

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALOSEN POLİOLEFİNLERLE POLİMER
NANOKOMPOZİT ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fatma ŞENER**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurseli UYANIK

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALLOSEN POLİOLEFİNLERLE POLİMER
NANOKOMPOZİT ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fatma ŞENER
509051227**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Ocak 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurseli UYANIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Mine YURTSEVER (İTÜ)
Doç. Dr. Ayfer SARAÇ (YTÜ)**

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Çalışmalarında bana yol gösteren, destekleyen ve beni hiçbir aşamada yalnız bırakmayan, engin tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr Nurseli UYANIK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı sırasında yardımlarından dolayı, Bülent Eriman, Gülnur Başer, Necla Bektaş, Argun Gökçeören, Erol Yıldırım, Sibel Kılıç ve samimi desteklerinden dolayı bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mekanik test ölçümlerime yardımlarından dolayı Kutlu Mümessillik Ltd. Şti. Sayın Alptekin Kutlu, Sayın Heybül Gümrük ve Sayın Haluk Kemiksiz'e teşekkür ederim.

Benden desteklerini esirgemeyen annem, babam ve ablalarım Nalan Şener ve Nasibe Tosun ve ağabeyim Hakan Tosun'a, Canım Ramazan Ceyhun Ekin'e sonsuz sabır ve hoşgörülerinden dolayı teşekkür ederim.

Ocak 2009

Fatma ŞENER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Poliolefinler	3
2.1.1 Polietilen.....	4
2.1.1.1 Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen(DAYPE)	5
2.1.2 Metalosen Polietilenler (mPE)	5
2.1.2.1 Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen(mDAYPE)	6
2.1.2.2 Diğer Metalosen Polietilenler.....	6
2.1.3 Poliolefinlerin Özellikleri.....	6
2.2 Kil Mineralleri	8
2.2.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırması	8
2.2.1.1 Kaolinit Grubu.....	8
2.2.1.2 Klorit Grubu	8
2.2.1.3 İllit Grubu	9

2.2.1.4 Smektit Grubu	9
2.2.2 Polimer Nanokompozitlerde Kullanılan Kil Minerallerinin Özellikleri	11
2.2.2.1 Katyon Değişirme Kapasitesi.....	12
2.2.3 Tabakalı Silikat Yapılarının Organik Modifikasyonu.....	12
2.3 Uyumlaştırıcı	13
2.3.1 Poliolefinlere İtakonik Asit Aşılması	14
2.4 Polimer Nanokompzitle	15
2.4.1 Polimer Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri.....	16
2.4.1.1 Eriyik Halde Karıştırma Yöntemi (Melt-Blending)	16
2.4.1.2 Monomerin Polimerleşmesi Sırasında Organokil Eklenmesi	17
2.4.1.3 Çözelti Ortamında Hazırlama (Solvent-Based) Yöntemi.....	17
2.4.2 Polimer Nanokompozitlerin Yapısı.....	18
2.4.3 PNK Yapı Karakterizasyonu	19
2.4.4 Poliolefin Nanokompozitlerle Yapılan Çalışmalar	20
2.4.5 PNK Kullanım Alanları.....	22
3. DENEYSEL BÖLÜM	24
3.1 Kullanılan Kimyasallar	24
3.1.1 Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen (DAYPE)	24
3.1.2 Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen (mDAYPE)	24
3.1.3 İtakonik Asit.....	24
3.1.4 Sodyum Montmorillonit	24
3.1.5 Oktadesil Amin	25
3.1.6 Bentone SD1	25
3.1.7 Dibenzoil Peroksit (DBPO).....	24
3.1.8 Ksilen	25
3.1.9 İzopropil Alkol (IPA).....	25
3.1.10 Metil Alkol	25

3.1.11 Etil Alkol	26
3.1.12 Potasyum Hidroksit (KOH).....	26
3.1.13 Hidroklorik Asit (HCl)	26
3.1.14 Sodyum Karbonat.....	26
3.1.15 Bromotimol Mavisi	26
3.1.16 Metil Kırmızısı	26
3.2 Kullanılan Aletler	26
3.2.1 Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı	26
3.2.2 Mikrodalga Fırın	26
3.2.3 Ekstruder	26
3.2.4 XRD Cihazı	27
3.2.5 Mekanik test Cihazı.....	27
3.2.6 Eriyik Akış İndeksi Cihazı	28
3.3 Yöntem	28
3.3.1 Aşı Poliolefinlerin Hazırlanması	28
3.3.2 Organokil Hazırlanması	29
3.3.3 Polimer Nanokompozit Hazırlanması	29
3.4 Test Yöntemleri.....	29
3.4.1 Analitik Yöntemle Aşı Oranı Belirlenmesi	29
3.4.2 X-ışınları Kırınımı Analizi	29
3.4.3 Mekanik Test.....	30
3.4.4 Eriyik Akış İndeksi Testi.....	30
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	32
4.1 Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi	32
4.2 XRD Sonuçları	32
4.3 Mekanik Test Sonuçları	33
4.4 Eriyik Akış İndeksi Sonuçları	33

5.KAYNAKLAR.....	35
6.EKLER.....	37
ÖZGEÇMİŞ	49

KISALTMALAR

PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PO	: Poliolefin
PNK	: Polimer Nanokompozit
DAYPE	: Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen
mDAYPE	: Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen
İA	: İtakonik Asit
MA	: Maleik Asit
ODA	: Okta Desil Amin
B.SD	: Benton SD1
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
MVR	: Eriyik Akış Hacmi
MFR	: Eriyik Akış Hızı
XRD	: X-Işınları Kırınımı
GR	: Aşılma oranı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1	: mDAYPE ve DAYPE içeren örneklerin XRD sonuçları	xii
Çizelge 2	: mDAYPE ve DAYPE içeren örneklerin mekanik test sonuçları	xiv
Çizelge 3	: mDAYPE ve DAYPE içeren örneklerin MFI sonuçları	xv
Çizelge 2.1	: Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilenin Film Özellikleri.....	5
Çizelge 2.2	: Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilenin Film Özellikleri..	6
Çizelge 6.1	: mDAYPE ve DAYPE içeren PNK örneklerinin XRD sonuçları	38
Çizelge 6.2	: mDAYPE ve DAYPE içeren PNK örneklerinin mekanik özellikleri ..	39
Çizelge 6.3	: mDAYPE ve DAYPE içeren PNK örneklerinin MFR, MVR, n-MFR ve n-MVR sonuçları ve kontrol birimleri	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : AYPE, YYPE ve DAYPE molekülleri	4
Şekil 2.2 : 2:1 Fillosilikat yapısı	11
Şekil 2.3 : İyon değiştirme reaksiyonu şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.4 : Modifiye kil ve uyumlaştırıcının etkileşim şeması	14
Şekil 2.5 : İtakonik asitin polimere aşılama mekanizması	14
Şekil 2.6 : Eriyik karıştırma yöntemi.....	17
Şekil 2.7 : Çözelti ile hazırlama yöntemi.....	17
Şekil 2.8 : Polimer/tabakalı silikat nanokompozit.....	19
Şekil 2.9 : Polimer örneklerinin Dar-açılı ve Geniş-açılı X-ışınları saçılımı	20
Şekil 3.1 : Oktadesil amonyum klorür yapısı	25
Şekil 3.2 : HAAKE MiniLab Mikro karıştırıcı.....	27
Şekil 3.3 : MiniLab ekstruderin kontrol paneli.....	27
Şekil 3.4 : Eriyik Akış İndeksi cihazı	28
Şekil 6.1 : mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve %0 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (a).....	41
Şekil 6.2 : mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve %5 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (b).....	41
Şekil 6.3 : mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve %10 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (c)	42
Şekil 6.4 : mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 15 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (d)	42
Şekil 6.5 : mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 20 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (e)	43
Şekil 6.6 : mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %0 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (a)	43

Şekil 6.7 : mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %5 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (b).....	44
Şekil 6.8 : mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %10 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (c)	44
Şekil 6.9 : mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %15 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (d)	45
Şekil 6.10 : mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %20 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (e)	45
Şekil 6.11 : DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %0 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (a)	46
Şekil 6.12 : DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %5 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (b).....	46
Şekil 6.13 : DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %10 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (c).....	47
Şekil 6.14 : DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %15 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (d).....	47
Şekil 6.15 : DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve %20 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (e).....	48

SEMBOL LİSTESİ

$\sigma_{\text{Ç}}$: Çekme mukavemeti

σ_{K} : Kopma mukavemeti

λ : Dalgaboyu, nm

$\text{\AA}$: İyonik yarıçap

θ : Kırılma açısı

d_{001} : Tabakalar arası uzaklık

METALOSAN POLİOLEFİNLERLE POLİMER NANOKOMPOZİT ELDESİ

ÖZET

Nanokompozitler (NK), nanometre boyutundaki taneciklerin bir (polimer/seramik/metal) matrikste dağılımı ile elde edilen malzemelerdir. Matriksin polimer olduğu nanokompozitlerde, kuvvetlendirici nano katkının polimer matrikste iyi dağıtılması ile termal ve mekanik özelliklerin iyileşmesi mümkündür.[1]

Ambalaj sanayide çok yaygın olarak kullanılan termoplastiklerin içinde poliolefinler (PO) ve özellikler bunların içinde de polietilenler (PE) dünyada en yaygın kullanılan polimerlerdir. Muhtelif yöntemlerle elde edilen PO'lerin yanında yeni tip metalosen esaslı başlatıcı/katalizörler ile PO üretimi "özellikli" ambalaj malzemesi ihtiyacını karşılamaktadır. Metalosen başlatıcı/katalizör ile üretilen poliolefinler Ziegler-Natta başlatıcı/katalizörü ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında metalosen poliolefinlerin dar moleküler ağırlık dağılımına, kimyasal homojenliğe ve kısa zincirli dallanmalara sahip olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda mekanik ve optik özellikleri daha iyi PE'ler elde edilmiştir. Metalosen doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (mDAYPE), geleneksel yöntemlerle elde edilen doğrusal alçak yoğunluklu polietilenden (DAYPE) daha yüksek bir delinme direncine ve uzama özelliğine sahiptir. Metalosen polietilende yapının tekdüze olması ve molekül ağırlığı dağılımının dar olmasından dolayı moleküler parametrelerin denetimi daha kolay sağlanmaktadır. Bu durum Ziegler-Natta ile sentezlenen DAYPE ile başılamamıştır [2,3]. mDAYPE, daha iyi fiziksel özellikler sergilerken, uzun zincirli dallanmaların olmayışı ve dar moleküler ağırlığı dağılımının varlığı polimerin işlenmesini zorlaştırmıştır [4].

Bu çalışmada matriks metalosen PO, nano katkı tabakalı silikat seçilmek üzere poliolefin nanokompozit hazırlanması amaçlanmıştır. Polimer matriks olarak apolar PO ile hazırlanan polimer nanokompozitlerde tabakalı silikat yapının matrikste daha iyi dağılabilmesi için, kilin modifikasyonunun yanı sıra kullanılan matriksle kilin uyusabilirliğinin sağlanması için uyumlaştırıcı katılması gerekir. Bu amaçla kullanılan uyumlaştırıcılar ya oligomerik PO'lar ya da polar grup aşılansız PO'lardır. Poliolefin NK'lerde kullanmak için önce uyumlaştırıcı hazırlandı. Bu amaçla polar grup içeren monomer, itakonik asit (IA), ksilen çözeltisinde PO'ya 180 W mikrodalga gücünde 8 dakikada aşlandı. Bütün deneylerde ksilenin poliolefine oranı 10/1 olarak alındı. Başlatıcı olarak dibenzoil peroksit (DBPO) kullanıldı. Geri titrasyon yöntemiyle belirlenen aşılama oranı (GR) 0.20 g IA/100 g mDAYPE olarak bulundu.

Katyon değiştirme kapasitesi 80 meşdeğ/100g olan sodyum montmorillonit, uzun zincirli alkil amonyum tuzu (oktadesil amonyum klorür) ile modifiye edilerek organokil haline getirildi. Bunu için önce oktadesil amonyum klorür asitlendirilerek 80 °C'ye kadar ısıtıldı. Başka bir beherde kil saf su ile karıştırılarak sıcaklığı 80 °C olacak şekilde ısıtıldı ve amonyum tuzu çözeltisi ilave edildi, kuvvetli bir şekilde 1

saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve saf su ile yıkama işlemi iki kez tekrarlandı ve organokil kurutuldu.

İki çeşit DAYPE, biri ticari hazır Bentone SD1 (B.SD) diğeri oktadesil amonyum klorür ile hazırlanmış (ODA) organokil ve uyumlaştırıcı içeren PNK'lar tek basamaklı eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlandı. Uygun çalışma koşullarını belirleme denemeleri MiniLab ekstruderde yapıldı. Ekstrüzyon sırasında degradasyonun olmaması, köpekbalığı derisi yüzey bozukluğunun görünmemesi ve homojen nanokompozit elde edilebilmesi için çalışma koşulları 160 °C işlem sıcaklığı, 90 dev/dak dönme hızı ve 2 dakika çevrim süresi olarak belirlendi

Polimer nanokompozit örnekleri, %5 organokil ile %5, %10, %15 ve %20 oranlarında uyumlaştırıcı içermektedirler. Polimer matriksin yüzdesini uyumlaştırıcı yüzdesi belirlemiştir. Hazırlanan nanokompozit örneklerinin fiziksel, mekanik ve işleme özellikleri incelendi.

Organokillerin polimer matriks içindeki dağılımı sonucunda kilin tabakalar arasındaki uzaklıkları X-ışınları kırınımı analizi (XRD) analizi ile belirlendi. Kilin modifikasyonu sonucunda tabakaların ayrılmasının sağlandığı, XRD sonuçlarından anlaşılmaktadır. XRD sonuçlarına göre, kullanılan uyumlaştırıcı yüzdesi arttıkça %10'a kadar olan PNK örneklerinde organokillerin tabakaların arası uzaklığın arttığı, ancak uyumlaştırıcı yüzdesi arttıkça bu etkinin devam etmediği görülmüştür.

Çizelge 1. mDAYPE ve DAYPE içeren örneklerin XRD sonuçları

Örnek Tanımı	2 θ	d ₀₀₁ (Å)
Nanofil 757	7.19	12.3
K _{ODA}	2.67	33.1
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 0	2.58	34.2
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 5	2.56	34.5
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 10	2.50	35.3
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 15	2.54	34.5
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 20	2.62	33.7
K _{B.SD}	2.41	36.6
mDAYPE-K _{B.SD} 5- U 0	2.41	36.7
mDAYPE-K _{B.SD} 5- U 5	2.37	37.2
mDAYPE-K _{B.SD} 5- U 10	2.32	38.1
mDAYPE-K _{B.SD} 5- U 15	2.32	38.0
mDAYPE-K _{B.SD} 5- U 20	2.35	37.6
DAYPE-K _{B.SD} 5- U 0	2.40	36.8
DAYPE-K _{B.SD} 5- U 5	2.38	37.1
DAYPE-K _{B.SD} 5- U 10	2.36	37.4
DAYPE-K _{B.SD} 5- U 15	2.35	37.6
DAYPE-K _{B.SD} 5- U 20	2.39	36.9

Çekme mukavemeti (σ_C), kopma mukavemeti (σ_K), %1 kiriş modülü, kopmada uzama ve tokluk değerleri, uyumlaştırıcı oranı % 10'a kadar olan örneklerde artmıştır. En iyi mekanik özellikler tabakalar arası uzaklıkların da en iyi olduğu % 10 uyumlaştırıcı içeren örneklerde elde edilmiştir.

Çizelge 2. mDAYPE ve DAYPE içeren örneklerin mekanik test sonuçları

Örnek Tanımı	σ_C (MPa)	σ_K (MPa)	%1 Kiriş Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Tokluk (J)
mDAYPE- K 0- U 0	26.3	25.9	365.7	1016	29.1
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 0	28.8	28.5	418.8	1075	30.7
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 5	27.8	27.2	418.7	1046	28.4
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 10	28.6	27.7	423.0	1062	30.5
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 15	28.1	27.8	372.8	1047	28.0
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 20	26.5	26.4	277.4	1069	26.9
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	27.3	27.0	382.2	1107	28.0
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 5	26.7	26.4	387.5	1068	26.7
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 10	27.3	26.9	429.0	1102	28.5
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 15	25.9	25.6	366.4	1064	25.1
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 20	28.0	27.6	405.6	1083	28.0
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	28.3	19.8	211.9	1367.9	33.9
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 5	21.0	20.4	223.7	1489.8	36.4
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 10	20.8	20.6	229.3	1448.5	36.3
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 15	19.4	18.8	219.3	1396.9	33.1
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 20	19.9	18.9	289.7	1388.3	35.5

Uyumlaştırıcı etkisi normalize eriyik akış değerleri kullanılarak ortadan kaldırılır. Normalize eriyik akış indisi (n-MFR) ve normalize eriyik akış hacmi (n-MVR) ölçümleri nanokompozitlerin işlenebilirliğinin incelenmesi için yapılmış ve ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında, işlenebilirliği en iyi olan örneğin, uyumlaştırıcının % 15 olarak katıldığı ODA'lı organokil içeren PNK örneği olduğu anlaşılmıştır. Hazır organokil B.SD içeren örneklerde normalize edilmiş değerler, ODA'lı organokil içeren örneklerden daha düşük olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. mDAYPE ve DAYPE içeren örneklerin MFI sonuçları

Örnek Tanımı	MFR (g/10 dak)	n-MFR	MVR (cm ³ /10 dak.)	n-MVR
mDAYPE - K 0 - U 0	1.33		1.32	
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 5	1.49	1.19	1.57	1.25
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 10	1.88	1.41	2.20	1.48
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 15	2.05	1.52	2.37	1.54
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 20	2.06	1.51	2.35	1.46
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	1.36		1.28	
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 5	1.38	1.11	1.42	1.37
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 10	1.40	1.05	1.47	0.98
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 15	1.41	1.04	1.54	0.99
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 20	1.37	1.00	1.53	0.95
DAYPE- K 0- U 0	1.93		2.20	
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	2.09		2.39	
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 5	2.04	1.03	2.26	1.06
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 10	1.97	1.00	2.08	1.00
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 15	1.91	1.04	1.93	0.99
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 20	1.85	1.02	1.87	0.98

PREPARATION OF POLYMER NANOKOMPOSITE BY USING METALLOCENE

SUMMARY

Nanocomposites (NC) are materials that are obtained by dispersing nanoscale particles in a polymer, ceramic, or metal matrix. Thermal and mechanical properties of nanocomposites which have polymeric matrix may be improved by dispersing reinforcing nanoadditive thoroughly in polymer matrix [1].

Polyethylene (PE) is the most commonly used thermoplastic in the world. Polyolefins (PO) constitute two-thirds of the thermoplastics used in packaging industry. Polyolefins can be produced by different ways. Producing polyolefins with new metallocene-based initiator/catalyst enables new type polyolefin synthesis. If polyolefins produced by metallocene initiator/catalyst are compared with polyolefins produced by Ziegler-Natta initiator/catalyst, it is seen that the former has a narrow molecular weight distribution, chemical homogeneity and short chain branching. As a result, PE's having better mechanical and optical properties are obtained. Metallocene linear low density polyethylene (mLLDPE) has greater perforation resistance and higher elongation at break than conventional linear low density polyethylene (LLDPE). Because of having narrow molecular weight distribution and uniform structure of metallocene polyolefin, controlling molecular parameters are achieved easily. This can not be achieved with LLDPE synthesized by Ziegler-Natta [2,3]. Although mLLDPE exhibits better physical properties, its processing is much more difficult because of the absence of long chain branching and its narrow molecular weight distribution [4].

In this work, polymer nanocomposites that contain a non-polar PO as polymer matrix, addition of compatibilizers as well as modification of clay is necessary in order to have a better dispersion of layered silicate structure in the matrix. The compatibilizers used can be either oligomeric polyolefins or polar group containing polyolefins. The compatibilizers were prepared at first. For this purpose the polar group containing monomers (itaconic acid(IA) were grafted to PO in xylene solution with an input power of 180 W for 8 minutes. In all experiments, the weight ratio of xylene to polyolefin was taken to be 10/1. Dibenzoyl peroxide (DBPO) was used as initiator. The grafting ratio (GR) measured by back-titration method was determined as 0.20 g IA/100 g mLLDPE.

Then, organoclay was produced by modifying sodium montmorillonite having a cation exchange capacity of 80 meq/100 g with octadecyl ammonium chloride that has a long chain. For this purpose, octadecyl ammonium chloride was dissolved in concentrated HCl and heated to 80°C. Organoclay was mixed with pure water in

another beaker, heated to 80°C. Ammonium chloride solution was added and the resulting mixture was mixed strongly for one hour. The mixture was filtered and washing with pure water was repeated two times and organoclay was dried.

PNCs were prepared with two types of LLDPE; one commercial, two types of organoclay, and compatibilizers by using single-step melt mixing method in the MiniLab extruder. In order not to have degradation, and shark skin effect and to provide homogeneity during extrusion, the working conditions were determined such that temperature is 160°C, screw speed is 90 rpm and cycling time is 2 minutes.

Polymer nanocomposite samples contain 5% organoclay and 5%, 10%, 15% and 20% compatibilizer. The physical, mechanical and processability properties of PNC's were investigated.

Table 1. XRD measurements of samples including mLLDPE and LLDPE

Sample Description	2 θ	d ₀₀₁ (Å)
Nanofil 757	7.19	12.3
O _{ODA}	2.67	33.1
mLLDPE-O _{ODA} 5- C 0	2.58	34.2
mLLDPE-O _{ODA} 5- C 5	2.56	34.5
mLLDPE-O _{ODA} 5- C 10	2.50	35.3
mLLDPE-O _{ODA} 5- C 15	2.54	34.5
mLLDPE-O _{ODA} 5- C 20	2.62	33.7
O _{B,SD}	2.67	33.1
mLLDPE-O _{B,SD} 5- C 0	2.41	36.7
mLLDPE-O _{B,SD} 5- C 5	2.37	37.2
mLLDPE-O _{B,SD} 5- C 10	2.32	38.1
mLLDPE-O _{B,SD} 5- C 15	2.32	38.0
mLLDPE-O _{B,SD} 5- C 20	2.35	37.6
LLDPE-O _{B,SD} 5- C 0	2.40	36.8
LLDPE-O _{B,SD} 5- C 5	2.38	37.1
LLDPE-O _{B,SD} 5- C 10	2.36	37.4
LLDPE-O _{B,SD} 5- C 15	2.35	37.6
LLDPE-O _{B,SD} 5- C 20	2.39	36.9

X-ray diffraction analysis were done to investigate the dispersion of the organoclays in the polymer matrix. XRD results showed that modification of clay caused the layers of clay to be separated. According to the XRD results, as the percent of compatibilizer increases, separation between the clay layers increased up to 10 % compatibilizer contents, but the percent of compatibilizer was higher than 10 %, this increasing ceased.

Values of tensile strength ($\sigma_{\max}$), stress at break (σ_B), 1% secant modulus, elongation at break and toughness increased to compatibilizer content up to 10 %. They showed decreasing at higher compatibilizer contents. Mechanical test results were showed that adding 10% compatibilizer offers best values together with the best dispersion of the clay layers.

Table 2. Mechanical measurements of samples including mLLDPE and LLDPE

Sample Description	$\sigma_{\max}$ (MPa)	σ_B (MPa)	%1 Secant modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (J)
mLLDPE-O 0-C 0	26.3	25.9	365.7	1016	29.1
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 0	28.8	28.5	418.8	1075	30.7
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 5	27.8	27.2	418.7	1046	28.4
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 10	28.6	27.7	423.0	1062	30.5
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 15	28.1	27.8	372.8	1047	28.0
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 20	26.5	26.4	277.4	1069	26.9
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 0	27.3	27.0	382.2	1107	28.0
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 5	26.7	26.4	387.5	1068	26.7
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 10	27.3	26.9	429.0	1102	28.5
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 15	25.9	25.6	366.4	1064	25.1
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 20	27.9	27.6	405.6	1083	28.0
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 0	28.3	19.8	211.9	1367.9	33.9
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 5	21.0	20.4	223.7	1489.8	36.4
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 10	20.8	20.6	229.3	1448.5	36.3
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 15	19.4	18.8	219.3	1396.9	33.1
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 20	19.9	18.9	289.7	1388.3	35.5

The effect of the compatibilizer used on the melt flow properties can be eliminated by using normalized values. n-MFR ve n-MVR measurements were done for investigation of processibility of nanocomposites and when the normalized values are compared, the best processibility was determined in the PNC samples which contain organoclay modified with ODA by addition of 15 % compatibilizer. The normalized values of the B.SD containing PNC samples were lower than those of ODA modified organoclay samples.

Table 3. MFI measurements of samples including mLLDPE and LLDPE

Sample Description	MFR (g/10 min)	n-MFR	MVR (cm³/10 min)	n-MVR
mLLDPE - O 0 - C 0	1.33		1.32	
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 0	1.38		1.51	
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 5	1.49	1.19	1.57	1.25
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 10	1.88	1.41	2.20	1.48
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 15	2.05	1.52	2.37	1.54
mLLDPE- O _{ODA} 5- C 20	2.06	1.51	2.35	1.46
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 0	1.36		1.28	
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 5	1.38	1.11	1.42	1.37
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 10	1.40	1.05	1.47	0.98
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 15	1.41	1.04	1.54	0.99
mLLDPE- O _{B,SD} 5- C 20	1.37	1.00	1.53	0.95
LLDPE - O 0 - C 0	1.93		2.20	
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 0	2.09		2.39	
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 5	2.04	1.03	2.26	1.06
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 10	1.97	1.00	2.08	1.00
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 15	1.91	1.04	1.93	0.99
LLDPE- O _{B,SD} 5- C 20	1.85	1.02	1.87	0.98

1.GİRİŞ

Poliolefinler uygun çevresel etkilere sahip ve düşük maliyetli dolayı artan değeriyle en çok kullanılan termoplastik malzemelerdir. Poliolefinler dünyada en çok serbest radikalik ve Ziegler-Natta katalizör/başlatıcıları yöntemleri ile üretilmektedir. Son zamanlarda endüstriyel kullanımı artan metalosen poliolefinler, Ziegler-Natta katalizörü yerine metalosen katalizörlerle üretilen poliolefinlerdir. Metalosen poliolefinler çok yüksek molekül ağırlıklı (6-7 Milyon g/mol) ve dar molekül ağırlığı dağılımlı üretilmektedir. Metalosen poliolefinlerin içinde de en çok metalosen polietilenler (mPE) kullanılmaktadır. mPE'nin mikroyapısı çok iyi tanımlanmıştır; istenen taktisite ve stereodüzenlilikte hazırlanabildiği gibi film berraklığı ve çekme mukavemeti yüksektir. Ayrıca tokluk, saydamlık, sızdırmazlık, elastik ve yapışma performanslarında üstünlükler gösterir. Tüm ambalaj sanayinde "özellikli" malzeme gerektiğinde tek başına veya belli bir yüzdede AYPE ile birlikte tek katlı veya koekstrüze film olarak kullanılmaktadır. mPE daha ince film haline getirilebildiğinden daha az işleme enerjisi gerektirmekte, bu da üretim hızının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıkta mükemmel yapışma sağladığından toz içerikli malzemenin (örn. deterjan) ambalajlanmasında kolaylık sağlamaktadır.

Kullanımda artan talepler bilim dünyasını poliolefinlerin özelliklerini geliştirmeye yöneltmiştir. Bu amaçla kompozit malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar son yıllarda artmıştır.

Kompozit, iki veya daha fazla farklı maddenin (genellikle polimer matriks ve güçlendirici katkının) bir araya gelmesiyle oluşan ve özellikleri başlangıçtaki bileşenlerin özelliklerinden daha iyi olan malzemelerdir. Kompozit maddelerin yapı ve özellikleri bileşenlerin faz morfolojisi ve yüzeyler arası etkileşimleriyle ilişkilidir.

Nanokompozit ise aynı ilkeye dayanır ve kullanılan nano katkı nano boyutta olduğunda malzeme nanokompozit olarak adlandırılır. Nano katkı, tabakalı, lifsi,

tüpsü, küresel vs. olabilmektedir. İyi bir nanokompozit (NK) hazırlamak için polimer ve katkı arasındaki güçlü bir etkileşim sağlamak gereklidir. Nanokompozitleri hazırlamak için kullanılan en ticari yöntem eriyik halde karıştırma prosesidir. PO nanokompozit hazırlamada, inorganik kil ve organik PO arasındaki düşük adhezyonun yenilmesi ancak bir uyumlaştırıcının eklenmesiyle mümkün olabilir.

Eriyik halde karıştırma yönteminde kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin girebilmesi önce tabakalar arasındaki değişebilir katyonlar, uzun zincirli organik gruplarla modifiye edilir ve tabakalar arasının bir miktar açılması sağlanır. Polarlaşan bu yapılar, apolar olan PO ile iyi bir şekilde karışmayacağından, bunun sağlanması için ortama uygun bir uyumlaştırıcının katılması gerekir. Uyumlaştırıcı düşük molekül ağırlıklı PO olabildiği gibi polar grup aşılınmış PO da olabilmektedir. Uyumlaştırıcı kullanılmasıyla, apolar polyolefin ve polar organokil arasındaki etkileşim arttırılmış olur.

Yapılan bu çalışmada, nanokompozitler çift vidalı ekstruder kullanılarak tek basamaklı eriyik karıştırma yöntemiyle elde edildi. Uyumlaştırıcı ise, seçilen polietilene itakonik asit aşılınarak mikrodalga ortamında hazırlandı. Nano katkı olarak kil kullanıldı. Bir tanesi oktadesil aminle modifiye edilmiş sodyum montmorilonit (NaMMT) diğeri reolojik ajan olarak piyasada bulunan uzun zincirli alkil amonyumlarla modifiye edilmiş Bentone SD1 (B.SD) kilidir. Bu çalışmada, polietilen matriks, nano katkı ve uyumlaştırıcı muhtelif oranlarda kullanılarak polimer nanokompozitler hazırlandı. PNK'ların fiziksel, mekanik ve işlenebilirlik özellikleri incelenmiştir.

Mekanik özelliklerin incelenmesi için anisometrik tanecikler (özellikle tabakalı) kullanılması gerekmektedir. Rijitlik ve mukavemet arttırımı için ise genellikle lifsi yapıdaki katkılar tercih edilir. Örneğin elektriksel iletkenlik arttırımı gibi fonksiyonelleştirmek gerektiğinde ise küresel tanecikler kullanılması uygundur.

2. TEORİK KISIM

Nanokompozitler, nanometre boyutundaki taneciklerin bir (polimer/seramik/metal) matrikste dağılımı ile elde edilen malzemelerdir. Matriksin polimer olduğu nanokompozitlerde kuvvetlendirici nanokatkinin matrikste iyi dağıtılması ile termal ve mekanik özelliklerin iyileşmesi mümkündür [1].

Polimerlere katılan bazı katkı maddeleri, polimerlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini arttırmaktadır. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri, 1 nm kalınlığında fillosilikat ya da kil olarak adlandırılan tabakalı silikat yapılarının hibrit oluşumlarıdır.

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri, polimer matrikste tabakalı silikat yapının iyi bir şekilde karıştırılmasıyla hazırlanır. Tabakalı silikatların polimer matrikste iyi dağıtılması için önce kilin organokil haline getirilerek tabakalar arası uzaklığın artırılması gereklidir. Ancak uyumlaştırıcı katılmamış poliolefin nanokompozitlerde nano tabakalar yığılmalardan dolayı kolayca karışamaz. Tabakalı silikatın ve poliolefinin daha iyi karışmasını sağlamak için ise uyumlaştırıcılar kullanılır. Bu amaçla kullanılan uyumlaştırıcılar oligomerik poliolefinler olabildiği gibi polar grup aşılانmış poliolefinler olabilmektedir.

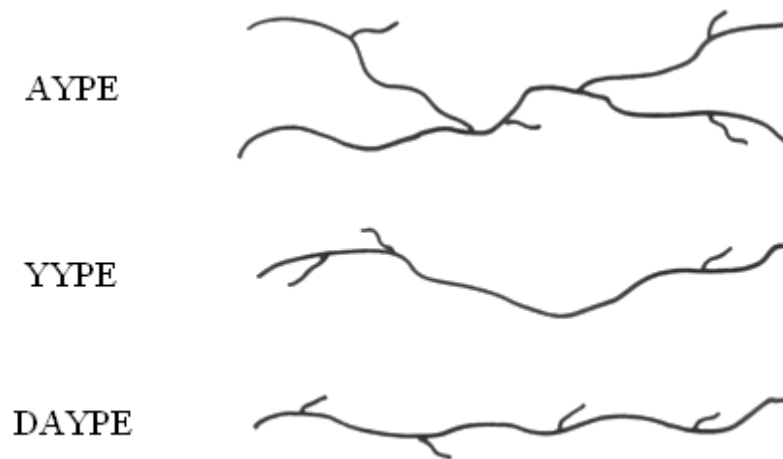
2.1. Poliolefinler

Poliolefinler olefinik monomerlerin sentetik polimerleridir. Monomerik birimlerine ve zincir yapılarına göre adlandırılırlar. Poliolefinler geridönüşümlüdür, karışım ve kompozit teknolojisiyle özellikleri önemli ölçüde gelişmiştir. Yılda en çok hacimde üretilen ve tüketilen polimer grubudur. Polimerleşme teknolojileri ve yeni kataliz sistemleri poliolefinlerin geniş bir aralıkta moleküler zincir yapılarının, morfolojilerinin, yapı özelliklerinin gelişmesini sağlamıştır.

Yeni metalosen esaslı başlatıcı/katalizör ile PO üretimi ise yeni tip PO sentezini olası hale getirmiştir. Metalosen başlatıcı/katalizör ile üretilen poliolefinler Ziegler-Natta başlatıcı/katalizör ile elde edilenlerle karşılaştırıldığında metalosen polyolefinlerin dar moleküler ağırlık dağılımına, kimyasal homojenliğe ve kısa zincirli dallanmalara sahip olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda mekanik ve optik özellikleri daha iyi PE'ler elde edilmiştir. Metalosen doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (mDAYPE) geleneksel doğrusal alçak yoğunluklu polietilenden (DAYPE) daha yüksek bir delinme direncine ve uzama özelliğine sahiptir [2]. Metalosen polietilen daha düzenli yapılı ve dar moleküler ağırlık dağılımlı olmasından dolayı moleküler parametrelerin denetimi daha kolay sağlanmaktadır. Bu durum Ziegler-Natta ile sentezlenen DAYPE ile başari lamamıştır [3]. mDAYPE, daha iyi fiziksel özellikler sergilerken, uzun zincirlerin yokluğu ve dar moleküler ağırlığı dağılımından dolayı işlenmesi zorlaşmıştır [4].

2.1.1. Polietilenler (PE)

Polietilenler, 1-büten, 1-heksen ve 1-oktenin gibi komonomerlerin varlığında elde edilen etilen bazlı polietilenlerdir [5]. Zincir yapılarına, kristal yüzdelere ve yoğunluk derecelerine göre çeşitlere ayrılır. Bunlardan birkaçı yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (DAYPE)'dir. (Şekil 2.1) Ayrıca çok düşük yoğunluklu polietilen, çok yüksek moleküler ağırlıklı polietilen ve çapraz bağlı polietilen de ticari ürünlerdendir.



Şekil 2.1: AYPE, YYPE ve DAYPE molekülleri

2.1.1.1. Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen (DAYPE)

Doğrusal alçak yoğunluklu polietilen 0.915-0.925 g/cm³ yoğunluğundadır. Kritallenme noktası 107⁰C`dir. (Çizelge 2.1) DAYPE kısa zincir dallanmalarıyla karakterize edilir, etilenin ve alfa-olefinin kopolimerizasyon ürünü olarak bilinir. Ana zincirde yaklaşık her 100 karbondan bir 4-6 karbon içeren kısa dallanmalarıyla (kısa-zincirli alfa-olefinleri) temelde doğrusal bir polimerdir. AYPE ile karşılaştırıldığında daha büyük gerilme ve yırtılma direncine, yüksek çevresel dayanıma (environmental stress craking resistance) sahiptir. DAYPE daha çok film uygulamalarında kullanılır [6,7].

Çizelge 2.1: Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilenin Film Özellikleri (Exxon Mobile Chemical)

(LL 1002 serisi)		DAYPE özellikleri	
R. Özellikleri		Test Yöntemi	Değer
Erime İndeksi		ASTMD 1238	2 g/10dak
Yoğunluk		ASTMD 1928/4883	0.918 g/cm ³
Erime Sıcaklığı		ASTMD 3418	122 ⁰ C/ 252 ⁰ F
Film Özellikleri			
Kopma Mukavemeti	MD	ASTMD 882	37 MPa
	TD		25 MPa
Kopmada Uzama	MD	ASTMD 882	% 600
	TD		% 720
%1 Kırış Modülü	MD	ASTMD 882	210 MPa
	TD		240 MPa
Parlaklık	MD, 60°	ASTMD 2457	10

2.1.2. Metalosen Polietilenler (mPE)

Metalosen katalizör uygulamaları istenilen ürün özelliklerinde polietilenin moleküler seviyede zincir yapılarının tasarımını olası hale getirmiştir. Metalosen katalizör/başlatıcı kullanıldığında Ziegler-Natta katalizör/başlatıcından farklı olarak, dar moleküler ağırlık dağılımlı polietilenler elde edilebilmektedir. Metalosen polietilen çok iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahipken, yüksek vizkozitesinden dolayı işlenebilirliği zor bir polietilendir. Metalosen polietilenler gıda ambalajı, otomotiv, tel ve kablo sanayide yüksek performanslı uygulamalarla ticarileşmiş durumdadır [8].

2.1.2.1. Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen (mDAYPE)

mDAYPE 0.927 g/ cm³ yoğunlukludur ve bir hekzen kopolimeridir. Metalosen polietilen film sertliği, kuvveti ve darbe dayanımı gibi özellikleri ile eşsiz film performansına sahiptir. (Çizelge 2.2) Metalosen doğrusal alçak yoğunluklu polietilen (mDAYPE) geleneksel DAYPE'ye göre: yüksek gerilme mukavemetli, yüksek tokluğa sahip, delinme direnci ve darbe dayanımı iyileştirilmiş, sızdırmazlık kapasitesi yüksek, mükemmel saydamlık ve parlaklık gösteren ve diğer poliolefinlerle kolay karışabilme üstün özelliklerine sahip bir polimerdir.

Çizelge 2.2: Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilenin Film Özellikleri
(Exxon Mobile Chemical)

(1327 CA) mDAYPE özellikleri			
R. Özellikleri		Test Yöntemi	Değer
Erime İndeksi		ASTMD 1238	1.3 g/10dak
Yoğunluk		Ex. M. Yöntemi	0.927 g/cm ³
Erime Sıcaklığı		Ex. M. Yöntemi	122 ^u C/ 252 ^u F
Film Özellikleri			
Çekme Mukavemeti	MD	ASTMD 882	11.7 MPa
	TD		13.1 MPa
Kopma Mukavemeti	MD	ASTMD 882	53.1 MPa
	TD		49 MPa
Kopmada Uzama	MD	ASTMD 882	% 600
	TD		% 740
%1 Kırış Modülü	MD	ASTMD 882	293.4 MPa
	TD		333 MPa
Parlaklık	MD, 45°	ASTMD 2457	29

2.1.2.2 Diğer Metalosen Polietilenler

Diğer metalosen polietilenler etilen-hekzen kopolimerleridir. Kolay işleme ve mükemmel mekanik özellikleri ile önemli ölçüde AYPE'nin yerini almaktadır.

2.1.3. Poliolefinlerin Özellikleri

Günümüzün rekabetli piyasasında, birinci sırada olan ticari polietilenler hem eşsiz özellikte hem de kolay işlenebilir olmalıdır. İyi bir polietilen, istenilen sonuç ürünü kolaylıkla elde etmek için kolay işlenebilirlik özelliğine de sahip olmalıdır. Bir olefinin işlenebilirliğini belirleyen karakteristik özellikleri moleküler yapısı ve katkı içeriğidir. Ayrıca polietilenin besleme sistemlerinden kolaylıkla akması için düzgün granül yapısında olması ve polimerin aşırı nemlenmemesi de istenmektedir.

Polietilen özelliklerini belirlemede ana yapısal etkenler, kısa ve uzun zincir dallanma dereceleri, ortalama molekül ağırlıkları dağılımıdır. PE'nin farklı mertebelerdeki davranışlarını ve özelliklerini belirlemedeki en önemli belirleyici etken dallanmadır. Dallanmalar, PE'nin yoğunluğu üzerinde de etki ederler. Yoğunluğun, dallanma derecesini en iyi gösterdiği düşünülebilir: düşük yoğunluk, dallanma derecesinin yüksek olduğunu gösterir. Dallanmaların varlığı polimerin kristallenme eğilimini etkiler. Kristallenmeye bağlı özelliklerden bazıları rijitlik, sertlik, yırtılma dayanımı, kimyasal direnç, gaz geçirgenliği ve tokluktur.

Kristal apolar hidrokarbon polimerlerini oda sıcaklığında çözen bir çözücü yoktur ve çözünme, ancak benzer çözünme özelliklerine sahip hidrokarbon veya halojen hidrokarbon çözücülerinde ısıtılarak yapılır. Daha yüksek kristallenme çözünme sıcaklığı da daha yüksektir. Dallanmaların etkisi ayrıca yan zincir dallarının uzunluğuna bağlıdır. Kısa zincir dallanmaları kristallenme derecesini değiştirerek polimerin yoğunluğunu, uzun dallanmalar ise belirgin bir şekilde molekül ağırlık dağılımını etkiler.

Polimerlerde, yan zincirler ana zincir kadar uzun olduğu zaman geniş bir zincir uzunluğu dağılımı görülür. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı arttıkça molekül ağırlığı dağılımı genişler ve zincir transfer reaksiyonları yan zincir üzerinden de meydana gelebilir. Bu gibi polimerler, kısa zincir üzerine aşılarmış kısa zincirlerden, uzun zincir üzerine aşılarmış uzun zincirlerden ve ara uzunluklardaki zincirlerin geniş dağılımından oluşabilir.

Uzun zincir dallanmaları akış özelliklerini de etkiler. Uzun dalları olan moleküller daha sıkışık durduklarından ve diğer moleküllerle daha az etkileşme eğiliminde olduklarından, dallanmamış polimerlerle karşılaştıklarında uzun dalları olan moleküllerin çözelti viskozitesi ve eriyik viskozitesi daha düşük olur [9,10].

Eriyik akış indeksi (MI), polimerin ortalama moleküler ağırlığının ve eriyik viskozitenin bir ölçümüdür ve polimerin işlenmesi sırasında polimerin akışa ne kadar hazır olduğunun göstergesidir. MI, düşük paralel kuvvette (shear) ve belirli bir sıcaklık değerinde ölçüldüğünden ve polimerin eriyik viskozitesi Newtonian olmayan akış özelliği gösterdiğinden, yüksek paralel kuvvet “shear” koşullarında çalışan ticari işleme makinalarında polimerin nasıl işleneceği hakkında tek başına

belirleyici olamaz. Buna rağmen erime indeksi, ancak benzer koşullarda üretilmiş belli gruptaki polimerler için ayırt edicidir [11].

2.2. Kil Mineralleri

Kil, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir. Kil genellikle silikat tabakaları arasında çok miktarda su tutabilen fillosilikat mineralleri ve kil olmayan kuvars, mika ve demiroksit gibi minerallerden oluşur. Kil mineralleri genellikle alümina ve silikat tabakalarının üst üste binmesi ile oluşan yapılardır [12,13].

Killer, inorganik/organik hibrit malzeme hazırlamak için, doğada bol olması, ucuz olması, kimyasal kararlılığı, dayanımı ile iyi bir katkıdır ve yüksek boy/en oranına sahip olması nano katkı olarak kullanılmasına olanak vermiştir. Kilin nanokompozit hazırlamada tercih edilmesinin iki önemli nedeni de tabakalı yapıya sahip olması ve değişebilir katyonların bulunmasıdır. Tabakalı yapıda, her bir tabaka yaklaşık 1nm kalınlıkta olup ve tek tek ayrılabilir. Kilin diğer özelliği de tabakalar arası iyonlarının yerdeğişebilir olmasıdır. Kilin kimyasal yapısı, çeşitli katyonların yer değiştirmesine olanak sağladığından, organik olarak modifiye edilen kilin etkileşimi mümkün olabilmektedir [14,15].

2.2.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri kaolinit, illit ve klorit ve smektit olmak üzere 4 gruba ayrılır.

2.2.1.1. Kaolinit Grubu

Kaolinit, diki ve nakrit olup genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler. Seramiklerde kullanılan boya, kauçuk ve plastiklerde dolgu maddesi olarak ve kağıt endüstrisinde parlak kağıt üretiminde çok büyük kullanım alanı vardır [16].

2.2.1.2. Klorit Grubu

Klorit grubu killeri ince taneli ve yeşil renklidir. Bu grup killeri bol miktarda, magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içerir. Klorit grubu mineraller

genellikle fillosilikatlar içinde aynı grup olarak bulunabilen ve genellikle killerin bir parçası olarak kabul edilmeyen gruplardır. Bu grubun amesit, nimit ve dafnit, panantit ve peninit gibi pek çok üyesi vardır. Genel formülü $X_4 \cdot 6 Y_4 O_{10} (OH, O)_8$ dir. Burada X Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Zn ve nadiren Cr elementlerini Y ise Al, Si, B, Fe elementlerini göstermektedir. Bu grubun endüstriyel kullanımları yoktur [1,17].

2.2.1.3. İllit Grubu

Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermektedir. Bu gruba mika grubu da denir. Bu grup su içeren mikroskobik muskovit mineralidir. Katmanlarına ayrılabilen kayaların oluşum minerallerinden sayılır. Genel formülü $(K, H) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot x H_2 O$ dur. Grubun yapısı silikat tabakalı montmorillonit grubuna benzer. Dolgu maddesi olarak ve sondaj çamurunda kullanılırlar.

2.2.1.4. Smektit Grubu

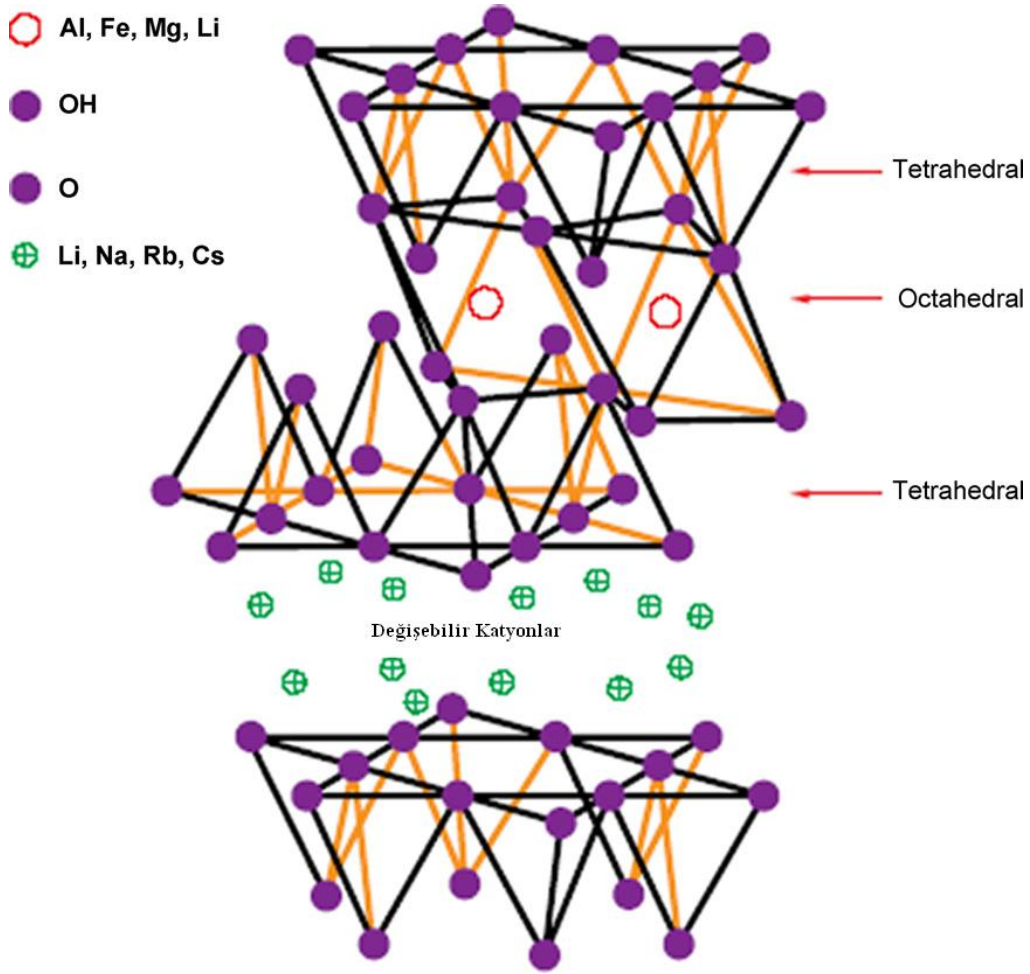
Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Smektit grubu, piropillit, talk, vermikülit, saulorit, sponit, nontronit ve montmorillonit minerallerinden oluşur. Genel formülü $(Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)_2 (SiAl)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot x H_2 O$ dur. Örneğin talk $Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$ iken montmorillonit $Na_{0,2} Ca_{0,1} Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 (H_2 O)_{10}$ dur. Bentonit terimi ise daha çok montmorillonit mineralinin saflaştırılmadan önceki hali için kullanılan ticari bir addır. Boya ve kauçuklarda, elektriğe, ısıya ve aside dayanıklı porselenlerde dolgu maddesi olarak diğer materyaller ile kumun kalıplanmasında plastikleştirici olarak kullanılırlar.

Montmorillonit $Na_{0,2} Ca_{0,1} Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 (H_2 O)_{10}$ basit formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik – prizmatik, beyazdan kahverengi – yeşilimsi sarıya kadar renklerde ortalama yoğunluğu 2.35 g/cm^3 , molekül ağırlığı 549.07 g/mol olan ve 1.5 – 2 sertlikte çok ince tozudur. Tek başına montmorillonit kristalleri son derece ince, taneli ve pek düzenli olmayan dış çizgilere sahiptir. Bir montmorillonit kristali genellikle 15 – 20 silikat biriminden oluşur. Montmorillonitin tiksotropi özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir ki mühendislik çalışmalarında bundan çok yararlanır [18]. Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde iki tip şişme olur: Kristalsi ve ozmotik şişme. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına

girmesi sonucunda oluşur [19,20]. Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hekzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur [21]. Değişebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30 – 40 Å 'a kadar şişerler hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır [22].

Montmorillonitler değişebilir katyon olarak çok değerlikli katyona sahip olduklarında çok fazla şişmezler. Bunun nedeni katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekme kuvvetinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Montmorillonitler ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik maddenin de tabakalar arasına girerek yapısındaki katyonlarla yerdeğiştirmesine olanak tanırırlar [23]. Kil minerallerinin tabakalar arasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi, yani tabakalar arasındaki uzaklığın artması X ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile saptanır [24,25].

Kil mineralleri tek T – O – T (Tetrahedral – oktahedral – tetrahedral) ya da T – O tabakaları arasında iç ve dış kristal yüzeylerine sahiptirler. Sadece smektit ve vermikülitler su moleküllerinin içine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler ve bu aralıklar 10 Å'dan daha büyük olan değişebilir mesafelerdir. Saf bir smektit için teorik yüzey alanı yaklaşık 800 m²/g dır [17]. Montmorillonitin kristal yapısı, silisyum-oksijen (Si-O) tetrahedral tabaka ile iki Si-O tabaka arasında bulunan (Al-O-OH) oktahedral tabakadan meydana gelmiştir (T-O-T yapısı). (Şekil 2.2) (Si-O) tabakalarında, silisyum atomları 4 oksijen atomu ile bağlanmıştır. Oksijen atomları merkezde bir silisyum atomu olmak üzere düzenli bir tetrahedronun 4 köşesine yerleşmiştir. Tabakalarda her bir tetrahedronun 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu şekilde de görüldüğü gibi aşağıya doğru yönelmiş durumdadır ve alümina oktahedral tabakasının (OH) grupları ile aynı düzlemedir.



Şekil 2.2: 2:1 Fillosilikat Yapısı

2.2.2. Polimer Nanokompozitlerde Kullanılan Kil Minerallerinin Özellikleri

Killerin polimer nanokompozitlerin sentezinde kullanılabilmesi için belli bir şekil ve boyutta olması gerekmektedir. Bu amaçla kil, bilyalı, titreşimli veya jet değirmenler gibi bir takım öğütücülerden geçirilerek tanecik boyutları 10 μm den küçük hale getirilir. Bundan sonra kilin şişirilerek genişletilmesi gerekir. Yapay ve sentetik killerde bulunan Na^+ , Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} gibi iyonların en az 12 karbonlu amonyum zincirleri ile modifiye edilmesi gerekir [26].

Pek çok kil minerali net negatif tabaka yüküne sahiptir. Negatif tabaka yükü, montmorillonitte çoğunlukla oktahedral tabakadaki $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 'ün $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ ile yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Kil mineralinin sadece geniş yüzeyleri değil, kenarları da kation değiştirebilirler. Tüm kil mineralleri hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Düşük pH değerlerinde kenarlar

pozitif yük taşırlar. pH arttıkça yük azalır. Yüzeylerdeki yük pH'a bağımlı değildir [27-29].

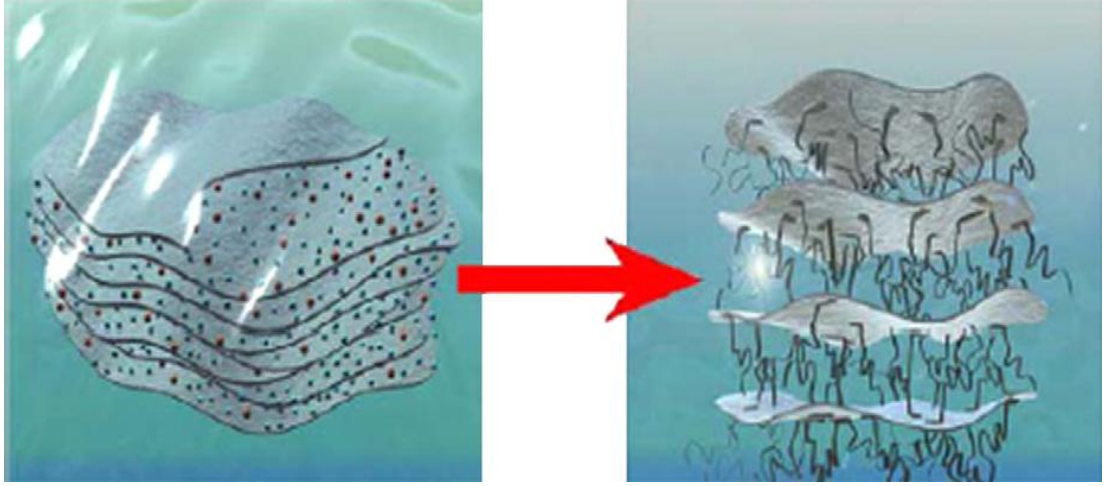
2.2.2.1. Katyon Değişirme Kapasitesi

Kil mineralleri değişebilir katyonlar için ifade edilir. Değişebilir iyonların katyon değişim kapasitesi 100 gram kildeki meşdeğer Na_2O miktarı olarak ifade edilir. Yapılan araştırmalar montmorillonitin katyon değişim kapasitesinin 80 – 150 milieşdeğer aralığında olduğunu göstermiştir [30]. Genelde doğal veya sentetik kil minerallerinin katyon değişirme kapasitesi 50 – 200 meşdeğer /100 g dır. Katyon değişirme kapasitesi 200 ün üzerinde olanlarda tabakalar arası bağ kuvveti tabakaların ayrılmasına engel olacak kadar çok kuvvetlidir. Diğer taraftan bu kapasite 50 meşdeğer /100 g'ın altında olduğunda ise iyon değişirme tabakaların ayrılması için yeterli olamamaktadır. Dolayısıyla tabakaların ayrılmasını sağlayabilecek organik katyon tipindeki şişirme maddeleri (swelling agent) kullanımı açısından iyon değişirme kapasitesi 50–150 meşdeğer /100 g olan montmorillonit uygun bir kildir [26].

2.2.3. Tabakalı Silikat Yapılarının Organik Modifikasyonu

Homojen karışmayı sağlamak ve polimer ile olan etkileşimi kuvvetlendirmek için kile polar grup içeren alkil grupları aşılır. Bu gruplar içerdikleri polar gruplar sayesinde kille, hidrofobik kuyruk sayesinde ise polimerle iyi etkileşeceğinden uyumlaştırıcı olarak kullanılırlar.

Saf haldeki tabakalı silikat yapısındaki NaMMT sadece polietilen oksit, polivinil alkol gibi hidrofilik polimerler ile karışabilirler. Diğer polimer ile (hidrofobik) karışabilirlikleri katyonik-organik yüzey aktif maddelerin alkali iyonlarla yer değiştirmesiyle sağlanabilir (Şekil 2.3). Bu işlem için en fazla alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır. Alkali katyonları, yapısı bozulmadan diğer pozitif yüklü atomlar veya iyonlarla kolaylıkla yerdeğştirebilirler. Ayrıca uzun zincirli organik yüzey aktif maddeler, negatif yüklü silikat tabaka yüzeyi ile bağlanarak ve tabakalar arası uzaklığın artmasını sağlar. Bu durum kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin girme olasılığını artırır. [31].



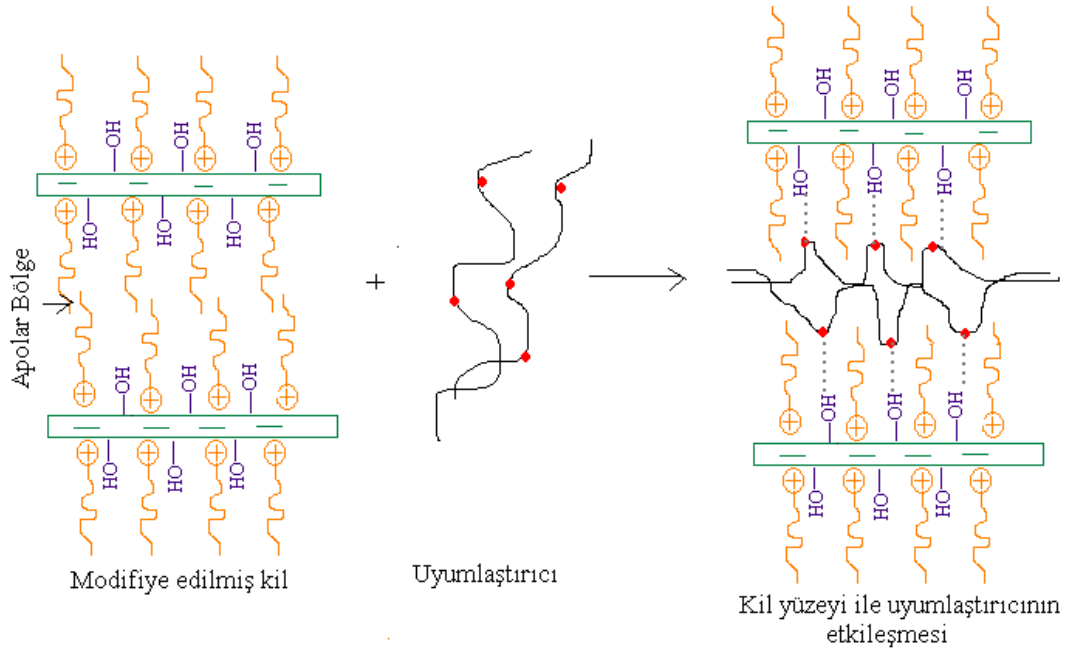
Şekil 2.3: İyon değıştirme reaksiyonunu şematik gösterimi

2.3. Uyumlaştıracı

Poliiolefin ve kil yüzeyi arasındaki düşük adhezyonun yenilmesi ve kil tabakalarının PO`da iyi dağılması için uyumlaştıracı kullanılması gerekir. Apolar poliolefinler ile polar olan kil tabakalarının karışabilirliğini arttırmak için, apolar olan poliolefinlere polar grup içeren monomerler aşlanarak uyumlaştıracılar hazırlanabilir. (Şekil 2.4) Polar grup aşlanmış poliolefinler, poliolefin matriks ile kil tabakalarının yüzeyleri arasındaki etkileşimleri arttırarak, tabakalı silikat yapının tabakalarının matrikste daha iyi açılmasını sağlar [32].

Uygun uyumlaştıracıların eklenmesi, PE bazlı nanokompozitlerin sıralı dağılmış yapıdan rasgele dağılmış yapılara ulaşmasını sağlayabilir [33].

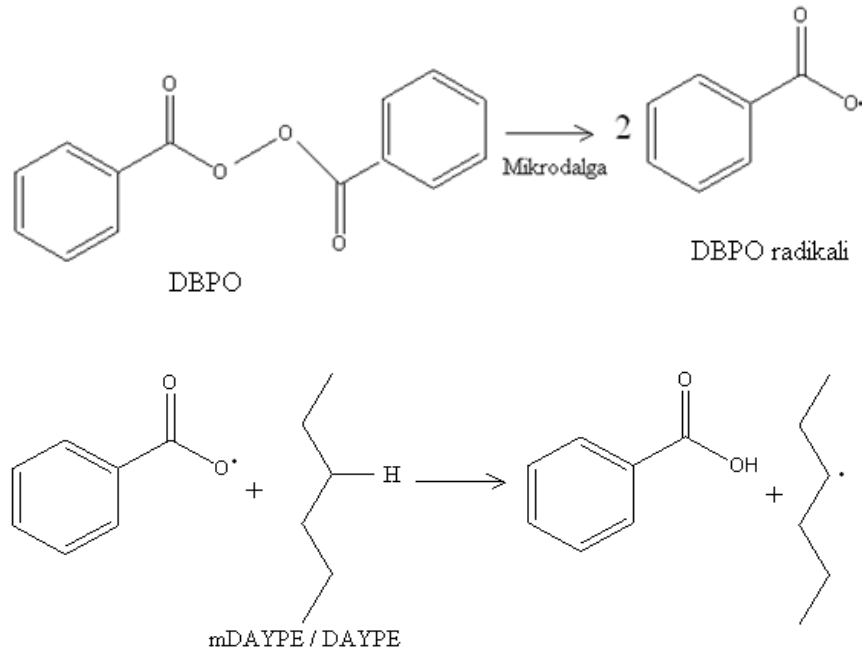
Yapılan birçok çalışmada poliolefin matrikste, polar monomerlerle modifiye edilmiş poliolefinin uyumlaştıracı olarak kullanımının, poliolefinle organokilin etkileşimini arttırdığı ve nano katkının dağılmasını iyileştirdiği görülmüştür [34].



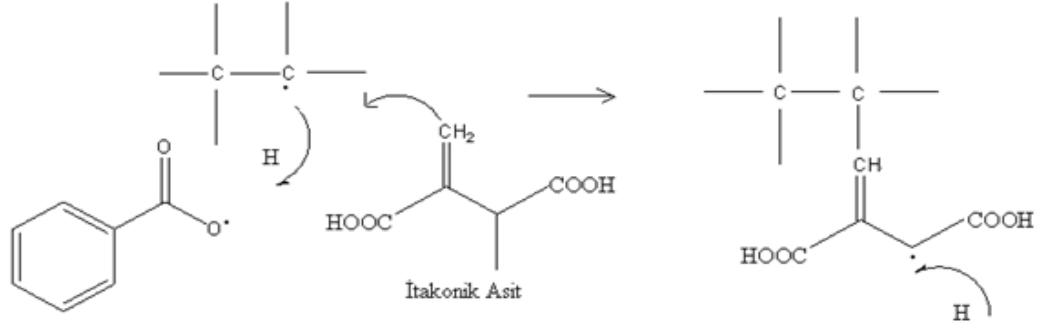
Şekil 2.4: Modifiye kil ve uyumlaştırıcının etkileşiminin şematik gösterimi

2.3.1. Poliolefinlere İtakonik Asit Aşılması

Aşılama mekanizması başlatıcının bozunarak radikalleri oluşturmasıyla başlar. Radikaller daha sonra poliolefinlerle etkileşerek polyolefin makroradikalleri meydana getirirler. Poliolefin makroradikaller itakonik asitle reaksiyona girerler. (Şekil 2.5)



Şekil 2.5 : İtakonik asitin polimere aşılama mekanizması



Şekil 2.5: İtakonik asitin polimere aşılama mekanizması (devam)

Polimere aşılansmış itakonik asitin radikali, proton transferi yapabilmek için monomer, başlatıcı, makroradikal, çözücü veya polimer kullanabilir. Çünkü itakonik asitin reaktivitesi çok düşüktür ve homopolimerizasyonu oldukça zordur. Bu nedenle, bir tane poliolefinik radikal tek bir tane İA monomeri için başlatıcı olabilir.

Geçtiğimiz yıllarda S.S. Pesetskii ve çalışma arkadaşları, alçak yoğunluklu polietilene reaktif ekstrüzyon yöntemi ile itakonik asit aşılایarak birçok araştırma yaptılar. Pesetskii bu çalışmalarda başlatıcı ve stabilizatörlerin itakonik asitin AYPE'ye aşılama derecesi üzerine etkisini araştırdı. Bu araştırma sonucunda başlatıcının çözünürlüğünün aşılama derecesini etkilediği gösterildi. AYPE içerisinde kolaylıkla dağılabilen başlatıcılar, aşılama derecesini artırırlar, buna bağlı olarak monomer ile peroksit başlatıcı arasındaki termodinamik etkileşimin daha fazla olduğunda aşılama derecesi de azalır [35,36].

Bir başka çalışmasında, aşılamanın AYPE'nin termodinamik ve reolojik özelliklerini değiştirdiği görülmüştür. Bu çalışmada, modifiye edilmemiş PE iki camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, İA ile modifiye edilmiş PE üç camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Ayrıca aşılama derecesindeki artış ile birlikte ergime sıcaklığı 1-2 °C yükselirken, eriyik akış hızında düşme (MFR) gözlenmiştir ki bu da polimer vizkozitesinin arttığını göstermektedir [37].

Pesetskii'nin bir başka çalışmasında, itakonik asit ile aşılandırılarak fonksiyonlandırılmış AYPE'nin suda termal ve foto-oksidasyonunu hızlandırdığı gözlemlenmiştir [38].

Pesetskii, itakonik asit aşılansmış AYPE ile son çalışmasını nötralizasyon maddelerinin etkisini incelemek için yapmıştır. Aşılama işlemi nötralizasyon

maddeleri varlığında yapıldığında, makromolekül üzerine itakonik asitin aşılama etkinliğinin arttığı gözlenmiştir. [39].

2.4. Polimer Nanokompozitler

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler, polimer matriks içerisinde tabakalı silikat katkı maddelerinin dağılmasıyla hazırlanır ve bu işlem katkı çok az kullanıldığında polimerin optik homojenliğini bozmadan gerçekleştirilir. Polimer matriks ve tabakalı silikat yapıları ile oluşturulan polimer-tabakalı silikat hibritlerinde, nanometre boyutunda faz karışması meydana geldiğinden mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi mümkün olur.

2.4.1. Polimer Nanokompozit Hazırlanma Yöntemleri

Polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için genel olarak en çok üç yöntem kullanılır. Bunlar; eriyik halde karıştırma yöntemi, monomerin polimerleşmesi sırasında organokil eklenmesi (in-situ polymerization) ve çözelti ortamında hazırlama (solvent based) yöntemleridir.

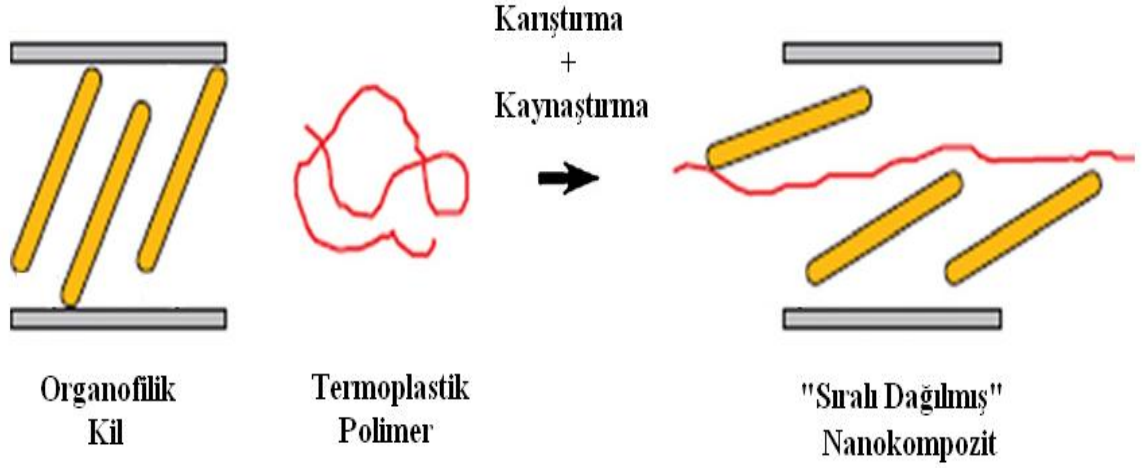
2.4.1.1. Eriyik Halde Karıştırma Yöntemi (Melt Blending)

Eriyik karıştırma yöntemi, yumuşama noktasının üzerinde ısıtılmış polimerin paralel kuvvet uygulanarak (shear), tabakalı silikat ile karıştırma işlemidir. Bu işlem sırasında polimer zincirleri kil tabakaları arasına girer. (Şekil 2.6)

Eriyik yöntemi rasgele dağılmış yapının yüksek düzeyde sağlanmasında kilit bir rol oynar. Öyle ki polimer nanokompozit elde etmek için birçok yöntem olmasına rağmen, çift vidalı ekstruderlerde eriyik akış yöntemi kullanılarak yapılan nanokompozitler silikat tabakalarının daha iyi dağılmasını ve etkili rasgele dağılmış yapıların oluşmasını sağlamaktadır [40].

Son zamanlarda polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan en yaygın bir yöntem eriyik karıştırma yöntemidir. Çünkü çözücü ile hazırlanan nanokompozitlerde, killer çözücüye çok fazla absorbladıkları için polimerler kil tabakaları arasına rahat giremez. Kil tabakaları arasına giren polimerler çözücü moleküllerinin ortamdaki çıkmasına neden olurlar. Çıkan çözücü molekülleri sistem içinde gezerek sistemin entropisinin değişmesine neden olurlar.

Eriyik halde karıştırma yönteminde iki zorluk söz konusudur; ilki uygun tabaka aralığı için yüzey aktif madde kullanılmalıdır (kilin modifikasyonu), ikincisi de polimer /kil dağılımının homojen olması için gerekirse uyumlaştırıcı kullanılmalıdır.



Şekil 2.6: Eriyik karıştırma yöntemi

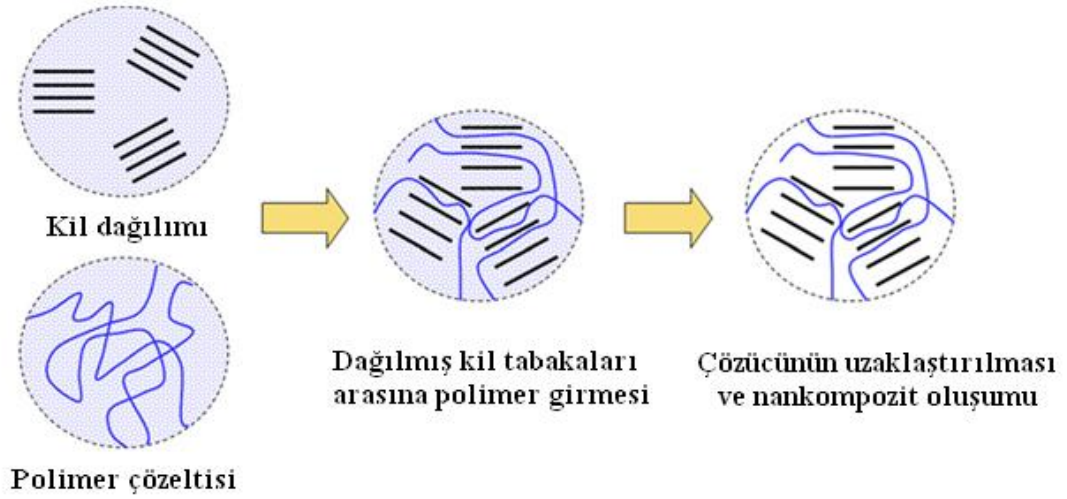
2.4.1.2. Monomerin Polimerleşmesi Sırasında Organokil Eklenmesi (In-Situ Polymerization)

Kil/organokil, polimeri oluşturacak olan monomer ve başlatıcının içinde bulunduğu çözeltiye katılır ve şişmeleri sağlanır, polimerizasyon gerçekleştirilir. Monomerler kil tabakalarının arasına girerek orada polimerleşir ve böylece kil tabakalarının arasının açılmasına neden olurlar.

Bu polimerizasyon yöntemi killerin polimer içerisinde en fazla dağıldığı yöntem olarak bilinir. Polimerizasyon kil tabakaları arasında olduğu için kil tabakalarının birbirinden uzaklaşma olasılığının en fazla olduğu yöntemdir.

2.4.1.3. Çözelti Ortamında Hazırlama (Solvent Based) Yöntemi

Organokil önceden bir çözücü içinde (kloroform, toluen gibi) dağıtılır ve şişmesi sağlanır. Aynı şekilde polimer de aynı çözücü içinde çözülür ya da sentezlenmek üzere çözücüye bırakılır. Sonra iki sistem karıştırılır ve polimer zincirleri kil tabakaları arasına yerleşir. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla polimer/kil nanokompoziti oluşur. (Şekil 2.7) Bu yöntem sadece belirli polimer/çözücü çiftleri için geçerlidir ve ince film hazırlarken kullanılan bir yoldur. Ekonomik olmayan, çevreye olumsuz etkisi olan bir yöntemdir [41].

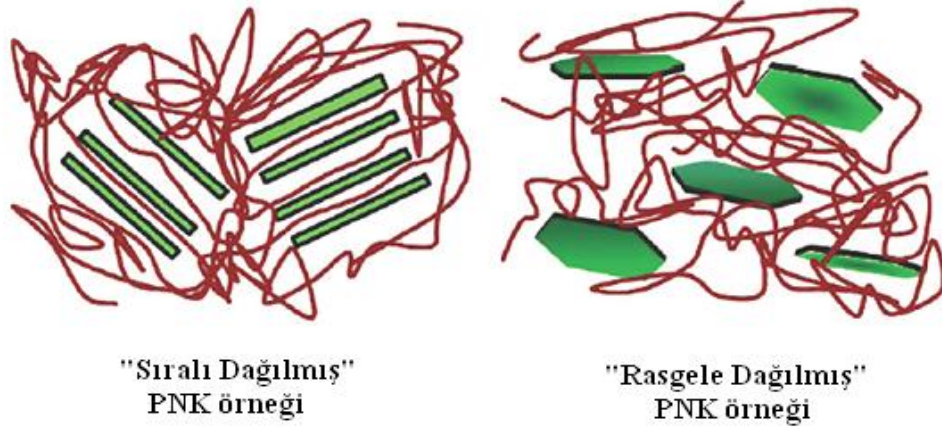


Şekil 2.7: Çözelti ile hazırlama yöntemi

2.4.2. Polimer Nanokompozitlerin Yapısı

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri, içerdikleri bileşenlerinin en az bir boyutu 100 nm'den daha küçük olan nano ölçülerdeki inorganik-organik hibrit malzemelerdir. Polimer-kil nanokompozitleri geleneksel mikrokompzitlere karşılık, germe mukavemeti, ısı dayanımı, hava geçirgenliği ve yanma gecikmesini artırması gibi gelişmiş özellikler sergiler. Bu özellikler kil minerallerinin çok az miktarda katılması ve ana matrikste iyi dağıtılması ile (genellikle %5 ağ/ağ) geliştirilebilir. Kilin az miktarda katılması işlemi kolaylaştırır ve bileşimin ağırlığını düşürür. Kil tabakalarının boy/en oranının büyüklüğü kil tabakalarının yüzey alanlarının genişliği PNK'ların özelliklerinin matriks PO'den daha iyi olmasına neden olur [42,43]. Nanokompozitlerdeki gelişmiş özelliklerin asıl sebebi matriks ile silikat katmanları arasındaki yüzeyler arası etkileşimlerdir. Tabakalı silikatlar 1 nm'lik kalınlıktadırlar ve boy/en oranları oldukça yüksektir. (50~2,000) Bu oran 500'den büyük ise PNKların özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanabilir. Matrikste uygun şekilde dağılmış tabakalı silikat yapının çok az yüzdesi bile, polimer/kil etkileşmesini artırır ve geniş bir yüzey etkileşimi meydana gelmesini sağlar. Polimer/tabakalı silikat yüzey etkileşimlerinin kuvvetine göre iki farklı yapıda kompozit elde edilebilir: Polimer zincirlerinin silikat tabakaları arasına girerek, aralıkların düzenli olarak tekrarlandığı “sıralı dağılmış” nanokompozit yapı ile her bir silikat tabakasının polimer matrikste ortalama uzaklıklarda dağıtılmış olarak bulunduğu “rasgele dağılmış” nanokompozit yapılarıdır. (Şekil 2.8) Rasgele dağılmış yapıdaki kompozitlerde kil maksimum bir

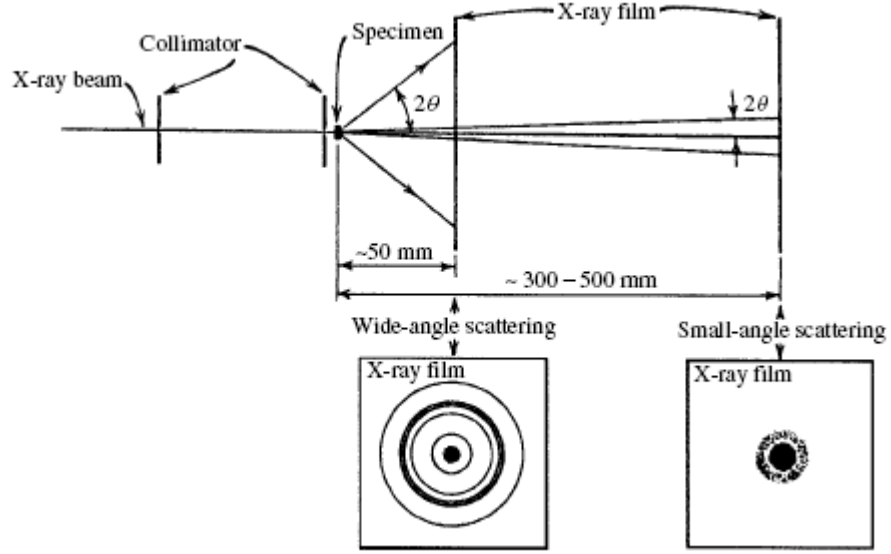
dağılma gösterdiğinden polimer/kil ara yüzey etkileşimi oldukça fazladır [1]. Rasgele ve sıralı dağılmış polimer/kil nanokompozit oluşumu özellikle karbon zinciri uzunluğu başta olmak üzere organik yüzey aktif maddenin yapısına, polimer matriksin tipi ve polaritesine bağlı olduğu gibi nanokompozitin hazırlanma koşullarından da etkilenmektedir [44].



Şekil 2.8: Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri

2.4.3. PNK Yapı Karakterizasyonu

XRD ve elektron mikroskobu (SEM), matriks içinde nano katkının dağılmasını inceleyen iki tamamlayıcı tekniktir. XRD analizinde tabakalar arasındaki uzaklık Bragg eşitliği ile hesaplanır ve sıralı dağılmış yapıları tanımlamak için kullanılır. Polimer zincirleri sıralı dağıldığında genellikle tabakalar arası uzaklık arttığından kırılan ışınların değerleri azalır. Nanokompozitin belirli bir atomlar arası (atomistik) düzen göstermediği rasgele dağılmış yapılarda, tabakalar arasında çok büyük boşluklar olduğundan (örn, 8 nm'yi aşan sıralı dağılmış yapılarda bile), XRD diagramlarında hiçbir kırınım piki gözlenmez. XRD ve SEM tekniklerinden başka dar-açılı X-ışınları saçılması (SAXS) ve geniş-açılı X-ışınları saçılması (WAXS) teknikleri vardır. Dar-açılı X-ışınları saçılması tekniğinde, kil tabakaları arasındaki ortalama uzaklık, kil tabakalarının ortalama kalınlığı ve matrikste meydana gelen tabaka yığılmaları belirlenebilir [45]. WAXS, nanokompozit yapılarının karakterizasyonunda ve bazen de sıralı dağılmış polimer eriyiklerinin kinetik çalışmalarında büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu yöntemde, dağılmış silikat tabakalarından elde edilen yansımaların şiddeti, konumu ve biçimi gözlemlenir. Elde edilen veriler nanokompozit yapının aydınlatılmasında kullanılır. (Şekil 2.9)



Şekil 2.9: Polimer örneklerinin Dar-açılı ve Geniş-açılı X-ışınları saçılması.

2.4.4. Poliolefin Nanokompozitlerle Yapılan Çalışmalar

Toyota araştırma grubunun Naylon-6/MMT nanokompoziti ile yaptığı çalışmasından bu yana, muhtelif polimer matrikste eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak birçok polimer/kil nanokompozit çalışmaları yapıldı. Bu polimer matrikslerden biri organokil ile nanokompozit oluşturulan, etilen vinil asetat (EVA) kopolimeridir. EVA/organokil nanokompozitlerinde “sıralı dağılmış” ve “rasgele dağılmış” yapılar ulaşılmış, bu polimer/kil nanokompozitlerde mekanik özellikler ve termal stabilitede iyileşme gözlenmiştir [46].

EVA bazlı polimer matriks ile yapılan başka bir çalışmada; EVA polimer matriksi, Cloisite Na⁺ ve Cloisite 30B (metil-bis-2-hidroksietil amonyum iyonları ile modifiye edilmiş) ticari organokilleri ile 160⁰C`de nanokompozit hazırlanmıştır. Bu nanokompozitlerin XRD sonuçları incelendiğinde, Cloisite 30B kili ile nanokompozit olduğu, fakat Cloisite Na⁺ kili ile nano boyutta bir kompozit elde edilemediği anlaşılmıştır [47].

Hasegawa, rasgele dağılmış PP-bazlı nanokompozit hazırlamıştır. Bu çalışma, 200⁰C`de eriyik karıştırma yöntemi ile çift vidalı ekstruderde, PP matriks, PP-g-MA uyumlaştırıcısı ve organik olarak modifiye edilmiş MMT kullanılarak yapılmıştır. Rasgele dağılmış yapının oluşmasında, MA ve polar kil yüzeyi arasındaki güçlü hidrojen bağlarının etkili olduğu sonucuna varılmıştır [48].

Bir diğerk uygulama da, olefin monomeri ile akrilik ve metakrilik asit gibi polar monomerlerin kopolimerizasyonundan elde edilen, iyonomer yapılarının uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı polimer nanokompozit türleridir. Yani iyonomerler, etilenin düzensiz asit kopolimerleridir. Polimer zinciri boyunca rastgele dağılmış iyonik gruplar, kil yüzeyi ve asitin iyonik işlevselliğini arttırmış, nanokompozitin “rastgele dağılmış” yapıda olmasını sağlamış ve morfolojisini önemli ölçüde değiştirmiştir. Geçtiğimiz yıllarda iyonomerlerin çeşitli termoplastiklerle uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı, polimer nanokompozitler hazırlandığı bilinmektedir [49].

Zhai; eriyik karıştırma yöntemiyle iki farklı türde hibrit oluşturulabildiğini göstermiştir. Bunlar PE/organokil ve PE-g-MA/organokil sistemleridir. PE/organokil yapısının “sıralı dağılmış” yapı ile sınırlı kaldığını, PE-g-MA/organokil nanokompozitinin ise “rastgele dağılmış” yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmalar XRD ve TEM analizleriyle gözlenmiştir [50].

Kato; uyumlaştırıcı olarak MA aşılınmış PP kullanarak PP matrikste organokil ile hazırladığı nanokompozitlerde “sıralı dağılmış” yapının, PP-g-MA yapısındaki MA miktarının bağlı olarak değiştiğini gözlemlemiştir. Sıralı dağılmış yapının oluşması, uyumlaştırıcı miktarına bağlı olarak değişen polimer/kil oranının artmasıyla artmıştır [51].

Wang; 140⁰C`de, 60 dev/dak ile 20 dakikada eriyik karıştırma yöntemi kullanarak PE, PE-g-MA ve farklı organik olarak modifiye edilmiş killerle nanokompozit hazırlamıştır. MA`nın aşılama oranının 0.1 ağırlık.%`de olduğu değerlerde, alkil amonyum zincir uzunluğunun PE ve kil arasındaki etkileşimi değiştirebileceğini bulmuştur [52].

Hotta ve Paul; DAYPE matrikste, maleik anhidrit aşılınmış DAYPE ve iki çeşit organokil ile eriyik karıştırma yöntemi kullanarak çift vidalı ekstruderde 200 ⁰C`de 280 dev/ dak dönüş hızında nanokompozitler hazırlamışlardır. İki tane alkil zinciri içeren organokil ile sentezlenmiş nanokompozitin, bir alkil zinciri içeren organokil ile sentezlenmiş nanokompozite göre daha iyi karıştığı ve alkil zincirleri sayısı arttıkça kil karışımının daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır [53].

Başka bir çalışmada, Tang; kuaterner alkil amonyum tuzu (C16) yüzey aktif maddesiyle modifiye ettiği montmorillonit ve maleik anhidrit ile hazırladığı

uyumlaştırıcıyı kullanarak, PP matrikste, çift vidalı ekstruderde nanokompozit hazırlamıştır. Sonuç olarak uyumlaştırıcı miktarının ve organokil modifikasyonunda kullanılan yüzey aktif malzemenin sistemdeki serbest enerjiyi azaltarak, termodinamik stabiliteyi sağladığını göstermiştir [54].

Lopez; PP matrikste dietil maleat aşılınmış PP (PP-g-DEM) ve PP-g-MA uyumlaştırıcılarını kullanarak polimer nanokompozit hazırlamıştır. Eriyik karıştırma yöntemiyle, ticari modifiye montmorillonit ve oktalesil aminli sodyum bentonit killeriyle sentezlenen PP/kil hibritlerinin mekanik özellikleri incelemiştir. Uyumlaştırıcı olarak PP-g-DEM kullanıldığında kil tabakaları arasındaki mesafenin azaldığı gösterilmiştir. Bu çalışma, kilin dağılmasının ve yüzeyler arası adhezyonun büyük oranda matriks modifikasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Lopez, apolar polimer matriksle hazırlanan nanokompozitlerin istenilen özelliklere sahip olması için, kil ve matriks modifikasyonunun gerekli olduğunu belirtmiştir [55].

Fornes; üç farklı molekül ağırlıklı nylon-6 (yüksek, orta ve düşük) ve kil ile çift vidalı ekstruder kullanarak hazırladığı nanokompozitlerin, TEM ve WAXS sonuçlarından, düşük molekül ağırlıklı polimer matriks ile hazırlanmış nanokompozitin “sıralı dağılmış” ve “rasgele dağılmış” yapıda olduğunu ve çekme testleri sonucunda yüksek molekül ağırlıklı nylon-6 kompozitinin daha iyi bir performansa sahip olduğunu gözlemlemiştir [56].

2.4.5. PNK'lerin Kullanım Alanları

PNK'leri halen kullanım alanları ve potansiyel kullanım alanları:

- Otomobil endüstrisi (mekanik dayanım nedeniyle; yakıt tanklarında, iç ve dış panellerde, tamponlarda vs.)
- İnşaat sektörü (mekanik ve termal dayanım nedeniyle; panellerde, dış cephede, borularda)
- Elektronik ve elektrik (iletkenlik, termal özellikleri ve ateşe dayanım nedeniyle; devrelerde, elektrik bileşenlerde)
- Gıda paketlenme (düşük gaz geçirgenlikleri, termal ve mekanik dayanım nedeniyle; kutu, şişe vs. kaplarda, filmlerde)

-Biomedikal malzemelerde düşük gaz geçirgenlikleri nedeniyle yapay bağırsak olarak şişirilmiş film halinde kullanılmaları ile ilgili çalışmalar vardır.

Birçok çeşit gıda malzemesinin raf ömrünü belirgin bir biçimde uzattıkları, düşük gaz geçirgenlikle ile özellikle paketlemede gıdaların bozulma sürelerini uzattıkları ve daha taze tuttıkları için gıda endüstrisinde uygulamaları hızla artmaktadır. Bira ve alkolsüz içeceklerin daha kolay nakledilebilmesi için cam yerine plastik şişelerinde ambalajlanması tercih edilir. Araştırmalar, biranın raf ömrünü 18 aya çıkarabilecek plastik şişelerin yakın bir gelecekte kullanıma hazır hale geleceğini göstermektedir. Kil/polimer nanokompozitlerin kullanım alanları ve ilgili çalışmaların giderek artması, bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir.

Polimere ilave edilen kilin, polimerin molekül ağırlığını arttırması nedeniyle çok yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi için de kil-polimer nanokompozitleri kullanılmaktadır[41].

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

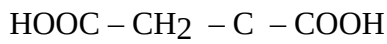
3.1.1. Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen (DAYPE)

Yoğunluğu 0.91-0.925 g/ cm³ doğrusal alçak yoğunluklu polietilen Exxon Mobile Firması'ndan elde edildi. Kristallenme derecesi % 85`dir. Molekül ağırlığı 120.000-250.000 g/mol aralığındadır.

3.1.2. Metalosen Doğrusal Alçak Yoğunluklu Polietilen (mDAYPE)

Yoğunluğu 0.927 g/cm³ metalosen doğrusal alçak yoğunluklu polietilen Exxon Mobile Firması'ndan elde edildi.

3.1.3. İtakonik Asit (İA)



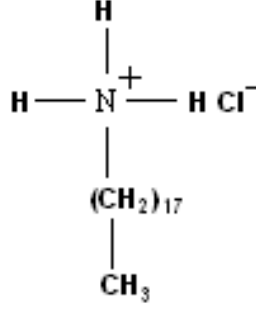
Sistematik adı 2-metil süksinik asittir ve Fluka A.G. `nin ürünüdür. %99 saflıkta olduğundan saflaştırma işlemi yapılmamıştır. (E.N = 165-167 °C)

3.1.4. Sodyum Montmorillonit

Organokil hazırlanmasında kullanılan Nanofil (Nanofil 757), sodyum montmorilonit (Na-MMT) Süd-Chemi Co. alındı. Na-MMT katyon değiştirme kapasitesi 80 meşdeğ./100g`dir.

3.1.5. Oktadesil Amin (ODA)

Oktadesil amin, alifatik bir amindir, formülü $C_{18}H_{39}N$ 'dir ve moleköl ağırlığı 269.52 g/mol 'dür. Merck'ten satın alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı. (E.N = 52-56 °C)



Şekil 3.1: Oktadesil amonyum klorür yapısı

3.1.6 Bentone SD1

Bentone SD1, yoğunluğu 1.47 g/cm³ olan bentonit kilinden elde edilen reolojik bir katkıdır, Elementis Specialties ürünüdür.

3.1.6. Dibenzoil Peroksit (DBPO)

Peroxide Chemie GmbH ürünüdür ve başlatıcı olarak kullanıldı. (Münih, Almanya)

3.1.7. Ksilen

Merck A.G. ürünü olan ksilen solvent olarak kullanıldı.

3.1.8. İzopropil Alkol

Merck A.G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde solvent olarak kullanıldı.

3.1.9. Metil Alkol

Merck A.G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde solvent olarak kullanıldı.

3.1.10. Etil Alkol

Merck A.G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde solvent olarak kullanıldı.

3.1.11. Potasyum Hidroksit (KOH)

Merck A.G. ürünüdür ve analitik ölçümlerde kullanıldı.

3.1.12. Hidroklorik Asit (HCl)

Merck A.G. ürünü %37'lik HCl çözelti analitik ölçümlerde kullanıldı.

3.1.13. Sodyum Karbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Merck A.G. 'den satın alındı ve analitik ölçümlerde kullanıldı.

3.1.14. Bromotimol Mavisi

Ürün örneklerinin geri titrasyonunda belirteç olarak kullanıldı.

3.1.15. Metil Kırmızısı

Titrasyon çözeltilerinin standartlaştırılması için belirteç olarak kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı

Polietilenin ve analitik ölçüm sırasında nanokompozit örneklerinin, ksilen içerisinde çözünmesi için kullanıldı. Maksimum 1250 dev/dak karıştırma hızı ve 300⁰C ısıtma kapasitesine sahiptir.

3.2.2. Mikrodalga Fırın

Moulinex 5133 AFM4 model mikrodalga fırının iç ölçüleri 484x393x285 mm (genişlikxyükseklikxderinlik)'dir. Mikrodalga'nın çıkış gücü 850W ve mikrodalga frekansı 2.45 GHz'tir. Mikrodalgada yapılan tüm deneyler, 180W mikrodalga gücünde 8 dakikada yapılmıştır.

3.2.3. Ekstruder

Polimer nanokompozit (PNK) örneklerini hazırlarken Thermo Electron Co.'dan temin edilen HAAKE MiniLab Mikro Karıştırıcı kullanıldı. Zıt dönüşlü çift vidalı ekstruder motorunun gücü 400W'tır, vida hızı 1-360 rpm aralındadır ve maksimum tork 5Nm/devir'tür. Maksimum iç sıcaklığı 350 ⁰C, iç hacmi 3.5 cm³ ve çevrim kapasitesinin tüm hacmi 5.5 cm³ 'tür.



Şekil 3.2: HAAKE MiniLab Mikro Karıştırıcı



Şekil 3.3: MiniLab ekstruderin kontrol paneli

3.2.4. XRD Cihazı

Ölçümler, Shimadzu XRD 6000 Model difraktometrede, dalga boyu $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ olan Cu X-ışınları tüpü kullanılarak yapıldı. Alet toz ve 2x2 boyutunda hazırlanmış örnekler kullanılmaktadır.

3.2.5. Mekanik Test Cihazı

Nanokompozit örneklerinin ölçümü hızı 500 mm/dak olarak belirlenmiş PC kontrollü Zwick Roell Z0.5TH UTM 500N kapasiteli LoadCell test aletinde yapıldı. Vulkolan 8195 Panomatik çene ağızları kullanılarak 5 mikron ölçme hassasiyeti ile ölçümler yapıldı. Ölçümler tek eksenle ölçülen kuvvet üzerinden bir gerilme uygulanarak örnek kopuncaya kadar gerçekleştirildi. Boyuttaki değişimler bilgisayar programı ile

izlendi. Ölçüm sonuçları her bir örneğin 5 değerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.2.6. Eriyik Akış İndeksi Cihazı

Eriyik akış indeksi ölçümleri HAAKE Melt Flow MT model cihazla, 2.16 kg'lık yük kullanılarak yapıldı. Eriyik akış indeksi değeri eriyik akış hızı değerlerini (MFR) ve eriyik akış hacmi değerlerini (MVR) içerir. Eriyik akış hızı, belirli bir sürede akan örneğin ağırlığını (g/10 dak), eriyik akış hacmi ise belirli bir sürede akan örneğin hacmini verir (cm³/10 dak).



Şekil 3.4: Eriyik Akış İndeksi Cihazı (MFI)

3.3. Yöntem

3.3.1. Aşı Poliolefinlerinin Hazırlanması

mDAYPE ksilende çözüldükten sonra DBPO ([DBPO]=0.75 ağı./ağı.) ve monomer IA ([IA]=2.0 ağı./ağı.) karıştırıldı. Çözeltilerde ksilenin poliolefine ağırlıkça oranı daima 10/1 olarak almak suretiyle hazırlandı. Karışım 100 °C'da ve 180 W gücündeki Moulinex 5133 AFM443 Model Mikrodalga (MW) fırında 8 dakika bekletildi. Reaksiyon sonunda 200 mL sıcak ksilen ilave edildi ve metanolde iki kez yıkanmak

suretiyle saflaştırma yapıldı, ürün vakumda kurutuldu. Yapılan ürünlerin aşılama oranı (GR) analitik yöntemle belirlendi.

3.3.2. Organokilin Hazırlanması

Na-MMT oktalesil amonyum klorür kullanılarak literatürde verilen prosedürle sentezlendi [57].

3.3.3 Polimer Nanokompozit Hazırlanması

Polimer nanokompozit örneklerini hazırlarken tek basamaklı eriyik karıştırma metodu kullanıldı. Uygun çalışma koşulunu belirlerken çevrim süresi ve vida hızı farklı sıcaklıklarda MiniLab eksruderde belirlendi. Çalışma koşulunu belirlemede 3 kritere dikkat edildi. Bunlar; degradasyon ile köpekbalığı derisi etkisinin önlenmesi ve polimerin homojenliğinin sağlanmasıdır.

Degradasyonu önleme amacıyla 85 dev/dak dönme hızında ve 2 dakika çevrim değerleri kullanılarak 155-177 °C aralığında denemeler yapıldı. 165°C'den yüksek değerlerde ise polimerin bozulduğu görüldü. 155 °C altında polimer nanokompozitin homojen bir şekilde karışmadığı ve “köpekbalığı derisi etkisi” gözlemlendi. 155 °C ve 165 °C aralığında yapılan denemelerde en uygun çalışma sıcaklığının 160 °C olduğu saptandı.

Dönme hızını belirlerken 160°C'de sıcaklıkta 85-100 dev/dak aralığında ve 2 dakika çevrim süresinde yapılan denemelerde en uygun dönme hızı 90 dev/dak olarak bulundu. Bu değerin altındaki değerlerde polimer nanokompozitte “köpekbalığı derisi etkisi”, üstündeki değerlerde degradasyon gözlemlendi. Homojenliğin sağlanması, ürün veriminin artması ve elde edilen polimer nanokompozitin yüzey görünümü dikkate alınarak çevrim süresi 2-3 dakika aralığındaki denemeler sonucunda 2 dakika olarak saptandı. PNK örnekleri, 160 °C, 90 dev/dak dönme hızı ve 2 dakika çevrim süresi optimum koşullar seçilmek üzere hazırlandı.

3.4. Test Yöntemleri

3.4.1. Analitik Yöntemle Aşı Oranının Belirlenmesi

0.5 g aşı poliolefini 100 mL ksilende çözüldü ve 110 °C'de 60 dakika reaksiyona sokuldu. Tekrar 60 °C'ye soğutulduktan sonra 0.005 N potasyum hidroksit (KOH)/etanol çözeltisi ilave edildi, ve karışım 10 dakika geri soğutucu altında

kaynatıldı. Alkali derişimi 0.005 N hidroklorik asit (HCl)/izopropanol çözeltisiyle titre edildi. İndikatör olarak 0.1 % bromotimol mavisi kullanıldı. K r deneme aynı yöntemle yapıldı.

Aşılanma derecesi aşığıdaki eşitliğe göre belirlenir:

$$GR = \frac{N(V_0 - V) \times MW}{n \times W \times 1000} \times 100 \% \quad (\text{Formül 3.1})$$

N gösterimi HCl/izopropanol (mol/L) derişimi, MW monomerin moleküler ağırlığı, V titrasyonda kullanılan HCl/izopropanol hacmi, V_0 k r denemede kullanılan HCl/izopropanol hacmi, n monomer üzerinde bulunan karbonil grubu sayısı ve W analiz için kullanılan örneğın miktarı (g)'dır.

3.4.2. X-Işınları Kırınımı Analizi

X-ışınları kırınımı analizi silikat tabakaları arasındaki boşlukları Bragg bağıntısından ($\lambda n = 2 d \sin \theta$; $n=0,1,2,\dots$) yararlanarak hesaplanmasını sağlar. λ kullanılan ışığın dalga boyunu, d tabakalar arası boşluğu, θ yüzeyle yansıyan ışın arasındaki açıyı ve n tamsayıyı ifade eder. Cu X-ışınlarının dalga boyu $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ 'dır. Veriler aletten şiddette karşı 2θ diagramları olarak elde edildi ve ilk tabakanın ($n=1$) tabaklar arası boşluğu (d_{001}) Bragg eşitliği kullanılarak hesaplandı.

3.4.3. Mekanik Test

PNK  rneklerinin ölçümü 500 mm/dak sabit çekme hızında gerçekleştirildi. PNK  rneklerinin çekme mukavemeti, kopma mukavemeti, %1 kırış modülü, kopmada uzama ve tokluk değerleri her birinden en az 5 örneğın ölçülen değerlerinin ortalaması alınarak hesaplandı. PNK örneklerinde meydana gelen iyileşmeleri karşılaştırmak için poliolefin matrikslerin (mDAYPE ve DAYPE) mekanik özellikleri de ölçüldü.

3.4.4. Eriyik Akış İndeksi Testi

Nanokompozit  rneklerinin eriyik akış değerlerini belirlerken uyumlaştırıcının etkisi normalize edilmiş değerler hesaplanarak ortadan kaldırılmıştır. Kontrol birimleri farklı yüzdelerde uyumlaştırıcı miktarı (ağırlıkça %5, 10, 15, 20) ve matriks polimer ile hazırlanmıştır. Her bir kontrol biriminin 10 dakikadaki eriyik akış miktarı

(g/10dak) ve eriyik akış hacmi (cm³/10dak) hesaplanarak aşağıdaki eşitliğe göre normalize değerler hesaplanmıştır.

$$\text{Normalize eriyik akış indeksi} = \frac{\text{Nanokompozitin eriyik akış hızı}}{\text{Kontrol biriminin eriyik akış hızı}} \quad (\text{Formül 3.2})$$

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, doğrusal alçak yoğunluklu poliolefin matrikste uyumlaştırıcı ve organokil içeren polimer nanokompozitler hazırlandı. Doğrusal alçak yoğunluklu poliolefin olarak geleneksel ve metalosen polimerler kullanıldı. Biri oktadesil amonyum klorür tuzu kullanılarak hazırlanan diğeri piyasada reolojik ajan olarak bilinen, uzun zincirli alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş hazır iki çeşit organokil nanokatki olarak seçildi. Uyumlaştırıcı olarak polar grup aşılannmış PE'ler kullanıldı. Organokil, uyumlaştırıcı ve polimer matriks zıt dönüşlü çift vidalı ekstruderde tek basamaklı eriyik karıştırma yöntemi ile karıştırılarak PNK'ler hazırlandı.

4.1. Uygun Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Polimer nanokompozit örneklerini hazırlarken tek basamaklı eriyik karıştırma yöntemi kullanıldı. Uygun çalışma koşullarının belirlenmesi Bölüm 3.3.3'de açıklanmıştır. Bu çalışma sonucunda örnekler 160°C sıcaklık, 90 dev/dak dönüş hızı ve 2 dakika çevrim süresinde karıştırılarak MiniLab ekstruderde hazırlandı.

4.2. XRD Sonuçları

PNK örneklerinin XRD ölçüm sonuçları Tablo 6.1'de ve Şekil 6.1 ve 6.2'de görölmektedir. Nanofil 757 kilinin tabakalar arasındaki uzaklık (d_{001}) Bragg bağıntısı kullanılarak 12.3 Å olarak hesaplandı.(Tablo 6.1) ODA ile modifiye edilmiş kilin tabakalar arası uzaklığı 33.1 Å olarak bulundu. Modifiye edilen kilin tabakalar arası uzaklığı iki katından daha fazla arttırdığı görüldü. Bentone SD1 (B.SD) organokilinin tabakalar arası uzaklığı XRD analiz sonucu ise 36.6 Å olarak hesaplandı.

PNK örneklerinin XRD sonuçlarından, karışıma uyumlaştırıcı eklenmesiyle tabakalar arası uzaklığın arttığı belirlendi. Fakat bu artışın uyumlaştırıcı yüzdesi % 10'a kadar devam ettiği, uyumlaştırıcı yüzdesi %10'dan daha fazla olan örneklerde bu artışın görülmediği gözlemlendi. % 5 oranında ilave edilen uyumlaştırıcı miktarının

ise pek etkin olmadığı ve en iyi değerlerinin % 10 uyumlaştırıcı içeren PNK örneklerinde olduğu görüldü. %10 uyumlaştırıcı içeren mDAYPE'li ve ODA'lı organokilli örnekte, uyumlaştırıcının da etkisiyle tabakalar arası uzaklık orijinal kile göre 3 misline yakın ve organokile göre yaklaşık %7'lik bir artış göstermiştir. %10 uyumlaştırıcı içeren Bentone SD1 hazır organokilli mDAYPE'li örneklerde ise organokile göre artış yaklaşık %4 olarak hesaplanmıştır. Bentone SD1 hazır organokilli geleneksel DAYPE'li örneklerde ise bu artış %2.7'de kalmıştır. Bu sonuçlar organokilin etkisinin önemli olduğunu vurgulamaktadır.

4.3. Mekanik Test Sonuçları

PNK örneklerinin mekanik test ölçümleri 500 mm/dak sabit çekme hızında gerçekleştirildi. PNK örneklerinin çekme mukavemeti, kopma mukavemeti, %1 kırılganlık modülü, kopmada uzama ve tokluk değerleri her birinden en az 5 örneğin ölçülen değerlerinin ortalaması alınarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2'de verildi. Hazırlanan bütün örneklerin çekme mukavemeti, kopma mukavemeti, %1 kırılganlık modülü, kopmada uzama ve tokluk değerleri uyumlaştırıcı miktarı % 10'a kadar bir artış göstermiştir, Tabakalar arası uzaklıklarla da ilişkili olmak üzere en yüksek modüllü örneğin %10 uyumlaştırıcı içeren mDAYPE'li ve ODA'lı organokil içeren örnekte olduğu görülmüştür. Bu örneğin tokluk değeri de metalosenli örnekler içinde en yüksek değerdedir. Tüm değerle üzerinden incelendiğinde metalosenli örnekler içinde %10 uyumlaştırıcı içeren mDAYPE'li ve ODA'lı organokil içeren örneğin en fazla iyileştirilmiş özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır.

4.4. Eriyik Akış İndeksi Test Sonuçları

PNK örneklerinin işlenebilirliğini belirlemek için farklı yüzdelerde hazırlanmış örneklerin eriyik akış indeksleri ölçüldü. Yapılan n-MFR ve n-MVR ölçüm sonuçları Tablo 6.3 verildi.

Polimer matriksten gelen etkilerin sonuçlarını yok etmek için kontrol birimleri kullanılarak normalize eriyik akış indeksleri hesaplandı. Kontrol birimleri polimer matrikse farklı yüzdelerde (% 5, 10, 15, 20) uyumlaştırıcı eklenmesiyle hazırlandı ve her bir birimin MFR ve MVR değerleri ölçüldü.

Tablo 6.3'deki değerlere bakarak ODA'lı organokil ile hazırlanmış yüksek uyumlaştırıcı içeren metalosenli PNK örneklerinin n-MFR ve n-MVR değerinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir. Bentone SD1 organokili kullanılan örneklerin n-MFR ve n-MVR değerlerinin, ODA ile hazırlanan nanokompozit örneklerine göre daha düşük değerlerde olduğu tablodan da görölmüşür.

Sonuç olarak, uyumlaştırıcı içeren mDAYPE ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin tabakalar arası uzaklıklarla bağlantılı olarak iyileştirilebildiğı ancak yüksek uyumlaştırıcı ile hazırlanan örneklerde uyumlaştırıcının mekanik özelliklerde bir düşmeye neden olabildiğı anlaşılmıştır [58].

KAYNAKLAR

- [1] Suprakas, Sinha Ray, 2006, *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 6, 811.
- [2] Liu X., Chen J., Li H., 2006, *J. Polym. Sci : Part B*, **44**, 1287-1295.
- [3] Hussein I.A., Hameed T., Williams M.C., 2006, *J. Appl. Polm. Sci.*, **102**, 1717-1728.
- [4] Wu H., Gou S., Chen G., Shi H., 2004, *J. Appl. Polm. Sci.*, **94**, 2522-2527.
- [5] Steve Chum P., Swogger K.W., 2008, *Prog.in Polm. Sci.*, **33**, 797-819.
- [6] **Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds**, 1993, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- [7] Kahovec J., Fox R.B., Hatada K., 2002, *IUPAC*, **74** (10): pp. 1921–1956.
- [8] Liu C., Wang J., He J., 2002, *The Chinese Ac. Scien.*, **43**, 3811-3818.
- [9] Fenner R.T, 1979, *Princ.of Polm. Proces*; MacMillan.
- [10] Weir C.I, 1979, *Int. To Injec. Mold. Soc. Plas. Eng.*
- [11] B. Eriman, 2008, *Y.L Tezi, Effect of the Polyethylene Graft Copolymer to Structures and Mechanical Properties of Polyethylene/Clay Nanocomposites*, ITU.
- [12] Israelachvili, T.N. and McGuiggan, P.M, 1988, *Science*, 241, 795 – 800
- [13] Guggenheim S.T, Martin R.T, 1995, *Clays and Clay Minerals*, 43, 255.
- [14] Giannelis E. P, Krishnamoorti R., Manias E., 1999, *Adv. Polym. Sci.*, 138, 108.
- [15] Leuteritz A., Pospiech D., Kretzschmar B., Willeke M., Jehnichen D., Jentsch U., Grundke K., Janke A., 2003, *Adv. Eng. Mater*, 5, 678.
- [16] <[http:// webmineral.com](http://webmineral.com)>, alındığı tarih (25.08.2008)
- [17] Olphen H., 1979, *Data Han. for Clay Mat. and other Non-metallic Minerals*, 346 p. Oxford Pergamon Pres.
- [18] Akbulut A., 1996, *Bentonit, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim serisi, No:32*.
- [19] Van Oss C.J., Giese R.F., 1995, *Clays Clay Minerals*, **43**, 474 – 481.
- [20] Quirk, I.P., Marcelja S., 1997, *Langmuir*, **13**, 6241 – 6248.
- [21] Hendricks S.B., Jefferson M.E., 1938, *Am. Mineralol*, **23**, 863.
- [22] Fukushima Y., 1984, *Clays and Clay Minerals*, 32, 320 – 326.

- [23] **Alemdar A.**, 2001, *Bentonit ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği, İstanbul.*
- [24] **Deraj R.N., Guy R.D.**, 1981, *Clays and Clay Minerals*, **29**, 205 – 212.
- [25] **Lagaly G.**, 1986, Colloids in Ullmann's Encyclopedia of Ind.Chem., **A7**.
- [26] **Utracki L.A.**, 2004, Caly-Containing polymeric Nanocomposites, (**Vol.1**), Rapra Techn. LTD, Shropshire.
- [27] **Worrall W.E.**, 1986, *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London.
- [28] **Huntur R.J.**, 1986, Foun. of Colloid Sci. Vol.1, Clarendon Press, New York.
- [29] **Lagaly G.**, 1993, Coagulation and Flocculation Theory and Applications, 427 – 491 Eds. Bohuslav Dobias, Marcel Dekker Inc., New York.
- [30] **Grim R.E.**, 1968, Clay Minerology, 2nd ed, Mc Graw Hill, New York.
- [31] **Pavlidou S, Papaspyrides C.D**, 2008, *Prog. in Poly. Sci*, Elsevier **33**, 1119-1198
- [32] **Bruna J., Yazdani P. M., Quijada R., Valentin J.L., Lopez-M. M.A.**, 2005, *Reac.&Func. Poly.* **64**, 169-178.
- [33] **Filippi S., Mameli E., Marazzato C., Magagnini P.**, 2007, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1645- 1659.
- [34] **Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.**, 2007, *Depart.of Chem. and Tech.of Polym.*, **454**, 1-22.
- [35] **Pesetskii SS, Jurkowski B, Krivoguz Y.M, Olkhov Y.A**, 2001, *J. Appl. Pol. Sci*, **81**, 3439-3448.
- [36] **Pesetskii S.S., Jurkowski B., Krivoguz Y.M., Kellar K.**, 2001, *Polymer* **42**, 469-475.
- [37] **Jurkowski B., Pesetskii S.S., Olkhov Y.A., Krivoguz Y.M., Kellar K.**, 1999, *J. Appl. Polym. Sci*, **71** (11): 1771-1779.
- [38] **Pesetskii S.S., Jurkowski B, Krivoguz Y.M., Kuzavkov A.L.**, 2000, *Polymer* **41** (3): 1037-1043.
- [39] **Krivoguz Y.M., Pesetskii S.S., Pleskachevskii Y.M.**, 2004, *Poly. Sci. Series A* **46** (7): 698-707.
- [40] **Fornes TD., Yoon PJ., Keskkula H., Paul DR.**, 2001, *Polymer* **42**:9929-40.
- [41] **İşçi S., Y.L Tezi**, 2002, *Bentonit Dispersiyonlarına Organik Katkıların Adsorpsiyonunun Reolojik Özellikler Üzerine Etkisi.*
- [42] **Yuan H., Hongdian L., Lei S.**, 2008, *Depart. Chem. Material Eng.*, Hefei University.
- [43] **Matayabas Jr. J. C., Turner S. R., Pinnavaia T. J., Beall G. W.**, 1999, Wiley, New York, Chapter 11.
- [44] **D. M. More and R. C. Reynolds**, 1997, *X-Ray Diffr. and Iden. and Analy. of Clay Min.*, 2nd edition, Oxford Uni. Press, Oxford.
- [45] **Jokela K., Vaananen A., Torkkeli M., Starck P., Serimaa R., Lofgren B., Seppala J.**, 2001, *J. Polym.Sci. B Polym. Phys.*, **39**, 1860.

- [46] Ca`rdenas M.A., Garcí`a-Lop`ez D., Gobernado-Mitre I., Merino J.C, Pastor J.M., Martí`nez D., Barbeta J., Calveras D., 2008, *Poly. Degra. And Stab.*, **93**, 2032-2037.
- [47] Duquesne S., Jama C., Le Bras M., Delobel R., Recourt P., Gloaguen JM., 2003, *Comp. Sci. Thec.*, 63:1141-8.
- [48] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A., 1998, *J. Appl. Polym. Sci.* **67**:87-92.
- [49] Pettarin V., Frontini P.M., Rodriguez Pita V.J.R., Lopez Dias M., Valenzuela Diaz F., 2008, *Composites: Part A*, **39**, 1822-1828.
- [50] Zhai H., Xu W., Guo H., Shen S., Song Q., 2004, *Eur. Polym. J.* **40**:2539-45.
- [51] Kato M., Usuki A., Okada A., 1997, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**:1781-5.
- [52] Wang KH., Choi Mh., Koo CM., Choi CM., Chung IJ., 2001, *Polymer*, **42**:9819-26.
- [53] Hotta S., Paul DR., 2004, *Polymer* **45**:7639-54.
- [54] Tang Y., Hu Y., Li B., Liu L., Wang Z., Chen Z., 2004, *J. Polym. Sci. Polym Chem.*, **42**:6163-73.
- [55] Garcia-Lopez D., Picazo O., Merino JM., 2003, *Eur. Polym. J.*, **39**:945-50.
- [56] Fornes TD., Yoon PJ., Keskkula H., Paul DR., 2002, *Polymer* **43**:5915-33.
- [57] Uyanık N., Erdem A.R., Can M.F., Çelik M.S., 2006, *Polymer Eng. & Sci.*, **05**, 46, 385.
- [58] Parija S., Nayak S. K., Jena S., 2007, *Polymer-Plastics Tech.& Eng.*, **46**: 183-189.

6.EKLER

Çizelge 6.1: mDAYPE ve DAYPE içeren PNK örneklerinin XRD sonuçları

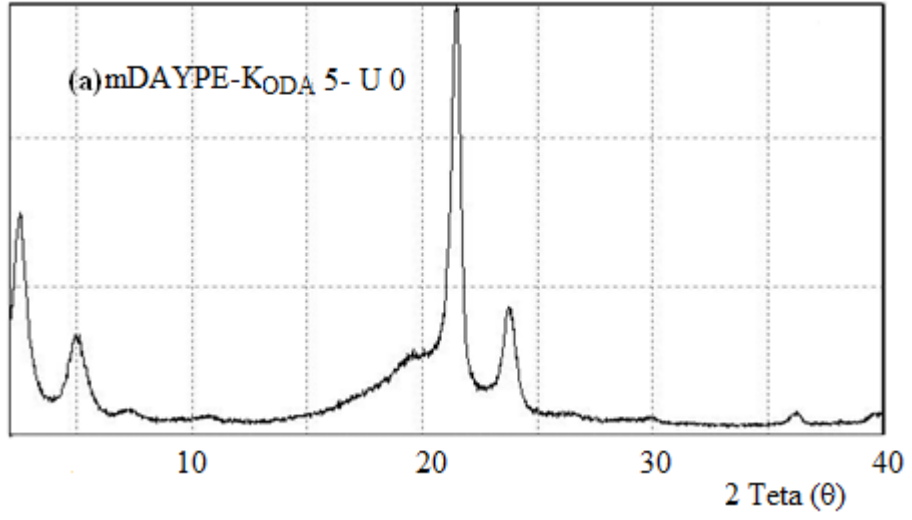
Örnek Tanımı	2θ	d_{001} (Å)
Nanofil 757	7.19	12.3
K _{ODA}	2.67	33.1
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 0	2.58	34.2
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 5	2.56	34.5
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 10	2.50	35.3
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 15	2.54	34.5
mDAYPE-K _{ODA} 5- U 20	2.62	33.7
K _{B,SD}	2.41	36.6
mDAYPE-K _{B,SD} 5- U 0	2.41	36.7
mDAYPE-K _{B,SD} 5- U 5	2.37	37.2
mDAYPE-K _{B,SD} 5- U 10	2.32	38.1
mDAYPE-K _{B,SD} 5- U 15	2.32	38.0
mDAYPE-K _{B,SD} 5- U 20	2.35	37.6
DAYPE-K _{B,SD} 5- U 0	2.40	36.8
DAYPE-K _{B,SD} 5- U 5	2.38	37.1
DAYPE-K _{B,SD} 5- U 10	2.35	37.6
DAYPE-K _{B,SD} 5- U 15	2.36	37.4
DAYPE-K _{B,SD} 5- U 20	2.39	36.9

Çizelge 6.2: mDAYPE ve DAYPE içeren PNK örneklerinin mekanik test sonuçları

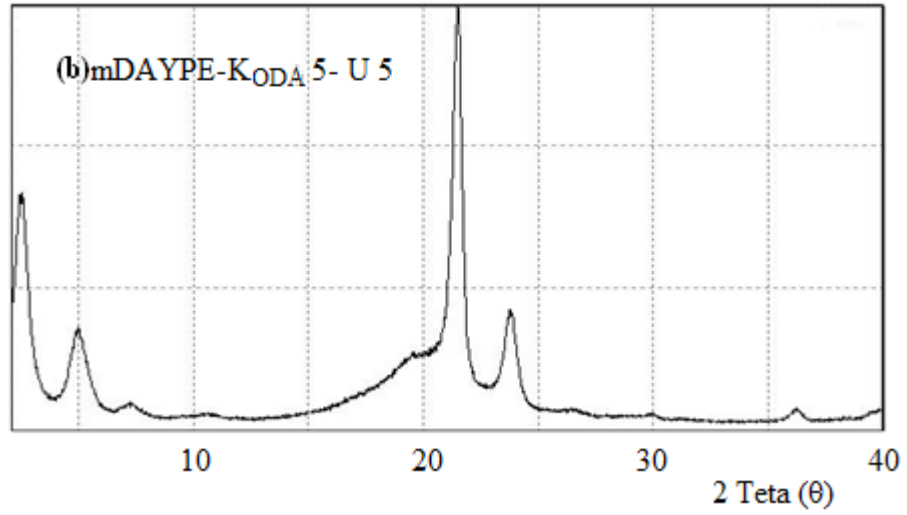
Örnek Tanımı	σ_C (MPa)	σ_K (MPa)	%1 Kiriş Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Tokluk (J)
mDAYPE-O 0-U-0	26.3	25.9	365.7	1016	29.1
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 0	28.8	28.5	418.8	1075	30.7
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 5	27.8	27.2	418.7	1046	28.4
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 10	28.6	27.7	423.0	1062	30.5
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 15	28.1	27.8	372.8	1047	28.0
mDAYPE- K _{ODA} 5 - U 20	26.5	26.4	277.4	1069	26.9
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	27.3	27.0	382.2	1107	28.0
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 5	26.7	26.4	387.5	1068	26.7
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 10	27.3	26.9	429.0	1102	28.5
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 15	25.9	25.6	366.4	1064	25.1
mDAYPE- K _{B,SD} 5 - U 20	27.9	27.6	405.6	1083	28.0
DAYPE - K 0 - U 0	21.9	21.2	198.4	1304	28.5
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	28.3	19.8	211.9	1368	33.9
DAYPE- K _{B,SD} 5 - U 5	21.0	20.4	223.7	1490	36.4
DAYPE- K _{B,SD} 5 - U 10	20.8	20.6	229.3	1448.5	36.3
DAYPE- K _{B,SD} 5 - U 15	19.4	18.8	219.3	1397	33.1
DAYPE- K _{B,SD} 5 - U 20	19.9	18.9	289.7	1389	35.5

Çizelge 6.3: mDAYPE ve DAYPE içeren PNK örneklerinin MFR, MVR, n-MFR ve n-MVR sonuçları ve kontrol birimleri

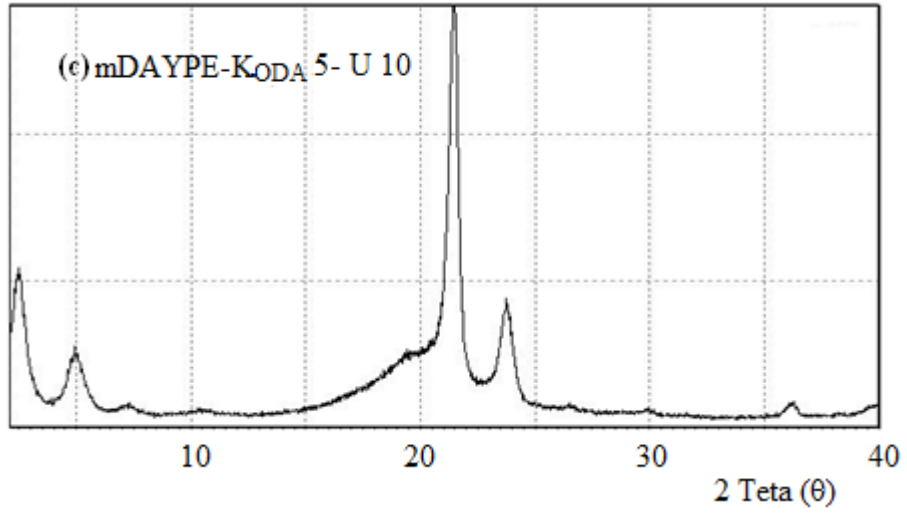
Örnek Tanımı	MFR (g/10 dak)	n-MFR	MVR (cm ³ /10 dak)	n-MVR
mDAYPE - K 0 - U 0	1.33		1.32	
mDAYPE - K 0 - U 5	1.24		1.25	
mDAYPE - K 0 - U 10	1.34		1.49	
mDAYPE - K 0 - U 15	1.35		1.54	
mDAYPE - K 0 - U 20	1.36		1.60	
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 0	1.38		1.51	
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 5	1.49	1.19	1.57	1.25
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 10	1.88	1.41	2.20	1.48
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 15	2.05	1.52	2.37	1.54
mDAYPE- K _{ODA} 5- U 20	2.06	1.51	2.35	1.46
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	1.36		1.28	
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 5	1.38	1.11	1.42	1.37
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 10	1.40	1.05	1.47	0.98
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 15	1.41	1.04	1.54	0.99
mDAYPE- K _{B,SD} 5- U 20	1.37	1.00	1.53	0.95
DAYPE - K 0 - U 0	1.93		2.20	
DAYPE - K 0 - U 5	1.99		2.13	
DAYPE - K 0 - U 10	1.96		2.08	
DAYPE - K 0 - U 15	1.84		1.96	
DAYPE - K 0 - U 20	1.81		1.90	
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 0	2.09		2.39	
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 5	2.04	1.03	2.26	1.06
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 10	1.97	1.00	2.08	1.00
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 15	1.91	1.04	1.93	0.99
DAYPE- K _{B,SD} 5- U 20	1.85	1.02	1.87	0.98



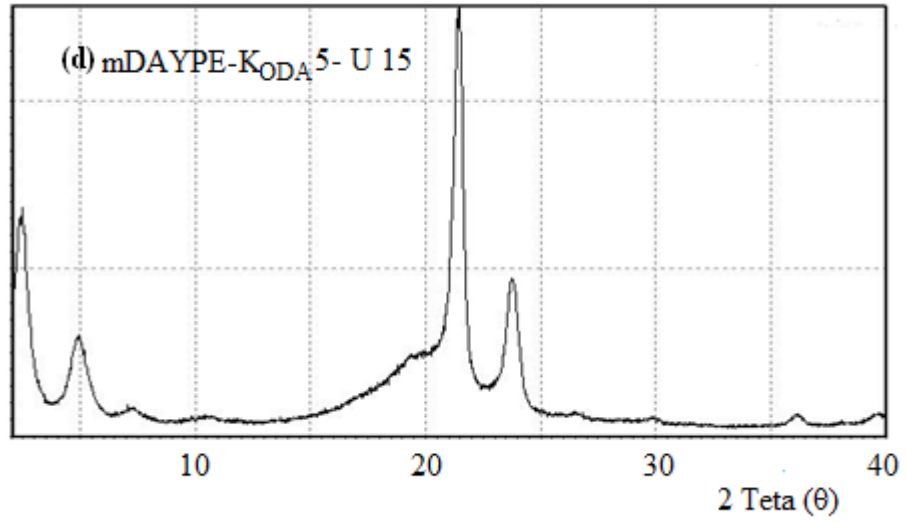
Şekil 6.1: mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 0 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (a)



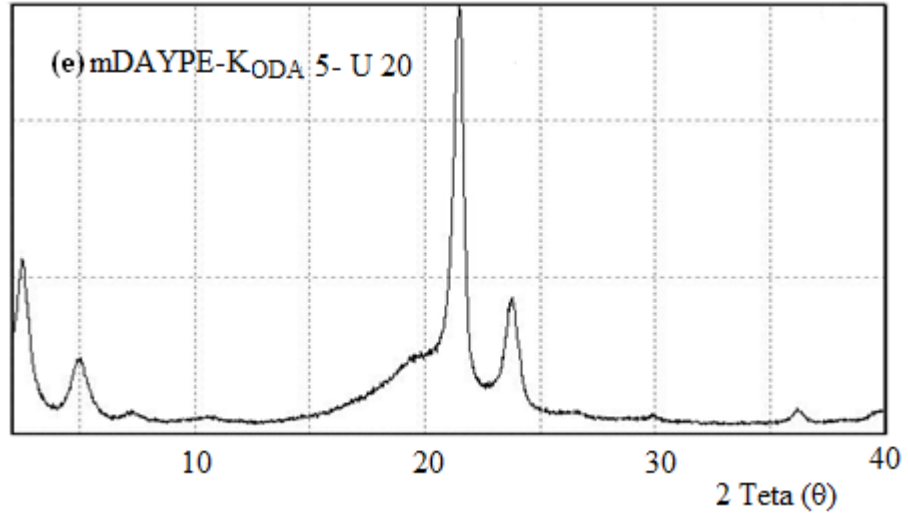
Şekil 6.2: mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 5 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (b)



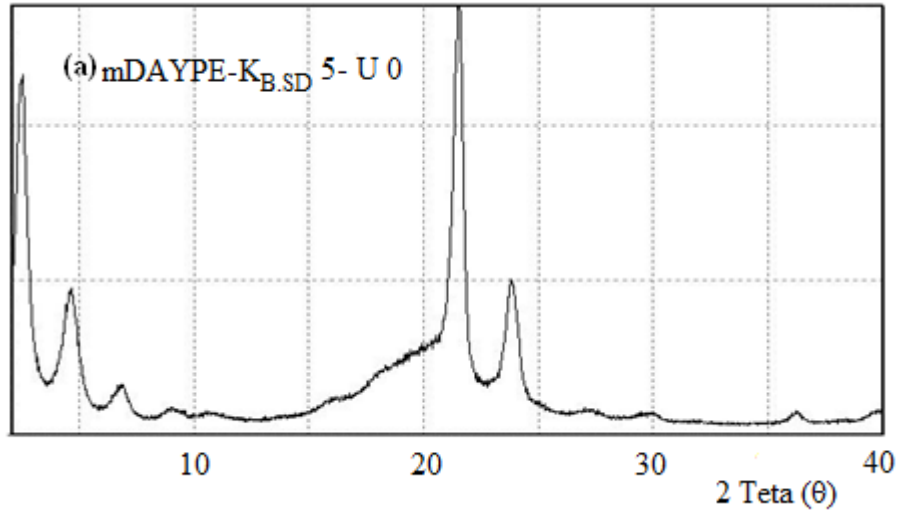
Şekil 6.3: mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 10 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (c)



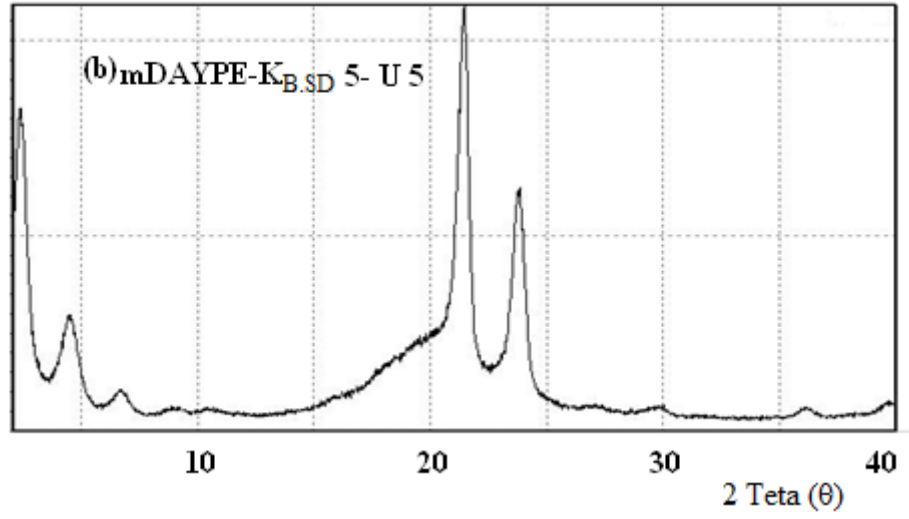
Şekil 6.4: mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 15 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (d)



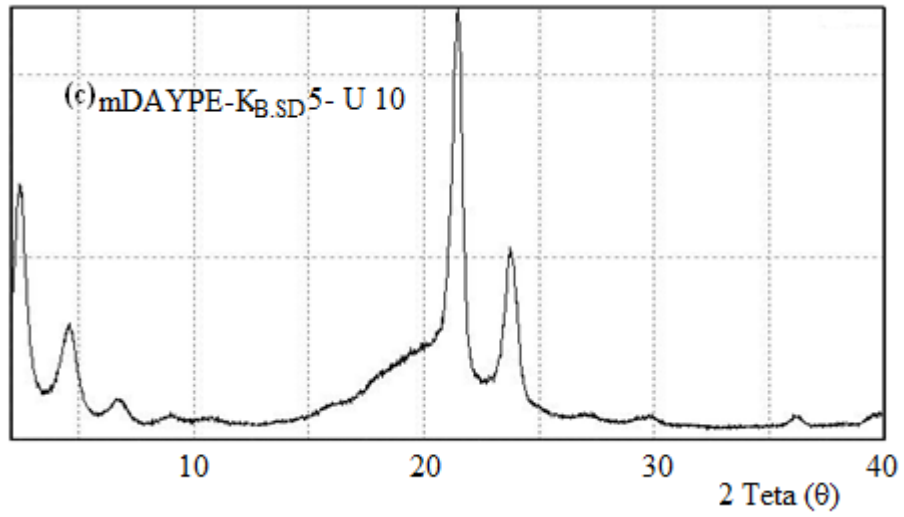
Şekil 6.5: mDAYPE polimer matriks, ODA kili ve % 20 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (e)



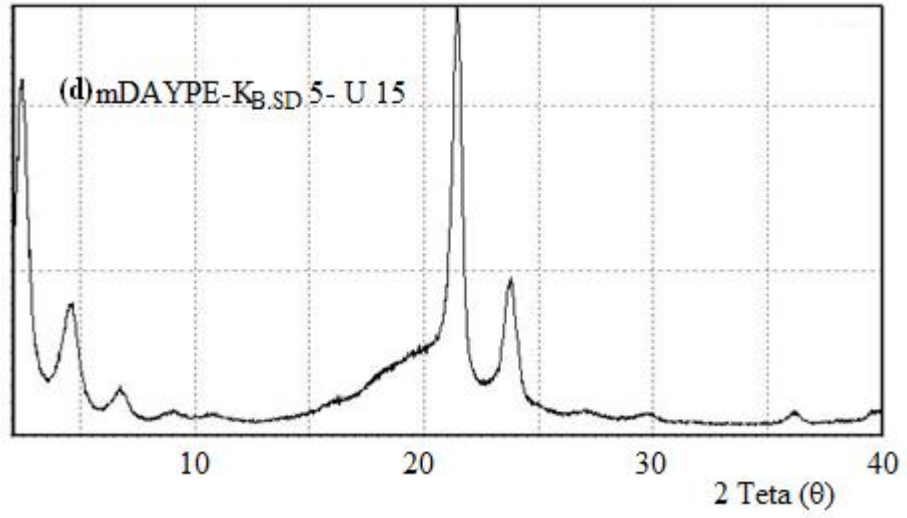
Şekil 6.6: mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 0 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (a)



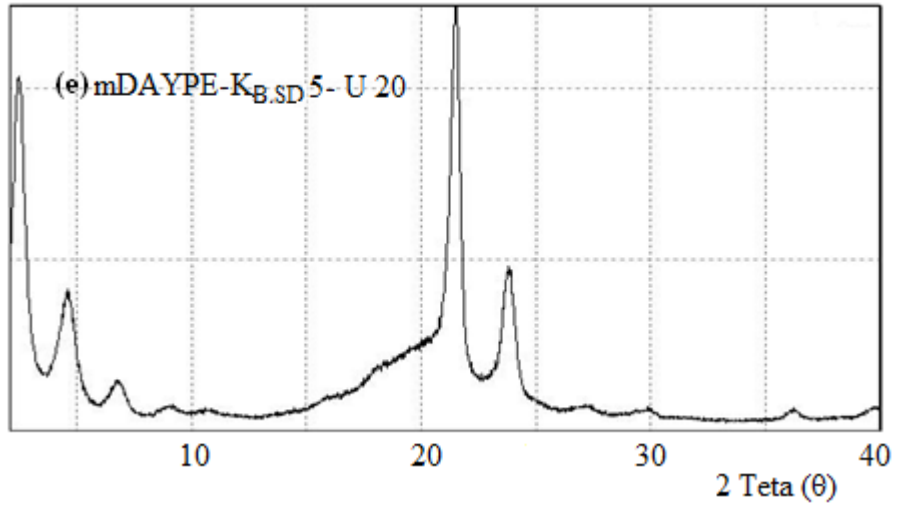
Şekil 6.7: mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 5 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (b)



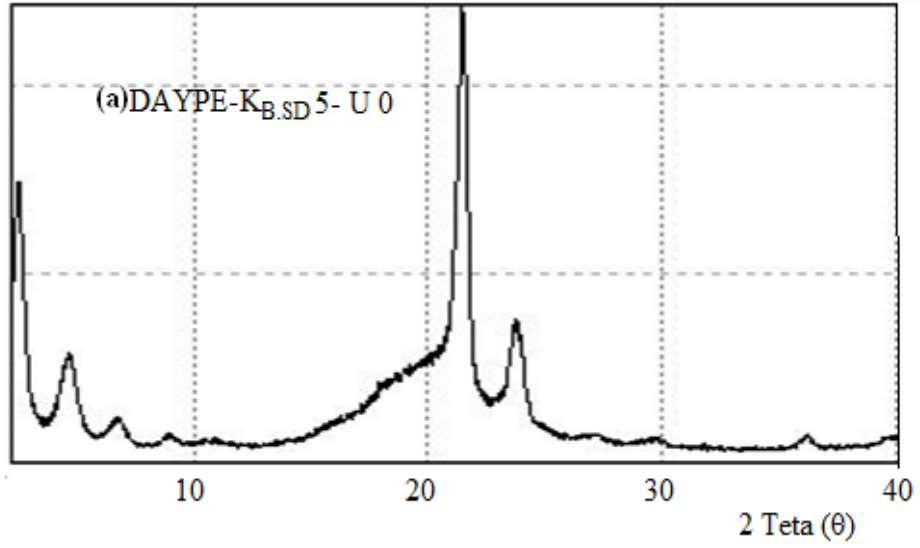
Şekil 6.8: mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 10 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (c)



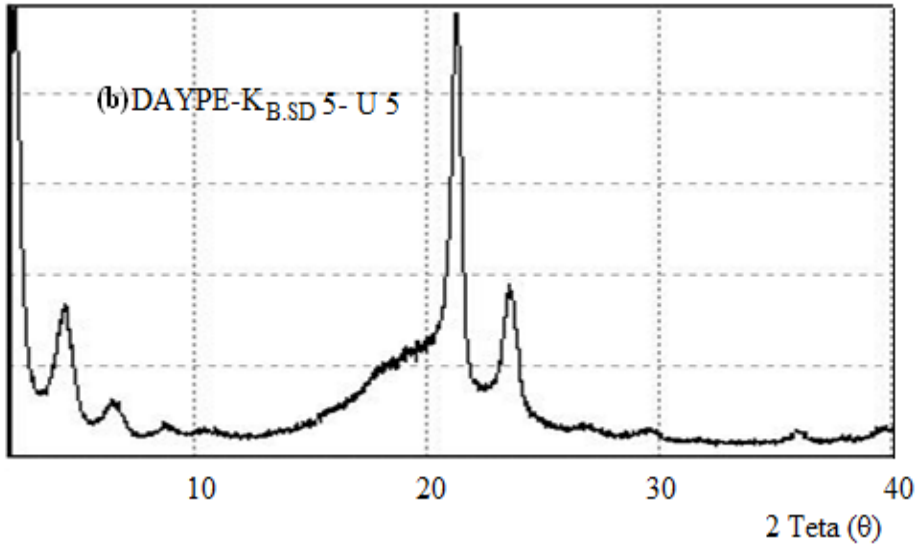
Şekil 6.9: mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 15 uyumlaştırıcı ile Hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (d)



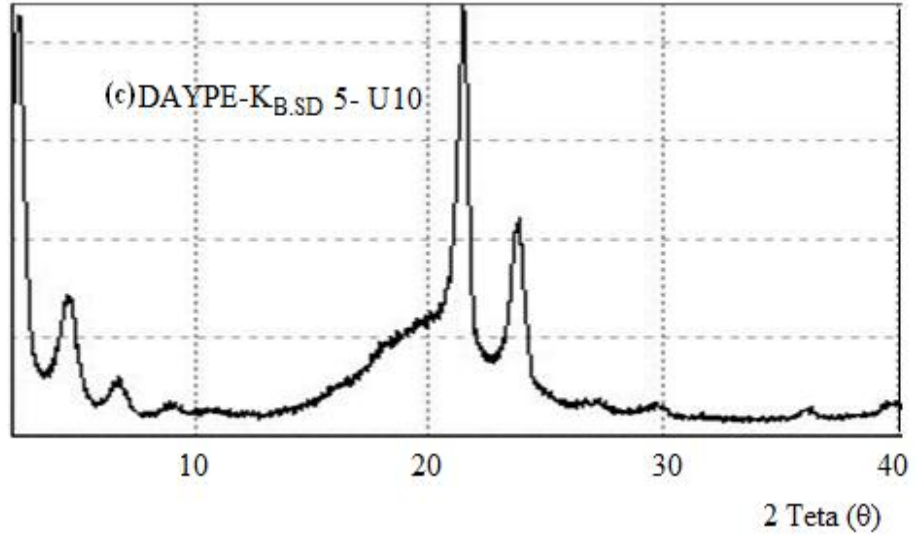
Şekil 6.10: mDAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 20 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (e)



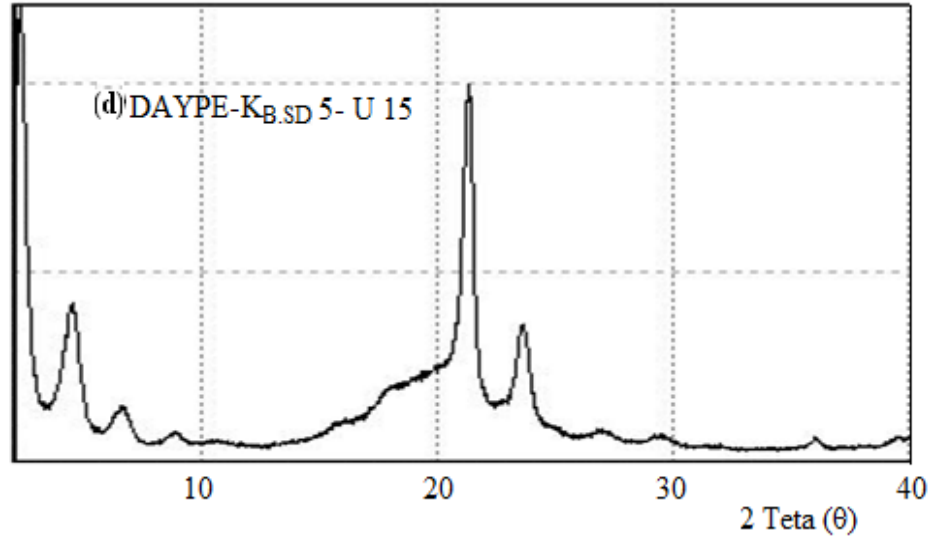
Şekil 6.11: DAYPE polimer matrisi, B.SD kili ve % 0 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (a)



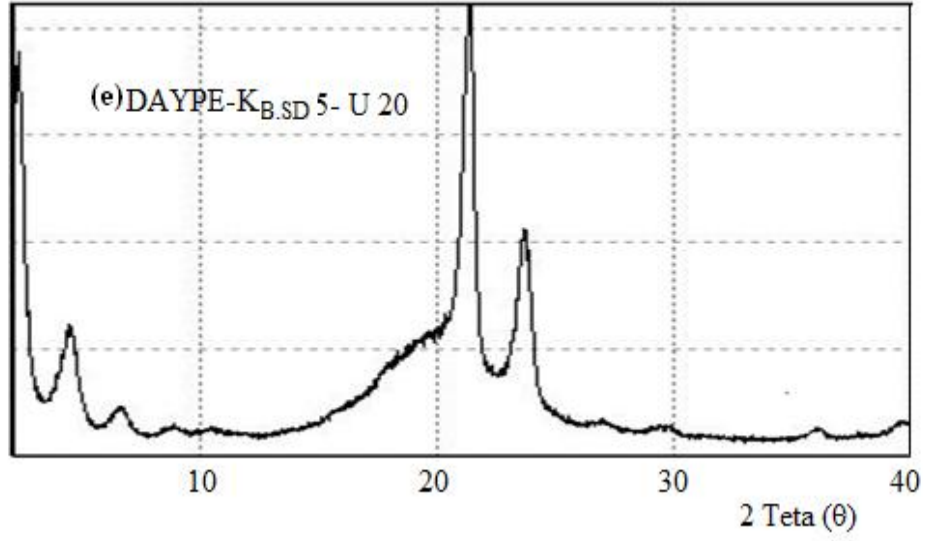
Şekil 6.12: DAYPE polimer matrisi, B.SD kili ve % 5 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (b)



Şekil 6.13: DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 10 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (c)



Şekil 6.14: DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 15 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (d)



Şekil 6.15: DAYPE polimer matriks, B.SD kili ve % 20 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PNK örneğinin XRD grafiği (e)

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Muğla`da doğdu. 2000 yılında İzmir Kız Lisesi`den mezun oldu ve aynı yıl Balıkesir Üniversitesi Kimya Lisans ve birleştirilmiş yüksek lisans programına başladı.

2005 yılında üniversiteden mezun oldu. İstanbul Teknik Üniversitesi`ne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi, ve hala yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.