



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİETİLEN HİBRİT SİSTEMLERİN HAZIRLANMASI
VE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**Kimya.Müh. Göksu SOYUBOL
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Mayıs, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİETİLEN HİBRİT SİSTEMLERİN HAZIRLANMASI
VE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**Kimya.Müh. Göksu SOYUBOL
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Mayıs, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 10/06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı, **Kimyasal Teknolojiler** programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

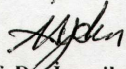
Tez Jürisi



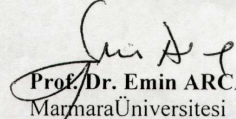
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mahir GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Emin ARCA
Marmara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 3268 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

‘Polietilen Hibrit Sistemlerin Hazırlanması ve Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi’ konulu tez çalışmam süresince fikirleri, deneyimleri ve her konuda sağladığı destekle yanımda olup yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr.Ahmet KAŞGÖZ’e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimime başladığım günden bu yana sahip olduğu bilgi ve deneyimleri ile attığım her adıma ışık tutup, tez çalışmalarına çok büyük emek veren ve bana sonsuz destek olan değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Ali DURMUŞ’a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince her konuda yanımda olduğunu hissettiren, bildiği her şeyi benimle paylaşan, hiçbir sorumu yanıtsız bırakmadan sabırla benimle ilgilenen ve kendisinden çok şey öğrendiğim sevgili Dr.Nevra ERCAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süre boyunca gösterdikleri yardımlar için tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim görevlilerine ve Proses ve Reaktör tasarımı Anabilim Dalı laboratuvarlarında TGA analizlerimin gerçekleştirilmesinde gösterdiği yardımdan dolayı Yrd.Doç.Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER’e teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca yanımda olan ve manevi desteklerinin yanında çalışmalarım sırasında yardımlarını da esirgemeyen, bu zorlu süreci dostlukları sayesinde keyifli hale getiren, başta Serpil YILMAZTÜRK olmak sevgili arkadaşlarım Melike DEMİRCİ ve Hasan ÖZDEMİR’e teşekkür ederim.

Son olarak, yanımda oldukları sürece hayatımı daha güzel hale getirmek için çabalayan, beni her konuda cesaretlendirip güçlü kılan, attığım her adımda bana güvenip, verdiğim her karara saygı duyarak yanımda olduklarını hissettiren sevgili annem Esin ARIK ve Ersin TÜVAR’a sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2009

Göksu SOYUBOL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1.GİRİŞ.....	1
2.1. NANOTEKNOLOJİ VE POLİMER HİBRİT SİSTEMLER (<i>NANOKOMPOZİTLER</i>)	3
2. GENEL KISIMLAR	3
2.2. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN PLASTİK VE AMBALAJ SEKTÖRÜNDEKİ YERİ	3
2.3. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN BİLEŞENLERİ.....	6
2.3.1. Nanomalzemeler	6
2.3.2. Polimer	11
2.3.3. Uyumlaştırıcı	14
2.4. POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERİN ELDESİ.....	16
2.4.1. Kil Modifikasyonu-Organokil Eldesi	16
2.4.2. Eriyik Harmanlama Metodu.....	18
2.4.3. Eş Anlı (<i>in-situ</i>) Polimerizasyon.....	19
2.4.4. Çözeltide Harmanlama Metodu	20

2.5. POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERİN MİKRO YAPISI (MORFOLOJİ)	20
2.5.1.Mikrokompozit Yapı.....	21
2.5.2. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (<i>Intercalated</i>)	21
2.5.3. Dağılmış yada Dağıtılmış Nanokompozit Yapı (<i>Exfoliated</i>).....	21
2.5.4. Dağılmış-Aralanmış Karma Nanokompozit Yapı.....	22
2.6. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ	22
2.6.1. Termal Özellikler	23
2.6.2. Mekanik Özellikler	24
2.6.3. Optik özellikler	25
2.6.4. Elektriksel Özellikler	26
2.6.5. Bariyer Özellikler.....	26
2.7. POLİMERLERDE GAZ GEÇİRGENLİĞİ.....	26
2.7.1. Polimerlerde Gaz Geçirgenlik Özellikleri.....	27
2.7.2 Polimerlerde Gaz Geçirgenliğini Etkileyen Parametreler	28
2.7.2.1. Polimerin Moleküler Yapısı	28
2.7.2.2. Kohesif Enerji Yoğunluğu	30
2.7.2.3. Serbest Hacim	30
2.7.2.4. Polimerin Morfolojik Yapısı.....	31
2.8. POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERDE GAZ GEÇİRGENLİK TEORİSİ	33
2.9. POLİETİLEN-KİL NANOKOMPOZİT ÇALIŞMALARI	37
3.MALZEME VE YÖNTEM	42
3.1.MALZEME-KİMYASAL	42
3.2.CİHAZLAR VE YÖNTEMLER	43
3.2.1. Çift Vidalı Ekstruder	43
3.2.1.1. Örnek Hazırlama	44
3.2.2. Sıcak Pres	47
3.2.3. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD).....	47
3.2.4. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	48
3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	49
3.2.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	50

4. BULGULAR	51
4.1. ÖRNEKLERİN FİZİKSEL GÖRÜNÜMLERİ	51
4.1.1. Granüllerin Fiziksel Görünümleri	51
4.1.2. Nanokompozit Filmlerin Fiziksel Görünümleri	52
4.2. XRD BULGULARI	53
4.2.1 .XRD Bulgulari ile Kil Dağılımının İncelenmesi	53
4.2.1.1. Farklı Uyumlaştırıcı Tipleri Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin XRD Analizi Sonuçları	54
4.2.1.2. Çift Uyumlaştırıcı Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin XRD Analizi Sonuçları	56
4.2.1.3. Farklı Organokil Oranlarında Hazırlanan Çift Uyumlaştırıcı İçeren Örneklerin XRD Analizi Sonuçları	57
4.2.1.4. Farklı Uyumlaştırıcı Oranlarında Hazırlanan Örneklerin XRD Analizi Sonuçları	60
4.2.2. XRD Bulguları ile Örneklerin Kristallenme Oranlarının Hesaplanması	61
4.3. GAZ GEÇİRGENLİK BULGULARI	64
4.3.1. Farklı Uyumlaştırıcı Tipleri Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin O ₂ Geçirgenlik Sonuçları	65
4.3.2. Çift Uyumlaştırıcı Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin O ₂ Geçirgenlik Sonuçları	67
4.3.3. Farklı Organokil Oranlarında Hazırlanan Çift Uyumlaştırıcı İçeren Örneklerin O ₂ Geçirgenlik Sonuçları	67
4.3.4. Farklı Uyumlaştırıcı Oranlarında Hazırlanan Örneklerin O ₂ Geçirgenlik Sonuçları	71
4.4. TERMAL ÖZELLİKLERE AİT BULGULAR	74
4.4.1. DSC Bulguları	74
4.4.2. TGA BULGULARI	80
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	84
5.1. TEZ ÇALIŞMASININ DEVAMI İÇİN ÖNGÖRÜLER/PLANLAR	93
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	100

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Türkiye’de plastik tüketimi dağılımı.....	5
Şekil 2.2	: Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) molekülü	7
Şekil 2.3	: (a): grafit, (b):elmas, (c): nanotüp moleküler yapısı	7
Şekil 2.4	: Montmorillonitin atomik yapısı.....	9
Şekil 2.5	: (a): Nano fiber dolgu maddesinin şematik gösterimi, (b): Tabakalı kil dolgu maddesinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.6	: Kil tabakaları ve nano fiberlerin oryantasyon sonucu polimer matriks içindeki çift ve tek eksenli doğrultusunun şematik gösterimi..	11
Şekil 2.7	: Okside polietilenin kimyasal yapısı ve reaktif grupları.....	16
Şekil 2.8	: Modifiye kil kullanımı ile artan polimer kil ara yüzey etkileşiminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.9	: Organokilde tabakalar arası mesafenin açılımının şematik gösterimi..	17
Şekil 2.10	: Polimer-kil nanokompozitlerin farklı morfolojik yapılarının şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.11	: Nanokompozitlerde yanma gecikmesi.....	23
Şekil 2.12	: Farklı yan gruplara sahip polimerlerin relatif oksijen geçirgenlik değerleri.....	29
Şekil 2.13	: Amorf ve kristalin fazdan gaz geçiş prosesinin şematik gösterimi....	32
Şekil 2.14	: Dolaşımly yol modelinin şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.15	: Eksfoliye yapıdaki polimer-kil nanokompozitlerde kil tabaka dağılım oranı.....	36
Şekil 2.16	: Farklı dağılım oranlarına sahip kil tabakaları için relatif gaz geçirgenlik değerleri.....	36
Şekil 3.1	: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi.....	43
Şekil 3.2	: Çift vidalı ekstruder hattı.....	44
Şekil 3.3	: (a) Vida ve kovan boyutları, (b) Tasarlanabilir vida parçalar.....	44
Şekil 3.4	: Sıcak pres.....	47
Şekil 3.5	: ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan Gaz Geçirgenlik Test Sistemi.....	48
Şekil 3.6	: Test edilen maskelenmiş film örneği.....	49
Şekil 4.1	: A0 ve A1 örneklerinin granüllerine ait fotoğraflar.....	51
Şekil 4.2	: C1, C2, B4 ve C3 örneklerinin granüllerine ait fotoğraflar.....	51
Şekil 4.3	: A0 ve C1 örneklerinin filmlerine ait fotoğraflar.....	52
Şekil 4.4	: C2, B4 ve C3 örneklerinin filmlerine ait fotoğraflar.....	52
Şekil 4.5	: Denemelerde kullanılan organokilin (C20A) XRD deseni.....	53
Şekil 4.6	: Organokil (C20A) ve A1 (HDPE/C20A) örneğinin XRD deseni.....	54
Şekil 4.7	: Farklı uyumlaştırıcılarla sabit uyumlaştırıcı/organokil oranlarında hazırlanan nanokompozit örneklerinin XRD desenleri....	54
Şekil 4.8	: Sabit uyumlaştırıcı/organokil oranlarında farklı uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan örneklerin XRD desenleri.....	56
Şekil 4.9	: OxPE,PE-g-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanmış değişen organokil oranlarına sahip örneklerin XRD desenleri.....	58
Şekil 4.10	: OxPE,PE-co-MAA Na ⁺ uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanmış değişen organokil oranlarına sahip örneklerin XRD desenleri.....	58

Şekil 4.11	: Sabit organokil farklı uyumlaştırıcı oranlarında hazırlanan örneklerin XRD desenleri.....	60
Şekil 4.12	: Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) in X-Işını kırınım deseni.....	61
Şekil 4.13	: Maleik anhidrit aşıllı polietilen (PE-g-MA 1,6) in X-Işını kırınım Deseni.....	62
Şekil 4.14	: Polietilen-metakrilik asit kopolimeri Na ⁺ tuzu iyonomeri (PE-co-MAA Na ⁺) nin X-Işını kırınım deseni.....	62
Şekil 4.15	: OxPE,PE-g-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin kristal lamelalarına ait XRD desenleri.....	63
Şekil 4.16	: Polimer-kil nanokompozitlerde polimer-uyumlaştırıcı-kil ara yüzey etkileşimlerinin şematik gösterimi.....	66
Şekil 4.17	: OxPE,PE-g-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile farklı organokil (2,5,8 phr) oranlarında hazırlanmış örneklerin Nielsen modeline göre dağılım oranları.....	69
Şekil 4.18	: OxPE,PE-co-MAA Na ⁺ uyumlaştırıcı çifti ile farklı organokil (2,5,8 phr) oranlarında hazırlanmış örneklerin Nielsen modeline göre dağılım oranları.....	70
Şekil 4.19	: HDPE ve A serisi (farklı tipte uyumlaştırıcılarla sabit organokil-5 phr- ve sabit uyumlaştırıcı-% 8 ağ.-oranlarında hazırlanmış) örneklerinin erime endotermi.....	74
Şekil 4.20	: HDPE ve A serisi (farklı tipte uyumlaştırıcılarla sabit organokil-5 phr- ve sabit uyumlaştırıcı-% 8 ağ.-oranlarında hazırlanmış) örneklerinin kristalizasyon ekzotermi.....	75
Şekil 4.21	: HDPE ve denemelerde kullanılan uyumlaştırıcıların kristalizasyon ekzotermi.....	76
Şekil 4.22	: HDPE ve denemelerde kullanılan uyumlaştırıcıların erime endotermi.....	76
Şekil 4.23	: Farklı organokil oranlarında sabit miktarda (% 8ağ.) çift uyumlaştırıcı (OxPE,PE-g-MA 1,6) ile hazırlanmış örneklerin erime endotermi.....	77
Şekil 4.24	: Farklı organokil oranlarında sabit miktarda (% 8ağ.) örneklerin kristalizasyon ekzotermi.....	78
Şekil 4.25	: Farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin TGA grafikleri.....	81
Şekil 4.26	: Farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin DTG pikleri.....	81
Şekil 5.1	: Farklı tipte uyumlaştırıcı içeren nanokompozit örneklerde gaz geçirgenlik değeri değişimi.....	87
Şekil 5.2	: C3 örneğine ait polimer matris içerisinde org.kil dağılımı için düşünülen fiziksel model.....	89

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Yoğunluklarına göre farklı PE tipleri.....	12
Tablo 2.2	: Yoğunluklarına göre farklı polietilen tiplerinin gaz geçirgenlik değerleri.....	13
Tablo 3.1	: Kullanılan polimerlerin özellikleri.....	42
Tablo 3.2	: Cloisite® 20A'nın özellikleri.....	43
Tablo 3.3	: Uyumlaştırıcı tipi değişiminin incelendiği örneklerin bileşimi.....	45
Tablo 3.4	: Çift uyumlaştırıcı etkisinin incelendiği örneklerin bileşimi.....	46
Tablo 3.5	: Organokil oranı değişiminin incelendiği örneklerin bileşimi.....	46
Tablo 3.6	: Uyumlaştırıcı oranı değişiminin incelendiği örneklerin bileşimi.....	47
Tablo 4.1	: Sabit organokil miktarında (5 phr), ağırlıkça % 8 oranında farklı uyumlaştırıcı kullanımı ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri.....	55
Tablo 4.2	: Sabit uyumlaştırıcı/organokil oranlarında farklı uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri.....	57
Tablo 4.3	: Sabit uyumlaştırıcı oranı, farklı organokil oranlarında çift uyumlaştırıcı ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri.....	59
Tablo 4.4	: Sabit organokil farklı uyumlaştırıcı oranlarında hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafesi.....	60
Tablo 4.5	: Tüm örneklerin kristallenme oranları % X_c değerleri.....	63
Tablo 4.6	: Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örneklerin O_2 geçirgenlik ve % iyileşme değerleri.....	65
Tablo 4.7	: Çift uyumlaştırıcı kullanımı ile hazırlanan örneklerin O_2 geçirgenlik ve % iyileşme değerleri.....	67
Tablo 4.8	: Çift uyumlaştırıcı içeren örneklere farklı miktarlarda organokil ilavesi ile hazırlanan örneklerin O_2 geçirgenlik değerleri.....	68
Tablo 4.9	: C grubu örneklerinin Nielsen modeline göre hesaplanan dağılım oranları (A_f).....	70
Tablo 4.10	: Farklı uyumlaştırıcı oranlarında hazırlanan örneklerin O_2 geçirgenlik değerleri.....	71
Tablo 4.11	: Çift uyumlaştırıcı içeren örneklerde kullanılan uyumlaştırıcıların O_2 geçirgenlik değerleri.....	72
Tablo 4.12	: Tüm örneklerin difüzyon (D), çözünürlük (S) ve geçirgenlik (P) katsayıları.....	73
Tablo 4.13	: HDPE ve A serisi örneklerine ait DSC sonuçları.....	75
Tablo 4.14	: Denemelerde kullanılan farklı uyumlaştırıcıların DSC sonuçları....	77
Tablo 4.15	: Farklı organokil oranlarında hazırlanmış C grubu örneklerinin DSC sonuçları.....	78
Tablo 4.16	: HDPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin TGA sonuçları.....	82
Tablo 5.1	: Denemelerde kullanımı ile iyileştirilmiş gaz geçirgenlik değerlerine ulaşılan uyumlaştırıcıların kendi başına ölçülen	

Tablo 5.2	gaz geçirgenlik ve % X_c değerleri	91
	: Gaz geçirgenlik bulgularının literatür çalışmaları ile karşılaştırması.....	92

SEMBOL LİSTESİ

A_f	: Dağılım oranı (L/w)
a_g	: Ağırlık fraksiyonu
AI	: Asit indisi (mg KOH/g)
D	: Difüzyon katsayısı
D_0	: Saf polimerin difüzyon katsayısı
d'	: Gazın nanokompozit filminden geçiş yolu
d	: Gazın polimer filminden geçiş yolu (film kalınlığı), geometrik boyut
d_{001}	: Kil tabakaları arası mesafe (nm)
ΔH_m	: Erime entalpisi (J/g)
ΔH_m^0	: %100 kristalin polietilenin erime entalpisi (279 J/g)
ρ	: Yoğunluk
ρ_g	: Absorplanan gazın yoğunluğu
l	: Film kalınlığı
L	: Kil tabakasının/partikülünün uzunluğu (yatay boyutu)
λ	: Dalga boyu
ϕ_f	: Dolgu hacim fraksiyonu
Φ_c	: Yarı-kristalin polimerlerde kristalin fazın hacim fraksiyonu
θ	: Tarama açısı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
MFI	: Eriyik akış indeksi (<i>melt flow index</i>)
P	: Nanokompozitin gaz geçirgenliği (<i>permeability</i>) ($cm^3 100\mu/m^2 \cdot day \cdot bar$)
P_0	: Saf polimerin gaz geçirgenliği
S	: Çözünürlük katsayısı
τ	: Yol gecikme faktörü (<i>tortuosity factor</i>)
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
$T_{0.9}$	: Termogravimetrik analizde %10 bozunma sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
X_c	: Kristalizasyon derecesi
w	: Kil tabakalarının kalınlığı

ÖZET

POLİETİLEN HİBRİT SİSTEMLERİN HAZIRLANMASI VE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, farklı tip uyumlaştırıcılar tek başına ve ikili olarak kullanılarak farklı bileşimlerde yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)/kil nanokompozit filmler, çift vidalı ekstruderde eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmış ve örneklerin mikro yapısal, termal ve gaz geçirgenlik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Kil olarak ticari bir organokil olan Cloisite® 20A, uyumlaştırıcı bileşikler olarak ise, farklı maleik anhidrit yüzdelerine sahip üç farklı maleik anhidrit aşılınmış polietilen (PE-g-MA), iki farklı tip iyonomer (PE-co-MAA Na⁺ ve Zn⁺² tuzu) ve düşük molekül ağırlıklı okside polietilen (OxPE) kullanılmıştır.

Hazırlanan örneklerin gaz geçirgenlik değerleri GDP-C gaz geçirgenlik test cihazı, mikro yapısal özellikleri X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD), termal özellikleri ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir.

Örneklerin XRD analizleri sonuçlarında çoğunun yarı eksfoliye yapı gösterdiği ve kil dispersiyonunun uyumlaştırıcı yapısına bağlı olduğu bulunmuştur. Gaz geçirgenlik sonuçlarının difüzyon modellemeleri ile kil tabakalarının dağılım oranı hesaplanmıştır. PE-g-MA 1,6 ve OxPE uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan örneklerde dağılım oranının yaklaşık 12-20 arası olduğu, PE-co-MAA Na⁺ ve OxPE uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanan örneklerde ise 10-17 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Örneklerden PE-g-MA 1,6 ve OxPE uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanan filmin 384 cm³100µ/m².d.bar olarak ölçülen gaz geçirgenlik değeri ile en düşük geçirgenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Çift uyumlaştırıcı içeren tüm örneklerin mikro yapısal ve gaz geçirgenlik özellikleri birlikte değerlendirildiğinde, düşük oranda uyumlaştırıcı kullanımı ile gelişmiş bariyer özelliklere sahip yarı eksfoliye yapıda nanokompozit filmler elde edildiği görülmüştür. Örneklerin DSC analizi sonuçlarına göre, farklı tipte uyumlaştırıcılar ve değişen organokil miktarı nanokompozit filmlerin termal özellikleri üzerinde belirgin farklanma meydana getirmemiştir. TGA sonuçlarına göre, iki kademeli bozunma gösteren örneklerin ısı kararlılığının saf polimere göre daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir.

SUMMARY

PREPARATION OF POLYETHYLENE HYBRID SYSTEMS AND DETERMINATION OF THEIR GAS PERMEATION PROPERTIES

In this study, high density polyethylene (HDPE)/clay nanocomposites in various compositions were prepared by melt processing method in a twin screw extruder by using different types of single and binary compatibilizers and micro-structural, thermal and gas permeation properties of the samples were examined in detail.

A commercial organoclay (Cloisite[®] 20A) and different types of compatibilizers, maleic anhydride grafted polyethylenes (PE-g-MA) having different maleic anhydride graft ratio, ionomers (PE-co-MAA Na⁺ and Zn⁺² salt) and a low molecular weight oxidized polyethylene (OxPE), were used.

Gas permeability values of the film samples were determined by GDP-C gas permeation tester. Micro structural properties of the samples were analyzed by Wide-Angle X-Ray Diffraction (XRD). Thermal behavior of the samples were also examined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA) methods.

It was found that, many of the samples exhibited semi exfoliated structure and clay dispersion also depended on the compatibilizer structure, based on the XRD results. Aspect ratio of clay layers were estimated by diffusion models based on the gas permeability results. It was found that, the aspect ratio value of the clay layers was about 12-20 for the sample series prepared with PE-g-MA 1,6 and OxPE used as compatibilizer and about 10-17 for the samples prepared with the PE-co-MAA Na⁺ and OxPE. It was found that the film sample prepared with the PE-g-MA 1,6 and OxPE as binary compatibilizer, showed the most enhanced barrier property. (384 cm³100μ/m².d.bar) When the microstructural and gas permeation properties of all samples having binary compatibilizers were evaluated altogether, it was seen that nanocomposite films with semi exfoliated structure and reduced permeability were obtained. According to DSC results, different types of compatibilizers and variable organoclay quantity did not yield a significant difference on the thermal behaviours of the samples. Based on the TGA results, it was found that degradation of the samples took place in two step under oxidative conditions. Thermal stability of the samples were also found to be higher than the neat polymer.

1.GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, son yıllarda hızla gelişen nanoteknolojinin önemli bir alt dalını oluşturan nanokompozit malzemelerin plastik ve ambalaj sektörüne katkıda bulunacağı düşünülen uygulamaları incelenmiştir. Konvansiyonel kompozitlere göre gelişen fiziksel ve bariyer özelliklere sahip nanokompozitlerin, gaz geçirgenlik değerinin önemli bir kriter olduğu ambalaj sektöründeki yeri hızla artmaktadır.

Bu çalışmada, yaygın kullanım alanına sahip poliefin grubu polimerlerinden yüksek yoğunluklu polietilen (High Density Polyethylene-HDPE), doğal kil ve farklı tiplerdeki uyumlaştırıcıların kullanımı ile polimer-kil nanokompozitler elde edilmiştir. Eriyik harmanlama metodu ile hazırlanan ürünlerin yapısal ve bariyer özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan uyumlaştırıcıların türü, kil miktarının değişimi ve çift uyumlaştırıcı kullanımının nanokompozit eldesine ve ürünün bariyer özelliklerine etkisi sistematik şekilde incelenmiştir. Polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde çift uyumlaştırıcı kullanımının etkisi ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda polimer faz olarak yüksek yoğunluklu polietilen, nano dolgu maddesi olarak bir tür doğal kil olan montmorillonit (MMT) ve uyumlaştırıcı olarak da üç farklı türde altı ayrı uyumlaştırıcı polimer kullanılmıştır. Bu uyumlaştırıcıların nanokompozit bileşimine tek başına ilave edilmeleri durumunda gösterdikleri performansın değerlendirilmesine dayanarak uyumlaştırıcı çiftleri hazırlanmış ve ürünün özelliklerine etkisi incelenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak; farklı maleik anhidrit graft yüzdelerine sahip üç ayrı maleik anhidrit aşıllı polietilen (PE-*g*-MA), iki farklı tip iyonomer (PE-co-MAA Na⁺ ve PE-co-MAA Zn⁺²) ve okside polietilen (OxPE) kullanılmıştır.

Hazırlanan HDPE-kil nanokompozitlerin yapısal ve bariyer özellikleri çeşitli analizler ile incelenmiştir. Tez çalışmasının temelini oluşturan gaz geçirgenlik özellikleri deneysel olarak ölçülmüş, elde edilen bulgular konuyla ilgili teorik yaklaşımların modellenmesiyle detaylı olarak ortaya konulmuştur. Yapısal özellikler kapsamında ise,

nanokompozitlerin bileşimindeki kil partiküllerinin polimer matris içindeki dağılımı ve nanokompozit örneklerinin termal özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması ile HDPE-MMT nanokompozitlerin hazırlanmasında farklı uyumlaştırıcı çiftlerinin kullanılabilirliğinin ve değişen kil miktarının ürünlerin yapısal, termal, bariyer özelliklerine etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin bileşimindeki kil dağılımını, bu etkiye bağlı olarak da termal ve bariyer özelliklerini geliştirmeye yönelik bilimsel veriler detaylı şekilde ortaya konulmuştur. Bu tez çalışmasından elde edilecek sonuçların, bu konudaki bilimsel araştırmalara destek olması yanında, ülkemiz ambalaj endüstrisi için de yeni ve üstün fiziksel özelliklere sahip teknolojik malzemelerin üretim süreçlerine yönelik çok önemli yararlar sağlayacağı düşünülmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

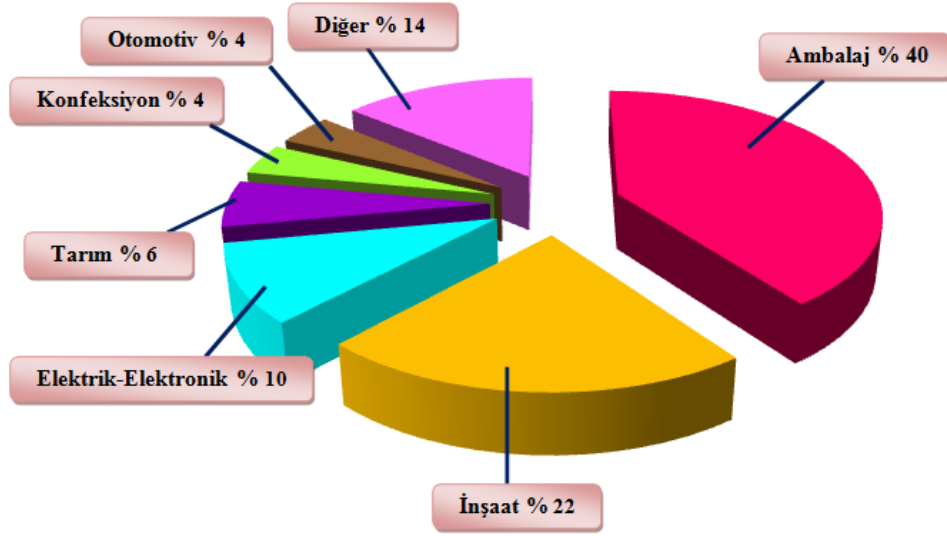
2.1. NANOTEKNOLOJİ VE POLİMER HİBRİT SİSTEMLER (NANOKOMPOZİTLER)

Nanoteknoloji, çok küçük (yaklaşık atom boyutlarında) yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir. Başka şekilde tanımlamak gerekirse: Maddeler üzerinde 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalar nano-teknoloji çalışmaları olarak nitelenir. Nanoteknoloji bugün sağlık, otomotiv, plastik, vb. gibi bir çok alanda uygulanmakta ve gelişim süreçleri devam etmektedir. Nanoteknolojinin plastik sektöründeki uygulamalarında son yıllarda geliştirilmesi için çalışmaların hız kazandığı ‘*nanokompozit malzemeler*’ öne çıkmaktadır. Kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan nanokompozitler, seramik, metal, plastik gibi genel malzeme grupları için, moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin düzenlenmesinde kullanılmakta ve ‘en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde boyutlara sahip, farklı yapıdaki iki veya daha fazla fazın bileşimi’ olarak tanımlanmaktadır [1]. Plastik ve ambalaj sektöründe ise nanokompozit malzemeler ‘polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada anorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka, vb) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitler’ olarak karşımıza çıkmakta ve bu malzeme grubu ‘*polimer nanokompozit*’, ‘*nano dolgulu polimer nanokompozit*’ yada ‘*anorganik-organik hibrit malzemeler*’ olarak adlandırılmaktadır [2]. Termoset ve termoplastik polimerleri kullanarak hazırlanan polimer nanokompozitlerde, konvansiyonel kompozit ve saf polimerlere göre bir çok gelişen özellik kaydedilmiştir. Bunlar; mekanik, termal, optik ve bu tez çalışmasında detaylı olarak incelenecek bariyer özellikler olarak sıralanabilir.

2.2. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN PLASTİK VE AMBALAJ SEKTÖRÜNDEKİ YERİ

Plastiklerin ambalaj uygulamalarında kullanılması genel olarak 2. Dünya Savaşından sonra başlamıştır. 1970’li yıllardan bu yana da plastik ambalaj sektöründeki büyüme hızlanmıştır. Ambalaj, gerek insan sağlığı ve ürünün kalite güvenliği, gerekse satış ve

gıda israfının azaltılmasına yardımcı olmasıyla genel olarak bugünün dünyasında, yaşam seviyesinin arttırılmasında her geçen gün büyük bir rol üstlenmektedir. Ambalaj sanayinde ürün için uygun ambalajın belirlenmesi ve üretiminde hammaddenin fiziksel, kimyasal, geçirgenlik gibi özellikleri bilinmelidir. Endüstride kullanılan ambalaj hammaddeleri cam, metal, kağıt ve polimerdir. Bu materyaller içinde en çok rağbet gören grubu polimerler oluşturmaktadır. Isı ve basınç kullanılarak şekillendirilebilen özel bir yüksek molekül ağırlıklı malzeme kategorisini belirtmek için polimer yerine plastik terimi kullanılmaktadır. Plastikler; cam, metal, kauçuk, ağaç gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak veya bu malzemelerle birlikte kullanılan 21.inci yüzyılın öne çıkan tüm sorunlarının çözümüne katkıda bulunan geleceğin vazgeçilmez malzemesi olarak tanımlanmaktadır. Plastikler; ucuzluk, hafiflik, esneklik, kolay şekillendirilebilme, şeffaflık, kimyasal ve fiziksel dayanım gibi özellikleri nedeniyle ambalaj sektöründe önemli bir yere sahiptir. Daha hafif, daha az hacimli, daha esnek, daha az malzeme kullanımı ile daha iyi koruma yapması ve geliştirilmiş bariyer özelliklere sahip olması istenen ambalaj malzemesinde bu özelliklerinin aranma nedeni, üretim ve taşıma için daha az enerji harcanması ve üretim ve taşıma maliyetinde tasarruf sağlamaktır. Ortalama olarak plastik ambalaj ağırlığı, koruduğu malzemenin % 1-3 ağırlığına eşittir. Plastikler diğer malzemelere göre ambalaj hacmini ve ağırlığını % 25 azaltırken, ambalajların üretimi için harcanan enerjiyi % 50 düşürmektedir. Türk Plastik Sanayicileri Araştırma ve Geliştirme Vakfı (PAGEV) verilerine göre Türkiye’de plastik kullanımı % 40 ile ambalaj ve % 22 ile inşaat sektörüne yönlendirilmekte [3] ve toplam plastik tüketiminin yaklaşık yarısını poliolefin grubu polimerler oluşturmaktadır. Şekil 2.1’de Türkiye’deki plastik tüketim dağılımı görülmektedir.



Şekil 2.1. Türkiye’de plastik tüketimi dağılımı

Bazı fiziksel özellikleri, ucuz ve kolay işlenebilir olmaları nedeniyle bu denli yoğun kullanımları olan poliolefinlerin, mekanik özelliklerindeki zayıflık ve yüksek gaz geçirgenlik özellikleri sebebiyle ambalaj sanayine yönelik kompozit ve hibritlerin hazırlanması kaçınılmaz olmaktadır. Düşük gaz geçirgenliğinin istenildiği durumlarda poliolefinler, diğer bariyer malzemeler ile birlikte şekillendirilmektedir. Bu yöntemde, poliolefin tabakaları arasına düşük gaz geçirgenliğine sahip (etilen vinil alkol kopolimeri-EVOH, poliamid türevleri-PA yada poliesterler-PET gibi) ikinci bir polimer katmanının sokulması ile ürün şekillendirilmektedir. Poliolefinlerin apolar yapıları nedeniyle bu gibi polar yapıli bariyer polimerler ile uyumlu olmamaları ve ara yüzey ilişkilerinin zayıflığı, dolayısıyla da ara yüzeyde birleşme ve yapışma zorluğu, üçüncü bir ara yüzey yardımcısının kullanımını zorunlu kılmaktadır [4]. Bu alandaki diğer bir çözüm de metalize poliolefin filmlerin hazırlanmasıdır. Bu yöntemde ise, poliolefin yüzeyine gazlara karşı geçirimsiz olan metal tabakaları ince bir film oluşturacak şekilde vakumda yığışım (*vapour deposition*) tekniği ile kaplanmaktadır. Bu yöntem de oldukça zor ve yüksek maliyetli bir yöntemdir. Her iki üretim yöntemi de birden fazla hammaddeyi çoklu üretim prosesi kapsamında işlemektedir. Oysa, ideal olan durum gaz geçirgenlik özelliğinin öncelikle hammadde basamağında çözülmesidir. Bu noktadan yola çıkılarak düşük gaz geçirgenliğine sahip poliolefin hibrit sistemlerin hazırlanması ve bu özellikli sistemlerin üretim teknolojilerinin geliştirilmesi yolundaki çalışmalar hız kazanmıştır. Sonuç olarak üstün fiziksel performans gösteren yeni hibrit ve nanokompozitler geliştirilmeye başlanmıştır.

2.3. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN BİLEŞENLERİ

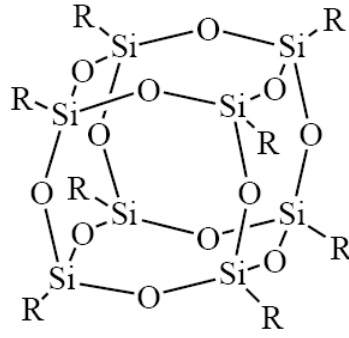
2.3.1. Nanomalzemeler

Polimerik nanokompozitlerde kullanılan nano dolguların, tanımlayıcı nitelikleri 1-100 nm arasındaki boyutlarıdır. Nano dolgular; çok az miktarlarda (ağırlıkça % 3-5) ilave edildikleri sistemin mekanik, optik, iletkenlik, bariyer özelliklerinde, yüksek oranda konvansiyonel dolgu maddesi ilavesi (ağırlıkça % 20-40) ile ulaşılamayan iyileşmeler sağlamaktadırlar.

En yaygın kullanım alanına sahip nanomalzeme kil olmakla birlikte grafit, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler, çift tabakalı hidroksitler, kalsiyum karbonat, silika ve titan da nanokompozitlerde nanomalzeme olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak kullanılan nanomalzemeler ise; kil, kalsiyum karbonat, bakır oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂), grafit, karbon nanotüpler, silika, kobalt (Co)'dır.

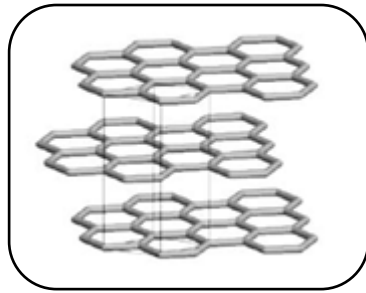
Kalsiyum karbonatın nano boyutlarda dolgu maddesi olarak plastik endüstrinde kullanımı yaygındır. CaCO₃, nano dolgu olarak ilave edildiği polimerin mukavemetini, çarpma dayanımını arttırır. Otomotiv ve inşaat sektörlerinde bükülme direnci ve viskozite kontrolü amacıyla kullanılmaktadır. Boyacılıkta, homojen boyut dağılımı sağlanırsa, boyanın kapatma özelliğini iyileştirmekte ve boyadaki titanyum dioksit (TiO₂) oranının azalmasını sağlamaktadır.

Polimer nanokompozit eldesinde nano dolgu olarak kullanılan diğer bir silisyum bileşiği de, kübik geometrik yapısı ve reaktif gruplar ihtiva eden yüzeyleri ile polihedral silsesquioxane'dır. Genellikle sol-gel reaksiyonları ile sentezlenen silsesquioxane'ın polimerlerle harmanlanması çözelti veya eriyik fazında gerçekleştirilir yada silsesquioxane bileşiği sentezlenirken eş-anlı olarak polimerizasyon reaksiyonu da ilerler ve iç içe geçen ağ yapıda (IPN, *interpenetrating network*) nanokompozitler elde edilir [5,6]. Şekil 2.2'de Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) molekül yapısı görülmektedir.

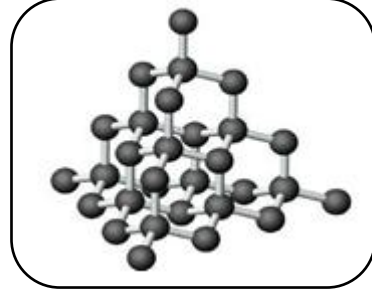


Şekil 2.2. Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) molekülü [7]

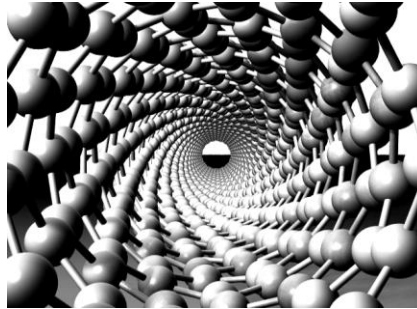
Özel kullanım alanlarına yönelik bir diğer nanomalzeme tipi olan karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında keşfedilmişler ve ne kadar önemli materyaller olduklarını üstün mekanik ve elektriksel özellikleri sayesinde kanıtlamışlardır. Nanotüpler çelikten daha sert ve plastik kadar esnektirler. Karbon nanotüplerin boyutsal yapısı göz önüne alındığında tek boyutlu (1D) malzemeler olarak sınıflandırılır. Bunun sonucunda, elektronlar bir yörüngede hareket ederler ve malzemedeki bozuk alanlarda dağılmaz, kaybolmazlar. Bu tek boyutluluk, karbon nanotüplerin ısıyı, şu ana kadar bilinen elmas dahil, tüm malzemelere göre daha iyi iletmesini sağlar [8]. Şekil 2.3’de karbon esaslı grafit, elmas ve nanotüplerin moleküler yapısı görülmektedir.



a) Grafit



b) Elmas

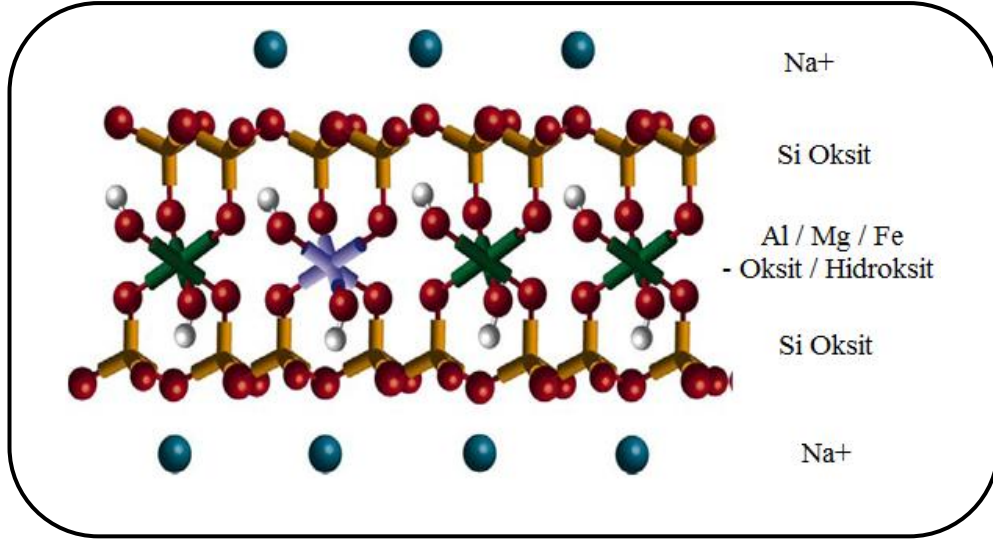


c) Karbon nanotüp [9]

Şekil 2.3. (a): grafit, (b):elmas, (c): nanotüp moleküler yapısı

Ancak karbon nanotüplerin sentezlenmesi ve işlenmesinde büyük zorluklar ve yüksek maliyet söz konusudur. Bu yüzden nano dolgu olarak kullanımı sınırlanmakta ve ticarileşme hızı önünde büyük engeller oluşmaktadır.

Doğal killer, temin kolaylığı, ucuzluğu, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit eldesinde en yaygın kullanım alanına sahip nanomalzeme grubudur. Killer 2:1 filosilikat (*phylosilicates*) olarak bilinen, montmorillonit (simektit kil), hektorit, saponit, flormika, florohektorit, vermikalit, kaolit ve magadayttan (magadiite) oluşan tabakalı silikat ailesindendir [10]. Simektit (*smectite*) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit eldesinde en yoğun kullanım alanına sahip malzeme grubudur. Simektit killer ; yüzey alanı $750 \text{ m}^2 / \text{g}$, uzunluğu 50 – 250 nm arasında ve 1 nm kalınlığında olan düzenli tabakalardan oluşmaktadır. Simektit killerin en yaygın kullanım alanları ; seramik endüstrisi, su bazlı sistemler için reolojik katkı (kıvamlaştırıcı), iyon değiştirici, katalizör, organik bileşikler için absorban, yağ sanayi için ağartıcı, kozmetik katkısı, kağıt kaplama bileşeni, hayvan ve gıda katkısı, kedi kumu, metal döküm kumu, zirai amaçlı katkı vb. olarak sayılabilir [11]. Farklı yapıdaki killer içinde nanokompozit uygulamalarında en yaygın kullanım alanına sahip olan kil tipi ise montmorillonittir. Montmorillonit (MMT), 1896’ da Fransa’da Montmorillone bölgesi yakınlarında Knight tarafından bulunmuştur ve ismi de bulunduğu yerden gelir.. Montmorillonitin atomik yapısı Şekil 2.4’de görüldüğü gibidir.



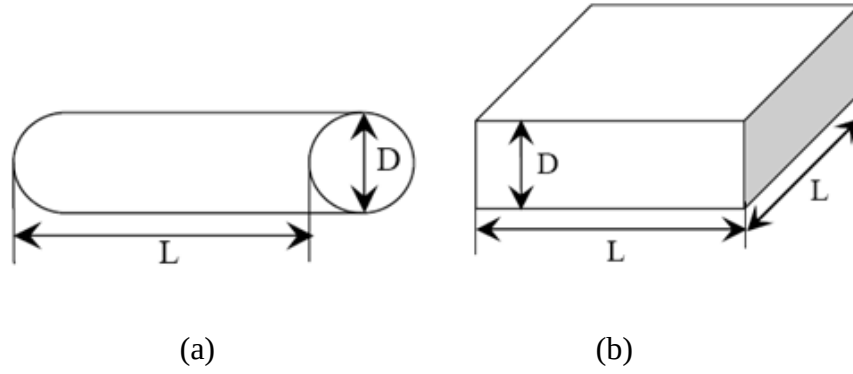
Şekil 2.4. Montmorillonitin atomik yapısı [12]

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi Montmorillonitin atomik yapısında dışta bulunan tetrahedral tabakalar Si ve O atomlarına sahiptir. İç kısımdaki oktahedral tabakada ise Al ve Mg atomları bulunur. Montmorillonit iki tetrahedral silika katmanı arasında bulunan oktahedral alumina tabakasından oluşmaktadır. Buradan yola çıkarak killerin kimyasal yapısını açıklayan bir başka tanım da şu şekilde yapılabilir; ‘Killer; alüminyum oktahedrale (AlO₆) bağlı, silisyum tetrahedralden (SiO₄) oluşan tabakalı yapıda alüminyum oksit silikatlarıdır [10]. Bileşimine göre Montmorillonit’in rengi kiremit kırmızısından, soluk sarı ya da mavi- yeşil bir renge dönüşebilir. Spesifik yüzey alanı 750 – 800 m² / g arasında değişmektedir. (Teorik değer : 834 m² / g) [13].

Montmorillonitin oktahedral tabakasındaki çift değerlikli Mg iyonunun, üç değerlikli Al iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda tabaka yüzeylerinde negatif yük yoğunluğu meydana gelir ve kilde elektrostatik dengesizlik oluşur. Bu negatif yük fazlası, Na⁺, Ca⁺² gibi tabakalar arasında kolaylıkla iyon değişimi yapabilen serbest katyonlar sayesinde dengelenmektedir. Her kilin, 1 ya da 100 gramı için ‘mek (*miliekivalen*) iyon’ olarak ifade edilen bir iyon değiştirme kapasitesi (*CEC, cation exchange capacity*) bulunmaktadır. Montmorillonit için bu değer genellikle 80 – 120 mek / 100 g. arasındır. Montmorillonitin en önemli özelliği suda şişme kabiliyetidir. Negatif yük fazlasını dengeleyen Na⁺ ve Ca⁺² iyonları sebebiyle montmorillonitin tetrahedral tabakasındaki iyonlar sabit şekilde yerleşmemiş bulunurlar. Bu durum yapıdaki tabakalar arası kuvvetlerin zayıf olmasına sebep olur. Sonuç olarak su ve diğer polar moleküllerin

yapıya girmesi kolaylaşır ve tabakalar arası mesafe kolayca açılarak kil şişme davranışı gösterir [14]. Doğal halde 1 nm kalınlığına sahip kil tabakaları arasında yaklaşık 0,9–1 nm mesafe bulunmaktadır ve tabakalar arası bu boşluklar Van der Waals boşlukları ya da galerileri olarak isimlendirilirler [7].

Nanokompozit eldesinde yaygın olarak kullanılan killerin, nano fiberler gibi diğer nano boyutlu dolgulara göre avantajlarının tanımlanması hangi dolgunun ne amaçla ve nerde kullanılacağına bilinmesi açısından önemlidir. Kullanılan dolgunun yüzey alanının, hacmine oranı (A/V) olarak bulunan değerin bilinmesi, dolgunun destek kabiliyeti hakkında karar verilmesinde çok önemli rol oynar. Şekil 2.5’de nano fiber ve kil tabakasının şematik gösterimi yer almaktadır.

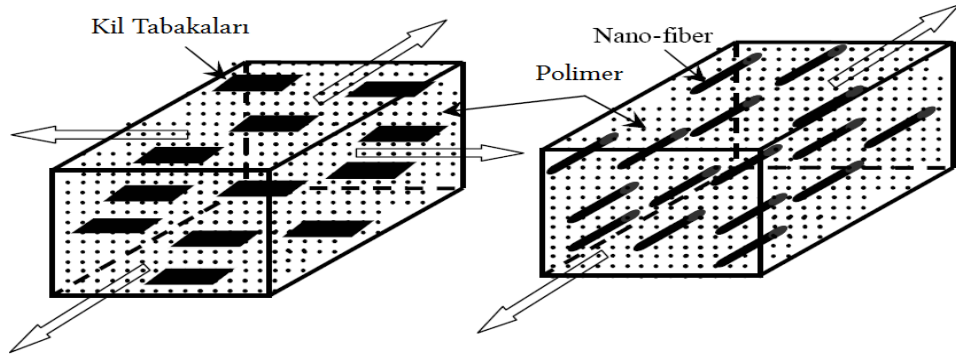


Şekil 2.5 (a): Nano fiber dolgu maddesinin şematik gösterimi, (b): Tabakalı kil dolgu maddesinin şematik gösterimi [15]

Nano fiber için hesaplanan A / V değeri ile kil tabakası için hesaplanan A / V değeri karşılaştırıldığı zaman, nano fiber için elde edilen oranın, kil tabakalarının oranının 2 katı olduğu görülmüştür. Bu durum, eşit hacim fraksiyonlarında dolgu kullanıldığında polimer matris içine giren nano fiberin yüzey alanının daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu da nano fiberlerin ilave ediledikleri malzemeye kil tabakalarından daha fazla destek gösterebileceği anlamına gelmektedir. Yüksek destek kabiliyetine sahip olmaları nano fiberlerin kil tabakalarına göre daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan kompozit malzemenin bir yönde kuvvetle oryante edilmesi durumunda, kil tabakalarının malzemeye sağlayacağı destek çift eksenli olmaktadır. Oysa nano fiber dolgulu malzeme oryante edildiğinde nano fiberlerin malzemeye sağlayacağı destek tek doğrultuda olur. Bu durum da kilin dolgu malzemesi

olarak tercih edilme nedenlerinden biridir. Şekil 2.6'da malzemelerin oryantasyonu sonucunda kil ve nano fiber dolgunun sağladığı destek doğrultusu görülmektedir.

Bariyer, alev geciktirici, gazların ve sıvıların geçişini engelleyici özellikler istendiğinde bu özellikleri sağlayacak dolguların miktar ve yüzey alanı önem kazanmaktadır. Nano fiberlerin yüksek A / V oranına sahip olmalarına rağmen, kil tabakalarının çift eksenli destek kabiliyeti ve gaz, sıvı geçişini önlemedeki yüksek performansı gibi faktörler killeri nano fiberlere göre daha kullanılır kılmaktadır [15]. Aynı nedenlerden dolayı bu çalışmada da nano dolgu olarak kil kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 2.6. Kil tabakaları ve nano fiberlerin oryantasyon sonucu polimer matris içindeki çift ve tek eksenli doğrultusunun şematik gösterimi. Oklar nano dolgunun destek yönünü göstermektedir. [15]

2.3.2. Polimer

Polimer, genel anlamıyla çok sayıda monomer molekülünün kovalent bağlarla birbirilerine bağlanmaları ile oluşmuş makro molekül olarak tanımlanır. Monomer molekülleri çeşitli polimerizasyon reaksiyonları ile polimer molekülüne dönüşürler. Günümüzde etilen, propilen, bütlen gibi monomerleri kullanarak üretilen poliolefin grubu polimerler dünya termoplastik sektörünün yaklaşık % 60'ını oluşturmaktadır [16]. Poliolefinlerin yaygın kullanım alanına sahip olmaları; uygun fiziksel özellikleri, ucuzluğu, kolay temin edilebilirliği ve işlenebilirliğinden kaynaklanmaktadır. Ancak, poliolefinlerin apolar yapıları nedeniyle polar yapıli inorganik katkılarla karıştırılması sırasında yüzey etkileşimini arttırmak amacıyla farklı bileşenlerin (uyumlaştırıcı) yapıya ilavesi kaçınılmaz olmaktadır. Poliolefin nanokompozitler ile ilgili çalışmalar, mühendislik uygulamaları ve ambalaj sektöründe gelişen performansları sayesinde hızla

artmaktadır. Nanokompozit eldesinde en yaygın kullanım alanına sahip olan poliolefin grubu polimerlerinden biri etilenin polimerizasyonu ile elde edilen polietilendir (PE). Polietilen, düşük fiyatı, hafifliği, düşük nem absorpsiyon kapasitesi, iyi optik özellikleri, kolay proses edilebilirliği ve geri dönüştürülebilirliği gibi özellikleri ile ticari olarak çok kullanılan bir polimerdir [17]. Polietileni öne çıkaran başlıca özellikleri tiplerine göre değişiklik gösterse de dış ortam koşulları ve neme karşı iyi direnç, esneklik ve üstün kimyasal direnç olarak sayılabilir.

Polietilen üretimi, ilk olarak 1933’de Imperial Chemical Industry (ICI) laboratuvarlarında E. Fawcett ve R. Gibson tarafından gerçekleştirilmiştir. Etilenin eser miktarda oksijen varlığındaki polimerizasyonu sonucu LDPE’nin elde edilebildiği ilk başta anlaşılamamış olmakla beraber, 1939’dan itibaren endüstriyel polietilen üretimi başlamıştır [18]. Polietilen; yoğunluk, kristalinite, zincirsel yapı ve diğer bazı kimyasal özellikleri baz alınarak çeşitli kategorilerde sınıflandırılmaktadır. Yoğunluk ve akışkanlık gibi özellikler, PE’nin polimerizasyonu sırasında uygulanan basınca bağlı olarak değişmektedir. Düşük basınçta üretilen PE; LDPE (low density polyethylene-düşük yoğunluklu polietilen), yüksek basınçta üretilen PE ise HDPE (high density polyethylene-yüksek yoğunluklu polietilen) olarak isimlendirilmektedir. Polietilenin moleküler yapısı, polimerizasyon reaksiyonun şartlarına bağlı olarak yüksek oranda dallanmış ya da dallanmamış doğrusal zincirlerden oluşabilir [18]. Tablo 2.1’de görülen bir çok farklı tip polietilen mevcut olmakla birlikte en yaygın kullanım alanına sahip olanları; HDPE, LDPE ve LLDPE’dir.

Tablo 2.1.Yoğunluklarına göre farklı PE tipleri [19]

UHMWPE	Ultra High Molecular Weight PE (Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı PE)
HDPE	High Density PE (Yüksek Yoğunluklu PE)
MDPE	Medium Density PE (Orta Yoğunluklu PE)
LDPE	Low Density PE (Düşük Yoğunluklu PE)
LLDPE	Linear Low Density PE (Linner Düşük Yoğunluklu PE)
VLDP	Very Low Density PE (Çok Düşük Yoğunluklu PE)

a) Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE):

HDPE, çok az dallanma gösteren, molekül ağırlığı 150000-400000 arasında değişen, düzenli ve doğrusal zincirlere sahip ve bu yapı sayesinde yüksek oranda kristalinite gösteren, erime sıcaklığı (T_m) 120-130°C aralığında değişen bir polimerdir. Bu özellikleri sayesinde sert, gerilme dayanımı, ısı ve kimyasal direnci daha yüksek ürün eldesini sağlamaktadır [18]. Yoğunluğu 0,955 g/cm³'den yüksek olan HDPE, yüksek basınçta radikalik polimerizasyon ile ya da alçak basınç 50-75°C sıcaklıkta koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Yüksek oranda kristalinite gösteren HDPE, bu özelliği sayesinde kendi başına diğer polietilen tiplerine göre daha kuvvetli bariyer etki göstermekte olup bu özelliği nedeniyle bu çalışmada kullanılması tercih edilmiştir. Tablo 2.2'de yoğunluklarına göre farklılaştırılan polietilen tiplerinin gaz geçirgenlik değerleri verilmektedir [20].

Tablo 2.2.Yoğunluklarına göre farklı polietilen tiplerinin gaz geçirgenlik değerleri

Farklı Polietilen tipleri	O ₂ Geçirgenlik Değeri (% 75 R.H., 23-25 °C)	
	Barrer	cc. 100 µm / m ² .gün.bar
HDPE	1,11	728,24
MDPE	1,49	984,11
LDPE	2,99	1963,23

b) Düşük Yoğunluklu polietilen (LDPE):

LDPE, dallanmış zincir yapılı, yoğunluğu 0,915-0,935 g/cm³ aralığında, erime sıcaklığı ise 105-115 °C aralığında değişen bir polimerdir. Polimer zincirinin yüksek oranda dallanma göstermesi molekülde düzensizliklere sebep olmakta ve bu kısımlar kristal yapıda düzenlenemediğinden LDPE yapısında yüksek oranda kristalizasyon mümkün değildir. Bu hammadde uzun dalları ve uzun polimer zinciri sayesinde iyi işlenebilme özelliği taşımaktadır. HDPE'ye göre daha fazla dallanma gösteren LDPE'nin moleküller arası kuvveti daha zayıf, mekanik dayanımı da HDPE'ye göre daha düşüktür. Asitlere, bazlara, ester ve alkollere karşı yüksek direnç göstermektedir. LDPE; yüksek basınç kütle polimerizasyonu, orta basınç çözelti polimerizasyonu ya da düşük basınç gaz fazı polimerizasyonu yöntemleri ile üretilmektedir.

c) Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE):

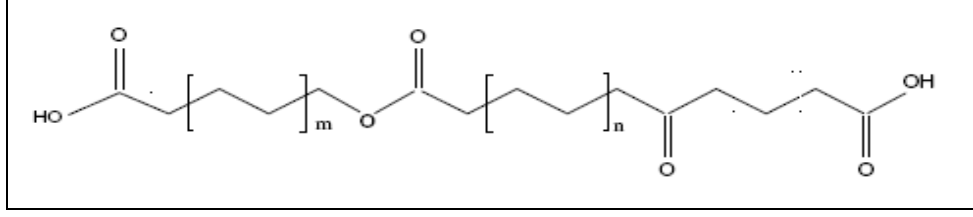
LLDPE, yoğunluk aralığı 0,910-0,925 g/cm³ olan düşük yoğunluklu bir polietilendir. LLDPE'nin LDPE'den farkı daha düzenli ve az miktarda dallanmış zincirlerden oluşmuş olmasıdır. Etilenin polimerizasyon sürecinde LDPE'nin yoğunluğuna ve HDPE'nin doğrusallığına benzer bir ürün elde edilmesi için bütün, penten, hekzen ve okten ilavesiyle kopolimerizasyon gerçekleştirilir. LLDPE, LDPE'den daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Esnek ve kuvvet altında uzama gösteren yapıdadır. UV ve kimyasallara karşı yüksek direnç gösteren LLDPE iyi elektriksel özelliklere de sahiptir. Ancak proses edilebilirliği LDPE kadar kolay olmamaktadır. LLDPE'nin eldesinde Ziegler ya da Philips tipli katalizörler başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu, çözelti ya da gaz fazı reaktörlerde gerçekleştirilebilmektedir.

2.3.3. Uyumlaştırıcı

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında, kullanılan polimer zincirlerinin polaritesi yapının üçüncü bir bileşene ihtiyacı olup olmadığı konusunda karar verilmesi açısından önemlidir. Poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde reaktif grup taşımayan polimerler polar kil tabakaları ile güçlü ara yüzey etkileşimi oluşturmamaktadırlar. Buna sebep olarak; modifiye kil tabakalarının polar gruplara sahip olup yalnızca polar fonksiyonel grup içeren polimerlerle uyum göstermesi [17] ve düşük yüzey enerjili polimerlerden olan poliolefinlerin kil tabakaları ile aralarında yüksek entropik fark olması gösterilmektedir [21]. Bu entropik farkı azaltıp ara yüzey adhezyonunu arttırmak için uyumlaştırıcı (*compatibilizer*) olarak tanımlanan polar bileşiklerin yapıya ilavesi kaçınılmaz olmaktadır. Uyumlaştırıcı ilavesi ile modifiye kil tabakalarının polimer matris içinde nanometre seviyesinde dispersiyonu sağlanmakta ve nanokompozit performansı arttırılmaktadır. Polimer–kil nanokompozitlerin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin fonksiyonel grup konsantrasyonları, fiziksel yapıları ve bileşimdeki oranları kilin dispersiyonu ve son ürün özellikleri üzerinde doğrudan etkili olmaktadır.

Poliolefin–kil nanokompozitlerin hazırlanmasında en yaygın kullanıma sahip uyumlaştırıcılar maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-*g*-MA) ve maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (PP-*g*-MA)'dir. Genellikle, maleik anhidritin eriyik fazında ve radikal başlatıcılar (peroksit bileşikleri, dikünil peroksit-DCP, hidrojen peroksit-H₂O₂

gibi) ile poliolefin zincirine graft edilmesi ile elde edilmektedirler [18]. Maleik anhidrit aşılanmış poliolefinlerin ilave edildiği sistemlerde gözlenen iyi derecede kil dağılımı, uyumlaştırıcının maleik anhidrit grupları ile kil yüzeyindeki oksijen grupları arasındaki güçlü hidrojen bağlarından ileri gelmektedir. Bunun yanı sıra organokil kullanılması durumunda da uyumlaştırıcının maleik anhidrit grupları ile organokilde bulunan reaktif gruplar (amin ya da amonyum grupları) arasında kuvvetli polar etkileşim meydana gelmekte bu da kil dağılımını arttırmada etkili olmaktadır [17]. Kil tabakalarının, polimer matris içinde dağılım ve dispersiyonunu iyileştirmesi nedeniyle maleik anhidrit aşıllı poliolefinler uyumlaştırıcı olarak çok yaygın kullanım alanına sahiptirler. Ancak, polimer kil ara yüzey etkileşimlerini arttırmak için kullanımı zorunlu olan uyumlaştırıcı bileşikler için alternatif arayışları hızla devam etmektedir. Son yıllarda iyonomerik bileşenler de bu amaçla kullanılmaya başlanmış olmakla birlikte henüz bu konu ile ilgili çok fazla yayına rastlanmamaktadır. Nanokompozitlerde iyonomer kullanımı ilk kez Hasegawa [17] ve Kobayashi'nin [17] çalışmalarında yayınlanmıştır. İyonomerler adından da anlaşılacağı gibi iyon ihtiva eden polimer anlamına gelmektedir. Polielektrolitlerin özel bir tipi olan iyonomerler kopolimer yapısında olup, hem tekrar eden non-iyonik birimler, hem de tekrar eden az miktarda (polimerin %15'inden daha az) iyon içeren birimlere sahiptirler. Polimer-kil nanokompozitlerde uyumlaştırıcı olarak kullanılan iyonomerler, yapılarında nötralizasyon ajanı olarak H ya da metal katyonları ihtiva eden kopolimerlerdir. İyonomerlerin yapısında bulunan metal katyonları ile nötralize edilecek asit grupları arasında stokiometrik bir oran yoktur. Bu nedenle asit gruplarından bazıları protonik yapıda kalmakta, bazıları ise metal katyonları tarafından nötralize edilmektedirler. Bilinen nötralizasyon katyonları Li^{+2} , Zn^{+2} ve Na^{+} 'dır. İyonomer yapısındaki karboksilik asit gruplarının aminler ile reaksiyona girip amid gruplarını oluşturma ihtimali yüksek olduğundan [17] uyumlaştırıcı olarak amin kullanılması durumunda polimer matris içine disperse edilecek kilin yapısında amin yerine amonyum grupları ihtiva etmesi tercih edilmektedir. Bazı polimer harmanlarında uyumlaştırıcı olarak kullanılan okside polietilenin (OxPE) de polietilen-kil nanokompozit sistemlerde uyumlaştırıcı olarak kullanımı mümkündür. Okside polietilen, modifiye edilmiş düşük molekül ağırlıklı polietilendir. Yapısında karboksilik asit, ester, keton gibi farklı fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Ticari katkı maddesi olarak temini ve kullanımı kolay olan okside polietilenin moleküler yapısı ve reaktif grupları Şekil 2.7'da görülmektedir.



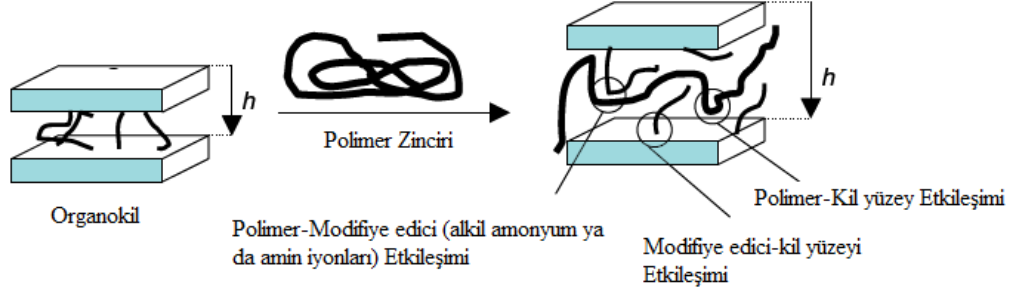
Şekil 2.7. Okside polietilenin kimyasal yapısı ve reaktif grupları [22]

2.4. POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERİN ELDESİ

2.4.1. Kil Modifikasyonu-Organokil Eldesi

Polimer kil nanokompozitlerin hazırlanmasında nano dolgu olarak kullanılan kil, tabiattaki en doğal hidrofilik malzemelerden biridir. Kilin saf haldeki kristal yapısı, silika tabakalarının yığılı şeklinde düşünülmektedir. Silika tabakalarının yüzeyindeki pozitif iyonların varlığı tabakalar arasındaki mesafeyi bir miktar arttırmakta ($\approx 1-1,3$ nm) ve kili hidrofilik yapmaktadır. Bir çok polimerin hidrofobik olması, kil ile polimer arasındaki etkileşimi güçleştirmekte bu da nano dolgunun polimer matris içindeki dağılımını engellemekte ve nihai üründe istenen özelliklerin elde edilmesini mümkün kılmamaktadır. Kil tabakaları arası boşluğu arttırmak ve tabakaların tekrar birleşmesini önlemek amacıyla araya giren maddenin kil yüzeylerine bağ kurması için doğal halde hidrofilik olan kile modifikasyon işlemi uygulayarak tabakalar arası boşluğu açıp, hidrofobik olan polimerle etkileşimi sağlanmalıdır. Bu amaçla, doğal kile katyonik organik gruplarla iyon değişimi işlemi uygulanarak hidrofilik tabaka yüzeyleri organofilik hale getirilir. Bu işlemin başarıyla gerçekleşebilmesi için kilin katyon değişim kapasitesinin (*cation exchange capacity*) bilinmesi gerekir. Kilin katyon değiştirme işlemi, katyon değiştirme kapasitesine bağlı olarak gerçekleşir. Doğal kilin modifikasyonu ile organokil eldesinde en yaygın olarak kullanılan bileşikler, genellikle katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılan alkil-aminler ve alkil-amonyum iyonlarıdır. Modifikasyon için kullanılan uzun zincirli alkil aminlerden bazılarına örnek olarak, oktadesilamonyum (ODC), hekzadesilamonyum (HDMA) ve dodesilamonyum (DDA) bileşiklerinin klorür yada bromür tuzları verilebilir [7]. Bunların dışında diğer ‘onyum’ tuzları da (sülfonyum, fosfonyum) kil modifikasyonu amacıyla

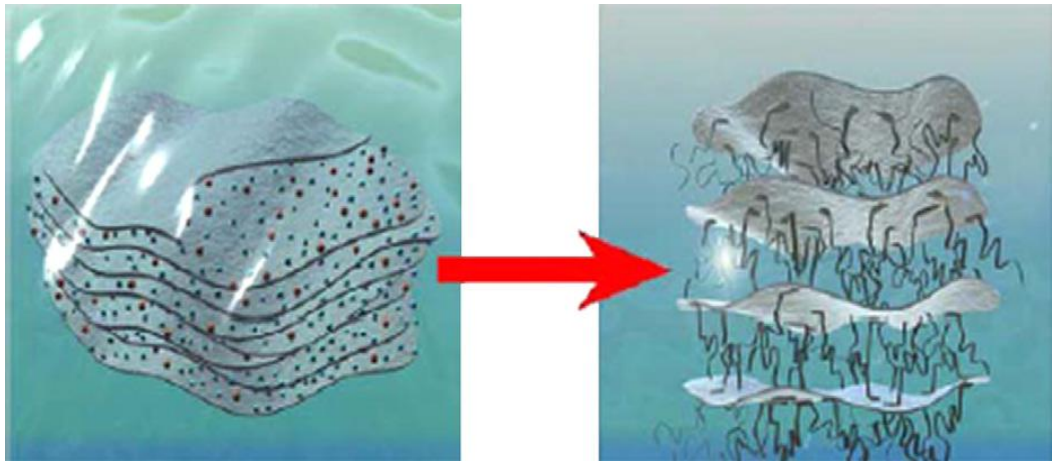
kullanılabilmektedirler [14]. Şekil 2.8’de kil modifikasyonunun polimer kil ara yüzey etkileşimini sağlamadaki görevi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Modifiye kil kullanımı ile artan polimer kil ara yüzey etkileşiminin şematik gösterimi [14]

Kilin modifikasyon işlemi başlıca iki adımda gerçekleşmektedir;

1. Kuru halde kildeki katı-katı etkileşimleri yüksektir ve tabakalar birbirine çok güçlü şekilde bağlıdır. Bu halde iken tabakalar arası mesafe yaklaşık 0,26 nm’dir. Katı-katı etkileşimleri azaltmak amacıyla kil suya disperse edilebilmekte ya da suda çözünen organik çözücüler; örneğin alkol ya da glikol kullanılabilmektedir.
2. İkinci adım doğal kilde bulunan Na^+ iyonunun organik katyonla yer değiştirmesidir. Galeride içinde alkali katyonların bulunması önemlidir, çünkü iki ya da daha fazla değerlikli katyonlar suda şişmeyi engellemekte ve ilk adımın gerçekleşmesini önlemektedir [14].



Şekil 2.9. Organokilde tabakalar arası mesafenin açılışının şematik gösterimi [14]

Modifikasyon işlemi sonunda elde edilen kil artık organokil olarak adlandırılır. Organokilin tabakalarının yüzey enerjileri düşürülmüştür. Tabakalar arası mesafe bir miktar açılmıştır. (yaklaşık 1 nm) Modifikasyon işlemi sonrası tabakalar arası mesafenin açılımı şematik olarak Şekil 2.9’da görülmektedir. Sonuç olarak polimer zincirlerinin tabakalar arasına difüzyonu kolaylaştırılmıştır. Kullanılan bir çok organokil için tabakalar arası mesafe genellikle 1,5 – 2,5 nm arasındadır.

Son yıllarda polimer nanokompozitler ile ilgili yapılan çalışmaların hızla artışı sonucu en yaygın kullanıma sahip dolgu maddesi olan kilin polimer ile etkileşimini arttırmak için yapılan kil modifikasyonu ile ilgili çalışmaların da hız kazanmasına sebep olmuştur. Wang ve ark., farklı zincir uzunluklarına sahip alkilamonyum iyonlarını kil modifikasyonu için kullanarak organofilik kil elde etmişlerdir. Kullanılan alkilamonyum zincirlerinin uzunlukları arttıkça, kil tabakaları arasındaki mesafenin de arttığı görülmüştür. Kil tabakaları arası mesafe C12M, C16M, C18M (alkilamonyum zincirinde bulunan C atomlarının sayısı sırası ile 12, 16, 18) için sırası ile 1.36, 1.79, 1.85 olarak bulunmuştur [23]. Hotta ve Paul, LLDPE-organokil nanokompozit eldesinde tek alkil grubuna ($M_3(HT)_1$) ve çift alkil grubuna ($M_2(HT)_2$) sahip organokil kullanımının, polimer matris içerisindeki kil dağılımına etkisini incelemişler ve çift alkil gruplu organokilin polimer içindeki dağılımının ve elde edilen nanokompozitin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğunu tesbit etmişlerdir. Bunun yanında çift alkil gruplu organokil ile hazırlanan nanokompozitlerde kil (MMT) miktarı arttıkça viskozitede artış ve gaz geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir [24].

2.4.2. Eriyik Harmanlama Metodu

Polimer-kil nanokompozitlerin eriyik harmanlama metodu ile hazırlanması endüstriyel polimer işleme yöntemlerine uygunluğu açısından en yaygın kullanıma sahip nanokompozit hazırlama yöntemidir. Bu metotta polimer ve kil ya aynı anda ya da ön karıştırma aşamalarından sonra ayrı ayrı ekstrüzyon veya enjeksiyonla kalıplama gibi çok kullanılan ticari proses sistemlerine beslenmekte, bu sayede hem polimer ve kilin harmanlanması hem de şekillendirme gerçekleştirilmektedir. Ekstrüzyon gibi sürekli çalışan ticari plastik şekillendirme proseslerinde, ekstruder kovanının içindeki vida tarafından oluşturulan ısı ve kesme kuvveti, kil tabakalarının polimer içindeki dağılımına yardımcı olmaktadır [12]. Ancak malzemenin ekstruderde kalma zamanının

kısa oluşu bu durumun, etkin ve homojen bir polimer-kil karışımı oluşumu ile kil tabakalarının polimer içindeki dağılımını sınırlama gibi sorunlar doğurması da mümkündür. Bunun yanında yüksek şekillendirme sıcaklığı gerektiren termoplastikler (Polietilen tereftalat-PET, Poliimid-PI, Polietereterketon-PEEK) için yüksek harmanlama sıcaklıklarında kil tabakaları arasındaki organik grupların dekompozisyonu ve buna bağlı olarak tabaka genişliğinin azalması sonucu polimer zincirlerinin tabakalar arasına difüzyonunun zorlaşması da, bir diğer proses sorunu olarak tanımlanmaktadır [7]. Bu metot; naylon [25], PET [26], PE [23], PP [27] gibi polimerleri kullanarak hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde kullanılabilir. Eriyikten harmanlama metodu için, polimer içinde kil dağılımını belirleyen proses değişkenleri; besleme hızı (*feed rate*), malzemenin ekstruderde kalma süresi (*residence time*), vida hızı, vidanın boy/çap (L/D) oranı, sıcaklık (T) ve basınç olarak sıralanabilir. Pratik ve ekonomik olmasının getirdiği avantajları nedeniyle yaygın kullanım alanına sahip olan eriyikten harmanlama metodunun geliştirilmesi, polimer-kil nanokompozitlerin ticarileşmesinde önemli yere sahiptir.

2.4.3. Eş Anlı (*in-situ*) Polimerizasyon

Eş-anlı polimerizasyon yöntemi, polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan ilk yöntemdir. Bu yöntemde, ilk olarak monomerin uygun şartlarda kil galerisi içine difüzyonu sağlanır. Ardından monomerler için uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, radyasyon, başlatıcı, vs) eşliğinde polimerizasyon gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen polimerlerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması sağlanarak kil tabakalarının polimer matris içinde dağıtılması mümkün kılınmaktadır. Bu yöntem genellikle polistiren (PS) [28], polimetilmetakrilat (PMMA) [29], PET [30] gibi polimerlerin nanokompozitlerinde kullanılmaktadır. Eş-anlı polimerizasyon metodu ile polimer-kil nanokompozit eldesini ilk olarak 1988 yılında Toyota Motor Şirketi'nin araştırma grubu gerçekleştirmiş ve bu alandaki ilk US patentini almıştır. Araştırma grubunun çalışmasında Naylon 6- kil nanokompoziti 'kil tabakaları arasına monomer (ε-kaprolaktam) difüzyonu ve eş-anlı polimerizasyon' yöntemine göre hazırlanmıştır [31]. Eş- anlı polimerizasyon yöntemi laboratuvar ölçekli çalışmalarda kolaylıkla uygulanabilir olduğundan literatürde bu alanda yapılan çalışmalara [32,33] sıkça rastlanmaktadır. Ancak yöntem, endüstriyel açıdan ele alındığında sistemin katkı-proses ilişkisindeki karmaşıklık ve yöntemin zorluğu bu

alanda yapılan çalışmaların daha çok laboratuvar ölçekli çalışmalarla sınırlı kalmasına sebep olmaktadır.

2.4.4. Çözeltide Harmanlama Metodu

Polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde kullanılan yöntemlerden biri olan çözeltide harmanlama yönteminin endüstride çok fazla uygulaması olmamasına rağmen, laboratuvar ölçekli çalışmalarda bu yöntemden sıkça yararlanılmaktadır. Bu metotla polimer-kil nanokompozit eldesinde ilk olarak polimer uygun bir çözücü içinde tamamen çözülür, ardından modifiye kil ilave edilir. Bu metotta kullanılacak çözücünün hem polimeri çözmesi, hem de kil tabakalarını şişirmesi gerekmektedir. Çözücü içinde şişen kil tabakalarının arasındaki mesafe açılır ve polimer zincirlerinin tabakalar arasına girişi gerçekleşir. Sistemdeki çözücü moleküllerinin galeri dışına çıkması ve boşalan yerlere polimer zincirlerinin yerleşmesi ile polimer-kil nanokompozit elde edilmektedir [12]. Çözücü moleküllerinin tamamen galeri dışına çıkmasından sonra sistem çözücüyü uzaklaştırmak için ısıtılır. Bu yöntem genellikle polivinil asetat (PVA) [34], PET [35], polietilen oksit (PEO) [36] gibi polimerler ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde kullanılmaktadır. Polimerlerin çözelti ortamında org-kil ile karıştırılmaları ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, yüksek miktarlarda organik çözücü kullanımının çevresel problem teşkil etmesi ve ekonomik açıdan engelleyici olması metodun kullanımını sınırlayan etkenlerdendir. Son üründe uzaklaştırılmadan kalan çok az miktarlardaki çözücü, polimer ile kil ara yüzey etkileşimini zayıflatıcı etki göstermektedir [12]. 1992’de Aranda ve Ruiz-Hitzky, çözeltide harmanlama metodunu kullanarak PEO/Montmorillonit nanokompozitleri hazırlamışlardır [37].

2.5. POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERİN MİKRO YAPISI (MORFOLOJİ)

Polietilen-kil nanokompozitlerde ve diğer tüm polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve arayüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompzit yapısı, tabakalar arası yada aralanmış tabakalı nanokompzit yapı (*intercalated*), dağılmış yada dağıtılmış nanokompzit (*exfoliated*) ve dağılmış-aralanmış tabakalı karma yapılardır [38].

2.5.1. Mikrokompozit Yapı

Bu tip mikro yapı oluşumu, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılır. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı yada gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türdendir ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek pek mümkün değildir. Kompozitin yapısı, tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın boyutlarda kil yığılımları (*aggregat*) içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımıyla (ağırlıkça %3-5) birlikte polimer-dolgu arayüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, ürün kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz.

2.5.2. Aralanmış Tabakalı Nanokompozit Yapı (*Intercalated*)

Polimer zincirlerinin kil tabakaları arasına girdiği ve kil tabakaları arasındaki mesafeyi bir miktar genişlettiği fakat tabakaların kristal düzenlerinin halen tam olarak bozulmadığı nanokompozitlerde gözlenen morfolojik yapıdır. Aralanmış nanokompozit yapı gösteren polimer/kil nanokompozitlerinde, kil tabakalarının genişlemesi yanında, org-kilin başlangıçtaki çoklu tabaka yığılımının, proses şartları ve bileşim etkilerine bağlı olarak genellikle daha küçük yığılımlar (*tactoid*) halinde parçalandığı gözlenir.

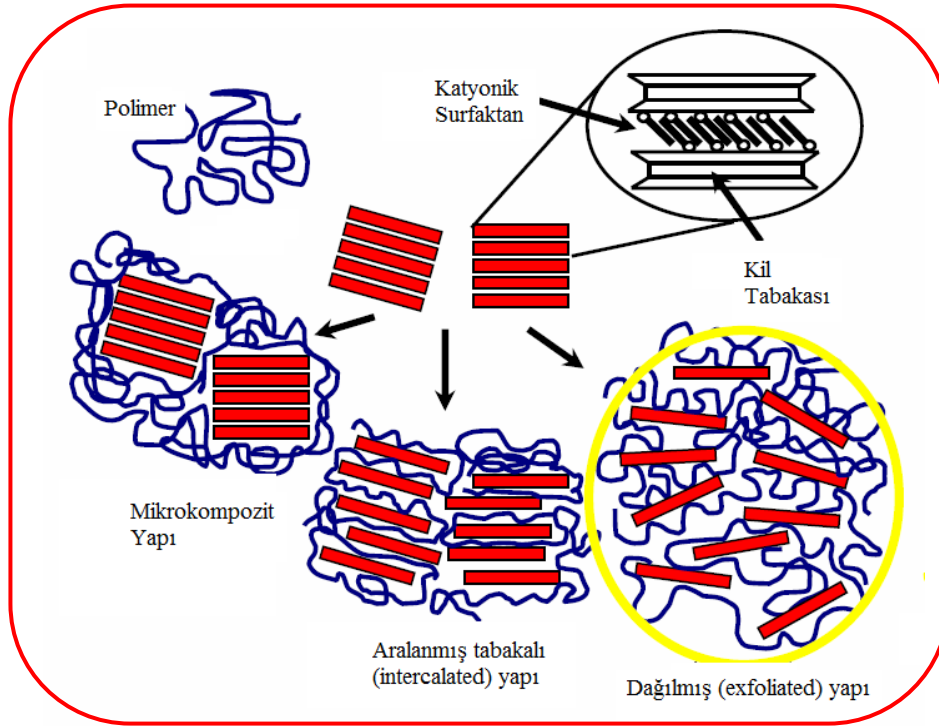
2.5.3. Dağılmış yada Dağıtılmış Nanokompozit Yapı (*Exfoliated*)

Dağılmış (*exfoliated*) nanokompozit yapı, polimer-kil arayüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığılım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler aralanmış tabakalı nanokompozitlere oranla daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapıli nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. X-Işını analiz yöntemlerinde, kil tabakalarının düzenli yapısını belirten herhangi bir pik gözlenmez ve elektron mikroskobu (TEM) fotoğraflarında kil tabakalarının boyutları ve dağılımı açıkça görülebilmektedir. Dağılmış yapıdaki polimer nanokompozitlerin eriyik şekillendirme süreçleri ile şekillendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı şekillendirme prosesleri

ve şartlarının kil tabakalarının yönlenmesine yol açtığı ve bu yönlenmenin malzemenin mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğu bildirilmiştir [39].

2.5.4. Dağılmış-Aralanmış Karma Nanokompozit Yapı

Kil tabakalarının bir bölümü polimer içinde tamamen dağılmış halde iken (*exfoliated*) bir kısmı da polimer zincirlerinin tabaka aralarına difüzyonu ile genişlemiş fakat düzenli yapısını korumaktadır. Özellikle eriyik prosesleri ile hazırlanan poliolefin/kil nanokompozitlerinde en çok gözlenen morfolojik yapı tipidir. Şekil 2.10'da kil tabakalarının polimer matris içindeki dağılımına bağlı olarak gözlenen farklı nanokompozit morfolojileri şematik olarak görülmektedir.



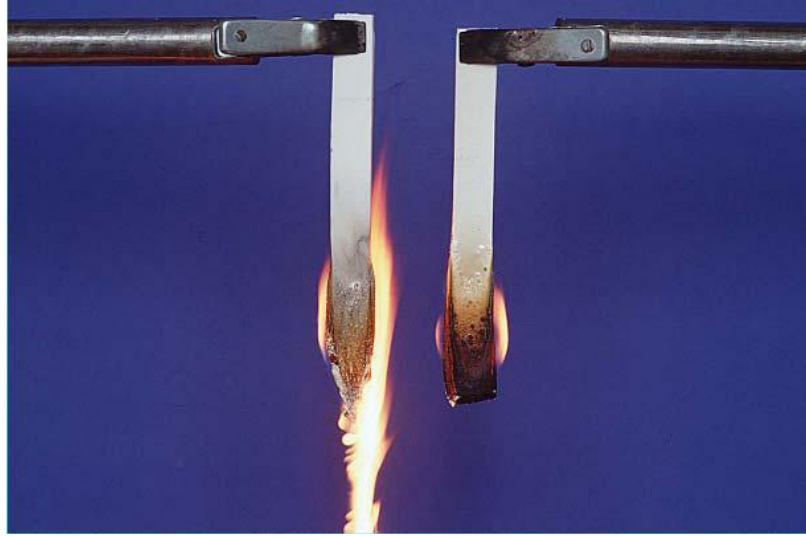
Şekil 2.10. Polimer-kil nanokompozitlerin farklı morfolojik yapılarının şematik gösterimi

2.6. POLİMER-KİL NANOKOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Polimer- kil nanokompozitlerde nano dolgu olarak kullanılan kilin miktarına ve elde edilen nanokompozitin morfolojik yapısına bağlı olarak iyileşen özellikler mevcuttur. Aşağıda, polietilen-kil nanokompozitlerde de aynı şekilde gözlenen bu özellikler ve nano dolgunun gelişen özellikler üzerindeki etkileri açıklanmaktadır.

2.6.1. Termal Özellikler

Polietilen-kil nanokompozitlerin termal özelliklerinde nano dolgu olarak kullanılan kil tabakalarının sebep olduğu değişimler gözlenmektedir. Bu değişimler; ısı deformasyon sıcaklığında (*heat distortion temperature*) artma, oksidatif yanma ya da non-oksidatif şartlarda bozunma sıcaklığında artma, yanmazlık ya da yanmayı geciktirme (*flame retardancy*) ve termal genleşme katsayısında düşüş olarak sıralanabilir [40]. Plastik malzemelerin ısı deformasyon sıcaklığı, belirli bir yük etkisi altındaki ısı dayanımlarını belirten bir indeks olarak tanımlanmaktadır. Isı deformasyon sıcaklığının % 4,7 org-kil içeren Nylon6-kil nanokompozitlerinde 85°C, % 6 org-kil içeren PP-kil nanokompozitlerinde 50-55°C arttığı belirlenmiştir [41,42]. Zhao ve diğ., PE-kil nanokompozitlerin yanma gecikmesi özelliklerini Cone Kalorimetresi ile incelemiş ve kil miktarı arttıkça malzemenin yanma gecikmesinde iyileşici etkiler belirlemişlerdir [43]. Şekil 2.11’de bir polimer-kil nanokompozitin yanma gecikmesini gösteren bir fotoğraf görülmektedir.



Şekil 2.11. Nanokompozitlerde yanma gecikmesi

DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ile ölçülen malzemenin erime ve kristalizasyon sıcaklığı üzerinde de nano dolgu olarak kullanılan kil tabakalarının etkisi büyüktür. Ayrıca nanokompozit eldesinde kullanılan uyumlaştırıcının amorf ya da kristalin yapıda olması ve bileşimdeki ağırlıkça oranı elde edilen nanokompozitin

kristalinitesini belirlemekte, bu da malzemenin gaz geçirgenlik özelliklerinde etkili olabilmektedir. Nano dolgu olarak kullanılan kil tabakaları ise nanokompozitin polietilen matris içerisindeki polimer zincirlerinin mobilitesini kısıtlayıcı etki gösterebilmekte yada sistemde çekirdekleştirme ajanı olarak görev almaktadır.

PE/Kil nanokompozitlerde nano dolgu olarak kullanılan kil tabakalarının malzemenin termal stabilitesine etkisi çift yönlü olarak incelenmektedir. Nanokompozit yapısındaki kil tabakaları iyi bariyer etki göstererek malzemenin termal stabilitesini iyileştirirken diğer taraftan tabakaların kendi başına gösterdikleri bir diğer etki olan polimer matrisin degradasyonunu katalizleme özellikleri malzemenin termal stabilitesini olumsuz etkileyen bir faktör olmaktadır [44,45]. Bu iki karşıt etkinin malzemenin termal stabilitesine iyileştirici etki gösterebilmesi için bileşimdeki kil miktarının optimize edilmesi önemlidir. Polimer matrise düşük kil miktarı ilave edilmesi durumunda, kil tabakaları iyi disperse olabilmekte ve bariyer etki baskın olmaktadır. Artan kil miktarlarında ise, kilin katalizleyici etkisi önem kazanmakta bu da elde edilen nanokompozitin termal stabilitesini azaltmaktadır.

2.6.2. Mekanik Özellikler

Polimer nanokompozitlerin yapısında bulunan dolgu maddelerinin yapıya kazandırdıkları destek ve mekanik mukavemetin mekanizması, konvansiyonel kompozit malzemelerdeki dolgu maddelerinin sağladığı destek mekanizması ile aynıdır. Her ikisinde de kullanılan rijit dolgu maddeleri sahip oldukları yüksek modül ile malzemedeki gerilmelere karşı doğal destek özelliği gösterirler. Daha yumuşak bir matrisin (örneğin polimer) bu dolgu maddeleri ile desteklenmeleri durumunda iki faz arasında yeterli ara yüzey etkileşimini sağlayarak [46] elde edilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmaktadır. Bu mekanizmadan da anlaşılacağı gibi, polimer ile temas halinde bulunan dolgu maddesinin yüzey alanı ne kadar büyük olursa, ara yüzey etkileşimi o kadar fazla ve malzemenin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler de belirgin olmaktadır. Büyük spesifik yüzey alanına sahip (yaklaşık 800 m²/g) nano dolgu maddelerinin polimer matris içine çok az oranlarda ilavesinin bile özellikleri iyileştirmedeki etkisinin neden kaynaklandığı da bu şekilde açıklanmış olmaktadır. Nanokompozitlerde ağırlıkça % 3-5 oranında nano dolgu ilavesi ile mekanik özelliklerde iyileşmeler sağlanabilirken, konvansiyonel dolgulu

kompozitlerde ilave edilmesi gereken dolgu miktarı yaklaşık ağırlıkça % 20-40 civarında olmaktadır. Konvansiyonel kompozitlerde, dolgu maddesi miktarındaki artış kompozit malzemenin esneklik ve işlenebilme özelliklerinde oldukça önemli kayıplara sebep olur, malzeme sertleşir ve kırılma eğilimi artarken, darbe dayanımı düşer. Oysa nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilme özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar olmaz [7]. Polimer-kil nanokompozitlerde değişen mekanik özellikler, kilin polimer ile etkileşimi ve polimer matris içindeki dağılımı ile doğrudan bağlantılıdır. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim, polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilir. Ayrıca aynı bileşimdeki iki polimer-kil nanokompozit örneği için üretim yöntemi farklılaştırıldığında, kil tabakalarının eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitteki dağılımının, eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozite oranla daha iyi olduğu ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinde iyileşiminin de daha fazla olduğu tesbit edilmiştir [47]. Polimer matris içinde iyi dağıtılmış kil tabakaları malzemenin elastik modülü (*Young's Modulus*), saklanan modül (*storage modulus*) ve gerilme direnci (*tensile strength*) değerlerinde artış sağlarken, çekme uzaması (*tensile ductility*) ve darbe dayanımı (*impact strength*) özelliklerinde saf polimere göre kötüleşme gözlenmektedir [48,49,50,51,52]. Bir çok konvansiyonel dolgulu polimer sistemde modül, dolgunun hacim fraksiyonu ile orantılı olarak lineer artış göstermekte ancak nanokompozitlerde çok az miktarda dolgu ilavesi ile modülde keskin bir artış gözlenmektedir [53]. Bu davranış polimer-kil nanokompozitlerin karakteristik davranışı olarak nitelendirilmekte ve PE-kil nanokompozitler için de kaydedilmektedir.

2.6.3. Optik özellikler

Polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde kullanılan kil tabakalarının kalınlıkları ve polimer matris içindeki boyutları görünür ışığın dalga boyundan daha küçüktür. Bu sebeple bir çok dağılmış yapı polimer-kil nanokompozitte optik şeffaflık sağlanabilmektedir [7]. Polimer-kil nanokompozitlerin ambalaj endüstrisinde kullanım alanı bulabilmesi için geliştirilmiş fiziksel özelliklerinin yanında iyi optik özelliklere sahip olması da oldukça önemlidir.

2.6.4. Elektriksel Özellikler

Polimer-kil nanokompozitlerin kullanım alanına bağlı olarak elektriksel özellikleri iki farklı şekilde değerlendirilebilir. Bunlar, elektriksel iletkenlik istenen ürünlerin hazırlanmasında kullanılan ve nano boyutlu iletken dolgular (karbon nanotüp ve metal bileşikler gibi) içeren nanokompozitler ve üründe yalıtkanlık istenen yada dielektrik özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanan nanokompozitler olarak sınıflandırılabilir [54].

2.6.5. Bariyer Özellikler

Polimer-kil nanokompozitlerde iyileşen önemli bir başka özellik ise bu tez çalışmasında detaylı olarak incelenecek olan bariyer özellikleridir. Geliştirilen bariyer özellikleri sayesinde polietilen-kil nanokompozitler öncelikli olarak ambalaj uygulamalarında bu alandaki araştırma ve çalışmaların hız kazanmasını sağlamıştır. Tabakalı killerin polimer matris içinde nano seviyede disperse edilmesiyle elde edilen polimer-kil nanokompozitlerin bariyer özelliklerinde sağlanan iyileşme % 50'ye varabilmektedir. Dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerde daha etkin şekilde sağlanan bariyer etki akışkanlara karşı geçirimsiz olan kil tabakalarının akışkan moleküllerinin yapı içindeki difüzyonlarını engelleyici bloklar olarak davranmaları ve akışkan moleküllerinin geçiş yolunu uzatmaları şeklinde açıklanmaktadır [55]. Bu konudaki, dolaşımlyol teorisi ve polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik değerlerinin ölçüm ve hesaplanmasını sağlayan matematiksel ifadeler daha sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak verilecektir.

2.7. POLİMERLERDE GAZ GEÇİRGENLİĞİ

Son yıllarda geliştirilen yeni ambalajlama sistemleri ve yeni plastik malzemelerin ambalaj sektöründe kullanımına ilişkin çalışmalar ile ambalaj endüstrisi hızla gelişmektedir. Her geçen gün kullanım alanı genişleyen polimerik malzemelerin, ambalaj uygulamalarında kullanılabilmesi için ekonomik, sağlık açısından uygun, çevre ile dost olmasının yanı sıra aranan en önemli özelliklerindern biri de yüksek bariyer etki gösterebilmeleridir. Ambalaj malzemeleri için yüksek bariyer terimi; malzemenin gaz ve organik bileşikler gibi düşük molekül ağırlıklı maddeleri ya hiç geçirmemesi ya da geçişine çok az izin vermesi olarak tanımlanabilmektedir [56]. Ambalaj sektöründe kullanılan polimerik malzemelerin bariyer özelliklerini geliştirebilmek için,

polimerlerde kütle taşınım mekanizması ve gaz geçirgenlik teorisini anlayabilmek önemlidir.

2.7.1. Polimerlerde Gaz Geçirgenlik Özellikleri

Homojen bir polimer matritsten herhangi bir gazın geçişi kararlı hal durumu için çözünme-difüzyon teorisine göre tanımlanmaktadır (Graham, 1866). Polimer filmler gibi, organik bir film ya da membrandan gaz moleküllerinin geçişi filmde çatlak, delik ya da başka yapısal kusurlar bulunmaması durumunda difüzyon prosesi ile aktive edilmektedir [57]. Bu oldukça karmaşık bir proses olup dört aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak geçişi gerçekleştirecek gaz molekülleri film yüzeyinde absorplanırlar. İkinci aşamada absorplanmış gaz molekülleri film içerisinde çözünürler. Ardından çözünen moleküllerin film içerisinde difüzyonu gerçekleşir. Prosesin son aşaması difüzyonu tamamlanmış gaz moleküllerinin filmin diğer yüzeyinden desorpsiyonudur. Çözünme-difüzyon mekanizmasına göre polimer filmin geçirgenlik sabiti, P (*permeability coefficient*), gazın polimer matristeki çözünürlük, S (*solubility*) ve difüzyon, D (*diffusion*) sabitlerine bağlı olup aşağıda görüldüğü şekilde formüle edilmektedir.

$$P = D \cdot S \quad (2.1)$$

Polimer filmlerin gaz geçirgenliği, polimerin yapısal özellikleri (kristalinite, çapraz bağlanma derecesi, polimer zincirlerinin matris içerisindeki hareketliliği, moleküler oryantasyon gibi), difüzlenecek gaz molekülünün büyüklüğü, şekli, polaritesi, gaz geçirgenlik test şartları, sıcaklık, basınç gibi değişkenlere bağlı olup bu konu ile ilgili detaylı bilgi bir sonraki bölümde verilecektir. Deneysel değişkenlere bağlı olarak difüzyon sabitindeki (D) değişimler, çözünürlük katsayısının (S) değişiminden daha büyük olduğu için ve difüzyon prosesi hızı en düşük olan adım olduğundan difüzyon gaz geçirgenlik sürecinin en kritik adımı olarak kabul edilir. Polimerlerde akışkan difüzyonunu açıklayan çeşitli mekanizmalar önerilmiş olmasına rağmen, birleştirilmiş tek bir model bulunmamaktadır. Polimer filmlerin gaz geçirgenlik katsayısı (P), Henry'nin çözünürlük kanunu ile Fick'in difüzyon kanunundan türetilmiştir [56]. Difüzyon katsayısı, D , gaz moleküllerinin polimer zincirleri üzerinden hareket edebilirliğinin bir ifadesi olup Fick kanunu ile ifade edilmektedir [58].

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

Termodinamik bir terim olan çözünürlük katsayısı, polimer içinde çözünen gaz moleküllerinin denge konsantrasyonunun gaz fazındaki kısmi basıncına oranının bir ifadesi olup, Henry kanunu ile formüle edilmektedir [56].

$$(c_1 - c_2) = S (P_p - P_f) \quad (2.3)$$

Denklemden P_p ve P_f sırasıyla filmin alt ve üst kısmındaki gaz kısmındaki gaz kısmi basınçlarını, c_1 ve c_2 ise yine filmin her iki kısmındaki gaz konsantrasyonlarını göstermektedir. Kararlı halde gazın polimer fazındaki çözünürlük ve difüzyon sabitinin konsantrasyondan bağımsız olduğu kabul edilerek gaz akışı şu şekilde ifade edilmiştir [59].

$$J = D \cdot S \left(\frac{P_f - P_p}{l} \right) = P \left(\frac{\Delta P}{l} \right) \quad (2.4)$$

Denklemden P_p ve P_f sırasıyla filmin üst ve alt kısmındaki basınçları, ΔP , film kalınlığı (l) boyunca gerçekleşen basınç farkını göstermektedir.

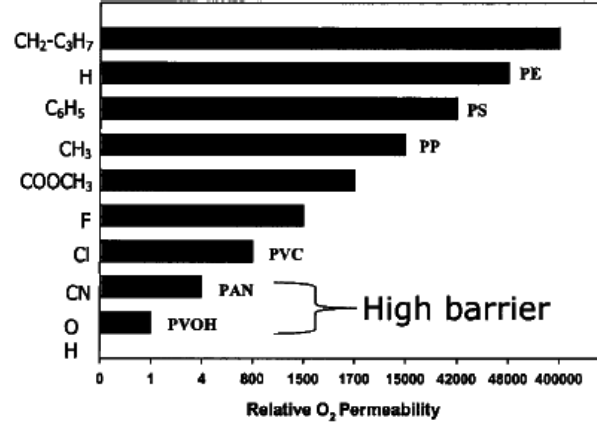
2.7.2 Polimerlerde Gaz Geçirgenliğini Etkileyen Parametreler

Polimerik malzemelerin gaz geçirgenliğini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlar; polimerin moleküler yapısı (dallanmalar, yan gruplar, moleküler oryantasyon, taktisite, çapraz bağlanma, aşılama), polimer morfolojisi (kristalinite, camsı geçiş sıcaklığı), serbest hacim, kohesif enerji yoğunluğu, hazırlama metodu, polimer proses şartları, polimer harman hazırlanması olarak sıralanabilir [60,61]. Genel olarak gaz moleküllerinin geçişine izin vermemesi istenen polimer esaslı bir bariyer filminden beklenen özellikler; polarite, difüzlenecek moleküllere karşı inertlik, moleküller arası çapraz bağlanma, yüksek camsı geçiş sıcaklığı olarak sıralanabilir [62].

2.7.2.1. Polimerin Moleküler Yapısı

Polimerin moleküler yapısı, kütle taşınım özellikleri ve gaz geçirgenliği açısından önemli bir parametredir. Kopolimerizasyon, ana zincire yan grup ya da zincirlerin bağlanması, molekül ağırlığının ya da moleküler yapının modifikasyonu gibi yöntemlerle polimerin moleküler yapısında değişiklikler yapıp bariyer özellikleri

iyileştirilmektedir [56]. Molekül yapısında ana zincire bağlı fonksiyonel grupların varlığı gaz geçirgenliğini etkileyen faktörlerden biridir. Şekil 2.12’de ana zincire bağlanmış fonksiyonel grupların, malzemenin O₂’ye karşı bariyer etkisini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Çeşitli yan grupların varlığı, gaz moleküllerinin geçişine karşı yüksek bariyer etki sağlamak için gerekli olan moleküller arası kohezyonu arttırmaktadır.



Şekil 2.12. Farklı yan gruplara sahip polimerlerin relatif oksijen geçirgenlik değerleri [56]

Moleküler yönlenme (*orientation*), polimer zincirlerinin ya da moleküler segmentlerin belirli bir yönde sıralanmasıyla ilgili bir terim olup, malzemenin gaz geçirgenlik özellikleri üzerinde etkilidir. Ancak camsı malzemelerde geçirgenlik üzerinde çözünürlük parametresi daha etkili olduğundan dolayı, moleküler yönlenme difüzyonu çok etkilemez [57]. Sha ve Harrison, oryantasyon etkileri için farklı mekanizmalar ortaya koymuşlardır [63]. Yaptıkları çalışmalarda, oryantasyon ile amorf fazın serbest hacmini azaltmış, buna bağlı olarak geçirgenlik, çözünürlük ve difüzyon katsayılarında azalma kaydetmişlerdir. Polimerin gaz geçirgenliğini etkileyen bir başka yapısal parametre de taktisitedir. Taktisite, polimer ana zincirinde bulunan yan grupların stereo kimyasal düzenlenişi ile ilgili bir terimdir [64]. Yan grupların tamamının ana zincirin bir bölgesinde yer alması ile oluşan stereo kimyasal yapı, izotaktik, yan grupların ana zincir üzerinde dönüşümlü olarak ters konfigürasyonda dizilmeleri ile oluşan stereo kimyasal yapı ise sindiyotaktik olarak adlandırılmaktadır. Ataktik yapıda ise, yan gruplar ana zincir üzerinde rastgele dizilmiş bulunmaktadırlar. Min ve Paul, taktisitenin PMMA (polimetilmetakrilat)’dan CO₂, O₂ ve N₂ geçişi üzerinde etkisi olduğunu kaydetmişlerdir [66]. Polimer yapısındaki sindiyotaktik yan grupların yüzdesi arttıkça geçirgenlik değerlerinin arttığını tespit etmişlerdir.

2.7.2.2. Kohesif Enerji Yoğunluğu

Kohesif enerji yoğunluğu, polimerik malzemelerin bariyer özelliklerini tayin etmede kullanılan önemli bir parametredir. Kohesif enerji, tüm moleküller arası kuvvetler elimine edilerek ölçülen mol başına iç enerji artışı olup, aynı zamanda molekülleri bir arada tutan Van der Waals kuvvetlerinin derecesidir. Düşük molekül ağırlıklı maddeler için kohesif enerji buharlaşma ısısından hesaplanabilmektedir. Polimerler için ise kohesif enerji yoğunluğu (birim hacim başına kohesif enerji), Van Krevelen'in kohesif enerji ve Traube'nin molar hacim [66] modelleri ile hesaplanabilmektedir. Bu modeller göz önünde bulundurulduğunda, moleküller arası etkileşimin kuvveti ve polimer zincirine ilave edilen farklı gruplar varlığında moleküller arası etkileşimin nasıl değiştiği hakkında kohesif enerji yoğunluğunun gerekli bilgiye ulaşmamızda yardımcı olduğu söylenebilmektedir. Polimer yapısındaki ana zincire yer değiştiren grupların bağlanması, kohesif enerji yoğunluğunu arttırmakta ve buna bağlı olarak oksijen geçirgenliği azalmaktadır. Kimi zaman kohesif enerji yoğunluğu, çözünürlük parametresinin karesi ile ifade edilmektedir [56].

2.7.2.3. Serbest Hacim

Polimerlerin bariyer özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biri de serbest hacimdir. Serbest hacim, polimerik malzeme yapısında bulunan mikrogözeneklerin bir ölçüsüdür. Gaz moleküllerinin polimer bir film ya da membrandan geçişi çok aşamalı kompleks bir proses olmakla birlikte temel olarak gaz moleküllerinin film yüzeyinde absorplanıp, ardından film boyunca difüzyonuna esasına dayanmaktadır. Absorpsiyon süresince gaz molekülleri, polimer molekülünde bulunan serbest hacim boşluklarına yerleşirler. Difüzyon prosesi ise bu boşluklara yerleşmiş moleküllerin komşu boşluklara sıçraması suretiyle gerçekleşmektedir. Yani difüzyon prosesi, bu boşlukların sayısı ve büyüklüğü (statik serbest hacim) ile sıçramaların frekansına (dinamik serbest hacim) bağlıdır [67]. Statik serbest hacim, makromoleküllerin termal hareketleri ile ilişkili olmayıp gaz moleküllerinin çözünürlüğüne bağlı iken, dinamik serbest hacim ise polimer zincirlerinin hareketi ile alakalı olup, gaz moleküllerinin difüzyonuna bağlıdır. Difüzyon katsayısı, polimer fazdaki gaz moleküllerinin hareketi ile ilişkili kinetik bir faktörken, çözünürlük katsayısı ise polimer ve gaz moleküllerinin birbiri ile etkileşimi ile ilişkili dinamik bir faktördür [67]. Çözünürlük katsayısı S , spesifik serbest hacimle ilişkilendirilmektedir. Denklemden v ; spesifik hacmi, v_0 ; doldurulmuş spesifik hacmi ve ρ_g absorplanan gazın yoğunluğunu ifade etmektedir.

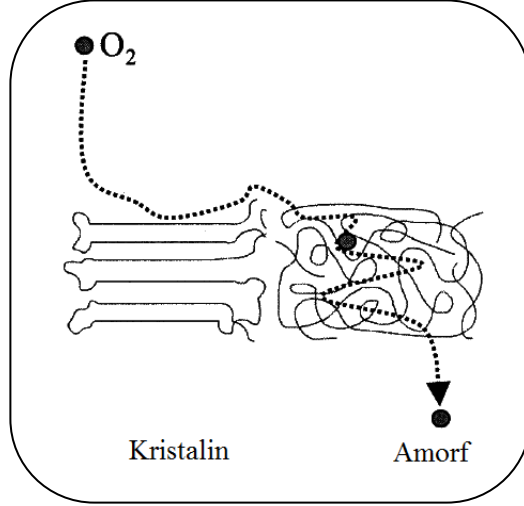
$$v_f = v - v_o = \frac{S}{\rho_g} \quad (2.5)$$

Kısmi serbest hacim (*fractional free volume*) ise aşağıdaki gibi formüle edilmekte ve Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) ile ölçülmektedir [68].

$$f_g = \frac{v_f}{v} = \frac{S}{\rho_g v} \quad (2.6)$$

2.7.2.4. Polimerin Morfolojik Yapısı

Polimerlerin morfolojik yapılarının gaz geçirgenlikleri üzerine etkilerini incelerken üzerinde durulması gereken iki önemli parametreden biri camsı geçiş sıcaklığı (T_g), diğeri ise polimerin kristalinitesidir. Camsı geçiş sıcaklığı her polimer için ayırt edici bir özelliktir. Polimerler camsı geçiş sıcaklıklarının altında sert ve kırılğan iken, camsı geçiş sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıklarda yumuşak ve esnek özelliktedirler. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, bariyer özellikleri üzerinde etkiye sahiptir. Genel anlamda polimerin yüksek T_g 'ye sahip olması, daha düşük gaz ve daha iyi seçici geçirgenlik göstermesine neden olmaktadır. Ancak polistiren (PS) ve polikarbonat (PC) gibi polimerler için bu durum geçerli değildir [56]. Bu polimerler çok rijit, camsı malzemeler olup, camsı geçiş sıcaklıkları 100°C'nin üzerinde olmakla birlikte yüksek geçirgenlik göstermektedirler. Bu durum büyük hacimli yan grupların sterik engelleme ile zincir hareketliliğini sınırlaması sonucu meydana gelmektedir. Diğer taraftan EVOH kopolimerleri ya da poliviniliden klorür (PVDC) gibi malzemelerin daha düşük T_g göstermeleri yanında mükemmel bariyer özellikleri mevcuttur. Polimerlerin gaz geçirgenlik özellikleri üzerinde çok önemli etkiye sahip bir diğer morfolojik parametre ise kristalinitedir. Kristalinite, polimer yapısında bulunan moleküllerin diziliminin bir ölçüsüdür. Polimerlerin genel olarak tamamen kristalin yapıda olmadığı bilinmektedir. Ambalaj endüstrisinde kullanılan bir çok polimer yarı kristalin yapıya sahip olan heterojen malzemelerdir. Yapılan çalışmalar, araştırmacıları polimer kristallerinin düşük molekül ağırlıklı maddelere karşı geçirimsiz tabaka yapısı gösterdiği konusunda bir araya getirmiştir [56]. Şekil 2.13'de kristalin ve amorf fazdan gaz geçişinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2.13. Amorf ve kristalin fazdan gaz geçiş prosesinin şematik gösterimi [56]

Polimer içinde yer alan kristalin bölgeler gaz molekülleri için geçirimsiz kısmı oluşturmaktadır [69,70] ve polimer kristalinitesinin artışı ile gaz geçirgenliğinde azalma gözlenmektedir. Yarı kristalin polimerlerde, kristallerin boyut ve şekli ile kristalizasyon derecesinin gaz geçirgenliği üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Yapıdaki kristalin bölgeler bariyer etki göstermekte, gaz geçişi amorf bölgeler üzerinden gerçekleşmektedir. Amorf polimerlerde gaz absorpsiyonu Henry Kanunu ile ifade edilmektedir.

$$(c_1 - c_2) = S (P_p - P_f) \quad (2.7)$$

Yarı kristalin polimerler için ise çözünürlük katsayısı,

$$S = S_o (1 - \Phi_c) \quad (2.8)$$

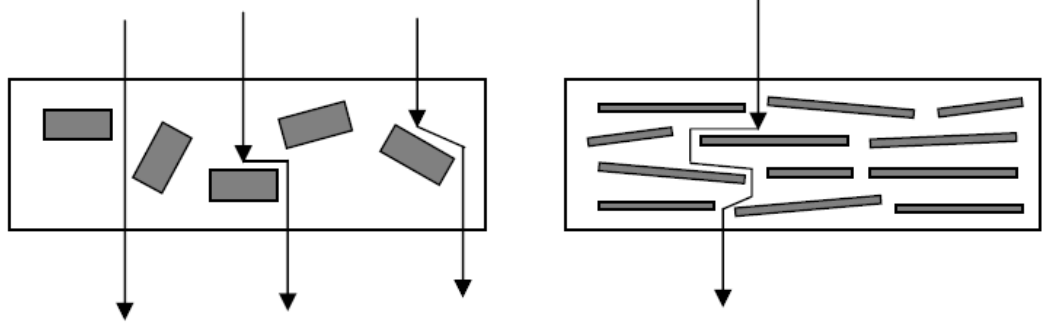
olarak ifade edilmektedir [68]. Hemen hemen tüm yarı kristalin polimerler için geçerli olan denklemde S_o , amorf fazdaki çözünürlük katsayısını, Φ_c ise kristalin fazın hacim fraksiyonunu göstermektedir. Tamamen kristalin faz için Φ_c 1'e eşit olacağı için çözünürlük katsayısı S sıfıra eşit olmaktadır. Buradan tamamen kristalin bir fazdan gaz geçişinin mümkün olmadığını söyleyebiliriz. Difüzyon prosesinde kristallerin iki farklı etkisi söz konusudur. Gaz moleküllerine karşı geçirimsiz bariyer bloklar teşkil ederek, geçiş yollarını uzatırlar ve bu durum gecikme faktörü (*tortuosity*), τ , olarak nitelendirilir. Ayrıca kristal bölgeler amorf fazın etrafını sararak amorf bölgede bulunan zincir ve yan grupların hareketini kısıtlayıp buradaki serbest hacmi azaltır, sonuç olarak

da difüzyon için gereken aktivasyon enerjisini artırır. Bu etki ise bloke etme (*immobilisation*) faktörü, β olarak adlandırılmaktadır [67].

2.8. POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERDE GAZ GEÇİRGENLİK TEORİSİ

Ambalaj uygulamalarında malzemenin sahip olması gereken gaz bariyer özellikler göz önünde bulundurulduğunda, polimerik malzemeye tabakalı silikatlar gibi anizometrik dolgu maddelerinin ilavesiyle bariyer etki sağlanabilmektedir. Nano boyutlu dolgu maddelerinin ilavesi ile elde edilen polimer nanokompozitlerde gaz moleküllerine karşı bariyer etkinin nasıl sağlandığını anlayabilmek için nanokompozitler için gaz geçirgenlik teorisini bilmek önemlidir.

Nanodolgular ile desteklenerek hazırlanmış polimer nanokompozitlerde gaz moleküllerinin kütle taşınım mekanizmaları, yarı kristalin polimerlerdeki mekanizma ile benzerdir. Nanokompozit malzemelerde de yarı kristalin maddelerdeki kristalin ve amorf faz gibi gaz moleküllerinin geçişine izin veren polimer faz ile bu faz içerisine disperse edilmiş, gaz moleküllerine karşı geçirimsiz ve bariyer etki gösteren nano dolguların oluşan inorganik faz bulunmaktadır. İnorganik içerikli tabakalı silikat dolgular ile hazırlanmış polimer-kil nanokompozitlerin, saf polimerlere ve alternatif dolgu malzemeleri ile hazırlanmış kompozitlere göre gösterdikleri üstün gaz bariyer özelliklerinin temel prensibi, polimer matris içerisinde nanometre seviyesinde disperse olmuş kil tabakalarının gaz moleküllerinin geçişini engelleyici bloklar olarak davranmaları esasına dayanmaktadır [71]. Kompozit teorisine göre, polimer içinde tam dağılmış ve gazın geçiş yönüne dikey, film yüzeyine yatay olarak yönlenmiş nano dolguların Şekil 2.14’de şematik olarak gösterildiği gibi, gazın geçişi için engeller oluşturduğu ve gazın geçiş yolunu uzattığı (dolaşımly yol modeli, *tortous path model*) düşünülmektedir.



Şekil 2.14. Dolaşımli yol modelinin şematik gösterimi [7]

Gazın kompozit film boyunca izlediği yolun (d'), en kısa geçiş yoluna (d) oranı, yol gecikme faktörü (τ , *tortousity factor*) olarak tanımlanmaktadır [7]. Yol gecikme faktörü, tabakalı yapıdaki nano dolguların dağılım oranına (*aspect ratio*- A_f), şekil ve polimer matris içerisindeki yönelimlerine bağlı olup aynı zamanda gazın polimer ve kompozit fazlarındaki difüzyon katsayıları ile de ilişkilidir.

$$\tau = \frac{d'}{d} \quad (2.9)$$

$$D = D_o \cdot \tau \quad (2.10)$$

Kompozit teorisine göre gazın kompozitteki çözünürlüğünün, dolgunun hacim fraksiyonu ve gazın polimerdeki çözünürlük katsayısına bağlı olduğu düşünülmektedir. 2.11 numaralı denklemde de görüldüğü gibi, çözünürlük katsayısı fazların morfolojik yapılarından bağımsızdır ve nano dolgular gazın polimer fazındaki çözünürlüğünü etkilemez [13].

$$S = S_o (1 - \phi) \quad (2.11)$$

Çözünürlük ve difüzyon katsayılarının birleştirilmesiyle kompozit malzemelerin gaz geçirgenlik ifadesi türetilmiş olmaktadır.

$$P = D \cdot S = (1 - \phi) S_o \cdot D_o \cdot \tau = (1 - \phi) P_o \cdot \tau \quad (2.12)$$

Polimer-kil nanokompozitlerin gaz geçirgenlikleri konusundaki araştırmalar da temelde bu kompozit teorisine dayanmaktadır. Kompozitlerin bariyer özelliklerini açıklamak

için bir çok model geliştirilmiştir. Örneğin Fredickson ve Bicerano tarafından geliştirilmiş analitik modelde, oryante edilmiş kubik kompozitlerin bariyer özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır [72]. Bu model ile polidispersite ve düzensizlik gibi kavramlar da açıklanmıştır. Gusev [73], Lusti [74] ve Bharadjaw [75] tarafından da kompozit malzemelerin bariyer özelliklerini hesaplamaya yönelik teoriler geliştirilmiş ve tüm teoriler, dolgu maddelerinin polimer faz içinde dispersiyonu ile gaz geçirgenlik özellikleri arasında doğrudan bağlantı olduğu konusunda birleşmişlerdir. Bu modellerin en temeli olarak bilinen Nielsen modeli ise fiziksel olarak dolaşımly yol modelini esas alan kompozit teorisini kullanmaktadır [76]. Nielsen modeline göre dolaşım faktörü, kil tabakalarının ortalama yatay boyutu (L), kalınlıkları (w) ve kilin nanokompozit bileşimindeki hacim fraksiyonuna (ϕ_f) bağlı olarak tanımlanmaktadır.

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2w} \phi_f \quad (2.13)$$

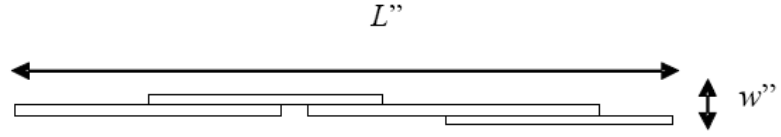
Dolaşım faktörünün gaz geçirgenliğine etkisi de;

$$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \phi_f}{\tau} \quad (2.14)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir. Denklemlerde P , gaz moleküllerinin nanodolgu polimer matris içinden geçişini gösterirken, P_o ise saf polimerin gaz geçirgenliğini ifade etmektedir. Kompozitlerin gaz geçirgenliğinin dolgu hacim fraksiyonu ve dolgu dağılım oranı ile değişimini veren Nielsen modeli aşağıdaki gibi formüle edilmektedir

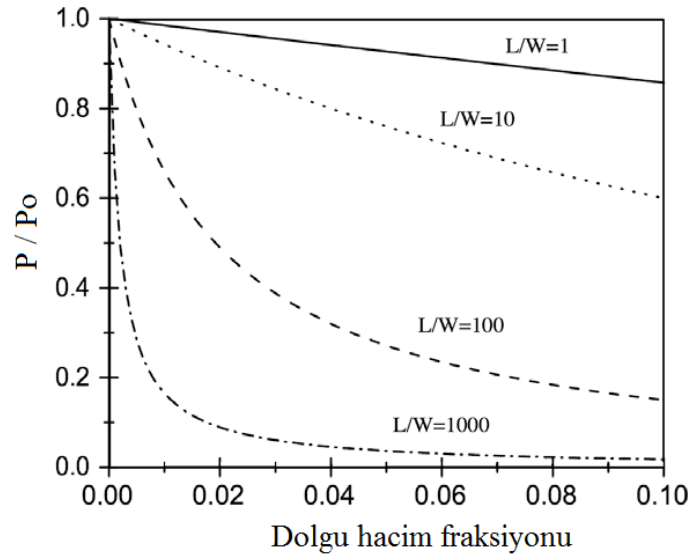
$$\frac{P}{P_o} = \left(\frac{1 - \phi_f}{1 + (A_f / 2) \phi_f} \right) \quad (2.15)$$

Formülde A_f ile ifade edilen kavram, kil dağılım oranı (*aspect ratio*) olup, kil tabakalarının polimer faz içindeki dispersiyon derecesini belirten bir ölçüdür ve kil tabakalarının boyutları ile tanımlanmaktadır. A_f , dağılım oranı polimer nanokompozit bileşimindeki kil tabakalarının yatay boyutlarının (L), dikey boyuta (w) oranıdır [77]. Şekil 2.15'de dağılmış yapıya (*exfoliated*) sahip polimer-kil nanokompozitlerdeki tek bir tabakanın A_f ifadesi gösterilmektedir.



Şekil 2.15.Eksfoliye yapıdaki polimer-kil nanokompozitlerde kil tabaka dağılım oranı [7]

Dağılmış yapılı polimer-kil nanokompozitler maksimum dağılım oranına sahiptirler. Çünkü kil tabakaları, polimer içinde tek tek dağıtılmış halde bulunduklarından dağılım oranı tek bir kil tabakasının boyutları ile belirlenmektedir. Aralanmış tabakalı (*intercalated*) yapıdaki polimer-kil nanokompozitlerde ise dağılım oranı, dağılmış yapılı nanokompozitlere göre daha düşüktür. Şekil 2.16’da ise Nielsen modeline göre kilin farklı dağılım oranlarında, relatif gaz geçirgenliğinin tabakaların hacimsel fraksiyonlarının bir fonksiyonu olduğu ve kil dağılımı arttıkça gaz geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir [67]. Benzer şekilde polimer-kil nanokompozitlerde kil tabakalarının düzlemsel olarak düzenlenmeleri ile gaz geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlenmektedir [7]. Bu iki durum bir arada değerlendirildiğinde, polimer-kil nanokompozitlerin bariyer özelliklerindeki iyileşmelerde kil tabakalarının polimer matris içerisinde eksfoliye edilebilmesinin en kritik faktör olduğu söylenebilir.



Şekil 2.16.Farklı dağılım oranlarına sahip kil tabakaları için relatif gaz geçirgenlik değerleri [67]

Cussler tarafından öngörülen bir başka kompozit teorisine göre, kompozitlerin gaz geçirgenlikleri için önerilen modellerin, dolguların geometrik yapısı, şekli ve polimer içindeki konsantrasyonlarıyla ilişkili olduğu öne sürülmektedir. Cussler, tabakalı dolguların kompozit içindeki miktarını seyreltik, yarı-seyreltik şeklinde sınıflandırarak farklı denklemler ortaya koymuştur. Dolgu maddesine göre seyreltik bir bileşimde, ϕ_f çok küçük bir değerdir ($\phi_f \ll 1$). Bu durumda A_f 'e bağlı iki sınır durum söz konusudur. Eğer $\phi_f \cdot A_f < 1$ ise (seyreltik durum), geçirgenlik 2.16 nolu denklem ile, $\phi_f \cdot A_f > 1$ ise (yarı-seyreltik durum) 2.17 nolu denklem ile ifade edilebilir. 2.16 denklemi aynı zamanda Yano modeli olarak bilinmektedir [78].

$$\frac{P}{P_o} = \frac{1}{1 + \phi_f A_f} \quad (2.16)$$

$$\frac{P}{P_o} = 1 + \mu \frac{1 - \phi_f}{A_f^2 \phi_f^2} \quad (2.17)$$

2.9. POLİETİLEN-KİL NANOKOMPOZİT ÇALIŞMALARI

Polietilen-kil nanokompozitlerin eldesi ile ilgili çalışmalarda bileşen oranlarının değiştirilmesinin morfolojiye etkisi ve bileşen optimizasyonu, proses şartları (örneğin eriyik harmanlama ile elde edilmesinde ekstruder kullanımı sırasında ekstruderin vida konfigürasyonu, sıcaklık profili, vidanın dönme hızı, malzemenin ekstruderde kalma süresi, vs., gibi proses değişkenlerinin son ürüne etkileri), kil modifikasyonunda kullanılan organik bileşiklerin morfolojiye etkisi, farklı uyumlaştırıcı tiplerinin kullanımı ve alternatif uyumlaştırıcı bileşenleri geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar literatürde sıkça karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca nanokompozit malzemelerde ilave edilen nano dolgu sayesinde gelişen bariyer özelliklerin malzemeye sağladığı üstünlükler, polimerlerin gaz geçirgenlik parametreleri ve nano dolguların gazların difüzyon ve çözünürlük gibi temel geçirgenlik terimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi sonucunu doğurmuştur.

Polietilen kil nanokompozit eldesinde ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacı ile uyumlaştırıcı kullanımının kaçınılmaz olduğu ve bu amaçla kullanılan uyumlaştırıcılar

arasında maleik anhidrit aşılanmış polietilenin en yaygın kullanım alanına sahip olduğu önceki bölümlerde detaylı şekilde açıklanmıştı. Kato ve diğerleri, uyumlaştırıcı olarak PE-*g*-MA (maleik anhidrit aşılanmış polietilen) kullanarak polietilen-kil hibritleri hazırlamış ve silikat tabakalarının polimer matris içinde nanometre seviyesinde dispersiyon ve eksfoliasyonunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca polietilen-kil hibritlerin mekanik ve gaz bariyer özelliklerinde gelişmiş özellikler tesbit etmişlerdir. Bulgularına göre, polietilen kil hibritin gerilme dayanım (*tensile strength*) değeri polietilen matriste ölçülen değerin 1,4 katı, gerilme modülü (*tensile modulus*) değeri ise polimer matriste ölçülen değerin 1,8 katı olarak bulunmuştur. Bunun yanında hibrid sistemin gaz geçirgenlik değerlerinde polietilen matrise göre % 30 düşüş gözlenmiştir [79].

Xu ve diğerleri tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, akrilik asit aşılanmış HDPE (HDPE-*g*-AA), HDPE/bentonit nanokompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılmış ve PE-*g*-AA'nin kil tabakalarını genişleterek aralanmış tabakalı yapıda nanokompozitleri oluşturduğu bildirilmiştir [80].

Poliolefin kil etkileşimini arttırmak amacıyla iyonomerlerin uyumlaştırıcı olarak kullanımına literatürde ender rastlanmakla birlikte bu konudaki çalışmalar hızla devam etmektedir. Valdes ve diğerleri, LLDPE/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında, karboksil grupları içeren ve çinko (Zn^{+2}) ile nötralize haldeki iyonomerlerin (etilen-metakrilik asit kopolimeri, Suryln[®] 1652) uyumlaştırıcı olarak kullanımını incelenmiş ve hazırlanan örneklerde kil dağılımının dağılmış yapıda olduğunu ve örneklerin mekanik ve gaz geçirgenlik özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlandığını tesbit etmişlerdir [17].

Jacquelot ve Espuche, polietilen nanokompozit eldesinde düşük ve yüksek viskoziteli okside parafin kullanımını incelemişler ve okside vaksların PE-*g*-MA'e göre gaz geçirgenliğinde daha üstün bariyer özellik gösterdiğini tesbit etmişlerdir [81].

Polietilen-kil nanokompozit eldesinde okside polietilenin uyumlaştırıcı olarak kullanımına ilişkin bir tane yayın bulunmaktadır. Bu yayında Durmuş ve diğerleri, LLDPE-kil nanokompozitlerin eriyik prosesle eldesinde düşük molekül ağırlıklı okside polietilenin (OxPE) farklı asit sayılarındaki tiplerini kullanmışlardır. Farklı

karakterizasyon teknikleri ile nanokompozitlerin yapısal özellikleri ve fiziksel performanslarını inceleyip, düşük molekül ağırlıklı okside polietilenin kil tabakaları ile polimer zinciri arasında güçlü ara yüzey etkileşimi yarattığını tesbit etmişlerdir. Ayrıca OxPE ile elde edilen örneklerin PE-*g*-MA kullanılan örneklerle göre oksijen bariyer özelliklerinin daha üstün olduğunu belirlemişlerdir [22].

Lew ve diğerleri, polietilen kil nanokompozit eldesinde farklı katalizörlerle hazırlanmış 2 tip LLDPE'nin (metalosen katalizör ile hazırlanmış LLDPE ve Ziegler-Natta katalizör ile hazırlanmış LLDPE) kil dağılımına etkisini, farklı kil ve uyumlaştırıcı ilavelerinin son ürüne etkilerini ve polimer ile uyumlaştırıcının (PE-*g*-MA) ekstrudere yüklenmeden önce ön harmanlamaya tabi tutulmasının sonuçlarını incelemişlerdir. Bulgularda, metalosen katalizörlü LLDPE'nin, kil tabakalarının eksfoliasyonu açısından Ziegler-Natta katalizörlü LLDPE'ye göre daha olumlu sonuçlar verdiğini gözlemlemişlerdir. Buna sebep olarak, polietilende gözlenen kısa zincir dallanmasının zincirdeki karışıklığı arttırması, buna bağlı olarak kesme kuvveti (*shear stress*) değerinin yükselip, tabakalı silikatlardaki delaminasyonu sağlaması gösterilmiştir. Polimer-kil-uyumlaştırıcı konsantrasyonu oranı optimize edilmiş, maksimum eksfoliasyona erişebilmek için optimum organokil oranı % 5, PE-*g*-MA oranı ise % 18 olarak belirlenmiştir. LLDPE ve PE-*g*-MA'nın ekstrüzyon öncesi ön karıştırmaya tabi tutulmasının da, maleik anhidrit moleküllerinin polimer matris içindeki dağılımını arttırmada rolü olduğu tesbit edilmiştir. Bu durum dolayısıyla kil eksfoliasyonunu arttırıcı bir etki olmuştur [21].

Wang ve diğerleri, polietilen-kil nanokompozitlerin eldesinde kil ve polimer matris arayüzey etkileşimini sağlayabilmek amacıyla, kil modifikasyonunda kullanılan alkil amonyum bileşiklerinin içerdiği metilen grupları sayısı ve uyumlaştırıcı olarak kullanılan maleik anhidrit aşılınmış polietilenin maleik anhidrit aşılama yüzdesinin, eksfoliye yapı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bulgulara göre, kritik maleik anhidrit aşılama yüzdesi ağ. % 0,1 olarak tesbit edilmiş ve daha yüksek aşılama dereceleri için eksfoliye yapıya ulaşılmıştır. Alkilamin bileşiklerinin içerdiği metilen grupları sayısı için de kritik değer 16 olarak belirlenip, bu sayının üzerinde metilen grupları içeren iyonlarla yapılan modifikasyon sonrası elde edilen kil ile eksfoliye yapıya ulaşıldığı belirlenmiştir [23].

Polietilen-kil nanokompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaçların başında ambalaj sektöründe yaygın kullanım alanına sahip polietilenin bariyer özelliklerini iyileştirmek gelmektedir. Literatürde polietilenin gaz geçirgenlik özelliklerini geliştirmek ve gaz geçirgenlik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Pino ve diğerleri, O_2 , CO_2 ve N_2 'den oluşan gaz karışımları ve her gazın tek başına polietilen filmlerden difüzyonunu kütle spektrometre yöntemi ile ölçmüşlerdir. Gazların tek başına geçişlerinde gaz konsantrasyonu ile gazların kısmi basınçları arasında ilişki olduğu ve gaz çözünürlüklerinin Henry kanunu ile uygunluğu tesbit edilmiştir. CO_2 en yüksek çözünürlük değeri gösterirken, O_2 'nin de CO_2 ve N_2 'e göre daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olduğu gözlenmiştir. Gaz karışımının difüzyon presesinde ise, gazlardan birinin difüzyon ve çözünürlüğünün diğerleri üzerinde etkisi olduğu ancak CO_2 'nin çözünürlük ve difüzyon özelliklerinin diğer gazların karışım içindeki mevcudiyetinden bağımsız olduğu tesbit edilmiştir. O_2 ve N_2 'nin çözünürlük ve difüzyonunun CO_2 varlığında değişmemesi bu parametreler üzerinde polimer morfolojisinin etkisi olabileceğini düşündürmüştür ancak çalışmada bu konu ile açıklamaya yer verilmemiştir [58].

Osman ve Atallah, HDPE'nin organomontmorillonit ve kalsiyum karbonat nano dolguları ile hazırladıkları nanokompozitlerinde kullanılan nanodolgu şeklinin malzemenin gaz geçirgenlik özelliklerine etkisini incelemiştir. Küresel nanopartiküllerin (kalsiyum karbonat), partikül çapına bağlı olmaksızın gaz geçirgenlik özelliklerini değiştirmeyip tabakalı yapıdaki nanopartiküllerin (organomontmorillonit) ise, gaz geçirgenlik katsayısını kuvvetle düşürüp bu etkinin tabakalı nanodolgunun '*aspect ratio*' değeri ve buna bağlı olarak polimer matris içinde artan eksfoliasyonuna bağlı olduğunu tesbit etmişlerdir. Montmorillonitin sodyum iyonlarının, organik katyonlarla yer değiştirmesinin tabakalar arası basal açıklığı artırıp, yüzey enerjisini azalttığını bunun da yine tabakaların polimer matris içindeki eksfoliasyonunu arttırdığını gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada organomontmorillonitin hacimce % 3 ilavesinde, uyumlaştırıcı kullanılmaksızın HDPE'nin gaz geçirgenlik katsayısı % 35 kadar azaltılmıştır [82].

Bu tez çalışmasında ise temel olarak literatürdeki mevcut bilgilerden yola çıkılarak, daha önce polimer-kil nanokompozit eldesinde incelenmeyen çift uyumlaştırıcı etkisinin

malzemenin başta bariyer olmak üzere diğer bazı yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kullanılan uyumlaştırıcı seçiminde ise literatürde bu alandaki uygulamasına dair çok az yayın [22] bulunan okside polietilenlerin ve uygulama alanı henüz gelişmekte olan iyonomerlerin kullanımı tercih edilmiş, en yaygın kullanıma sahip uyumlaştırıcı olan PE-g-MA ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MALZEME-KİMYASAL

Tez çalışmasında polimer olarak HDPE (Yüksek yoğunluklu polietilen, Basell ürünü Lupolen 5031 LQ449K, MFI: 12,5 g/ 10 dk., ASTM D1238, ISO 1133), uyumlaştırıcı olarak ise maleik anhidrit graft edilmiş polietilenler (PE-*g*-MA 1,6, Crompton ürünü Polybond 3029, PE-*g*-MA 3, Aldrich 106343-08-2 ve PE-*g*-MA 0,85, Aldrich 437204), okside polietilen homopolimer (OxPE, Honeywell ürünü Ac 330, 68441-17-8), poli(etilen-ko-metakrilik asit) Zn^{+2} tuzu (PE-*co*-MAA Zn^{+2} , Aldrich 426660) ve poli(etilen-ko-metakrilik asit) Na^{+} tuzu (PE-*co*-MAA Na^{+} , Aldrich 25608-26-8) ticari ürünleri kullanılmış olup genel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1.Kullanılan polimerlerin özellikleri

Polimer	ρ (g/cm ³)	T _m (°C)	MFI (g/10 dk.)	Fonks. Grup Miktarı
HDPE	0,955	131	12,5	-
PE- <i>g</i> -MA 0,85	0,925	120	-	MA: % 0,85 (ağ.)
PE- <i>g</i> -MA 1,6	0,96	130	4	MA : % 1,6 (ağ.)
PE- <i>g</i> -MA 3		105	-	MA: % 3 (ağ.)
OxPE	0,99	131,2	-	AI: 30 mg KOH/g
PE- <i>co</i> -MAA Na^{+}	0,95	-	2,8	-
PE- <i>co</i> -MAA Zn^{+2}	0,95	73	14	MAc: % 15 (ağ.)

Organokil (Org-kil) olarak Southern Clay ürünü, Cloisite® 20A kullanılmıştır. Cloisite® 20A, Wyoming kili (USA) kaynaklı sodyum montmorillonitin (Na^{+} -MMT) hidrojene tallow (~%65 C18; ~%30 C16; ~%5 C14) amin ile iyon değişimi yapılmış ürünüdür. Cloisite® 20A’nın bazı fiziksel özellikleri ise Tablo 3.2’ de verilmiştir.

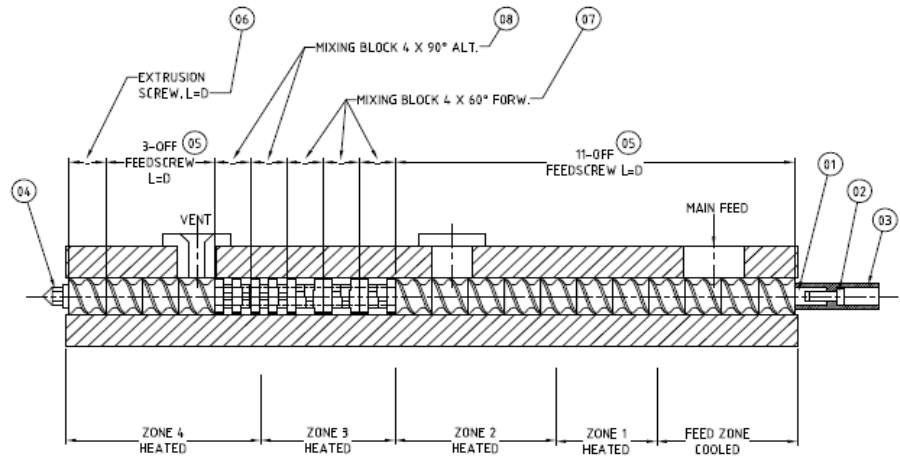
Tablo 3.2.Cloisite® 20A'nın özellikleri [83]

Organik grup	di-metil di-hidrojene tallow kuarterner amonyum tuzu (2Me2HT)
Katyon değiştirme kapasitesi (CEC)	95 meq/100g. kil
Nem	< % 2 (aę.)
Organik grup miktarı	% 38 (aę.)
Spesifik gravite	1,77 g / cm ³
Partikül boyutu	% 90 < 13 µ % 50 < 6 µ % 10 < 2 µ
d ₀₀₁	2,42 nm

3.2.CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1. Çift Vidalı Ekstruder

HDPE-kil nanokompozit örnekleri, eriyik harmanlama yöntemine göre Şekil 3.1'de vida parçalarının dizilimi görülen Rondol marka, 10 mm vida çaplı, 20 D vida uzunluğunda, vida konfigürasyonu ayarlanabilir (*segmented screw*) eş yönlü (*co-rotating*) çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır.

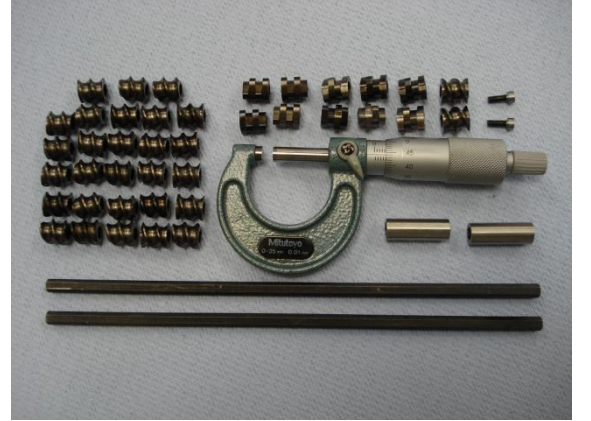
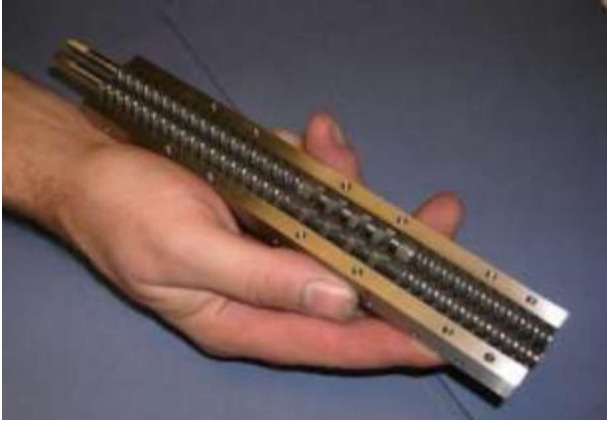


Şekil 3.1.Ekstruderin vida parçalarının dizilimi

.Şekil 3.2., 3.3., ve 3.4’de sırasıyla çift vidalı ekstruder hattı, vida ve kovan boyutları ve tasarlanabilir vida parçalarının fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.2. Çift vidalı ekstruder hattı



Şekil 3.3.(a) Vida ve kovan boyutları, (b) Tasarlanabilir vida parçaları

3.2.1.1. Örnek Hazırlama

Örnekler hazırlanmadan önce, organokil 100-105°C’de hava devrettirmeli etüvde bir gece boyunca, uyumlaştırıcılar ise aynı süre ile 70°C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Örneklerin hazırlanmasında, ekstruder sıcaklıkları girişten kafa çıkışına doğru 90-150-170-175-180°C olarak uygulanmış ve 75 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Yapılan test ölçümünde 75 rpm de polimerin ekstruderde kalma süresinin

yaklaşık 2.5 dakika olduğu tespit edilmiştir. Ekstruderden çıkan örnekler su banyosunda soğutulup kırıcıda (*pelletiser*) pellet haline getirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, farklı bileşimlerde örnekler hazırlanmış, bu örneklerde çift uyumlaştırıcı kullanılması durumunda nanokompozit yapısı ve gaz geçirgenlik özelliklerinin tek uyumlaştırıcı kullanılması durumu ile ne gibi farklılıklar gösterdiği ve değişen kil miktarının bu özellikleri ne şekilde etkilediği incelenmiştir. Örneklerin hazırlanmasında 100 kısım polimer başına (HDPE + uyumlaştırıcı) istenilen ağırlık oranında (*phr, parts per hundred polymer*) organokil tartılarak ekstrudere tüm bileşenler birlikte yüklenmiştir.

a) Kullanılan Uyumlaştırıcı Tipinin Değişimi

İlk grup çalışmada 5 phr organo kil ve ağırlıkça % 8 oranında farklı tip uyumlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan örneklerde farklı tip uyumlaştırıcıların nanokompozit eldesine etkileri incelenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak PE-*g*-MA 0,85, PE-*g*-MA 1,6, PE-*g*-MA 3, OxPE, PE-co-MAA Na⁺ ve PE-co-MAA Zn⁺² kullanılmıştır. Örneklerin bileşimi Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Uyumlaştırıcı tipi değişiminin incelendiği örneklerin bileşimi

Örnek Kodu	Ağırlıkça Bileşim (%)							Org-kil Cloisite20A
	Polimer HDPE	Uyumlaştırıcı						
		OxPE	PE-co-MAA Na ⁺	PE-co-MAA Zn ⁺²	PE-g-MA 0,85	PE-g-MA 1,6	PE-g-MA 3	
A0	100							-
A1	100							5
A2	92	8						5
A3	92		8					5
A4	92			8				5
A5	92				8			5
A6	92					8		5
A7	92						8	5

b) Çift Uyumlaştırıcı Kullanımının Etkisi

İkinci grup çalışmada, çift uyumlaştırıcı kullanımı ile örnekler hazırlanmıştır. Uyumlaştırıcılar ikili sistem oluşturacak şekilde çiftleştirilirken OxPE sabit tutulmuş, ikinci uyumlaştırıcı olarak farklı graft derecelerindeki PE-*g*-MA'ler ve iyonomerler

kullanılarak nanokompozitlerin bariyer ve yapısal özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu örneklere ait bileşimler Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4.Çift uyumlaştırıcı etkisinin incelendiği örneklerin bileşimi

Örnek Kodu	Ağırlıkça Bileşim (%)							Org-kil Cloisite20A
	Polimer HDPE	Uyumlaştırıcı						
		OxPE	PE-co-MAA Na ⁺	PE-co-MAA Zn ⁺²	PE-g-MA 0,85	PE-g- MA 1,6	PE-g- MA 3	
B1	92	4	4					5
B2	92	4		4				5
B3	92	4			4			5
B4	92	4				4		5
B5	92	4					4	5

c) Organokil Oranının Değişimi

Üçüncü grup çalışmada, en iyi bariyer ve yapısal özellik gösteren uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan örnek bileşimlerinde değişen uyumlaştırıcı-kil oranının etkisi incelenmiştir. Bu gruba ait örneklerin bileşimleri Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Organokil oranı değişiminin incelendiği örneklerin bileşimi

Örnek Kodu	Ağırlıkça Bileşim (%)				Org-kil Cloisite20A
	Polimer HDPE	Uyumlaştırıcı			
		OxPE	PE- <i>g</i> -MA 1,6	PE-co-MAA Na ⁺	
C1	92	4	4		-
C2	92	4	4		2
B4	92	4	4		5
C3	92	4	4		8
C4	92	4		4	-
C5	92	4		4	2
B1	92	4		4	5
C6	92	4		4	8

d) Uyumlaştırıcı Oranının Değişimi

Dördüncü grup çalışmada, 5 phr organokil içeren bileşimlerdeki çift uyumlaştırıcı oranları değişiminin etkisi incelenmiştir. Bu gruba ait örneklerin bileşimleri Tablo 3.6’de verilmiştir.

Tablo 3.6. Uyumlaştırıcı oranı değişiminin incelendiği örneklerin bileşimi

Örnek Kodu	Ağırlıkça Bileşim (%)			Org-kil Cloisite20A
	Polimer HDPE	Uyumlaştırıcı		
		OxPE	PE- <i>g</i> -MA 1,6	
B4	92	4	4	5
D1	84	8	8	5
D2	76	12	12	5

3.2.2. Sıcak Pres

Pellet haline getirilmiş nanokompozitlerden gaz geçirgenlik testleri için Şekil 3.4’de görülen Qulitest marka sıcak preste test numuneleri hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik plakalı sıcak preste 200 μ kalınlığında teflon tabakalar arasına konulan malzeme 160 °C’de ilk olarak 10 dakika basınçsız ön ısınmaya tabii tutulmuş, ardından yine aynı sıcaklıkta önce 2 dakika 10 kg/cm², ardından tekrar 2 dakika 50 kg/cm² ve son olarak 1 dakika 100 kg/cm² basınçta sıkıştırılarak film haline getirilmiştir. Presleme sonunda plakalar hızlı su soğutmasıyla (yaklaşık 40 °C/dak.) oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 3.4. Sıcak pres

3.2.3. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Nanokompozit örneklerinin yapısal karakterizasyonunuda, Rigaku D/Max-2200/PC model geniş açılı X-Işını kırınım (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) cihazı kullanılmıştır. Bu analizle kil tabakalarının polimer içindeki dağılımı belirlenip, organo kil tabakalarının arasındaki mesafe hesaplanmıştır. Cihazda Cu-anot ışın kaynağı altında

40 kV ve 20 mA’de, 2°-35° kırınım açıları arasında, 2°/dak’lık hızla tarama yapılmıştır. Örneklerdeki kil dağılımları ve organo kil tabakalar arası mesafeler 3.1 ile gösterilen Bragg eşitliği ile hesaplanmıştır.

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

Bragg denkleminde λ , kullanılan x ışınının dalga boyunu (0.154 nm), θ kristal faza ait XRD analizi ile elde edilen pik değerinin (2θ) yarısını göstermektedir. Denklemden organo kil tabakaları arasındaki mesafeler (d_{001} , d_{002} vs.) nm olarak hesaplanmaktadır.

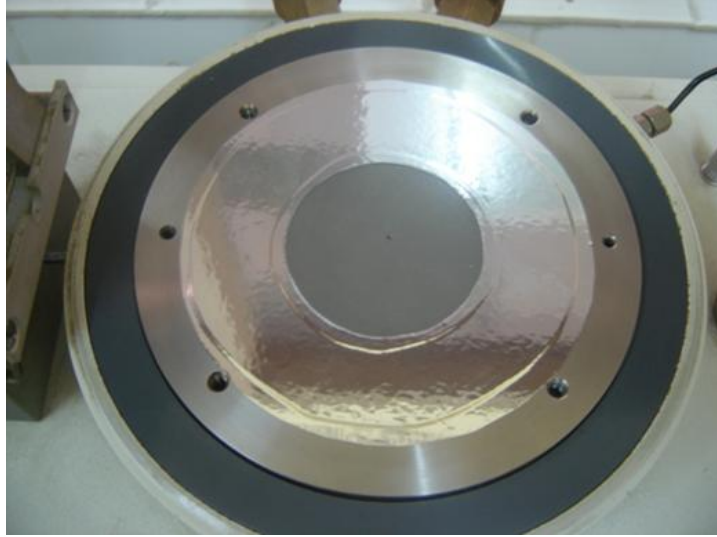
3.2.4. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Sıcak pres ile hazırlanan filmlerin gaz (O_2) geçirgenlikleri, Şekil 3.5’de gösterilen Brugger GDP C-2000 cihazındaki ölçümlerle belirlenmiştir. Cihaz, “sabit hacim - değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434) çalışmakta ve farklı ölçüm metodlarına göre filmlerin gaz geçirgenlik (P), difüzyon (D) ve test gazının filmdeki çözünürlük (S) değerlerini hesaplayabilmektedir. Test numunesinin D ve S değerlerinin bulunmasında “zaman gecikmesi” (*time lag*) yöntemi esas alınmıştır. Filmlerin ölçüm tarafındaki basınç artışının kararlı hale gelmesi için geçen süre ve filmlerin kalınlık değerleri göz önüne alınarak D ve S değerleri hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.5.ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan Gaz Geçirgenlik Test Sistemi

Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri, %99,8 saflıkta oksijen kullanılarak, oda şartlarındaki nem ortamında ve test hücresi etrafındaki ısıtma-soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit sıcaklıkta (25 ± 2 °C) yapılmıştır. Test edilecek örnekten hazırlanan üç ayrı film den alınan üç adet test numunesinin ölçümü yapılmış ve gaz geçirgenlik değeri (P) ortalama değeri olarak, standart sapma ile birlikte verilmiştir. Test filmlerinin kalınlıkları, film üzerindeki oniki farklı noktada ölçülerek ortalama değeri alınmıştır. Testlerde kalınlık farklanmasının $\pm 5\%$ sınırı içinde olduğu filmler kullanılmıştır. Ayrıca tek bir filmdeki kalınlık farklanmasını minimuma indirmek için, test örneğinin yüzey alanı bir yüzü yapışkanlı alüminyum ($P=0$) folyo ile maskelenerek küçültülmüştür (22.9 cm^2). Şekil 3.6’de maskelenen bir film örneğinin test hücresi üzerindeki görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.6. Test edilen maskelenmiş film örneği

3.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan nanokompozitlerin ısı bozunma davranışları, “Seiko-ExStar TG/DTA 6300” cihazında analiz edilmiştir. 12-15 mg arası tartılan örnekler, platin kröze içinde oda sıcaklığından 800 °C’ye kadar 10°C/dak. ısıtma hızıyla hava akımı (50 ml/dak.) altında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir.

3.2.6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcılar ile hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme sıcaklığı gibi bazı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerinin belirlenmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri, SETARAM DSC 131 cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler Al kröze içindeki 8-10 mg ağırlığında örneklerle 50 ml/dak. azot akımı altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ısıtma programı, 25-180°C'ler arasında 10°C/dak. ısıtma hızı ve 5°C/dak. soğutma hızı olarak uygulanmış ve malzemelerin erime entalpileri (ΔH_m , J/g) bulunarak, 3.2 nolu denklem ile kristallenme yüzdeleri (X_c) hesaplanmıştır. %100 kristalin polietilenin erime entalpisi (ΔH_m°) 279 J/g olarak alınmıştır.

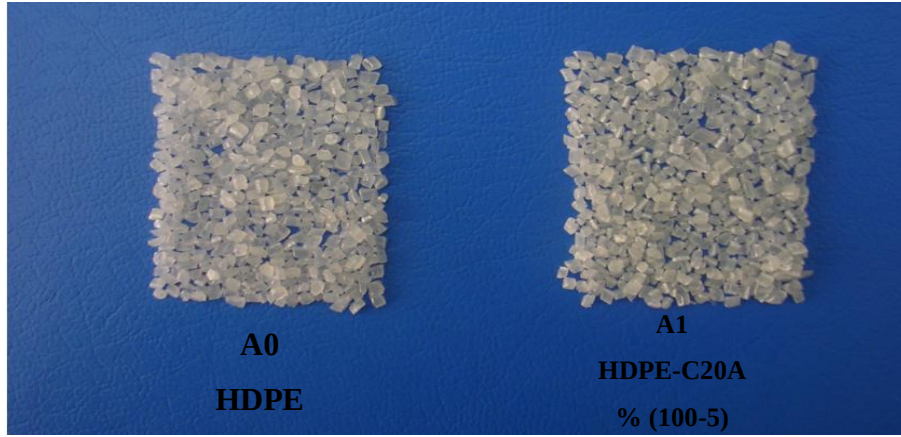
$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (3.2)$$

4. BULGULAR

4.1. ÖRNEKLERİN FİZİKSEL GÖRÜNÜMLERİ

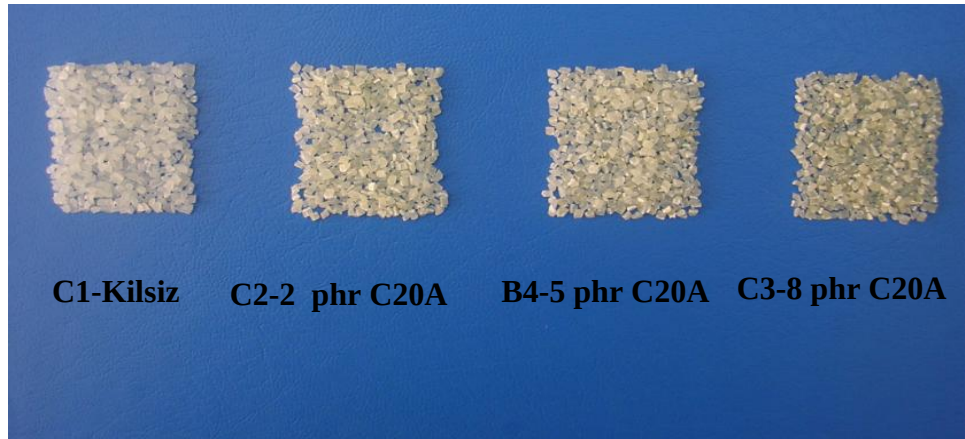
4.1.1. Granüllerin Fiziksel Görünümleri

Şekil 4.1’de ekstruderin pelletleştiricisinde granül haline getirilmiş solda HDPE ve sağda %5 organokil içeren HDPE-C20A nanokompozit örneklerinin fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.1. A0 ve A1 örneklerinin granüllerine ait fotoğraflar

Şekil 4.2’deki fotoğrafta ise soldan sağa çift uyumlaştırıcı (OxPE, PE-*g*-MA 1,6) ile hazırlanan HDPE nanokompozitlerinin kilsiz ve 2,5,8 phr organokil içeren örnekleri görülmektedir.



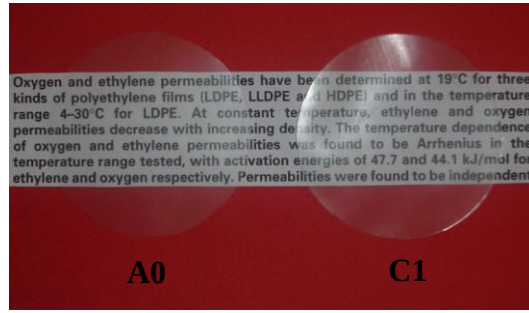
Şekil 4.2. C1, C2, B4 ve C3 örneklerinin granüllerine ait fotoğraflar

Fotoğraflarda da görüldüğü gibi, nanokompozit örneklerinde yapıdaki organokil miktarı arttıkça organokilden kaynaklanan renk değişimi görülmektedir ancak bu değişim

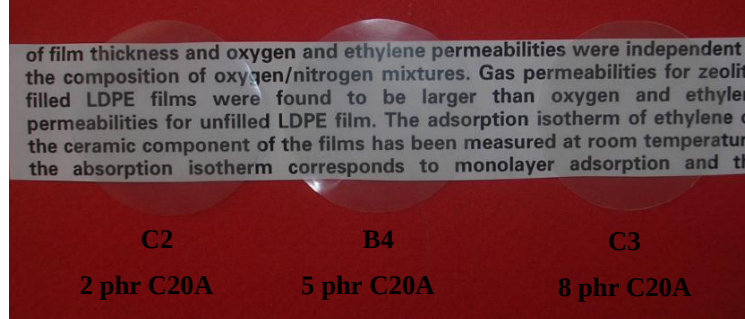
yapıdaki herhangi bir bileşenin ısı bozulmasından kaynaklanan renk bozulması şeklinde gözlenmemektedir.

4.1.2. Nanokompozit Filmlerin Fiziksel Görünümleri

Şekil 4.3’de sıcak presleme ile film haline getirilmiş HDPE ve çift uyumlaştırıcı (OxPE-PE-g-MA 1,6) ile hazırlanmış kilsiz örnekler, Şekil 4.4’de ise çift uyumlaştırıcı (OxPE-PE-g-MA 1,6) ile hazırlanmış 2,5,8 phr organokil (C20A) içeren nanokompozit örneklerinin fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 4.3. A0 ve C1 örneklerinin filmlerine ait fotoğraflar



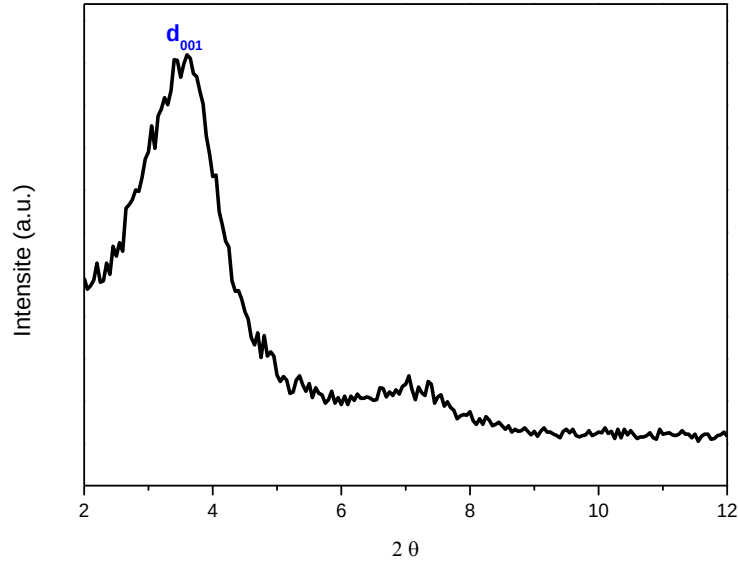
Şekil 4.4. C2, B4 ve C3 örneklerinin filmlerine ait fotoğraflar

Fotoğraflarda da görüldüğü gibi, hazırlanan filmlerin yüksek organokil oranlarında dahi şeffaf oldukları, gözle fark edilebilen herhangi bir yüzey bozukluğu şeklinde yapısal kusurlar olmadığı gözlenmiştir.

4.2. XRD BULGULARI

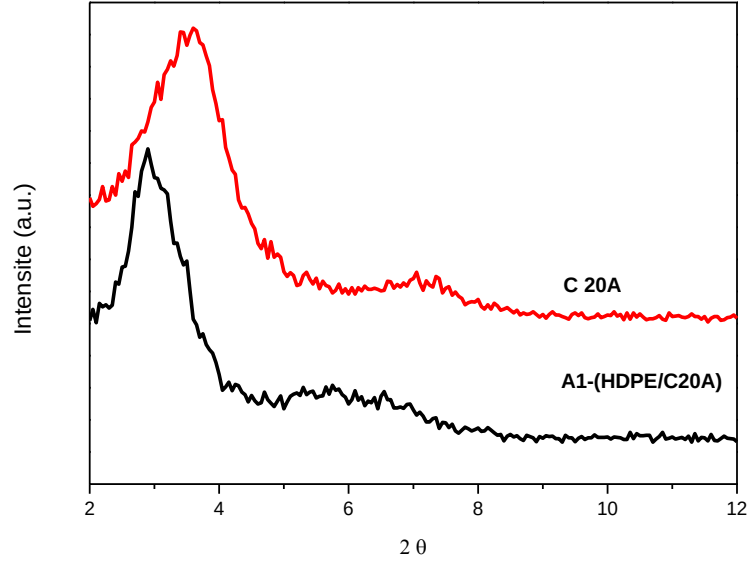
4.2.1 .XRD Bulgulari ile Kil Dağılımının İncelenmesi

Nanokompozit örneklerinin XRD desenleri, örnek hazırlama bölümündeki gruplar altında ayrı ayrı incelenmiştir. Bragg eşitliği ile örneklerin kristal yapıları hakkında kantitatif sonuçlar elde edilmiş, d_{001} tabaka düzlemlerine karşılık gelen saçılma açıları (2θ) ve tabaka mesafeleri hesaplanmıştır. Denemelerde kullanılan organokilin (C20A) XRD deseni şekil 4.5.'de verilmiştir. Organokilin d_{001} düzlemine ait tabaka mesafesi 2,44 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer organokilin üreticisi tarafından 2,42 nm olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. Denemelerde kullanılan organokilin (C20A) XRD deseni

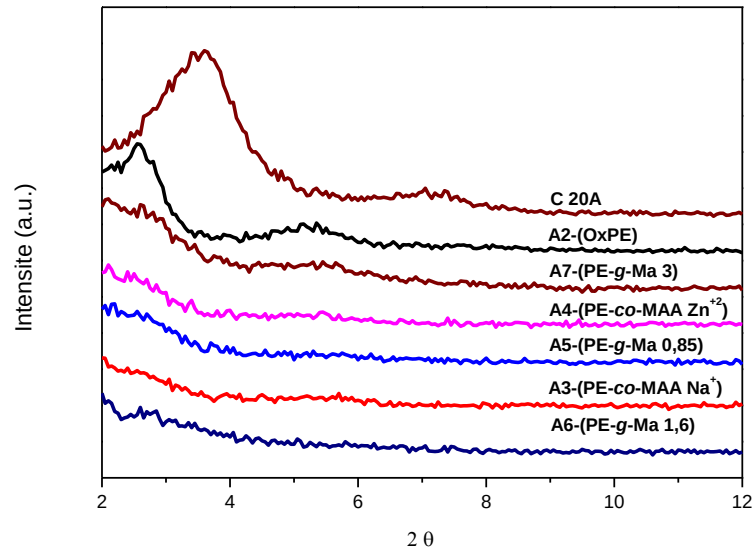
A1 örneğine (HDPE-C20A) ait XRD deseni şekil 4.6'da verilmiştir. HDPE içerisinde uyumlaştırıcı kullanılmadan disperse edilen organokilin tabakalar arası mesafesi 3,06 nm olarak hesaplanmıştır. Uyumlaştırıcı kullanılmadan yapıya ilave edilen organokil tabakalarının arasındaki mesafenin açılımına ekstruderin vidası tarafından sağlanan kesme ve karıştırma etkilerinin sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Organokil (C20A) ve A1 (HDPE/C20A) örneğinin XRD deseni

4.2.1.1. Farklı Uyumlaştırıcı Tipleri Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.7’de sabit organokil miktarında (5 phr), ağırlıkça % 8 oranında farklı uyumlaştırıcı kullanımı ile hazırlanan örneklerin XRD desenleri görülmektedir. Örneklerin tabaka mesafeleri Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı uyumlaştırıcılarla sabit uyumlaştırıcı/organokil oranlarında hazırlanan nanokompozit örneklerinin XRD desenleri

Tablo 4.1. Sabit organokil miktarında (5 phr), ağırlıkça % 8 oranında farklı uyumlaştırıcı kullanımı ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

Örnek Adı	Uyumlaştırıcı Adı	2 θ (d ₀₀₁)	d ₀₀₁ (nm.)
C20 A	-	3,63	2,70
A1	-	2,88	3,06
A2	OxPE	2,56	3,42
A3	PE-co-MAA Na ⁺	Yarı-eksfoliye	-
A4	PE-co-MAA Zn ⁺²	Yarı -eksfoliye	-
A5	PE-g-MA 0,85	Yarı -eksfoliye	-
A6	PE-g-MA 1,6	Yarı -eksfoliye	-
A7	PE-g-MA 3	Yarı -eksfoliye	-

Tablo 4.1. ve Şekil 4.7. birlikte incelendiğinde görülmektedir ki organokil tabakaları arasındaki mesafe yapıya uyumlaştırıcı ilavesi ile artış göstermiştir.

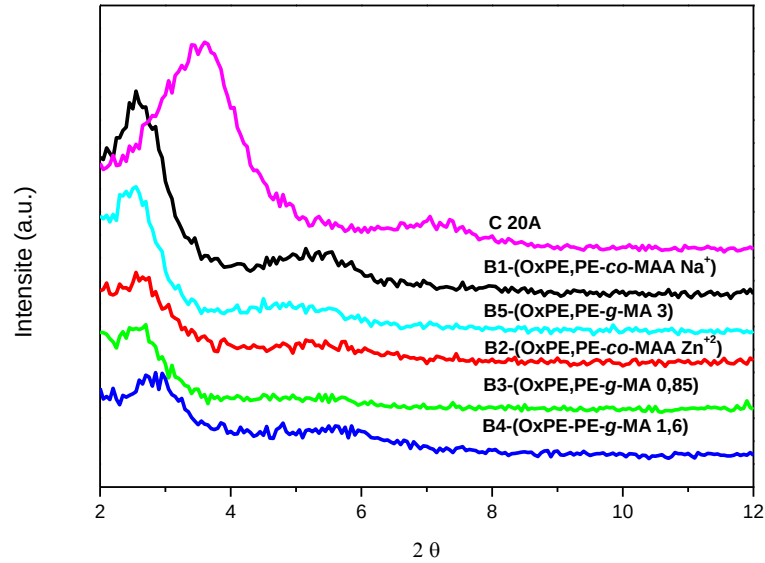
Organokil tabakalarının polimer matris içindeki dağılımı iki ayrı prensiple açıklanabilir. Bunlardan ilki uyumlaştırıcı moleküllerinin organokil tabakaları arasına difüzlenmesine bağlı olarak kil tabakalarının arasını açması esasına dayanmaktadır. Bu etkiyi sağlayan uyumlaştırıcı moleküllerinin kil tabakalarının arasına girebilmesi için düşük molekül ağırlığına ve kil tabakaları ile etkin ara yüzey etkileşimi sağlayabilmesi için yüksek fonksiyonalliteye sahip olması gerekmektedir. Kullanılan uyumlaştırıcı moleküllerinden okside polietilen (OxPE) bu özelliklere sahiptir. Bu tür dağılım gösteren organokilin d₀₀₁ düzlemine ait kırınım piki yüksek şiddet (intensite) göstermektedir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi OxPE’e ait XRD piki en yüksek şiddete sahiptir. Ancak pik kayması ve hesaplanan tabakalar arası mesafe değeri bu uyumlaştırıcının organokil tabakalarını ayırmada ve dağılmış yapılı nanokompozit eldesinde yetersiz olduğunu göstermiştir.

Organokil tabakalarının polimer matris içindeki dağılımını belirleyen diğer etken ise proses şartları tarafından belirlenen kesme (*shear*) etkisidir. Bu etki ile organokil tabakaları ekstruderdeki kesme kuvveti ve karıştırma etkisiyle parçalanarak birbirinden ayrılmakta ve *tactoid* (tabaka yığılımları) meydana getirmektedir. Bu oluşum ekstruderin vida hızı ile ayrıca yüksek viskozite ve molekül ağırlığına sahip uyumlaştırıcı ya da polimer kullanımı ile sağlanabilmektedir. Tactoid oluşumu meydana

getiren yırtılma ile dağılıma ait XRD kırınım piklerinin genişleyip, pik şiddetinin düşük olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi okside polietilen (OxPE) dışında kullanılan diğer uyumlaştırıcılarda pik şiddeti daha düşük ve hesaplanan tabakalar arası mesafe değerleri daha yüksek olmuştur. Bu da göstermektedir ki OxPE dışındaki uyumlaştırıcılar ile ‘yarı-eksfoliye’ morfolojik yapıya ulaşılmıştır. PE-g-MA’nin farklı aşılama yüzdelere sahip tipleri ve PE-co-MAA’nin farklı tuzlarının uyumlaştırıcı olarak kullanılması sonucu elde edilen organokil dağılımına ait bulgular literatürde bu uyumlaştırıcı tipleri ile yapılan çalışma sonuçları ile benzerdir. OxPE’in gösterdiği zayıf dağıtma etkisi de yine literatürdeki çalışma ile benzer sonuç göstermiştir [22].

4.2.1.2.Çift Uyumlaştırıcı Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.8’de OxPE ile birlikte kullanılmış farklı uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan uyumlaştırıcı oranı ağırlıkça %(4-4), organokil oranı 5 phr olan örneklerin XRD deseni görülmektedir. Örneklerin tabakalar mesafeleri tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Sabit uyumlaştırıcı/organokil oranlarında farklı uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan örneklerin XRD desenleri

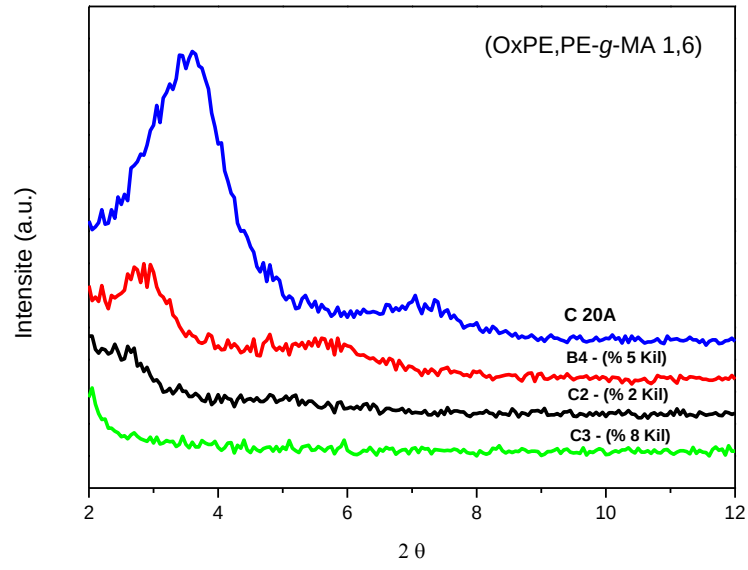
Tablo 4.2. Sabit uyumlaştırıcı/organokil oranlarında farklı uyumlaştırıcı çiftleri ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

Örnek Adı	Uyumlaştırıcı çifti	2 θ (d ₀₀₁)	d ₀₀₁ (nm.)
C20 A	-	3,61	2,44
B1	OxPE-PE-co-MAA Na ⁺	2,56	3,46
B2	OxPE-PE-co-MAA Zn ⁺²	2,52	3,51
B3	OxPE-PE-g-MA 0,85	2,71	3,27
B4	OxPE-PE-g-MA 1,6	2,92	3,09
B5	OxPE-PE-g-MA 3	2,54	3,50

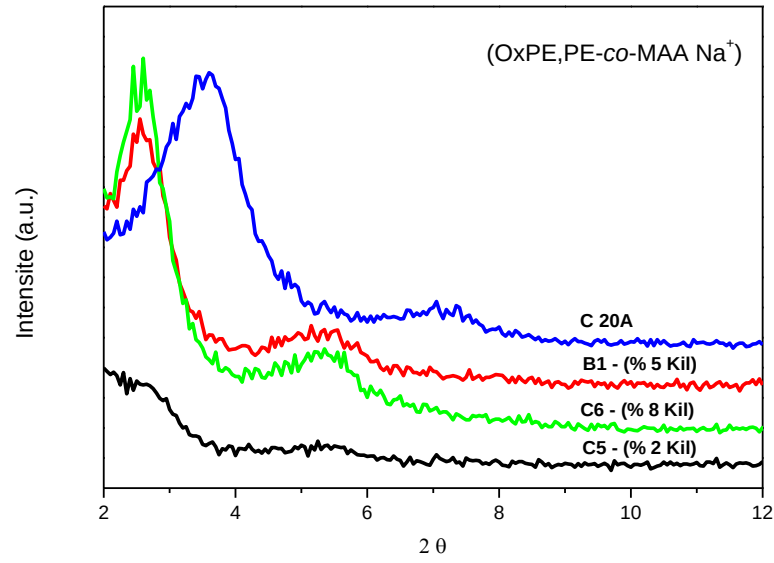
Tablo 4.2 ve Şekil 4.8’den görüldüğü gibi ilk grupta tek uyumlaştırıcı kullanımı ile hazırlanan örneklerde gözlenen *yarı-eksfoliye* yapıların, bu uyumlaştırıcıların OxPE ile birlikte kullanımı ile hazırlanan örneklerinde kil tabakalarına ait pikler gözlenmiş ve tabakalar arası mesafenin bir miktar azaldığı hesaplanmıştır. Buna sebep olarak organokilin polimer matris içinde dağıtılmasında en zayıf etkiye sahip olan OxPE gösterilmektedir. Ancak diğer taraftan bakıldığında, OxPE’nin organokil dağılımındaki yetersizliği çift olarak kullanıldığı uyumlaştırıcılar sayesinde bir miktar iyileşme göstermiştir. XRD sonuçlarına göre organokil dağılımında diğer uyumlaştırıcılara göre daha yetersiz olduğu sonuçlardan görülen OxPE’nin bu özelliğine rağmen denemelerde temel alınan uyumlaştırıcı olmasının nedeni yüksek bariyer özelliklere sahip olmasıdır ve bu gaz geçirgenlik bulgularında detaylı olarak anlatılacaktır.

4.2.1.3. Farklı Organokil Oranlarında Hazırlanan Çift Uyumlaştırıcı İçeren Örneklerin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.9 ve 4.10’da OxPE,PE-g-MA 1,6 ve OxPE,PE-co-MAA Na⁺ (%8 ağırlık) uyumlaştırıcı çiftleri kullanımında organokil oranının değişimi ile hazırlanan örneklerin XRD desenleri görülmektedir. Örneklerin tabaka mesafeleri Tablo 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.9. OxPE,PE-g-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanmış değişen organokil oranlarına sahip örneklerin XRD desenleri



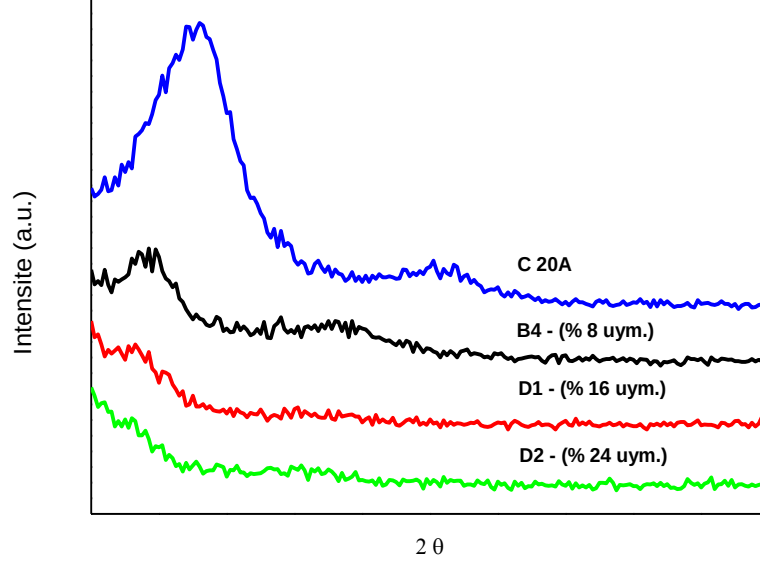
Şekil 4.10. OxPE,PE-co-MAA Na⁺ uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanmış değişen organokil oranlarına sahip örneklerin XRD desenleri

Tablo 4.3.Sabit uyumlaştırıcı oranı, farklı organokil oranlarında çift uyumlaştırıcı ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

Örnek Adı	Uyumlaştırıcı çifti	Organokil (C20A)		2θ (d ₀₀₁)	d ₀₀₁ (nm.)
			phr		
C20 A	-	-		3,61	2,44
C2	OxPE-PE- <i>g</i> -MA 1,6	2		Yarı -eksf.	-
B4	OxPE-PE- <i>g</i> -MA 1,6	5		2,88	3,09
C3	OxPE-PE- <i>g</i> -MA 1,6	8		Eksfoliye	-
C5	OxPE-PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	2		Yarı -eksf.	-
B1	OxPE-PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	5		2,56	3,46
C6	OxPE-PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	8		2,45	3,6

Şekil 4.9. ve Tablo 4.3'den görüldüğü gibi OxPE,PE-*g*-MA 1,6 çifti uyumlaştırıcılarını içeren örneklerde artan organokil miktarlarında uyumlaştırıcı miktarları sabit kalmıştır. Sabit uyumlaştırıcı miktarının organokil tabakalarını dağıtmaya yeterli olmaması ve 2 phr'dan yüksek organokil miktarlarında XRD piklerinin belirginleşmesi beklenmekteydi. Ancak 8 phr organokil miktarında tabakalar arası mesafenin açıldığı gözlenmiştir. Bunun artan viskozite ile ekstruderde gerçekleşen kesme kuvveti ve karıştırma etkisiyle meydana geldiği düşünülmektedir.

4.2.1.4.Farklı Uyumlaştırıcı Oranlarında Hazırlanan Örneklerin XRD Analizi Sonuçları



Şekil 4.11. Sabit organokil farklı uyumlaştırıcı oranlarında hazırlanan örneklerin XRD desenleri

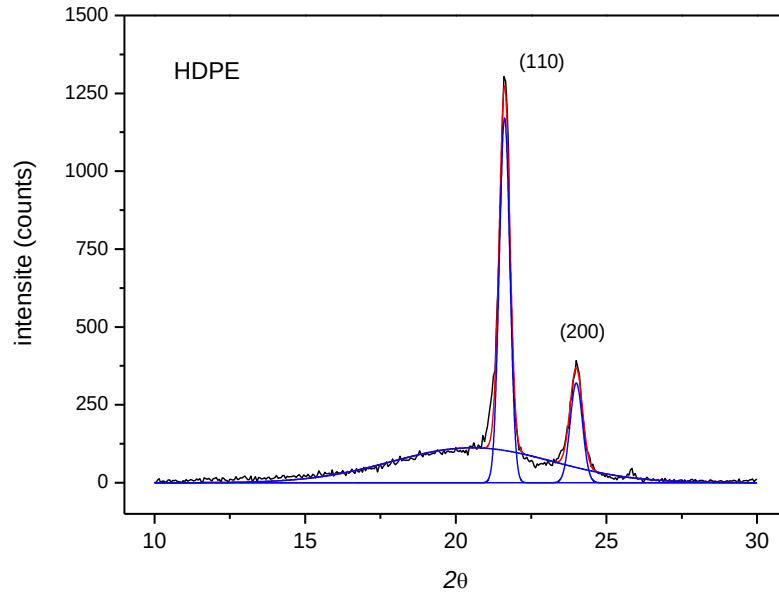
Tablo 4.4. Sabit organokil farklı uyumlaştırıcı oranlarında hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafesi

Örnek Adı	Uyumlaştırıcı oranı (OxPE-PE- <i>g</i> -MA 1,6)	Organokil (C20A) phr	2θ (d ₀₀₁)	d ₀₀₁ (nm.)
B4	4-4	5	2,88	3,09
D1	8-8	5	Yarı -eksf.	-
D2	12-12	5	Yarı -eksf.	-

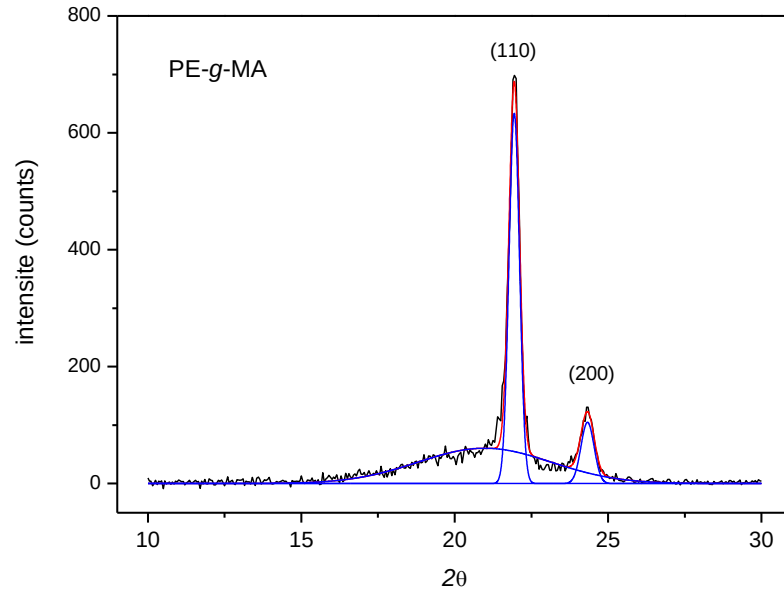
Şekil 4.11 ve Tablo 4.4'den görüldüğü gibi sabit organokil oranında uyumlaştırıcı miktarının artması organokil dağılımını arttırmıştır. D1 ve D2 örneklerinde yarı-eksfoliye yapı gözlenmiştir.

4.2.2. XRD Bulguları ile Örneklerin Kristallenme Oranlarının Hesaplanması

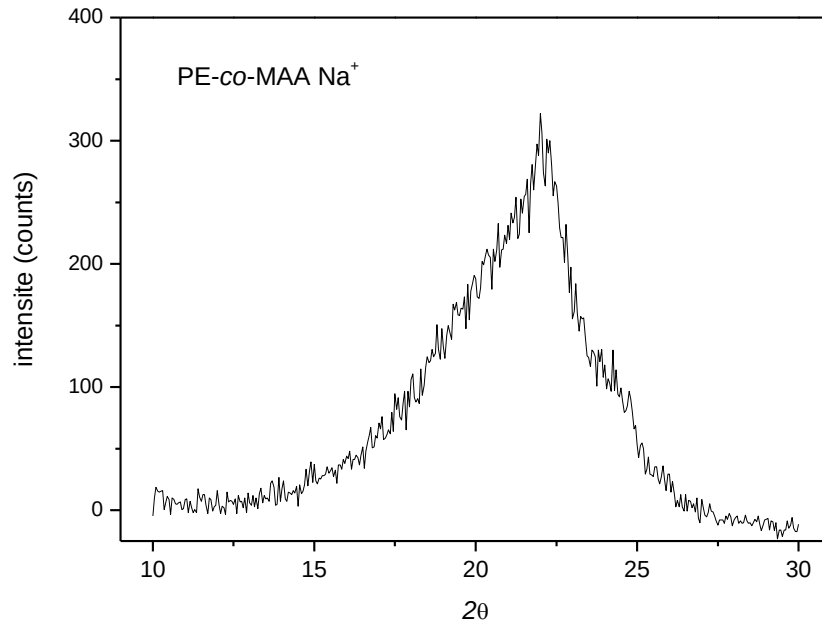
Denemelerde kullanılan uyumlaştırıcıların farklı yapısal özelliklerinin örneklerin kristalizasyonu üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla Gaussian çoklu pik ayrıştırma-atama yöntemiyle non-lineer ($2\theta=10-30^\circ$ arasındaki) kırınım desenleri modellenerek kristallenme oranları ($\% X_c$) hesaplanmıştır [84] Polimer matris olarak kullanılan HDPE'in ve uyumlaştırıcı olarak kullanılan polimerlerden PE-g-MA 1,6 ve PE-co-MAA Na^+ 'nın X-Işını kırınım desenleri, ayrıştırılmış Gaussian pikleri ile birlikte Şekil 4.12-14'de gösterilmektedir. OxPE'in tek başına film oluşturma sırasında ısıl bozunma sebebiyle yapısal özelliklerinde değişimler meydana geleceği düşünüldüğünden film haline getirilmemiş ve bu şartlardaki XRD analizi yapılmamıştır.



Şekil 4.12. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) in X-Işını kırınım deseni

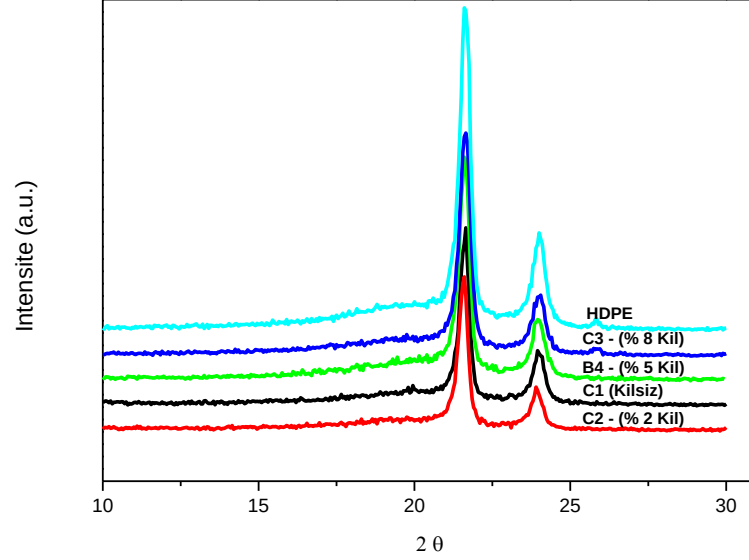


Şekil 4.13. Maleik anhidrit aşılı polietilen (PE-*g*-MA 1,6) in X-Işını kırınım deseni



Şekil 4.14. Polietilen-metakrilik asit kopolimeri Na⁺ tuzu iyonomeri (PE-co-MAA Na⁺) nin X-Işını kırınım deseni

Şekillerden görüldüğü gibi PE-*g*-MA 1,6'nın kristal pik şiddeti HDPE'in pik şiddetine göre daha düşüktür. PE-*co*-MAA Na⁺ tuzu iyonomerinde ise keskin kristal pik gözlenmemiş ve yüksek oranda amorf olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.15'de farklı organokil miktarları içeren çift uyumlaştırıcılı örneklerle ait X-Işını kırınım desenleri, ayrıştırmış Gaussian pikleri ile birlikte görülmektedir.



Şekil 4.15. OxPE,PE-*g*-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin kristal lamelalarına ait XRD desenleri

Şekil 4.15'de gözlenen pikler ve bu pikler ile hesaplanan kristallenme dereceleri karşılaştırıldığında % X_c 'nin çok fazla değişmediği görülmüştür. Pik ayrıştırma metoduyla hesaplanan tüm örneklerle ait % X_c değerleri Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Tüm örneklerin kristallenme oranları % X_c değerleri

Örnek	HDPE	Uyumlaştırıcı % 8 ağ.	Kil phr	% X_c
A0	100	-	-	47,5
A1	100	-	5	44,6
A2	92	OxPE	5	43,5
A3	92	PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	5	42,1
A4	92	PE- <i>co</i> -MAA Zn ⁺²	5	43,3
A5	92	PE- <i>g</i> -MA 0,85	5	43,0
A6	92	PE- <i>g</i> -MA 1,6	5	46,0
A7	92	PE- <i>g</i> -MA 3	5	40,0
B1	92	OxPE - PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	5	40,0

B2	92	OxPE - PE-co-MAA Zn ⁺²	5	47,4
B3	92	OxPE - PE-g-MA 0,85	5	47,7
B4	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	5	41,0
B5	92	OxPE - PE-g-MA 3	5	39,6
C1	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	-	48,0
C2	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	2	46,0
B4	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	5	41,0
C3	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	8	51,0
C4	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	-	43,0
C5	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	2	49,0
B1	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	5	40,0
C6	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	8	42,0
B4	92	OxPE - PE-g-MA 1,6 Uyumlaştırıcı % 16 ağı.	5	41,0
D1	84	OxPE - PE-g-MA 1,6 Uyumlaştırıcı % 24 ağı.	5	42,0
D2	76	OxPE - PE-g-MA 1,6	5	44,0

HDPE, düz zincirli ve zincirsel yapısından dolayı çok hızlı kristallenebilen bir polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) düşük olduğu için kristallenmesi oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda bile devam etmektedir. PET, Nylon gibi yavaş kristallenen polimerlere organokil ilavesiyle hazırlanan nanokompozitlerde organokilin çekirdekleştirme ajanı olarak davranarak, kristallenme hızını arttırdığı gözlenmiştir [85]. Ancak Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi çok yüksek kristallenme hızına sahip HDPE'de organokilin kristallenme yüzdesi üzerinde büyük bir etkisi olmamaktadır. Organokilin HDPE'nin kristallenme davranışı ve diğer termal özellikleri üzerindeki etkileri ileri ki bölümlerde detaylı olarak incelenecektir.

4.3.GAZ GEÇİRGENLİK BULGULARI

Nanokompozit örneklerinin gaz geçirgenlik değerleri, örnek hazırlama bölümündeki gruplar altında ayrı ayrı incelenmiştir. Tüm örnekler için yapıya katılan organokil miktarı arttıkça gaz geçirgenlik özelliklerinde dolaşımly yol modeli esasına göre azalma gözlenmiştir. Literatürde, nanokompozitlerin gaz geçirgenlik özelliklerindeki iyileşme genellikle organokilin polimer matris içindeki dağılımına, organokil tabakalarının geometri ve boyutlarına bağlanmaktadır. Bunun yanında PE-g-MA'in uyumlaştırıcı olarak en etkin polimer olduğu bir çok yayında belirtilmiştir. Literatürde tek bir yayında

[22] OxPE'in uyumlaştırıcı olarak kullanılmasının nanokompozitlerde gaz geçirgenliğini etkin bir şekilde düşürdüğü gösterilmiş ve bu bilgiler ışığında OxPE kullanımının yanı sıra kullanılan uyumlaştırıcı yapısının da nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.3.1. Farklı Uyumlaştırıcı Tipleri Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin O₂ Geçirgenlik Sonuçları

Tablo 4.6'da farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanan örneklerin standart sapma ile birlikte O₂ geçirgenlik ve saf HDPE'e göre O₂ geçirgenlik değerlerindeki % iyileşme değerleri görülmektedir. Örnekler sabit polimer (% 92 ağı.), uyumlaştırıcı (% 8 ağı.) ve sabit organokil (5 phr) oranlarında hazırlanmıştır. A0 örneği saf HDPE, A1 örneği ise 5phr organokil içeren örnektir.

Tablo 4.6. Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik ve % iyileşme değerleri

Örnek Kodu	Uyumlaştırıcı	P (cm ³ 100µ/m ² .d.bar)	% iyileşme
A0	-	660±60	-
A1	-	564±33	14,5
A2	OxPE	435±6	34,1
A3	PE-co-MAA Na ⁺	513±4	22,3
A4	PE-co-MAA Zn ⁺²	522±4	21,0
A5	PE-g-MA 0,85	524±14	21,0
A6	PE-g-MA 1,6	466±5	29,4
A7	PE-g-MA 3	545±19	17,4

Tablo 4.6'dan görüldüğü gibi kullanılan farklı uyumlaştırıcılar arasında en düşük O₂ geçirgenlik değerini OxPE sağlamıştır. Sabit organokil oranlarında değişen uyumlaştırıcı tipleri ile farklanma gösteren gaz geçirgenlik değerleri, nanokompozitlerin bariyer özelliklerini açıklamada Nielsen [76] tarafından öngörülen dolaşımly yol modeline uyumlaştırıcı molekülünün yapısal özelliklerinin etkilerinin de ilave edilmesi gerekliliğini doğurmuştur. Nielsen modeli yalnızca kil tabakalarının dağılım oranı (*aspect ratio*) ve nanokompozit içindeki hacim fraksiyonları ile ilgilenmektedir. Beall tarafından geliştirilen bir başka model [86] ise, polimer-kil nanokompozitlerdeki gaz geçirgenlik özelliklerinin dolaşımly yol modeline ilave olarak polimer-kil ara yüzey etkileşimi ile olan bağıntısını ortaya koymuştur.

oksidasyonla fonksiyonalite kazanmış gruplar ihtiva eden bu uyumlaştırıcı molekülünün kil tabakaları ile polimer zincirleri arasındaki arayüzey etkileşimlerini daha fazla arttırması ve Beall modeline göre nanokompozit içinde yüksek yüzey alanlı tutuklanmış polimer bölgesi oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.2. Çift Uyumlaştırıcı Kullanımı ile Hazırlanan Örneklerin O₂ Geçirgenlik Sonuçları

Bu grup çalışmada, ilk grup çalışma sonuçlarına göre en düşük O₂ geçirgenlik değerini gösteren OxPE, diğer uyumlaştırıcı tipleri ile bir arada kullanılmıştır. Tablo 4.7’de sabit organokil (5 phr), sabit uyumlaştırıcı (% 4-4 ağı.) oranlarında çift uyumlaştırıcı ile hazırlanmış örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri görülmektedir.

Tablo 4.7. Çift uyumlaştırıcı kullanımı ile hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik ve % iyileşme değerleri

Örnek Kodu	Uyumlaştırıcı	P (cm ³ /m ² .d.bar)	% iyileşme
A0	-	660±60	-
B1	OxPE , PE-co-MAA Na ⁺	463±10	30,0
B2	OxPE , PE-co-MAA Zn ⁺²	496±5	24,8
B3	OxPE , PE-g-MA 0,85	501±15	24,1
B4	OxPE, PE-g-MA 1,6	439±10	33,4
B5	OxPE, PE-g-MA 3	524±16	20,5

Tablo 4.7’de görüldüğü gibi en düşük O₂ geçirgenlik değeri B4 örneğinde görülmüştür. OxPE tek başına kullanıldığında daha düşük O₂ geçirgenlik değeri göstermiştir. Ancak elde edilen nanokompozitin tüm özellikleri bir arada değerlendirildiğinde organokil dağılımının malzemenin diğer özelliklerini (mekanik,termal gibi) de etkileyeceği göz önünde bulundurulmuş ve OxPE ile PE-g-MA 1,6 bir arada kullanılarak hem etkin bariyer özelliğe hem de OxPE’nin tek başına gösterdiğinden daha iyi organokil dağılımına ulaşılmıştır.

4.3.3. Farklı Organokil Oranlarında Hazırlanan Çift Uyumlaştırıcı İçeren Örneklerin O₂ Geçirgenlik Sonuçları

Bu grup örnekler, en düşük O₂ geçirgenlik değerlerini gösteren çift uyumlaştırıcı örneklerin bileşimine farklı miktarlarda organokil ilavesiyle hazırlanmıştır. Tablo 4.8’de bu grup örneklere ait O₂ geçirgenlik değerleri gösterilmektedir.

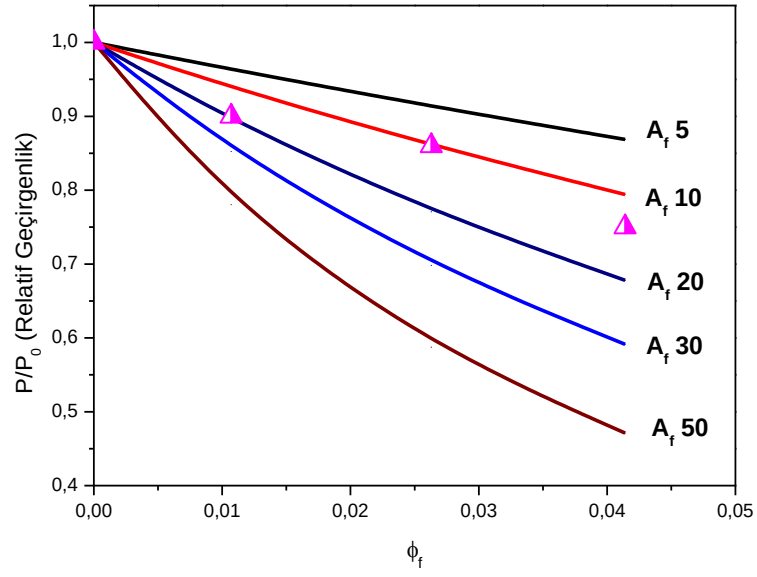
Tablo 4.8.Çift uyumlaştırıcı içeren örneklere farklı miktarlarda organokil ilavesi ile hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri

Örnek Kodu	Uyumlaştırıcı (% 8 ağ.)	Organokil phr	P (cm ³ /m ² .d.bar)	% iyileşme
A0	-	-	660±60	-
C1	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	-	508±2	23,0
C2	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	2	462±4	30,0
B4	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	5	439±10	33,4
C3	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	8	384±7	42,0
C4	OxPE, PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	-	550±10	16,0
C5	OxPE, PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	2	492±5	25,5
B1	OxPE, PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	5	463±5	30,0
C6	OxPE, PE- <i>co</i> -MAA Na ⁺	8	401±5	39,4

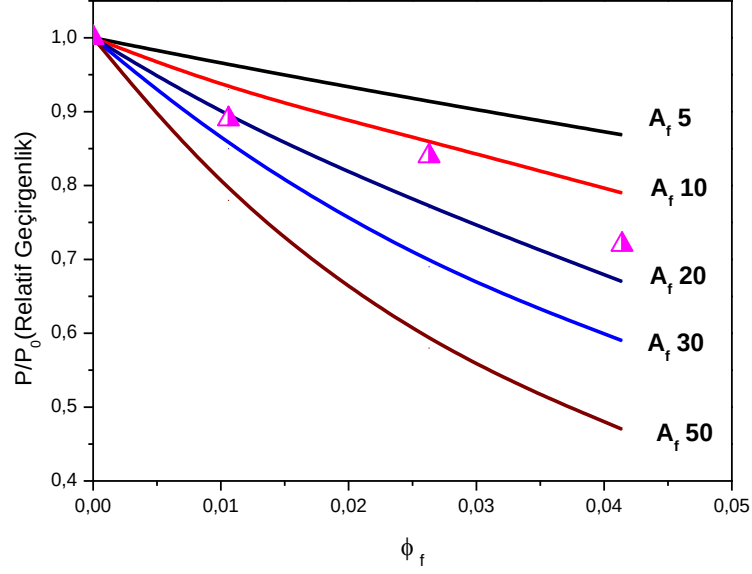
Tablo 4.8’den görüldüğü gibi her iki uyumlaştırıcı çifti için de artan organokil oranı ile O₂ geçirgenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu azalma beklendiği gibi dolaşımly yol modeline göre difüzyonun zorlaşması sebebiyle meydana gelmektedir. OxPE ve PE-*g*-MA 1,6 uyumlaştırıcılarını bir arada kullanarak yapıya 8 phr organokil ilave edilmesi ile elde edilen polimer-kil nanokompozitin O₂ bariyer özelliği saf polietilene göre % 42 iyileşme göstermiştir. Bu sonuç literatürde aynı tip uyumlaştırıcıları ayrı ayrı kullanarak ulaşılan iyileşme ile karşılaştırılmıştır. PE-*g*-MA 1,6 kullanımı ile yapılan çalışmalarda farklı tiplerdeki polietilenlere organokil ilavesiyle elde edilen nanokompozitlerin bariyer özelliklerinde yaklaşık %28-41 aralığında iyileşmeler kaydedilmiştir [17,24, 82]. OxPE’nin uyumlaştırıcı olarak tek başına kullanıldığı çalışmada ise polimer faz olarak kullanılan LLDPE’ye ağırlıkça %15 OxPE ve 5 phr organokil ilave edilerek O₂ geçirgenlik değerlerinde %55 iyileşme sağlanmıştır [22] Bu çalışmada OxPE ve PE-*g*-MA’nin yapıya kattıkları farklı özellikleri sayesinde elde edilen % 42 iyileşme ile literatürde en yaygın kullanıma sahip uyumlaştırıcı molekülü olan PE-*g*-MA’ya göre daha gelişmiş bariyer özelliklere ulaşılırken, OxPE’nin organokil dağılımındaki zayıf etkisi modifiye edilmiş olmaktadır.

Çift uyumlaştırıcı ve farklı organokil oranlarında hazırlanan örneklerin relatif geçirgenliklerinin (P/P₀) organokilin hacim fraksiyonu ile değişim grafiğinden Nielsen modeline göre dağılım oranları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda P₀ değeri; OxPE,PE-*g*-MA 1,6 serisi için 508 cm³/m².d.bar, OxPE,PE-*co*-MAA Na⁺ serisi için 550

$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.17’de OxPE,PE-*g*-MA 1,6 serisine, Şekil 4.18’de ise OxPE,PE-*co*-MAA Na^+ serisine ait Nielsen modeline göre dağılım oranı (A_f) grafikleri görülmektedir. Polimer matris içerisindeki kil dağılım oranları Nielsen tarafından geliştirilen formül 2.15 ile hesaplanmıştır. A_f 5,10,20,30 ve 50 bu formül ile hesaplanmış teorik eğrileri göstermektedir. Bu teorik sonuçlara göre denemelerin dağılım oranları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.17. OxPE,PE-*g*-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile farklı organokil (2,5,8 phr) oranlarında hazırlanmış örneklerin Nielsen modeline göre dağılım oranları



Şekil 4.18. OxPE,PE-co-MAA Na⁺ uyumlaştırıcı çifti ile farklı organokil (2,5,8 phr) oranlarında hazırlanmış örneklerin Nielsen modeline göre dağılım oranları

Nielsen modeline göre, örneklerin O₂ geçirgenlik değerlerinden hesaplanan dağılım oranlarını (A_f) Tablo 4.9’da görülmektedir.

Tablo 4.9.C grubu örneklerinin Nielsen modeline göre hesaplanan dağılım oranları (A_f)

Örnek Kodu	Uyumlaştırıcı (% 8 ağı.)	Organokil phr	A_f
C2	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	2	17
B4	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	5	10
C3	OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	8	13
C5	OxPE, PE-co-MAA Na ⁺	2	20
B1	OxPE, PE-co-MAA Na ⁺	5	12
C6	OxPE, PE-co-MAA Na ⁺	8	15

Tablo 4.9’daki verilere göre OxPE,PE-co-MAA Na⁺ uyumlaştırıcı çiftinin organokil dağılım oranı üzerinde daha etkili olduğu görülmektedir. Şekil 4.17 ve 4.18’deki grafikler incelendiğinde her ikisinde de 5 phr organokil oranında negatif sapma gözlenmiştir. Bu sapmanın artan organokil oranı ile dağılımın güçleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer sapmanın 8 phr organokil içeren örneklerde gözlenmemesinin, dağılımın artan viskozite sonucu ekstruderin sağladığı kesme ve

karıştırma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu düşüncüyü destekleyen XRD kırınım pikleri bir önceki bölümde incelenmiştir.

4.3.4. Farklı Uyumlaştırıcı Oranlarında Hazırlanan Örneklerin O₂ Geçirgenlik Sonuçları

Tablo 4.10’da sabit organokil oranında uyumlaştırıcı oranlarının değişimi ile hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri görülmektedir.

Tablo 4.10. Farklı uyumlaştırıcı oranlarında hazırlanan örneklerin O₂ geçirgenlik değerleri

Örnek Kodu	Uyumlaştırıcı (% ağı.) OxPE, PE- <i>g</i> -MA 1,6	P (cm ³ /m ² .d.bar)	% iyileşme
A0	-	660±60	-
B4	4-4	439±10	33,4
D1	8-8	427±12	35,3
D2	12-12	459±4	30,5

Tablo 4.10’den görüldüğü gibi uyumlaştırıcı oranının artışı örneklerin gaz geçirgenlik değerlerinde fazla değişim göstermemiştir. Artan uyumlaştırıcı miktarının organokil dağılımını arttırması ve gaz geçirgenlik değerlerini dolaşımly yol modeli esasına göre düşürmesi beklenmekteydi. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi D1 örneğinde artan uyumlaştırıcı oranı ile gaz geçirgenlik değerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak daha da artan uyumlaştırıcı oranında (D2) gaz geçirgenlik değeri artmaktadır. Bu artışın sebebi o uyumlaştırıcı ve organokil miktarlarının birlikte arttırılmamasından kaynaklanmaktadır. Tablo 4.10’daki bulguların daha net yorumlanabilmesi için bu grup örneklerde kullanılan uyumlaştırıcılar sıcak pres ile film haline getirilmiş ve O₂ geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Ancak OxPE’nin tek başına film oluşturma sırasında ısıl bozunma sebebiyle yapısal özelliklerinde değişimler meydana geleceği düşünüldüğünden film haline getirilmemiş gaz geçirgenlik değeri literatürden elde edilmiştir. Tablo 4.11’de kullanılan uyumlaştırıcıların O₂ geçirgenlik değerleri görülmektedir.

Tablo 4.11. Çift uyumlaştırıcı içeren örneklerde kullanılan uyumlaştırıcıların O₂ geçirgenlik değerleri

Uyumlaştırıcı	P (cm ³ /m ² .d.bar)
OxPE*	597,5
PE-g-MA 1,6	846±7
PE-co-MAA Na ⁺	1086±13

* [7]

Tablo 4.11’de görüldüğü gibi kullanılan uyumlaştırıcılar kendi başına yüksek gaz geçirgenliği gösteren polimerlerdir. Nanokompozit bileşimindeki uyumlaştırıcı oranın belli bir değere kadar artması organokil dağılımını arttırmak suretiyle gaz geçirgenlik değerlerini düşürmektedir. Ancak artan uyumlaştırıcı miktarına karşılık organokil oranının sabit kalması, gaz geçirgenlik değeri yüksek olan bu polimerlerin nanokompozitin gaz bariyer özelliklerini olumsuz etkilemesine sebep olmaktadır.

Yapılan denemelerde, difüzyon (D) ve çözünürlük (S) katsayıları, ölçülen gaz geçirgenlik değeri ve filmin kalınlığına bağlı olarak cihazın yazılımı tarafından hesaplanmaktadır. Tüm örneklerin difüzyon, çözünürlük ve geçirgenlik katsayıları Tablo 4.12’de görülmektedir.

Tablo 4.12. Tüm örneklerin difüzyon (D), çözünürlük (S) ve geçirgenlik (P) katsayıları

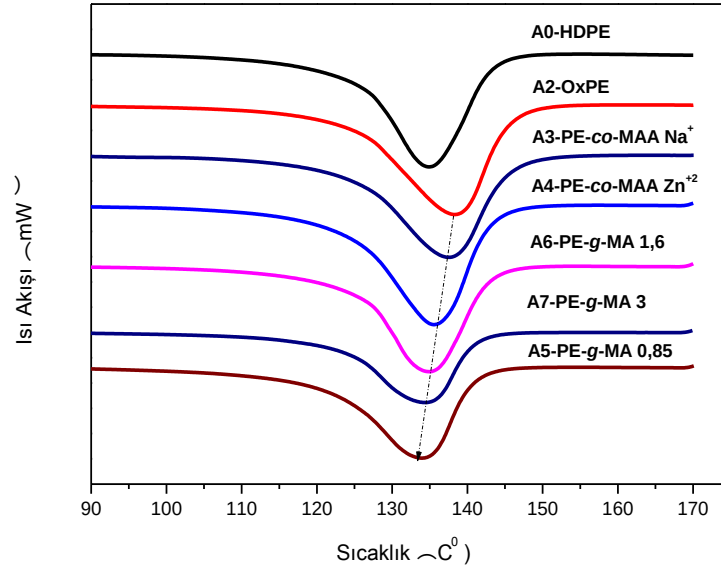
Örnek	HDPE	Uyumlaştırıcı % 8 ağ.	Kil phr	P (cm ³ .100μ/m ² .gün.bar)	S (x 10 ³) (cm ³ /cm ³ .bar)	D (x 10 ⁷) (cm ² /s)
A0	100	-	-	660±60	3,21±0,25	2,67±0,33
A1	100	-	5	564±33	2,47±0,31	7,44±1,29
A2	92	OxPE	5	435±6	1,455±0,29	0,896±0,1
A3	92	PE-co-MAA Na ⁺	5	513±4	1,29±0,4	4,62±0,04
A4	92	PE-co-MAA Zn ⁺²	5	522±4	1,413±0,76	8,85±0,14
A5	92	PE-g-MA 0,85	5	524±14	1,735±0,34	7,58±1,66
A6	92	PE-g-MA 1,6	5	466±5	1,05±0,7	1,55±0,08
A7	92	PE-g-MA 3	5	545±19	1,226±0,78	4,42±1,3
B1	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	5	463±10	0,813±0,2	1,26±0,03
B2	92	OxPE - PE-co-MAA Zn ⁺²	5	496±5	0,762±0,06	1,43±0,04
B3	92	OxPE - PE-g-MA 0,85	5	501±15	0,936±0,4	1,33±0,21
B4	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	5	439±10	1,19±0,03	0,963±0,07
B5	92	OxPE - PE-g-MA 3	5	524±16	0,398±0,012	0,98±0,002
C1	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	-	508±2	1,19±0,14	1,75±0,1
C2	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	2	462±4	1,13±0,22	1,17±0,02
C3	92	OxPE - PE-g-MA 1,6	8	384±7	0,372±0,14	0,265±0,1
C4	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	-	550±10	0,923±0,18	1,31±0,09
C5	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	2	492±5	1,75±0,02	2,175±0,4
C6	92	OxPE - PE-co-MAA Na ⁺	8	401±5	0,782±0,13	0,123±0,03
		Uyumlaştırıcı % 16 ağ.				
D1	84	OxPE - PE-g-MA 1,6	5	427±12	0,671±0,02	0,152±0,01
		Uyumlaştırıcı % 24 ağ.				
D2	76	OxPE - PE-g-MA 1,6	5	459±7	0,685±0,11	0,179±0,09

4.4.TERMAL ÖZELLİKLERE AİT BULGULAR

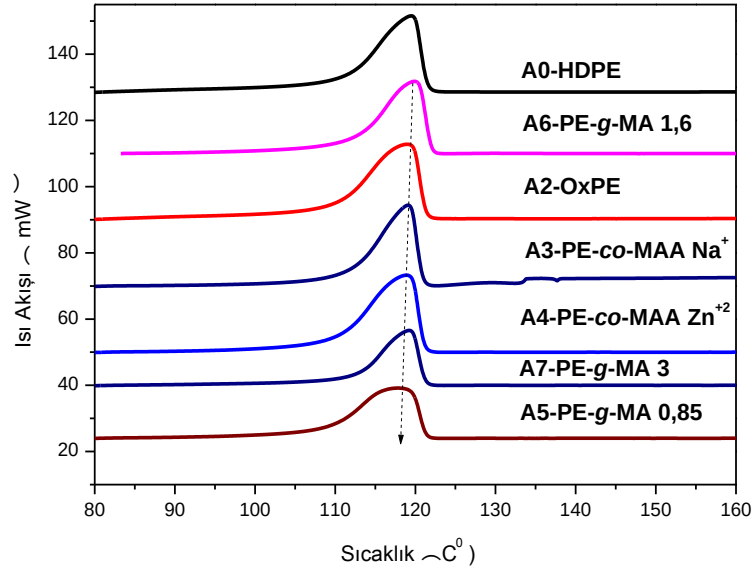
Hazırlanan nanokompozit örneklerinin erime ve kristallenme davranışları ile termal-oksitatif bozunma davranışları analiz edilerek farklı tiplerdeki uyumlaştırıcıların ve değişen organokil miktarı gibi parametrelerin nanokompozitlerin termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.4.1. DSC Bulguları

Şekil 4.19’da sabit organokil ve uyumlaştırıcı oranlarında, farklı tipte uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış örneklere ait erime pikleri Şekil 4.20’de ise aynı örneklere ait kristalizasyon pikleri HDPE ile birlikte gösterilmektedir. Ayrıca örneklerin erime pik alanlarından hesaplanan erime entalpileri ve kristalizasyon yüzdeleri (%X_c) Tablo 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.19. HDPE ve A serisi (farklı tipte uyumlaştırıcılarla sabit organokil-5 phr- ve sabit uyumlaştırıcı-% 8 ağ.-oranlarında hazırlanmış) örneklerinin erime endotermi (ısıtma hızı 10 °C)



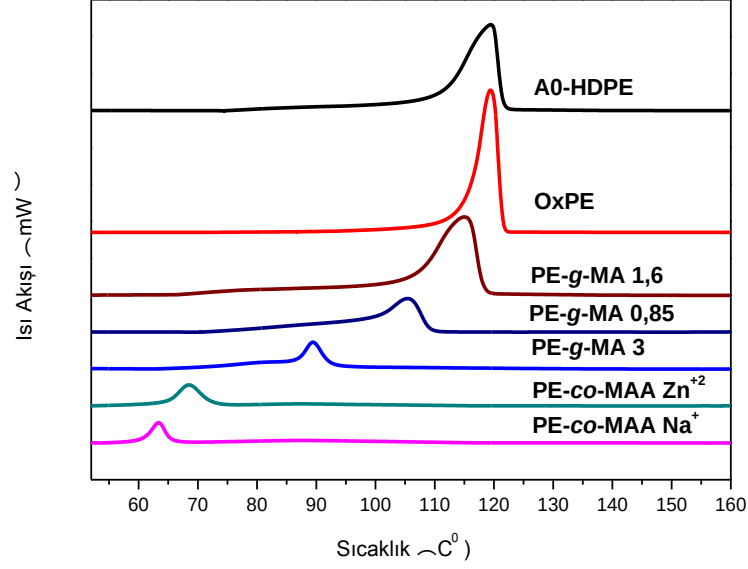
Şekil 4.20. HDPE ve A serisi (farklı tipte uyumlaştırıcılarla sabit organokil-5 phr- ve sabit uyumlaştırıcı-% 8 ağırlık oranlarında hazırlanmış) örneklerinin kristalizasyon ekzotermi (soğutma hızı 5 °C)

Tablo 4.13. HDPE ve A serisi örneklerine ait DSC sonuçları

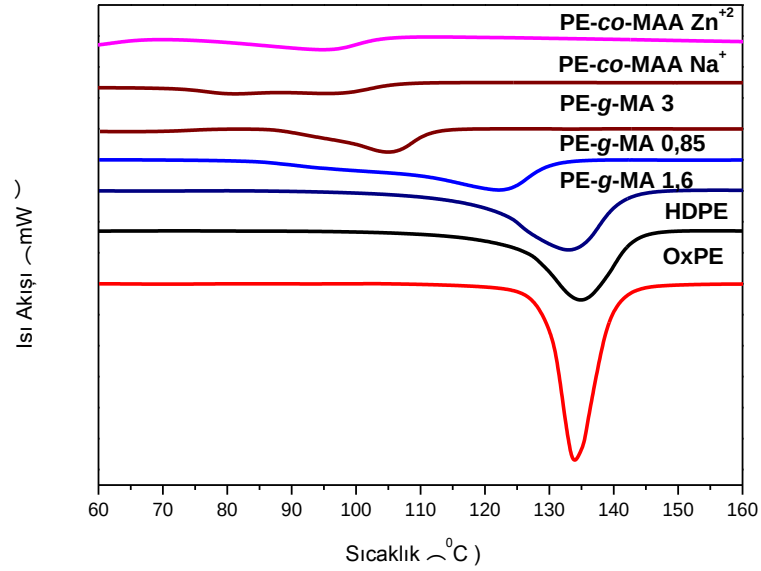
Örnek Kodu	Uyumlaştırıcı	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g.)	X _c (%)
A0	-	134,9	119,5	135,0	48,4
A2	OxPE	138,3	119	127,5	45,7
A3	PE-co-MAA Na ⁺	137,5	118,9	118	42,3
A4	PE-co-MAA Zn ⁺²	135,6	118,9	131,5	47,1
A5	PE-g-MA 0,85	133,9	117,9	124,25	44,5
A6	PE-g-MA 1,6	135	119,9	124,3	44,5
A7	PE-g-MA 3	134,4	119,2	112,8	40,4

Şekil 4.19,20 ve Tablo 4.13 birlikte incelendiğinde HDPE ve farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örneklerin erime sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları ve kristallenme yüzdelерinde meydana gelen farklılıkların farklı uyumlaştırıcı tiplerinden ya da yapıda bulunan organokil varlığından kaynaklandığını daha net belirleyebilmek amacıyla kullanılan uyumlaştırıcıların ve çift uyumlaştırıcı (OxPE, PE-g-MA 1,6) ile farklı organokil oranlarında hazırlanan örneklerin de DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 4.21’de farklı uyumlaştırıcıların kristallenme ekzotermi Şekil 4.22’de ise erime

endotermi verilmektedir. Uyumlaştırıcı polimerlerine ait erime entalpileri, T_m ve T_c değerleri Tablo 4.14’de görülmektedir.



Şekil 4.21. HDPE ve denemelerde kullanılan uyumlaştırıcıların kristalizasyon ekzotermi (Soğutma hızı 5 °C/dak.)

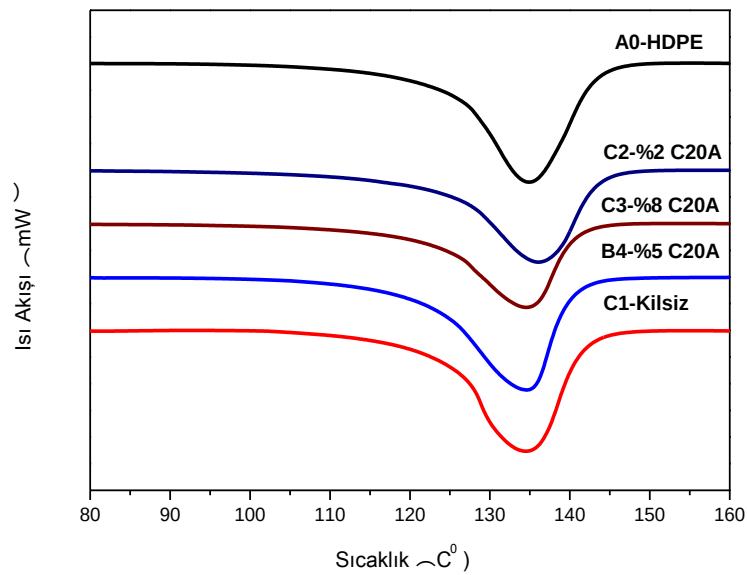


Şekil 4.22. HDPE ve denemelerde kullanılan uyumlaştırıcıların erime endotermi (Isıtma hızı 10 °C/dak.)

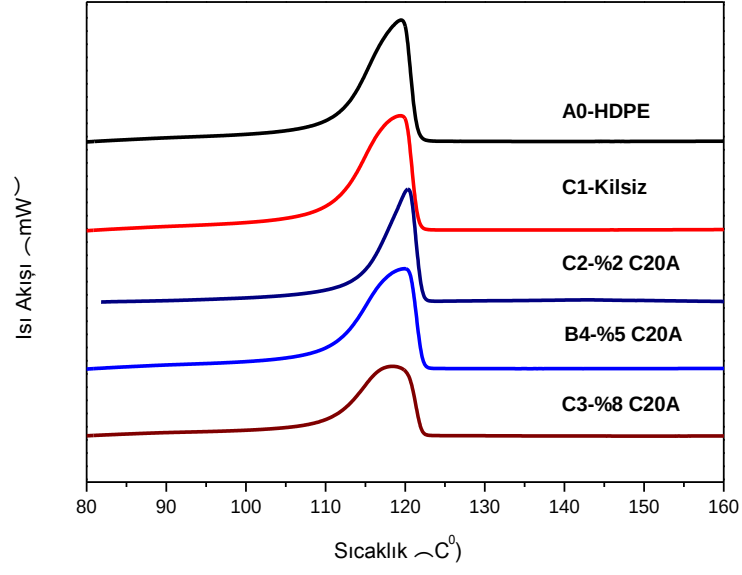
Tablo 4.14. Denemelerde kullanılan farklı uyumlaştırıcıların DSC sonuçları

Uyumlaştırıcı	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g.)	X _c (%)
OxPE	133,95	119,4	185,36	66,4
PE-g-MA 1,6	133,05	115	109,7	39,3
PE-g-MA 0,85	122,2	105,4	82,5	29,6
PE-g-MA 3	104,9	89,5	52,5	18,8
PE-co-MAA Na ⁺	95,7	63,38	47,9	17,2
PE-co-MAA Zn ⁺	95,16	68,5	24	8,6

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan örneklerin erime pikleri HDPE’ye göre bir miktar azalma göstermiştir. Şekil 4.21’de ki uyumlaştırıcı polimerlerinin erime pikleri de göz önünde bulundurulduğunda bu azalmanın düşük erime sıcaklığı gösteren uyumlaştırıcılardan kaynaklandığı görülmektedir. Ancak erime piklerinde meydana gelen değişim önemli bir farklanma olarak nitelendirilmemektedir. Farklı organokil oranlarında sabit oranlı çift uyumlaştırıcı ile hazırlanan örneklerin erime endotermi Şekil 4.23’de, kristallenme ekzotermi ise Şekil 4.24’de verilmiştir. Bu grup örneklere ait erime entalpileri ve kristalizasyon yüzdeleri Tablo 4.15’de görülmektedir.



Şekil 4.23. Farklı organokil oranlarında sabit miktarda (% 8ağ.) çift uyumlaştırıcı (OxPE,PE-g-MA 1,6) ile hazırlanmış örneklerin erime endotermi (Isıtma hızı 10 °C/dak.)



Şekil 4.24. Farklı organokil oranlarında sabit miktarda (% 8ağ.) çift uyumlaştırıcı (OxPE,PE-g-MA 1,6) ile hazırlanmış örneklerin kristalizasyon ekzotermeleri (Soğutma hızı 5 °C/dak.)

Tablo 4.15. Farklı organokil oranlarında hazırlanmış C grubu örneklerinin DSC sonuçları

Örnek Kodu	Organokil (phr)	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g.)	X _c (%)
HDPE	-	134,9	119,3	135,05	48,4
C1	-	134,5	119,5	131,6	47,2
C2	2	136,1	120,4	129,2	46,3
B4	5	134,5	119,5	127,68	45,8
C3	8	134,5	118,5	133	47,6

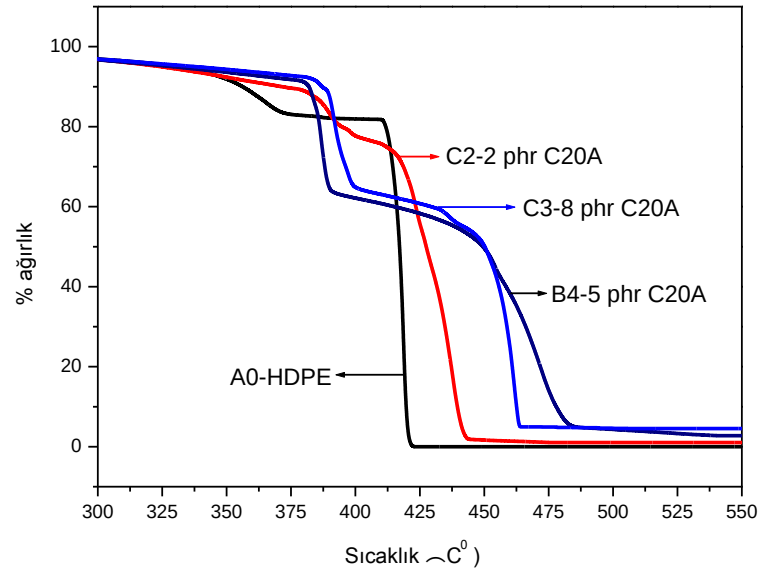
Şekil 4.21 ve Tablo 4.14 birlikte incelediğinde uyumlaştırıcıların kristal yapıları hakkında fikir edinebilmek mümkün olmaktadır. Görüldüğü gibi uyumlaştırıcılar arasında yüksek kristaliniteye sahip uyumlaştırıcı polimeri OxPE'dir. OxPE ısıtıl işlem sonucu yapısında meydana gelebilecek yapısal bozukluklardan dolayı film haline getirelememiş ve kristalizasyon yüzdesi XRD yöntemi ile hesaplanamamıştı. Ancak XRD yöntemiyle yüksek oranda amorf olduğu saptanmış PE-co-MAA Na^+ uyumlaştırıcısının PE-co-MAA Zn^{+2} uyumlaştırıcı ile birlikte en düşük kristalizasyon yüzdesine sahip yüksek oranda amorf yapıli bileşikler olduğu DSC sonuçlarında da görülmüştür. PE-g-MA'ler için ise kristalizasyon yüzdeleri ile aşılama dereceleri arasında paralel bir oran saptanmamış, % X_c değerleri, PE-g-MA 1,6 > PE-g-MA 0,85 > PE-g-MA 3 şeklinde bulunmuştur. Bu sıralama gaz geçirgenlik değerlerinde de aynı şekilde gözlenmiş olduğundan denemelerde kullanılan farklı aşılama derecelerine sahip üç farklı PE-g-MA için bariyer film eldesinde kullanılmak üzere aşılama derecesinin optimum 1,6 olması gerektiği söylenebilir.

Şekil 4.24'de farklı oranlarda organokil ile hazırlanmış nanokompozit örneklerinin kristallenme sıcaklıkları ve % X_c değerlerinde saf HDPE'e göre belirgin bir farklanma olmadığı görülmektedir. Literatürde, polimer-kil nanokompozitlerin termal davranışlarının incelendiği bir çok yayın bulunmaktadır. Bu yayınların bir kısmında polimer matris içerisinde disperse edilmiş organokil tabakalarının '*nucleating agent*' (çekirdekleştirme ajanı) olarak davranarak kristalizasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Ancak nano boyutlu organokil tabakalarının bu davranışı yavaş kristallenen (PP, PET gibi) polimerler için geçerlidir. Modesti ve arkadaşları, PP/PP-g-MA/Org.MMT nanokompozitlerin termal davranışlarını inceledikleri çalışmada saf PP'nin %28,1 olan kristalizasyon yüzdesinin %5 ağırlık. Org.MMT ilavesiyle % 50,9'a çıktığını tesbit etmişler ve bu artışı Org.MMT'in nanokompozit yapısında heterojen çekirdekleştirme ajanı olarak rol almasıyla açıklamışlardır [87]. Qu ve arkadaşları ise, yavaş kristallenen bir başka polimer olan PET'in termal davranışlarını inceledikleri çalışmada çözeltiden harmanlama metodu ile elde ettikleri PET/ Na^+ MMT nanokompozitlerin kristalizasyon hızlarında saf PET'e göre artış gözlemlemişler ve bu artışın Na^+ MMT'in çekirdekleştirme ajanı şeklinde davranması ile açıklamışlardır [85]. Bu

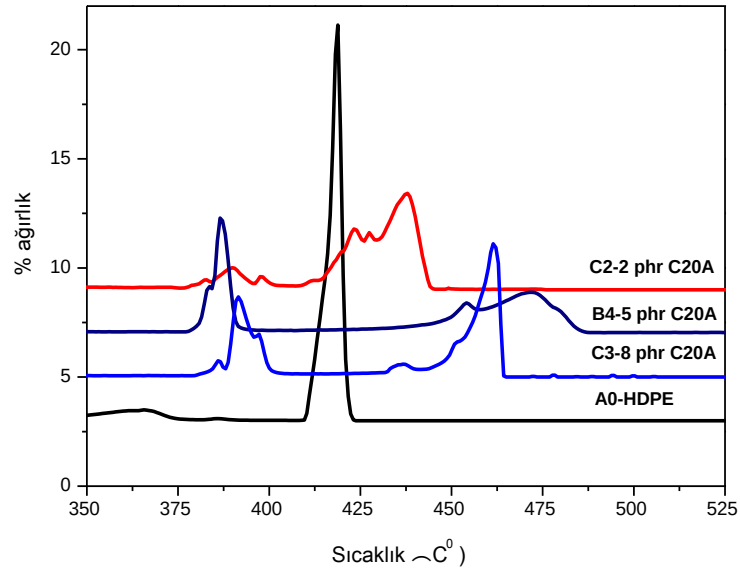
çalışmada kullanılan HDPE'in kil ile hazırlanmış nanokompozitlerinde ise daha farklı termal davranışlar gözlenmiştir. Osman ve arkadaşları, HDPE'e kalsiyum stearat, sodyum benzoat gibi nano boyutlu çekirdekletirme ajanları, Na^+ MMT ve Org. MMT ilave ederek farklı bileşimlerde nanokompozitler hazırlamışlar ve bu örneklerin termal davranışlarını incelemişlerdir. Na^+ MMT'in HDPE'nin kristalizasyon sıcaklığını bir miktar arttırdığını tesbit etmişlerdir. Ancak Na^+ MMT'in yapısındaki sodyum iyonlarının organik katyonlarla yer değiştirmesi suretiyle elde edilen Org.MMT ve diğer çekirdekletirme ajanlarının yapıya ilavesi ile HDPE'nin kristalizasyon davranışlarında belirgin bir değişim gözlenmemişlerdir [82]. Saheblian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada HDPE'e nano dolgu olarak hacimce % 10 oranında kalsiyum karbonat ilave edilerek çift vidalı ekstruderde hazırlanan nanokompozit örneklerin kristalizasyon davranışlarında belirgin bir farklanma gözlenmemiştir [88]. Benzer şekildeki bulgular bu çalışma da da elde edilmiştir. Morfolojik yapısından dolayı çok hızlı kristallenebilen bir polimer olan HDPE'ye ilave edilen organokil tabakaları, yavaş soğutma hızında (5 °C/dk.) kristallenme davranışları üzerinde herhangi bir etki göstermemektedir.

4.4.2. TGA BULGULARI

Farklı uyumlaştırıcı tipleri ve değişen organokil oranlarında hazırlanan örneklerin oksidatif şartlardaki ısı dayanımları TGA analizi ile tayin edilmiştir. Şekil 4.25'de sabit uyumlaştırıcı (% 8 ağ.) ve değişen organokil oranlarında (2,5,8 phr) hazırlanmış örneklerin % ağırlık değerlerinin sıcaklıkla değişimi HDPE ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.26'da ise bu örneklerin türetilmiş DTG grafikleri görülmektedir. DTG pik tepe sıcaklıkları, ısı bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkları göstermektedir. Tablo 4.16'da ise HDPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin ağırlıklarının başlangıç ağırlıklarının %90'ına düştüğü sıcaklık ($T_{0,9}$) ve DTG pik sıcaklıkları verilmektedir.



Şekil 4.25. Farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin TGA grafikleri



Şekil 4.26. Farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin DTG pikleri

Tablo 4.16. HDPE ve farklı organokil oranlarında hazırlanmış örneklerin TGA sonuçları

Örnek Kodu	Organokil (phr)	T _{0,9} (°C)	DTG Pik Sıcaklığı (°C)
A0	-	353,0	418,9
C2	2	364,0	437,9
B4	5	384,6	472,0
C3	8	387,5	461,8

Şekil 4.25 ve Tablo 4.16'dan görüldüğü gibi organokil ilave edilmiş örneklerin ısıl bozunma başlangıç sıcaklıkları saf HDPE'nin ısıl bozunma başlangıç sıcaklığından daha yüksektir. Örneklerin T_{0,9} sıcaklıkları karşılaştırıldığında, örnek ağırlığının başlangıç ağırlığının %90'ına düştüğü sıcaklık değerleri yapıdaki organokil miktarı ile orantılı şekilde artış göstermiştir. Nanokompozit yapısına 8 phr organokil ilavesi ile (C3 örneği) T_{0,9} sıcaklığında 34,5°C kadar artış kaydedilmiştir. Polimer-kil nanokompozitlerin ısıl bozunma davranışlarının incelendiği çalışmalarda, polimer matris içerisine disperse edilmiş kil tabakalarının malzemenin termal stabilitesi üzerine iki farklı etkisi olduğu kaydedilmiştir. Bu etkilerden biri kil tabakalarının nanokompozitin bozunmasını katalizleyici etkisidir. Polimer-kil nanokompozitlerin bozunmalarının ilk aşamasında, polimer matris içinde yığılma meydana getirmiş kil tabakaları birikmiş ısıyı tutarak, bozunma prosesini hızlandırıcı ısı kaynağı görevi görürler. Aynı zamanda organokil tabakaları arasındaki amin bileşikler Hoffman eliminasyon reaksiyonuna göre bozunurken, oluşan uçucu bozunma ürünleri polimer fazın bozunmasını katalizleyici etki gösterirler. Diğer taraftan, kil tabaka dağılımının iyi olması durumunda tabakalar, amin bileşiklerinin bozunmasını sağlayan oksijen moleküllerinin yapıya difüzyonuna karşı bariyer etki gösterip nanokompozitlerin termal stabilitelerini arttırırlar. Organokil tabakalarının nanokompozit yapı içindeki bu çift etkisi birlikte göz önünde bulundurulduğunda, polimer matrise düşük fraksiyonlarda ilave edilen kilin iyi disperse olup bariyer etkinin baskın olacağı söylenebilir. Ancak, artan kil oranlarında kil dağılımının kötüleşmesiyle tabakalarının bozunmayı katalizleyici etkisi öne çıkacağından, nanokompozitin termal stabilitesinde azalma gözlenecektir. Bu çalışmada, artan organokil miktarı ile, örneklerin ısıl

bozunma sıcaklıklarında artış kaydedilmiştir. Şekil 4.26'daki DTG pikleri incelendiğinde örneklerin bozunmalarının iki kademeli olarak gerçekleştiği görülmektedir. Başlangıçtaki bozunma pikleri yapısında yüksek miktarda fonksiyonel grup içeren, düşük termal dirence sahip uyumlaştırıcı görevi gören polimerlere, ikinci pikler ise ana polimer matrisi oluşturan HDPE'e aittir. Termal bozunmanın kil tabakaları arasında bulunan amin bileşiklerinin bozunması esasına dayandığı göz önünde bulundurulduğunda, yapıdaki organokil miktarı arttıkça termal stabilitenin azalması beklenebilir. Ancak aralanmış tabakalı yapıya sahip bu örneklerde organokil tabakaları, amin bileşiklerinin bozunmasını katalizleyen oksijen moleküllerinin geçişine karşı bariyer etki göstererek örneklerin ısı dayanımlarını yükseltirler. B4 (5 phr C20A) ve C3 (8 phr C20A) örneklerinin $T_{0,9}$ sıcaklıkları karşılaştırıldığında artan organokil miktarı ile termal bozunma sıcaklıklarında belirgin farklanma gözlenmemiştir. B4 örneğine ait $T_{0,9}$ değeri 384,6 iken, C3 örneğine ait $T_{0,9}$ değeri 387,5'dur. Ayrıca Şekil 4.26'daki DTG pikleri ve Tablo 4.16'daki DTG pik sıcaklıkları incelendiğinde, 8 phr organokil içeren C3 örneğine ait DTG pik sıcaklığının 5 phr organokil içeren B4 örneğine ait pik sıcaklığından daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu iki bulguyu ise polimer matris içerisinde disperse edilen organokil miktarının belli bir değerin üzerine çıkması sonucu tabakaların bariyer etkisinden ziyade katalizleyici etkisinin baskın olması şeklinde açıklayabiliriz. Ancak organokilin bariyer ve katalizleyici etkilerinin hangisinin baskın olduğunu anlayabilmek için 8 phr olarak kullanılan en yüksek organokil miktarının kritik oran olmadığı açıktır. Bu konuda daha ayrıntılı çalışmalar, bileşimdeki organokil miktarının farkedirilmesi ve örneklerin ısı bozunma kinetiklerinin incelenmesi ile kantitatif sonuçlara erişilerek gerçekleştirilmelidir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

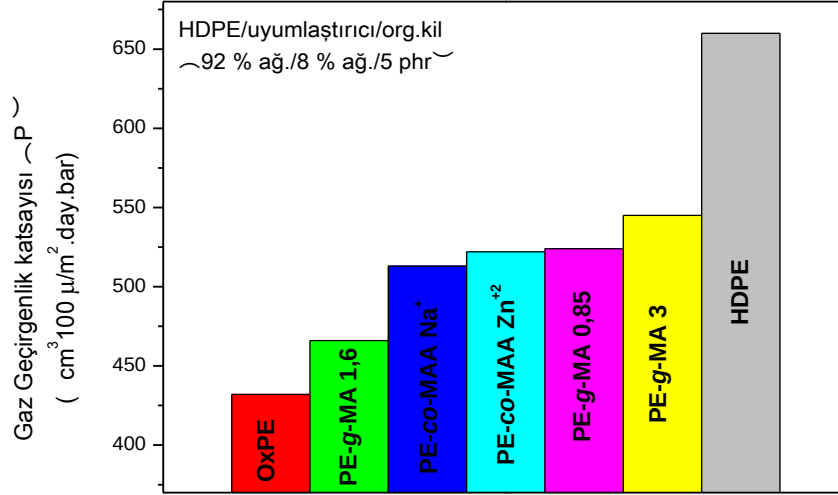
Bu çalışmada, son yıllarda hızla gelişen ambalaj endüstrisi için yenilikçi bir gelişme olan nanokompozit filmler, polimer faz olarak HDPE, nano dolgu olarak organokil ve farklı uyumlaştırıcılar (PE-*g*-MA, OxPE, iyonomerler) kullanılarak çift vidalı ekstruderde eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin ve filmlerin yapısal ve gaz geçirgenlik özellikleri ile termal davranışları farklı analiz yöntemleri ile belirlenmiştir.

Nanokompozitlerde gelişen tüm özelliklerin nanodolgu olarak kullanılan organokilin HDPE matris içerisinde eksfoliye olabilmesi ve tam dağılmış tabakalı yapıya yakın morfoloji sağlanabilmesi olduğu bilgisine dayanarak örneklerin ilk olarak mikro-yapısal özellikleri XRD analizi ile incelenmiştir. İlk olarak sabit bileşimdeki örneklerde farklı uyumlaştırıcı tiplerinin organokil dağılımına etkisi incelenmiştir. Literatürde en yaygın kullanım alanına sahip uyumlaştırıcı tipi olan (maleik anhidrit aşılansız polietilen) PE-*g*-MA'nın bu çalışmada farklı aşılansız derecelerine sahip üç ayrı tipi kullanılmıştır. (PE-*g*-MA 0,85, PE-*g*-MA 1,6, PE-*g*-MA 3) Bu üç tip uyumlaştırıcıdan organokil dağılımında en üstün performansı PE-*g*-MA 1,6'nın gösterdiği tesbit edilmiştir. Maleik anhidrit aşılansız dereceleri ile, organokil dağılımı arasında ise paralel bir sıralama gözlenmemiş, üç farklı aşılansız derecesine sahip uyumlaştırıcının organokili dağıtma performansı, PE-*g*-MA 1,6 > PE-*g*-MA 0,85 > PE-*g*-MA 3 şeklinde sıralanmıştır. PE-*g*-MA 1,6 ile dağılmış tabakalı yapıya yakın sonuçlar kaydedilmişken, PE-*g*-MA 0,85 ve PE-*g*-MA 3 ile aralanmış-dağılmış karma yapıya (yarı-eksfoliye) ulaşıldığı düşünülmektedir. Uyumlaştırıcının organokili polimer matris içerisinde dağıtma mekanizması göz önünde bulundurulduğunda viskozite, uyumlaştırıcı polimerinin fonksiyonallitesi, molekül ağırlığı ve proses şartları önemli parametreler olmaktadır. Üç farklı aşılansız derecesine sahip PE-*g*-MA arasında PE-*g*-MA 3 en yüksek fonksiyonalliteye sahiptir ve bu özelliği sayesinde organokil tabakaları ile etkin arayüzey etkileşimi sağlayarak organokil dağılımını iyileştirmesi beklenmektedir. Ancak organokil dağılımını etkileyen bir diğer parametre olan viskoziteyi göz önünde bulundurursak artan maleik anhidrit aşılansız yüzdesi ile viskozite azalma göstermekte bu da ekstruderin vidası tarafından sağlanan kesme kuvveti ile organokil dağılımını zayıflatmaktadır. Bu iki etki birlikte ele alınırsa

kullanılan PE-g-MA'lar arasında en iyi organokil dağılımını neden 1,6 aşılma derecesine sahip olan tipin sağladığı sorusuna cevap verilmiş olmaktadır. Denemelerde, iyonomer tipi uyumlaştırıcı olarak polietilen-ko-metakrilik asitin Na^+ ve Zn^{+2} tuzları (PE-co-MAA Na^+ , Zn^{+2}) kullanılmıştır. Bu uyumlaştırıcılar ile yarı-eksfoliye yapı olduğu tesbit edilmiştir. PE-co-MAA Na^+ tuzu iyonomerinin PE-co-MAA Zn^{+2} tuzuna göre organokil tabakalarını daha iyi dağıttığı gözlenmiştir. Dağılmış tabakalı yapıya ulaşma performansı neredeyse PE-g-MA 1,6 kadar yüksek olan PE-co-MAA Na^+ 'nin kil tabakalarını daha iyi dağıtmasının sebebi, organokilin tabakalar arasındaki organik amonyum bileşimini muhafaza etmesi olarak değerlendirilmektedir. Böylece kil tabakaları arasındaki organofilik gruplarla “polimer + uyumlaştırıcı” fazı arasında etkileşimler kurulabilmektedir. Na^+ un iyon yarıçapı $0.98 \text{ \AA}$ dur. Oysa daha küçük iyon yarıçapına sahip farklı katyonik gruplar içeren (örn. Li^+ ve Zn^{+2} tuzları) iyonomerler kullanıldığında kil tabakaları arasındaki kuarterner amonyum grupları ile iyonomerin katyonik grubu arasındaki etkileşimler nedeniyle geri dönüşsüz (irreversible) iyon değişimleri gerçekleştiği ve iyon yarıçaplarına bağlı olarak, bazı durumlarda, katyonların kil tabakalarının kristal örgüsü içine katıldıkları belirtilmiştir [90]. Bu durumda organo-katyonlarını iyon değişimi ile kaybetmiş kilin polimer matris içinde dağılması ya da kil tabakaları ile polimer zincirleri arasında kuvvetli arayüzey etkileşimlerinin gerçekleşmesi mümkün olamamaktadır. Na^+ iyonomeri için ise, bu durumun söz konusu olmadığı ve polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerinin sağlandığı düşünülmektedir. Denemelerde etkisi incelenen diğer bir son uyumlaştırıcı tip ise, kullanımı ile ilgili çok az yayın bulunan [22,81] ve bu yayınlarda kaydedilen özellikleri baz alınarak etkisi incelenmiş olan okside polietilendir (OxPE). OxPE yapısında, kontrollü oksidasyonla bir çok fonksiyonel grup bulunduran bir polimerdir. Organokil dağılımında ise bu uyumlaştırıcının en zayıf etkiye sahip olduğu görülmüştür. Düşük viskozite ve molekül ağırlığına sahip OxPE'nin organokil dağılımını sağlama mekanizması kil tabakalarının arasına girerek tabaka arası mesafeleri açması suretiyle gerçekleşen difüzyon prosesine göre olmaktadır. Bu uyumlaştırıcı polimerinin organokil dağılımında yetersiz kalması, nanokompozitlerde eksfoliye yapıya ulaşılmasında ekstruderin vida hızı ile sağlanan kesme kuvveti etkisinin difüzyon etkisinden daha kuvvetli olabileceğini göstermiştir. Çift uyumlaştırıcı içeren örneklerin hazırlanmasında gaz geçirgenlik değeri düşük ancak organokili dağıtmada yetersiz olan OxPE uyumlaştırıcısı, bu özelliğinin iyileştirilmesi

amacı ile diğer uyumlaştırıcı polimerleri ile ikili olarak kullanılmış ve tüm ikili uyumlaştırıcı içeren örneklerde organokil dağılımının OxPE'nin tek başına gösterdiği dağılıma göre artış gösterdiği tesbit edilmiştir. Ardından organokil oranının değişimi ile hazırlanmış örneklerin XRD analizi yapılmış ve 2 phr organokil oranında yarı dağılmış yapıya ulaşıldığı görülmüştür. Artan organokil miktarı ile dağılımın kötüleşmesi beklenirken 8 phr organokil oranı ile hazırlanmış örneklerde tabakalar arası mesafe (d_{001}), 5 phr organokil ile hazırlanan örneklere göre daha yüksek çıkmış, bunun da artan viskozite ile ekstruderin kesme kuvveti sayesinde gerçekleştiği düşünülmüştür. Sabit organokil oranında artan uyumlaştırıcı miktarının organokil dağılımına etkisinin incelendiği örneklerde ise beklendiği gibi artan uyumlaştırıcı miktarı ile yarı dağılmış yapıya ulaşılmıştır.

Nanokompozit örneklerin gaz geçirgenlik özelliklerine farklı uyumlaştırıcı etkisinin incelendiği örneklerde OxPE'nin en düşük gaz geçirgenliğini gösterdiği kaydedilmiştir. Literatürde OxPE'nin nanokompozitlerde ara yüzey etkileşimini sağlayan uyumlaştırıcı bileşeni olarak kullanımına sadece bir yayında rastlanmıştır. Durmuş ve ark.'nın yaptığı bu çalışmada LLDPE/org.MMT nanokompozitlerin eriyik prosesle eldesine uyumlaştırıcı olarak OxPE kullanılmış, bu uyumlaştırıcı ile aralanmış tabakalı yapıya ulaşılırken gaz geçirgenlik değerlerinde PE-g-MA'a oranla daha fazla iyileşme kaydedilmiştir [22]. Jacquelot ve ark. da, uyumlaştırıcı olarak HDPE-g-MA, LDPE-g-MA ve okside wax kullandıkları polietilen (metallocene, PE_{met})/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenlik ölçümlerinde, okside wax ile hazırlanan örneklerin PE-g-MA'a göre daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir [81]. Bu çalışmada kullanılan tüm uyumlaştırıcılar için nanokompozit filmlerin değişen gaz geçirgenlik değerleri Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Farklı tipte uyumlaştırıcı içeren nanokompozit örneklerde gaz geçirgenlik değeri değişimi

Uyumlaştırıcı olarak OxPE' nin kullanıldığı örneklerin aralanmış tabakalı yapıda olmalarına rağmen, PE-g-MA ve iyonomerler ile hazırlanan dağılmış yapılı örneklerden daha düşük gaz geçirgenlik değerlerine sahip olmaları, Nielsen tarafından öngörülen dolaşımlyol modelinin uyumlaştırıcı kullanımıyla hazırlanan polimer/kil nanokompozitlerinde her durum ve bileşim için doğru yaklaşım olmadığını göstermektedir. Bu nedenle farklı uyumlaştırıcıların gaz geçirgenlik özelliklerine etkileri, polimer-kil nanokompozitlerdeki gaz geçirgenlik özelliklerinin dolaşımlyol modeline ilave olarak polimer-kil ara yüzey etkileşimi ile olan bağıntısını ortaya koyan Beall tarafından geliştirilmiş kavramsal model (*new conceptual model*) yaklaşımı da göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Beall, modelinde, temel olarak nanokompozit bileşenlerinin arayüzey karakteristiklerinin malzemenin gaz geçirgenlik özelliklerini belirleyici olduğunu öne sürmektedir. Bu modele göre uyumlaştırıcı molekülleri ile organokil tabakaları arasında meydana gelen etkileşim sayesinde polimer faz içerisinde tutuklanmış polimer bölgesi denilen düşük serbest hacime ve buna bağlı olarak da düşük gaz geçirgenliğine sahip bölgeler oluşur ve bu bölgelerden gaz moleküllerinin geçişi güçleşeceği için elde edilen nanokompozit filmin gaz bariyer özelliklerinde gelişmeler kaydedilir. Beall modeline göre tutuklanmış polimer bölgesinin hacmi, uyumlaştırıcı polimerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile bağıntılıdır. Uyumlaştırıcı yapısındaki fonksiyonel gruplar arttıkça, organokil ile etkileşimi ve meydana getireceği tutuklanmış polimer hacmi artacaktır. Bu çalışmada kullanılan uyumlaştırıcı polimerleri ele alındığında, yapısında karboksilik asit, ester, aldehit, keton gibi fonksiyonel gruplar bulunduran OxPE en yüksek fonksiyonalliteye

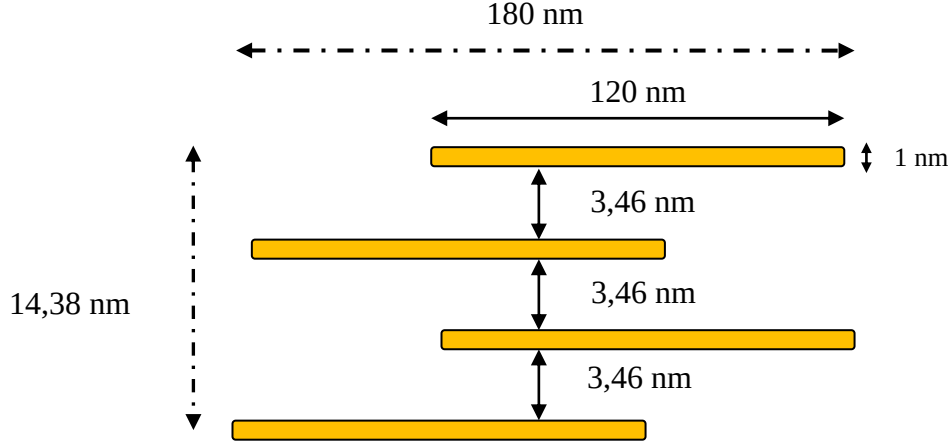
sahip uyumlaştırıcı olmakta ve en düşük gaz geçirgenlik değerini göstermektedir. OxPE bu özelliği ile Beall [86] modeline uygun davranış gösterdiği tesbit edilmiştir.

Bu tez çalışmasının en özgün yanı olarak nitelendirilebilecek kısmı, uyumlaştırıcı çiftlerinin gaz geçirgenlik özelliklerine etkisinin incelenmesi olmuştur. Tek uyumlaştırıcı kullanımı ile en düşük gaz geçirgenlik değerini gösteren OxPE, denemelerde kullanılan diğer uyumlaştırıcılar ile ikili oluşturacak şekilde eşit miktarlarda yapıya ilave edilmiş ve gaz geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. OxPE ve PE-*g*-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile en düşük gaz geçirgenlik değeri kaydedilmiştir. Nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve morfolojik yapılarını birlikte ele aldığımızda çift uyumlaştırıcı kullanımının her iki özelliği de iyileştirici etkisi olduğu gözlenmiştir. Tek başına en düşük gaz geçirgenlik değerini gösteren OxPE ile ancak aralanmış tabaka yapısı elde edilebilirken, PE-*g*-MA 1,6'nın da yapıya ilavesi ile hem yarı dağılmış tabakalı yapıda hemde gaz moleküllerine karşı yüksek bariyer özellik gösteren, şeffaf, ekstrüzyon prosesine uygun nanokompozit filmler elde edilmiştir.

Çift uyumlaştırıcı içeren nanokompozit örneklerine değişen oranlarda organokil ilave edilmiş ve gaz geçirgenlik özelliklerinin dolaşımly yol modeline uygun şekilde değiştiği gözlenmiştir. Denemelerde en düşük gaz geçirgenlik değeri C3 (HDPE-% 92 ağ./OxPE-%4 ağ.,PE-*g*-MA 1,6-%4 ağ./C20A-8 phr) örneğinde kaydedilmiştir. Bu örneğe ait gaz geçirgenlik değeri $384 \text{ cm}^3 \cdot 100\mu / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ olarak ölçülmüştür ve saf HDPE'e göre gaz geçirgenlik değerindeki iyileşme % 42'dir. Bu iyileşme yüzdesi literatürde ulaşılan iyileşme yüzdelere göre oldukça yüksektir. Konuyla ilgili yapılan literatür çalışmaları ve gaz geçirgenlik değerlerinin karşılaştırmaları ilgili bölüm sonunda tablo halinde verilmiştir.

Farklı organokil oranlarında hazırlanan örneklerin kil dağılım oranları (A_f) Nielsen modeline göre hesaplanmış, OxPE,PE-*g*-MA 1,6 uyumlaştırıcı çifti ile hazırlanmış örneklerde dağılım oranı $\approx 12-20$, OxPE-PE-co-MAA Na⁺ ile hazırlanmış örneklerde ise dağılım oranı $\approx 10-17$ arası çıkmıştır. XRD bulgularından elde edilen tabakalar arası mesafe değeri (d_{001}) ve Nielsen modelinden hesaplanan kil dağılım oranları (A_f) birlikte kullanılarak nanokompozit örneklerinde organokil dağılımının fiziksel yapısı Şekil 5.2'deki gibi şematize edilebilmektedir. Bu fiziksel modele göre B1 örneği için

nanokompozit yapısındaki organokil tabakaları yaklaşık 4 tabakanın bir araya gelmesiyle oluşmuş tabaka yığılımları (*tactoid*) olarak düşünülebilmektedir. B1 örneği için XRD analizinden bulunan tabakalar arası mesafe (d_{001}) değeri 3,46 nm, dağılım oranı (A_f) ise 12'dür.



Şekil 5.2. B1 örneğine ait polimer matris içerisinde org.kil dağılımı için düşünülen fiziksel model

Nanokompozit örneklerin gaz geçirgenlik cihazının yazılımı tarafından hesaplanan ve Tablo 4.11'de verilen difüzyon katsayıları (D), artan organokil miktarı ile birlikte azalma göstermiştir. Bu da dolaşımly yol modeli esasına göre, tabakalı killerin polimer matris içinde gaz moleküllerinin geçiş yolunu uzatan geçirimsiz bloklar olarak davranarak difüzyonu güçleştirdiğinin deneysel sonuçlarla desteklendiğini göstermiştir.

Nanokompozit örneklerin bileşimindeki uyumlaştırıcı oranın artması sonucu XRD analizlerinden tesbit edildiği gibi organokil dağılımında iyileşme kaydedilmiştir. Aynı iyileşme gaz geçirgenlik değerlerinde görülmemiştir. Artan uyumlaştırıcı miktarı ile iyileşen organokil dağılımının gaz geçirgenliğini düşürmesi beklenebilir. Ancak D1 (HDPE-% 84 ağ./OxPE-% 8ağ.,PE-g-MA 1,6-% 8ağ./C20A-5 phr) ve D2 (HDPE-%76 ağ./OxPE-% 12ağ.,PE-g-MA 1,6-% 12ağ./C20A-5 phr) örneklerinin gaz geçirgenlik değerlerinde B4 (HDPE-% 92 ağ./OxPE-% 4ağ.,PE-g-MA 1,6-% 4ağ./C20A-5 phr) örneğine göre iyileşme gözlenmemiş aksine D2 örneğinin gaz geçirgenlik değerinde artış kaydedilmiştir. Buradan 5 phr organokilin polimer matris içinde dağılımını sağlamak için % 8ağ. uyumlaştırıcının yeterli olabileceği söylenebilir.

Nanokompozitlerde, fiziksel özellikleri iyileştirebilmek ve etkin kil dağılımını sağlayabilmek için uyumlaştırıcı/kil oranının literatürde genel kabulünün en az 3 olması gerektiği göz önüne alındığında, maliyeti yüksek olan uyumlaştırıcı polimerlerinin bileşimde yüksek miktarlarda kullanımına ihtiyaç duyulmaması da polimer-kil nanokompozitlerin eldesindeki bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Nanokompozit örneklerin termal davranışları DSC ve TGA analizleri ile tayin edilmiştir. DSC analizleri ile farklı uyumlaştırıcı tiplerinin, çift uyumlaştırıcı kullanımının ve bileşimdeki organokil değişiminin nanokompozit örneklerinin erime, kristallenme sıcaklıkları ve kristalizasyon yüzdelerine (% X_c) etkisi incelenmiştir. DSC analizi ile hesaplanan % X_c değerleri, XRD piklerinin Gaussian çoklu pik ayrıştırma-atama yöntemiyle modellenmesi ile hesaplanan % X_c değerleri ile yakın sonuçlar vermiştir. Ancak organokilin yada farklı tipteki uyumlaştırıcıların nanokompozit örneklerin erime, kristallenme sıcaklıkları yada % X_c değerlerinde belirgin bir farklanmaya yol açmadığı gözlenmiştir. Farklanma gözlenememesinin sebebi, saf HDPE'nin düzgün doğrusal zincirlerden oluşan ve bu yapısından dolayı çok hızlı kristallenebilen bir polimer olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde HDPE'nin yapısına ilave edilen nanodolguların kristal yapı üzerinde belirgin değişimler meydana getirmediğini gösteren çalışmalar mevcuttur [82,88]. Ayrıca DSC analizi ile denemelerde kullanılan uyumlaştırıcıların tek başına kristal yapıları incelenmiş ve tez çalışmasında en düşük gaz geçirgenlik değerine sahip olması nedeniyle temel alınan OxPE'nin uyumlaştırıcılar arasında en yüksek % X_c 'ye sahip olduğu görülmüştür. Örneklerde, organokil dağılımı ve/veya gaz geçirgenlik özelliklerinde iyi sonuçlar vermeleri nedeniyle kullanımları daha detaylı incelenen OxPE, PE-*g*-MA 1,6 ve PE-co-MAA Na⁺ uyumlaştırıcılarının gaz geçirgenlik ve % X_c değerleri Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Denemelerde kullanımı ile iyileştirilmiş gaz geçirgenlik değerlerine ulaşılan uyumlaştırıcıların kendi başına ölçülen gaz geçirgenlik ve % X_c değerleri

Uyumlaştırıcı	Gaz Geçirgenlik (P) değeri ($\text{cm}^3 \text{ 100}\mu\text{m}^2\text{.d.bar}$)	% X_c
OxPE	597,5	66,4
PE- <i>g</i> -MA 1,6	846 $\pm$ 7	39,3
PE-co-MAA Na ⁺	1086 $\pm$ 13	17,2

Tablo 5.1’de uyumlaştırıcı polimerleri için, gaz geçirgenlik özelliklerinin kristalinite ile olan bağıntısı görülmektedir. Denemelerde kullanımı ile en iyi gaz geçirgenlik değerine sahip nanokompozit film eldesi sağlanan uyumlaştırıcı olan OxPE, görüldüğü gibi kendi başına da en düşük gaz geçirgenlik değerini gösteren uyumlaştırıcı polimeridir. OxPE’in bu özelliği yüksek derecede kristalin yapısı ile ilişkilendirilebilir.

TGA analizleri ile nanokompozit yapısına değişen oranlarda organokil ilavesinin örneklerin termal stabiliteleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı oranlarda organokil kullanılarak hazırlanan örneklerin ısı bozunma sıcaklıkları, saf HDPE’ye göre artış göstermiştir. Bu artışın, yapı içindeki organokil tabakalarının ısı bozunmayı sağlayan hava ya da oksijenin difüzyonunu engelleyici yalıtkan bloklar olarak davranmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneklerin ısı bozunma davranışı iki kademeli olarak gerçekleşmiştir. Bu kademelerden ilkinde düşük termal dirence sahip uyumlaştırıcı polimerlerinin, ikinci kademesinde ise ana matris olan HDPE’nin bozunmasının gerçekleştiği düşünülmektedir. Polimer-kil nanokompozitlerin Hoffman eliminasyon reaksiyonuna göre ilerleyen ısı bozunmalarında organokil tabakalarının mevcut iki karşıt etkisinin daha net görülebilmesi için 8 phr miktarının üzerinde organokil ilavesi ile denemelerin yapılması ve ısı bozunma kinetiklerinin incelenmesi öngörülmektedir. Zhao ve arkadaşları PE-kil nanokompozitlerin azot atmosferinde termal stabilitelerini inceledikleri çalışmalarında, nanokompozitlerin ısı bozunma sıcaklıklarının, saf PE’e göre yüksek olduğunu tesbit etmişlerdir. Artan kil ilavesi ısı bozunma sıcaklıklarında azalma kaydeden çalışma grubu, bu azalmayı yüksek kil oranı ile hazırlanan nanokompozitlerde kil tabakalarının katalizleyici özelliklerinin bariyer özelliklerinden baskın olmasına dayandırmışlardır [43].

Bu tez çalışmasında farklı uyumlaştırıcı tiplerinin tek başına ve ikili olarak bileşime katılması ve değişen organokil miktarının elde edilen nanokompozit filmlerin başta gaz geçirgenlik olmak üzere, yapısal ve termal özelliklerine etkileri incelenmiştir. Literatürde, benzer yada farklı yöntemler, nanodolgu ve uyumlaştırıcılarla hazırlanan polimer-kil nanokompozitlere ilişkin bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu tez çalışması ile nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinde sağlanan iyileşme literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılmış ve Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Gaz geçirgenlik bulgularının literatür çalışmaları ile karşılaştırması

Yazarlar ve yayın yılı	Polimer	Uyumlaştırıcı adı ve miktarı (% ağı.)	Nanodolgu adı ve miktarı	Gaz geçirgenlik değeri (P)	% iyileşme
Bu çalışma	HDPE	OxPE,PE-g-MA 1,6-(% 4-4)	C20A-8 phr	384 cm ³ 100μ/m ² .d. bar	42
Durmuş ve diğ., 2007 [22]	LLDPE	OxPE-%15	C20A-%5 ağı.	2,41 Barrer	55
Jacquelot ve diğ., 2006 [81]	PE _{met} (<i>Metallocene polyethylene</i>)	-HDPE-g-MA-% 20 -PEoLV-% 20 (Düşük viskoziteli okside vaks) -PEoHV-% 20 (Yüksek viskoziteli okside vaks)	MMT-%10ağı. MMT-% 5 ağı. MMT-%5 ağı.	1,1Barrer 0,93 Barrer 0,87 Barrer	30 41 45
Picard ve diğ., 2008 [91]	HDPE	PE-g-MA-%20	Nanofil 15-%5 ağı.	0,81 Barrer	25
Osman ve diğ., 2004 [82]	HDPE	-	Org.modifiye C Na ⁺ -% 3 ağı.	34 cm ³ μ/m ² .d.mm Hg	33
Valdes ve diğ., 2006 [17]	LDPE	PE-g-MA-%12	C20A-%4 ağı.	3850 cm ³ /m ² d	36
Hotta ve diğ.,2004 [24]	LLDPE	PE-g-MA-% 15	C20A- %5 ağı.	4,46 Barrer	20
Dadbin ve diğ., 2008 [89]	LDPE/LLDPE 70/25	PE-g-MA-% 5	Nanolin DK4- % 5 ağı.	1,38 Barrer	50

5.1. TEZ ÇALIŞMASININ DEVAMI İÇİN ÖNGÖRÜLER/PLANLAR

Bu çalışmada, farklı tiplerdeki uyumlaştırıcıların tek başına ve ikili olarak kullanımı durumunda HDPE-kil nanokompozitlerin gaz geçirgenlik, mikro yapı ve termal özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Tez çalışmasının devamında nanokompozit yapısındaki organokil dağılımının daha net açıklanabilmesi ve XRD bulgularının desteklenebilmesi amacı ile TEM analiz yöntemiyle örneklerin yapısal karakterizasyonunun yapılması öngörülmektedir. Ayrıca PALS (Positron Annihilation Lifetime Spektroskopisi) yöntemi ile yapıdaki serbest hacimin belirlenmesi ile gaz geçirgenlik değerlerindeki düşüşün nedeni aydınlatılacaktır. Örneklerin ısı davranışları üzerinde organokil etkisinin daha iyi anlaşılması için nanokompozitlerin ısı bozunma kinetiklerinin incelenmesi ile bozunma hızları ve mekanizmaları kantitatif olarak tayin edilecektir.

Bu çalışmada ilk kez denenen çift uyumlaştırıcı kullanımının farklı yoğunluklardaki polietilenlerin gaz geçirgenlik, termal ve mekanik özelliklerine (LLDPE-LDPE) etkisinin incelenmesi düşünülmektedir. Çalışmaların devamında da eriyikten harmanlama yöntemi ile hazırlanması düşünülen nanokompozitlerin ayrıca blow molding (film şişirme) yöntemi ile tek katlı film halinde şekillendirilmesi öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. ISHIDA, H., CAMPELL, S., BLACKWELL, J., 2000, General Approach to Nanocomposite Preparation, *Chemistry of Materials*, 12, 1260-1267.
2. LE BARON, P.C., WANG, Z., PINNAVAIA, T.J., 1999, Polymer Layered Silicate Nanocomposites an Overwiev, *Applied Clay Science*, 15, 11-29.
3. SEMERCİ, B., Türk Plastik Sektöründe Gelişmeler ve Beklentiler, PAGEV, <http://www.pagev.org.tr>, [Ziyaret Tarihi: 18 Eylül 2008].
4. CESUR, A., BEYENAL, S., AYDIN, İ., KOYUN, A., TEKE, İ., 2005, *Ekstrude Edilmiş Plastik Esaslı Malzeme ile Yüzey Kaplama Metodu ve Düzenegi*, TR200301286A2.
5. ZHAO, Y., SCHIRALDI, D.A., 2005, Thermal and Mechanical Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polycarbonate Composites, *Polymer*, 46, 11640-11647.
6. ZHENG, L., FARRIS, R.J., COUGHLIN, E.B., 2001, Novel Polyolefine Nanocomposites: Synthesis and Characterization of Metallocene Catalyzed Polyolefine Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules*, 34 (23), 8034-8039.
7. DURMUŞ, A., 2006, *Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
8. ÜNER, R., 2007, *Nanopartiküller ile Hazırlanan Polimerik Nanokompozitlerin Özellikleri ve Uygulama Alanları*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Lisans Bitirme Tezi.
9. <http://www.nanocor.com>, [Ziyaret Tarihi: 18 Ekim 2008]
10. CHIGWADA, G., 2005, *Effects of Additives and Structure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites*, Thesis Phd, Marquette University, The Faculty of the Graduate School.
11. MURRAY, H.H., 1991, Overwiev Clay Mineral Applications, *Applied Clay Science*, 5, 379-395.
12. SHAH, R.K., 2006, *Polymer Layered Silicate Nanocomposite by Melt Processing*, Thesis Phd, The University of Texas, The Faculty of the Graduate School.
13. UTRACKI, L.A., 2004, *Clay Containing Polymeric Nanocomposites*, Smithers Rapra Technology, United Kingdom, 1-85957-487-4.
14. PAVLIDOU, S., PAPASYPRIDES, C.D., 2008, A Review on Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
15. BAFNA, A.A., 2004, *Polyethylene-clay Nanocomposites: Processing-Structure-Property Relationships*, Thesis Phd, The University of Cincinnati, The Department of Chemical and Materials Engineering of the College of Engineering.

16. SCHEIDL, K., 2006, Global PE Bussiness Report. 11th World Congress, 21-23 Februaray, Zurich. Switzerland.
17. VALDES, S.S., QUINTANILLA, M.L.L., VARGAS, E.R., 2006, Effect of Ionomeric Compatabilizer on Clay Dispersion in Polyethylene/Clay Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 128-136.
18. DURMUŞ, A., 2001, *Şekillendirilmiş Poliolefinlerin DSC (Differential Scanning Calorimetry) ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
19. <http://www.wikipedia.org>, [Ziyaret Tarihi: 17 Eylül 2008]
20. BROWN, W.E., 1992, *Plastics in Food Packaging*, Marcel DECKER, Inc, New York, p: 292.
21. LEW, C.Y., MURPHY, W.R., McNALLY, G.M., 2004, Preparation and Properties of Polyolefine-Clay Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 44 (6), 1027-1035.
22. DURMUŞ, A., WOO, M., KASGÖZ, A., MACOSKO, C.W., 2007, Intercalated LLDPE- Clay Nanocomposite Prepared with Oxidized Polyethylene as a New Type Compatabilizer: Structural, Mechanical and Barrier Properties, *European Polymer Journal*, 43, 3737-3749.
23. WANG, K.H., CHOI, M.H., KOO, C.M., 2001, Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene / Clay Nanocomposite, *Polymer*, 42, 9819-9826.
24. HOTTA, S., PAUL, D.R., 2004, Nanocomposites formed from Linear Low Density Polyethylene and Organoclays, *Polymer*, 45, 7639-7645.
25. FORNES, T., YAON, P., KESKKULA, H., PAUL, D., 2001, Nylon 6 Nanocomposites: The Effect of Matrix Molecular Weight, *Polymer*, 42, 9929-9940.
26. DAVIS, C., MATHIAS, L., GILMON, J., SCHIRALDI, D., SHIELDS, J., TRULOVE, P., SUTTO, T., DELONG, H., 2002, Effects of Melt Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanaocomposites, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 40, 2661-2666.
27. USUKI, A., KATO, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., 1997, Synthesis of Polypropylene-Clay Hybrid, *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 137-138.
28. OKAMOTO, M., MORITA, S., KOKATO, T., 2001, Dispersed Structure and Ionic Conductivity of Smectite Clay-Polymer Nanocomposites, *Polymer*, 42, 2685-2688.
29. OKAMOTO, M., MORITA, S., TAGUCHI, H., KIM, Y., KATOKA, T., TATEYAMA, H., 2000, Synthesis and Structure of Smectit Clay / Poly (methyl methacrylate) and Clay Polystyrene Nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerization, *Polymer*, 41, 3887-3890.
30. SEKELIK, D., STEPANOV, E.V., SCHIRALDI, D., HILTNER, A., BAER, E., Oxygen Barrier Properties of Crystallized and Talc-Filled Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 37, 847-857.
31. USUKI, A., KOJIMA, A., KAWASUMI, Y., OKADA, M., FUKUSHIMA, A., KURAUCHI, Y., 1993, Synthesis of Nylon 6 / Clay Hybrid, *Journal of Material Research*, 8, 1179-1184.

32. JIN, H.Y., PARK, H.J., IM, S.S., KWAK, S.Y., KWAK, S., 2002, Polyethylene / Clay Nanocomposite by In Situ Exfoliation Montmorillonite During Ziegler-Natta Polymerization of Ethylene, *Macromolecular Rapid Communication*, 23, 135-140.
33. SUN, T., GARCES, J.M., 2002, High Performance Polypropylene/Clay Nanocomposite by In Situ Polymerization with Metallocene / Clay Catalyst, *Advanced Materials*, 14, 128-130.
34. STRAWHECKER, K., MANIAS, E., 2000, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol) / Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, *Chemical Materials*, 12, 2943-2949.
35. JEON, H., JUNG, H., LEE, S., HUDSON, S., 1998, Morphology of Polymer/Silicate Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 41, 107-113.
36. CHOI, H., KIM, S., HYUN, Y., JOHN, M., 2001, Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly (ethylene-oxide)/Montmorillonite Nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communication*, 22, 320.
37. ARANDA, P., RUIZ-HITZKY, E., 1992, Poly(ethylene-oxide) / Silicate Intercalation Materials, *Chemical Materials*, 4, 1395-1403.
38. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites : A Review from Preparation to Processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
39. GU, S.Y., REN, J., WANG, Q.F., 2004, Rheology of Polypropylene / Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2427-2434.
40. PORTER, D., METCALFE, E., THOMAS, J.F.K., 2000, Nanocomposite Fire Retardants: A Review, *Fire and Materials*, 24, 45-52.
41. KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, Synthesis of Nylon6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with ϵ -caprolactam, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 31 (4), 983-986.
42. MANIAS, E., TOUNY, A., STRAWHECKER, K.E., LU, B., CHUNG, T.C., 2001, Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Material Properties, *Chemistry of Materials*, 13, 3516-3523.
43. ZHAO, C., QIN, H., GONG, F., FENG, M., ZHANG, S., YANG, M., 2005, Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Polyethylene-Clay Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 183-189.
44. QIN, H., ZHANG, Q., ZHAO, C., FENG, M., YANG, M., SHU, Z., 2004, Thermal Stability and Flammability of Polypropylene/Montmorillonite Composites, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (2), 807-813.
45. ZANNETI, M., CARNINO, G., REICHERT, P., MÜLHAUPT, R., 2001, Thermal Behaviour of Polypropylene Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communication*, 22 (3), 176-180.

46. FORNES, T.D., PAUL, D.R., 2003, Modelling properties of Nylon 6 / Clay Nanocomposites Using Composite Theories, *Polymer*, 44, 4993-5013.
47. DING, C., GUO, B., HE, H., JIA, D., HONG, H., 2005, Preparation and Structure of Highly Confined Intercalated Polystyrene / Montmorillonite Nanocomposite via a Two-Step Method, *European Polymer Journal*, 41, 1781-1786.
48. QUI, L., CHEN, W., QU, B., 2005, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 433.
49. CHEN, W., FENG, L., QU, B., 2004, Preparation of Nanocomposites by Exfoliation of ZnAl Layered Double Hydroxides in Nonpolar LLDPE Solution, *Chemistry of Materials*, 16, 368.
50. HIBINO, T., JONES, W., 2001, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1321.
51. ITOH, T., OHTA, N., SHICHI, T., YUI, T., TAKAGI, K., 2003, Odd-Even Effect of the Methylene Chain Number in the Template Polymerization of α,β -Diacetylenecarboxylates Incorporated in Layered Doubled Hydroxide Clay, *Langmuir*, 19, 9120.
52. HE, A., WANG, L., LI, J., DONG, J., SHAN, C.A., 2006, *Polymer*, 47, 1767.
53. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer-Layered Silicate Nanocomposite : A Review From Preparation to Processing, *Progress Polymer Science*, 28, 1539-1641.
54. CHEN, B.K., SU, C.T., TSENG, M.C., TSAY, S.Y., 2006, Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties, *Polymer Bulletin*, 57, 671-681.
55. XU, B., ZHENG, Q., SONG, Y., SHANGGUAN, Y., 2006, Calculating Barrier Properties of Polymer-clay Nanocomposites: Effects of Clay Layers, *Polymer*, 47, 2904-2910.
56. LAGARON, J.M., CATALA, R., GAVARA, R., 2004, Structural Characteristics Defining High Barrier Properties in Polymeric Materials, *Materials Science and Technology*, 20, 1-7.
57. GAJDOS, J., GALIC, K., KURTANJEK, Z., CIKOVIC, N., 2001, Gas Permeability and DSC Characteristics of Polymers Used in Food Packaging, *Polymer Testing*, 20, 49-57.
58. PINO, M., DUCKETT, R.A., WARD, I.M., 2005, Single and Mixed Gas Diffusion Through Polyethylene Films, *Polymer*, 46, 4882-4890.
59. SHONAIKE, G.O., 2003, *Gas Barrier Properties of Polymeric Materials*, CRC Press, Florida, USA, 1-58716-047-1.
60. GULBERT, S., 1986, Technology and Application of Edible Protective Films, *Food Packaging and Preservation*, 371-394.
61. BAKKER, M., ECKROTH, D., 1986, *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, J. Wiley, New York, USA, 0-471-80940-3.
62. ROBERTSON, G.L., 1993, *Food Packaging: Principles and Practice*, CRC Press, 0849337755, 9780849337758.

63. SHA, H., HARRISON, J.R., 1992, CO₂ Permeability and Amorphous Fractional Free Volume in Uniaxially Drawn HDPE, *Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics*, 30, 915-922.
64. MILLER, K.S., KROCHTA, J.M., 1997, *Trends in Food Science and Technology*, Elsevier, 0924-2244.
65. MIN, K.E., PAUL, D.R., 1988, Effect of Tacticity on Permeation Properties of Poly(methyl methacrylate), *Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics*, 26, 1021-1033.
66. KREVELEN, D.W.V., 1990, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 0-444-88160-3.
67. G. CHOUDALAKIS, A.D. GOTSIS, 2009, Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review, *European Polymer Journal*, 45, 967-984.
68. R. PETHRICK, 1997, Positron Annihilation- a Probe for Nano-Scale Voids and Free Volume, *Progress in Polymer Science*, 22, 1-47.
69. CRANK, J., PARK, J.S., 1968, *Diffusion in Polymers*, Academic Pres, London, UK.
70. ROGERS, C.E., 1985, *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science Publishers, Belfast, UK.
71. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing, *Progressive Polymer Science*, 28, 1539-1641,
72. FREDRICKSON, G.H., BICERANO, J., 1999, Barrier Properties of Oriented Disk Composites, *Journal of Chemical Physics*, 110, 2181-2188.
73. GUSEV, A.A., 2001, Numerical Identification of the Potential of Whisker and Platelet Filled Polymers, *Macromolecules*, 34, 3081.
74. GUSEV, A.A., LUSTI, H.R., 2001, Rational Design of Nanocomposites for Barrier Applications, *Adv. Material*, 13, 1641.
75. BHARADWAJ, R.K., 2001, Modeling the Barrier Properties of Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, 34, 9189-9192.
76. NIELSEN, L.E., 1967, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *Journal of Macromolecular Science: Chem. A1*, 5, 929-942.
77. CHAVARRIA, F., PAUL, D.R., 2004, Comparison of Nanocomposites Based on Nylon 6 and Nylon 66, *Polymer*, 45, 8501-8515.
78. KAZUHISA, Y., ARIMITSU, U., AKANE, O., 1997, Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35 (11), 2289-2294.
79. KATO, M., OKAMOTO, H., HASEGAWA, N., TSUKIGASE, A., USUKI, A., 2003, Preparation and Properties of Polyethylene-Clay Hybrids, *Polymer Engineering and Science*, 43 (6).

80. XU, Y., FANG, Z., TONG, L., 2005, On Promoting Intercalation and Exfoliation of Bentonite in High Density Polyethylene by Grafting Acrylic Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2429-2434.
81. JACQUELOT, E., ESPUCHE, E., 2006, Morphology and Gas Barrier Properties of Polyethylene Based Nanocomposite, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 431-440.
82. OSMAN, M.A., ATALLAH, A., 2004, High Density Polyethylene Micro-and Nanocomposites: Effect of Particle Shape, Size and Surface Treatment on Polymer Crystallinity and Gas Permeability, *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 1540-1544.
83. http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf [Ziyaret Tarihi: 16 Eylül 2008]
84. CHUNG, F.H., SCOTT, R.W., 1973, A New Approach to the Determination of Crystallinity of Polymers by X-Ray Diffraction, *Journal of Applied Crystallography*, 6, 225.
85. QU, C.F., HO, M.T., LIN, J.R., 2003, The Nucleating Effect of Montmorillonite on Crystallization of PET/Montmorillonite Nanocomposite, *Journal of Polymer Research*, 10, 127-132
86. BEALL, G.W., ADAME, D., 2009, Direct Measurement of the Constrained Polymer Region in Polyamide/Clay Nanocomposites and the Implications for Gas Diffusion, *Applied Clay Science*, 42, 545-552.
87. MODESTI, M., LORENZETTI, A., BON, D., BESCO, S., 2006, Thermal Behaviour of Compatibilised Polypropylene Nanocomposite: Effect of Processing Conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 672-680.
88. SAHEBIAN, S., ZABARJAD, S.M., VAHDATI KHAKI, J., SAJJADI, S.A., 2009, The Effect of Nano-sized Calcium Carbonate on Thermodynamic Parameters of HDPE, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1310-1317.
89. DADBİN, S., NOFERESTI, M., FROUNCHI, M., 2008, Oxygen Barrier LDPE/ LLDPE/ Organoclay Nano-composite Films for Food Packaging, *Macromolecular Symposia*, 274, 22-27.
90. EMMERICH, K., PLOTZE, M., KAHR, G., 2001, *Applied Clay Science*, 19, 143.
91. PICARD, E., VERMOGEN, A., GERARD, J.F., ESPUCHE, E., 2008, Influence of the Compatibilizer Polarity and Molar Mass on the Morphology and the Gas Barrier Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 2593-2604.

ÖZGEÇMİŞ

Göksu SOYUBOL 1984 yılında Bursa’da doğdu. 2002 yılında Milli Piyango Anadolu Lisesinden, 2007 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2007 yılında, Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans çalışmasına başladı.