

**POLİPROPİLEN/MONTMORİLLONİT ESASLI
POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİNDE DOLGU-
MATRİKS ETKİLEŞİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

**MODIFICATION OF FILLER-MATRIX INTERACTIONS IN
POLYPROPYLENE/MONTMORILLONITE BASED
POLYMER/CLAY NANOCOMPOSITES**

FATMA ZENGİN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı 'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....

Prof. Dr. Teoman TİNÇER

Üye (Danışman) :.....

Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Üye :.....

Prof. Dr. Semra İDE

Üye :.....

Prof. Dr. Murat ŞEN

Üye :.....

Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN

ONAY

Bu tez/...../2010 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil DENİZLİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

POLİPROPİLEN/MONTMORİLLONİT ESASLI POLİMER/KİL NANOKOMPOZİTLERİNDE DOLGU-MATRİKS ETKİLEŞİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Fatma ZENGİN

ÖZ

Polimer/kil nanokompozitleri, düşük kil ilavesinde polimerin mekanik, termal, geçirgenlik gibi özelliklerinde değişiklikler olmasını sağlayan yeni nesil kompozit malzemelerdir. Bu çalışmada polipropilen/montmorillonit nanokompozitleri eriyik halde harmanlama yöntemi ile kesikli tip karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. İki farklı eriyik akış indeksine sahip polipropilen matriks olarak, maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (PP-g-MAH) ve ışınlama/ozonlama sonucu oksidasyonun sağlandığı polipropilen granüller uyumlaştırıcı, modifiye olmamış halde bulunan kil (Na^+ montmorillonit, MMT) ise dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Amaç, değişik uyumlaştırıcılarla kil-polimer etkileşimlerinin, polimerin mekanik özelliklerine etkisini incelemektir. İlk olarak PP/kil örnekleri hazırlanarak polimer yapıya kilin tek başına olan etkisi incelenmiştir. Daha sonra 5kGy-10kGy-20kGy ışınlanarak hazırlanan polipropilenlerin uyumlaştırıcı olarak PP/kil nanokompozitlerine etkisi gözlenmiş ve uyumlaştırıcı etki yaratmada en uygun ışınlama dozu 10 kGy olarak belirlenmiştir. Bu dozda polipropilende oluşturulan karbonil grubu kadar karbonil içerecek polipropilenler farklı sürelerde ozonlanmış ve uygun ozonlama süresi FTIR-ATR spektroskopisi yöntemi ile 360 dak. olarak belirlenmiştir. Ayrıca UV/görünür bölge yansıma ölçümleri film haline getirilen örneklerde yapılarak görünür bölgede çok büyük değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

Belirli nanokompozitlerin nano yapıları SAXS (Küçük Açı X-ışını Saçılması), ve PALS (Pozitron Yok olma Ömrü Spektroskopisi) yöntemi ile karakterize edilmiştir. PALS da polimerin kristalin bölgelerdeki boşluklarının kil eklenmesi ile hem

sayılarının hem de boşluk yarıçapının azaldığı gözlenmiştir. Matriks ile kil etkileşimi sonucu zincir hareketliliği azalarak serbest hacim konsantrasyonunu azalttığı şeklinde yorumlanabilir. SAXS analizlerinde nano oluşumların birbirlerine olan uzaklıkları, dağılımları, ortalama büyüklükleri ve kalınlıkları tespit edilmiş ve kil eklenmesi ile yeni nano oluşumların olmadığı kil tabakalarının polimer matriksine homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. XRD (X-Işını Kırınımı) yöntemi ile kil tabakalarının matriks içerisindeki dağılımı incelenmiştir.

Polipropilenin erime sıcaklığı ve kristalinitesinin belirlenmesi için yapılan DSC analizlerinde kil ilavesinin heterojen çekirdeklenme etkisinden dolayı PP'nin kristalinitesini artırdığı ancak erime sıcaklığını değiştirmediği tespit edilmiştir.

Nanokompozitlerin çekme deneyleri yapılarak kil ilavesinin ve uyumlaştırıcıların PP'nin mekanik değerlerine etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu düşük eriyik akış indeksine sahip PP'nin PP/10kGyPP/MMT nanokompozitlerinde %1 MMT eklenmesiyle E-modülü değerinde % 26, mukavemet değerinde ise % 8 artış gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: polipropilen, montmorillonit, ozonlama, ışınlama, SAXS

Danışman: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

MODIFICATION OF FILLER-MATRIX INTERACTIONS IN POLYPROPYLENE/MONTMORILLONITE BASED POLYMER/CLAY NANOCOMPOSITES

FATMA ZENGİN

ABSTRACT

Polymer/clay nanocomposites are new generation materials that make changes in mechanical, thermal and permeation properties by low clay loading. In this study, polypropylene/montmorillonite nanocomposites were prepared by melt intercalation method by using batch type mixer. Two polypropylene samples with different melt flow indexes are used as the matrix, maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH), and polypropylene granules oxidized by radiation/ozone are used as compatibilizer and unmodified clay (Na^+ montmorillonite, MMT) as the filler. Aim of this study is to examine the effect of different compatibilizers in the mechanical properties of polypropylene composite. Firstly, PP/clay samples were prepared and the effect of clay was examined, then 5, 10, 20kGy oxidized polypropylenes were used as compatibilizer and, 10 kGy was determined to be the most suitable irradiation dose for the best compatibilizing effect. Polypropylene granules were ozonated until they contained carbonyl groups equivalent to 10kGy oxidized PP, which was checked by FTIR-ATR spectroscopy. UV-visible reflectance measurements were also made on film samples and no significant changes were observed in visible region.

Nano structures of some nanocomposites were characterized by SAXS (Small Angle X-ray Scattering) and PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). In PALS, the addition of clay was observed to decrease the number of free volume holes and free volume hole radia. In SAXS analysis, forms of nano structures, pair distance distribution, average size, thickness, and correlation length were determined and new nano formations were not observed by the addition of clay.

Clay layers were observed to be dispersed uniformly in the matrix. The dispersion state of MMT within polymer matrix was analyzed by XRD (X-ray diffraction).

DSC (Differential Scanning Calorimetry) analysis was used to determine the melting temperature and crystallinity of polypropylene nanocomposites. The addition of clay increased the crystallinity of polymer but melting temperature of polymer didn't change. It can be explained by heterogeneous nucleus effect of clay.

Tensile tests were made and the effect of the addition of clay and compatibilizers investigated. At low melt flow index PP, 1% MMT of PP/10kGyPP/MMT nanocomposite has an increase in E-modulus 26% and in tensile strength 8%.

Keywords: polypropylene, montmorillonite, ozonation, irradiation, SAXS.

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe University, Chemistry Department

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e;

Çalışmalarımın birçok aşamasında karşıma çıkan sorunlara çözüm bulmamda yardımcı olan Prof. Dr. Murat ŞEN ve Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN'a;

Çalışmalarım süresince manevi olarak destek veren grubumuz üyelerine;

SAXS çalışmalarındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Semra İDE ve doktora öğrencisi Elif SOYLU'ya;

XRD çalışmalarındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Abidin TEMEL ve teknisyen Gülay KILIÇ'a;

Hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile hep yanımda olan sevgili annem, babam, abim ve yengeme;

Hayat kaynağım yeğenim Göksel'e;

Her umutsuzluğa düştüğümde o çukurdan beni kurtaran sevgili Gökhan'a;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1. Kompozitler	4
2.1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	4
2.2. Nanokompozitler	6
2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler	8
2.3.1. Killer	9
2.3.2. Killerin modifikasyonu	11
2.3.3. Uyumlaştırıcı	12
2.3.4. Polimer nanokompozit hazırlama yöntemleri	13
2.3.4.1. Çözeltide harmanlama yöntemi	13
2.3.4.2. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yöntemi	14
2.3.4.3. Eriyik halde harmanlama yöntemi	15
2.3.5. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin çeşitleri	17
2.4. Nanokompozit Karakterizasyon Yöntemleri	18
2.4.1. Küçük açılı ve geniş açılı X-ışını saçılması	19

2.4.1.1. Genel saçılma teorisi	20
2.4.1.2. Bir SAXS eğrisinin analizi	21
2.4.1.3. SAXS bileşenleri.....	23
2.4.1.4. Elde edilen verilerin düzeltilmesi.....	24
2.4.1.5. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinde SAXS çalışmaları	25
3. DENEYSEL KISIM	26
3.1. Kullanılan Maddeler.....	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Polimer/kil ikili karışımlarının hazırlanması	27
3.2.2. Polimer/uyumlaştırıcı/kil üçlü karışımlarının hazırlanması	27
3.3. Deneysel Ölçümler	29
3.3.1. Eriyik akış indeksi ölçümleri.....	29
3.3.2. Spektroskopik ölçümler	30
3.3.3. Çekme-uzama deneyleri.....	30
3.3.4. Pozitron yok olma ömrü (PAL) spektroskopisi.....	30
3.3.5. Küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS) deneyleri.....	32
3.3.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri	34
3.3.7. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri.....	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
4.1. Eriyik Akış İndeksi Ölçümleri	36
4.2. Spektroskopik Ölçümler.....	36
4.3. Çekme-Uzama Deneyleri	42
4.4. Pozitron Yok Olma Ömrü (PAL) Deneyleri	55
4.5. Küçük Açılı X-ışını Saçılması (SAXS) Deneyleri.....	57
4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri	63
4.7. X-ışını Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	66
5. SONUÇLAR	68

KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin takviye elemanının şekline göre sınıflandırılması (Vinson ve Sierakowski, 2008)	5
Şekil 2.2 Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi (Ajayan vd. 2003)....	8
Şekil 2.3. Tabakalı silikat yapısı (Beyer, 2002).....	10
Şekil 2.4. Silikat tabakasının organofilik hale dönüştürülmesi (Wang vd. 2007)....	11
Şekil 2.5. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi (Vaia vd. 1994).....	12
Şekil 2.6. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000)	14
Şekil 2.7. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000)	15
Şekil 2.8. Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000)	16
Şekil 2.9. Kil tabakalarının eriyik halinde harmanlama yöntemiyle birbirinden ayrılması ve polimer zincirlerinin yerleşimi (Dennis vd. 2001)	16
Şekil 2.10. Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar.....	17
Şekil 2.11. X-ışını saçılması prosesinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.12. Saçılma olayı	20
Şekil 2.13. Saçılma vektörü ve dalga vektörleri arasındaki ilişki (Batat, 2008)	20
Şekil 2.14. Küçük ve büyük açı saçılma bölgeleri.....	21
Şekil 2.15. SAXS eğrisinin analizi (Batat, 2008)	22
Şekil 2.16. Laboratuvar tipi SAXS kamerası şeması (Li, 2005).....	23
Şekil 2.17. Örnek tutacağı ve örnek bloğu.....	24
Şekil 3.1. Eriyik Akış İndeksi akış şeması.....	29
Şekil 3.2. o-Ps un madde ile etkileşimi	31

Şekil 3.3. a) yoğunluk farklarının bulundukları ortama göre yüksek olduğu nano oluşumlar, b) nano oluşum içindeki plaka formundaki yapıların moleküler saçaklanmaları c) nano-oluşumların ortalama büyüklük ve kalınlıkları.....	33
Şekil 4.1. Polipropilenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksidasyon ürünleri (Lewin ve Tang, 2008).....	37
Şekil 4.2. i) PP EH102 ii) PP MH418 (a) orijinal (b) 5 kGy (c) 10 kGy (d) 20 kGy ışınlanmış polimerlerin FTIR spektrumları	37
Şekil 4.3. PP EH102 (a) orijinal (b) 120 dak. (c) 240 dak. (d) 360 dak. (e) 480 dak (f) 600 dak. ozonlanmış polimerlerin FTIR spektrumları	38
Şekil 4.4. Ozonlama süresi ile değişen karbonil indeksi (C.I.)	39
Şekil 4.5. PP EH102 kodlu polimerin uyumlaştırıcılarının UV-görünür bölge spektrumları.....	40
Şekil 4.6. PP MH418 kodlu polimerin uyumlaştırıcılarının UV-görünür bölge spektrumları.....	40
Şekil 4.7. PP EH102-10kGyPP-MMT karışımlarının UV-görünür bölge spektrumları.....	41
Şekil 4.8. PP MH418-10kGyPP-MMT karışımlarının UV-görünür bölge spektrumları.....	41
Şekil 4.9. a) PP EH102 ve b) PP MH418 kodlu polipropilenlerin çekme-uzama eğrileri	42
Şekil 4.10. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin E- modülüs değerlerinin kil miktarı ile değişimi	43
Şekil 4.11. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin mukavemet değerlerinin kil miktarı ile değişimi	43
Şekil 4.12. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kopmadaki uzama değerlerinin kil miktarı ile değişimi	44
Şekil 4.13. PP MH418 kodlu polimerin E-modülüs değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi	45
Şekil 4.14. PP MH418 kodlu polimerin mukavemet değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi	45
Şekil 4.15. PP MH418 kodlu polimerin kopmadaki uzama değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi	46

Şekil 4.16. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin E- modülüs değerlerinin değişimi	46
Şekil 4.17. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin mukavemet değerlerinin değişimi	47
Şekil 4.18. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kopmadaki uzama değerlerinin değişimi.....	47
Şekil 4.19. PP EH102 kodlu polimerin E modülüs değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi	48
Şekil 4.20. PP EH102 kodlu polimerin mukavemet değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi	49
Şekil 4.21. PP EH102 kodlu polimerin kopmadaki uzama değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi	49
Şekil 4.22. PP MH418-10kGyPP-3%MMT nanokompozitinden elde edilen PAL spektrumu —p-Ps, — serbest Ps, — o-Ps (kristalin bölge), — o-Ps (amorf bölge).....	55
Şekil 4.23. PP ve Nanokompozitlerinin SAXS desenleri 1) PP MH418 2) PP MH418-10kGyPP-%1MMT 3) PP MH418-10kGyPP-%2MMT 4) PP MH418-10kGyPP-%3MMT	57
Şekil 4.24. $q = 0,034 \text{ \AA}^{-1}$ değerine karşılık gelen saçılma şiddetlerinin kil miktarı ile değişimi	58
Şekil 4.25. SAXS verileri ve küçük açı fit fonksiyonu ile uyumu.....	59
Şekil 4.26. Alt fonun kil miktarı ile değişimi.....	60
Şekil 4.27. A katsayısının kil miktarı ile değişimi.....	60
Şekil 4.28. a) $\Delta\rho$ b) R_t c) T değerlerinin kil miktarı ile değişimi.....	61
Şekil 4.29. Nano oluşumların çift uzaklık dağılım fonksiyonunun korelasyon mesafesine karşı değişim grafiği	62
Şekil 4.30. PP MH418 ve PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinin DSC termogramları	64
Şekil 4.31. MMT ve PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.....	66
Şekil 4.32. Mikro kompozit, aralanmış tabakalı ve yapraklanmış yapıların XRD desenleri (Tjong, 2006).....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması ve örnekleri (Hussain vd. 2006).....	9
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan maddeler ve kimyasal içerikleri.....	26
Çizelge 3.2. Hazırlanan ikili karışımların içeriği	28
Çizelge 3.3. Hazırlanan üçlü karışımların içeriği.....	28
Çizelge 4.1. Eriyik akış indeksinin ışınlama dozu/ozonlama süresi ile değişimi	36
Çizelge 4.2. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcısı ve MMT oranlarındaki kompozitlerinin mekanik test sonuçları	50
Çizelge 4.3. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcısı ve MMT oranlarındaki kompozitlerinin mekanik test sonuçları	51
Çizelge 4.4. PP MH418 kodlu polimerin PP/kil ve PP/uyumlaştırıcı/kil karışımlarının mekanik test sonuçları	52
Çizelge 4.5. PP EH102 kodlu polimerin PP/kil ve PP/uyumlaştırıcı/kil karışımlarının mekanik test sonuçları.....	53
Çizelge 4.6. PP MH418 esaslı örnekler için kristalin bölgedeki o-Ps'ların yok olma süresi (τ_3), amorf bölgedeki o-Ps'ların yok olma süresi (τ_4), polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (R_1 , R_2) ve o-Ps'ların şiddetleri (I_3 , I_4)	56
Çizelge 4.7. IGOR paket programı ile yapılan arıtım işlemlerinde bulunan katsayılar	59
Çizelge 4.8. PP MH418 ve PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinin DSC sonuçları.....	65

KISALTMALAR DİZİNİ

PP	Polipropilen
PPgMAH	Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen
MMT	Montmorillonit
FTIR	Fourier transform infrared
PALS	Pozitron yok olma ömrü spektroskopisi
PAL	Pozitron yok olma ömrü
SAXS	Küçük açılı X-ışını saçılımı
XRD	X ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde kompozitler taşıma, paketlenme, depolama ve elektronik gibi farklı sektörlerde kullanılmaktadır. 1950'li yıllarda çalışmaların başlamasına rağmen ilk olarak 1989 yılında Toyota Araştırma Grubu'nun naylon6/kil nanokompozitlerini elde ederek ürünün termal kararlılığını büyük oranda artırması ile polimer/kil nanokompozitleri büyük bir ilgi toplamıştır (Kalgaonkar ve Jog, 2007).

Endüstriyel ihtiyaçların sürekli gelişmesinden dolayı iyileştirilmiş malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Yüksek dayanım ve modül, yüksek ısıl sönümlenme özelliği, yüksek ısıl deformasyon sıcaklığı, kolay üretilebilirlik ve düşük fiyatlar nedeniyle dolgu maddesi katkılı polimer kullanımı tercih edilmektedir. Dolgu maddelerinin parçacıkları küresel, kübik, blok, plakamsı ve elyaf şeklinde olabilir.

Polimer matriksi ve matriksi kuvvetlendirici kilden oluşan kompozit yapılar, mekanik ve termal özellikleri artırıcı gaz geçirgenliğini azaltıcı rol üstlendiğinden sentetik dolgu maddelerine göre daha fazla tercih edilmektedir.

Polimerik nanokompozitler içerisinde yaygın olarak kullanılan polipropilen, mutfak eşyası, halat, otomobil tamponu, çeşitli paketlenme uygulamaları ve medikal sektörde birbirinden farklı amaçlar için kullanılan ticari bir polimerdir. Yapısı gereği polar grup içermez ve hidrofobik yapıya sahiptir (Jayaraman ve Kumar, 2006).

Kil mineralleri küçük tanecik boyutu ve tabakalar arası mesafesinin artırılabilmesinden dolayı nanokompozitlerde ve polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Kil, polimerlerin termal, mekanik ve yanmazlık özelliklerini geliştirirken gaz geçirgenliğini de azaltmaktadır. Kolay elde edilebilir olması, iyon değişim kapasitesi, yüzey alanı, işlenebilirlik özelliklerinin fazla olması ve maliyetin düşük olması killerin polimer kompozitlerde kullanılmalarının tercih sebepleri arasındadır. Değişik türlerde kil yapıları bulunmaktadır (Rohlmann vd. 2008).

Polimer nanokompozitlerde en çok kullanılan kil, smektit grubuna ait olan montmorillonittir. Montmorillonit (MMT) yapısından dolayı hidrofilik özelliğe sahiptir. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda MMT, tabakaları arasında bulunan katyonlar yerine farklı zincir uzunluklarına sahip alkil amonyum tuzları ile modifiye edilerek organofilik hale getirilmiştir. Modifikasyon ile hem hidrofobik özellik kazandırılmaya çalışılmış hem de silikat tabakaları arasındaki boşlukların artırılması sağlanmaya çalışılmıştır. Ancak polipropilenle kil arasındaki uyumu sağlamak için kilin modifikasyonu da yeterli değildir. Bunun için hem polimerle uyumlu hem de kil ile etkileşebilecek uyumlaştırıcı kullanılmaktadır. Maleik anhidrit aşılantısı polipropilen (PPgMAH) bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın uyumlaştırıcıdır.

Bu tez çalışmasında, malzeme/kompozit teknolojileri alanında son yıllardaki en önemli araştırma konularından biri olan nanokompozitlerin, günlük hayatta yoğun kullanıma sahip bir malzeme türü olan plastikler alanındaki uygulamaları incelenmiştir. Plastik malzemelere ve konvansiyonel kompozitlere göre üstün fiziksel performansa sahip yeni bir malzeme grubu olarak polimer nanokompozitlerin keşfinden bu yana, bu malzemelerin plastik endüstrisindeki önemi ve kullanımı hızla artmaktadır. Bu çalışmada, poliolefin grubu polimerlerden olan polipropilenin doğal kil kullanılarak farklı bileşimlerde nanokompozitlerinin eriyik halde harmanlama yöntemiyle hazırlanması ve elde edilen ürünlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, kullanılan uyumlaştırıcıların türü ve bileşimdeki kil oranının nanokompozitlerin fiziksel özelliklerine etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Bu amaçla, ana polimer yapı olarak iki farklı eriyik akış indeksine sahip polipropilen ve dolgu maddesi olarak bir tür doğal kil olan montmorillonit (MMT) kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak ise ticari olarak temin edilen PPgMAH ve iki farklı yöntemle oksidasyona uğratılmış polipropilen kullanılarak, uyumlaştırıcıların yapısal farklılıklarının nanokompozit oluşumuna etkileri incelenmiştir.

PP/MMT nanokompozitlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla, hazırlanan örnekler çeşitli mekanik testler uygulanmış ve ürün özelliklerindeki değişimler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak, PP/MMT

nanokompozitlerinin eriyik halde harmanlama yöntemi ile hazırlanmasında radyasyonla zincir kesilmesine uğramış/oksitlenmiş PP ve ozonlanarak oksitlenmiş PP nin yeni tip uyumlaştırıcı olarak kullanılabilirliği ve ürünlerin fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin de mekanik mukavemete sahip, kil dağılımının homojen olduğu SAXS çalışmaları ile kanıtlanmış ve bunun sonucu olarak mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır. Bu iyileşme düşük eriyik akış indeksine sahip PP nin 10 kGyPP uyumlaştırıcı ile hazırlanan kompozitlerinde, % 1 MMT ilavesi ile E-modülüs değerinde %26, mukavemet değerinde ise %8 artış elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Kompozitler

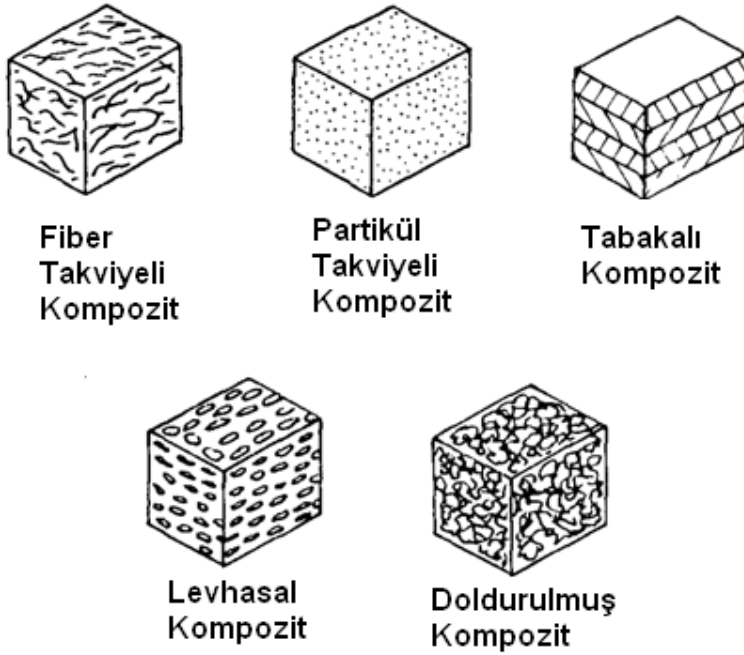
Kompozitler genel olarak, iki veya daha fazla sayıda aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya getirmek ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelerdir.

Kompozit malzemeler, çeşitli form ve oranlarda takviye fazı ile bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan matriks malzemeden oluşmaktadır. Kompozit malzemelerin avantajı, bileşenlerinin en iyi özelliklerini bir araya getirmesi ve mümkünse bir sinerji yaratmasıdır. Kompozit malzemelerin üretimi ile aşağıdaki özelliklerin bir yada birkaçının geliştirilmesi amaçlanır (Jones, 1999);

1. Yüksek mukavemet
2. Aşınma dayanımı
3. Yorulma dayanımı
4. Korozyon dayanımı
5. Yüksek sıcaklık performansı
6. Isıl ve akustik iletkenlik
7. Maliyet
8. Estetik görünüm
9. İmalat kolaylığı

2.1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler kullanılan takviye elemanının şekline göre partikül takviyeli, fiber takviyeli, levhasal, tabakalı ve doldurulmuş kompozit malzemeler olarak gruplandırılabilirler.



Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin takviye elemanının şekline göre sınıflandırılması (Vinson ve Sierakowski, 2008)

Kompozit malzemeler, kullanılan matriks malzemesinin cinsine göre ise dört ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar metal matriks, seramik matriks, polimer matriks, karbon/karbon kompozit malzemelerdir.

a) Metal matriks kompozitler (MMK): Bu malzemeler ana yapıyı metalin oluşturduğu ve takviye elemanı olarak da genellikle seramik bir takviye fazının kullanıldığı kompozitlerdir. Bu malzemelerin seçiminde hemen hemen hiçbir sınırlama yoktur. Metal matriks kompozitler geleneksel malzemelere en büyük alternatiftir. Seramiklerin yüksek elastik modülü ile metallerin şekil değiştirme özellikleri birleştirilerek aşınmaya dayanıklı malzemeler elde edilmektedir. Bu kompozitler yaygın olarak otomotiv, havacılık ve savunma sanayinde kullanılmaktadır (Kaw, 2006).

b) Seramik matriks kompozitler (SMK): Seramik malzemeler çok sert ve kırılgandırlar. Çeşitli askeri amaçlı parçalar ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir. Alümina ve zirkonya esaslı seramik kompozitler üzerindeki son

yıllardaki çalışmalar, bu malzemelerin sadece roket başlığı, uzay araçları gibi uygulamalarda değil aynı zamanda insan vücudunda da biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmasına neden olmuştur (Bouslama vd. 2009).

c) Polimer matriks kompozitler (PMK): Polimer matriksler yaygın olarak fiber takviyeli olarak kullanılmaktadır. Bu kompozitlerden fiberlerle takviye edilmiş poliester ve epoksi reçine matriksli olanları en önemlileridir. Kullanılan takviye malzemelerinin başlıcaları ise, cam fiber, kevlar fiber, bor fiber ve karbon fiberlerdir. PMK'lerin başlıca kullanım alanları ise, korozyon direnci sebebiyle denizcilik uygulamaları, hafifliği sebebiyle otomotiv ve diğer taşımacılık endüstrileri ile spor malzemeleri, yanmazlık özelliği istenen otomotiv i dekorasyonu gibi alanlar olarak gösterilebilir.

d) Karbon-karbon kompozitler (KKK): Malzemenin tümü karbon olup karbonlar iki farklı şekilde bulunur. Bunlardan biri, dolgu (primer) diğeri ise bağlayıcı (sekonder) niteliğinde olan karbondur. Matriks malzemesi olarak kullanılan karbonun birim ağırlıktaki ısı kapasitesi oldukça yüksektir. Roket ağızlarında, uzay araçlarında bulunan koruyucu kalkanlarda, debriyaj ve fren balata-disk sistemlerinde kullanılmaktadır.

Nanokompozitler (NK); Nano boyutta mineral dolgulu ve %10'dan daha az miktarda mineral içeren kompozit malzemelerdir. Kullanılan nano boyutlu parçacıkların boy-en oranı ve yüzey alanının çok yüksek olmasından dolayı kompozitlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özellikleri iyi yönde geliştirilebilmektedir(Kaw, 2006).

2.2. Nanokompozitler

Nano-bilimi, malzemeleri büyük ölçekteki özelliklerinden farklı olarak atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte inceler.

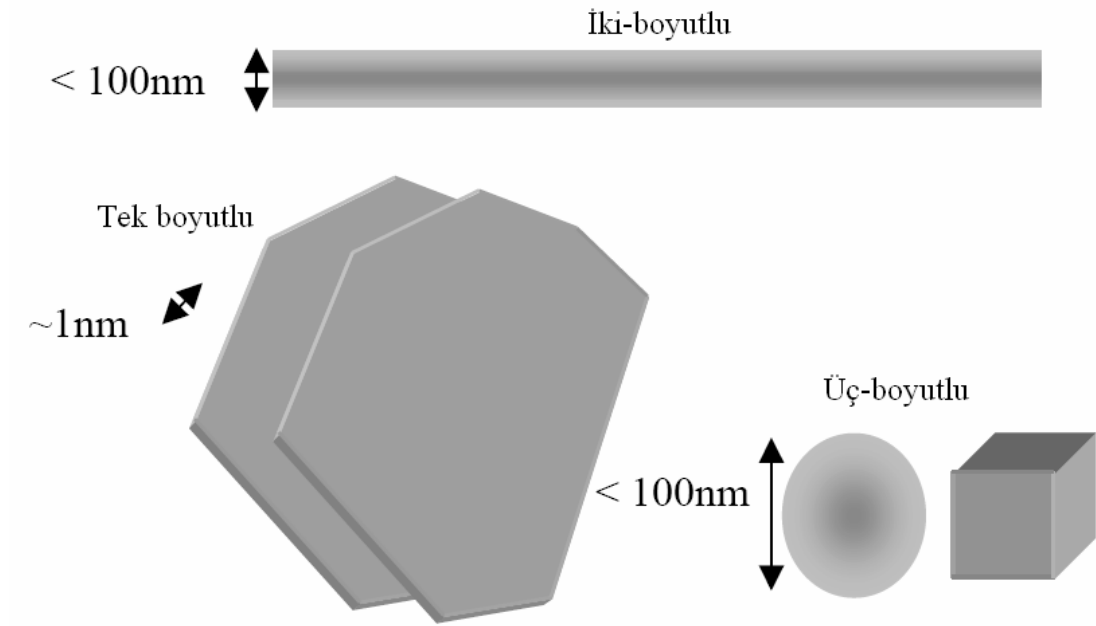
Nanometre boyutlarına inildiğinde artan yüzey alanı/hacim oranı, maddenin çok daha aktif olmasını sağlayarak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere girmesine neden olur. Yüzey ve ara yüzey gerilimleri etkileşimin önemli bir parçasıdır.

Nanokompozitler, polimerin içinde dağılmış olan dolgu parçacıklarının en az bir boyutunun 100 nanometre veya daha az olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır.

Nanokompozitler, içerisinde dağılan dolgu maddelerinin nano ölçekteki boyut sayısına göre değerlendirildiğinde (Alexandre ve Dubois, 2000);

1. Üç boyutta da nanometrik seviyede ise 'izometrik' nanopartiküller olarak adlandırılır ve yerinde polimerleşme, sol-jel metodu ile elde edilen kübik silis nano partikülleri buna örnek olarak verilebilir.
2. Eğer nanokompozit 2 boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük boyda ise nano tüpler veya kil kristalleri olarak adlandırılırlar. Selülozik fırçalar (whiskers) ve karbon nano tüpler bu tip nano kompozitlere örnek olarak verilebilir ve bunlar malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu maddesi olarak kullanılırlar.
3. Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nano kompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır.

Nanopartiküller Şekil 2.2. de görüldüğü üzere tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu olarak gruplandırılabilir (Ajayan vd. 2003).



Şekil 2.2. Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi (Ajayan vd. 2003)

2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler

Polimer nanokompozit çalışmalarında montmorillonit, hektorit, bentonit gibi tabakalı silikat malzemelerin %3-5 gibi düşük yükleme seviyelerinde dahi polimerlerin özelliklerinde artışlara yol açtığı gözlenmiştir. Ayrıca termoplastik polimerlerde dolgu maddelerinin kullanımı;

1. Ürünün fiyatını düşürmesi,
2. Elektriksel özelliklerini düzenlemesi,
3. Gazların ve sıvıların geçişini azaltması,
4. Mekanik özelliklerin iyileşmesi,
5. Isı ile deformasyon sıcaklığının artması,
6. Dayanıklılık ve darbe direncinin artması,
7. Sertliğin artması

dolayısıyla tercih edilir (Shenoy, 1999).

2.3.1. Killer

İlk insanlardan bu yana kullanıldığı sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdendir. Güçlü hava akımının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde yada rüzgâr ve su gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak doğal killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir.

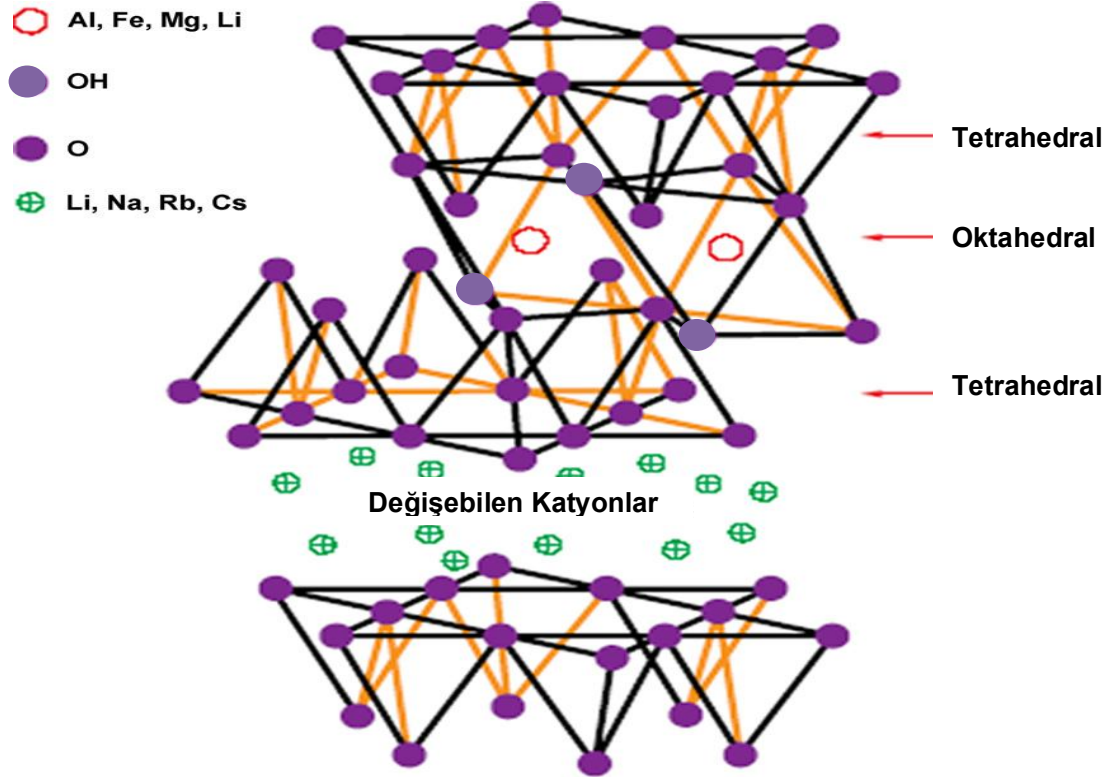
Kil minerallerinin başlangıçta küre şeklinde olduğu düşünülmüştür. Fakat elektron mikroskopuyla yapılan incelemelerde, levhamsı veya tabakamsı bir yapıya sahip oldukları görülmüştür. Killerin sıkı istiflenme, plastiklik ve hacimce genişleyip daralma gibi özellikleri, tabakalı yapıda bulunmasından kaynaklanmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Silikat tabakaları arasında bulunan boşluklara galeri denmektedir. Bu galerilerde van der Waals kuvvetleri etkili olmaktadır. Tabakalar genelde negatif yüklü olarak bulunmaktadır bu yüzden tabakalar arasındaki galerilerde pozitif yüklü iyonlar (katyon) bulunmaktadır. Örneğin doğal halde bulunan montmorillonit kilinde tabakalar arası boşlukta Na^+ , K^+ , Ca^{2+} katyonları bulunmaktadır (Quian ve Lan, 2003).

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması ve örnekleri (Hussain vd. 2006).

Yapı	Grup	Mineral örnekleri	İdeal Kompozisyon	Basal Açıklık ($\text{\AA}$)
2:1 (TOT)	Simektit	Montmorillonit Hektorit Saponit	$[(\text{Al}_{3.5} \text{Mg}_{0.5} \text{Li}_{0.5}) (\text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2) \text{Ex}_{0.5-1.2}]$ $[(\text{Mg}_{5.5} \text{Li}_{0.5}) (\text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2) \text{Ex}_{0.5-1.2}]$ $[(\text{Mg}) (\text{Si}_{7.5-6.8} \text{Al}_{0.5-1.2}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4] \text{Ex}_{0.5-1.2}$	12.4-17
2:1 (TOT)	İllit	İllit	$[(\text{Al}_4) (\text{Si}_{7.5-6.5} \text{Al}_{0.5-1.5}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4] \text{K}_{0.5-1.5}$	10
2:1 (TOT)	Vermikalit	Vermikalit	$[(\text{Al}_4) (\text{Si}_{6.8-6.2} \text{Al}_{1.2-1.6}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4] \text{Ex}_{1.2-1.8}$	9.3-14
1:1 (TO)	Kaolin-Serpentin	Kaolinit Dikayt, nakrayt	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$	7.14

Çizelge 2.1 de kil minerallerinin örnekleri ve bazı özellikleri gösterilmiştir. Buna göre kil mineralleri tabaka yapısına göre iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre, bir oktahedral ve bir tetrahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı kil minerallerinde ise iki tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir. İki tabakalı kil mineralinde tabakalar arasındaki elektrik çekim kuvveti sebebiyle tabakaların aralarının açılması mümkün değildir.



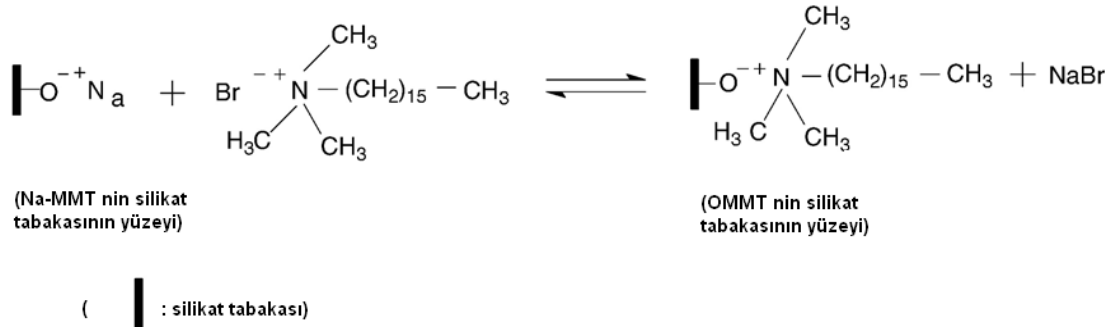
Şekil 2.3. Tabakalı silikat yapısı (Beyer, 2002).

Şekil 2.3 de 2:1 tabakalı silikatların kristal yapısı görülmektedir, tabakanın merkezinde oktahedral boşluğun bulunduğu kısımda alumina, dış tetrahedral boşluklarda ise silikalar bulunmaktadır. Oktahedral kısımda bulunan oksijen iyonları aynı zamanda tetrahedral kısma da aittir. Montmorillonitte bulunan tetrahedral birim, geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezinde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer alması ile oluşan birimdir. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasıyla silikat yapıları oluşur. Oktahedral birim, geometrik şekli

düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin, oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur. İki silisyum tetrahedralinin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu simektit kil minerali tabakası oluşur (Pavlidou ve Papaspyrides, 2008).

2.3.2. Killerin modifikasyonu

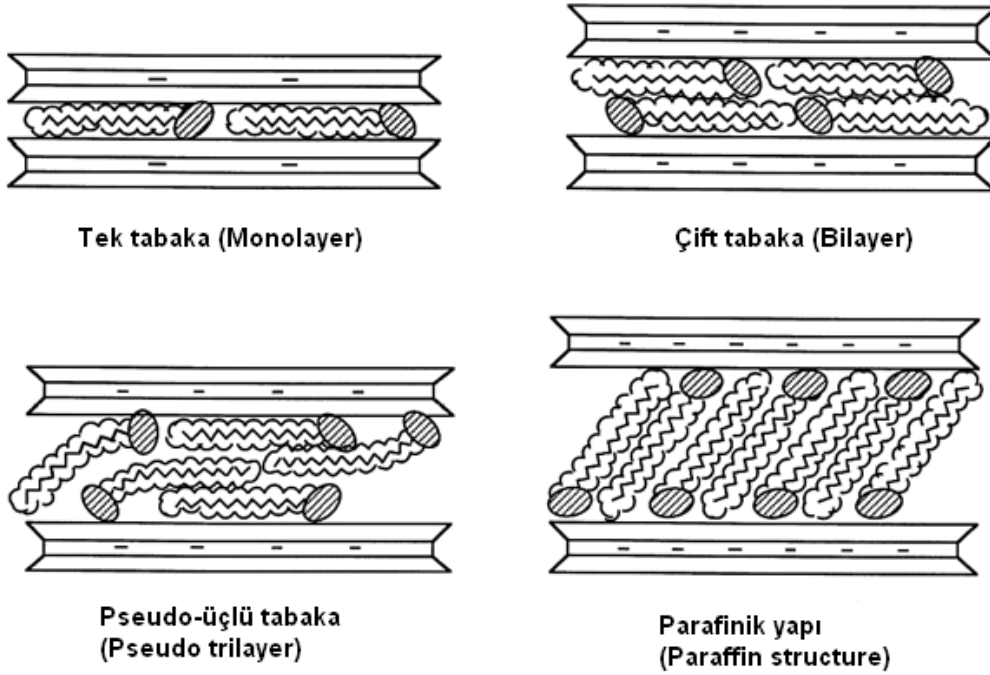
Basit bir polimer ve tabakalı kil karışımı her zaman nanokompozit oluşumu ile sonuçlanmayabilir ve yığın halindeki kil tabakalarının polimer matriksinde dağılması ile mikro kompozit yapı oluşabilir. Bu durum polimer ile inorganik yapı arasındaki zayıf etkileşimlerden dolayı oluşmaktadır. Eğer bu etkileşimler artarsa inorganik faz organik matriks içerisinde nanometre boyutunda dağılabilir. Tabakalı silikat partikülleri Na^+ ya da K^+ iyonları içerir ve bunlar poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) gibi hidrofilik polimerlerle daha uyumludur. Tabakalı silikatları polar olmayan polimerlerle uyumlu hale getirmek için hidrofilik silikat yüzeyi organofilik hale getirilebilir. Bunun için primer, sekonder, tersiyer ya da kuaternar alkilamonyum katyonları içeren katyonik yüzey aktif maddeleri ya da karbon zincirleri süstitüe olmuş fosfonyum katyonları ile iyon değişim reaksiyonları gerçekleştirilir (Ray ve Okamoto, 2003).



Şekil 2.4. Silikat tabakasının organofilik hale dönüştürülmesi (Wang vd. 2007).

Alkil amonyum katyonları silikat tabakalarına yerleşerek (Şekil 2.4.) inorganik yapının yüzey enerjisini azaltır, böylece polimer zincirleri tabakalar arasına daha kolay girebilir. Ayrıca alkil amonyum katyonları polimer matriksi ile reaksiyona

girebilecek ya da monomerin polimerleşmesini sağlayacak fonksiyonel grupları da içlerinde barındırabilirler (Qian ve Lan, 2003; Ray ve Okamoto, 2003).



Şekil 2.5. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönlenmesi (Vaia vd. 1994).

Alkilamin bileşiklerinin tabakalar arasındaki konsantrasyonu ve zincir uzunluklarına bağlı olarak, tabakalar arasında sıvı ya da katı faz davranışı sergiledikleri tesbit edilmiştir. Kullanılan organik amin bileşiğinin yapısına, zincir uzunluğuna ve tabaka yüzeylerindeki fiziksel tutulumuna (tekli, ikili tabakalar yada parafin model) bağlı olarak tabakaların açılma/genişleme miktarı da değişmektedir (Vaia vd. 1994) (Şekil 2.5.). Ayrıca tabakalar arasının açılması ile birlikte silikat tabakalarının polaritesi değişir ve tabakalar arası serbest enerjinin azalması sağlanmış olur (Ajayan vd. 2003).

2.3.3. Uyumlaştırıcı

Polimer nanokompozitlerin üretiminde, hidrofilik kil tabakaları ile organik polimer (hidrofobik) zincirleri arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek ve dolgu (kil) - polimer arayüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla, bileşenler arası ara yüzeyde

uyumluluk sağlayacak katkıların kullanımı gerekmektedir. Özellikle poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimerlerin nanokompozitlerinin üretiminde, ana matriksin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (compatibilizer) olarak tanımlanan bu polar/reaktif polimer ya da bileşiklerin kullanımı zorunludur. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında uyumlaştırıcı olarak kullanılan bileşiklerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri ve nanokompozit bileşimindeki oranları kil dağılımı ve elde edilen nanokompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde de doğrudan etkilidir (Durmuş, 2006).

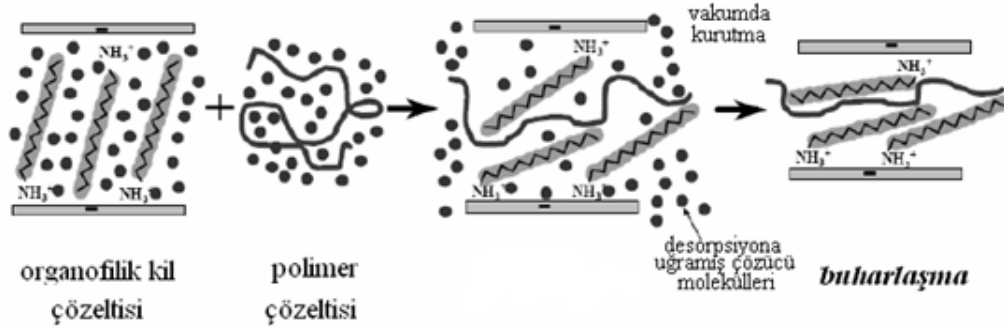
Usuki ve arkadaşları ilk olarak polipropilen kil nanokompozitleri hazırlarken uyumlaştırıcı olarak –OH fonksiyonel grubunu içeren PP oligomerleri kullanmışlardır. Daha sonra aynı grup şimdilerde sıklıkla kullanılan maleik anhidrit aşılınmış polipropileni uyumlaştırıcı olarak kullanarak nanokompozit elde etmiştir (Ray ve Okamoto, 2003). Ayrıca akrilik asit aşılınmış polipropilen de uyumlaştırıcı olarak polipropilen/organokil nanokompozitlerinde kullanılmıştır (Chinellato vd. 2010).

2.3.4. Polimer nanokompozit hazırlama yöntemleri

Polimer–kil nanokompozitlerini hazırlamak için değişik yöntemler bulunmaktadır. Bunlar: çözeltide harmanlama, yerinde (in-situ) polimerizasyon ve eriyik halde harmanlama yöntemleridir.

2.3.4.1. Çözeltide harmanlama yöntemi

Çözeltiden nanokompozit hazırlamada; kil, polimerin çözülebileceği bir çözücü içerisinde dağıtılır. Kil tabakaları arasındaki etkileşimler zayıf olduğu için dağılım kolay gerçekleşir. Daha sonra polimerin bu tabakalar arasına adsorplanması sağlanır ve çözücünün buharlaştırılması ile polimer nanokompozit elde edilmiş olur. Bu yöntem genelde epoksi-kil nanokompozitleri sentezlenirken kullanılan bir yöntemdir. Dezavantajı ise kullanılan çözücünün miktarının fazla olmasıdır (Alexandre ve Dubois, 2000; Ahmadi vd. 2004).



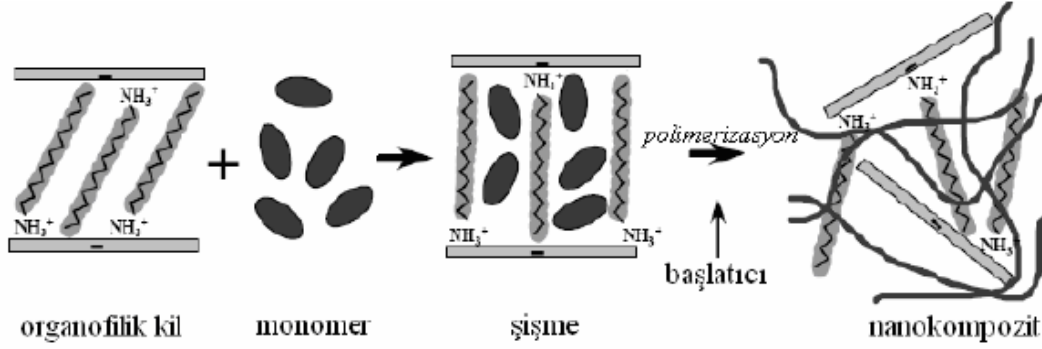
Şekil 2.6. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000).

Şekil 2.6 da görüldüğü üzere polimerin çözünmüş halde bulunduğu çözücü sistemlerinde silikat tabakaları da şişmiş durumdadır. Polimer çözeltisi ve tabakalı silikat çözeltileri bir araya getirildiği zaman polimer zincirleri kil tabakaları arasına girerek çözücü molekülleri ile yer değiştirirler (Ray ve Okamoto, 2003).

2.3.4.2. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yöntemi

Yerinde polimerizasyon yöntemi ilk defa Toyota grubu tarafından ϵ -kaprolaktam monomeri ile kilden Nylon-6 nanokompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu teknik termoset polimer matriksinde nanokompozit oluşturulmasında en etkili yöntem olarak belirlenmiştir (Nigam vd. 2004). Elde edilen nanokompozitin ısıl deformasyon sıcaklığı normal polimere göre yaklaşık 87 °C kadar artmıştır (Qian ve Lan, 2003).

Bu yöntem çözeltide harmanlama yöntemine benzemekle beraber ondan ayrılan yanı çözücünün rolünün polar haldeki monomere geçmesidir. Kısacası, nano boyuttaki partiküller, monomer içerisinde dağılırlar ve sonuçta oluşan karışım standart polimerleşme yöntemleriyle polimerleştirilir. Polimerizasyon reaksiyonları kil tabakaları arasında gerçekleşir ve kil tabakalarının birbirlerinden ayrılma olasılığı artar (Kornmann vd. 2001).



Şekil 2.7. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000).

Şekil 2.7 de görüleceği üzere yerinde polimerizasyon yönteminde tabakalı silikat, monomer içerisinde şişmiş hale gelir ve monomer, tabakalar arasında polimerleşmeye başlar, böylece nanokompozit oluşmuş olur. Polimerleşme ısı yada radyasyon ile uygun bir başlatıcı yardımıyla başlar (Ray ve Okamoto, 2003).

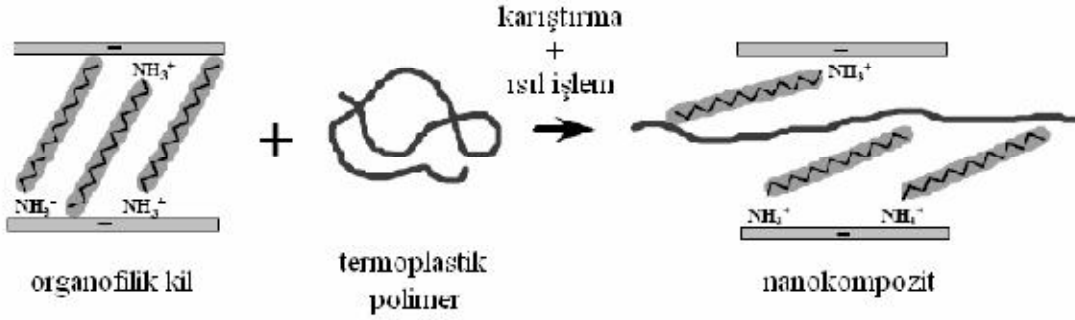
Yerinde polimerizasyon yöntemi ile polipropilen-kil nanokompozitleri Ziegler-Natta ve metallosen katalizörleri kullanılarak farklı gruplar tarafından oluşturulmaya çalışılmıştır. Ziegler-Natta katalizörü kullanan grupta kili modifiye etmek için hekzadesiloktadesiltrimetilamonyum kullanılmıştır. Organofilik hale getirilen kil $MgCl_2$ ile karıştırılmış ve toluen içerisinde dağıtılmıştır. Daha sonra $TiCl_4$ eklenmiş ve organokil aktif duruma getirilmiştir. Propilenin polimerizasyonu sırasında toluen ve trietilamonyum eklenmiş farklı oranlarda kil içeren polipropilen nanokompozit elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozitin ısıl şekil değiştirme sıcaklığı kil miktarı ile artış göstermiştir (Ma vd. 2001).

Metallosen katalizörü ile yapılan çalışmada ise 4-tetradesilanilinyum ile organofilik hale getirilmiş kil toluen içerisinde dağıtılmış ve tripropilaluminyum metallosen katalizörü eklenmiştir. Daha sonra propilen gazı geçirilerek polipropilen nanokompoziti oluşturulmuştur. Polipropilenin mekanik özellikleri böylece iyileştirilmiştir (Sun ve Garces, 2002).

2.3.4.3. Eriyik halde harmanlama yöntemi

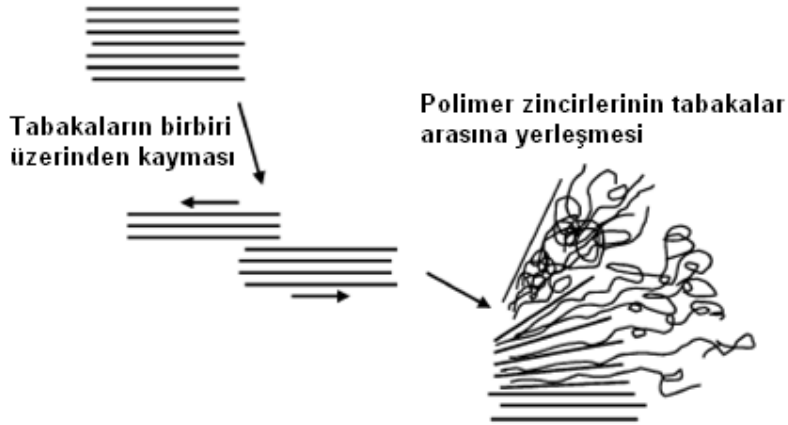
Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer ve organofilik olarak modifiye edilmiş tabakalı silikatlar belirli şartları sağlayacak şekilde karıştırılır. Bu yöntem hem

yerinde polimerizasyon hem de çözeltide harmanlama yönteminden avantajlıdır. Bu yöntem içinde organik çözücü kullanılmadığı için çevreye zararlı atıklar ortaya çıkmamaktadır. Ayrıca ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel prosesler için de uygun bir metottur (Ray ve Okamoto, 2003).



Şekil 2.8. Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi (Kornmann, 2000).

Şekil 2.8 de termoplastik polimer, kil ile uygun sıcaklıklarda eriyik halinde karıştırılır. Polimer zincirleri kil tabakalarının arasına girer. Burada polimer/kil etkileşimini sağlayan etkileşim entalpisi kontrollüdür (Ahmadi vd. 2004).

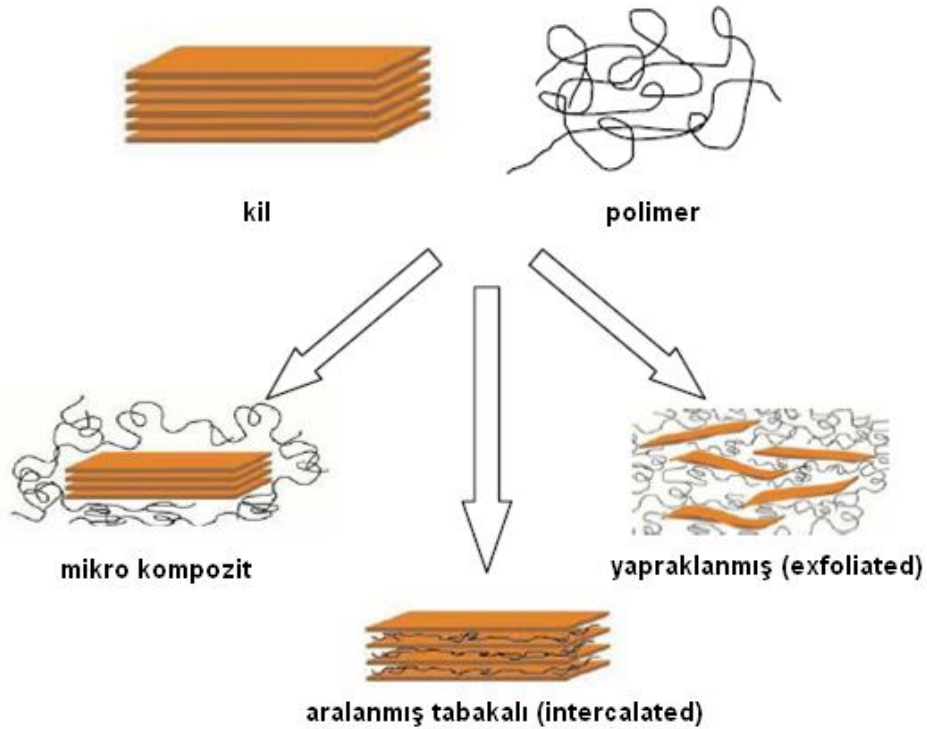


Şekil 2.9. Kil tabakalarının eriyik halinde harmanlama yöntemiyle birbirinden ayrılması ve polimer zincirlerinin yerleşimi (Dennis vd. 2001).

Şekil 2.9 ekstruder içerisindeki kil tabakalarının vidalar arasında kayarak birbirinden uzaklaşmasını ve polimer zincirlerinin araya yerleşmesini göstermektedir.

2.3.5. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin çeşitleri

Organofilik hale getirilen killerin bir polimer matriks içerisindeki dağılımı; tabakaların yeterince genişlemediği ve aralarına polimer zincirinin yeterince kolay girmediği (mikrokompozit) yapılar; tabakaların iyice genişlediği ve aralarına polimer zincirin kolayca girebildiği (aralanmış tabakalı (intercalated)) yapılar ve tabakalı yapının parçalanarak polimer matriks içerisinde homojen olarak tamamen dağıldığı (yapraklanmış (exfoliated)) yapılar olmak üzere 3 değişik şekilde olmaktadır (Şekil 2.10.). Bu yapılar birlikte de bulunabilirler (Qian ve Lan, 2003).



Şekil 2.10. Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar.

2.4. Nanokompozit Karakterizasyon Yöntemleri

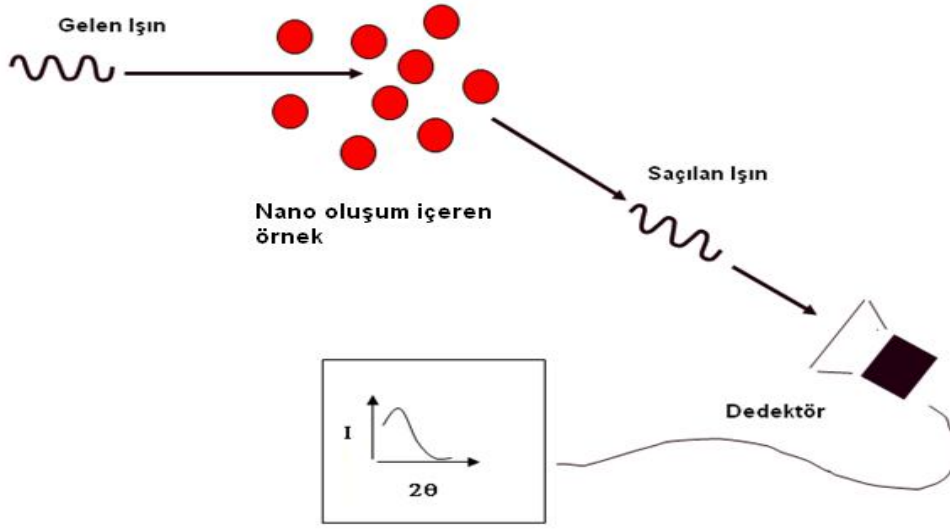
Nanokompozit oluşumunu ve kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılıp ayrılmadığını anlamak için belirli teknikler mevcuttur. Bu tekniklerden WAXD (Geniş Açılı X-ışını Kırınımı) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) en çok kullanılanlarıdır.

WAXD de silikat tabakalarının dağılımından gelen yansımaların yoğunluklarına göre tabakaların aralandığı ya da birbirinden tamamen ayrıldığı nanokompozitler belirlenebilir. Ancak bazı tabakalı silikatların yansımaları iyi ayırt edilmeyebilir. Bunun sebebi ise bant genişlemesi ve yansıma şiddetidir bu da WAXD nin dezavantajıdır. Bu eksikliği tamamlamak için tabaka dağılımını, örneklerin TEM görüntüsü ile birlikte değerlendirmek gerekir. TEM kalitatif olarak yapısal karakterizasyona imkan sağlamaktadır (Nguyen ve Baird, 2006).

Polieterimit/kil nanokompoziti hazırlayan bir grup, kilin polimer zincirleri arasında dağılıp dağılmadığını görmek için WAXD ve TEM analizi yapmış ve WAXD de karışım öncesinde oluşan pikin karışım hazırlandıktan sonra kaybolduğunu görmüşlerdir. Ancak TEM ile bakıldığında karışımın heterojen olduğunun farkına varmışlardır (Nguyen ve Baird, 2006).

SAXS (Küçük Açılı X-ışını Saçılması) silikat tabakalarının nanokompozit içerisinde oluşturduğu nano yapıları yorumlamak için kullanılan diğer bir yöntemdir.

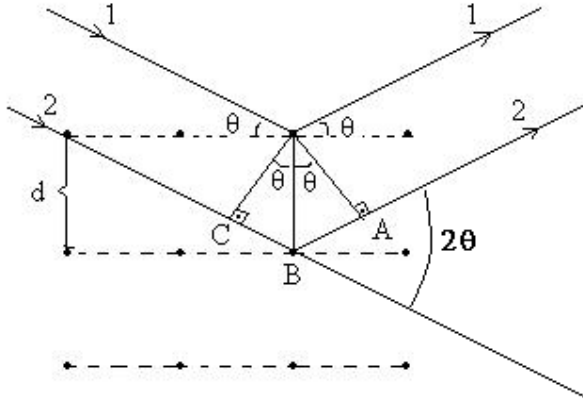
2.4.1. Küçük ve geniş açılı X-ışını saçılması



Şekil 2.11. X-ışını saçılması prosesinin şematik gösterimi.

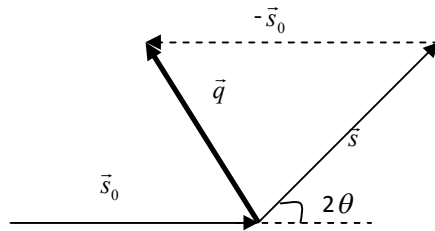
Şekil 2.11 de görüldüğü üzere X ışını kaynağından çıkan ışın nano oluşum içeren örnek ile karşılaştığında saçılmaya uğrar ve dedekte edilerek küçük açılarda ve geniş açılarda x ışını saçılma deseni oluşturur. X-ışını fotonlarının enerjisi çarptığı elektronun bağlanma enerjisinden çok yüksek olduğu için bu enerji ihmal edilir ve saçılan ışının dalga boyu gelen ışının dalga boyu ile eşit kabul edilir. X-ışınlarının saçılması, elektron yoğunluğu farkından ortaya çıkmaktadır. WAXS (geniş açılı X-ışını saçılması) atomik boyutta yapının kristal düzenini belirlerken (0,1-1 nm), SAXS (küçük açılı X-ışını saçılması) 1-100 nm arasındaki büyüklükler hakkında bilgi verir.

2.4.1.1. Genel saçılma teorisi

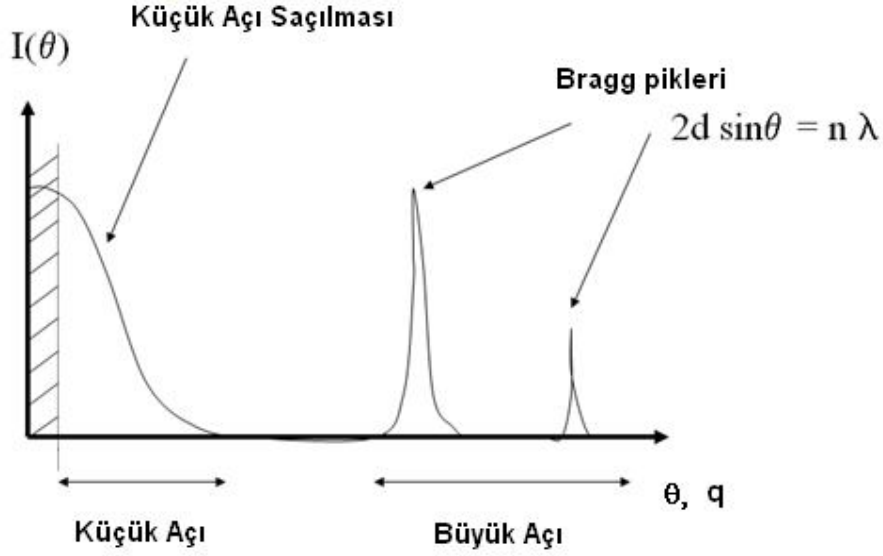


Şekil 2.12. Saçılma olayı.

Aralarında d uzaklığı olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgalar (elektromanyetik radyasyon) göz önüne alındığında, saçılmaya uğrayan iki dalga arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ olduğunda yapıcı girişim, dolayısıyla Bragg yansıması oluşur (Şekil 2.12.). Gelen ışın dalga vektörü ile saçılan ışın dalga vektörü arasındaki fark, saçılma vektörü $\vec{q}$ 'yu vermektedir. Büyüklük olarak q , $4\pi\sin\theta/\lambda$ ya eşittir. Şekil 2.13 de görüleceği üzere λ , gelen ışının dalga boyu, $\vec{s}_0$ ve $\vec{s}$ gelen ve saçılan ışının dalga vektörleridir (—). 2θ ise $\vec{s}_0$ ve $\vec{s}$ birim vektörleri arasında kalan açıdır. X ışını kırınımı yöntemi için kullanılan Bragg eşitliğindeki d ile bağlantı kurulmak istenirse $q=2/\lambda d$ ye karşılık gelmektedir.



Şekil 2.13. Saçılma vektörü ve dalga vektörleri arasındaki ilişki (Batat, 2008).



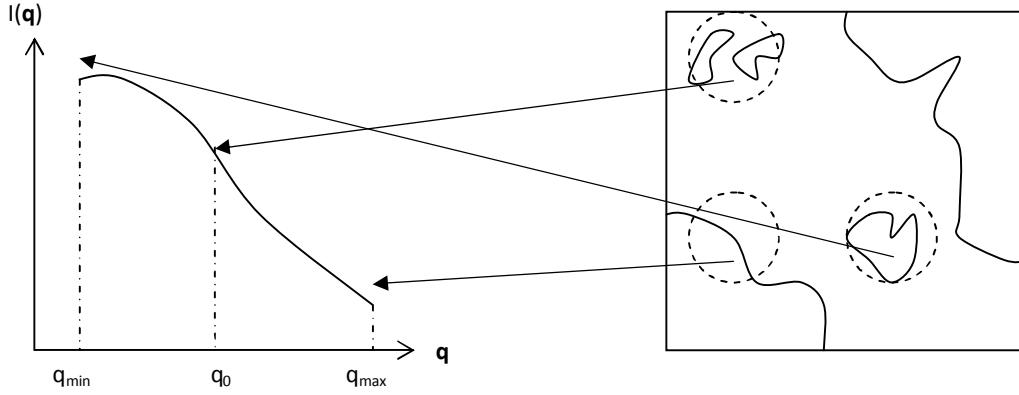
Şekil 2.14. Küçük ve büyük açı saçılma bölgeleri.

Küçük açı saçılması ile yapı içerisindeki oluşumların şekilleri, büyüklükleri (yaklaşık 1,0 nm - 100 nm), birbirlerine olan uzaklıkları ve dağılımları hakkında bilgi edinilebilirken büyük açı saçılmasında moleküler yapılar (yaklaşık 0,1 nm - 1,0 nm) hakkında bilgi edinilebilir (Williams vd. 1999) (Şekil 2.14.).

2.4.1.2. Bir SAXS eğrisinin analizi

Tipik bir SAXS eğrisi Şekil 2.15 de görüldüğü gibidir. İncelenen örneğin yapısı bu eğriden yola çıkılarak belirlenir. Değişik q değerleri $D = \frac{2\pi}{q}$ uzunluk ölçüsüne sahip

hayali bir pencereden bakarak örneğin içyapısının incelenmesine olanak tanır, q değeri küçüldükçe örneği incelemeye olanak tanıyan pencere büyüyeceğinden örnek içindeki saçıcıların birbirleriyle etkileşmesi hakkında da bilgi alınır. q değeri büyüdükçe pencere küçülecektir. Böylece saçıcıların kendi büyüklükleri ve şekilleri hakkında bilgiye ulaşılabacaktır. Daha da büyük q değerleri, saçıcılar ile içinde bulundukları ortam arasındaki ara yüzey hakkında bilgi verir.



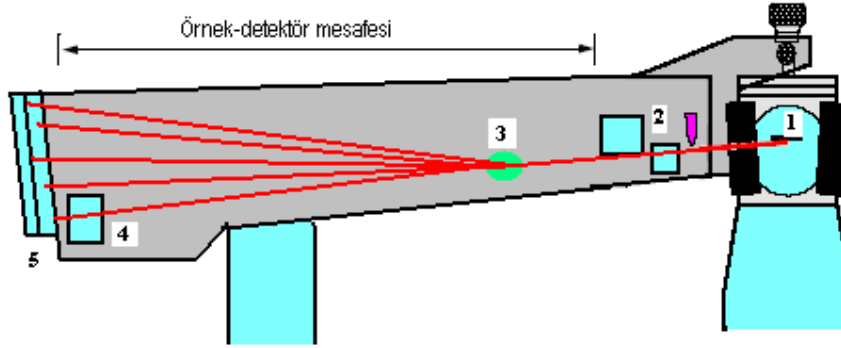
Şekil 2.15. SAXS eğrisinin analizi (Batat, 2008).

Büyük q bölgesinde, pencere oldukça küçüktür. Bu da sadece iki ortamı birleştiren ara yüzeyi incelemeye imkan verir.

Orta q bölgesinde, heterojen karışımlarda parçacık boyutlarının belirlenmesi ve şekillerinin tespiti önemlidir. Eğer parçacık boyutu $1\mu\text{m}$ civarındaysa görünür ışık saçılmasıyla bütün bilgilere ulaşılabilir. Fakat daha küçük nano-boyutta parçacıklar içeren sistemlerde küçük açılı x-ışını saçılması daha ayrıntılı bilgiye ulaşmada oldukça etkindir. Küçük açılı saçılması yöntemiyle boyut ve şekil analizi yapılırken yine saçıcı malzeme içindeki elektron yoğunluklarının farkından yararlanılır. Orta q bölgesinde etkin pencere, örneği oluşturan saçıcıların boyutundadır. Böylece saçıcının boyutu, şekli ve içyapısı bilgilerine ulaşılabilir.

Küçük q bölgesinde örneklerin yapısını incelediğimiz yapay pencere oldukça büyür. Böylece saçıcıların birbirlerine göre konumları, uzaklıkları ve uzaklık dağılımları da bulunabilir (Braun vd. 2005).

2.4.1.3. SAXS bileşenleri



Şekil 2.16. Laboratuvar tipi SAXS kamerası şeması (Li, 2005).

Şekilde görülen SAXS kamerası; X-Işını kaynağı (1), kolimator (2), örnek bloğu (3), gelen ışın durdurucu (4), konum duyarlı dedektör (5) birimlerinden oluşmaktadır.

X-ışınları kullanılarak yapılan yapı analizlerinde metal atomlarının iç yörüngelerindeki elektronların uyarılmasıyla elde edilen karakteristik ışınımalar kullanılır. Bu ışınımaların oluşmasında elektronları uyarmak için 10^4 - 10^5 eV kadar enerji gerekmektedir. Küçük açı X-ışını saçılması deneylerinde kullanılan karakteristik ışınımın dalga boyu $0,71\text{Å}$ (Mo) ile $2,4\text{Å}$ (Cr) arasında değişmektedir. Büyük dalga boyuna sahip ışınımalar, soğurulmaları yüksek olduğu için tercih edilmezler. Kullanılan karakteristik dalga K_α ışınımıdır. Diğer karakteristik çizgiler veya beyaz ışınım monokromatörlerde yok edilir.

Kolimasyon sistemleri içinde en basit geometriye sahip olanı çizgi kolimatördür. Kolimatörler yarıklardan oluşmuş düzeneklerdir. Bir çizgi kolimatörün içindeki yarığın boyu ne kadar uzunsa ve yarığın genişliği ne kadar incesse çözünürlük o kadar yüksek olur.

Çizgi kolimatör dışında nokta kolimatörler de vardır. X-Işını kolimatörden geçerken köşeden blokların kenarlarından saçılırlar. Bu da dalga boyunda değişikliklere ve dolayısıyla saçılma eğrisinde parazitlenmeye neden olur. Çizgi kolimatörlerin ve nokta kolimatörlerin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır:

1. Çizgi kolimatör x-ışını tüpünde üretilen ışını daha etkili kullanır. Ölçme süreleri daha kısadır. Böylece daha ucuz ölçüme imkan verir.
2. Çizgi kolimatörlerle genel olarak konum-duyarlı dedektörler kullanılır. Saçılma eğrisi doğrudan okunabilir. Nokta kolimatörle iki boyutlu dedektör kullanılır. Tüm uzayı kapsayan sonuca ulaşmak için düzenlemeler yapmak gerekir.
3. Nokta kolimatörler x-ışınının düzenekten saçılmasından kaynaklanan parazit etkilerini minimuma indirir (Batat, 2008).

Şekil 2.17 de deney sırasında kullanılan örnek tutucu gösterilmektedir. 2 mm çapında quartz kapiler tüp paslanmaz çelik örnek tutucu, şekilde görüldüğü gibi örnek bölmesine yerleştirilmektedir. Optik yolu 100 mm, hacmi ise 40 μ L dir.



Şekil 2.17. Örnek tutacağı ve örnek bloğu.

Önceleri x-ışını kırınımı deneylerinde fotoğraf filmleri veya floresans ekranlar kullanılırken teknolojinin gelişmesiyle dedektörler de geliştirilmiştir. X-ışını saçılması deneylerinde konum-duyarlı dedektörler kullanılmaktadır. Fotonlar, dedektöre çarparak foto-elektronlar oluştururlar, bu elektronlar da elektrik akımı oluşturmaktadır. Bu elektrik akımı bilgisayara aktarılarak saçılma şiddetine karşı oluşan saçılma vektörü grafiği oluşturularak veriler toplanmaktadır.

2.4.1.4. Elde edilen verilerin düzeltilmesi

Küçük açı saçılmalarında elde edilen veri, saçılan ışının şiddetinin (I) saçılma vektörüne (q) göre grafiğidir. Bu grafiğin yorumlanması için bu verilerin ideal bir

deney sistemi için teorik olarak hesaplanmış saçılma grafiklerine çevrilmesi gerekmektedir. İdeal bir deneyde gelen yüksek enerjili ışın, nokta örnekten saçılmakta ve yine nokta dedektör tarafından algılanmaktadır. Fakat gerçek deney düzeneği göz önüne alındığında bu mümkün olmamaktadır. Bu da veriler üzerinde parazite neden olmaktadır. Parazite neden olan başka sebepler de bulunmaktadır. Bunlar; saçıcıların içinde bulunduğu ortamın etkileri, örnek tutucunun etkileri, ışının atmosferde aldığı yol, ışının köşelerden ve diğer pencerelerden geçerken saçılmasıdır. Sistemin yapısına göre bu etkiler azalabilir veya artabilir. Deney düzeneğinin ideal olmamasından kaynaklanan bu etkiler matematiksel yaklaşımlarla giderilerek verilerin son hali elde edilebilir (Batat, 2008).

2.4.1.5. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinde SAXS çalışmaları

Polimer/kil nanokompozitlerinde SAXS ile yapılan ölçümlerde kil tabakalarının polimer matrisi içerisindeki dağılımı, oluşan nano oluşumlarının birbirine olan uzaklıkları belirlenebilmektedir. Ayrıca farklı modeller oluşturularak yapılan hesaplamalarla kil tabakalarının sayısı, polimerlerin lamelar kalınlıkları hesaplanarak polimerin lamelar morfolojisini kilin etkileyip etkilemediği gözlenebilmektedir (Causin vd. 2005; Benetti vd. 2005).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler

Matriks olarak iki farklı eriyik akış indeksine sahip izotaktik polipropilenin (PETKİM) kullanıldığı nanokompozitlerde takviye malzemesi olarak montmorillonit (Aldrich) kili kullanılmıştır. Uyumlaştırma için ise maleik anhidrit aşılantısı polipropilen (Exxon Mobil) kullanılmıştır. Maddeler ve kimyasal yapıları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan maddeler ve kimyasal içerikleri.

Bileşiğin Adı/Ticari Adı	Bileşiğin İçeriği	Eriyik Akış İndeksi
Polipropilen/ PETOPLN MH418		(2,16 kg/230°C) 4-6 g/10 dak.
Polipropilen/ PETOPLN EH102		(2,16 kg/230°C) 9-13 g/10 dak.
Polipropilen-g-Maleik Anhidrit/ Exxelor PO 1015 MAPP	Maleik anhidrit aşılama miktarı: 0,25 – 0,5 wt%	(1,2 kg/190°C) 22 g/10 dak. (2,16 kg/230°C) 150 g/10 dak.
Montmorillonit/Nanomer PGV	Formülü: $H_2Al_2O_6Si$ Molekül ağırlığı: 180,1 g/mol pH: 6,0 - 9,0 Yoğunluk: 2,400 g/cm ³	

3.2. Yöntem

3.2.1. Polimer/kil ikili karışımlarının hazırlanması

Polipropilen granülleri (çap:~3,8mm, boy:~4,6mm), yüzey alanını artırmak için 20 rpm hızında örnek ilk giriş sıcaklığı 180 °C, diğer sıcaklıklar 200°C olacak şekilde ekstrüzyon işlemi ile daha küçük boyutta granüllere (çap:~1,1mm, boy:~3,0mm) dönüştürülmüştür. (Thermo Scientific Measuring Mixer and Extruder System, Haake PolyLab OS). Oluşturulan granüller kesikli tip karıştırıcı kullanılarak farklı oranlarda (%1-2-3-5) kil ile karıştırılmıştır. Her örnek 180 °C sıcaklıkta, 100 rpm hızında 4 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.2.2. Polimer/uyumlaştırıcı/kil üçlü karışımlarının hazırlanması

Polipropilen/kil arasında genellikle uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılınmış polipropilen kullanılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda, polipropilen/uyumlaştırıcı/kil karışımlarında %10-20 arasında PP-g-MA kullanılmıştır (Mailhot, 2003; Morlat, 2005; Golebiewski, 2007; Rohlmann vd. 2008; Sun, 2008).

Bu çalışmada da uyumlaştırıcı olarak %20 oranında PP-g-MA denenmiştir. Bu maddeye alternatif olmak üzere havada ışınlanarak degrade ve okside olan PP de karbonil gibi polar grup elde edilmiş ve yeni bir uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Bu amaçla farklı dozlarda (5kGy, 10kGy, 20kGy) ⁶⁰Co - γ kaynağında (Nordion, Kanada) ışınlanarak hazırlanmış polipropilen granüller uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Işınlama sonucu polimerdeki değişimi gözlemek için FTIR-ATR ölçümleri alınmıştır (Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer). Bunun yanı sıra ışınlanmış örneklerdeki karbonil miktarı kadar karbonil içeren polipropilen elde etmek için polipropilenlerin bir kısmı ozonlama cihazı (OGN20, Opal Ozon Jeneratörü) ile ozonlanmıştır. Farklı sürelerde ozonlanan örneklerin FTIR-ATR spektrumları alınmıştır. Sonuçta ışınlanmış polipropilenlerin karbonil miktarına yakın karbonil miktarı içeren ozonlanmış örneğin ozonlama süresi 360 dakika, 20g O₃/saat hızında ozonlanarak elde edilen örnek olmuştur.

Hazırlanan karışımların listesi Çizelge 3.2 ve 3.3 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan ikili karışımların içeriği.

POLİMER EH102 (%)	KİL (%)	POLİMER MH418 (%)	KİL (%)
100		100	
99	1	99	1
98	2	98	2
97	3	97	3
95	5	95	5

Çizelge 3.3. Hazırlanan üçlü karışımların içeriği.

POLİMER (MH418/EH102) (%)	KİL (%)	PP-g- MAH (%)	5kGy_PP (%)	10kGy_PP (%)	20kGy_PP (%)	OPP (%)
80		20				
79	1	20				
78	2	20				
77	3	20				
75	5	20				
80			20			
79	1		20			
78	2		20			
77	3		20			
75	5		20			
80				20		
79	1			20		
78	2			20		
77	3			20		
75	5			20		
80					20	
79	1				20	
78	2				20	
77	3				20	
75	5				20	
80						20
79	1					20
78	2					20
77	3					20

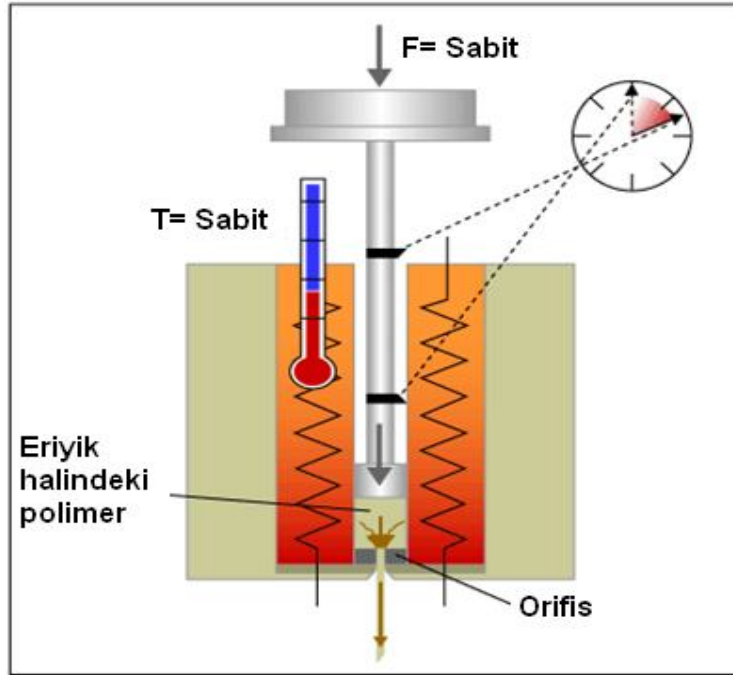
Hazırlanan karışımlardan çekme-uzama test ölçümlerini yapmak amacıyla filmler oluşturulmuştur. Örnekler Brabender marka, polystat 200 T model ısıtıcı tablanın iki plakası arasında 3 dakika süre ile 190 °C de 150 bar basıncı uygulanarak film haline getirilmiştir.

Film haline getirilen örnekler ilgili ASTM D638 standardına uygun olarak kemik şeklinde kesilerek çekme-uzama testleri için kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Ölçümler

3.3.1. Eriyik akış indeksi ölçümleri

Ekstrüzyon sonrası küçültülen granüller ve karışımlarda kullanılacak olan ısıtılmış polipropilen örneklerinin her birinin eriyik akış indeksi (Ceast Modular Melt Flow, İtalya) ölçülmüştür.



Şekil 3.1. Eriyik Akış İndeksi akış şeması.

Eriyik akış indeksi bulunurken farklı ağırlıklar kullanılmaktadır (Şekil 3.1.). Bunlar; 2.16 kg, 5 kg, 21.6 kg dır. Bu çalışmada kullanılan ağırlık ise 2.16 kg dır. Örneklerin 190°C de ağırlık altında eriyik akış indeksleri bulunmuştur. Cihaz

tarafından 30 mm boyunca, her saniye veri alınmış ve her 3 mm de bir bu verilerin ortalaması alınarak toplam 10 verinin ortalaması g polimer/10 dak. birimi ile sonuç olarak verilmiştir.

3.3.2. Spektroskopik ölçümler

Ozonlanmış ve ışınlanmış polimerlerin yapısındaki değişiklikleri görmek amacıyla Thermo Electron Nicolet iS10 Diamond ATR spektrometresi kullanılmıştır. Her bir spektrum $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} ayırıcılıkla, 32 sayım yapılarak elde edilmiştir.

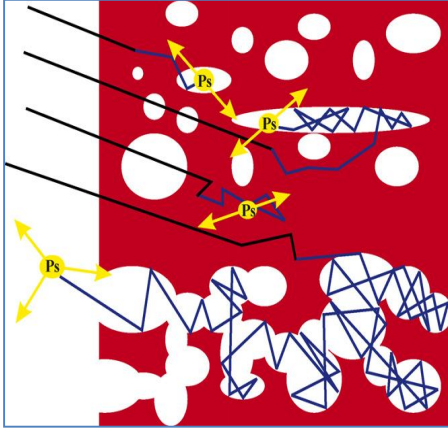
Karışımlardan elde edilen filmlerin renk değişimlerini gözlemlemek amacıyla yansıma ölçümleri UV-görünür bölgede Varian, Cary 100 spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Her bir spektrum $200-900\text{ nm}$ dalga boyu aralığında, $1,0\text{ nm}$ ayırıcılıkla elde edilmiştir.

3.3.3. Çekme-Uzama deneyleri

Karışımlardan elde edilen filmler, kemik şeklinde kesilerek (Cutting Press ZCP020, Zwick) çekme-uzama deneylerinde (Zwick Z010 universal) kullanılmıştır. Çekme deneylerinde örnek ASTM D638 standardı gereği 40 mm uzunluğunda 6 mm eninde yaklaşık olarak $0,5\text{ mm}$ kalınlığında hazırlanarak iki ucundan tutturularak 500 mm/dak. hız ile çekilmiştir. Farklı bileşimlerdeki her bir kompozitten 5 örnek test edilerek, ortalama değerler ve sapma aralıklarına göre sonuçlar verilmiştir. Mekanik test sonuçlarına göre değişik özellikteki karışımların mekanik özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

3.3.4. Pozitron yok olma ömrü (PAL) spektroskopisi

Pozitron elektronun anti parçacığı olan pozitif yüklü bir parçacıktır ve elektron ile pozitronyum oluşturabilir. Bu durumda spini farklı para pozitronyum ve orto pozitronyum (o-Ps) olmak üzere iki pozitronyum ortaya çıkar (Charlton ve Humberston). Bunlardan orto pozitronyum, madde ile etkileşir (Şekil 3.2.). Orto pozitronyum içindeki pozitron etkileştiği örnekteki atom yada molekülün elektronu ile yok olabilir. Yok olma süresinin değişimine bakılarak madde içindeki boşlukların miktarı ve ortalama büyüklüğü hakkında bilgi edinilebilmektedir (Jean, 1995).



Şekil 3.2. o-Ps un madde ile etkileşimi.

o-Ps un yaşam süresi ve şiddeti pozitronun yakın çevresindeki elektron yoğunluğuna oldukça duyarlı olduğundan lokalize olduğu serbest hacim boşluklarının ve bu boşlukların çeşitliliğinin tanımlanması için kullanılır. Polimerlerde 0.1 nm - 10 µm arası boşluklar bu mantıktan yola çıkarak incelenebilir (Jean, 1995).

Pozitron yaşam ömrü deneyleri (Ortec) için, 0,3-0,5 MBq (~30µCi) aktiviteye sahip ²²NaCl çözeltisi kapton folyo üzerine emdirilip, kurutulduktan sonra aynı boyutlarda kapton folyo ile üzeri kapatılmıştır ve epoksi reçine ile kenarlarından yapıştırılmıştır. PAL deneyleri sırasında örnekler sandviç düzenlemesi (örnek-kaynak-örnek) ile cihaza yerleştirilmiştir. Bu deney için sadece belirli karışımlar seçilmiş ve PAL'dan alınan spektrumlar LT9 programı ile çözümlenerek oPs un yaşam süresi belirlenerek nanokompozit içerisindeki boşlukların ortalama yarıçapları Eşitlik 3.1 ile bulunmaya çalışılmıştır (Jean, 1995).

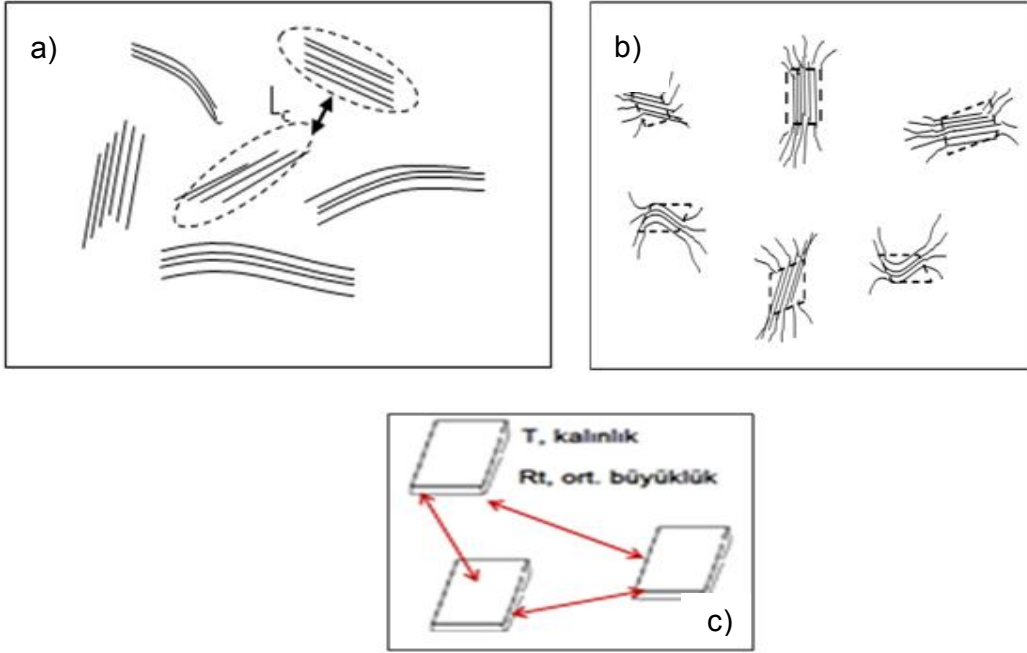
$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + 1.66} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + 1.66}\right) \right]^{-1} \quad 3.1$$

Burada τ_{o-Ps} , o-Ps un yaşam süresi (ns), R, polimerik yapıda bulunan boşlukların ortalama yarıçapını (nm) ifade etmektedir.

3.3.5. Küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS) deneyleri

Küçük açılı X-ışını saçılma deneyleri Kratky geometrisine sahip Hecus sistemi (Hecus X-ray systems, Graz, Austria) ile yapılmıştır. Sistemin X-ışını kolimasyonu lineer (çizgisel) olup, X-ışını tüpünde bakır hedef ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. X-ışını güç kaynağı 2 kW (50 kV ve 40 mA) güç değerinde çalıştırılmaktadır. 1024 kanala sahip konum duyarlı iki lineer dedektör sistemi ile SAXS (küçük açılı X-ışını saçılması) ölçümleri yapılmıştır. Kanallar arasındaki mesafe $54 \text{ }\mu\text{m}$, örnek-dedektör uzaklığı ise $27,9 \text{ cm}$ dir. Saçılma desenleri SAXS için q ; $0,04\text{-}0,550 \text{ \AA}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Örneklerin saçılma desenleri, oda sıcaklığında ($22 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 10 dakika süre ile kaydedilmiştir. SAXS bölgesindeki değerlendirmelerde Guinier bölgesi olarak adlandırılan küçük q (saçılma vektörü büyüklüğü) bölgesinde çalışılmıştır.

Şekil 3.3a da kesikli çizgilerle gösterilen elektron yoğunluk farklarının yüksek olduğu nano oluşumların şekli/şekilleri, nano-oluşumlar arası ortalama uzaklık ve uzaklık dağılımları, birim hacimdeki nano oluşum sayıları hesaplanabileceği gibi, nano oluşumların ortalama büyüklük ve kalınlıkları (Şekil 3.3c), v.b. bilgiler SAXS analizi ile elde edilebilir. Ayrıca bu nano oluşum içindeki plaka formundaki yapıların, polimer içine dağılarak bulundukları genel malzeme ortamının elektron yoğunluğunu artıran moleküler saçaklanmaları Şekil 3.3b de görülmektedir. Guinier bölgesinde saçılma deseninde Eşitlik 3.2, 3.3, 3.4 kullanılarak nano oluşumların büyüklükleri, şekilleri, birbirlerine olan uzaklıkları ve uzaklık dağılımları belirlenmiştir.



Şekil 3.3. a) yoğunluk farklarının bulundukları ortama göre yüksek olduğu nano oluşumlar; b) nano oluşum içindeki plaka formundaki yapıların moleküler saçaklanmaları; c) nano-oluşumların ortalama büyüklük ve kalınlıkları.

Oluşumlar arası mesafelerin bulunmasında kullanılan saçılma şiddet ifadesi (Ruland, 1971),

$$I(q) = K [Lc^2 / [1 + (Lcq)^2]]^n \quad 3.2.$$

Plaka formunda oluşumlar için genel saçılma şiddet ifadesi (Glatter ve Kratky, 1982),

$$I(q) = A (2\pi / q^2) (\Delta\rho)^2 T^2 e^{(-q^2 R_t^2)} \quad 3.3.$$

Guinier (küçük q) yaklaşımında kullanılan saçılma şiddet ifadesi (Glatter ve Kratky, 1982),

$$I(q) = A (2\pi / q^2) (\Delta\rho)^2 T^2 [(\sin(qT/2)) / (qT/2)]^2 \quad 3.4.$$

fit fonksiyonları olarak kullanılmış ve arıtım işlemleri gerçekleştirilmiştir. Burada, $I(q)$, saçılma şiddeti; q saçılma vektörünün büyüklüğü; K , A , orantı katsayıları (oluşumların sayısı ile ilgili); L_c , korelasyon mesafesi; n , değeri 0,5 den başlayan fraktal boyut ile ilgili sayı; $\Delta\rho$, oluşumların bulunduğu ortama göre elektron yoğunluk farkı; T , oluşumun kalınlığı; R_t , oluşumun ortalama büyüklüğüdür. Ayrıca $R_t = T/\sqrt{12}$ dir (Glatter ve Kratky, 1982).

Arıtım işlemlerinde IGOR paket programı, başlangıç için uygun katsayıların belirlenmesinde ise Matcad programı kullanılmıştır (IGOR Pro,1988-2008 WaveMetrics, Inc. All Rights Reserved, P. O. Box 2088/Lake Oswego, Oregon 97035/USA).

3.3.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri

Polimer nanokompozit örneklerinden bir bölümü için DSC (Perkin Elmer Diamond DSC) çalışması yapılmıştır. Örnekler yaklaşık 5mg ağırlığında tartılmış, azot atmosferinde 25°C dan 200°C a 10°C/dak hız ile ısıtılıp 200°C de 5 dakika bekletilerek termal geçmişin silinmesi sağlanmış, aynı hız ile 25°C ye soğutulmuş ve tekrar 200°C a ısıtılarak erime davranışları incelenmiştir. Örneklerin erime sıcaklıkları (T_m) ve entalpileri (ΔH_m) ikinci ısıtma endotermi kullanılarak tespit edilmiş ve kristalinite yüzdeleri (X_c), polipropilenin %100 kristalin erime entalpisi (ΔH_{100}) 209 J/g (Brandrup ve Immergut, 1989) alınarak, polimer ve nanokompozitlerin kristalinitesi aşağıdaki Eşitlik 3.5. ile hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Kristalinite} = (\Delta H / \Delta H_{(100)}) * 100 \quad 3.5.$$

ΔH = Erime entalpisi (J/g)

$\Delta H_{(100)}$ = %100 kristalin polipropilenin erime entalpisi

3.3.7. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri

Toz halindeki MMT ve film halindeki nanokompozit numuneleri Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği'nde, XRD laboratuvarında çekilmiştir. Cihaz; Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı, tarama aralığı $2\theta > 50$, 200 VAC, 3phase, 50/60 Hz güç kapasitesine sahip Cu kaynaklı (40 kV, 40mA) X ışını tüpü ve tüpün

ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahiptir. X-ışını kırınımı cihazı ile dalga boyu $\lambda = 0,15406$ nm olan CuK_α ışınlarının birinci mertebeden ($n = 1$) kırınım açıları ölçölerek XRD desenleri belirlenerek her pike karşılık gelen düzlemler arası $d_{\text{aralık}}$, XRD desenlerindeki piklerden θ açıları alınarak Bragg tarafından türetilen $n \lambda = 2d \sin \theta$ şeklindeki bağıntıdan cihaz tarafından hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Eriyik Akış İndeksi Ölçümleri

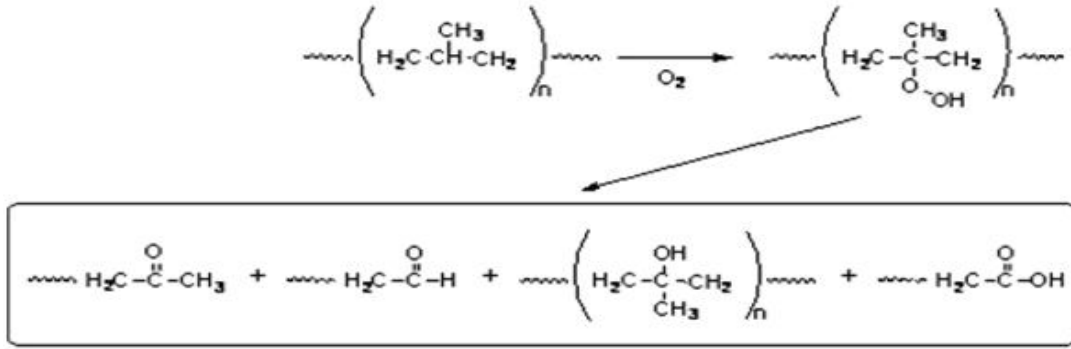
Işınlama sonucu polimer granüllerinde oluşan oksidatif degradasyon ile polimer zincir kesilmesi meydana geldiği eriyik akış indekslerine bakılarak görülmektedir. Ancak ozon jeneratörü ile ozonlanan örneklerde eriyik akış indekslerinde büyük bir artış gözlenmemiştir bu da zincir kesilmesinin ozonlama ile çok fazla olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. Eriyik akış indeksinin ışınlama dozu/ozonlama süresi ile değişimi.

Örnek Türü	Işınlama dozu veya ozonlama süresi	EAI (g/10dak.)
EH102	0 kGy	3,79 ±0,03
	5 kGy	13,23 ±0,71
	10 kGy	58,36 ±3,13
	20 kGy	95,10 ±7,14
	360 dak.	5,12 ±0,02
MH418	0 kGy	2,10 ±0,05
	5 kGy	10,65 ±4,42
	10 kGy	32,12 ±4,79
	20 kGy	41,80 ±4,86
	360 dak.	2,70 ±0,03
PP-g-MAH		40,26 ±3,08

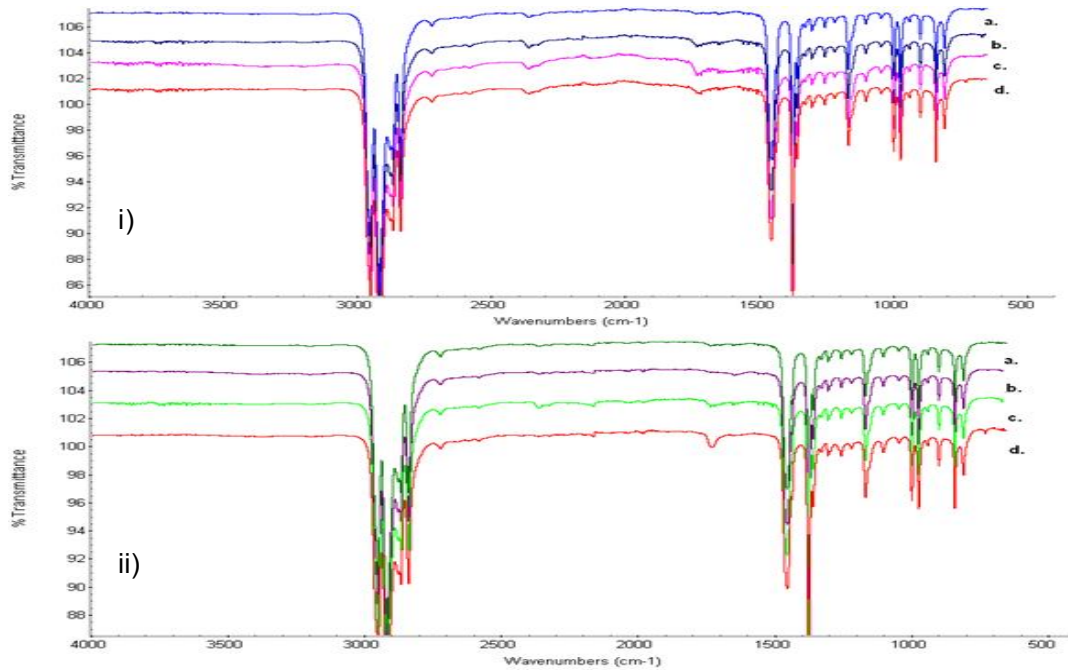
4.2. Spektroskopik Ölçümler

Işınlama ve ozonlama sonucu oluşmuş oksidatif bozunmayı gözlemlemek amacıyla FTIR-ATR spektrometresi kullanılmıştır.



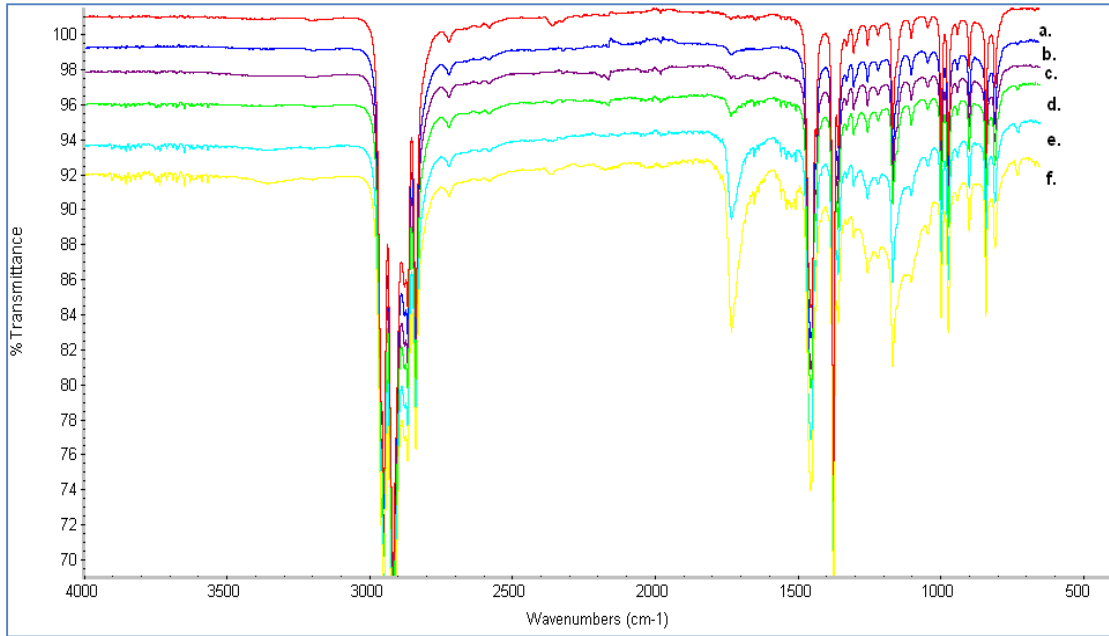
Şekil 4.1. Polipropilenin oksidasyonu sonucu oluşabilecek oksidasyon ürünleri (Lewin ve Tang, 2008).

Şekil 4.1 de görüleceği üzere polipropilenin oksidasyonu sonucu çeşitli ürünler oluşabilmektedir. Şekil 4.2i ve Şekil 4.2ii de verilen spektrumlarda 1730 cm^{-1} de görülen pik orijinal polimerde olmayan ancak ışınlama dozu arttıkça oluşan polar karbonil gruplarının gerilme pikleridir. $-\text{CH}_3$ asimetrik gerilme titreşimi $2975\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ arasında $-\text{CH}_2$ absorpsiyon piki $2870\text{-}2840 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında görülmektedir.

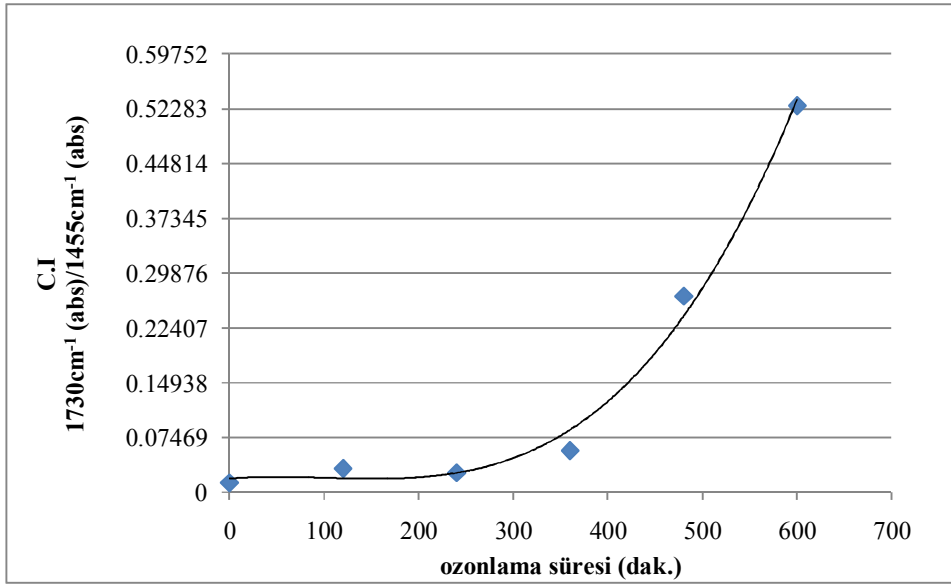


Şekil 4.2. i) PP EH102 ii) PP MH418 (a) orijinal (b) 5 kGy (c) 10 kGy (d) 20 kGy ışınlanmış polimerlerin FTIR spektrumları.

5, 10, 20 kGy ışınlanmış polipropilenlerin uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı karışımlardan hazırlanan filmlerin çekme-uzama mekanik test sonuçlarına göre ışınlanmış polimerler arasında en iyi sonucu veren 10 kGy dozunda ışınlanmış olan PPdir. Bu örnek daha sonra hazırlanan tüm karışımlarda uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. 10 kGy ışınlama dozu ile oluşan karbonil grubu kadar karbonil içerecek ozonlanmış polipropileni belirlemek amacıyla polimer granülleri farklı sürelerde ozonlanmış ve aynı şekilde film haline getirilerek FTIR spektrumları alınarak karakterizasyon yapılmıştır (Şekil 4.3.). PP EH102 kodlu PP için ozonlama sonucu değişen karbonil miktarı, 1455 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen sabit $-\text{CH}_2$ absorpsiyon pik şiddet değerlerinin 1730 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen karbonil pik şiddet değerlerine oranlanarak hesaplanmıştır (Şekil 4.4.). Bu değerlendirme sonucunda 10 kGy ışınlamaya eşdeğer oksidasyona 360 dak. ozonlanmış polipropilende ulaşılmış ve bu örnek diğer bir uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.3. PP EH102 (a) orijinal (b) 120 dak. (c) 240 dak. (d) 360 dak. (e) 480 dak (f) 600 dak. ozonlanmış polimerlerin FTIR spektrumları.

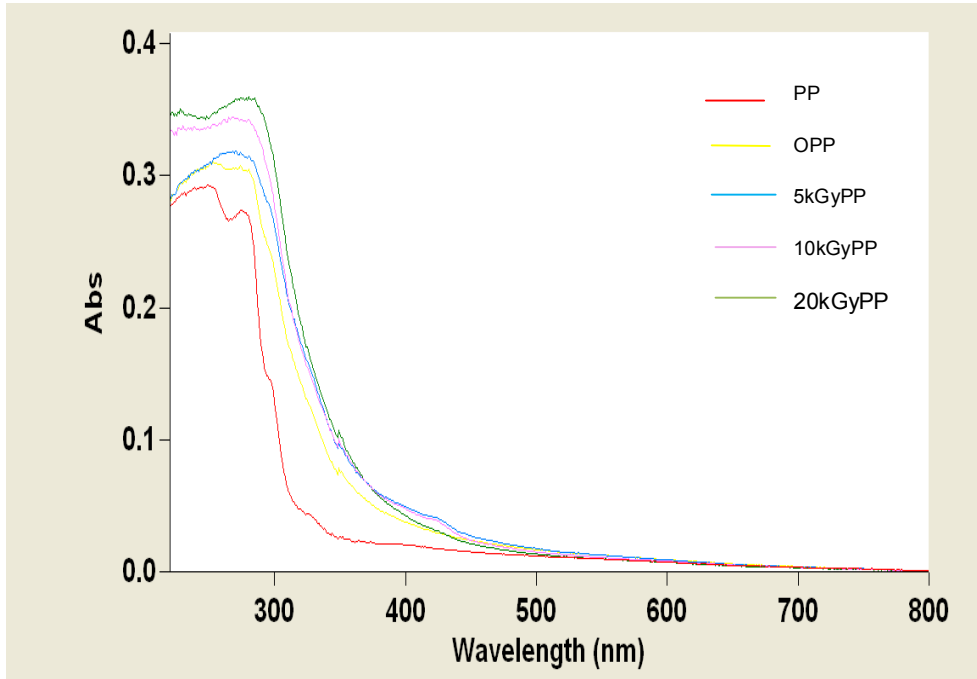


Şekil 4.4. Ozonlama süresi ile değişen karbonil indeksi (C.I.).

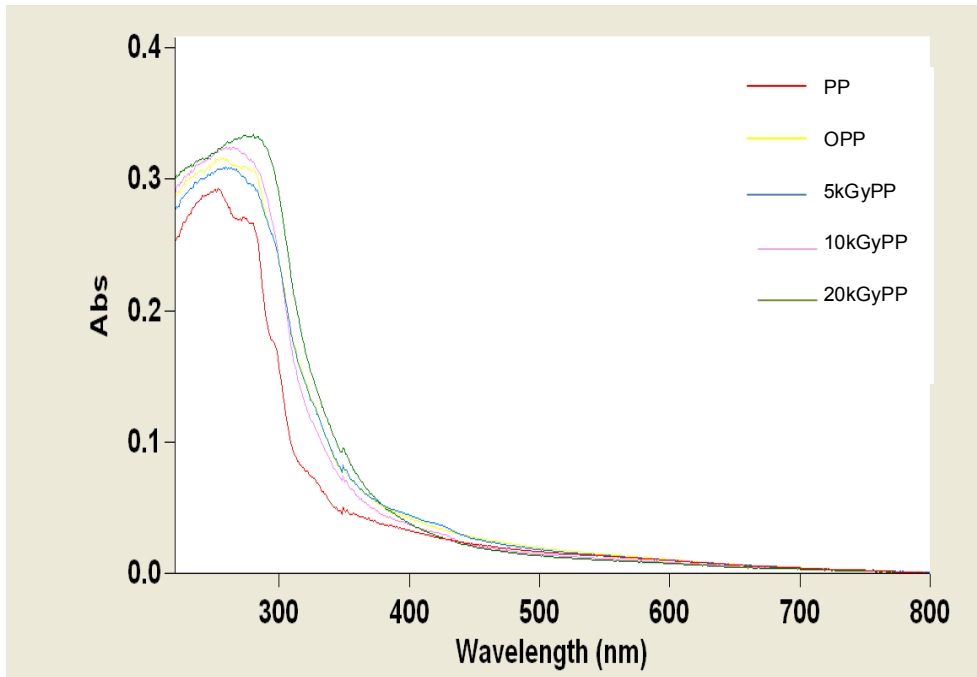
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 de PP EH102 ve PP MH418 kodlu polimerlerin uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı ışınlanmış ve ozonlanmış örneklerin UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde optik olarak büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı şekilde polipropilene kil eklenmesi ile UV-görünür bölgedeki oluşabilecek değişiklikleri gözlemlmek amacıyla hem ikili karışımların hem de üçlü karışımların UV-görünür bölge spektrumları elde edilmiş ve kil eklenmesi ile elde edilen karışımların renginde hafif sararmalar gözlenmiştir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.).

UV bölge de ise polipropilen ticari bir ürün olduğu için içerisinde bulunan fenolik grup içeren antioksidanın yaklaşık 220-240 nm ve 277 nm civarındaki absorbans değerleri görülmüştür (Morlat vd. 2004; Bocchini vd. 2008). Ayrıca ışınlama ve ozonlama sonucu oluşan karbonil gruplarının pikleri antioksidanın pikleri ile çakışmıştır.

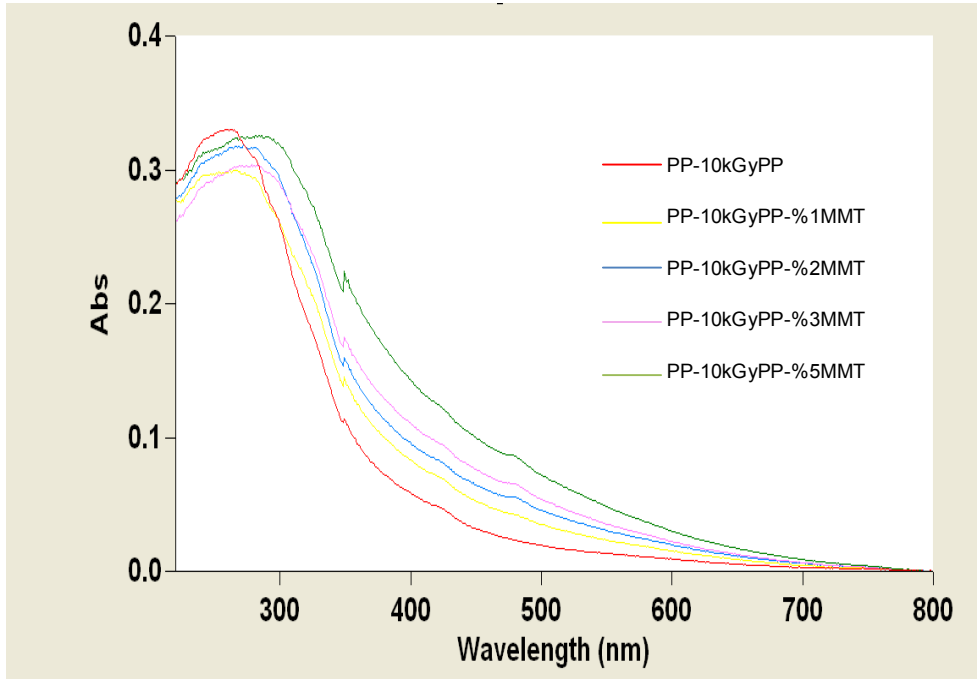
PVA ve kil içeren karışımlarda yapılan UV-görünür bölge spektrometri çalışmasında görünür bölgede (400-700nm) optik özelliğini etkileyecek derece bir değişiklik gözlenmediği ifade edilmiştir (Strawhecker ve Manias, 2000). PVA ve kil içeren farklı bir çalışmada UV-görünür bölge spektrometrisinde görünür bölgede %10-15 kadar geçirgenlikte azalmanın olduğu gözlenmiş aynı zamanda kil eklenmesiyle PVA/kil filmlerinin renginin sarardığı gözlenmiştir (İşçi, 2007).



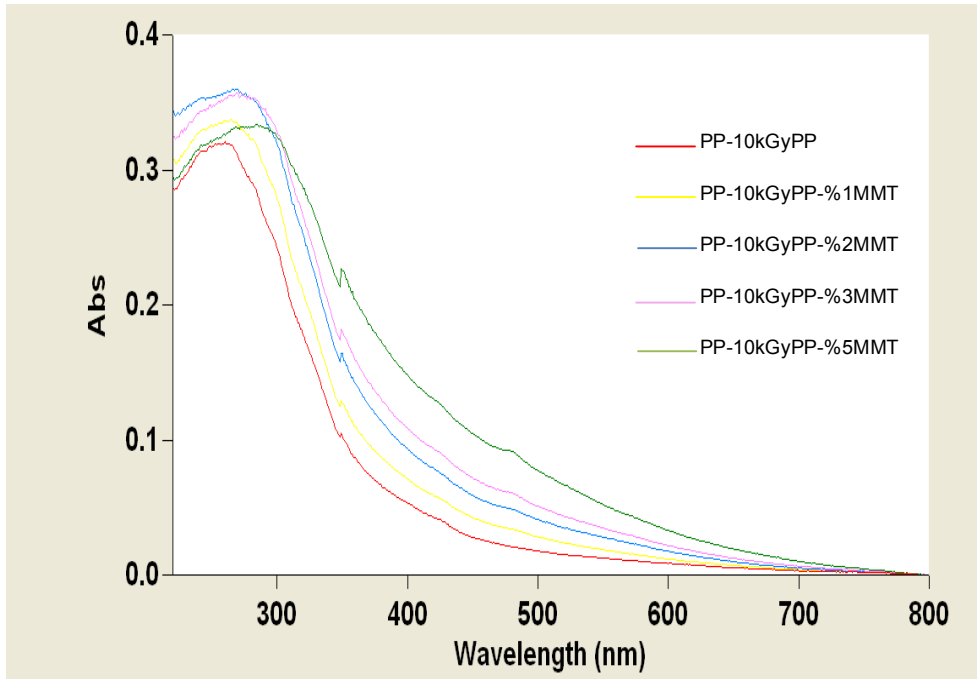
Şekil 4.5. PP EH102 kodlu polimerin uyumlaştırıcılarının UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 4.6. PP MH418 kodlu polimerin uyumlaştırıcılarının UV-görünür bölge spektrumları.

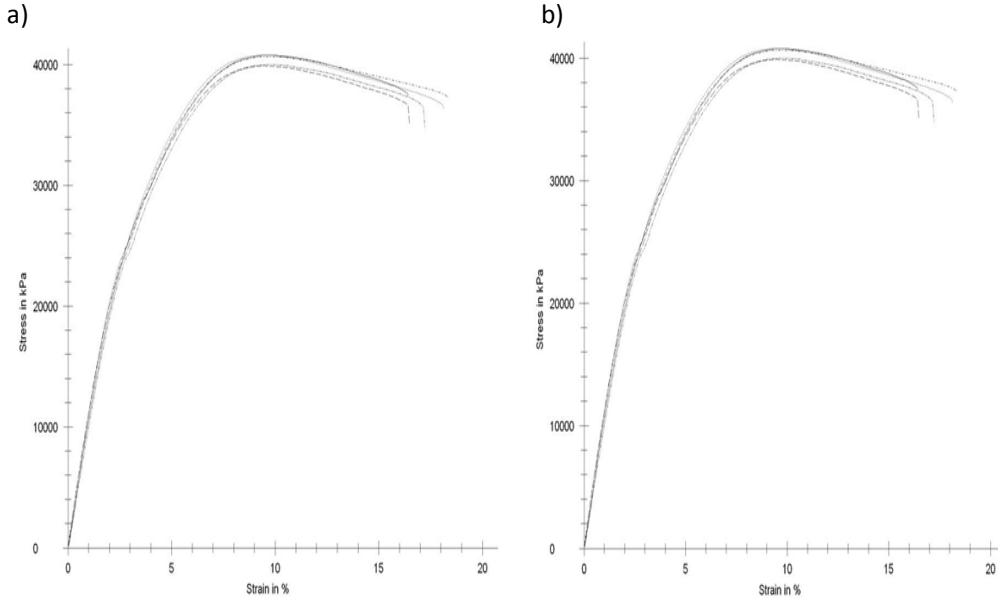


Şekil 4.7. PP EH102-10kGyPP-MMT karışımlarının UV-görünür bölge spektrumları.



Şekil 4.8. PP MH418-10kGyPP-MMT karışımlarının UV-görünür bölge spektrumları.

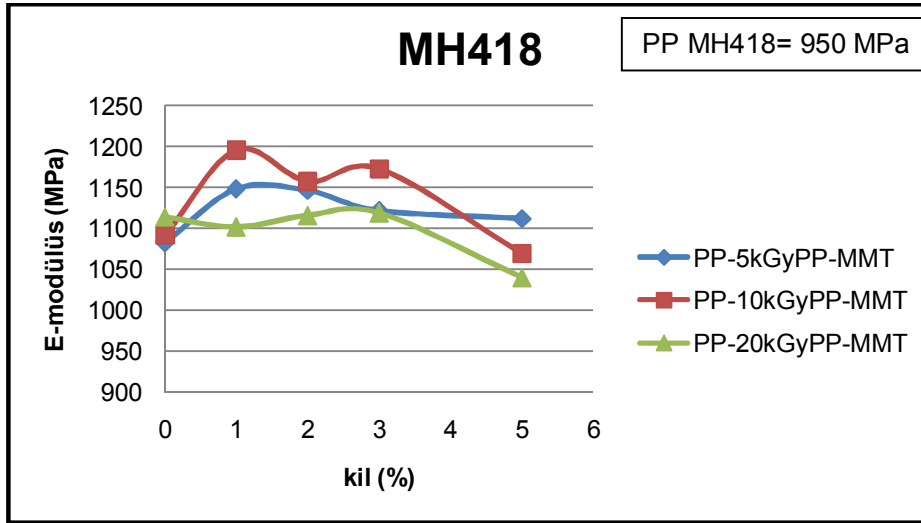
4.3. Çekme-Uzama Deneyleri



Şekil 4.9. a) PP EH102 ve b) PP MH418 kodlu polipropilenlerin çekme-uzama eğrileri.

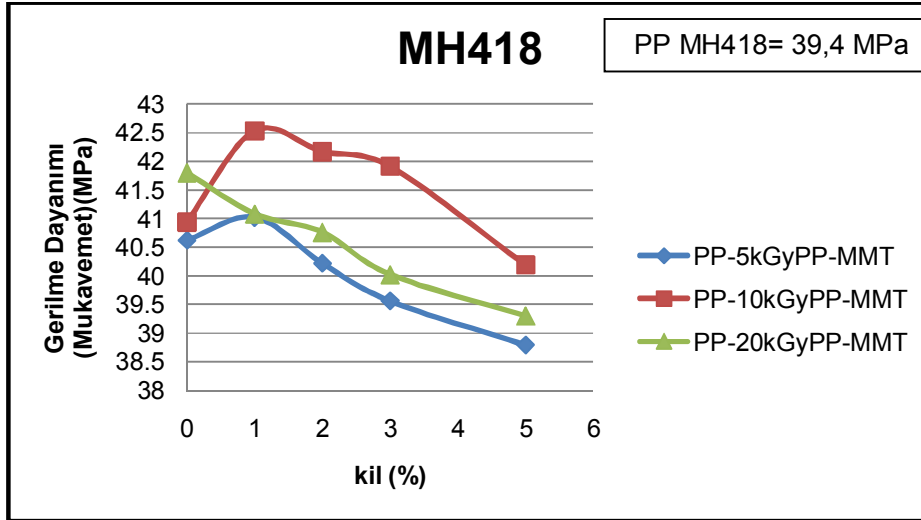
Şekil 4.9 da görülen çekme-uzama eğrilerinin başlangıç bölgesinin eğimi hesaplanarak E-modülüs değerleri hesaplanmıştır. PP EH102 kodlu polipropilenin E-modülüs değeri 1083 ± 45 MPa ve PP MH418 kodlu polipropilenin E-modülüs değeri 949 ± 35 MPa bulunmuştur.

Farklı uyumlaştırıcılar ile hazırlanmış örneklerin mekanik özellikleri, örneklerin çekme-uzama testi sonuçlarına dayanılarak verilmiştir. PP MH418 kodlu polipropilen ile karıştırılan farklı dozda ışınlanmış polipropilenlerin E- modülüs değerleri karşılaştırıldığında 10 kGy ışınlanmış PP örneklerinin en yüksek modülüs değerine %1-2 oranında MMT içeren karışımlarda ulaşılmıştır, Şekil 4.10.

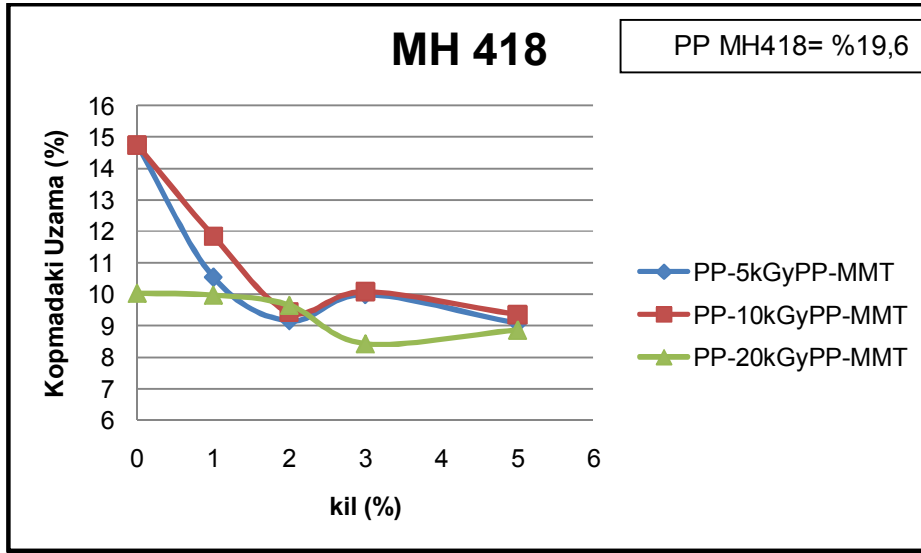


Şekil 4.10. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin E- modülüs değerlerinin kil miktarı ile değişimi.

Aynı karışımlardan elde edilen gerilme dayanımı yani mukavemet değeri incelenecek olursa 5 ve 20 kGy ışınlanmış PP uyumlaştırıcısına göre 10kGyPP uyumlaştırıcısı en iyi mukavemeti göstermiştir, Şekil 4.11. Kopmadaki uzama değerleri ise tüm örneklerde düzenli bir azalış göstermiştir, Şekil 4.12.



Şekil 4.11. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin mukavemet değerlerinin kil miktarı ile değişimi.

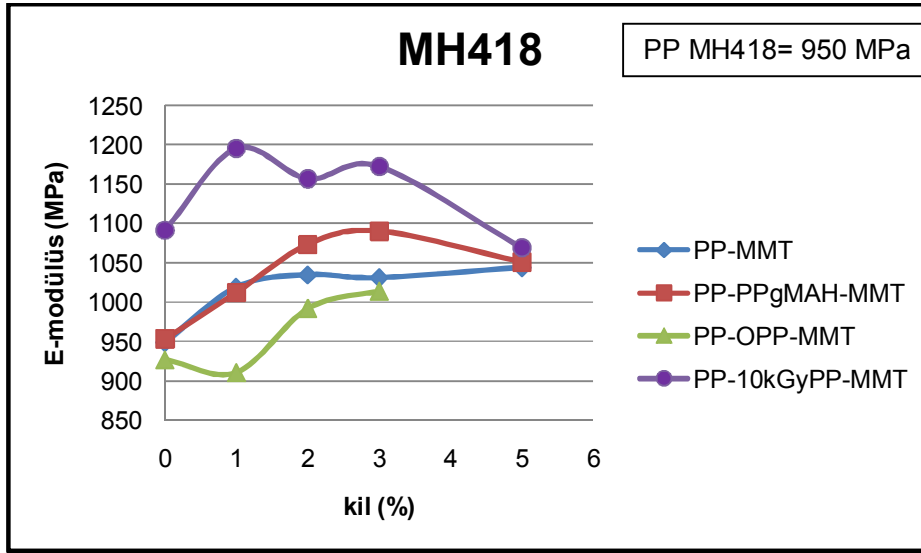


Şekil 4.12. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kopmadaki uzama değerlerinin kil miktarı ile değişimi.

Buna göre, PP MH418-10kGyPP-MMT kompozit örneklerinde E-modülüs değerlerinde orijinal PP MH418 kodlu polipropilene göre %1 kil eklenmesi ile yaklaşık %26 lık bir artış gözlenmiştir. Aynı şekilde PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozit örneklerinin gerilme dayanım değerleri de, PP MH418'in gerilme dayanımına göre artış göstermiştir. Beklendiği gibi nanokompozit örneklerinin kopmadaki uzama değerlerinde ise, PP MH418'in değerleri ile karşılaştırıldığında, azalma olmaktadır. Ayrıca Çizelge 4.2 de PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcılarının mekanik test sonuçları hata oranları ile birlikte verilmiştir.

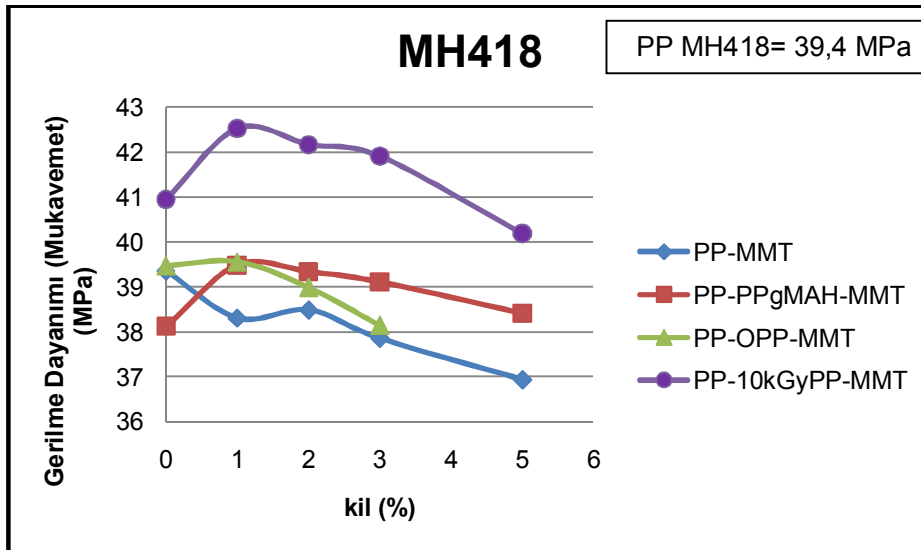
PP MH418 kodlu polipropilene uyumlaştırıcı olarak en iyi mekanik sonucu 10 kGy ışınlanan polipropilen vermiştir. Bu yüzden diğer uyumlaştırıcılar ile karşılaştırma 10 kGy ışınlanarak uyumlaştırıcı olarak kullanılan polipropilenle hazırlanan karışımlar ile yapılmıştır.

PP MH418 kodlu polipropilenin PP-g-MAH uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerinde E-modülüs değerleri orijinal PP ye göre en fazla %15 artış gösterirken OPP uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde ~%7 lik bir artış olmuştur, Şekil 4.13.

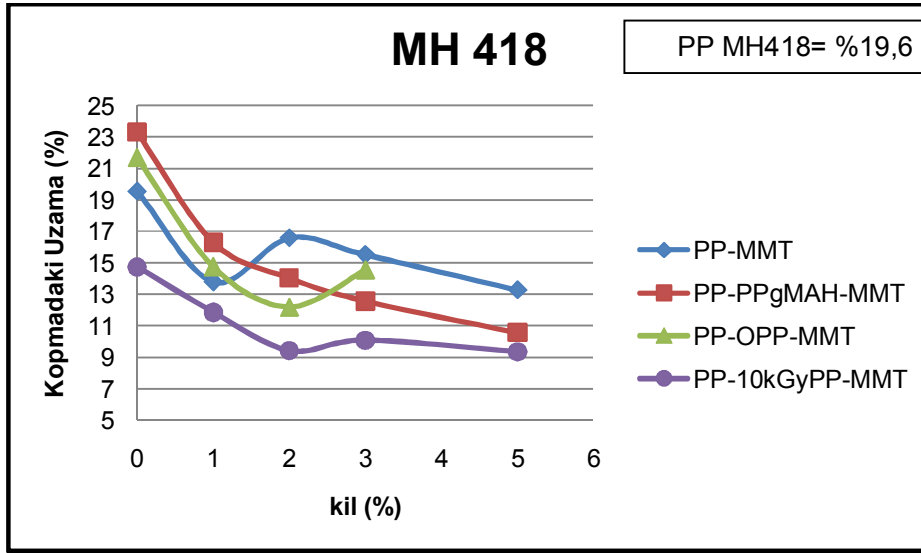


Şekil 4.13. PP MH418 kodlu polimerin E-modülüs değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi.

Muvakemet değerlerindeki artış Şekil 4.14 de karşılaştırılmış ve PP-10kGyPP-MMT örnekleri uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-g-MAH ve OPP ye göre daha yüksek mukavemet sonucu vermiştir. Kopmadaki uzama değerlerindeki değişim Şekil 4.15 de karşılaştırılmış ve kopmadaki uzama değerlerinde aynı azalma görülmüştür.

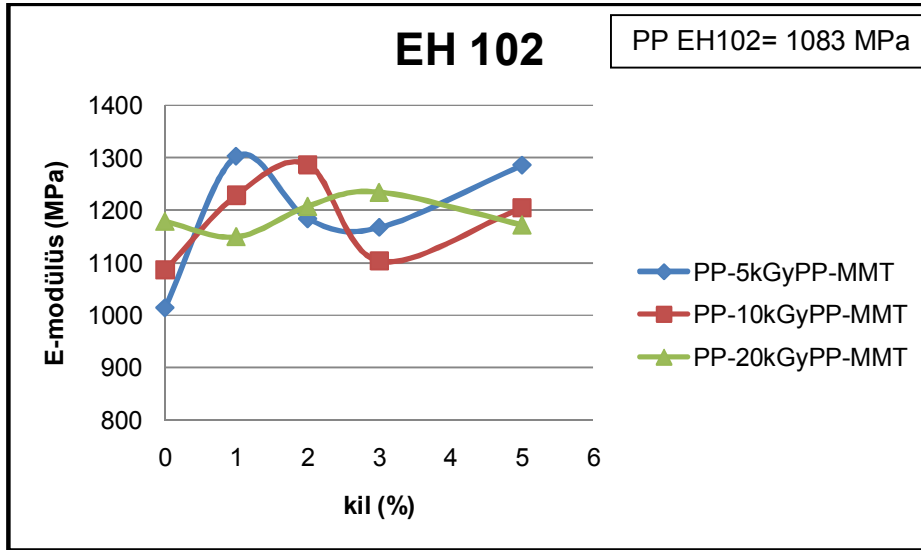


Şekil 4.14. PP MH418 kodlu polimerin mukavemet değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi.



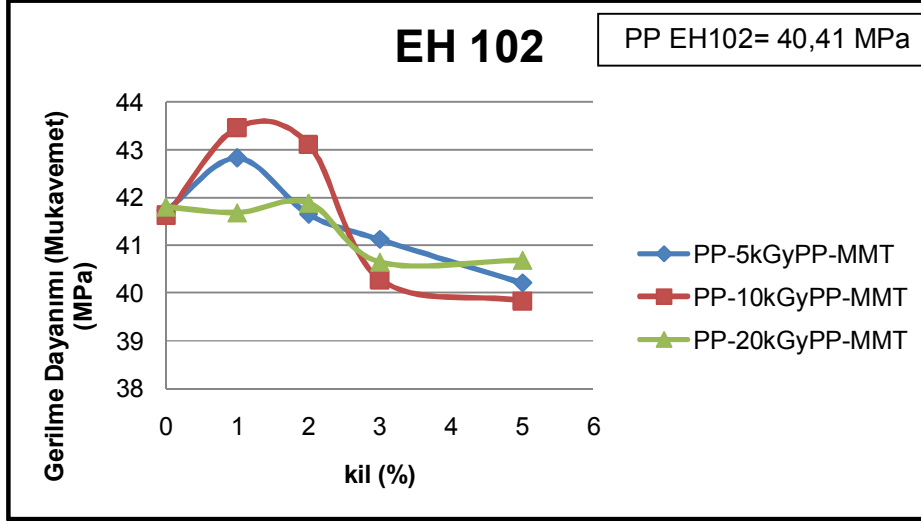
Şekil 4.15. PP MH418 kodlu polimerin kopmadaki uzama değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi.

Bu karşılaştırmalar PP EH 102 kodlu polipropilen için de yapılmıştır. PP EH102 kodlu polipropilen ile farklı dozda ışınlanmış polipropilenlerin E- modülüs değerleri karşılaştırıldığında 10 kGy ışınlanmış PP örneklerinin en yüksek modülüs değerine %1-2 oranında MMT içeren karışımlarda ulaşılmıştır, Şekil 4.16.

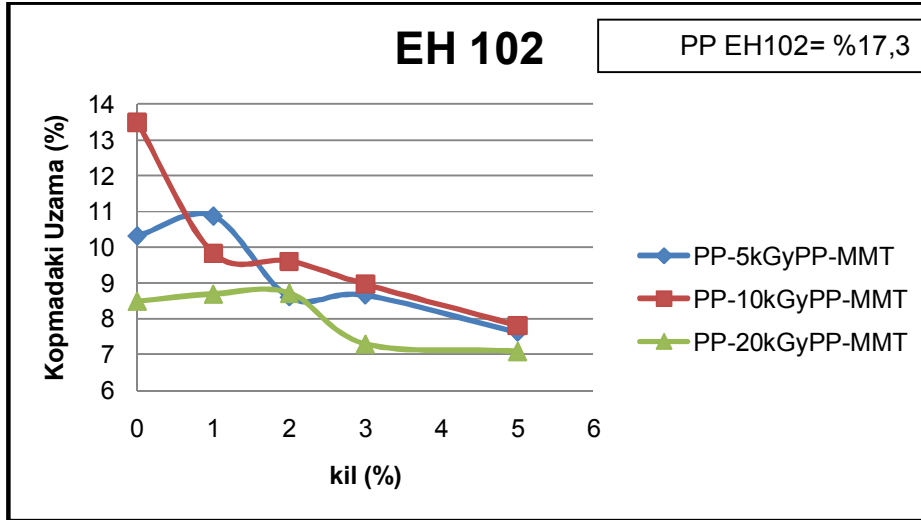


Şekil 4.16. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin E- modülüs değerlerinin değişimi.

Aynı karışımların mukavemet değeri incelenecek olursa 5 ve 20 kGy ışınlanmış PP uyumlaştırıcısına göre 10kGyPP uyumlaştırıcısı en iyi mukavemeti göstermiştir, Şekil 4.17. Kopmadaki uzama değerleri ise tüm örneklerde düzenli bir azalış göstermiştir, Şekil 4.18.



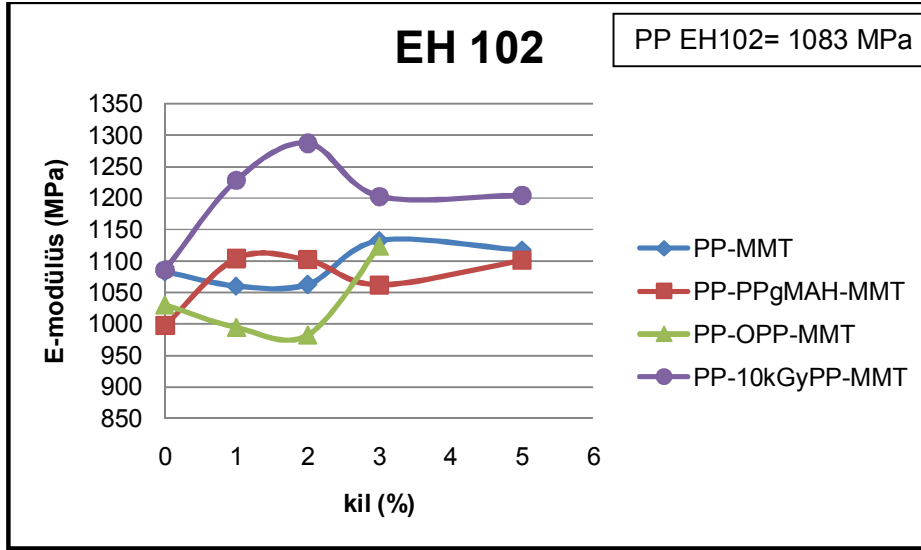
Şekil 4.17. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin mukavemet değerlerinin değişimi.



Şekil 4.18. PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcıları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin kopmadaki uzama değerlerinin değişimi.

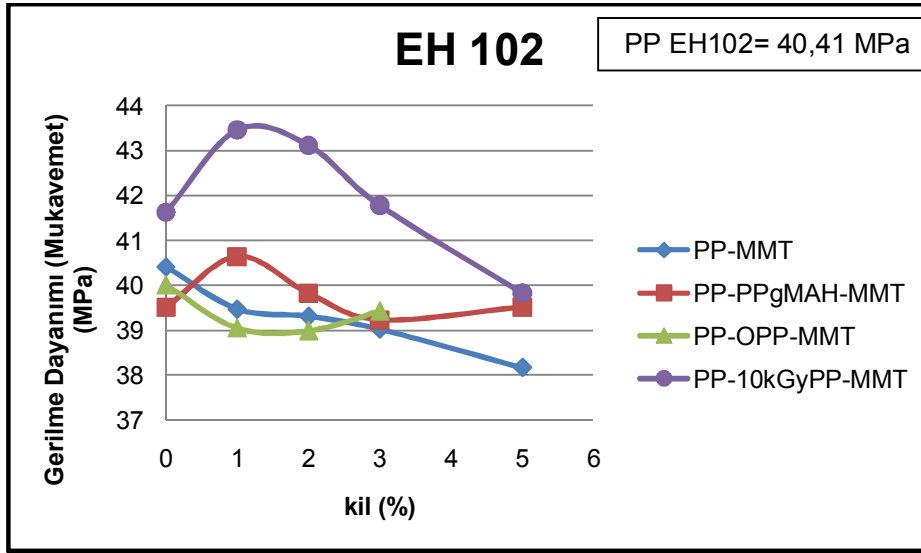
Buna göre, PP EH102-10kGyPP-MMT kompozit örneklerinde E-modülüs değerlerinde orijinal PP EH102 kodlu polipropilene göre %2 kil eklenmesi ile yaklaşık %19 luk bir artış gözlenmiştir. Aynı şekilde PP EH102-10kGyPP-MMT nanokompozit örneklerinin mukavemet değerleri de, PP EH102'nin mukavemet değerine göre artış göstermiştir. Kopmadaki uzama değerlerinde ise, PP EH102'nin değerleri ile karşılaştırıldığında azalma olmaktadır. Ayrıca Çizelge 4.3 de PP EH102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcılarının mekanik test sonuçları hata oranları ile birlikte verilmiştir.

PP EH102 kodlu polipropilenin PP-g-MAH uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerinde E-modülüs değerleri en fazla % 2 artış gösterirken OPP uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerde ~%4 lük bir artış olmuştur, Şekil 4.19.

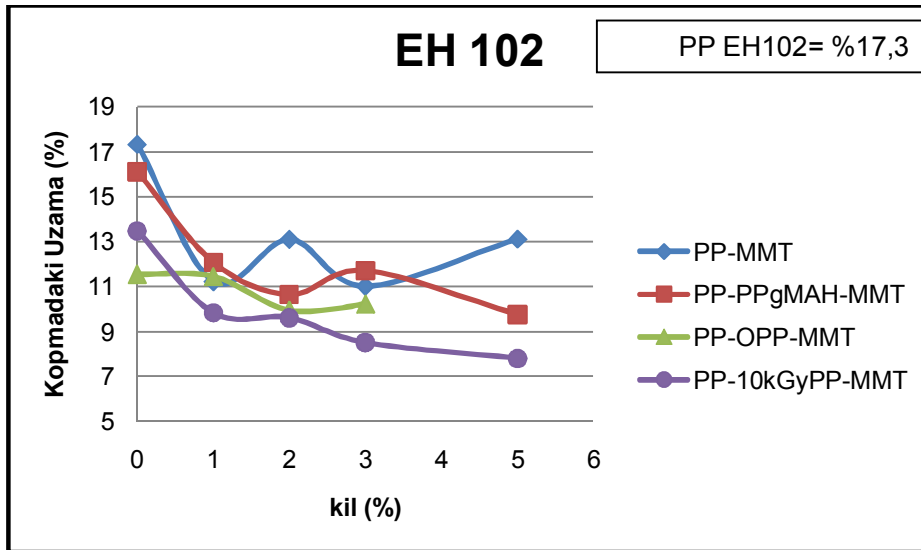


Şekil 4.19. PP EH102 kodlu polimerin E modülüs değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi.

Muvakemet değerlerindeki artış Şekil 4.20 de karşılaştırılmış ve PP-10kGyPP-MMT örnekleri, uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-g-MAH ve OPP ye göre daha yüksek mukavemet değeri göstermiştir. Kopmadaki uzama değerlerindeki değişim Şekil 4.21 de karşılaştırılmış ve kopmadaki uzama değerlerinde aynı azalma görülmüştür.



Şekil 4.20. PP EH102 kodlu polimerin mukavemet değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi.



Şekil 4.21. PP EH102 kodlu polimerin kopmadaki uzama değerinin farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı üçlü karışımlarda kil miktarı ile değişimi.

PP MH418 kodlu polimerin PP/kil ve PP/uyumlaştırıcı/kil karışımlarının mekanik test sonuçları, Çizelge 4.4 de, PP EH102 kodlu polimerin PP/kil ve PP/uyumlaştırıcı/kil karışımlarının mekanik test sonuçları da Çizelge 4.5 de hata oranlarıyla birlikte toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.2. PP MH418 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcısı ve MMT oranlarındaki kompozitlerinin mekanik test sonuçları.

PP MH418 karışımları	E-modülüs		Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
	(MPa)	Orijinal PP ye göre % artış		
PP-5kGyPP	1082±33	13,9	40,62±0,50	14,7±1,5
PP-5kGyPP-%1MMT	1148±32	20,8	41,02±0,35	10,5±0,8
PP-5kGyPP-%2MMT	1146±50	20,6	40,23±0,40	9,2±0,3
PP-5kGyPP-%3MMT	1121±73	18,0	39,57±0,62	10,0±0,7
PP-5kGyPP-%5MMT	1112±84	17,0	38,79±0,63	9,1±0,2
PP-10kGyPP	1092±35	14,9	40,95±0,41	14,7±0,3
PP-10kGyPP-%1MMT	1196±49	25,9	42,53±0,80	11,8±2,1
PP-10kGyPP-%2MMT	1157±46	21,8	42,17±0,36	9,4±0,8
PP-10kGyPP-%3MMT	1172±119	23,4	41,90±0,61	10,8±0,8
PP-10kGyPP-%5MMT	1069±137	12,5	40,19±0,64	9,4±1,1
PP-20kGyPP	1114±20	17,3	41,80±0,92	10,0±0,9
PP-20kGyPP-%1MMT	1101±143	15,9	41,08±0,57	10,0±1,7
PP-20kGyPP-%2MMT	1116±18	17,5	40,76±0,42	9,6±0,8
PP-20kGyPP-%3MMT	1118±43	17,7	40,02±0,52	8,4±0,7
PP-20kGyPP-%5MMT	1040±114	9,5	39,30±0,44	8,9±0,9

Çizelge 4.3. PP EH 102 kodlu polimerin farklı dozlarda ışınlanmış PP uyumlaştırıcısı ve MMT oranlarındaki kompozitlerinin mekanik test sonuçları.

PP EH102 karışımları	E-modülüs		Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
	(MPa)	Orijinal PP ye göre % artış		
PP-5kGyPP	1014±85	-	41,73±1,36	10,3±0,7
PP-5kGyPP-%1MMT	1303±56	20,3	42,83±0,77	10,9±1,1
PP-5kGyPP-%2MMT	1184±21	9,3	41,65±0,58	8,6±0,8
PP-5kGyPP-%3MMT	1167±87	7,8	41,12±0,31	8,7±1,2
PP-5kGyPP-%5MMT	1286±41	18,7	40,21±0,36	7,6±0,5
PP-10kGyPP	1086±118	0,3	41,63±0,30	13,5±1,0
PP-10kGyPP-%1MMT	1228±53	13,4	43,46±0,41	9,8±1,1
PP-10kGyPP-%2MMT	1288±63	18,9	43,11±0,46	9,6±0,8
PP-10kGyPP-%3MMT	1103±34	1,8	40,28±0,30	9,0±1,3
PP-10kGyPP-%5MMT	1204±73	11,2	39,83±0,50	7,8±0,4
PP-20kGyPP	1179±6	8,9	41,80±1,03	8,5±0,7
PP-20kGyPP-%1MMT	1149±130	6,1	41,68±0,41	8,7±1,1
PP-20kGyPP-%2MMT	1208±86	11,5	41,88±0,30	8,7±0,1
PP-20kGyPP-%3MMT	1235±38	14,0	40,64±0,28	7,3±0,5
PP-20kGyPP-%5MMT	1172±128	8,2	40,68±0,28	7,1±0,3

Çizelge 4.4. PP MH418 kodlu polimerin PP/kil ve PP/uyumlaştırıcı/kil karışımlarının mekanik test sonuçları.

PP MH418 karışımları	E-modülüs		Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
	(MPa)	Orijinal PP ye göre % artış		
PP	949±35	-	39,36±0,56	19,6±2,6
PP-%1MMT	1019±14	7,3	38,31±0,21	13,8±0,6
PP-%2MMT	1035±32	8,9	38,49±0,34	16,6±1,1
PP-%3MMT	1031±33	8,5	37,86±0,11	15,5±2,3
PP-%5MMT	1044±33	9,9	36,94±0,34	13,3±1,0
PP-PPgMAH	953±17	-	38,12±0,36	23,3±1,2
PP-PPgMAH-%1MMT	1012±50	6,5	39,49±0,49	16,3±1,5
PP-PPgMAH-%2MMT	1073±29	12,9	39,34±0,30	14,0±1,4
PP-PPgMAH-%3MMT	1090±19	14,7	39,11±0,27	12,6±0,7
PP-PPgMAH-%5MMT	1051±51	10,6	38,42±0,55	10,6±1,2
PP-OPP	926±46	-	39,47±0,22	21,7±1,8
PP-OPP-%1MMT	910±15	-	39,56±0,22	14,8±1,4
PP-OPP-%2MMT	992±39	4,4	38,99±0,35	12,2±0,6
PP-OPP-%3MMT	1014±49	6,7	38,15±0,88	14,5±1,1
PP-10kGyPP	1092±35	14,9	40,95±0,41	14,7±0,3
PP-10kGyPP -%1MMT	1196±49	25,9	42,53±0,95	11,8±2,1
PP-10kGyPP -%2MMT	1157±46	21,8	42,17±0,36	9,4±0,8
PP-10kGyPP -%3MMT	1172±119	23,4	41,90±0,61	10,8±0,8
PP-10kGyPP -%5MMT	1069±137	12,5	40,19±0,64	9,4±1,1

Çizelge 4.5. PP EH102 kodlu polimerin PP/kil ve PP/uyumlaştırıcı/kil karışımlarının mekanik test sonuçları.

PP EH102 karışımları	E-modülüs		Gerilme Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
	(MPa)	Orijinal PP ye göre % artış		
PP	1083±45	-	40,41±0,44	17,3±0,9
PP-%1MMT	1060±43	-	39,47±0,28	11,2±0,9
PP-%2MMT	1063±38	-	39,31±0,23	13,1±1,3
PP-%3MMT	1132±22	4,5	39,02±0,41	11,0±0,8
PP-%5MMT	1118±20	3,2	38,17±0,26	13,1±0,6
PP-PPgMAH	998±47	-	39,51±0,35	16,1±0,6
PP-PPgMAH-%1MMT	1104±42	2,0	40,64±0,55	12,1±2,1
PP-PPgMAH-%2MMT	1102±4	1,8	39,82±0,42	10,6±0,8
PP-PPgMAH-%3MMT	1062±58	-	39,23±0,37	11,7±1,3
PP-PPgMAH-%5MMT	1101±33	1,7	39,51±0,20	9,8±1,5
PP-OPP	1030±119	-	40,00±0,13	11,6±0,3
PP-OPP-%1MMT	995±45	-	39,05±0,41	11,4±0,5
PP-OPP-%2MMT	983±136	-	38,99±0,46	10±0,9
PP-OPP-%3MMT	1124±56	3,8	39,43±0,32	10,2±0,1
PP-10kGyPP	1086±118	0,3	41,63±0,30	13,5±1,0
PP-10kGyPP -%1MMT	1228±53	13,4	43,46±0,41	9,8±1,1
PP-10kGyPP -%2MMT	1287±63	18,8	43,11±0,46	9,6±0,8
PP-10kGyPP -%3MMT	1202±116	11,0	41,78±0,46	8,5±0,3
PP-10kGyPP -%5MMT	1204±73	11,2	39,83±1,26	7,8±0,4

Bu çalışmada hazırlanan polipropilen esaslı kompozitlerin E-modülüs ve mukavemet değeri, polimer/kil karışımlarına göre polimer/uyumlaştırıcı/kil karışımlarında daha fazla artmıştır. Manias ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, uyumlaştırıcının uygulanan çekme kuvvetinin yarattığı stresi polimer matriksinden inorganik dolgu maddesine aktarmasıyla modülüs değerinin arttığını ifade etmiştir (Manias vd. 2001). Bu yüzden aynı kil miktarına sahip PP/MMT karışımlarına göre PP/uyumlaştırıcı/kil karışımları daha yüksek modülüs değerine sahiptir.

Ayrıca Manias ve arkadaşları, genel olarak uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-g-MAH daki MA gruplarının MMT ile güçlü etkileşime girerek polimerin kil tabakaları arasına girmesini önlediğini iddia etmiştir (Manias vd. 2001). Bu yüzden ışınlayarak yada ozonlayarak hazırlanan uyumlaştırıcılarla ticari olarak kullanılan PP-g-MAH uyumlaştırıcısı karşılaştırıldığında, PP-g-MAH uyumlaştırıcısı ile hazırlanan örneklerin E-modülüs ve mukavemet değeri diğerlerine göre daha düşüktür.

OPP ve 10kGy PP uyumlaştırıcısı karşılaştırıldığında ise 10kGy PP uyumlaştırıcısının daha iyi sonuç vermesi ışınlama esnasında oksidasyon dışında zincir kesilmelerinin de meydana gelmesi ve yapının kil ile daha kolay etkileşime girmesini sağladığını göstermektedir.

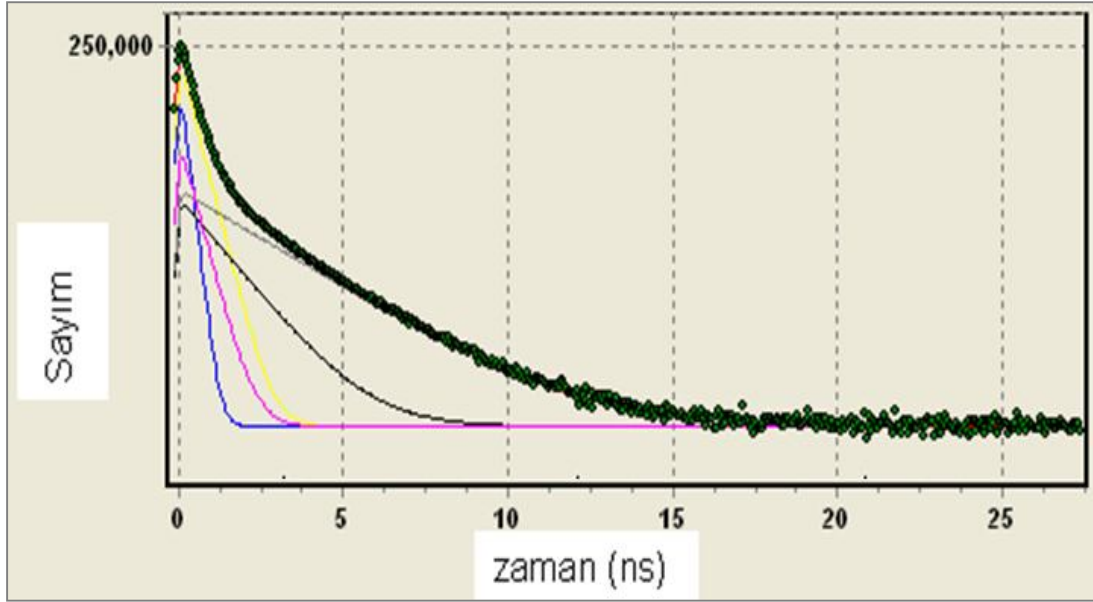
Kullanılan iki farklı polipropilenden düşük eriyik akış indeksine sahip PP MH418 kodlu polipropilenin nanokompozitlerinin E- modülüs değerlerindeki artış yüksek eriyik akış indeksine sahip PP EH102 kodlu polipropilenden hazırlanan nanokompozitlere göre daha fazladır. Bu da düşük eriyik akış indeksine sahip polipropilenin (PP MH418) eriyik viskozitesinin yüksek olmasıyla kilin tabakalarını daha iyi aralayabilecek kayma gerilimi oluşturmasından ileri gelebilir. Qian ve Lan tarafından yapılan farklı eriyik akış indeksine sahip iki polipropilenin mukavemet ve ısıl deformasyon sıcaklığı incelenmiş ve düşük eriyik akış indeksine sahip polipropilenden daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir sebebini karışım esnasında oluşan kayma gerilimi ile açıklamışlardır (Qian ve Lan, 2003).

Polipropilenin kopmadaki uzama değeri, tüm örneklerde kil eklenmesi ile azalmaktadır. Kopma normalde polimer üzerinden gerçekleşmektedir ancak yapı da kilin bulunması ve polimer yüzeyi ile etkileşiminden dolayı kopma kil üzerinden

partikülden partiküle geçerek olmaktadır, bu durum da kopmadaki uzama değerini azaltmaktadır (Nielsen, 1994).

4.4. Pozitron Yok Olma Ömrü (PAL) Deneyleri

Polimer/kil ikili karışımları ve polimer/uyumlaştırıcı/kil üçlü karışımlarından seçilen örneklerin PAL spektrumları Şekil 4.22 de verilen örnekteki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.22. PP MH418-10kGyPP-3%MMT nanokompozitinden elde edilen PAL spektrumu — p-Ps, — serbest Ps, — o-Ps (kristalin bölge), — o-Ps (amorf bölge).

PALS yok olma eğrisi bileşenlerine ayrıldığında serbest pozitron, para pozitronyum ve orto pozitronyumların yok olma sürelerine karşılık gelmektedir. Bu spektrumlar değerlendirilerek her bir örnek için p-Ps'un yok olma süresi τ_1 , serbest pozitronun yok olma süresi τ_2 , o-Ps'un kristalin bölgedeki yok olma süresi τ_3 , o-Ps'un amorf bölgedeki yok olma süresi τ_4 ve bu pozitronyumların şiddetleri I_1 , I_2 , I_3 , I_4 , hesaplanmıştır. Genel olarak, polimerlerin PALS spektrumları üç bileşenli olarak değerlendirilir ancak çalışmamızda dört bileşenli olarak belirlenerek hem kristalin bölgedeki hem de amorf bölgedeki boşlukların ortalama yarıçapları bulunmuştur. Her bir örnek için o-Ps'un yok olma süresi Eşitlik 3.1'de yerine koyularak yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları hesaplanmıştır (Çizelge 4.6.).

Çizelge 4.6. PP MH418 esaslı örnekler için kristalin bölgedeki o-Ps'ların yok olma süresi (τ_3), amorf bölgedeki o-Ps'ların yok olma süresi (τ_4), polimerik yapı içindeki boşlukların ortalama yarıçapları (R_1 , R_2) ve o-Ps'ların şiddetleri (I_3 , I_4).

	Kristalin Bölge			Amorf Bölge		
Örnek Türü	$I_3(\%)$	τ_3 (ns)	R_1 (nm)	$I_4(\%)$	τ_4 (ns)	R_2 (nm)
PPMH418	9,69 $\pm 0,52$	1,273 $\pm 0,019$	0,206 $\pm 0,003$	20,6 $\pm 1,2$	2,481 $\pm 0,006$	0,325 $\pm 0,004$
PPMH418- 1%MMT	10,18 $\pm 0,15$	1,26 $\pm 0,01$	0,204 $\pm 0,003$	20,00 $\pm 0,06$	2,503 $\pm 0,003$	0,327 $\pm 0,003$
PPMH418- 2%MMT	10,6 $\pm 1,4$	1,44 $\pm 0,15$	0,227 $\pm 0,019$	18,7 $\pm 1,7$	2,554 $\pm 0,063$	0,331 $\pm 0,003$
PPMH418- 3%MMT	10,27 $\pm 0,78$	1,40 $\pm 0,11$	0,221 $\pm 0,014$	18,5 $\pm 1,1$	2,543 $\pm 0,045$	0,330 $\pm 0,003$
PPMH418- 20%10kGyPP	11,3 $\pm 2,3$	1,54 $\pm 0,19$	0,238 $\pm 0,023$	16,5 $\pm 2,7$	2,59 $\pm 0,10$	0,333 $\pm 0,008$
PPMH418- 20%10kGyPP- 1%MMT	9,43 $\pm 1,50$	1,46 $\pm 0,14$	0,228 $\pm 0,017$	17,3 $\pm 1,7$	2,482 $\pm 0,065$	0,325 $\pm 0,005$
PPMH418- 20%10kGyPP- 2%MMT	9,6 $\pm 1,2$	1,43 $\pm 0,18$	0,225 $\pm 0,023$	17,8 $\pm 1,9$	2,52 $\pm 0,06$	0,328 $\pm 0,005$
PPMH418- 20%10kGyPP- 3%MMT	8,8 $\pm 0,3$	1,22 $\pm 0,15$	0,199 $\pm 0,022$	20,1 $\pm 1,5$	2,438 $\pm 0,035$	0,322 $\pm 0,003$

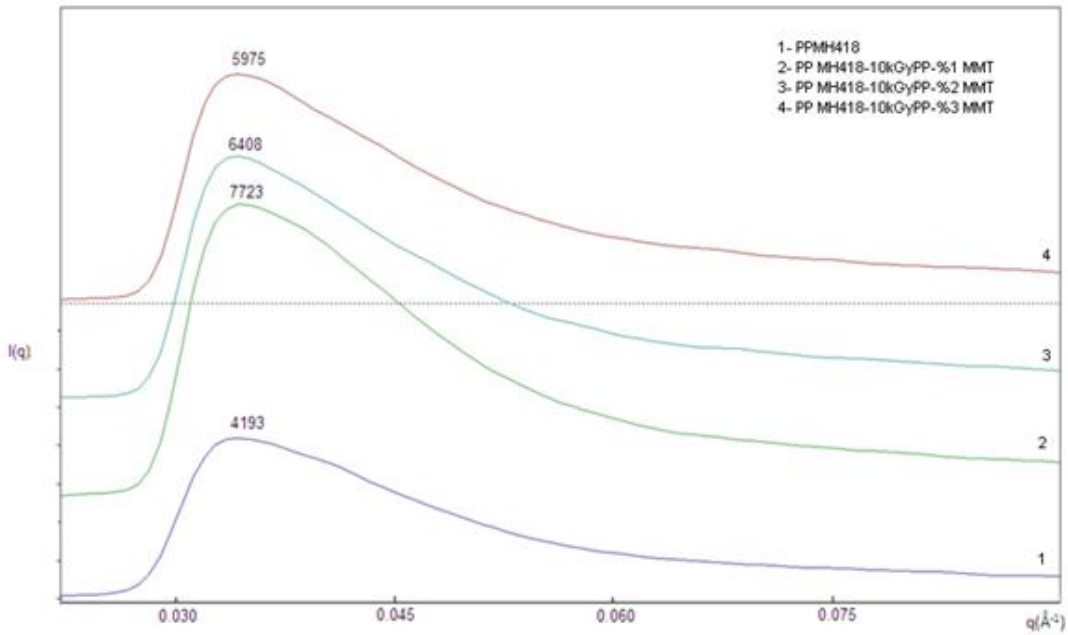
Polimer/kil ikili karışımlarında kristalin bölgedeki boşluklar kil eklenmesiyle artmaktadır. Polimer/uyumlaştırıcı/kil üçlü karışımlarında ise hem kristalin bölgedeki hem de amorf bölgedeki boşluklar polimerin boşluklarına göre kil eklenmesiyle azalmıştır. Kil eklenmesiyle DSC analizinde elde edilen kristalinite artışı, PALS analizinde de kristalin bölgedeki boşlukların azalmasıyla kendini göstermektedir.

Polimer içindeki kristalin bölgelerdeki o-Ps'un şiddetinde azalma olurken bu bölgedeki boşlukların yarıçapında da uyumlaştırıcı eklenmesi ile artan boşluk yarıçapı kil eklenmesi ile azalmış ve %3 kil eklenmiş PP-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinde polimerin ortalama boşluk yarıçapından daha küçük bir değere ulaşmıştır.

Literatürde yapılan benzer bir çalışmada epoksi/OMMT nanokompozitleri PALS ile incelenmiş ve benzer şekilde artan kil miktarı ile o-Ps'un şiddetinde azalmalar gözlenmiş ve bu matriks ile kil etkileşimi zincir hareketliliğini azaltarak serbest hacim konsantrasyonunun azalması şeklinde yorumlanmıştır (Wang vd. 2007).

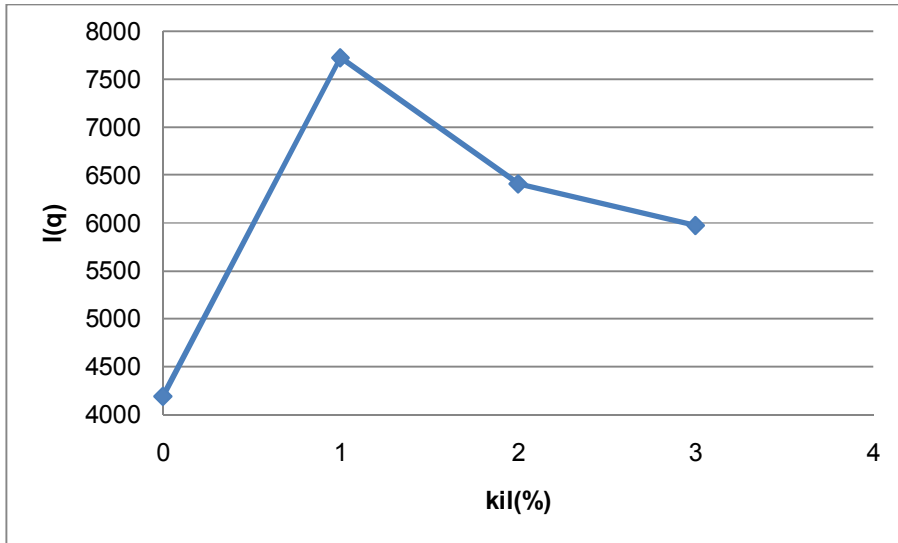
HDPE/CaCO₃ ile yapılan bir çalışmada o-Ps'un değişmediği ancak o-Ps'un oluşma miktarının CaCO₃ eklenmesi ile azaldığı gözlenmiş ve bu yine etkileşim ile zincir hareketliliğinin azalması şeklinde yorumlanmıştır (Zhang vd. 2003).

4.5. Küçük Açılı X-Işını Saçılması (SAXS) Deneyleri

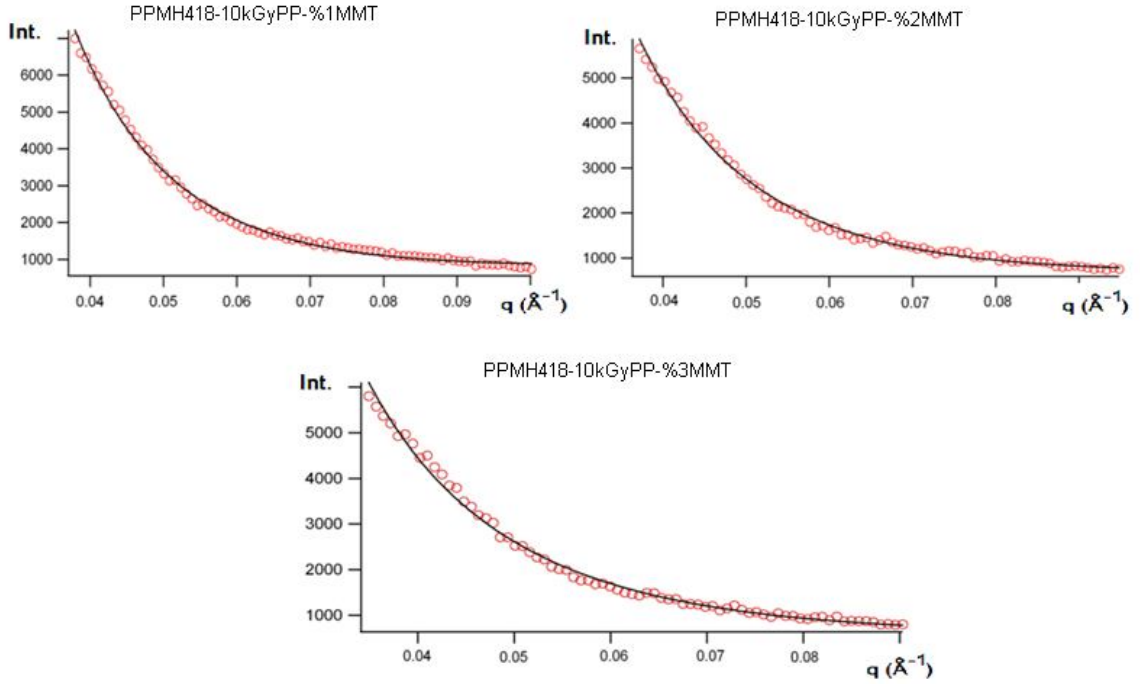


Şekil 4.23. PP ve Nanokompozitlerinin SAXS desenleri 1) PP MH418 2) PP MH418-10kGyPP-%1MMT 3) PP MH418-10kGyPP-%2MMT 4) PP MH418-10kGyPP-%3MMT.

Şekil 4.23 de görüldüğü üzere ilk katkılama sonucunda saçılma şiddeti arttığından malzeme içeriğindeki nano-oluşumların meydana geldiği belirlenmiştir. Nano-oluşum olmadan elektron yoğunluğundaki artış, eğrinin altında kalan alanı doğrudan artırır. SAXS eğrilerinin küçük q bölgesindeki tepe noktası eğimi artarsa, bu artış etkin nano oluşumlara işaret etmektedir. Nano oluşum ne kadar fazla ise maksimum saçılma şiddeti de o denli yüksek olacaktır (Privalko vd. 2002). En fazla nano oluşum %1 lik katkılamada gözlenmiştir. Katkılama yüzdesi arttıkça nano oluşumların polimer yapı içerisine moleküler düzeyde dağıldığı sonucu çıkarılabilir. Çünkü en büyük saçılma şiddetinde giderek azalma gözlenmesi, nano oluşum içeriğinde bulunan elektron yoğunluklarının azaldığını bunun ise ancak kile ait kristalin içyapının polimer malzeme içinde dağılmasının homojen biçimde yapıya difüz etmesi ile mümkün olabileceği şeklinde açıklanabilmektedir (Semra İDE, özel görüşme). Çünkü saçılma deneylerinde X-ışınları elektron yoğunluğu farkına duyarlı saçılma deseni vermektedir. Şekil 4.24 de görüleceği üzere SAXS deseninde $q = 0,034 \text{ Å}^{-1}$ değerinde görülen saçılma şiddetlerinin katkılama oranı ile değişimi daha belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.24. $q = 0,034 \text{ Å}^{-1}$ değerine karşılık gelen saçılma şiddetlerinin kil miktarı ile değişimi.

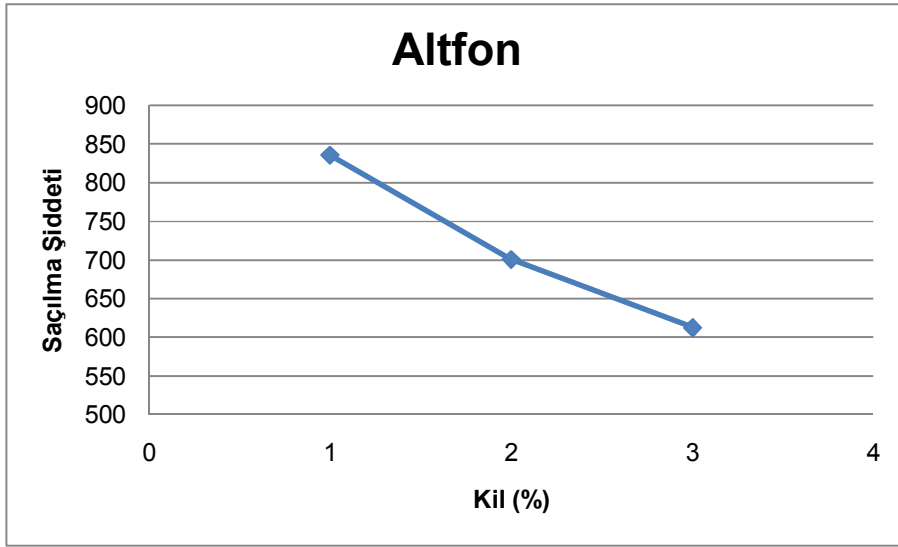


Şekil 4.25. SAXS verileri ve küçük açı fit fonksiyonu ile uyumu.

Şekil 4.25 de SAXS verilerinin teorik olarak hesaplanan verilerle uyumu görülmektedir. SAXS ile elde edilecek olan bilgiler fit fonksiyonları üzerinden arıtılan katsayılar ile hesaplanacağı için bu uyum önemlidir. Çizelge 4.7 de fit fonksiyonlarından arıtılan katsayılar bulunmaktadır.

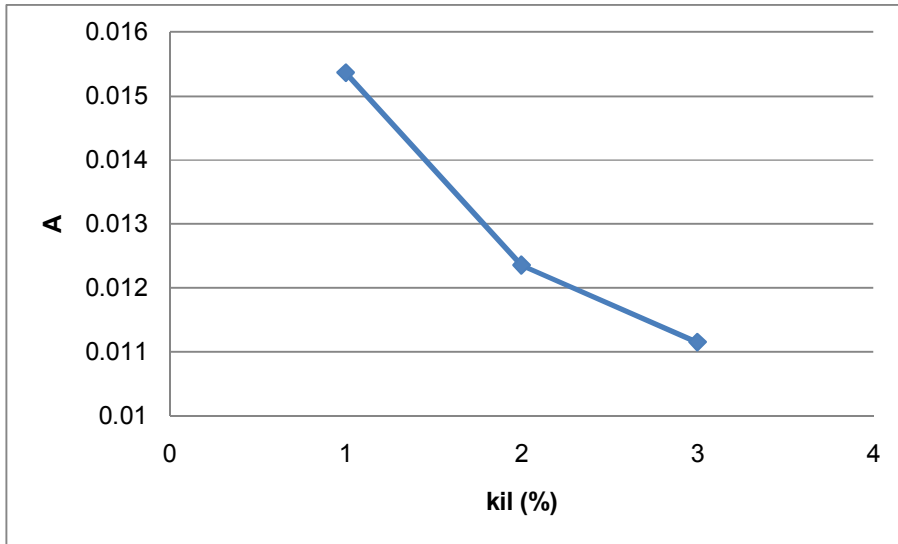
Çizelge 4.7. IGOR paket programı ile yapılan arıtım işlemlerinde bulunan katsayılar.

Katkılı örnekler ve arıtılan katsayılar	Altfon	A	$\Delta\rho$ (el./ $\text{\AA}^3$)	T(nm)	Rt(nm)
PPMH418-10GyPP- %1MMT	835,82	0,0154	0,330	3,783	1,844
PPMH418-10GyPP- %2MMT	700,65	0,0124	0,320	3,669	1,716
PPMH418-10GyPP- %3MMT	612,38	0,0111	0,313	3,585	1,505



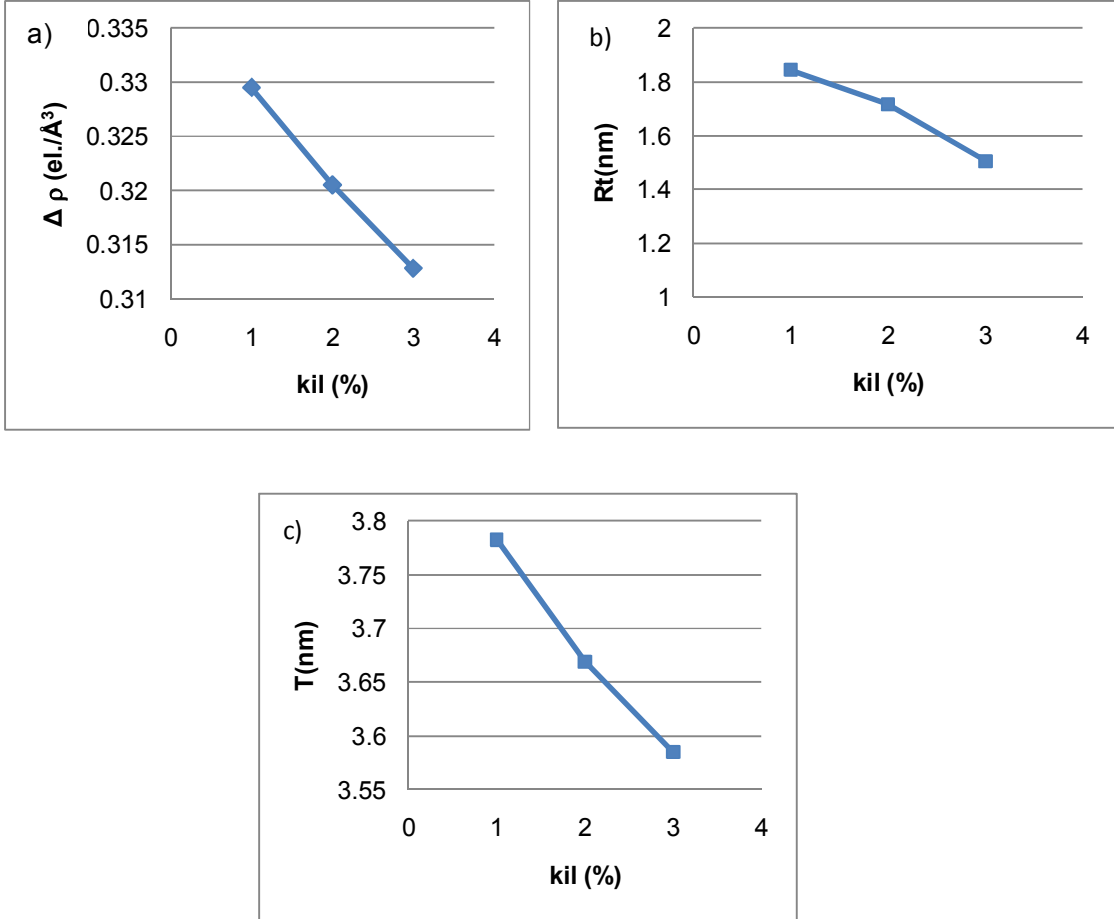
Şekil 4.26. Alt fonun kil miktarı ile değişimi.

Alt fon, örnek içerisindeki düzensiz saçıcılığı ifade etmektedir. Bu düzensiz saçıcılık, polimer film yüzeyinin düzgün olmamasından ve iç ara yüzeydeki düzensizliklerden kaynaklanmaktadır. Katkılama ile kilin kristalin yapısı polimer matriksi içerisinde homojen bir şekilde dağılırarak daha düzenli bir yapı oluşturmakta ve yarı kristalin olan polipropilenin amorf kısmından gelen saçıcılığı azaltmaktadır, Şekil 4.26. Amorfluğun azalması yani kristalinite artışı DSC ile yapılan çalışmada da gözlenmiştir.



Şekil 4.27. A katsayısının kil miktarı ile değişimi.

A katsayısının büyüklüğü, nano oluşum içeriğinin hem sayı hem de yoğunluk açısından daha fazla olduğunu göstermektedir. Buna göre, katkılama arttıkça nano-oluşum sayısı azalmaktadır, küçük oluşumların polimer yapıya dağılması ile bu durum açıklanabilmektedir, Şekil 4.27.



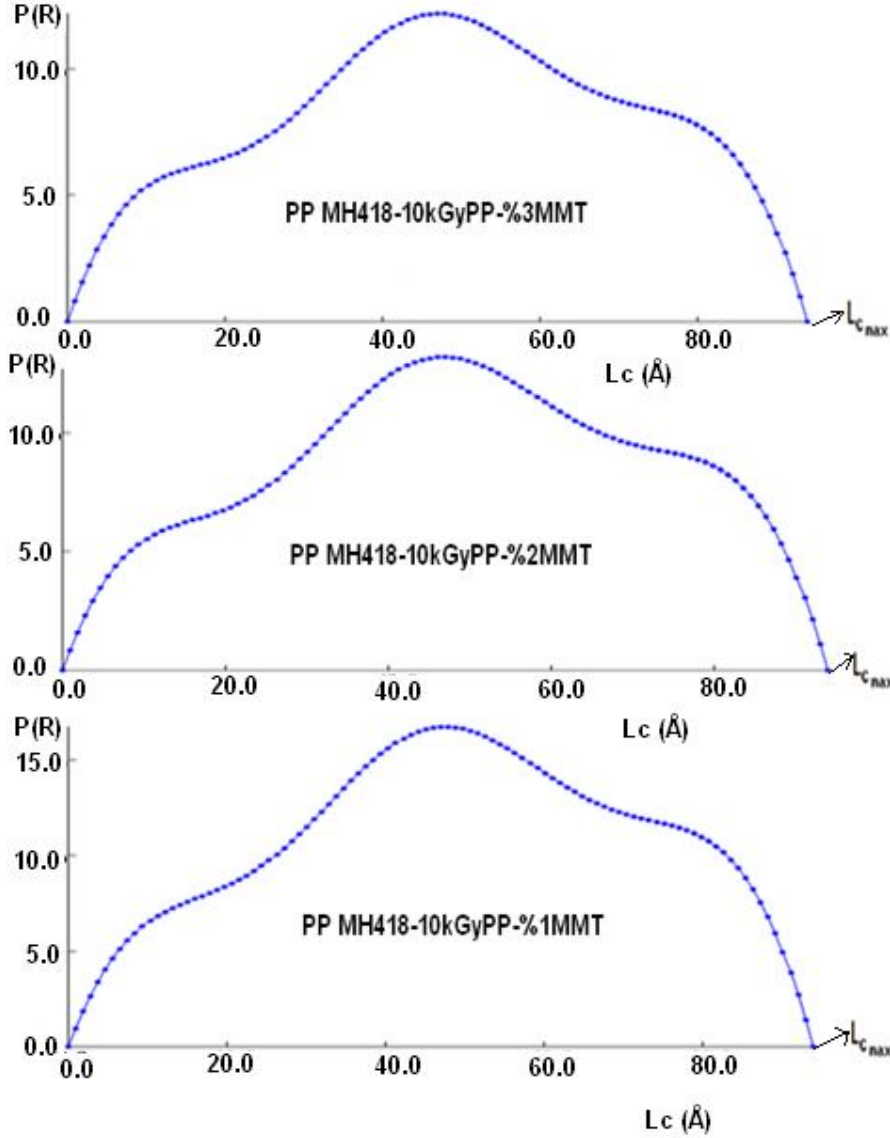
Şekil 4.28. a) $\Delta \rho$ b) R_t c) T değerlerinin kil miktarı ile değişimi.

Kilin polimer yapıya dağılmasının en önemli göstergesi, elektron yoğunluğundaki farkın katkılamadaki artış ile azalmasıdır.

$$\Delta \rho = \rho_{kil} - \rho_{polimer}$$

Nano-oluşumların ortalama büyüklüğü (R_t) ve kalınlıkları (T) da yine katkılama oranı arttıkça azalmaktadır, Şekil 4.28.

SAXS analizi yapılan kompozitlerde bulunan killer, ortalama iki yada daha az tabakadan oluşmaktadır. Literatürde PMMA ve OMMT ile yapılan SAXS çalışmasında kil tabakalarının kalınlığı 4 nm yada daha az olarak ifade edilmiştir ve tabakaların genel olarak ikili halde bulunduğunu gözlemlemişlerdir(Silva vd. 2010).



Şekil 4.29. Nano oluşumların çift uzaklık dağılım fonksiyonu.

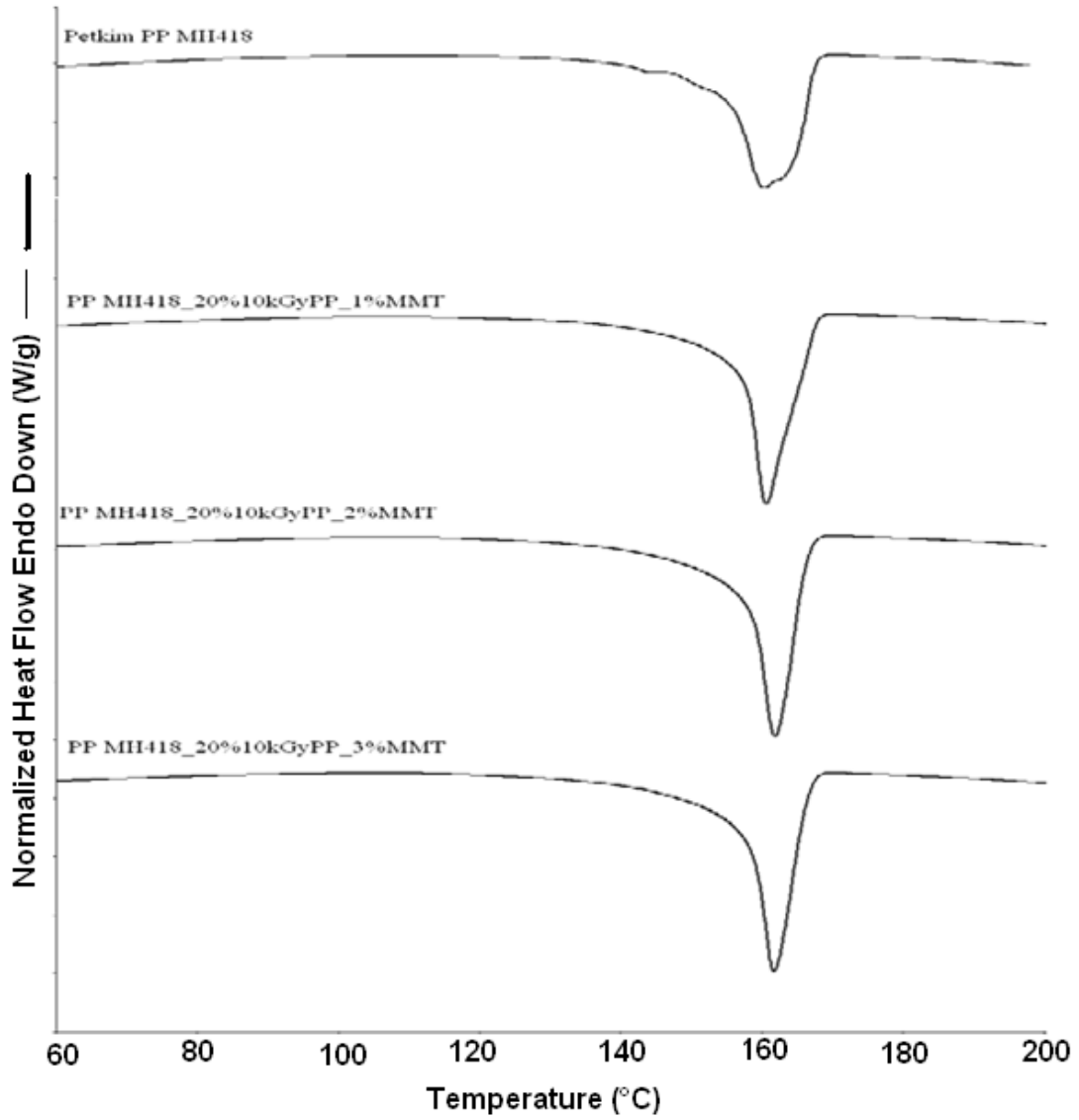
Nano oluşumlar arası en büyük uzaklık, üç örnekte de 9,4 nm olarak belirlenmiştir. Uzaklık dağılımlarından da görüldüğü üzere, üç örnek için de 0,9 4,7 ve 8,1 nm

değerli uzaklıklarda yığılma olmuş ve diğer uzaklıklara kıyasla daha fazla gözlenmiştir. Uzaklık dağılımlarında fazla fark gözlenmemesi ve ölçülen ortalama büyüklükler, katkılama arttıkça yeni nano-oluşumların oluşmadığını, nano-oluşumların miktarının azaldığını göstermiştir, Şekil 4.29.

Literatürde poli[(bütilen süksinat)-ko-adipat] ile OMMT %3-4-5-6 oranlarında karıştırılmış ve özellikleri SAXS ile incelenmiştir. Genel olarak üç farklı uzaklıkta (~3,6, ~7,9 ve ~10,6 nm) nano oluşumlar gözlenmiş ve en uzak mesafe 15,0 nm olarak belirlenmiştir. %3 oranından sonra kil tabakalarının polimer matriksine dağılamamasından dolayı nano oluşumların sayısının arttığı gözlemlenmiştir (Bandyopadhyay ve Ray, 2010).

4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Ölçümleri

DSC çalışmaları PP MH418 esaslı bir grup örnek ile yapılmıştır. Saf PP MH418 granülünden kesit alınarak DSC termogramları elde edilirken, killi örnekler için film halinde hazırlanmış örnekler kullanılmıştır. Örneklerde erime sıcaklıkları ve kristalinite değişimleri üzerinde durulmuştur.



Şekil 4.30. PP MH418 ve PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinin DSC termogramları.

Şekil 4.30 da görülen PP MH418 granülünün termogramı kil ve uyumlaştırıcı eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin termogramları ile karşılaştırıldığında, Çizelge 4.8 de de görüleceği üzere erime sıcaklığının değişmediği ancak kristalinitenin %35,4 den %39,2 ye kadar arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.8. PP MH418 ve PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinin DSC sonuçları.

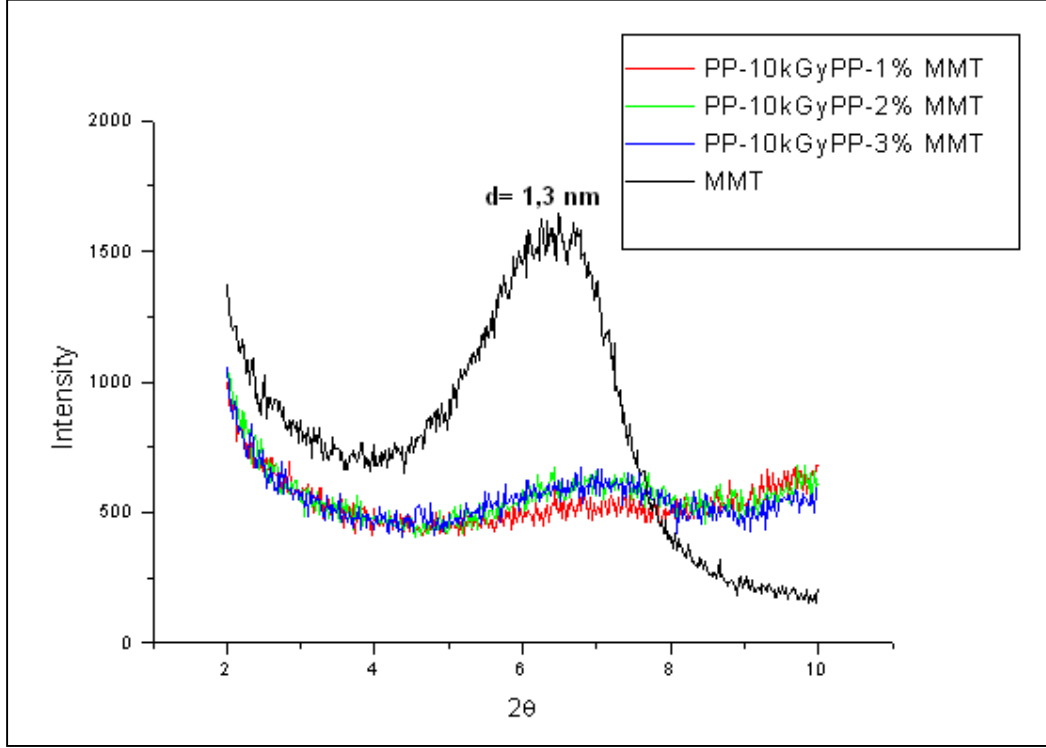
Örnek Türü	Erime Sıcaklığı (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)
PP MH418	162	74,1	35,4
PP-10 kGy PP-1%MMT	161	81,3	38,9
PP-10 kGy PP-2%MMT	162	82,0	39,2
PP-10 kGy PP-3%MMT	162	81,0	38,7

Literatürde yapılan bir çalışmada PP-MMT nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında DSC analizi yapılmış ve polipropilene göre PP-MMT nanokompozitlerinde 5°C/dak hızında kristallenme sıcaklığında 3,5 °C artış gözlenmiş ve polimerin kristal tabaka kalınlığının kil eklenmesi ile artması sonucu kristallenme sıcaklığının da arttığı ifade edilmiştir (Krump vd., 2006).

Yuan ve Misra tarafından hazırlanan PP-%4MMT nanokompozitinde hem kristallenme hem de erime sıcaklığında artış gözlenmiş ve kilin heterojen çekirdeklenme etkisi olduğundan dolayı bu artışın gözlemlendiği ifade edilmiştir (Yuan ve Misra, 2006)

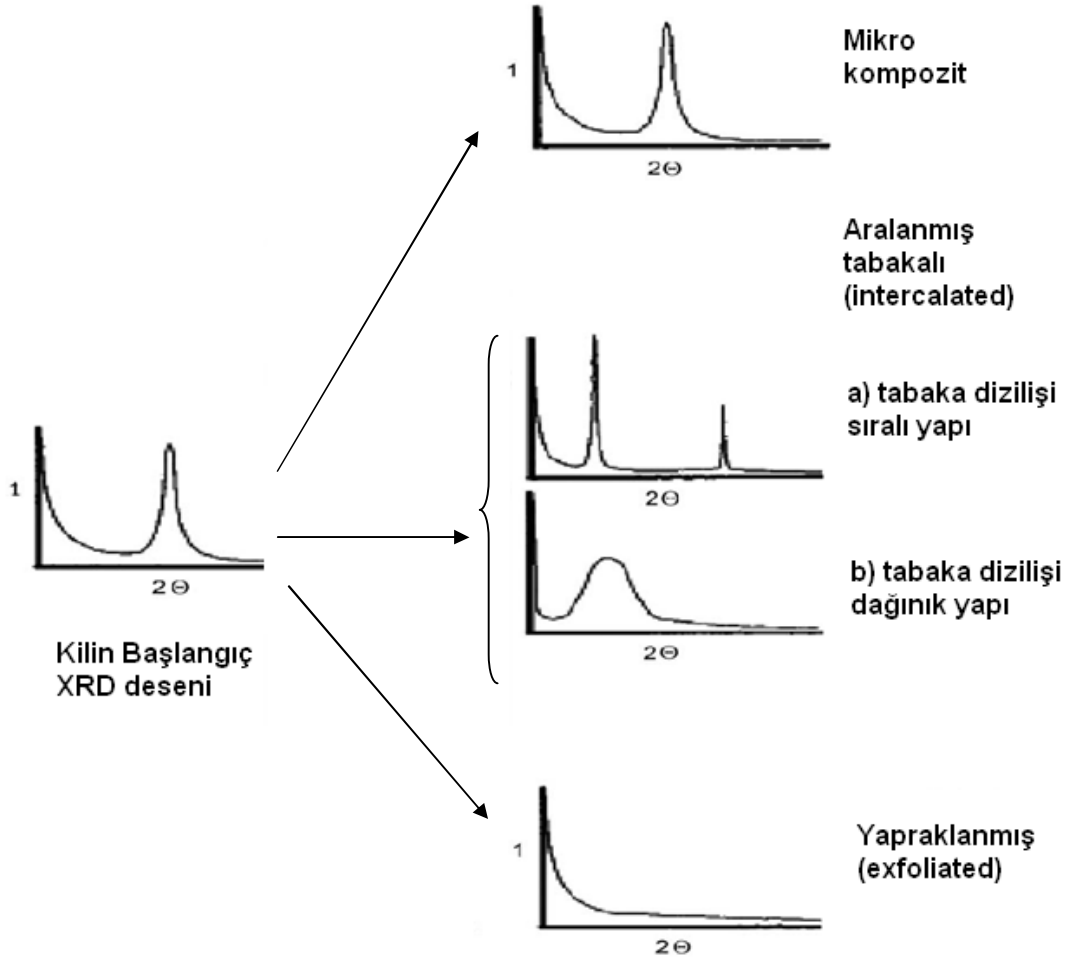
Modesti ve arkadaşları polipropilen nanokompozitlerinin DSC analizinde PPnin kil eklenmesi ile kristalinitesinin arttığını ifade etmiş ve kilin heterojen çekirdeklenme etkisinden dolayı kristalinitenin arttığını belirtmiştir (Modesti vd. 2006).

4.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri



Şekil 4.31. MMT ve PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinin X-Işını Kırınım Desenleri.

Yapısal karakterizasyon için hem MMT hem de PP MH418 esaslı polipropilenlerin XRD analizleri yapılmıştır. Kilin tabakalar arası mesafesi, Bragg tarafından türetilen $n\lambda = 2d\sin\theta$ bağıntısında $2\theta = 6,8^\circ$ değeri yerine koyularak 1,3 nm olarak belirlenmiştir. Kilin karakteristik pik bölgesinde ($2-8^\circ$, 2θ arası) PP MH418-10kGyPP-MMT nanokompozitlerinde herhangi bir pike rastlanmamıştır.



Şekil 4.32. Mikro kompozit, aralanmış tabakalı ve yapraklanmış yapıların XRD desenleri (Tjong, 2006).

Şekil 4.32 de şematik gösterimi bulunan XRD desenlerinde kilin ilk XRD deseni ve kompozit içinde bulunduğu oluşun farklı desenler görülmektedir. Eğer kil tabakaları birbirinden ayrılmadan yapı içinde kaldı ise XRD deseni ilk XRD deseni ile aynı olmaktadır. Kompozit içinde kil tabakalarının aralanması yada tamamen birbirinden ayrılması ile farklı XRD desenleri oluşmaktadır. Bu XRD desenlerine bakılarak kil tabakalarının polipropilenin içinde dağıldığı ve yapraklanmış yapının oluştuğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada iki farklı eriyik akış indeksine sahip polipropilen nano kompozit eldesinde kullanılmış ve farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak montmorillonit kili ile hazırlanmıştır. Hazırlanan uyumlaştırıcılar ile kıyaslama yapmak amacıyla ticari olarak kullanılan PP-g-MAH kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan polimerler ağırlıkça %20 olarak kullanılmıştır ve kil miktarı ağırlıkça %1-2-3-5 olarak değiştirilmiştir.

Uyumlaştırıcı olarak kullanılacak polipropilen γ -ışınları ile farklı dozlarda ışınlanarak oksidatif bozunma/degradasyon sağlanmıştır. Mekanik test sonucuna göre en iyi E-modülü değerini veren 10 kGy PP uyumlaştırıcısı ile aynı karbonil miktarı içeren ozonlanmış polipropilen 20g O₃/sa ozonlama hızında 360 dakika ozonlama ile elde edilmiştir.

Oksidatif bozunmaya uğratılan polipropilenlerin yapısal karakterizasyonu FTIR-ATR spektroskopisi ile yapılmıştır. Işınlama sonucu 1730 cm⁻¹ dalga sayısında oluşan pik orijinal polimerde olmayan ancak ışınlama dozu arttıkça oluşan karbonil gruplarının gerilme pikleridir. Polimer/kil nanokompozitlerinin mekanik dayanımı çekme-uzama testleriyle incelenmiş, UV-görünür bölgede optik olarak herhangi bir değişiklik olup olmadığı UV-görünür bölge yansıma analiziyle tespit edilmiştir. Nanokompozit yapı içindeki nano oluşumların büyüklükleri, birbiri arasındaki uzaklıkları, ortalama büyüklük ve kalınlıkları SAXS analiziyle tespit edilmiş ve PALS ile yapıdaki boşlukların yarıçaplarının farklı kil oranlarıyla değişimi incelenmiştir. DSC analizi ile polipropilenin erime davranışı ve kristalinitesinin nanokompozitlerdeki değişimi incelenmiştir.

UV-görünür bölge analizinde görünür bölge de kilin yapısından kaynaklanan herhangi bir absorpsiyon pikine rastlanmamıştır ancak polipropilen nanokompozitlerde hafif sararmalar gözlenmiştir. Kullanılan polipropilen ticari bir polimer olduğu için fenolik antioksidant içermekte ve UV bölge de 220-240nm aralığında ve 270nm de pikler görülmektedir. Oksidasyon sonucu oluşan karbonilin 260 nm civarında çıkması gereken piki ise antioksidantın pikleri ile çakıştığı düşünülmektedir.

Polipropilen nanokompozitlerinin mekanik özellikleri incelendiğinde uyumlaştırıcıların etkisi ile polipropilenin E- modülüs değerinde %26 artış PP-10kGyPP- MMT nanokompozitinde gözlenmiş ve ticari olarak satılan PP-g-MAH uyumlaştırıcısı ile kıyaslandığında onun yerine kullanılabileceği görülmüştür.

OPP uyumlaştırıcısı ile 10kGyPP uyumlaştırıcısı karşılaştırıldığında OPP'nin ozonlama sonucunda zincir kesilmesine uğramadığından dolayı kil ve polimer arasında iyi bir uyumlaştırıcı olarak kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır. Bu durum mukavemet sonucuna bakılarak da söylenebilir.

Gama ışınları ile kontrollü olarak degrade olmuş ve oksitlenmiş PP nin hem ticari olarak kullanılan PP-g-MAH hem de ozonlama ile oksitlenmiş PP ye göre daha üstün bir uyumlaştırıcı özellik gösterdiği bulunmuştur. Bu durum E-modülüs ve kopma mukavemeti sonuçları ile tespit edilmiştir.

SAXS analizleri PP MH418 esaslı polipropilen ile hazırlanan ve uyumlaştırıcı olarak 10kGy PP'nin kullanıldığı nanokompozitler için yapılmış ve kil miktarı arttıkça nano oluşumların polimer yapı içerisine moleküler düzeyde dağıldığı ve polimer matriksi içinde daha düzenli bir yapı oluşturduğu ve yarı kristalin olan polipropilenin yapısının daha düzenli hale geldiği görülmüştür. Nano oluşumlar arası en büyük uzaklık, 9,4 nm olarak belirlenmiştir. Uzaklık dağılımları incelendiğinde 0,9 4,7 ve 8,1 nm değerli uzaklıklarda yığılma olmuş ve diğer uzaklıklara kıyasla daha fazla gözlenmiştir. Uzaklık dağılımlarında fazla fark gözlenmemesi ve ölçülen ortalama büyüklükler, katkılama arttıkça yeni nano-oluşumların oluşmadığını, nano-oluşumların miktarının azaldığını göstermiştir.

Polimerin yapısında bulunan boşluklar uyumlaştırıcı varlığında kil eklendikçe azalmakta ve %3 MMT içeren örneklerde polimerin boşluk yarıçapından daha küçük seviyeye ulaşmaktadır. SAXS analizlerinde elde edilen sonuç ile tutarlı olarak kilin matriks içerisine dağılımı ile daha düzenli bir yapı elde edilerek boşlukların sayısı ve boyutu azalmaktadır. Bu sonuçlar ile DSC ile elde edilen kristalinite artışı da birbirini tamamlar niteliktedir. DSC analizinde kilin heterojen çekirdeklenme etkisi yapmasından dolayı kristalinite %35 den %39 a çıkmıştır.

XRD analizleri incelendiğinde yine killerin tamamen yapraklanmış hale geçmesi ile kile ait olan pik nanokompozitlerde gözlenmemiştir.

KAYNAKLAR

- Ahmadi, S.J., Huang, Y.D., Li, W., 2004, Review Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 39, 1919 – 1925.
- Ajayan, P.M., Schadler L.S., Braun, P.V., 2003, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2,77-153.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.
- Bandyopadhyay, J., Ray, S.S., 2010, The quantitative analysis of nano-clay dispersion in polymer nanocomposites by small angle X-ray scattering combined with electron microscopy, *Polymer*, 51, 1437–1449.
- Batat, P., 2008, Bazı Hidrojellerin ve Polimer Kaplı Nanomanyetik Parçacıkların Yapılarının SAXS Yöntemi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği, Beytepe, Ankara, 8-29
- Benetti, E. M., Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Ferrara, G., Ferraro, A., Consalvi, M., Fantinel, F., 2005, Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites, *Polymer*, 46, 8275–8285.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2006, Edited by Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., *Handbook of Clay Science*, Elsevier Ltd, Oxford, pp 1-18.
- Beyer, G., 2002, Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, *Plast. Addit. Compound.*, 4, 10, 22.
- Bocchini, S., Morlat-Therias, S., Gardette, J.L., Camino, G., 2008, Influence of nanodispersed hydrotalcite on polypropylene photooxidation, *European Polymer Journal*, 44, 3473–3481.

- Bousslama, N., Ayed, F. B., Bouaziz, J., 2009, Mechanical properties of tricalcium phosphate-fluorapatite-alumina composites, *Physics Procedia*, 2, 1441–1448.
- Brandrup, J., Immergut, E.H., 1989, *Polymer Handbook*, A Wiley-interscience publication, Third edition, printed in USA.
- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B., 2005, *Polymer synthesis: theory and practice : fundamentals, methods, experiments*, 4th Edition, Springer, 127-128.
- Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Ferrara, G., 2005, Assessing organo-clay dispersion in polymer layered silicate nanocomposites: A SAXS approach, *Polymer*, 46, 9533–9537.
- Charlton, M., Humberston J.W., 2001, *Positron Physics*, Cambridge University Press, pp 1-29.
- Chinellato, A.C., Vidotti, S.E., Hub, G.H., Pessan, L.A., 2010, Compatibilizing effect of acrylic acid modified polypropylene on the morphology and permeability properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 70, 458–465.
- Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., and Paul, D. R., 2001, Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, 42, 9513-9522
- Durmuş, A., 2006, *Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması*, Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programı, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, syf 14.
- Glatter, O., Kratky, O., 1982, *Small angle X-ray Scattering*, Academic Press Inc. Ltd., London, 35-36.
- Golebiewski, J., Galeski, A., 2007, *Composites Science and Technology*, 67, 3442-3447.

- Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E., 2006, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, Journal of Composite Materials, 40, 1511.
- İde S., 2010, Sözlü görüşme, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Beytepe 06800, Ankara, side@hacettepe.edu.tr.
- İşçi, S., 2007, Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70-72.
- Jayaraman, K., ve Kumar, S., 2006, Polypropylene layered silicate nanocomposites, Michigan State University, USA, Polymer nanocomposites, Edited by Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.
- Jean, Y.C., 1995, Positron Annihilation in Polymers, Materials Science Forum Vols., 175-178, 59-70.
- Jones, R.M., 1999, Mechanics of Composite Materials, Second edition, printed in USA, pp 2.
- Kalgaonkar, R.A., Jog, J.P., 2007, Polyolefin/clay nanocomposites, National Chemical Laboratory, India, Woodhead Publishing Limited, 351-385
- Kaw, A.K., 2006, Mechanics of Composite Materials, Second Edition, CRC Press, USA, 2-50.
- Kornmann, X., 2000, Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites, Doktora Tezi, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, 55-60.
- Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L.A., 2001, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, Polymer, 42, 1303–1310.

- Krump, H., Luyt, A.S., Hudec, I., 2006, Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites *Materials Letters*, 60, 2877–2880.
- Leong, Y.W., Ishak, Z.A.M., Ariffin, A., 2004, Mechanical and Thermal Properties of Talcum and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3327- 3336.
- Lewin, M., Tang, Y., 2008, Oxidation-Migration Cycle in Polypropylene-Based Nanocomposites, *Macromolecules*, 41, 13-17.
- Li, L., 2005, Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering, *Doktora Tezi, Fach Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth*, 47
- Ma, J., Qi, Z., Hu, Y., 2001, Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 3611-3617
- Manias, E., Touny, A., Wu, L., Strawhecker, K., Lu, B., Chung, T.C., 2001, Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chem. Mater.*, 13, 3516-3523.
- Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., Besco, S., 2006, Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 672-680.
- Morlat, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., Gardette J.L., 2004, Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent, *Chem. Mater.*, 16, 377-383.
- Morlat, S., Mailhot, B., Gonzalez, D., Gardette J.L., 2005, Photooxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 2. Interactions with Antioxidants, *Chem. Mater.*, 17, 1072-1078.
- Nguyen, Q.T., Baird, D.G., 2006, Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties, *Advances in Polymer Technology*, 25, 4, 270-285.

- Nielsen, L. E., 1994, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, page 401.
- Nigam, V., Setua, D.K., Mathur, G.N., Kar, K.K., 2004, Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 5, 2201-2210.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33, 1119–1198.
- Privalko, V. P., Karaman, V. M., Privalko, E. G., Walter, R., Friedrich, K., Zhang, M. Q., Rong, M. Z., 2002, Structure And Thermoelasticity Of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particle Filled Polypropylene Composites In The Solid State, *J. Macromol. Sci. Physics*, B41(3), 487–505.
- Qian, G., Lan T., 2003, *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*, Edited by Harutun G. Karian, Second edition, Marcel Dekker, New york, pp.20.
- Ray, S.S., Okamoto, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641.
- Rohlmann, C.O., Horst, M.F., Quinzani, L.M., Failla M.D., 2008, Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites, *European Polymer Journal*, 44, 2749-2760.
- Ruland, W., 1971, Small-Angle Scattering of Two-Phase Systems: Determination and Significance of Systematic Deviations from Porod's Law, *J. Appl. Cryst.*, 4, 70-73.
- Shenoy, A.V., 1999, *Rheology of Filled Polymer Systems*, India Kluwer Academic Publishers: Londra, 1:13.
- Silva, A.A., Dahmouche, K., Soares, B.G., 2010, The effect of addition of acrylic acid and thioglycolic acid on the nanostructure and thermal stability of

- PMMA–montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*, 47, 414–420.
- Strawhecker, K. E., Manias, E., 2000, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 12, 2943–2949.
- Sun, T., Garces, J. M., 2002, High-performance polypropylene-clay nanocomposites by in-situ polymerization with metallocene / clay catalysts, *Advanced Materials*, 14, 128–130
- Tjong, S.C., 2006, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, R 53, 73–197.
- Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P., 1994, Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates, *Chem. Mater.*, 6, 1017–1022.
- Vinson, J.R., Sierakowski, R.L., 2008, *The Behavior of Structures Composed of Composite Materials*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, pp 2–3.
- Wang, B., Qi, N., Gong, W., Li, X.W., Zhen Y.P., 2007, Study on the microstructure and mechanical properties for epoxy resin/montmorillonite nanocomposites by positron, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 146–149.
- Wang, T., Mozhen W., Zhang, Z., Ge, X., Fang, Y., 2007, Grafting of polymers from clay nanoparticles via high-dose gamma-ray irradiation, *Materials Letters*, 61, 3723–3727.
- Williams, C.E., May, R.P., Guinier, A., 1999, Edited by Lifshin, E., *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, pp 214.
- Yuan, Q., Misra, R.D.K., 2006, Impact fracture behavior of clay–reinforced polypropylene nanocomposites, *Polymer*, 47, 4421–4433.

Zhang, M., Fang, P.F., Zhang, S.P., Wang, B., Wang, S.J., 2003, Study of structural characteristics of HDPE/CaCO₃ nanocomposites by positrons, Radiation Physics and Chemistry, 68, 565–567.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatma Zengin

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2010

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2007

Yabancı Dil:

İngilizce

İş Tecrübesi:

06.02.2009–19.06.2009: Hacettepe Teknokent Teknoloji Transferi Ar-Ge Danışmanlık Enerji Sağlık Çevre İletişim San. Ve Tic. A.Ş.