	14,62	1,64	48,56
PP-g-MAH ⁵	28,56	0,21	10,93	3,03	31,60

¹Anonim (2013), ²van Oss (2006), ³Wu ve ark. (1995), ⁴Kamal ve ark. (2009), ⁵Fuentes ve ark. (2009) (su, diiyodometan ve etilenglikol temas açılardan).

Film yöntemine göre Çizelge 4.6 killeri için hesaplanan yüzey gerilim ve bileşen değerleri ile Çizelge 4.10'da polimerler için yüzey gerilim değerleri kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ değerleri Çizelge 4.11'de verilmektedir. $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ pozitif olduğu değerlerin polimer ve kil arasındaki afinitenin iyi olduğunu söyleyebiliriz. Tabi burada hesaplanan değerler temas açılarının ve yüzey gerilimlerinin oda sıcaklığında ölçülmektedir. Oysa sıcaklık arttıkça yüzey gerilim değerleri de düşmektedir. Bu düşüş bazı polimerlerin eriyik hali için belirgin iken bazı polimerler için ise belirgin değildir ve neredeyse aynı kalmaktadır. Esas doğru olan yüksek sıcaklıklarda polimerlerin ve

modifiye killerin yüzey gerilimlerinin bilinmesidir. Bu durumda daha net hesaplamalar yapılabilecektir. $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ hesaplanması da bir fikir edinme açısından önemlidir.

Çizelge 4.11. Film Yöntemiyle hesaplanan temas açıları kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ değerleri

Kil Çeşidi	$\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$							
	Nylon 6	Nylon 6.6	PET	PP	PE	PBT	PS1510	PP-g-MAH
MMT	-14,78	-8,26	-21,84	-25,59	-28	-17,59	-13,56	-14,14
HDTPh-kil	2,79	10,59	1,71	-6,787	-6,58	-2,58	6,58	0,99
Ethoquad-kil	0,63	6,32	-0,19	-3,34	-4,16	-0,91	2,78	0,20
CPB-kil	-0,32	0,94	-1,47	2,14	-0,65	4,89	-0,70	-0,85
PEG-kil	-6,83	-6,13	-13,10	-10,94	-15,27	-1,63	-7,94	-8,46
PVP-kil	-15,53	-12,60	-23,72	-22,51	-26,72	-13,09	-16,40	-15,25

Çizelge 4.12’de ise pelet yöntemine göre hesaplanan temas açıları kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ değerleri Çizelge 4.12’de verilmektedir. Ethoquad-killeri Nylon 6, Nylon 6.6, PET ve PS1510 için uyumlu olduğu görülmektedir. PP-g-MAH genellikle bir uyumlaştırıcı olarak kullanıldığından katyonik YAM ile modifiye killere oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. PEG-kil ve PVP-killerin $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ negatif olduğu görülmektedir. Ancak hem PEG hem PVP noniyonik YAM’lar çeşitli polimerlerle uyumlu olduğundan bunlarla modifiye edilen killer de bu polimerler ile uyumlu olacağı düşünülmektedir.

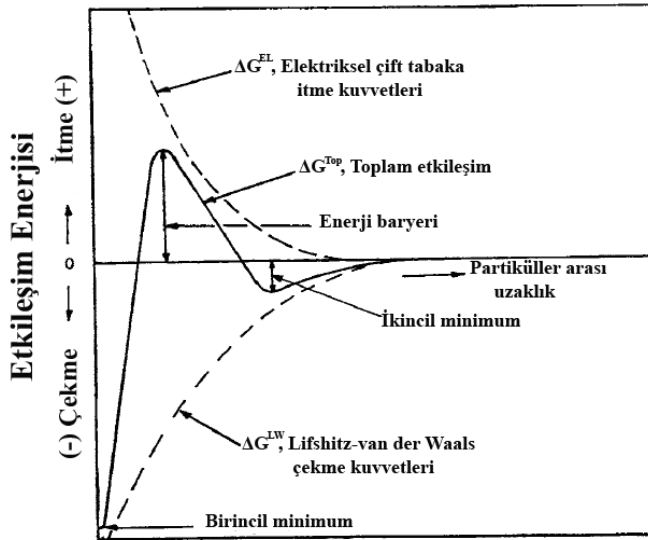
Çizelge 4.12. Pelet yöntemiyle hesaplanan temas açıları kullanılarak hesaplanan $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ değerleri

Kil Çeşidi	$\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$							
	Nylon 6	Nylon 6.6	PET	PP	PE	PBT	PS1510	PP-g-MAH
MMT	-4,57	-5,39	-10,56	-7,49	-12,24	2,54	-6,12	-7,23
HDTPh-kil	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethoquad-kil	2,66	12,82	0,79	-8,32	-7,64	-5,45	6,86	3,05
CPB-kil	0,52	6,77	-0,86	-5,14	-5,87	-1,96	2,93	-0,03
PEG-kil	-5,51	-6,61	-12,24	-8,07	-13,23	2,19	-7,53	-7,65
PVP-kil	-1,88	-5,69	-9,11	-1,95	-8,30	9,60	-5,21	-4,83

Kil tabakaları arasındaki etkileşimleri açıklarken öncelikli olarak DLVO (Deryaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) teorisinden bahsedilmesi gerekmektedir. DLVO teorisinde toplam etkileşim enerjisini hem çekme hem de itme kuvvetlerinin toplamı şeklinde gösterilmektedir. Bu da klasik DLVO teorisi olarak bilinmektedir. Klasik DLVO teorisinde toplam etkileşim serbest enerjisi (ΔG^{Top}) aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G^{Top} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{EL} \quad (4.8)$$

Burada ΔG^{LW} Lifshitz-van der Waals çekme kuvvetlerini ve ΔG^{EL} elektriksel çift tabaka (EÇT) veya Coloumbic itme kuvvetlerini ifade etmektedir. Şekil 4.12'de çekme, itme ve toplam etkileşim enerjilerinin uzaklıkla değişimi gösterilmektedir. DLVO teorisi kolloidlerin stabilitesini açıklamakta başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. van der Waals kuvvetleri her zaman çekme karakterlidir. EL kuvvetleri ise genellikle itme karakterlidir. Ancak bazı durumlarda ters işaretli yüklerin olduğu durumda çekme karakterlidir. Bu olay kil süspansiyonlarında kil tabakasının yüzeyi ve kenarı arasında görülmektedir (Çelik, 2004).



Şekil 4.12. Tabakalar arası mesafeye göre çekme ve itme kuvvetlerinin değişimi (Çelik, 2004).

DLVO teorisi uzun yıllar süspansiyon içerisindeki partiküllerin etkileşimini ve stabilitesini açıklamakta kullanılmıştır. Yüzey kuvvet cihazı (surface force apparatus-

SFA) ve atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope-AFM) gibi kuvvet ölçme cihazların geliştirilmesiyle toplam etkileşim kuvveti direkt olarak ölçülebilmektedir. Yapılan araştırmalar van der Waals ve EÇT kuvvetlerinden başka kuvvetlerin olduğu görülmüştür. van Oss bu teoriyi genişleterek Lewis asit-baz (ΔG^{AB}) etkileşimini de eklemiştir ve bu genişletilmiş DLVO teorisi olarak da bilinmektedir (van Oss, Good, Chaudhury, 1986). Genişletilmiş DLVO teorisinde toplam etkileşim serbest enerjisi aşağıdaki gibidir:

$$\Delta G^{Top} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{EL} + \Delta G^{AB} \quad (4.9)$$

Burada ΔG^{LW} Lifshitz-van der Waals etkileşim enerjisi, ΔG^{EL} elektrostatik etkileşim enerjisi ve ΔG^{AB} Lewis asit-baz etkileşim enerjisi. Buraya aynı zamanda Brown hareketi etkileşimini ve Born itme kuvvetleri de eklenilebilir. Ancak bunlar toplam etkileşim enerjisine çok düşük katkı sağladığından genellikle ihmal edilmektedir. Sadece bu iki kuvvet değil aynı zamanda birçok diğer kuvvetler de ihmal edilmektedir. van Oss (2006) su içerisinde partiküller arası 17 farklı etkileşimin olabileceğini göstermiştir. Bu etkileşimler teker teker incelenmeyecektir. Çoğu etkileşimler su içerisinde etkili olsa bile polimer içerisinde etkisini yitirmektedir. Aynı şekilde ΔG^{EL} itme kuvveti su veya süspansiyon içerisinde etkiliyken polimer içerisinde etkisini yitirmektedir. Dolayısıyla polimer içerisinde kil tabakaları arasındaki etkileşim LW ve AB etkileşimleri içermektedir. Bu durumda toplam etkileşim serbest enerjisi aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G^{Top} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (4.10)$$

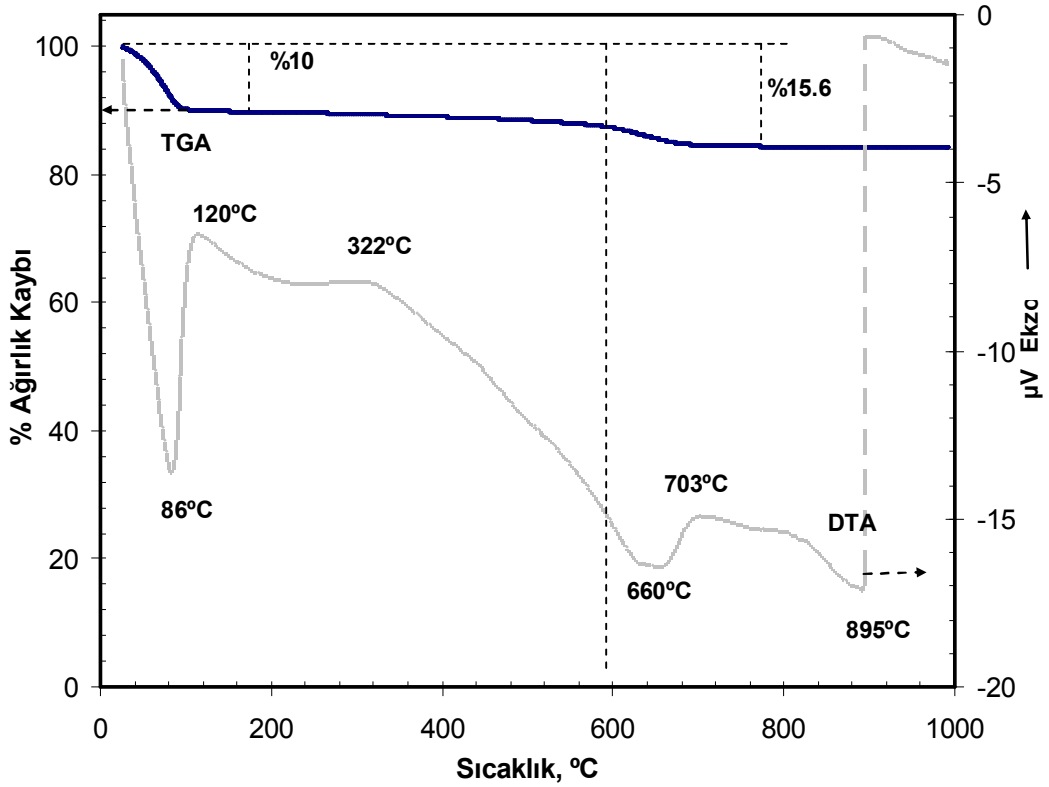
Modern kuvvet ölçme cihazları kullanarak toplam etkileşim enerjisi ölçülebilmektedir. Fakat bunların hangisinin LW olduğu veya AB olduğu ancak hesaplama yoluyla bulunmaktadır. Daha ayrıntılara girmeden $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ bulunmasında kullanılan eşitlik yukarıdaki eşitlikten türetilmektedir.

4.2.6. Modifiye Killerin Isıl Özellikleri

Modifiye ve modifiye olmayan killerin ısı analizleri TGA ve DTA yöntemleri ile incelenmiştir. Her iki yönteme ait eğriler bir grafikte gösterilecektir. Öncelikle modifiye edilmeyen killerin ısı özellikleri incelenecektir. Daha sonra katyonik YAM'lar ile modifiye edilen ve en son olarak noniyonik YAM'lar ile modifiye edilen killerin ısı özellikleri incelenecektir.

4.2.6.1. Modifiye Olmayan Killerin Isıl Özellikleri

Şekil 4.13'te modifiye edilmeyen kilin TGA ve DTA analiz eğrileri verilmektedir. TGA analizinde 100°C civarında %10 kadar ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybı bağl nemin uzaklaşması ile ilgilidir. DTA eğrisindeki 200-250°C altındaki sıcaklıklarda görülen pikler bağl nemin ve tabakalar arasında Na⁺ katyonu çevreleyen suyun uzaklaşması ile ilgilidir (Yariv, 2004), 86°C endotermik pik higroskopik suyun uzaklaşması, 120-322°C ekzotermik pikler ise adsorbe suyun uzaklaşmasını göstermektedir (del Hoyo ve ark., 2008). TGA analizinde ise 600°C bir %5,6 civarında bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybı kil tabakasının kenarında Si-OH gruplarından OH grubunun kaybı ile ilgilidir. DTA analizinde bu 660°C civarındaki endotermik pik ile açıklanmaktadır, 895°C'teki bir diğer endotermik pik ise yapıdaki tüm OH grupların kaybolduğunu ve sinterlemeye başladığını göstermektedir (Lomardi ve ark., 2002; Önal ve ark., 2000; Anonim, 2001).

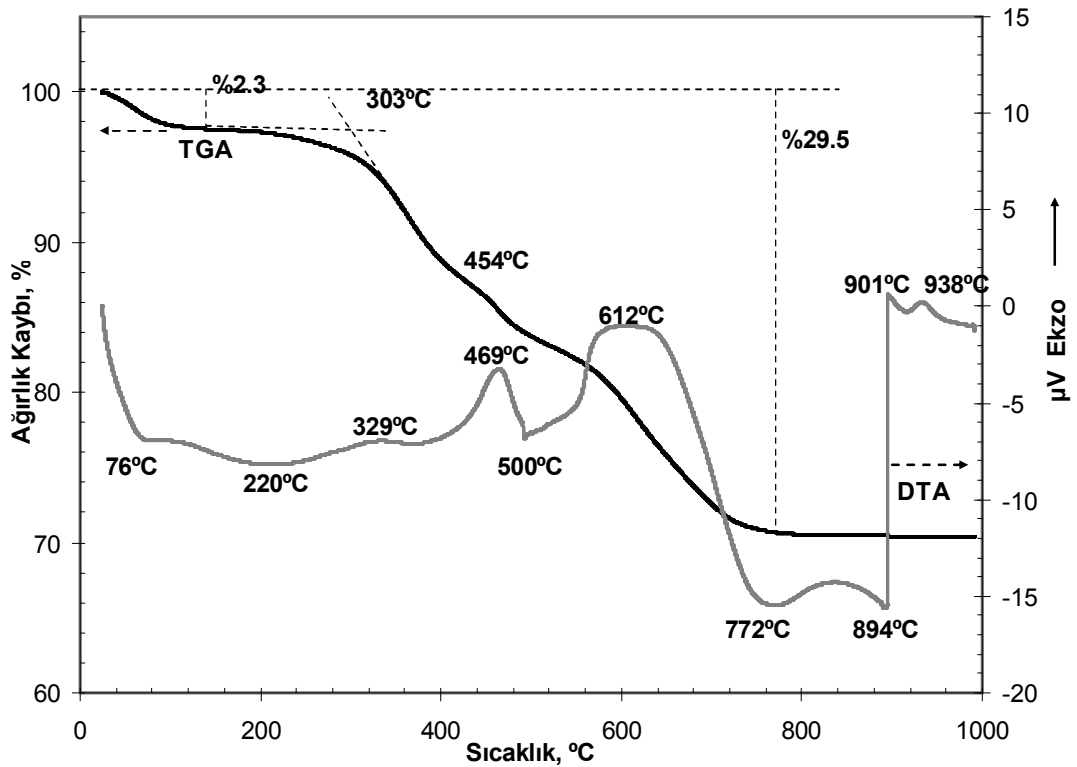


Şekil 4.13. Modifiye edilmeyen kilin TGA ve DTA eğrileri

4.2.6.2. Katyonik YAM ile Modifiye Killerin Isıl Analizi

Şekil 4.14'te katyonik fosfonyum YAM ile modifiye edilen killerin TGA ve DTA eğrileri verilmektedir. HDTPH-kil üzerindeki nem miktarının %2,3 olduğu görülmektedir. DTA analizinde nemin uzaklaşması ile ilgili endotermik pik 76°C'de görülmektedir. DTA eğrisinde az belirgin ekzotermik ve 220°C'de geniş endotermik pik modifiye edilmeyen killerde de görülmektedir ve bu pikler adsorbe suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bağlı suyun uzaklaşmasından sonra kil yüzeyine bağlı HDTPH YAM moleküllerin degradasyona başladığı görülmektedir. TGA eğrisinden bu omuz bölgesi olarak da bilinir ve HDTPH-kil için 303°C olduğu görülmektedir. HDTPH-kil degradasyona başladıktan sonra sıcaklık artışıyla dalgalı TGA eğrisi görünmekte ve HDTPH katyonunun kademeli olarak degradasyona uğradığının göstergesidir. Kademeli degradasyonu DTA eğrisinden 329°C'de endotermik ve 469°C'de ekzotermik pik göstermektedir. TGA eğrisindeki 454°C'deki ikinci omuz ana degradasyonun olduğu sıcaklıktır (Bottom, 2008). DTA eğrisindeki

500°C'deki endotermik pik ise organik bileşiklerin degradasyonun bittiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kil yüzeyinde ve kenarındaki OH grupların uzaklaşması ile ilgilidir. TGA analizinde ağırlık kaybının %29,5 olduğu görülmektedir, fakat buna tekabül eden sıcaklık ise 778°C'dir, ki bu sıcaklıkta hiçbir organik bileşik kalmaması gerekmektedir. Xi ve ark. (2005a,b) organik maddelerin degradasyonunun üst limiti ise 636°C'dir. Dolayısıyla organik maddenin miktarını belirlemede 636°C kullanılması gerekmektedir.



Şekil 4.14. HDTPh-kil için TGA ve DTA eğrileri

Katyonik YAM'lar ile modifiye killerin degradasyonu 4 ayrı bölgeden oluşmaktadır. Bunların: 1. 180°C altında kalan bölge, su ve fiziksel olarak adsorbe olan N₂ ve CO₂ gazların uzaklaşması ile ilgilidir, 2. bölge 250-500°C'de arasında organik bileşenlerin degradasyona uğradığı bölge, 3. bölge 500-700°C arasında kilin yüzeyinde ve kenarında yapısal OH grupların uzaklaşması ve 700-1000°C arasında organik bileşenlerden kalan karbonların uzaklaşmasıdır (Xie ve ark.,2002). 100°C altındaki DTA pikleri normalde serbest suyun uzaklaşması olarak açıklanmaktadır. Aynı zamanda buradaki pikler katyonik YAM'ların erimesi ile ilgili olabilir. Fakat tüm katyonik YAM'lar erime noktasına sahip olmadığını unutmamak gerekir. Bölge tespiti bakımından TGA ve

DTA'dan ziyade TGA eğrisinin türetilmiş hali DTG (derivative thermal gravimetry) kullanılmaktadır. Bu bakımından HDTPH-killerin DTG eğrilerinin de incelenmesinde fayda vardır. DTG eğrisi %dm/dT hesaplanması ile türetilmektedir, % ağırlık farkının sıcaklık farkına bölünmesi ile türetilir veya sadece dm/dT, ağırlık farkının sıcaklık farkının bölünmesi ile elde edilir. Bazı durumlarda ise %dm/dt şeklinde, yani ağırlık farkının zaman farkına bölünmesi ile türetilir. Yaygın olarak kullanılan ise %dm/dT veya dm/dT şeklindeki durumdur. Aşağıdaki şekilde mg/°C şeklinde DTG eğrisinin nasıl türetileceği ile ilgili eşitlik verilmektedir.

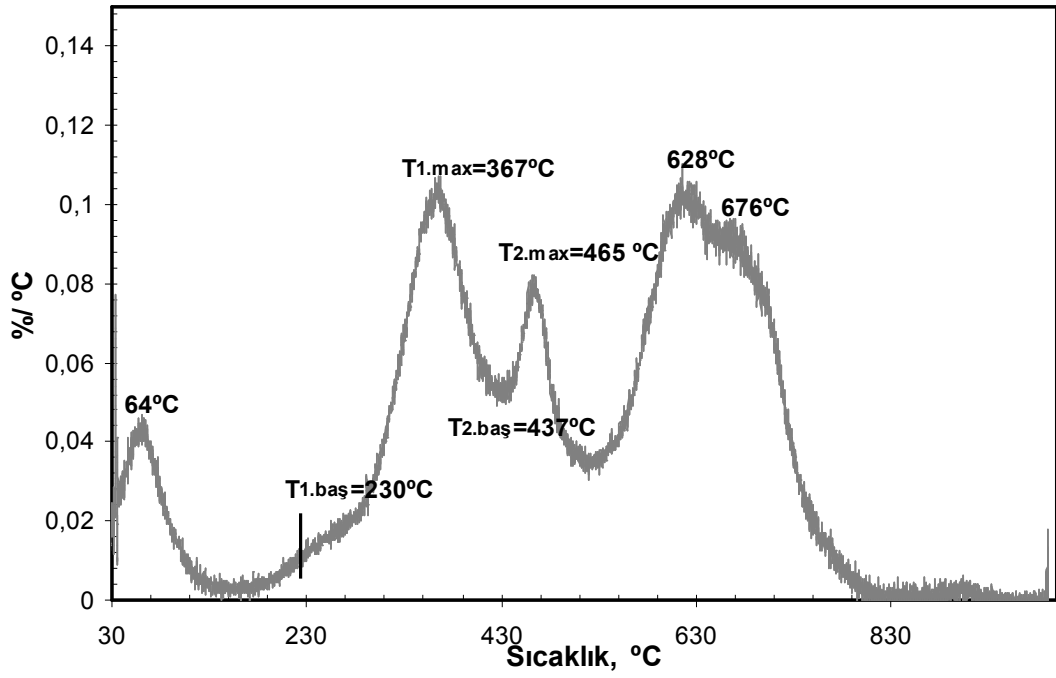
$$DTG = \frac{(m_2 - m_1)}{(T_2 - T_1)} \quad (4.11)$$

Birimi %/°C olan DTG eğrileri için formül ise:

$$DTG = \pm 100 \cdot \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot \frac{1}{(T_2 - T_1)} \quad (4.12)$$

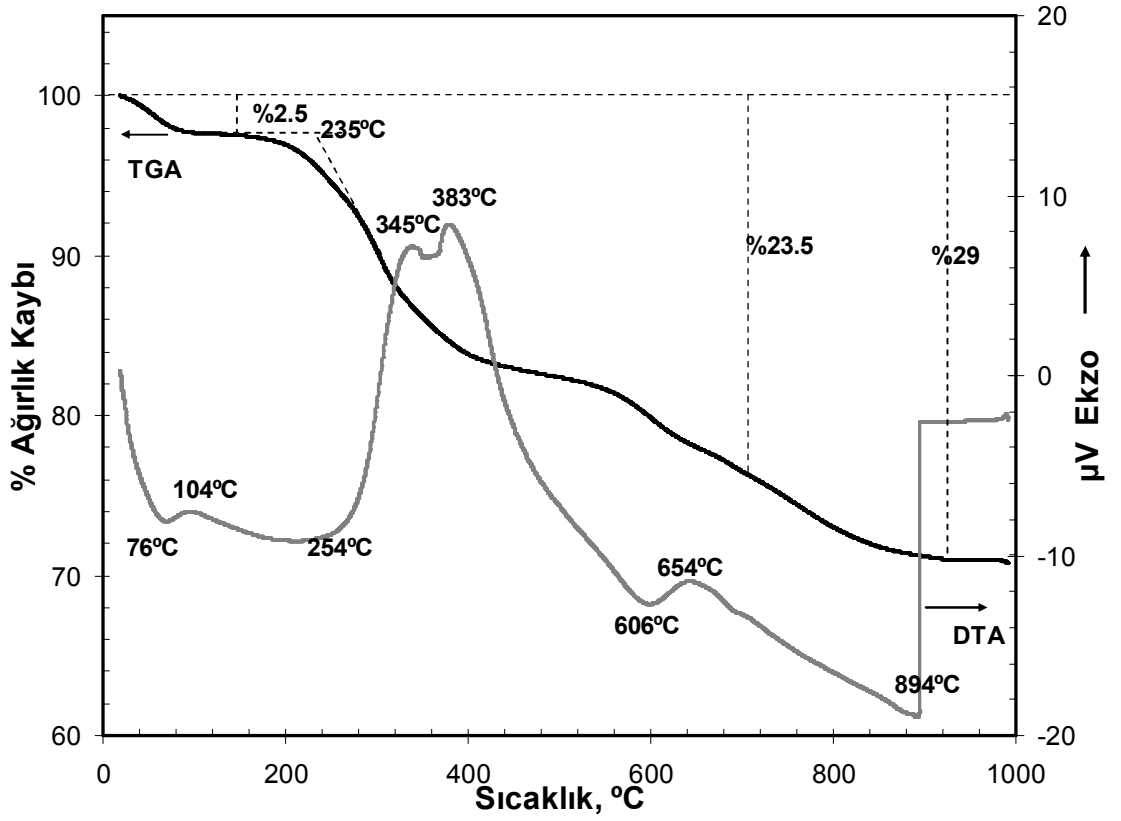
Burada mg/°C veya %/°C birimin farkı degradasyona başlama sıcaklığının tespitinde kullanılıyor. Eğer mg/°C birimi kullanılıyor ise degradasyona başlama sıcaklığının 0,001 mg/°C iken, %/°C için ise %0,01/°C'dir. Hedley ve ark. (2007) referans çalışması olarak verebiliriz. Isıtma hızının 1°C/dk olması durumunda %0,001/°C durumu degradasyona başlama sıcaklığı olarak alınabilir (Xie ve ark., 2001a,b).

Şekil 4.15'te HDTPH-killerin DTG diyagramı verilmektedir. Degradasyona başlama sıcaklığı ise 230°C olduğu görülmektedir, TGA analizinde ise bu 303°C'dir. Maksimum degradasyon sıcaklığının ise 367°C ve 465°C olduğu görülmektedir. Organik maddelerin degradasyonu bitimi ise 676°C'de olduğu görülmektedir. Dolayısıyla toplam ağırlık kaybının 676°C'de alınması doğrudur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapısal OH grupların kaybolması ile ilgilidir. Xie ve ark. (2001a, b) çeşitli organokillerin DTG analiz sonrası organik maddelere ait ağırlık kaybının 700°C alınması daha doğru olduğunu söylemektedir. Bu durumda %29,5 yerine %27,5 olduğu görülmektedir. Yani toplam yüklenen organik miktar %27,5'tur.



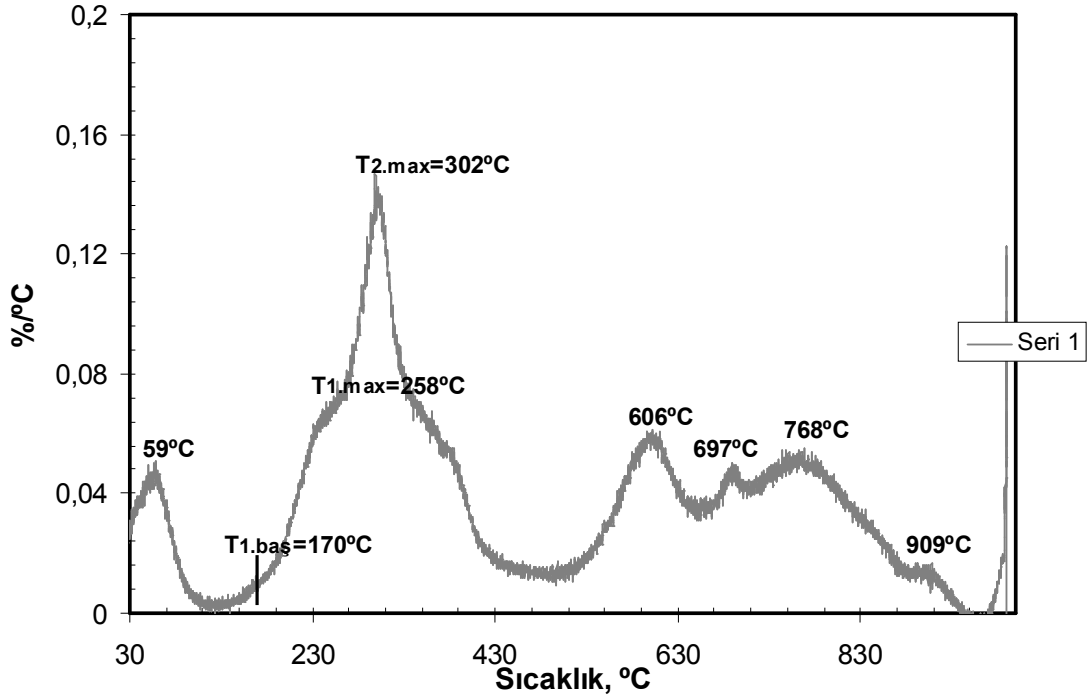
Şekil 4.15. HDTPh-kilin DTG eğrisi

Bir diğer katyonik YAM olan Ethoquad ile modifiye edilen killerin TGA ve DTA sonuçları Şekil 4.16'da verilmektedir. HDTPh-kile nazaran termal degradasyona başlama sıcaklığı nispeten daha düşüktür. TGA analizinden Ethoquad-kil için degradasyona başlama sıcaklığı 235°C olduğu görülmektedir. Nem miktarı ise %2,5'tur, DTA analizinden serbest suyun kaybettiği sıcaklık ise 76°C'deki endotermik ve 104°C'deki ekzotermik pik ile açıklanmaktadır. Degradasyonun maksimum olduğu sıcaklıklar ise DTA analizindeki 345°C ve 383°C'deki ekzotermik pik ile açıklanmaktadır. 654°C'deki ekzotermik pik ise yapısal OH gruplarının kaybolduğunu göstermektedir. Toplam ağırlık kaybının ise %29'a eşit ve bunun %23,5'u kullanılan organik maddeye ait, diğer kalanı ise kil yüzeyinden ve kenarındaki OH yapısal grubun kaybindan gelmektedir.



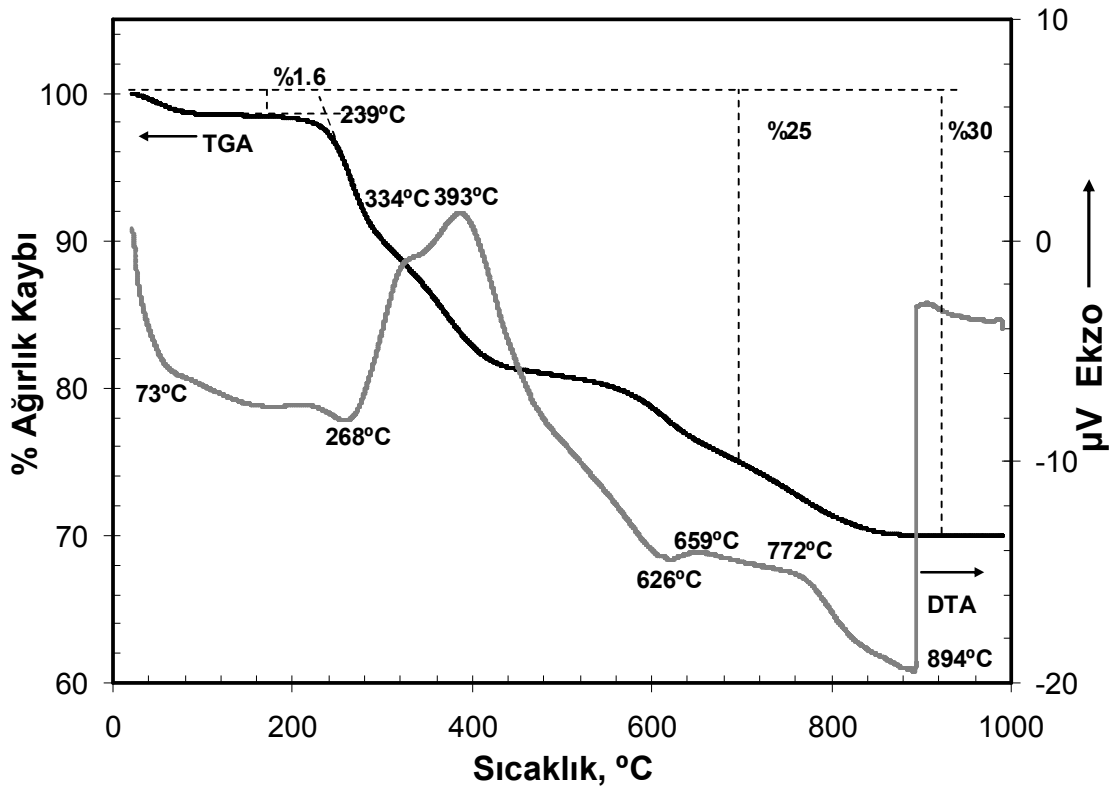
Şekil 4.16. Ethoquad-kilin TGA ve DTA eğrileri

Ethoquad-kilinlerin DTG eğrisi ise Şekil 4.17’de verilmektedir. Suyun uzaklaştığı sıcaklık 59°C’de olduğu görülmektedir. Degradasyona başlama sıcaklığı ise 170°C gibi düşük değere sahiptir. Maksimum degradasyon sıcaklığı ise 302°C’dir, kilin yapısal OH grupların uzaklaşması ise 606°C ve 697°C’de olduğu görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki pikleri ise karbon bileşiklerin CO₂ gazına dönüşerek uzaklaşması ile ilgilidir.



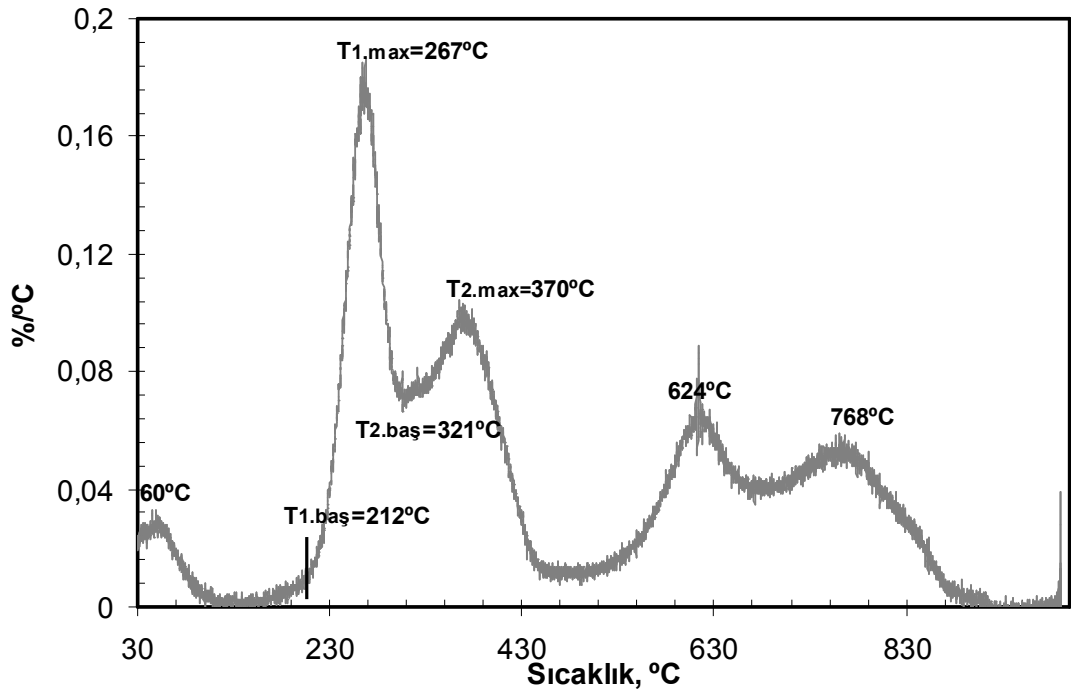
Şekil 4.17. Ethoquad-kil DTG eğrisi

CPB ile modifiye edilen killerin TGA ve DTA eğrileri gösterilmektedir. TGA eğrisinden CPB-kilin %1,6 miktarında nem içermektedir. Nem miktar HDTPh-kil ve Ethoquad-kile göre daha düşüktür. TGA eğrisinden termal degradasyona başlama sıcaklığı ise 239°C'dir ve Ethoquad-kil ile hemen hemen aynı degradasyon sıcaklığına sahiptir. DTA analizinde 73°C'deki endotermik pik serbest suyun uzaklaştığını göstermektedir, CPB degradasyonu ile ilgili pikler ise endotermik 268°C ve 334°, 393°C ekzotermik pikler ile açıklanabilir. Maksimum degradasyon ise 334°C ve 393°C sıcaklıkları arasında geçmektedir. Yapısal OH grupların uzaklaşması ise 626°C'deki endotermik piki göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise karbonlaşan organik maddelerin CO₂ gazına dönüşerek uzaklaşmasını göstermektedir. Kil yüzeyinde yaklaşık %5 miktarında OH gruplar bulunmaktadır. Böylece toplam organik miktarının %30 değil %25 olduğunu söyleyebiliriz. Kabaca 700°C'deki ağırlık kaybını dikkate alınmıştır.



Şekil 4.18. CPB-kilin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.19’da CPB-kilin DTG eğrisi gösterilmektedir. Serbest suyun uzaklaştığı sıcaklık 60°C’dir. Degradasyona başlama sıcaklığı ise 212°C’dir. Ethoquad-kil’e göre daha yüksek fakat HDTPH-kil’den daha düşüktür. CPB-kilin maksimum degradasyon sıcaklığı ise 267°C ve 370°C’lerde olduğu görülmektedir. Yapısal OH grupların degradasyonu 624°C’lerde ve 768°C ve üzeri sıcaklıklarda organik maddelerin degradasyonu sonucu karbonlaşan maddelerin CO₂ olarak ortamdan uzaklaşması ile ilgilidir.

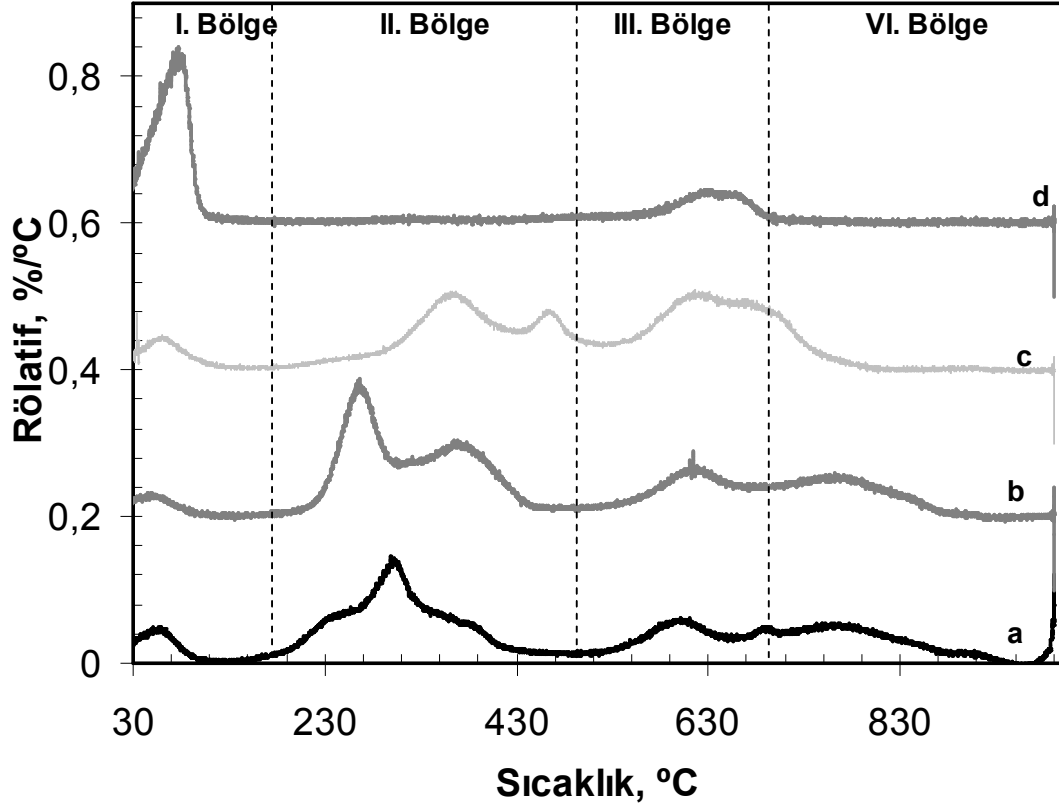


Şekil 4.19. CPB-kil DTG eğrisi

Tüm katyonik YAM'lar için TGA eğrisinin dalgalı olduğu görülmektedir ve bu da reaksiyonun basamaklı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Öncelikle kil tabakaları arasına giremeyen ve fiziksel olarak yüzeye veya tabaka kenarına tutunan YAM'lar degradasyona uğramakta ve ardından yaklaşık 306°'den sonra tabakalar arasına giren ve negatif kil yüzeyine tutunan YAM'ların degradasyonu gelmektedir. Basamaklı degradasyonun meydana gelmesi modifikasyon işleminin ve nano yapıya sahip kil tabakaların mevcudiyetini göstermektedir (Xie ve ark., 2001a, b).

Kıyaslama amacıyla tüm katyonik YAM'lar ile modifiye edilen killerin DTG diyagramları Şekil 4.20'de verilmektedir. Degradasyon mekanizmasına göre 4 ayrı bölge belirlenmiştir. Kuaterner amin olan Ethoquad C12 en düşük termal stabiliteye sahiptir. CPB bir alkil piridinyum bileşiği olup kuaterner amine göre daha yüksek termal stabilite göstermektedir. Kuaterner fosfonyum bileşiği olan HDTPH bileşiği ise en yüksek termal stabiliteye sahiptir. Degradasyona başlama sıcaklığı DTG analizinden 230°C olsa bile TGA analizinde ağırlık kaybının sadece 303°C'de başlamaktadır, dolayısıyla bu sıcaklıklar PET üretim sıcaklığından biraz yüksektir ve HDTPH-killerin PET üretiminde kullanılabileceği görülmektedir. Ancak kuaterner fosfonyum ile

modifiye killerin dispersiyon açısından kuaterner amin bileşiklerine göre daha düşük olduğu bilinmektedir (Ghasemi ve ark, 2011a, b). Dolayısıyla bir degradasyon sıcaklığı yüksek olsa bile dispersiyon bakımından ne tür avantajları olacağı ise bilinmemektedir.



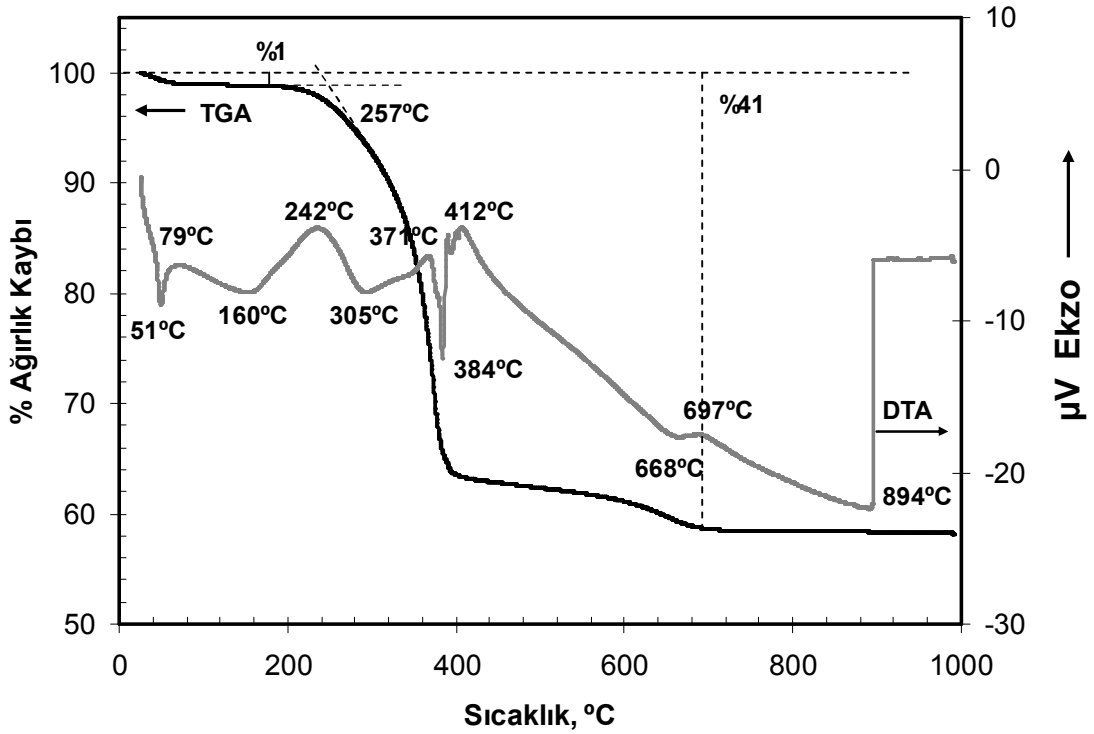
Şekil 4.20. Katyonik YAM ile modifiye killerin DTG diyagramları: a) Ethoquad-kil, b) CPB-kil, c) HDTPH-kil, d) MMT

Degradasyon mekanizmasına bakıldığında ise katyonik YAM'lar Hoffman eliminasyon reaksiyonuna göre degradasyona uğramaktadırlar. Fosfonyum ve piridinyum YAM'lar biraz farklı mekanizmaya sahip olsa bile, genel anlamda büyük bir farklılık göstermemektedirler.

4.2.6.3. Noniyonik YAM'lar ile Modifiye Killerin Isıl Özellikleri

PEG ve PVP gibi noniyonik YAM'lar ile modifiye edilen killerin termal degradasyona uğrama mekanizmaları katyonik YAM'lara nazaran farklıdır. Burada Hoffman eliminasyon reaksiyonu yoktur. Şekil 4.21'de PEG ile modifiye edilen killerin TGA ve DTA eğrileri verilmektedir. TGA eğrilerinden PEG-kil üzerinde sadece %1 nem

bulunmaktadır. DTA analizindeki 51°C'deki endotermik pik serbest su ve tabaka dışında kalan PEG moleküllerin erimesi ile ilgilidir. DTA eğrisindeki 160°C'dek endotermik pik ise kil tabakaları arasında kalan PEG moleküllerin erimesi ile ilgilidir. 242°C'deki ekzotermik pik bize degradasyonun başlangıcı vermektedir. Maksimum degradasyon sıcaklığını ise 305°C'deki endotermik ve 371°C'deki ekzotermik pik ile ilgilidir. Daha yüksek sıcaklıklardaki pikler ise yapısal OH grupların kaybı ile ilgilidir. 697°C'e üzerindeki ekzotermik pik ise karbonlaşan ürünlerin CO₂ gazına dönüşerek uzaklaşması ile ilgilidir (Aranda ve Rui-Hitzky, 1992; Reinholdt ve ark., 2005; Sarier ve Onder, 2010; Wu ve Lerner, 1993).

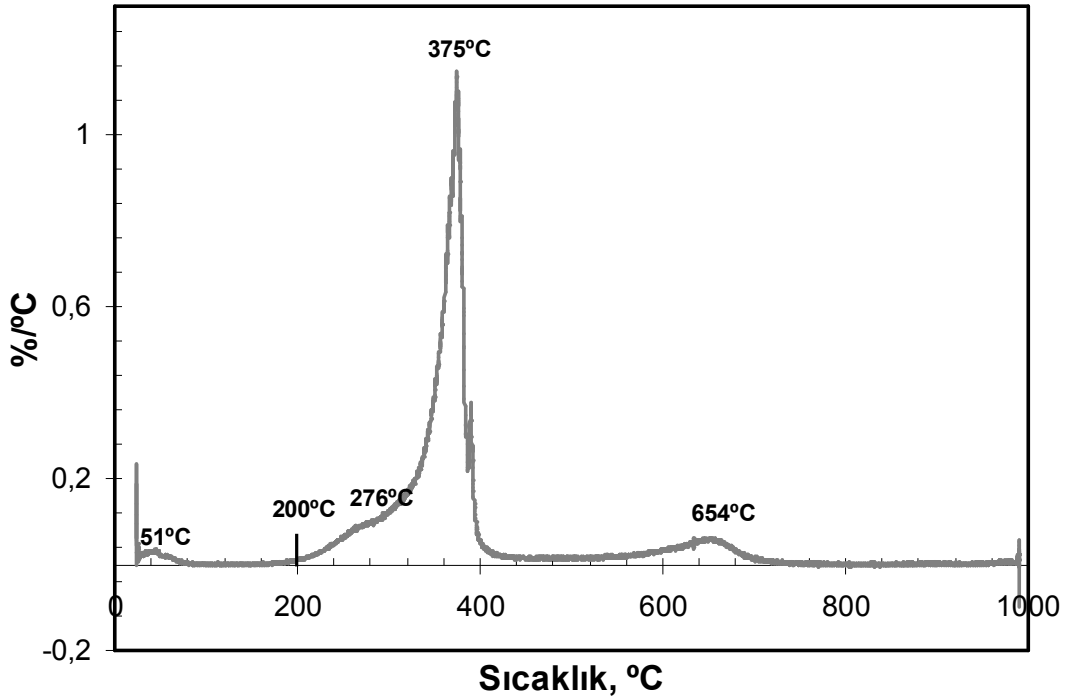


Şekil 4.21. PEG-kil TGA ve DTA eğrileri

Katyonik YAM'lara göre burada fazla degradasyon ürünü yoktur. Dolayısıyla kullandığı polimeri daha az degradasyonuna neden olmaktadır. Ayrıca birçok polimerler ile uyumlu olması nedeniyle PEG-killerin iyi dispersiyon ve eksfoliasyon özelliği göstermektedir (Sun ve Li, 2006). Her ne kadar PET'den üretim sıcaklığından daha düşük degradasyon sıcaklığına sahip olsa bile yapısal olarak PEG ve PET'deki CH₂-

CH₂-O gruplarının uyumlu olması aynı zamanda PEG ile modifiye edilen killerin PET ile uyumlu olacağını göstermektedir.

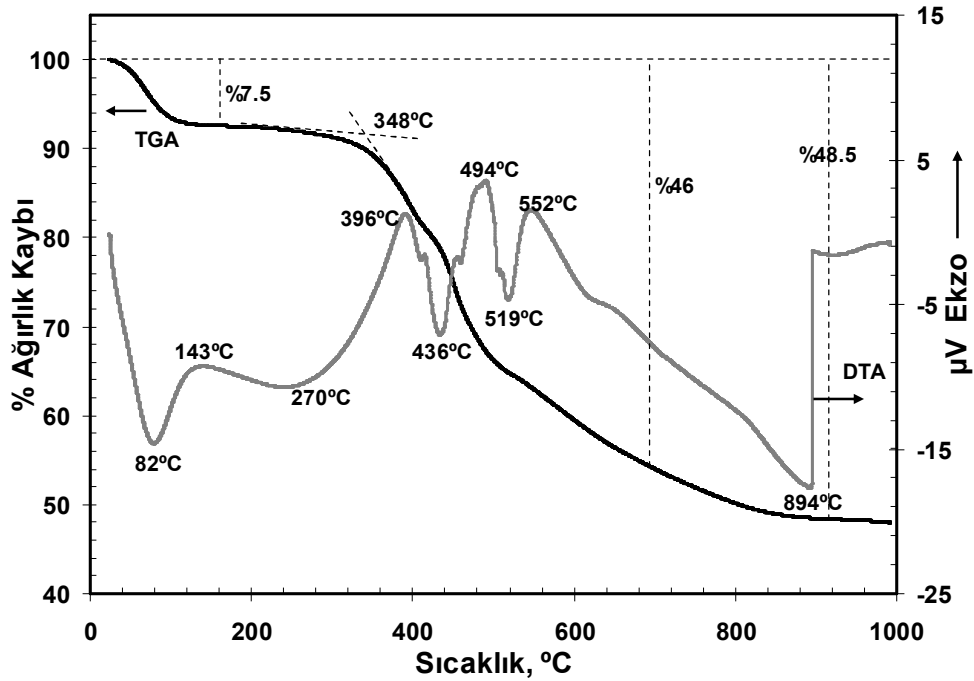
Şekil 4.22’de PEG-killerin DTG analizi verilmektedir. 51°C’deki pik serbest suyun ve polimerin erimesi ile ilgilidir. 200°C’deki pik ise termal degradasyona başlama sıcaklığıyla ilgilidir. Yalnız bu pik aynı zamanda PEG moleküllerin de bozulması ile ilgili olduğundan, kil tabakaları arasına giremeyen PEG moleküllerin termal degradasyona uğradığını göstermektedir. Tabakalar arasındaki PEG molekülleri ise 276°C’de degradasyona uğramaya başlamaktadırlar. Maksimum degradasyon sıcaklığı ise 375°C’dir. Yapısal OH grupların kaybı ise 654°C’deki pik ile ilgilidir.



Şekil 4.22. PEG-killerin DTG eğrisi

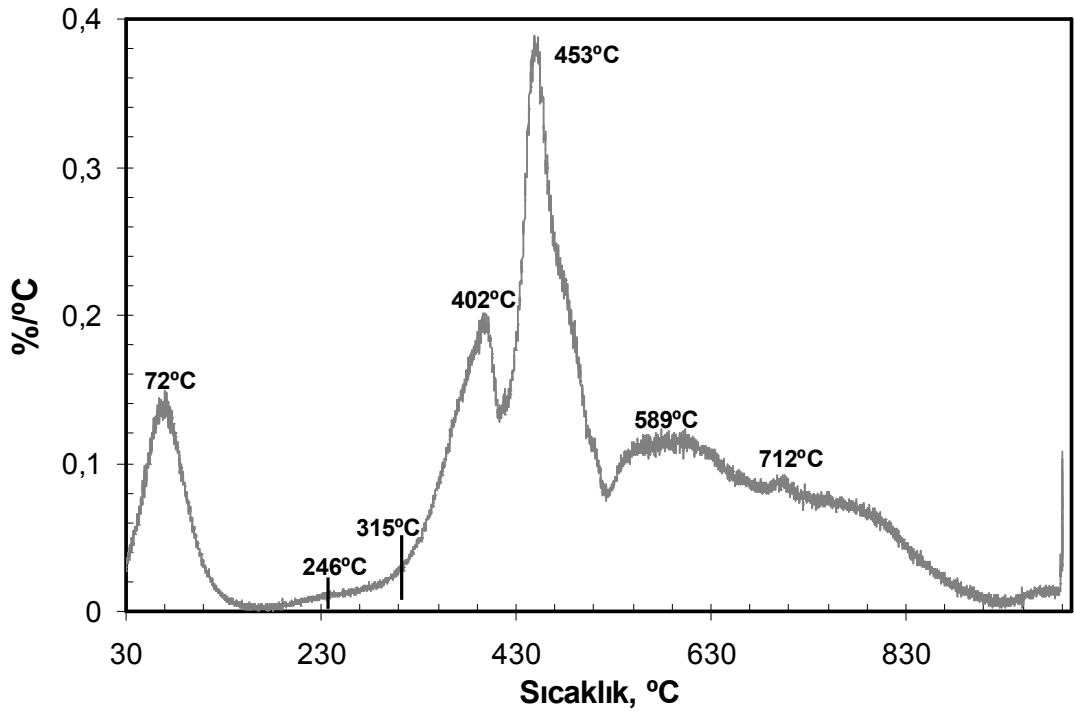
PVP ile modifiye edilen killerin TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.23’te verilmektedir. TGA analizinden PVP-killeri %7,5 nem içermektedir. Degradasyona başlama sıcaklığı ise 348°C’dir, degradasyona başlama sıcaklığı diğer killere göre en yüksek değere sahip ve PET üretim sıcaklığından çok daha yüksektir. Dolayısıyla ısıl özellikleri bakımından PET için en uygun kil olduğu görülmektedir. TGA eğrisin basamaklı olduğu görülmekte ve degradasyon reaksiyonun kademeli olması ile ilgilidir. Öncelikle tabaka dışında kalan PVP molekülleri degradasyona uğrarken daha sonra ise tabakalar arasında kalan moleküller degradasyona uğramaktadırlar. 700°C’deki toplam ağırlık kaybı %46

buradan %7.5 nem çıkarıldığında toplam organik miktarının %38,5 olduğu hesaplanır. 700°C üzerindeki sıcaklıklardaki ağırlık kaybı ise yapısal OH grupların kaybı ile ilgilidir. DTA analizinde 82°C'deki endotermik pik serbest suyun uzaklaşması ile ilgilidir. 143°C'deki ekzotermik pik ise PVP molekülün yapısal değişikliğiyle ilgilidir. PVP K-30 için erime noktası 150°C'dir ve geniş bir endotermik pik görülmektedir. Geniş endotermik pik 270°C'dedir ve normalde degradasyondan ziyade tamamıyla hem tabaka dışında hem tabaka içinde kalan PVP moleküllerin erimesi ile ilgilidir. Az da olsa burada çok az miktar degradasyonun meydana geldiği de düşünülebilir (Zhao ve ark., 2010). Kang ve ark. (2011) PVP degradasyon ürünlerini incelerken 100–250°C'deki ağırlık kaybının sadece polimere kimyasal olarak bağlanan su oluşturduğunu bulmuşlardır ve sadece 300°C üzerinde sıcaklıklarda su ile birlikte CO₂ çıktığını tespit etmişlerdir. DTA analizinden erime pikinin bitiş sıcaklığı 300–310°C'dir ve dolayısıyla DTA analizinden bu sıcaklığın degradasyon başlangıcı sayılabilecektir. Maksimum degradasyon ise 396°C'deki ekzotermik ve 436°C'deki endotermik pik göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki 494°C'deki ekzotermik, 519°C endotermik ve 552°C'deki ekzotermik pik ise hem degradasyon hem yanma ile ilgilidir. Bunun üzerindeki sıcaklarda ise yapısal OH grupların ve karbonlaşan organik maddelerin CO₂ gazı olarak uzaklaşmasıyla ilgilidir.



Şekil 4.23. PVP-killerin TGA ve DTA eğrileri

Şekil 4.24'te PVP ile modifiye edilen killerin DTG diyagramı verilmektedir. DTG diyagramındaki 72°C'deki pik bize serbest suyun uzaklaştığını göstermektedir. Katyonik YAM'ların degradasyon mekanizması incelenirken %0.01/°C sıcaklığı bize termal degradasyona başlama sıcaklığını verdiğini söylemiştik. Burada bu sıcaklık 246°C'dir, fakat Kang ve ark. (2011) degradasyon ürünlerinin 250–300°C sıcaklıklar arasında görünmediğini ifade etmektedir. Dolayısıyla degradasyona başlama sıcaklığı DTG eğrisinin omuz bölgesinde meydana gelmektedir ve buradaki sıcaklık 315°C'dir. Böylece PVP-kil için DTG analizinden degradasyona başlama sıcaklığının 315°C olduğunu söyleyebiliriz. Maksimum degradasyon sıcaklığı ise 402°C ve 453°C pikleri göstermektedir. 589°C'deki pik ise yapısal OH ve karbonlaşan ürünlerin CO₂ olarak uzaklaşmaya başladığı sıcaklıktır.

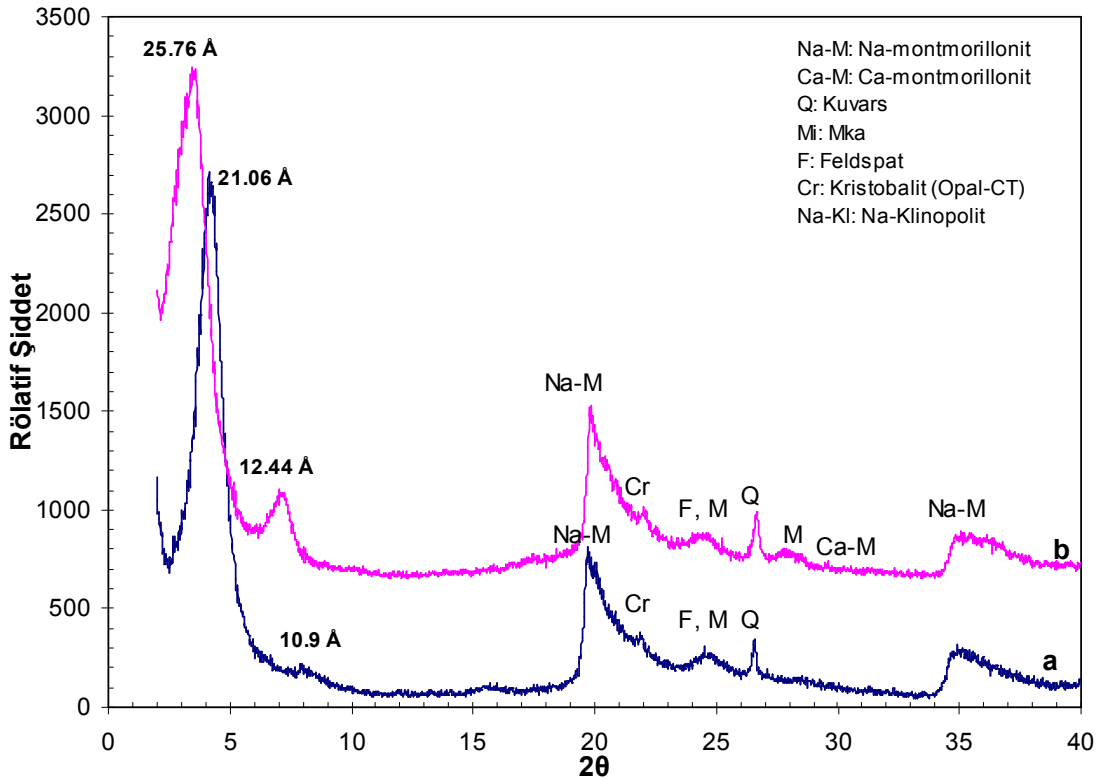


Şekil 4.24. PVP-killerin DTG diyagramları

4.3. Poliester-Kil FDY İpliklerinin Sonuçları

4.3.1. Poliester-Kil FDY İpliklerinin XRD Sonuçları

İpliklerin XRD sonuçlarına geçmeden önce nanokompozit üretiminde kullanılan Nanomer I44P ve I30P nanokillerin XRD sonuçlarını inceleyelim. Nanomer I44P ve I30P'ye ait XRD diyagramları Şekil 4.25'te gösterilmektedir. Burada görüldüğü gibi ticari nanokillerde de bazı safsızlıkların uzaklaştırılmadığı görülmektedir. Bunlar özellikle kristobalit (opal-CT), kuvars, feldspat ve mika gibi safsızlıklardır. Genel olarak bu tip saflaştırma prosedürü bir seri siklondan geçirilerek en son bir defa santrifüjden geçirilmesine dayanmaktadır (Clarey ve ark., 2000). Fakat görülen şu ki, tek santrifüjlemenin yetersizdir ve birden fazla santrifüjlemenin yapılması çok ince safsızlıkların uzaklaştırılması için gereklidir.

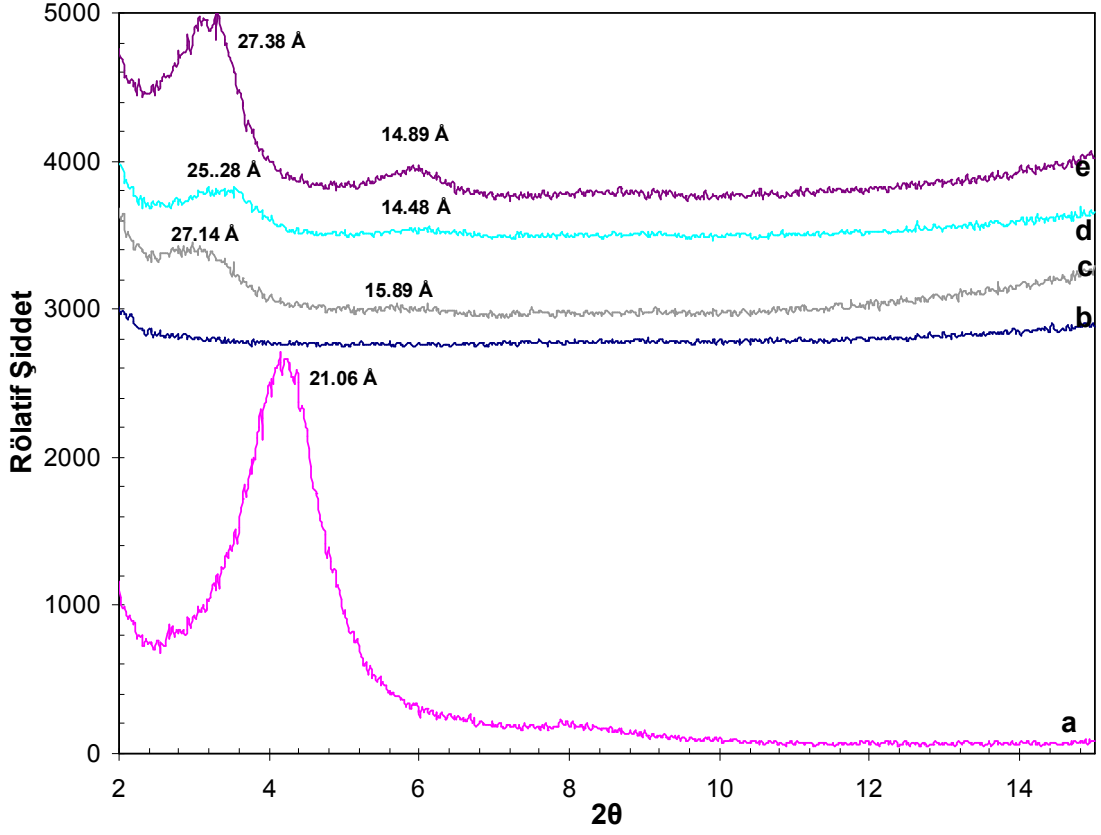


Şekil 4.25. Ticari nanokillerin XRD analizi: a) Nanomer I30P ve b) Nanomer I44P.

Nanokil üreticisi Nanomer I30P ve I44P için d_{001} boşluklarını sırasıyla 23 ve 25,6 Å olduğunu vermektedir. XRD analizi sonrası ise d_{001} değerler I30P için 21,06 Å ve I44P

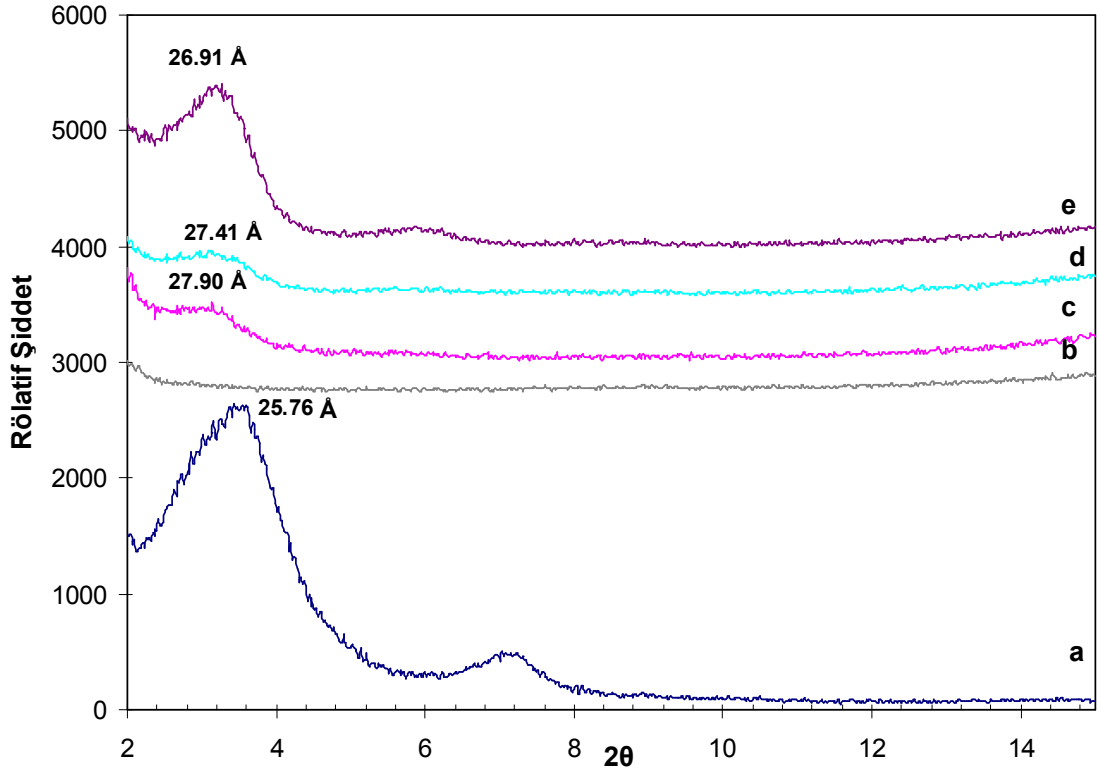
için 25,76 Å olarak hesaplanmış ve üreticinin verdiği değerlerden biraz farklı bulunmuştur. Özellikle I30P için hesaplanan d_{001} değerleri 2 Å daha düşük olduğu görülmüştür. Şekil 4.25 (a)'da I30P'nin XRD diyagramına bakıldığında ise d_{001} pikinin keskin olduğu görülmektedir. Bu da modifikasyonda kullanılan ODA gibi katyonik YAM moleküllerinin homojen bir şekilde tabakalar arasına girdiğini göstermektedir. Diğer taraftan ise d_{001} pikinin yanında 10,9 Å eşit d_{002} piki bulunmakta ve bunun Na-montmorillonite ayıt olabildiği gibi aynı zamanda şişme özelliği olmayan illit gibi mika türünden minerallere ait olabileceği de düşünülebilir. Şekil 4.25 (b)'de ise I44P'ye ait XRD diyagramına bakıldığında d_{001} pikinin yanında 12,44 Å'a eşit Na-montmorillonit piki bulunmaktadır. Bu şekildeki d_{002} pikinin bulunması ise ODA'ndan daha büyük olan 2M2HT katyonik YAM'ın bazı kil tabakalarının arasına giremediğinin göstermektedir.

Şekil 4.26'da Nanomer I30P killerinden üretilen PET nanokompozit ipliklerin XRD sonuçları verilmektedir. Şekil 4.26'dan görüldüğü gibi başlangıçta 21,06 Å tabaka genişliği PET ile karıştırıldıktan sonra yaklaşık olarak 6 Å artmıştır. Bu da PET zincirlerinin nanokil tabakalar arasına girerek genişletmektedir. Yani üretilen nanokompozit iplikler interkale yapıdadır. Şekil 4.26'daki PET-kil nanokompozit ipliklerde d_{001} piki geniştir, bu da interkale yapının yanında eksfoliyasyon yapılarının da bulunduğunu göstermektedir. Düşük kil miktarlarında d_{001} az belirgindir, fakat kil miktarının artmasıyla birlikte d_{001} piki belirginleşmektedir. Dolayısıyla kısmen eksfoliyasyon yapıda olan nanokompozitler, tamamen interkale yapıya dönüşmektedir. PET-kil nanokompozitlerin lif çekimi sırasında ekstrüzyon sıcaklığı 280°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Ticari nanokillerin degradasyon sıcaklıkları ise 220°C–260°C civarında olup, ekstrüzyon sırasında ise bir miktar nanokillerin degrade olmaktadır. Bu olay d_{002} pikinin belirginleşmeye başlamasıyla açıklanabilir. Yani başlangıçta nanokillerin 21,06 Å d_{001} tabaka genişliği ekstrüzyon sırasında gerçekleşen degradasyon nedeniyle 6–7 Å düşmektedir ve başlangıçta az belirgin olan d_{002} piki kil miktarının artmasıyla belirginleşmektedir.



Şekil 4.26. PET/Nanomer I30P nanokompozit ipliklerin XRD analizi: a) Nanomer I30P; b) PET FDY; c) %0,50 I30P/PET FDY; d) %1,00 I30P/PET FDY; e) %2,00 I30P/PET FDY.

Şekil 4.27’de ise Nanomer I44P ile üretilen PET nanokompozit ipliklerinin XRD sonuçları verilmektedir. Nanomer I30P’den farklı olarak d_{001} artması 6 Å yerine sadece 1–2 Å civarındadır. Şekil 4.27 (b)’de %0,5 I44P/PET nanokompozit ipliklerin XRD diyagramlarında d_{001} az belirgindir ve geniştir, benzer durum Şekil 4.27 (c)’de %1 I44P/PET içeren iplikler için geçerlidir. Yani interkale yapının yanında aynı zamanda eksfoliyasyon yapıdaki nanokompozitler de bulunmaktadır. Kıl miktarının artmasıyla birlikte d_{001} piki daha belirginleşmektedir. Yani kıl miktarının artmasıyla eksfoliyasyon yapıdan ziyade nanokompozit iplikleri interkale yapıdadırlar. Şekil 4.27’deki I30P’den farklı olarak I44P/PET nanokompozit ipliklerinde d_{002} daha az belirgindir ve sadece Şekil 4.27 (e)’deki %2 I44P/PET nanokompozit ipliklerinde görülmektedir. Bu da ekstrüzyon sırasında daha az degradasyonun meydana geldiği olarak düşünülebilir.

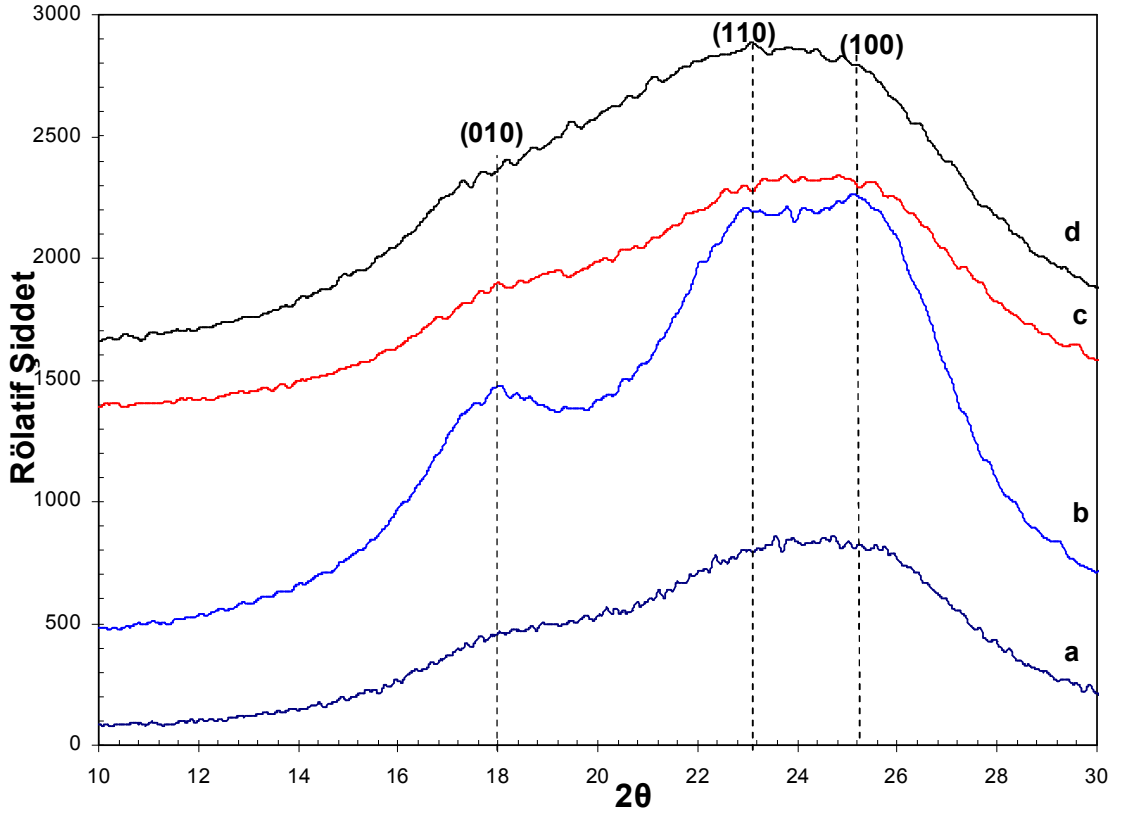


Şekil 4.27. PET/Nanomer I44P nanokompozit ipliklerin XRD Analizi: a) Nanomer I44P; b) PET FDY; c) %0,50 I44P/PET FDY; d) %1,00 I44P/PET FDY; e) %2,00 I44P/PET FDY.

Kile ait d_{001} pikinin kil konsantrasyonu ile birlikte artması bize aglomerasyonun arttığını göstermektedir. Literatürdeki çalışmalara baktığımızda çok fazla PET-kil nanokompozit lifleri üzerine çalışmalar yoktur. Kıyaslama olarak Litchfield ve ark. (2008; 2010) yaptığı çalışmalarını göz önüne alabiliriz. POY olarak 550 m/dk çekilen PET lifleri kil miktarı %0,5 iken neredeyse eksfoliyeye yapıdadır. Ancak yine de az belirgin bir d_{001} piki gözükmemektedir. Özellikle bu 2M2HT ile modifiye edilen Cloisite 20A ticari nanokiller için geçerlidir. Nanomer I44P de aynı katyonik YAM ile modifiye edilmiştir. Kil miktarının %3 çıkmasıyla ise d_{002} piki de belirgin olmaktadır. Yani tabakaların çöktüğünün göstergesidir. Genel olarak Litchfield ve ark. (2008; 2010) çalışmalarında tamamen eksfoliyeye PET nanokompozit liflerinin elde edilemediğini göstermektedir. Bir diğer çalışmada ise Teli ve Kale (2012) %30'luk kil içeren LDPE masterbatchlardan üretilen PET nanokompozit ipliklerin XRD analizi sonucu tamamen eksfoliyeye olduğunu ve kil miktarının %2'ye çıkmasıyla birlikte bu yapıyı koruduğunu göstermişlerdir. Bunun ne kadar doğru olduğu tartışmaya açıktır.

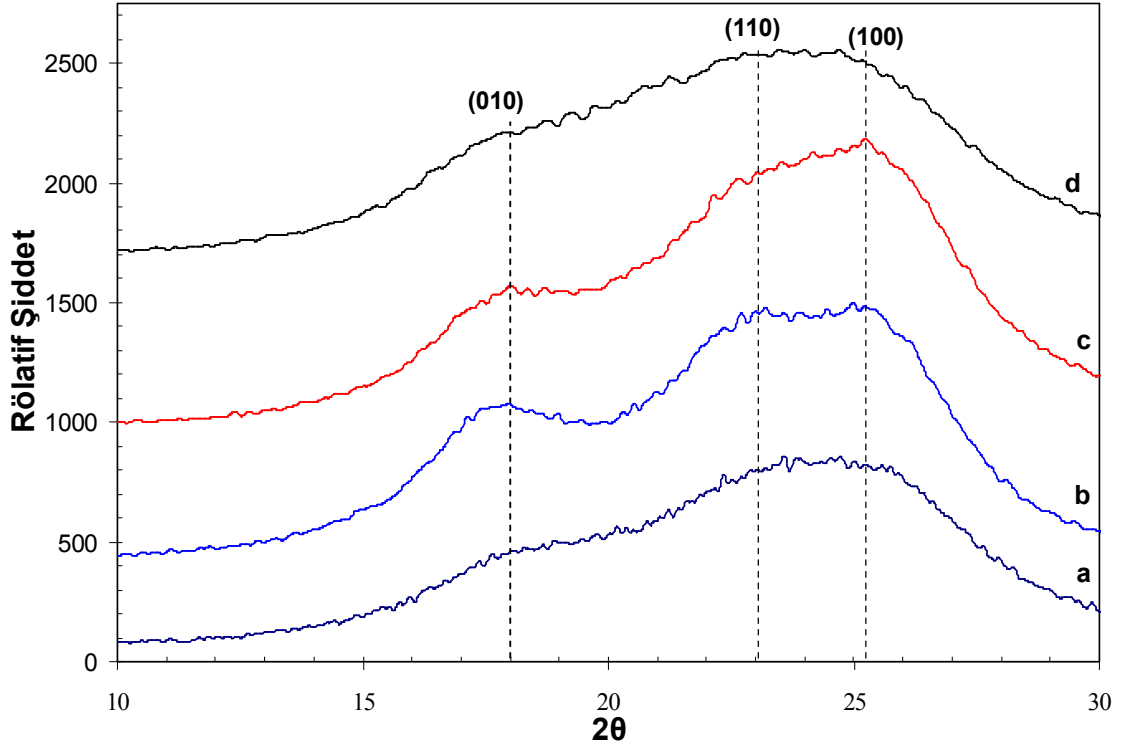
4.3.2. PET-Kil Nanokompozit İpliklerin Morfolojisi

PET-kil nanokompozit ipliklerin morfolojisi XRD analizi ile yapılmıştır. İplikler için 2 θ tarama açıları 2-100° arasında değişmektedir. Polimere katılan kil tabakaların ne kadar değiştiğini incelemek için 2 θ tarama açısının 2-12° arasında olması yeterlidir. Fakat ipliklerin kristalin yapılarında ne tür bir değişiklik olduğunu tespit etmek için daha yüksek tarama açıları çalışılması gerekmektedir. Şekil 4.28’de PET-kil nanokompozit ipliklerin XRD analizi sonuçları verilmektedir. Yarı kristalin polimer olan PET normal şartlarda belirgin 3 pik vermektedir. Şekil 4.28’de katkısız PET FDY ipliklerin ve I30P nanokilinden üretilen nanokompozit FDY iplikleri XRD diyagramı gösterilmektedir. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi belirgin bir pik vardır ve az belirgin olan ikinci bir pik mevcuttur. %0,5 I30P kil içeren nanokompozit PET FDY iplikleri ikinci pik de belirgindir. Bu da kil katılması polimerin kristalizasyonuna etki ettiğinden kaynaklanmaktadır. Kil miktarı arttıkça ise pikler daha az belirgin olmaktadır. Ama pik şiddeti ise normal PET FDY ipliklerine göre daha yüksektir. Dolayısıyla nanokompozit ipliklerin kristalinitesi normal PET FDY ipliklerine göre daha yüksektir. Triklirik kristal yapıya sahip olan PET iplikleri karakteristik 2 θ değerleri sırasıyla 18,08°, 23,1° ve 25,24° civarında olduğu görülmektedir. Bunlar 010, 110 ve 100 boşluklarına aittir (Maziani ve ark., 2010; Fashandi ve ark. 2008; Wu ve ark., 1996; Petuhov, 1976). Piklerin belirgin olması birçok nedene bağlı olmaktadır. Bunlardan biri ise lif çekiminden sonra uygulanan ısı işlem gelmektedir. Isıl işlemin özellikle 130°C üzerinde olması durumunda piklerin belirginleştiği görülmüştür (Keum ve ark., 2003). Germe oranı veya germe yüzdesi ve germe sıcaklıkları da bir diğer nedenlerdir (Haji ve ark., 2012; Matthews ve ark. 1999). Çekim hızı ve polimerin moleküler ağırlıklar da piklerin belirginliğine etki etmektedir (Gupta ve ark. 1997; Lim ve Kim, 1999; Wu ve ark., 2000). Pik belirginliği esas olarak kristalit büyüklüğüne ve sayısına bağlıdır, dolayısıyla kristalit büyüklüğüne etki eden tüm nedenler pik belirginliğine de etki etmektedir.



Şekil 4.28. I30P/PET nanokompozit ipliklerin XRD tarama sonucu kristalin yapıları; a) PET-FDY, b) %0,50 I30P/PET-FDY, c) %1 I30P/PET-FDY ve d) %2 I30P/PET-FDY

Şekil 4.29’da ise Nanomer I44P kullanılarak üretilen PET nanokompozit FDY ipliklerin XRD tarama sonuçları verilmektedir. Sonuçlar hemen hemen I30P kileri ile benzerdir. Nanokillerin katılması ile birlikte daha az belirgin olan pikler belirginleşmektedir. I30P ile üretilen nanokompozit ipliklerinde sadece %0,50 I30P/PET-FDY ipliklerinde pikler belirgin iken, I44P için ise hem %0,50 I44P/PET-FDY hem de %1 I44P/PET-FDY iplikler için belirgindirler. Karakteristik 2θ pikleri 18° , $23,40^\circ$ ve $25,20^\circ$ civarında görünmektedir. Bunlar sırasıyla (010), (110) ve (100) boşluklarına aittirler. Pik şiddetleri ve genişliği genel olarak nanokompozit iplikleri için daha yüksektir ve dolayısıyla nanokompozit iplikleri için kristalinite miktarının yükseldiğini ve amorf bölgenin de azaldığını söyleyebiliriz (Phang ve ark., 2004)



Şekil 4.29. I44P/PET nanokompozit ipliklerin XRD tarama sonucu kristalin yapıları; a) PET-FDY, b) %0.50 I44P/PET-FDY, c) %1 I44P/PET-FDY ve d) %2 I44P/PET-FDY

Piklerin az belirgin olması kristalit büyüklüklerinin küçük olması ile ilgilidir. Genel olarak kristalit büyüklükleri Scherrer eşitliğiyle hesaplanmaktadır.

$$L(hkl) = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (4.13)$$

Burada θ pikin bulunduğu Bragg açısı, λ Cu X-ray ışınının dalga boyu (1.5402 Å) ve $L(hkl)$ hkl düzlemine dik olan kristalit büyüklüğü, pik yarı yüksekliğin genişliği (full width at half maximum-FWHM), K ise Scherrer parametresidir ve genellikle integral genişliği için bunun değeri 1, ve yarı yükseklik olarak değerlendirildiğinde ise 0.89'dur. Tez çalışmasında Scherrer parametresini 0,89 olarak alınmıştır. Genel olarak sadece bir belirgin pik olduğundan hesaplamalar bunu dikkate alınarak yapılmıştır. Normal şartlarda (010), (110) ve (100) aşt kristal büyüklükleri hesaplanmalıdır. Ancak burada öncelikle maksimum pikin olduğu yer alınmıştır. Dolayısıyla PET-FDY için hesaplanan kristalit büyüklüğü diğer kaynaklara göre daha yüksek olabilir. Hesaplanan kristalit

büyüklikleri ise Çizelge 4.13'te verilmektedir. Çizelge 4.13'ten görüldüğü gibi kil katılması ile birlikte kristalit büyüklüğü küçülmektedir. Dolayısıyla killer bir çekirdekleşme ajanı olarak kullanılabilceğini göstermektedir (Ghasemi ve ark. 2011a,b). Killerin yanında karbon nanotüpler de bir çekirdekleşme ajanı olarak davrandığı da görülmüştür (Masiani ve ark. 2010).

Çizelge 4.13. PET nanokompozit ipliklerin kristalit büyüklükleri

Kil Miktarı, %	Kristalit Büyüklüğü	
	Nanomer I30P	Nanomer I44P
0	186 Å	186 Å
0,5	59 Å	59 Å
1	62 Å	58 Å
2	70 Å	61 Å

4.3.3. Polimer-Kil Etkileşimi

Polimer-kil etkileşimini incelemek için daha önce organokilleri için ölçmüş olduğumuz temas açılardan yararlanmıştır. Nanomer I30P ve I44P için temas açıları pelet yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Pelet yönteminin uygulanmasının nedeni ise modifikasyon maddelerinin ve Nanomer üretiminde kullanılan saflaştırılmış veya saflaştırılmamış killerin elimizde bulunmamızdan kaynaklanmaktadır. Sıvılar olarak ise Çizelge 4.5'te verilen ve yüzey gerilim bileşenleri verilen sıvılar kullanılmıştır. Birçok malzemenin temas açıları ve yüzey enerji hesaplamalarında bu tür sıvılar kullanılmaktadır. Nanomer I30P ve I44P gibi ticari killerin yanında Cloisite 30B ve Cloisite 20A gibi ticari killerin de yüzey enerjileri incelenmiştir. Çizelge 4.14'te ticari nanokillerin test sıvılarıyla olan temas açıları verilmektedir. Nanomer I44P'nenin I30P'ye göre su ile temas açısı daha yüksek olduğu görülmektedir. Cloisite 30B ise su ile olan temas açısı en düşüktür. Cloisite 20A ve Nanomer I44P 2M2HT ile aynı katyonik YAM ile modifiye edilmiştir. Ancak su ile olan temas açıları farklıdır. Bunun nedeni ise Cloisite tipi ticari killerin 92 meq/100g KDK değerine sahip saflaştırılmış killer kullanılırken, Nanomer tipi killer ise 130-145 meq/100g tipi killere sahip saflaştırılmış killer kullanılmaktadır. Görülen şu ki modifikasyonda kullanılan YAM konsantrasyonu killerin hidrofobluğuna etki etmektedir.

Çizelge 4.14. Ticari nanokillerin test sıvırlar ile temas açıları

Ticari Killer	Su	Diiyodometan	Bromnaftalen	Formamid	Etilenglikol
Nanomer I30P	82,25	46,5	11	48	46
Nanomer I44P	122,33	47	21,5	57,7	65
Cloisite 20A	104	47	29,33	57	62
Cloisite 30B	72	47	16	45	50,5

Killerin hidrofobluğunun ve hidrofilliğinin değerlendirilmesinde eşitlik 4.6'da $\Delta G_{Kil/Su/Kil}^{IF}$ hesaplanmasına dayanmaktadır. Polimer ile uyumlu olup olmadığı değerlendirilmesinde ise eşitlik 4.7'de $\Delta G_{Kil/Pol/Kil}^{IF}$ hesaplanmasına dayanmaktadır. Tez çalışmasında polimer olarak PET kullanıldığından Çizelge 4.10'da PET için verilen yüzey enerji değerleri kullanılmıştır. Ticari nanokillerin test sıvırlar ile olan temas açılarından çıkarak yüzey enerji veya yüzey gerilimlerin hesaplanması ise eşitlik 4.2 kullanılarak yapılmıştır. Test sıvırlar olarak diiyodometan, formamid ve su kullanılmıştır. Bu tarz hesaplama seçilen sıvırlara oldukça hassas ve farklı sonuçlar hesaplanabilmektedir. Özellikle seçilen sıvırların yüzey enerjileri birbirine yakın ise bunu gözlemek mümkündür (Wu ve ark., 1995). Alternatif yöntem ise çoklu regresyon uygulanmasıdır. Çoklu regresyon iki farklı şekilde uygulanabilir (Gardner ve ark., 2000):

1. Diiyodometan veya bromnaftalen sıvırlarının temas açılarından γ_K^{LW} hesaplanması ve ardından çoklu regresyon uygulanmasıdır. Çoklu regresyon eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2} - \sqrt{\gamma_K^{LW} \gamma_S^{LW}} = \sqrt{\gamma_K^+} * \sqrt{\gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_K^-} * \sqrt{\gamma_S^+} \quad (4.14)$$

2. Daha önce eşitlik 4.2'de vermiş olduğumuz Young-Dupre eşitliğini değiştirmeden uygulanmasıdır. Bu durumda tüm test sıvırların temas açıları değerlendirilmektedir. Böylece istatistiksel olarak bu hesaplama tekniğinin daha uygun olduğu düşünülmektedir. Çoklu regresyon hesaplanmasında ayrıca 0 değeri de hesaplama katılmıştır.

Hidrofobluğu yüksek olan yüzeylerde ise $\sqrt{\gamma^+}$ ve $\sqrt{\gamma^-}$ negatif değere sahip olabilmektedirler. İstenmeyen olan bu durum su ile temas açılarının 80° 'den daha yüksek olduğu zaman ortaya çıkmaktadır. Negatif olduğu zaman bu bileşenler “0” olarak kabul edilmektedir (Hwang ve ark., 2011a). Negatif olan $\sqrt{\gamma^+}$ ve $\sqrt{\gamma^-}$ değerler için “0” alınması ne kadar doğru olduğu tartışmaya açıktır. Hwang ve ark. (2011b) bu değerinin sıfır olmasa da sıfıra çok yakın olduğunu ispatlamışlardır. Negatif değerinin olmaması için farklı sıvılar kullanılması gerektiğini matematiksel olarak ifade etmişlerdir. Her üç farklı hesaplama tekniğiyle hesaplanan yüzey gerilim bileşenleri Çizelge 4.15'te verilmektedir. Tüm hesaplamalarda $\sqrt{\gamma^-}$ bileşeni negatif değere sahip olduğu görülmüş ve sıfır olarak alınmıştır. Negatif olması su haricindeki test sıvılarının (formamid ve etilenglikol) ticari nanokil ölçümü için uygun değildir veya ilave olarak farklı polar sıvıların da kullanılması gerekmektedir.

Çizelge 4.15. 3 Farklı hesaplama tekniğiyle hesaplanan ticari nanokillerin yüzey gerilim bileşenleri

		Nanomer I30P	Nanomer I44P	Cloisite 20A	Cloisite 30B	
		3. sıvı	γ_K^{LW}	36,20	35,93	35,66
γ_K^+	2,07		4,58	2,52	1,68	
γ_K^-	1,39		0	0,00	6,75	
γ_K^{AB}	3,39		0	0	6,73	
γ_K^{Top}	39,59		35,93	35,66	42,66	
1. çoklu Regresyon		Nanomer I30P	Nanomer I44P	Cloisite 20A	Cloisite 30B	
		γ_K^{LW}	36,20	35,93	35,66	35,93
		γ_K^+	1,08	1,40	1,04	0,48
		γ_K^-	1,54	0	0,00	10,25
		γ_K^{AB}	2,58	0	0	4,44
γ_K^{Top}	38,78	35,93	35,66	40,37		
2. çoklu regresyon		Nanomer I30P	Nanomer I44P	Cloisite 20A	Cloisite 30B	
		γ_K^{LW}	39,85	39,46	38,16	40,48
		γ_K^+	0,72	1,50	0,75	0,002
		γ_K^-	2,32	0	0,00	13,35
		γ_K^{AB}	2,58	0	0	0,24
γ_K^{Top}	42,43	39,46	38,16	40,72		

Ticari nanokillerin ne tü polimerlerle uyumlu olup olmadığını tespit etmek için daha önce kullandığımız 4.7 eşitliği kullanılmıştır. Tez çalışmasında sadece PET ve PBT ile çalışıldığından sadece bu polimerler ile olan $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değeri önemlidir. Çizelge 4.16'da ticari nanokillerin hesaplanan $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değerleri verilmektedir. Her 3 teknikte hesaplanan yüzey gerilim değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 4.16. Ticari killer için hesaplanan $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değerleri

3 Sıvı Yöntemi								
$\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$								
	Nylon 6	Nylon 6.6	PET	PP	PE	PBT	PS1510	PP-g-MAH
Nanomer I30P	7.11	18.00	7.17	-2.91	-1.36	-2.01	12.06	7.44
Nanomer I44P	20.43	37.15	20.83	2.58	6.63	2.66	28.49	21.40
Cloisite 20A	13.53	26.87	14.94	1.63	4.57	0.88	19.98	14.15
Cloisite 30B	1.148	9.46	-0.51	-6.70	-6.76	-4.13	4.35	1.53
1. Çoklu Regresiyon								
$\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$								
	Nylon 6	Nylon 6.6	PET	PP	PE	PBT	PS1510	PP-g-MAH
Nanomer I30P	3,89	12,23	4,60	-1,86	-1,17	-1,40	7,62	3,89
Nanomer I44P	8,57	19,36	10,73	0,87	3,00	-0,30	13,86	8,74
Cloisite 20A	6,50	16,32	8,95	0,61	2,41	-0,88	11,30	6,64
Cloisite 30B	-0,65	3,19	-2,04	-1,86	-3,69	0,76	0,23	-0,75
2. Çoklu Regresiyon								
$\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$								
	Nylon 6	Nylon 6.6	PET	PP	PE	PBT	PS1510	PP-g-MAH
Nanomer I30P	2,44	8,68	3,19	-2,23	-2,20	-0,28	5,56	0,91
Nanomer I44P	9,52	20,02	11,68	0,36	2,55	0,55	15,12	8,38
Cloisite 20A	4,96	13,43	7,75	-0,03	1,45	-0,78	9,45	4,00
Cloisite 30B	0,87	-0,65	0,18	5,55	1,95	9,61	-0,33	-1,48

Çizelge 4.16'dan Nanomer I30P ve I44P için $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değeri PET için hesaplama yönteminden bağımsız pozitif olduğu görülmektedir. PBT için ise aynı şeyi söylemek mümkün değil Nanomer I30P için $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değeri negatif iken I44P için ise pozitif olduğu görülmektedir. Dolayısıyla dispersiyon açısından Nanomer I44P'ler daha iyi sonuç beklenebilir. XRD sonuçlarına bakıldığında ise Nanomer I44P killerinden üretilen PET nanokompozit iplikleri I30P'ye göre biraz daha iyi olduğu görülmektedir. Özellikle killere ait pikler düşük kil konsantrasyonunda daha az belirgindir.

Cloisite 20A ve 30B ticari nanokillere baktığımızda ise 20A killerin $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ PET için değeri hesaplama yöntemine bakmaksızın pozitif iken, 30B için ise sadece birinde pozitifdir. Pozitif olmasına rağmen sıfıra yakın bir $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ değere sahiptir. Dispersiyon açısından bakıldığında Cloisite 20A killerin 30B'ye göre daha iyi olduğunu söyleyebiliriz. Litchfield ve Baird (2008) PET-kil nanokompozit iplik çalışmasında dispersiyon bakımından 20A killerin 30B'ye göre daha iyi olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada bunu 20A killerin daha iyi termal stabilitesi olmasıyla açıklamışlardır. Yüzey gerilim bileşenleri kullanılarak $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ hesaplanması doğru sonuçlar verdiği görülmektedir.

4.3.4. Ticari Killerin Çözünürlük Sabitleri

Çözünürlük sabitleri tıpkı yüzey gerilimi gibi modifiye killerin polimer ile uyumlu olup olmadığını tahmin etmede kullanılmaktadır. Çözünürlük parametresi aynı zamanda kohezyon parametresi olarak geçmekte ve üç tane bileşenden oluşmaktadır.

$$\delta_{top}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4.15)$$

Burada δ_{top}^2 toplam Hildebrand parametresi, δ_d^2 çözünürlük parametresinin dispersiyon bileşeni, δ_p^2 polar bileşeni ve δ_h^2 hidrojen bileşenidir. Çözünürlük sabiti deneysel olarak bulunduğu Hansen çözünürlük sabiti olarak geçmektedir. Yani eğer modifiye killer hangi çözücüde kolayca disperse olup ve uzun süreliğine çökmüyor ise onun çözünürlük sabiti o çözücününkine yakın demektir (Hansen, 2000; 2007). Seçilen çözücülerde

organokiller homojen bir dispersiyon oluşturuyor ise ve uzun süre çökme göstermiyorsa organokillerin çözünürlük sabiti çözücünükine yakındır. Ho ve ark. (2001) kloroform ($\delta=19 \text{ MPa}^{1/2}$), benzen ($\delta=18,8 \text{ MPa}^{1/2}$), toluene ($\delta=18,2 \text{ MPa}^{1/2}$), p-ksilen ($\delta=18 \text{ MPa}^{1/2}$), sikloheksan ($\delta=16,8 \text{ MPa}^{1/2}$) ve oktan ($\delta=15,6 \text{ MPa}^{1/2}$) gibi çözücülerde Cloisite 15A organokilin dispersiyonlarını incelemişlerdir. Organokillerin p-ksilen, toluen ve benzen içerisinde homojen bir dispersiyon oluşturduğu görülmüştür. Dolayısıyla Cloisite 15A'nın çözünürlük parametresi $18-18,8 \text{ MPa}^{1/2}$ arasındadır. Tran ve ark. (2006) Cloisite 30B'nin n-alkollerde dispersiyon özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda organokilin pentanol ($\delta = 21,7 \text{ MPa}^{1/2}$), hekzanol ($\delta = 20,5 \text{ MPa}^{1/2}$) ve oktanol ($\delta = 20,9 \text{ MPa}^{1/2}$) içerisinde iyi dispersiyon özelliği göstermişlerdir. Dolayısıyla organokilin çözünürlük sabiti $20,9-21,7 \text{ MPa}^{1/2}$ arasında olduğu görülmektedir. Benzer şekilde dispersiyon yerine çözücülerde şişme özellikleri de incelenerek çözünürlük sabiti ve yüzey gerilimi hakkında bilgi edilebilmektedir. He ve ark. (2006) sikloheksan, etil asetat, ksilen ve dimetil sulfoksit gibi farklı çözücülerde 2M2T ile modifiye edilen organokilin şişme özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan araştırma sonucunda organokilin en iyi şişmesi ksilen içerisinde göstermiştir. Dolayısıyla organokilin yüzey gerilimi ve çözünürlük parametresi ksileninkine ($\gamma = 30,1 \text{ mN/m}$, $\delta = 17,9 \text{ MPa}^{1/2}$) yakındır.

Tez çalışmasında nanokillerin çözünürlük parametresi ve bileşenleri Hoftzyer ve van Krevelen yöntemiyle aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\delta_d = \frac{\sum_i F_{di}}{\sum_i V_i}, \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum_i (F_{pi})^2}}{\sum_i V_i}, \quad \delta_h = \sqrt{\frac{\sum_i E_{hi}}{V_i}} \quad (4.16)$$

Burada, δ_d çözünürlük parametresinin dispersiyon bileşeni ve F_{di} molar etkileşim sabitinin dispersiyon bileşenidir, δ_p çözünürlük parametresinin polar bileşeni ve F_{pi} molar etkileşim sabitinin polar bileşenidir, Burada E_{hi} hidrojen bağının kohezyon enerjisidir. Basit olarak grupların F_{di} , F_{pi} ve E_{hi} değerleri tablolardan bulunarak çözünürlük parametresinin dispersiyon, polar ve hidrojen bağı bileşenleri

hesaplanmaktadır. Tablo değerleri van Krevelen ve Nejenhuis (2009) kitabındaki değerler kullanılmıştır. İlave olarak tez çalışmamızda CN grubunu dikkate almıştık, çünkü bu grup dikkate alınmadığında modifiye killer çok düşük çözünürlük sabiti değerine sahip gibi hesaplanıyor ve PP, PE gibi çok hidrofob olan polimerle uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak CN grubunun da hesaba katılmasıyla durumun böyle olmadığı da görülmektedir. Çizelge 4.17’de hesaplanan çözünürlük parametresinin bileşenleri verilmektedir.

Çizelge 4.17. Hoftyzer ve van Krevelen yöntemine göre hesaplanan çözünürlük sabitlerinin bileşenleri MPa^{1/2}

Nanokil	YAM Yapısı	Dikkate alınan grup	Grup sayısı	δ_{top}	δ_d	δ_p	δ_h
HDTMA	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -N-(CH ₃) ₃	-CH ₃ -CH ₂ - -CN	4 15 4	18,92	15,8	9,33	4,6
Nanomer I30P ve Cloisite 20A	CH ₃ -(CH ₂) ₁₇ -N-(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₁₇ -CH ₃	-CH ₃ -CH ₂ - -CN	4 30 4	17,61	16,18	5,66	4,02
Cloisite 30B	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -N-(CH ₃)-(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	-CH ₃ -CH ₂ - -OH -CN	2 19 2 4	22,10	16,39	10,9	10,05
Nanomer I30P	CH ₃ -(CH ₂) ₁₇ -NH ₃	-CH ₃ -CH ₂ - -NH ₂ -CN	1 17 1 1	17,53	16,32	3,14	5,58

Bu değerlerin temel amacı çözücü veya polimerler ile uyumluluğu tahmin etmektir. Bunun için Flory-Huggins etkileşim parametresi kullanılmaktadır. Polimer-kil sistemi için Flory-Huggins parametresi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$(\delta_{Pol} - \delta_{Kil})^2_d + (\delta_{Pol} - \delta_{Kil})^2_p + (\delta_{Pol} - \delta_{Kil})^2_h = \chi_{P/K} \frac{RT}{V} \quad (4.17)$$

veya

$$(\delta_{Pol} - \delta_{Kil})^2_d + (\delta_{Pol} - \delta_{Kil})^2_p + (\delta_{Pol} - \delta_{Kil})^2_h \approx 6 \cdot \chi_{P/K} \quad (4.18)$$

Burada $\chi_{P/K}$ polimer ve kil arasındaki Flory-Huggins etkileşim parametresi ve ne kadar küçük ise polimer ve kil arasında o kadar uyumluluk var olduğunu söyleyebiliriz. Çeşitli polimerlerin çözünürlük sabitleri ve hesaplanan Flory-Huggins etkileşim değerleri Çizelge 4.18’de verilmektedir. Polimerler için Hansen çözünürlük parametreleri vve bileşenleri Krevelen ve Nejenhuis (2009) kaynağından alınmıştır. Hansen çözünürlük parametresinin önemli özelliği deneysel olarak bulunmasıdır. Yani polimerler hangi çözücüde veya çözücü karışımlarında çözülüyor ise çözünürlük parametresinin bileşenleri ona yakındır. Organokiller için de doğrusu olan deneysel olarak çözücü parametresinin tespitidir. Fakat bu oldukça kapsamlı bir çalışma ve 30’un üzerinde test sıvıların sedimentasyon ve şişme çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Hansen, 2007). Bu yüzden araştırmacılar daha basit olan hesaplama yöntemini tercih etmektedirler. Hesaplamalarda organokilin çözünürlük sabitinden ziyade kullanılan katyonik YAM molekülün yapısı ve grupları dikkate alınmaktadır. Dikkate alınan gruplar çözünürlük parametre değerine büyük etki etmektedir. Eğer sadece alkil zincirler dikkate alındığında polar ve hidrojen bileşeni sifıra eşittir, bu da yanıltıcı sonuçlar doğurmaktadır. Tüm katma gruplar için molar etkileşim bileşenleri ne yazıkki mevcut değildir. Bu yüzden kabuller yapılmak zorunludur, hesaplamamızda kuaterner amin baş grubunu $-C\equiv N$ şeklindeki grubu temsilen kabul ettik. Bunun ne kadar doğru olduğu bilinmez, ama bu grup katılmadığı takdirde organokiller polar ve hidrojen bileşenlerine sahip olmayacaktır. Yapılan temas açıları ölçümlerinden az da olsa organokiller polar ve hidrojen bileşene olduğu görülmektedir.

Ho ve Glinka (2003) çeşitli çözücülerde Cloisite 15A’nın eksfoliasyon özelliklerini incelemişler ve killerin trikloretilen ve kloroform gibi çözücülerde eksfoliye olduğunu bulmuşlardır. Dolayısıyla bunların çözünürlük parametre bileşenleri bu çözücülere yakındır. Trikloretilenin çözünürlük parametresi ve bileşenleri ($\delta_d=17,95 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p=3,07 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h=5,32 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{top}=18,97 \text{ MPa}^{1/2}$), kloroform için ($\delta_d=17,68 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p=3,07 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h=5,72 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{top}=18,83 \text{ MPa}^{1/2}$). Cloisite 15A ve Cloisite 20A aynı modifikasyon maddesi kullanılarak elde edilmiş nanokiller ve hesaplanan değerler biraz farklıdır ve daha düşüktür. $-C\equiv N$ hesaba alınmazsa daha da düşük çözünürlük parametreleri hesaplanır ve deneysel değerlerden çok daha düşük olurdu. Dolayısıyla –

C≡N grubunun hesaba alınması doğru görünmektedir. Ancak literatürde bunun kullanıldığı ile ilgili bilgiye rastlanılmamıştır.

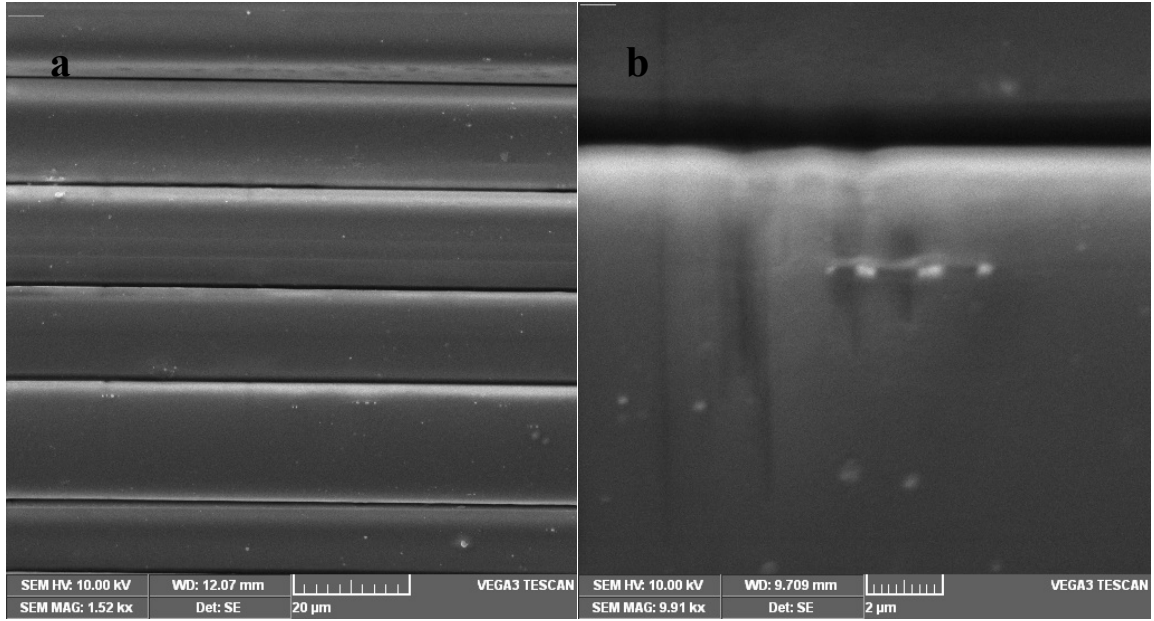
Çizelge 4.18. Polimerlerin Hansen çözünürlük parametreleri ve polimer-kil arasındaki Flory-Huggins etkileşim parametresi MPa^{1/2}

	δ_{top}	δ_d	δ_p	δ_h	Flory-Huggins Etkileşim Parametresi			
					HDTMA	I44P ve 20A	30B	I30P
Nylon 66	22.87	18.62	5.11	12.28	14.12	12.41	7.24	9.01
PET	21.54	19.44	3.48	8.59	10.57	6.04	11.08	3.15
PVC	21.54	18.82	10.03	3.07	1.99	4.49	9.23	10.00
PS	22.69	18.64	10.52	7.51	2.99	6.98	1.94	10.60
PAN	25.27	18.21	16.16	6.75	9.51	20.30	6.98	29.08

Çizelge 4.18’de Flory-Huggins etkileşim parametresine incelediğimizde PET için I30P killerin, I44P’ye göre daha uygun olduğu görülmektedir. Yani yüzey gerilim sonuçlarına göre ters olduğu görülmektedir. Tabi bunu deneysel verilerden ziyade sadece hesaplama yoluyla elde edilmiş değerler olduğunu unutmamak lazım. Çünkü I30P çözünürlük parametresi hesaplamalarında sadece 1 –C≡N grubu dikkate alınmıştır. Oysa I44P için 4 tane –C≡N grubunun olduğunu görmekteyiz. Belki I30P için de 4 –C≡N grubunun alınması daha doğru olacaktır.

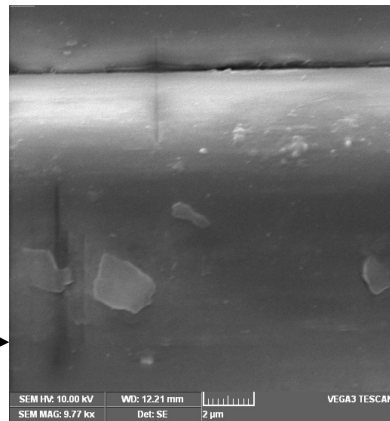
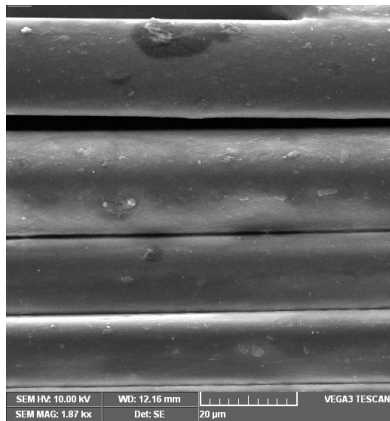
4.3.5. PET-Kil Nanokompozit FDY İpliklerin SEM Görüntüleri

Şekil 4.30’da PET-FDY ipliklerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. PET-FDY iplikleri nanokil içermemesine rağmen bir takım partiküllerin yüzeyde bulunduğu görülmektedir. Bu tür partiküller üretim sırasında kullanılan TiO₂ olabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan Litchfield (2008) doktora tezinde bu tür parlak partiküllerin spin-finish’ten gelen NaCl olabileceğini söylemektedir. Yani her iki durumdan gelen partiküller lif yüzeyinde görülebilir. Parlak partiküller TiO₂ daha az parlak ve kare şeklindeki partikülleri ise NaCl olabilir. Bu tür partiküller aynı zamanda sıklık oligomerlerde olabilir. PET-FDY ipliklerin genel görünümü ise düzdür. Aynı SEM görüntüler daha detaylı incelenebilmesi için EK-II’de yer almaktadır.

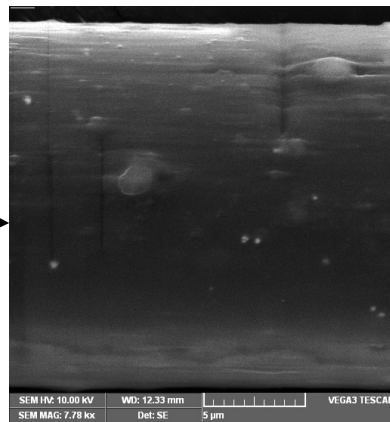
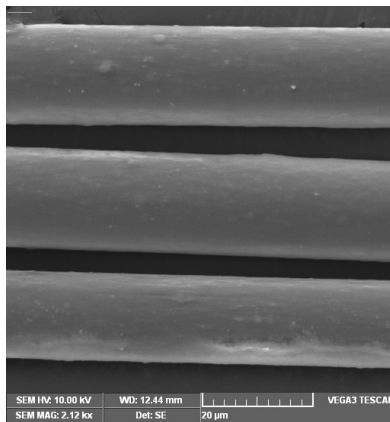


Şekil 4.30. PET-FDY liflerinin SEM görüntüleri

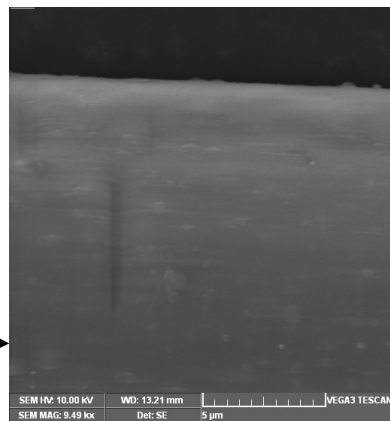
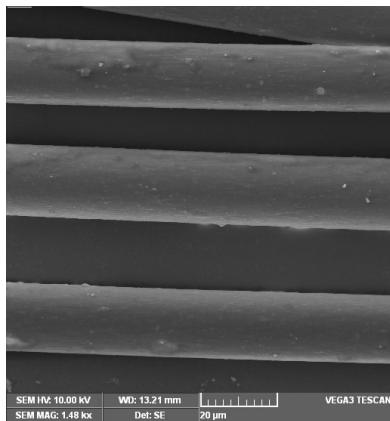
Şekil 4.31’de I30P/PET-FDY nanokompozit ipliklerin SEM görüntüleri verilmektedir. Önce toplu haldeki birkaç lifin görüntüleri ve ardından bir lif üzerine yoğunlaşarak büyütülmüş hali gösterilmektedir. I30P/PED-FDY ipliklerin aynı SEM görüntüleri EK-II’de daha büyütülmüş halde verilmektedir. Tüm liflerin görünümü düz olsa bile SEM altında bir miktar kil partiküllerin lif yüzeyinde yer aldığı görülmektedir. Lif üzerinde bulunan beyaz partiküllerin TiO_2 veya NaCl kristalleri olabilir bunlar aynı zamanda katkısız PET-FDY iplikleri üzerinde de bulunmaktadır. Katman şeklindeki partiküller ise nanokile aittir. İplik yüzeyinde tek katman şeklinde olabildiği gibi aglomerasyon şeklinde de olabilmektedir. PET-FDY ipliklerinde nanokil miktarı arttıkça kil aglomerasyonları belirgin olmaya başlamaktadır. Kil aglomerasyonlar özellikle kil miktarı %1’den yüksek olmaya başladığında daha yüksektir. Aglomerasyonlar genel olarak 1 mikron altındadır. Kil miktarı %2’ye ulaştığında aglomerasyonlar daha da belirgindir. Büyük kil partiküllerin lif çekim sırasında lif eksenine boyunca oryante olduğu da görülmektedir.



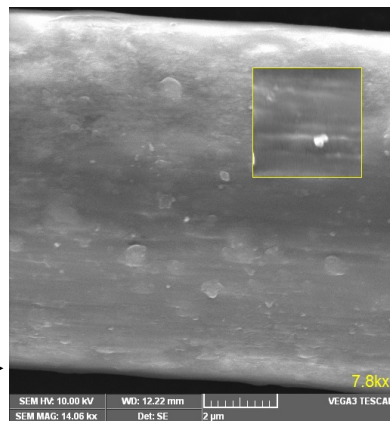
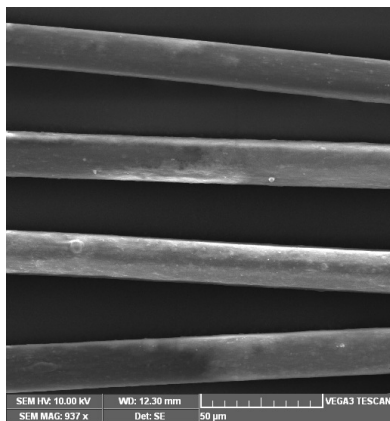
a



b

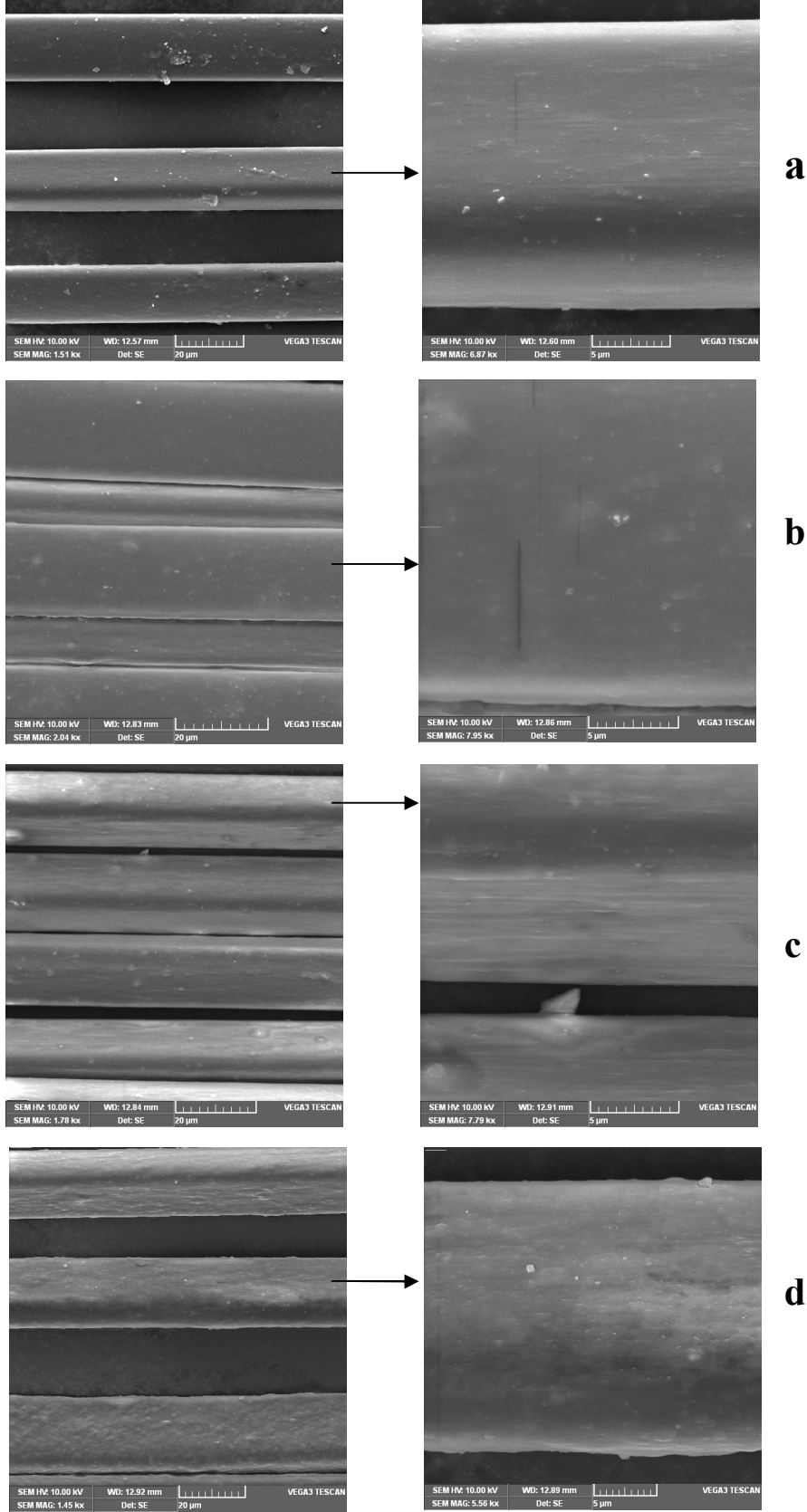


c



d

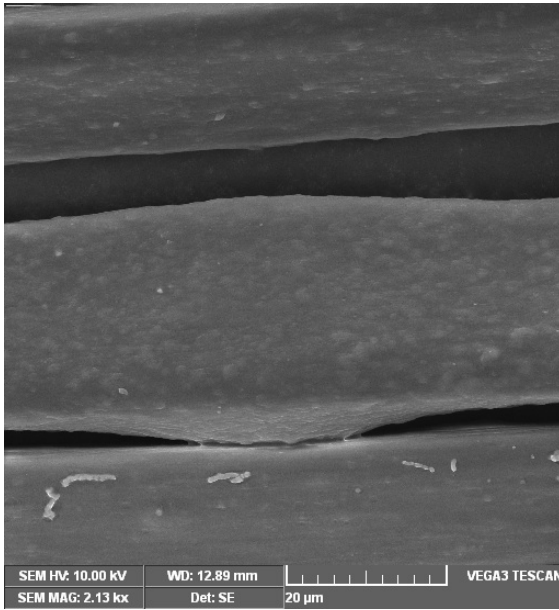
Şekil 4.31. I30P/PET-FDY ipliklerin SEM görüntüleri: a) %0.50 I30P/PET-FDY, b) %1.0 I30P/PET-FDY, c) %1.5 I30P/PET-FDY, d) %2.0 I30P/PET-FDY



Şekil 4.32. I44P/PET-FDY nanokompozit ipliklerin SEM görüntüleri

Şekil 4.32’de ise I44P/PET-FDY ipliklerin SEM görüntüleri verilmektedir. Tıpkı I30P/PET-FDY ipliklerinde olduğu gibi kil miktarı arttıkça I44P/PET-FDY nanokompozit ipliklerinde de aglomerasyon artmaktadır. Genel olarak ipliklerin yüzeyleri düz görünmektedir. XRD sonuçlarından I44P içeren nanokompozit iplikler az da olsa daha iyi dispersiyon özelliğine sahiptir. SEM görüntülerinden ise hangi ipliklerin daha iyi dispersiyon özelliğe sahip olduğu söylenemez. İplik yüzeyleri kil arttıkça aglomerasyonlardan dolayı kabarcık tarzı görünüme bürünmektedir. Nanokompozit iplik yüzeyinde ise tek kil katmanları (yaprakları) yer almaktadır. Yani PET-kil nanokompozit iplikleri kısmen de olsa eksfoliye yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunu XRD sonuçları da doğrulamaktadır.

SEM görüntülerinden ipliklerin düz ve kesit boyunca değişmediği görülmüştür. Ancak %2,0 I44P/PET-FDY ipliklerinde bir yerde kesitin boğum şeklinde olduğu da görülmüştür. Şekil 4.33’te boğum şeklinde %2 I44P/PET-FDY iplik kesitinin SEM görüntüsü gösterilmektedir. Bu boğum şekli genel olarak kil aglomerasyonundan geldiğini söyleyebiliriz. Litchfield (2008) doktora tezinde de %3 kil içeren PET nanokompozit ipliklerinde benzer duruma rastlamıştır.



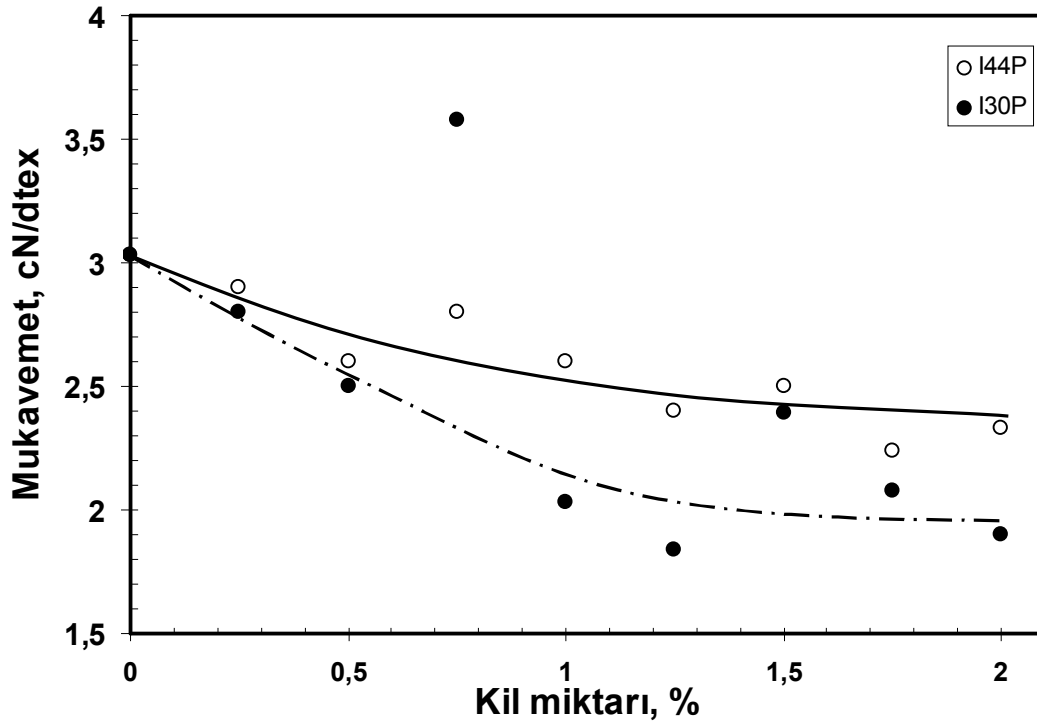
Şekil 4.33. %2 I44P/PET-FDY ipliklerin SEM görüntüsü

4.3.6. PET-Kil Nanokompozit İpliklerin Fiziksel Özellikleri

Kil miktarı ile birlikte mukavemet değişimi Şekil 4.34'te gösterilmektedir. Genel olarak kil miktarının artması ile ipliklerin mukavemeti düşmektedir. Katkısız PET-FDY ipliklerin mukavemet 3 cN/dtex iken nanokil ilavesi ile yavaş yavaş düşmektedir. Sadece %0,75 kil içeren nanokompozit iplikler bir miktar artış söz konusudur. I30P için bu artış I44P'ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Hatta katkısız PET-FDY ipliklerine göre daha yüksek bir değere çıktığı görülmüştür. PET nanokompozit ipliklerindeki artış Lirchfield ve ark. (2010) çalışmasında da %1 Cloisite 20A içeren killer için gözlemlenmiştir. Cloisite 30B için ise mukavemet sürekli düşmüştür. Cloisite 20A ve Nanomer I44P aynı modifikasyon maddesine sahiptirler, dolayısıyla benzer durum I44P/PET-FDY için de beklenebilir. Ancak bu artış normal PET ipliklerinden daha düşük değere sahiptir. I30P içeren PET-FDY iplikler için ise literatürde herhangi bir bilgiye rastlanılmamıştır. Ancak Sanchez-Solis ve ark. (2004) tıpkı Nanomer I30P'de olduğu gibi oktadesil amin ile modifiye edilen killerden normal enjeksiyon yöntemiyle üretilen PET nanokompozitlerde %1 miktarına kadar mukavemet artışı gözlemişlerdir. Şekil 4.34'te Nanomer I30P içeren PET-FDY ipliklerin mukavemet düşüşü, I44P içeren PET-FDY ipliklerine göre daha yüksektir. I44P/PET-FDY iplikleri için mukavemet değerleri işletme şartlarının kabul aralılıkları arasında bulunurken, I30P/PET-FDY iplikleri için bu değer altına düşmektedir.

Eriyik üretim yöntemiyle üretilen PET-kil nanokompozit ipliklerin mukavemet değeri genel olarak azaldığı görülmektedir. Teli ve Kale (2012) çalışmasında %30k kil/LDPE masterbatchlarından üretilen PET nanokompozit ipliklerde mukavemet değeri düştüğünü göstermişlerdir. Fakat bu düşüşün LDPE'nin kristalinite değerinin düşürmesiyle açıklanmıştır. Genel olarak ticari nanokiller kuaterner amin YAM'lar ile modifiye edildiğinden termal stabiliteleri PET üretim sıcaklığının oldukça altındadır. Dolayısıyla PET üretim sırasında nanokillerdeki degradasyon PET zincir kısılmasına neden olarak direkt olarak da mukavemet düşüşüne neden olmaktadır. Kuaterner amin ile modifiye edilen killerde degradasyon mekanizması Hoffman eliminasyon mekanizmasına göre meydana gelmektedir. Öncelikle α -olefin zincirleri kil yüzeyinden veya kenarından koparak Bronsted asit merkezlerine dönüşmesine neden olmaktadır. Bu merkezler PET zincirin ciddi şekilde kısılmasına ve degradasyonuna neden olmaktadır

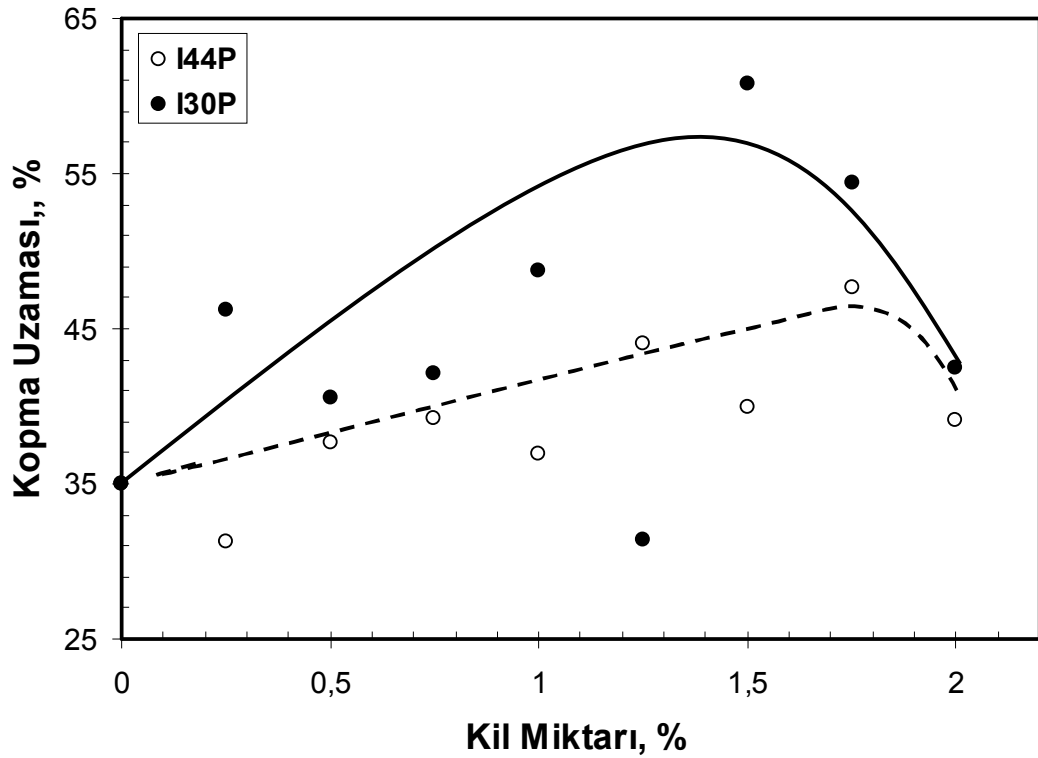
(Xu ve ark., 2009). Enjeksiyon kalıplama üretilen PET nanokompozitlerin bazılarında ise araştırmacılar mukavemet artışı tespit etmişlerdir. Wang ve ark. (2006) üretilen PET-kil nanokompozitlerde kil miktarı %1'e kadar mukavemet artmakta ve daha sonra düşmektedir. Hamzeholou ve Kattab (2007) kil miktarı %3'e kadar arttığını bulmuşlardır. Yuan ve ark. (2004) kil ilavesi ile PET nanokompozitlerin mukavemetleri kil miktarı ile birlikte sürekli düştüğünü göstermişlerdir. Literatürde farklı çalışmalara rastlanmak mümkündür. Bazılarında mukavemet arttığını, bazılarında ise düştüğü görülmektedir. Eriyik yöntemiyle üretilen PET-kil nanokompozit iplikler ile ilgili fazla çalışma yoktur. Bu yüzden kıyaslama olarak sadece birkaç çalışma vardır. İn-situ yöntemiyle üretilen PET-kil nanokompozit iplikler ile ilgili çalışmalar daha fazla ve genel olarak kil ilavesi ile mukavemet artmaktadır. Ancak yapılan germe işlemi katkısız PET liflerinde mukavemet artışına neden olurken, nanokompozit ipliklerde ise mukavemet azalmasına neden olmaktadır (Mun ve ark., 2006; Chang ve ark., 2004).



Şekil 4.34. PET-kil nanokompozit ipliklerin mukavemetleri

Şekil 4.35 PET-kil nanokompozit ipliklerin kopma uzamaları verilmektedir. Mukavemetin aksine kopma uzamaları kil eklenmesi ile birlikte artmaktadır. Dalgalı

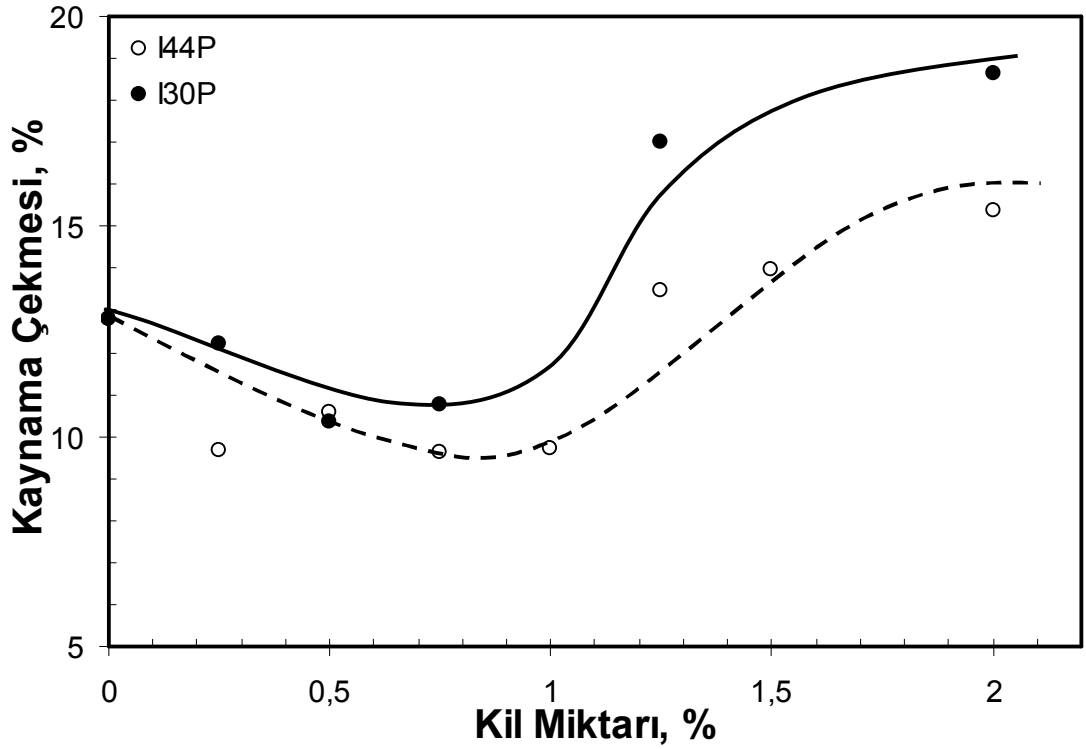
olarak seyir etse de genel olarak kopma uzamaların arttığını söyleyebiliriz. I30P/PET-FDY iplikleri için bu artış I44P/PET-FDY ipliklerine nazaran daha yüksektir. Yani mukavemetin tersine. Buda degradasyon ile açıklanabilir, yani I30P killeri I44P'ye nazaran daha fazla PET polimerin degradasyonuna neden olmaktadır. Litchfield ve ark. (2010) PET-kil nanokompozit iplikler ile ilgili çalışmasında kopma uzamaları Cloisite 20A ve Cloisite 30B için arttığını söyleyebiliriz. Modifiye edilmeyen Cloisite-Na⁺ için ise azaldığını görülmektedir. Teli ve Kale (2012) ise PET-kil nanokompozit ipliklerin kopma uzamaların kil miktarının artışı ile azaldığı görülmüştür. Diğer çalışmalar da eriyik yöntemiyle üretilen PET-kil nanokompozitlerinde kil miktarının ilavesi ile kopma uzamaları düşmektedir (Wang ve ark, 2006). İn-situ polimerizasyon yöntemiyle üretilen PET-kil nanokompozit yöntemleri ile üretilen ipliklerde ise kopma uzamaları değişmemektedir (Chang ve ark., 2004).



Şekil 4.35. PET-Kil FDY ipliklerin kopma uzamaları

Şekil 4.36'da PET-kil nanokompozit ipliklerin % kaynama çekmeleri verilmektedir. Kaynama çekmesi %1 kil miktarına kadar azaldığı ve daha yüksek kil miktarında ise arttığı görülmektedir. PET nanokompozit ipliklerin kaynama çekmeleri ile ilgili pek

fazla çalışma yoktur. Solarski ve ark. (2008) %4 kil miktarı içeren poliaktid (PLA)-kil nanokompozit ipliklerin kaynama çekmesinin düştüğünü göstermişler ve killerin zincirlerin hareketliliğinin sınırlaması ile açıklamışlardır. Xia ve ark. (2005c) 100-180°C arasındaki çekmeleri incelerken %2,5 kil içeren PET nanokompozit lifleri 180°C'de germe işlemi yapılan lifler için daha düşük çekme gösterdiğini bulmuşlardır. Daha düşük germe sıcaklıkları için ise PET ve nanokompozit lifleri arasında farkın olmadığı görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki çekme miktarı ise nanokompozitlerde daha düşüktür. Az çekmenin nedeni ise daha düşük PET zincirlerin düşük oryantasyonun düşük olması ile açıklamışlardır. Yani PET ve kil yüzeyleri arasında kuvvetli etkileşim olduğunu ve bu etkileşim germe işlemi ile lif eksenine yönde oryante olmasını sınırlamaktadır ve sonuçta daha düşük oryantasyona sahip nanokompozit liflerin daha düşük kaynama çekmesine neden olmaktadır. Litchfield ve Baird (2008) 177°C'de ölçülen ısıl çekmelerin %0,5 kil miktarına kadar arttığının, daha yüksek kil miktarlarında ise düştüğünü göstermişlerdir. Guan ve ark. (2005) %1,5 kil içeren PET nanokompozit iplikler normal PET FDY ipliklerine göre daha düşük ısıl çekmeye sahiptirler. Literatürdeki çalışmalar kaynama veya ısıl çekme düşüşünün nedenini kil tabakaların PET zincirlerinin hareketliliğini sınırladığından kaynaklandığını vurularken. Belli bir kil miktarı ilavesinden sonra neden arttığı ile ilgili bilgiye rastlanılmamıştır. Belirli kil miktarından sonra (%1) PET polimerinde daha fazla degradasyon meydana gelmekte ve bu degradasyon sonrası zincirler kısalmakta ve hareketliliği artmaktadır. Sonuçta nanokompozit lifleri de daha yüksek kaynama çekmesine neden olmaktadır. Mukavemet düşüşü de PET polimerin degradasyonunu gösteren bir diğer göstergedir.

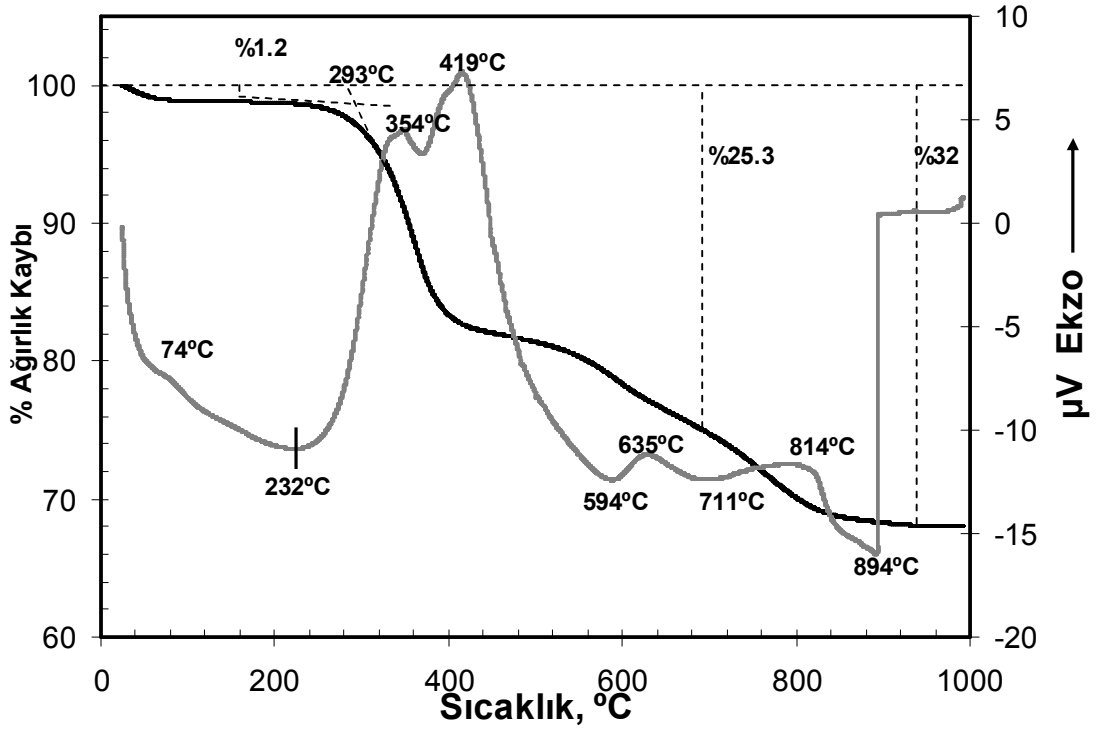


Şekil 4.36. PET-kil nanokompozit ipliklerin kaynama çekmeleri

4.3.7. PET-Kil Nanokompozit İpliklerin Isıl Özellikleri

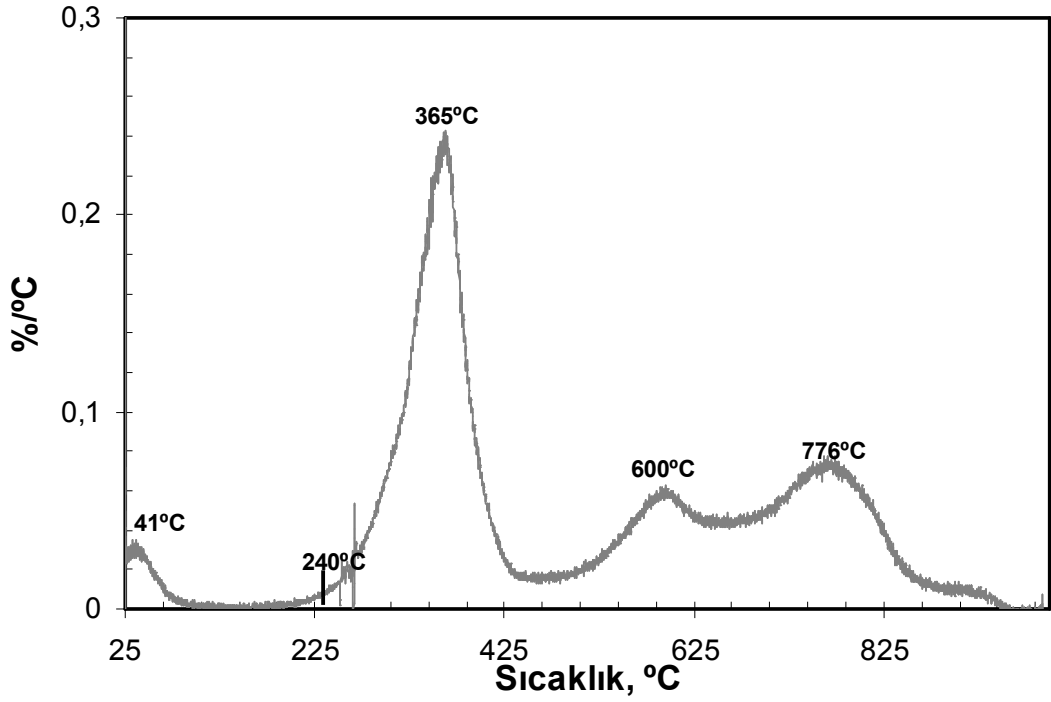
Nanokompozit ipliklerin ısıl özelliklerini incelemeye önce Nanomer I30P ve I44P ticari nanokillerin ısıl özelliklerini incelemek fayda vardır. Şekil 4.37’de Nanomer I30P ticari nanokilin TGA ve DTA diyagramı verilmektedir. TGA analizinden Nanomer I30P üzerinde yaklaşık %1,2 nem bulunmaktadır. TGA analizinden omuz bölgesi ve degradasyona başlama sıcaklığının 293°C’de olduğu görülmektedir. TGA eğrisi kademeli olduğu ve dolayısıyla degradasyon reaksiyonunun da kademeli olduğu görülmektedir. Öncelikle fiziksel olarak kil yüzeyine bağlı olan katyonik YAM’lar degradasyona uğramakta ve ardından da kil yüzeyine iyonik bağla tutunan ve tabakalar arasında yerleşen YAM’ların degradasyonu meydana gelmektedir. DTA analizinden serbest suyun 74°C’de uzaklaştığı ve 232°C’deki endotermik pik degradasyon başlangıcını göstermektedir. Geniş endotermik pikin bitiş sıcaklığı 245°C’dir dolayısıyla degradasyona başlama sıcaklığı 245°C olarak da alınabilir. Organik maddelerin maksimum degradasyon sıcaklığı ise 354°C ve 419°C’deki ekzotermik pikler ile açıklanabilir. 594°C’deki endotermik pik organik maddelerin karbonlaştığı ve

karbonlaşan ürünlerin CO₂ gazı olarak uzaklaşmaya başladığını göstermektedir. 711°C'deki endotermik pik kil yapısal OH grupların kaybı ile ilgilidir. 711°C'deki ağırlık kaybı %25,3'tür dolayısıyla killer de yaklaşık bu kadar organik madde ile modifiye edilmiştir. Diğer kalan ağırlık kayıpları ise yapısal OH gruplar ile ilgili olduğunu söyleyebiliriz. 894°C'deki endotermik pik ise tüm yapısal OH grupların kaybolduğu ve malzemenin sinterlemeye başladığı sıcaklık olduğu sıcaklıktır.



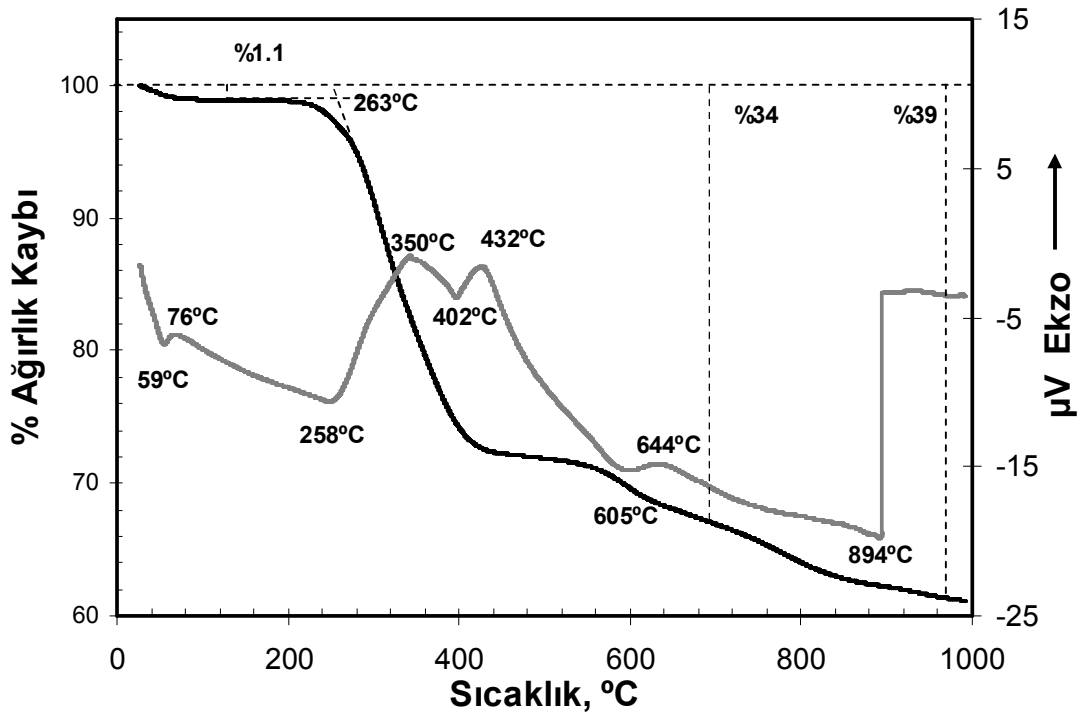
Şekil 4.37. Nanomer I30P TGA ve DTA diyagramları

Şekil 4.38'de Nanomer I30P nanokillerin DTG diyagramı verilmektedir. degradasyona başlama sıcaklığı tespiti bakımından en iyi sonucu DTG diyagramı verdiğini diyebiliriz. Serbest suyun uzaklaşmaya başladığı sıcaklık 41°C, degradasyona başlama sıcaklığı ise 240°C'dir. Bu da özellikle masterbatch üretim sıcaklığıyla aynıdır, dolayısıyla masterbach üretim sırasında degradasyonların meydana geldiği ve üretimi olumsuz etkileyeceği görülmektedir. Maksimum degradasyon sıcaklığı ise 365°C'dir. 600°C'deki pik ise karbonlaşan ürünlerin CO₂ olarak uzaklaştığı sıcaklık. Daha yüksek sıcaklıklar ise yapısal OH grupların uzaklaştığı sıcaklıktır.



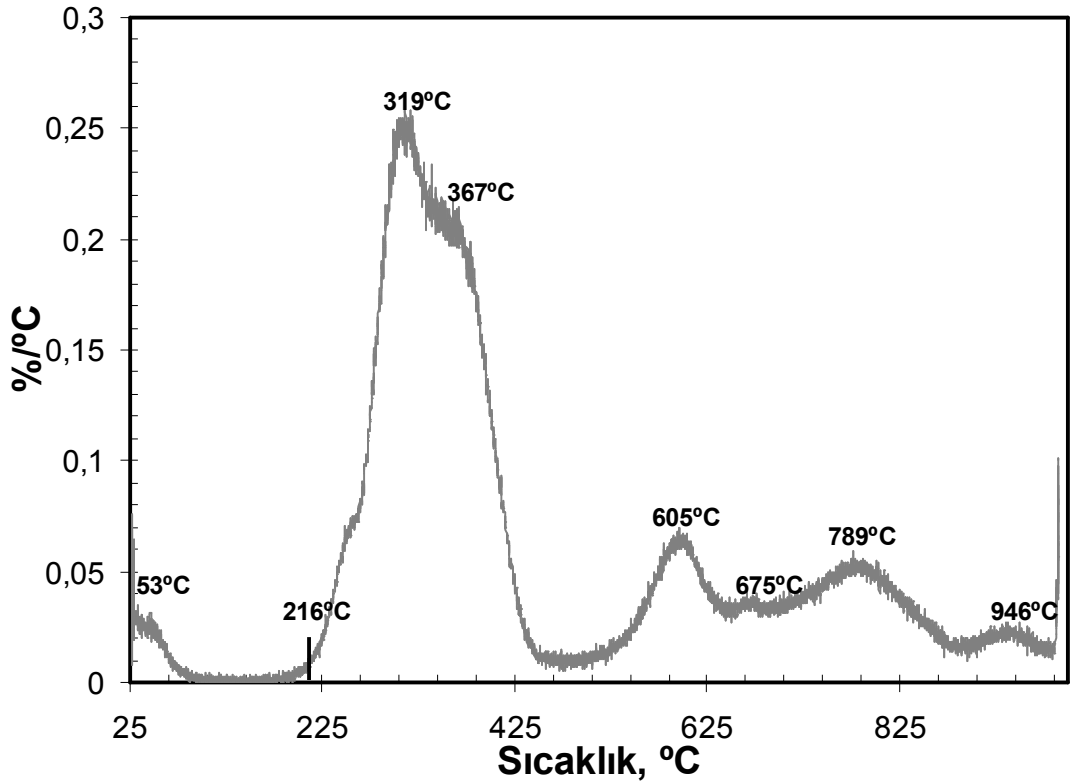
Şekil 4.38. Nanomer I30P nanokillerin DTG diyagramı

Şekil 4.39’da Nanomer I44P’nin TGA ve DTA eğrileri verilmektedir. Nanokillerin üzerinde yaklaşık %1,1 nem bulunmaktadır. Degradasyona başlama sıcaklığı veya TGA eğrisindeki omuz bölgesi 263°C’deki sıcaklığa tekabül etmektedir. 700°C’deki ağırlık kaybı %34, toplam ağırlık kaybı ise %39’dur. %5’lik fark 700°C üzerindeki sıcaklıktaki ağırlık kaybı yapısal OH grupların uzaklaşması ile ilgilidir. Genel olarak Nanomer I44P’nin bünyesinde daha fazla organik modifikasyon maddesi bulunmaktadır. Bu fark özellikle modifikasyon maddesinin molekül ağırlığıyla ilgilidir. Nanomer I44P modifikasyonunda kullanılan 2M2HT modifikasyon maddesi iki alkil zincir kuyruğuna sahip, Nanomer I30P ise sadece bir alkil zincir kuyruğuna sahiptir. DTA analizinden 59°C’deki endotermik ve 76°C’deki ekzotermik pik arasında serbest suyun uzaklaştığı sıcaklık olarak tanımlanır. 258°C’deki endotermik pik ise termal degradasyona başlama sıcaklığı temsil etmektedir. Maksimum degradasyon sıcaklıkları ise 350°C ve 432°C’deki ekzotermik pikler arasında gerçekleşmektedir. Karbonlaşan organik ürünlerin CO₂ gazı olarak uzaklaşması ise 605°C’deki endotermik ve 644°C’deki ekzotermik pik arasında gerçekleşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapısal OH grupların uzaklaşması ile ilgilidir. 894°C’deki sıcaklıktaki endotermik pik ise sinterlemeye başladığı sıcaklıktır.



Şekil 4.39. Nanomer I44P nanokillerin TGA ve DTA diyagramları

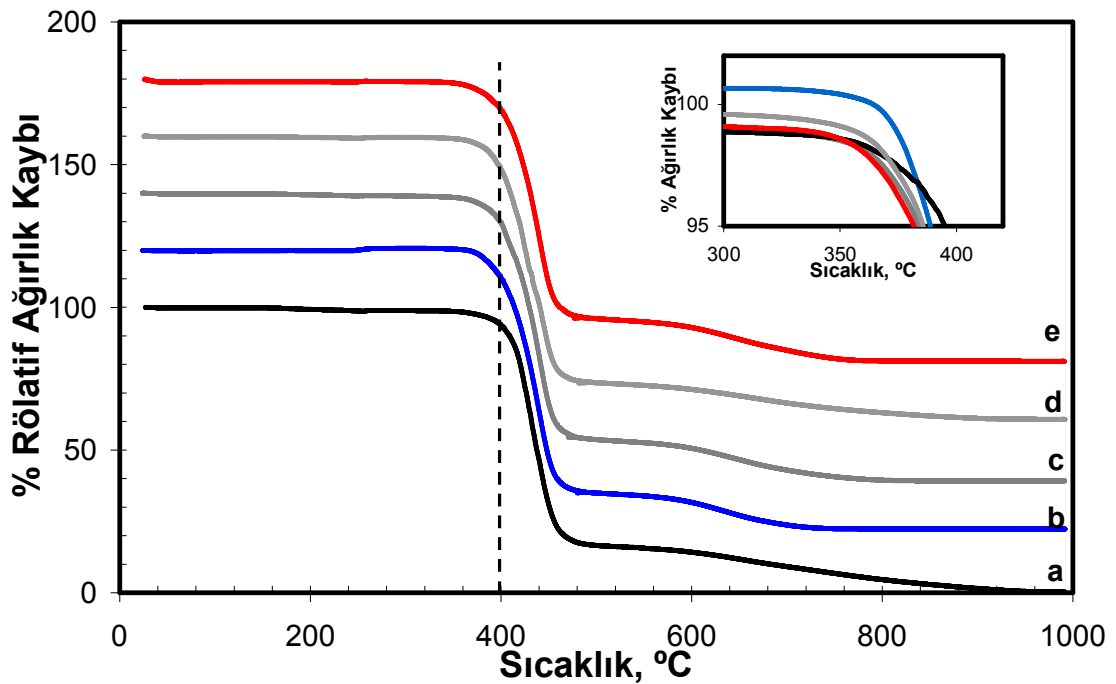
Şekil 4.40'ta Nanomer I44P nanokillerin DTG diyagramı verilmektedir. Serbest suyun uzaklaştığı sıcaklık 53°C'dir. 53°C ve 216°C sıcaklıkları arasında serbest suyun yanına çeşitli adsorbe olan gazların uzaklaştığı sıcaklıktır. Degradasyona başlama sıcaklığı diğer modifiye kilerde olduğu gibi %0.01/°C olduğu değer degradasyona başlama sıcaklığı olarak ele alınmış ve 216°C'ye eşit olduğu görülmektedir. Organik ürünlerin maksimum degradasyon sıcaklıkları ise 319°C ve 367°C sıcaklıklar arasında olduğu görülmektedir. 605°C ve üzeri sıcaklıklar ise degradasyonun bittiği ve karbonlaşan ürünlerin CO₂ gazı olarak uzaklaşmaya başladığı sıcaklıktır. Aynı zamanda 675°C'deki pik ise yapısal OH grupların uzaklaştığı sıcaklık olarak ele alınır. Termal stabilitesi bakımından Nanomer I44P killeri Nanomer I30P'ye nazaran biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Nanomer I30P için 240°C iken Nanomer I44P ise 216°C olduğu görülmektedir.



Şekil 4.40. Nanomer I44P nanokillerin DTG diyagramı

Nanokompozit PET ipliklerin ısıl özellikleri ise teker teker yerine I30P kil içeren iplikler ayrı ve I44P killeri içeren iplikler ayrı halde toplu halde gösterilecektir. Şekil 4.41'de I30 killeri içeren PET-FDY ipliklerin TGA eğrileri verilmektedir. Genel olarak I30P killeri içeren PET nanokompozit ipliklerin katkısız ipliklerden pek farkı olmadığı görülmektedir. PET-FDY ipliklerinin degradasyona başlama veya omuz bölgesinden düz çizgi çizildiğinde nanokompozit ipliklerle kıyaslama imkanı vardır. Görüldüğü gibi nanokompozitlerin termal stabilitesinin artması yerine ise azaldığı görülmektedir. PET için yapılan çalışmalar PP, PE ve diğer polimerlerin aksine beklenen bir durum olduğu görülmektedir. Stoeffler ve ark. (2008b) çeşitli nanokiller ile yapmış olduğu çalışmada oksijen ortamındaki TGA analizinde %10 ağırlık kaybını dikkate alarak termal stabilite bir miktar düşüşün meydana geldiğini gözlemişlerdir. Benzer sonuçlar Bandyopadhyay ve ark. (2007) çalışması benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Azot gazı altında normal PET nanokompozitleri %10 ağırlık kaybı 404,17°C iken nanokompozitler 10-12°C daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Tabi bazı çalışmalar TGA eğrilerinden PET

nanokompozitlerin ısı özelliklerinin geliştiğini rapor etmektedirler (Hamzehlou ve Katbab, 2007). İplik ile ilgili çalışmalar Teli ve Kale (2012) çok tartışmalı sonuçlar elde etmişlerdir. PET iplikler %5 ağırlık kaybı dikkate alınarak 297°C degradasyon sıcaklığına sahipken. Nanokompozit PET ipliklerin degradasyon sıcaklıklarının ise 25-65°C arttığını söylemektedirler. Halbuki normal PET ipliklerin %5 ağırlık kaybı 350°C üzerindedir. Şekil 4.41'de sağ üst sağ köşesinde PET nanokompozit ipliklerin %5 ağırlık kayıpları verilmektedir. PET-FDY ve %0,50 I30P/PET-FDY ipliklerin termal degradasyon sıcaklıkları birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kil miktarların artmasıyla birlikte termal degradasyon sıcaklıkları da düştüğü görülmektedir.



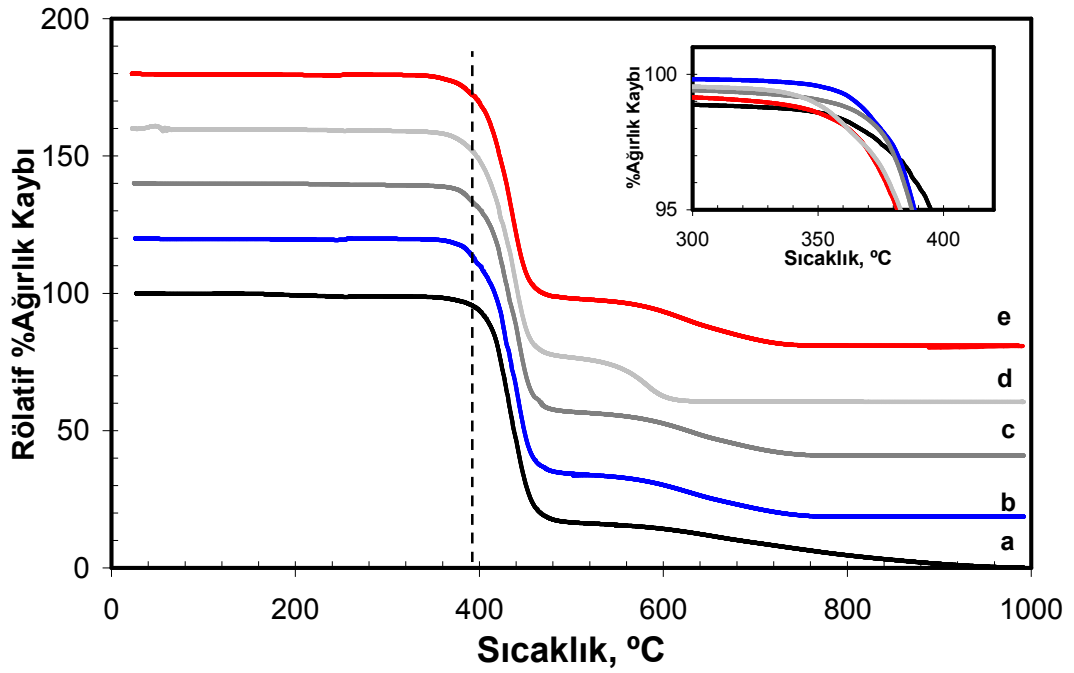
Şekil 4.41. I30P/PET-FDY ipliklerin TGA eğrileri: a) PET-FDY, b) %0,50 I30P/PET-FDY, c) %1,0 I30P/PET-FDY, d) %1,50 I30P/PET-FDY, e) %2,0 I30P/PET-FDY

Şekil 4.42'de I44P killerinden üretilen PET nanokompozit ipliklerin TGA eğrileri verilmektedir. Genel olarak I44P killerinden üretilen PET nanokompozit ipliklerin termal stabilitesi tıpkı I30P/PET-FDY ipliklerinde olduğu gibidir. Yani kilin katılımı termal stabiliteyi düşürmekte ve bu düşüş kil miktarının artmasıyla devam etmektedir. %0,5 I44P/PET-FDY iplikleri katkısız PET-FDY ipliklerinin termal stabilitesine yakın olduğu görülmektedir. Nanokompozit ipliklerin ısı özellikleri kil dispersiyonuna bağlıdır, kil miktarının artmasıyla birlikte ise XRD analizinde kile ait pikler

belirginleşmektedir. Dolayısıyla kil miktarının artması dispersiyonun kötüleştiğini göstermektedir. Bu doğal olarak ısı özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bir diğer önemli neden ise üretim sırasında PET zincirinde degradasyonun meydana gelmesi ve molekül ağırlığının azalması olarak gösterilebilir. Molekül ağırlığının düşmesi en kolay IV ölçümü ile belirlenmektedir. Patro ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada 0,70 IV'ye sahip olan PET Cloisite 30B ticari killerin katılması ile birlikte 0,40'a kadar inmektedir. Modifiye edilmeyen Cloisite-Na⁺ kullanıldığında ise 0,49'a inmektedir. Fosfonyum YAM'lar ile modifiye edilen killer ise daha düşük IV düşüşüne neden olmaktadır. IV düşüşünü değerlendirmek için bazı nanokompozit ipliklerin IV değerleri de ölçülmüştür. Ölçülen değerler Çizelge 4.19'da verilmektedir. Normal PET cipslerin IV değeri 0,64'tür, ancak üretim sırasında bir miktar düştüğünü unutmamak gerekir. Kil ilavesi ile IV düşüşü daha belirgindir. Özellikle bu düşüş I30P killeri için daha belirgindir.

Çizelge 4.19. Nanokompozit PET ipliklerin IV değerleri

Kil miktarı %	IV (dL/g)	
	I30P	I44P
1	0,509	
1,5	0,491	
1,75	0,469	0,541



Şekil 4.42. I44P/PET-FDY İpliklerin TGA eğrileri: a) PET-FDY, b) %0,50 I44P/PET-FDY, c) %1,0 I44P/PET-FDY, d) %1,50 I44P/PET-FDY, e) %2,0 I44P/PET-FDY

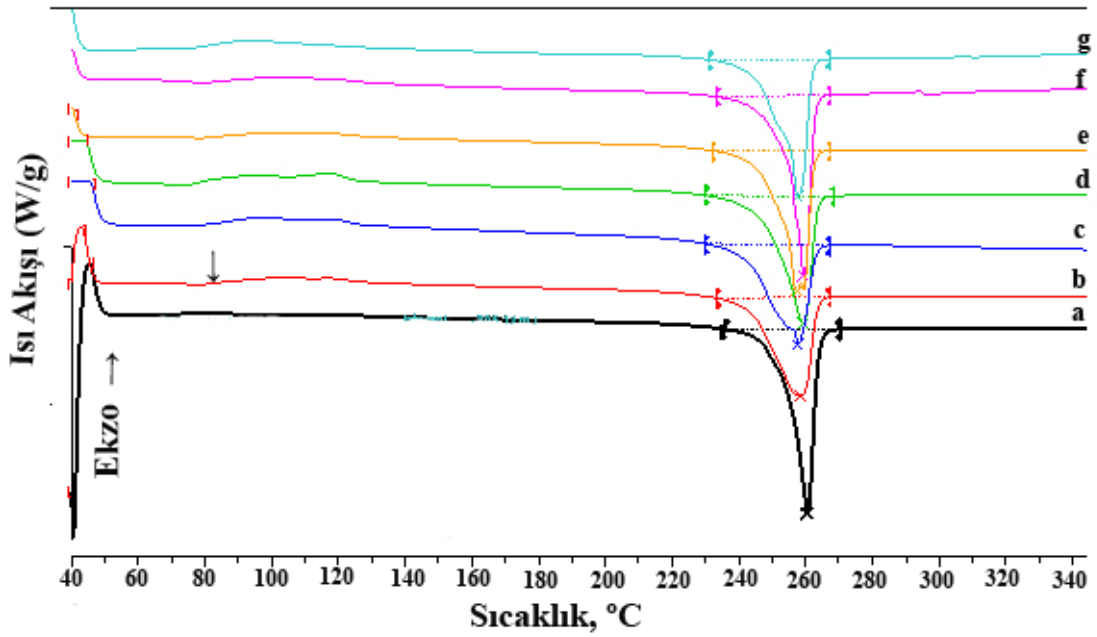
Çizelge 4.20'de %5 ve %10 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar verilmektedir. Bu şekilde nanokompozitlerde sayısal olarak ısıl stabilitede ne tür sıcaklıklar geldiğini görebiliriz. %5 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar dikkate alındığında ısıl stabilitede önemli düşüşler meydana gelmektedir. %0,5 I30P/PET-FDY için normal katkısız PET'ten 6°C daha düşüktür. Kil miktarının artmasıyla birlikte bu fark 13°C'ye kadar çıkmaktadır. Benzer durumun I44/PET-FDY iplikleri için de söyleyebiliriz.

Çizelge 4.20. %5 ve %10 ağırlık kaybına denk gelen sıcaklıklar

Kil Miktarı	I30P		I44P	
	T%5	T%10	T%5	T%10
0	394,894	408,7501	394,894	408,7501
%0.5	388,8581	400,6598	388,5186	400,8493
%1.0	384,1374	399,1489	387,4199	401,8983
%1.5	385,7847	397,1374	381,5876	396,8658
%2.0	381,8211	398,3626	382,9971	398,8151

DSC analizi ise toplu halde Şekil 4.43'te verilmektedir. 260°C civarındaki endotermik pikler polimerin erimesi ile ilgilidir. Erime piklerinde çok az bir değişme söz konusudur. Erime pikindeki değişimler 1-3°C arasında değişmektedir. Pik genişliği ise

nanokompozit ipliklerde daha büyüktür. PET nanokompozit ipliklerinde 80°Cde başlayan ve 130-140°C civarında biten geniş bir ekzotermik pikin meydana geldiği görülmektedir. Bu pik PET-FDY ipliklerinde ise görülmemektedir. Ekzotermik pik soğuk kristalizasyon pik olarak da bilinmektedir ve genellikle soğutma sırasında belirgin bir şekilde çıkmaktadır. Bu ekzotermik pikin oluşması çeşitli oligomerlerin (dimer, trimer, v.s.) tekrar kristalizasyonu ile ilgilidir (Karger-Koscis ve ark., 2007). Bandyopadhyay ve ark. (2007) PET-kil nanokompozitler için benzer DSC diyagramlarına rastlamışlardır. Birinci ısıtma sırasında oluşan ekzotermik pik küçük kristalitlerin ve düzensiz yapıdaki zincirleri relaksasyonu nedeniyle oluşmaktadır. Bir diğer neden ise lif üretimi sırasında hızlı soğuma nedeniyle oluşan oryante amorf fazın relaksasyonu sonucu oluşmaktadır (McConnell ve ark., 2007).



Şekil 4.43. PET-kil nanokompozit ipliklerin DSC diyagramları: a) PET –FDY, b) %0,50 I30P/PET-FDY, c) %1,0 I30P/PET-FDY, d) %2,0 I30P/PET-FDY, e) %0,5 I44P/PET-FDY, f) %1,0 I44P/PET-FDY ve g) %2,0 I44P/PET-FDY

Çizelge 4.21’de PET nanokompozitleri ısı entalpisini ve endotermik pik başlangıç ve bitiş sıcaklıkları verilmektedir. ΔH_m miktarı bize kristalinite hakkında bilgi vermektedir. ΔH_m hesaplamak için DSC eğrisinden elde edilen H_m değerinin (erime piki altında kalan alan) deney sırasında kullanılan iplik ağırlığına bölünmesi ile elde edilir. Yani:

$$\Delta H_m = \frac{Q_m}{m} \quad (4.19)$$

Burada ΔH_m erime entalpisi birimi Joule/gram (J/g), Q_m erime piki altında kalan alan ısı miktarı birimi milli Joule (mJ), ve m deneyde kullanılan iplik ağırlığı milli gram (mg).

Tüm nanokompozit ipliklerin ΔH miktarlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla nanokompozit ipliklerin toplam kristalinite miktarları da daha düşük olduğu görülmektedir. I30P ve I44P kıyaslama yapıldığında ise I44P/PET-FDY ipliklerin daha yüksek kristalinite miktarına sahip olduğu görülmektedir. McConnell ve ark. (2007) PET-kil nanokompozit ipliklerin DSC kristalinite değerlerinin katkısız PET ipliklerine göre daha düşük olduğu hesaplamışlardır. Kristalinite değerini hesaplamak için genellikle soğutma sırasında oluşan soğuk kristalizasyon pikinin altında kalan alana da ihtiyaç vardır. Tez çalışmasında sadece ısıtma sırasında oluşan pikler elde edilmiştir ve dolayısıyla kristalinite miktarının hesaplanmasına imkan yoktur. Ancak kristalinite değerlendirmesinde sadece ΔH_m değerleri de kullanılabilir.

Çizelge 4.21. DSC diyagramından endotermik piklerin detaylı bilgileri

	Kil miktarı, %	T _{m-baş} , °C	T _{m-maks} , °C	T _{m-bitiş} , °C	Q, mJ	Ağırlık, mg	ΔH , J/g
PET	0	252,77	259,58	264,38	507,77	8,87	57,2458
I30P	0,5	242,43	257,49	262,98	644,42	12,51	51,5124
	1	249,37	256,8	262,44	792,91	15,32	51,7565
	2	248,84	258,49	263,08	431,16	7,96	54,1658
I44P	0,5	251,67	256,56	256,72	491,16	8,94	54,9396
	1	253,69	258,67	262,41	326,51	5,96	54,7836
	2	252	257,11	261,55	305,12	5,84	52,2466

5. SONUÇ

Doktora tezi sırasında Reşadiye Na-bentonitler ile ilgili yapılan çalışmalarda başarılı bir şekilde saflaştırma yöntemi geliştirilmiş ve bu saflaştırmanın pilot çapta uygulanabilirliği de gösterilmiştir. Saflaştırma etkinliğinin değerlendirilmesinde yaygın olarak KDK ölçümü kullanılmaktadır. Nanocor'un ürettiği ve saflaştırdığı Nanomer killeri 130-145 meq/100g KDK değerine sahiptirler. Southern Clay'in ürettiği Cloisite killeri ise 98 meq/100g, Nanofil ise 116 meq/100g KDK değerine sahiptirler. Laboratuvar saflaştırma işleminde ulaşılan maksimum KDK değeri ise 130-135 meq/100'tir. Pilot çapta ise 125-130/100g'dır, pilot çapta saflaştırma prosedürü ve laboratuvar saflaştırma arasındaki en büyük fark su kullanımındır. Laboratuvar ortamında saf su kullanılırken, pilot çaptaki saflaştırmada ise şebeke suyu kullanılmıştır. Yani kullanılan suyun saflaştırma etkinliğine büyük etkisi olduğu görülmektedir.

Kullanılan katyonik modifikasyon maddeleri bakımından HDTPH termal stabilitesi en yüksek olanıdır. Fakat PBT/kil uyumluluğu bakımından (“**bkz**” Çizelge 4.11) şöyle bir sıralama yapılabilir: CPB-kil>Ethoquad C12-kil>PEG-kil>HDTPH-kil>PVP-kil>MMT. MMT saflaştırılmış ve hiçbir işlem yapılmış montmorillonittir ve dolayısıyla en düşük uyumluluğa sahip olması doğaldır. PBT ile uyumluluğa bakıldığında CPB-kil daha uyumlu olduğu görülmektedir, fakat ticari Nanomer I30P ve Nanomer I44P'ye göre daha düşük etkileşim enerjisine sahiptir. Yüzey enerji hesaplamaları ve temas açıları ölçümleri normal oda şartlarında yapılmıştır. Sıcaklık artması ile birlikte yüzey enerji değerleri de düşmektedir. Burada önemli olan polimerin erime noktasındaki yüzey enerji değerleri ve modifiye killerin bu sıcaklıktaki yüzey enerji değerleridir. Ne yazık ki bunun ölçülmesine imkan yoktur. Yüksek sıcaklıktaki temas açıları ve yüzey enerji değerleri özel tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Her ne kadar noniyonik PEG ve PVP ile modifiye edilen killer daha düşük etkileşim enerji değerlerini gösterse bile yüksek sıcaklıktaki yüzey enerji değerleri PET ve PBT'ye yakın olacağına inanılmaktadır. Çünkü PET/PVP ve PET/PEG lif üretimi ile ilgili çeşitli patentlere rastlanmak mümkündür.

Doktora tezi çalışmasında iki farklı ticari nanokil içeren nanokompozit poliester iplikleri üretilmiştir. I44P/PET-FDY ipliklerin mekaniksel özellikleri bakımından I30P/PET-

FDY ipliklerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Fakat her iki kil durumunda kil miktarının artması ile birlikte mekaniksel özellikleri de kötüleşmektedir. %0,25 kil içeren PET ipliklerinin mukavemetleri normal katkısız PET ipliklerine yakın iken kil miktarının %1'den daha yüksek olması durumunda ani düşüşe geçtiği görülmektedir. %0,75 I30P/PET-FDY iplikleri ise PET-FDY ipliklerine göre çok daha yüksek mukavemet değerine sahiptir. Bu da kil miktarının %0,75 olması durumunda daha mukavemetli ipliklerin üretilebileceğini göstermektedir. I44P/PET-FDY iplikleri için ise bir miktar artış gözlenirse bile PET-FDY ipliklerine göre daha düşük mukavemet değerine sahip olduğu görülmektedir. Kopma uzamalarına bakıldığında ise nanokompozitlerin kopma uzamaları katkısız PET-FDY ipliklerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Doktora tezi çalışmasında nanokompozit ipliklerin üretilebilmesi için ve ticarileşmenin de göz önünde bulundurularak toplam 16 farklı masterbatch üretilmiştir. Masterbatch üretilebilirliği bakımından Nanomer I44P killeri daha iyi performans sergilemişlerdir. Uzun süre üretime bakıldığında %20 I44P/PBT masterbatchların üretilebilirliği söz konusu iken, I30P için ise bu %15 I30/PBT'tir. Yani uzun süreli %20 I30P içeren masterbatch üretimi uygun değildir. Burada şunu belirtmek gerekir ki, ticari killerin termal degradasyona başlama sıcaklıkları I30P için DTG eğrisinden (“**bkz**” Şekil 4.38), 240°C'ye eşittir ve I44P için 216°C'dir (“**bkz**” Şekil 4.40). PBT üretim sıcaklığı (240°C) ve ticari nanokillerin termal degradasyona başlama sıcaklıkları da göz önünde bulundurulduğunda Nanomer I30P killerin daha iyi performans sergilemesi beklenilmektedir. Ancak elde edilen sonuçlara bakıldığında ise Nanomer I44P killeri daha iyi masterbatch performansı sergilemişlerdir. Dolayısıyla nanokillerin termal stabilitesinin önemi olmadığı görülmektedir.

Benzer sonuçlar lif çekim aşamasında da gözlemlenmiştir. Yani Nanomer I44P içeren nanokompozit iplikleri daha iyi lif çekim performansı sergilemişlerdir. TGA eğrilerinden Nanomer I30P killeri ilk ağırlık kaybı 295°C'de (“**bkz**” Şekil 4.37) başlamaktadır, Nanomer I44P için ise 263°C'dir (“**bkz**” Şekil 4.39). PET üretim sıcaklığı 280-285°C olduğu göz önünde bulundursak Nanomer I30P PET için en uygun kil olduğu düşünülebilir. Fakat lif çekim performansı bakımından Nanomer I44P

killeri daha iyi performans sergilemişlerdir. Bunun en büyük nedeni ise Nanomer I44P killerinde kullanılan modifikasyon maddesinin PET ile daha iyi uyumlu olduğundan kaynaklanmaktadır. Bu şekilde Nanomer I44P killeri Nanomer I30P'ye nazaran daha iyi dispersiyon özelliğini göstermişlerdir. Az da olsa bunu XRD sonuçları da doğrulamaktadır (“**bkz**” Bölüm 4.3.1). Nanomer I44P killerin PET ve PBT ile Nanomer I30P killerine göre daha uyumlu oldukları ile ilgili hesaplanan yüzey gerilim ve etkileşim enerjileri de doğrulamaktadır. I44P/PET için $\Delta G_{Kil / Pol / Kil}^{IF}$ 20.83 iken I30/PET için ise 7.1'dir (“**bkz**” Çizelge 4.16) her iki durumda pozitif olduğundan PET matrisi içerisinde disperse olma eğilimindedir, fakat değerler dikkate alındığında I44P için daha yüksek olduğu görülmektedir. PBT/kil etkileşimine bakıldığında ise I30P/PBT için -2,01 ve I44P/PBT için ise 2,66 olduğu görülmektedir. Yani Nanomer I30P/PBT için negatif olduğu ve PBT matrisi içerisinde I30P killerin aglomerasyon eğiliminde olduğu görülmektedir, I44P/PBT için ise etkileşim enerjisinin pozitif olduğu ve dolayısıyla PBT matrisi içerisinde dispersiyon eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu da I44P killerin masterbatch sırasında neden daha iyi performans gösterdiğini açıklıyor. Hesaplanan etkileşim enerjisi ve deneysel veriler bir birine uyumlu olduğu görülmektedir. Polimer/kil etkileşimlerini değerlendirilmek üzere Flory-Huggins etkileşim (“**bkz**” Çizelge 4.18) parametresi de değerlendirmeye alınmıştır. Fakat burada elde edilen sonuçlar Nanomer I30P killerin daha iyi dispersiyon gösterdiğini göstermektedir. Deneysel sonuçlar ile uyumlu olmadığından temas açıları kullanılarak hesaplanan yüzey enerjileri ve etkileşim enerjileri Flory-Huggins etkileşim parametresine göre daha iyi olduğu yönündedir. Nedeni ise Flory-Huggins etkileşim parametresi tamamen hesaplama üzerine dayalı olması ve nanokiller çözünürlük sabitlerinin hesaplanmasında belirli bir yöntemin olmamasından kaynaklanmaktadır. Özellikle hangi grupların hesaba katılması ile ilgili ayrıntılı bilgiye rastlanılmamıştır.

KAYNAKLAR

- Ahmed, A.S., Salahudeen, N., Ajinomoh, C.S., Hamza, H. ve Ohikere, A., S. 2012.** Studies on the mineral and chemical characteristics of Pindiga bentonitic clay, *Petroleum Technology Development Journal*, 1:1-8.
- Aht-Ong, D. ve Benjapornthavee, H. 2008.** Preparation of poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites films by solution technique, *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, Melbourne.
- Al-Mulla, A., Mathew, A., Shanks, R. 2007.** Isothermal crystallization studies of poly(buthylene terephthalate) composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45 (11): 1344-1353.
- Al-Mulla, A., Mathew, J., Yeh, S.-K., Gupta, R. 2008.** Nonisothermal crystallization kinetics of PBT nanocompozites, *Composites: Part A*, 39: 204-217.
- Alexandre, M. ve Dubois, P. 2000.** Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class materials, *Materials Science Engineering*, 28: 1–63.
- Alyamaç, E. 2004.** Impact modified poly(ethylene terephthalate)-organoclay nanocomposites, *Master Thesis*, ODTÜ, Ankara.
- Ammann, L. 2003.** Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals, *PhD Thesis*, Faculty of Mathematics and Natural Science, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, Germany.
- Ammala, A., Bell, C., Dean, K. 2008.** Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer, *Composites Science and Technology*, 68: 1328–1337.
- Andrews, J.E., Brimblecombe, P., Jickells, T.D. ve Liss, P.S. 1996.** An Introduction to Environmental Chemistry, UK.
- Anonim, 2001.** Applied Ceramic Technology, 1: 74-80.
- Anonim, 2013.** Polimerlerin yüzey gerilim (yüzey enerjileri) ve çözünürlük sabiti tabloları, http://www.accudynetest.com/polytable_02.html?sortby=sort_hansent#istop, 15.01.2013.
- Aranda, P. ve Ruiz-Hitzky, E. 1992.** Poly(ethylene oxide)–Silicate intercalation materials, *Chemistry of Materials*, 4: 1395–1403.
- Awad, W., Gilman, J.W., Nyden, M., Harris Jr., R.H., Sutto, T.E., Calahan, J., Trulove, P.C., DeLong, H.C., Fox, D.M. 2004.** Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 409: 3–11.

- Bandyopadhyay, J., Ray, S.S. ve Bousmina, M. 2007.** Thermal and thermo-mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites, *Journal of Indian Engineering and Chemistry*, 13(4): 614–623.
- Barton, C.D. ve Karathanasis, A.D. 2002.** Clay Minerals, *Encyclopedia of Soil Science*, 187-192.
- Barber, G.D., Calhoun, B.H., Moore, R.B. 2005.** Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion, *Polymer*, 46: 6706–6714.
- Bedelean, H. Măcăneanu, A., Burcă, S. ve Stanca, M. 2010.** Romanian zeolitic volcanic tuffs and bentonites used to remove ammonium ions from wastewaters, *Hellenic Journal of Geosciences*, 45: 23-32.
- Belluci, F., Terenzi, A., Leuteritz, A., Pospech, D., Frache, A., Traverso, G., Camino, G. 2008.** Intercalation degree in PP/organoclay nanocomposites: role of surfactant structure, *Polymer For Advanced Technologies*, 19: 547–555.
- Bergaya, F., ve Lagaly, G. 2006.** General Introduction: Clays, Clay Mineral, and Clay Science: Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol.1, Ed.: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Elsevier, pp. 1-18.
- Berti, C., Fiorini, M., ve Sisti, L. 2009.** Synthesis of poly(buthylene terephthalate) nanocomposites using anionic clays, *European Polymer Journal*, 45: 70–78.
- Bhat, S. D. ve Aminabhavi, T. M. 2006.** Novel sodium alginate – Na⁺MMT hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, 1,4 – dioxane and tetrahydrofuran, *Separation and Purification Technology*, 51(1): 85-94.
- Bizarria, M.T.M., de M. Giraldo, A.L.F., de Carvalho, C.M., Velasco, J.I., d’Avila, M.A., Mei, L.H.I. 2007.** Morphology and thermomechanical properties of recycled PET-organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 1839–1844.
- Bottino, F.A., Fabbri, E., Fragala, I.L., Malandrino, G., Orestano, A., Pilati, F., Pollicino, A. 2003.** Polystyrene-clay nanocomposites prepared with polymerizable imidazolium surfactants, *Macromolecular Rapid Communications*, 24:1079–1084.
- Bottom, R. 2008.** Thermogravimetric Analysis: Principles and Application of Thermal Analysis, Ed.: Gabbot P., Blackwell Publishing, UK, pp. 88-113.
- Brigatti, M., F., Galan, E., ve Theng, B., K., G. 2006.** Chapter 2, Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol. 1, Ed.: by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Elsevier, pp. 19-86,

Cai, Y., Hu, Y., Xiao, J., Song, L. ve Fan, W. 2007. Morphology, thermal and mechanical properties of poly(styrene-acrylonitrile) (SAN)/clay nanocomposites from organic-modified montmorillonite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46: 541–548.

Calderon, J.U., Lennox, B., Kamal, M.R. 2008. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays, *Applied Clay Science*, 40: 90–98.

Calgano, C.I.W., Mariani, C.M., Teixeira, S.R., Mauler, R.S. 2007. The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites, *Polymer*, 48: 966-974.

Carrado, K.A. 2004. Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis: Handbook of Layered Materials, Ed.: Auerbach, S., M., Carrado, K., A., Dutta, P., K., Taylor&François Publishing, pp. 1-39.

Cervantes-Uc, J.M., Cauich-Rodriquez, J.V., Vazquez-Torres, H., Garfias-Mesias, L.F., Paul, D.R. 2007. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, *Thermochimica Acta*, 457: 92–102.

Chaiko, D. 2003. New poly(ethylene oxide) – clay composites, *Chem. Mater.*, 15: 1105-1110.

Chang, J.-H., An, Y.U., Ryul, S.C., Giannelis, E.P. 2003a. Synthesis of poly(buthylene terephthalate) nanocomposite by in-situ interlayer polymerization and characterization of its fiber (I), *Polymer Bulletin*, 51: 69–75.

Chang, J.-H., An, Y.U., Kim, S.J., Im, S. 2003b. Poly(buthylene terephthalate)/organoclay nanocomposites prepared by in situ interlayer polymerization and its fiber (II), *Polymer*, 44: 5655–5661.

Chang, J.-H. ve Mun, K.M. 2007. Nanocomposite fibers of poly(ethylene terephthalate) with montmorillonite and mica: thermomechanical properties and morphology, *Polymer International*, 56: 57–66.

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

Chang, J.-H., Kim, S.J., Im, S. 2004b. Poly(trimethylene terephthalate) nanocomposite fibers by in situ intercalation polymerization: thermo-mechanical properties and morphology (I), *Polymer*, 45: 5171–5181.

Chang, J.-H. ve Kim, S.J. 2004. Polyester nanocomposite fibers: comparison of their properties with poly(ethylene terephthalate) and poly(trimethylene terephthalate) (II), *Polymer Bulletin*, 52: 289–296.

Chang, J.-H., Mun, M.K., Lee, I.C. 2005. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers by in situ polymerization: The thermomechanical properties and morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 98: 2009–2016.

Chang, J.-H. 2006. Poly(trimethylene terephthalate) nanocomposite fibers comprising different organoclays: Thermomechanical properties and morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 4535–4545.

Chang, J.-H. ve Mun, M.K. 2007. Nanocomposite fibers of poly(ethylene terephthalate) with montmorillonite and mica: thermomechanical properties and morphology, *Polymer International*, 56: 57–66.

Chang, J.-H. 2008. Comparison of thermomechanical properties and morphologies of polyester nanocomposite fibers: PBT, PET, and PTT, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 47: 791–801.

Chigwada, G., Wang, D. Wilkie, C.A. 2006. Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants, *Polymer Degradation and Stability*, 91: 848–855.

Chisholm, B.J., Moore, R.B., Barber, G., Khouri, F., Hempstead, A., Larsen, M., Olson, E., Kelley, J., Balch, G. ve Garaher, J. 2002. Nanocomposites derived from sulfonated poly(buthylene terephthalate), *Macromolecules*, 35: 5508–5516.

Cho, H.W. 2008. Physical properties of poly(trimethylene terephthalate)/organoclay nanocomposites obtained via melt compounding and in situ polymerization, *Polymer Composites*, 29: 1328–1336.

Choi, W.J., Kim, H.-J., Yoon, K.H., Kwon, O.H., Hwang, C.I. 2005. Preparation and barrier property of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite using clay-supported catalyst, *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 4875–4879.

Chou, C.C. ve McAtee, J.L. 1969. Thermal decomposition of organo-ammonium compounds exchanged onto montmorillonite and hectorite, *Clays and Clay Minerals*, 17: 339–346.

Chung, J.W., Son, S.-B., Chun, S.-W., Kang, T.J., Kwak, S.-Y. 2008. Thermally stable exfoliated poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites as prepared by selective removal of organic modifiers of layered silicate, *Polymer Degradation and Stability*, 93: 252–259.

Clarey, T., Edwards, J., Tsipursky, S.J., Beall, G.W., Eisenhour, D.D. 2000. Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites, US Patent, Patent Number: 6050509.

Costache, M.C., Heidecker, M.J., Manias, E., Wilkie, C.A. 2006. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants, *Polymers For Advanced Technologies*, 17: 764–771.

Cui, L., Khramov, D.M., Bielawski, C.W., Hunter, D.L., Yoon, P.J., Paul, D.R. 2008. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation, *Polymer*, 49: 3751–3761.

Cui, L., Bara, J.E., Brun, Y., Yoo, Y., Yoon, P.J., Paul, D.R. 2009. Polyamide- and polycarbonate-based nanocomposites prepared from thermally stable imidazolium organoclay, *Polymer*, 50: 2492–2502.

Çelik, M.S. 2004. Electrokinetic Behavior of Clay Surfaces: Clay Surfaces: Fundamentals and Applications, Ed.: Wypych, F. ve Satnarayana, K.G., Elsevier Academic Press., pp. 57-90.

Da Silva, C. 2010. Effect of extrusion processing variables on the polyethylene/clay nanocomposites rheological properties, *Chemistry&Chemical Technology*, 4(1): 61-68

Dai, J.C. ve Huang, J.T. 1999. Surface modification of clays and clay-rubber composite, *Applied Clay Science*, 15(1–2), 51–65.

Daren,S., Solomon-Tsvetkov, F., Melnikov, V., Peled, M. 2006. A method for purification and modification of mineral clays in non-aqueous solvents, EP178918-A2.

Davis, C.H., Mathias, L.J., Gilman, J.W., Schiraldi, D.A., Shields, J.R., Trulove, P., Sutto, T.E., DeLong, H.C. 2001. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40: 2661–2666.

Davis, R.D., Gilman, J.W., Sutto, T.E., Callahan, J.H., Trulve, P.C., de Long, H.C. 2004. Improved thermal stability of organically modified layered silicates, *Clays and Clay Minerals*, 52(2): 171–179.

De M. Giraldo, A.L.F., Bizarria, M.T.M., Silva, A.A., Velasco, J.I., d’Avila, M.A., Mei, L.H.I. 2008. Effects of extrusion conditions on the properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/nanoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder, *Journal of Applied Polymer Science*, 108: 2252–2259.

Del Hoyo, C., Dorado, C., Rodriguez-Cruz, M.S., ve Sanchez-Martin, M.J. 2008. Physico-Chemical Study of Selected Surfactant-Clay Mineral Systems, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(1), 227-234.

Durmus, A., Ercan, N., Soyubol, G., Deligöz, H., Kaşgöz, A. 2010. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites prepared by melt processing, *Polymer Composites*, 31: 1056-1066.

- Fashandi, H., Zadhoush, A. Haghghat, M. 2008.** Effect of orientation and crystallinity on the photodegradation of Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Polymer Engineering and Science*, 48: 949-956.
- Fertl, W. ve Jessen, F.W. 1969.** Cation replacement studies on heteroionic bentonitic clay fractions using specific ion glass electrodes, *Clay and Clay Minerals*, 17: 1-8.
- Fornes, T.D., Yoon, P.J., Hunter, D.L., Keskkula, H., Paul, D.R. 2002.** Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, *Polymer*, 43: 5915–5933.
- Fornes, T.D., Yoon, P.J., ve Paul, D.R. 2003.** Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer*, 44(24): 7545-8556.
- Fornes, T.D., Hunter, D.L. ve Paul, D.R. 2004.** Nylon-6 nanocomposites from alkyl ammonium-modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation, *Macromolecules*, 37: 1793–1798.
- Frounchi, M ve Dourbash, A. 2009.** Oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite films, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294: 68-74.
- Fuentes, C.A. , van Hellemont, M., Tran, L.Q.N., Dupont-Gillain, C., Van Vuure, A.W., Verpoest, I. 2009.** Interfacial adhesion and mechanical properties of bamboo fibre composites, *18th International Conference on Composite Materials*.
- Ganguly, S., Dana, K. ve Ghatak, S. 2010.** Thermogravimetric study of n-alkylammonium-intercalated montmorillonites of different cation Exchange capacity, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 100:71–78.
- Gardner, D.J., Shi, S.Q. ve Tze, W.T. 2000.** Comparison of Acid-Base Characterization Techniques on Lignocellulosic Surfaces: Acid-Base Interaction Vol. 2, , Ed.: Mittal, K.L., CRC Press, pp. 363-383
- Gao, Z., Xie, W., Hwu, J.M., Wells, L., Pan, W.-P. 2001.** The characterization of organic modified montmorillonite and its filled PMMA nanocomposite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64: 467–475.
- Ge, X.-G., Wang, D.-Y., Wang, C.W., Qu, M.-H., Wang, J.-S., Zhao, C.-S., Jing, X.-K., Wang, Y.-Z. 2007.** A novel phosphorous-containing copolyester/montmorillonite nanocomposites with improved flame retardancy, *European Polymer Journal*, 43: 2882-2890.
- Ghasemi, H., Carreau, P.J., Kamal, M.R., Calderon, J.U. 2011a.** Preparation and characterization of PET/clay nanocomposites by melt compounding, *Polymer Engineering and Science*, 51: 1178–1187.

Ghasemi, H., Carreau, P.J., Kamal, M.R., Tabatabaei, S.H. 2011b. Properties of PET/clay nanocomposites films, *Polymer Engineering and Science*, 52(2): 420-430.

Ghasemi, H., Carreau, P.J., Kamal, M.R., Chapleau, N. 2011c. Effect of processing conditions on properties of PET/clay nanocomposite films, *International Polymer Processing*, 2011/02: 219-228.

Gianelli, W., Camino, G., Tabuani, D., Bortolon, V., Savadori, T., Monticelli, O. 2006. Fire behavior of polyester-clay nanocomposites, *Fire and Materials*, 30(5): 333-341.

Giese, R., Van Oss, C., J. 2002. Colloid and surface properties of clays and related minerals, CRC Press, USA.

Gilman, J.W., Awad, W.H., Davis, R.D., Shields, J., Harris Jr, R.H., Davis, C., Morgan, A.B., Sutto, T.E., Callahan, J., Trulove, P.C. ve DeLong, H.C. 2002. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite, *Chemistry of Materials*, 14(4): 3776–3785.

Guan, G.-H., Li, C.-C., Zhang, D. 2005. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/ organomontmorillonite nanocomposite fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 95: 1443–1447.

Guan, G., Li, C., Yuan, X., Xiao, Y., Liu, X., Zhang, D. 2008. New insight into the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46: 2380-2394.

Guggenheim, S. ve Martin, R.T. 1995. Definition of clay and clay mineral: Joint Report of the Aipea Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*, 43, No. 2, 255–256.

Gurmendi, U., Equiazabal, J.I., Nazabal, J. 2007. Structure and properties of nanocomposites with a poly(ethylene terephthalate) matrix, *Macromolecular Materials and Engineering*, 292: 169–175.

Gupta, V.B, Mondal, S.A., Nhuvanesh, Y.C. 1997. Spinning Speed-Throughput Rate Relationships for Polyester, Nylon, and Polypropylene Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 65: 1773-1788.

Ha, J.H. ve Xanthos, M. 2009. Functionalization of nanoclays with ionic liquids for polypropylene composites, *Polymer Composites*, 30(5): 534-542.

Habibi, S., Rashidi, A., Bazgir, S., Katbab, A.A., ve Montazer, M. 2009. Study on preparation and flame retardancy of poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, *Asian Journal of Chemistry*, 21(6): 4881-4888.

- Hackett, E., Manias, E. ve Giannelis, E.P. 1998.** Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates, *Journal of Chemical Physics*, 108(17): 7410-7415.
- Haji, A., Rahbar, R.S., Kalantari, B. 2012.** The effect of hot multistage drawing on molecular structure and optical properties of polyethylene terephthalate fibers, *Materials Research*, 15(4): 554-560.
- Hamzehlou, S. ve Katbab, A.A. 2007.** Bottle-to-bottle recycling of PET via nanostructure formation by melt intercalation in twin screw compounder: Improved thermal, barrier, and microbiological properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 106(2): 1375-1382.
- Hansen, C.M. 2000.** Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC Pres LLC.
- Hansen, C.M. 2007.** Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, pp. 341-342, 2nd Edidition, Taylor&Francis Group, LLC.
- Hao, J., Lu, X., Liu, S., Lau, S.K., Chua, Y.C. 2006.** Synthesis of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites using aminododecanoic acid-modified clay and a bifunctional compatibilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 101(2): 1057–1064.
- Hayati-Ashtiani, M. 2012.** Use of FTIR spectroscopy in the characterization of natural and treated nanostructured bentonites (montmorillonites), *Particulate Science and Technology*, 30: 553-564.
- He, A., Wang, L., Li, J., Dong, J., Han, C.C. 2006.** Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenilphosphonium-modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization, *Polymer*, 47: 1767–1771.
- He, H., Duchet, J., Galy, J., Gerar, J.-F. 2006.** Influence of Cationic Surfactant Removal on the Thermal Stability of Oganoclays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 295: 202-208.
- He, A., Wang, L., Yao, W., Huang, B., Wang, D., Han, C.C. 2010.** Structural design of imidazolium and its application in PP/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 95: 651–655.
- Hedley, C.B., Yuan, G. ve Theng, B.K.G. 2007.** Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Applied Clay Science*, 35: 180-188.
- Ho, D.L., Briber, R.M. ve Glinka, C.J. 2001.** Characterization of organically modified clays using scattering and microscopy techniques, *Chemistry of Materials*, 13: 1923–1931.

Ho, D.L. ve Glinka, C.J. 2003. Effect of Solvent Solubility Parameters on Organoclay Dispersions, *Chemistry of Materials*, 15: 1309-13012.

Hoidy, W.H., Ahmad, M.B., Mulla, E.A.J.A. ve Ibrahim, N.A.B. 2009. Synthesis and characterization of organoclay from sodium montmorillonite and fatty hydroxamic acids, *American Journal of Applied Science*, 6: 1567–1572.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B. 2007. Surfactants and polymers in aqueous solution, Second Edition (rusça), Binom Laboratoriya Znaniy.

Horsch, S., Serhatkulu, G., Gulari, E., Kannan, M. 2006. Supercritical CO₂ dispersion of nanocomposites of nano-clays and clay/polymer nanocomposites, *Polymer*, 47: 7485-7496.

Hu, X. ve Lesser, A.J. 2003. Effect of a silicate filler on the crystal morphology of poly(trimethylene terephthalate)/clay nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41: 2275–2289.

Huang, J.-C., Zhu, Z.-k., Yin, J., Qian, X.-f., Sun, Y.-Y. 2001. Poly(etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties, *Polymer*, 42: 873–877.

Huang, J.-W. 2008. Poly(buthylene terephthalate)/clay nanocomposite compatibilized with poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). I. Isotherma crystallization, *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 2195-2204.

Hwang, S.Y., Lee, W.D., Lim, J.S., Park, K.H., Im, S.S. 2008. Dispersibility of clay and crystallization kinetics for in situ polymerized PET/pristine and modified montmorillonite nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46: 1022–1035.

Hwang, S.Y., Khaydarov, A.A., Park, J.Y., Yoo, E.S., Im, S.S. 2011. Effects of clay modification on crystallization behavior, physical, and morphological properties of poly(buthylene terephthalate) nanocomposites, *Macromolecular Research*, 19: 699-710.

Hwang, G., Lee, C.-H., Ahn, I.-K., Mhin, B.J. 2011a. Determination of Reliable Lewis Acid-Base Surface Tension Components of a Solid in LW-AB approach, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17: 125-129.

Hwang, G., Yang, J., Lee, C.-H., Ahn, I.-S., ve Mhin, B.J. 2011b. New Selection Criterion for a Base Polar Liquid in the Lifshitz-van der Waals/Lewis Acid-Base Approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 12458-12463.

Hwu, J.M., Jiang, G.J., Gao, Z.M., Xie, W., Pan, W.P. 2002. The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1702–1710.

Jessen, F.W. ve Mungan, N. 1959. The effect of particle size distribution and exchange cation on gel properties of fractionated Bentonite Suspensions, *Petroleum Transactions, AIME*, 216: 455-459.

Jung, M.-H., Chang, J.-H. ve Kim, J.-C. 2007. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers with new organomica via in situ intercalation, *Polymer Engineering and Science*, 47: 1820–1826.

Kamal, M.R., Calderon, J.U. ve Lennox, R.B. 2009. Surface energy of modified nanoclays and its effect on polymer/clay nanocomposites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23: 663–688.

Kang, L., Gao, Y., ve Luo, H. 2011. VO₂ films by polymer-assisted deposition: investigation of thermal decomposition of precursor gel and control of phase transition Temperature, *Materials Science Forum*, 687: 791-797.

Karger-Kocsis, J., Shang, P.P., Mohd Ishak, Z.A., Rösch, M. 2007. Melting and crystallization of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalates with and without organoclay a modulated DSC study, *Express Polymer Letters*, 1(2): 60-68.

Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A. ve Okada, A. 1997. Perparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, *Macromolecules*, 30: 6333–6338.

Kawasumi, M. 2004. The discovery of polymer-clay hybrids, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42: 819–824.

Ke, Y., Long, C., Qi, Z. 1999. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 71: 1139-1146.

Ke, Y.-C., Yang, Z.-B., Zhu, C.-F. 2001. Investigation of properties, nanostructure, and distribution in controlled polyester polymerization with layered silicate, *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 2677-2691.

Ke, Z., Yongping, B. 2005. Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization, *Materials Letters*, 59: 3348–3351.

Ke, Y., C., ve Stroeve, P. 2005. Polymer-layered silicate and silica nanocomposites, 1-39, Elsevier Scientific Press.

Keum, J.K., Kim, J., Lee, S.M., Song, H.H., Son, Y.-K., Choi, J.-I., ve Im, S.S. 2003. Crystallization and transient mesophase structure in cold-drawn PET fibers, *Macromolecules*, 36: 9873-9878.

Khoeini, M., Bagzir, S., Tamizifar, M., Nemati, A., Arzani, K. 2009. Investigation of the modification process and morphology of organosilane modified nanoclay, *Ceramics-Silikaty*, 53: 254-259.

Kim, S. 2007. PET nanocomposites development with nanoscale materials, *PhD Thesisi*, Faculty of Chemical Engineering, The University of Toledo, USA.

Kim, S.H. ve Kim. S.C. 2007. Synthesis and properties of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by in situ polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 103: 1262-1271.

Kim, K.H., Kim, K.H., Huh, J., Jo, W.H. 2007. Synthesis of thermally stable organosilicate for exfoliated poly(ethylene terephthalate) nanocomposite with superior tensile properties, *Macromolecular Research*, 15(2): 178–184.

Koo, J.H. 2006. Characterization of polymer nanocomposites, “Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, Ed.: Ko, J.H., McGraw-Hill Companies, pp. 79–93.

Kracalik, M., Mikesova, Puffr, R., Baldrian, J., Thomann, R., Friedrich, C. 2007a. Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 58: 313–319.

Kracalik, M., Studenovsky, M., Mikesova, J., Sikora, A., Thomann, R., Friedrich, C., Fortelny, I., Simonik, J. 2007b. Recycled PET nanocomposites improved by silanization of organoclays, *Journal of Applied Polymers Science*, 106: 926–937.

Lagaly, G., Ogawa, M. ve Dekany, I. 2006. Clay mineral organic interactions: Handbook of Clay Science Developments in Clay Science Vol. 1., Ed.: Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., Elsevier Academic Press, pp. 309-377.

Lai, M. ve Kim, J.-K. 2005. Effect of epoxy treatment of organoclay on structure, thermo-mechanical and transport properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/organoclay nanocomposites, *Polymer*, 46: 4722-4734.

Lapides, I. ve Yariv, S. 2004. The effect of ultrasound treatment on the particle-size of Wyoming bentonite in aqueous suspensions, *Journal of Material Science*, Vol. 39, 5209-5212.

Lee, S.Y. ve Kim, S.J. 2002. Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248: 231–238.

Lee, Y.-C., Kuo, C.-L., Wen, S.-B., Lin, C.-P. 2007. Changes of organo-montmorillonite by ball-milling in water and kerosene, *Applied Clay Science*, 36: 265-270.

Lee, S.J., Hahm, W.G., Kikutani, T., Kim, B.C. 2009. Effects of clay and POSS nanoparticles on the quiescent and shear-induced crystallization behavior of high molecular weight poly(ethylene terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, 49: 317-323.

Leite, I.F., Soares, A.P.S., Carvalho, L.H., Raposo, C.M.O., Malta, O.M.L., Silva, S.M.L. 2010. Characterization of pristine and purified organobentonites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(2): 563–569.

Li, Y. ve Ishida, H. 2003. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries, *Langmuir*, 19: 2479–2484.

Li, X., Mishra, J.K., Seul, S.-D., Kim, I. ve Ha, C.-S. 2004. Microstructure and properties of poly(buthylene terephthalate) based nanocomposites, *Composite Interfaces*, 11(4): 335-346.

Likos, W.J., Bowders, J.J., and Gates, W.P. 2010. Mineralogy and engineering properties of Bentonite: Geosynthetic Clay Liners for Waste Containment Facilities, Ed.: Bowders, J.J., CRC Press, pp. 31-53.

Lim, J.Y. ve Kim, S.Y. 1999. Properties of High-Speed Spun High Molecular Weight Poly(ethylene terephthalate) Filaments, *Journal of Applied Polymer Science*, 71(8): 1283-1291.

Litchfield, D.W. 2008. The manufacture and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fibers filled with organoclay modified montmorillonite, *PhD Thesis*, Faculty of Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.

Litchfield, D.W., Baird, D.G., Rim, P.B., Chen, C. 2010. Improved mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers, *Polymer Engineering and Science*, 50: 2205–2215.

Litchfield, D.W., ve Baird, D.G. 2008. The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity, *Polymer*, 49: 5027–5036.

Liu, X. ve Wu, Q. 2002. Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287: 180–186.

Liu, X., Wu, Q., Berglund, L.A., Lindberg, H., Fan, J., Qi, Z. 2003. Polyamide 6/clay nanocomposites using a cointercalation organophilic clay via melt compounding, *Journal of Polymer Science*, 88: 953-958.

Liu, P. 2007. Polymer modified clay minerals: A review, *Applied Clay Science*, 38: 64–76.

Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Pham, T.-N., Gerard, J.-F. 2010. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349: 424–433.

Lombardi, B., Baschini, M., Torres Sanchez, R.M. 2002. Characterization of Montmorillonite Deposits of North Patagonia, Argentina: Physicochemical and Structural Parameter Correlation, *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 90(4/6): 87-99.

Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. ve Okamoto, K. 2002. New polylactide/layered silicate nanocomposites: Role of organoclays, *Chemistry of Materials*, Vol. 14, 4654–4661.

Manocha, S., Patel, N. ve Manocha, L.M. 2008. Development and characterization of nanoclays from Indian clays, *Defense Science Journal*, 58(4): 517-524.

Matthews, R.G, Ajji, A., Dumoulin, M.M., and Prudhomme, R.E. 1999. The Effects of Roll Drawing on the Structure and Properties of Oriented Poly(ethylene Terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, 39(12): 2377-2388.

Maziani, S., Aijji, A., Dubois, C. 2010. Structure and Properties of Melt-Spun PET/MWCNT Nanocomposite Fibers, *Polymer Engineering and Science*, 50: 1956-1968.

McAtee, J.L., 1958. Heterogeneity in montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 5: 279-288.

McAtee, J.L., Concilio, C.B. 1959. Effect of heat on an organo-montmorillonite complex, *The American Mineralogist*, 44: 1219-1229.

McConnell, D.C, Hornsby, P.R., Lew, C.Y. ve Qua, E.H., 2007. Enhancing the Performance of Textile Fibers with Nano-Fillers, in High Performance Fillers, The Third International Conference, 14-14 March Hamburg, Germany.

McLauchlin, A., Bao, X., Zhao, F. 2011. Organoclay polybutylene terephthalate nanocomposites using dual surfactant modified montmorillonite prepared by the masterbatch method, *Applied Clay Science*, 53(4): 749–753.

Mittal, V. 2007. Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay, *European Polymer Journal*, 43: 3727–3736.

Morgan, A.B. Chu, L.L. ve Haris, J.D. 2005. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites, *Fire and Materials*, 29: 213-229.

Mu, B., Wang, W., Wang, T., Wang, H., Jian, L., Pei, X. 2009. Preparation and friction properties of PBT/MMT composites, *Polymer Composites*, 30: 619–628.

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

Mungan, N. ve Jessen, F.W. 1962. Studies in fractionated montmorillonite suspensions, *Clays and Clay Minerals*, 11: 282-294.

Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science*, 17: 207–221.

Murray, H.H. 2007. Applied Clay Mineralogy, Developments in Clay Science, Vol. 2, Elsevier.

Naveau, E., Caldberg, C., Detrembleur, C., Bourbigot, S., Jerome, C., Alexandre, M. 2009. Supercritical CO₂ as an efficient medium for layered silicate organomodification: Preparation of thermally stable organoclays and dispersion in polyamide 6, *Polymer*, 50: 1438-1446.

Norris, J. Giesse, R.F. van Oss, C.J. ve Costanzo, P.M. 1992. Hydrophobic Nature of Organo-clays as a Lewis Acid/Base Phenomenon, *Clays and Clay Minerals*, 40(3): 327–334.

Ni, R., Huang, Y., Yao, C. 2009. Thermogravimetric analysis of organoclay intercalated with the gemini surfactants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96: 943–947.

Nirukhe, A.B. ve Shertukde, V.V. 2009. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites with various organoclays, *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 585–592.

Nuntinya, A., Sompech, S., Aukkaravittayapun, S. ve Pumchusak, J. 2008. The effect of surfactant concentration on the interlayer structure of organoclay, *Chiang Mai J. Sci.*, 35(1): 199–205.

Obut, A. ve Girgin, İ. 2002. The improvement of gelling property of bentonites using their physico-chemical and mineralogical characteristics, *Yerbilimleri*, 25: 1-10.

Olsson, S. ve Karnland, O. 2009. Characterisation of bentonites from Kutch, India and Milos, Greece-some candidate tunnel back-fill materials?, SKB Report.

Osipov, V.İ., Sokolov, V.N., ve Romyantseva, N.A. 1989. Kil minerallerin mikroyapısı (Rusça), Moskova.

Osman, M.A., Ploetze, M. ve Suter, U.W. 2003. Surface treatment of clay minerals – thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage, *Journal of Materials Chemistry*, 13: 2359–2366.

Oswald, A.A. 1977. Layered tetraalkyl phosphonium clays, US 4053493.

Oswald, A.A. 1979. Substituted tetraalkyl phosphonium aluminosilicates, US Patent 4136103.

Ou, C.F., Ho, M.T., Lin, J.R. 2003. The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of PET/montmorillonite nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 10: 127-132.

Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu T. ve Ada, K. 2000. The Thermal Decomposition Kinetics of the Reşadiye (Tokat/Turkey) Bentonite and Its Fractions, *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B*, 46: 11-23.

Önal, M., Sarıkaya, Y. ve Alemdaroğlu, T. 2001. Investigation of the microporous and mesoporous structures of the Reşadiye (Tokat/Turkey) bentonite and its fractions, *Turkish Journal of Chemistry*, 25: 241-249.

Önal, M., Sarıkaya, Y. ve Alemdaroğlu, T. 2002. The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 26: 409-416.

Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ. 2003. Isolation and characterization of a smectite as a micro-mesoporous material from a bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 27: 683-693.

Önal, M. 2007. Examination of some commercial sorptive organobentonites, *Turkish Journal of Chemistry*, 31: 579–588.

Önal, M ve Sarıkaya, Y. 2008. Thermal analysis of some organoclays, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91: 261–265.

Palomino, A., M. 2003. Fabric formation and control in fine-grained materials, *PhD Thesis*, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology.

Patel, H., Somani, R.S., Bajaj, H.C., ve Jasra, R.V. 2006. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment, *Bull. Mater. Sci.*, 29(2): 133–145.

Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C. ve Jasra, R.V. 2007a. Synthesis and characterization of organic bentonite using Gujarat and Rajasthan clays, *Current Science*, 92(7): 1004–1009.

Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C. 2007b. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, *Applied Clay Science*, 35: 194-200.

Patro, T.U., Khakhar, D.V., Misra, A. 2009. Phosphonium-based layered silicate-poly(ethylene terephthalate) nanocomposites: Stability, thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 1720–1732.

Pegoretti, A., Kolarik, J., Peroni, C. Migliaresi, C. 2004. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, *Polymer*, 45: 2751-2759.

Pendse, S. 2005. Effect of nanoclay on the morphological properties of poly(ethylene terephthalate) in relation to fracture toughness, *Yüksek Lisans Tezi*, University of North Texas, USA.

Petuhov, B.V. 1976. Polifirniye Volokna (rusça), (Poliester Lifleri), Himiya Yayın Evi, Moskova.

Phang, I.Y., Pramoda, KP, Liu, T., v e He, C. 2004. Crystallization and Melting behavior of polyester/clay nanocomposites, *Polymer International*, 53: 1282-1289.

Podsiadlo, P., Kaushik, A.K., Arruda, E.M., Waas, A.M., Shim, B.S., Xu, J., Nandivada, H., Pumpllin, G., Lahan, J., Ramamoorthy, A., Kotov, N.A. 2007. Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites, *Science*, 318(5843): 80-83.

Pospiech, D., Korwitz, A., Komber, H., Voigt, D., Jehnichen, D., Müller, J., Janke, A., Hoffman, T., Kretzschmar, B. 2007. In situ synthesis of poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites by polycondensation, *High Performance Polymers*, 19: 565-580.

Qian, X., Liao, M., Zhang, W. 2007. Surface modification of montmorillonite and application to the preparation of polybutadiene/montmorillonite nanocomposites, *Polymer International*, 56: 399-408.

Qin, H., Zhang, S., Liu, H., Xie, S., Yang, M., Shen, D. 2005. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmoeillonite nanocomposites, *Polymer*, 46: 3149-3156.

Ramadan, A.R., Esawi, A.M.K., Gawad, A.A. 2010. Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B), *Applied Clay Science*, 47: 196-202.

Ray, S.S. ve Okamoto, M. 2003. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Progress in Polymer Science*, 28: 1539-1641.

Robenson, H.E., Weir, A.H, ve Woods, R.D. 1968. Morphology og particles in size fractionated Na-montmorillonites, *Clay and Clay Minerals*, 16: 239-247.

Reinholdt, M.X., Kirkpatrick, R.J. ve Pinnavaia, T.J. 2005. Montmorillonite-poly(ethylene oxide) nanocomposites: Interlayer alkali metal behavior, *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 16296-16303.

Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E. ve Lagaron, J.M. 2007. Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier

performance with biopolymer nanocomposites, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 23: 133-148.

Sanchez-Solis, A., Garcia-Rejon, A., Manero, O. 2003. Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process, *Macromol. Symp.*, 192: 281–292.

Sanchez-Solis, A., Romero-Ibarra, I., Estrada, M.R., Calderas, F., Manero, O. 2004. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44, No. 6, pp. 1094-1102.

Sarier, N. ve Onder, E. 2010. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposites foams, *Thermochimica Acta*, 510(1–2), 113–121.

Scaffaro, R., Mistretta, M.C., La Manita, F.P., Frache, A. 2009. Effect of heating of organo-montmorillonites under different atmospheres, *Applied Clay Science*, 45: 185–193.

Sevenich, G.J. ve Williamson, D.T. 2007. Polyester nanocomposites filaments and fiber, US Patent, US 2007/0173585 A1.

Shah, R.K. ve Paul, D.R. 2006. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Polymer*, 47: 4075–4084.

Shartel, B., Knoll, U., Hartwig, A., Pütz, D. 2006. Phosphonium–modified layered silicate epoxy resins nanocomposites and their combinations with ATH and organo–phosphorus fire retardants, *Polymer For Advanced Technologies*, 17: 281–293.

Shao, D., Xu, D., Fang, Q., Wu, W., Dong, Y. ve Wang, X. 2009. Modeling of radionickel sorption on MX-80 bentonite as a function of pH and ionic strength, *Science in China Series B: Chemistry*, 52: 362-371.

Slabaugh, W.H. 1971. Surface chemistry of thermally decomposed organo-montmorillonite complexes, *Clays and Clay Minerals*, 19: 201–204.

Solarski, S., Ferreira, M., Devaux, E., Fontaine, G., Bachelet, P., Bourbigot, S., Delobel, R., Coszach, P., Murariu, M., Fereriea, A.D.S., Alexandre, M., Degee, Dubbois, M. 2008. Designing Polylactide/Clay Nanocomposites for Textile Applications: Effect of Processing Conditions, Spinning, and Characterization, *Journal of Applied Science*, 109: 841-851.

Sondi, I., Tomsic, V. ve Filipovic-Vincekovic, N. 2008. Release of silicon and aluminium from montmorillonite surfaces in aqueous systems, *Croatica Chemica Acta*, 81: 623-629.

Stuedel, A. 2008. Selection strategy and modification of layer silicates for technical application, *PhD Thesis*, Karlsruher Mineralogische und Geochemische HefteSchriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe, Germany.

Stoeffler, K., Lafleur, P.G., Denault, J. 2008a. Effect of intercalating agents on clay dispersion and thermal properties in polyethylene/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 48: 1449–1466.

Stoeffler, K., Lafleur, P.G., Denault, J. 2008b. Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites properties, *Polymer Degradation and Stability*, 93: 1332–1350.

Sun, G. ve Li, H. 2006. Influence of intercalated montmorillonite/polyethylene glycol binary processing aids on the rheological and mechanical properties of metallocene linear low-density polyethylene, *Polymer Bulletin*, 57: 963-973.

Tarameshlou, M., Jafari, S.-H., Khonakdar, H.A., Fakravar, A., ve Farmahini-Farahani, M. 2010. PET-based nanocomposites made by reactive and remodified clays, *Iranian Polymer Journal*, 19(7): 521–529.

Teli, M.D ve Kale, R.D. 2012. Polyester Nanocomposite Fibers with Improved Flame Retardancy and Thermal Stability, *Polimer Engineering and Science*, 52: 1148–1154.

Tran, N.H., Dennis, G.R., Milev, A.S., Kannangara, G.S., Williams, P., Wilson, M.A., Lamb, R.N. 2006. Dispersion of organically modified clays within n-alcohols, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297: 541-545.

Trexler, J.W., Piner, R.L., Turner, S.R., Barbee, R.B. 2002. Polyester/platelet particle compositions displaying improved dispersion, US 6,359,052 B1.

Udinn, F. 2008. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 39: 2804–2814.

Utracki, L.A. 2004. Intercalation of Clays, Chapter 2.3, p. 97-206, in *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Vol. 1, Rapra Technology Ltd.

Utracki, L.A., Sepehr, M. ve Boccaleri, E. 2007. Review: Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs), *Polymers For Advanced Technologies*, 18: 1–37.

van Krevelen, D.W. and te Nijenhuis, K. 2009. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th Edition, pp. 192-198, Elsevier Pub..

van Oss, C.J., Good, R.J., Chaudhury, M.K. 1986. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *Journal of Colloid Interface Science*, 111: 378–390.

Van Oss, C.J. ve Giese, R.F. 1995. The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals, 43(4), 474-477.

van Oss, C.J. 2006. Interfacial Forces in Aqueous Media, 2nd Edition, Taylor & Francis Group, LLC.

Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., Hu, G.-H., Pessan, L.A. 2007. Preparation of poly(ethylene terephthalate)/organoclay nanocomposites using a polyester ionomer as a compatibilizer, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45: 3084–3091.

Wan, T., Chen, L., Chua, Y.C., Lu, X. 2004. Crystalline morphology and isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Science*, 94: 1381-1388.

Wang, D. ve Wilkie, C.A. 2003. A stiboinum-modified clay and its polystyrene nanocomposite, *Polymer Degradation and Stability*, 82: 309–315.

Wang, G., Chen, Y., Wang, Q. 2008. Structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites prepared by solid state shear milling (S³M) method, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46: 807–817.

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

Wen, B., Xu, X., Gao, X., Ding, Y., Wang, F., Zhang, S. ve Yang, M. 2011. Highly exfoliated poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites via melt compounding: Effects of silane grafting, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, 50: 362-371.

Whalley, W.R. ve Mullins, C.E. 1991. Effect of saturating cation on tactoid size distribution in bentonite suspensions, *Clays Minerals*, 26: 11-17.

Williamson, D.T., Schleinitz, H.M., Hayes, R.A. 2006. Polyester clay nanocomposites for barrier applications, WO2006069131-A1.

Wu, J. ve Lerner, M.M. 1993. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers, *Chemistry of Materials*, 5: 835–838.

Wu, G., Li, Q., Cuculo, J.A. 2000. Fiber Structure and Properties of Poly(ethylene-2,6-naphthalate) Obtained by High-Speed Melt Spinning, *Polymer*, 41: 8139-8150.

Wu, G., Jiang, J.-D., Tucker, P.A. ve Cuculo, J.A. 1996. Oriented Noncrystalline Structure in PET Fibers Prepared with Threadline Modification Process, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34: 2035-2047.

Wu, W., Giese, R. F. and van Oss, C. J. 1995. Evaluation of the Lifshitz–van der Waals/acid–base approach to determine surface tension components, *Langmuir*, 11: 379–82.

Wu, D., Zhou, C., Yu, W., Xie, F. 2006. Effect of blending sequence on the morphologies of poly(buthylene terephthalate)/epoxy/clay nanocomposites by a rheological approach, *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 340-346.

Xi, Y., Frost, R., He, H., Kloprogge, T. ve Bostrom, T. 2005a. Modification of Wyoming montmorillonite surface using a cationic surfactant, *Langmuir*, 21: 8675–8680.

Xi, Y., Martens, W:N., He, H. ve Frost, R.L. 2005b. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81: 91–97.

Xiao, J., Hu, Y., Wang, Z., Tang, Y., Chen, Z., Fan, W. 2005a. Preparation and characterization of poly(buthylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, *European Polymer Journal*, 41: 1030–1035.

Xiao, J., Hu, Y., Kong, Q., Song, L., Wang, Z., Chen, Z., Fan, W. 2005b. Poly(buthylene terephthalate)/clay nanocomposites directly prepared from pristine montmorillonite (MMT), *Polymer Bulletin*, 54: 271-278.

Xiao, W., Yu, H., Han, K., Yu, M. 2005c. Study on PET Fiber Modified by Nanomaterials of dimensional thermal stability of PET fiber by forming PET/MMT nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 96(6): 2247-2252.

Xi, Y., Ding, Z., Frost, R.L. 2004. Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 116–120.

Xie, W., Gao, Z., Pan, W.-P., Hunter, D., Singh, A. ve Vaia, R. 2001a. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chemistry of Materials*, 13: 2979–2990.

Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W.-P., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. 2001b. Thermal characterization of modified montmorillonite, *Thermochimica Acta*, 367–368: 339–350.

Xie, W., Xie, R., Pan, W.-P., Hunter, D., Koene, B., Tan, L.-S. ve Vaia, R. 2002. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, *Chemistry of Materials*, 14(11): 4837–4845.

Xu, Y., Ren, X., ve Hann, M.A. 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4): 1684–1691.

Xu, X., Ding, Y., Qian, Z., Wang, F., Wen, B., Zhou, H., Zhang, S., Yang, M. 2009. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, *Polymer Degradation and Stability*, 94: 113–123.

Yariv, S. 2004. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview, *Applied Clay Science*, 24: 225–236.

Yang, W.-T., Ko, T.-H., Wang, S.-C., Shih, P., Chang, M.-J., Jiang, G.J. 2008. Preparation of polystyrene/clay nanocomposite by suspension and emulsion polymerization, *Polymer Composites*, 29(4): 409–414.

Yano, K., Usuki, A., Okada, A. 1997. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 35: 2289-2294.

Yao, X., Tian, X., Zhang, X., Zheng, K., Zheng, J., Zhang, H., Chen, L., Li, Y., Cui, P. 2008. Poly(ethylene terephthalate)/atapulgitic nanocomposites: preparation, structure, and properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 140-146.

Yin, M., Li, C., Guan, G., Yuan, X., Zhang, D., Xiao, Y. 2009. In-situ synthesis of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites using TiO₂/SiO₂ sol-intercalated montmorillonite as polycondensation catalyst, *Polymer Engineering and Science*, 49: 1562–1572.

Yoon, P.J., Hunter, D.L., Paul, D.R. 2003. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation, *Polymer*, 44(18): 5341-5354.

Yuan, M.Q., Pan, X.J. ve Wan, C.Y. 2004. Investigation of melt-intercalated PET-clay nanocomposites, *Polymers & Polymer Composites*, 12(7): 619–625.

Yuan, X., Li, C., Guan, G., Xiao, Y., Zhang, D. 2008a. Thermal stability of surfactants with amino and imid groups in poly(ethylene terephthalate)/clay composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 4112-4120.

Yuan, X., Li, C., Guan, G., Xiao, Y., Zhang, D. 2008b. Thermal degradation investigation of poly(ethylene terephthalate)fibrous silicate nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 93: 446-475.

Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Paul, D.R. 2009. Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5: 1574–1592.

Zhang, G., Shichi, T., Takagi, K. 2003. PET-clay hybrids with improved tensile strength, *Materials Letters*, 57: 1858–1862.

Zhang, J., Manias, E. ve Wilkie, C.A. 2008. Polymerically modified layered silicates: An effective route to nanocomposites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8: 1597–1615.

Zhao, T., Sun, R., Yu, S., Zhang, Z., Zhou, L., Huang, H., Du, R. 2010. Size-Controlled Preparation of Silver Nanoparticles by a Modified Polyol Method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366: 197-202.

Zhu, J., Morgan, A.B., Lamelas, F.J. ve Wilkie, C.A. 2001. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 13: 3774–3780.

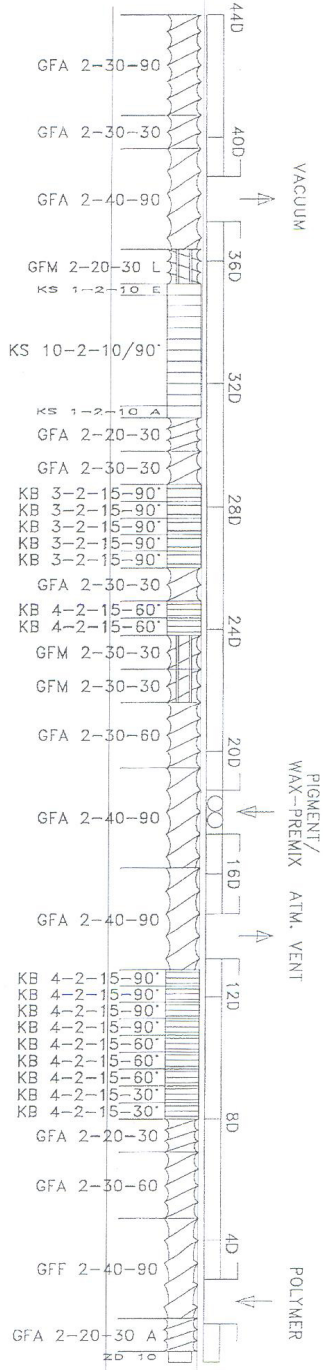
Zidelkheir, B. ve Abdelgoad, M. 2008. Effect of surfactant agent upon structure of montmorillonite: X-ray diffraction and thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(1): 181–187.

Zilg, C., Dietsche, F., Hoffman, B., Dietrich, C., Mühlaupt, R. 2001. Nanofillers based upon organophilic layered silicates, *Macromol. Symp.*, 169: 65-77.

EK-I
Çift Burgulu Ekstruder Vida Geometrisi Detayları

LEISTRITZ EXTRUSIONSTECHNIK GMBH
ZSE 27 MAXX 44 D

SCREWPROFILE FOR MONO MASTERBATCH APPLICATION



EK-I

Çift Burgulu Ekstruder Vida Geometrisi Detayları

Description of screws

GFA_2_15_30	
GFA_2_15_60	
GFA_2_15_90	
GFA_2_20_30	
GFA_2_20_60	
GFA_2_20_90	
GFA_2_30_30	
GFA_2_30_60	
GFA_2_30_90	
GFA_2_40_30	
GFA_2_40_60	
GFA_2_40_90	
GFF_2_40_90	

KS1_2_10_A	
KS1_2_10_M	
KS1_2_10_E	

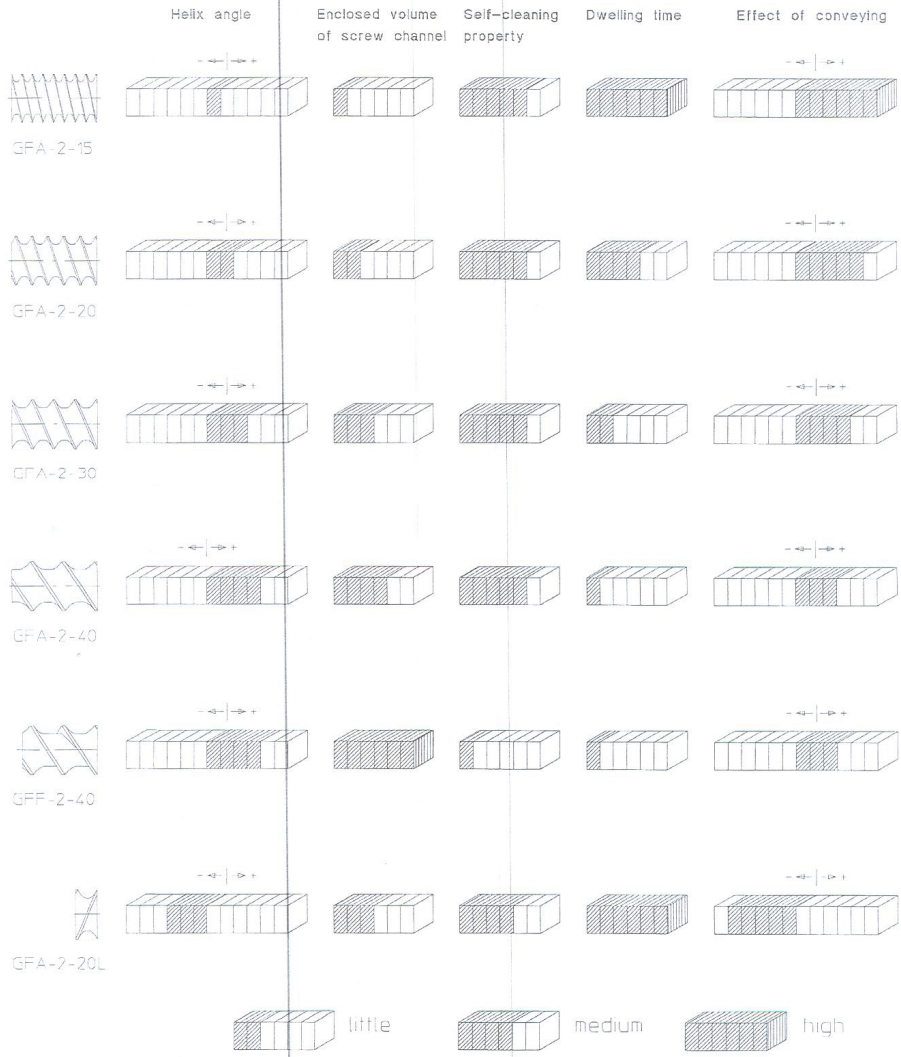
KBS_2_30_30°_RE	
KBS_2_30_60°_RE	
KBS_2_30_90°	
KBS_2_30_30°_LI	
KBS_2_30_60°_LI	
KBS_2_30_90°_LI	

FD_1_20_90	
FD_1_20_30	
FD_1_30_90	
FD_1_30_30	
FD_2_30_90	
FD_2_30_30	
FD_3_45_90	
FD_3_45_30	
FF_1_30_30	
KFD_1_30/20_90	
KDD_1_30/20_90	

EK-I

Çift Burgulu Ekstruder Vida Geometrisi Detayları

Function of screw elements with different helix angles



Function of screw elements and combinations of kneading disks with different twisting angles

Kombination of kneading discs 30° conveying



KB5-2-30-30°RE

Kombination of kneading discs 60° conveying



KB5-2-30-60°RE

Kombination of kneading discs 90°



KB5-2-30-90°

Kombination of kneading discs 60° back-conveying

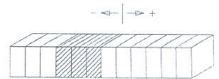
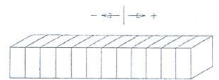
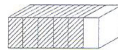
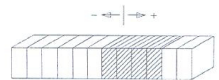
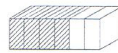
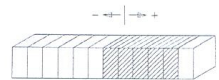
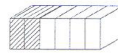


KB5-2-30-30°LI

Mixing

Shearing

Effect of conveying



little

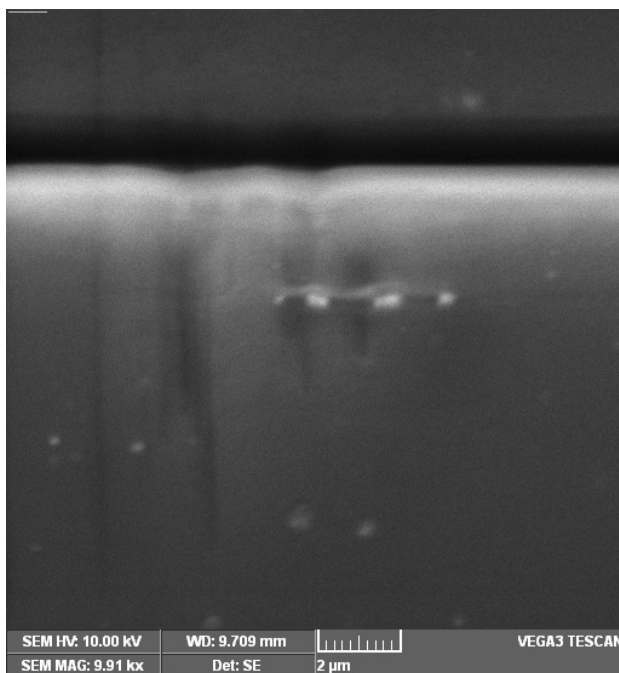
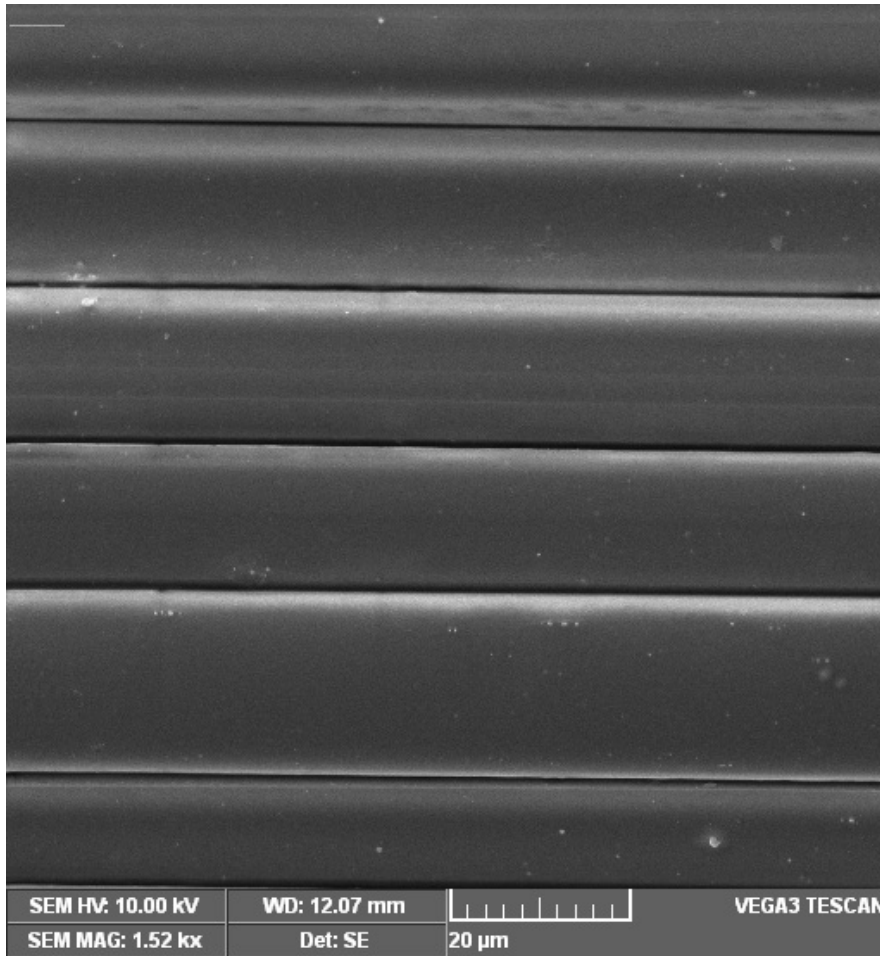


medium

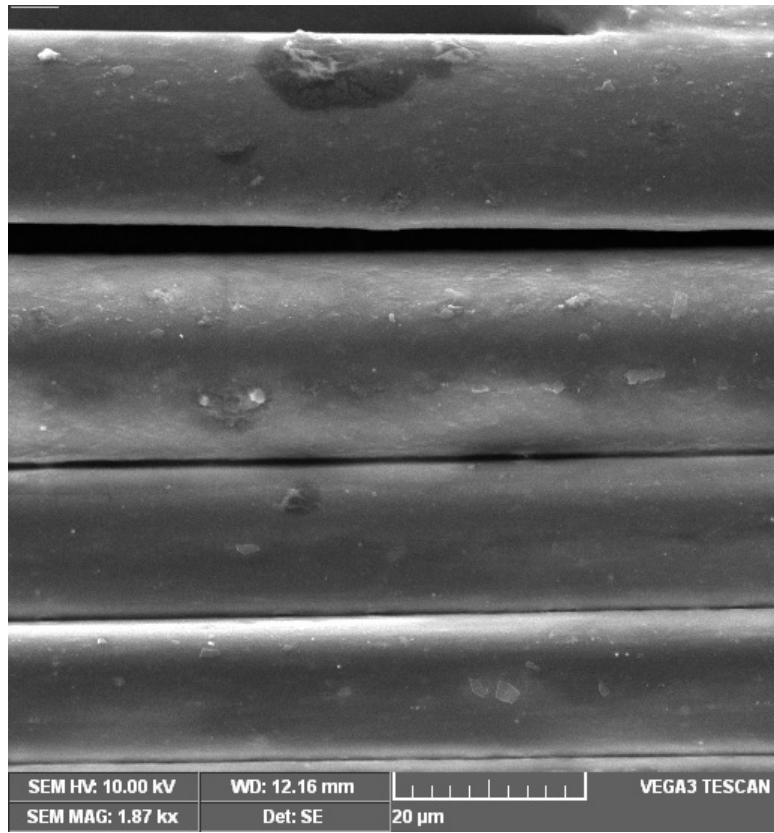


high

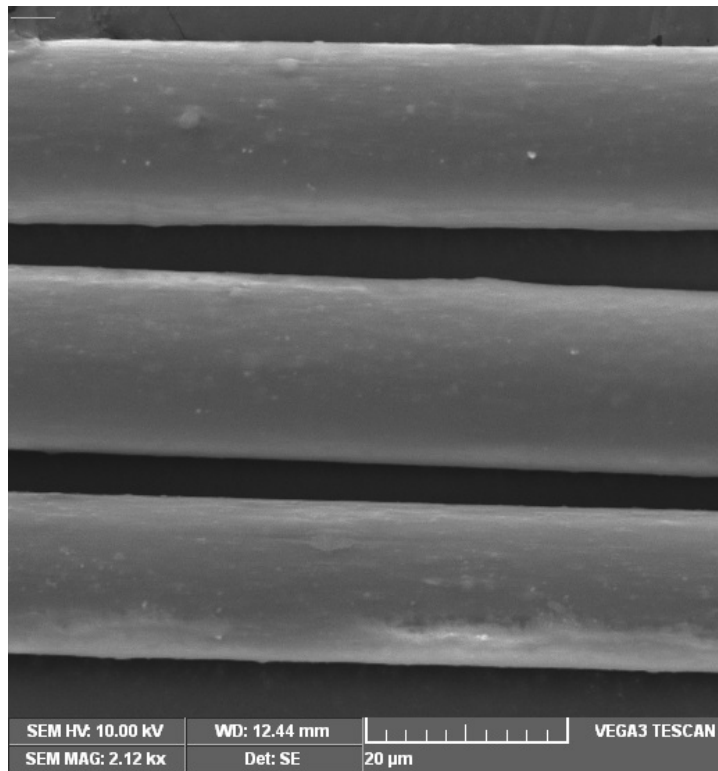
EK-II
PET-FDY



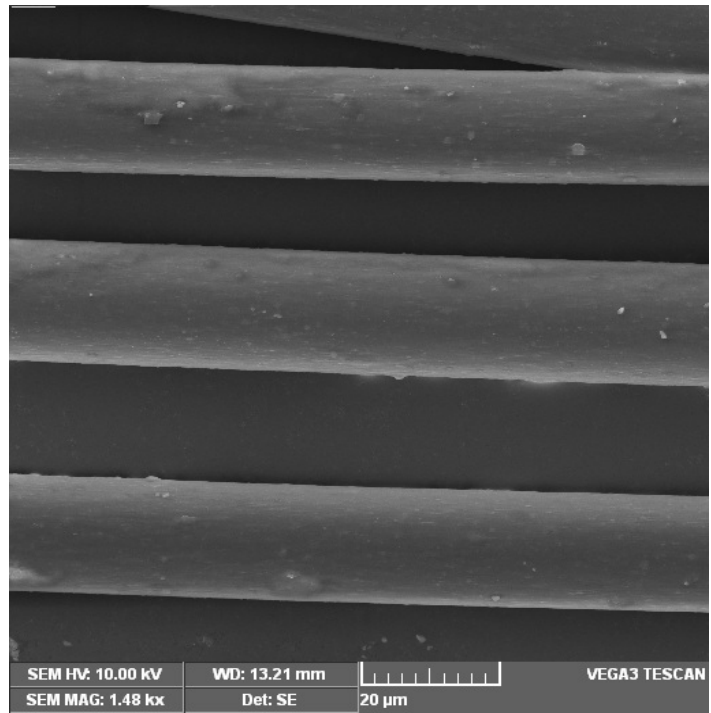
EK-II
%0.50 I30P/FDY



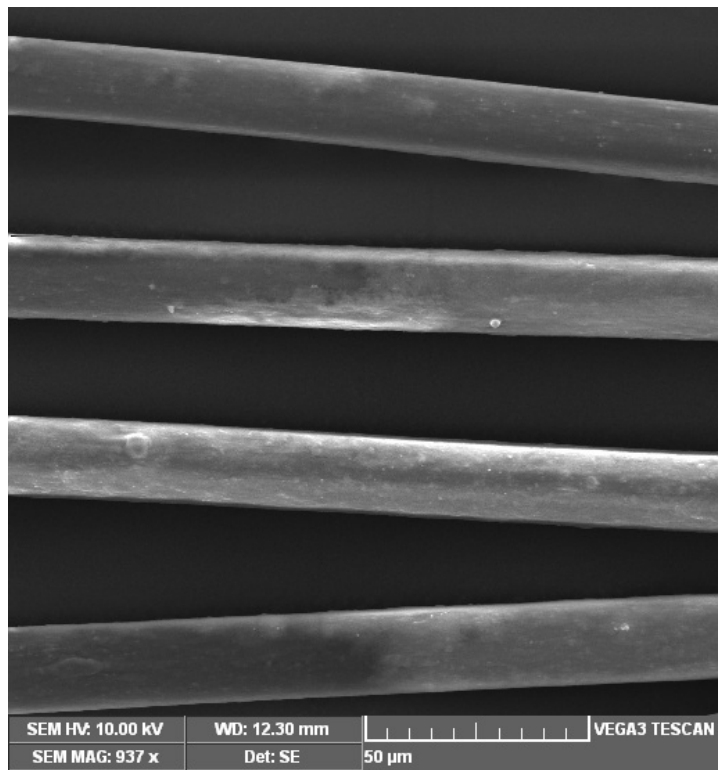
%1.0 I30P/PET-FDY



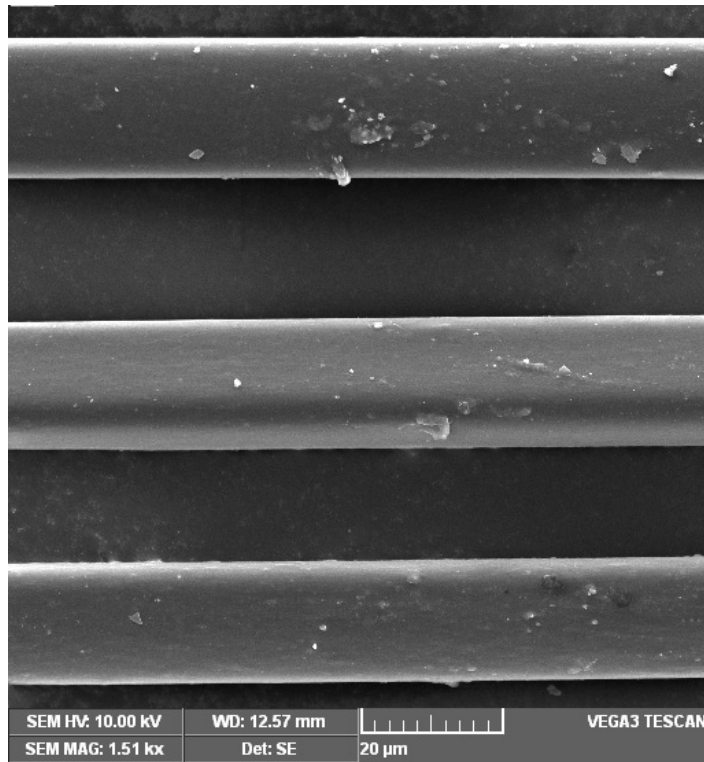
EK-II
%1.50 I30P/PET-FDY



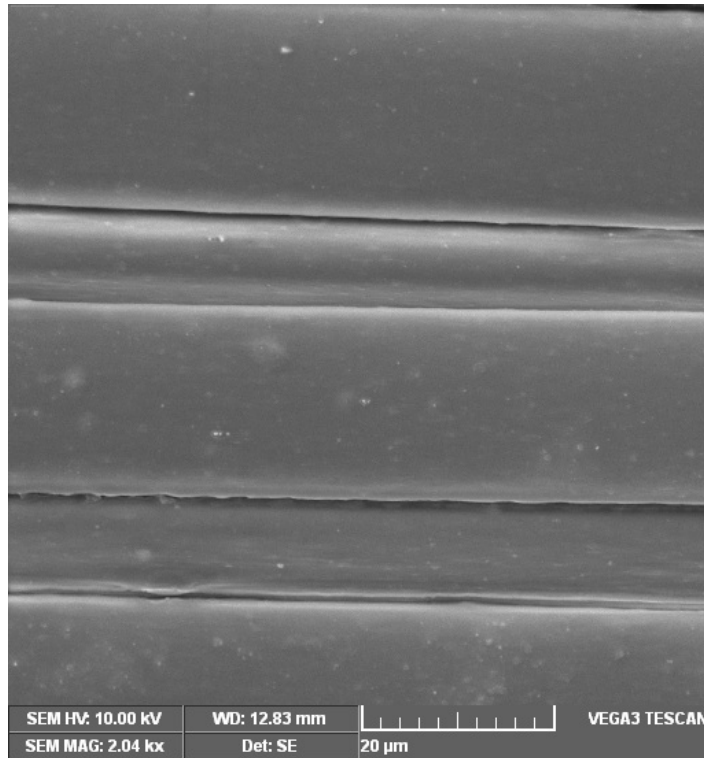
%2.0 I30P/PET-FDY



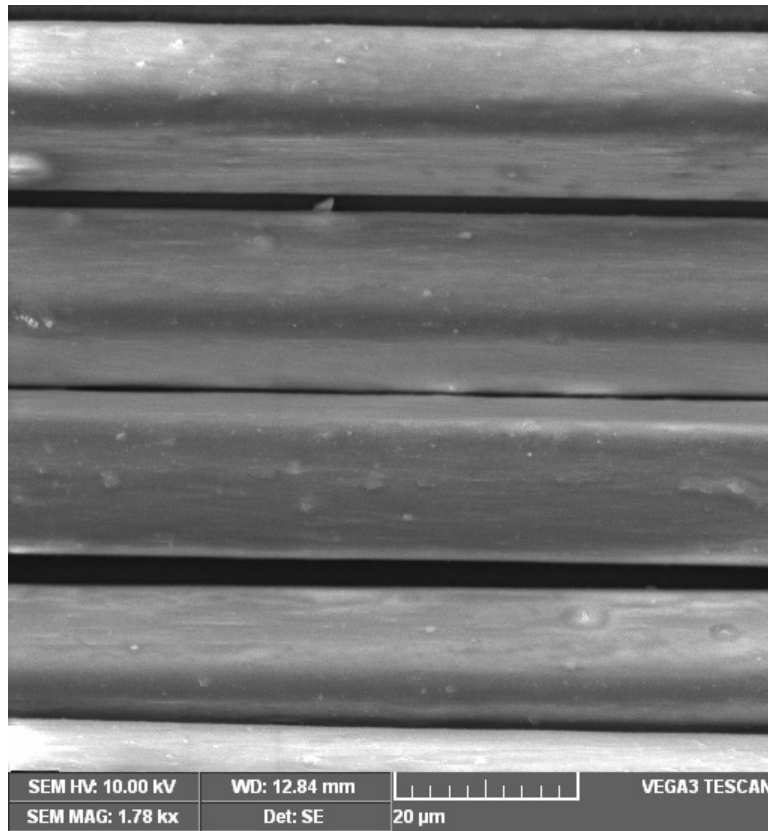
EK-II
%0.50 I44P/PET-FDY



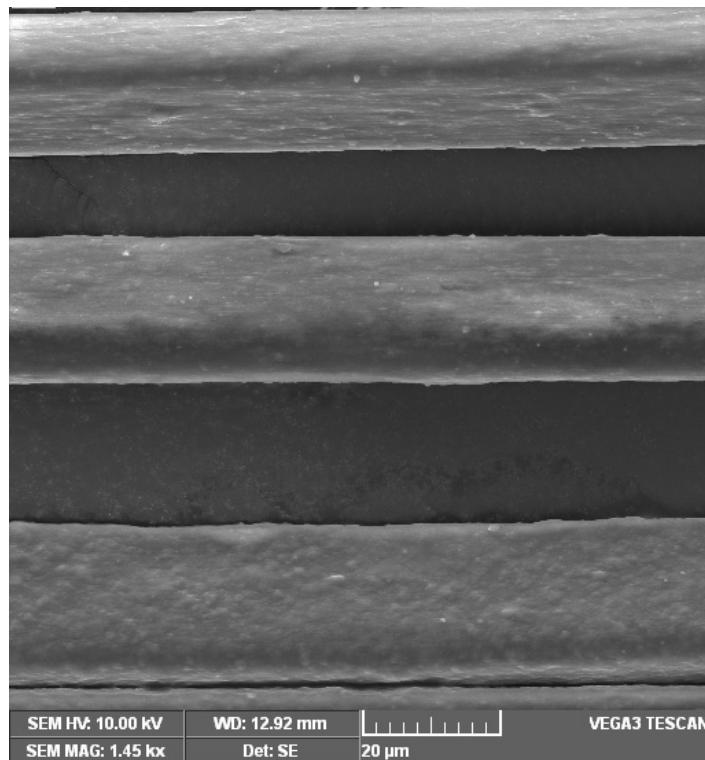
%1.0 I44P/PET-FDY



EK-II
%1.50 I44P/PET-FDY



%2.0 I44P/PET-FDY



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Rustam Hojiyev
Doğum Yeri ve Tarihi : Büzmeyin (Abadan) Şehri Türkmenistan/ 09.06.1980
Yabancı Dili : Türkmençe, Rusça, İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Turkmenbaşy Lisesi 1993-1997/ Aşkabat-Türkmenistan
Lisans : Çukurova Üniversitesi, Tekstil Mühendiliği Bölümü, 1998-2002
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, 2002-2005

Çalıştığı Kurum/

Kurumları ve Yıl :

İletişim (e-posta) : rustamhodjiyev@gmail.com

Doktora Tezinden Yayınlar:Boylu, F., **Hojiyev, R.**, Ersever, G., Ulçay, Y. ve Çelik, M.S., 2012, Production of Ultrapure Clays Through Centrifugation Techniques, *Separation Science and Technologies*, 47(6): 842-849.

Diğer Yayınlar : Sevim, A.M., **Hojiyev, R.**, Gül, A., Çelik, M.S., 2011, An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of cationic cobalt porphyrine onto sepiolite, *Dyes and Pigments*, 88(1): 25-38.

Sevim, A.M., **Hojiyev, R.**, Gül, A., Çelik, M.S., 2012, Preparation of novel heterogeneous catalysts by adsorption of a cationic tetrapyrrole on to bentonite: equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Monatshefte für Chemie*, 143(3): 385-400.