



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**TERMOPLASTİK POLİMERLER İÇİN ANTİSTATİK KATKILAR
GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI**

Hüsnü Kemal GÜRAKIN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, 14.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Işıl ACAR
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi


Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Atıf KOCA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Işıl ACAR ve Prof. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan ve fikirleri ile çalışmalarına ışık tutan değerli yöneticim Dr. Ahmet C. TURAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her konuda yardımcı olan Setaş Kimya San. A.Ş. Masterbatch bölümüne ve Ar-Ge merkezine teşekkür ederim.

Hayatımın her anında en büyük destekçim olan sevgili aileme teşekkür ederim. Özellikle onlarla geçirmem gereken vakitte beni anlayışla karşılayıp çalışma yapmama izin veren eşim Emine GÜRAKIN ve ilk kurduğu cümlelerden biri “baba ders çalışıyor” olan 2 yaşındaki oğlum Alihan GÜRAKIN'a sabırlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Ocak 2020

Hüsnü Kemal GÜRAKIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1 ELEKTRİKSEL İLETİM	3
2.1.1. İletimde Band Teorisi	3
2.1.2. Polimerlerde İletim ve Yalıtım	5
2.2. STATİK ELEKTRİKLENME	7
2.2.1. Statik Elektriklenmenin Tarihsel Seyri	7
2.2.2. Statik Yüklenme ve Triboelektrik Seriler	9
2.2.3. Akım ve Direnç	11
2.2.4. Polimerlerde Direnç ve Dielektrik Özellikler	14
2.2.5. Statik Yükün Boşalma Süresi (<i>Decay Time</i>)	16
2.2.6. Statik Elektriklenmenin Oluşturduğu Tehlikeler	16
2.3. ANTİSTATİK KATKILAR	17
2.3.1. Yüzeye Migrasyon Yapan Antistatik Katkılar	18
2.3.2. Karbon Siyahı, Grafit ve Grafen	19
2.3.3. Karbon Nanotüpler	21
2.3.4. Metal Tozları	23
2.3.5. İletken Polimerler	24
2.3.6. İyonik Sıvılar	26
2.3.7. Blok Kopolimerler	28
2.4. TERMOPLASTİK POLİMERLER	28
2.4.1. Polietilen Tereftalat (PET)	30
2.4.1.1. Tarihçe ve Kullanım Alanları	30

2.4.1.2. PET Üretim Metotları.....	32
2.4.1.3. Molekül Büyüklüğü ve Limit (İntrinsik) Viskozite (IV)	35
2.4.2. PET Komonomerleri ve Bunlardan Elde Edilen Kopolimerler.....	37
2.4.2.1. İzofthalik Asit	37
2.4.2.2. Naftalen Dikarboksilik Asit.....	38
2.4.2.3. Sikloheksan Dimetanol (CHDM)	38
2.4.2.4. Dietilen Glikol (DEG).....	40
2.4.2.5. Alifatik Dikarboksilik Asitler	40
2.4.2.6. Sülfözofthalik Asit (SIPA)	41
2.4.3. Polyester Eter Blok Kopolimerler (PEBE).....	41
2.4.3.1. Polietilen Glikoller (PEG)	42
2.4.3.2. Poli(tetrametilen eter glikol) (PTMEG)	43
2.4.4. Poliamid Eter Blok Kopolimerler (PEBA).....	44
2.5 TERMOPLASTİK POLİMER İŞLEME VE ŞEKİLLENDİRME TEKNİKLERİ	45
2.5.1. Ekstrüzyon.....	45
2.5.1.1. Masterbatch Üretimi.....	48
2.5.2. Üfleli (blown) Film.....	49
2.5.3. Dökme (cast) Film Üretimi	49
2.5.4. Yönlendirilmiş Film	50
2.6. LİTERATÜR TARAMASI VE ÇALIŞMANIN ÖZGÜNLÜĞÜ	52
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	55
3.1. KİMYASAL MADDELER	55
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ	56
3.2.1. Pilot Reaktör.....	56
3.2.2. Limit Viskozite Ölçümü	56
3.2.3. Karboksil ve Hidroksil Uç Grup Analizleri.....	57
3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	59
3.2.5. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	60
3.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı.....	61
3.2.7. X-Işınları Floresan Spektrometresi (XRF)	61
3.2.8. X-Işını Kırınım Ölçümü (XRD).....	62
3.2.9. Çift Vidalı Ekstrüder	62
3.2.10. Eriyik Akış İndeksi Ölçümü.....	63
3.2.11. Filtre Basıncı Ölçümü.....	63

3.2.12. Tek Vidalı Film ve Levha Ekstrüderi	64
3.2.13. İklimlendirme Kabini	65
3.2.14. Yüzey Direnci Ölçümü	65
3.2.15. Temas Açısı Ölçümü	66
3.2.16. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	67
3.2.17. Pusluluk (Haze) ve Toplam Işık Geçirgenliği Ölçümü	67
3.2.18. Kopma Uzaması ve Kopma Mukavemeti Ölçümü	68
3.2.19. Nem Tutma Kapasitesi	69
3.3. SENTEZLENEN KOPOLİMERLER VE SENTEZ KOŞULLARI	69
3.3.1. Polieter blok Ester (PEBE) Kopolimerlerinin Sentezi	70
3.3.1.1. Reaktör Denemesi 1 (BK1):	70
3.3.1.2. Reaktör Denemesi 2 (BK2):	71
3.3.1.3. Reaktör Denemesi 3 (BK3):	71
3.3.1.4. Reaktör Denemesi 4 (BK4):	71
3.3.1.5. Reaktör Denemesi 5 (BK5):	72
3.3.1.6. Reaktör Denemesi 6 (BK6):	72
3.3.1.7. Reaktör Denemesi 7 (BK7):	73
3.3.1.8. Reaktör Denemesi 8 (BK8):	73
3.3.1.9. Reaktör Denemesi 9 (BK9):	73
3.3.1.10. Reaktör Denemesi 10 (BK10):	74
3.3.1.11. Reaktör Denemesi 11 (BK11):	74
3.3.2. BK7-Q Antistatik Kopolimerinin Hazırlanması	77
3.3.3. BK7-IL Antistatik Kopolimerinin Hazırlanması	78
3.4. MASTERBATCH ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİ	79
3.4.1. BK7 Katkılı Masterbatch Üretimi	79
3.4.2. BK7-Q Katkılı Masterbatch Üretimi	79
3.4.3. BK7-IL Katkılı Masterbatch Üretimi	80
3.4.4. İyonik Sıvı Katkılı Masterbatch Üretimi	80
3.5. ANTİSTATİK FİLM ÜRETİM KOŞULLARI	80
4. BULGULAR	82
4.1. KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU	82
4.1.1. Blok Kopolimerlerde İntrinsik Viskozite (IV) Ölçümü	83
4.1.2. Yüzey Direnci	85
4.1.3. Karboksil ve Hidroksil Uç Grup Tayini	89

4.1.4. Blok Kopolimerlerden Kuaternize Ürün Eldesi	91
4.2. BK7, BK7-IL, BK7-Q VE İYONİK SIVI KOMPOZİSYONLARININ KARAKTERİZASYONU	93
4.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizlerine Ait Bulgular	93
4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizlerine Ait Bulgular	97
4.2.3. Numunelerin Termogravimetrik Analizlerine (TGA) Ait Bulgular	102
4.2.4. X-Işınları Floresan Spektrometresi (XRF) Analizlerine Ait Bulgular	104
4.2.5. X-Işını Kırınım Yöntemine (XRD) Ait Bulgular	106
4.2.6. Hazırlanan Masterbatchlere Ait Eriyik Akış Hızı ve Filtre Basıncı Ölçümleri	107
4.3. ANTİSTATİK KATKILI FİMLERİN KARAKTERİZASYONU	112
4.3.1 Antistatik Kompozit Filmlerin Yapısal ve Isıl Karakterizasyonu	112
4.3.1.1. <i>Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) İncelemesi</i>	113
4.3.1.2. <i>Filmlerin Termogravimetrik Analizi (TGA)</i>	114
4.3.1.3. <i>Filmlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi</i>	115
4.3.2. Antistatik Kompozit Filmlerin Yüzey Direnci	119
4.3.2.1. <i>Yüzey Direncine Antistatik Katkı Konsantrasyonunun Etkisi</i>	119
4.3.2.2. <i>Yüzey Direncine Bağlı Nem Etkisi</i>	121
4.3.2.3. <i>Yüzey Direncine Sıcaklık Etkisi</i>	124
4.3.2.4. <i>Yüzey Direncine Zaman Etkisi</i>	127
4.3.3. Filmlerin Yüzey Özellikleri.....	128
4.3.3.1. <i>Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemesi</i>	128
4.3.3.2. <i>Temas Açısı Ölçümleri</i>	131
4.3.3.3. <i>Nem Alma Oranı</i>	133
4.3.4. Filmlerin Optik Özellikleri	135
4.3.5. Filmlerin Mekanik Özellikleri	138
4.3.6. Alternatif Antistatik Katkılarının Denenmesi.....	141
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	143
KAYNAKLAR.....	150
ÖZGEÇMİŞ	160

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: İletkenlikte band teorisinin şematik modeli.....	4
Şekil 2.2: İletkenlik değerine göre maddelerin sınıflandırması.....	4
Şekil 2.3: Perkolasyon teorisinin görsel modellemesi.....	5
Şekil 2.4: İletkenliği arttırmak (direnci azaltmak) amacıyla yapılan katkılamada perkolasyon eğrisi.....	6
Şekil 2.5: Leyden Kavanozu.....	8
Şekil 2.6: Bir triboelektrik seri örneği.....	11
Şekil 2.7: Elektrik akımının iletildiği iki örnek cisim.....	13
Şekil 2.8: Bazı polimerlerin hacimsel direnç ve dielektrik sabiti değerleri; 1. Poli (tetrafloro Etilen), 2. Polietilen, 3. Poli(klorotrifloro etilen), 4. Poli(fenilen oksit), 5. Polisülfon, 6. Polikarbonat, 7. Poliimid, 8. PVC, 9. PA 66, 10. PA6, 11. Epoksi reçine, 12. Polyester reçine, 13. PET.....	15
Şekil 2.9: Yüzeye çıkan antistatik katkıların çalışma mekanizması.....	19
Şekil 2.10: Grafiti oluşturan karbon atomlarının bağ yapıları. a) sp^2 hibritleşmesi b) katmanlar arası delokalize pi orbitalleri.....	21
Şekil 2.11: Çeşitli karbon allotropları.....	22
Şekil 2.12: Aynı ağırlıktaki farklı iletken katkıların birim alanda dağılımları. a) mikro parçacık, b) karbon fiber c) karbon nanotüp.....	23
Şekil 2.13: Bazı iletken polimerler ve kimyasal yapıları.....	24
Şekil 2.14: PEDOT:PSS'in yapısı.....	25
Şekil 2.15: İyonik sıvılarda kullanılan anyon ve katyonlardan bazıları.....	27
Şekil 2.16: Bazı kondenzasyon polimerleri ve bunları oluşturan monomerler.....	29
Şekil 2.17: Monomerlerin dizilimine göre isimlendirilmiş bazı kopolimer yapıları.....	29

Şekil 2.18: PET polimerinde tekrar eden polyester birimi.....	33
Şekil 2.19: (a) PTA ve (b) DMT proseslerinde esterleşme ve transesterleşme reaksiyonları....	34
Şekil 2.20: PET sentezinde polikondenzasyon adımı.....	34
Şekil 2.21: İzofthalik asit ile PET kopolimeri eldesi (a) Ester değişim adımı (b) Polikondenzasyon adımı.....	37
Şekil 2.22: Polietilen Naftalat.....	38
Şekil 2.23: Polietilen tereftalat-ko-sikloheksan tereftalat (PET-ko-PCT) ve Polisikloheksan tereftalat (PCT) yapıları.....	39
Şekil 2.24: Polimer zincirindeki CHDM miktarına göre elde edilen ürünün erime noktası değişimi.....	40
Şekil 2.25: Polietilen tereftalat-ko-sülfoizofthalat kopolimeri.....	41
Şekil 2.26: Polyester-blok-PEG kopolimerinin yapısı.....	42
Şekil 2.27: Termoplastik blok kopolimerlerin yapısı.....	43
Şekil 2.28: Polieter blok amid yapısı.....	44
Şekil 2.29: Tek vidalı ekstrüder yapısı.....	46
Şekil 2.30: Zıt dönüşlü ve elemanları birbirinden ayrı (counter rotating non intermeshing) bir çift vidalı ekstrüder.....	47
Şekil 2.31: Çift vidalı ekstrüder tiplerine örnekler.....	48
Şekil 2.32: Masterbatch üretiminde kullanılan çiftli vida örneği.....	49
Şekil 2.33: Dört katmanlı dökme film üretim hattı.....	50
Şekil 2.34: Yönlendirme öncesi ve sonrası polimer yapısındaki kristal ve amorf bölgeler.....	51
Şekil 3.1: Polimerizasyon reaktörü ve vakum pompası.....	56
Şekil 3.2: Mettler Toledo DSC cihazı.....	60
Şekil 3.3: Shimadzu FTIR cihazı.....	60
Şekil 3.4: Shimadzu DTG-60 Model TGA Cihazı.....	61
Şekil 3.5: Shimadzu XRF cihazı.....	62
Şekil 3.6: Filtre basıncı ölçüm sistemi.....	63
Şekil 3.7: Dr. Collin marka tek vidalı dökme (cast) film makinası.....	65

Şekil 3.8: Yüzey direnci ölçüm cihazı.....	66
Şekil 3.9: Temas açısı ölçüm cihazı.....	66
Şekil 3.10: FEI Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	67
Şekil 3.11: Hunterlab Ultrascan Pro model spektrofotometre.....	68
Şekil 3.12: Zwick Roell Z2.5 model çekme kopma cihazı.....	69
Şekil 3.13: BK6 kopolimerinde kullanılan polieter diol segmenti.....	72
Şekil 3.14: 2,3-Epoksipropil trimetil amonyum klorürün yapısı.....	77
Şekil 4.1: PTA ve MEG'den çıkarak PET sentezinde esterleşme adımı.....	83
Şekil 4.2: İzofthalik asit ve tereftalik asit monomerleri.....	86
Şekil 4.3: GTMAC ile hidroksil ve karboksil uç gruplarının reaksiyonları.....	92
Şekil 4.4: 2,3-Epoksipropil trimetil amonyum klorürün FTIR grafiği.....	94
Şekil 4.5: İyonik sıvıya ait FTIR grafiği.....	95
Şekil 4.6: İyonik sıvıya ait yakınlaştırılmış FTIR grafiği.....	95
Şekil 4.7: Homopolimer PET, BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılarına ait FTIR grafiği.....	97
Şekil 4.8: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerine ait -70 °C ile 300 °C arasındaki ilk ısıtma eğrileri.....	98
Şekil 4.9: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerine ait 300 °C ile -70 °C arasındaki soğutma eğrileri.....	98
Şekil 4.10: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerine ait -70 °C ile 300 °C arasındaki ikinci ısıtma eğrileri.....	100
Şekil 4.11: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerinin -70 °C'de 15 dk bekletildikten sonraki ikinci ısıtma eğrileri.....	100
Şekil 4.12: BK7, BK7-IL, BK7-Q ve PET'in TGA eğrileri.....	102
Şekil 4.13: PET'in ısıl bozunma mekanizması.....	103
Şekil 4.14: İyonik sıvıya ait XRF grafiği.....	104
Şekil 4.15: BK7 kopolimerine ait XRF grafiği.....	105
Şekil 4.16: BK7-IL kopolimerine ait XRF grafiği.....	105
Şekil 4.17: BK7-Q kopolimerine ait XRF grafiği.....	106

Şekil 4.18: BK7, BK7-Q ve BK7-IL kopolimerine ait XRD eğrileri.....	107
Şekil 4.19: İyonik sıvılı masterbatche ait filtre basıncı grafiği.....	109
Şekil 4.20: BK7-IL katkısı içeren masterbatche ait filtre basıncı grafiği.....	109
Şekil 4.21: BK7-Q katkısı içeren masterbatche ait filtre basıncı grafiği.....	110
Şekil 4.22: BK7 kopolimeri içeren masterbatche ait filtre basıncı grafiği.....	110
Şekil 4.23: Katkısız PET, %5 IL ve %10 oranında BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılarını içeren PET kompozit filmlere ait FTIR grafikleri.....	113
Şekil 4.24: %5 IL ve %10 oranında BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılarını içeren PET kompozit filmlere ait TGA eğrileri.....	114
Şekil 4.25: %BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlerin DSC eğrileri (1. Isıtma adımı: -70 °C ile 300 °C arası).....	116
Şekil 4.26: BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlere ait DSC eğrileri (Soğuma adımı: 300 °C ile -70 °C arası).....	116
Şekil 4.27: BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlere ait DSC eğrileri (2. Isıtma adımı: -70 °C ile 300 °C arası).....	117
Şekil 4.28: Antistatik katkılı filmlerin yüzey direnci değerlerinin logaritmik gösterimi.....	120
Şekil 4.29: Seçili antistatik filmlerin 20 °C sabit sıcaklık ortamında farklı bağıl nem koşullarında ölçülen yüzey direnci değerleri.....	124
Şekil 4.30: Seçili antistatik filmlerin %65 bağıl nem ortamında farklı sıcaklık koşullarında ölçülen yüzey direnci değerleri.....	126
Şekil 4.31: Seçili antistatik filmlerin %65 bağıl nem ve 20 °C sıcaklıkta zamanla yüzey dirençlerinde meydana gelen değişim.....	127
Şekil 4.32: Katkısız PET filme ait SEM görüntüsü.....	129
Şekil 4.33: %10 BK7 kopolimeri içeren PET filme (%10 BK7) ait SEM görüntüsü.....	129
Şekil 4.34: %10 BK7-Q kopolimeri içeren PET filme (%10 BK7-Q) ait SEM görüntüsü.....	130
Şekil 4.35: %10 BK7-IL kopolimeri içeren PET filme (%10 BK7-IL) ait SEM görüntüsü.....	130
Şekil 4.36: %5 İyonik sıvı içeren PET filme (%5 IL) ait SEM görüntüsü.....	131
Şekil 4.37: Antistatik PET filmlere ait katkı miktarı ile temas açısının değişimi.....	132
Şekil 4.38: Damlanın şekli ile yüzey ıslanabilirliğinin şematik gösterimi.....	133

Şekil 4.39: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile % nem alma oranları.....	134
Şekil 4.40: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen pusluluk (%) oranları.....	136
Şekil 4.41: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen toplam ışık geçirgenliği (%) oranları.....	137
Şekil 4.42: Siyah arka plan (bilgisayar klavyesi) üzerinde çekilmiş 100 mikron kalınlığındaki antistatik filmler. (a) Film yok, (b) PET referans film, (c) %5 IL, (d) %10 BK7, (e) %10 BK7-Q, (f) %10 BK7-IL.....	138
Şekil 4.43: Değişen miktarlarında antistatik katkı içeren filmlere ait kopma kuvveti değerleri.....	139
Şekil 4.44: Antistatik PET filmlere ait kopma uzaması değerleri.....	139
Şekil 4.45: Çok duvarlı karbon nanotüp miktarı ile değişen yüzey direnci değerleri.....	141
Şekil 4.46: %2,25 oranında çok duvarlı karbon nanotüp içeren PET filmlere ait SEM fotoğrafları. a) 5000 kat büyütme, b)40 000 kat büyütme.....	142

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Farklı polimer matrisleri içerisinde iletken karbon siyahının (Printex XE 2) perkolasyon eşiği değerleri.....	20
Tablo 2.2: Kullanım alanına göre PET'in IV değerleri.....	36
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	55
Tablo 3.2: Polieter blok ester kopolimer kompozisyonları ve hesaplamalar.....	75
Tablo 3.2: (devam) Polieter blok ester kopolimer kompozisyonları ve hesaplamalar.....	76
Tablo 3.3: Kullanılan iyonik sıvıya ait bazı özellikler.....	78
Tablo 3.4: FTIR, DSC, TGA ve SEM ölçümleri gerçekleştirilen filmlerin içerikleri.....	81
Tablo 4.1: Sentezlenen kopolimerlere ait limit viskozite değerleri.....	84
Tablo 4.2: Sentezlenen blok kopolimere ait yüzey direnci değerleri.....	85
Tablo 4.3: Kopolimerlere ait karboksil uç grup konsantrasyonu.....	89
Tablo 4.4: Kopolimerlere ait hidroksil uç grup konsantrasyonu.....	90
Tablo 4.5: Kopolimerlerin DSC eğrilerinden ölçülen değerler.....	101
Tablo 4.6: Antistatik katkılı masterbatchlerin eriyik akış endeksi değerleri.....	111
Tablo 4.7: PET kompozit filmlere ait DSC verileri.....	118
Tablo 4.8: Farklı oranlarda antistatik katkı içeren PET filmlerin yüzey direnci değerleri.....	119
Tablo 4.9: 20 °C ve % 30 bağıl nem ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.....	121
Tablo 4.10: 20 °C ve % 65 bağıl nem ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.....	122
Tablo 4.11: 20 °C ve % 90 bağıl nem ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.....	123

Tablo 4.12: %65 Bağıl nem ve 30 °C sıcaklık ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.....	125
Tablo 4.13: %65 Bağıl nem ve 40 °C sıcaklık ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.....	125
Tablo 4.14: Antistatik PET filmlere ait temas açısı ölçümleri.....	132
Tablo 4.15: İklimlendirilmiş filmlere ait nem alma oranları.....	134
Tablo 4.16: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen pusluluk (%) oranları.....	135
Tablo 4.17: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen toplam ışık geçirgenliği (%) oranları.....	136
Tablo 4.18: PET antistatik filmlere ait kopma uzaması ve kopma kuvveti değerleri.....	140
Tablo 5.1: Hazırlanan antistatik ürünlerin yüzey direnci değerlerinin literatürdeki veriler ile karşılaştırılması.....	149

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Ω	: Direnç (ohm)
S	: Siemens
V	: Volt
F	: Elektriksel çekim kuvveti
q	: Elektriksel yük
I	: Akım
R	: Direnç
R _v	: Hacimsel direnç
R _s	: Yüzey direnci
ρ_v	: Hacimsel özdirenç
ρ_s	: Yüzeysel özdirenç
ϵ_r	: Bağıl dielektriksel geçirgenlik
η_r	: Relatif viskozite
T _c	: Kristalizasyon sıcaklığı
ΔH_m	: Erime entalpisi
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
sq	: Square

Kısaltmalar	Açıklama
TFSI	: Triflorometan sülfonil imid
IR	: Kızılötesi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
XRF	: X-Işınları Floresan Spektrometresi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
BOPET	: Çift eksene yönlendirilmiş PET
PA 6,6	: Poliamid 66

DC	: Doğrusal akım
AC	: Alternatif akım
ESD	: Electrostatic discharge
EVA	: Etilen vinil asetat
ITO	: İndiyum kalay oksit
PAni	: Polianilin
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli (stirensülfonik asit)
PBT	: Polibutilen tereftalat
PETG	: Polietilen tereftalat glikol
PTA	: Tereftalik asit
DMT	: Dimetil tereftalat
IV	: Limit viskozite
PEN	: Polietilen naftalat
CHDM	: Sikloheksan dimetanol
PTMEG	: Poli(tetrametilen eter glikol)
PEBE	: Polieter blok ester
IPA	: İzofthalik asit
GTMAC	: Glisidil trimetil amonyum klorür
BK7-Q	: Kuaternize BK7 kopolimeri
BK7-IL	: İyonik sıvı katkılı BK7 kopolimeri
PEI	: Polietilen izofthalat
DEG	: Dietilen glikol
KHP	: Potasyum hidrojen ftalat
CEG	: Karboksil ekivalent grup sayısı
TBAOH	: Tetrabutil amonyum hidroksit
THF	: Tetrahidro furan
MFI	: Eriyik akış endeksi
RH	: Bağlı nem
BK	: Blok kopolimer

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TERMOPLASTİK POLİMERLER İÇİN ANTİSTATİK KATKILAR GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Hüsnü Kemal GÜRAKIN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Sabit diskler ve anakartlar gibi elektronik cihazların ambalajları üzerinde biriken statik yükler kısa devre oluşumu gibi ciddi problemlere neden olabilmektedirler. Ambalaj endüstrisinde kullanılan polimerlerin büyük çoğunluğu elektriksel olarak yalıtkandır. Pek çok uygulama alanına sahip olan polietilen tereftalatın (PET) nispeten daha az polar moleküler yapısı, hidrofobikliğe neden olmasının yanı sıra PET esaslı ürün ve ambalaj malzemelerinin üzerinde statik yüklerin birikmesine de sebep olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, PET film uygulamalarında kullanılmak üzere düşük bağıl nem ortamında da antistatik etki gösterebilen kopolimerler sentezlenmiştir. Polieter blok ester esaslı olan bu kopolimerlerin yapısında polar ve hidrofilik segmentler bulunmaktadır. Tez çalışmasında, hazırlanan kopolimerler içerisinden yüzey direnci ve işlenebilirliği açısından en uygun olanı seçilmiş olup (BK7), bu kopolimer kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama yöntemleri ile modifiye edilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu FTIR, DSC, XRF, XRD ve TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler neticesinde kopolimer sentezinin başarı ile gerçekleştiği ve sentezlenen kopolimerlerin PET ekstüzyon uygulamasında kullanılabilmek için yeterli ısı özelliklerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Daha sonra bu

kopolimerler (BK7, BK7-IL ve BK7-Q) ile çift vidalı ekstrüder kullanılarak PET matrisli masterbatchler üretilmiştir. Bu masterbatchlerin karakterizasyonları ise filtre basıncı ve eriyik akış endeksi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Masterbatchlerin hazırlanmasının ardından tek vidalı dökme film ekstrüderi ile farklı konsantrasyonlarda kopolimerler içeren PET filmler üretilmiştir. Blok kopolimer esaslı antistatik katkı içeren bu filmlerin yüzey direnci ölçülerek antistatik özellikleri incelenmiştir. Bu filmler daha sonra iklimlendirme kabininde belirli koşullarda bekletilerek nem ve sıcaklığa bağlı yüzey dirençlerindeki değişimler takip edilmiştir. Hazırlanan antistatik filmlerin yüzey karakterizasyonu SEM ve temas açısı ölçümüyle gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre yardımıyla pusluluk ve ışık geçirgenliği ölçümleri yapılarak filmlerin optik özellikleri incelenmiş ve mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla da hazırlanan bu filmlerin kopma uzaması ve kopma kuvveti analizleri gerçekleştirilmiştir. Tezde hazırlanan blok kopolimer esaslı antistatik filmlere alternatif olarak karbon esaslı katkılar da denenmiştir. Bu kapsamda, ticari çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak PET filmler üretilmiş ve bu filmler yüzey direnci ve morfolojisi açısından antistatik kopolimer esaslı filmler ile karşılaştırılmıştır.

Hazırlanan antistatik filmlerden gerçekleştirilen ölçümler sonucunda kopolimer katkılı filmlerin yüzey direnci değerlerinin 10^9 – 10^{10} Ω /sq arasında olduğu belirlenmiş ve katkılama sayesinde, PET filmin yüzey direnci değerinin yaklaşık 10^6 kat iyileştiği gözlemlenmiştir. Hazırlanan filmler içerisinde BK7-IL ve iyonik sıvı katkılı filmlerin diğer filmlere göre yüzey direnci, kristalinite, temas açısı ve kopma kuvveti değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Örneğin, ağırlıkça yüzde 15 oranında BK7-IL kopolimeri katkılı PET filmin yüzey direnci $6,9 \times 10^9$ ohm/sq ve temas açısı değeri ise $62,1^\circ$ olarak ölçülmüştür. Buna ilave olarak, ağırlıkça %5 oranında iyonik sıvı ile üretilen filmlerin yüksek ışık geçirgenliği ve şeffaflığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan %5 iyonik sıvı katkılı PET filmin (PET/IL) yüzey direnci değeri $9,6 \times 10^9$ ohm/sq olarak ölçülürken pusluluk değeri ise sadece %2,2 olarak belirlenmiştir. Isıl analizlerden elde edilen verilere göre tüm antistatik filmlerin $\sim 350^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısı olarak stabil olduğu sonucuna ulaşılmıştır. %10 oranında BK7-IL katkılı antistatik film ile katkısız PET filmin ısı bozunma sıcaklıkları sırasıyla 396°C ve 415°C olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında, son üründe ağırlıkça %2,25 oranında çok duvarlı karbon nanotüp içeren PET filmin yüzey direnci değeri 7×10^6 ohm/sq olarak ölçülmüştür. Çok duvarlı karbon nanotüp içeren antistatik filmler kopolimer içeren PET filmlere göre daha yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen görünümünün siyah ve mat olması, nanotüplerin PET matris içerisinde dispersiyonunun zor ve filmin yüzeyinin pürüzlü olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır.

Sonuç olarak, tez çalışmasında sentezlenen katkılar ile üretilen PET matrisli kompozit filmlerin ısı, antistatik, optik ve mekanik özellikler bakımından antistatik ambalaj filmi olarak kullanılabilir potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Ocak 2020, 181. sayfa.

Anahtar kelimeler: Antistatik, Polieter blok ester, Kopolimer, İyonik Sıvı

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT OF ANTISTATIC ADDITIVES FOR THERMOPLASTIC POLYMERS AND ITS APPLICATIONS

Hüsnü Kemal GÜRAKIN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Static charges accumulated on the packaging of electronic devices such as hard disks and motherboards can cause short circuits. Most of the polymers used in the packaging industry are electrically insulating. Relatively less polar molecular structure of polyethylene terephthalate (PET) which has many applications leads hydrophobicity as well as the accumulation of static charges on PET-based products and packaging materials.

Within the scope of the thesis, low relative humidity dependent antistatic copolymers were synthesized specifically for PET film applications. These polyether block ester-based copolymers contain hydrophilic and polar segments. Among these copolymers, the most suitable one was chosen (BK7) considering the surface resistance and processability and then this copolymer was modified by quaternization and ionic liquid doping. Characterization of synthesized copolymers was carried out by FTIR, DSC, XRD, XRF and TGA methods. As a result of these analyses, it was concluded that the synthesis of copolymers was carried out successfully and that the synthesized copolymers had sufficient thermal properties to be used in the PET extrusion application. PET-based masterbatches were then produced with these copolymers (BK7, BK7-IL, and BK7-Q) by using a twin-screw extruder. The characterizations of these masterbatches were performed by the filter pressure and melt flow index methods.

PET films with different concentrations of copolymers were produced by using a single screw cast film extruder after the preparation of masterbatches. The antistatic effect of the films containing block copolymer-based antistatic additives was investigated by measuring the surface resistivity. These films were then kept under certain conditions in the air conditioning cabinet and the changes in surface resistance were monitored depending on humidity and temperature. The surface characterization of the antistatic packaging films was performed by SEM and contact angle measurements, and the optical properties of the films were examined with a spectrophotometer by measuring the haziness and light transmission. Breaking force and elongation at break measurements of the films were also conducted to determine the mechanical properties. Also, carbon-based additives were investigated as an alternative to the block copolymer-based antistatic films prepared in the thesis. In this respect, PET films were produced using commercial multi-walled carbon nanotubes and compared with antistatic copolymer-based films in terms of surface resistivity and morphology.

It was determined that the surface resistivity of the antistatic PET films was around 10^9 – 10^{10} Ω/sq and the addition of the antistatic masterbatches into neat PET matrix resulted in almost 10^6 times enhancement in surface resistivity. Among all PET antistatic films, it was found that PEBE-IL and ionic liquid addition to neat PET led to a lower crystallization degree, surface resistivity, contact angle, and breaking force. For example, PET composite films with 15 wt% BK7-IL had a surface resistivity of 6.9×10^9 ohm/sq and a contact angle value of 62.1° . In addition, it was pointed out that antistatic PET composites films with high optical transparency were prepared with the addition of 5 wt% ionic liquid. This transparent antistatic film (PET/IL) showed a surface resistivity value of 9.6×10^9 ohm/sq with a haziness value of only 2.2%. According to the data obtained from the thermal analyses, it was concluded that all antistatic films were thermally stable up to $\sim 350^\circ\text{C}$. Thermal decomposition temperatures of 10 wt% BK7-IL doped antistatic film and neat PET film were calculated as 396°C and 415°C , respectively. Besides, the surface resistivity value of the PET film containing 2.25 wt% multi-walled carbon nanotube in the final product was measured as 7×10^6 ohm/sq. Although carbon nanotube-based antistatic films had higher conductivity compared to copolymer-based PET films, they have some disadvantages such as black and matt appearance, difficult dispersion of the nanotubes in the PET matrix and surface roughness.

As a result, it has been determined that antistatic additives prepared in this thesis have the potential to be used as antistatic packaging materials in terms of thermal, antistatic, optical and mechanical properties.

January 2020, 181. pages.

Keywords: Antistatic, Polyether block ester, Copolymer, Ionic Liquid

1. GİRİŞ

Birçok üstün özelliği sebebiyle kullanımı gün geçtikçe artan polimerik malzemelerin en büyük dezavantajlarından birisi iletken polimerlerler sınıfı dışında kalan polimerlerin elektriksel olarak yalıtkan olmasıdır. İletimin zayıf olması malzemenin üzerinde elektriksel yüklerin birikmesine ve statik elektriklenmeye sebep olmaktadır. Polimerlerin işlenmesi veya kullanımları sırasında, dielektrik özellikleri nedeniyle meydana gelen statik elektrik birikiminin birçok olumsuz sonucu bulunmaktadır. Elektriksel birikme sonucu oluşan kıvılcım, yanma veya patlamaya sebep olabileceği gibi hard disk veya işlemci gibi hassas elektronik devre elemanlarının arızalanmasına da sebep olabilmektedir.

Polietilen tereftalat (PET) günlük hayatta tekstil ve ambalaj başta olmak üzere birçok uygulamada kullanılan bir termoplastiktir. Sentetik iplik ve elyaf olarak giyim veya döşemelik sektöründe kullanılabilen PET, cast (dökme) film formunda ise gıda saklama kaplarında kullanılmaktadır. Ayrıca su ve meşrubat şişelerinde kullanımının yanı sıra yönlendirilmiş ince film (BOPET) uygulaması ile de cips ambalajı gibi ince film gerektiren birçok gıda ve benzeri üründe hâlihazırda kullanılmaktadır.

Doğası gereği yalıtkan olan termoplastik polimerlere antistatik özellik katmak amacıyla kullanılan çeşitli katkılar mevcuttur. Bu katkılardan yüzeye migre ederek etki gösteren bir ucu hidrofil diğer ucu ise hidrofob yapıdaki organik katkılar gerek etkisinin geçici olması gerekse her polimer matris ile uyumlu olmamasından dolayı kabul edilebilir bir çözüm değildir. Kalıcı etki gösteren iletken karbon, grafen, grafit, karbon nanotüp gibi karbon türevlerinin ise en büyük dezavantajı katkılандıkları ürüne siyah renk vermeleridir. Bu aşamada hem üretildiği anda etki gösteren hem de düşük bağıl nemden etkilenmeyen blok kopolimer esaslı katkılar ön plana çıkmaktadır.

Tez çalışmasını genel hatları ile üç kısma ayırabiliriz. Birinci kısımda, hem yapısındaki polar segmentler sayesinde statik yüklerin birikmesini engelleyen hem de hidrofil komonomerler ile artan bağıl nemden olumlu bir şekilde etkilenen polieter blok ester kopolimeri esaslı antistatik katkılar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla daha önce polieter 1,3 diolün komonomer olarak kullanıldığı bir antistatik polieter blok ester kopolimer sentezi raporlanmamıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, bu katkıların antistatik etkisini arttırmak amacıyla kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür ile kuaternize edilmiş polyester eter blok kopolimeri ve kuaternize polimerin antistatik katkı olarak kullanımı literatürde yer almamaktadır. Bu antistatik katkılar ile PET taşıyıcılı masterbatch üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü kısmında ise hazırlanan antistatik katkılı masterbatchler ile PET filmler üretilmiştir. Farklı oranda antistatik katkı içeren bu filmlerin yüzey direnci ve yüzey direncinin nem ve sıcaklığa bağlı değişimi takip edilmiştir. Üretilen filmlerin yüzey morfolojisi incelenmiş, mekanik ve optik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde kuaternize edilmiş kopolimerin ve iyonik sıvı katkılı kopolimerin elektriksel direncinin düştüğü ve nihai ürüne antistatik özellik kazandırıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan antistatik kompozisyonların ısı, optik, mekanik, antistatik ve işlenebilirlik özellikleri açısından ambalaj sektöründe kullanımı konusunda umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 ELEKTRİKSEL İLETİM

2.1.1. İletimde Band Teorisi

İletkenlik genel tanımı ile bir malzemenin elektrik akımını hangi düzeyde ilettiğini tanımlamaktadır. Bu iletim metallerde elektronların hareketi ile gerçekleşirken, sıvı çözeltilerde ise iyonlar sayesinde meydana gelmektedir. Tuzlar, asidik veya alkali yapıdaki kimyasallar bir sıvı veya polimer matris içerisinde çözüldüklerinde oluşan iyonlar sayesinde iletim sağlanmaktadır. Bir elementin iletken veya yalıtkan olup olmadığını belirleyen en önemli etken, o elementin son yörüngesine ait elektronların durumudur. Örneğin, metal atomları birbirlerine çok yakın olarak dizilidirler. Bu sebepten dolayı metal atomlarına ait elektron orbitallerinin dizilimi de oldukça yakındır. Neredeyse birbiri ile örtüşen orbitallerin "band"lar olarak tanımlandığı ve elektriksel iletimi bantlar üzerinden açıklayan teoriye iletkenlikte band teorisi denmektedir [1]. Metallerde elektronların bulunduğu valens band ile iletkenliğin sağlandığı iletken band birbirine çok yakındır ve elektronun valens banttaki iletken banda geçmesi için gerekli enerji miktarı yok denecek kadar azdır. Elektronların serbestçe hareketi neticesinde ise metaller çok iyi iletken olarak davranmaktadırlar.

Bir malzemenin elektriksel iletkenliği onun valens ve iletken bandının konumuna ve bunlar arasındaki enerji boşluklarına bağlıdır. Yalıtkan maddelerde iletken band ve valens band arasındaki enerji farkı çok fazla olduğu için elektronların iletken banda geçmesi için gerekli olan enerji miktarı çok büyüktür. Yarı iletkenlerde ise iki band arasındaki enerji farkı yalıtkanlar kadar yüksek olmayıp elektronların geçişi için gerekli enerji sağlandığında yarı iletken maddeler iletken hale gelmektedir. Yarı iletkenler ayrıca yapılarına belli safsızlıklar ilave edilmek suretiyle de iletken hale getirilebilmektedirler. Bu katkılama (doplama) işlemi, yarı iletkenin sahip olduğu miktardan bir adet fazla valens elektrona sahip bir atom ile yapılabilmektedir [1]. Bu tip doplama işlemine örnek olarak silisyumun fosfor ile katkılanması gösterilebilir. Beş adet valens elektronu bulunan fosfor bunların dört tanesi ile silisyum ile kovalent bağ oluşturduktan sonra boşta kalan bağ yapmamış elektron küçük bir gerilim uygulanması ile serbest kalmakta ve böylece elektriksel iletim sağlanmaktadır. Bu sistemde fosfor elektron verici safsızlık olarak tanımlanır ve bu tip katkılamaya n-tipi katkılama denir. Benzer şekilde silisyum içeren bir sisteme üç valens elektronu bulunan bor elementi ilave

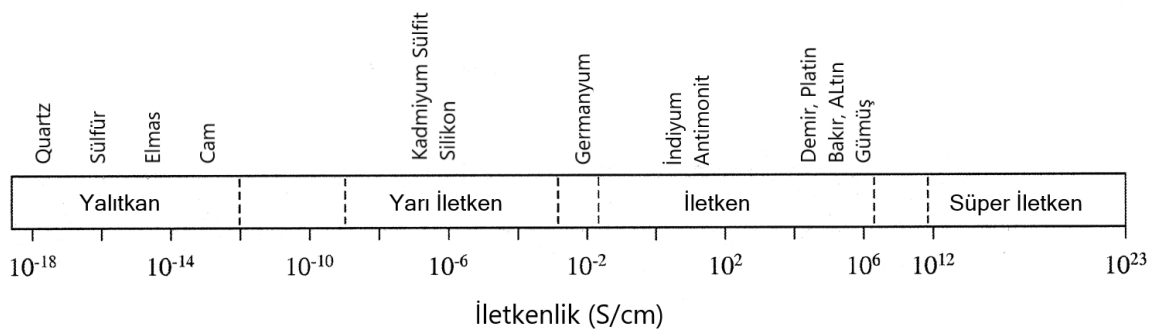
edilirse bor silisyum ile üç adet kovalent bağ yaptıktan sonra eksik kalan elektron için oluşan boşluk küçük bir gerilim uygulanması ile komşu silisyum atomundan bir elektron ile doldurulmaktadır. Bu sistemde bor, elektron alıcı safsızlık olarak tanımlanır ve bu tip katkılamaya ise p-tipi katkılama denir.



Şekil 2.1: İletkenlikte band teorisinin şematik modeli.

İletkenlik özelliğinin sıcaklık ile olan ilişkisi incelendiğinde, metaller gibi iyi iletken maddelerde sıcaklık arttıkça elektronların titreşimi artmakta ve titreşim sebebiyle iletkenlik olumsuz etkilenmektedir. Yalıtkan malzemelerde sıcaklık artışının iletkenliğe neredeyse hiç etkisi olmazken yarı iletken maddelerde ise artan sıcaklık ile daha fazla elektron iletken banda geçiş yapacağından dolayı iletkenlik artmaktadır [1].

İletkenliğin birimi Siemens'tir ve birim mesafedeki Siemens (S) değeri o malzemenin iletkenliğini belirlemektedir. İletkenlik değerine göre malzemelerin görsel bir sınıflandırması Şekil 2.2'de sunulmuştur.

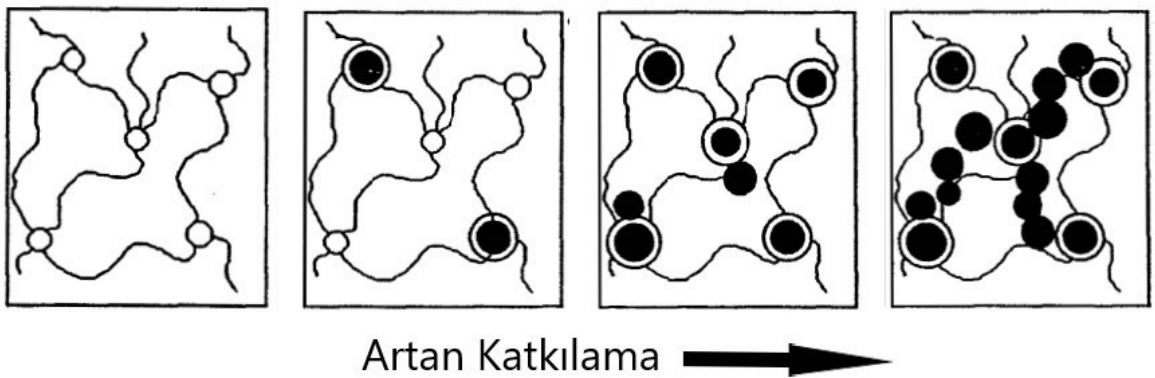


Şekil 2.2: İletkenlik değerine göre maddelerin sınıflandırması.

2.1.2. Polimerlerde İletim ve Yalıtım

Metallerde iletkenliği sağlayan hareket edebilen elektronlar, polimerlerde kovalent bağlarda yerleşik oldukları ve hareketleri kısıtlı olduğu için polimerik malzemeler 10^{-12} ila 10^{-20} S/cm arasında bir iletkenlik değerine sahiptirler ve bu değerler pratikte yalıtkanlık oldukları anlamına gelmektedir. Polimerlerin iletkenlik değerleri polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile doğrudan ilişkili olup bu özellikler bir takım dış etkenler neticesinde farklılık gösterebilmektedir. Örneğin, yalıtkan bir polimer matris içerisine iyonlaşabilen bir tuz ilave edildiğinde iletim değeri artmaktadır. Benzer şekilde gerek polimer zincirindeki polar gruplar nedeni ile gerekse dışarıdan verilen ve nem çekme özelliğini arttıran bir katkı sebebi ile polimerik yüzeyin nem ile kaplanması sonucunda da iletkenlik artmaktadır. Buna örnek olarak PA 6,6 polimeri gösterilebilir. PA 6,6 kuru iken yalıtkan olarak davranmasına karşın nemli ortamda havadan tuttuğu su buharı molekülleri sebebi ile antistatik özellik göstermektedir.

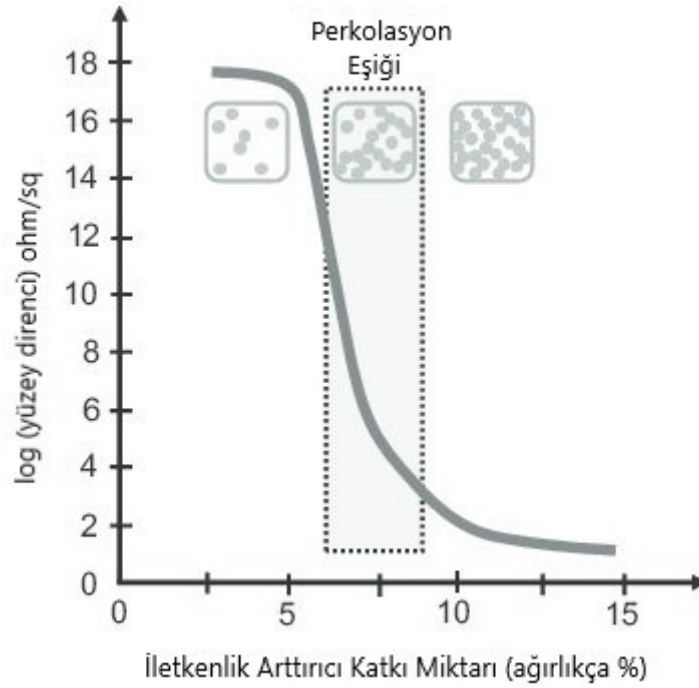
Polimerlerin katkılanması durumunda elektriksel iletimi açıklamak için kullanılan modellerden biri de perkolasyon teorisidir. Bu modele göre bir dolgu maddesinin polimer matris içerisindeki konsantrasyonu belirli bir kritik seviyeye ulaştığında (perkolasyon eşiği) iletimi sağlayacak olan ağ yapısı oluşurken polimer matris içerisinde iletim sağlanmaktadır. Bu aşamadan sonra katkı maddesinin miktarını arttırmak iletkenlik değeri üzerinde sınırlı olarak artış sağlamaktadır. Bu modelin şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Perkolasyon teorisinin görsel modellemesi [2].

İletken karbon, karbon nanotüpler ve benzeri iletken katkılar, polimer matris içerisine artan oranlar ile beslendiğinde belirli bir besleme oranından sonra iletimi sağlayacak olan iletken ağ

yapısı oluşmakta ve yalıtkan özellikteki polimer, başta yarı iletken olmak üzere üstün iletken özellikler de gösterebilmektedir. Polimerlerin iletkenliğini artırma amacıyla parçacık büyüklüğü daha küçük olan katkılar kullanıldığında daha düşük konsantrasyon ile perkolasyon eşiğine ulaşmak mümkün olmaktadır. Bu davranışa örnek olarak karbon siyahı ve tek duvarlı karbon nanotüplerin iletkenlik üzerine etkileri gösterilebilir. Aynı iletkenlik değerini elde etmek için polikarbonat matrise %8 oranında karbon siyahı ilave etmek gerekirken tek duvarlı karbon nanotüp kullanımında bu oran %1'in altında olmaktadır [3]. Nano boyuttaki katkıların geleneksel anlamdaki katkılara göre daha az kullanılmasındaki önemli etkilere birisi de nano katkıların daha kolay perkolasyon eşiğine ulaşmalarıdır.



Şekil 2.4: İletkenliği arttırmak (direnci azaltmak) amacıyla yapılan katkılamada perkolasyon eğrisi [4].

Yalıtkan malzemeler, elektrik akımı kaçaklarını önlemek ve elektrik akımının zararlarından korumak için kullanılmaktadırlar. Atomlarının en dış yörüngesindeki elektron sayısı beş ve daha fazla olan maddelere yalıtkan madde denir ve dışarıdan bir etki olmadıkça elektrik akımını iletmezler. Son yörüngesinde sekiz elektron içeren atomlar elektron alış veriş için istekli olmadıklarından çok daha yalıtıcıdır. Bir yalıtkanın elektrik akımını geçirmemek için uyguladığı direnç değeri sadece ısı, çok yüksek potansiyel fark, nem ve dış katkılama ile

değişebilmektedir. Yalıtkan maddeler çok yüksek bir gerilim değerinin üzerinde yalıtkan özelliklerini kaybedip iletken olarak davranabilirler. Bu nedenle, elektrik akımını kontrol etmek için kullanılan kontrol kalemi tornavidaların veya elektrikçi eldivenlerinin üzerinde "1000 volta kadar güvenlidir" şeklinde uyarılar bulunmaktadır. Ancak nadir de olsa yalıtkan polimerik malzemeler çok yüksek potansiyel fark altında dielektrik breakdown dayanımına bağlı olarak elektriği iletebilmektedirler.

2.2. STATİK ELEKTRİKLENME

2.2.1. Statik Elektriklenmenin Tarihsel Seyri

Bazı malzemelerin statik elektrikledebildiği çok eski tarihlerden beri bilinmektedir. Thales, insanların milattan önce 600'lü yıllarda statik elektriklenmeyi kullanarak değerli bir taş olan kehribarı (amber) normal taşlardan ayırdıklarını bildirilmiştir. O zamanki insanlar, amber formundaki fosilleşmiş bitki kalıntılarını diğer taşlardan ayırmak amacıyla bunları hayvan kürküne sürmüşler ve eğer küçük toz parçalarını çekerse bunun amber olduğundan emin olmuşlardır. Yunanca bir kelime olan elektron kelimesi de amber anlamına gelmektedir [5].

1544-1603 yılları arasında yaşamış olan William Gilbert, amber dışında bazı maddelerin de sürtünme sonucu elektriksel olarak yüklenebildiğini ve bu yüklü maddelerin farklı tozları çektiğini gözlemlemiştir. Bu gözlem sonucu amber gibi yüklenebilen maddelere amber benzeri "electriks", yüklenemeyenlere ise "noelectriks" demiştir. Gilbert aynı zamanda bu çekimin manyetik çekimden farklı olduğunu da keşfetmiştir [5].

Otto von Guericke (1602-1686), dönen bir kükürt topuna sürtünme uygulayarak statik elektrik üreten ilk elektrik jeneratörünü geliştirmiştir. Guericke, çekici veya itici güçler olarak tanımladığı bu iki yükün, kükürt topu ile farklı bir malzemenin temas etmesi durumunda birbirlerine dönüştürülebildiğini gözlemlemiştir [5].

1729'da İngiliz fizikçi Stephen Gray (1666-1736), bir cam tüpün sürtünmesi ile elde ettiği elektrik akımını başka bir cisme aktarmaya çalışmıştır. Bir fildişi top, kenevir ipliği ile cam kenara bağlandığında, statik elektrik topa taşınırken, kenevir ipini ince bir ipek iplik ile değiştirdiğinde fildişi top elektriksel bir çekim göstermemiştir. Kenevir, elektrik için iletken

ve küçük kıvılcıklar ile yıldırımların benzer olduğunu görmüşlerdir. Watson bu kıvılcıkları her şeyin içinden geçebildikleri için "girişim yapan akışkan madde" olarak tanımlamıştır. Franklin, ilk yıldırım deneylerinden sonra yaptığı değerlendirmelerde eğer bir cismin fazla elektrik yükü varsa "artı elektrikli", az elektrik yükü varsa "eksi elektrikli" olduğu yorumunu yapmıştır. İlerleyen zamanlarda ise yıldırım yakalamak için kullandığı uçurtma ipinin (ıslak ipek veya kenevir) ucuna Leyden Kavanozu bağlayan Franklin, yıldırımların aslında "eksi elektrikli" olduğunu gözlemlemiştir. 1759'da, Robert Symmer (1707-1763) elektriğin tek bir elektrik yüküne değil, iki farklı elektrikselsel yükten oluştuğunu göstermiştir. Elektrik akımının, Franklin'in varsaydığı gibi tek bir elektrik maddesinin fazla olmasından dolayı değil, bir yükün diğerine göre daha fazla olmasından kaynaklandığını ve normal (elektriksiz) durumda bir cismin iki farklı yükten de aynı oranda içermesi gerektiğini belirtmiştir [5]. Alessandro Volta (1745-1827) statik elektrikten elektrik akımı elde etmeye ve bunu farklı maddelere transfer etmeye yarayan elektroforu (Volta bunu yoğunlaştırıcı olarak adlandırmıştır) icat etmiştir. Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799), Franklin'in artı elektrik ve eksi elektrik tanımlarını geliştirerek, iki tür elektrikli akışkanın olduğunu söylemiş ve bunları pozitif (+) ve negatif (-) olarak tanımlamıştır.

Joseph Priestley (1733-1804) elektrikselsel çekici ve itici kuvvetleri yerçekimine benzer olarak tanımlamıştır. Benzer yükleri içeren malzemeler arasındaki iticilik kuvvetlerinin veya zıt yüklü cisimler arasındaki çekimi tanımlayarak, bu çekimin elektrik yükünün türü ile doğru orantılı olduğunu belirtmiştir [5].

2.2.2. Statik Yüklenme ve Triboelektrik Seriler

Coulomb elektrikselsel yükleri inceleyerek benzer yüklerin merkezlerinin bir doğru üzerinde birbirlerini ittiğini, farklı yüklerin ise çektiğini söylemiştir. Coulomb kanunu olarak bilinen eşitliğe göre elektrik kuvvetinin büyüklüğü (F), elektrik yüklerinin miktarı (q_1 ve q_2) ile doğru orantılı ve bu iki yükün merkezleri arasındaki mesafenin (r) karesi ile ters orantılıdır [6].

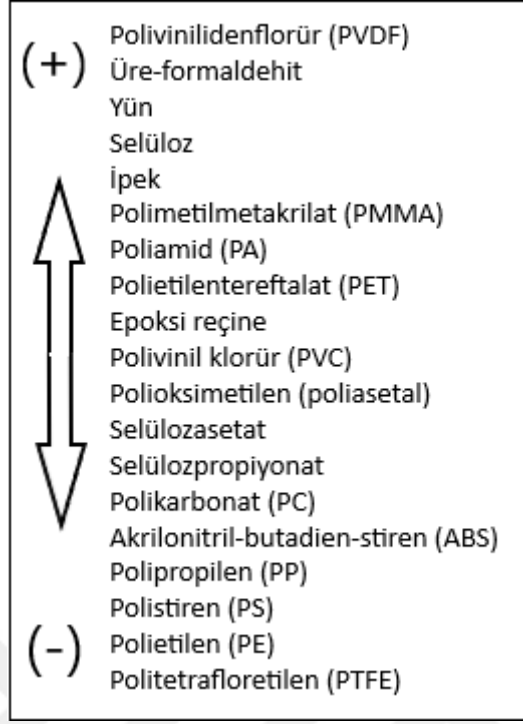
$$F = k \cdot q_1 \cdot q_2 / r^2 \quad (2.1)$$

Denklem 1.1'de (q_1), 1. cisimdeki, (q_2) ise 2. cisimdeki Coulomb cinsinden yük miktarını temsil ederken (r) ise metre cinsinden iki nesne arasındaki mesafeyi ifade etmektedir. (k) sembolü

Coulomb yasası sabiti olarak bilinen bir orantı sabiti olup bu sabitin değeri, yüklü nesnelerin içine batırıldığı ortama bağlıdır.

Statik elektrik, iki cismin birbirine teması ve sonrasında ayrılması nedeni ile oluşabileceği gibi, hiç temas etmeden uzaktan etki ile de oluşabilir. Yüksüz bir cismin yanına, artı veya eksi yüklü bir cisim yaklaştırıldığında, yüksüz cisim kutuplanır. Eğer kutuplanmış cismin bir tarafındaki yük topraklanırsa, cisim tek bir yük ile yüklenmiş olarak kalır. Buna tesir veya indüksiyon ile elektriklenme denir.

1757'de J.C. Wilcke (1732-1796), yüklenebilecek malzemelerin bir triboelektrik seri halinde düzenlenebileceğini rapor etmiştir. Buna göre serinin herhangi iki malzemesi birbirine sürtündüğünde üst sıradaki malzeme pozitif olarak, alt sıradaki malzeme ise negatif olarak yüklenmektedir [7]. Cohen, yüksek nispi geçirgenliğe sahip malzemelerin, düşük elektriksel geçirgenliğe sahip malzemelerden ayrıldığında pozitif olarak yüklendiğini belirten bir sistematik oluşturmuştur [8]. Şekil 2.6'da örnek bir triboelektrik seri gösterilmektedir. Çok çeşitli malzemeler için deneysel olarak çeşitli seriler de oluşturulmuştur ancak bunlar arasında radikal farklar bulunmamaktadır. Genel olarak bakıldığında; insan ve hayvan derisi, kürk, insan saçı gibi bazı maddelerin yanı sıra kurşun ve alüminyum gibi bazı metaller de elektronları bırakma eğilimindedir. Buna karşılık negatif olarak yüklenme eğiliminde olan malzemeler amber, ahşap, altın, platin, poliüretanlar, polyesterler, poliolefinler, polivinilklorür, silikonlar ve politetrafloroetilendir [5].



Şekil 2.6: Bir triboelektrik seri örneği [6].

Triboelektrik serilerde bulunan her hangi iki madde birbiriyle sürtünüp ayrıldığında üst sırada bulunan malzeme pozitif, aşağıdaki ise negatif yüklenmiş olarak ayrılır.

2.2.3. Akım ve Direnç

Bir devrede hareket eden elektronların sayısına akım denmektedir ve birimi amperdir. Diğer taraftan elektronların hareket etmesine sebep olan etki potansiyel olarak adlandırılmakta ve birimi voltur. Direnç, bir malzemenin elektrik akımının geçmesine karşı uyguladığı zorluktur. Bu üç terimin ilişkisi Denklem 2.2'de gösterilmiştir [1]:

$$V = I \times R \quad (2.2)$$

Bu denklemde; V: Volt cinsinden gerilimi, I: Amper cinsinden akımı, R: Ohm cinsinden direnci temsil etmektedir.

Elektriksel harekette, hareket eden parçacıklar elektronlardır. Artı yüklü bir plastik varili toprakladığımızda topraktan varile elektron akımı olmakta, bu sayede yükler nötralize olmaktadır. Elektronların iletimdeki yönü eksi (-) kutbundan artı (+) kutbuna doğrudur. Elektrik

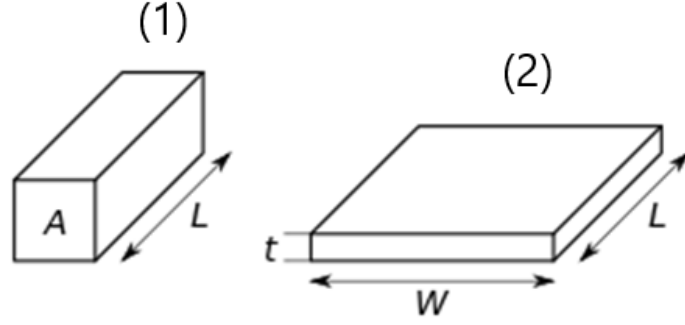
akımının yönü ise bu hareketin tersinedir ve artı (+) kutuptan eksi (-) kutba doğru olur. İki tip akım vardır. Birincisi pil, akü ve dinamolar tarafından üretilen, yönü ve büyüklüğü sabit olan doğrusal akım (DC), ikincisi ise alternatörler tarafından üretilen, evlerde de kullanılan, yönü ve büyüklüğü zamanla değişebilen alternatif akımdır (AC).

Direnç, uygulandığı ve ölçüldüğü kesite göre hacimsel direnç ve yüzey direnci olarak iki kısma ayrılabilir. Hacimsel direnci (R_v), iki elektrot arasında uygulanan bir voltajın, elektrotların o numunenin içine veya yüzeyine tutturulmasına bakılmaksızın uygulanması sonucu elde edilen dirençtir. Kısaca iletken veya yalıtkan malzemenin kesitinden ölçülen direnç olarak ta tanımlanabilir. Yüzey direnci (R_s) ise adından da anlaşıldığı gibi bir numunenin yüzeyindeki iki elektrot arasında uygulanan voltajının, bu elektrotlar arasında oluşan akıma oranıdır. İletkenlik ve direnç ters orantılıdır buna göre 1 Siemens (S) = 1 Ohm⁻¹ olarak tanımlanabilir [5].

$$R = \rho \times (L/A) \quad (2.3)$$

Bu denklemde R ohm cinsinden direnci, ρ ohm.m cinsinden öz direnci, L metre cinsinden iletkenin uzunluğunu, A ise metre kare cinsinden akımın geçtiği alanı ifade eder.

Yüzey direnci ve hacimsel direnç arasında bazı birimsel farklılıklar bulunmaktadır. Buna göre, hacimsel direnç ohm.m cinsinden ifade edilirken, yüzeysel direnç için ohm, ohm/sq veya ohm/□ gibi farklı birimler kullanılabilir. Yüzeysel direncin biriminin ohm olmasına rağmen yüzeyden ölçüldüğünün anlaşılması için bu değer ohm/sq veya ohm/□ olarak ta ifade edilmektedir. Bu çalışmada da yüzey direnci ölçüm sonuçları ohm/sq olarak verilmiştir. Yüzey direnç birimine square (kare) eklenmesinin sebebini Şekil 2.7. üzerinden denklemler ile gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Elektrik akımının iletildiği iki örnek cisim.

Şekil 2.7'deki 1. cismin, A kesit alanına sahip ve L uzunluğunda bir kablo olduğunu varsayarsak bu kablounun iki ucu arasında yapılan direnç ölçümü hacimsel direnç olarak tanımlanmakta ve bu değer formülde $R = \rho_v \times (L/A)$ olarak ifade edilmektedir. Denklemi birimler cinsinden yazarsak, önce $\text{ohm} = \rho_v \times (\text{m}/\text{m}^2)$ ifadesi sonra bu ifadenin sadeleşmesi sonucu hacimsel öz direnç değerin (ρ_v) ohm.m olarak elde edilmektedir.

Şekil 2.7'deki 2. cisimde ise ölçümün yüzeyden yapıldığını düşündüğümüzde direnç denkleminde ki alan (A) kısmına ($W \times t$) yazılacak ve denklem şu şekilde olacaktır: $R = (\rho_v/t) \times (L/W)$. Burada hacimsel direncin levha veya filmin kalınlığına bölünmesi ile elde edilen (ρ_v/t) ifadesine yüzeysel direnç (ρ_s) olarak ifade edilmekte ve birimsel sadeleştirmeler yapıldığında birimi ohm olarak bulunmaktadır. Ancak bu tip durumlarda sistem direnç değerinin (R) yüzeysel direnç olduğunu ve ölçümün yüzeyden yapıldığını anlamak için ohm/sq veya $\text{ohm}/\square$ birimleri kullanılmaktadır.

Ambalaj sektörü gibi film ve levha benzeri ürünlerin kullanıldığı yerlerde daha çok yüzey direnci değeri kullanılmakta ve referans alınmaktadır. Yüzey direncine etki eden faktörlerin başında sıcaklık, nem, kullanılan antistatik maddenin türü ve malzemenin ayrılma hızı gelmektedir.

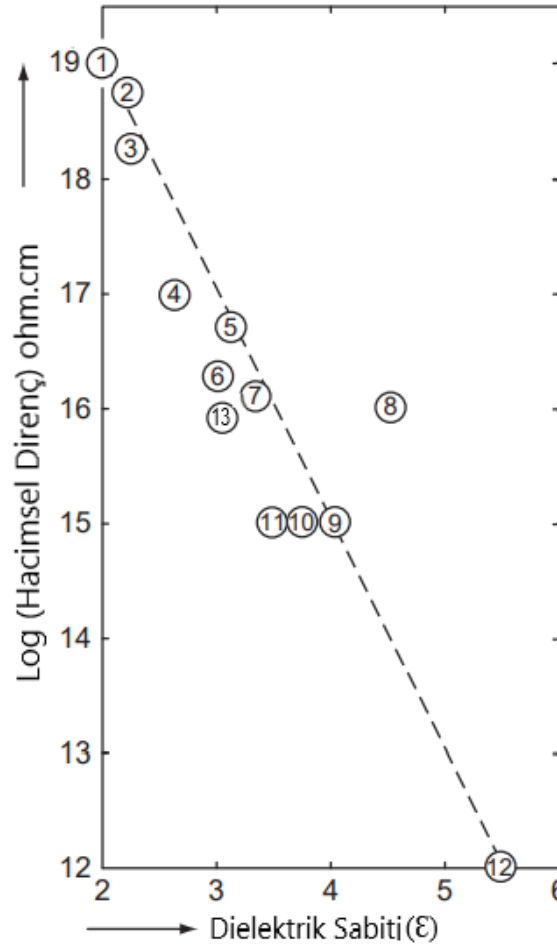
Sıcaklık, özellikle polimerik malzemelerde yüzey direncine etki etmektedir. Genel olarak sıcaklık arttıkça yüzey direnci düşmekte diğer bir ifade ile iletkenlik artmaktadır. Bunun nedeni ise özellikle camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincirleri daha serbest yapıda oldukları için elektron veya iyon iletimi de rahatlamaktadır. Sıcaklığa benzer şekilde ortamdaki nem oranı arttıkça malzemenin üzerine tutunan su buharı miktarı da artmakta ve belli bir orana

ulaştığında ise filmin veya levhanın yüzeyinde ince bir nem tabakası oluşmaktadır. Bu sebeple, elektriksel yüklerin iletimi bu tabaka sayesinde daha da artmaktadır. Dolayısı ile ortam neminin artması ölçülen yüzey direncini azaltacak yönde etki etmektedir. Kullanılan antistatik malzemenin türü de yüzey direncini doğrudan etkilemektedir. Son olarak malzemenin ayrılma hızı da antistatik yüklenmeyi ve yüzey direncini etkilemektedir. Şöyle ki, eğer malzeme statik yüklendiği yüzeyden hızlı bir şekilde ayrılırsa üzerinde daha fazla statik yük oluşmakta ve yüzey direnci artmaktadır. Eğer yavaş bir şekilde ayrılırsa elektron alışverişi (yük dengesi) için yeterli zamanı bulmakta ve bu sayede statik elektriklenmesine sebep olan fazla yükün transferine olanak sağlamaktadır.

2.2.4. Polimerlerde Direnç ve Dielektrik Özellikler

Yüzey direnci değerine göre malzemeleri genel olarak üçe ayırmak mümkündür. Yüzey direnci 10^5 ohm/sq ve altında olanlara iletimi yüksek, 10^{12} ohm/sq ve üzerindeki ise yalıtkan maddeler denir. Yüzey direnci $10^5 - 10^{12}$ ohm/sq arasında olanlara ise "*electrostatic discharge*" (ESD) anlamına gelen elektrostatik deşarj özellikli maddeler denir. ESD tanımına uyan maddeler de ikiye ayrılmaktadır. Bunlardan 10^6 ila 10^9 arasında yüzey direncine sahip olanlara "*static dissipative*" yani statik elektriği dağıtan, 10^9 ila 10^{12} ohm/sq arasında olanlara ise antistatik maddeler denmektedir. Bu yüzey direnci sınırları çok kesin değerler olmamakla birlikte genel anlamıyla endüstride bu şekilde kabul görmektedir.

Dielektrik malzemeler bir elektrik alan uygulandığında kutuplanabilen maddelerdir. Bu özellikleri sebebiyle kapasitörlerde kullanılmaktadırlar. Yalıtkan terimi genellikle elektriksel iletimin yokluğunu belirtmek için kullanılırken, dielektrik terimi malzemenin kutuplanma (polarizasyon) yolu ile enerji depolama kapasitesini belirtmek için kullanılmaktadır. Dielektrik tanımını anlamak için bağıl geçirgenlik (ϵ_r) üzerinde durmak gerekmektedir. Bağıl geçirgenlik, dielektrik sabiti olarak ta bilinir ve malzemenin elektriksel geçirgenliğinin, boşluğun (vakum ortamının) geçirgenliğine oranı olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım gereği boşluğun dielektrik sabiti 1 olarak kabul edilmektedir. Bağıl geçirgenlik polar yapıdaki polimerlerde apolar olanlara göre daha yüksektir. Benzer şekilde artan sıcaklık ile polar segmentler içeren polimer zincirlerinin bağıl geçirgenlik değeri artış göstermektedir, tam tersi olarak polimerik köpüklerin içerdikleri hava ve diğer gazların varlığına bağlı olarak elektriksel geçirgenlikleri düşüktür. Örneğin PA6 iplikler nemlendirildiğinde, suyun bağıl geçirgenlik değeri yüksek olduğu için ($\epsilon_r:81$), ipliklerin de bağıl geçirgenlik değeri artmaktadır.



Şekil 2.8: Bazı polimerlerin hacimsel direnç ve dielektrik sabiti değerleri; 1. Poli(tetrafloro Etilen), 2. Polietilen, 3. Poli(klorotrifloro etilen), 4. Poli(fenilen oksit), 5. Polisülfon, 6. Polikarbonat, 7. Poliimid, 8. PVC, 9. PA 66, 10. PA6, 11. Epoksi reçine, 12. Polyester reçine, 13. PET [9].

Yüzey direnci ve hacimsel direnç ölçümünde en çok kabul gören standartlar ASTM D257 [10] ve IEC 62631-3 [11] metotlarıdır. Bu standart metotlara göre direnç ölçümü yapılacak numuneye, ölçümün türüne uygun elektrotlar tutturulur ve doğrusal akım ile potansiyel fark uygulanmaktadır. Bu potansiyel fark numunenin beklenen hacimsel direnç değerine göre seçilmektedir. Buna göre direnç değeri 10^4 ohm'dan düşük malzemeler için 10 V, 10^4 ila 10^8 arası için 100 V, 10^8 ila 10^{12} ohm için 500 V ve 10^{12} den yüksek direnç değerleri için 1000 V tercih edilmektedir [6]. Hacimsel direnç ölçümü için kısaç şeklinde elektrotlar tercih edilirken, yüzey direnci için halka şeklinde iç içe geçmeli veya paralel konumda elektrotlar tercih edilmektedir.

2.2.5. Statik Yü­k­ün Boşalma Süresi (*Decay Time*)

Statik yük­ün boşalma süresi, o malzemenin elektriksel yükü biriktirme ve boşaltma özelliğini belirleyen parametrelerdendir. Bir elektriksel yük­ün başlangıç seviyesinden belirli bir seviyeye inmesi için gerekli süre olarak tanımlanabilir. Çalışma prensibi şöyledir, ölçüm yapılacak numune önce bir potansiyel fark ile yüklenmekte ve sonrasında bu yük­ün boşalması için gerekli süre ölçülmektedir.

Statik boşalma süresi ölçümü sağlayan cihazlar, $\pm 5,5$ kV potansiyel fark sağlayacak yüksek voltaj güç kaynağı, elektrostatik voltmetre, boşaltma süresi ölçücü bir sensör ve numunenin yerleştirileceği elektrotların da içerisinde bulunduğu bir Faraday kafesinden oluşmaktadır. Faraday kafesi ölçüm sırasında numunenin dış elektriksel etkilerden korunmasını sağlamaktadır. Ölçüm yapılacak numune önce topraklanarak varsa üzerindeki mevcut yüklerin boşalması sağlanmakta, sonrasında ± 1000 -5000 V arası bir potansiyel fark ile yüklenmekte ve cihaz tarafından (metoda göre %1, %10 veya %50 olabilir) bu yük­ün boşalması için gerekli süre hesaplanmaktadır. Numuneler ölçüm öncesinde 23 °C ve farklı metotlara göre %30-50 arasında bir bağıl nem ortamında şartlandırılmaktadır. Örneğin bir filme +5000 V'luk bir potansiyel fark uygulanırsa bu değerin +2500 V seviyesine düşmesi için gerekli süreye statik yarılanma süresi denir. Endüstride genel olarak kabul gören kritere göre iyi bir antistatik malzemenin yarılanma süresi 1 saniyenin altında olmalıdır. Bu süre ne kadar kısa ise malzeme o kadar iyi iletkenlik gösteriyor anlamına gelmektedir [12].

Statik boşalma süresi ölçümü Amerikan Askeri Standardı MIL-STD-3010C [13] eski adı ile Federal Test Standardı No:101C 4046. (FED-STD-101) metodu ile ölçülmektedir.

2.2.6. Statik Elektriklenmenin Oluşturduğu Tehlikeler

Statik elektriğin en önemli olumsuz etkilerinin başında elektrik boşalması sırasındaki kıvılcım oluşumu gelmektedir. Ortamda yanıcı veya parlayıcı bir kimyasal bulunması durumunda bu kıvılcım bir alevlenme veya patlamaya neden olabilmektedir. Özellikle petrol endüstrisinde elektrostatik yüklerden kaynaklı risklerden korunmaya çok dikkat edilmektedir. Örneğin yakıt tankerlerinin tekerlekleri (vulkanize kauçuk) sürtünme dolayısı ile negatif yüklenirken, metal olan tankerin ana gövdesi pozitif yüklenebilir ve yük farkından kaynaklı bir kıvılcım ciddi tehlikelere yol açabilmektedir. Benzer şekilde, toz patlamalarının %9'u da doğrudan statik

elektrik sebebiyle gerçekleşmektedir [14]. Bu sebeple, alınabilecek önlemleri üç başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar, sürtünme veya dokunmayı azaltarak statik elektrik oluşumunu en aza indirmek, topraklama yapmak ve antistatik katkıları kullanmaktır. Doğal bir elektrostatik boşalma olan yıldırımlar da statik elektriğin oluşturduğu tehlikelerdendir. Anakart, hard disk, ram vb. bilgisayar parçaları çok düşük dahi olsa bir elektriksel kıvılcımdan etkilenip bozulabilirler. Bu sebepten dolayı bu tip parçaların kullanıldığı plastik ambalajlar antistatik özellikli olmak zorundadırlar. Statik elektriklenme sebebiyle polimer esaslı led difüzörlerinde tozlanma meydana gelmektedir, antistatik katkı kullanımı bu tozların yüzeye tutunmasını azaltacağından dolayı tercih edilmektedir.

2.3. ANTİSTATİK KATKILAR

Antistatik katkıları eklendikleri malzemenin yüzeyel veya hacimsel direncini azaltarak statik elektrik oluşumunu azaltan kimyasallardır. Uygulama şekline, katkının kimyasal yapısına ve antistatik etkinin süresine göre çeşitli sınıflandırmalar mümkündür. Eğer antistatik katkı malzemenin yüzeyine uygulanıyor veya kaplanıyor ise buna yüzeyel (external) antistatik, eğer katkı ile uygulanacağı malzeme harman ediliyor ve birbiri içerisinde dağılıyor ise buna içsel (internal) antistatik tanımı yapılmaktadır. Yüzeyel uygulamalarda bir çözücü ile veya sürtünme ile yüzeyden uzaklaştırılabildiği için antistatik etki kalıcı olmamaktadır. Bu sebeple, yüzeyel antistatik katkıları genellikle geçici etki göstermektedir. Katkı ve polimerin harmanlandığı durumlarda ise katkının türüne göre geçici veya kalıcı antistatik etki görmek mümkündür. Zamanla polimerin yüzeyine çıkan katkıları iyonik veya noniyonik olarak ikiye ayrılmaktadır. İyonik antistatikler, kuaterner amonyum, fosfonyum veya sülfonyum tuzları gibi kationik veya sülfonatların sodyum tuzları ve fosfatlar gibi anyonik yapıda olabilmektedirler. İyonik olmayan antistatik maddelere ise yağ asitlerinin gliserol esterleri ve etoksile edilmiş tersiyer aminleri örnek gösterilebilir [15]. Polimerik malzemeler ile harmanlandığında yüzeye çıkmayan antistatik katkıları kalıcı antistatik katkıları olarak isimlendirmek mümkündür. Bu malzemelerden ilerleyen başlıklarda ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

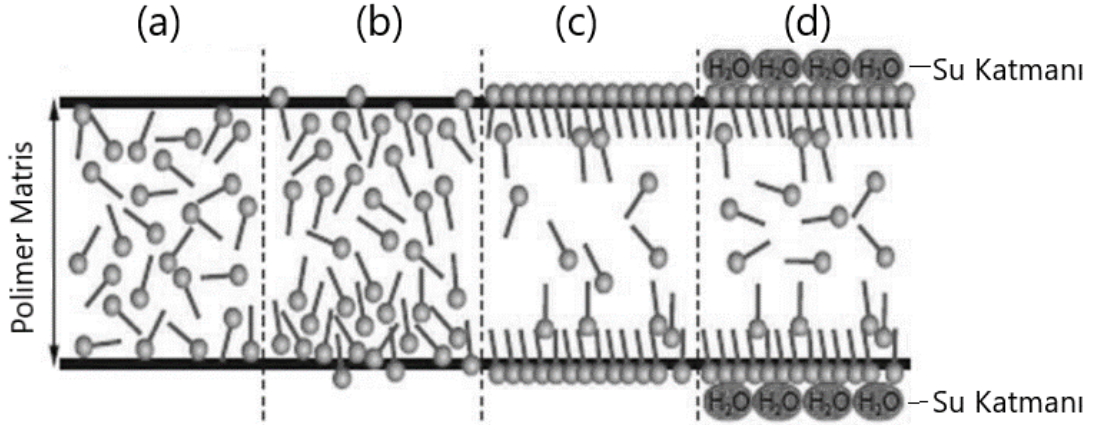
Yüzey iletkenliğinin geliştirilmesi için antistatik katkıları bulunması gereken başlıca özellikler şunlardır;

- Uzun süreli performans göstermesi gerekmektedir.

- Belirli bir oranda polimer matris ile uyumlu olması gereklidir. Örneğin yüzeye çıkan (migrasyon yapabilen) katkılar, polimer matris ile tam bir uyum gösterirse, katkının hidrofil uçları yüzeye çıkamayacağı için antistatik özellik olumsuz açıdan etkilenmektedir.
- Kullanıldığı diğer katkılar (ultraviyole önleyiciler, antioksidanlar vb.) ile olumsuz bir etkileşime girmemesi veya bu katkıların performansını geriletmemesi gereklidir.
- Polimerin işlendiği proses parametrelerine olumsuz bir etkisinin olmaması yani erime noktası, viskozite, şeffaflık ve renk olarak polimere yakın veya polimerle uyumlu olması gereklidir.
- Isıl dayanımının polimerin proses koşullarına uygun olması ve ilgili polimerin proses sıcaklıklarında gaz çıkışı benzeri bir bozunma göstermemesi gereklidir.
- İşlenme sırasında zehirli gaz çıkışına sebep olmamalıdır.

2.3.1. Yüzeye Migrasyon Yapan Antistatik Katkılar

Yüzeye doğru yönelim yapan antistatik katkılar genelde hem hidrofil hem de hidrofob gruplardan oluşmaktadır. Hidrofob gruplar polimer ile uyumu sağlarken hidrofil uç gruplar ise polimer matrisin içerisinden yüzeye doğru yönlenmektedirler. Yüzeye çıkan hidrofil gruplar havanın su moleküllerini kendilerine çeker ve polimerin yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturmaktadır. Bu ince tabakayı oluşturan su molekülleri yüzeyde iletken bir katman meydana getirirken statik yüklerin de oluşmasını engellemektedir. Eğer antistatik katkının yapısındaki hidrofob kısımlar fazla ise veya katkının kendisi polimer matris ile fazlaca uyumlu olursa yüzeye çıkma işlemi gecikmekte ve böylelikle antistatik katkının etki süresi zamana yayılmış olmaktadır. Ancak yine de bu tip migrasyon yapan katkıların performansı, polimer matris ile birlikte harmanlanan karbon siyahı, metal tozları, iyonik sıvılar veya blok kopolimerleri kadar kalıcı değildir. Bu tip yüzeye migrasyon yapan katkılara örnek olarak uzun zincirli alkil fenoller, sorbitan esterleri, etoksile aminleri ve gliserin mono stearat benzeri gliserol esterlerini gösterilebilir [16].



Şekil 2.9: Yüzeye çıkan antistatik katkıların çalışma mekanizması.

Şekil 2.9'da özetlenmiş adımlar şunlardır: (a) Polimer işleme sırasında antistatik katkı homojen bir şekilde polimer içerisinde dağılmaktadır, (b) işleme sonrasında katkı yavaş yavaş yüzeye çıkmaya başlamaktadır, (c) belirli bir süre (katkının tipine göre birkaç saat veya birkaç gün sürebilir) sonra katkının hidrofil uçları polimerin yüzeyine sıralanmaktadır, (d) hidrofil uçlar havanın nemini tutmakta ve iletken bir film tabakası oluşturmaktadır.

Yüzeye migrasyon yapan antistatik katkıları genelde poliolefinlerde tercih edilmektedir. Bu katkıları diğer mühendislik plastikleri ile yapı olarak daha uyumlu oldukları için yüzeye migrasyon gerçekleşmemekte ve antistatik etki görülmemektedir. Bu tip antistatik katkıları fiyat olarak alternatiflerinden daha ucuz olup antistatik etki hızlı bir şekilde görülmektedir ancak bu etkinin kalıcılığı kısa sürmektedir.

2.3.2. Karbon Siyahı, Grafit ve Grafen

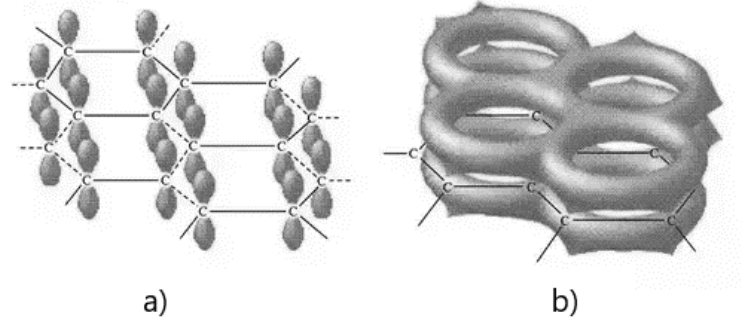
Karbon siyahı, asfalt yağı benzeri hidrokarbonların kısmı yakılması sonucu elde edilmektedir. Bu prosesin gereği olarak elde edilen karbon siyahı farklı tanecik boylarına ve topaklanma şekline sahiptir. İletken karbon siyahı diye tabir edilen yapıda ise karbon tanecikleri zincir benzeri yapılar ile birbirine kısmen bağlıdırlar. İletken karbon siyahı, perkolasyon eşiği sağlayacak şekilde bir polimer matris içerisinde dağıtılsa, zincir yapıların oluşturduğu iletken ağ benzeri yapı sebebiyle katıldığı yalıtkan polimere antistatik özellik kazandırmaktadır. Bu perkolasyon eşiği, nanotüp veya grafen benzeri diğer karbon türevlerine göre karbon siyahında daha yüksek konsantrasyonda gerçekleşmektedir [17].

Tablo 2.1: Farklı polimer matrisleri içerisinde iletken karbon siyahının (Printex XE 2) perkolasyon eşiği değerleri.

Polimer Matris	Perkolasyon Eşiği (%)
Polietilen (HDPE)	2,6 - 4,0
Polietilen (LDPE)	1,6
Polipropilen (PP)	1,6
EVA (%14 VA)	1,2
EVA (%28 VA)	3,2
Stiren-Bütadien Kopolimer	2,0
Polikarbonat (PC)	4,4
Poliamid 66 (PA66)	1,4
Polifenilen Oksit (PPO)	1,6

Perkolasyon eşiği oranı karbon siyahı türüne bağlı olduğu gibi katkılandığı polimerin türüne ve karbon siyahının matris içerisindeki dağılımının kalitesine de bağlıdır. Örneğin Orion Engineered Carbons firmasının Printex® XE 2 isimli ticari karbon siyahı, yüksek yüzey alanı sebebiyle diğer karbon siyahı türlerine göre çok daha iletkendir ve perkolasyon eşiği değeri Tablo 2.1'de görüldüğü gibi %10'un altındadır. Buna karşılık olarak, N550 tipi ticari karbon siyahının yüzey alanı daha az olduğu için aynı perkolasyon eşiği değerlerini yakalamak için %30 seviyelerinde eklenmesi gerekmektedir. Karbon siyahının perkolasyon eşiğine ulaşması için tüm parçacıkların birbirine değmesinin gerekmediği, aralarında çok kısa bir mesafe (2 nm civarı) olmasının dahi, elektronların hareket edebileceği iletken patikalarının oluşmasına sebep olabileceği ve böylelikle iletkenliğin sağlandığı varsayılmaktadır [18-19].

Grafit, birbirlerine sp^2 düzeninde ve arı peteğine benzer altıgen şekilde bağlı karbon katmanlarının üstü üste sıralanması ile oluşan bir karbon allotropudur. Grafit doğada uzun süre yüksek sıcaklık ve yüksek basınca maruz kalırsa elmasa dönüşür. Grafitin 1 mm kalınlığındaki bir kesitinde yaklaşık üç milyon tekli katman bulunmakta, bu katmanlardan her bireri tek başına grafen olarak isimlendirilmektedir [20]. Grafit katmanları kendi yüzeylerinde sıkı kovalent bağlar ile bağlı iken düzlemler arasında ise Van Der Waals etkileşimleri bulunmaktadır. Bu kimyasal bağlanmada her karbon atomu sigma bağları ile sp^2 hibritleşmesi yaparken bir adet te delokalize pi orbitali bulunmaktadır, grafit katmanları arasında oluşan bu elektron bulutu sayesinde elektronlar serbestçe hareket ederek iletkenlik sağlanmaktadır [21].

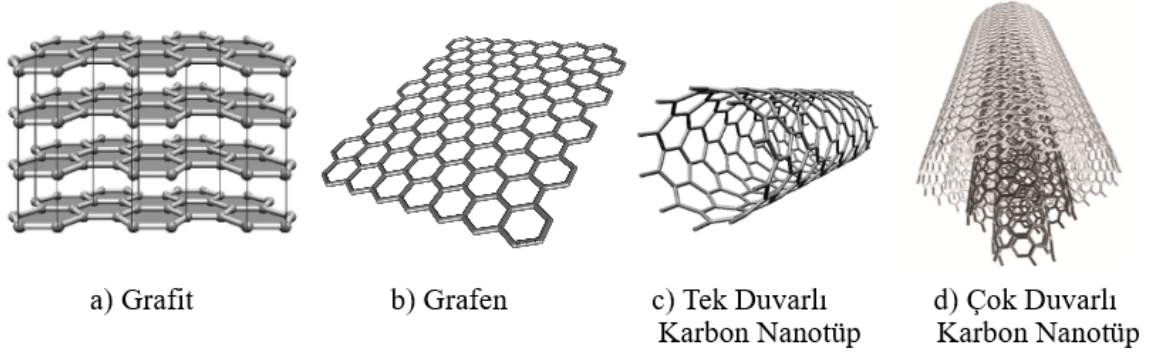


Şekil 2.10: Grafiti oluşturan karbon atomlarının bağ yapıları. a) sp^2 hibritleşmesi b) katmanlar arası delokalize pi orbitalleri.

Elmasta delokalize elektron bulunmadığı için iletkenlik çok zayıftır. Grafende ise delokalize elektronlar grafitte göre daha az etkileşime maruz kaldıkları için aynı düzlem boyunca daha rahat hareket etmekte ve bundan dolayı grafenin iletkenliğinin grafitte göre daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Antistatik karbon türevlerinin antistatik uygulamalarındaki en büyük dezavantajı, son ürüne siyah renk vermeleridir. Bu sebeple, şeffaf ve açık renkli ürünlerde kullanımı sınırlıdır.

2.3.3. Karbon Nanotüpler

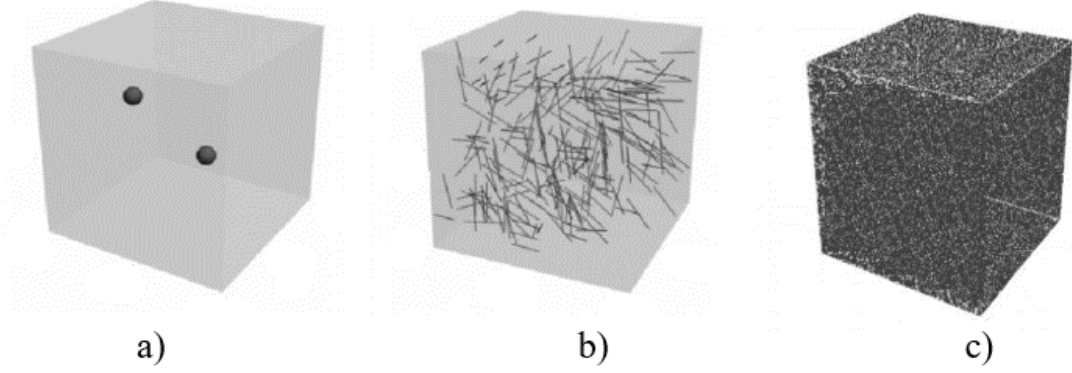
Karbon nanotüpler görünüm olarak, grafenin nano ölçekte silindir şeklinde bükülmesi ile oluşmuş yapılar gibi düşünülebilir. Bu silindirik yapının en az bir ucu yarım fullerene küresi benzeri bir sona sahip olmalıdır. Karbon nanotüpler üretim yöntemlerine göre tek duvarlı veya çok duvarlı olarak sınıflandırılmaktadır. Her iki tipte de en/boy oranı 1000'in üzerindedir. Şekil 2.11'de görüldüğü üzere tek duvarlı karbon nanotüpler tek bir grafen katmanını içerirken, çok duvarlı karbon nanotüpler ise iç içe geçmiş ve aralarında Van Der Waals etkileşimi bulunan ikiden fazla sayıda grafen katmanını içermektedir [22].



Şekil 2.11: Çeşitli karbon allotropları.

Karbon nanotüpler özellikle son yıllarda yüksek yük transfer kapasitesi nedeni ile antistatik veya iletkenlik sağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Karbon nanotüpleri ilgili uygulamalarda üstün performans göstermesi için nanotüplerin agromerler şeklinde bulunmaması ve polimer matris içerisinde çok iyi dağıtılması gerekmektedir. Ultrasonik karıştırma, kalenderleme, bilyalı değirmenlerde ve uygun karıştırıcılar ile yüksek hızlı karıştırmak veya nanotüplere polimer ile uyumlu olacak şekilde fonksiyonel grup eklemek bu dağıtma yöntemlerinden bazılarıdır [22].

Karbon siyahı ile kıyaslandığında aynı iletkenliği elde etmek için ağırlıkça çok daha az nanotüp kullanılarak hedeflenen antistatik etki sağlanmaktadır. Örnek olarak, LDPE polimer matrisi içerisinde %5-15 oranında karbon siyahı kullanılarak elde edilecek iletkenlik, %0,1 veya daha az tek duvarlı karbon nanotüp kullanılarak elde edilebilmektedir [22].



Şekil 2.12: Aynı ağırlıktaki farklı iletken katkıların birim alanda dağılımları. a) mikro parçacık, b) karbon fiber c) karbon nanotüp [22].

Karbon nanotüpler eğer etkin bir şekilde polimer matris içerisinde dispers edilirse aynı hacimde iletken üç boyutlu ağ yapıyı oluşturmak için çok daha az nanotüp yeterli olmaktadır. Bunun şematik bir gösterimi Şekil 2.12'de görselleştirilmiştir. Aynı ağırlıkta (veya aynı hacimde) bulunan mikro parçacıklar matris içerisinde birbirine temas edip iletkenliği sağlaması oldukça zordur. Benzer şekilde iletken fiber yapıdaki katkıların dağılımı, mikro parçacıklardan daha efektif olmasına rağmen sınırlı olmaktadır. Karbon nanotüplerin ise yüzey alanları çok geniş olduğundan iletim için gerekli ağ yapının oluşması çok daha kolay olmaktadır.

2.3.4. Metal Tozları

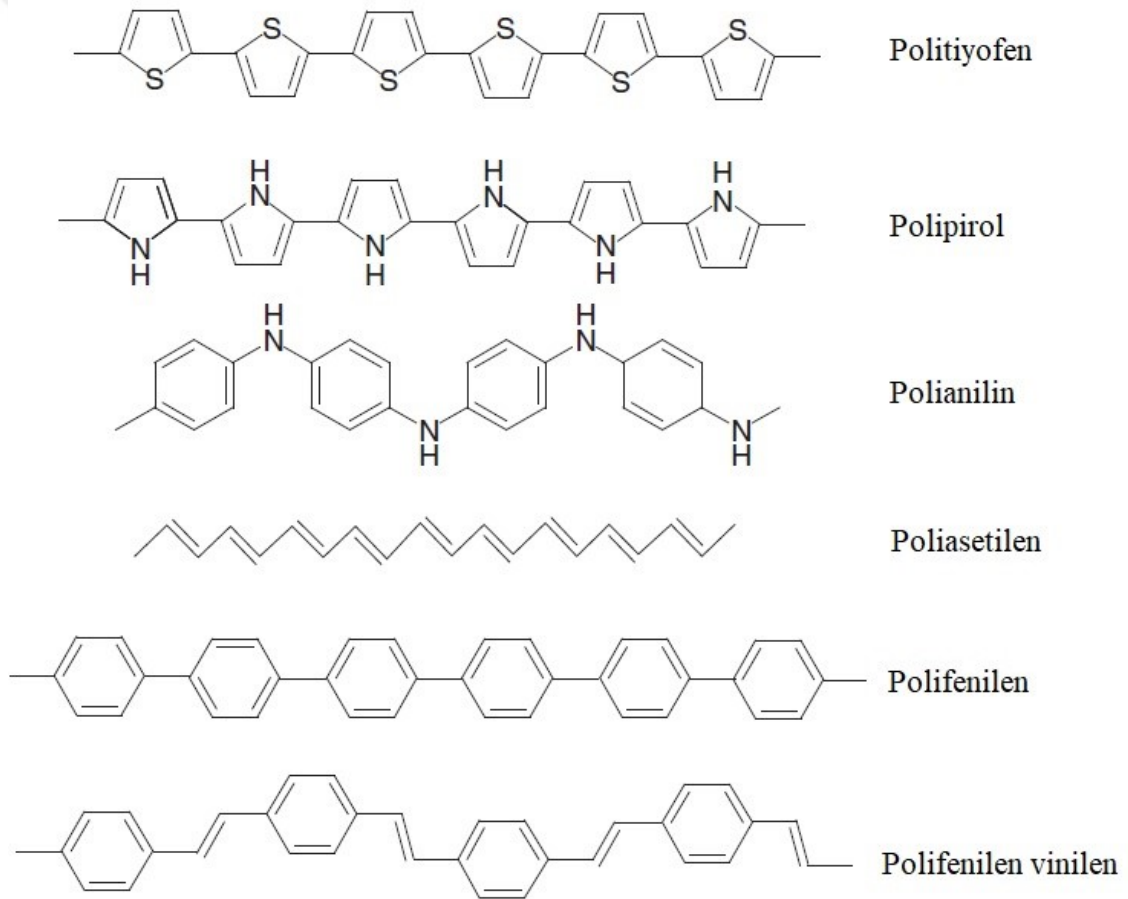
Çeşitli metal tozları, polimer matris içerisine harmanlama veya uygun bir yöntem ile yüzeye kaplamak suretiyle uygulandığında katıldığı polimerin iletkenliğini arttırmaktadır. Genel çalışma mantığı karbon siyahı ile aynıdır, yani belirli bir katkı oranına kadar iletkenlik çok yavaş artarken perkolasyon eşiğinde polimerin iletkenliğinde radikal artış gözlemlenmektedir. Bakır, kalay, alüminyum, gümüş, nikel gibi temel elementlerin nano tozları kullanılabildiği gibi indiyum kalay oksit, titanyum karbür, baryum titanat ve antimon kalay oksit gibi özel alaşımlar da bu amaçla kullanılmaktadırlar. Nano tozlara benzer şekilde nano fiberler de iletkenliği artırma amacıyla kullanılmaktadır [23-24].

Şeffaf yapıda olan indiyum oksit, %10 civarında kalay ile katkılanırsa şeffaflığı bozulmadan iletken özellik göstermektedir. Bu sebeple, indiyum kalay oksit (İTO) birçok antistatik/iletken kaplama uygulamasında kullanılmaktadır. Kaplamadaki İTO kalınlığı arttıkça, malzemenin

iletkenliği ve kaplamanın kırılgenlığı artarken buna paralel olarak yüzey direnci ve şeffaflığı azalmaktadır [25].

2.3.5 İletken Polimerler

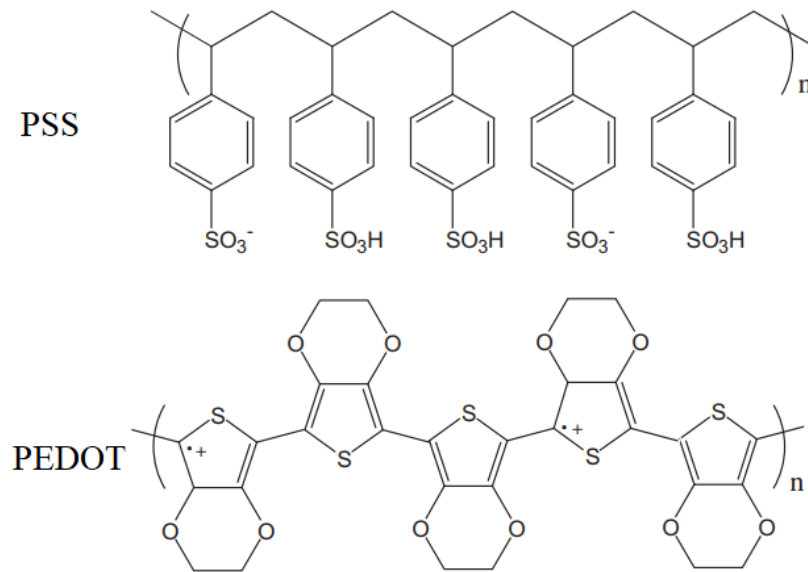
Polianilin (PAni), poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli (stirensülfonik asit) (PEDOT:PSS) ve polipirol (PPy) gibi delokalize elektron barındıran ve ana zinciri konjuge etkileşimler içeren iletken polimerler, ekstrüzyon, döndürerek kaplama (spin coating), enjeksiyonla kalıplama, inkjet baskı ve tabakalı kaplama (LbL) gibi metotlar ile polimerlere uygulanabilmektedirler. Şekil 2.13'te bazı iletken polimerler ve tekrar eden grupları nötr hallerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Bazı iletken polimerler ve kimyasal yapıları.

İletken polimerler nötr (katkılanmamış, doplanmamış) hallerinde yani dışarıdan bir etki olmadıkça enerji bantları arasındaki fark bir veya birkaç eV olmakta ve yarı iletken gibi

davranmaktadırlar. Bu şartlarda iletkenlik değeri genelde 10^{-8} S/cm ve daha az olmaktadır. İletken polimerleri aktive etmek, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları ve konjuge sistemin zıt bir iyon ile katkılanması (doplanması) ile gerçekleşmektedir. İletkenlik değeri 10^{-10} ila 10^{-5} S/cm arasında bulunan bir polimer bu doplama sonrasında neredeyse metalik iletkenliğe yakın bir iletkenlik göstererek 1 ila 10^4 S/cm arasında bir iletkenliğe sahip olur. İletken polimerler içerisinde bugüne kadar raporlanmış en yüksek iletkenlik $>10^5$ S/cm'den yüksek bir değerle iyot doplanmış poliasetilene aittir. Teorik olarak bu iletkenliğin üst limiti 2×10^7 S/cm'dir ve bu değer bakırın iletkenlik değerinden yüksektir [26]. Konjuge bağlar içeren iletken polimerlerde ana zincir sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon merkezlerine sahipken her karbon atomundaki bir değerlik elektronu sigma bağlarına dik olarak p yörüngesinde bulunmaktadır. Zincir içerisindeki iletim ise polaronlar ve bipolaronlar yoluyla sağlanmaktadır. Yapısında pozitif yüklü poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve negatif yüklü poli(stirensülfonik asit) (PSS) bulunan PEDOT:PSS bileşimi, 3,4-etilendioksitiyofenin suyun ve PSS'in bulunduğu ortamda oksidatif polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Bu birleşimdeki PSS'in görevi katyonik ve iletken olan PEDOT için bir zıt iyon katkılanması ve PEDOT:PSS polimer jel parçacıklarının sulu çözeltideki dispersiyonunu sağlamaktır. Bu jel parçacıklar sahip oldukları çok iyi film oluşturma özelliği sayesinde birçok şeffaf ince film kaplama uygulamasında kullanılmaktadır [27].



Şekil 2.14: PEDOT:PSS'in yapısı [27].

PEDOT:PSS yüzey kaplamaları 200 S/cm'e kadar bir iletkenliğe sahip olabilirler ve yüksek ısı ve mekanik dayanıma sahip olan bu kaplamaların çözücü dayanımı da çok yüksektir. İndiyum kalay oksit (İTO) kaplama ile kıyaslandığında PEDOT:PSS esnek iken İTO kırılındır.

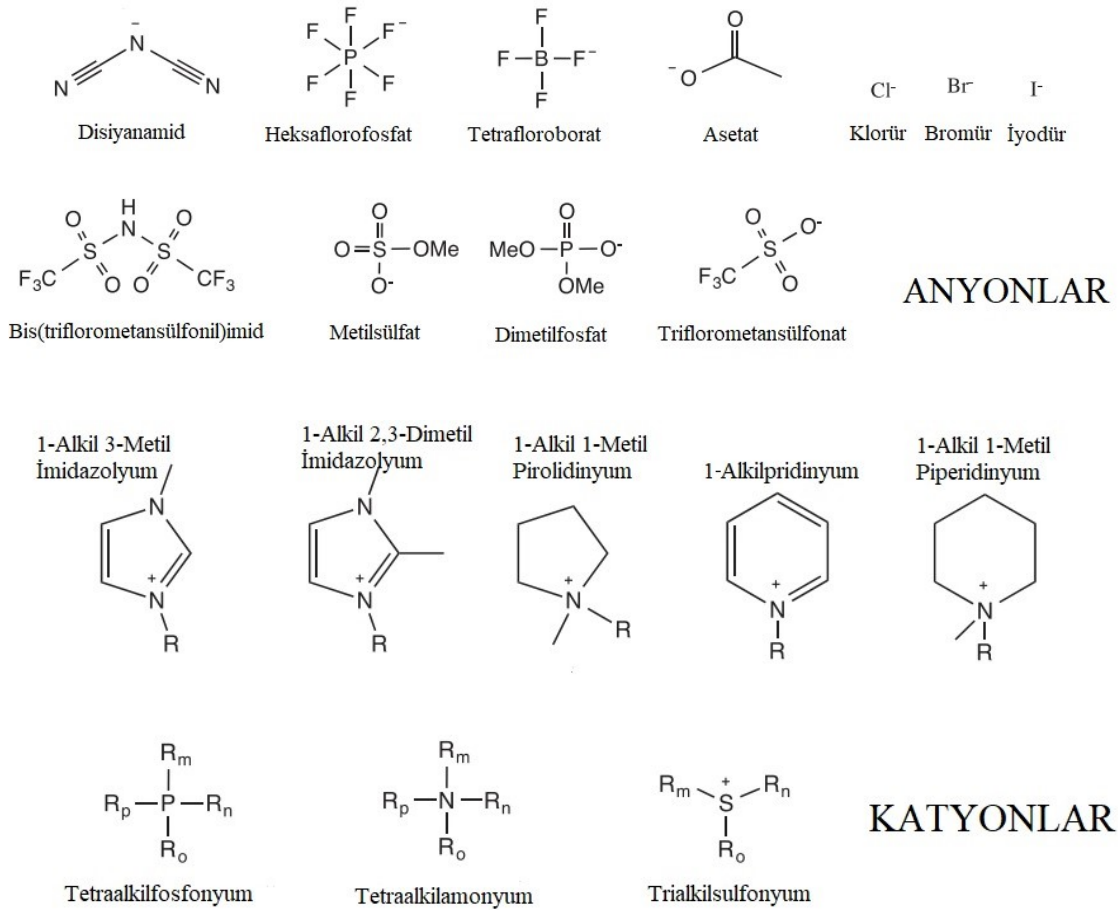
Polianilin'in çeşitli oksidasyon formları bulunmaktadır. Bunlar, Leucoemeraldin (LB), emeraldin (EB) ve pernigrenalindir (PB). Leucoemeraldin, mavi renkteki kararlı form olan emeraldin formunun indirgenmiş formu iken pernigranilin ise emeraldin formunun yükseltgenmiş halini ifade etmektedir. PANi yalnızca emeraldin tuzu formunda iletken özellik göstermekle birlikte katkılama derecesi ve oksidasyon durumu PANi'nin iletkenliğini etkileyen faktörlerdendir. Polianilin çeşitli yöntemler ile polimerlere uygulanabilir. Örneğin, hem PANi hem de polimer matris (LDPE) aynı çözücü (toluen) içerisinde çözülüp, karıştırılıp sonrasında ise çözeltiden çözücünün buharlaştırılması yöntemi ile elde edilen ince film kaplamaların 10^{-3} S/cm iletkenliğe sahip olduğu ölçülmüştür [28]. Benzer bir şekilde, amonyum peroksi disülfat çözeltisinde çözülmüş PANi ile muamele edilmiş PET iplikler, çözücünün buharlaşmasından sonra katkılanan PANi miktarına bağlı olarak 10^6 ila 10^{11} $\Omega \cdot \text{cm}$ aralığında değişen bir hacimsel direnç değerine sahip oldukları raporlanmıştır [29]. PANi'nin eriyik karıştırma yöntemi ile antistatik katkı olarak kullanıldığı bir çalışmada PANi ve PBT'yi uyumlaştırmak için PBT'nin maleik anhidrit ile graft edildiği ve sonrasında %3 oranında PANi katkılanan PBT'nin yüzey direncinin 10^{16} seviyesinden 10^9 ohm/sq seviyelerine indirildiği bildirilmiştir [30].

2.3.6. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlar olarak tanımlanabilir [31]. Bir anyon ve katyondan oluşan bu sistemlerin en önemli özelliklerinden bazıları; çok düşük buhar basıncına sahip olmaları, yüksek ısı dayanımı, doğa dostu çözücü olarak kullanılmaları, anyon ve katyon çeşitliliğinin fazla olması, yüksek iyon iletimi sayesinde antistatik olarak kullanılmaları olarak sıralanabilir. İyonik sıvılar yakıt hücreleri, sıvı kristal ekranlar, membranlar, sensörler, bataryalar ve elektrokromik cihazlar gibi birçok ileri teknoloji uygulamada yer almaktadır [31]. İyonik sıvıları oluşturan anyon ve katyonlar klasik tuzlardan farklı olarak asimetric, büyük ve hacimli oldukları için oluşturdukları iyonik sıvılar yüksek erime noktasına sahip değildir. Mevcut çözücüler ile karşılaştırıldığında yanıcı olmamaları, düşük buhar basıncı neticesinde uçucu olmamaları, viskozite ve polarlık seviyesinin ayarlanabilir olması, iyonik sıvıları yeşil ve çevreci çözücüler olarak tanımlanmasına neden olmaktadır. İyonik sıvılarda kullanılan anyonlara örnek olarak bis(triflorometansülfonil)imid,

tetrafloroborat, disiyanamid, triflorometil asetat, hekzafloro fosfat gösterilebilirken katyonlara örnek olarak ise piridinyum, imidazolyum, fosfonyum, amonyum ve piperidinyum örnek verilebilir.

İyonik sıvılar polimer matris ile harmanlanarak antistatik katkı olarak kullanılabilirler. Yüksek ısıl dayanımları sayesinde neredeyse tüm termoplastik ve termoset sistemlere uygundur. İyonik sıvı ile yapılan ekstrüzyon uygulamalarında gaz çıkışı meydana gelmezken yüksek çözünürlük ve uyumlulukları sebebiyle son ürünün şeffaflığına da olumsuz etkileri bulunmamaktadır. Ayrıca iyonik sıvılar katkılандıkları polimer matrise esneklik sağlayarak plastifiyan etki gösterirken, polimerin camsı geçiş sıcaklığını da azaltmaktadırlar. Bu gibi avantajlarının yanında yüksek maliyetli olmaları iyonik sıvıların ticari uygulaması için ciddi bir dezavantajdır [31].



Şekil 2.15: İyonik sıvılarda kullanılan anyon ve katyonlardan bazıları [32].

İyonik sıvıların antistatik uygulamalarındaki en önemli avantajlardan birisi antistatik etkinin kalıcı olması ve bu etkinin ortamdaki bağıl neme bağımlılığının az olmasıdır. Literatürde iyonik sıvıların antistatik olarak kullanımına ait birçok örnek mevcuttur. Bu örnekler Bölüm 2.7'de incelenmiştir.

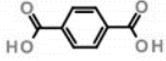
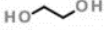
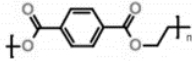
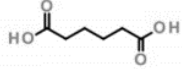
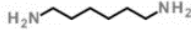
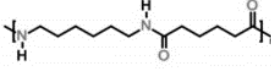
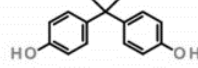
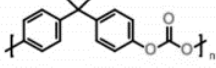
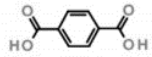
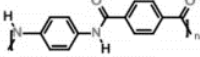
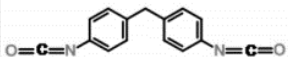
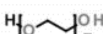
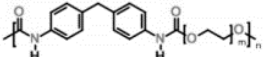
2.3.7. Blok Kopolimerler

Hidrofilik ve antistatik özellikli blok kopolimerlerin, antistatik katkı olarak, yalıtkan polimer matris ile eriyikten karıştırma yöntemi ile harmanlanması sonucu bağıl nemden bağımsız olarak kalıcı antistatik etki gösterebilen son ürünler elde edilebilmektedir. Bu amaç doğrultusunda polieter blok amid veya polieter blok ester yapısında ürünler kullanılabilir [12]. Blok kopolimerler polimer matrise %10-15 aralığında katkılандığında yüzey direnci değerini 10^{16} seviyelerinden 10^8 veya 10^9 seviyelerine indirebilmektedir. Blok kopolimerlerin kimyasal, fiziksel ve antistatik özelliklerinden ayrıntılı olarak Bölüm 2.4.2'de bahsedilmiştir.

2.4 TERMOPLASTİK POLİMERLER

Polimerler, küçük moleküllerin (monomer) birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanarak oluşturduğu büyük moleküler yapılar olarak tanımlanabilirler. Polimerler birçok farklı özelliğine göre sınıflandırılabilirler. Örneğin, polimerleri sentez yöntemine göre basamaklı (kondenzasyon) veya katılma (zincir) polimerizasyonu olarak, monomerlerin türüne ve dizilişine göre homopolimer veya kopolimer olarak, sıcaklık karşısındaki davranışına göre termoplastik veya termoset olarak sınıflandırılabilirler. Tez çalışmasında kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmiş, termoplastik kopolimerler sentezlenmiştir.

Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere örnek olarak polyesterler, poliüretanlar ve poliamidler gösterilebilir. Bu polimerizasyon tipinde $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ gibi uygun fonksiyonel grubu bulunan monomerler kondenzasyon tepkimesi sonrasında yapılarından H_2O gibi küçük moleküllu yan ürünler vererek polimerleşmektedirler.

Monomerler		Polimer
 Tereftalik Asit	 Etilen Glikol	 Polietilen Tereftalat (PET)
 Adipik Asit	 Hekzametilen diamin	 Naylon 6,6 (PA 66)
 Bisfenol A	 Fosgen	 Polikarbonat (PC)
 Tereftalik Asit	 1,4 Fenilendiamin	 Kevlar®
 Metilen Difenil Diizosiyanat (MDI)	 Polietilen Glikol (PEG)	 Poliüretan

Şekil 2.16: Bazı kondenzasyon polimerleri ve bunları oluşturan monomerler.

Polietilen gibi tekrar eden tek bir monomerden oluşmuş polimerlere homopolimer denir. İki adet monomerden oluşmuş polimerlere ise kopolimer veya bipolimer denir [33]. Polimeri oluşturan iki farklı monomer zincir üzerinde rastgele dizilmişse buna rastgele (random) kopolimer, eğer monomerler birbirini takip eder şekilde dizilmiş ise buna art arda kopolimer, eğer bloklar halinde kümelenmiş olarak bulunursa buna blok kopolimer denir. Polimer yapılarına ait genel gösterim Şekil 2.17'de sunulmuştur.



Şekil 2.17: Monomerlerin dizilimine göre isimlendirilmiş bazı kopolimer yapıları.

Monomerler arası farklılaşmanın aynı zincir üzerinde olduğu durumlarda bu yapıya lineer kopolimer denir. Eğer farklılaşma ana zincire ilave olarak yan zincirlerde devam ediyor ise bu tip kopolimerlere dallanmış kopolimer denir. Dallanmış kopolimerler yıldız şeklinde, graft olarak veya hiperdallanmış olarak bulunabilirler.

Kopolimerler ticari olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir. Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS), stiren-bütadien (SBR), stiren-isopren-stiren (SIS), polietilen tereftalat glkol (PETG), naylon 6, naylon 12 ve etilen vinil asetat (EVA) gibi kopolimerler bu ticari uygulamalara örnek olarak gösterilebilir. Blok kopolimerlerdeki her bir blok, homopolimerinin fiziksel veya kimyasal özelliklerinden bazılarını gösterdiği için oluşan blok kopolimer birden fazla polimerin özelliklerini aynı anda içermektedir.

Termoplastik polimerler zincir içinde kovalent bağlar ile bağlı olmalarının yanı sıra moleküller arasında hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleri bulunmaktadır. Bu etkileşimlerin sıcaklık etkisiyle zayıflaması sonucunda polimer viskoz ve şekil değiştirmeye olanak sunmaktadır. Bu kapsamda, termoplastik polimerler ısı etkisiyle eriyip şekillendirilebilen ve bu özellikleri sayesinde geri dönüştürülebilmeye oldukça uygun polimerler olarak tanımlanabilmektedirler. Polietilen, polipropilen, PET veya poliamid 6 (PA6) bu tür termoplastik polimerlere örnek olarak verilebilir.

2.4.1. Polietilen Tereftalat (PET)

Termoplastik polimerler içinde en önemlilerinden birisi polietilen tereftalattır. PET polimeri birçok üstün özelliğinden dolayı günlük hayatta yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal dayanımının ve işlenebilirliğinin yüksek olmasından dolayı hem film ve levha formunda ambalaj endüstrisinde hem de sentetik iplik olarak tekstilde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Tez kapsamında hedef olarak belirlenen polimer matris PET olduğu için takip eden bölümlerde PET'e ait detaylar sunulmuştur.

2.4.1.1. Tarihçe ve Kullanım Alanları

1920'li yıllarda DuPont firmasında organik kimya alanında araştırmalar yapan Wallace H. Carothers, polimerlerin yapısı ve sentetik metotlar ile polimer elde etmek üzerine çalışmalar yürütüyordu. Carothers çalışmalarına, o yıllarda yan reaksiyonlarının az olması sebebiyle en anlaşılır polikondenzasyon reaksiyonlarından biri olan alifatik alkoller ve alifatik karboksilik

asitlerin tepkimelerini inceleyerek başlamıştı. Bu çalışmalarının sonucunda dikarboksilik asitleri molce %5 oranında fazla dioller ile reaksiyona sokan Carothers, molekül ağırlığı 4000 gr/mol'e kadar polyesterler sentezleyebilmiştir. Bu sırada Carothers'in çalışma arkadaşlarından J. W. Hill, buhar difüzyon pompası kullanarak reaksiyon ortamındaki vakum değerini 10^{-5} mmHg seviyelerine düşürmeyi başarmış ve oktadekanoik asit ile 1,3 propan diol reaksiyonunu kademeli olarak 200 °C de önce 1 mmHg daha sonra 10^{-5} mmHg seviyesinde gerçekleştirerek molekül ağırlığı 12000 gr/mol olan bir polyester sentezlemiştir [34].

1930 yılında Carothers ve çalışma arkadaşları sentezledikleri polyesteri eriyik halde çektiklerinde uzadığını ve iplik haline geldiğini gözlemlemişlerdir. Oluşan bu iplikleri soğuk halde tekrar çekmeye çalıştıklarında ise kesit alanı küçülen ipliklerin biraz daha uzama (oryantasyon) gösterdiğini keşfetmişlerdir. Carothers ve Hill gözlemledikleri bu uzamayı soğuk çekim veya soğuk uzama anlamına gelen "cold drawing" olarak tanımlamışlardır [35]. Carothers ve çalışma arkadaşlarının sentezledikleri tüm polyesterlerin neredeyse tamamı alifatik yapıda oldukları için düşük erime noktasına ve düşük hidrolitik dayanıma sahip olduğundan pratikte bu ürünlere ticari bir uygulama alanı bulamamışlardır. Carothers bunun üzerine 1930'lu yılların başında aralarında poliamidlerin de bulunduğu farklı polimerler üzerinde çalışmaya başlamış ve 1934 yılında Carothers ve çalışma arkadaşı Don Coffman naylon 9'u, ardından W. R. Peterson ile naylon 5,10'u sentezlemişlerdir. 1935 yılında ise Gerard Berchet ile birlikte naylon 6,6'yı sentezlemişlerdir [36]. İlk ticari sentetik iplikler Perlon L (naylon 6) ve naylon 6,6 olmuştur. 1940 yılında bir İngiliz kimya firması olan ICI (Imperial Chemical Industries), DuPont firmasının lisansı ile naylon 6,6 satmaya başlamıştır. Aynı yıllarda Calico Printers Association (CPA) isimli bir diğer İngiliz tekstil firmasında J. R. Whinfield öncülüğünde bir çalışma ekibi ile etilen glikol ve tereftalik asitten polyester eldesi konusunda çalışmaya başlamıştır. Bu çalışma çok kısa sürede meyvesini vermiş ve 1941 yılında Whinfield ve J. T. Dickson ilk patent başvurularını yapmışlardır [37]. Bu çalışma J. R. Whinfield'ı bildiğimiz anlamda PET'in mucidi yapmıştır. İlerleyen yıllarda ICI, CPA ve DuPont arasında bu ürünün patent ve üretim hakları için bir anlaşma yapılmıştır. Buna göre, DuPont polyesterin patent ve üretim haklarını sadece Amerika için alırken, ICI'da Amerika hariç dünyanın geri kalanı için bu hakları CPA'dan satın almıştır [38]. İlerleyen yıllarda polyester üretimi Avrupa'da ICI'nin alt lisansı ile çeşitli ülkelerde başlamıştır. Almanya'da Hoechst AG firması *Trevira* markasıyla, İtalya'da Societ'a Rhodiatocce firması *Terital* markasıyla ve Fransa'da Societ'e Rhodiaceta firması *Tergal* markasıyla ve ICI firması da Kanada'da *Terylene*

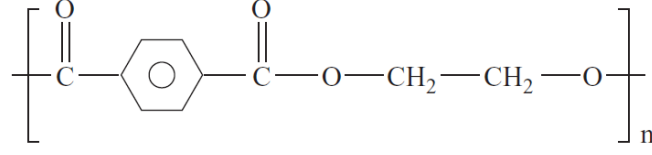
ismi ile polyester üretimine başlamıştır. Winfield'in patent süresi boyunca PET'e alternatif olacak ve DuPont'un patentinin kapsamına girmeyen birkaç sentetik iplik üretim denemesi olsa bile bunlar tam anlamıyla başarıya ulaşamamış ve gerçek anlamda polyesterin dünyaya yayılması için patent süresinin dolması gerekmiştir [34].

PET iplik üretiminde molekül ağırlığı arttıkça ipliğin mukavemet özelliklerinin artması dikkat çekmiş bu nedenle, yüksek molekül ağırlıklı PET üretimi istenen bir şey olmuştur. Ancak polimerizasyon aşamasında polimer eriyik halde iken molekül ağırlığını arttırmak amacıyla yüksek sıcaklık ve basınç uygulama gerekliliği aynı zamanda sıcaklık nedeniyle reaksiyonu tersine çevirdiğinden istenilen büyüklükte molekül eldesi gerçekleşmemiştir. Bu amaçla, geliştirilen katı hal polimerizasyonu tekniği ile yüksek molekül ağırlıklı polyesterler elde edilmiş ve bu yöntemle elde edilen polimerler iplik uygulaması haricinde PET şişelerde de kullanılmıştır [34].

Polyester iplik üretiminde öncü olan firmalar PET'in film olarak ta kullanılabileceğini anlamışlar ve DuPont firması *Mylar*, ICI firması *Melinex* ve Celenase firması da *Celanar* markasıyla PET film üretimine başlamışlardır. 1970 ve 1973 yılları arasında DuPont firmasının aldığı iki patentin birincisi silindirik şekilli, iki eksene de yönlenmiş PET şişenin kendisini kapsarken, ikinci patent ise buna ait üretim metodu ve kullanılan ekipmanları kapsamaktadır [39]. İki aşamadan oluşan PET şişe üretim prosesine göre önce enjeksiyon kalıplama ile bir preform elde ediliyor sonrasında ise bu preform hava basıncı ile şişirilerek enine ve boyuna yönlendirilip son haline getirilmektedir. PET şişe üretiminde kullanılan PET'in molekül ağırlığı iplikte kullanılanlardan yüksektir. Bunun yanında, ambalaj endüstrisi için dökme (cast) ve iki yöne yönlendirilmiş (BOPET) PET filmler günümüzde çok geniş kullanım alanına sahiptir.

2.4.1.2. PET Üretim Metotları

PET zincirinde tekrar eden birimlerin molekül ağırlığı 192 gr/mol'dür ve bu yapı Şekil 2. 18'de gösterilmiştir.

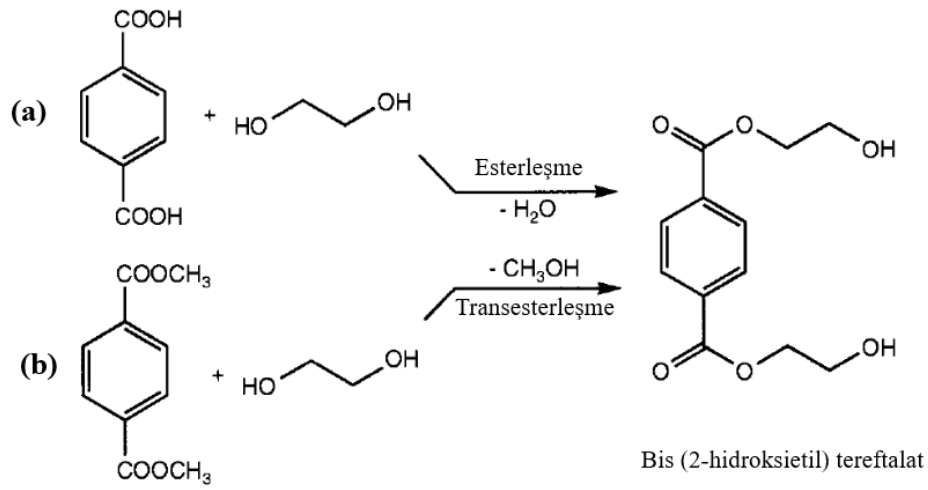


Şekil 2.18: PET polimerinde tekrar eden polyester birimi.

PET sentezi için genel kabul gören iki yöntem bulunmaktadır. Bunlardan birincisi dimetil tereftalat (DMT) yöntemi, diğeri ise tereftalik asit (PTA) yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Her iki metotta da başlangıç maddelerinin saf olması çok önemli olup ilk zamanlarda PTA'yı saflaştırmak daha zor olduğu için polyester üretimi DMT prosesine göre yapılmıştır. Ancak günümüzde PTA prosesi gittikçe önem kazanmış ve üretimdeki yerini almıştır. PET üretim prosesi esterleşme ve polikondenzasyon olarak iki adımdan oluşur. PTA prosesinde ilk adım PTA ve MEG'in esterleşmesi ile gerçekleşirken DMT prosesinde ise etilen glikol ve DMT arasındaki transesterleşme ile gerçekleşmektedir.

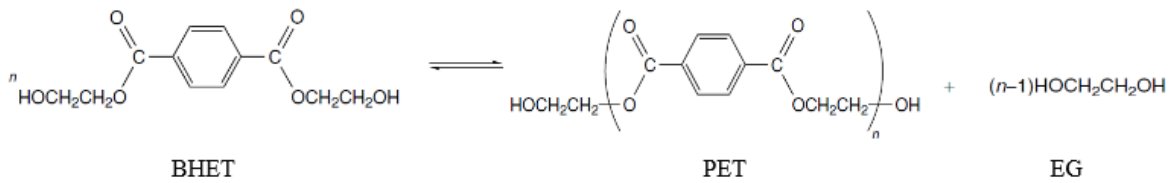
DMT ve etilen glikol (EG) arasındaki transesterleşmede etilen glikolün fazlası kullanılırken reaksiyon sıcaklığı 180-210°C arasında olup reaktör bu sıcaklığa ulaştığında katalizör ilave edilmektedir. Katalizör olarak titanyum, germanyum, mangan ve kalay gibi metallerin türevleri %0,05 ila %0,5 oranında kullanılmaktadır. Bunlardan germanyum oksitin etkinliği daha yüksektir. Bu proseste yan ürün olarak metanol oluşmakta ve destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Metanol çıkışı bittiğinde transesterleşme reaksiyonu tamamlanmakta ve bis-(2-hidroksietil) tereftalat elde edilmektedir.

PTA ve EG arasında olan doğrudan esterleşme reaksiyonunda ise PTA'nın düşük çözünürlüğünden dolayı reaksiyon ortamı heterojen olsa da yüksek sıcaklık etkisiyle (~230 °C) bu çözünürlük artmaktadır. Bu reaksiyonun yan ürünü su olup toplanan su miktarından dönüşüm takip edilmektedir. Bu aşamada PTA'dan gelen ortamdaki asit grupları reaksiyonu katalizlerken reaksiyonun ilerleyen aşamasında bu gruplar azaldığı için DMT prosesinde bahsedilen metal katalistler ilave edilmektedir [40].



Şekil 2.19: (a) PTA ve (b) DMT proseslerinde esterleşme ve transesterleşme reaksiyonları.

Esterleşme adımlarından sonra polikondenzasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu adımda reaktörde bulunan bis(2-hidroksietil) tereftalat 260°C - 280°C aralığına ısıtılmakta ve 0,1 ila 0,4 mmHg aralığında vakum uygulanmaktadır. Bu koşullarda yan ürün olarak etilen glikol oluşarak vakum yardımıyla ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Polimer zincirinin oluştuğu ve molekül ağırlığının arttığı bu işlemde antimon trioksit, titanat veya germanyum oksit benzeri katalizörler kullanılmaktadır [40].



Şekil 2.20: PET sentezinde polikondenzasyon adımı.

PET üretim yöntemlerinden PTA prosesinin DMT prosesine üstünlükleri şunlardır:

- PTA prosesinde esterleşme daha hızlı olduğu için üretim kapasitesi %15 daha yüksektir.

- PTA esaslı polyester iplik tesisi kurmanın maliyeti DMT prosesine göre %20 daha ucuzdur.
- PTA'nın kütle yoğunluğu DMT'ye göre daha yüksek olduğu için stoklamada daha az yer kaplamaktadır.
- PTA prosesinde asit:alkol oranı (1:1,15), DMT prosesine göre (1:2) daha düşük olduğu için polikondenzasyon sırasında daha az mono etilen glikol (MEG) kullanılır ve MEG geri kazanımı için daha düşük yatırım maliyeti gerekmektedir.
- DMT prosesinin yan ürünü olan metanol yüksek oranda yanıcı olduğu için bu proses ile üretim yapılan sistemlerde güvenlik maliyetleri daha yüksektir.
- PTA prosesinde daha az katalist kullanıldığı için elde edilen polimerin rengi ve şeffaflığı daha iyidir. Bu polimer ile üretilen film ve ambalajlar da daha şeffaftır.
- PTA prosesinde daha kısa sürede daha yüksek molekül ağırlığına erişmek mümkündür.

Bu avantajlarının yanında, PTA prosesinin dezavantajları ise şunlardır: PTA erimediği ve çözücüde çözünmediği için proseste bir yerden başka bir yere taşınması zordur. Buna karşılık, DMT 140 °C de erir ve eriyik halde pompa yardımı ile istenilen yere transfer edilebilmektedir. PTA'nın MEG içerisindeki çözünürlüğü çok düşük olduğu için bu proseste esterleşme sırasında etkin bir karıştırma gereklidir. PTA prosesinde ortam asidik olduğu için yan reaksiyon olarak MEG'den DEG (dietilen glikol) oluşumu gerçekleşmektedir [41].

2.4.1.3. Molekül Büyüklüğü ve Limit (İntrinsik) Viskozite (IV)

Polimerin molekül büyüklüğü, tekrar eden birimlerinin sayısı ile orantılıdır ve buna da polimerizasyon derecesi (DP) denmektedir. Bir polimerin molekül ağırlığı o polimeri oluşturan tekrar birimlerinin molekül ağırlığı ile polimerizasyon derecesinin çarpımına eşittir ve birimi gr/mol'dür. Molekül ağırlığı arttıkça son ürüne ait birçok özellik farklılık göstermektedir. Örneğin, PET iplik üretiminde yüksek molekül ağırlıklı ipliklerin mukavemeti daha yüksek olmasına karşın artan molekül ağırlığı ile polimerin eriyik akış hızı düştüğü için işlenmesi için gerekli enerji miktarı da artmaktadır.

Viskozite bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer uygun bir çözücüde çözüldükten sonraki akış süresi de molekül

ağırlığı ile orantılı olarak uzamaktadır. Limit (intrinsik) viskozite (IV) yöntemi PET zincirlerinin büyüklüğünü belirlemede kullanılmaktadır. Sıfır derişime ekstrapole edilmiş bir çözeltinin spesifik viskozitesinin o çözeltide çözünen maddenin oranına intrinsik viskozite (limit viskozite veya kısaca IV) denmekte ve sonsuz seyreltik çözeltilerde çözünmüş polimer moleküllerinin solventin viskozitesini arttırma kabiliyetinin bir göstergesidir. İntrinsik viskozite ile viskozite ortalama molekül ağırlığını belirlemede Denklem 2.4'teki Mark Houwink-Sakurada bağıntısı kullanılmaktadır [42].

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (2.4)$$

Bu denklemde $[\eta]$, dL/gr cinsinden limit viskozite sayısı, K ve α ; çözücü, polimer ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir ve her çözücü-polimer sistemi için farklıdırlar. M_v ise viskozite ortalama molekül ağırlığıdır. PET için 25 °C de, ortoklorofenol çözücüsünde K ve α değerleri sırasıyla 0,0009631 ve 0,658'dir [42]. Limit viskozite ölçümünde ubbelohde tipi viskozimetre kullanılmaktadır. Bu yöntemde viskozimetrede belirli hacimdeki bir kısımdan akan çözeltinin akış süresi tayin edilmektedir. PET kullanıldığı alana göre farklı IV değerlerine sahiptir. Tablo 2.2'de bu değerler verilmiştir.

Tablo 2.2: Kullanım alanına göre PET'in IV değerleri [42].

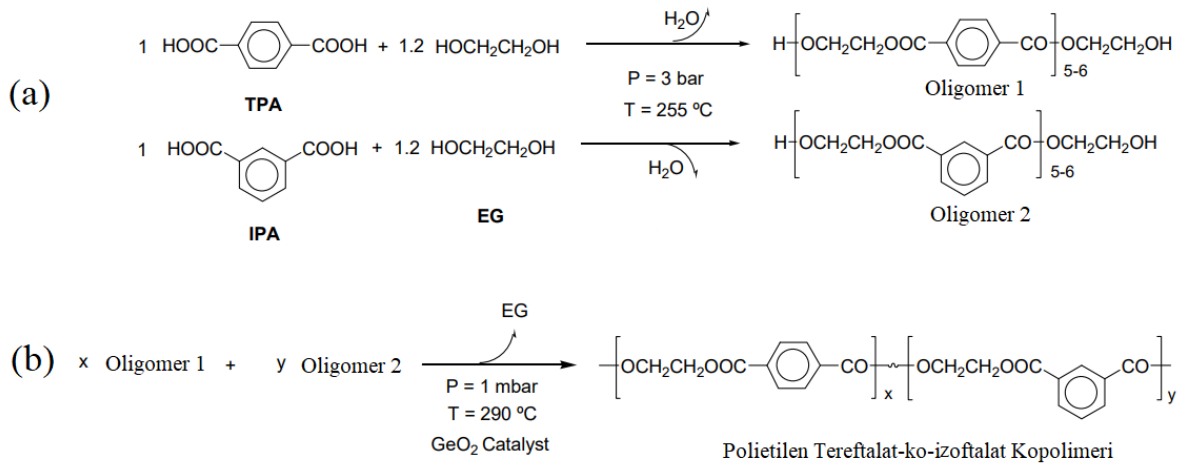
Kullanım Alanı	IV (dL/gr)
Sentetik iplik	0,40 - 0,70
Teknik iplik ve Kord ipliği	0,72 - 0,98
Film (BOPET)	0,60 - 0,70
Film (Termoform)	0,70 - 1,00
Su şişeleri	0,70 - 0,80
Asitli içecek şişeleri	0,78 - 0,85
Monofilament	1,00 - 2,00

2.4.2. PET Komonomerleri ve Bunlardan Elde Edilen Kopolimerler

Çeşitli komonomerlerin eklenmesi ile PET'in birçok özelliği modifiye edilebilmekte ve elde edilen kopolimer kullanıldığı alanda daha fonksiyonel hale gelmiş olmaktadır. Bundan sonraki bölümde bu amaç için kullanılan komonomer veya alternatif monomerlerden bahsedilmiştir.

2.4.2.1. İzofthalik Asit

PET yarı kristalin bir polimerdir ve EG ile tereftalik asitten oluşan en bilindik formuna PET homopolimer denmekte ve homopolimer PET genelde sentetik iplik endüstrisinde kullanılmaktadır. Homopolimer PET nispeten daha kolay kristallenebilmekte ve ambalaj benzeri görseelliğin önemli olduğu uygulamalarda bir miktar pusluluk oluşturabilmektedir. Bu sebeple, polietilen tereftalat sentezinde tereftalik asit yanında komonomer olarak izofthalik asit (IPA) kullanıldığında elde edilen ürünün kristalinitesi ve erime noktası daha düşükken, görsel anlamda şeffaflığı daha iyidir. Ambalaj üretiminde ve şişe uygulamalarında (bottle grade) bu tip PET kopolimerler kullanılmaktadır.



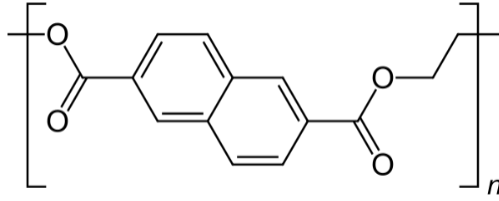
Şekil 2.21: İzofthalik asit ile PET kopolimeri eldesi (a) Ester değişim adımı (b) Polikondenzasyon adımı [43].

Kopolimer PET sentezinde her iki dikarboksilik asit aynı anda esterleşmeye sokulup rastgele oligomerler elde edilebileceği gibi bu esterleşme reaksiyonu iki adıma ayrılıp, elde edilen düzenli oligomerler polikondenzasyon adımı da birleştirilebilmektedir. Molce tereftalik asidin %25'inden fazlasının izofthalik asit ile değiştiği ürünlerde elde edilen kopolyester amorf

haldedir. Homopolimer PET'in erime noktası 258-265 °C arasında iken % 2-3 oranında İPA içeren kopolimer PET'in erime noktası 242-250 °C arasına gerilemektedir.

2.4.2.2. Naftalen Dikarboksilik Asit

Etilen glikol ile 2,6 naftalen dikarboksilik asit reaksiyonundan elde edilen polietilen naftalat (PEN), tekrar eden birimlerinde bulunan ikili aromatik halka sebebiyle PET'e göre daha yüksek modüle ve dayanıma sahiptir. Benzer şekilde, PEN'in erime ve camsı geçiş noktası PET'ten yüksektir.

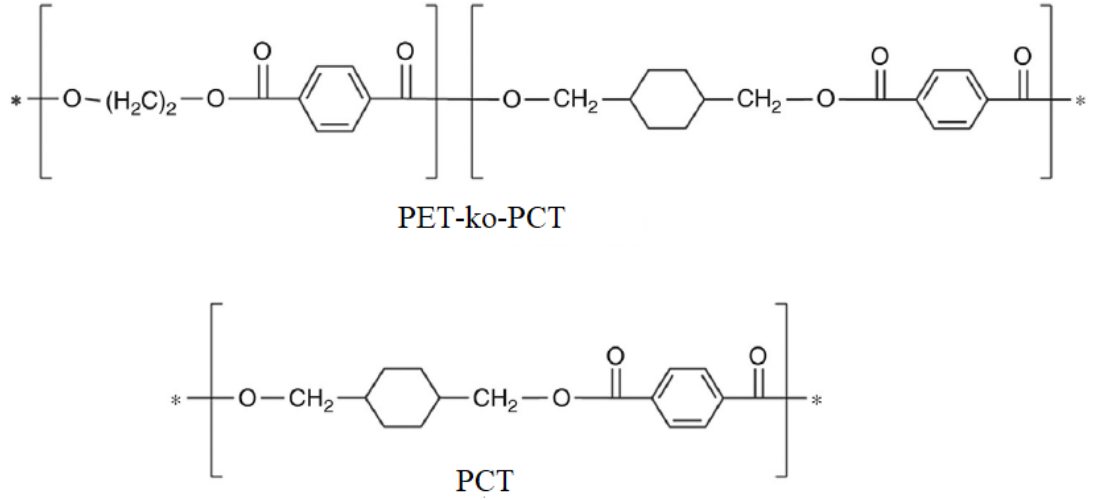


Şekil 2.22: Polietilen Naftalat (PEN).

Polietilen naftalatın camsı geçiş sıcaklığı 120°C ve erime noktası 263°C'dir. PEN özellikle hidrolitik dayanım ve gaz bariyer özelliklerinin PET'ten daha iyi olması sebebiyle gazlı içeceklerde PET'e alternatif oluşturmaktadır. Maliyetinin PET'ten yüksek olması sebebiyle şimdilik tekrar kullanılabilen içecek şişelerinde tercih edilmektedir. Avrupa'da tekrar kullanılabilir bira şişelerinin %40'ı PEN'den üretilmektedir [44].

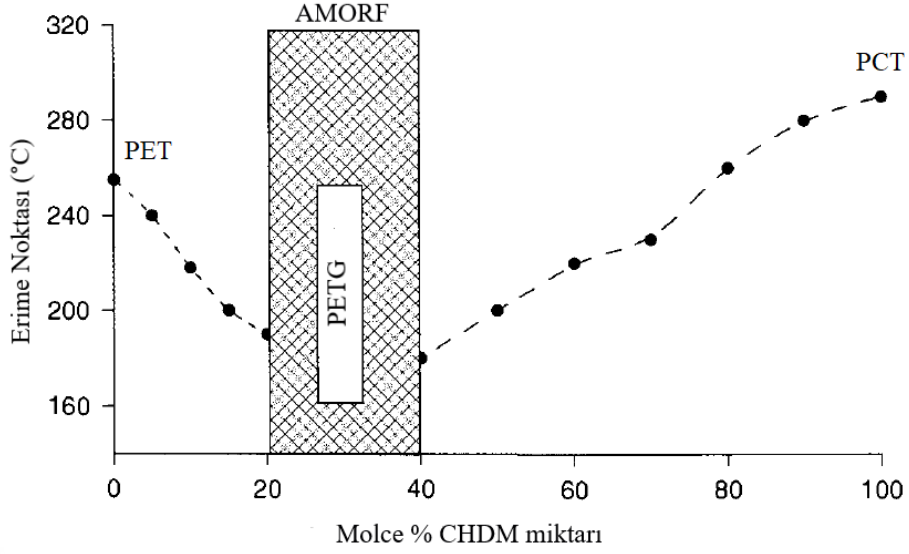
2.4.2.3. Sikloheksan Dimetanol (CHDM)

PET üretiminde komonomer veya alternatif monomer olarak kullanılan kimyasalların en önemlilerinden birisi 1,4 sikloheksan dimetanol (CHDM) dür. Komonomer olarak CHDM eklenmesinin amacı daha amorf, kristalizasyon hızı daha düşük, optik özellikleri ve kimyasal dayanımı daha iyi ürünler elde etmektir. Yapısında EG'e oranla %50 den daha az (tercihen %20-40 arası) CHDM içeren kopolimerlere glikol modifiye PET (PETG) olarak adlandırılmaktadır. CHDM, cis/trans izomerlerinin karışımı şeklinde kullanılmakta ve tamamen CDHM içeren polimer yapısı polisikloheksan tereftalat (PCT) olarak isimlendirilmektedir. PCT'nin ısı ve yapısal özellikleri PETG'den tamamen farklılık göstermektedir.



Şekil 2.23: Polietilen tereftalat-ko-sikloheksan tereftalat (PET-ko-PCT) ve Polisikloheksan tereftalat (PCT) yapıları.

PCT ve PET-ko-PCT polimerleri ısı olarak birbirinden farklı özellik göstermektedir. Eğer zincirdeki tüm glikol CHDM ile değiştirilirse bu sefer elde edilen polimerin erime noktası PET'ten daha yüksek olmaktadır. Şekil 2.24'te bu değişimin grafiksel gösterimi mevcuttur. PCT'nin camsı geçiş sıcaklığı 90 °C ve erime noktası 290 °C'dir. Kredi kartları genellikle %70 EG ve %30 CHDM den oluşan PETG'den üretilmektedir. PETG'nin baskı ve laminasyon özelliği PET'ten üstündür ayrıca darbe dayanımı daha iyi olduğu için karmaşık geometriye sahip parçaların termoform işleminde PETG tercih edilmektedir.



Şekil 2.24: Polimer zincirindeki CHDM miktarına göre elde edilen ürünün erime noktası değişimi [40].

PETG düşük kristaliniteye sahip olduğu için cam alternatifi, şeffaflık gerektiren uygulamalarda çokça tercih edilmektedir.

2.4.2.4. Dietilen Glikol (DEG)

PTA ile gerçekleştirilen PET üretiminde asidik ortam sebebiyle etilen glikolün polimerleşmesi sonucu bir miktar dietilen glikol (DEG) oluşmaktadır. Buna ilave olarak ortama komonomer olarak ta DEG ilave edilmesi durumunda elde edilen son ürünün zincir esnekliğinin arttığı ve bunun yanında kristalinitesinin, kristalizasyon hızının ve camsı geçiş sıcaklığının azaldığı raporlanmıştır. DEG modifiye PET kopolimeri ile üretilen sentetik ipliklerin boya alma miktarları da homopolimer PET'ten yüksektir. DEG ilavesi alkollere oranla molce %5 ten az olduğu durumlarda, tıpkı IPA'da olduğu gibi kristallenmeyi geciktireceği için üfleme ile şekillendirilen şeffaf ambalajlarda şeffaflığın artmasına sebep olmaktadır [45].

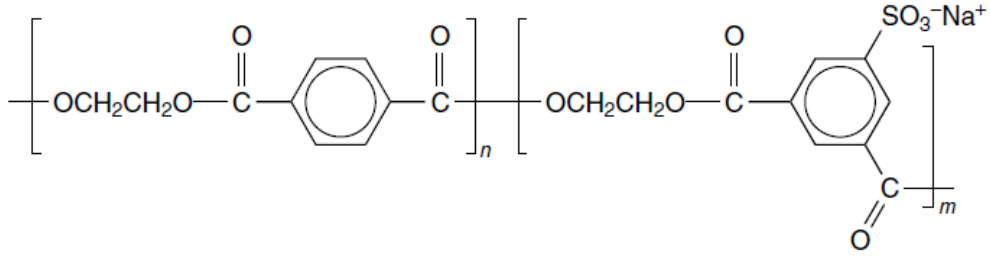
2.4.2.5. Alifatik Dikarboksilik Asitler

PET sentezi sırasında aromatik dikarboksilik asitlerin yanında süksinik asit ve adipik asit gibi alifatik diasitler de kullanılabilir. Örneğin komonomer olarak adipik asit kullanılan polietilen tereftalat-ko-adipat kopolimerinde, PET homopolimere göre erime noktası (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalinite ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) azalmaktadır. Bunların

yanında, alifatik yapının zincire dâhil olmasıyla, PET moleküllerinin düzenliliği bozulmakta, neme ve biyobozunmaya daha açık hale gelmektedir. Alifatik komonomer içeren polyesterler, biyobozunabilir polyesterler olarak ta isimlendirilmektedirler [46].

2.4.2.6. Sülfoizoftalik Asit (SIPA)

PET yapısı gereği aktif olarak boyaların bağlanabileceği fonksiyonel bir gruba sahip değildir. Sentetik PET ipliklerin iyonik boyanabilirliğini sağlamak amacıyla PET zincirine 5-sülfoizoftalik asit sodyum tuzu (5-SIPA) benzeri bir iyonik komonomer eklenmektedir.



Şekil 2.25: Polietilen tereftalat-ko-sülfoizoftalat kopolimeri.

PET-ko-sülfoizoftalat kopolimerinde anyonik sülfü grupları, iyon değişimi prosesi neticesinde katyonik boyarmaddeleri iplik yapısında tutmakta ve bu da ipliğin katyonik boyanabilirliğini sağlamaktadır. PET zincirini SIPA ile kopolimerize etmek boyanabilme avantajını sağlasa da bir miktar iplik mukavemetini ve hidrolitik dayanımı da geriletmektedir. SIPA kopolimeri ile üretilen ambalajların statik elektriği dağıtıcı özellik gösterdiği daha önce raporlanmıştır [45-47].

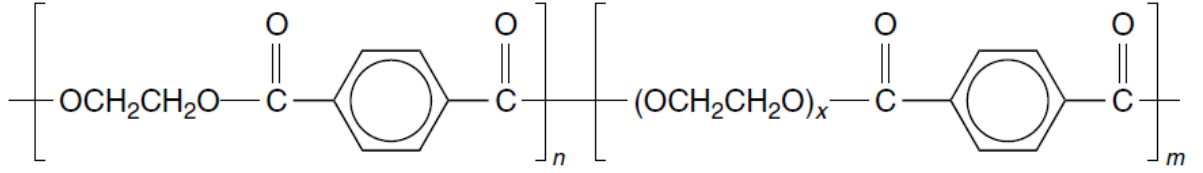
2.4.3. Polyester Eter Blok Kopolimerler (PEBE)

Polietilen tereftalat sentezinde monomerleri farklılaştırarak son ürünün özelliklerinin değiştirilebileceği gibi monomer olarak daha önceden kısmen polimerleşmiş blok kimyasallar da bu amaç doğrultusunda kullanılabilir. Polietilen glikol (PEG), polipropilen glikol (PPG) ve poli (tetrametilen eter glikol) (PTMEG) gibi blok komonomerler ile elde edilen polimerlere polyester blok kopolimerleri denmektedir. Bu kopolimerler kullanılan blok

komonomere göre polyester-eter, polyester-ester veya polyester-amid blok kopolimeri olarak sınıflandırılabilir. Blok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılan başlıca blok komonomerler aşağıda sunulmuştur.

2.4.3.1. Polietilen Glikoller (PEG)

PET modifikasyonunda en önemli komonomerlerden birisi polietilen glikollerdir. Esterleşme adımında etilen glikol segmentinin bir kısmının PEG ile değiştirilmesi ile elde edilen PET-ko-PEG kopolimerlerinin en önemli özelliği son ürüne nem sever (hidrofilik) karakter kazandırmasıdır. Bu yapıların basit bir şematik gösterimi Şekil 2.26'da verilmiştir.



Şekil 2.26: Polyester-blok-PEG kopolimerinin yapısı.

PEG eklenmiş kopolimerlerin ana zincirleri, PEG yapısındaki polar grupların nem çekme özelliği sayesinde statik elektriğin birikmeden akmasını sağlamaktadır. Bu özellik son ürüne antistatik özellik sağladığı gibi hidrofilik yapı sayesinde yağ esaslı bazı kirlerin yapıya tutunmayarak daha kolay temizlenmesini sağlayıp kirlenme önleyici etki göstermektedir [45].

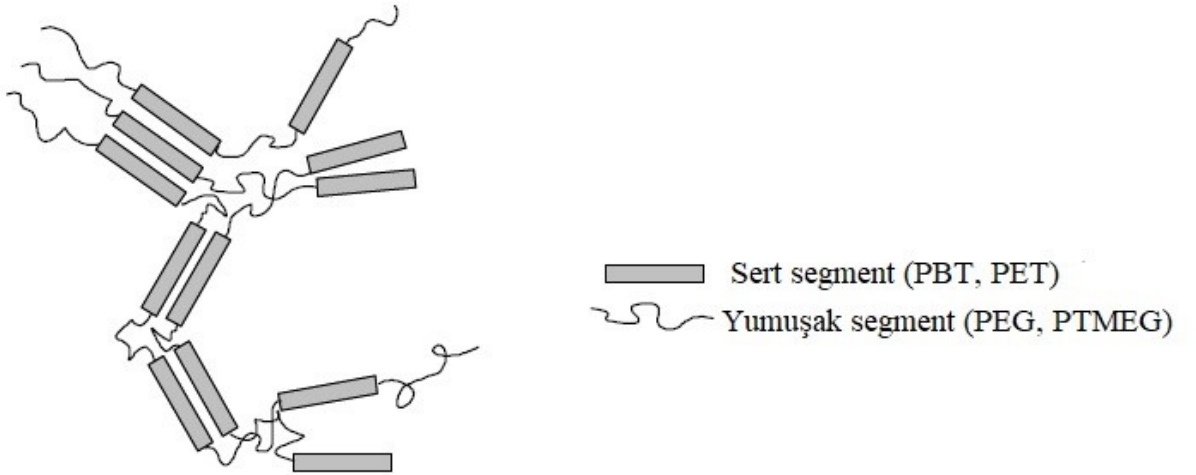
PET-PEG kopolimerlerinde kullanılan PEG'in molekül büyüklüğü 200 gr/mol ile 20,000 gr/mol arasında değişebilmektedir. PEG'in mol kütlesine göre elde edilen ürünün karakteristiği de değişmektedir. PEG segmentinin molekül ağırlığı arttıkça elde edilen kopolimerin hidroliz dayanımı azalmaktadır. Molce % PEG oranının 40-70 arasında değiştiği durumlarda ise elastik özellikler görülmeye başlar ve bu kopolimerler aynı zamanda termoplastik elastomer olarak isimlendirilir [34]. Termoplastik elastomerlerin bir diğer sentez yöntemi ise polibütillen tereftalat (PBT) sert segment ile PEG yumuşak segmentinin kopolimerize edildiği PBT-PEG ürünleridir. Kopolimer yapısına PEG ilavesi, tıpkı adipik asit komonomerinde olduğu gibi son zincirde amorf bölgeler oluşmasına sebep olur ve bu bölgeler sayesinde sentetik iplik uygulamalarında boyar maddenin tutunmasını sağlamaktadır. PEG segmentlerinin nemi

tutması sayesinde PET-PEG kopolimerleri üstün biyobozunma karakteri göstermektedir ve bu biyobozunmanın lipaz enzimi varlığında çok daha ileri olduğu raporlanmıştır [48].

PET içerisine komonomer olarak sadece PEG ilave edildiği durumlarda, yumuşak PEG segmentleri sert PET zincirlerinin hizalanması (kristalizasyon) için uygun bir ortam oluşturmakta ve PET'in kristalizasyon hızını bir miktar arttırmaktadır. Özellikle amorf ürün istenilen uygulamalarda PET yapısına PEG ile beraber izoftalik asitte ilave edilerek PET-PEG-PEI üçlü kopolimeri elde edilmektedir. Bu sistemde izoftalik asit kristaliniteyi azaltıcı rol oynayarak ürünün daha amorf, daha hidrofil ve daha antistatik özellik göstermesini sağlamaktadır [49].

2.4.3.2. Poli(tetrametilen eter glikol) (PTMEG)

Poli(tetrametilen eter glikol) aynı zamanda poli(tetrametilen oksit) (PTMO) veya poli(tetrahidro furan) (pTHF) olarak ta isimlendirilmekte ve birçok termoplastik elastomer uygulamasında kullanılmaktadır.



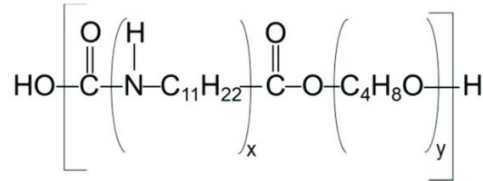
Şekil 2.27: Termoplastik blok kopolimerlerin yapısı.

İlk ticari termoplastik elastomerlerden (TPE) birisi olan PBT-PTMEG polyester eter blok kopolimeri (PEBE), 1972 yılında DuPont tarafından Hytrel® ticari adı ile piyasaya sürülmüştür. Bu tip sert (PBT) ve yumuşak (PTMEG) segmentleri içeren TPE'lerin en büyük özelliği kauçuk benzeri mekanik özelliklere ve termoplastiklerin sahip olduğu kolay işlenebilme yeteneğine

sahip olmasıdır. PET-PTMEG kopolimerlerinin sahip olduğu esneklik PET-PEG kopolimerlerinden daha yüksektir ancak son ürünün hidrofilitesi açısından karşılaştırıldığında PEG segmenti bulunan ürünler daha hidrofil ve daha antistatik özellik göstermektedir [47]. Termoplastik polyester elastomerler kullanılarak enjeksiyonla kalıplama, cast ve blown film gibi birçok yöntemle üretim gerçekleştirilebilmektedir.

2.4.4. Poliamid Eter Blok Kopolimerler (PEBA)

Polyester blok kopolimerlerdekine benzer şekilde poliamid esaslı kopolimerlerde de yumuşak segment olarak PEG ve PTMEG kullanılırken, sert segment ise poliamid (PA) esaslıdır. Bu kopolimerlerde PEG segmenti hidrofilite, antistatiklik ve nefes alabilirliği sağlarken, PTMEG segmenti de esneklik ve hidrofilite artışına neden olur. PA segmenti genellikle PA6 ve PA12 den oluşmaktadır. Bu tip kopolimerlere örnek olarak Arkema firmasının PEBAX® (PA6, PA12 ve PEG, PTMEG) ve PLATAMID® (kopoliamid ve PEG), EVONIK firmasının VESTAMID® E (PA12 ve PTMEG) ve EMS firmasının GRILAMID® ELY (PA12 ve PTMEG) ürünleri gösterilebilir [50]. PEBA sentezinde PA6, PA66 ve PEG segmentleri seçildiği durumda, PA11, PA12 ve PTMEG gruplarına göre daha fazla hidrofil ve daha antistatik ürün elde etmek mümkündür. PEBA kopolimerler, PEBE kopolimerlere göre daha iyi antistatik etki gösterirler bunun temel sebebi ise sert segmentte bulunan poliamid gruplarının PET veya PBT'ye göre doğası gereği daha hidrofil olmasıdır. PEBA'lar ayrıca gelişmiş absorpsiyon özellikleri sayesinde parfüm veya böcek ilacı benzeri kimyasalların kontrollü salımın uygulamalarında tercih edilmektedirler [51].



Şekil 2.28: Polieter blok amid yapısı.

PEBA kopolimerleri polimer katkısı gibi düşünülüp yalıtkan polimer matrise %5-15 arasında katkılандıklarında, polimer matris içerisinde iletken üç boyutlu ağ yapısı oluşturmakta ve nemden bağımsız ve kalıcı bir antistatik etki elde edilmektedir. Bu antistatik etkiyi arttırmak

amacıyla PEBA içerisine çeşitli tuzlar veya iyonik katkıları ilave edilmektedir. PEBA kopolimerleri elektronik devre ve bilgisayar ambalajları gibi statik elektriğin istenmediği uygulamalarda antistatik katkı olarak kullanılmaktadır [51].

2.5 TERMOPLASTİK POLİMER İŞLEME VE ŞEKLİLENDİRME TEKNİKLERİ

Polimerler birçok özelliği bakımından doğal alternatifleri olan ahşap, metal ve toprak türevlerinden (kil vb.) üstündürler. Bu üstünlükleri sebebiyle geçtiğimiz 50 yıl içerisinde polimerler için sürekli yeni kullanım alanları araştırılmıştır. İnsanoğlu önce mevcutta kullandığı bir malzemeyi polimer alternatifi ile değiştirip değiştiremeyeceğini düşünmüş ardından ise bu amaç doğrultusunda polimerlerin farklı şekillendirme yöntemlerini geliştirmiştir.

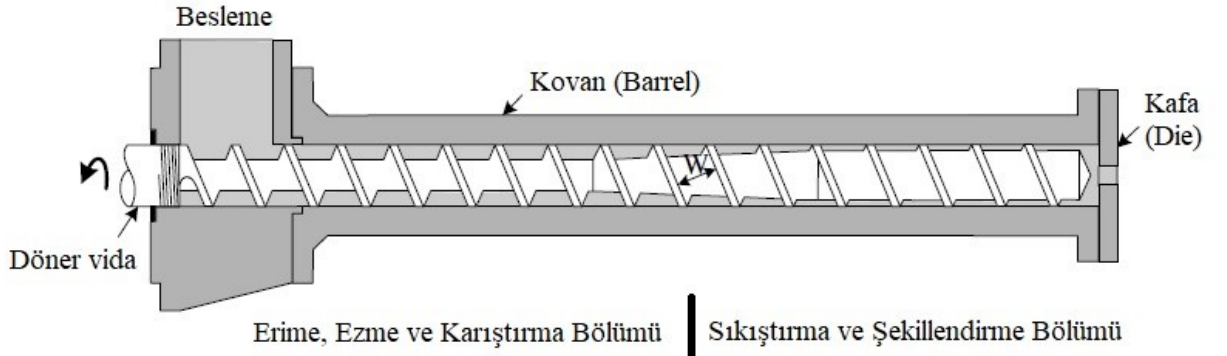
Termoset ve termoplastik polimerlerin birçok farklı işleme ve şekillendirme yöntemi bulunmaktadır. Ancak bu bölümde sadece tez konusu ile bağlantılı olan termoplastik polimerlerin ambalaj uygulamaları için geçerli olan masterbatch üretim ve şekillendirme teknikleri açıklanmıştır. Burada bahsedilen yöntemler haricinde polimerler için kullanılan diğer metotlara örnek olarak, enjeksiyon ile kalıplama, basınç veya vakum etkisi ile şekillendirme, döner kalıplama, şişirme ajanları ile köpük levha eldesi, haddeleme ve sentetik iplik üretimi için eriyikten çekme gösterilebilir.

2.5.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, polimer malzemenin ısıtılmış metal bir kovan içerisinde bulunan özel çentikli bir vida marifetiyle enine kesitsel olarak işlenmesi olarak tanımlanabilir. Polimer işlemede en çok kullanılan yöntemdir. Birçok şekillendirme yöntemi ekstrüzyon ile birlikte kullanılmaktadır. Ekstrüzyon işleminde granül veya pellet haline gelmiş polimer malzeme besleme hunisinden ekstrüdere beslenmekte ve bu esnada ham polimerin yanında çeşitli katkıları da (UV bloklayıcı, antistatik, renk verici vb.) eklenebilmektedir.

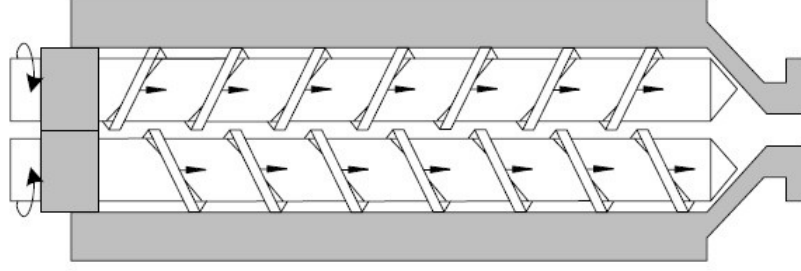
Ekstrüderler, vida sayısına göre tek veya çift vidalı, vida dönüş yönüne göre eş yönlü (co-rotating) veya zıt yönlü (counter rotating) olarak, vida elementlerinin birbirine yakınlığına göre iç içe (intermeshing) veya ayrı (non intermeshing) olarak sınıflandırılmaktadır. Çift vidalı ekstrüderler genellikle yüksek dağılım ve dağıtım gereken polimer ve katkı karıştırma

uygulamalarında kullanılırlar. Çift vidalı ekstrüderden çıkan ürünler genelde granül formundadır ve bir başka polimer işleme prosesinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Örneğin karbon siyahı tozu ile polietilen hammadde kullanılarak belirli bir oranda karbon siyahı içeren PE masterbatch üretimi çift vidalı ekstrüder ile gerçekleştirilmektedir. Tek vidalı ekstrüderler ise daha çok şekillendirme adımı öncesinde polimer hammadde ile masterbatchleri karıştırmak amacıyla kullanılmakta ve bu sistemlerde tek vidalı ekstrüderlerden sonra o uygulamaya özel bir kafa (die) bulunmaktadır.



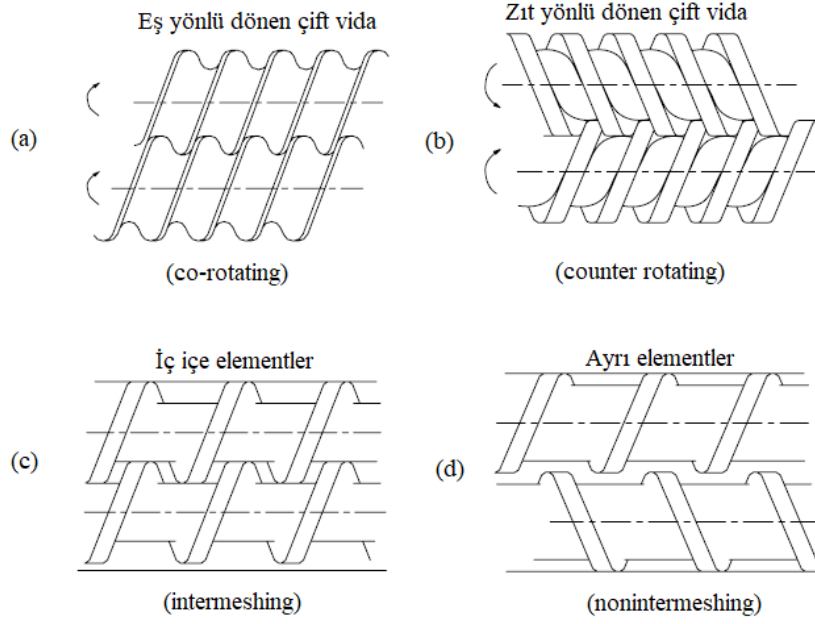
Şekil 2.29: Tek vidalı ekstrüder yapısı.

Tek vidalı ekstrüderler ile ekstrüderin son kısmında bulunan kafalar sayesinde çok farklı kesitlerde polimerler elde etmek mümkündür. Benzer yapıda bir tek vidalı ekstrüdere kafa olarak spinneret takılırsa iplik elde edilebilirken, T şeklinde kafa takılmak suretiyle film elde edilebilmektedir. Tek vidalı ekstrüderlerde polimerin kovanda kalma süresi, çift vidalılarına göre daha kısadır [52].



Şekil 2.30: Zıt dönüşlü ve elemanları birbirinden ayrı (counter rotating non intermeshing) bir çift vidalı ekstrüder.

Polimer harmanlar, reaktif ekstrüzyon ve kompond üretiminde çift vidalı ekstrüderler tercih edilmektedir. Çift vidalı ekstrüderlerde vidalar üretilen ürün ve uygulanan prosese göre eş yönlü veya zıt yönlü olabilmektedir. Titanyum dioksit veya kalsit katkılama gibi dağıtım ve dağılımın (dispersion ve distribution) daha iyi olması gereken uygulamalarda eş yönlü dönen sistemler tercih edilmektedir. Eş yönlü sistemlerde eriyik polimer daha uzun ve dolambaçlı bir yol izlediği için çok daha efektif bir ezme ve karıştırma söz konusudur. Bunun yanında, daha yüksek kapasite ile çalışabilme ve vida dizaynının daha esnek yapılabilmesi eş yönlü dönen sistemlerin, zıt yönlü olanlara üstünlükleri olarak söylenebilmektedir. Eş yönlü vidaya sahip sistemlerdeki etkin karıştırma bazı polimerlerin işlenmesinde bozunmaya sebep olduğu için polivinil klorür (PVC) gibi sıcaklığa hassas polimerlerin işlenmesinde zıt yönlü dönen çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır. Zıt yönlü dönen sistemlerde polimerin kovanda kalma süresi (residence time) eş yönlü dönen çift vidalı sistemlere göre daha kısa olmaktadır [53].



Şekil 2.31: Çift vidalı ekstrüder tiplerine örnekler.

Çok katmanlı levha veya kablo benzeri ürünlerin üretiminde tek bir ürün için birden fazla ekstrüder kullanılması durumuna ko-ekstrüzyon denmektedir. Bu sistemlerde birbirine karışmayan farklı ekstrüderlerdeki eriyik polimer akışı, kafaya yakın birleşir ve her ekstrüderden gelen polimerden oluşan farklı katmanlar elde edilmektedir. Farklı polimerler kullanılması durumunda ise, örneğin çok katmanlı PET filmin ara katmanına oksijen bariyer özellikli farklı bir polimer eklemek gibi son üründe birden fazla polimerin özelliğini tek bir filmde elde etmek mümkün olmaktadır.

2.5.1.1. Masterbatch Üretimi

Polimerler her ne kadar üstün özelliklere sahip olsalar da birçok durum karşısında istenilen özellikleri tek başına karşılayamamakta ve dışarıdan bir katkılamaya ihtiyaç duymaktadırlar. Kullanım yeri ve amacına göre polimeri modifiye eden birçok plastik katkısı bulunmaktadır. Bu katkıların polimerlerde kullanım oranı genelde %5 ve altında olsa da toz ve/veya granül formundaki katkıları doğrudan ilave etmek zor ve tercih edilen bir durum değildir. Ayrıca polimer şekillendirme ekstrüderleri genelde tek vidalı olup tek vidalı ekstrüderlerde dolgulu polimerleri hazırlamak için yeterli etkinliğe sahip değildir. Bu sebeplerle, katkının önceden aynı polimer matris içerisine yüksek konsantrasyonda yüklenerek granül formuna getirildiği ve

önceden dispers edilmiş bu yüksek konsantrasyonlu katkı içeren ürüne diğer bir ifadeyle “masterbatch” ürününe ihtiyaç bulunmaktadır. Masterbatch üretiminde eş dönüşlü (co-rotating) ve elementleri iç içe olan (intermeshing) çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan vida çiftine örnek Şekil 2. 32'de verilmiştir.



Şekil 2.32: Masterbatch üretiminde kullanılan çiftli vida örneği.

Masterbatch üretiminde kullanılan vida çiftlerinde dağılımı en üst seviyeye çıkarmak için özel vida elementleri kullanılmaktadır. Bu elementler ezici, karıştırıcı, dağıtıcı ve geri besleyici elementler olarak isimlendirilmektedir.

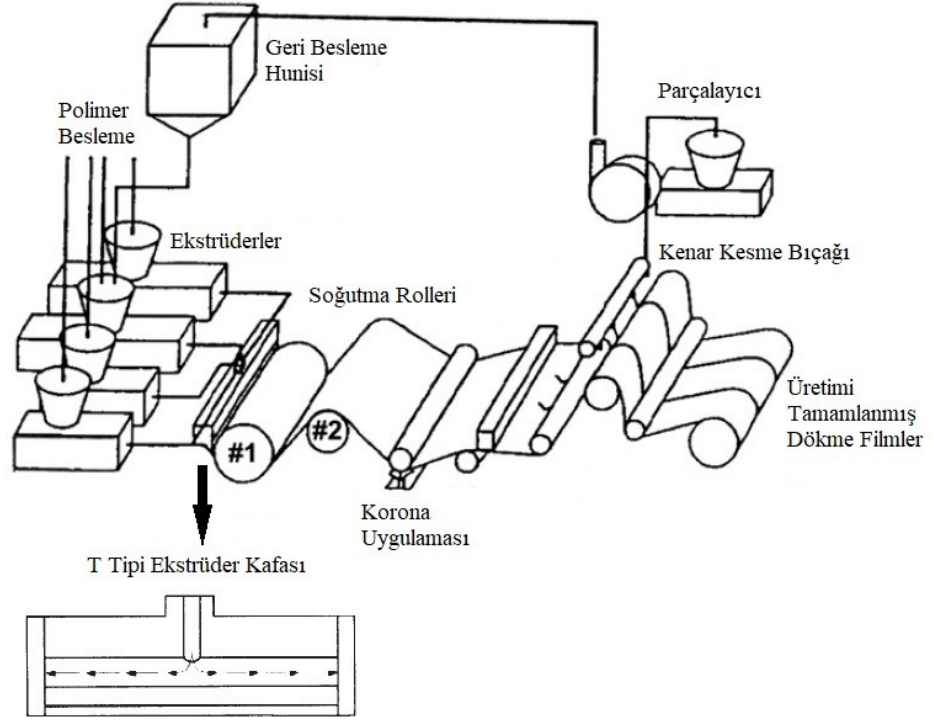
Birçok farklı uygulama için o uygulamaya özel masterbatch bulunmaktadır. Örneğin, renklendiriciler, antioksidanlar, kaydırıcılar, antistatikler, antiblokler, yanma geciktiriciler ve ultraviyole koruyucular içeren birçok farklı masterbatch grubu bulunmaktadır.

2.5.2. Üfleli (blown) Film

Üfleli film prosesi özellikle çift eksenli yönlendirilmiş filmlerin üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Bu üretim tekniğinde hem ekstrüzyon hem de şekillendirme tekniği aynı anda kullanılmaktadır. Ekstrüder kafasından eriyik olarak çıkan polimer film malzeme yukarı çekilir ve içerisinden hava üflenerek şişirilmekte ve bu şişirme sırasında polimer filmin iki yöne de yönelimi sağlanmış olmaktadır. Bu işlemde hava, filmin enine yönelimini (transverse direction) sağlarken, yukarı çekim etkisi de makine yönünde boyuna yönelimini (machine direction) sağlamaktadır. HDPE ve LDPE başta olmak üzere PP, PVC ve EVA gibi birçok polimer bu teknik ile işlenebilmektedir.

2.5.3. Dökme (cast) Film Üretimi

Blown film üretim prosesi ile karşılaştırıldığında, dökme film üretiminde ekstrüder kafasından çıkan eriyik polimer katı hale getirilmek üzere soğutulmuş çelik merdaneler (kalender, roll) üzerine dökülmektedir. Merdanelerin soğukluğu ile katılaşan polimer çekilerek son şekillendirme (termoform vb.) işlemine hazır hale getirilmektedir.



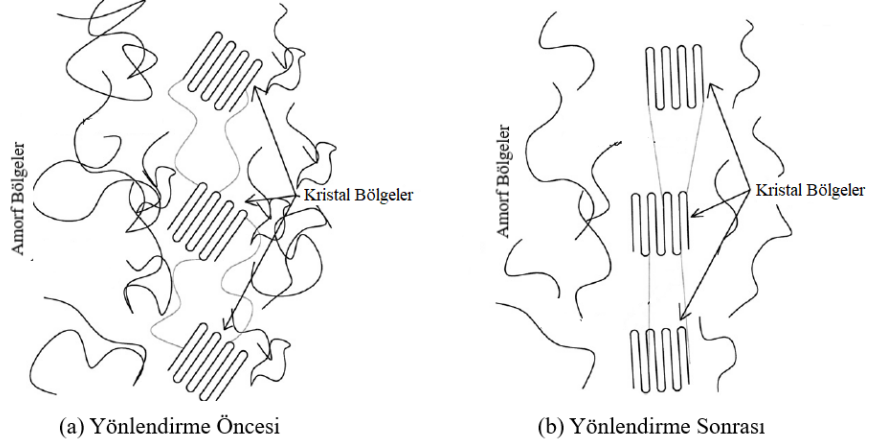
Şekil 2.33: Dört katmanlı dökme film üretim hattı [54].

Cast filmler tek katmanlı (monolayer) olabileceği gibi, çok katmanlı (multilayer) da üretilmektedir. Eğer çok etkin bir karıştırma gerekmiyor ise dökme film istemlerinin çoğunluğunda tek vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır. Bu üretim hatlarında ekstrüderlerden çıkan ürünler, merdaneler vasıtasıyla soğutulduktan sonra uygulanacak olan baskı ve mürekkep uygulamalarını kolaylaştırmak amacıyla yüzeyin ıslanabilirliği ve adhezyonunu sağlayan korona uygulamasına tabi tutulmaktadırlar. Korona uygulamasından önce veya sonra filmin daha kalın olan en kenar kısımlarını kesen bir bıçak sistemi bulunmakta ve homojen kalınlıkta olmayan bu kısımlar kesilmektedir. Daha sonra kesilen bu filmler parçalanarak tekrardan ekstrüderlere geri beslenmektedir. Cast film üretim sistemlerinde eriyik polimeri düzlemsel geometriyi sağlamak amacıyla ekstrüder çıkışında T tipi diye tanımlanan kafalar bulunmaktadır. Bu üretim prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.33'te verilmiştir [54].

2.5.4. Yönlendirilmiş Film

Polimer film üretiminde, filmlerin mukavemet başta olmak üzere birçok özelliğini arttırmak amacıyla ekstrüderden çıkan film henüz daha tam katılaşmadan enine veya boyuna veya her

ikisi yönünde çekilmesi işlemine yönlendirme denmektedir. Yönlendirmede temel amaç hala yumuşak haldeki film yapısındaki kristal bölgelerin hizalanmasını sağlamaktır. Bu hizalama hangi yöne olursa, o yöndeki film mukavemeti artmaktadır. Şekil 2.34'te tek taraflı yönlendirilmiş bir filme ait kristal ve amorf bölgelerin yönelimi gösterilmiştir.



Şekil 2.34: Yönlendirme öncesi ve sonrası polimer yapısındaki kristal ve amorf bölgeler.

Hem enine hem de boyuna yönlendirilmiş filmlere iki eksene de yönlendirilmiş anlamına gelen "biaxially oriented" filmler denmektedir. Bu filmlerin en çok bilinen ve üretilenlerinin başında iki eksenli yönlendirilmiş PET (BOPET) ve iki eksene yönlendirilmiş PP (BOPP) gelmektedir. Bu yöntem ile üretilmiş filmler genelde incedirler ve kalınlıkları 50 mikronun altındadır. İnce olmalarından dolayı sabit bir şekli olmadığı için bu tip ambalajlara esnek ambalajlar denmektedir. Şeffaflık, etiket ve baskının tutunması, düşük maliyetli olması, ürünün özelliklerini dış etkenlerden koruması, geri dönüştürülebilir olması ve doğaya zararlı olmaması gibi özellikler esnek ambalajlarda istenen ve aranan özelliklerdir. İki eksenli yönlendirme sonucu bazı özelliklerde iyileşme olurken bazı özelliklerde de gerileme olabilmektedir. Örneğin, BOPP filmler ile dökme PP filmi karşılaştırdığımızda BOPP filmin mukavemetinde ve şeffaflığında ciddi bir artış olmaktadır. Ancak buna karşılık olarak bu filmlerin su, karbondioksit, oksijen ve azot bariyer özelliği gerilemektedir [54].

2.6. LİTERATÜR TARAMASI VE ÇALIŞMANIN ÖZGÜNLÜĞÜ

Ambalaj sektöründe kullanılan filmler için çeşitli antistatik özellikleri geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Ancak bu yaklaşımların çoğu poliolefin grubu olan PE ve PP gibi polimerlerin yüzey direncinin düşürülmesinde daha iyi sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni, yüzeye migrasyon yapan antistatik katkıların PE veya PP gibi polimerlerde matris ile uyumlu olmaması ve yüzeye göç ederek yüzeysel iletkenliğin artması şeklinde değerlendirilmektedir. Diğer taraftan, söz konusu mühendislik plastikleri olduğunda (PETG, PC, PET vb.) bu katkılar matris ile uyumlu oldukları için migrasyon gerçekleşmemekte ve antistatik etki belirgin oranda görülmemektedir. Bu kapsamda tezin ana amacı, mühendislik plastiklerinde kullanılabilecek, kalıcı, nemden bağımsız çalışabilen, uygulandığı anda etki gösterecek, şeffaflığa etkisi kabul edilebilir seviyelerde olan blok kopolimer esaslı bir antistatik katkı geliştirmektir. Ayrıca, günümüzde sıkça kullanılmaya başlanan popüler karbon türevlerinin de antistatik ajan olarak kullanımı ve yüzey iletkenliği üzerine etkilerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi hedeflenmektedir.

Bilindiği üzere PET'in nem absorpsiyonu düşük olduğundan statik yükler yüzeyde kolayca dağılmamaktadır. PET'in, %65 nem ortamında nem çekme oranı %0,4-1 arasında ve yüzey direnci 10^{15} ohm/sq seviyesindedir. Polar yapıdaki eter segmentlerinin komonomer olarak PET zincirine ilave edilmesi ile biriken statik yük dağılımının kolaylaştığı bilinmektedir [34].

Li ve diğ. [49] PET-PEG kopolimerlerini antistatik katkı olarak sentetik iplikte denemişlerdir. Polyester segmentinde PTA ve IPA kullanılan bu çalışmada eter segmentinde PEG 1000, ağırlıkça en fazla %18 olacak şekilde beslenmiş ve bu çalışma sonunda yüzey direnci 10^{10} ve 10^{11} ohm/sq seviyesinde son ürün elde edildiği bildirilmiştir.

Eastman Chemical Company firması 2003 yılında aldığı patentte [47] asit segmenti %3-10 sülfoizoftalik asit içeren ve alkol kısmı CHDM içeren polyester-PEG kopolimeri sentezlemiştir. Bu çalışmada, PEG segmenti 900-3600 gr/mol aralığında ve toplam reçeteye göre ağırlıkça % 50-60 seviyelerinde olup daha yüksek PEG oranları için son ürünün yapışkan yapıda olduğundan bahsedilmiştir. Elde edilen ürünlerin yüzey direnci değerlerinin 10^9 ila 10^{11} ohm/sq arasında olduğu tespit edilmiştir.

Rwei ve Lin. [46] çalışmasında asit segmenti adipik asit ve eter segmenti PEG içeren kopolimer hazırlamışlardır. Ağırlıklı asit olarak TPA kullanılan bu çalışmada ağırlıkça PEG oranı %12

olarak çalışılmıştır. Bu çalışmada daha çok iplik çekimi ve mukavemeti üzerinde durulmuş, antistatik etki incelenmemiştir.

Quian ve diğ. [55] PET'i daha hidrofil yapmak amacıyla PET yapısına polietilen glikol segmentleri ekleyerek elde ettikleri ürünün su absorblama kapasitesini takip etmişlerdir. Su moleküllerinin amorf PEG segmentlerine kolaylıkla girişim yapabildiğinin belirtildiği bu çalışmada, PEG molekülünün molekül büyüklüğünün sabit tutulduğu durumda artan ağırlıkça %PEG miktarının su absorpsiyonunu arttırdığı belirtilmiş bunun yanında ise ağırlıkça %PEG miktarının sabit tutulduğu durumda ise artan PEG molekül büyüklüğünün suyun absorblama oranını arttırdığı raporlanmıştır.

Wang ve diğ. [56] gerçekleştirdikleri çalışmada polieter blok amid kullanarak düşük yoğunluklu polietilen, PET ve polieter blok amidin üçlü harmanlarını hazırlamışlardır. Ağırlıkça %55 PEG ve %45 oranında poliamid içeren polieter blok amid kopolimerlerinin kullanıldığı çalışmada bu kopolimerin harmanları kullanılarak dökme filmler üretilmiştir. Bu çalışmada 10^{11} - 10^{12} ohm/sq'lik bir yüzey direnci edilmesi için bu üçlü harmanda ağırlıkça %25 oranında polieter blok amid kullanılmıştır.

Termoplastik polimerlerin yüzey iletkenliğinin artırılması için kullanılan diğer bir yaklaşım, günümüzde yeşil kimya konuları altında yer alan iyonik sıvıların kullanımınıdır. Bu kapsamda yayınlanmış çok sayıda çalışma olmakla birlikte bunlardan bazıları aşağıda sunulmuştur.

Zheng ve diğ. [31] iyonik sıvı olarak 1-vinil-3-butil imidazolyum klorür kullanarak PA6 esaslı levhalar hazırlamışlardır. %1 iyonik sıvı katkılı PA6 levhalarda homojen bir dağılım görülen bu çalışmada son ürünün yüzey direnci değeri $1,5 \times 10^{10}$ ohm/sq olarak ölçülmüştür.

Tsurumaki ve diğ. [57] polimetil metakrilat (PMMA) ve polibutil metakrilat (PBMA) filmler üzerinde çeşitli iyonik sıvıların antistatik etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada %5 1-butil 3-metilimidazolyum triflorosülfonil imid iyonik sıvısı içeren PBMA filmlerin iyonik sıvı ile yüksek oranda homojen karıştığını ve bu ürünlerin 10^{11} ohm/cm hacimsel direncine sahip olduğu raporlanmıştır.

Xing de diğ. [58] gerçekleştirdikleri çalışmada tributil(metil)amonyum bis(triflorometan) sülfonilimid yapısında iyonik sıvı kullanarak çift vidalı ekstrüder yardımıyla polikarbonat matrise iyonik sıvıyı %3 oranında beslemiştir. Son ürünün büyük ölçüde görünümünü

(şeffaflığını) muhafaza ettiği bu plakalarda yüzey direncinin $6,3 \times 10^{10}$ ohm/sq olarak ölçüldüğü raporlanmıştır.

Antistatik etkiyi arttırmak için uygulanan bir diğer yöntem ise hidrofilite ve nem tutma oranı iyileştirilmek istenen malzemenin kuaternize edilmesi veya kuaternize katkıları ile kaplanmasıdır [59]. Zaman ve diğ. [59] kuaternize edilmiş katyonik selülozu tekstil apre malzemesi olarak kullanarak polyester kumaşları bu malzeme ile kaplamışlardır. Bu çalışmada, katyonik selüloz ile kaplanmış polyester kumaşların, her hangi bir işlem görmemiş kumaşlara göre çok daha hidrofil olduğu üzerlerine su tutma oranlarının ciddi oranda arttığı raporlanmıştır.

Tez çalışmasında PET filmler için yüzey direncini azaltıcı polimerik antistatik katkıların farklı yaklaşımlar ile sentezi (PEBE, kuaternize PEBE ve iyonik sıvı katkılı PEBE), bu katkıların yer aldığı masterbatch üretimi, hazırlanan masterbatchlerden PET film üretimi öncelikli olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, antistatik katkı olarak karbon temelli yüksek iletkenliğe sahip karbon nanotüplerin kullanımı ile de PET filmler hazırlanmıştır. Takiben, tüm bu ürünlerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve optik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Genel hatları ile yukarıda ifade edildiği şekilde tanımlanabilecek tez çalışmalarının mevcut literatürden farkı aşağıda özetlenmiştir.

- Polyester eter blok kopolimer yapısında literatürden farklı olarak polieter 1,3 diol polyester yapısına komonomer olarak kullanılarak polimer zincirine eklenmiştir. Bildiğimiz kadarı ile komonomer olarak polieter 1,3 diol kullanılan bir blok kopolimer antistatik olarak denenmemiştir.
- Polyester eter blok kopolimeri (PEBE) daha sonra kuaternizasyon ajanı ile kuaternize edilmiştir. Bildiğimiz kadarı ile literatürde daha önce 2,3-epoksipropil trimetilamonyum klorür ile kuaternize edilmiş polyester eter blok kopolimerine veya bu kuaternize polimerin antistatik katkı olarak ve PET polimer matrisinde kullanımına rastlanılmamıştır.
- 3M firmasının ticari iyonik sıvısı olan FC-5000 kullanılarak PEBE kopolimeri ile harmanlanması ve PET uygulamalarında kullanımına rastlanılmamıştır. Bu iyonik sıvının PET filmler üzerindeki optik, fiziksel ve antistatik etkileri tez kapsamında incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Tez çalışması kapsamında mekanik ve antistatik özellikleri en uygun polieter blok ester kopolimerini tespit etmek amacıyla bir dizi kopolimer sentezi gerçekleştirilmiş ve bunlara ait yüzey direnci ve IV ölçümleri yapılmıştır. Sentez aşamasında kullanılan kimyasalların listesi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kimyasal Tanımı	Kısaltma ve Ticari İsim	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Özellik	Üretici
Tereftalik Asit	PTA	166,13	≥99% Saflık	Eastman Co.
İzoftalik Asit	IPA	166,13	≥99% Saflık	Eastman Co.
Adipik Asit	AA	146,1	≥98% Saflık	Brenntag
Sülfoizoftalik Asit	SIPA	268,1	≥97% Saflık	Yangtai Chemicals
Mono Etilen Glikol	MEG	62,07	≥99% Saflık	DOW Chemicals
Dietilen Glikol	DEG	106,12	≥99% Saflık	DOW Chemicals
Polietilen Glikol (1500)	PEG 1500	~1500	≥98% Saflık	Merck
Polietilen Glikol (4000)	PEG 4000	~4000	≥99% Saflık	DOW Chemicals
Polieter 1,3 diol	-	~1200	≥98% Saflık	EVONIK
PTMEG 2000	pTHF 2000	~2000	≥98% Saflık	BASF
2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür	QUAB 151	151,64	%75 Sulu Çözelti	SKW Quab Chemicals Inc
Antimon Trioksit	Sb ₂ O ₃	291,52	99,9 % Saflık	Sigma Aldrich
İyonik Sıvı	FC 5000	-	99,7 % Saflık	3M
Fenol	-	94,11	≥99% Saflık	Merck
1,2-dikoloro benzen	-	147	≥99% Saflık	Merck
Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	-	-	≥97% Saflık	Shandong Nano

Kopolyester sentezi sırasında kullanılan kimyasallar tedarik edildiği şekli ile kullanılmıştır. Sonrasında kopolimerlerin modifikasyonu sırasında kullanılan 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür kimyasalı içeriğindeki suyun kopolyesterler ile hidroliz reaksiyonuna sebep olmaması için kullanılmadan önce 24 saat boyunca, 1 mbar vakum altında 20 °C'de su uzaklaştırılmıştır. Masterbatch üretimi ve sonrasındaki film üretim aşamalarında kullanılan

0,82 IV bottle grade kopolimer PET hammadde Indorama Ventures firmasından tedarik edilmiştir.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.2.1. Pilot Reaktör

Polimerizasyon reaksiyonları yüksek basınca dayanıklı 2 litre hacme sahip Amar Equipments marka paslanmaz çelik pilot ölçekli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör sisteminde dikey ve yatay kolonlu destilasyon sistemi mevcuttur. Reaktörün 5-6 bar basınca kadar sızdırmazlığı ve güvenli kullanımı mümkündür.



Şekil 3.1: Polimerizasyon reaktörü ve vakum pompası.

Polikondenzasyon adımı gerekliliği için gerekli vakum ortamını sağlamak amacıyla pilot reaktör sistemine bağlı Vacuubrand marka Vario® PC 3010 model vakum pompası kullanılmıştır. İlgili sistemde 1 mbar'a kadar vakum sağlanabilmektedir.

3.2.2. Limit Viskozite Ölçümü

Sentezlenen polimerlerin kondenzasyon polimerlerinde molekül büyüklüğünün tayininde tercih edilen yöntem olan limit viskozite ölçüm metoduna göre intrinsik viskozite (IV) değerleri ölçülmüştür. Bu ölçüm düzeneği, polimerin çözücünde çözünmesini sağlayan ısıtıcı yağ banyosu ve ölçümün gerçekleştirildiği SI Analytics marka termostatlı su banyosundan oluşmaktadır. Ölçümler için Ubbelohde tipi viskozimetre kullanılmıştır.

Buna göre, antistatik blok kopolimerler 0,4-0,7 gr/dL konsantrasyon aralığında ağırlıkça 1:1 olarak hazırlanmış fenol:1,2 diklorobenzen çözeltisi içerisinde çözölmüştür. Polimer bu çözelti karışımında tamamen çözöünönceye kadar karıştırmıştır. Öölümün yapılacağı Ubbelohde tipi viskozimetrede önce polimeri çözen çözücünün kendisine ait akış süresi (sn) öölölmüştür. Polimer çözeltilisi daha sonra 15-20 ml aralığında bir hacimde pipet yardımı ile çekilerek Ubbelohde tipi viskozimetreye doldurularak bu polimer çözeltilisinin akış süresi kronometre ile öölölmüştür. Öölümler 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Her bir öölüm, tekrar eden öölümler arasındaki fark 0,2 sn'yi geçmeyinceye kadar tekrar edilmiştir. Elde edilen veriler Denklem 4.1'e göre değeriendirilmiş ve polimere ait limit viskozite (IV) değeri hesaplanmıştır.

$$IV (\eta) = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln(\eta_r)) / C \quad (3.1)$$

Bu denklemde;

IV (η): 25 °C de belirli bir konsantrasyondaki polimer çözeltilisinin IV değeri olup dL/gr cinsinden ifade edilmektedir.

(η_r): Relatif viskoziteyi temsil edip t/t_0 denklemi ile ifade edilmektedir.

(t): Polimer çözeltilisinin akış süresi olup tekrarlı öölümlerden sonra ortalama alınarak öölölmüştür. Birimi saniyedir.

(t_0): Çözücü karışıma ait akış süresi olup polimer çözeltilisi gibi tekrarlı öölümün ortalaması olarak alınmış ve birimi saniyedir.

(C): Polimer çözeltilisinin çözücü içerisindeki konsantrasyonudur. gr/dL cinsinden ifade edilmektedir.

3.2.3. Karboksil ve Hidroksil Uç Grup Analizleri

Karboksil uç grup tayini ASTM D7409 metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Bu öölüm yöntemine göre önce molarite değeri potasyum hidrojen ftalat (KHP) ile ayarlanmış metanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltilisi hazırlanmıştır. Bunun için 0,2 gr civarı potasyum hidroksit tartılmış ve 1 lt metanol ile çöölölmüştür. Bu çözelti daha sonra potasyum hidrojen ftalat çözeltilisini titre etmekte kullanılmıştır. KHP çözeltilisini hazırlamak için 0,02 gr civarı KHP hassas terazide tartılmış ve üzerine 50 ml deiyonize su ilave edilmiştir. İlk adımda hazırlanan KOH çözeltilisi ile KHP çözeltilisi pH:7 değerine kadar titre edilmiştir. KOH çözeltilisinin molarite değerini hesaplamak için Denklem 3.2. kullanılır.

$$M = (w/204,23) \times (1/v) \quad (3.2)$$

Bu denklemde;

(M): KOH çözeltisinin molaritesidir.

(w): gr cinsinden potasyum hidrojen ftalatın ağırlığıdır.

(v): pH:7 değerine ulaşıncaya kadar yapılan sarfiyat (litre) değeridir.

KOH çözeltisinin molaritesi ayarlandıktan sonra numune hazırlama kısmına geçilir. Bu aşamada yaklaşık 0,25 gr polimer çözeltisi tartılır ve tartılan miktarı not edilir. Polimer numunesinin üzerine 15 ml orto-kresol çözücüsü ilave edilir ve geri soğutucu altında polimer tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Bu karışımın üzerine seyreltme amacıyla 60 ml diklorometan ilave edilir ilave 5 dk daha karıştırılır. Bu aşamada polimeri çözen alternatif çözücüler de kullanılabilir. Bu polimer çözeltisi daha sonra potansiyometrik veya kolorimetrik olarak önceden hazırlanan KOH ile titre edilir. Eğer titrasyonda kolorimetrik metot tercih edilirse çözelti içerisine metanolde hazırlanmış %1'lik bromfenol mavisi çözeltisinden 3 damla ilave edilir. Renk violete dönene kadar titre edilir ve sarfiyat tespit edilir. Aynı titrasyon polimer katılmamış orto-kresol ve diklorometan karışımına da uygulanır ve sarfiyat not edilir. Hesaplama Denklem 3.3'e göre yapılır.

$$CEG = [(V_s - V_b) \times 1000 \times M] / w \quad (3.3)$$

Bu denklemde;

(CEG): Polimere ait karboksil uç grup sayısıdır. Birimi mmol/kg'dır.

(V_s): Polimer çözeltisini titre etmek için gerekli KOH sarfiyatıdır. Birimi ml'dir.

(V_b): Polimer içermeyen çözücü karışımının titrasyonunda harcanan KOH miktarıdır. Birimi ml'dir.

(M): Metanollü KOH çözeltisinin molaritesidir. Birimi mol/l'tir.

(w): CEG değeri ölçülen polimer numunesinin ağırlığıdır. Birimi gr'dır.

Sentezlenen kopolimerlere ait hidroksil uç grup ölçümü ASTM E1899-08 metoduna göre ölçülmüştür. Bu yöntemle göre kopolyester zincirindeki hidroksil (-OH) uç grupları tolüen 4-sülfonil izosiyanatın (TSI) fazlasıyla reaksiyona sokularak asidik karbamatlara dönüştürülmüş ve bu asidik karbamatlar ise daha sonra kuvvetli bir baz olan tetrabutil amonyum hidroksit (TBAOH) ile titre edilmiştir.

Analiz için gerekli numune miktarını belirlerken [40(sabit rakam) / mg KOH/gr cinsinden beklenen OH değeri] eşitliğinden yararlanılır ve yaklaşık miktarda numune tartılır. Bu miktar

polimer bir beher içerisine tartılır ve üzerine 10 ml tetra hidrofur (THF) ilave edilir ve 30 sn karıştırılır. Bu karışımın üzerine 10 ml TSI çözeltisi ilave edilir ve 5 dk karıştırılır. Daha sonra bu karışıma 0,5 ml saf su ilave edilir ve 1 dk daha karıştırılır. Bu karışıma son olarak 40 ml daha THF eklenir ve titrasyon için potansiyometrik titratöre alınır. Bu ölçümde LiCl tipi elektrot ve titrant olarak ise 0,1 N TBAOH kullanılır. Hesaplama için Denklem 3.4. kullanılır.

$$\text{OH değeri} = ((\text{EP2}-\text{EP1}) \times \text{NTBAOH} \times \text{MA}) / w \quad (3.4)$$

Bu denklemde;

(EP2): Potansiyometrik titrasyondaki birinci ekivalent noktaya kadar olan ml cinsinden titrant sarfiyatı.

(EP1): Potansiyometrik titrasyondaki birinci ekivalent noktaya kadar olan ml cinsinden titrant sarfiyatı.

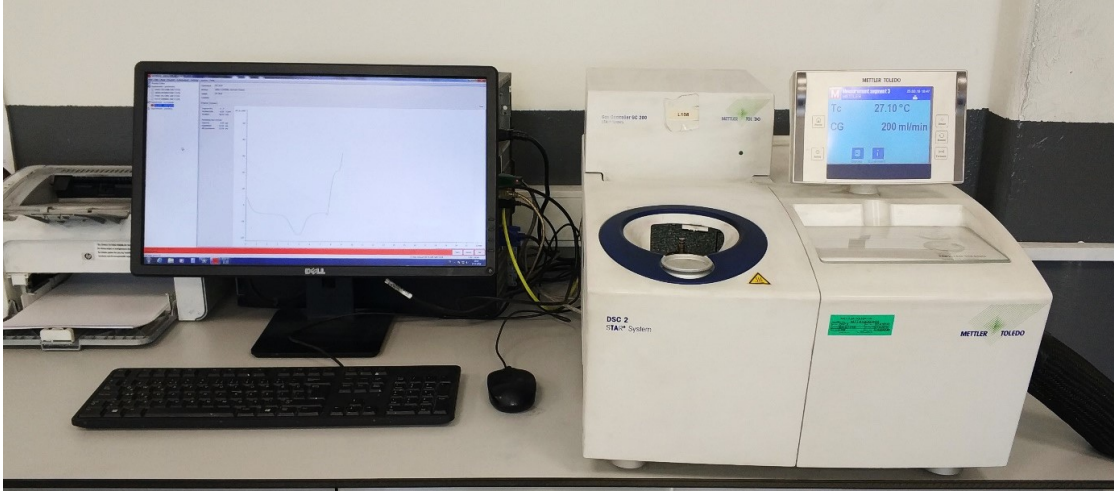
(NTBAOH): Tetrabutil amonyum hidroksitin molaritesi.

(MA): Potasyum hidroksitin molekül ağırlığıdır. 56,11 gr/mol.

(w): Numune ağırlığıdır (gr).

3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Tez çalışmasında sentezlenen polimerlerin ısı karakterizasyonu Mettler Toledo marka intracooler ve gaz kontrol üniteli DSC 2.0 model diferansiyel taramalı kalorimetri cihazında gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin ısı geçişini silmek için ısıtma metodu üç adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda -70°C den 300 °C'ye ısıtma gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda 300 °C'den -70 °C'ye soğutma ve son adımda da tekrar -70 °C'den 300 °C'ye ısıtma gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dk'dır.

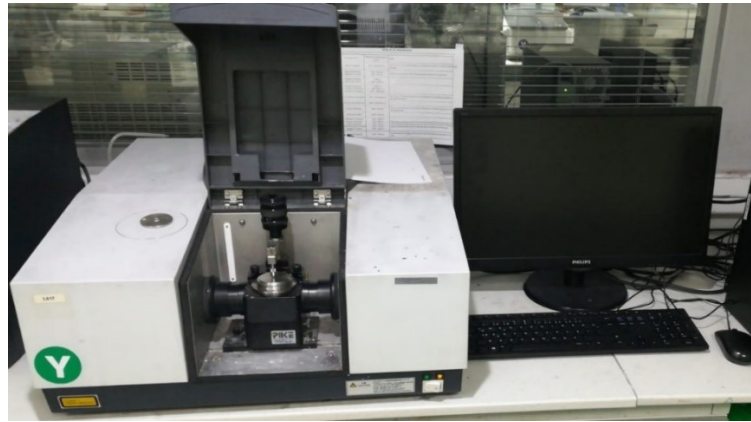


Şekil 3.2: Mettler Toledo DSC cihazı.

Erime noktası, kristalizasyon noktası ve camı geçiş sıcaklığı verileri tekrar ısıtma adımından alınarak değerlendirilmiştir. Her bir analizde numunelerden 10-20 mgr arası numune test edilmiş ve tüm ısıtma ve soğutma adımları 50 ml/dk yüksek saflıkta azot atmosferinde gerçekleşmiştir.

3.2.5. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Hazırlanan polimerlerin yapısal karakterizasyonu Shimadzu IRPrestige-21 marka Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır. FTIR cihazında ATR yani zayıflatılmış toplam yansıma (Attenuated Total Reflectance) düzeneği bulunmaktadır.



Şekil 3.3: Shimadzu FTIR cihazı.

FTIR ölçümleri 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 600 cm^{-1} ila 4000 cm^{-1} dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Hazırlanan polimer kompozisyonları Shimadzu DTG-60 Series marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazında test edilmiştir.

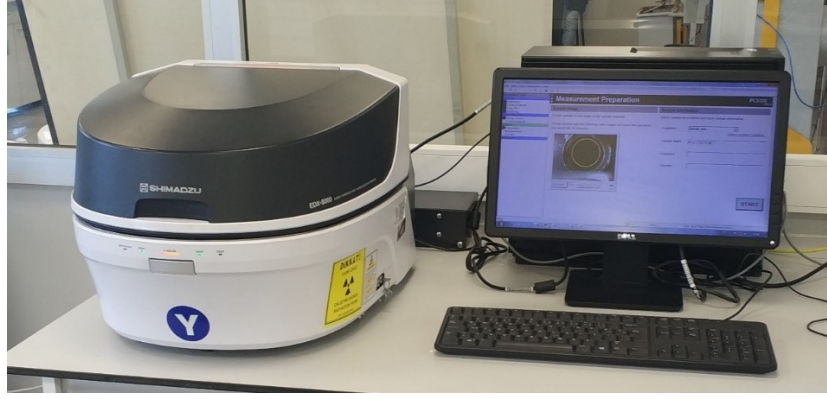


Şekil 3.4: Shimadzu DTG-60 Model TGA Cihazı.

TGA analizlerinde ısıtma hızı $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olup $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Polimerin ağırlığının %10'unu kaybettiği sıcaklık ısıl bozunma sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.

3.2.7. X-Işınları Floresan Spektrometresi (XRF)

Hazırlanan polimer kompozisyonlarının elementel incelenmesi amacıyla Shimadzu EDX-8000 model x-ışınları floresan spektrometresi (XRF) cihazı ile analizler yapılmıştır. Bu analizlerde amaç kopolimer kompozisyonları içerisinde bulunan bazı elementlerin ve bunların polimer içerisindeki yoğunluklarının tespittir.



Şekil 3.5: Shimadzu XRF cihazı.

Kopolimerlerin XRF analizleri hafif elementlerin daha efektif tayini amacıyla vakum ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. X-Işını Kırınım Ölçümü (XRD)

Üretilen BK7, BK7-Q ve BK7-IL kopolyesterlerine ait kristal yapının incelenmesi amacıyla bu polimerlerden X ışını kırınımı (XRD) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler Bruker AXS toz difraktometre kullanılarak Cu K α radyasyon kaynağı ile 10 ila 90 theta açısı arasında gerçekleştirilmiştir.

3.2.9. Çift Vidalı Ekstrüder

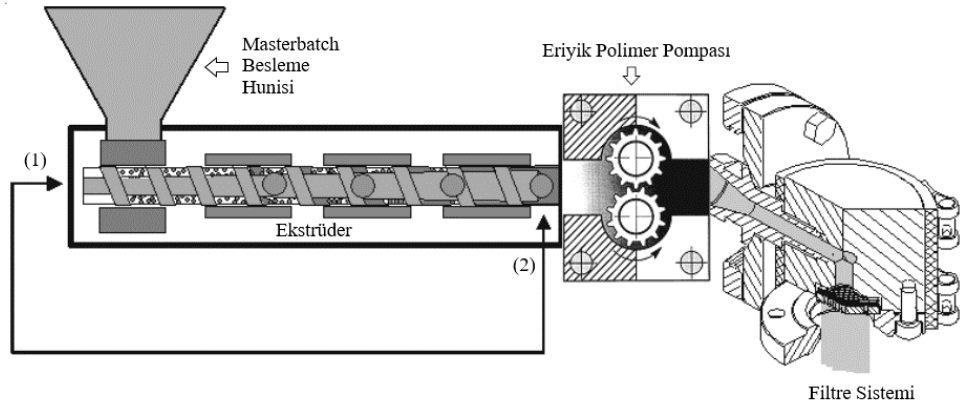
Sentezlenen kopolimerler masterbatch olarak kullanılmak amacıyla ticari PET ile harmanlanıp çift vidalı ekstrüderden geçirilmiştir. Bu denemelerde Leistritz marka çift vidalı (aynı yöne dönen ve elementleri iç içe) ekstrüder kullanılmıştır. Ekstrüder sıcaklık profili besleme hunisinden kafaya doğru 285 °C - 280 °C - 275 °C - 270 °C - 275 °C - 260 °C - 255°C şeklindedir. Ekstrüder içerisindeki eriyik PET-kopolimer karışımının sıcaklığı 273 °C'dir ve ekstrüder vida hızı 350 rpm'dir. İyonik sıvı hariç tüm masterbatch formülasyonları %15 kopolimer antistatik katkı ve %85 bottle grade kopolimer PET olacak şekilde hazırlanmıştır. İyonik sıvı, polimeri yumuşattığı ve aşırı beslenmesi durumunda polimer bu sıvıyı taşımadığı için masterbatche %15 oranında iyonik sıvı beslemek mümkün olmamış ve iyonik sıvı katkılı masterbatchler %6 oranında iyonik sıvı taşımaktadır.

3.2.10. Eriyik Akış İndeksi Ölçümü

Hazırlanan masterbatchlerin eriyik akışlarındaki değişimleri gözlemek amacıyla Thermo Scientific HAAKE Melt Flow MT model eriyik akış ölçüm cihazı ile ISO 1133 standardına göre ölçümler gerçekleştirilmiştir. Üretilen masterbatchler hidrofil karakterli olduğu için hem eriyik akış indeksi (MFI) hem de filtre basıncı ölçümlerinden önce bu masterbatchler döner kurutucuda 10 mbar vakum altında 140 °C'de 6 saat kurutulmuşlardır. Böylelikle ölçümler sırasında nemden ileri gelen ölçüm hatalarından korunulmuştur.

3.2.11. Filtre Basıncı Ölçümü

Masterbatch üretiminde üretilen ürünün kalite kontrolü amacıyla kullanılan tekniklerden birisi de filtre basıncı değeridir (FPV). Özellikle sentetik iplik ve film üretimi için kullanılan tek vidalı ekstrüderlerde polimer içerisine katılacak masterbatchin ekstrüderin filtre basıncı değerine etkisi oldukça önemlidir. Hazırlanan masterbatchlerin katkı dağılımlarını gözlemek amacıyla Dr. Collin FT E20T-MP-IS model filtre basıncı test cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde 14 mikron filtreler kullanılmış ve ölçüm koşulları EN 13900-5 standardına göre belirlenmiştir.



Şekil 3.6: Filtre basıncı ölçüm sistemi.

Şekil 3.6'da EN 13900-5 standardına uygun bir filtre basıncı ölçme sistemi verilmiştir. Bu sistemde masterbatch besleme hunisinden tek vidalı ekstrüdere verilir. Şekil 3.6'da (2) numara ile gösterilen kısımda bulunan bir basınç sensörü polimer eriyiğinin basıncını sabit tutarak (1)

numara ile gösterilen kısımdan vidanın hızını sürekli ayarlar. Sabit basınç ile polimer eriyik pompasına gelen polimer buradan filtre sistemine 50 ila 60 cm³/dk arasında sabit bir hacimde basılır [60]. EN 13900-5 standardına göre farklı uygulamalar için farklı delik çapına sahip filtreler kullanılabilir. Tez çalışmasında üretilen masterbatchlere ait filtre ölçümlerinde 14 mikron delik çapına sahip filtreler kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen filtre basıncı ölçümlerinde masterbatchlerin filtre basıncına olan etkisi takip edilmiş ve film çekme aşamasında beraber harmanlanacakları PET ile karşılaştırılmıştır. Filtre basıncı ölçüm aşamasında filtre ölçüm cihazından öncelikle ticari kopolimer PET geçirilmiş ve basıncın sabitlenmesi beklenmiştir. Filtre basıncı hesabı yapılırken ölçümün ulaştığı en yüksek basınçtan başlangıç basıncı çıkartılır ve filtre değeri ölçülen masterbatch içerisindeki katkının gram cinsinden ağırlığına bölünür. Bu hesaplama sonrasında bar/gr cinsinden filtre basıncı değeri elde edilmiş olur. Ölçümler sırasında ekstrüder sıcaklıkları besleme hunisinden kafaya doğru sırasıyla 250-260-270-275 ve 280 °C olarak ayarlanmıştır. Eriyik polimer sıcaklığı ise 271 °C'dir

3.2.12. Tek Vidalı Film ve Levha Ekstrüderi

Hazırlanan masterbatchler, film üretmek amacıyla laboratuvar ölçekli Dr. Collin marka tek vidalı ekstrüderde ticari PET hammadde ile harmanlanmışlardır. Çalışılan sıcaklık profili besleme hunisinden kafaya doğru 250 °C - 255 °C - 260 °C - 270 °C - 275 °C - 285 °C - 290 °C ve ekstrüder vida hızı 160 rpm'dir. Ekstrüder vidasında dağılımı kolaylaştırmak için Maddock marka karıştırma elementi bulunmaktadır.



Şekil 3.7: Dr. Collin marka tek vidalı dökme (cast) film makinası.

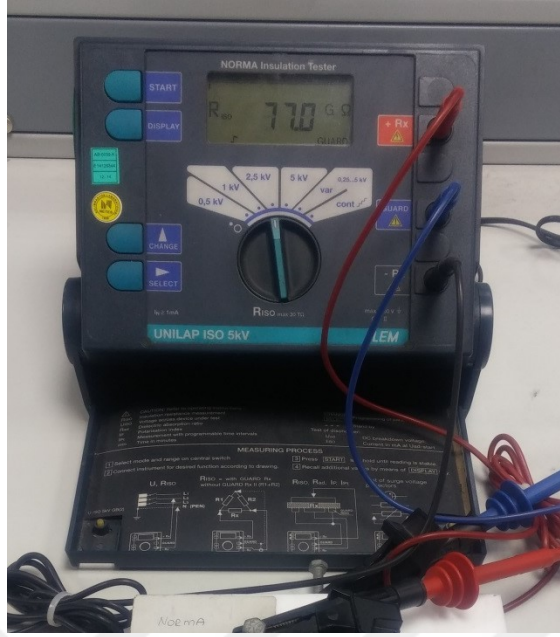
Filmler ekstrüder içerisindeki polimer karışımının eriyik sıcaklığı 271 °C olacak şekilde ve 100 mikron kalınlığında üretilmiştir. Film üretiminde kullanılan taşıyıcı PET hammadde bu işlem öncesinde 160 °C de 6 saat kurutulmuştur.

3.2.13. İklimlendirme Kabini

Elde edilen film numuneleri, farklı sıcaklık ve nem seviyelerinde antistatik etkinin değişimini gözlemlemek amacıyla NÜVE TK 120 marka iklimatik test kabiniinde bekletilmişlerdir. Nüve iklimlendirme kabiniinde önce sıcaklık sabit tutularak farklı nem ortamının yüzey direncine etkisi gözlemlenmiş, sonrasında ise nem sabit tutularak farklı sıcaklık koşullarının etkisi takip edilmiştir.

3.2.14. Yüzey Direnci Ölçümü

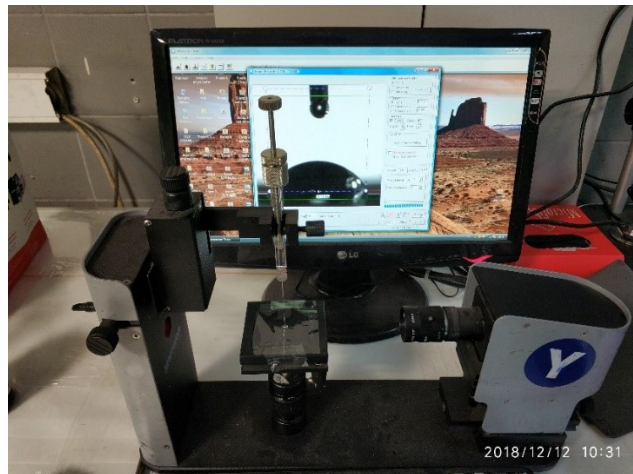
Sentezlenen kopolimerlerin ve üretilen filmlerin yüzey direnci ölçümleri Norma Instruments marka yüzey direnci ölçüm cihazında ölçülmüştür. Ölçümler aksi belirtilmedikçe %65 bağıl nem ve 20 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Ölçümler ASTM D257 metoduna göre 500 V sabit potansiyel fark altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Yüzey direnci ölçüm cihazı

3.2.15. Temas Açısı Ölçümü

Farklı konsantrasyonlarda antistatik katkıları içeren PET filmlerin hidrofilitesinin değerlendirilmesi amacıyla Biolin Scientific Attension Theta model optik temas açısı ölçüm cihazıyla ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.9: Temas açısı ölçüm cihazı.

Destile su damlatılarak yapılan ölçümlerde filmlerin ön ve arka tarafından üçer ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınarak raporlanmıştır.

3.2.16. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan filmlerden antistatik performans ve besleme oranı olarak uygun olanlar seçilerek yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla FEI Quanta FEG 450 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntülemesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: FEI Quanta FEG 450 taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Hazırlanan filmlere referans olması açısından hiçbir katkı içermeyen %100 PET filme ait görüntülemeler de gerçekleştirilmiş ve antistatik katkıların etkisi incelenmiştir.

3.2.17. Pusluluk (Haze) ve Toplam Işık Geçirgenliği Ölçümü

Farklı oranlarda antistatik katkı içeren filmlerin pusluluk ve toplam ışık geçirgenliği ölçümü (% total transmisyon) Hunterlab UltraScan Pro spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11: Hunterlab Ultrascan Pro model spektrofotometre.

Pusluluk, 380 nm ila 780 nm dalgaboyu arasındaki saçılan (dağılan) ışığın toplam ışık geçirgenliğine oranıdır ve Denklem 3.5 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Pusluluk (\%)} = (T_s / T_t) * 1000 \quad (3.5)$$

Bu denklemde; Ts: Saçılan ışık, Tt: Toplam ışık geçirgenliği demektir.

Ölçümler ASTM D1003 metoduna göre gerçekleştirilmiş olup hesaplamalarda katkısız %100 PET film referans alınmıştır.

3.2.18. Kopma Uzaması ve Kopma Mukavemeti Ölçümü

Antistatik PEBE kompozisyonlarının PET filmin mukavemeti üzerine etkisini görmek amacıyla Zwick Roell Z2.5 model çekme kopma cihazı kullanılarak filmlere ait kopma uzaması ve kopma mukavemeti ölçümü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Zwick Roell Z2.5 model çekme kopma cihazı.

100 mikron kalınlığında ve 150 mm x 15 mm boyutlarında hazırlanan filmler 100 mm/dk çekme hızı ile test edilmiştir. Hesaplamalarda kopma mukavemeti N/15 mm cinsinden hesaplanırken, kopma uzaması ise % olarak hesaplanmıştır.

3.2.19. Nem Tutma Kapasitesi

Temas açısı analizlerine ilave olarak elde edilen film numunelerinin nem tutma kapasitesi hesaplanmıştır. Bu işlemten önce vakumlu ortam yardımıyla filmlerin üzerlerindeki mevcut nem uzaklaştırılmıştır. Oda sıcaklığında 4 saat boyunca 10 mbar vakum altında bekleyen film numuneleri hassas terazi ile tartılmış ve 20 °C, %65 bağıl nem ortamında bekletilmişlerdir. 7 gün süren şartlandırmanın sonrasında ağırlık farkından yola çıkarak film numunelerine ait % nem tutma kapasitesi hesaplanmıştır.

3.3. SENTEZLENEN KOPOLİMERLER VE SENTEZ KOŞULLARI

Antistatik ve hidrofilik özellikli kopolyester sentezi amacıyla bir dizi reaksiyon planlanmıştır. Toplam 11 sentezden oluşan bu denemelerde amaç değişen komonomer türü ve oranlarının sentezlenen polimerin yüzey direncine etkisini sistematik olarak takip etmektir. Bu denemelerin tamamında katalizör olarak 300 ppm antimon trioksit (Sb_2O_3) kullanılmıştır.

3.3.1. Polieter blok Ester (PEBE) Kopolimerlerinin Sentezi

PEBE kompozisyonları pilot ölçekli reaktörde sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlere ait reçete ve sentez koşulları ayrı başlıklar halinde aşağıda verilmiştir. Tüm reaksiyonlar ve Şekil 3.1’de gösterilen 2L kapasiteli çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tüm denemelerde toplam glikolün toplam aside oranı 1,3 ila 1,4 arasında tutulmuştur. Sentezlenen blok kopolimerler yazım ve takip kolaylığı açısından BK olarak kısaltılmıştır.

3.3.1.1. Reaktör Denemesi 1 (BK1):

BK1 kodlu denemede karşılaştırma amacıyla öncelikli olarak homopolimer yapılı PET sentezlenmiş ve bu PET’ten hazırlanacak ürünün direnç değerinin literatürde sunulan değer (10^{15} ohm/sq) ile uyumu incelenmiştir [61].

Pilot reaktöre 670 gr tereftalik asit (4,03 mol) ve 330 gr mono etilen glikol (5,31 mol) tartılmıştır. 300 mgr (300 ppm) antimon trioksit katalizör olarak ilave edilmiştir. Hammadde beslenmesinden sonra reaktör kapağı kapatılmış ve reaktanların üzeri saf azot gazı ile süpürülmüştür. Ester aşamasının başlarında karıştırıcı hızı 15 rpm olarak ayarlanmış ilerleyen 1 saat içerisinde kademeli olarak 60 rpm'e çıkarılmıştır. Reaksiyon başında, reaktanların üzerindeki hava azot ile süpürüldükten sonra reaktör 1 bar azot basıncına alınmıştır. PTA ve MEG esterinden oluşan ürün homopolimer PET olarak tanımlanmaktadır ve PTA'nın MEG içerisindeki düşük çözünürlüğünden dolayı bu esterleşme reaksiyonu yüksek basınç ve sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. Ester aşamasında reaksiyon sıcaklığı 230 °C ayarlanmıştır. Sıcaklığın 230 °C ulaştığı anda reaktör basıncı gaz fazına geçen MEG'den dolayı 3-4 bar arasına ulaşmıştır. Sıcaklık 230 °C ulaştıktan sonra reaksiyon artık su çıkmayıncaya kadar (en az ~3-4 saat) bu koşullarda devam ettirilmiştir. Bu arada reaksiyonun başarılı bir şekilde ilerleyip ilerlemediği çıkan sudan takip edilmiştir. BK1 reaksiyonunun stokiyometrisine göre, esterifikasyon aşamasında teorik olarak çıkması gereken su miktarı 145,2 gr'dır. Reaksiyon artık su çıkmayıncaya kadar devam ettirilmiştir. BK1 reaksiyonunda gerçekte toplanan su miktarı 136,5 gr olup bu miktar 4 saatte toplanmıştır. Artık su gelmemeye başladıktan sonra ester aşaması tamamlanmış ve polikondenzasyon adımına geçilmiştir. Bu aşamada reaktör basıncı kademeli olarak önce atmosferik basınca getirilmiş ardından ise yine kademeli olarak vakuma alınmış ve nihai vakum seviyesi olan 10 mbar seviyelerine getirilmiştir. Basıncın kırılması ve nihai vakuma geçilmesi yaklaşık 30-45 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Takiben

polikondenzasyon adımı sıcaklık 10-20 °C arasında arttırılmıştır. BK1 reaksiyonunda polikondenzasyon adımı 245 °C de 10 mbar vakum altında 1,5 saat kadar devam ettirilmiştir. Bu süre sonunda vakum saf azot ile kırılarak reaksiyon atmosferik basınca alınmış ve reaktör ısıtması kapatılarak karıştırmaya devam edilmiştir. Ürün sıcaklığı 180-200 °C aralığına indiğinde ise reaktör boşaltılarak ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürün eriyik halde iken teflon film kaplanmış kaplara boşaltılmış ve polimerin kalın bir levha formunda, düz bir yüzey olarak katılaşması sağlanmıştır. Bu düz yüzey sayesinde yüzey direnci ölçümü daha doğru ve tekrarlanabilir olarak gerçekleştirilebilmektedir.

3.3.1.2. Reaktör Denemesi 2 (BK2):

Bu denemenin amacı komonomer olarak polietilen glikol (PEG) ilavesinin PET'in yüzey direncine etkisini görmektir. Denemede 400 gr PEG 4000 (0,1 mol), 403 gr tereftalik asit (2,42 mol) ve 197 gr MEG (3,17 mol) reaktöre beslenerek 3.3.1.1. bölümünde ayrıntıları verildiği şekilde BK2 kodlu ürün elde edilmiştir. BK2 ürünüde esterleşme aşaması sonunda 82,1 gr su toplanmıştır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak eter segmenti son ürünün ağırlıkça %44 lük bir kısmını oluşturmaktadır.

3.3.1.3. Reaktör Denemesi 3 (BK3):

Bu denemede amaç polyester eter kopolimerinde asit segmenti olarak tereftalik asit yerine izoftalik asit kullanımının yüzey direncine etkisini takip etmektir. BK2 reaksiyonundaki PTA segmentinin tamamı BK3 polimerinde izoftalik aside çevrilmiştir. Bu denemede 400 gr PEG 4000 (0,1 mol), 403 gr izoftalik asit (2,42 mol) ve 197 gr MEG (3,17 mol) reaktöre beslenmiştir. Bu reaksiyonda toplanan su miktarı, polimerleşme adımı ve ürün boşaltma Bölüm 3.3.1.1.'de bahsedildiği şekli ile gerçekleşmiştir. Esterleşme adımı ise BK2 reaksiyonundan daha kısa sürmüş ve su çıkışı 3,5 saat sonunda tamamlanmıştır.

3.3.1.4. Reaktör Denemesi 4 (BK4):

Bu denemede amaç kopolyester içerisine sülfizoftalik asit (SIPA) ve dietilen glikol (DEG) ilavesinin yüzey direncine etkisini takip etmektir. Literatürde bu kimyasalların ilave edilmesi ile yüzey direncinde azalma yani antistatik etkide iyileşme olduğu raporlanmıştır [45-46]. Bu denemede 440 gr PEG 4000 (0,11 mol), 336 gr izoftalik asit (2,02 mol), 169 gr MEG (2,72 mol), 40 gr sülfizoftalik asit (0,149 mol) ve 15 gr dietilen glikol (0,141 mol) reaktöre

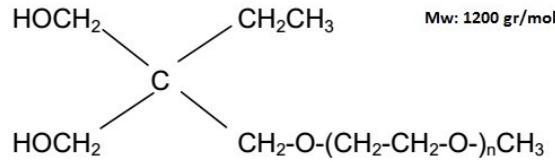
beslenmiştir. Toplanan su miktarının 72,7 gr olduğu bu reaksiyonda diğer aşamalar BK3 polimerizasyonu ile aynı olarak gerçekleşmiştir.

3.3.1.5. Reaktör Denemesi 5 (BK5):

Bu denemede amaç polyester blok eter kopolimeri zincirine politetrametilen eter glikol segmenti ilavesinin yüzey direncine etkisini görmektir. BK5 denemesinde 400 gr PEG 4000 (0,1 mol), 322 gr izoftalik asit (1,93 mol), 153 gr MEG (2,46 mol), 40 gr sülfizoftalik asit (0,149 mol), 15 gr dietilen glikol (0,141 mol) ve 70 gr politetrahidro furan 2000 (0,035 mol) reaktöre beslenmiştir. Ester aşaması sonunda 71,4 gr su alınmıştır.

3.3.1.6. Reaktör Denemesi 6 (BK6):

Bu denemede amaç literatürde daha önce antistatik olarak kullanımına rastlanılmayan poli eter 1,3 diol segmentinin PEBE yapısına katılarak, son ürünün yüzey direncine etkisini görmektir. Bu amaç doğrultusunda EVONIK firmasının Tego D3403 isimli 1200 gr/mol molekül büyüklüğüne sahip polieter diolü kullanılmıştır. Bu polimerin yapısı Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13: BK6 kopolimerinde kullanılan polieter diol segmenti.

BK6 denemesinde 426 gr PEG 4000 (~0,107 mol), 280 gr izoftalik asit (~1,68 mol), 134 gr MEG (~2,15 mol), 40 gr sülfizoftalik asit (0,149 mol), 15 gr dietilen glikol (0,141 mol), 70 gr politetrahidro furan 2000 (0,035 mol) ve 35 gr polieter 1,3 diol (~0,03 mol) reaktöre beslenmiştir. Bu denemede çıkan su miktarı 61,5 gr'dır ve diğer tüm süreçler BK5 ürünüde olduğu gibi gerçekleşmiştir. BK6 ürününe polieter 1,3 diol ilave edilmesinin sebebi kopolimer yapısını bir miktar dallandırarak olası kristalizasyonun önüne geçmek ve yapıyı daha amorf hale getirmektir. Amorf yapılarda iletimin daha kolay olduğu ve elektriksel yük birikmesinin daha az olduğu bilinmektedir [43-46].

3.3.1.7. Reaktör Denemesi 7 (BK7):

Pilot reaktöre 458 gr (~0,115 mol) PEG 4000, 212 gram (~1,27 mol) izohtalik asit, 123 gram (~1,98 mol) mono etilen glikol, 15 gram (~0,141 mol) dietilen glikol, 40 gram (~0,149 mol) sülfoizoftalik asit, 35 gram (~0,029 mol) polieter 1,3 diol, 47 gram (~0,32 mol) adipik asit ve 70 gram (0,035 mol) politetrametilen eter glikol 2000 ilave edilmiştir. Bu denemde amaç kopolimer zincirine alifatik dikarboksilik asit ilave etmektir. Böylelikle tekrar eden polyester segmentinin bir miktarında izohtalik asit yerine adipik asit geçmekte ve aromatik yapı yerini alifatik zincirlere bırakmaktadır. Alifatik polyesterlerin nem absorpsiyonuna aromatiklerden daha yatkın olduğu ancak polimerin mukavemetine ve hidroliz dayanımına olumsuz etkisi olduğu raporlanmıştır [46-51]. Bu sebeple, asit segmentinin %18'lik bir kısmı adipik asit ile değiştirilmiştir. BK7 reaksiyonunda ester aşamasının sonunda 59,8 gram su toplanmıştır. Polikondenzasyon adımı ve diğer süreçler Bölüm 3.3.1.1.'de bahsedildiği şekli ile gerçekleşmiştir.

3.3.1.8. Reaktör Denemesi 8 (BK8):

BK8 denemesi BK7 denemesi ile benzerdir ancak burada BK7'deki adipik asit miktarı iki katına çıkartılarak kopolimer zincirindeki artan alifatik dikarboksilik asit miktarının yüzey direncine etkisi incelenmiştir. BK8 denemesinde reaktöre 417 gr (~0,104 mol) PEG 4000, 190 gram (~1,14 mol) izohtalik asit, 140 gram (~2,25 mol) mono etilen glikol, 14 gram (~0,132 mol) dietilen glikol, 40 gram (~0,149 mol) sülfoizoftalik asit, 35 gram (~0,029 mol) polieter 1,3 diol, 94 gram (~0,64 mol) adipik asit ve 70 gram (0,035 mol) politetrametilen eter glikol 2000 ilave edilmiştir. Bu reaksiyonda ester aşamasında 65,3 gr su toplanmıştır.

3.3.1.9. Reaktör Denemesi 9 (BK9):

Bu denemede polieter blok ester kopolimerindeki toplam polietilen glikol segmentinin büyüklüğü arttırılmıştır. Bundan önceki denemelerde (BK1 hariç) son ürüne oranla ağırlıkça %42-45 arasında bulunan PEG 4000 segmenti bu denemede %60 seviyelerine çıkartılmıştır. Lileratürde PEG segmenti arttıkça yüzey direnci ve elektriksel iletimin arttığı raporlanmıştır [47]. Ancak PEG 4000 molekülü oldukça büyük olduğu ve eter bağlarından dolayı esnek olduğu için son ürünün mukavemetini azalttığı bilinmektedir [46].

BK9 denemesinde reaktöre 600 gr (0,15 mol) PEG 4000, 160 gram ($\sim 0,96$ mol) izoftalik asit, 90 gram (1,45 mol) mono etilen glikol, 12 gram ($\sim 0,113$ mol) dietilen glikol, 29 gram ($\sim 0,108$ mol) sülfoizoftalik asit, 24 gram (0,02 mol) polieter 1,3 diol, 35 gram (0,24 mol) adipik asit ve 50 gram (0,025 mol) politetrametilen eter glikol 2000 ilave edilmiştir. Bu denemede ester aşamasında 44,93 gr su alınmıştır. Su çıkışının tamamlanması için gerekli süre 5 saat sürmüştür. Diğer tüm süreçler BK8 ile aynıdır.

3.3.1.10. Reaktör Denemesi 10 (BK10):

Bu denemede de BK9 denemesine benzer şekilde son ürünlerdeki toplam PEG 4000 miktarı arttırılmıştır. BK10 denemesinde son ürünlerdeki ağırlıkça toplam PEG 4000 miktarı %80'in üzerindedir. Denemede reaktöre 813 gr ($\sim 0,2$ mol) PEG 4000, 80 gram ($\sim 0,48$ mol) izoftalik asit, 35 gram ($\sim 0,56$ mol) mono etilen glikol, 5 gram ($\sim 0,047$ mol) dietilen glikol, 13 gram ($\sim 0,048$ mol) sülfoizoftalik asit, 12 gram (0,01 mol) polieter 1,3 diol, 16 gram (0,11 mol) adipik asit ve 25 gram (0,0125 mol) politetrametilen eter glikol 2000 ilave edilmiştir. Bu denemede ester aşaması 6,5 saat sürmüş ve toplanan su miktarı 20,98 gram olmuştur. Polikondenzasyon ve reaktörü boşaltma adımları BK9 ile aynıdır.

3.3.1.11. Reaktör Denemesi 11 (BK11):

Bu denemede PEG 4000 segmentinin bir kısmı PEG 1500 ile değiştirilmiştir. PEG 400 segmentinin son ürüne ağırlıkça oranı %12 seviyesine çekilmiş bunun yanında %35 civarında PEG 1500 ilave edilmiştir. Buna göre reaktöre 117 gr ($\sim 0,029$ mol) PEG 4000, 330 gram PEG 1500 (0,22 mol), 220 gram ($\sim 1,32$ mol) izoftalik asit, 123 gram ($\sim 1,98$ mol) mono etilen glikol, 18 gram (0,17 mol) dietilen glikol, 40 gram ($\sim 0,149$ mol) sülfoizoftalik asit, 35 gram ($\sim 0,029$ mol) polieter 1,3 diol, 47 gram ($\sim 0,32$ mol) adipik asit ve 70 gram (0,035 mol) politetrametilen eter glikol 2000 ilave edilmiştir. Bu reaksiyonda ester aşamasında 59,17 gram su toplanmıştır. Diğer aşamalar BK7 reaksiyonu ile aynıdır. Bu denemede amaç PEG segmentinin tekrar eden birimlerinin boyunu küçültmenin son ürünün yüzey direncine etkisini gözlemlemektir. Hazırlanan polieter blok ester kopolimerlerine ait kompozisyonları ve bu reaksiyonlara ait hesaplamaların özeti Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Polieter blok ester kopolimer kompozisyonları ve hesaplamalar.

		Mol Cinsinden Kompozisyonlar						
		Mw (gr/mol)	BK1	BK2	BK3	BK4	BK5	BK6
Eter Segmenti	PEG 4000	4000	–	0,10	0,10	0,11	0,10	0,11
	PEG 1500	1500	–	–	–	–	–	–
	PTMEG 2000	2000	–	–	–	–	0,035	0,035
	Polieter 1,3 diol	1200	–	–	–	–	–	0,03
Asitler	İzoftalik Asit	166,13	–	–	2,42	2,02	1,94	1,68
	Tereftalik Asit	166,13	4,03	2,42	–	–	–	–
	Sülfoizoftalik Asit	268,1	–	–	–	0,15	0,15	0,15
	Adipik Asit	146,1	–	–	–	–	–	–
Alkoller	MEG	62,07	5,31	3,17	3,17	2,72	2,46	2,16
	DEG	106,12	–	–	–	0,14	0,14	0,14
Reaksiyona Giren Toplam Asit (mol)			4,03	2,43	2,43	2,17	2,09	1,83
Reaktöre Beslenen Toplam Alkol (mol)			5,32	3,27	3,27	2,97	2,74	2,47
Alkol/Asit Oranı			1,31	1,35	1,35	1,36	1,31	1,34
Teorik Çıkması Gereken Su (gr)			145,1	87,3	87,3	78,1	75,1	66,0
Gerçekte Toplanan Su (gr)			136,4	82,1	82,1	72,6	71,2	61,4
Esterleşme Reaksiyonu Verimi (%)			94,0	94,0	94,0	92,9	94,7	92,9
Toplam Ağır Glikol (mol)			0,00	0,10	0,10	0,25	0,28	0,31
Toplanabilir maks. MEG (mol)			1,28	0,85	0,85	0,80	0,65	0,64
Toplanabilir maks. MEG (gr)			79,6	52,6	52,6	49,8	40,5	39,4
Gerçekte Toplanan MEG (gr)			39,5	24,6	20,6	27,7	24,1	17,2
Reaktörden Çıkan Son Ürün (gr)			823,9	893,2	897,2	899,6	904,6	921,3

Tablo 3.2: (devam) Polieter blok Ester Kopolimer Kompozisyonları ve Hesaplamalar.

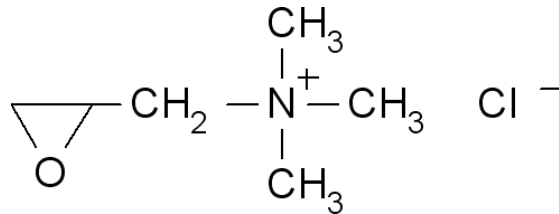
		Mol Cinsinden Kompozisyonlar					
		Mw (gr/mol)	BK7	BK8	BK9	BK10	BK11
Eter Segmenti	PEG 4000	4000	0,11	0,10	0,15	0,20	0,03
	PEG 1500	1500	–	–	–	–	0,22
	PTMEG 2000	2000	0,035	0,035	0,025	0,013	0,035
	Polieter 1,3 diol	1200	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03
Asitler	İzoftalik Asit	166,13	1,27	1,14	0,96	0,48	1,32
	Tereftalik Asit	166,13	–	–	–	–	–
	Sülfoizoftalik Asit	268,1	0,15	0,15	0,11	0,05	0,15
	Adipik Asit	146,1	0,32	0,64	0,24	0,11	0,32
Alkoller	MEG	62,07	1,98	2,25	1,45	0,56	1,98
	DEG	106,12	0,14	0,13	0,11	0,05	0,17
Reaksiyona Giren Toplam Asit (mol)			1,75	1,94	1,31	0,64	1,80
Reaktöre Beslenen Toplam Alkol (mol)			2,30	2,56	1,76	0,84	2,46
Alkol/Asit Oranı			1,31	1,32	1,34	1,30	1,37
Teorik Çıkması Gereken Su (gr)			62,8	69,7	47,1	23,0	64,6
Gerçekte Toplanan Su (gr)			59,8	65,3	44,9	20,9	59,1
Esterleşme Reaksiyonu Verimi (%)			95,1	93,7	95,2	91,1	91,5
Toplam Ağır Glikol (mol)			0,32	0,30	0,31	0,27	0,48
Toplanabilir maks. MEG (mol)			0,55	0,62	0,45	0,20	0,67
Toplanabilir maks. MEG (gr)			34,4	38,4	27,7	12,2	41,5
Gerçekte Toplanan MEG (gr)			20,8	18,6	12,9	4,98	15,2
Reaktörden Çıkan Son Ürün (gr)			919,3	916	942,1	974	925,5

Tablonun hesaplamalar bölümünde yer bahsi geçen alkol/asit oranı, reaktöre beslenen toplam -OH fonksiyonlu reaktanlar ile -COOH fonksiyonlu reaktanların molce oranıdır. Teorik çıkması gereken su miktarı hesaplanırken esterleşme aşamasında reaktöre beslenen asitlerin mol sayısı toplamının yaklaşık iki katı kadar su çıktığı göz önünde bulundurulmuştur. Ester aşaması reaksiyonunun verimi hesaplanırken teorik olarak çıkması gereken su miktarı ile gerçekte toplanan su miktarı oranlanmıştır. Toplam ağır glikoller, vakum aşamasında reaktörden toplanmanın mümkün olmadığı reaktanlardır. Bu durumda MEG harici glikolleri bu proses koşullarında toplamak mümkün olmadığı için ağır glikol olarak isimlendirilmiştir. Toplanabilir maksimum MEG, polikondenzasyon adımındaki yüksek sıcaklık ve vakum ortamında polimerleşmeyi sağlamak amacıyla teorik olarak zincirden ayrılabilen maksimum MEG miktarıdır. Reaktörden çıkan son ürün miktarı hesaplanırken beslenen reaktan miktarlarından, esterleşme ve polikondenzasyon adımlarında çıkan su ve MEG miktarı çıkartılmıştır.

3.3.2. BK7-Q Antistatik Kopolimerinin Hazırlanması

Bölüm 4.1’de ayrıntılı sonuçları sunulan BK7 örneğinin diğer sentezlenen blok kopolimerlere göre başta yüksek yüzey iletkenliği olmak üzere kabul edilebilir mekanik, fiziksel ve optik özellikleri nedeniyle tercih edilerek kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama işlemleri özellikle bu kopolimer yapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BK7 polimerinin antistatik özelliklerini arttırmak amacıyla kuaternizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kuaternizasyon ajanı olarak kimyasal yapısı Şekil 3.14’de sunulan 2,3-epoksi propil trimetil amonyum klorür kullanılmıştır. Bu kimyasal glisidil trimetil amonyum klorür, GMAC, Glytac, GTMAC, QUAB 151 isim ve kısaltmalarıyla da bilinmekte ve ağırlıkça %75’lik sudaki çözeltisi olarak satılmaktadır. BK7 ile kuaternizasyon öncesinde BK7 kopolyesterinin hidroliz olmasını engellemek için 2,3-epoksi propil trimetil amonyum klorür içeriğindeki su uzaklaştırılmıştır. Su uzaklaştırma işlemi öncesinde Karl Fischer cihazı ile kuaternizasyon ajanının yapısındaki su miktarı %23,6 olarak ölçülmüştür. Daha sonra 2,3-epoksi propil trimetil amonyum klorür 20 °C sıcaklıkta 1 mbar vakum ortamında 24 saat bekletilmiş ve yapısındaki su buharlaştırılıp uzaklaştırılmıştır. Sonrasında yine Karl Fischer cihazı ile yapılan ölçümde 2,3-epoksi propil trimetil amonyum klorür içeriğindeki su miktarının belirgin oranda düşerek ağırlıkça %1,3 seviyesine düştüğü saptanmıştır. Bu değer hidroliz yan reaksiyonları açısından ihmal edilebilir kabul edilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Kuaternize etmek amacıyla BK7 kopolyesterinden yeniden Bölüm 3.3.1.’de belirtildiği şekilde bir reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonrası 180 °C civarında ürün boşaltılmayıp reaktörün 100 °C’ye kadar soğuması beklenmiştir. Ürün sıcaklığı 100 °C indiğinde reaktördeki ürünün ağırlığı %90, 2,3-epoksi propil trimetil amonyum klorürün ağırlığı %10 olacak şekilde katkılama gerçekleşmiştir.



Şekil 3.14: 2,3-Epoksi propil trimetil amonyum klorürün yapısı.

Sentezlenen BK7 kopolysterinde hem asit hem de alkol uç gruplar bulunmaktadır. 2,3-Epoksipropil trimetil amonyum klorürün önce karboksil uç gruplar ile reaksiyona girdiği sonrasında ise -OH uç grupları ile reaksiyona girdiği düşünülmektedir. Literatürde karboksil-epoksi reaksiyonunun epoksi-alkol reaksiyonundan daha önce olduğuna dair çalışmalar bulunmaktadır [62]. Bu uç grup analizlerinden Bölüm 4.1'de bahsedilmiştir. Kuaternize edilmiş BK7 kopolimerinin kısaltılmış ismi BK7-Q olarak belirlenmiş ve tez çalışmasının geri kalanında bu kısaltma ile kullanılmıştır.

3.3.3. BK7-IL Antistatik Kopolimerinin Hazırlanması

BK7 polieter blok ester kopolimeri içerisine iyonik sıvı ilave edilerek tek bir üründe hem iyonik sıvı etkisi hem de blok kopolimerin hazırlanan PET filmin başta yüzey direnci olmak üzere diğer fiziksel, mekanik ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu işlemde de kuaternizasyon işlemine benzer şekilde BK7 ürünü sentezlenmiş ve boşaltım aşamasında ürünün sıcaklığı 100 °C indikten sonra son ürün kompozisyonu ağırlıkça %90 kopolimer %10 iyonik sıvı olacak şekilde iyonik sıvı reaktöre beslenmiştir ve ilave olarak azot ortamında bir saat karıştırmaya devam edilmiştir. Çalışmada kullanılan iyonik sıvı 3M firmasının ticari bir ürünü olan FC 5000'dir. 3M firması bu kimyasalın yapısını tam olarak açıklamamakla birlikte teknik doküman ve sunumlardan toplanan bilgiler Tablo 3.3.'te sunulmuştur. Buna göre, ilgili iyonik sıvının katyon kısmı kuaterner amonyum yapısında iken anyon kısmı bistriflorometan sülfonil imid yapısında olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 3.3: Kullanılan iyonik sıvıya ait bazı özellikler.

Görünüm	Açık Sarı Renkli Şeffaf Sıvı
Kimyasal Yapı	Kuaterner Alkil Amonyum Sülfonimid
Saflık	Min %99,7
İçeriğindeki Su	Max 500 ppm
Erime Noktası	< -50 °C
Buhar Basıncı	320 °C'nin Altında İhmal Edilebilir
Spesifik Yoğunluk	1,3 gr/ml
pH	5
Viskozite	251 cP

Yapısında %90 BK7 kopolimeri ve %10 iyonik sıvı bulunan antistatik katkı BK7-IL olarak kısaltılmış ve tez çalışmasının geri kalanında bu şekilde kullanılmıştır.

3.4. MASTERBATCH ÜRETİMİ VE ÜRETİM PARAMETRELERİ

Hazırlanan antistatik kopolimer kompozisyonlarından BK7 kopolimeri, BK7-Q, BK7-IL ve iyonik sıvı kullanılarak masterbatch üretilmiştir. Masterbatch üretiminde karışma ve dispersiyonun çok iyi olması amacıyla vidaları aynı yöne dönen çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır.

3.4.1. BK7 Katkılı Masterbatch Üretimi

Masterbatch üretimi için PET tozu içerisine hazırlanan BK7'nin en uygun fiziksel formda ilavesi gerekmektedir. Bu sebeple, BK7'nin görece granül hale getirilmesi için aşağıdaki prosedür takip edilmiştir. Buna göre, BK7 kopolimeri 70 °C'ye kadar ısıtılarak tekrardan eritilerek akışkan hale getirilmiş ve inert yapısı nedeniyle teflon bir film üzerine damlatılarak damlacıklar halinde hidrofobik film yüzeyinde tekrardan katı hale getirilerek granül formda elde edilmiştir. Bu yöntem ekstrüder öncesi karışmada antistatik katkının toz taşıyıcı polimer içerisinde iyi karışmasını sağladığından özellikle tercih edilmiştir. Taşıyıcı olarak 0,82 IV bottle grade kopolimer PET kullanılmıştır. Ticari olarak kristalize halde satılan taşıyıcı PET öğütülmüş ve toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen PET içerisine daha önceden damlalar halinde katılaştırılmış BK7 kopolimeri ilave edilmiştir. Bu ön karışım çift vidalı ekstrüderden çekilmeden önce yüksek karıştırma hızlı mikser yardımı ile 6 dk boyunca 150 rpm karıştırma hızında karıştırılmış ve taşıyıcı PET ile BK7 kopolimerinin iyice karışması sağlanmıştır.

Ön karıştırma işlemi tamamlanan BK7-PET karışımı ağırlıkça %15 BK7 ve %85 PET içermektedir. Bu karışım daha sonra Bölüm 3.2.7.'de belirtilen koşullarda çift vidalı ekstrüderden geçirilmesine takiben filament kafa kullanılarak su havuzunda soğutulmuş, kesilmiş ve granül formuna getirilmiştir. Burada üretilen masterbatchler daha sonra tek vidalı film ve levha makinasında seyretilerek film haline getirilmiştir.

3.4.2. BK7-Q Katkılı Masterbatch Üretimi

PET taşıyıcılı BK7-Q masterbatch üretiminde de numune hazırlanma aşaması Bölüm 3.4.1'de sunulan prosedür ile aynıdır. BK7-Q içeren masterbatchin içeriğinde %15 antistatik BK7-Q katkı ve %85 PET bulunmaktadır. Çift vidalı ekstrüderden geçirilen bu karışım daha sonra granül formunda kesilerek film çekimine uygun hale getirilmiştir.

3.4.3. BK7-IL Katkılı Masterbatch Üretimi

PET taşıyıcılı BK7-IL katkılı masterbatch üretiminde tüm aşamalar Bölüm 3.4.1.'de bahsedildiği gibi gerçekleşmiştir. Bu masterbatch %15 BK7-IL kopolimer katkı ve %85 PET içermektedir.

3.4.4. İyonik Sıvı Katkılı Masterbatch Üretimi

İyonik sıvı katkılı PET taşıyıcılı masterbatch üretim adımları diğer üretimlerden farklıdır. İyonik sıvı, sıvı formda olduğu için ön karıştırma tekniği ile polimer matrise %15 oranında yüklemek mümkün olmamıştır. Yapılan ön denemelerde bu yöntem ile PET matris içerisine en fazla %6 oranında iyonik sıvı yüklenebilmiştir. Fazlasının beslendiği denemelerde polimer matris sıvıyı taşıyamamış ve kasma gerçekleşmiştir. %6 iyonik sıvı içeren PET masterbatch, film denemelerinde seyreltilerek son üründe %6-5-4-3-2-1 oranında iyonik sıvı içeren PET filmler elde edilmiştir.

3.5. ANTİSTATİK FİLM ÜRETİM KOŞULLARI

Tez aşamasında amaç PET ambalaj endüstrisinde kullanılabilecek bir antistatik katkı üretmektir. Bu amaç doğrultusunda son üründe belirli oranlarda antistatik katkı içeren filmler hazırlanmıştır. Film üretim aşamasında granül formundaki masterbatchler ile yine granül formundaki 0,82 IV kopolimer PET belirli oranlarda karıştırılmıştır. Film üretimi öncesinde gerek masterbatchlerin gerekse ticari kopolimer PET'in üzerindeki nemden kurtulmak amacıyla kurutma işlemi uygulanmıştır. Ticari PET hammadde kristalize formunda olduğu için bu işlemde Shini marka laboratuvar ölçekli 50 kg kapasiteli kuru ve sıcak havalı kurutucu kullanılmıştır. Kurutma işlemi PET için 160 °C'de 6 saat olarak belirlenmiştir.

Antistatik katkılı masterbatchler ekstrüderden çıktıktan sonra kristalize edilmediği için bunların kurutma işlemi hareketin bulunduğu döner kurutucularda vakum altında gerçekleşmiştir. Kurutma sıcaklığı 100 °C olan bu proses 8 saat ve 10 mbar vakum altında gerçekleşmiştir. %15 konsantrasyonda hazırlanan BK7, BK7-Q ve BK7-IL masterbatchleri belirli oranlarda seyreltilerek son filmde %15, %10, %8, %6, %4, %2 ve %1 antistatik katkı içerecek şekilde 100 mikron PET matrisli filmler hazırlanmıştır. Yapısında %6 iyonik sıvı içeren masterbatch ise PET hammadde ile gerekli oranlarda seyreltilerek son filmde %6, %5, %4, %3, %2 ve %1 iyonik sıvı olacak şekilde 100 mikron PET filmler çekilmiştir.

Üretilen filmlerde %10 ve altında besleme oranlarında dahi perkolasyon koşulları sağlanabildiğinden Tablo 3.4.'te kısaltma ve içerikleri sunulan filmlere FTIR, DSC, SEM ve TGA gibi analizler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.4: FTIR, DSC, TGA ve SEM ölçümleri gerçekleştirilen filmlerin içerikleri.

Kısaltma	İçerik
Katkısız PET	%100 PET film
PET/BK7	%10 BK7 katkılı PET film
PET/(BK7-IL)	%10 BK7-IL katkılı PET film
PET/(BK7-Q)	%10 BK7-Q katkılı PET film
PET/IL	%5 İyonik Sıvı içeren PET film

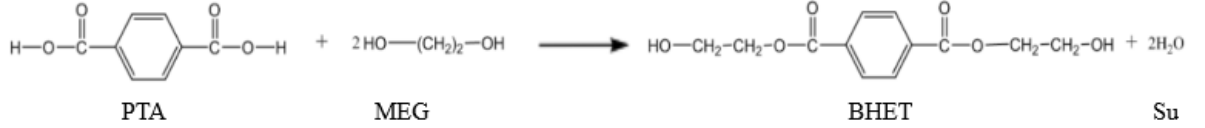
4. BULGULAR

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katkılar ve film numuneleri üç aşamada karakterize edilmiştir. İlk olarak sentezlenen polieter blok ester kopolimer kompozisyonlarına ait analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analizler neticesinde kopolimer kompozisyonları belirli kriterlere göre değerlendirilmiş ve içlerinden BK7 kopolimeri ilerleyen denemelerde kullanılmak üzere tercih edilmiştir. İkinci aşamada BK7 kopolimeri ve bundan yola çıkarak hazırlanan BK7-Q ve BK7-IL kompozisyonları karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyon işlemlerinde Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), x-ışınları floresan spektrometresi (XRF) ve termogravimetrik (TGA) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ticari iyonik sıvı da bu kapsamda diğer antistatik kompozisyonlar ile birlikte analiz edilmiştir. Antistatik kopolimer kompozisyonlarının karakterizasyonundan sonra bu katkılar kullanılarak çift vidalı ekstrüderde üretilen masterbatch kompozisyonları filtre basıncı ve eriyik akış testine tabi tutulmuştur. Masterbatchlerin karakterizasyonundan sonra bu masterbatchler kullanılarak üretilen antistatik özellikli filmlerin incelenmesine geçilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda üretilmiş toplam 27 adet farklı film numunesi hidrofilik ve antistatik özellikler odaklı olarak incelenmişlerdir. Bu analizlerde filmlerin yüzey direnci ve bu direncin sıcaklık, nem ve zamanla değişimi takip edilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisi ve hidrofilik karakterizasyonu için temas açısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve nem alma oranı analizleri gerçekleştirilmiştir. Antistatik katkının filmlerin optik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, toplam ışık geçirgenliği ve pusluluk ölçümleri yapılmıştır. Yine antistatik katkının filmlerin mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla kopma mukavemeti ve kopma uzaması analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1. KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Tez çalışmasında polyester ana zinciri üzerinde çeşitli komonomerler kullanılarak 11 adet farklı polyester kompozisyonu hazırlanmıştır. Kondenzasyon polimerizasyonu esterifikasyon ve polikondenzasyon olmak üzere iki temel adımdan oluşmaktadır. PTA ve MEG polimerizasyonunun esterleşme adımının başarılı olduğu yan ürün olarak su çıkışı takip edilerek, polikondenzasyon adımının başarılı olduğu ise hem MEG çıkışı hem de limit viskozite ölçümü ile takip edilmektedir. Antistatik katkı olarak kullanılmak amacıyla sentezlenen blok

kopolimer reaksiyonlarına ait ester aşamasında toplanan su miktarları Tablo 3.2'de verilmiştir. Reaksiyonlarda çıkması gereken su miktarı Şekil 4.1'den de görüleceği üzere, asit gruplarının mol sayısının iki katı kadardır.



Şekil 4.1: PTA ve MEG'den çıkarak PET sentezinde esterleşme adımı.

Esterleşme adımıdaki çıkan su miktarından oluşan ester reaksiyonunun verimini takip etmek mümkündür. Buna göre, sentezi gerçekleştirilen blok kopolimer kompozisyonlarının tamamında verimin %90'ın üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, sentezlenen tüm polimerlerin limit viskozite değerleri ölçülerek polimerleşme adımının takibi sağlanmıştır.

4.1.1. Blok Kopolimerlerde İntinsik Viskozite (IV) Ölçümü

Polimerlerin ve özellikle polyester türevlerinin molekül büyüklüğü tayininde en çok tercih edilen metotlardan birisi limit (intrinsik) viskozite ölçüm metodudur. Tez çalışmasında sentezlenen polimerlerin IV değeri ASTM D4603 – 18 metoduna ve Billmeyer bağıntısı hesaplama tekniğine göre Bölüm 3.2.2.'de ayrıntıları verildiği şekli ile ölçülmüştür [63-64].

Antistatik polieter blok ester kopolimerlerine ait IV değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Kopolimer sentezinde eter bloğuna ait ağırlıkça bulunma yüzdesi arttıkça IV değerinde azalma görülmektedir.

Tablo 4.1: Sentezlenen kopolimerlere ait limit viskozite değerleri.

Kopolimer No	Limit Viskozite Değeri (dL/gr)
BK1	0,50
BK2	0,51
BK3	0,51
BK4	0,53
BK5	0,55
BK6	0,51
BK7	0,58
BK8	0,53
BK9	0,43
BK10	0,40
BK11	0,39

Tablodan görüleceği üzere hazırlanan blok kopolimerlerin IV değerlerinin homopolimer PET'e göre (BK1) yakın veya daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu  rnekler içerisinde özellikle BK7 ve BK8 kodlu  r nlerin IV değerlerinin görece olarak homopolimer PET'e göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. BK7 ve BK8 kodlu ürünlerde homopolimer PET yapısında kullanılan MEG'in önemli bir kısmı PEG 4000 ile değiştirilmiş ayrıca diasit olarak alifatik yapılı adipik asit kullanılmıştır. PEG 4000 ilavesinin zincirsel sertliği ve olası zincir uzamasını kısıtlama ve dolayısıyla IV değerinde düşüşe neden olması beklense dahi belli oranda adipik asit kullanımının oluşan kopolimer zincirlerinin uzamasını olumlu yönde etki yaptığı gözlenmiştir. Bu açıklamaya benzer şekilde BK9 ve BK10 kopolimerlerinde yaşanan IV düşüşünün temel sebebinin, artan PEG 4000 segmentinin oluşturduğu sterik etki olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, eter segmentinin tekrar eden birimlerinin molekül büyüklüğünün kısaltıldığı BK11 denemesinde de bu düşüşü görmek mümkündür. Hsiao ve diğ. tarafından yapılan çalışmalarda düzensizliğin yüksek olduğu ve polimer zincirinde PEG ve SIPA gibi komonomer segmentlerinin bulunduğu kopolimerlerde yapılan ölçümlerde benzer IV değerlerinin ölçüldüğü raporlanmıştır [65]. Bu durum elde edilen IV değerlerinin literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Yüzey Direnci

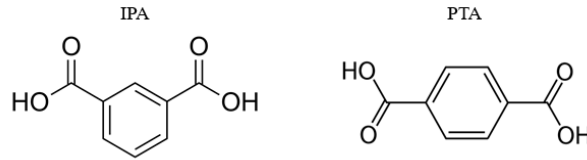
Ambalaj endüstrisinde kullanılmak amacıyla sentezlenen farklı komonomer türleri ve konsantrasyonlarında hazırlanan polimerlere ait yüzey direnci ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası eriyik olarak bir kalıba boşaltılan ve düz bir yüzey olarak donması sağlanan antistatik kopolimerlerin ASTM D257 metoduna göre 500 V sabit potansiyel fark altında yüzey direnci değerleri ölçülmüş ve değerlendirilmiştir. Bu ölçümlerde amaç, en düşük yüzey direncine sahip ürünleri belirleyerek bir sonraki adımda iyonik sıvı katkılama ve kuaternizasyon işlemi uygulanacak blok kopolimer formülasyonunu belirlemektir. Bu kapsamda gerçekleştirilen ölçümlere ait yüzey direnci değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Ölçümler üç farklı ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.2: Sentezlenen blok kopolimere ait yüzey direnci değerleri.

Kopolimer No	Yüzey Direnci Değeri (Ω/sq)
BK1	6×10^{15}
BK2	4×10^{11}
BK3	3×10^{11}
BK4	9×10^{10}
BK5	6×10^{10}
BK6	3×10^{10}
BK7	9×10^9
BK8	9×10^9
BK9	8×10^9
BK10	3×10^9
BK11	1×10^9

Sentezlenen polieter blok ester kopolimer kompozisyonlarına ait yüzey direnci değerleri incelendiğinde katkısız homopolimer PET'in yüzey direnci değerinin literatürde belirtildiği şekli ile $6 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ seviyesinde olduğu görülmektedir [61]. Buna karşılık, polyester zincirine polieter segmenti ilavesi gerçekleşen BK2 polimerinde bu yüzey direnci değerinin radikal olarak $10^{15} \Omega/\text{sq}$ seviyesinden $10^{11} \Omega/\text{sq}$ seviyesine düştüğü görülmüştür. BK3 kopolimerinde yapıdaki tereftalik asit monomerinin tamamının izoftalik asit ile değiştirilmesi neticesinde yüzey direncinde sınırlı dahi olsa bir iyileşme görülmüş ve $4 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$ olan yüzey direnci değeri $3 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$ seviyesine düşmüştür. Bu durumun ana nedeninin, para pozisyonunda bağlı tereftalik asit yerine meta pozisyonundaki izoftalik asit yapısının kullanımının polimer

zincirlerinin esnekliğini arttırması dolayısı ile oluşan ürünün yüzey direncinin daha düşük olması şeklinde değerlendirilmiştir. Ayrıca elde edilen bu sonuçtan yola çıkarak bu denemeden sonraki kopolimer formülasyonlarında asit monomeri izoftalik asit olarak seçilmiştir. Meta pozisyonundaki izoftalik asidin para pozisyonundaki tereftalik aside olan en büyük avantajı, PET'in kristalizasyon hızını ve toplam kristalinitesini düşürmesidir [66]. Bunun yanında, tereftalik asidin izoftalik asit ile değiştirilmesinin elde edilen polimerin gaz bariyer özelliklerini iyileştirdiği de rapor edilmiştir [67]. Ticari ve teknik açıdan bakıldığında ise izoftalik asidin tereftalik asitten dezavantajı fiyatının daha yüksek olması ve IPA ile üretilen polietilen izoftalatın (PEI) camsı geçiş sıcaklığının daha düşük olmasıdır.



Şekil 4.2: İzofthalik asit ve tereftalik asit monomerleri.

BK4 denemesinde sülfizoftalik asit ve dietilen glikol ilavesinin sentezlenen kopolimerin yüzey direncine etkisi incelenmiştir. Buna göre, bu komonomerlerin yapıya dâhil olmasıyla yüzey direnci değeri $9 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ seviyesine gelmiştir. DEG'in polyester zincirinde bulunmasının IPA benzeri kristaliniteyi azaltıcı etkisinin olduğundan Bölüm 2.4.2'de bahsedilmiştir. Polyester ana zincirine sülfizoftalik asidin sodyum tuzunun girmesiyle de son ürüne bir miktar iyonik karakter kazandırılmıştır. Sülfizoftalik asidin sodyum tuzunun anyonik karakterinin iletimi kolaylaştırdığı ve antistatik etki sağladığına dair çalışmalar literatürde bulunmaktadır [47]. DEG ile sülfizoftalik asidin sodyum tuzunun aynı anda kullanılmasının, DEG komonomerinin polyester ana zincirine girişimini arttırdığı ve DEG komonomerinin etkisinin son üründe daha belirgin olmasını sağladığı raporlanmıştır [68].

BK5 polimerinin sentezinde, BK4 formülasyonuna ilave olarak komonomer olarak politetrametilen eter glikol ilave edilmiştir. PTMEG segmenti tek başına hidrofil ve antistatik etki olarak PEG segmentinden daha geridedir. PTMEG segmenti eklendiği polimer yapısına esneklik vermektedir. Bu nedenle, Spandex®, Lycra® ve Elastan® isimleri ve esnek olmaları ile bilinen polieter blok ester kopolimerlerinin yapısında kullanılmaktadır. Literatürde PEG segmentinin yanında, polimer zincirlerine esneklik sağlaması sebebiyle iletkenlik artışını

takviye edici olarak kullanımı raporlanmıştır [47-69-70]. Bu denemede de benzer şekilde son ürünlerdeki eter segmentinin %40'lük kısmı PEG segmentinden oluşurken sadece %7'lik kısmı PTMEG segmentinden oluşmaktadır. BK5 ve BK4 kopolimeri karşılaştırıldığında BK5 kopolimerinin yüzey direncinin değeri azalarak $6 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ seviyesine gerilemiş ve PTMEG kaynaklı bir iyileşme görülmüştür. Bu nedenle, BK5 ve bundan sonraki kopolimerlerde formülasyonda PTMEG segmentine yer verilmiştir.

BK6 kopolimerinde, diğer formülasyonlardan farklı olarak yapıya polieter 1,3 diol segmenti eklenmiştir. Bildiğimiz kadarı ile daha önce antistatik kopolimer kompozisyonunda polieter 1,3 diol segmenti kullanılmamıştır. Etoksile bifonksiyonel polieter yapısına sahip olan polieter 1,3 diol aslen poliüretan dispersiyonlarında emülsifiye edici olarak kullanılmaktadır ancak reaktif uç grupları sayesinde polieter blok ester kopolimer zincirine dâhil edilmiş ve bu sayede polimer zincirinin kısmen dallanması ve düzensizleşen yapının kristalinitesinin azaltılması amaçlanmıştır. Polieter 1,3 diolün miktarı yaklaşık olarak ağırlıkça PEG segmentinin %10'luk kısmına karşılık gelmektedir. BK5 ve BK6 kopolimerlerinin yüzey dirençleri karşılaştırıldığında polieter 1,3 diol kullanılarak hazırlanan BK6 kodlu kopolimerin yüzey iletkenliğinde iyileşme olduğu tespit edilmiştir.

BK7 kopolimerinde ise BK6'dan farklı olarak alifatik dikarboksilik asit segmenti kopolyester zincirine eklenmiştir. Yüzey direncine etkisi incelendiğinde BK7 kopolimerinin yüzey direnci değerinin $9 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ seviyesine indiği ve adipik asit segmentinin bu anlamda olumlu etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu durumun ana gerekçelerinin, aromatik yapıli tereftalik asit kullanımı yerine alifatik yapıli adipik asit kullanımı ile oluşan kopolimer yapısının görece daha esnek olması ve adipik asidin yüksek nem çekme özelliği nedeniyle oluşan kopolimerin yüzeyinde olası nem adsorbsiyonuna bağılı olabileceği değerlendirilmiştir. Özellikle adipik asit kullanımının polimerin nem absorblama kabiliyetini geliştirdiği ancak hidroliz dayanımını da azalttığı literatürde raporlanmıştır [71].

BK7 kopolyester kompozisyonunda adipik asidin nem çekme ve antistatik özelliğe olumlu etkisi görüldükten sonra BK8 formülasyonunda adipik asit miktarı iki katına çıkartılmış ancak buna rağmen yüzey direnci değerinde BK7 kopolimerinden farklı bir sonuç alınamamıştır. Her iki kopolimerin yüzey direnci değeri de $9 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. Artan adipik asit miktarına rağmen yüzey direncinde ölçülebilir bir değişim yakalanamamıştır. Ayrıca BK8 polimerinin IV değeri BK7 formülasyonundan geri olduğu ve yüzey direnci değerinde de

ölçülebilir bir değişim olmadığı için BK8 polimerinin BK7 üzerine tercih edilmesini gerektirecek bir sonuca ulaşamamıştır.

BK9 ve BK10 kopolimerlerinde amaç son ürünlerdeki polietilen glikol miktarını arttırarak, bunun yüzey direncine ve polimerin diğer özelliklerine etkisini gözlemlemektir. Bu iki kopolimerin formülasyonları hazırlanırken BK7 kopolimeri esas alınmıştır. PEG 4000 segmentinin miktarı arttırılırken bir taraftan da toplam alkol/asit oranı sabit tutulmaya çalışılmıştır. BK9 ve BK10 denemelerinde yüzey direnci değerleri sırasıyla $8 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ ve $3 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. BK9 ve BK10 kopolimerleri yüzey direnci değerleri olarak BK7 kopolimerinden üstün olsalar da bu iki kopolyesterin oda sıcaklığındaki fiziki yapılarının, katı formda olan BK7 kopolimerine göre daha viskoz ve yapışkan olduğu saptanmıştır. Bu durum kuaternizasyon, iyonik sıvı katkılama ve masterbatch üretimi gibi adımlar için arzu edilen bir durum olmadığından her ne kadar yüzey direnci bakımından üstün olsalar da BK7 polimeri hem IV hem işlenebilirlik açısından bu iki polimere tercih edilmiştir.

BK11 kopolyesterinde polietilen glikol segmentinin molekül büyüklüğü küçültülmüştür. Bundan önceki denemelerde kopolyester segmenti oluşturan PEG 4000'in oranı bu denemede azaltılmış ve polimerin eter segmentinin çoğunluğunda PEG 1500 kullanılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı PEG'lerde alkolik ve hidrofilik özellikler eterik özelliklere daha baskın iken molekül ağırlığı arttıkça eterik yapının karakteri daha baskın olmaktadır. Bu sebeple, PEG 1500 polieterinde glikol karakteri daha baskın iken PEG 4000 molekülünde eter yapısı daha baskındır. Sadece molekül ağırlığını referans alırsak eter segmentinde PEG 1500 içeren kopolyesterlerin PEG 4000 içerenlerden daha hidrofil ve antistatik özellik göstereceği yorumunu yapabiliriz. Literatürde bu yorumu doğrulayan sonuçlar mevcuttur [47].

Tez çalışmasında sentezlenen kopolyesterlerden BK1 hariç diğerlerinde polieter segmentinin oranı %40'ın üzerindedir. Bu durumda sentezlenen kopolimerin fiziki özelliklerinin, yapısındaki eter segmenti ile benzerlik göstermesi beklenen bir durumdur. BK11 kopolimerinin yüzey direncinin diğer kopolimerlerden daha düşük olduğu ($1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$) tespit edilse de BK11 polimerinin yüksek viskoziteli bir sıvı formunda olması yukarıdaki bölümlerde de ifade edildiği üzere takip eden çalışmalarda tercih edilmemesine neden olmuştur. Bu değerlendirmeye ek olarak, PEG 1500 segmentinin PEG 4000'e göre daha düşük erime noktalı (PEG 1500'ün erime noktası 43°C iken PEG 4000'in erime noktası molekül ağırlığı dağılıma bağlı olarak 53°C - 59°C) ve hidroksil grupları nedeniyle nem çekici karakterinin daha yüksek olmasının BK11'in

sentezlenen kopolimer ürünler arasında en düşük yüzey direncine sahip olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde PEG 1500 polieterinin hidroksil sayısı ortalama 75 mgr KOH/gr iken PEG 4000'de bu değer 27 mgr KOH/gr'dır [72].

Tez çalışması kapsamında sentezlenen 11 adet kopolysterin, yüzey direnci, limit viskozite ve fiziki özellikleri incelendiğinde ilerleyen aşamalarda uygulanacak kuaternizasyon, iyonik sıvı ile katkılama ve masterbatch üretimi gibi adımlarda kullanımı en uygun kopolyster olarak BK7 kopolimeri seçilmiştir. Tez çalışmasının bundan sonraki bölümlerinde BK7 kopolimerinin kendi başına yapısal ve antistatik karakterizasyonu gerçekleştirileceği gibi BK7 kopolimerinin performansını arttırmak amacıyla kuaternizasyon ve iyonik sıvı ile katkılama işlemleri de gerçekleştirilmiş ve ilgili karakterizasyonlar aşağıda sunulmuştur.

4.1.3. Karboksil ve Hidroksil Uç Grup Tayini

Tez çalışmasında sentezlenen kopolimerlere ait uç grup analizleri titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sırasında ASTM D7409 metodu referans alınmıştır [73]. Bu doğrultuda sentezlenen kopolysterlerin karboksil uç grup analizlerine ait sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Kopolimerlere ait karboksil uç grup konsantrasyonu.

Kopolimer No	Karboksil Uç Grup (mmol/kg)
BK1	76,80
BK2	84,26
BK3	105,68
BK4	102,02
BK5	93,46
BK6	95,54
BK7	96,80
BK8	103,38
BK9	114,08
BK10	134,40
BK11	148,18

Gerçekleştirilen ölçümlerde toplam polimer içerisindeki ağırlıkça PEG miktarının yüksek olduğu BK10 ve BK11 kopolysterleri hariç, diğer polimerler için karboksil uç grup (CEG)

değeri ortalama 80 ila 110 meq/kg aralığında değişmektedir. Sentezlenen polieter blok ester kopolyesterinden özellikle BK7 kopolimerinin karboksil uç grup değeri kuaternizasyon işleminde epoksi uç grup ile karboksil reaksiyonunu takip etmek açısından önem taşımaktadır.

Tez kapsamındaki çalışmalarda sentezlenen blok kopolimerlere ait hidroksil uç grup analizleri ASTM E1899-08 metoduna göre gerçekleştirilmiştir [74]. Buna göre tez kapsamında hazırlanan antistatik kopolimerlerin hidroksil uç grup analiz sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Kopolimerlere ait hidroksil uç grup konsantrasyonu.

Kopolimer No	Hidroksil Uç Grup (mgr KOH/gr)
BK1	4,84
BK2	5,31
BK3	6,60
BK4	6,43
BK5	5,89
BK6	6,02
BK7	6,13
BK8	6,50
BK9	7,19
BK10	8,47
BK11	9,34

Bu aşamada dikkat edilmesi gereken husus hidroksil miktarı tayini yönteminde kopolyester yapısındaki -OH uç grupların aslında aside döndürüldüğü ve daha sonra asit uç grupların titre edilmesidir. Dolayısı ile hem -COOH hem de -OH uç grup içeren yapılarda hidroksil uç grup ölçümünden elde edilen sonuç aslında sadece -OH uç grupların değil, hem -OH hem de -COOH gruplarının miktarıdır. Bu tip asit uç grup içeren kimyasallarda hidroksil uç grup değeri ölçüldükten sonra asit değeri çıkarılır ve kalan miktar -OH uç grup sayısı olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, Tablo 4.4'teki sonuçlar polyester eter blok kopolimerlerinin ASTM E1899-08 metoduna göre yapılan ölçümlerinden elde edilen değerlerden o polimerlere ait karboksil uç grup konsantrasyonlarının çıkarılmış halidir.

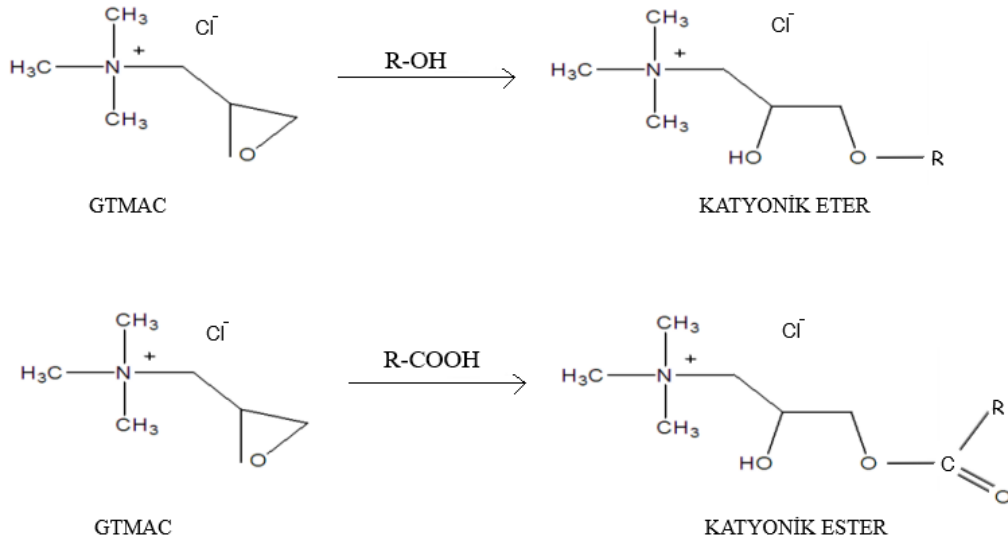
Sentezlenen kopolimerlerin hidroksil değerleri miliekivalent cinsinden yazılabileceği gibi doğrudan mgr KOH/gr olarak da hesaplanabilmektedir. Ölçülen uç gruba ait her bir gram numunedeki miliekivalent değerinin potasyum hidroksitin molekül ağırlığı ve değerlik sayısı ile çarpımı ile mgr KOH/gr cinsinden uç grup miktarını hesaplamak mümkündür. Tablo 4.4.'ten

görülebileceği üzere homopolimer yapılı PET'in hidroksil uç grup miktarı 4,84 mg KOH/gr iken sentezlenen tüm blok kopolimer yapılı ürünlerin hidroksil uç grup değerlerinin daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu durumun ana nedenlerinden birisinin kopolyester yapısında PEG kullanımının bulunmasının diğerinin ise oluşan kopolyester yapısının düşük molekül ağırlığına bağlı olarak -ki bazıları IV değerleri ile de doğrulanmıştır- hidroksil uç grup miktarının daha yüksek olması şeklinde yorumlanabileceği düşünülmektedir. Hazırlanan blok kopolimerler arasında kuaternizasyon, iyonik sıvı katkılama ve masterbatch üretiminde kullanılacak BK7 kodlu kopolyesterinin hidroksil uç grup miktarı 6,13 mgKOH/gr (109 meq/kg) olarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen antistatik polyester eter blok kopolimerlerinin karboksil ve hidroksil uç grup tayinlerinin gerçekleştirilmesindeki temel neden kuaternizasyon adımının fonksiyonel gruplar üzerinden takip edilmek istenmesidir. Bu incelemenin ayrıntılarından Bölüm 4.1.4'te bahsedilmiştir.

4.1.4. Blok Kopolimerlerden Kuaternize Ürün Eldesi

Tez kapsamında hazırlanan blok kopolimer yapılarının kuaternize edilmesi ile başlıca yapının iyonik hale getirilerek nem adsorbsiyonunun ve iyon taşınımının artırılmasına bağlı olarak iletkenliğinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Diğer taraftan kuaternize blok kopolimer ürününün ama matris olan PET içerisindeki dağılma kabiliyetinin de artırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, kopolyester yapısının kuaternizasyonunda yukarıdaki kısımda anlatılan uç grup analizlerinin yapılarak kuaternizasyon ajanı ile reaksiyona girecek kopolimer yapısının miktarının belirlenmesi son derece önem taşımaktadır. Literatürden de bilindiği üzere kuaternizasyon işleminde kullanılan 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür (GTMAC) molekülünün epoksi uç grupları polyester eter blok kopolimerlerinin hem hidroksil hem de karboksil uç grupları ile reaksiyona girebilmektedir. Karboksil-epoksi reaksiyonunun, hidroksil-epoksi reaksiyonundan daha kolay ve hızlı gerçekleştiği daha önce raporlanmıştır [62]. GTMAC ile hidroksil ve karboksil uç gruplarının reaksiyonu Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: GTMAC ile hidroksil ve karboksil uç gruplarının reaksiyonları.

BK7-Q kopolimerinin sentezinin öncesi ve sonrasında karboksil uç grup sayısı tayini yapılmıştır. Buna göre BK7 kopolimerinin 96,8 meq/kg olan CEG sayısı, kuaternizasyon sonrasında 4,12 meq/kg olarak ölçülmüştür. Literatürde karboksil uç gruplar ile epoksi uç grupların reaksiyonundan bahseden raporlar bulunmaktadır [75]. PET polimerinin epoksi fonksiyonel katkılar ile reaksiyonunun karboksil uç grupların miktarından takip edildiği birçok çalışmada, karboksil uç grupların azalması, epoksi karboksil reaksiyonunun başarılı olduğu şeklinde yorumlanmıştır [76-77-78].

2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorürün yapısındaki epoksi uç grubu ile karboksil uç grubu reaksiyonu neticesinde ester bağları oluşmakta ve karboksil uç grubu -OH uç grubuna dönüşmektedir. Benzer şekilde epoksi ile hidroksil uç grubun bağlanması sonucu kationik eter yapılı bir kimyasal oluşurken birleşimin hidroksil uç grup sayısı değişmemektedir [79]. Tez kapsamında sentezlenen BK7 polieter blok ester kopolimerinin yapısında hem karboksil hem de hidroksil uç gruplar bulunduğu için 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür ile bu kopolimerin reaksiyonu sonucu toplam hidroksil sayısı değerinde bir artış olması beklenmektedir. Bu reaksiyonun sonucu olarak karboksil uç gruplarının azaldığından Bölüm 4.1.3'te bahsedilmiştir. Yapılan hidroksil sayısı ölçümlerinde BK7 kopolyesterinin hidroksil sayısı 6,13 mg KOH/gr olarak ölçülürken, kuaternizasyon işlemi sonrasında BK7-Q polimerinden yapılan ölçümde hidroksil sayısı değerinin 11,13 mg KOH/gr olduğu

görülmüştür. Bu artışın temel sebebi, 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorürün her bir epoksi uç gurubu ile bağlanan BK7 kopolimerinin her bir karboksil uç grubunun birer hidroksil grubuna dönüşmesi şeklinde açıklanabilir.

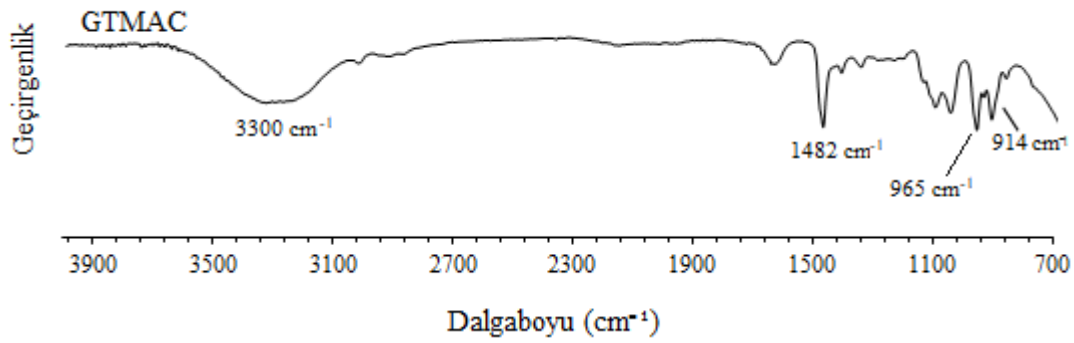
4.2. BK7, BK7-IL, BK7-Q VE İYONİK SIVI KOMPOZİSYONLARININ KARAKTERİZASYONU

Tez çalışmasının bir önceki bölümünde polieter blok ester kopolyesterlerinin sentez aşamalarından ve sentez sonrasında bu polimerlerin aralarından en uygun olanını seçme kriterlerinden bahsedilmiştir. Buna göre, sentezi gerçekleştirilen on bir adet kopolyester içerisinde BK7 polimeri diğerlerinden üstün bulunmuştur. Tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde BK7 kopolimerinin tek başına antistatik performansı inceleneceği gibi bu polimerin kuaternizasyon ve iyonik sıvı ilavesi ile modifiye edilmiş BK7-Q ve BK7-IL türevleri de hazırlanmış ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. BK7 kopolimerinin kuaternize edilmesi ile elde edilen BK7-Q kopolimerinin yüzey direnci değeri 1×10^9 ohm/sq olarak ölçülürken, iyonik sıvı katkılanmış BK7-IL katkısının yüzey direnci değeri 9×10^8 ohm/sq olarak ölçülmüş ve bu modifikasyonların polimerin yüzey direncini azaltıcı etkisi görülmüştür. BK7, BK7-Q ve BK7-IL polimerlerinin yanında BK7-IL kompozisyonunun hazırlanması sırasında kullanılan ticari iyonik sıvı da tek başına bir antistatik katkı olarak düşünülmüş ve sadece iyonik sıvı içeren filmlerin de analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde bu dört adet antistatik katkıya ait fourier transform infrared spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre, termogravimetrik analiz ve x-ışınları floresan spektrometresi analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu katkılar kullanılarak çift vidalı ekstrüderde hazırlanan masterbatchlere ait eriyik akış hızı (MFI) ve filtre basıncı ölçümleri de yapılmıştır.

4.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizlerine Ait Bulgular

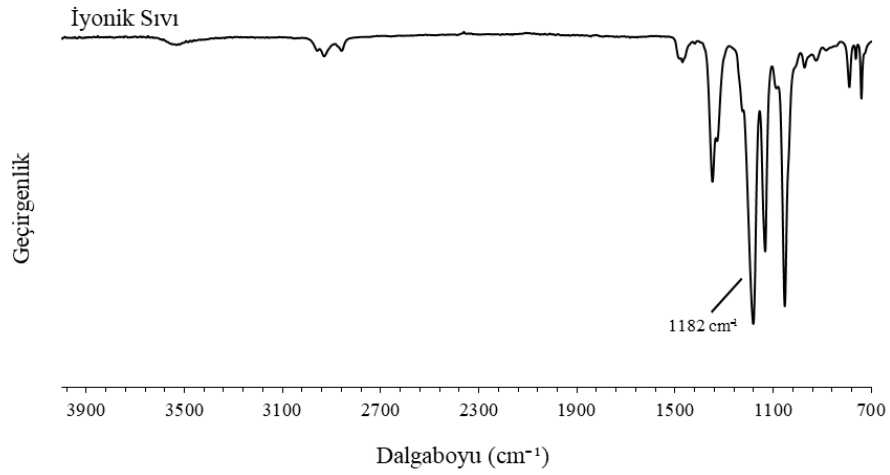
Tez çalışmasında hazırlanan BK7, BK7-Q, BK7-IL katkılarının FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde sentezlenen antistatik katkılar ile 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür ve iyonik sıvının kendisine ait FTIR eğrileri karşılaştırılmıştır. Sentezlenen BK7-Q ve BK7-IL polimerlerinde katkılama sonrası piklerin değişimleri, iyonik sıvı ve kuaternizasyon kimyasalının infrared grafikleri ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.4'te 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorüre ait FTIR eğrisi görülmektedir. Bu eğri incelendiğinde

3300 cm^{-1} civarında bulunan geniş band, 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorürün yapısında bulunan suya ait OH gerilim titreşimine atfedilmektedir. 965 cm^{-1} ve 914 cm^{-1} 'de bulunan pikler ise epoksi grubunun karakteristik pikleridir. İnfrared spektrumunun 1482 cm^{-1} bandında bulunan kuvvetli absorbsiyon pikinin, 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorürün kuaterner amonyum yapısında bulunan metil gruplarının C-H bağlarının simetrik eğrilmesi olduğu bilinmektedir [80-81-82].



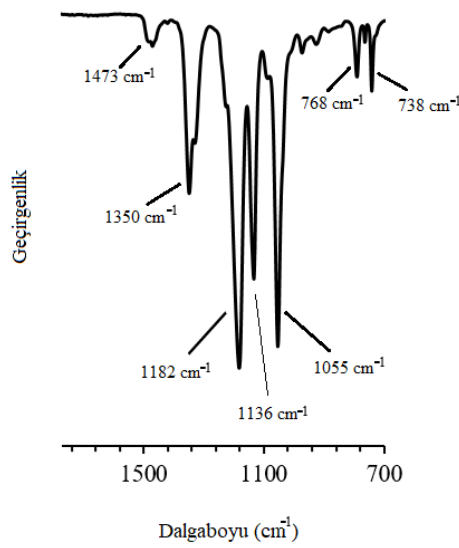
Şekil 4.4: 2,3-Epoksipropil trimetil amonyum klorürün (GTMAC) FTIR grafiği.

Kuaterner alkil amonyum sulfonimid yapısındaki iyonik sıvıya ait infrared grafiği incelendiğinde 1182 cm^{-1} ve 1136 cm^{-1} bandında bulunan piklerin iyonik sıvının bis triflorometan sülfonil imid anyonuna ait $-\text{CF}_3$ gruplarının simetrik esnemesinden kaynaklanmaktadır [83]. 1473 cm^{-1} bandında bulunan pikin ise SO_2 gruplarının asimetrik geriliminden kaynaklandığı bilinmektedir [84].



Şekil 4.5: İyonik sıvıya ait FTIR grafiği.

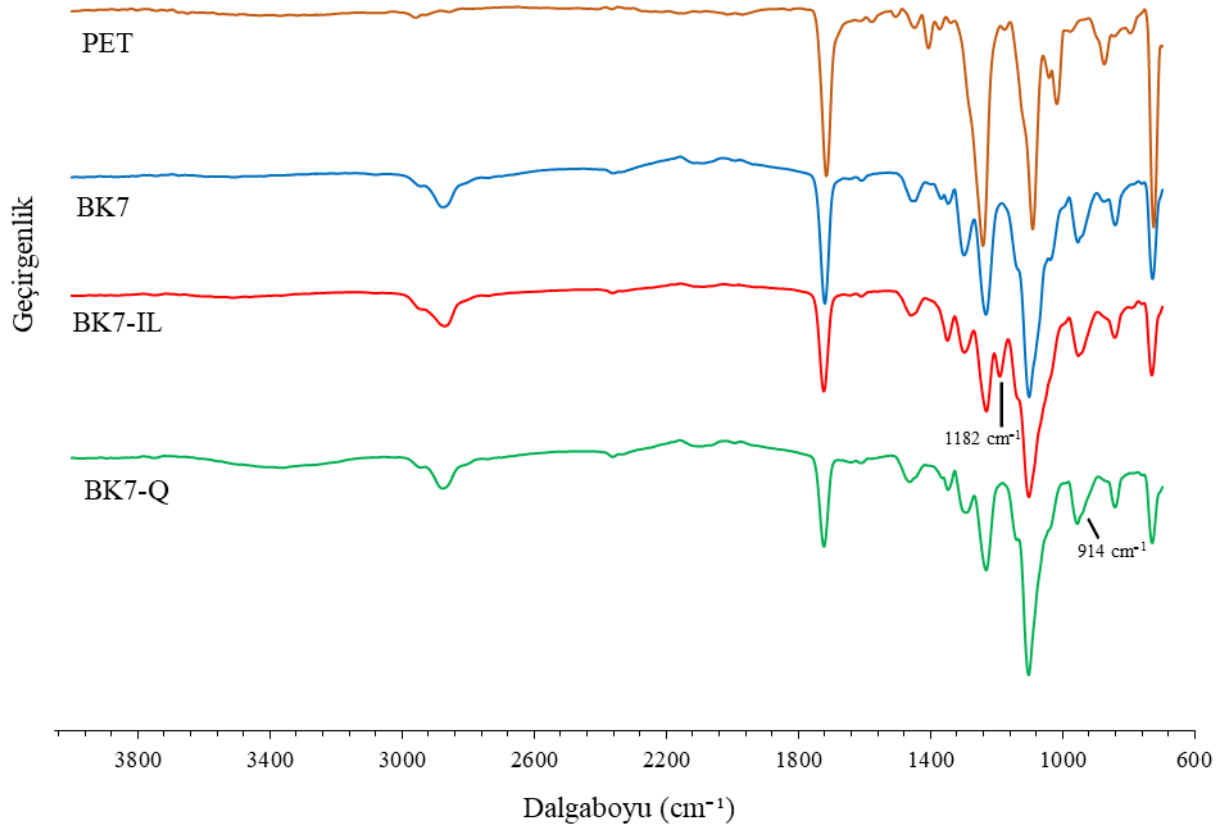
İyonik sıvının FTIR grafiği incelendiğinde (Şekil 4.5 ve 4.6) 738 cm⁻¹ bandında bulunan pik, sülfonil imid yapısının S-N-S bağlarının simetrik geriliminden kaynaklanmaktadır [85]. 786 cm⁻¹'de bulunan pik ise S-C bağları arasındaki simetrik gerilimlere atfedilmektedir. İyonik sıvının 1055 cm⁻¹ bandında bulunan pik, triflorometan sülfonil imid (TFSI) anyonunun S-N-S grubunun asimetrik gerilimden kaynaklanmaktadır [86]. İyonik sıvının IR grafiğinde bulunan 1350 cm⁻¹ bandındaki pik ise TFSI anyonunun SO₂ gruplarının asimetrik gerilimine atfedilmektedir [85].



Şekil 4.6: İyonik sıvıya ait yakınlaştırılmış FTIR grafiği.

BK7, BK7-Q ve BK7-IL kompozisyonlarına ait IR eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$ bandında bulunan ve ester bağlarından kaynaklı C=O gerilim piklerinin tüm kopolimer yapılarında bulunduğu görülmektedir. Katkısız homopolimer PET yapısında da görülen karakteristik ester pikinin BK7, BK7-IL ve BK7-Q yapısında da bulunması bu polimerler hazırlanırken ester değişim reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Katkısız homopolimer PET ile diğer kopolyester kompozisyonlarını karşılaştırdığımızda PET'te bulunmayan fakat BK7, BK7-IL ve BK7-Q yapısında görülen 2875 cm^{-1} bandı bu polimerlerin yapısında bulunan uzun polietilen oksit bloklarının metilen gruplarının C-H gerilimini işaret etmektedir [87-88]. Bu band, BK7, BK7-IL ve BK7-Q yapısında yüksek oranda PEG bulunduğunu göstermektedir.

BK7-Q polieter blok ester kopolimerine ait FTIR eğrisi incelendiğinde, kuaternizasyon ajanının 1482 cm^{-1} bandındaki bulunan ve C-H gerilimine ait olan pik ile 965 cm^{-1} bandında bulunan epoksi grubuna ait piklerin BK7 kopolyesterinin ana zincir yapısındaki 1464 cm^{-1} ve 957 cm^{-1} bandında bulunan C-H esnemeleri tarafından örtüldüğü görülmektedir. Dolayısı ile kuaternizasyon işlemini bu iki pikten takip etmek mümkün değildir. Ancak 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorürün yapısında 914 cm^{-1} bandında bulunan pikin epoksi grubuna ait olduğu bilinmektedir [89]. Bu pik ise BK7-Q polimerinde görülmemektedir. Epoksi grubuna ait 914 cm^{-1} bandının BK7-Q yapısında görülmemesi kuaternizasyon işleminin başarılı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu bağlanmanın fonksiyonel uç gruplar açısından incelenmesi daha önce Bölüm 4.1'de yapılmıştır.

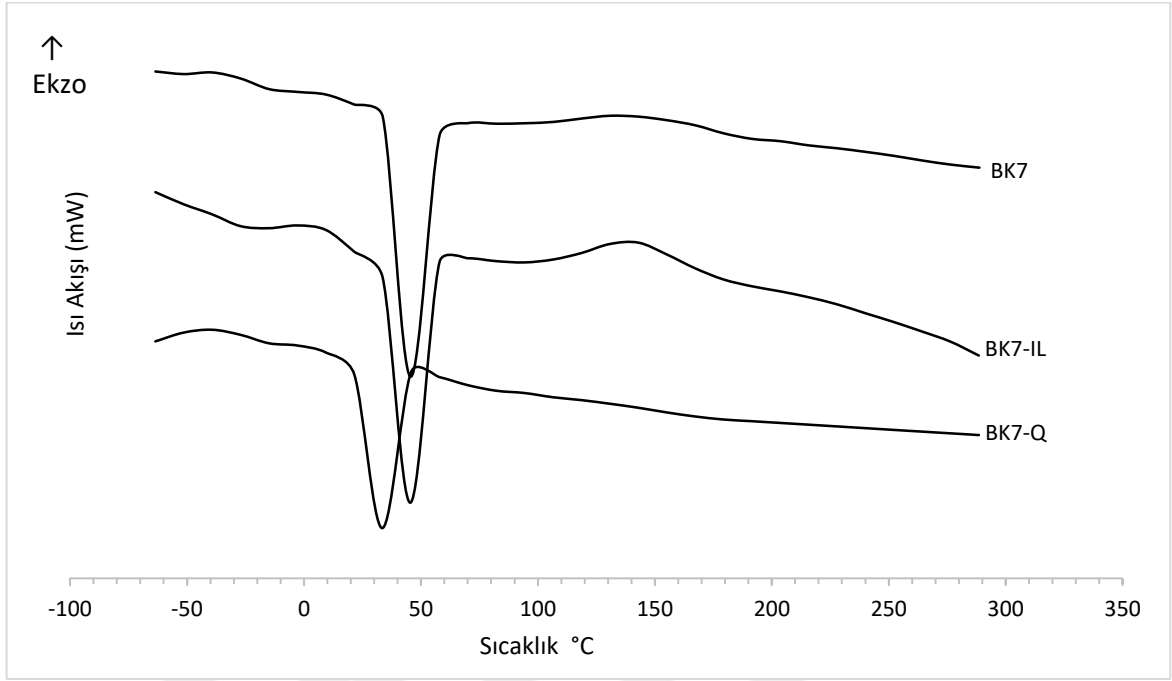


Şekil 4.7: Homopolimer PET, BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılarına ait FTIR grafiği.

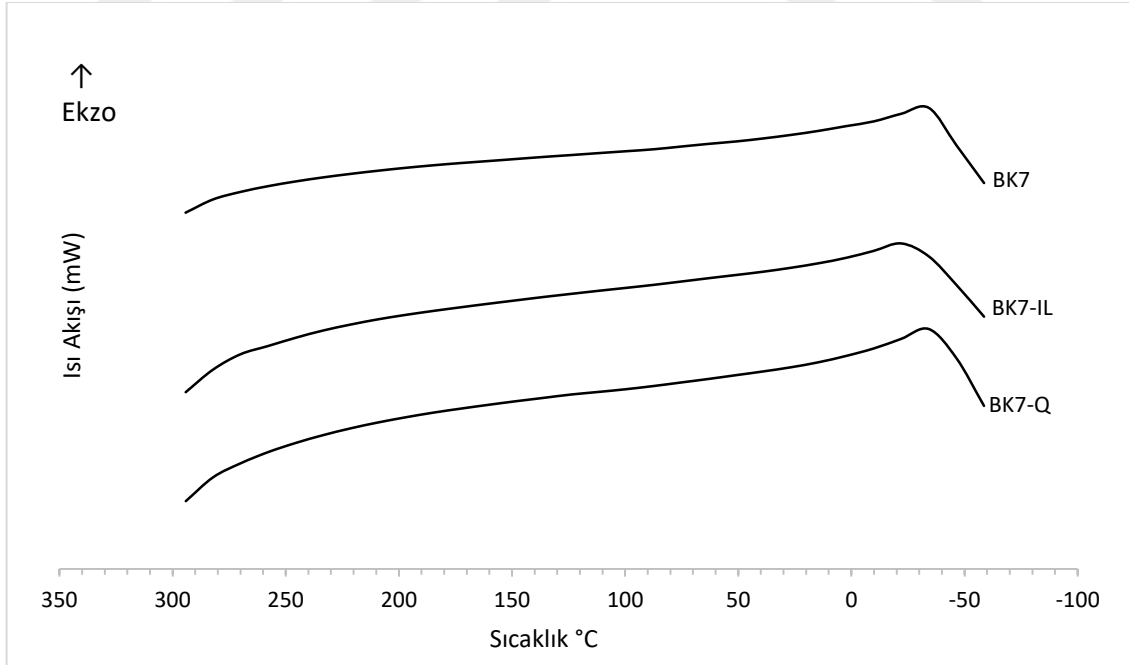
BK7-IL kopolimerine ait FTIR grafiği incelendiğinde 1136 cm^{-1} ve 1473 cm^{-1} bandında bulunan iyonik sıvının karakteristik piklerinin BK7 kopolimerinin C-H gerilimleri tarafından örtüldüğü görülmektedir. Ancak iyonik sıvının CF_3 gruplarının simetrik gerilim titreşimlerine ait olan ve 1182 cm^{-1} bandında bulunan pikin hem iyonik sıvıda hem de BK7-IL de bulunduğu görülmektedir [90]. Bu pikin BK7-IL yapısında da görülmesi kopolyester ile iyonik sıvı katkılama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizlerine Ait Bulgular

Hazırlanan BK7, BK7-IL ve BK7-Q antistatik kompozisyonlarına ait DSC analizleri üç aşamalı bir ısıtma metodu ile gerçekleştirilmiştir. Bu metoda göre numuneler önce $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmışlardır. İkinci aşamada numuneler $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmuşlardır. Üçüncü ve son aşamada ise yeniden $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmışlardır. Bu ısıtma ve soğutma adımları 50 ml/dk yüksek saflıkta azot atmosferinde ve $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.8: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerine ait -70 °C ile 300 °C arasındaki ilk ısıtma eğrileri.

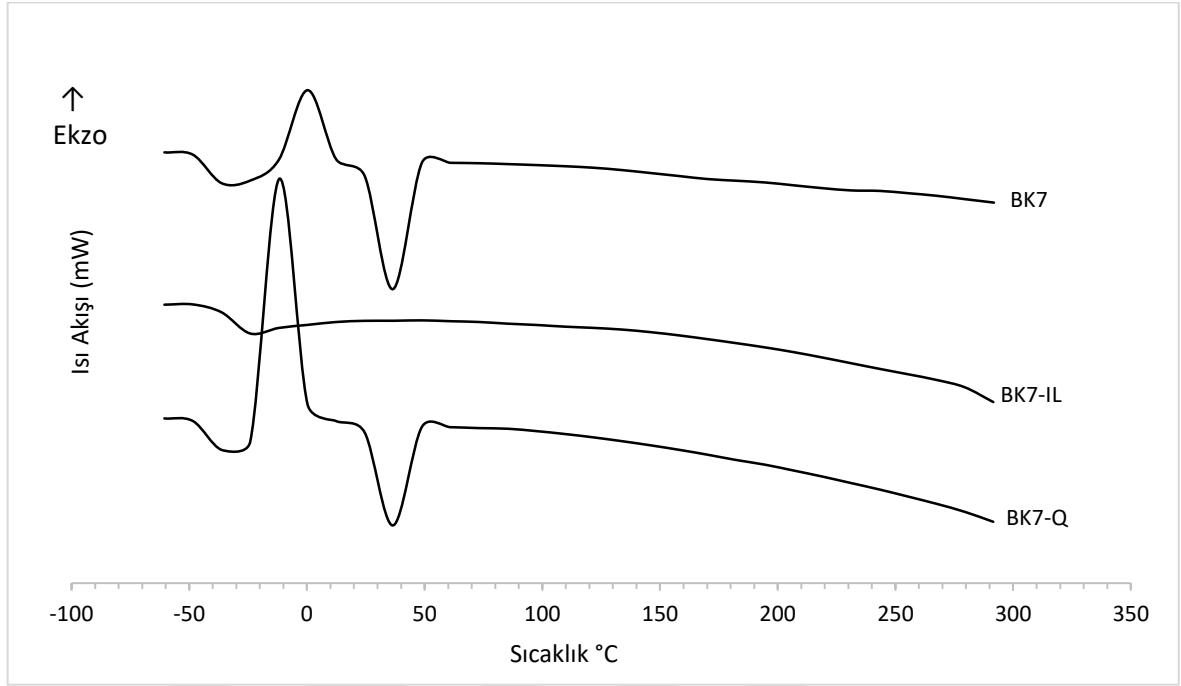


Şekil 4.9: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerine ait 300 °C ile -70 °C arasındaki soğutma eğrileri.

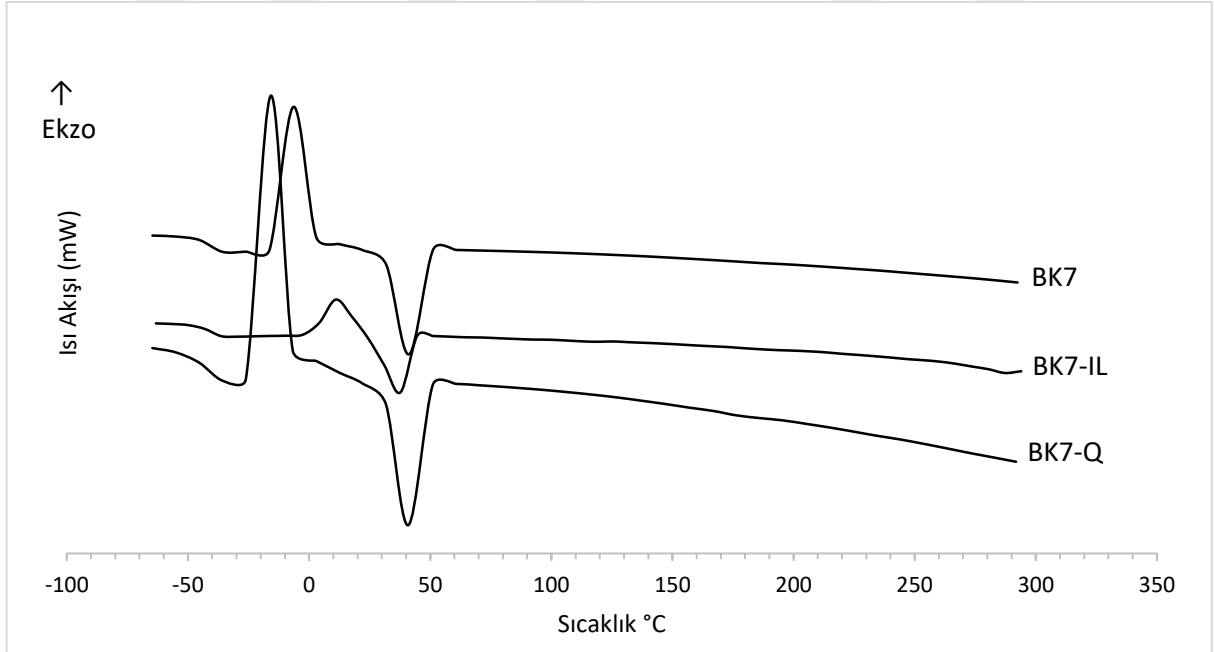
Kopolimerlere ait $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki ilk ısıtma eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde BK7 polieter blok ester kopolimeri ile BK7 kopolimerinin iyonik sıvı katkılanmış hali olan BK7-IL polimerinin erime noktalarının (T_m) oldukça yakın olduğu görülmektedir. BK7 kopolimerinin erime noktası $47,76\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken BK7-IL'nin erime noktası $44,65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bu iki polimerin arasında bulunan yaklaşık $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik farkın iyonik sıvının plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. BK7 kopolimeri ile bu polimerin kuaternize edilmiş hali olan BK7-Q'nun ilk ısıtma adımındaki erime noktalarını karşılaştırdığımızda BK7-Q kopolimerinin erime noktasının $33,77\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu görülmektedir. İlk ısıtma adımıda BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla $-25,36\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-36,47\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $-30,08\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

Kopolimerlerin $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğuma eğrilerini gösteren soğutma adımına ait grafikler Şekil 4.9'da verilmiştir. Buna göre her üç polimerde soğuma adımıda $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişen oldukça geniş ekzotermik soğuma kristalizasyonu (T_{cc}) piklerine sahiptir. Bu eğrilerin keskin olmaması her üç polimerinde oldukça düşük kristallenme değerlerine sahip olduğunun bir göstergesidir. Bu üç polimerden BK7-IL'ye ait soğuma kristalizasyonu eğrisi diğer iki polimerden de daha geniş ve yayvandır. Bunun sebebinin ise BK7-IL kopolimerinin yapısında bulunan iyonik sıvı sebebiyle polimer zincirlerinin hizalanmasının zorlaşmasından ve hareketinin sınırlanmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Kopolimerlere ait ikinci ısıtma adımı neticesinde elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre BK7 ve BK7-Q polimerlerine ait eğriler incelendiğinde BK7 polimerinin kristalizasyon piki (T_c) $-5,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken BK7-Q polimerinde bu değer $-12,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca BK7 polimerinin kristalizasyon entalpi değeri $51,46\text{ J/gr}$ iken BK7-Q kopolimerinde bu değer $53,77\text{ J/gr}$ olarak ölçülmüştür. Hem kristalizasyon entalpisinin daha yüksek olması hem de kristalizasyon pikinin daha erken gelmesi, kuaternizasyon işleminin polieter blok ester kopolimeri yapısında çekirdeklenmeyi artırıcı bir etkiye sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Yine ikinci ısıtma adımına ait DSC grafiği incelendiğinde BK7 ve BK7-Q kopolimerlerinin keskin birer erime pikine sahip olduğu görülmektedir. BK7-IL kopolimerinin grafiği incelendiğinde ise herhangi bir erime veya kristalizasyon pikine sahip olmadığı ve tamamen amorf bir polimer gibi davrandığı saptanmıştır. Bu DSC grafiğinden yola çıkarak BK7-IL kopolimerinin tamamen amorf bir karakterde olduğu ve iyonik sıvının polimer üzerinde plastikleştirici bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [91].



Şekil 4.10: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerine ait -70 °C ile 300 °C arasındaki ikinci ısıtma eğrileri.



Şekil 4.11: BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerlerinin -70 °C'de 15 dk bekletildikten sonraki ikinci ısıtma eğrileri.

Kopolimerlere ait ikinci ısıtma adımındaki DSC eğrileri incelendiğinde BK7-IL kopolimerinin BK7 ve BK7-Q'dan daha yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu saptanmıştır. Camsı geçiş sıcaklığındaki bu artışa iyonik sıvı ile kopolimer ana zincirinde bulunan sülfizofalik asidin sodyum tuzunun arasında gerçekleşen iyon etkileşimlerinin sebep olabileceği düşünülmektedir [92]. Literatürde iyonik sıvılar ile katılanmış sodyum veya lityum tuzu içeren yapılarda camsı geçiş sıcaklığının artışından bahseden çalışmalar bulunmaktadır [93].

Tablo 4.5: Kopolimerlerin DSC eğrilerinden ölçülen değerler.

Kopolimer	İlk Isıtma			Soğutma	İkinci Isıtma				
	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (j/gr)	T _c (°C)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (j/gr)	T _m (°C)	ΔH _m (j/gr)
BK7	-25,4	47,8	66,6	-35,4	-40,9	-5,2	51,5	40,5	52,2
BK7-IL	-36,5	44,7	47,1	-27,4	-37,6	—	—	—	—
BK7-Q	-30,1	37,3	49,3	-37,9	-42,6	-12,7	53,8	42,5	54,1

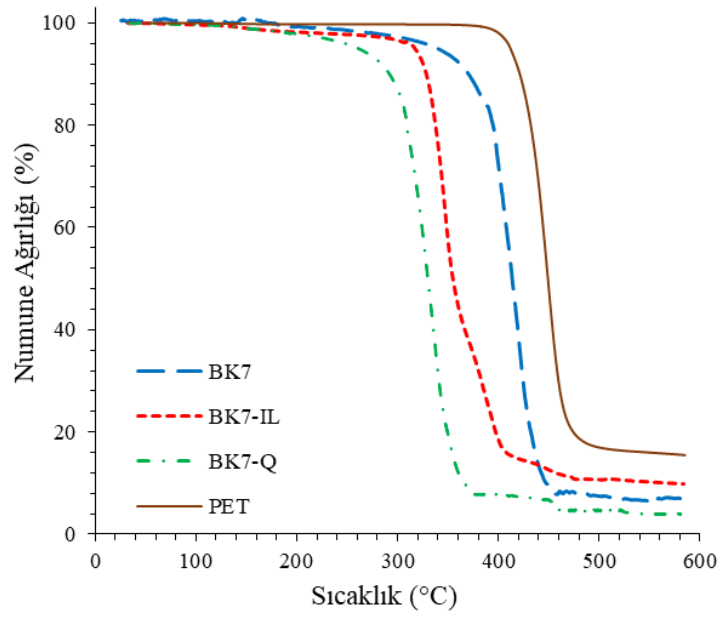
Kopolimer	-70 °C Bekledikten Sonra İkinci Isıtma				
	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (j/gr)	T _m (°C)	ΔH _m (j/gr)
BK7	-39,5	-7,0	50,9	43,5	53,1
BK7-IL	-38,1	18,2	30,5	38,7	22,1
BK7-Q	-42,8	-16,2	53,9	43,7	53,7

T_g: Camsı geçiş sıcaklığı, ΔH_m: Erime entalpisi, T_m: Erime noktası, ΔH_c: Kristalizasyon entalpisi, T_c: Kristalizasyon sıcaklığı.

Şekil 4.11'de kopolimerler ilk ısıtma ve soğutma adımından sonra ikinci ısıtma adımından önce -70 °C'de 15 dk bekletilmişler ve akabinde ikinci ısıtma adımı gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin amacı polietere blok ester kopolimerlerinin ikinci ısıtma adımı öncesinde bir süre -70 °C bekletilerek polimer zincirlerine hizalanmaları için zaman sağlamaktır. Bu işlem sonrasında Şekil 4.10'da görülmeyen BK7-IL kopolimerine ait kristalizasyon ve erime pikleri Şekil 4.11'de ortaya çıkmıştır.

4.2.3. Numunelerin Termogravimetrik Analizlerine (TGA) Ait Bulgular

Tez kapsamında hazırlanan polieter blok ester kopolimeri esaslı BK7, BK7-IL ve BK7-Q antistatik kompozisyonlarına ait termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde amaç artan sıcaklık ile polimerlerin ağırlık kaybını takip ederek masterbatch üretimi ve sonrasındaki film üretimi prosesinde bu katkıların ekstrüzyon sıcaklıklarındaki dayanımlarını değerlendirmektir. TGA analizleri 25 °C ile 590 °C arasında ve 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler azot atmosferinde yapılmıştır. TGA ölçümlerinde antistatik katkıların ağırlığının %10'unu kaybettiği sıcaklık noktası ısıl bozunma sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.12'de BK7, BK7-IL, BK7-Q ve katkısız homopolimer PET'in termogravimetrik eğrileri bulunmaktadır.

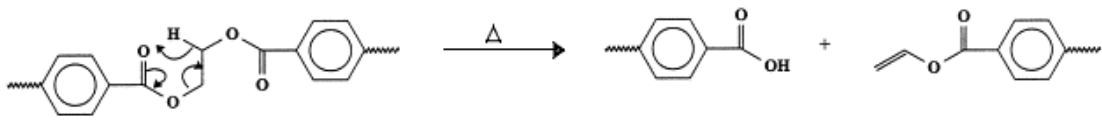


Şekil 4.12: BK7, BK7-IL, BK7-Q ve PET'in TGA eğrileri.

Termogravimetrik analizde BK7 polieter blok ester kopolimeri ile homopolimer PET karşılaştırılarak BK7 kopolimerinin yapısında bulunan PEG segmentinin degradasyona etkisi incelenmiştir. Isıl bozunma sıcaklığı katkısız homopolimer PET için 421 °C olarak hesaplanırken BK7 kopolimer için bu değer 369,8 °C'dir. Ekstrüzyon prosesinde polimerin eriyik sıcaklığı 273 °C olarak ölçülmüştür ve bu sıcaklıkta BK7 kopolimerinde yalnızca %2'lik

bir ağırlık kaybı oluşmaktadır. Katkısız homopolimer PET'in 273 °C'de ki ağırlık kaybı ise %0,27'dir.

PET'in ısıl bozunma mekanizması için literatürde önerilen modellerin başında molekül içindeki zayıf O-CH₂ bağlarından polimer zincirin kırılması gelmektedir. Buna göre artan sıcaklık ile birlikte C=O ve CH-H bağlarının zayıflaması polimer zincirinin O-CH₂ bağlantısından kopmasına ve yeni radikallerin oluşmasına sebep olmaktadır [94].



Şekil 4. 13: PET'in ısıl bozunma mekanizması [95].

BK7 polieter blok ester kopolimerinin TGA grafiği incelendiğinde ağırlık kaybının 400 °C'den sonra hızlandığı görülmektedir. Bunun sebebi BK7 kopolimerinin yapısındaki PEG gruplarının eter bağlarının ısıl degradasyonu arttırmasıdır. Polyesterlerde genel kabul yapıya giren her eter bağı (R-O-R) ısıl bozunmayı kolaylaştırmaktadır. Örneğin, polidietilenglikol tereftalik asidin ısıl dayanımı polietilenglikol tereftalattan daha düşüktür [96]. BK7 kopolimerinin yapısındaki eter bağları ester karbonildeki oksijen atomunun elektronegatifliğini ve metilen yapısındaki hidrojen atomunun elektropozitifliğini arttırmaktadır. Bu da PET'in degradasyon mekanizmasında bahsedilen ana zincirdeki O-CH₂ bağlantısının kopmasına ve radikal oluşumuna neden olmaktadır [97].

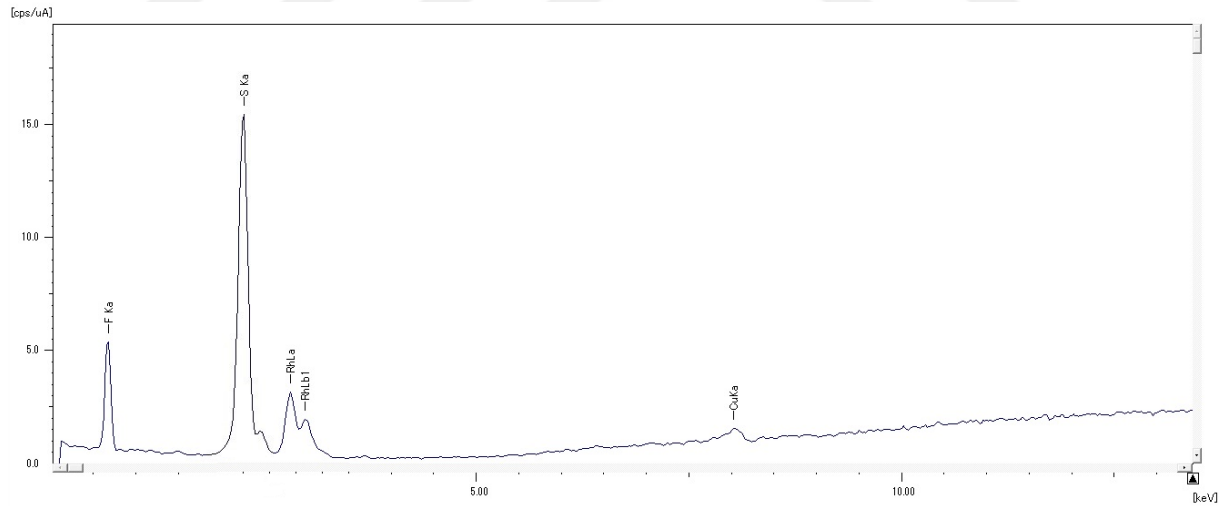
BK7, BK7-Q ve BK7-IL kopolimerlerinin TGA eğrileri incelendiğinde kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama adımlarının ısıl bozunmaya etkisi görülmektedir. BK7-IL antistatik katkısı ile BK7 kopolimerini karşılaştırdığımızda BK7-IL'nin ısıl bozunma sıcaklığı BK7 ye göre daha da düşmüş ve 328 °C olarak tespit edilmiştir. Bu değer, kuaterner alkil amonyum sülfonimid yapısındaki iyonik sıvının ısıl bozunma derecesi ile hemen hemen aynıdır. İyonik sıvının ısıl bozunma derecesi 320 °C olarak bildirilmiştir [98]. Ölçülen polimerler içerisinde ısıl dayanımı en zayıf olan BK7-Q antistatik katkısıdır. BK7-Q'nun ısıl bozunma sıcaklığı 292 °C olarak hesaplanmıştır. BK7-Q'nun ısıl dayanımının zayıf olmasının sebebi olarak kuaterner

amonyum gruplarının sıcaklık dayanımının yüksek olmaması gösterilebilir. Literatürde bu grupların ısı bozunma noktalarının yaklaşık 285 °C olduğu raporlanmıştır [99-100].

Tüm kopolimerleri ekstrüzyon sırasındaki ısı bozunma oranları açısından değerlendirirsek tüm katkıların ısı bozunma sıcaklıkları ekstrüderden geçerken maruz kalacakları polimer eriyik sıcaklığından yüksektir. Buradan yola çıkarak BK7, BK7-IL ve BK7-Q'nun ekstrüderde işlenmesinde hem masterbatch üretimi hem de film çekimi adımı ısı dayanım açısından bir problem olmayacağı değerlendirilmiştir.

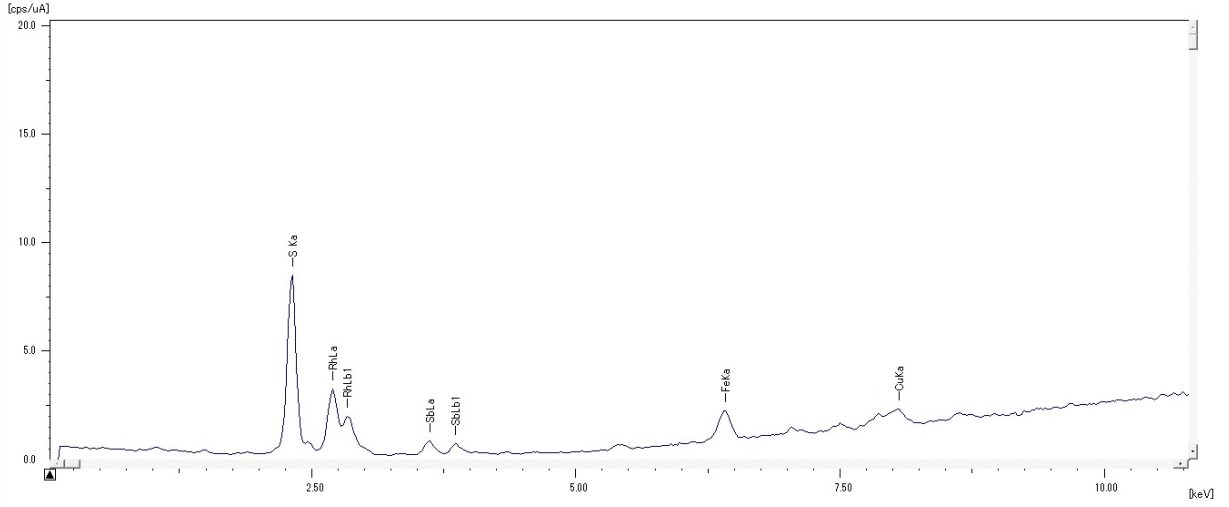
4.2.4. X-Işınlı Floresan Spektrometresi (XRF) Analizlerine Ait Bulgular

Sentezlenen BK7, BK7-IL, BK7-Q kopolimerleri ve iyonik sıvıya ait x-ışınları floresan spektrometresi analizleri Shimadzu EDX-8000 model XRF cihazında gerçekleştirilmiştir. XRF analizleri ilgili elementlerin tayinindeki hassasiyeti arttırmak için vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. XRF sonuçlarındaki rodyum (Rh), bakır (Cu) ve demir (Fe) pikleri tüm numunelerde ortak olup XRF cihazının dedektör ve numune tutucusundan kaynaklı okunan değerlerdir.



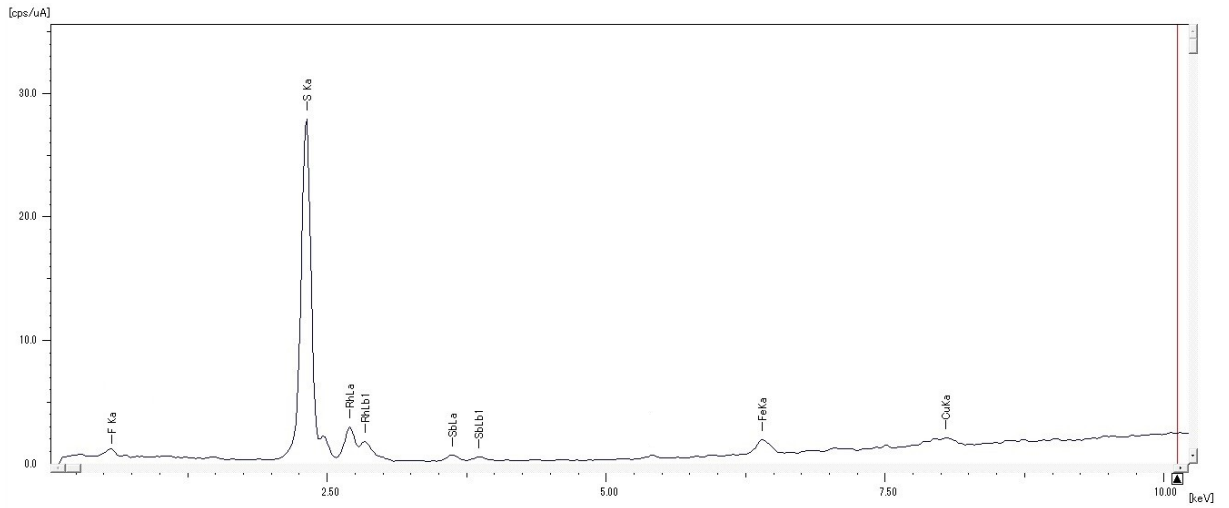
Şekil 4.14: İyonik sıvıya ait XRF grafiği.

Şekil 4.14'te verilen iyonik sıvıya ait XRF grafiği dağılımı incelendiğinde iyonik sıvının yapısındaki bis triflorometan sülfonilimid anyonundan kaynaklı flor (F) ve sülfür (S) pikleri açıkça görülmektedir.

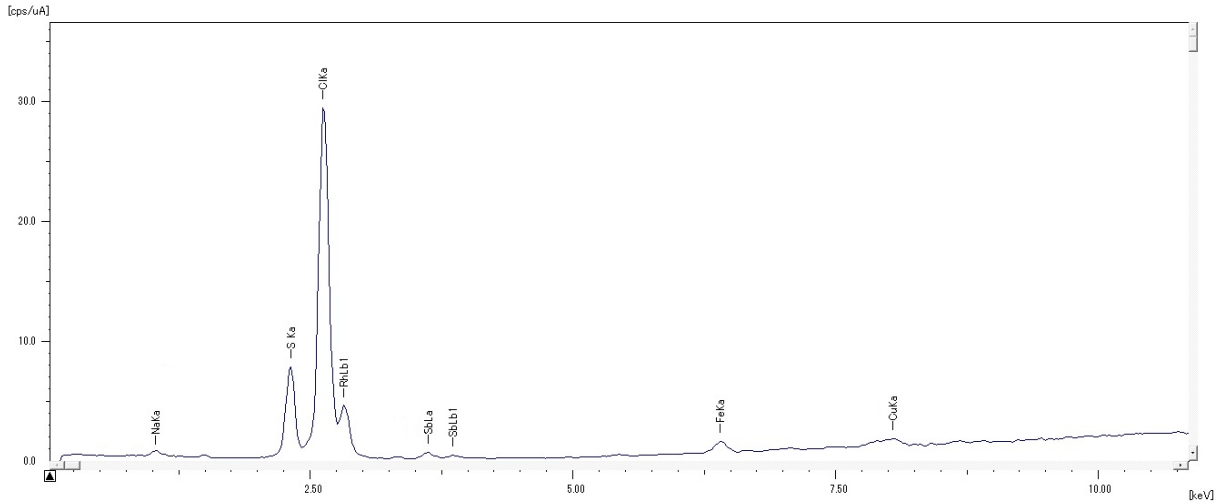


Şekil 4.15: BK7 kopolimerine ait XRF grafiği.

BK7 kopolimerine ait XRF grafiği incelendiğinde (Şekil 4.15) sülfür ve antimon pikleri görülmektedir. Antimon polieter blok ester kopolimerlerinin sentezinde polikondenzasyon katalisti olarak kullanılmıştır. BK7'nin yapısındaki sülfür ise BK7 kopolimeri sentezinde kullanılan sülfizofthalik asit komonomerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.16: BK7-IL kopolimerine ait XRF grafiği.



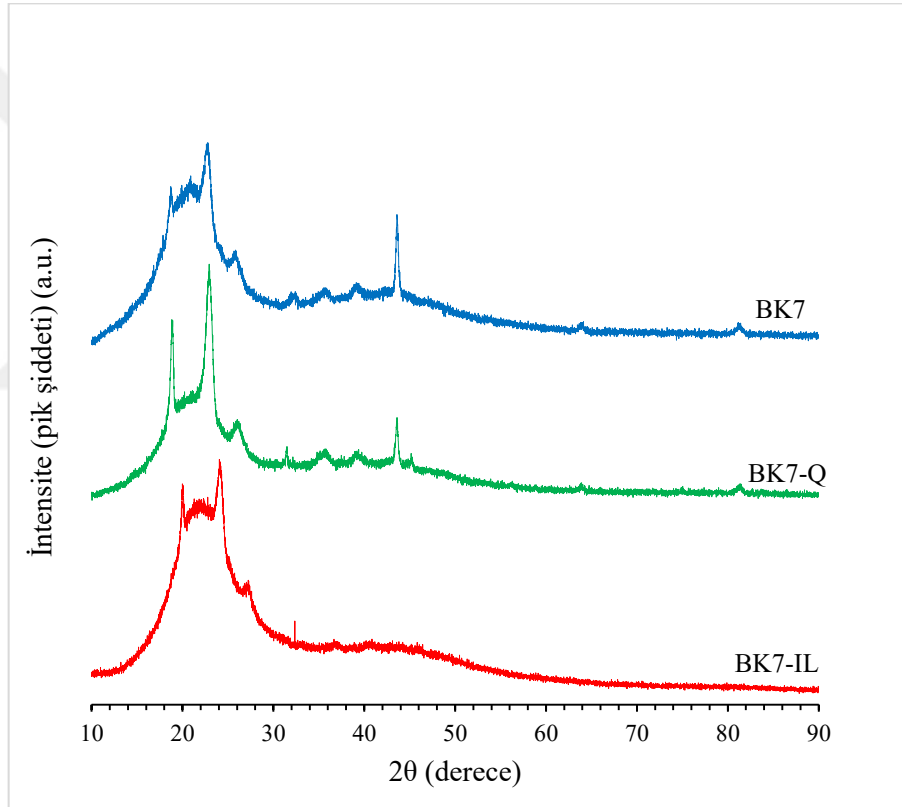
Şekil 4.17: BK7-Q kopolimerine ait XRF grafiği.

BK7-IL kopolimerine ait XRF eğrisi incelendiğinde (Şekil 4.16) polikondenzasyon katalisti olarak antimon (Sb) görülmektedir. İyonik sıvı kaynaklı olarak BK7-IL yapısında flor (F) görülmektedir. Hem iyonik sıvının sülfonil imid pikinden hem de sülfizoftalik asit komonomerinden gelen sülfürden dolayı BK7-IL kopolimerinin yapısında tespit edilen sülfür (S) pikinin şiddeti artış göstermiştir. Şekil 4.17’de verilen BK7-Q kopolimerine ait grafik incelendiğinde ise 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür ile gerçekleştirilen kuaternizasyon sonrasında yapıya katılan sodyum (Na) ve kloru (Cl) XRF eğrisinde görmek mümkündür.

4.2.5. X-Işını Kırınım Yöntemine (XRD) Ait Bulgular

Hazırlanan polieter blok ester kopolimer esaslı BK7, BK7-IL ve BK7-Q polimerlerine ait X ışınları kırınımı eğrileri Şekil 4.18’de verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde BK7 ve BK7-Q kopolimerlerinin nispeten benzer karakter gösterdiği söylenebilmektedir. 19°, 22,8°, 25,8° ve 44° (2θ) derecede bulunan keskin ve kuvvetli pikler ile 35,6°, 39°, 64° ve 81,3° (2θ) derecede bulunan daha az şiddetli pikler her iki kopolimerde de ortaktır. BK7-Q kopolimerinde 19° ve 22,8° (2θ) derecede görünen iki pikin şiddeti BK7 polimerine kıyasla daha yüksektir. Bu piklerinin BK7 kopolimerine göre daha kuvvetli olması, BK7-Q kopolimerinin yapısının daha kristal olması ile ilişkilendirilebilir. Her üç kopolimerde de 19°, 22,8° ve 25,8° (2θ) derecede görülen piklerin kopolimerlerin yapısındaki polietilen glikol segmentinden kaynaklandığı düşünülmektedir [101].

Diğer yandan BK7-IL grafiği incelendiğinde BK7 ve BK7-Q da görülen üç ana pikin daha yüksek derecelere kaydığı ve pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. BK7-IL kopolimerinin üç temel pikine ait dereceler $20,4^\circ$, $24,2^\circ$, ve 27° (2θ) olarak görülmektedir. Buna ilave olarak BK7-IL kopolimerinde diğer kopolimerlerde gözlenen küçük piklerin hiçbirisi bulunmamaktadır. Bu sonuçtan anlaşılabileceği üzere iyonik sıvı ile katkılamak BK7-IL kopolimerini diğer kopolimerlere göre daha amorf karakterli hale getirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumun iyonik sıvıların kopolyester yapısına kimyasal bir reaksiyonla tutulmasının yanı sıra fiziksel olarak kopolyester zincirleri arasına yerleşmesi ve dolayısı ile ilgili polimerlerin kristallenme kabiliyetini düşürmesi ile açıklanabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.18: BK7, BK7-Q ve BK7-IL kopolimerine ait XRD eğrileri.

4.2.6. Hazırlanan Masterbatchlere Ait Eriyik Akış Hızı ve Filtre Basıncı Ölçümleri

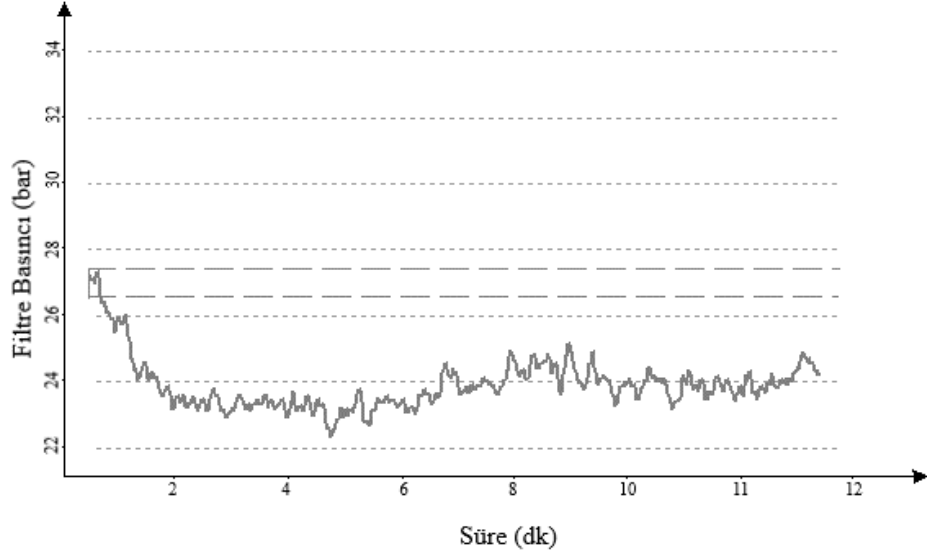
Hazırlanan polieter blok ester kopolimer esaslı BK7, BK7-IL, BK7-Q ve iyonik sıvı katkıları kullanılarak masterbatchler (MB) üretilmiştir. Masterbatchler %15 oranında BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkısı içermektedir. Bu üretim aşamasında çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır ve

taşıyıcı polimer matris olarak bottle grade kopolimer PET (0,82 IV) tercih edilmiştir. Hazırlanan iyonik sıvı taşıyıcılı MB ise %6 iyonik sıvı ve %94 PET ile hazırlanmıştır. İyonik sıvı diğer polieter blok ester kopolimerlerinden farklı olarak sıvı formda olduğu için önkarişimden hazırlama tekniği ile PET polimer matris içerisine yüksek oranlarda beslemek mümkün olmamıştır. İyonik sıvılı masterbatch üretim denemelerinde %6 konsantrasyon oranından sonraki değerlerde PET polimer matrisin iyonik sıvıyı taşımadığı ve yüzeye göç ettiği gözlemlenmiştir.

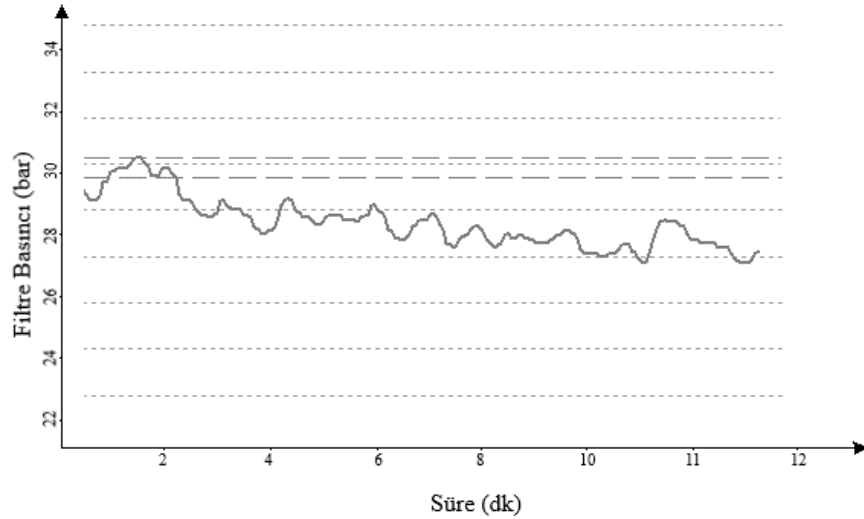
Tez kapsamında hazırlanan BK7, BK7-Q, BK7-IL ve sadece IL kopolimerleri MB formunda ekstruderde işlem sırasında filtre basınçları takip edilerek ana matris olan PET içerisindeki dağılımları karşılaştırılmıştır. İlgili bu ürünlerin zamana bağlı filtre basınç değişimleri Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’te verilmiştir. Buna göre, katkısız PET’in filtre basıncı 28 ila 30 bar arasında değişmektedir. Şekil 4.19’da görüleceği üzere iyonik sıvı katkılı masterbatchin filtre basıncı grafiği incelendiğinde 27,4 bar olan başlangıç basıncı değerinin zamanla azalarak 23-24 bar aralığına düştüğü görülmektedir. Filtre basıncında gözlenen bu azalışın sebebi, masterbatch içerisindeki iyonik sıvının testin gerçekleştirildiği 271 °C sıcaklığındaki eriyik viskozitesinin taşıyıcı PET matrise göre çok daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yukarıdaki bölümlerde de tekrarlandığı üzere iyonik sıvıların polimer matrislerde plastifiyan etkisine bağlı olarak viskozitesinin düşmesi ve işlenebilirliğinin olumlu yönde etkilenmesi filtre üzerindeki basıncın düşmesine neden olmaktadır.

İyonik sıvılı masterbatch örneğinin yanı sıra BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılı masterbatchlere ait filtre basıncı değerleri incelendiğinde genel olarak filtre basınçlarının 30 bar ila 24 bar arasında değiştiği tespit edilmiştir. Şekil 4.20’de görüleceği üzere BK7-IL örneğinin filtre basıncı 30 bardan 27 bara, BK7-Q örneğinin filtre basıncı ise 29 bardan 26 bara düşmüştür. BK7-Q örneğinin BK7-IL örneğine göre oldukça benzer filtre basıncı göstermesine karşın çok düşük oranda da olsa düşük filtre basıncı kuaternize örneğin ana matris olan PET içerisinde dağılımının etkileşim yapabilecek grupların varlığı nedeniyle daha iyi olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, BK7 içeren masterbatchin filtre basıncının 26 bardan 24 bara düştüğü ve görece en düşük filtre basıncına sahip olduğu değerlendirilmiştir. Sonuç olarak gerek BK7 türevleri gerekse IL katkılı masterbatchlerin katkısız PET için ölçülen filtre basınçlarından daha düşük sonuçlar vermesi bu ürünlerin

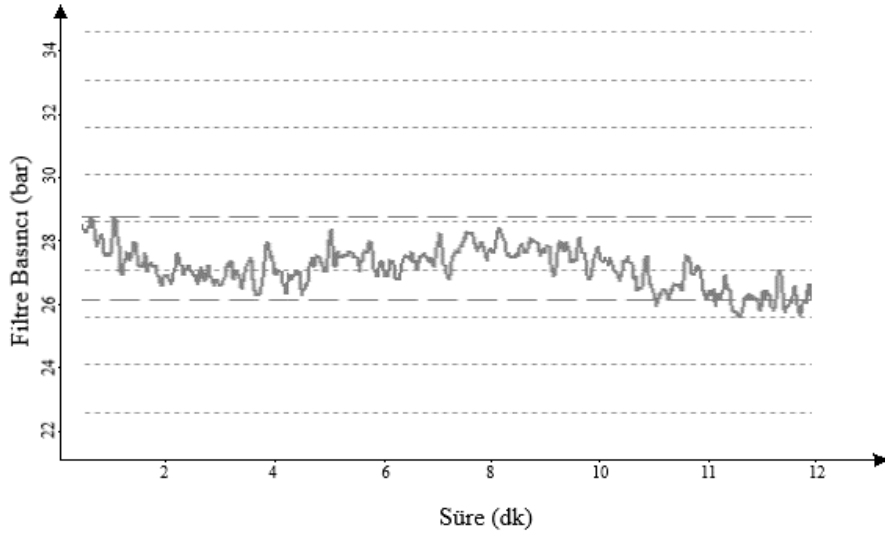
endüstriyel uygulamaya dönüştürülmesinin mümkün olabileceği ve MB içerisindeki dağılımlarının yeterli olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.



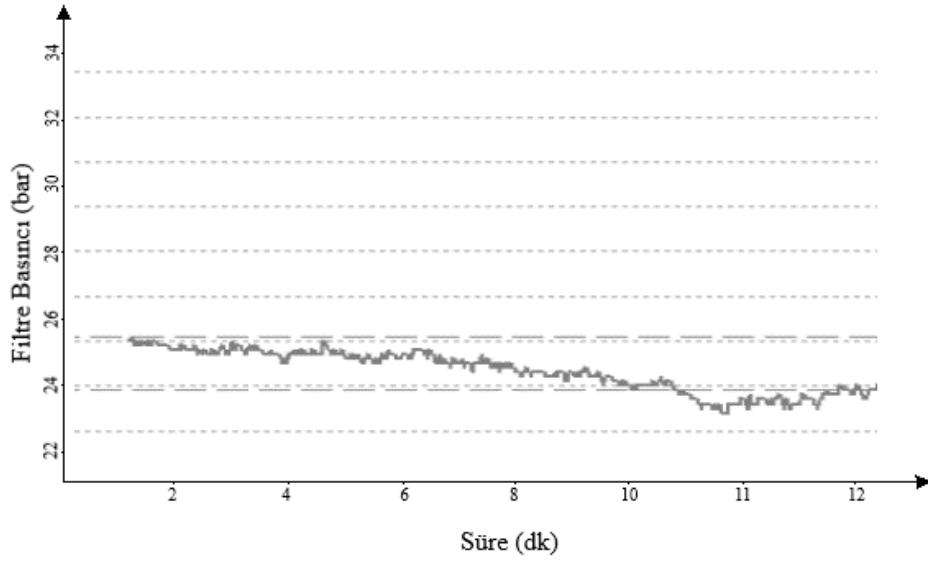
Şekil 4.19: İyonik sıvılı masterbatche ait filtre basıncı grafiği.



Şekil 4.20: BK7-IL katkısı içeren masterbatche ait filtre basıncı grafiği.



Şekil 4.21: BK7-Q katkısı içeren masterbatche ait filtre basıncı grafiği.



Şekil 4.22: BK7 kopolimeri içeren masterbatche ait filtre basıncı grafiği.

Diğer bir seri çalışmada BK7 türevleri ve iyonik sıvı içeren masterbatchlerin eriyik akış indeksi (MFI) testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, hem katkısız taşıyıcı PET matrisin hem de

antistatik katkılı masterbatchlerin eriyik akış indeksi (MFI) ölçümleri 275 °C'de ve 2,16 kg'lık ağırlık ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

Üretimi gerçekleştirilen antistatik katkılı masterbatchlerin eriyik akış profillerindeki değişimleri gözlemlemek amacıyla Thermo HAAKE eriyik akış ölçüm cihazı ile ISO 1133 standardına göre ölçümler gerçekleştirilmiştir [102]. Bu ölçümlere ait veriler Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.6: Antistatik katkılı masterbatchlerin eriyik akış indeksi değerleri.

Tanım	Eriyik Akış Hızı (gr/10 dk) (275 °C, 2,16 kg)
%100 PET	27,1
%6 İyonik Sıvı %94 PET	43,1
%15 BK7 %85 PET	42,4
%15 BK7-IL %85 PET	44,7
%15 BK7-Q %85 PET	40,8

Antistatik katkıları içeren masterbatchler ile katkısız PET'e ait eriyik akış değerlerini karşılaştırdığımızda filtre basıncı değerlerine benzer şekilde eriyik akış değerlerinin arttığı yani eriyik viskozitesinin düştüğü görülmüştür. Bu düşüşe sebep olarak polieter blok ester kopolimerlerinin yapılarında oldukça fazla bulunan eter bağlarının PET zincirlerinin hareketini kolaylaştırması olduğu düşünülmektedir. BK7 türevi masterbatchlerin eriyik akış endeksleri karşılaştırılacak olursa iyonik sıvı içeren ürünlerin daha düşük eriyik viskozitesine sahip olduğu tespit edilmiş olup ilgili test koşulları altında 43,1 gr/10dk olarak hesaplanmıştır. BK7-IL içeren masterbatchin ise diğer BK7 türevlerini içeren masterbatchlere göre daha yüksek akışkanlık gösterdiği ve tüm bu sonuçların yukarıda belirtildiği üzere polimer ana matrisi ile antistatik ajan arasındaki etkileşim ve antistatik ajanın kimyasal ve fiziksel yapısından kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.3. ANTİSTATİK KATKILI FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

Tez çalışmasında antistatik kopolimer kompozisyonları ile hazırlanan masterbatchler ile film üretimi gerçekleştirilmiştir. Tek vidalı film ve levha makinesinde gerçekleştirilen üretimlerde son üründe farklı oranlarda antistatik katkı içeren PET matrisli 100 mikron kalınlığındaki filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu filmlerin antistatik karakterlerini tanımlamak amacıyla yüzey direnci ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey direncinin artan antistatik katkı konsantrasyonu ile değişimi ve perkolasyon eşiğinin tespiti yapılmıştır. Filmlerin antistatik özelliklerinin farklı koşullardaki değişimlerini takip etmek amacıyla iklimlendirme kabini kullanılarak 20 °C sabit sıcaklıkta ve %30, %65 ve %90 bağıl nem ortamında yüzey direncinin değişimi takip edilmiştir. Benzer şekilde ambalaj olarak kullanılacak antistatik filmlerin kullanıldıkları ortamın sıcaklığından ne şekilde etkilendiğinin tespiti amacıyla iklimlendirme kabini kullanılarak %65 bağıl nem ortamında ve 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıkta yüzey direnci takip edilmiştir. Filmlerin antistatik performansının zamanla değişimi takip edilmiş ve yüzey direncindeki değişimler raporlanmıştır.

Antistatik filmlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve yüzey dağılımından yola çıkarak antistatik katkının PET polimer matris ile uyumu yorumlanmıştır. Temas açısı ölçümleri ve nem alma oranları ölçülerek bu bulgulardan yola çıkarak filmlerin hidroli fitesi hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

Üretilen antistatik filmlerde hedef ambalaj uygulaması olduğu için görsellik çok önemlidir. Filmlere katılan antistatik katkının filmlerin optik özelliklerine etkisi spektrofotometre yardımı ile tespit edilmiş ve hangi katkının filmlerde pusluluk oluşturduğu ve filmlerin toplam ışık geçirgenliğini ne derece azalttığı tespit edilmiştir. Son olarak, antistatik katkının filmlerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve katkısız PET film ile kopma uzaması ve kopma dayanımı açısından karşılaştırılmıştır.

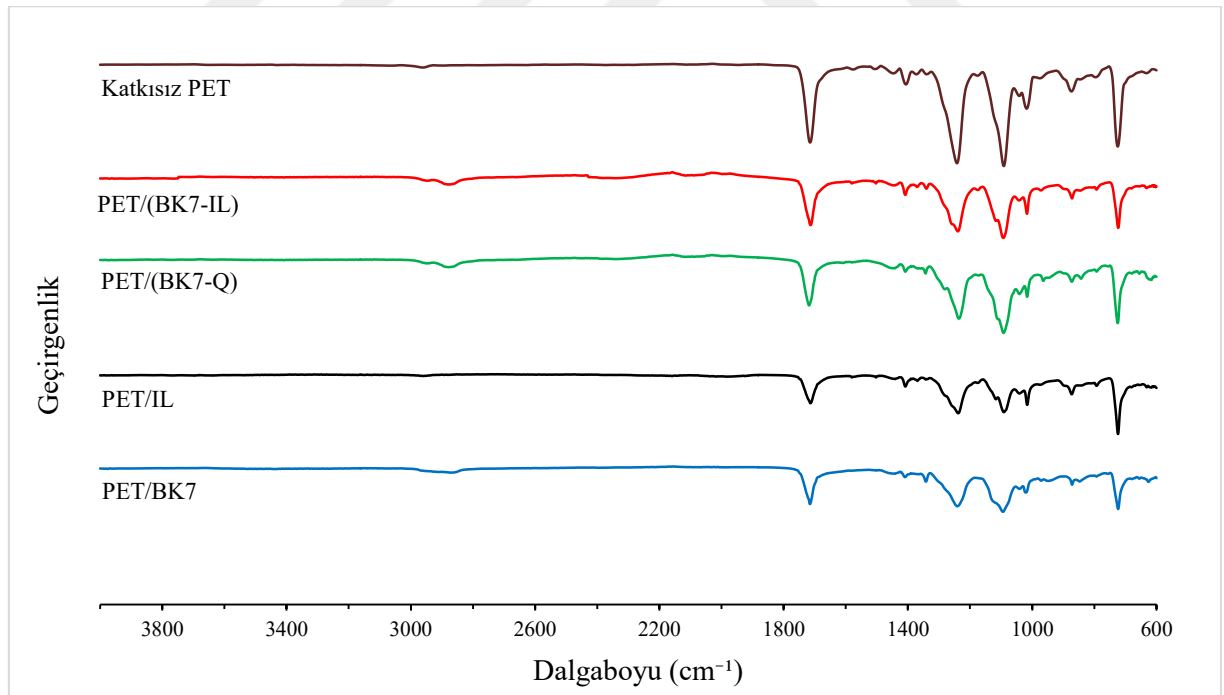
4.3.1 Antistatik Kompozit Filmlerin Yapısal ve Isıl Karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezlenen antistatik BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerleri katkılanarak 100 mikron kalınlığında PET matrisli filmler üretilmiştir. Tek vidalı ekstrüder ile üretilen bu filmlerin yapısal ve ısı karakterizasyonu FTIR, TGA ve DSC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapısal ve ısı karakterizasyonu gerçekleştirilen filmlerin kodlamaları şu şekildedir; PET/IL isimli PET film %5 iyonik sıvı içermektedir. PET/BK7, PET/(BK7-Q) ve PET/(BK7-IL) isimli

PET filmler ise belirtilen antistatik kopolimerden ağırlıkça %10 oranında içermektedir. Ölçümler gerçekleştirilirken katkısız PET film referans olarak kullanılmıştır.

4.3.1.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) İncelemesi

Tez çalışmasında hazırlanan BK7, BK7-Q, BK7-IL antistatik kopolimerlerini %10 oranında ve tek başına iyonik sıvıyı (IL) %5 oranında içeren PET matrisli kompozit filmlerin FTIR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlere ait eğriler Şekil 4.23'te verilmiştir. Ölçümler sırasında katkısız PET film referans olarak kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre katkısız PET filmin dört ana piki olduğu görülmektedir. PET filme ait grafikte 1720 cm^{-1} de bulunan pik, tekrar eden (C=O) tereftalat birimlerinin karbonil esneme titreşimine atfedilmektedir. 1250 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} bulunan pikler ester bağlarının (C-O) *trans* ve *gauche* formasyonuna ait esnemeler olduğu düşünülmektedir. 729 cm^{-1} de bulunan pikin ise aromatik çekirdeğin düzlem dışında kalan C-H bağlarına ait esnemeler olduğu düşünülmektedir [103-104].

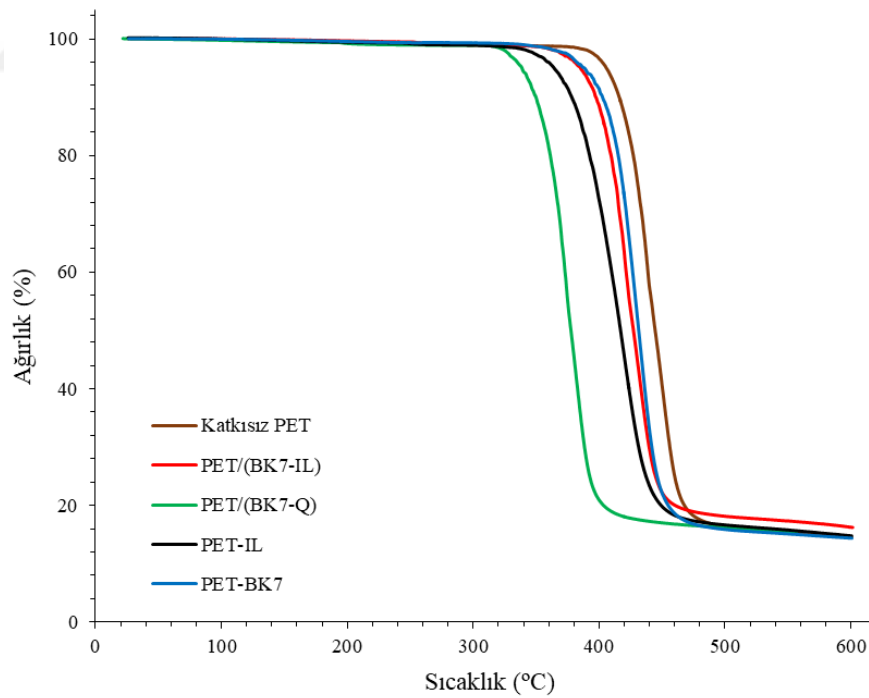


Şekil 4.23. Katkısız PET, %5 IL ve %10 oranında BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılarını içeren PET kompozit filmlere ait FTIR grafikleri

Sentezlenen PET kompozit filmler en az %90 oranında PET polimerinin kendisini içerdiğinden dolayı antistatik katkılı PET kompozit filmlerin FTIR eğrilerinde PET polimerinin karakteristik pikleri görülmektedir. Bu sebepten dolayı kompozit filmlerin FTIR eğrilerinde antistatik katılara ait küçük piklerin çoğu perdelenmiştir. BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılı PET kompozit filmlerin FTIR eğrilerinde ortak olarak bulunan 2880 cm^{-1} piki, bu filmlerin yapılarında bulunan polietilen glikol segmentinin C-H bağlarının esnemelerinden kaynaklanmaktadır [101].

4.3.1.2. Filmlerin Termogravimetrik Analizi (TGA)

%10 oranında BK7, BK7-IL, BK7-Q ve %5 oranında IL içeren antistatik PET kompozit filmlere ait ısıl bozunma analizleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen verilere ait eğriler Şekil 4.24'te verilmiştir. TGA analizleri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ve $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler azot atmosferinde yapılmıştır. Seçilen antistatik katkılı filmlerin yanında katkısız PET filme ait TGA analizleri de referans olarak gerçekleştirilmiştir.

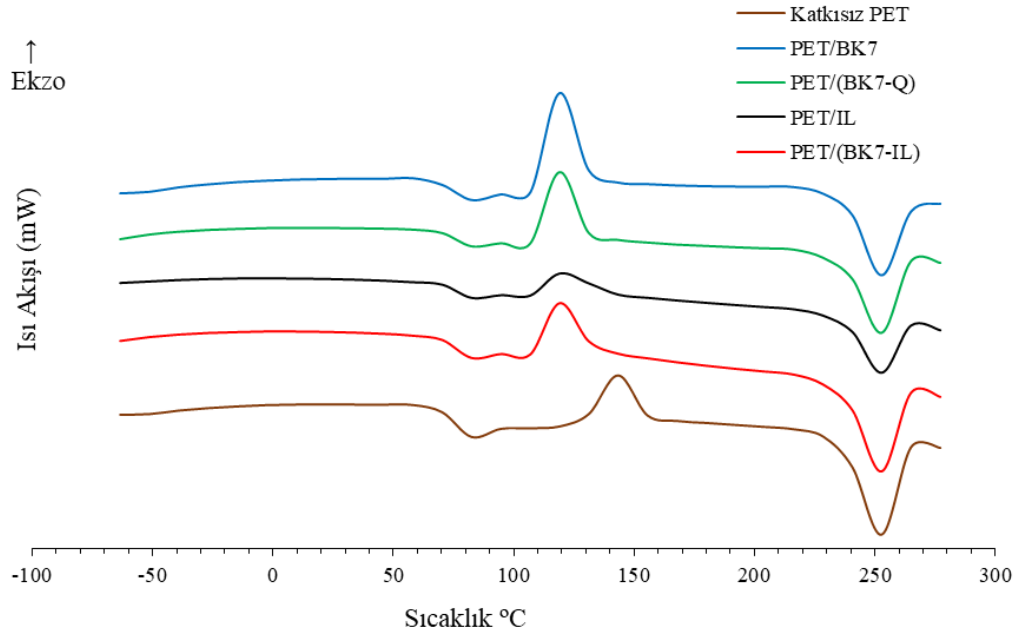


Şekil 4.24. %5 IL ve %10 oranında BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılarını içeren PET kompozit filmlere ait TGA eğrileri

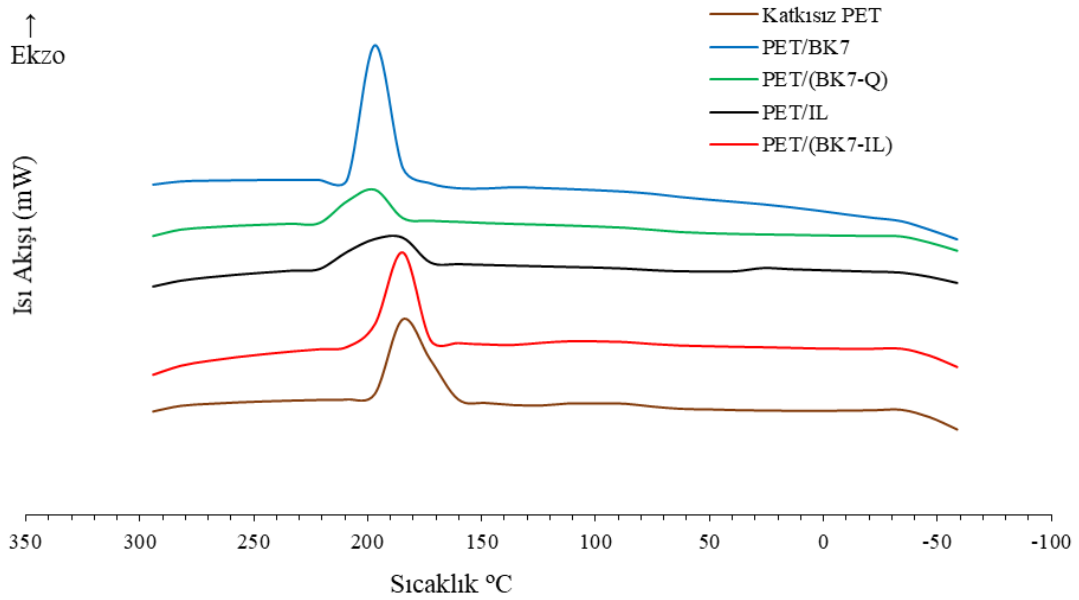
Şekil 4.24'te verilen TGA eğrileri incelendiğinde PET matrisli antistatik kompozit filmlere ait ısı bozunma karakterlerinin bu filmlere katılanan kopolimerlerinki ile çok benzer olduğu görülmektedir (Bkz: Bölüm 4.2.3.). TGA ölçümlerinde antistatik katkıların ağırlığının %10'unu kaybettiği sıcaklık noktası ısı bozunma sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. Örneğin, içeriğinde antistatik katkı bulunmayan %100 PET referans filmin ısı bozunma sıcaklığı 415 °C olarak ölçülürken, içeriğinde %10 oranında BK7-Q kopolimeri içeren PET kompozit filmin ısı bozunma sıcaklığı 348 °C olarak saptanmıştır. BK7-Q katkılı filmin, PET referans filme göre daha erken bozunmasının sebebi, kuaterner amonyum gruplarının daha erken bozunmasından kaynaklanmaktadır [99-100]. Termogravimetrik analiz neticesinde %10 BK7 katkılı PET kompozit filmin ısı bozunma sıcaklığı 401 °C olarak ölçülürken, BK7-IL ve sadece IL katkılı filmlerde bu değer sırası ile 396 °C ve 381 °C olarak tespit edilmiştir.

4.3.1.3. Filmlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

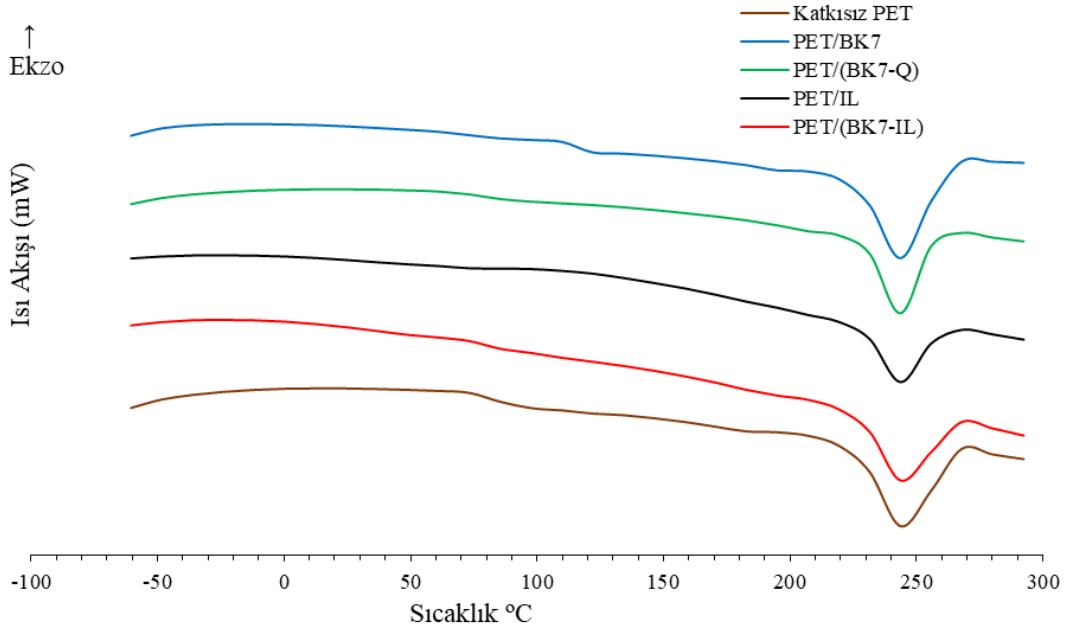
Tez çalışması kapsamında sentezlenen BK7 ve türevlerinden %10 oranında içeren PET kompozit filmlerin ısı karakterizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu filmlere ilave olarak %5 oranında iyonik sıvı içeren (IL) içeren PET kompozit film ve yapısında hiçbir katkı içermeyen %100 PET filme ait ölçümler de referans olması amacıyla gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri 3 adımda gerçekleştirilmiştir. 1. adım ilk ısıtma adımı olarak isimlendirilmiş olup -70 °C den başlayıp 300 °C kadar azot atmosferi altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla ölçümler yapılmıştır. 2. adımda 300 °C den -70 °C kadar soğutma sağlanmış ve son adımda ise tekrardan -70 C den 300 C kadar ısıtma gerçekleştirilmiştir. Her üç adıma ait eğriler Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.25. BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlerin DSC eğrileri (1. Isıtma adımı: -70 °C ile 300 °C arası)



Şekil 4.26. BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlere ait DSC eğrileri (Soğuma adımı: 300 °C ile -70 °C arası)



Şekil 4.27. BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlere ait DSC eğrileri (2. Isıtma adımı: -70 °C ile 300 °C arası)

Antistatik PET kompozit filmlere ait DSC eğrileri incelendiği zaman (Şekil 4.25 ve 4.26) birinci ısıtma ve soğutma adımıdaki piklerin katkısız PET referans filme göre daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Örneğin, soğuma adımıda katkısız PET referans filmin kristallenme noktası 181,1 °C olarak ölçülürken, %10 oranında BK7 ve %5 oranında IL içeren PET filmin kristallenme noktaları sırasıyla 207,1 °C ve 203,6 °C olarak ölçülmüştür. Bu etkiye sebep olarak bu filmlerin yapısındaki (antistatik kopolimer kaynaklı) yumuşak segmentlerin, soğuma aşamasındaki PET birimlerine hareket kolaylığı sağlayarak bunların biraz daha kolay hizalanmasını sağlaması gösterilebilir [105].

Şekil 4.25'te verilen eğrilerden elde edilen veriler ile Denklem 4.1 kullanılarak PET kompozit filmlere ait % kristalinite değerleri hesaplanmış ve bu veriler Tablo 4.7'de sunulmuştur.

$$\% \text{ Kristalinite} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{(100\% \text{ Kristal PET})}} \times 100 \quad (4.1)$$

Bu denklemde, ΔH_m erime entalpi (j/gr) değeri, ΔH_{cc} soğuk kristalizasyon (cold crystallization) entalpi değeri (j/gr) ve $\Delta H_{(100\% \text{ kristal PET})}$ ise teorik olarak %100 kristal

yapıdaki PET'in erime entalpisi değeridir. Literatürde bu değer 140 J/gr olarak verilmiştir [106]. BK7 ve türevlerini içeren PET kompozit filmlerin % kristalinite değerleri %4,3 ila %8,6 arasında değişmektedir. Buna karşılık olarak %100 PET referans filmin kristalinite değeri %13,1 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. PET kompozit filmlere ait DSC verileri

	İlk Isıtma (-70 °C ile 300 °C)						Soğutma (300 °C ile -70 °C)	İkinci Isıtma (-70 °C ile 300 °C)	
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/gr)	T _m (°C)	ΔH _m (J/gr)	Kristalinite (%)	T _c (°C)	T _g (°C)	T _m (°C)
Katkısız PET	75.1	137.6	23.0	252.3	41.4	13.1	181.1	85,1	249.3
PET/BK7	73.9	121.0	31.5	257.3	41.6	7.2	195.6	76,1	249.1
PET/IL	73.0	123.2	34.2	254.4	38.3	3.0	203.6	73.0	249.2
PET/(BK7-Q)	74.8	121.3	29.4	253.9	41.4	8.6	207.3	81.0	248.7
PET/(BK7-IL)	73.4	122.2	34.1	253.1	40.1	4.3	187.9	75.0	249.4

T_g: Camı geçiş sıcaklığı, ΔH_m: Erime entalpisi., T_m: Erime noktası, ΔH_{cc}: Soğuk kristallenme entalpisi, T_c: Kristalizasyon sıcaklığı, T_{cc}: Soğuk kristalizasyon noktası

Tablo 4.7’de bulunan veriler incelendiğinde açıkça görülmektedir ki antistatik kopolimer katkılama ile PET filmin kristalinite değerinde azalma bulunmaktadır. Hazırlanan tüm antistatik kompozit filmlerin içerisinde %5 iyonik sıvı içeren PET film %3 kristalinite oranı ile en düşük kristaliniteye sahiptir. Katkısız PET filminden sonra en yüksek kristalinite değerine BK7-Q ile katkılanmış film sahip olup bu değer %8,6 olarak hesaplanmıştır. BK7 ve türevlerinin PET filmlerin kristalinite değerlerine etkisinin yanı sıra camı geçiş (T_g) değerlerine etkisi de ikinci ısıtma aşamasında incelenmiştir. Katkısız PET filmin camı geçiş değeri 85,1 °C olarak ölçülürken %5 iyonik sıvı içeren antistatik PET kompozit filmde bu değer 73 °C kadar düşmüştür. BK7-Q kopolimeri ile katkılanmış PET filmin T_g değerinin diğer katkılı filmlere göre bir miktar daha yüksek olmasının (81 °C) sebebi olarak bu katkının yapısının daha rijit ve daha kristal olması olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında, en düşük camı geçiş değerine sahip olan iyonik sıvı katkılı PET filmin ise iyonik sıvının plastifiyan etkisi sebebi ile düşük T_g değerine sahip olduğu düşünülmektedir [31]. Genel olarak değerlendirildiğinde ise antistatik polieter blok ester kopolimerlerinin PET filmin camı geçiş sıcaklığını azaltıcı yönde rol oynadığı sonucu çıkarılabilir.

Şekil 4.27 ve Tablo 4.7'deki veriler incelendiğinde ikinci ısıtma adımında tüm katkılı ve katkısız kompozit filmlerin 248-249 °C erime noktasına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bu adımda, ilk ısıtma adımının aksine hiçbir filmde soğuk kristalizasyon eğrisi görülmemiştir. Bu ise soğuma adımında tüm filmlerin tamamen kristalize olmak için yeterli süreyi bulduğuna işaret etmektedir.

4.3.2. Antistatik Kompozit Filmlerin Yüzey Direnci

4.3.2.1. Yüzey Direncine Antistatik Katkı Konsantrasyonunun Etkisi

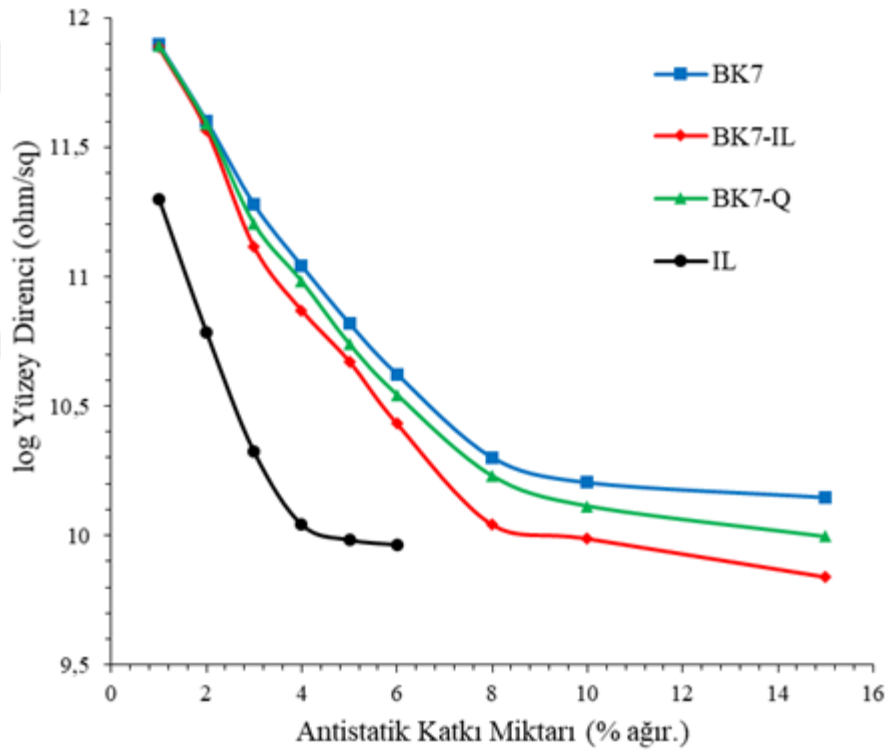
Antistatik katkılı masterbatchlerin tek vidalı film ekstrüderinde farklı oranlarda seyreltilmesi ile elde edilen BK7, BK7-IL, BK7-Q ve iyonik sıvı içeren PET filmlerin yüzey direnci ölçümleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Farklı oranlarda antistatik katkı içeren PET filmlerin yüzey direnci değerleri.

% Katkı Mik.	Yüzey Direnci (ohm/sq)			
	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	$7,9 \times 10^{11}$	$7,7 \times 10^{11}$	$7,8 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{11}$
2	$4,0 \times 10^{11}$	$3,7 \times 10^{11}$	$3,9 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^{10}$
3	$1,9 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{11}$	$2,1 \times 10^{10}$
4	$1,1 \times 10^{11}$	$7,4 \times 10^{10}$	$9,6 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$
5	$6,6 \times 10^{10}$	$4,7 \times 10^{10}$	$5,5 \times 10^{10}$	$9,6 \times 10^9$
6	$4,2 \times 10^{10}$	$2,7 \times 10^{10}$	$3,5 \times 10^{10}$	$9,2 \times 10^9$
8	$2,0 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^{10}$	—
10	$1,6 \times 10^{10}$	$9,7 \times 10^9$	$1,3 \times 10^{10}$	—
15	$1,4 \times 10^{10}$	$6,9 \times 10^9$	$9,9 \times 10^9$	—

Hazırlanan filmlerin yüzey direnci ölçümleri 20 °C ve %65 bağıl nem ortamında filmler üretildikten 1 saat sonra ölçülmüştür. Aynı koşullarda katkısız PET referans filmin yüzey direnci $7 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. Antistatik katkı miktarı arttıkça yüzey direncinde düşüş görülmektedir. Yüzey direnci değerleri incelendiğinde aynı oranda antistatik katkı içeren

filmlerden yüzey direnci en düşük olanı iyonik sıvı içeren masterbatchten üretilen PET filmlerdir. Sonrasında ise sırasıyla, iyonik sıvı katkılı kopolimer BK7-IL, kuaternize kopolimer BK7-Q ve en son olarak BK7 kopolimeri gelmektedir. BK7 kopolimeri ve türevlerinin yüzey direncini düşürmesinin en temel sebebi, yapısında bulunan hidrofil komonomerlerdir. Buna göre son ürün olan ambalaj filminin yapısına giren eter bağları hem amorfliği ve düzensizliği arttırmış hem de yapıya hidrofil karakter katmıştır [107-108].



Şekil 4.28: Antistatik katkı filmlerin yüzey direnci değerlerinin logaritmik gösterimi.

Şekil 4.28'de verilen eğriler incelendiğinde antistatik katkı miktarı arttıkça yüzey direnci değerinin belli bir seviyeye kadar doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. İyonik sıvı katkılı PET filmler için ağırlıkça %4 katkı seviyesi yüzey direnci için bir eşik oluşturmaktadır. Bu seviyeden sonra iyonik sıvı miktarı arttıkça yüzey iletkenliğinin artış hızı yavaşlamıştır. Bu miktar polimer matris içerisinde üç boyutlu iletken ağ yapısının oluşması için gerekli miktardır.

BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkıları incelendiğinde ağırlıkça %8-10 seviyesine kadar yüzey direncinin doğrusal azaldığı ve bu seviyeden sonra düşüş hızının bir miktar yavaşladığı görülmüştür. Bundan yola çıkarak BK7, BK7-IL ve BK7-Q antistatik katkılarının PET polimeri için perkolasyon eşiği değerlerinin %8 ila %10 arasında olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3.2.2. Yüzey Direncine Bağlı Nem Etkisi

Tez çalışmasında üretilen ve farklı konsantrasyonlarda antistatik katkı içeren PET filmlerin yüzey direncinin bağıl neme bağlı değişimi incelenmiştir. İklimlendirme kabiniinde 24 saat şartlandırılan film numunelerinin bu işleminden sonra yüzey direnci değerleri ölçülmüştür. Bu iklimlendirme işleminde sıcaklık 20 °C'de sabit tutulmuş ve %30, %65 ve %90 nem ortamında farklı oranda antistatik katkı içeren filmlerin yüzey direnci değerleri takip edilmiştir.

Tablo 4.9: 20 °C ve % 30 bağıl nem ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.

% Katkı Mik.	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	$7,4 \times 10^{11}$	$6,9 \times 10^{11}$	$7,2 \times 10^{11}$	$1,7 \times 10^{11}$
2	$4,6 \times 10^{11}$	$2,4 \times 10^{11}$	$3,3 \times 10^{11}$	$4,8 \times 10^{10}$
3	$1,8 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{11}$	$2,2 \times 10^{11}$	$1,4 \times 10^{10}$
4	$2,6 \times 10^{11}$	$7,1 \times 10^{10}$	$9,4 \times 10^{10}$	$9,7 \times 10^9$
5	$6,3 \times 10^{10}$	$4,3 \times 10^{10}$	$5,3 \times 10^{10}$	$8,3 \times 10^9$
6	$5,7 \times 10^{10}$	$2,9 \times 10^{10}$	$4,2 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^9$
8	$2,8 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{10}$	$2,2 \times 10^{10}$	—
10	$1,1 \times 10^{10}$	$9,8 \times 10^9$	$1,0 \times 10^{10}$	—
15	$1,0 \times 10^{10}$	$8,1 \times 10^9$	$8,7 \times 10^9$	—

Tablo 4.10: 20 °C ve % 65 bağıl nem ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.

% Katkı Mik.	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	$6,7 \times 10^{11}$	$6,3 \times 10^{11}$	$6,5 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$
2	$3,4 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{11}$	$2,7 \times 10^{11}$	$4,2 \times 10^{10}$
3	$1,5 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^{11}$	$1,0 \times 10^{10}$
4	$9,7 \times 10^{10}$	$6,4 \times 10^{10}$	$7,5 \times 10^{10}$	$9,5 \times 10^9$
5	$5,9 \times 10^{10}$	$3,9 \times 10^{10}$	$4,1 \times 10^{10}$	$8,2 \times 10^9$
6	$2,6 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{10}$	$4,2 \times 10^9$
8	$1,5 \times 10^{10}$	$9,8 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$	—
10	$1,0 \times 10^{10}$	$8,7 \times 10^9$	$9,6 \times 10^9$	—
15	$9,7 \times 10^9$	$6,2 \times 10^9$	$7,9 \times 10^9$	—

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da bulunan veriler incelendiğinde tüm antistatik filmler için sabit sıcaklık koşullarında bağıl nem miktarının %65'ten %30'a düşmesi sonrasında yüzey direncinde meydana gelen artış oldukça düşük miktardadır. Tez kapsamında sentezlenen kalıcı antistatik katkıların en temel çalışma mekanizması katkılandıkları polimer matris içerisinde üç boyutlu ağ yapı oluşturarak neme bağımlılığı en aza indirmektir. Bunun yanında, sentezlenen polieter blok ester kopolimerleri katkılandıkları yalıtkan polimer matrise oranla oldukça hidrofil karakterlidir. Bu sebeple, artan bağıl nem oranı ile yüzey direncinde iyileşme beklenirken azalan bağıl nem ile ise yüzey direnci değerlerinde bir miktar artış beklenebilir. Ancak yüzey direncindeki bu artış yüzeye migre eden geleneksel antistatik katkılara oranla oldukça azdır. Bağıl nemin antistatik performansına etkisini tespit etmek için yapılan bu çalışmada elde edilen veriler literatürde blok kopolimer esaslı ürünler ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyumludur [109].

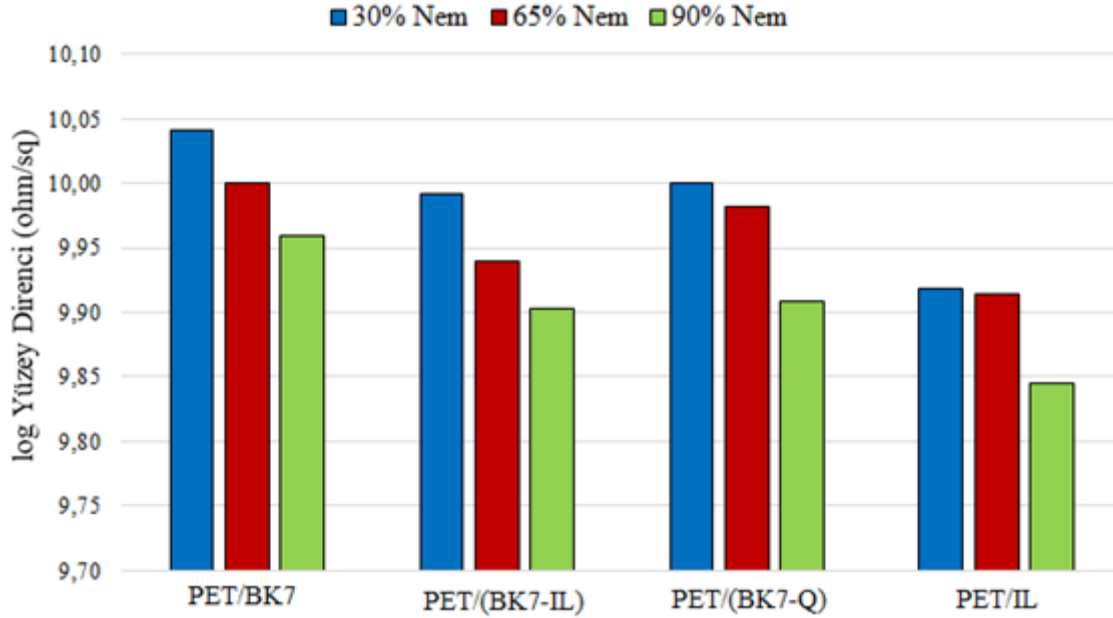
Tablo 4.11: 20 °C ve % 90 bağıl nem ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.

% Katkı Mik.	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	$2,5 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^{11}$	$7,2 \times 10^{10}$
2	$1,0 \times 10^{11}$	$7,6 \times 10^{10}$	$9,1 \times 10^{10}$	$3,9 \times 10^{10}$
3	$1,3 \times 10^{11}$	$8,1 \times 10^{10}$	$8,2 \times 10^{10}$	$9,5 \times 10^9$
4	$5,7 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^{10}$	$4,1 \times 10^{10}$	$8,1 \times 10^9$
5	$3,9 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^{10}$	$7,0 \times 10^9$
6	$1,2 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	$1,0 \times 10^{10}$	$3,4 \times 10^9$
8	$9,9 \times 10^9$	$8,8 \times 10^9$	$9,3 \times 10^9$	—
10	$9,1 \times 10^9$	$8,0 \times 10^9$	$8,1 \times 10^9$	—
15	$6,7 \times 10^9$	$2,9 \times 10^9$	$4,3 \times 10^9$	—

Tablo 4.11'de bulunan veriler incelendiğinde 20 °C sabit sıcaklık koşullarında bağıl nem miktarını %90 seviyesine çıkardığımız zaman yüzey direnci değerlerinde bir azalma yani iletkenlik ve antistatik özellikte bir artış görülmektedir. Bu artışın en temel sebebi yüzeye tutunan ince nem tabakasının miktarının ve kalınlığının artmasıdır. Bu nem tabakası üzerinden statik yüklerin dağılması oldukça kolaydır. Polieter blok ester esaslı antistatik katkıların özelliği tıpkı polieter blok amidlerde olduğu gibi normalde iletken veya antistatik özellik göstermeyen polimer içerisinde, iç içe geçmiş ve aralarında kopukluk bulunmayan üç boyutlu bir örgü oluşturmaktadır. Bu özellikleri sayesinde düşük nem seviyelerinde dahi antistatik performanslarında ciddi bir azalma olmaz ve üstün antistatik özellik göstermeye devam ederler.

Tez çalışmasında sentezlenen antistatik özellikli filmlerin 20 °C sabit sıcaklık ortamında ve değişen nem koşullarında gösterdikleri yüzey direnci değişimini incelersek, %10 BK7 blok kopolimeri içeren PET filmin %30 nem ortamında yüzey direnci değerinin $1,1 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ olduğu görülmektedir. Aynı filmin %65 nem ortamındaki yüzey direnci değeri $1,0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ ve %90 nem ortamındaki yüzey direnci değerinin $9,1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olduğu belirtilmiştir. Aynı koşullarda %5 iyonik sıvı içeren filmin yüzey direncini incelediğimizde artan nem ile yüzey direncindeki azalmanın daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla homopolimer yapıli PET'in yüzey direnci 20 °C ve %65 nem koşullarında test edilerek referans olarak kullanılmıştır. Buna göre, referans PET filmin yüzey direnci $7 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. Bu ürünün 20 °C sıcaklıkta %30 nem ortamında yüzey direnci $9 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülürken, nem %90'a çıktığında bu değer $5,4 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak gerek IL katkılı masterbatchten hazırlanan gerekse BK7 türevlerini içeren MB ile hazırlanan PET matrisli filmlerin yüzey direnç değerlerinin yaklaşık 10^6 kat düşerek antistatik özellik gösterdiği ve oluşan filmlerin yarı iletken sınıfına girdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.29: Seçili antistatik filmlerin 20 °C sabit sıcaklık ortamında farklı bağıl nem koşullarında ölçülen yüzey direnci değerleri.

Şekil 4.29'da bulunan grafik incelendiğinde azalan nem ile antistatik filmlerin yüzey direnci değerlerindeki azalmanın kısıtlı olduğu görülmektedir. Buna karşılık artan nem oranlarında ise yüzey direnci değerleri azalmaktadır.

4.3.2.3. Yüzey Direncine Sıcaklık Etkisi

Tez çalışmasında üretilen ve farklı konsantrasyonlarda antistatik katkı içeren PET filmlerin yüzey direncinin sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. İklimlendirme kabinde 24 saat şartlandırılan film numunelerinin daha sonra yüzey direnci değerleri ölçülmüştür. İklimlendirme işleminde bağıl nem %65 olarak sabit tutulmuş ve 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklık ortamında farklı oranda antistatik katkı içeren filmlerin yüzey direnci değerleri takip edilmiştir. %65 Bağıl nem ve 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ölçümlere ait değerler bir önceki bölümde

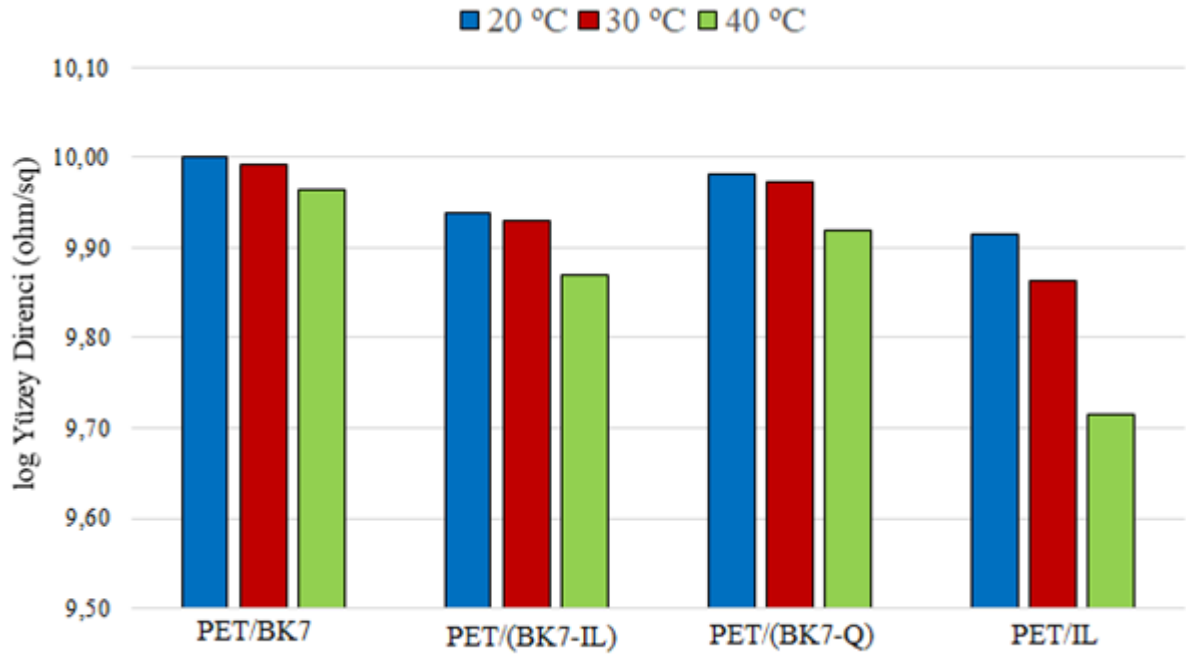
Tablo 4.10'da verilmiştir. Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'de %65 nem ve 30 °C ve 40 °C'de ölçülen yüzey direnci değerleri verilmiştir.

Tablo 4.12: %65 Bağıl nem ve 30 °C sıcaklık ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.

% Katkı Mik.	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	$3,2 \times 10^{11}$	$2,6 \times 10^{11}$	$3,0 \times 10^{11}$	$9,5 \times 10^{10}$
2	$2,1 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{11}$	$3,1 \times 10^{10}$
3	$1,0 \times 10^{11}$	$9,1 \times 10^{10}$	$9,9 \times 10^{10}$	$9,6 \times 10^9$
4	$7,4 \times 10^{10}$	$6,1 \times 10^{10}$	$6,8 \times 10^{10}$	$9,2 \times 10^9$
5	$5,1 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{10}$	$2,9 \times 10^{10}$	$7,3 \times 10^9$
6	$1,2 \times 10^{10}$	$9,9 \times 10^9$	$1,0 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^9$
8	$1,1 \times 10^{10}$	$9,5 \times 10^9$	$9,8 \times 10^9$	—
10	$9,8 \times 10^9$	$8,5 \times 10^9$	$9,4 \times 10^9$	—
15	$9,4 \times 10^9$	$6,0 \times 10^9$	$7,1 \times 10^9$	—

Tablo 4.13: %65 Bağıl nem ve 40 °C sıcaklık ortamında ölçülen yüzey direnci (Ω/sq) değerleri.

% Katkı Mik.	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	$2,0 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{11}$	$1,7 \times 10^{11}$	$7,7 \times 10^{10}$
2	$1,0 \times 10^{11}$	$9,1 \times 10^{10}$	$9,6 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{10}$
3	$9,1 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^{10}$	$7,9 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^9$
4	$6,6 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^{10}$	$5,1 \times 10^{10}$	$5,7 \times 10^9$
5	$3,2 \times 10^{10}$	$9,8 \times 10^9$	$1,8 \times 10^{10}$	$5,2 \times 10^9$
6	$1,0 \times 10^{10}$	$8,6 \times 10^9$	$9,4 \times 10^9$	$2,8 \times 10^9$
8	$9,6 \times 10^9$	$7,8 \times 10^9$	$9,0 \times 10^9$	—
10	$9,2 \times 10^9$	$7,4 \times 10^9$	$8,3 \times 10^9$	—
15	$8,5 \times 10^9$	$5,3 \times 10^9$	$6,1 \times 10^9$	—



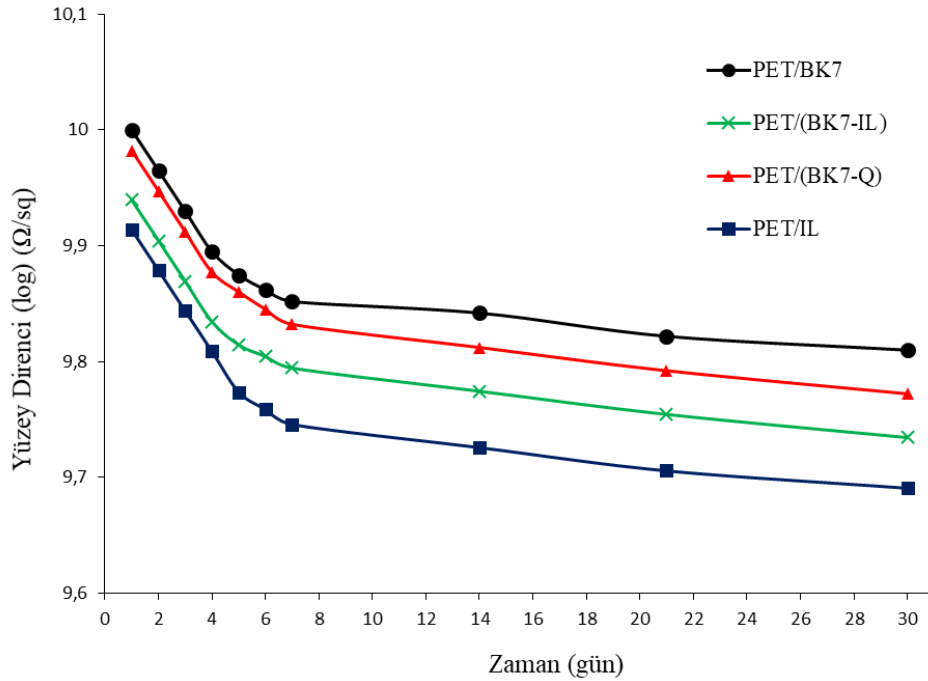
Şekil 4.30: Seçili antistatik filmlerin %65 bağıl nem ortamında farklı sıcaklık koşullarında ölçülen yüzey direnci değerleri.

Tablo 4.12, Tablo 4.13 ve Şekil 4.30'da verilen yüzey direnci değerleri incelendiğinde bağıl nemin sabit kaldığı koşullarda artan sıcaklık ile birlikte tüm antistatik filmlerin yüzey direncinde azalma görülmüştür. Yüzey direncinin azalması sıcaklık arttıkça filmlerin iletkenliğinin de arttığı anlamına gelmektedir. Artan sıcaklık ile polietir blok ester kopolimer zincirlerinin hareketliliği ve esnekliği artmaktadır. Polimer elektrolitlerde sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı bilinmekle birlikte özellikle camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda polimerlerde iletimin daha kolay meydana geldiği bilinmektedir [110]. Tez çalışmasında hazırlanan tüm antistatik katkılar amorf halde ve camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır. %10 BK7, %10 BK7-IL, %10 BK7-Q ve %5 IL içeren antistatik filmlerin sabit bağıl nem ortamında artan sıcaklık ile değişen yüzey direnci değerleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Buna göre antistatik filmler içerisinde artan sıcaklık ile iletkenliği en çok artan filmler BK7-IL ve sadece IL (iyonik sıvı) içeren filmlerdir. Buna sebep olarak, iyonik sıvının polimer matrise sağladığı plastikleştirici etki gösterilebilir. Bu etki sebebiyle polimer zincirlerinin birbiri üzerinde daha kolay hareket ettiği (kaydığı) düşünülmektedir [111-112]. 20 °C ve %65 nem

koşullarında PET referans filmin yüzey direnci $7 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür, sıcaklık 30°C olduğunda bu değer $5,1 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$, 40°C olduğunda ise $2,1 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür.

4.3.2.4. Yüzey Direncine Zaman Etkisi

Tez kapsamında hazırlanan polieter blok ester esaslı antistatik kopolimer katkıli filmler %65 bağıl nem içeren 20°C sabit sıcaklıktaki kondüsyonlu odada bekletilmişlerdir. Bu süre zarfında ilk yedi gün boyunca her gün ondan sonraki zaman diliminde ise haftada bir olmak üzere filmlerin yüzey direncinde meydana gelen değişimler ölçülmüştür. Geleneksel migrasyon yapan antistatik katkılarda antistatik etkinin görülmesi için belli bir süre filmin kondüsyonlanması ve bekletilmesi gerekmektedir. Ayrıca bu tip katkılar ile katkılanan antistatik ambalajlar belli bir süre kullanıldıktan sonra yüzeye migre eden katkı kalmayınca antistatik etki de ortadan kalkmaktadır [113]. Tez kapsamında sentezlenen blok kopolimer esaslı antistatik katkılar üretildikleri andan itibaren anında antistatik etki gösterirler ve bu etki zamanla kaybolmaz.



Şekil 4.31: Seçili antistatik filmlerin %65 bağıl nem ve 20°C sıcaklıkta zamanla yüzey dirençlerinde meydana gelen değişim.

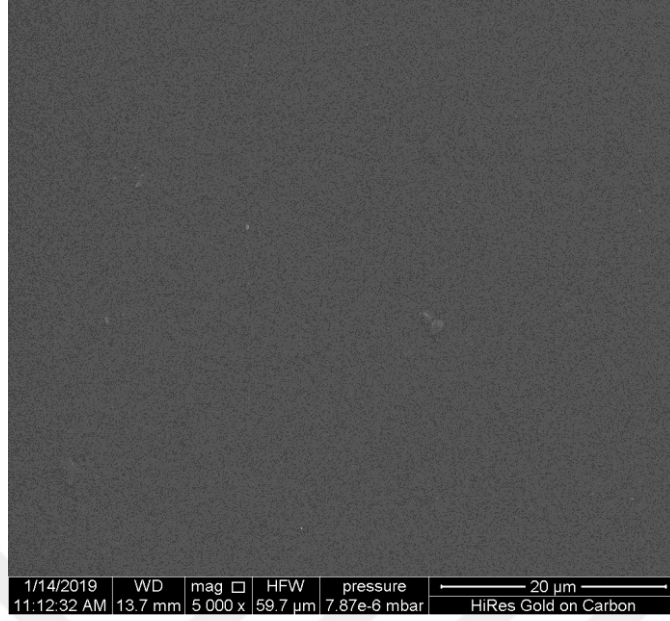
Şekil 4.31'de verilen grafik değerlendirildiğinde tüm filmlerin kondüsyonlandıkları ilk bir hafta içerisinde yüzey direnci değerlerinde azalma görülmüştür. Sonrasında gelen 3 hafta boyunca ise bu azalma gittikçe yavaşlamıştır. Buna sebep olarak filmlerin yüzeylerine tutunabilen nem miktarının belli bir miktar ile sınırlı olduğu, sonrasında her ne kadar nemli ortamda bekletilseler de yüzeye tutunan nem tabakasının doyuma ulaştığı söylenebilir. Yüzeyde oluşan ince nem tabakası üzerinden iletim oldukça kolaydır ve bu ince nem tabakası filmlerin antistatik etkisini arttırmada sinerjist rol oynamaktadır [114]. Şekil 4.31'de verilen sonuçların yanında katkısız referans PET film de aynı koşullarda şartlandırılmıştır. Ölçümün ilk gününde $7 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülen PET filmin yüzey direnci 30 gün sonunda düşüş göstererek $3 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ seviyesine inmiştir. %10 BK7 kopolimeri içeren PET filmin yüzey direnci ilk gün $1 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüşken 30 günlük sürenin sonunda bu değer $6,4 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. %10 BK7-Q kopolimeri içeren PET filmin şartlandırma öncesi yüzey direnci $9,6 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ iken, şartlandırma sonunda bu değer $5,9 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. İyonik sıvı ve BK7 kopolimerinin her ikisini de içeren %10 BK7-IL PET filmi iklimlendirme öncesinde $8,7 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ yüzey direncine sahipken 30 günlük süre sonunda bu değer $5,4 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak bulunmuştur. Yapısında sadece %5 iyonik sıvı içeren %5 IL kodlu film iklimlendirme öncesinde $8,2 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ yüzey direncine sahipken, iklimlendirme sonrasında bu değer $4,9 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak hesaplanmıştır. Şartlandırmaya tabi tutulan tüm antistatik filmlerde zamanla yüzey direncinin azaldığı yani iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir.

4.3.3. Filmlerin Yüzey Özellikleri

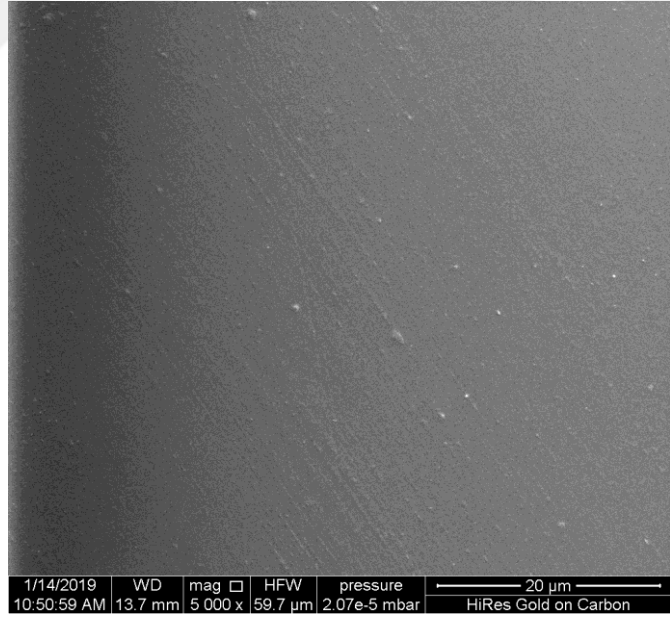
Tez kapsamında hazırlanan antistatik özellikli filmlerin yüzey özelliklerinin incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM), temas açısı ve nem alma oranı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemesi

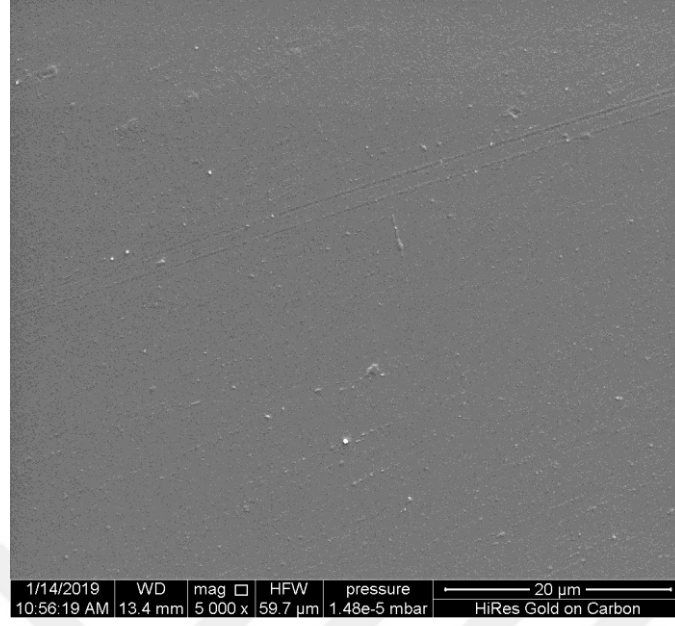
%10 BK7, %10 BK7-IL, %10 BK7-Q ve %5 IL kodlu filmlerin yüzey morfolojisini ve homojenliğini ölçmek amacıyla bu filmlerde SEM görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan filmlere referans olması açısından hiçbir katkı içermeyen %100 PET filme ait görüntülemeler de gerçekleştirilmiş ve antistatik katkıların PET film yüzeyine etkisi incelenmiştir. Görüntülemeler 5000 kat büyütme çözünürlüğünde gerçekleştirilmiştir.



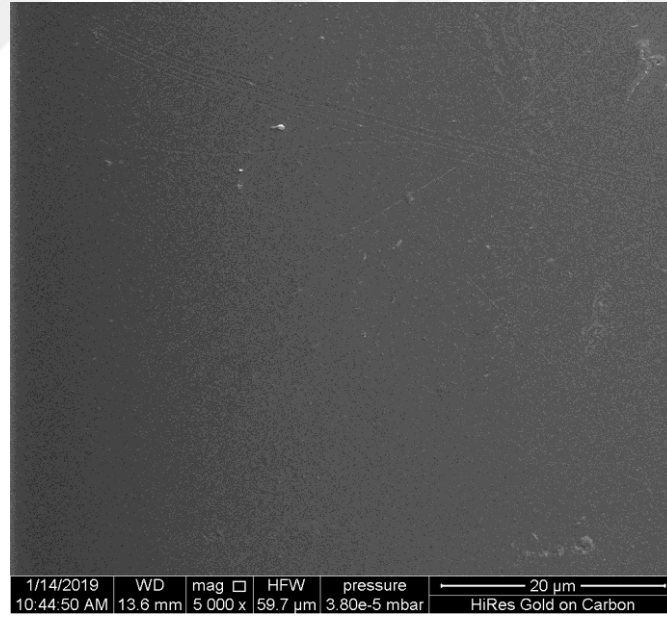
Şekil 4.32: Katkısız PET filme ait SEM görüntüsü.



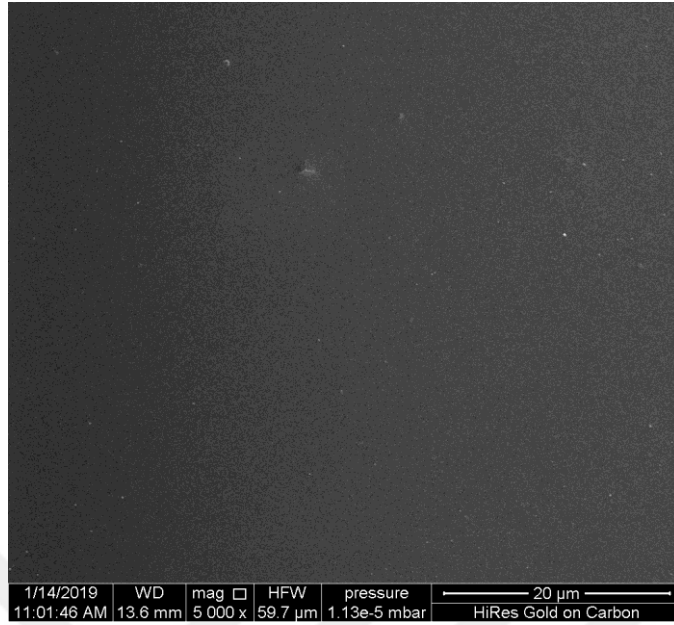
Şekil 4.33: %10 BK7 kopolimeri içeren PET filme (%10 BK7) ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.34: %10 BK7-Q kopolimeri içeren PET filme (%10 BK7-Q) ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.35: %10 BK7-IL kopolimeri içeren PET filme (%10 BK7-IL) ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.36: %5 İyonik sıvı içeren PET filme (%5 IL) ait SEM görüntüsü.

Taramalı elektron mikroskobu görüntülemesi gerçekleştirilen antistatik filmlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde BK7 ve BK7-Q kopolimerini içeren filmlerin yüzeyindeki kılcal çizgiler hariç tüm filmlerin yüzeylerinin homojen olduğu görülmektedir. Yapısında iyonik sıvı içeren antistatik filmler incelendiğinde ise yüzeyin çok daha düzgün olduğu görülmektedir. %10 BK7-IL ve %5 IL içeren PET filmlerin yüzeylerinde tıpkı katkısız PET filmde olduğu gibi herhangi bir pürüzlülük ve heterojen görünüm bulunmamaktadır. %10 BK7 ve %10 BK7-Q kopolimerlerinin içeren filmlerin yüzeylerinde ise yönlendirilmiş ince çizgiler görmek mümkündür. İyonik sıvı içeren filmlerde yüzeyin daha homojen olmasının sebebinin iyonik sıvının PET polimer matris ile BK7 kopolimer katkı arasında uyumlaştırıcı etki göstermesi olduğu düşünülmektedir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde iyonik sıvının, BK7 kopolimerinin PET matris içerisinde dağılmasını kolaylaştırıcı etkisini görmek mümkündür. Filmlerin yüzeyinde herhangi bir faz ayrımının gözlemlenmemesi tüm katkıların PET polimer matris ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

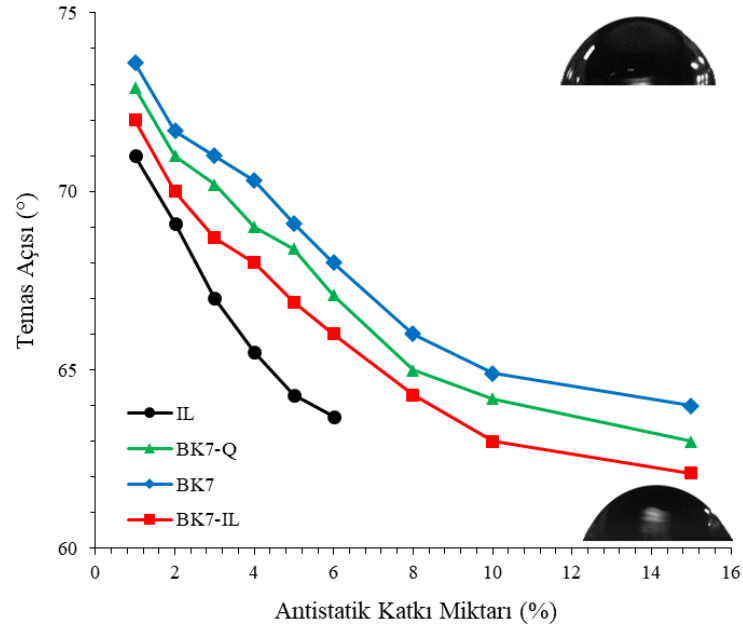
4.3.3.2. Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan antistatik özellikli PET filmlerin yüzey hidrofilitesinin incelemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde destile su kullanılmıştır. Tek katmanlı antistatik filmlerin ön ve arka yüzlerinden üçer ölçüm alınmış ve bu altı ölçümün ortalaması alınarak

değerlendirilmiştir. Bu analizler sırasında katkısız PET filmin temas açısı değeri 76° olarak ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri damla damlatıldıktan 10 saniye sonra gerçekleştirilmiştir.

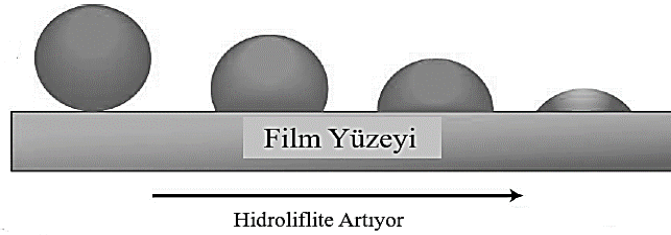
Tablo 4.14: Antistatik PET filmlere ait temas açısı ölçümleri.

% Katkı Mik.	Temas Açısı ($^\circ$)			
	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	73,6	72	72,9	71
2	71,7	70	71	69,1
3	71	68,7	70,2	67
4	70,3	68	69	65,5
5	69,1	66,9	68,4	64,3
6	68	66	67,1	63,7
8	66	64,3	65	—
10	64,9	63	64,2	—
15	64	62,1	63	—



Şekil 4.37: Antistatik PET filmlere ait katkı miktarı ile temas açısının değişimi.

Yapısında farklı oranlarda polieter blok ester kopolimeri esaslı antistatik katkı içeren PET filmlere ait temas açısı ölçümü verileri incelendiğinde tüm filmlerde artan katkı miktarı ile temas açısında azalma görülmektedir. Bu azalma antistatik katkılar sayesinde filmlerin yüzeyinin ıslanabilirliğinin, diğer bir ifadeyle hidrofillitesinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.38: Damlanın şekli ile yüzey ıslanabilirliğinin şematik gösterimi.

Şekil 4.38'de görüldüğü üzere ok yönünde temas açısı azalırken yüzeyin ıslanabilirliği ve hidrofilitesi artmaktadır. Azalan temas açısı aynı zamanda yüzeyin havadaki nemi üzerinde çekme potansiyeli hakkında da bilgi vermektedir. 76° olarak ölçülen katkısız PET'in temas açısı değeri artan antistatik katkı miktarı ile birlikte 63° seviyelerine gerilemiştir. Temas açısındaki azalmanın temel sebebinin antistatik özellikli filmlerin yüzeyindeki polar gruplar olduğu düşünülmektedir [115]. Tez çalışmasında kullanılan triflorometan sülfonil imid anyonunun hidrofob olduğu bilinmekle birlikte iyonik sıvı katkılı antistatik PET filmler hidrofil karakter göstermiştir. İyonik sıvının katyonu ile PET polimer matrisin etkileşiminin bu karakterin ortaya çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Polieter blok ester kopolimeri esaslı antistatik katkıların temas açısını azaltmasının temel sebebi, PET polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olarak bulunan hidrofilik PEG segmentinin damlatılan su ile hidrojen bağları oluşumu yoluyla etkileşime girmesi olarak değerlendirilmiştir [116].

4.3.3.3. Nem Alma Oranı

Farklı oranlarda antistatik katkı içeren filmler 20 °C ve %65 bağıl nem ortamında belirli bir süre bekletilerek ağırlık artışları takip edilmiştir. Bu test öncesinde film numuneleri üzerlerinde mevcutta bulunan nemi atmaları için 10 mbar vakum altında ve 40 °C sıcaklıkta 12 saat bekletilmişlerdir. Vakum atmosferinde bekletildikten sonra filmler hassas terazi ile tartılarak ağırlıkları not edilmiştir. Film numuneleri 20 °C ve %65 bağıl nem koşullarında yedi gün

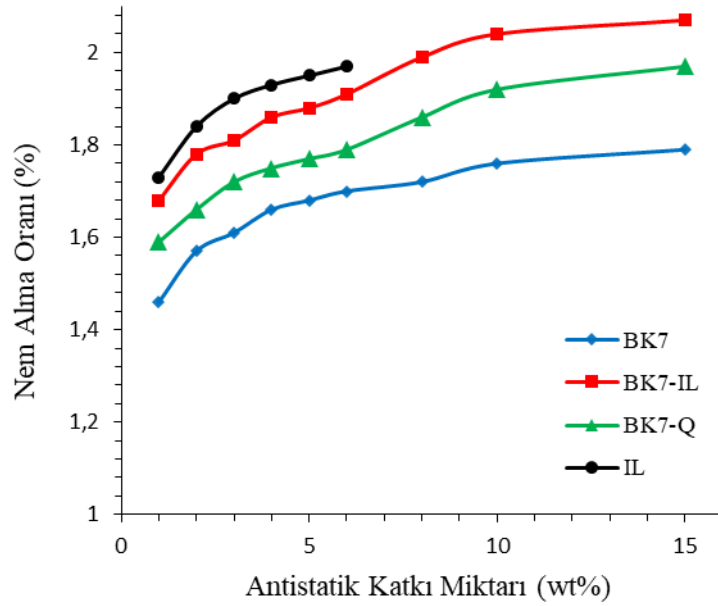
süreyle bekletilmiş ve test öncesi ve sonrasındaki ağırlığı ölçülerek Denklem 4.2'nin yardımıyla nem alma oranları hesaplanmış ve veriler Şekil 4.39'da grafiğe aktarılmıştır.

$$\% \text{ Nem Alma Oranı: } ((K-M)/M) \times 100 \quad (4.2)$$

Bu denklemde, M; test öncesi film ağırlığı iken, K ise test sonrası film ağırlığıdır.

Tablo 4.15: İklimlendirilmiş filmlere ait nem alma oranları.

% Katkı Mik	Nem Alma Oranı (%)			
	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	1,46	1,68	1,59	1,73
2	1,57	1,78	1,66	1,84
3	1,61	1,81	1,72	1,90
4	1,66	1,86	1,75	1,93
5	1,68	1,88	1,77	1,95
6	1,7	1,91	1,79	1,97
8	1,72	1,99	1,86	
10	1,76	2,04	1,92	
15	1,79	2,07	1,97	



Şekil 4.39: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile % nem alma oranları.

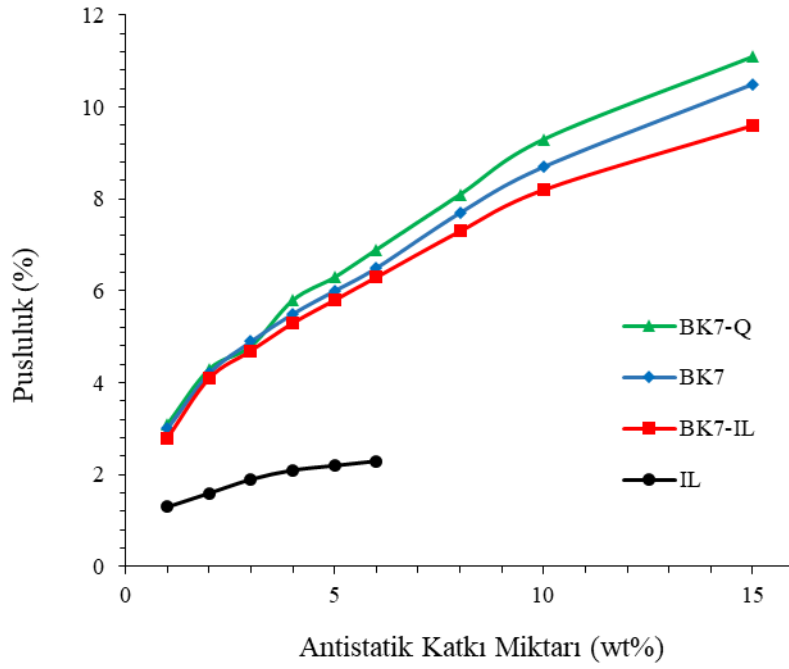
Yapısında farklı oranlarda polieter blok ester kopolimeri esaslı antistatik katkı içeren PET filmlere ait nem alma oranı verileri incelendiğinde genel anlamıyla temas açısı ölçümleri ile benzer doğrultuda sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Buna göre katkısız PET filmin aynı koşullarda nem alma oranı %0,42 iken %10 BK7 katkılı film için bu değer %1,76, %10 BK7-IL katkılı film için %2,05 ve %10 BK7-Q katkılı film için %1,92 olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama işleminin BK7 polieter blok ester kopolimerini ve katkılıandığı filmleri daha hidrofil hale getirdiği sonucuna ulaşılmıştır. İyonik sıvı katkılı filmlerin ise temas açısı ölçümlerine benzer şekilde suyu sevme oranları diğer katkılardan daha yüksek olarak ölçülmüştür. Polieter blok ester kopolimeri esaslı antistatik katkıların polimer zincirinde bulunan polar karakterdeki etilen glikol ve eter grupları havadaki nemi üzerlerinde tutarak filmin ağırlığının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir [117].

4.3.4. Filmlerin Optik Özellikleri

Farklı oranlarda antistatik katkı içeren PET filmlerin pusluluk ve toplam ışık geçirgenliği ölçümü spektrofotometre ile ASTM D1003 standardına göre gerçekleştirilmiştir [118]. Pusluluk şeffaf bir maddenin ışığı kırma yüzdesi olarak tanımlanabilir. BK7, BK7-Q, BK7-IL ve tek başına iyonik sıvı içeren filmlerin pusluluk oranları Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen pusluluk (%) oranları.

% Katkı Mik.	Pusluluk (%)			
	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	3,0	2,8	3,1	1,3
2	4,2	4,1	4,3	1,6
3	4,9	4,7	4,8	1,9
4	5,5	5,3	5,8	2,1
5	6	5,8	6,3	2,2
6	6,5	6,3	6,9	2,3
8	7,7	7,3	8,1	—
10	8,7	8,2	9,3	—
15	10,5	9,6	11,1	—

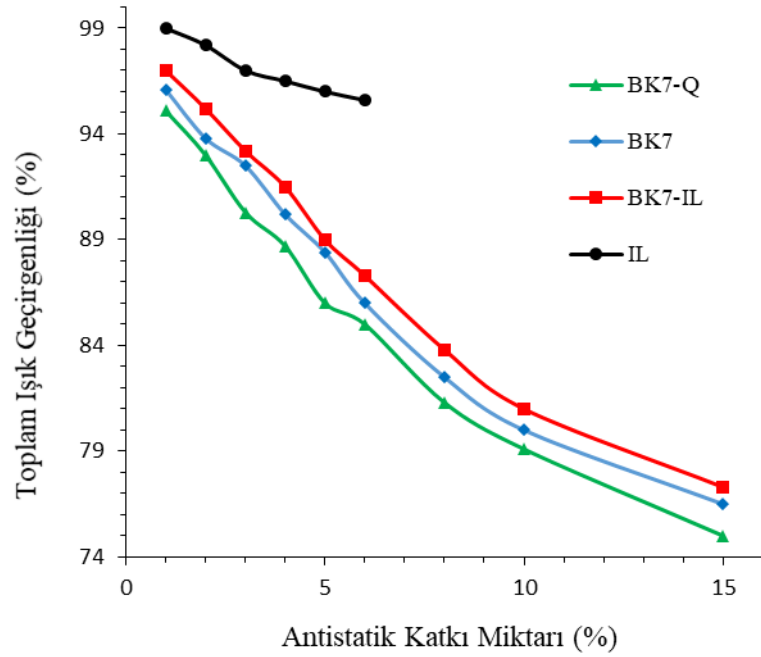


Şekil 4.40: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen pusluluk (%) oranları.

Şekil 4.40'ta verilen veriler incelendiğinde pusluluk değeri en düşük olan filmlerin iyonik sıvı katkılı film olduğu görülmektedir. Katkısız PET filmin pusluluk değeri % 0,8 olarak ölçülmüştür. İyonik sıvının katkılanması işleminin PET filmin pusluluğunu arttırma oranı çok sınırlıdır.

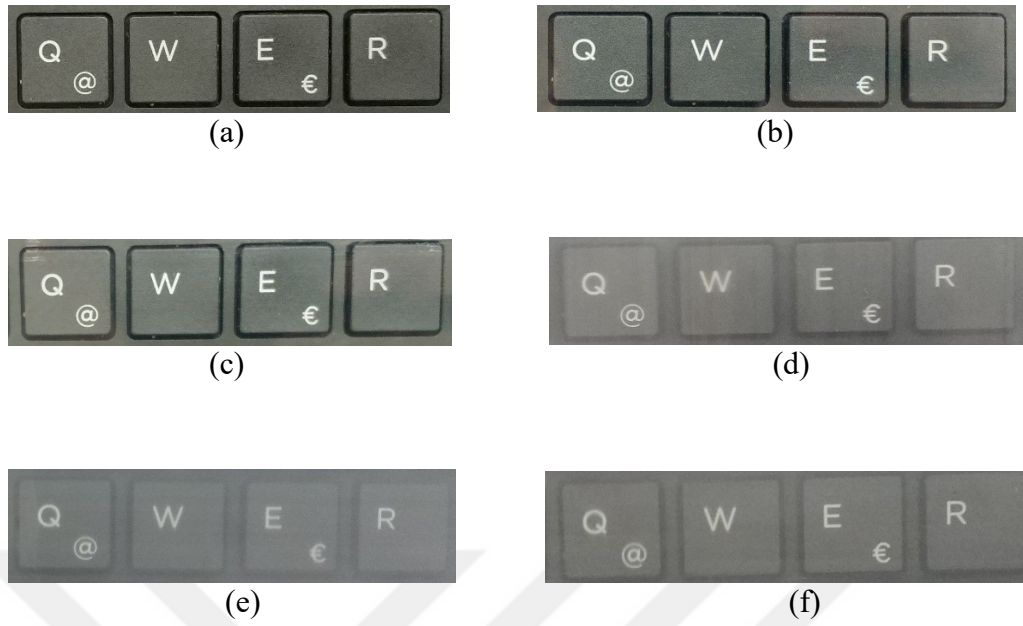
Tablo 4.17: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen toplam ışık geçirgenliği (%) oranları.

% Katkı Mik.	Işık Geçirgenliği (%)			
	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	96,1	97	95,1	99
2	93,8	95,2	93	98,2
3	92,4	93,2	90,9	97
4	90,2	91,5	88,7	96,5
5	88,2	89	86,3	96
6	86	87,3	85	95,6
8	82,5	83,8	81,3	—
10	80	81	79,1	—
15	76,5	77,3	75	—



Şekil 4.41: Antistatik filmlerin artan katkı miktarı ile değişen toplam ışık geçirgenliği (%) oranları.

Katkısız PET filmin toplam ışık geçirgenliği %99,1 olarak ölçülmüştür. Ölçümler 3 tekrarlı gerçekleştirilmiş ve bu sonuçların ortalaması alınmıştır. Ambalaj olarak kullanımı öngörülen antistatik filmlerde gerçekleştirilen pusluluk ve toplam ışık geçirgenliği ölçümlerine ait veriler incelendiğinde (Bkz. Şekil 4.41) filmlerin görsel özelliklerine en az etkiyi iyonik sıvının yaptığı görülmektedir. İyonik sıvı bu anlamda PET polimer matris ile tam bir uyum içerisinde davranmış ve katkılı PET filmin optik şeffaflığını olumsuz yönde etkilememiştir. BK7 polieter blok ester kopolimeri ve türevlerine ait veriler incelendiğinde, en iyi optik özelliğe sahip olan filmler BK7-IL katkılı filmlerdir. BK7 kopolimerinin kuaternize edilmiş hali olan BK7-Q kopolimeri ise katkılı olduğu filmleri pusluluk ve toplam ışık geçirgenliğini düşürmüştür. Şekil 4.42'te üretilen filmlerin siyah bir arka planda çekilmiş fotoğrafları mevcuttur.

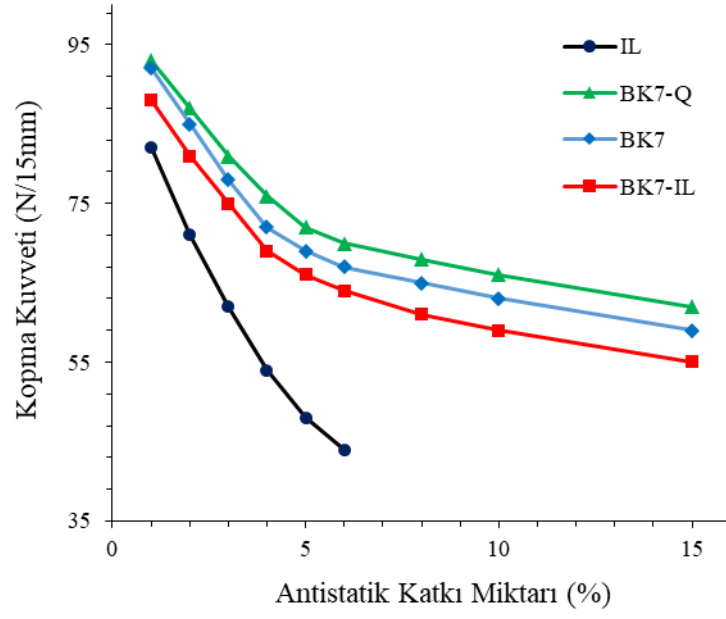


Şekil 4.42: Siyah arka plan (bilgisayar klavyesi) üzerinde çekilmiş 100 mikron kalınlığındaki antistatik filmler. (a) Film yok, (b) PET referans film, (c) %5 IL, (d) %10 BK7, (e) %10 BK7-Q, (f) %10 BK7-IL.

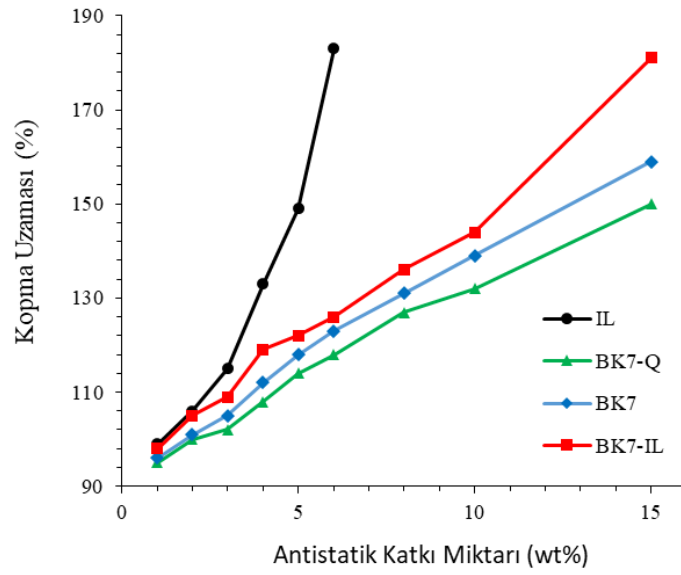
Tek katmanlı olarak üretilen 100 mikron kalınlığındaki antistatik filmlerin optik özellikleri PET polimer matris için kabul edilebilir değerlerdedir. Pisluluk değerinin film kalınlığına doğrudan bağlı olduğu düşünüldüğünde ince film uygulamaları için bu değerlerin daha da makul seviyelere ineceği söylenebilir. BK7 kopolimeri ve türevlerinin pisluluk oluşturmalarının en temel sebebi olarak bu kopolimerlerin yapısında bulunan uzun eter zincirleri ile PET'in yapısında bulunan sert etilen tereftalat segmentlerinin birbiri ile çok uyumlu olmaması gösterilebilir.

4.3.5. Filmlerin Mekanik Özellikleri

Tez çalışmasında üretilen antistatik filmlerin mekanik özelliklerini incelemek amacıyla Zwick Roell Z2.5 model çekme kopma cihazı kullanılarak filmlere ait kopma uzaması ve kopma mukavemeti ölçümü Bölüm 3.2.18'de ayrıntıları verildiği şekli ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda kopma mukavemeti N/15 mm cinsinden hesaplanırken, kopma uzaması ise % olarak hesaplanmıştır. N/15 mm cinsinden gerçekleştirilen mekanik testler ambalaj endüstrisinde tercih edilmektedir ayrıca benzer test koşullarında gerçekleştirilmiş mekanik testler literatürde raporlanmıştır [119-120].



Şekil 4.43: Değişen miktarlarında antistatik katkı içeren filmlere ait kopma kuvveti değerleri



Şekil 4.44: Antistatik PET filmlere ait kopma uzaması değerleri.

Farklı oranlarda antistatik katkı içeren PET filmler test öncesinde 20 °C ve %65 bağıl nem ortamında 24 saat şartlandırılmışlardır. Katkısız PET filmin kopma kuvveti 110 N/15 mm ve kopma uzaması %95,5 olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.18: PET antistatik filmlere ait kopma uzaması ve kopma kuvveti değerleri.

% Katkı Mik.	Kopma Uzaması (%)				Kopma Kuvveti (N/15 mm)			
	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL	BK7	BK7-IL	BK7-Q	IL
1	96	98	95	99	92	88	93	82
2	101	105	100	106	85	81	86	71
3	105	109	102	115	79	75	81	62
4	112	119	108	133	72	68	74	54
5	118	122	114	149	68	65	70	48
6	123	126	118	183	64	60	68	44
8	131	136	127	—	59	55	62	—
10	139	144	132	—	55	48	53	—
15	159	181	150	—	49	43	49	—

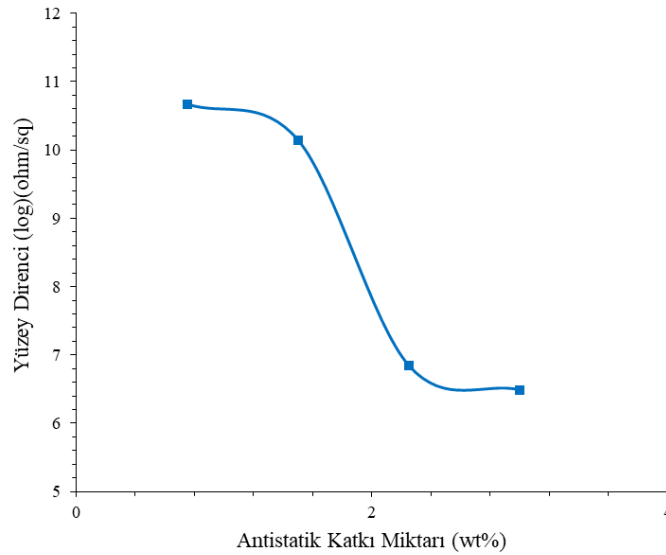
Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te bulunan grafikler incelendiğinde %10 BK7 katkılı filmin kopma kuvveti ve kopma uzaması değeri sırasıyla 55 N/15 mm ve %139 olarak ölçülmüştür. Aynı değerler %5 iyonik sıvı içeren film için 48 N/15mm ve %149 olarak ölçülmüştür. Kopma uzaması en çok artan ve kopma kuvveti en çok düşen filmler iyonik sıvı katkılı filmlerdir. BK7-IL içeren filmler de kopma uzaması ve kopma kuvveti bakımından BK7 ve BK7-Q katkılı filmlerden iyonik sıvının etkisinden dolayı ayrılmışlardır. İyonik sıvının polimer zincirlerinin aralarını açarak birbiri üzerinde kolay kaymasını sağlayan plastikleştirici etkisinin bu sonucu doğurduğu düşünülmektedir. Veriler incelendiğinde kopma uzaması ve kopma kuvvetinin en yüksek olduğu filmler kuaternize polyester katkı içeren BK7-Q katkılı filmlerdir. Bu etkinin sebeplerinin daha önceki bölümlerde de tartışıldığı üzere kuaternizasyon reaksiyonunun kristallenmeyi arttırıcı etkisi olduğu ve bununda ilgili malzemenin mekanik özelliklerini geliştirici yönde etkilediği düşünülmektedir. Tezde gerçekleştirilen DSC analizlerinde kuaternize edilen polimerin kristalizasyon pikinin daha erken geldiği ve pik alanının katkısız polimerden daha geniş olduğu da bunu doğrular niteliktedir (Şekil 4.10). Diğer bir açıklama da

kuaternize grupları ile PET'in etkileşimi sırasında ikincil bağların oluşmasına bağlı olarak nihai ürünün mekanik özelliklerinin gelişebileceği düşünülmektedir.

4.3.6. Alternatif Antistatik Katkıların Denenmesi

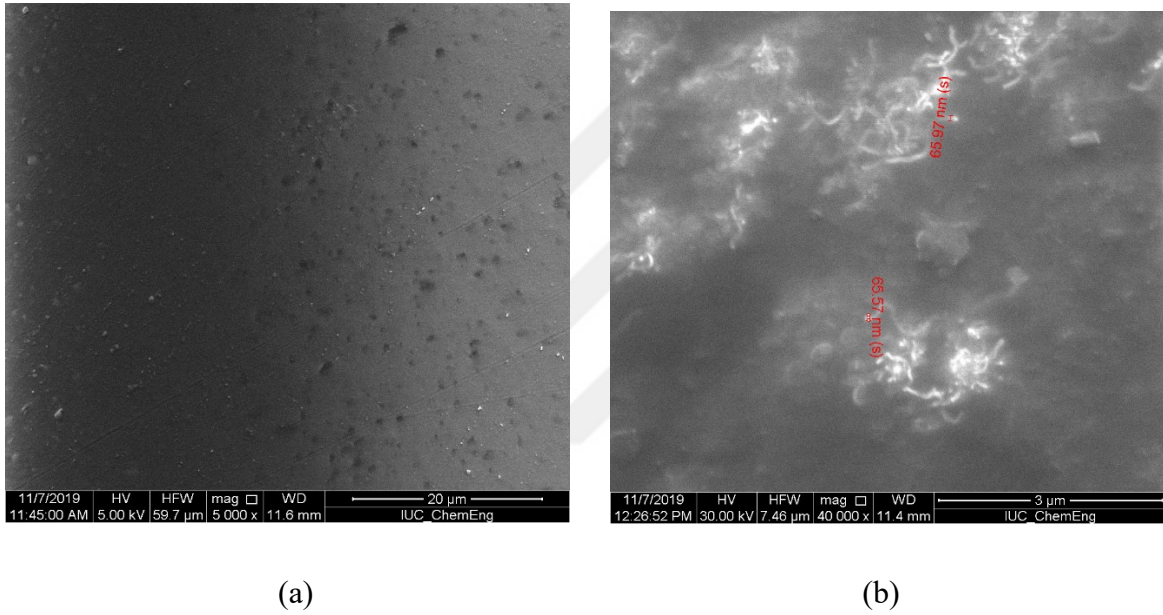
Tez çalışması kapsamında hazırlanan polimer tabanlı kopolimer ve türevlerinden elde edilen filmler, PET ambalaj endüstrisine yönelik geliştirilmiş ve görünüm olarak şeffaftırlar. Antistatik katkılı kompozit filmlerin şeffaflığının korunması endüstri tarafından talep edilen bir kriter olup hazırlanan PET kompozit filmler bu anlamda umut vadedicidir.

Tez çalışmasında sentezlenen antistatik polieter ester kopolimerlerinin yanında Bölüm 2.3.3'te bahsedilen çok duvarlı karbon nanotüpler ile denemeler de gerçekleştirmiştir. Bu aşamada deneme olarak çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu bir masterbatch tercih edilmiştir. %15 oranında çok duvarlı karbon nanotüp katkılanmış olan bu masterbatch ile çeşitli konsantrasyonlarda PET filmler üretilmiştir. Üretilen PET taşıyıcılı kompozit filmler 100 mikron kalınlığında olup, üretim koşulları Bölüm 3.5'te verildiği gibi diğer bir ifadeyle tez kapsamında hazırlanan diğer PET filmler ile aynıdır.



Şekil 4.45. Çok duvarlı karbon nanotüp miktarı ile değişen yüzey direnci değerleri

Çok duvarlı karbon nanotüp katkılı antistatik PET kompozit filmler son üründe %0,75, %1,5, %2,25 ve %3 olacak şekilde dört farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. Şekil 4.45'te grafiği verilen yüzey direnci ölçümlerinde PET antistatik kompozit filmin perkolasyon eşiğinin %1,5 ile %2,25 arasında olduğu görülmektedir. Son üründe %2,25 oranında çok duvarlı karbon nanotüp içeren PET filmin yüzey direnci 7×10^6 ohm/sq olarak ölçülmüştür. Yüzey direnci anlamında çok duvarlı karbon nanotüplerin artan katkılama oranlarında antistatik kopolimerlere üstün olduğu tespit edilse de oluşan nihai filmin tamamen mat ve siyah bir görselliği olması sebebiyle uygulama alanlarının daha kısıtlı olacağı değerlendirilmiştir.



Şekil 4.46. %2,25 oranında çok duvarlı karbon nanotüp içeren PET filmlere ait SEM fotoğrafları. a) 5000 kat büyütme, b) 40 000 kat büyütme.

Bununla birlikte, %1,5 oranında çok duvarlı karbon nanotüp besleme oranından sonra film yüzeylerinde çok ciddi bir bozulma görülmektedir. Bu yüzey deformasyonunun sebebinin çok duvarlı karbon nanotüplerin PET polimer matris içerisinde homojen bir dağılım göstermemesi olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.46. (a)'da 5000 büyütme oranında yüzeydeki pürüzlü dağılım görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasının amacı polietilen tereftalat ambalaj filmleri için antistatik özellikli polieter blok ester esaslı kopolimerler sentezi ve bu katkıların son ürünlerdeki performansını ölçmektir. Bu amacı gerçekleştirirken kopolimer sentez adımıyla kullanılan farklı komonomerlerin, kopolimerin yapısına etkisi incelenmiş ve literatüre katkı olarak daha önce antistatik kopolimer sentezinde kullanılmamış olan polieter 1,3 diol komonomer olarak kullanılmıştır. Benzer şekilde kopolimer sentez aşamasının ardından elde edilen polieter blok ester kopolyesterinin kuaternize edilerek antistatik olarak kullanımına da literatürde rastlanılmamıştır. Tez çalışmasının tamamında gerçekleştirilen çalışmaları üç temel başlığa ayırabiliriz.

Antistatik Katkı Sentezi

Bu adımda amaç antistatik katkı olarak kullanılacak kopolimerlerin sentezlenmesidir. Bu doğrultuda sistematik olarak bir dizi blok kopolimer sentezlenmiş ve kopolimer sentez adımıyla kullanılan farklı komonomerlerin kopolimerin yapısına etkisi incelenmiştir. Sentezlenen 11 farklı kopolimer kendi içerisinde yüzey direnci esas alınarak analiz edilmiş ve farklı komonomer segmentlerinin son ürünün yüzey direncine, limit viskozitesine, fonksiyonel uç grup sayısına ve işlenebilirliğine etkisi yorumlanmıştır. Bu sentez adımıyla ilk olarak bilinen anlamıyla klasik homopolimer PET sentezlenmiş ve yüzey direnci $6 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülürken çeşitli polar komonomerler kullanılarak bu değer $10^9 \Omega/\text{sq}$ seviyesine kadar düşürülmüştür. Bu sentez adımlarında BK1 ürünü referans alınmış ve her bir denemede bir önceki ürün modifiye edilerek iyileştirilmiştir. BK2 ürünü BK1 yapısına polar gruplara sahip uzun polietilen glikol segmenti ilave edilmiş ve yüzey direnci değerinin $6 \times 10^{15} \Omega/\text{sq}$ seviyesinden radikal olarak azalarak $4 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$ seviyesine indiği görülmüştür. BK3 denemesinde, BK2 denemesindeki tereftalik asit segmenti izoftalik asit ile değiştirilmiş ve kopolimerin yüzey direnci değerinin bir miktar azalarak $3 \times 10^{11} \Omega/\text{sq}$ seviyesine indiği gözlemlenmiştir. BK4 ve BK5 denemelerinde sırasıyla sülfizoftalik asit ve politetrametilen eter glikol ilavesi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen bu polieter blok ester kopolimerlerinin yüzey direnci değerlerinde azalma rapor edilmiştir. BK6 denemesinde, kopolimerin yapısına polieter 1,3 diol ilave edilerek zincirin belli noktalardan dallandırılması ve böylece muhtemel kristal bölgelerin oluşumunun engellenmesi hedeflenmiştir. BK7 denemesinde kopolimerin aromatik asit segmentinin bir kısmı alifatik asit ile değiştirilerek zincir yapısına adipik asit ilave

edilmiştir. Bu değişim sayesinde elde edilen kopolimerin yüzey direnci $9 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. BK7 kopolimeri hem yüzey direnci hem de fiziki özellikleri itibariyle kendinden önce sentezlenen kopolimerlerden üstündür. BK8 denemesinde adipik asit miktarı arttırılmış ancak bunun yüzey direncine etkisinin sınırlı olduğu görülmüştür. Bu sebepten, adipik asit miktarı BK7 polimerinde belirlenen miktarda sabit bırakılarak BK9 ve BK10 denemelerinde eter segmentinin kopolimer içerisindeki ağırlıkça miktarı arttırılmıştır. Ancak artan PEG miktarları nedeniyle bu kopolimerlerde PEG segmentinin özellikleri daha fazla ortaya çıkmış ve bu da son ürünü yumuşak ve viskoz hale getirmiştir. BK11 kopolimerinde ise yapıya molekül büyüklüğü 1500 gr/mol olan polietilen glikol segmenti ilave edilmiştir. Bu ürünün yüzey direnci değeri BK7 kopolimerinden üstün olsa da gerek yumuşak ve cıvık yapısı gerekse düşük limit viskozite değeri nedeniyle tercih edilmemiştir. Sentezlenen tüm kopolimerlerden yüzey direncinin yanı sıra limit viskozite, karboksil uç grup sayısı ve hidroksil uç grup sayısı tayini yapılmıştır. Polieter blok ester kopolimerlerinin sentez denemeleri neticesinde kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama adımı için BK7 kopolimeri tercih edilmiştir.

BK7 kopolimerinin tek başına polyester filmler üzerinde antistatik, optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında, BK7 kopolyesteri kuaternize edilerek BK7-Q antistatik katkısı elde edilmiştir. Kuaternizasyon işleminde kullanılan 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür molekülünün epoksi uç grupları, BK7 polyester eter blok kopolimerlerinin karboksil uç grupları ile reaksiyona girerek BK7 kopolimerini karboksil uç gruplarını azalttığı ve reaksiyon sonucunda BK7 kopolimerinin hidroksil uç gruplarını arttırdığı belirlenmiştir. Başarılı bir şekilde kuaternize edilen BK7-Q kopolyesterinin yüzey direnci değeri $1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. BK7 kopolimeri aynı zamanda kuaterner amin katyonuna ve triflorometan sülfonil imid anyonuna sahip iyonik sıvı ile katkılanmıştır. BK7-IL olarak isimlendirilen bu antistatik kopolimerin yüzey direnci değeri $9 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ olarak ölçülmüştür. Hem BK7-Q hem de BK7-IL katkılarının yüzey direncinde meydana gelen azalma, gerçekleştirilen modifikasyonların başarılı olduğunu göstermektedir. BK7 kopolimeri ve türevlerinin yanında tek başına iyonik sıvı da antistatik katkı olarak ele alınmış ve BK7, BK7-Q, BK7-IL ve IL olarak toplam 4 adet antistatik katkı kullanılarak masterbatch üretimi gerçekleştirilmiştir.

BK7, BK7-Q, BK7-IL ve IL katkılarının ısı karakterizasyonu DSC ve TGA tekniği ile gerçekleştirilmiş ve tüm antistatik katkıların masterbatch ve film üretim aşamalarındaki ekstrüzyon koşullarına ısı olarak dayanıklı olduğu belirlenmiştir. DSC analizlerinde, iletimin

kolaylığı için önemli bir kriter olan camsı geçiş sıcaklığının tüm katkılarda sıfırın altında olduğu ve iyonik sıvı katkılı BK7-IL formülasyonun tamamen amorf bir karakter sergilediği belirlenmiştir. FTIR incelemesinde BK7-IL yapısında iyonik sıvıya ait pikler olduğu ve BK7-Q ürününde ise kuaternizasyon ajanına ait epoksi pikinin kaybolduğu tespit edilmiştir. FTIR analizleri sonrasında kuaternizasyon ve iyonik sıvı katkılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği teyit edilmiştir. BK7, BK7-Q, BK7-IL ve IL antistatik katkılarında son olarak EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde iyonik sıvıya ait flor ve sülfür pikleri tespit edilirken, BK7-IL ürününde sülfözofthalik asit komonomeri kaynaklı olarak sülfür pikinin arttığı gözlemlenmiştir. Yine BK7-IL katkısında iyonik sıvı kaynaklı flor piki tespit edilmiştir. BK7 kopolimerinin EDX analizinde katalist olarak kullanılan antimona ve komonomer olarak kullanılan sülfözofthalik aside ait sülfür pikleri tespit edilirken, kuaternizasyon sonrasında BK7-Q polimeri incelendiğinde BK7 polimerine ek olarak kuaternizasyon ajanından gelen sodyum ve klor pikleri tespit edilmiştir.

Antistatik Masterbatch Üretimi

İlk aşamada hazırlanan antistatik katkıları, film üretimine uygun bir forma getirmek amacıyla masterbatch üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada BK7, BK7-IL ve BK7-Q kopolimerleri %15 oranında, iyonik sıvı ise %6 oranında taşıyıcı polietilen tereftalat matrise beslenmiştir. Aynı yöne dönen ve ezici-karıştırıcı elemanları iç içe olan çift vidalı ekstrüderler ile gerçekleştirilen bu işlem sayesinde granül formunda antistatik katkılı masterbatchler elde edilmiştir. Üretilen masterbatchlerde eriyik akış indeksi ve filtre basıncı analizler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda antistatik katkıların PET hammaddenin eriyik akış değerini arttırdığı ve filtre basıncını azalttığı tespit edilmiştir. Katkılanan antistatik kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının sıfır derecenin altında olması sebebiyle sert PET matrisin yapısında plastikleştirici etki gösterdiği ve bundan dolayı üretilen masterbatchlerin eriyik akışını arttırdığı gözlemlenmiştir.

Antistatik Filmler

Tez çalışmasının üçüncü kısmında ise hazırlanan antistatik katkılı masterbatchler ile PET filmler üretilmiştir. Farklı oranda antistatik katkı içeren bu filmlerin yüzey direnci ve yüzey direncinin nem ve sıcaklığa bağlı değişimi takip edilmiştir. Üretilen filmlerin kimyasal

karakterizasyonunun yanı sıra yüzey morfolojisi incelenmiş, mekanik ve optik karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir.

Üretilen antistatik kompozit filmlerin ısı analizleri neticesinde antistatik katkılama sonucunda elde edilen filmlerin % kristalinite değerlerinin azaldığı görülmüştür. Örneğin katkısız PET filmin % kristalinite değeri 13,1 olarak hesaplanırken %5 oranında iyonik sıvı ile katkılanan antistatik PET kompozit filmde bu değer %3 olarak hesaplanmıştır. Kristalinite yüzdesindeki bu azalışın iyonik iletkenliği kolaylaştırarak yüzey direncini azaltıcı etki gösterdiği görülmüştür. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizlerinden elde edilen bir diğer netice de antistatik kopolimer ile katkılanan filmlerin camsı geçiş sıcaklığında gözlemlenen azalmadır. İkinci ısıtma adımından hesaplanan değerlere göre katkısız PET filmin camsı geçiş sıcaklığı 85,1 °C olarak ölçülürken %10 oranında BK7-IL katkısını içeren PET/(BK7-IL) isimli PET kompozit filmin camsı geçiş sıcaklığı 10 °C azalarak 75 °C olarak ölçülmüştür. Azalan camsı geçiş sıcaklığı değeri de % kristalinite oranına benzer şekilde statik yüklerin iletimini kolaylaştırmak suretiyle antistatik PET kompozit filmlerin yüzey direncinin azalmasına katkı sağlamaktadır. BK7 ve türevleri ile katkılanan antistatik PET kompozit filmlerin termogravimetrik analizleri neticesinde tüm filmlerin ısıl bozunma karakteristiğinin, katkılı oldukları antistatik kopolimerin ısıl bozunma noktası ile PET polimerinin ısıl bozunma noktası arasında farklılaştığı gözlemlenmiştir.

Antistatik PET kompozit filmlerin yüzey direncinin artan antistatik katkı konsantrasyonu ile değişimi ve perkolasyon eşiğinin tespiti gerçekleştirilmiş ve iyonik sıvı için %4, diğer katkılar için %8-10 arası beslemenin perkolasyon oluşumu için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin antistatik özelliklerinin farklı ortam koşullardaki değişimlerini takip etmek amacıyla iklimlendirme kabini kullanılarak 20 °C sabit sıcaklıkta ve %30, %65 ve %90 bağıl nem ortamında yüzey direncinin değişimi takip edilmiştir. Bu ölçümlerde bağıl nemin azalması ile yüzey direncinde ciddi bir artış görülmezken artan nem oranlarında ise yüzey direncinde düşüş tespit edilmiştir. Benzer şekilde ambalaj olarak kullanılacak antistatik filmlerin kullanıldıkları ortamın sıcaklığından ne şekilde etkilendiğinin tespiti amacıyla iklimlendirme kabini kullanılarak %65 bağıl nem ortamında ve 20 °C, 30 °C ve 40 °C sıcaklıkta yüzey direnci takip edilmiştir. Bu ölçümler neticesinde ise artan sıcaklık ile filmlerin iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir. Üretilen antistatik filmlerin antistatik performansının zamanla değişimi takip edilmiş ve yüzey direncindeki değişimler raporlanmıştır. %65 nem ve 20 °C sıcaklık koşullarında

gerçekleştirilen bu ölçümlerde zamanla filmlerin yüzeyinde biriken nemden kaynaklı olarak iletkenlik değerlerinin ilk iki hafta içerisinde arttığı ondan sonraki sürede ise artışın kısıtlı olduğu görülmüştür.

Antistatik filmlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve yüzey dağılımından yola çıkarak antistatik katkının PET polimer matris ile uyumu yorumlanmıştır. Bu görüntülemeler neticesinde BK7-IL ve diğer BK7 türevlerine ait yüzeyler karşılaştırıldığında iyonik sıvının kopolyester ile PET matrisi uyumlaştırıcı etkisi olduğu görülmüştür. Yüzeyi en düzgün filmler iyonik sıvı ve BK7-IL katkılı filmlerdir. Antistatik filmlerin temas açısı ölçümleri ve nem alma oranları ölçülerek bu bulgulardan yola çıkarak filmlerin hidrofitesi hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir. Bu kapsamda üretilen tüm filmlerde yüzeyin nem çekme oranının arttığı gözlemlenmiştir. Katkısız PET filmin saf su ile olan temas açısı 76° olarak ölçülürken %10 BK7, BK7-IL ve BK7-Q katkılı filmler için bu değer sırasıyla $64,9^\circ$, 63° ve $64,2^\circ$ olarak ölçülmüştür. %5 İyonik sıvı katkılı filmin saf su ile olan temas açısı ise $64,3^\circ$ olarak kaydedilmiştir. Yüzey hidrofilitesi ile iletkenlik doğru orantılıdır, buna göre filmlerde artan antistatik katkı miktarı ile hem hidrofilite hem de iletkenlik artmıştır.

Üretilen antistatik filmlerin ambalaj uygulaması için kullanımı öngörülmektedir bu amaç doğrultusunda katılan antistatik katkıların filmlerin optik özelliklerine etkisi spektrofotometre yardımı ile tespit edilmiş ve hangi katkının filmlerde pusluluk oluşturduğu ve filmlerin toplam ışık geçirgenliğini ne derece azalttığı tespit edilmiştir. Buna göre iyonik sıvı katkılı filmlerin görsellik anlamında en iyi filmler olduğu tespit edilmiştir. %6 İyonik sıvı katkılı filmlerde ise pusluluk oranı %2,3 ve toplam ışık geçirgenliği %95,6 olarak ölçülmüştür.

Son olarak antistatik katkının filmlerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve katkısız PET film ile kopma uzaması ve kopma dayanımı açısından karşılaştırılmıştır. Bu ölçümlerde iyonik sıvı ve BK7-IL katkılı filmler, iyonik sıvının plastikleştirici etkisi sebebiyle kopma uzaması en yüksek ve kopma kuvveti en düşük olan filmlerdir. Mukavemeti en yüksek olan filmler ise BK7-Q katkılı olanlardır.

Son Ürünlerin Performansının Literatürdeki Sonuçlar ile Karşılaştırılması

Tez çalışması kapsamında sentezlenen antistatik kopolimerler ve bu kopolimerler kullanılarak üretilen PET kompozit filmlerin antistatik performansını literatürdeki çalışmalar ile kıyaslamak

gerekirse, sentezlenen katkıların eski çalışmalarda geliştirilen ürünler ile her bakımdan rekabet edebilir olduğu görülmektedir. Yalıtkan bir polimer matris ile harmanlandığında statik yükleri dağıtıcı özellik gösteren katkılara doğal olarak dağıtıcı polimerler (inherently dissipative polymers, IDP) denmektedir. Piyasada, sentezlenen polieter blok ester kopolimerlerine benzer olarak polieter blok amid, polieter üretan veya polieter esteramid ve benzeri IDP alternatifleri bulmak mümkündür. Ancak bu ticari alternatiflerin çok azı PET esaslı uygulamalarda denenmiştir. Bunlara birkaç örnek vermek gerekirse; herhangi bir tuz ile takviye edilmemiş polieter blok amid ile PET uygulamasında 10^{11} - 10^{12} ohm/sq arasında bir yüzey direnci elde etmek için gereken besleme oranı %10 ila %20 arasında tavsiye edilmektedir [121]. Bir diğer çalışmada LDPE/PEBA/PET üçlü harmanının 10^{11} - 10^{12} ohm/sq arasında yüzey direnci göstermesi için gerekli polieter blok amid (PEBA) miktarının %25 olduğu belirtilmiştir [56]. Diğer bir literatürde, kimyasal açıdan PET'e benzer yapıda olan PETG ve PBT polimer matrisleri için 10^{11} ohm/sq yüzey direncine ulaşmak için katılması gereken polieter ester amid miktarının %15 olduğu belirtilmiştir [122]. Farklı bir çalışmada ise yine kimyasal yapı olarak PET'ten radikal olarak farklı olmayan politrimetilen tereftalat (PTT) plakaların $1,7 \times 10^{12}$ ohm/sq yüzey direncine erişebilmesi için gerekli polieter ester amid miktarının %12 olduğu belirtilmiştir [123]. Bu verileri tez çalışmasında hazırlanan antistatik PET kompozit filmlerden ölçülen veriler ile kıyasladığımızda herhangi bir iyonik sıvı içermeyen veya kuaternize olmamış polieter ester kopolimerinin (BK7) %10 beslenmesi durumunda elde edilen yüzey direnci değerinin $1,6 \times 10^{10}$ ohm/sq olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak %15 oranında BK7-IL ve BK7-Q içeren PET kompozit filmlerin yüzey direnci değerlerinin sırasıyla $6,9 \times 10^9$ ve $9,9 \times 10^9$ ohm/sq olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ve literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde hazırlanan antistatik katkıların, PET esaslı şeffaf ambalaj uygulamaları için yeterli olduğu görülmektedir. Yukarıda bahsedilen karşılaştırmaların bir özeti Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Hazırlanan antistatik ürünlerin yüzey direnci değerlerinin literatürdeki veriler ile karşılaştırılması.

	Yüzey Direnci (ohm/sq)	Ref.
Katkısız PET film	$7,0 \times 10^{15}$	Bu çalışma
%10-20 arası Polieter amid blok kopolimeri katkı PET	$10^{11}-10^{12}$	[121]
%25 Polieter amid blok kopolimeri katkı LDPE/PET harmanı	$10^{11}-10^{12}$	[56]
%15 Polieter ester amid katkı PETG ve PBT	10^{11}	[122]
%12 Polieter ester amid katkı PTT	$1,7 \times 10^{12}$	[123]
%10 BK7 kopolimeri katkı PET	$1,6 \times 10^{10}$	Bu çalışma
%10 BK7-Q kopolimeri katkı PET	$1,3 \times 10^{10}$	Bu çalışma
%10 BK7-IL kopolimeri katkı PET	$9,7 \times 10^9$	Bu çalışma
%5 IL katkı PET	$9,6 \times 10^9$	Bu çalışma

Tez çalışması sonucunda elde edilen tüm veriler değerlendirildiğinde hazırlanan antistatik kompozisyonların ısı, optik, mekanik, antistatik ve işlenebilirlik açısından şeffaf ambalaj uygulamalarında kullanımı konusunda bir engel görülmemektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda kuaternize edilmiş antistatik kopolimer ile katılanan filmlerin antimikrobiyel özelliklerinin incelenmesi öngörülmektedir. 2,3-epoksipropil trimetil amonyum klorür katkı film veya kumaşların antibakteriyel özellik gösterdiği raporlanmıştır [81-124]. Benzer şekilde ilerleyen çalışmalarda bu tezde sentezlenen antistatik katkıların farklı termoplastik veya termoset polimerlerde (polipropilen veya poliüretan gibi) denenmesi öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Chang, R., 2000, *Chemistry*, McGraw Hill, ISBN: 975-486-954-3.
- [2]. Rupprecht, L., 1999, *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*, Plastics Design Library, Canada, ISBN 1-884207-77-4, p.55.
- [3]. Kutz, M., 2011, *Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials*, Plastics Design Library, Oxford, 150-151.
- [4]. Kutz, M., 2011, *Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials*, Plastics Design Library, Oxford, 460-461.
- [5]. Walp, L. E., 1992, *Antistatic Agents*, in: Howe-Grant, M. (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 3 (4th edition), John Wiley & Sons, New York, ISBN 978-94-010-6477-4
- [6]. Lüttgens, G., Lüttgens, S., Schubert, W., 2017, *Static Electricity Understanding, Controlling, Applying*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, ISBN 978-3-527-34128-3, 35-37
- [7]. Wilcke, J. C., *Disputatio Physica Experimentalis de Electricitatibus Contrariis*, Rostock 1757
- [8]. Coehn, A., 1898, Contact Electrification, *Ann. Phys.*, 64, 217-232
- [9]. Krevelen, D.W.V., 2009, *Properties of Polymers Their Correlation with Chemical Structure*, Elsevier B.V., ISBN 978-0-08-054819-7, 360-365
- [10]. ASTM D257-14, Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org
- [11]. IEC 62631-3, Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials - Part 3-1: Determination of resistive properties (DC methods) - Volume resistance and volume resistivity, 2016.
- [12]. Piontech, J., Wypych, G., 2019, *Handbook of Antistatics*, Chemtec Publishing, Toronto, ISBN 978-1-927885-14-7, 385-389
- [13]. FED-STD-101 – Federal Test Method Standard, *Test Procedure for Packaging Materials*, 1980
- [14]. Perrin, L., Laurent, A., Falk, V., Dufaud, O., Traore, M., 2006, Dust and electrostatic hazards, could we improve the current standards?, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, 207–217
- [15]. Maier, C., Calafut, T., 1998, *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook*, Plastics Design Library, Norwich, ISBN 1-884207-58-8, 63-66

- [16]. Markarian, J., 2008, New developments in antistatic and conductive additives, *Plastics Additives & Compounding*, Vol. 10, 5, 22-25
- [17]. Lu, L., Zhang, F., Xia, J., Wang, Z., Liu, X., Yuan, Y., 2015, Conductive Carbon Black-Graphene Composite for Sensitive Sensing of Rutin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 10, 1646-1657
- [18]. Xanthos, M., 2010, Functional Fillers for Plastics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, ISBN: 978-3-527-32361-6, 356-357.
- [19]. Pantea, D., 2003, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Appl. Surf. Sci.*, 217, 181–193.
- [20]. Avouris, P., Chen, Z., Perebeinos, V., 2007, Carbon-based electronics, *Nature Nanotechnology*, 2007, 2, 605.
- [21]. Mattevi, C., Eda, G., Agnoli S., Miller, S., Mkhoyan, A., Celik, O., Mastrogiovanni, D., Granozzi, G., Garfunkel, E., Chhowalla, M., 2009, Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films, *Advanced Functional Materials*, Vol 19, 2577–2583.
- [22]. Maa, P., Siddiqui N., Marom, G., Kim, J., 2010, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites: Part A*, Vol. 41, 1345–1367.
- [23]. Shang, Q., Hao, S., Wang, W., Fu, D., Ma, T., 2013, Preparation and characterization of antistatic coatings with modified BaTiO₃ powders as conductive fillers, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27:24, 2642-2652.
- [24]. Goebbarta, C., Nonningerb, R., Aegertera, M., Schmidt, H., 1999, Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions, *Thin Solid Films*, Vol. 351, 79-84.
- [25]. Eite, J., Spencer, A., 2004, Indium Tin Oxide for transparent EMC shielding and Anti-static applications, EMC UK
- [26]. Shirakawa, H., Louis, E., Gau, S. C., MacDiarmid, A., Chiang, C. K., Fincher, C. B., Park, Y. W., Heeger A. J., 1977, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters*, Vol. 34, 17.
- [27]. Ouyang, J., 2013, “Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices, *Displays*, Vol. 34, 5, 423-436

- [28]. Cardoso, M. J. R., Lima, M. F. S., Lenz, D. M., 2007, Polyaniline Synthesized with Functionalized Sulfonic Acids for Blends Manufacture, *Materials Research*, Vol. 10, 4, 425-429.
- [29]. Guan, L., 2011, Study on polyester fabric anti-static treated by polyaniline, *Advanced Materials Research*, Vol. 331, 318-321.
- [30]. Wu, C. S., 2012, Preparation and characterization of an aromatic polyester/polyaniline composite and its improved counterpart, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 6, No.6, 465-475.
- [31]. Zheng, X., Lin, Q., Jiang, P., Li, Y., Li, J., 2018, Ionic Liquids Incorporating Polyamide 6: Miscibility and Physical Properties, *Polymers*, Vol. 10, 562.
- [32]. Yooa, C. G., Pua, Y., Ragauskasa, A. J., 2017, Ionic liquids: Promising green çözücüs for lignocellulosic biomass utilization, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 5:5, 11.
- [33] Website: <http://goldbook.iupac.org/html/C/C01335.html> (Ziyaret Tarihi: 01.03.2019)
- [34] Scheirs, J., Long T. E., 2003, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., England, ISBN 0-471-49856-4.
- [35]. Carothers, W. H., Hill, 1932, *J. W., J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 54, 1579
- [36]. Hermes, M. E., 1996, Enough for One Lifetime: Wallace Carothers, Inventor of Nylon, *American Chemical Society*, Washington, DC, ISBN 08412-3331-4, p. 92.
- [37]. Whinfield, J. R., Dickson, J. T., 1946, Calico Printers Association, Br. Patent No: 578 079.
- [38]. Whinfield, J. R., Dickson, J. T., 1949, E. I. du Pont de Nemours and Company, US Patent No: 2 465 319.
- [39]. Wyeth, N. C., Roseveare, R. N., 1973, E. I. du Pont de Nemours and Company, US Patent No: 3 733 309, US Patent No: 3 778 214.
- [40]. Thomas, S., Visakh P.M., 2011, *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics Volume 3. Polyethers and Polyesters*, Scrivener Publishing LLC, New Jersey, ISBN 978-0-470-63926-9, 100-104.
- [41]. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., 2008, *Polyesters and polyamides*, Woodhead Publishing Limited, England, ISBN 978-1-84569-460-9, 11-15.
- [42]. Visakh, P.M., Liang, M., 2015, *Poly(ethylene terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Elsevier, Oxford, ISBN: 978-0-323-31306-3, 140-148.

- [43]. Ubach, J., Martinez, A., Ilarduya D., 2009, Poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) Copolyesters Obtained from Ethylene Terephthalate and Isophthalate Oligomers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 3, 1823-1830.
- [44]. Beeva, D.A., Borisov, V. A., Mikitaev, A., Ligidov, M., Beev, A., Barokova, E., 2014, Controlling the barrier properties of polyethylene terephthalate. A review, *Plasticheskie Massy*, Vol. 3-4, 46–51.
- [45]. Scheirs, J., Long T. E., 2003, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., England, ISBN 0-471-49856-4, p. 244-248.
- [46]. Rwei, S., Lin, W., 2015, Synthesis and characterization of adipic acid/polyethylene glycol/poly(ethylene terephthalate) copolyester fiber, *Textile Research Journal*, Vol. 85, 16, 1691–1703.
- [47]. George, S. E., McWilliams, D. S., Armentrout, R. S., 2003, *Antistatic Polyester-Polyethylene Glycol Compositions*, US Patent No: 2003/0124367 A1.
- [48]. Nagata, M., Kiyotsukuri, T., Minami, S., Tsutsumi, N., Sakai, W., 1996, *Polym. Int.*, 39, 83–89.
- [49]. Li, X., Liu, R., Zhong, L., Gu, L., 2003, Antielectrostatic poly(ether ester) block copolymer of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate)- poly(ethylene glycol), *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 89, 1696–1701.
- [50]. Elvers, B., Hawkins, S., Russey, W., 1995, *Thermoplastic elastomers*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlagsgesellschaft, Weinheim, Vol. A26, 633–664.
- [51]. Fakirov S., 2005, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomer*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN-13 978-3-527-30976-4, 279-283
- [52]. Stevens, M. J., Covas, J. A., 1995, *Extruder Principles and Operation*, Springer Science Business, Dordrecht, ISBN 978-94-010-4247-5.
- [53]. Tadmor, Z., Gogos, C., 2006, *Principles of Polymer Processing*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, ISBN 0-471-38770-3.
- [54]. Wagner, J. R., 2010, *Multilayer Flexible Packaging*, Elsevier Inc., Oxford, ISBN–13: 978-0-8155-2021-4, 108-109.
- [55]. Z. Qian, S. Li, Y. He, X. Liu, Synthesis and in vitro degradation study of poly(ethylene terephthalate) / poly(ethylene glycol) (PET/PEG) multiblock copolymer, *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 93–100.
- [56]. J. Wang, A. R. Valencia, B. D. Favis, Assembling Conductive PEBA Copolymer at the Continuous Interface in Ternary Polymer Systems: Morphology and Resistivity, *Macromol.* 49 (2016) 5115-5125.

- [57]. Tsurumaki, A., Tajima, S., Iwata, T., Scrosati, B., Ohno, H., 2017, Evaluation of ionic liquids as novel antistatic agents for polymethacrylates, *Electrochimica Acta*, Accepted Manuscript.
- [58] C. Xing, X. Zheng, L. Xu, J. Jia, J. Ren, Y. Li, Toward an optically transparent, antielectrostatic, and robust polymer composite: morphology and properties of polycarbonate/ionic liquid composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4304–4311.
- [59] M. Zaman, H. Liu, H. Xiao, F. Chibante, Y. Ni, Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish, *Carbohydr. Polym.* 91 (2013) 560–567
- [60]. European Standard EN 13900-5, 2005, *Pigments and extenders - Methods of dispersion and assessment of dispersibility in plastics - Part 5: Determination by filter pressure value test*, Brussels.
- [61]. Shin, D., Yoon, K., Kwon, H., Min, B. G., Hwang, C., 2005, Surface Resistivity and Rheological Behaviors of Carboxylated Multiwall Carbon Nanotube-Filled PET Composite Film, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, 900–904.
- [62]. Horkay, F., Vargha, V., Dozslop, S., 1978, Reactions of Epoxy with Other Functional Groups and Arising Sec. Hydroxyl Groups.
- [63]. ASTM D4603-18, Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org
- [64]. Billmeyer Jr., F., 1949, Methods for estimating intrinsic viscosity, *Journal of Polymer Science*, Vol. 4, 1, 83-86.
- [65]. Hsiao, K., Kuo, J., Tang, J., Chen, L., 2005, Physics and Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Cationic Dyeable Poly(ethylene terephthalate) (CDPET) and Polyethylene Glycol (PEG)–Modified CDPET Polymers: Effects of Dimethyl 5-Sulfoisophthalate Sodium Salt/PEG Content and the Number-Average Molecular Weight of the PEG, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, 550–556.
- [66]. Berghmans, H., Govaerts, F., Overbergh, N., 1979, Gelation and crystallization of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 17, 7, 1251-1267.
- [67]. Quintanaa, R., Ilarduyaa, A. M., Rude, E., Kinta, D. P. R., Allaa, A., Gabisc, J. A., Guerra, S., 2004, Poly(ethylene isophthalate)s: effect of the tert-butyl substituent on structure and properties, *Polymer*, Vol. 45, 15, 5005-5012.
- [68]. Davarpanah, M., Lab Scale Production of Cationic Dyeable PET and Investigating the Effect of DEG Content on Its Properties, *The 8 th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (ICHEC)*, Kish, Iran, 24-27 February, 2014.

- [69]. Malet, F., Gamache, E., Babin, P., Andre, B., Werth, M., 2012, *Method For Synthesising Block Copolymer Alloy Having Improved Antistatic Properties*, US Patent No: 2012/0108694 A1.
- [70]. Malet, F., 2006, *Copolymers comprising polyamide blocks and polyether blocks and having improved mechanical properties*, US Patent No: 8889822B2.
- [71]. Mathes, N., Wolfgang, L., Gerlach, K., 1983, *Process for making hydrophilic polyester fiber*, US Patent No: 4371485A.
- [72]. Website: <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2013/12/09/18/29/Polyglykol-1500-S#>, Erişim Tarihi: 14.03.2019
- [73]. ASTM D7409-15, *Standard Test Method for Carboxyl End Group Content of Polyethylene Terephthalate (PET) Yarns*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org, DOI: 10.1520/D7409-15
- [74]. ASTM E1899-08, *Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org, DOI: 10.1520/E1899-08
- [75]. Xanthos, M., Yilmazer, U., Dey, S. K., Quintans, J., 2000, Melt Viscoelasticity of Polyethylene Terephthalate Resins for Low Density Extrusion Foaming, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, 3.
- [76]. Brennan, W. J., Mortlock, S., Volatt, A., Phillips, D., Turner, D., 2011, *Hydrolysis Resistant Polyester Films*, International Publication Number: WO 2011/030098 A1.
- [77]. Kimberley, M., 2017, *The resistance of functionalised PET samples to hydrolytic degradation*, Ph. D. Thesis, University of Strathclyde. Department of Pure and Applied Chemistry.
- [78]. Chalermbongkot, T., 2014, *Synthesis of Positively Charged Poly(Lactic Acid) for Preparation of Electrospun Fiber*, M. Sc. Thesis, Chulalongkorn University, Department of Chemistry
- [79]. Bao, C., Wang, L., Zhang, A., 2009, Synthesis and properties of waterborne hyperbranched aliphatic polyester clear coats, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 40, 174–179.
- [80]. Z. S. Pour, P. Makvandi, M. Ghaemy, 2015, Performance properties and antibacterial activity of crosslinked films of quaternary ammonium modified starch and poly(vinyl alcohol), *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 80, 596–604.
- [81]. Şen, F., Kahraman, M. V., 2018, Preparation and characterization of hybrid cationic hydroxyethyl cellulose/sodium alginate polyelectrolyte antimicrobial films, *Polym Adv Technol.*, Vol. 29, 1895–1901.

- [82]. González, M., J. C. Cabanelas, J. Baselga, 2012, *Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake*, Materials Science Engineering and Technology, p 261-281
- [83]. Tripathi, A. K., Singh, R. K., 2018, Immobilization induced molecular compression of ionic liquid in ordered mesoporous matrix, *Journal of Physics. D: Appl. Phys.*, Vol. 51, 075301.
- [84]. Lestard, M. E. D., Ramos, L.A., Tuttolomondo, M.E., Ulic, S. E., A. B. Altabef, 2012, *Bis (trifluoromethyl) sulfone, CF₃SO₂CF₃: Synthesis, vibrational and conformational properties*, Spectrochimica Acta, Vol. 96, 332–339.
- [85]. Kerner, M., Plylahan, N., Scheers, J., Johansson, P., 2016, Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 6, 23327.
- [86]. Grygiel, K., 2015, *Poly(ionic liquid) Stabilizers and New Synthetic Approaches*, Ph. D. Thesis, University of Potsdam, Faculty of Mathematics and Natural Sciences.
- [87]. Polu, A. R., Kumar, R., 2011, Conductivity, XRD, and FTIR Studies of New Mg²⁺- ion-conducting Solid Polymer Electrolytes: [PEG: Mg(CH₃COO)₂], *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 59, No. 1, 114-118.
- [88]. Elmarzugli, N. A., Adali, T., Bentaleb, A., Keleb, E., Mohamed, A., Hamza, A., 2014, Spectroscopic Characterization of PEG-DNA Biocomplexes by FTIR, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, Vol. 4, 8, 6-010.
- [89]. Rao, Y., Liu, A., O'Connell, K., 2018, Barrier properties and structure of liquid crystalline epoxy and its nanocomposites, *Polymer*, Vol. 142, 109-118.
- [90]. Kerner, M., Plylahan, N., Scheers, J., Johansson, P., 2016, Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 6, 23327.
- [91]. Simonetti, E., Carewska, M., Maresca, G., De Francesco, G., Appetecchi G. B., 2017, Highly Conductive, Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, A6213-A6219.
- [92]. Pope, C., Kar, M., Mac Farlane, D. R., Armand, M., Forsyth, M., O'Dell, L. A., 2016, Ion Dynamics in a Mixed-Cation Alkoxy-Ammonium Ionic Liquid Electrolyte for Sodium Device Applications, *ChemPhysChem*, Vol. 17, 3187-3195.
- [93]. Yoon, H., Zhu, H., Hervault, A., Armand, M., MacFarlane, D., Forsyth, M., 2014, Physicochemical properties of N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide for sodium metal battery applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, 12350.
- [94]. Wei, G., Hua, D., Gu, L., 2005, Thermal Stability of Poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate)s, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 3330 –3335.

- [95]. Holland, B.J., Hay, J. N., 2002, The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer*, Vol. 43, 6, 1835-1847.
- [96]. Pohl, H. A., 1951, The Thermal Degradation of Polyesters, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 73, 12, 5660-5661.
- [97]. Zhao, M., Wang, X., Yu, J., Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) copolyesters and fibers modified with sodium-5-sulfo-bis-(hydroxyethyl)-isophthalate and poly(ethylene glycol), *The Journal of The Textile Institute*, Vol. 107:10, 1284-1295.
- [98]. 3M™ Ionic Liquid Antistat FC-5000, 2014, <https://multimedia.3m.com/mws/media/995152O/3m-ionic-liquid-antistat-fc-5000-tds.pdf>, Technical Data Sheet.
- [99]. Xiong, Y., Liu, Q., Zhang, Q., Zhu, A. M., 2008, Synthesis and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 183, 2, 447–453.
- [100]. Sajjan, A. M., Premakshi, H. G., Kariduraganavar, G. M., 2015, Synthesis and characterization of GTMAC grafted chitosan membranes for the dehydration of low water content isopropanol by pervaporation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 25, 151–161.
- [101] G. Alva, Y. Lin, G. Fang, Synthesis and characterization of chain-extended and branched polyurethane copolymers as form stable phase change materials for solar thermal conversion storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 186 (2018) 14-28.
- [102]. International Standard ISO 1133-1, 2011, *Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics*, Part 1. Standard Method, ISO copyright office, Switzerland.
- [103] C. Cazan, M. Cosnita, A. Duta, Effect of PET functionalization in composites of rubber–PET–HDPE type, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) 300-312.
- [104] Z. Zhu, M. J. Kelley, IR spectroscopic investigation of the effect of deep UV irradiation on PET films, *Polymer*, 46 (2005) 8883–8891
- [105] J. Tao, X. Dong, T. Wang, Y. Cui, Crystallization behaviour of nano-ZnO/PET and nano-ZnO/polyethylene glycol (PEG)/PET composites by in situ polymerization, *Key Eng. Mater.* 334-335 (2007) 853-856.
- [106] Mehta A, Gaur U, Wunderlich B., Equilibrium melting parameters of poly(ethylene terephthalate), *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.* 16 (1978) 16-289.

- [107]. Bajaj, P., Gupta, P., Ojha, N., 2000, Antistatic and Hydrophilic Synthetic Fibers: A Critique, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 40:2-3, 105-138.
- [108]. Kobayashi, T., Wood, B. A., Takemura, A., Ono, H., 2008, Antistatic Performance and Morphological Observation of Ternary Blends of Poly(ethylene terephthalate), Poly(ether esteramide), and Ionomers, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 48, 11, 2247-2257
- [109]. Wang, J., Bao, L., Zhao, H., Lei, J., 2012, Preparation and characterization of permanently anti-static packaging composites composed of high impact polystyrene and ion-conductive polyamide elastomer, *Composites Science and Technology*, Vol. 72, 976-981.
- [110]. Gadjourova, Z., Andreev, Y. G., Tunstall, D. P., Bruce, P. G., 2001, Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes, *Nature*, Vol. 412, 520-523.
- [111]. Liu, F., Zhong, X., Xu, J., Kamali, A., Shi, A., 2018, Temperature Dependence on Density, Viscosity, and Electrical Conductivity of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Fluoride, *Applied Sciences*. Vol. 8, 356.
- [112]. Kerner, M., Johansson, P., 2017, Pyrrolidinium FSI and TFSI-Based Polymerized Ionic Liquids as Electrolytes for High-Temperature Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, Vol. 4, 10.
- [113]. Stepek, J., Daoust, H., 1983, *Additives for Plastics*, Springer Science, Business Media, LLC, New York, ISBN 978-1-4612-6417-0.
- [114]. Berns, B., Deligöz, H., Tieke, B., Kremer, F., 2008, Conductive Composites of Polyurethane Resins and Ionic Liquids, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 293, 409-418.
- [115]. Ajiro, H., Takahashi, Y., Akashi, M., Fujiwara, T., 2014, Surface control of hydrophilicity and degradability with block copolymers composed of lactide and cyclic carbonate bearing methoxyethoxyl groups, *Polymer*, Vol. 55, 3591-3598.
- [116]. Ji, P., Jin, J., Ji, G., Wang, C., Wang, H., 2015, Investigation of the State and Distribution of Water in Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene Glycol Copolymers With Various Molecular Weight of Polyethylene Glycol, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 55, 2195-2204.
- [117]. Grooth, J., Ogieglo, W., Vos, W., Gironès, M., Nijmeijer, K., Benes, N., 2014, Swelling dynamics of zwitterionic copolymers: The effects of concentration and type of anion and cation, *European Polymer Journal*, Vol. 55, 57-65.
- [118]. ASTM D1003-13, *Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
- [119]. Stoechr, N., Baudrit, B., Haberstroh, E., Nase, M., Heidemeyer, P., Bastian, M., 2014, Properties and Weldability of Plasticized Polylactic Acid Films, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, 40394.

- [120]. Dobias, J., Voldrich, M., Marek, M., Chudackova, K., 2004, Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment, *Journal of Food Engineering*, Vol. 61, 545–549
- [121]. Pebax® High Performance Permanent Antistatic Agent, Presentation, available at <http://www.connellbros.com.cn/upload/funplastic/product/20140331033640.pdf> (Erişim Tarihi: 25 Ekim 2019)
- [122]. Modifying conductivity in plastics:meeting needs in electrical and electronics, *Plastics, Additives and Compounding* 6 (2004) 40-43
- [123] T. Kobayashi, B. A. Wood, G. S. Blackman, A. Takemura, Morphology, dynamic mechanical, and electrical properties of bio-based poly(trimethylene terephthalate) blends, part 1: Poly(trimethyleneterephthalate)/poly(ether esteramide)/polyethylene glycol 400 bis(2-ethylhexanoate) blends, *Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 3519-3529.
- [124]. Martins, A. F., Facchi, S. P., Follmann, H. D. M., Pereira, A. G. B. Rubira, A., F., Muniz, E. C., 2014, Antimicrobial Activity of Chitosan Derivatives Containing N-Quaternized Moieties in Its Backbone: A Review, *Int J Mol Sci.*, 15(11), 20800–20832.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Hüsnü Kemal Gürakın
Doğum Yeri	Edirne
Doğum Tarihi	1986
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	-
E-Posta Adresi	gurakin22@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler
Mezuniyet Yılı	2012

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı

Makale ve Bildiriler	
Turan A. C., Özen I., Gürakın H. K., Fatarella E., "Controlled Release Profile of Imidacloprid- β -Cyclodextrin Inclusion Complex Embedded Polypropylene Filament Yarns ", Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Vol.12, pp.75-83, 2017	