



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**UYUMSUZ POLİOLEFİN-POLİESTER HARMANLARINA
KİL İLAVESİNİN HARMAN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**Kimya Mühendisi Güliz İŞGÜDER
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Temmuz, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**UYUMSUZ POLİOLEFİN-POLİESTER HARMANLARINA
KİL İLAVESİNİN HARMAN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**Kimya Mühendisi Güliz İŞGÜDER
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ**

Temmuz, 2010

İSTANBUL

Bu çalışma 16/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı, **Kimyasal Teknolojiler** programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

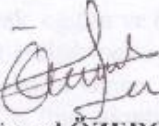
Tez Jürisi



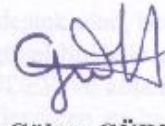
Prof.Dr.Ahmet KAŞGÖZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi (İ.Ü.)
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi (İ.Ü.)
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi (İ.Ü.)
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr.Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi (İ.Ü.)
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr.Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi (İ.Ü.)
Mühendislik Fakültesi

Gülten GÜRDAĞ
Temmuz 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca fikirleri, bilgi ve birikimleriyle her zaman yanımda olan ve tez çalışmam süresince her konuda bana destek sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e yardımlarından ve anlayışından dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamın planlanma aşamasından tamamlanmasına kadar ki süreç boyunca bana verdiği destek ve moral ile her zaman yanımda olan değerli hocam Yard. Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte beni hiç yalnız bırakmayan, sabırla her sorumu cevaplayan ve bana çok büyük emek veren Dr. Nevra ERCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

SEM analizlerimde bizlere yardımcı olan Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim. Yüksek lisansım boyunca her zaman yanımda olan ve bana anlayış gösteren, başta Ayşe TABAK olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, eğitim ve öğrenim hayatım boyunca her zaman bana destek olan, beni en iyi şartlarda yetiştirmek için sonsuz emek veren ve hayatımı daha güzel bir hale getirmek için çabalayan annem Gülser İŞGÜDER, babam Aydoğan İŞGÜDER ve ablam Gözde GEREY'e; tüm sıkıntılarımı paylaştığım, beni her konuda yüreklendiren ve her zaman yanımda olacağını bildiğim Umut ARSLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Güliz İŞGÜDER
Temmuz, 2010

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| TABLO LİSTESİ..... | viii |
| SEMBOL LİSTESİ..... | ix |
| ÖZET..... | x |
| SUMMARY..... | xi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1 POLİMER HARMANLAR..... | 3 |
| 2.1.1 Polimer Harmanlarının Hazırlanma Metotları | 7 |
| 2.1.1.1 Eriyik halde karıştırma | 7 |
| 2.1.1.2 Çözeltiden döküm | 7 |
| 2.1.1.3 Döküm Çözeltilerinin Dondurularak Kurutulması (Freeze Drying) | 8 |
| 2.1.1.4 Emulsiyonlar | 8 |
| 2.1.1.5 Reaksiyon ile Karıştırma..... | 9 |
| 2.1.2 Polimer Harmanlarının Analizleri | 9 |
| 2.2 POLİMER NANOKOMPOZİTLER | 10 |
| 2.2.1 Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri | 10 |
| 2.2.1.1 Polimerler | 10 |
| 2.2.1.2 Nanomalzemeler..... | 11 |
| 2.2.1.3 Uyumlaştırıcı..... | 12 |
| 2.2.2 Kil Modifikasyonu (Organo-Kil eldesi)..... | 15 |
| 2.2.3 Polimer Nanokompozitlerin Morfolojisi | 15 |
| 2.2.4 Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanma Metotları | 17 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.4.1 Eş-anlı (in-situ) Polimerizasyon Metodu | 17 |
| 2.2.4.2 Çözeltide Harmanlama Metodu | 18 |
| 2.2.4.3 Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu..... | 18 |
| 2.2.5 Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri | 19 |
| 2.2.5.1 Mekanik özellikleri | 19 |
| 2.2.5.2 Bariyer Özellikleri..... | 20 |
| 2.2.5.3 Reolojik Özellikleri | 20 |
| 2.2.5.4 Termal Özellikleri | 21 |
| 2.2.5.5 Elektriksel Özellikleri..... | 21 |
| 2.2.5.6 Optik Özellikleri | 21 |
| 2.3 POLİETİLEN (PE) | 22 |
| 2.3.1 Polietilen(PE) Çeşitleri | 24 |
| 2.3.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)..... | 25 |
| 2.4 POLİBÜTİLEN TEREFTALAT (PBT) | 26 |
| 2.5 POLİBÜTİLEN TEREFTALAT HARMANLARI ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR | 27 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 30 |
| 3.1. MALZEME-KİMYASAL | 30 |
| 3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER | 31 |
| 3.2.1. Çift Vidalı Ekstruder | 31 |
| 3.2.1.1. Örnek Hazırlama..... | 32 |
| 3.2.2. Mekanik Presleme..... | 33 |
| 3.2.3. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)..... | 34 |
| 3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) | 34 |
| 3.2.5. Dinamik Mekanik Analizi (DMA) | 35 |
| 3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)..... | 35 |
| 4.BULGULAR | 36 |
| 4.1. PBT-HDPE Harmanlarının XRD Analizleri..... | 36 |
| 4.1.1. Sabit harman bileşiminde kil miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan örneklerin XRD Analizi Sonuçları | 36 |

| | |
|--|----|
| 4.1.2. Sabit kil miktarında farklı harman bileşimlerinin XRD Analiz sonuçları | 41 |
| 4.2. PBT-HDPE Harmanlarının DSC Analizleri..... | 42 |
| 4.2.1. Sabit harman bileşiminde kil miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan örneklerin DSC Analizi Sonuçları | 42 |
| 4.2.2. Sabit harman bileşiminde eşit miktarda farklı uyumlaştırıcı kullanarak hazırlanan örneklerin DSC analiz sonuçları | 51 |
| 4.3. PBT-HDPE harmanlarının DMA ANALİZLERİ..... | 56 |
| 4.3.1. Örneklerin Elastik Modüllerinin İncelenmesi..... | 56 |
| 4.3.2. Örneklerin Kayıp Modüllerinin ve Tan δ Değerlerinin İncelenmesi | 61 |
| 4.3.3. Hazırlanan Örneklerin Tg Değerlerinin Tayini..... | 64 |
| 4.4. PBT-HDPE HARMANLARININ SEM ANALİZLERİ..... | 67 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 75 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 78 |
| 7. ÖZGEÇMİŞ..... | 86 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 2.1 | : Uyumlu polimer harmanlarında Tg değerinin harman bileşimine göre değişimi..... | 4 |
| Şekil 2.2 | : Polimerler arasındaki bağlanma kuvvetinin harmanların Tg değerine etkisi..... | 4 |
| Şekil 2.3 | : Uyumsuz polimerlerin birbiri içinde dağılımı..... | 5 |
| Şekil 2.4 | : Hidroksil grupları ile maleik anhidrit arasındaki reaksiyon..... | 13 |
| Şekil 2.5 | : Glisidil metakrilat aşılınmış polipropilenin kimyasal yapısı..... | 14 |
| Şekil 2.6 | : İyon değişimi ile silikat tabakaları arasında amonyum iyonlarının etkileşimi..... | 15 |
| Şekil 2.7 | : Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları..... | 16 |
| Şekil 2.8 | : Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi..... | 18 |
| Şekil 2.9 | : Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü..... | 18 |
| Şekil 2.10 | : Eriyikle harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik gösterimi..... | 19 |
| Şekil 2.11 | : Etil alkolden etilen sentezi..... | 22 |
| Şekil 2.12 | : Polietilenin yapısı..... | 22 |
| Şekil 2.13 | : HDPE Yapısı..... | 25 |
| Şekil 2.14 | : PBT'nin yapısı..... | 26 |
| Şekil 2.15 | : (a) PBT/PE/organo-kil 40/60/8, (b) PBT/PE/organo-kil 60/40/<2, (c) PBT/PE/organo-kil 40/60/>2..... | 29 |
| Şekil 3.1 | : Ekstruderin vida parçalarının dizilimi..... | 31 |
| Şekil 3.2 | : Çift vidalı ekstruder hattı..... | 31 |
| Şekil 3.3 | : (a) Vida ve kovan boyutları, (b) Tasarlanabilir vida parçaları..... | 32 |
| Şekil 3.4 | : (a) Sıcak pres (b)soğuk pres..... | 34 |
| Şekil 4.1 | : P201, P203,P205 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması..... | 36 |
| Şekil 4.2 | : P401, P403, P405 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması..... | 38 |
| Şekil 4.3 | : P601, P603, P605 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması..... | 39 |
| Şekil 4.4 | : P801, P803, P805 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması..... | 40 |
| Şekil 4.5 | : P203, P403, P603, P803 harmanlarının XRD desenlerinin karşılaştırılması..... | 41 |
| Şekil 4.6 | : P200, P201, P203, P205 harmanlarının kristallenme ekzotermelerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 43 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Şekil 4.7 | : P200, P201, P203, P205 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 43 |
| Şekil 4.8 | : P400, P401, P403, P405 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 44 |
| Şekil 4.9 | : P400, P401, P403, P405 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 44 |
| Şekil 4.10 | : P600, P601, P603, P605 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 45 |
| Şekil 4.11 | : P600, P601, P603, P605 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 45 |
| Şekil 4.12 | : P800, P801, P803, P805 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 46 |
| Şekil 4.13 | : P800, P801, P803, P805 harmanlarının kristallenme ekzotermlerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 46 |
| Şekil 4.14 | : P200, P201, P203, P205 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 47 |
| Şekil 4.15 | : P200, P201, P203, P205 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 47 |
| Şekil 4.16 | : P400, P401, P403, P405 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 48 |
| Şekil 4.17 | : P400, P401, P403, P405 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 48 |
| Şekil 4.18 | : P600, P601, P603, P605 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 49 |
| Şekil 4.19 | : P600, P601, P603, P605 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 49 |
| Şekil 4.20 | : P800, P801, P803, P805 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 50 |
| Şekil 4.21 | : P800, P801, P803, P805 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 50 |
| Şekil 4.22 | : P203, H2031, H2032 harmanlarının kristallenme ekzotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 51 |
| Şekil 4.23 | : P203, H2031, H2032 harmanlarının kristallenme ekzotermilerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 51 |
| Şekil 4.24 | : P203, H2031, H2032 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması..... | 52 |
| Şekil 4.25 | : P203, H2031, H2032 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması..... | 52 |
| Şekil 4.26 | : P200, P400, P600, P800 harmanlarının elastik modüllerinin karşılaştırılması..... | 56 |
| Şekil 4.27 | : Sabit sıcaklık değerlerinde PBT oranına bağlı olarak elastik modül değişimi..... | 57 |
| Şekil 4.28 | : P200 ve P203 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 58 |
| Şekil 4.29 | : P400 ve P403 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 58 |
| Şekil 4.30 | : P600 ve P603 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 59 |

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 4.31 | : P800 ve P803 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 59 |
| Şekil 4.32 | : P200, P400, P600 ve P800 harmanlarına 3 phr organo-kil ilavesinin E' değerinde sağladığı % artış..... | 60 |
| Şekil 4.33 | : P200, P400, P600, P800 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 61 |
| Şekil 4.34 | : P200 ve P203 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 62 |
| Şekil 4.35 | : P400 ve P403 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 62 |
| Şekil 4.36 | : P600 ve P603 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 63 |
| Şekil 4.37 | : P800 ve P803 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması..... | 63 |
| Şekil 4.38 | : Farklı harman bileşimlerinde ve 3 phr kil ilavesinde tan δ değişimi..... | 64 |
| Şekil 4.39 | : HDPE'nin elastik modül ve kayıp modül eğrileri..... | 65 |
| Şekil 4.40 | : HDPE'nin tan δ eğrisi..... | 65 |
| Şekil 4.41 | : PBT/HDPE 20/80 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 68 |
| Şekil 4.42 | : PBT/HDPE/C15A 20/80/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 68 |
| Şekil 4.43 | : PBT/HDPE/C15A 20/80/3 oranında hazırlanmış harmana ait SEM fotoğrafı..... | 69 |
| Şekil 4.44 | : PBT/HDPE/PE-g-MA 20/80/3 oranında hazırlanmış harmana ait SEM fotoğrafı..... | 70 |
| Şekil 4.45 | : PBT/HDPE/PE-co-GMA 20/80/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 70 |
| Şekil 4.46 | : PBT/HDPE/C15A 20/80/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 72 |
| Şekil 4.47 | : PBT/HDPE/C15A 40/60/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 73 |
| Şekil 4.48 | : PBT/HDPE/C15A 60/40/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 73 |
| Şekil 4.49 | : PBT/HDPE/C15A 80/20/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı..... | 74 |

TABLO LİSTESİ

| | | |
|------------------|---|----|
| Tablo 2.1 | : Polietilenlerin yoğunluklarına göre sınıflandırılması..... | 24 |
| Tablo 3.1 | : Kullanılan polimerlerin özellikleri | 30 |
| Tablo 3.2 | : Cloisite® 15A'nın özellikleri | 30 |
| Tablo 3.3 | : Hazırlanan PBT/HDPE/Uyumlaştırıcı Bileşimleri..... | 33 |
| Tablo 4.1 | : PBT/HDPE 20/80 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri | 37 |
| Tablo 4.2 | : PBT/HDPE 40/60 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri | 38 |
| Tablo 4.3 | : PBT/HDPE 60/40 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri | 39 |
| Tablo 4.4 | : PBT/HDPE 80/20 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri | 40 |
| Tablo 4.5 | : Sabit kil miktarında (3 phr) ile hazırlanan farklı bileşimdeki PBT/HDPE harmanlarının (20/80, 40/60, 60/40, 80/20) tabakalar arası mesafeleri.. | 41 |
| Tablo 4.6 | : Hazırlanan örneklerin erime sonuçları ve % kristalleşme dereceleri..... | 54 |
| Tablo 4.7 | : Hazırlanan örneklerin kristalleşme sonuçları..... | 55 |
| Tablo 4.8 | : Hazırlanan örneklerin Tg değerleri | 66 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|----------------------------------|--|
| 2θ | : kristal fazın XRD pik değeri |
| d₀₀₁ | : Kil tabakaları arasındaki mesafe (nm) |
| ΔH_c | : Kristalizasyon entalpisi (J/g) |
| ΔH_m | : Erime entalpisi (J/g) |
| ΔH_m^0 | : %100 kristalin polimerin erime entalpisi |
| E' | : Elastik modül |
| E'' | : Kayıp modül |
| λ | : x ışını dalga boyu |
| MFI | : Eriyik akış indeksi |
| ρ | : Yoğunluk |
| T_c | : Kristalizasyon sıcaklığı |
| T_m | : Erime sıcaklığı |
| T_g | : Camı geçiş sıcaklığı |
| tan δ | : Kayıp faktörü |
| X_c | : Kristalizasyon derecesi |
| w | : Ağırlık fraksiyonu |

ÖZET

UYUMSUZ POLİOLEFİN-POLİESTER HARMANLARINA KİL İLAVESİNİN HARMAN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Bu tez çalışmasında, farklı bileşimlerde yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)/Polibütilen tereftalat (PBT) harmanları farklı oranlarda organo-kil ilavesiyle laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır. Belirli bir harman oranı için iki farklı uyumlaştırıcı ilavesiyle deneme tekrarlanmış ve kil ilavesinin etkisi uyumlaştırıcı ilavesiyle karşılaştırılmıştır. Granül, çubuk ve film halindeki örneklerin termal, yapısal ve mekanik özellikleri test edilmiştir.

Kil olarak ticari bir organo-kil olan Cloisite 15A, uyumlaştırıcı bileşikler olarak ise, maleik anhidrid aşılınmış polietilen (PE-g-MA) ve polietilen glisidil metakrilat kopolimeri (PE-co-GMA) kullanılmıştır.

Hazırlanan örneklerin yapısal analizleri ve fiziksel özellikleri, X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Dinamik Mekanik Analizi (DMA) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi ile incelenmiştir.

SUMMARY

EFFECTS OF CLAY ADDITION ON THE BLEND PROPERTIES OF INCOMPETIABLE POLYOLEFIN-POLYESTER BLENDS

In this study high density polyethylene (HDPE)/polybutylene terephthalate blends in various compositions were prepared with addition of various compositions of organo-clay by melt processing in lab-scale twin screw extruder. Further experiments were repeated with two different compatibilizer for a given blend ratio and compared with clay addition. Thermal, structural and mechanical properties of samples that in the form of granule, rod and film were tested.

A commercial organo-clay (Cloisite 15A) and different types of compatibilizers, maleic anhydride grafted Polyethylene (PE-g-MA), Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) (PE-co-GMA) were used.

Structural characterization and physical properties of the samples were carried out by Wide Angle X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanic Analysis (DMA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods.

1. GİRİŞ

Plastikler günümüzde kullandığımız pek çok eşya ve aracın yapımında kullanılmaktadır. Plastiklerin günlük hayatımızdaki yeri yadsınamaz hale gelmiştir. Ucuz, işlenebilirliği kolay, hafif, yüksek kimyasal ve korozyona dirençli ve yeterli mekanik özelliğe sahip olmaları birçok alanda kullanılmalarını sağlamaktadır.

Genellikle elektrik, elektronik, haberleşme ve otomotiv sektöründe kullanılan polibütilentereftalat (PBT), iyi rijitlik, kimyasal direnç, yüksek sıcaklıklarda çok iyi boyutsal kararlılık, mükemmel elektriksel özellikler ve düşük nem emme gibi özellikleri bir arada bulundurur. Ancak yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasından dolayı oda sıcaklığında kırılgan bir malzemedir ve darbe dayanımı düşüktür. PBT'nin çeşitli polimerlerle harmanlarını hazırlayarak darbe dayanımını ve kullanım alanını arttırmak mümkündür.

Polimer harmanlar, iki veya daha fazla polimer veya kopolimerin genellikle aralarında herhangi bir kimyasal etkileşim olmaksızın fiziksel olarak karıştırılması ile elde edilen karışımlar olarak tanımlanmaktadır. Polimerlerin harmanlanması, her bir bileşenin sahip olduğu fiziksel özelliklerin kombinasyonu ile farklı ve daha üstün fiziksel özelliklere sahip yeni malzemelerin hesaplı ve ticari polimer şekillendirme süreçleri ile üretimine uygun bir yöntemdir. Harmanlar dünyadaki toplam polimer tüketiminin yaklaşık %36'sını oluşturur.

Darbe dayanımlarının düşük olması, termoplastiklerin çoğu için önemli sorunlardan biridir. Darbe dayanımını arttırmak için kullanılan polimer katkıları plastikten plastiğe değişmektedir. Polimer malzemenin, termoplastiğe belirli miktarların üstünde ve uygun karıştırma koşullarında katılması gerekmektedir. Böylece polimer katkı, darbenin kesiksiz olarak iletilebileceği uygun bir ağ yapısı oluşturabilmektedir. Kaynaklarda, PBT'nin farklı polimerlerle harmanlanmasına ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Bu

çalışmalarda, farklı polimerlerin, uyumlaştırıcıların ve organo-kilin mikro-yapı oluşumuna ve harmanların bazı fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında farklı bileşimlerde hazırlanan HDPE/PBT harmanlarına 1, 3 ve 5 phr oranında organo-kil (Cloisite C15A) ilavesinin etkisi incelenmiştir. Sadece PBT/HDPE 20/80 harmanı 3 phr oranında uyumlaştırıcı ilavesi ile tekrar hazırlanarak kil ilavesi ile uyumlaştırıcı ilavesi karşılaştırılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA ve PE-co-GMA kullanılmıştır. Organo-kil ve uyumlaştırıcı ilavesinin HDPE ve PBT'nin erime ve kristallenme sıcaklıklarına, kristallenme yüzdelerine, elastik modül ve camsı geçiş sıcaklığı değerlerine ve morfolojik yapılarına etkisi ile organo-kil içeren örneklerde kilin dağılımı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1 POLİMER HARMANLAR

Harmanlar, iki veya daha fazla polimerik maddenin birbiri ile aralarında kimyasal bir tepkime oluşmadan, mekanik ve fiziksel yöntemlerle karıştırılması ile elde edilir.

1940'lardan itibaren ticari olarak üretilen ilk polimer harmanları polivinil klorür ve butadien-akrilonitril kopolimeri ile poli(2,6 dimetil-1,4 fenilen oksit)-polistiren harmanlarıdır. Ticari olarak polimer harmanlarından beklenen, ekonomik olması, polimerin mekaniksel veya diğer bazı özelliklerinin kullanımını engelleyecek düzeyde kötüleşmeden istenilen özelliklerinin geliştirilmesidir.

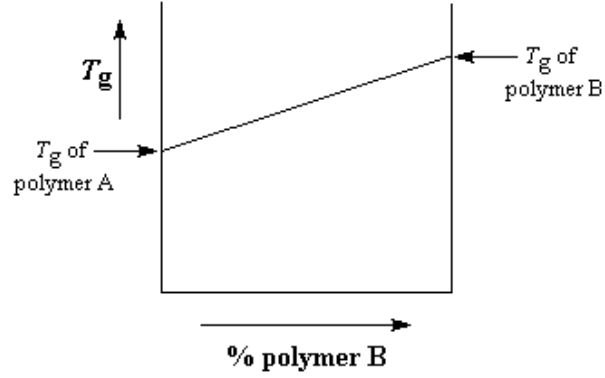
Blok ve graft kopolimerler, harmanlarla benzer özelliklere ve benzer amaçlar için uygulama alanlarına sahiptirler. Ancak polimer zincirleri arasında kimyasal bağlara sahip olmaları bakımından farklılık gösterirler.

Polimer harmanları, polimerin ürün özelliklerini iyileştirmek ve daha düşük maliyetli istenilen özelliklere sahip polimer maddelerini elde etmek için hazırlanırlar. Harmanların hazırlanması, darbe dayanımı düşük, kırılğan plastiklerde bu özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Bu durumda kırılğan ve sert bir polimer ortamına darbe dayanımını attıracak olan yani camsı geçiş sıcaklığını düşürecek termoplastik, yumuşak veya elastomerik yapıda başka bir polimer ilave edilir. Darbe dayanımlarının düşük olması termoplastiklerin çoğu için en önemli sorunlardan biridir. Camsı geçiş sıcaklığını düşürmek amacıyla ikinci bir polimer ile hazırlanan harmanlar polimerin mekaniksel özelliklerini iyileştirmektedir. Polimer harmanlar hazırlanırken mevcut fiziksel özellikleri önemli oranda değişmemelidir.

Polimer harmanlarında sıklıkla karşılaşılan uyumluluk kavramı, karışabilirlik ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı için uyumluluk polimerin moleküler ölçekte karışabilirliğini ifade ederken, bazıları ise uyumlu polimerlerin

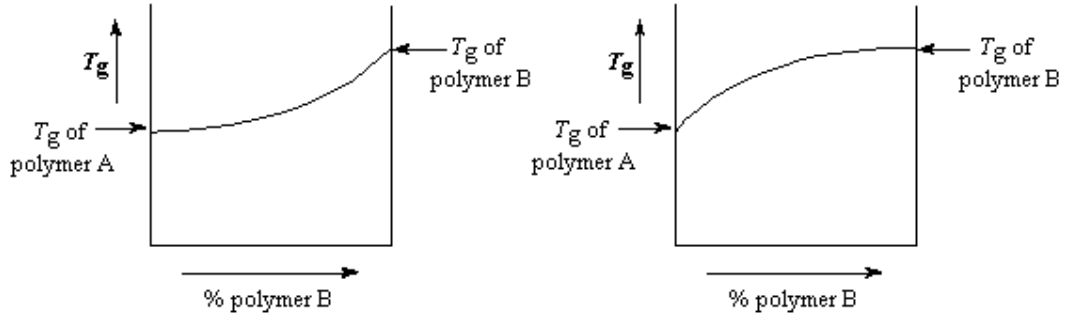
karıştırıldıklarında istenilen fiziksel özelliklere sahip olduklarını ya da harman hazırlanırken büyük faz ayrımı göstermediklerini kabul ederler. Genellikle polimer çiftleri birbirleri içinde karışmazlar. Birbiri ile karışabilen uyumlu polimerler karşılıklı adhezyon gösterirler.

Uyumlu polimer harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı sabit tek bir değerdir. Homojen amorf harmanlar belirli bir T_g değerine sahiptirler. T_g değeri, harmanın bileşimine bağlıdır. Ancak bu yöntem camsı geçiş sıcaklıkları farkı 10^0C 'den daha yüksek polimer çiftleri için kullanılabilir ve bileşenlerden birisinin harmandaki oranı ağırlıkça %10'un altında ise sonuç belirgin olmayacaktır[1].



Şekil 2.1: Uyumlu polimer harmanlarında T_g değerinin harman bileşimine göre değişimi

Şekil 2.1'de uyumlu bir polimer harmanının camsı geçiş sıcaklığı değerinin harman bileşimine göre değişimi görülmektedir. Artış genellikle lineerdir ancak grafik her zaman lineer olmayabilir. Polimerler arasındaki adhezyonun kuvvetine göre T_g değeri beklenenden düşük ya da yüksek olabilir. Harmanı oluşturan polimerlerin birbirlerine kendilerinden daha kuvvetli bağlanması zincir mobilitesini düşüreceğinden camsı geçiş sıcaklığı beklenen değerden daha yüksek olur. Polimerler arasındaki etkileşimin zayıf olduğu durumda ise camsı geçiş sıcaklığı daha düşük olacaktır[2].



Şekil 2.2: Polimerler arasındaki bağlanma kuvvetinin harman bileşimine göre Tg değerine etkisi

Şekil 2.2'de polimerler arasındaki bağlanma kuvvetinin harman bileşimine bağlı olarak Tg değerine etkisi görülmektedir.

Birçok polimer çiftinde, düşük ara yüzey enerjilerinden dolayı herhangi bir adhezyon görülmez ve bu uyumsuzluk olarak nitelendirilir. Karışmayan polimer harmanları için birçok çalışma yapılmıştır. İki polimerin karışmaması polimerik molekülün yapısı, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, sıcaklık, basınç, katkı malzemeleri gibi birçok nedenden ötürü olabilir[3]. Polimer harmanları hazırlanırken ortaya çıkan 2 önemli problem; molekül ağırlıkları arasındaki büyük farklar ve farklı polaritelere sahip olmalarıdır. Bir polimerin çok yüksek molekül ağırlığı, birbirine geçmiş bir ağ yapıya ve çok yüksek viskoziteye sahip olması, yüksek sıcaklıkta çalışıldığında fiziksel çapraz bağlanmanın oluşmasına neden olur. Komponentlerden birinin polar olması, diğerinin polar olmaması ise faz ayrılması ve ara yüzeyler arası çok düşük adhezyona neden olur[4]. Şekil 2.3'de birbiri ile karışmayan polimerlerin harman bileşimine göre dağılımı görülmektedir.



Şekil 2.3: Uyumsuz polimerlerin birbiri içinde dağılımı

İki polimerin birbiri içinde karışmadığı durumda polimerlerden biri matris adı verilen ana fazı, diğeri ise matrisde dağılan dispers fazı oluşturur. Hangi polimerin sürekli fazı

oluşturacağı harmanın bileşimine ve polimerlerin viskozitelerine bağlıdır. Daha viskoz olan polimer dispers fazı oluşturur. Miktarı az olan polimer de dispers fazı oluşturur. Harman bileşiminde dispers fazı oluşturan polimerin oranı artırıldığında matris içinde dağılmış olan küresel partiküller gitgide büyür ve birbirleri ile birleşerek sürekli faz haline dönüşür. Bu, harmanda iki polimerin de sürekli fazı oluşturduğu durumdur (co-continuous). 2. polimerin oranı arttırılmaya devam edildiğinde başlangıçta matrisi oluşturan polimer diğer polimer içinde küresel partiküller halinde disperse olur.

Uyumsuz polimerelerin harmanlarında mekanik özellikler matrisi oluşturan komponente bağlıdır. Çünkü yük altında bütün enerjii ve stresi absorplayacak olan polimer, matrisi oluşturan polimerdir. Bu polimerin kendisi ile uyumsuz olan başka bir polimerle harmanı, daha zayıf mekanik özelliklere sahip olur[5].

Tamamen uyumlu bir polimer harmanı elde etmek için, komponentlerin fonksiyonel grupları tamamen farklı olarak seçilir ya da 3. bir bileşik, uyumlaştırıcı, ilave edilir[4]. Uyumlaştırıcı olarak harman bileşikleri ile aynı ya da benzer segmentlere sahip blok kopolimerler, graft ve dönüşümlü kopolimerler ve iyonomerler kullanılır. Uyumlaştırıcılar, uyumsuz harmanlarda ara yüzeye yerleşerek, ara yüzey gerilimini düşüren polimerik sürfaktanlar olarak kabul edilirler. Uyumlaştırıcılar, bir faz içinde miselleri oluşturmak yerine ara yüzeyde kalırlar. Bunun için polimer harmanlarında kullanılacak uyumlaştırıcıların, harman morfolojisi ve partikül büyüklüğü incelenerek, ara yüzeye yerleşmesi ve ikinci bileşiğin partiküllerinin etrafında oluşturdukları tabakalar incelenir. Uyumlaştırıcılar, disperse olan polimer partiküllerinin boyutlarını düşürür ve birinin matrisinde diğerinin daha üniform disperse olmasını sağlar. Eğer komponentlerden biri kristalin yapıda ise amorfliğini ve ara yüzey adhezyonunu artırır. Ancak kritik miktarın altında kullanımları etkili değildir. Bu nedenle, harmanı oluşturan polimerlere bağlı olarak değişen, belirli bir miktarda kullanılmaları harman içinde etkili olmalarını sağlar.

Polimer karışabilirliği, tek fazlı olanlar için uyumluluk ifadesi ile aynı anlamda kullanılır. Uyumluluk, polimer harmanlarında bileşenler arası iyi yapışma(adhezyon), mekaniksel özelliklerin iyileşmesi, iki fazlı blok ve graft kopolimerlerin davranışı ve harman hazırlamada kolaylık olarak tarif edilebilir. Harmanın tek bir camsı geçiş

sıcaklığı göstermesi karışabilir olduğunu ifade eder. Ancak karışmayan sistemlerde genellikle opaklık, tabakalara ayrılma, iki T_g değeri görülür.

Polimer harmanları hazırlarken polimerlerin karıştırılma işlemi çok önemlidir ve birçok özellik karıştırma işlemine bağlıdır. Reaktif fonksiyonel gruplar içeren iki polimer, diğer katkı maddeleri katılmadan önce çok iyi karıştırılmalıdır, bu şekilde polar fonksiyonel grupların zincirler arası çapraz bağlanma reaksiyonlarından ötürü, harmanın performans özellikleri daha iyi olmaktadır. Örneğin etkili bir karıştırma ile graft veya blok kopolimer oluşumu sağlanarak karışabilirlik artırılabilir. Bu amaçla çift vidalı ve yoğurucu bloklar içeren ekstruderler kullanılır[6].

2.1.1 Polimer Harmanlarının Hazırlanma Metotları

2.1.1.1 Eriyik halde karıştırma

Polimer harmanlar hazırlanırken, komponentlerin birbirleri ile yakınlaşmaları için karıştırma yapılır. Karıştırma ortamında çözücü bulunabilir, ısıtma yapılabilir ya da her ikisi beraber uygulanarak karıştırma etkisi artırılır. Bunun yanında harmana kesme gerilimi de uygulanır. Bu yöntemin avantajları harman hazırlanırken eriyik durumunda sadece yeterli karıştırma uygulanması ve yabancı maddelerin (çözücü) harmana girmemesidir. Bu yüzden ticari polimer - polimer harmanları üretiminde basit olması ve hıza bağlı olması bakımından karıştırma işlemleri önemlidir. Uygun alet seçimi ile komponentlerin dispersiyonları sağlanabilmektedir. Sıcaklık, süre ve çevre koşulları iyi kontrol edilmelidir. Bu yöntemin bir dezavantajı ise, komponentlerin erime sıcaklıklarında karıştırma uygulanması gerekliliği ve sıcaklığın çok iyi kontrol edilmemesi durumunda polimerin bozunma risklerini de ortaya çıkarmasıdır. Bir diğeri ise, ortamda oksijenin uzaklaştırılması bozunmayı önlemesine rağmen kesme gerilimi uygulandığında polimer yapısında zincir kopmalarına neden olmasıdır. Polimerlerin erime noktalarında farklı viskoziteye sahip olmaları karıştırma güçlüklerinden biridir.

2.1.1.2 Çözeltiden döküm

Ticari olarak çok kullanılan, düşük maliyetli, kolay bulunabilen çözücüler kullanılır. Çok düşük miktardaki polimerler karıştırılır. Elde edilen filmin termal analizi, dinamik mekaniksel analizi, mekanik testleri, mikroskopik incelemeleri, infrared analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir. Saf çözücü ve temiz cam ekipmanlar kullanıldığında kirlilikler önlenebilir ve oda sıcaklığında çalışıldığından, polimerin bozunması gibi

problemlerle karşılaşmaz. Konsantrasyon ve sıcaklık derecelenmelerini önlemek için döküm çözeltileri ile çalışılır. Dezavantajları ise birçok polimer (aromatik poliester ve poliamidler gibi) yaygın kullanılan çözücülerde çözünmezler. Ayrıca birçok kristalin polimerin çözünme sırasında sıcaklığın artırılması ve sıcaklığın çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Bunun yanında bazı polimer çiftleri için solvent etkileri de görülebilmektedir. Döküm ile elde edilen ürünler film şeklinde olup, kalın şekiller gibi diğer formlarda elde etmek için kalıplama gibi başka bir uygulamaya da gerek olacaktır. Döküm filminden çözücü kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Ancak film özellikleri kullanılan çözücüye, döküm esnasındaki şartlara da bağlı olacaktır. Çözücüler kesinlikle su içermemelidir. Döküm çözeltilerinden çözücü yavaş uzaklaştırılmalıdır. Bunun yanında, döküm çözeltilerinden havanın uzaklaştırılması da hava kabarcıksız filmlerin elde edilmesini sağlar. Kalan çözücü miktarı camsı geçiş, elementel analiz ya da ağırlık kaybı metotları ile tespit edilir.

2.1.1.3 Döküm Çözeltilerinin Dondurularak Kurutulması (Freeze Drying)

Döküm çözeltisinin çok düşük sıcaklıklara ani olarak soğutulması neticesinde çözücü donar. Bazı polimerler donmuş çözeltinin etrafında gelişigüzel toplanarak agregatları oluşturabilirler. Böylece seyreltik çözeltilerin durumu biraz da olsa korunur. Çözücü buharlaştırılır ve katı harmanın özelliklerinde hiçbir değişiklik olmaz. Çözelti dondurulmadan önce tek faz ise, donma çok hızlı gerçekleşir. Bu yöntemde benzenle, dioksanla, naftalenle hatta su gibi kolay bulunabilen çözücülerle çalışılabilir. Çözücüler saf olduklarında en iyi sonuçlar elde edilir. Elde edilen polimer harmanlarının sayısı fazla değildir. Örnek olarak polistiren-polimetil metakrilat harmanları verilebilir.

Seyreltik çözeltilerde ve iyi ısı transferinin sağlanabilmesi için düşük çözelti hacimlerinde çalışılmalıdır. Bu metottaki en önemli husus ısı transferidir. Isının hızlı bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Düşük erime noktalı çözücülerde sıvı azot kullanılır. Yüksek erime noktalılarda (naftalen, bifenil gibi) buzlu su kullanılır ve vakum altında çalışılır.

2.1.1.4 Emülsiyonlar

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, emülsiyonların birçok avantajı vardır. Yüksek sıcaklıklara ve pahalı karıştırma cihazlarına ihtiyaç yoktur. Ancak bütün monomerler emülsiyon polimerizasyonu ile polimerize edilemezler.

2.1.1.5 Reaksiyon ile Karıştırma

Karışabilirliğin artırılması, polimerler arasındaki reaksiyonlara sağlanır. Beraber çapraz bağlama özellikle kauçuk endüstrisinde kullanılmaktadır. Peroksit kullanılarak aynı anda karışma ve çapraz bağlanma sağlanır. Monomerlerin polimerde çözünmesi ile komponentler karışır[6,7].

2.1.2 Polimer Harmanlarının Analizleri

Polimer harmanları ile ilgili birçok yayınlanmış araştırmada analizler formülasyon ve proses dizaynı, karışabilirlik, yapısal, moleküler ve karakterizasyon özellikleri, performans özellikleri ile modelleme gibi birçok kategoride incelenmektedir.

Proses ve dizayn bakımından incelendiğinde dikkate alınan konular; uyumlaştırıcı olarak sıralı(blok), aşılı (graft) ve rastgele (random) kopolimerlerin kullanımı, moleküler yapının, molekül ağırlığının ve katkı malzemelerinin etkileri, faz davranışları, karışabilirlik ve uyumluluk davranışları, kesikli- sürekli karıştırma, ekstrüzyon, enjeksiyon ve kalıplama hallerindeki davranışlarıdır[8].

Harmanların kristalinitesi ve kristalin yapısı için; yoğunluk, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), XRD ve elektron dağılımı (ED) testleri uygulanmaktadır. Bunun yanında harmanların erime reolojileri, durgun ve akışkan şartlar altında izotermal ve izotermal olmayan kristalin davranışları, termal kararlılıkları ve faz ayırım dinamikleri birçok çalışmada karışabilirlik, yapısal ve moleküler özelliklerinin açıklanması bakımından incelenmektedir.

Harmanların morfolojik özelliklerini incelemek içinse taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), atomik kuvvet mikroskopisi (atomic force microscopy, AFM), ve polarize ışık mikroskopisi (PLM) kullanılmaktadır.

Yapısal karakterizasyon için; radyasyon saçılım ve kırınım teknikleri ve spektroskopik teknikler kullanılır. Radyasyon saçılım ve kırınım tekniklerine X-ray scattering (XRS), X ışını kırınım deseni analizleri (X-ray diffraction, XRD) ve elektron dağılımı (electron diffraction, ED) testleri örnek verilebilir. Nükleer manyetik rezonans (NMR) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) uygulanan spektroskopik testlerdir.

Son kullanım özellikleri dikkate alındığında harmanların, mekanik özellikleri örneğin kesme, gerilme, sıkışma(compression) ve darbe dayanımı incelenir. Yine plastik deformasyonları, termal kararlılık davranışları, adhezyon, fazlar arası (interphase) ve yüzeyler arası (interfacial) davranışları, yanma dayanımları ve tutuşma özellikleri, bariyer özellikleri, optik özellikleri, yüzey/sürtünme özellikleri ve elektrik/dielektrik özellikleri incelenir. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) örnek olarak verilebilir[6,9].

2.2 POLİMER NANOKOMPOZİTLER

“*Polimer nanokompozit*” olarak adlandırılan malzeme grubu ise; “polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca “*nano dolgulu polimer kompozitler*” ya da “*anorganik-organik hibrit malzemeler*” olarak da adlandırılmaktadır.

Termoset ve termoplastik polimerleri kullanarak hazırlanan polimer nanokompozitlerin mekanik, termal, optik ve bariyer özelliklerinde konvansiyonel kompozit ve saf polimerlere göre birçok gelişen özellik kaydedilmiştir. Polimer nanokompozitlerin üstün fiziksel özellikleri yanında endüstriyel/ticari polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla şekillendirilebilir olmaları ve genellikle yüksek yoğunluklu olan anorganik kompozit dolgu maddelerinden çok az miktarlarda kullanılması sebebiyle konvansiyonel kompozitlere göre çok daha hafif malzemeler üretilebilmesi de, bu yeni malzemelerin diğer önemli üstünlüklerindedir[10].

2.2.1 Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

2.2.1.1 Polimerler

Polimer nanokompoziti oluşturan başlıca üç ana bileşenden biri asıl malzeme matrisini oluşturan polimerdir. Polimer nanokompozitlerin üretiminde termoplastik ve termoset sınıfı polimerlerden birçoğunun kullanımı mümkündür.

Özellikle ana ya da yan zincirler üzerinde polar gruplar taşıyan polimerlerin çeşitli tipteki killer ile harmanlanarak nanokompozitlerinin hazırlanması ve bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan polimerler; poliamidler (PA)[11,12], polistiren (PS)[13,14], polimetil metakrilat (PMMA)[15,16], epoksi reçineleri[17,18], çeşitli poliesterler

(polietilen tereftalat (PET)[19,20], polietilen naftalat (PEN)[21], polibütülen tereftalat (PBT)[22-24] vs.), polietilen oksit (PEO)[25-27], polilaktid ve polilaktik asit (PLA) gibi biyobozunur polimerler[28,29], polivinil klorür (PVC)[30,31], polivinil alkol (PVA)[32], etilen-vinil asetat kopolimerleri (EVA)[33,34], etilen-vinil alkol kopolimerleri (EVOH)[35,36], termoplastik poliüretanlar (PU)[37], poliimidler (PI)[38], çeşitli tipte kauçuklar[39,40], polianilin[41] gibi polimer ve kopolimerlerdir. Zincir üzerinde polar gruplar içermeyen poliolefinlerle de çok sayıda çalışma yapılmıştır. Poliolefinler, apolar yapıları nedeniyle polar yapılı inorganik katkılarla karıştırılması sırasında yüzey etkileşimini arttırmak amacıyla farklı bileşenlerin (uyumlaştırıcı) yapıya ilavesine gereksinim duyarlar. Poliolefinler, uygun fiziksel özellikleri, ucuzluğu, kolay temin edilebilirliği ve işlenebilirliğinden dolayı yaygın kullanım alanına sahiptirler ve dünya termoplastik sektörünün % 60'ını oluşturmaktadır[42]. Polipropilen (PP)'in otomotiv plastiği olarak kullanımı nedeniyle, poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması alanındaki çalışmaların önemli bir kısmı üstün fiziksel özelliklere sahip polipropilen-kil nanokompozitlerinin üretimi konusunda yoğunlaşmaktadır[43-45]. Bunun yanında, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)[46,47], düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)[48,49] ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)[50] kil nano kompozitlerinin üretimi ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonu konusunda da çalışmalar mevcuttur.

2.2.1.2 Nanomalzemeler

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

En yaygın kullanım alanına sahip nanomalzeme kil olmakla birlikte grafit, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler, çift tabakalı hidroksitler, kalsiyum karbonat, polihedral silisyum bileşikleri (silsesquioxane vs.), silika ve titan da nanokompozitlerde nanomalzeme olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak kullanılan nanomalzemeler ise; kil, kalsiyum karbonat, bakır oksit (CuO), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂), grafit, karbon nanotüpler, silika, kobalt (Co)'dır[42].

Karbon nanotüp ve grafitin polimer fazı içinde dağıtılması ile elde edilen polimer/karbon nanokompozitleri, özellikle bazı polimerlerin, elektriksel ve mekanik özelliklerinin değiştirilmesi için hazırlanmaktadır. Özel kullanım alanlarına yönelik bir nanomalzeme olan karbon nanotüplerin sentezlenmesi ve işlenmesinde büyük zorluklar ve yüksek maliyet söz konusudur. Bu yüzden nano dolgu olarak kullanımı sınırlanmakta ve ticarileşme hızı önünde büyük engeller oluşmaktadır.

Özellikle simektit (*smectite*) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en yoğun kullanıma sahip malzeme grubudur. Doğal killer içinde nanokompozit amaçlı kullanımı en yaygın olan, simektit grubu killerden olan montmorillonittir[10]. Tabiattaki en doğal hidrofilik malzeme kildir ve organik polimer içine kil sokmak istenildiğinde hidrofilik, yer değiştirebilir katyonları uzaklaştırmak ve yerine organofilik iyonları koymak için yer değiştirme işlemi yapılır[51].

Polimer nanokompozitlere karşı duyulan ilgi nedeniyle yapılan çalışmalarda montmorillonit, hektorit, bentonit gibi tabakalı silikat malzemelerle %3-%5 gibi düşük yükleme seviyelerinde, polimerlerin mekanik özellikleri, bariyer özellikleri ve yanma geciktirici özellikleri arttırılmıştır. 1960'larda Fredlondre, Uskov ve Blumstein polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerlerinin kil ile birlikte hazırlanmaları durumunda ısıl stabilitenin arttığını keşfettiler. 1974 yılında Main ve Shepherd, tek kil tabakalarının potansiyel takviye malzemesi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Daha sonra 1980'lerde Toyota araştırmacıları, poliamid-6'ya kil ilavesinin (%4,7) daha üstün mekanik özellikler sağladığını ve ısıl şekil değiştirme sıcaklığını (heat distortion temperature) 65⁰C'den 152⁰C'ye çıkararak 87⁰C'lık bir artış sağladığını bulmuştur[52].

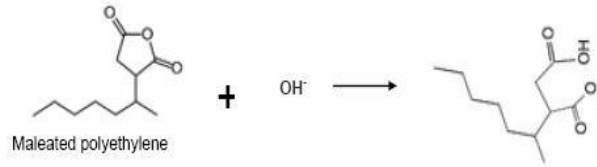
2.2.1.3 Uyumlaştırıcı

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında, poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde reaktif grup taşımayan polimerler polar kil tabakaları ile güçlü ara yüzey etkileşimi oluşturamamaktadırlar. Bunun sebebi; modifiye kil tabakalarının polar gruplara sahip olması ve yalnızca polar fonksiyonel grup içeren polimerlerle uyum göstermesidir. Poliolefinlerin apolar yapıları nedeniyle polar yapılı inorganik katkılarla

karıştırılması sırasında yüzey etkileşimini arttırmak amacıyla farklı bileşenlerin (uyumlaştırıcı) yapıya ilavesi kaçınılmaz olmaktadır[53].

Poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen polimerlerin farklı yapıda bir polimer ile harmanlanmasında veya nanokompozitlerinin oluşturulmasında, ana matrisin yapısına benzeyen ve uyumlaştırıcı (compatibilizer) olarak tanımlanan bu polar 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.

En yaygın kullanıma sahip uyumlaştırıcılar maleik anhidrit aşılansmış polietilen (PE-g-MA) ve maleik anhidrit aşılansmış polipropilen (PP-g-MA)'dir. Etkileşimdeki artışın nedeni kil yüzeylerindeki oksijen atomları ile maleik anhidrit grupları arasında meydana gelen güçlü hidrojen bağından kaynaklanır[10]. Maleik anhidrit, kimyasal bağların yaratılmasını sağlayarak polar substrata (alt tabakaya) yapışmayı artırır. Maleik anhidrit eklenmiş polietilenin maleik anhidrit grupları ile kilin hidroksil grupları arasında kimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonun yardımı ile tabakalar arasındaki uzaklık artar ve kil galerilerinin içine maleik anhidrit eklenmiş (maleated) polietilen taşınır. Bu nedenle, nanokompozit sistemler için, maleik anhidrit eklenmiş polietilen yararlı bir uyumlaştırıcı görevini görür. Şekil 2.4'de hidroksil grupları ve maleik anhidrit arasındaki reaksiyonun mekanizması görülmektedir [54].

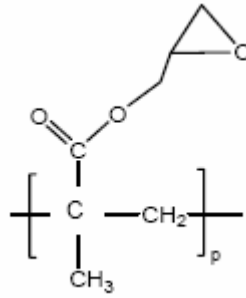


Şekil 2.4: Hidroksil grupları ile maleik anhidrit arasındaki reaksiyon

Genellikle, maleik anhidritin eriyik fazında ve radikal başlatıcılar (-peroksit bileşikleri, dikumil peroksit-DCP, hidrojen peroksit- H_2O_2 gibi) ile poliolefin zincirine graft edilmesi ile elde edilmektedirler[10].

Uyumlaştırıcı olarak; metakrilat (MA) ve glisidil metakrilat (GMA) aşılı polimerler de kullanılmaktadır. Ayrıca, glisidil metakrilat, hidrofilik kilde bulunan hidroksil grupları ile tepkime verir. Buna karşılık, akrilik asit grupları ısı stabilite, esneklik ve polarlık verir. Uyumlaştırıcının polariteyi arttırması da tabakalı silikatlar ve polimer matrisin etkileşimini arttırır.

Glisidil metakrilat (GMA), epoksi ve akrilik asit grupları içerir ve boya ve reçine uygulamaları için istenen esnek tasarım durumları sağlar. Şekil 2.5’de GMA aşılanmış polipropilenin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.5: Glisidil metakrilat aşılanmış polipropilenin kimyasal yapısı

GMA, akrilik ve epoksi fonksiyonel gruplarından dolayı çeşitli monomer ve fonksiyonel molekül ile tepkime verir. Akrilik ve vinil fonksiyonaliteleri su bazlı veya susuz sistemlerde diğer vinil monomerleri ile kopolimerizasyonu sağlar. Ayrıca, geniş komonomer seçimi, camsı geçiş sıcaklığı gibi özelliklerin ve fiziksel özelliklerin çok kolay kontrol edilmesini sağlar.

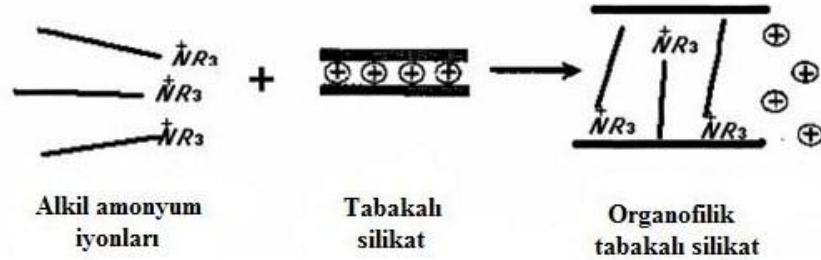
Epoksi fonksiyonundan dolayı, hidroksil, anhidritler, karboksilik asitler ve aminler içeren polimerlerle çapraz bağ reaksiyonları meydana gelir. Sonuç olarak polimerin yapısal değişimi ile farklı özellikler ve yüksek performans elde edilir.

Akrilik ve epoksi fonksiyonu, darbe dayanımı (yalnız epoksit reaksiyonlarında), gelişmiş su ve ısı dayanımı, gelişmiş termoplastik polimer karışma uyumluluğu gibi yararlar sağlar[54].

2.2.2 Kil Modifikasyonu (Organo-Kil eldesi)

Kil tabakaları hidrofilik ve çoğu polimer hidrofobiktir. Polimer ve kilin etkileşimini arttırmak için; doğal kile katyonik organik gruplarla iyon değişimi işlemi uygulanarak hidrofilik tabaka yüzeyleri organofilik hale getirilir. Kilin katyon değişimi kapasitesine (CEC, cation exchange capacity, meq/g) bağlı olarak, organik bileşiklerin suda ya da organik çözücülerdeki çözeltileri ile muamele edilerek iyon değişimi gerçekleştirilir[10]. Genellikle uzun hidrokarbon zincirlerin sonunda bulunan amonyum iyonu kullanılır. Alkil amonyum iyonları; tabakalar arasında yerleşmiş iyonlarla çok kolay yer değiştirdikleri için çok yaygın olarak kullanılırlar. Alkil amonyum iyonlarının tabakalar arasında farklı yapılar oluşturması, kil tabakasının yük yoğunluğuna bağlıdır. Amonyum iyonlarının, silikat tabakaları arasında elektrostatik etkileşimi düşürmesinden dolayı polimerin galeri içinde dağılımı kolaylaşır[55].

Şekil 2.6'da iyon değişimi ile silikat tabakaları arasında amonyum iyonlarının etkileşimi görülmektedir.



Şekil 2.6: İyon değişimi ile silikat tabakaları arasında amonyum iyonlarının etkileşimi

Bu modifikasyondan sonra kil, organo kil olarak adlandırılır[51].

Bu işlem sırasında tabakaların yüzey enerjileri düşürülür ve kil yüzeylerinin fizikokimyasal yapısı değişirken aynı zamanda tabakalar arası doğal mesafe ($\sim 0,9-1,0$ nm) bir miktar açılır ve sonraki proses adımlarında, elde edilen organo-kil (org-kil) tabakaları arasına polimer zincirlerinin difüzyonu kolaylaştırılmış olur[10].

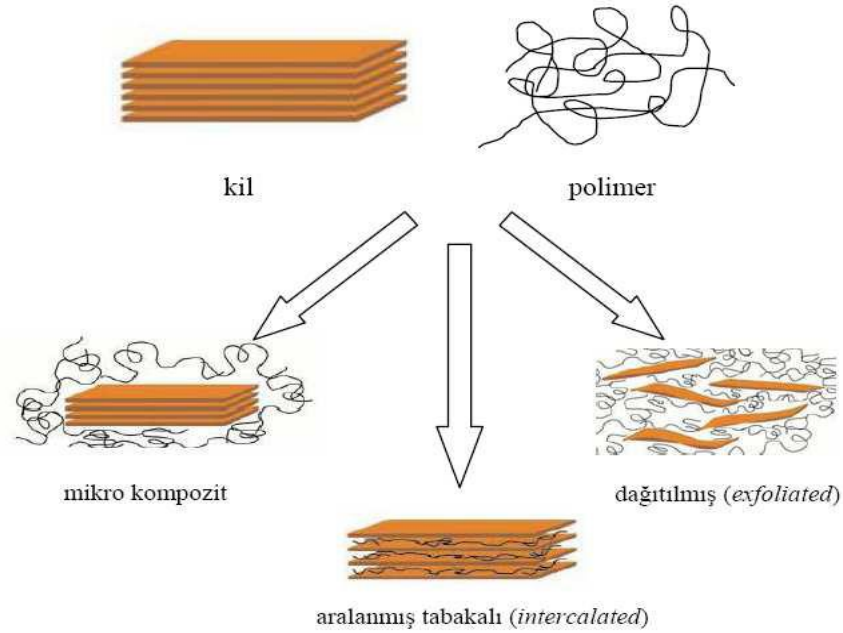
2.2.3 Polimer Nanokompozitlerin Morfolojisi

Polimer/kil nanokompozitlerinde, polimer ile kil tabakaları arasındaki etkileşimlere ve ara yüzey ilişkilerine, dolayısıyla kil tabakalarının polimer fazı içindeki dağılımlarına bağlı olarak temelde 3 tip mikro yapı tanımlanmaktadır. Bunlar; mikrokompozit yapısı,

tabakalar arası ya da aralanmış tabakalı nanokompozit yapı (intercalated) ve dağılmış ya da dağıtılmış nanokompozit (exfoliated) yapılarıdır[56]. Şekil 2.7’de polimer/kil nanokompozitlerde kil dağılımına bağlı olarak mikro-yapı farklılıkları görülmektedir.

Mikrokompozit yapı tanımı, polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer içinde dağılımının en düşük oranda gerçekleştiği kompozit tipi için kullanılır. Genellikle, gerektiği halde uyumlaştırıcının kullanılmadığı ya da gereğinden daha az kullanıldığı durumlarda karşılaşılan morfolojik yapı bu türdendir ve bu malzemelerden gerçek bir nanokompozit olarak bahsetmek pek mümkün değildir. Kilin nano boyutta dağılmadığı, mikron boyutlu dolgu davranışı gösterdiği yapıdır.

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



Şekil 2.7: Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları

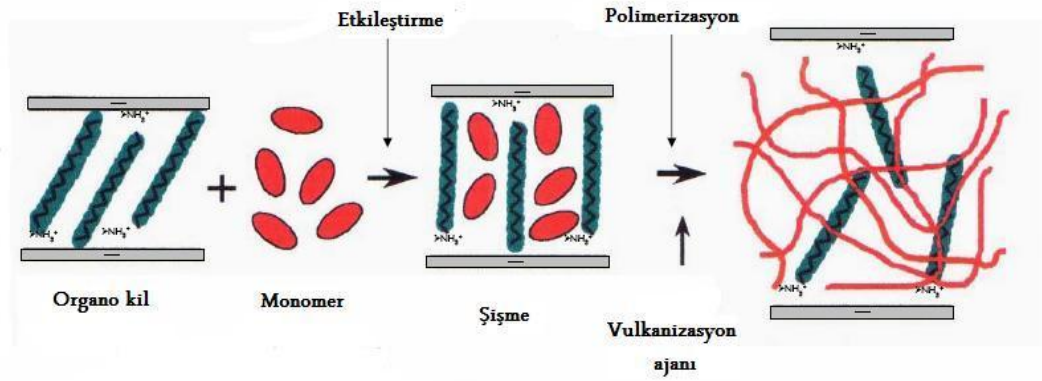
Dağılmış tabakalı nanokompozit yapı (exfoliated), polimer-kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olduğu ve kil tabakalarının polimer fazı içinde, düzenli yığışım yapısının tamamen bozularak maksimum dağılım gösterdikleri durumdur. Aynı oranda kil içeren polimer/kil nanokompozit bileşimleri için, dağılmış polimer/kil nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerindeki iyileşmeler tabakalar arası nanokompozit yapıları olanlara göre daha fazladır. Bu sebeple dağılmış yapıları nanokompozitlerin eldesi genellikle çoğu polimer/kil nanokompoziti için hedeflenen durumdur. Dağılmış yapıdaki polimer nanokompozitlerin eriyik şekillendirme süreçleri ile şekillendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, bazı şekillendirme prosesleri ve şartlarının kil tabakalarının yönlenmesine yol açtığı ve bu yönlenmenin malzemenin mekanik özelliklerinde kayıplara sebep olduğu bildirilmiştir[57].

Dağılmış tabakalı nanokompozit yapıları (exfoliated) polimer nano-kompozit sentezinde en çok kullanılan yöntem ‘eş-anlı’ polimerizasyon yöntemidir. Bu amaç için çok şiddetli kimyasal ya da mekanik bir güç gerekir, çünkü dağıtılmış bir faz oluşturulması gereklidir. İdealde galerilerdeki polimerizasyon oranı katalitik katyonlara bağlıdır. Katalitik katyonlar galerilerdeki polimerizasyon oranını arttırlar. Diğer bakımdan galeri dışı polimerizasyon oranı galeri içi polimerizasyon oranını geçerse; dağıtılmış nanokompozit yerine konvansiyonel ya da en iyi durumda aralanmış tabakalı nanokompozitler (intercalated) elde edilir[58].

2.2.4 Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanma Metotları

2.2.4.1 Eş-anlı (in-situ) Polimerizasyon Metodu

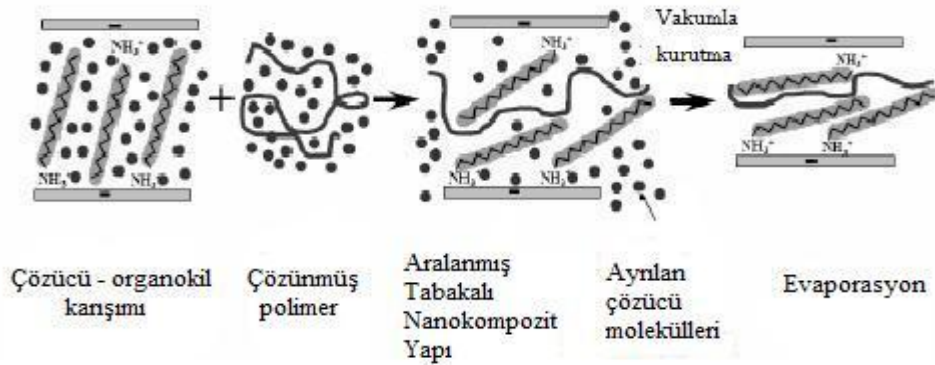
Bu yöntem; sıvı monomer içinde tabakalı silikatın şişmesi işlemidir. Monomer polimerizasyonu mineral kil tabakaları arasında gerçekleşir ve bunun sonucunda tabakalar arası uzaklık artar. Polimerizasyon ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır. Şekil 2.8’de Eş-anlı (İn-Situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.8: Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon metodunun şematik gösterimi

2.2.4.2 Çözeltide Harmanlama Metodu

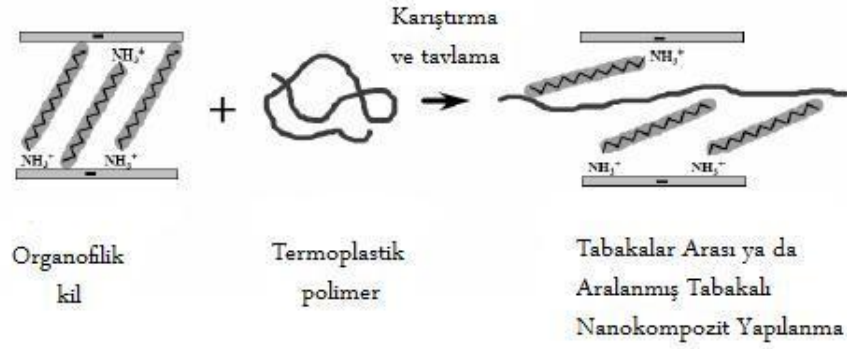
Polimer ve organokilin dağılımını sağlamak için bir çözücü kullanılır. Polimer veya polimer/uyumlaştırıcı çözeltisi içinde kil ya da organo-kil'in karıştırılması ve çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı ve tabakalı silikat elde edilir. Şekil 2.9'da çözeltide harmanlama ile nanokompozit hazırlama metodu şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.9: Çözeltide harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik görünümü

2.2.4.3 Eriyikle Harmanlama (Melt Intercalation) Metodu

Erimiş durumdaki polimer matris ile tabakalı silikatın karıştırılmasıdır. Tabaka yüzeyi, seçilen polimer ile yeterli derecede uyumlu olduğunda, polimer, kil tabakalarını aralanmış tabaka yapılı (intercalated) veya dağılmış tabaka yapılı (exfoliated) nanokompozit şeklinde ayırır. Şekil 2.10'da eriyikte harmanlama nanokompozit hazırlama metodunun şematik görünümü verilmiştir[58].



Şekil 2.10: Eriyikle harmanlama nanokompozit hazırlama metodu şematik gösterimi

2.2.5 Polimer Nanokompozitlerin Özellikleri

2.2.5.1 Mekanik özellikleri

Polimer nanokompozitlerin yapısında bulunan dolgu maddelerinin yapıya kazandırdıkları destek ve mekanik mukavemetin mekanizması, konvansiyonel kompozit malzemelerdeki dolgu maddelerinin sağladığı destek mekanizması ile aynıdır. Her ikisinde de kullanılan rijit dolgu maddeleri sahip oldukları yüksek modül ile malzemedeki gerilmelere karşı doğal destek özelliği gösterirler. Daha yumuşak bir matrisin bu dolgu maddeleri ile desteklenmeleri durumunda iki faz arasında yeterli ara yüzey etkileşimini sağlayarak elde edilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmaktadır[59]. Polimer ile temas halinde bulunan dolgu maddesinin yüzey alanı ne kadar büyük olursa, ara yüzey etkileşimi o kadar fazla ve malzemenin mekanik özelliklerindeki iyileşmeler de belirgin olmaktadır.

Nanokompozitlerde ağırlıkça % 3-5 oranında nano dolgu ilavesi ile mekanik özelliklerde iyileşmeler sağlanabilirken, konvansiyonel dolgulu kompozitlerde ilave edilmesi gereken dolgu miktarı yaklaşık ağırlıkça % 20-40 civarında olmaktadır. Konvansiyonel kompozitlerde, dolgu maddesi miktarındaki artış kompozit malzemenin esneklik ve işlenebilirlik özelliklerinde oldukça önemli kayıplara neden olur, malzeme sertleşir ve kırılma dayanımı düşer. Oysa nanokompozitlerde malzemelerin işlenebilirlik özelliklerinde, esneklik ve darbe dayanımında belirgin kayıplar olmaz[10].

Polimer-kil nanokompozitlerde değişen mekanik özellikler, kilin polimer ile etkileşimi ve polimer matris içindeki dağılımı ile doğrudan bağlantılıdır. Kil tabakaları ile polimer arasındaki etkileşimlerin ve kil dağılımının iyi olduğu nanokompozitlerde malzemeye uygulanan gerilim polimer zincirlerinden tabakalar üzerine çok daha etkin olarak aktarılabilmektedir. Ayrıca aynı bileşimde iki polimer-kil örneği için farklı üretim yöntemi kullanıldığında, kil tabakalarının eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan nanokompozitteki dağılımının, eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan nanokompozite oranla daha iyi olduğu ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinde iyileşmenin de daha fazla olduğu tespit edilmiştir[60].

2.2.5.2 Bariyer Özellikleri

Polimer/kil nanokompozitleriyle hazırlanan malzemelerin gaz (oksijen, azot, karbon dioksit, su buharı, hidrokarbon vs.) geçirgenliklerinin konvansiyonel dolgulu kompozitlere ve polimer fazına göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Gaz geçirgenliğindeki bu iyileşme, özellikle dağılmış yapılı nanokompozitlerde, polimer fazının geçirgenlik değerine oranla %50'ye varabilmektedir. Dağılmış yapılı polimer/kil nanokompozitlerinin gaz geçirgenliğindeki düşüş, akışkanlara karşı geçirimsiz olan kil tabakalarının akışkan moleküllerinin yapı içindeki difüzyonlarını engelleyici bloklar olarak davranmaları ve akışkan moleküllerinin geçiş yolunu uzatmaları şeklinde açıklanmaktadır[61].

2.2.5.3 Reolojik Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin reolojik özelliklerinin bilinmesi, polimer şekillendirme yöntemleri ile proses edilebilirlikleri, şekillendirme süreçlerindeki akış davranışları ve bazı yapı-fiziksel özellik ilişkilerinin öngörülebilmesi için çok önemlidir. Polimer nanokompozitlerin özellikle eriyik haldeki reolojik özellikleri, nano dolgunun polimer içindeki dağılımı, dolgu ve polimer arasındaki etkileşimlerin kuvveti ve dolgu maddelerinin mezo-mikro boyuttaki yapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle nanokompozitlere uygulanan reolojik testlerle, nano dolgunun polimer fazı içindeki miktarı ve dağılımının, malzemenin lineer ve non-lineer viskoelastik özelliklerine etkisi incelenerek, kompozit yapısının aralanmış tabakalı yada dağılmış olması hakkında bilgi elde edilebilir ve kil dağılımını veren kantitatif hesaplamalar yapılabilir[62].

2.2.5.4 Termal Özellikleri

Nano dolgu olarak kil tabakalarının, kompozit malzemenin termal özelliklerinde sebep olduğu önemli değişimler; ısı deformasyon sıcaklığında (*heat distortion temperature*) artma, oksidatif yanma ya da non-oksidatif şartlarda bozunma sıcaklığında artma, yanmazlık ya da yanmayı geciktirme (*flame retardant*) ve termal genleşme katsayısında düşüş olarak sıralanabilir[63]. Termal özelliklerdeki bu iyileşmeler özellikle dağılmış yapıdaki polimer-kil nanokompozitlerinde, aralanmış tabakalı yapıdakilere oranla daha fazladır. Plastik malzemelerin ısı deformasyon sıcaklığı, belirli bir yük etkisi altındaki ısı dayanımlarını belirten bir indeks olarak tanımlanır. Isı deformasyon sıcaklığının, % 4,7 org-kil içeren Naylon6/kil nanokompozitlerinde 85⁰C, %6 org-kil içeren PP/kil nanokompozitlerinde 50-55⁰C arttığı tespit edilmiştir[64,65]. Polimer-kil nanokompozitlerinin termal bozunma davranışı üzerine yapılan çalışmalarda, bozunma sıcaklığının artması ve yanma gecikmesi gibi malzemenin termal dayanımını arttıran üstün fiziksel özellikler, kil dağılımı, mikro-yapı, ısı bozunma mekanizması ve oksijen difüzyonu gibi etkenler ile birlikte değerlendirilmektedir[10].

2.2.5.5 Elektriksel Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin elektriksel özellikleri nanokompozit malzemenin kullanım hedefine bağlı olarak, iki ayrı grupta değerlendirilebilir. Bunlar, elektriksel iletkenlik istenen ürünlerin hazırlanmasında kullanılan ve nano boyutlu iletken dolgular (karbon nanotüp ve metal bileşikler gibi) içeren nanokompozitler ve üründe yalıtkanlık istenen ya da dielektrik özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanan nanokompozitler olarak sınıflandırılabilir[66].

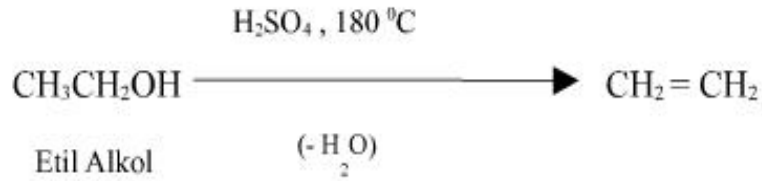
2.2.5.6 Optik Özellikleri

Birçok dağılmış yapı polimer/kil nanokompozitlerinde optik şeffaflık sağlanabilmektedir. Çünkü kil tabakalarının kalınlığı ve polimer içindeki boyutları görünür ışığın dalga boyundan daha küçüktür. Bu bulgular çeşitli polimer/kil nanokompozitlerinin UV/görünür alan spektrumlarında (UV/visible transmission spectra), görünür alanda ışık geçirgenliğinin yapıda kil bulunmasından etkilenmediğini gösteren çalışmalarla da desteklenmektedir[67]. Hem üstün fiziksel özelliklere sahip hem de şeffaf polimer/kil nanokompozitlerinin üretimi, bu malzemelerin özellikle ambalaj plastikleri alanındaki kullanımları açısından oldukça önemlidir.

2.3 POLİETİLEN (PE)

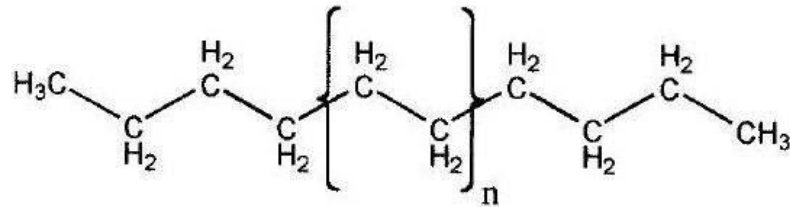
Poliolefinler, α -olefinler polimerizasyon reaksiyonları ile oluşmaktadır. α -olefinler doymamış yapıdadır. Alifatik hidrokarbonlar, birinci ve ikinci karbon atomları arasında bir tek ve birde çift bağ bulundurmaktadır. Genel kimyasal formülleri C_nH_{2n} 'dir. α -olefinlerin en genel olarak bilinenleri etilen ($CH_2 = CH_2$), propilen ($CH_3 - CH=CH_2$) ve 1-büten ($CH_3-CH_2-CH=CH_2$)'dir. Poliolefinlerden ticari olarak en çok kullanılanı ise polietilen(PE) ve polipropilen(PP)'dir[68].

Etilen molekülü C_2H_4 , aslında çift bağ ile bağlanmış iki CH_2 'den oluşur($CH_2=CH_2$). Etilen petrolün kraking işlemi sonucunda elde edildiği gibi etanolun katalitik dehidrasyonu ile de elde edilir[69].



Şekil 2.11: Etil alkolden etilen sentezi

En basit şekliyle polietilen molekülü, zincir sonu metil grubuyla sonlandırılmış bir çift hidrojen atomuyla kovalent bağ ile birleşen çift sayıdaki karbon atomlarının birbirleriyle bağlanmasıyla oluşan bir polimer moleküldür.



Şekil 2.12: Polietilenin yapısı

Kimyasal olarak polietilen plastiği, formülü " $C_{2n}H_{4n+2}$ " olan alkanlardan meydana gelir. Bu formüldeki "n" polimerleşme derecesi olarak adlandırılır. Polietilen moleküllerinde organik bileşiklerde olduğu gibi tanımlayıcı bir molekül yoktur. Tipik olarak polietilen

molekölü 100 ile 250000 arasındaki monomerin birleşmesiyle oluşur. Düşük moleköl ağırlıklı polietilenler 8 ile 100 arası monomer içerir. Bu tip düşük moleköl ağırlığına sahip polietilenin yapısı mumsudur ve genellikle plastik özellik taşımamaktadır. Karbon sayısı 8`den az ise alkanlar belirli sıcaklık ve basınç altında gaz ya da sıvı fazdadır[70]. İstenilen moleköl ağırlığında elde edilebilen polietilenin sertlik ve kristallik gibi özellikleri moleköl ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Moleköl ağırlığı polimer zincirlerinin bütünüdür. Ortalama moleköl ağırlığının belirtisi erime akış indeksidir. Erime akış indeksi ortalama moleköl ağırlığıyla ters orantılıdır. Erime akış indisi artarsa, yumuşama sıcaklığı ve sertlik azalır. Yüksek erime akış indisi olan polietilenin moleköl ağırlığı düşüktür. Yüksek moleköl ağırlığı olan polietilen sert, çatlama ve kimyasal maddelere karşı dirençlidir. Fakat işlenmesi zordur. Zincirdeki dallanmalar kristallığın derecesini belirler. Kristallik derecesi arttıkça sertlik, mekanik, kimyasal özellikler ile sıvı ve gazlara olan direnci artar[9].

Birçok dallanma çeşidi vardır ve bu çeşitlilik genelde polietilen malzemesinin türünü belirler. Dallanma arttıkça bağlar arasındaki boşluklar artacağından malzemenin yoğunluğu düşer[70].

Polietilen yoğunluk ve kimyasal özellikleri baz alınarak çeşitli kategorilerde sınıflanır.

Mekanik özellikleri, moleköl ağırlığı, kristal yapısı ve dallanma tipine bağlıdır. Bunlar;

UHWPE – Ultra yüksek moleköl ağırlıklı PE (ultra high molecular weight PE)

HDPE - Yüksek yoğunluklu PE (high density PE)

MDPE - Orta yoğunluklu PE (medium density PE)

LDPE - Düşük yoğunluklu PE (low density PE)

LLDPE – Çizgisel düşük yoğunluklu PE (linear low density PE)

VLDPE – Çok düşük yoğunluklu PE (very low density PE)

XLPE – Çapraz bağlı PE (cross-linked PE)

Özellikleri tiplere göre değişiklik gösterse de dış ortam koşulları ve neme karşı iyi direnç, esneklik, mekaniksel dayanımları ve üstün kimyasal direnç genel özellikleri olarak sayılabilir. Polietilen kimyasal malzemelere karşı dayanıklıdır. Özellikle asitlere karşı çok dayanıklıdır. Yalnız nitrik asitten zarar görür. Ayrıca alkalilere karşı da dayanıklıdır. Polietilen organik çözücülerin çoğunda da çözünmez. Ancak çözücülerde oda sıcaklığında yumuşayabilir. 70⁰C'da ksilen, toluen gibi çözücülerde çözünür.

Kristallenme derecesi yükseldikçe dayanım gücü artar. Mineral ve bitkisel yağları absorbe eder. Polietilen liflerine güve ve benzeri böceklerin zararı görülmez. Mikroorganizmalara karşı dayanıklıdır. Boyayı pek tutmazlar, pigmentasyon prosesi ile boyanmaları daha uygundur. Polietilen suya karşı çok dirençlidir. Ayrıca su buharı geçirgenliği de düşüktür, kokusuzdur ve toksik etkisi yoktur[9].

Kaplar, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, oyuncak, kablolarda yalıtkan tabakalar, paketlenme ve ambalaj filmi gibi çok yaygın bir kullanım alanı olup düşük maliyetlidir. Polietilen film olarak ambalaj sanayinde, çeşitli malzemelerin saklanması, kırılmaması, su almaması ve korunması amacıyla kullanılır. Enjeksiyon kalıplama hem yüksek hem alçak yoğunluklu polietilen şekillendirilmesinde kullanılan bir üretim tekniğidir. Alçak yoğunluklu polietilen yumuşaklığın önemsendiği yerlerde, yüksek yoğunluklu polietilen ise sertlik ve yüksek direnç isteyen yerlerde kullanılır. Polietilenden kalıplama işlemi ile deterjan ve çeşitli kimyasal malzemeler için şişeler ve kaplar yapılır. Polietilen yalıtkan özellik gösterdiğinden kablo ve tel kaplamalarında da kullanılmaktadır. Ultraviyole ışınları polietileni etkilediğinden kablo izolasyonu için, polietilene % 2-5 oranında karbon siyahı katılarak, polietilenden yapılan izolasyonun dayanıklı olması sağlanır. Korozyona dayanıklıdır. Bu şekliyle polietilen tel, kablo (telefon kablosu vb.) izolasyonunda ve boru üretiminde kullanılır[68-71].

2.3.1 Polietilen(PE) Çeşitleri

Polietilen yoğunluk ve kimyasal özellikleri temel alınarak çeşitli kategorilerde sınıflandırılır. En yaygın kullanılan özellik yoğunluktur. Polietilenler yoğunluklarına göre dört ana grupta toplanmıştır.

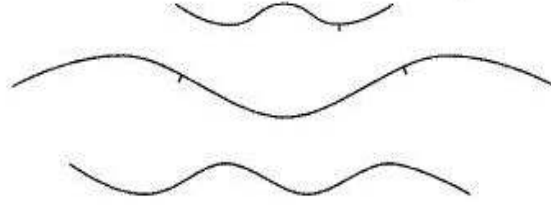
Tablo 2.1: Polietilenlerin yoğunluklarına göre sınıflandırılması[68]

| Yoğunluk (gr/ cm ³) | Kullanılan Yaygın İsim | Sembolü |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------|
| 0,91-0,925 | Alçak Yoğunluklu Polietilen | DYPE / LDPE |
| 0,926-0,940 | Orta Yoğunluklu Polietilen | OYPE / MDPE |
| 0,941-0,959 | Yüksek Yoğunluklu Polietilen | YYPE / HDPE |
| 0,96 ve üstü | Çok Yüksek Yoğunluklu Polietilen | UHMWPE |

2.3.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

YYPE, petrolden elde edilen, yüksek yoğunluklu polietilen malzemedir. İsmi İngilizcede karşılığı olan “High Density Polyethylene” kelimelerinin Türkçe kısaltmasından gelmektedir. Sanayi ve imalat sektöründe genelde bu isim kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak 1,75 kg. petrolden 1 kg. YYPE elde edilir.

Yüksek yoğunluklu polietilen kimyasal olarak saf polietilene en yakın olandır. Küçük dallanmalar, düzeni çok az bozmasına rağmen kristalizasyon yüksek seviyede elde edilebilir. Yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu yaklaşık olarak 0,94 ile 0,97 g/cm³ arasındadır. Dallanmanın çok düşük kaldığı durumlarda yüksek yoğunluklu polietilene doğrusal (lineer) polietilen de denir. HDPE’ nin yapısı Şekil 2.13’de görülmektedir.



Şekil 2.13: HDPE Yapısı

Yüksek yoğunluk polietilenin doğal çizgisel hali, diğer polietilen tiplerine göre yüksek katılık ve düşük geçirgenlik sağlayan yüksek derecede kristalleşmeye imkân verir. Bu kombinasyon yüksek yoğunluk polietileni süt, deterjan kapları, kova, dolap ve kimyasal kapları gibi küçük, orta ve büyük boy sıvı saklama uygulamalarında kullanıma uygun hale getirir. Yüksek yoğunluk polietilenin düşük geçirgenliği ve yüksek korozyon direnci ve katılığı; su, kanalizasyon, doğalgaz taşınımı gibi uygulamalarda istenilen boru nitelikleridir. Ayrıca diğer malzemelerden hafif olması sebebiyle boru üretiminde tercih edilen malzeme halini almıştır. Bu malzemenin iyi gerilme dayanımı sebebiyle naylon poşet, çöp poşeti gibi kısa sürede yük taşıyabilen ince film tabakaları şeklinde kullanımı uygundur. Diğer ev ve ticari küçük yük kapasiteli uygulamaları; yiyecek muhafaza konteynırı, sandık, palet, çöp kutuları ve çocuk oyuncaklarıdır. Kimyasal depolama tankları ve küçük su taşıtlarında da kullanılabilinen bu malzemenin kullanım alanları gayet çoktur.

Özetle YYPE`nin kullanım alanları:

Film: Çöp torbaları, taşıma torbaları, buzdolabı poşetleri.

Enjeksiyon: Kasa, kapaklar, mutfak eşyaları, oyuncaklar.

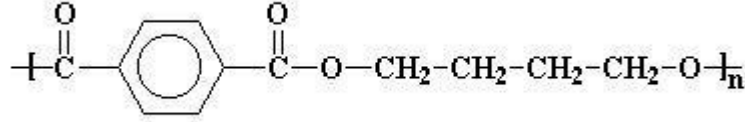
Şişirme: Bidonlar, oyuncaklar, levha, boru bağlantı parçaları.

Rotasyon: Su tankları, oyun parkları.

Boru: Sulama, kanalizasyon, doğalgaz boruları, jeotermal ısı transferi boruları[70].

2.4 POLİBÜTİLEN TEREFTALAT (PBT)

PBT doğrusal poliester olup sırası ile tereftalik asit veya tereftalik asit dimetil esterinin etilen glikol veya 1,4 butandiol ile reaksiyonu sonucu üretilir. Teknik olarak kullanılan hammaddelerin polimerleşme sıcaklığı genellikle 90⁰C ile 200⁰C arasında olup kullanım yerine göre değişir[72].



Şekil 2.14: PBT'nin yapısı[73]

Yarı kristal yapıya sahip olan polibütilentereftalat (PBT), iyi rijitlik, kimyasal direnç, yüksek sıcaklıklarda çok iyi boyutsal kararlılık, mükemmel elektriksel özellikler ve düşük nem emme gibi özellikleri bir arada bulundurur. Özellikle cam elyaf takviyeli olanları; ısıya karşı dirençleri, boyutsal kararlılık ve düşük nem emme özellikleriyle ısıya karşı dayanıklı parçaların üretilmesi, elektrik, elektronik, haberleşme ve otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Örneğin, elektrik motor aksamları, cihaz şasileri, kondenser kapları, elektronik cihazlar için havalandırma pervaneleri, bağlantı serileri, bobinler, telefon dağıtım kutuları bu poliesterden imal edilebilir. Cam fiber katkılı PBT, yüksek sıcaklıklarda yüksek çarpma direnci gerektiren elektronik ateşleme buji kapaklarında kullanılmaktadır. Otomobil endüstrisindeki diğer uygulama alanları; pedallar, radyatör ızgaraları, hava filtre tutacakları, kül tablaları, emniyet kemeri parçaları, elektrikli aynalar ve kapı kollarıdır. Ayrıca cam elyaf katkılı çeşitleri yüksek ısı direncine sahip olduğundan, ütü, kızartma fırınları, fırın kapısı tutma kolları, prizler, duylar, adaptörler, el feneri gövdesi, bilgisayar klavyeleri, telefon ve faks makinelerinin gövdeleri gibi parlak yüzey ve hassasiyet istenen yerlerde kullanım alanı bulurlar.

Mutfak robotları, kahve makineleri, soba başlıkları, tost makineleri, vakumlu temizleme parçaları, saç bigudileri, saç kurutucuları, makas sapları da örnek verilebilir.

PBT'nin özelliklerinin uygulama alanına göre geliştirilmesi için işleme sırasında çeşitli katkı maddeleri ilave edilir. PBT'nin en önemli özelliği yarı kristal yapıya sahip oluşudur. PBT'nin cam fiber ile güçlendirilmesi birçok uygulamada önemli rol oynar. Malzemenin ısıl, mekanik ve elektriksel özellikleri önemli ölçüde değişir. Poliesterlerin, özellikle elektrikli alet üretiminde kullanıldıklarında yangın geciktirici kimyasallar içermesi gerekir. PBT'ye katkı maddeleri işleme sırasında ilave edilebildiği gibi, önceden katkılı poliesterler de hazırlanabilir[72].

Saf PBT düşük darbe dayanımı ve ısıl bozunma sıcaklığına sahiptir. PBT'nin bu özelliklerini iyileştirmek amacıyla dolgu maddeleri ve farklı polimerlerle yapılan eriyik harmanlama çalışmaları literatürde mevcuttur.

2.5 POLİBÜTİLEN TEREFTALAT HARMANLARI ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

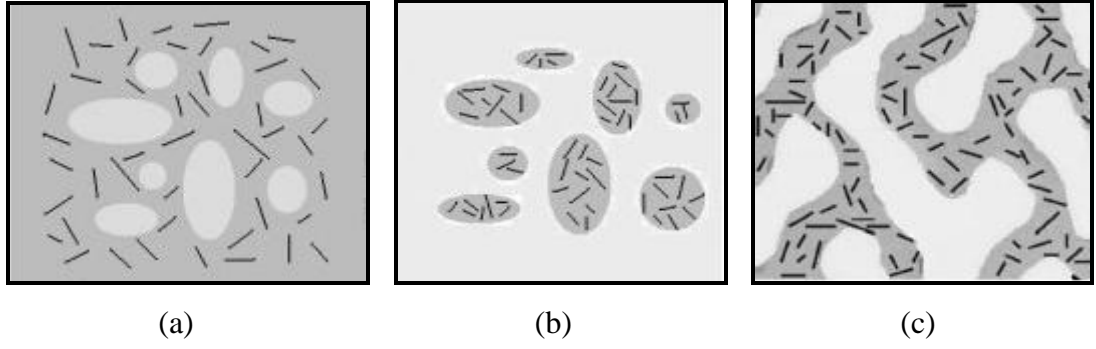
K. Palanivelu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çift vidalı ekstruder ile PBT/TPU harmanları hazırlanmıştır. Hazırlanan 4 farklı bileşimdeki PBT/TPU harmanların (95/5, 90/10, 80/20, 70/30) mekanik ve reolojik özellikleri ile morfolojik karakterleri incelenmiştir. PBT'ye TPU ilavesiyle darbe dayanımı artarken çekme ve bükülme özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. En yüksek darbe dayanımı ağırlıkça %5 TPU ilavesinde ölçülmüştür. Reolojik çalışmalar TPU ilavesinin eriyik viskozitesini düşürerek harmanların saf PBT'ye göre daha düşük sıcaklıklarda çalışmaya olanak sağladığını göstermiştir. SEM analizi ile morfolojik yapı incelenmiş ve termoplastik poliüretanın PBT matriste iyi bir dağılım gösterdiği tayin edilmiştir[74].

Bir başka çalışmada Huiliang Zheng ve arkadaşları PBT'nin epoksi reçine ile harmanlarını hazırlayarak DMA, DSC, FTIR, XRD ve çekme testi ile PBT/epoksi reçine harmanlarının mekanik özelliklerini ve PBT'nin kristalleşmesini incelemişlerdir. Epoksi reçine PBT ile tamamen karışmış ve harmanların darbe dayanımında iyileşme görülmüştür. Örnekler PBT'ye %1-7 arasında epoksi reçine ilavesiyle hazırlanmış ve Izod çentikli darbe dayanımındaki en iyi artış %1 epoksi reçine ilavesinde yaklaşık %20

olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma ile epoksi reçinenin PBT için etkin bir dolgu maddesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir[75].

M.S. HAN ve arkadaşları etilen glisidil metakrilat (EGMA) varlığında PBT ile poliamid-6 harmanlarının özelliklerini incelemişlerdir. Harmanlar çift vidalı ekstruder ile PBT/PA 70/30, 50/50, 30/70 oranlarında ve EGMA oranı 0 – 20 phr olacak şekilde hazırlanmıştır. DSC ile yapılan termal analiz sonucunda PBT/PA 70/30 harmanının EGMA ilavesi ile daha geniş bir sıcaklık aralığında eridiği ve EGMA ilavesi arttıkça erime entalpisinin düştüğü görülmüştür. Bu sonuç EGMA ilavesinin harmanın kristalinitesine olan etkisini göstermektedir. Harmanlarda dispers faz partikül boyutu SEM analizi ile incelenmiş ve 0,8 µm'lik en düşük partikül boyutu PBT/PA 30/70 harmanında gözlemlenmiştir. Reolojik özellikleri incelendiğinde de en yüksek kompleks viskozite değeri PBT/PA 30/70 harmanında ölçülmüş ve bu harmanın diğer harman örneklerinden daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. PBT/PA 30/70 harmanında EGMA ilavesinin mekanik özelliklere olumlu etkisi 2 phr EGMA ilavesine kadar görülmüş, 2 phr üzeri yapılan ilavelerde EGMA oranı arttıkça çekme dayanımının azaldığı görülmüştür[76].

Defeng Wu ve arkadaşları tarafından PBT/LDPE harmanları hazırlanmıştır. Eriyik harmanlama metoduyla 40/60 ve 60/40 oranlarında hazırlanan ikili PBT/LDPE uyumsuz harmanlarına %2 ve %8 oranında organo-kil ilavesi yapılarak XRD ile kilin dağılımı tayin edilirken, taramalı elektron mikroskobu ile morfolojik yapı incelenmiştir. İnceleme sonucunda polar PBT' nin sürekli fazı oluşturduğu PBT/PE 60/40 harmanında PE partiküllerinin PBT içinde dağıldığı fakat ara yüzey adhezyonunun zayıf olduğu, bu harmana %8 oranında kil ilavesi ile PE partiküllerinin küçüldüğü ve PE aglomerasyonunun durdurulduğu ve aralanmış tabakalı nanokompozit yapı oluşumuyla artan eriyik viskozitesinin PE kümelenmesini önlediği görülmüştür. Ters durumda, PBT/PE 40/60 harmanında düşük viskozite ve yüksek polariteye bağlı olarak PBT'nin küresel partiküller halinde PE matriste dağıldığı ve %2' den az kil ilavesinde kil tabakalarının PBT içinde dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.15: (a) PBT/PE/organo-kil 60/40/8, (b) PBT/PE/organo-kil 40/60/<2, (c) PBT/PE/organo-kil 40/60/>2

Ancak PBT/PE 40/60 harmanına ağırlıkça %2'den fazla kil ilavesinde her iki polimerin sürekli fazı oluşturduğu (co-continuous) morfoloji gözlemlenmiştir. Kil tabakalarının PBT fazına yerleşmesinin, PBT fazının viskozite değerini artırarak PBT ve PE fazları arasındaki viskozite oranında kayda değer bir artış sağlayan ve harmanda iki polimerin sürekli fazı oluşturabileceği olası bir mekanizma olduğu görülmüştür[77].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME-KİMYASAL

Tez çalışmasında kullanılan HDPE (Yüksek yoğunluklu polietilen) Basell ürünü (Lupolen 5031 LQ449K, MFI: 12,5 g/ 10 dk., ASTM D1238, ISO 1133), PBT (polibütilen tereftalat) Avdansa TR ürünü,SD85, int.visk.:0,85 g/dl) uyumlaştırıcı olarak kullanılan maleik anhidrit graft edilmiş polietilen (PE-g-MA 1,6) Crompton ürünü (Polybond 3029) ve poli(etilen-co-glisid metakrilat) Aldich (430862) ürünüdür.

Tablo 3.1: Kullanılan polimerlerin özellikleri

| Polimer | ρ (g/cm ³) | T _m (°C) | MFI (g/10 dk.) | Fonks. Grup Miktarı |
|-----------|-----------------------------|---------------------|----------------|---------------------|
| HDPE | 0,955 | 131 | 12,5 | - |
| PE-g-MA | 0,96 | 130 | 4 | MA : % 1,6(ağ.) |
| PE-co-GMA | 0,94 | 99 | 5 | GMA : %8 (ağ.) |

Organokil (Org-kil) olarak Southern Clay ürünü, Cloisite[®] 15A kullanılmıştır. Cloisite[®] 15A, Wyoming kili (USA) kaynaklı sodyum montmorillonitin (Na⁺-MMT) hidrojene tallow (~%65 C18; ~%30 C16; ~%5 C14) amin ile iyon değişimi yapılmış ürünüdür. Cloisite[®] 15A'nın bazı fiziksel özellikleri ise Tablo 3.2' de verilmiştir.

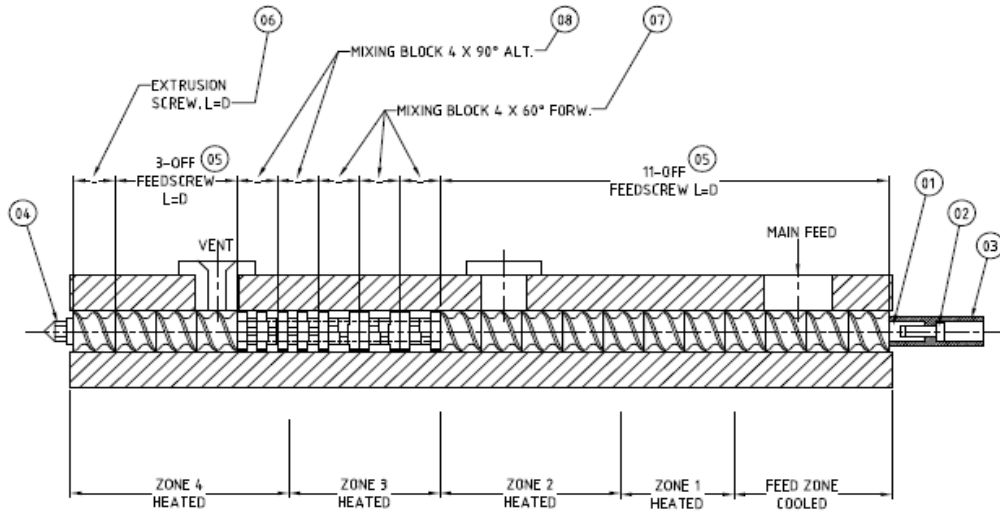
Tablo 3.2: Cloisite[®] 15A'nın özellikleri[9]

| | |
|------------------------------------|---|
| Organik grup | di-metil di-hidrojene tallow kuarterner amonyum tuzu (2Me2HT) |
| Katyon değiştirme kapasitesi (CEC) | 125 meq/100g. Kil |
| Nem | □ % 2 (ağ.) |
| Organik grup miktarı | % 43 (ağ.) |
| Spesifik gravite | 1,66 g / cm ³ |
| Partikül boyutu | % 90 □ 13 μ % 50 □ 6 μ % 10 □ 2 μ |
| d ₀₀₁ | 3,15 nm |

3.2. CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.2.1. Çift Vidalı Ekstruder

PBT-HDPE-C15A harman kompozit örnekleri, eriyik harmanlama yöntemine göre Şekil 3.1’de vida parçalarının dizilimi görülen Rondol marka, 10 mm vida çaplı, 20 D vida uzunluğunda, vida konfigürasyonu ayarlanabilir (*segmented screw*) eş yönlü (*co-rotating*) çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır.

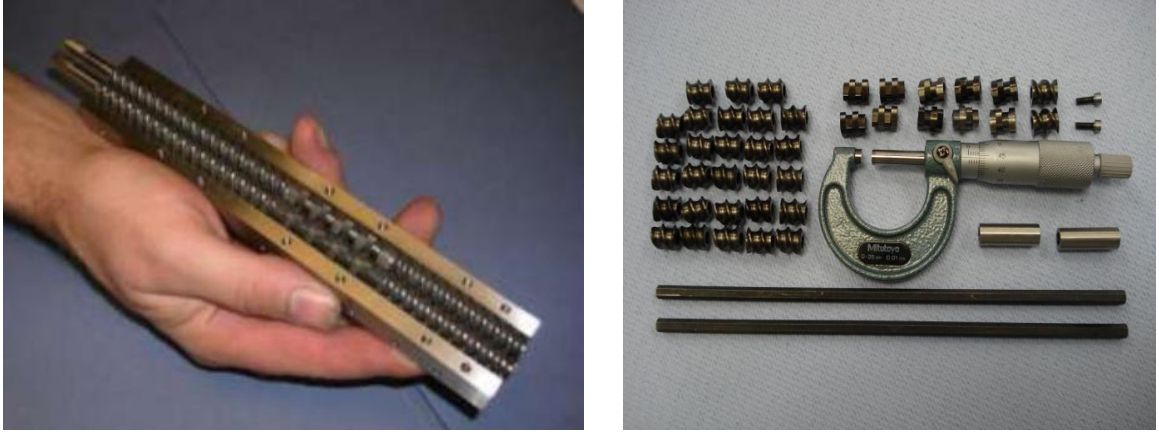


Şekil 3.1: Ekstruderin vida parçalarının dizilimi

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



Şekil 3.2: Çift vidalı ekstruder hattı



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

3.2.1.1. Örnek Hazırlama

Örnekler hazırlanmadan önce, organokil $100-105^{\circ}\text{C}$ 'de hava devrettirmeli etüvde bir gece boyunca, uyumlaştırıcılar ise aynı süre ile 70°C 'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Örneklerin hazırlanmasında, ekstruder sıcaklıkları girişten kafa çıkışına doğru $100-175-240-240-235^{\circ}\text{C}$ olarak uygulanmış ve 75 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Yapılan test ölçümünde 75 rpm de polimerin ekstruderde kalma süresinin yaklaşık 2.5 dakika olduğu tespit edilmiştir. Ekstruderden çıkan örnekler kırıcıda (*pelletiser*) pellet haline getirilmiştir. Hazırlanan örneklerin bileşimleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Hazırlanan PBT/HDPE/Uyumlaştırıcı Bileşimleri

| Örnek Kodu | Örnek Bileşimi | | | | |
|------------|----------------|-----|--------------------|---------|-----------|
| | Polimer (%w) | | Uyumlaştırıcı (%w) | | |
| | HDPE | PBT | C15A | PE-g-MA | PE-co-GMA |
| H1 | 100 | | | | |
| P1 | | 100 | | | |
| P200 | 80 | 20 | | | |
| P201 | 80 | 20 | 1 | | |
| P203 | 80 | 20 | 3 | | |
| P205 | 80 | 20 | 5 | | |
| P400 | 60 | 40 | | | |
| P401 | 60 | 40 | 1 | | |
| P403 | 60 | 40 | 3 | | |
| P405 | 60 | 40 | 5 | | |
| P600 | 40 | 60 | | | |
| P601 | 40 | 60 | 1 | | |
| P603 | 40 | 60 | 3 | | |
| P605 | 40 | 60 | 5 | | |
| P800 | 20 | 80 | | | |
| P801 | 20 | 80 | 1 | | |
| P803 | 20 | 80 | 3 | | |
| P805 | 20 | 80 | 5 | | |
| H2031 | 80 | 20 | | 3 | |
| H2032 | 80 | 20 | | | 3 |

3.2.2. Mekanik Presleme

Pellet haline getirilmiş harmanlardan XRD ve DMA analizleri için Şekil 3.4’de görülen Qulitest marka sıcak preste test numuneleri hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik plakalı sıcak preste 200 μ kalınlığında teflon tabakalar arasına konulan malzeme 230 $^{\circ}$ C’de ilk olarak 10 dakika basınçsız ön ısınmaya tabii tutulmuş, ardından yine aynı sıcaklıkta önce 2 dakika 10 kg/cm², ardından tekrar 2 dakika 50 kg/cm² ve son olarak 1 dakika 100 kg/cm² basınçta çalışılmış, son kademede 5 dakika soğuk pres (25-30 $^{\circ}$ C, 100 kg/cm²) uygulanmıştır.



Şekil 3.4: (a) Sıcak pres (b)soğuk pres

3.2.3. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Nanokompozit örneklerinin yapısal karakterizasyonunda, Rigaku D/Max-2200/PC model geniş açılı X-Işını kırınım (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) cihazı kullanılmıştır. Bu analizle kil tabakalarının polimer içindeki dağılımı belirlenip, organo kil tabakalarının arasındaki mesafe hesaplanmıştır. Cihazda Cu-anot ışın kaynağı altında 40 kV ve 20 mA'de, 2° - 35° kırınım açıları arasında, 2° /dak'lık hızla tarama yapılmıştır. Örneklerdeki kil dağılımları ve organo kil tabakalar arası mesafeler 3.1 ile gösterilen Bragg eşitliği ile hesaplanmıştır.

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

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

3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kullanılan polimer ve hazırlanan harman ve kompozit örneklerinin erime ve kristallenme sıcaklığı gibi bazı faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerinin belirlenmesinde Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC) cihazı kullanılmıştır. DSC analizleri, Seiko ExstarII DSC6200 cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler Al kröze içindeki 3-4 mg ağırlığında örneklerle 50 ml/dak. azot akımı altında

gerçekleştirilmiştir. Örnekler, 25⁰C' den 250⁰C' ye 20⁰C/dak. ısıtma hızıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin termal hafızalarını ortadan kaldırmak amacıyla 5 dakika bekletildikten sonra yine 20⁰C/dak. soğutma hızı ile 40⁰C' ye soğutulmuştur. Daha sonra 40⁰C'den 250⁰C'ye, 20⁰C/dak. ısıtma hızıyla tekrar ısıtılan örneklerin erime endotermeleri kaydedilmiştir. Örneklerin kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), erime sıcaklıkları (T_m) ve erime entalpileri (ΔH_m , J/g) bulunarak, 3.2 nolu denklem ile kristallenme yüzdeleri (X_c) hesaplanmıştır. %100 kristalin polietilenin erime entalpisi (ΔH_m^0) 279 J/g olarak, %100 kristalin polibütilen tereftalatın erime entalpisi (ΔH_m^0) 145,5 J/g olarak alınmıştır.

$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.5. Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Saf polimerlerin ve hazırlanan örneklerin viskoelastik özellikleri Dinamik Mekanik Analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Analizler, Seiko ExstarII DMS6100 cihazında, 1 Hz frekansta, -150⁰C'den 200⁰C'ye kadar 2⁰C/dak. ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Test filmlerinin boyutları 20 mm uzunluğunda, 10mm genişliğinde olup, kalınlıkları ise film üzerinden sekiz farklı nokta ölçülmüş, ortalama değer alınarak hesaplanmıştır. Testlerde kalınlık farklanmasının $\pm\%5$ sınırı içinde olduğu filmler kullanılmıştır.

3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Bu analizde JEOL marka JSM 5600 model cihaz ile çalışılmıştır. Örnekler 5 kV ile görüntülenmiştir. Örnekler sıvı azot ile soğutulmuş daha sonra elektrostatik yüklenmeyi önlemek ve iletkenliği arttırmak için, üzerleri altın ile kaplanarak analiz yapılmıştır.

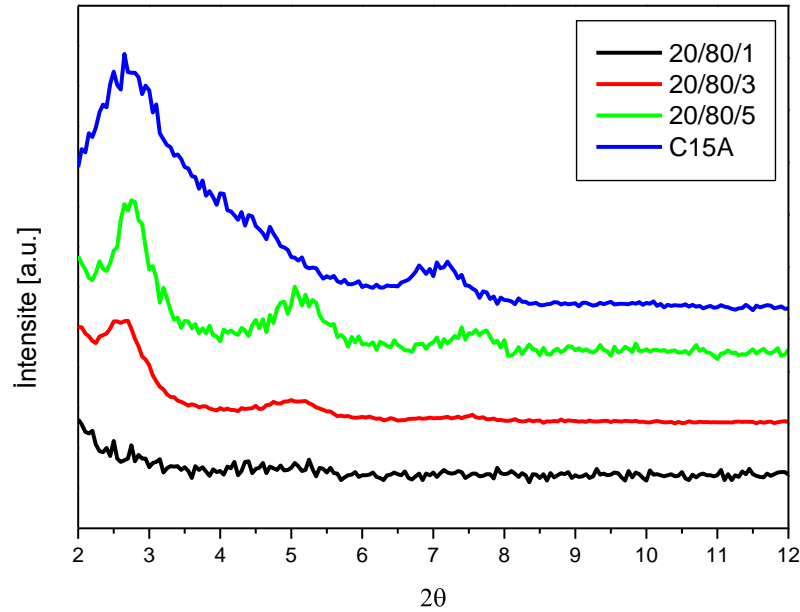
4.BULGULAR

4.1. PBT-HDPE HARMANLARININ XRD ANALİZLERİ

Örneklerin XRD desenleri, gruplar halinde ayrı ayrı incelenmiştir. Bragg eşitliği ile organo-kil içeren örneklerde kil dağılımları hakkında kantitatif sonuçlar elde edilmiş, d_{001} tabaka düzlemlerine karşılık gelen saçılma açıları (2θ) ve tabakalar arası mesafeler hesaplanmıştır. Organokilin d_{001} tabaka düzlemine ait tabaka mesafesi organokilin üretici firma tarafından 3,15 nm olarak verilmiştir.

4.1.1. Sabit harman bileşiminde kil miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan örneklerin XRD Analizi Sonuçları

PBT/HDPE 20/80 polimer harmanına farklı miktarlarda (1 phr, 3 phr, 5 phr) organokil ilavesi ile elde edilen sonuçlar organokilin XRD deseni ile karşılaştırılmıştır. Örneklerin tabaka arası mesafeleri tablo 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1: P201, P203, P205 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması

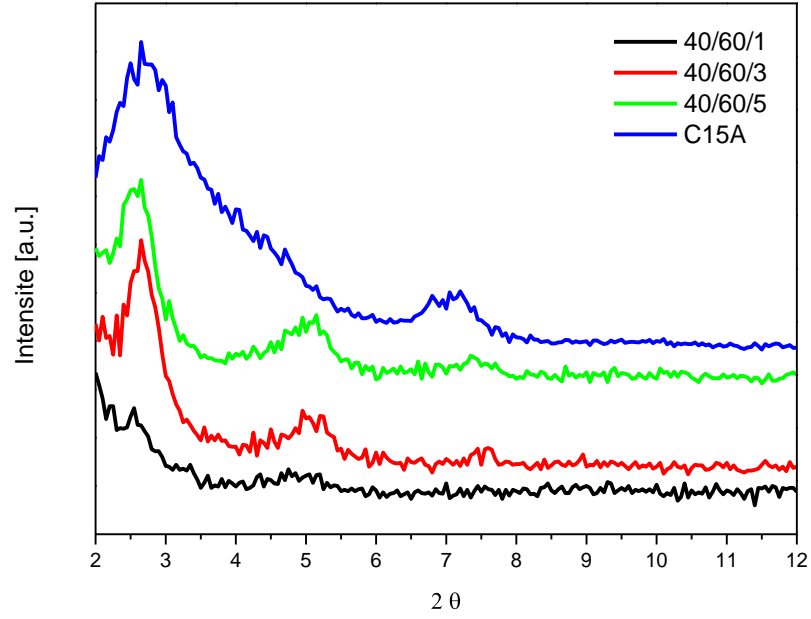
Organo-kil tabakalarının polar/apolar yapılı uyumsuz iki polimer harmanında seçimli olarak dağılacığı bilinmektedir. Polar yapıdaki organo-kilin kendisi gibi polar yapıda olan PBT ile etkileşiminin apolar yapılı HDPE ile etkileşiminden daha yüksek olacağı beklenmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda da organokilin PBT/PE harmanlarında PBT fazında dağıldığı ve harmanda aralanmış tabaka yapısı sağlandığı, sadece PE ve organo-kil ile hazırlanan nanokompozitte kilin tabakaları arasındaki mesafenin değişmediği gözlemlenmiştir[78].

Harman içinde PBT fazının artırılması organokilin daha iyi dağılmasıyla sonuçlanır. PBT/HDPE 20/80 harmanında kil miktarının 1 phr olduğu durumda tam dağılmış (eksfoliye) yapıda olduğu görülmüştür. Kil miktarının artırılması ile beklenildiği gibi dağılımın kötüleştiği, tabakalar arası mesafenin bir miktar azaldığı ve aralanmış tabakalı (interkale) yapı oluştuğu görülmüştür.

Tablo 4.1: PBT/HDPE 20/80 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

| Örnek | C15A | 2 θ (d ₀₀₁) | d ₀₀₁ |
|-------|-------|--------------------------------|------------------|
| P201 | 1 phr | Eksfoliye | - |
| P203 | 3 phr | 2,60 | 3,39 |
| P205 | 5 phr | 2,74 | 3,22 |

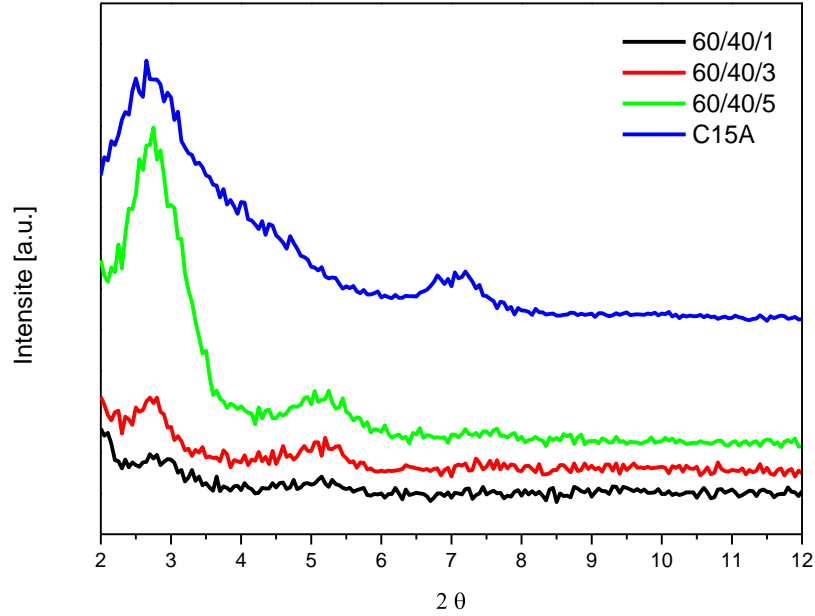
Şekil 4.2 ve 4.3’de C15A ve 1 phr, 3 phr ve 5 phr miktarlarında organokil içeren PBT/HDPE 40/60 ve PBT/HDPE 60/40 harmanlarına ait XRD desenleri verilmiştir. Tablo 4.2 ve 4.3’de de bu harmanlar için hesaplanan tabakalar arası mesafe değerleri görülmektedir.



Şekil 4.2: P401, P403, P405 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması

Tablo 4.2: PBT/HDPE 40/60 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

| Örnek | C15A | $2\theta(d_{001})$ | d_{001} |
|-------|-------|--------------------|-----------|
| P401 | 1 phr | Eksfoliye | - |
| P403 | 3 phr | 2,65 | 3,33 |
| P405 | 5 phr | 2,62 | 3,37 |



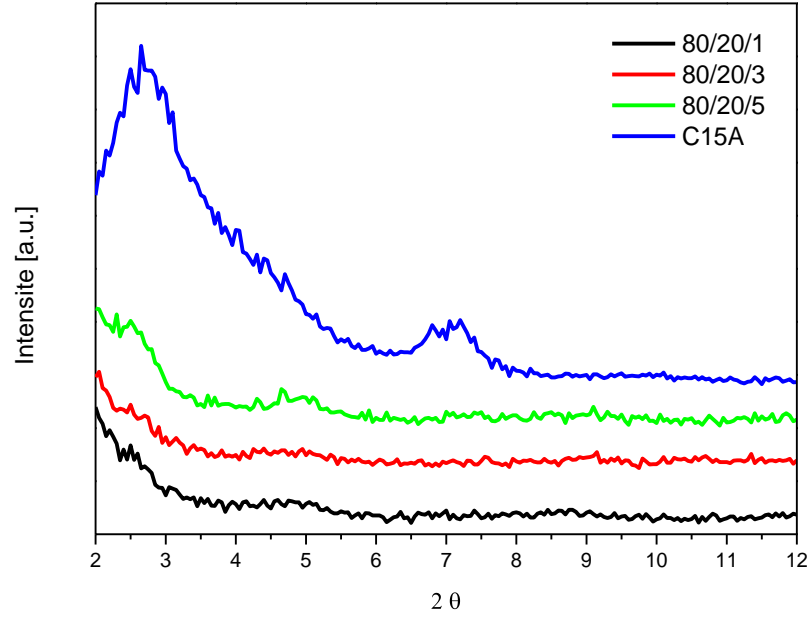
Şekil 4.3: P601, P603, P605 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması

Tablo 4.3: PBT/HDPE 60/40 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

| Örnek | C15A | $2\theta(d_{001})$ | d_{001} |
|-------|-------|--------------------|-----------|
| P601 | 1 phr | Yarı-eksfoliye | - |
| P603 | 3 phr | 2,74 | 3,22 |
| P605 | 5 phr | 2,74 | 3,22 |

Düşük organokil ilavelerinde ekxfoliye ve yarı ekxfoliye morfoloji görülmüş, organokil miktarı arttıkça aralanmış tabaka yapısı elde edilmiştir. Bu durum artan kil ilavesinin PBT fazının viskozite değerini yükseltmesi ile açıklanmaktadır. Harman-kompozit yapıllı örneklerde PBT ve organo-kil miktarlarının artması ile polar bileşenin viskozite değerindeki artışın da kil dağılımında etkin olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.4'de C15A ve farklı miktarlarda organokil içeren PBT/HDPE 80/20 harmanlarına ait XRD desenleri verilmiştir.



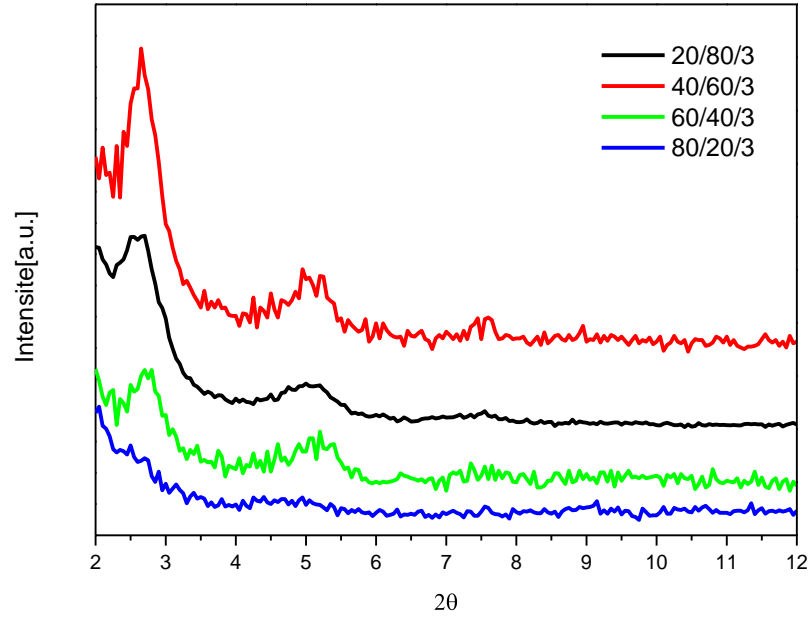
Şekil 4.4: P801, P803, P805 harmanlarının XRD desenlerinin C15A ile karşılaştırılması

Tablo 4.4 PBT/HDPE 80/20 harmanlarında farklı organo-kil miktarları (1 phr, 3 phr, 5 phr) ile hazırlanan örneklerin tabakalar arası mesafeleri

| Örnek | C15A | $2\theta(d_{001})$ | d_{001} |
|-------|-------|--------------------|-----------|
| P801 | 1 phr | Eksfoliye | - |
| P803 | 3 phr | Eksfoliye | - |
| P805 | 5 phr | Yarı-eksfoliye | - |

PBT' nin sürekli fazı oluşturduğu PBT/HDPE 80/20 harmanında 1 phr ve 3 phr organokil ilavelerinde dağılmış tabaka yapısı elde edilmiştir. Organokil ilavesinin artmasının kilin dağılımına olumsuz etkisi PBT/PE 80/20 harmanında da görülmüştür.

4.1.2. Sabit kil miktarında farklı harman bileşimlerinin XRD Analiz sonuçları



Şekil 4.5: P203, P403, P603, P803 harmanlarının XRD desenlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.5’de kil ilavesinin 3 phr olduğu 4 farklı bileşimdeki PBT/HDPE harmanlarının (80/20, 60/40, 40/60, 20/80) XRD deseni görülmektedir. PBT’nin sürekli fazı oluşturduğu PBT/HDPE 80/20 harmanında dağılmış tabaka yapısı görülürken, harmanda PBT oranındaki azalma ile kil tabakalarının dağılımının kötüleştiği görülmektedir. Buna göre, kil tabakalarının harman bileşenlerinin ara yüzeyinde ya da bileşenlerin birinde yerleşmesinin harman kompozisyonu ve morfolojisi ile de ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.5: Sabit kil miktarında (3 phr) ile hazırlanan farklı bileşimdeki PBT/HDPE harmanlarının (20/80, 40/60, 60/40, 80/20) tabakalar arası mesafeleri

| Örnek | C15A | 2θ(d ₀₀₁) | d ₀₀₁ |
|-------|-------|-----------------------|------------------|
| P203 | 3 phr | 2,60 | 3,39 |
| P403 | 3 phr | 2,65 | 3,33 |
| P603 | 3 phr | 2,74 | 3,22 |
| P803 | 3 phr | Eksfoliye | - |

4.2. PBT-HDPE HARMANLARININ DSC ANALİZLERİ

Örnekler, 25⁰C'den 250⁰C'ye 20⁰C/dak. ısıtma hızıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta örneklerin termal hafızalarını ortadan kaldırmak amacıyla 5 dakika bekletildikten sonra yine 20⁰C/dak. soğutma hızı ile 40⁰C'ye soğutularak kristallanma davranışları incelenmiştir. Daha sonra 40⁰C'den 250⁰C'ye, 20⁰C/dak. ısıtma hızıyla tekrar ısıtılan örneklerin ikinci erime endotermeleri kaydedilmiştir. Tablo 4.6 ve 4.7'de polimerlere ve harman kompozit örneklere ait erime ve kristallenme sıcaklıkları, erime entalpileri ve kristalizasyon yüzdeleri verilmiştir.

Örneklerin kristalizasyon yüzdeleri (3.2) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$X_c \% = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H_m^0} \times 100 \quad (3.2)$$

ΔH_m : Harmanlar için erime entalpisi

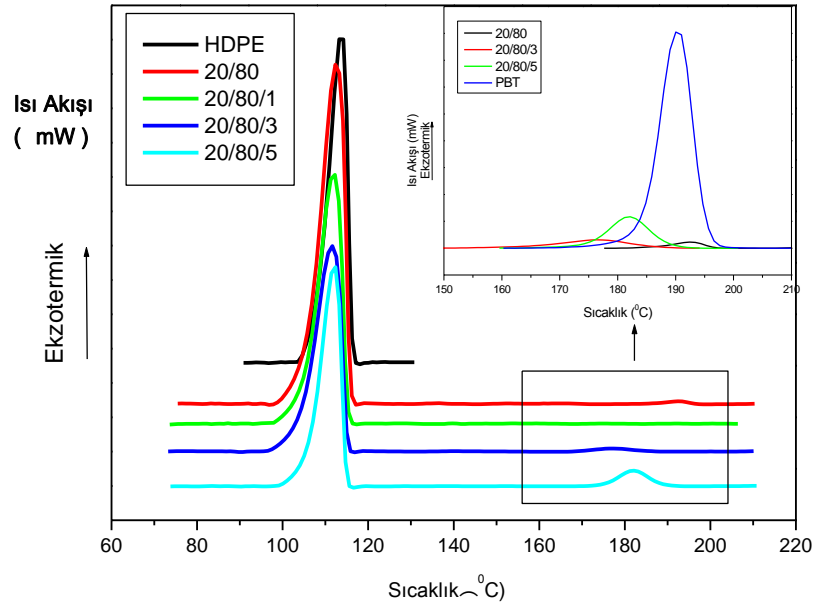
ΔH^0_m : %100 kristalin HDPE ya da PBT'nin erime entalpisi

w : Bileşenin ağırlık fraksiyonu

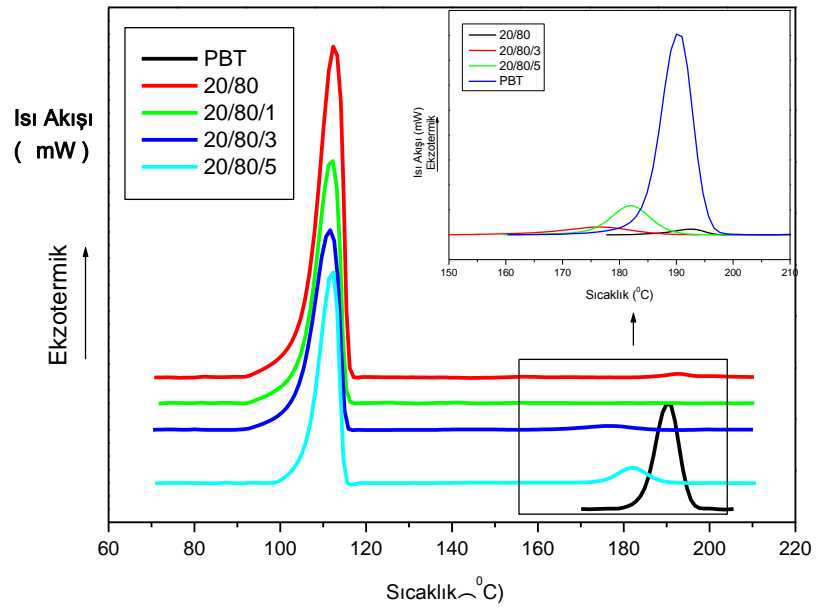
DSC grafikleri iki ana başlık altında incelenmiştir. İlk grupta harman bileşimi sabit tutulurken, farklı miktarlardaki organokil ilavelerinin erime ve kristallanma sıcaklıklarına etkisi incelenmiştir. İkinci grupta ise sabit harman bileşiminde eşit miktardaki farklı uyumlaştırıcıların etkisi incelenmiş ve sonuçlar saf PBT ve HDPE polimerleri ile karşılaştırılmıştır.

4.2.1. Sabit harman bileşiminde kil miktarının değiştirilmesi ile hazırlanan örneklerin DSC Analizi Sonuçları

PBT/HDPE 20/80 harmanının ve bu harmana farklı miktarlarda yapılan C15A ilavesinin saf PBT ve HDPE ile karşılaştırılması Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de verilmiştir.

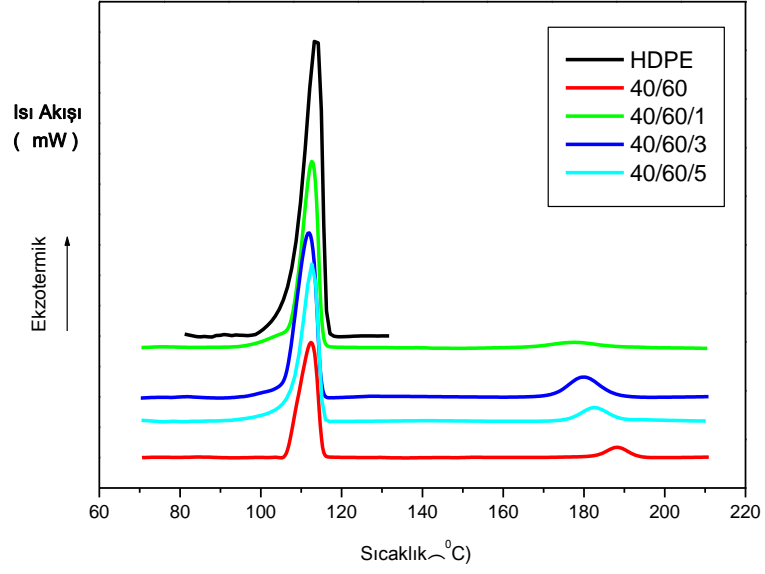


Şekil 4.6: P200, P201, P203, P205 harmanlarının kristallenme ekzotermelerinin HDPE ile karşılaştırılması

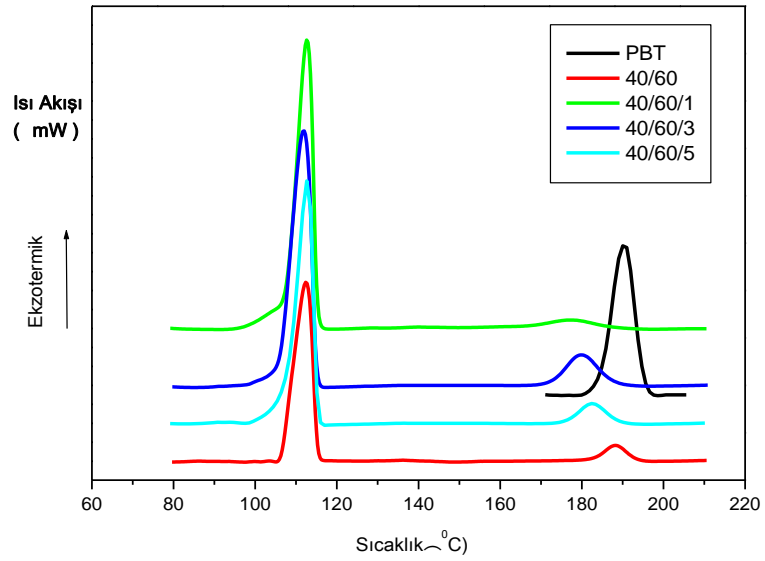


Şekil 4.7: P200, P201, P203, P205 harmanlarının kristallenme ekzotermelerinin PBT ile karşılaştırılması

Şekil 4.8 ve 4.9’da farklı miktarlarda C15A içeren PBT/HDPE 40/60 örneklerinin kristallenme ekzotermi verilmektedir.

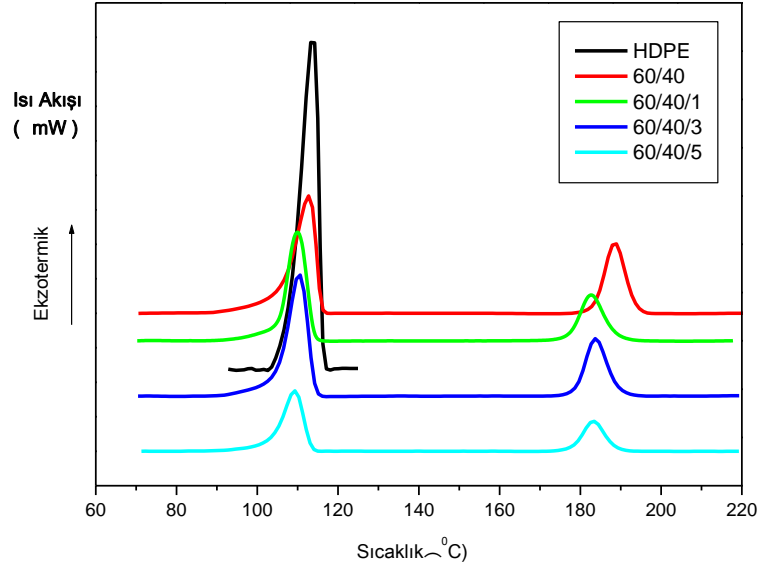


Şekil 4.8: P400, P401, P403, P405 harmanlarının kristallenme ekzotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması

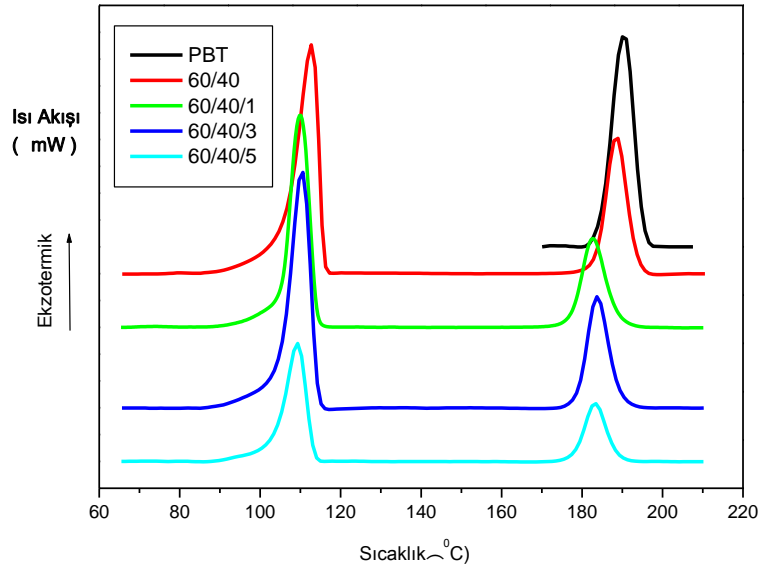


Şekil 4.9: P400, P401, P403, P405 harmanlarının kristallenme ekzotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

PBT/HDPE 60/40 harmanlarına ait kristallenme ekzotermi şekil 4.10 ve 4.11 de görülmektedir.

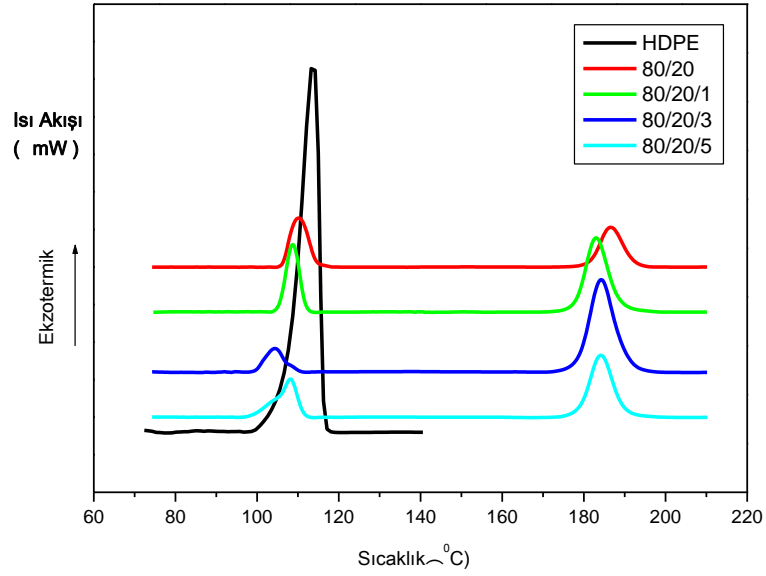


Şekil 4.10: P600, P601, P603, P605 harmanlarının kristallenme ekzotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması

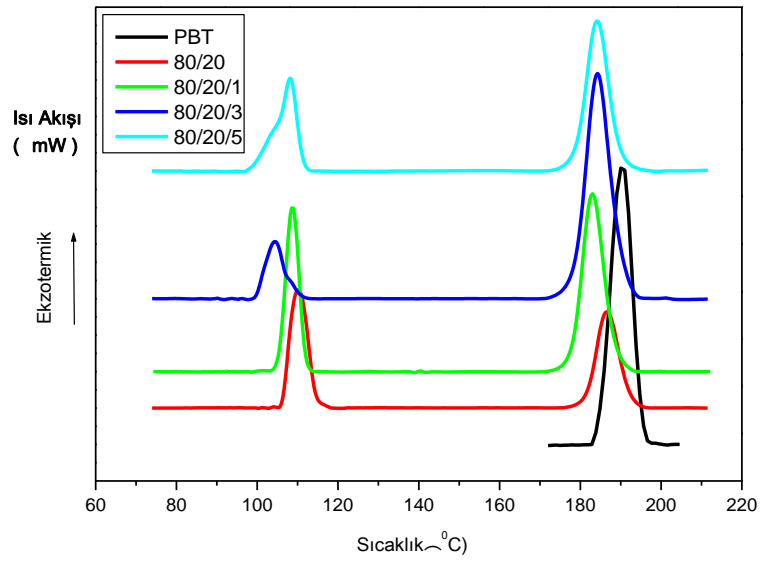


Şekil 4.11: P600, P601, P603, P605 harmanlarının kristallenme ekzotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

PBT/HDPE 80/20 harmanlarına ait kristallenme ekzotermi şekil 4.12 ve 4.13 de verilmiştir.

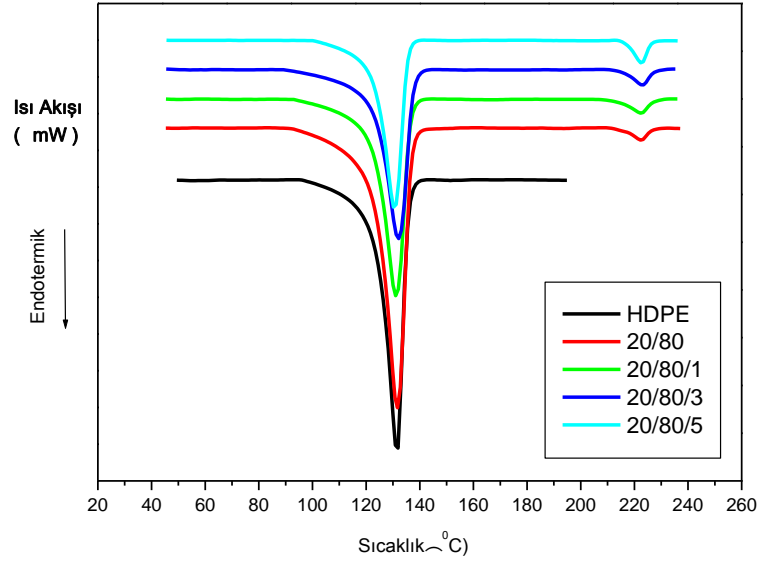


Şekil 4.12: P800, P801, P803, P805 harmanlarının kristallenme ekzotermi HDPE ile karşılaştırılması

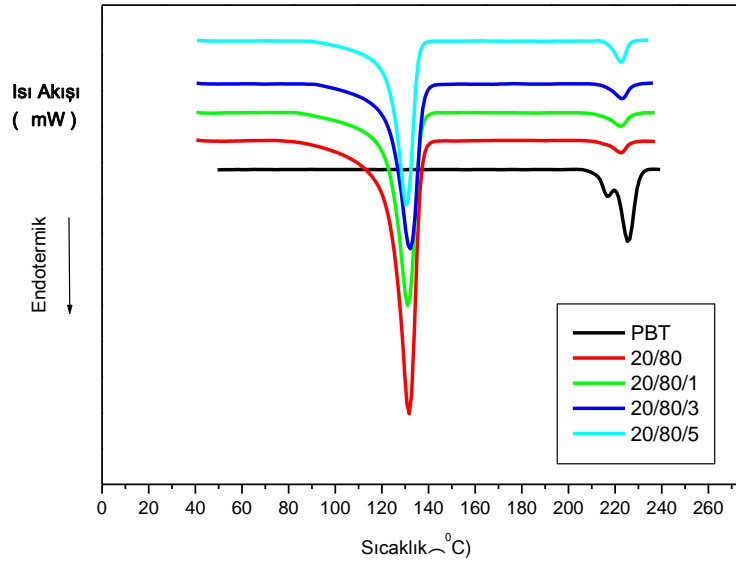


Şekil 4.13: P800, P801, P803, P805 harmanlarının kristallenme ekzotermi PBT ile karşılaştırılması

PBT/HDPE 20/80 harmanlarına farklı miktarlarda C15A ilavesinin erime endotermilerine etkisi şekil 4.14 ve 4.15’de verilmiştir.

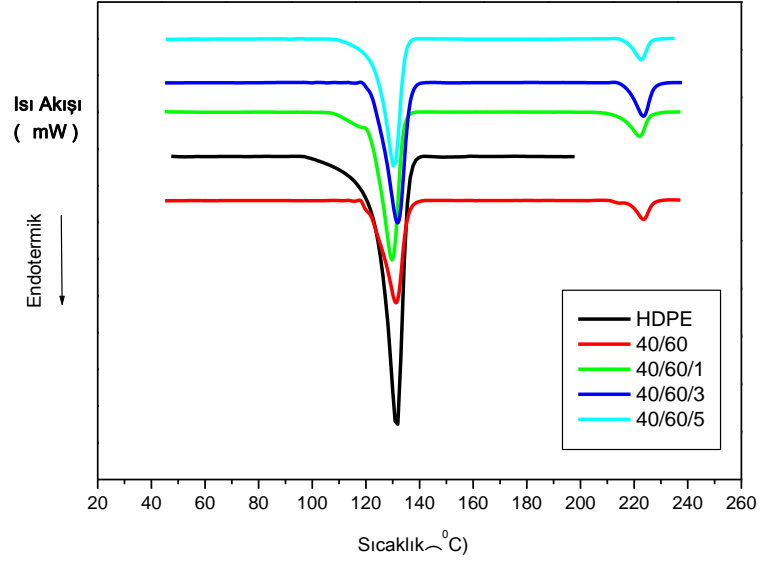


Şekil 4.14: P200, P201, P203, P205 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması

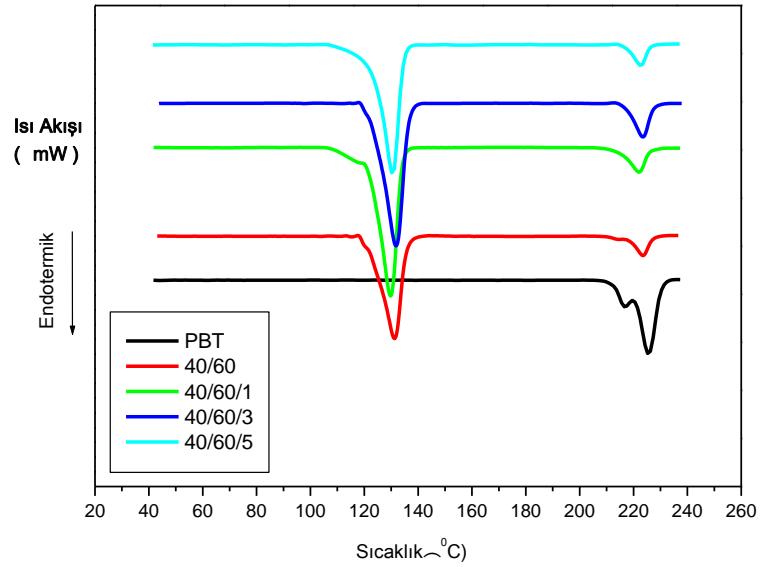


Şekil 4.15: P200, P201, P203, P205 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

PBT/HDPE 40/60 harmanlarına ait erime endotermi şekil 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.

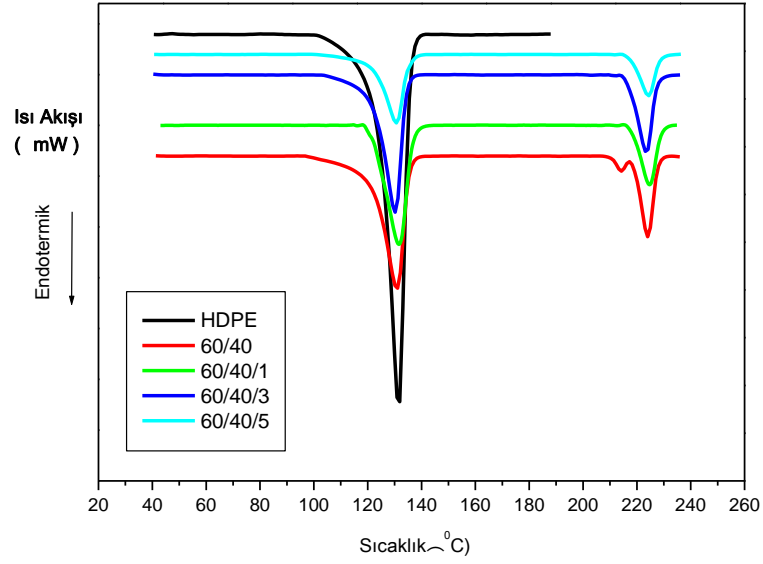


Şekil 4.16: P400, P401, P403, P405 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması

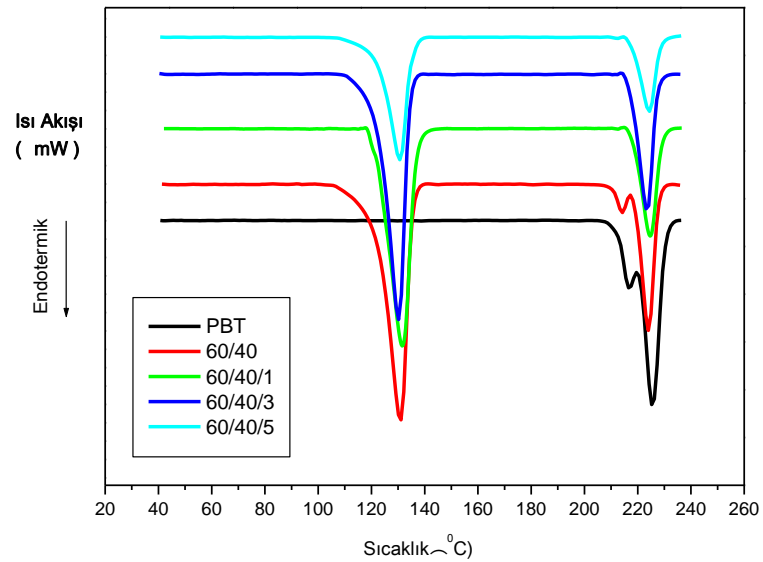


Şekil 4.17: P400, P401, P403, P405 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

C15A ilavesinin erime endotermi üzerindeki etkisi PBT/HDPE 60/40 harmanları için şekil 4.18 ve 4.19’da verilmiştir.

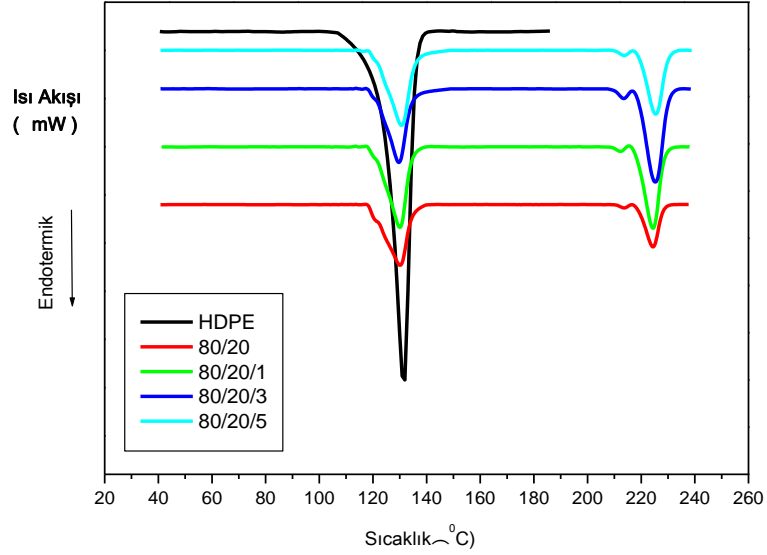


Şekil 4.18: P600, P601, P603, P605 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması

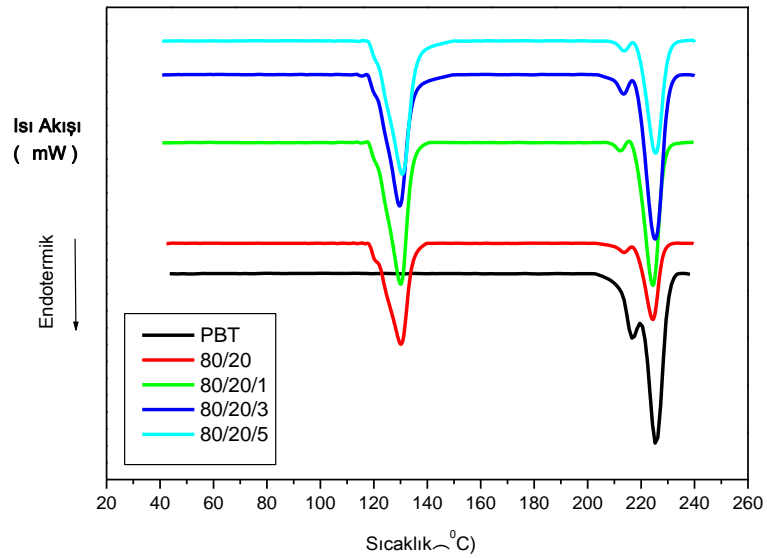


Şekil 4.19: P600, P601, P603, P605 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

PBT/HDPE 80/20 harmanlarında farklı miktarlarda kullanılan C15A'nın erime endotermine etkisi şekil 4.20 ve 4.21'de verilmiştir.

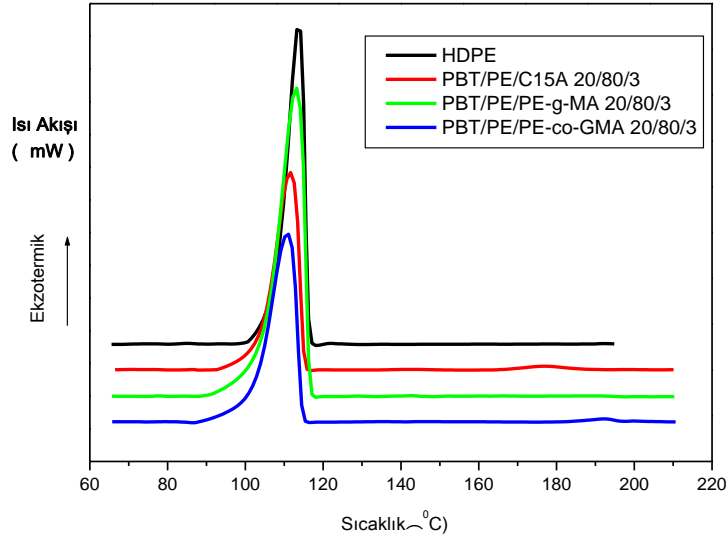


Şekil 4.20: P800, P801, P803, P805 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması

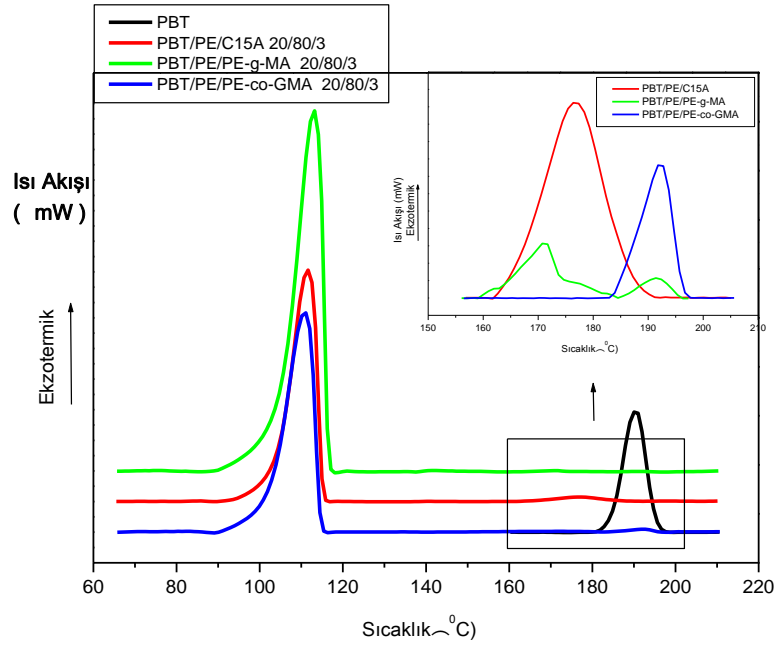


Şekil 4.21: P800, P801, P803, P805 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

4.2.2. Sabit harman bileşiminde eşit miktarda farklı uyumlaştırıcı kullanarak hazırlanan örneklerin DSC analiz sonuçları

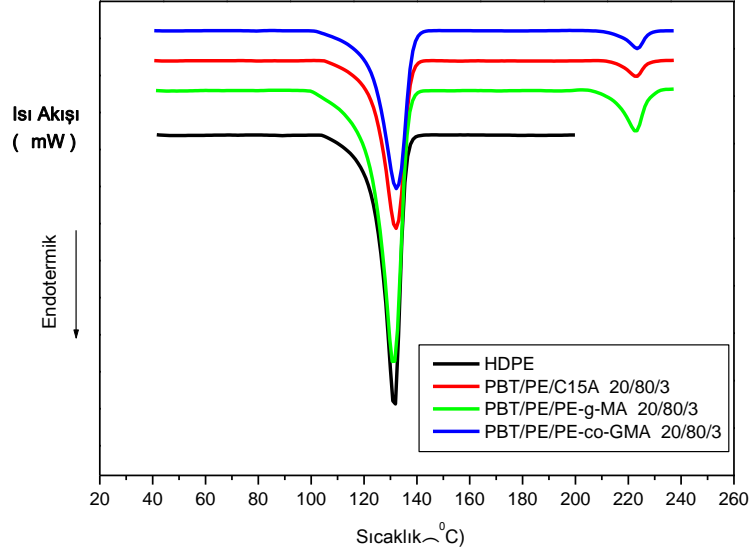


Şekil 4.22: P203, H2031, H2032 harmanlarının kristallenme ekzotermelerinin HDPE ile karşılaştırılması

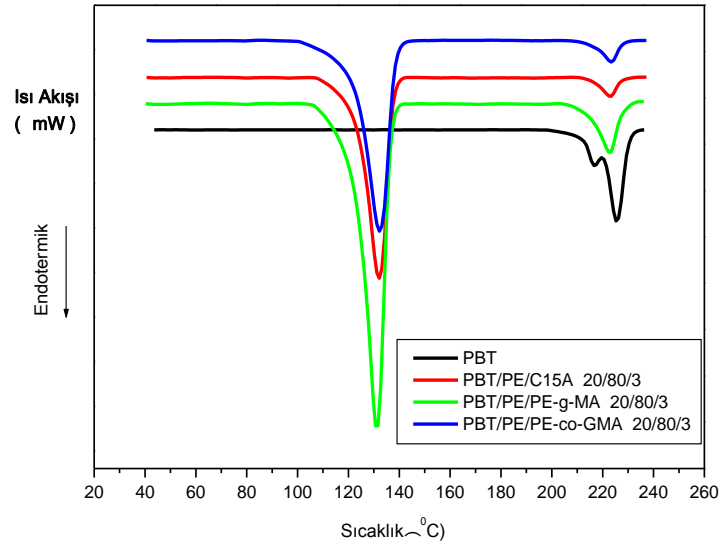


Şekil 4.23: P203, H2031, H2032 harmanlarının kristallenme ekzotermelerinin PBT ile karşılaştırılması

Cloisite C15A, PE-g-MA ve PE-co-GMA'nın 3 phr oranında ilavesinin PBT/HDPE 20/80 harmanlarının kristallenme ekzotermilerine etkisi şekil 4.22 ve 4.23'de, erime endotermilerindeki değişim ise şekil 4.24 ve 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24: P203, H2031, H2032 harmanlarının erime endotermilerinin HDPE ile karşılaştırılması



Şekil 4.25: P203, H2031, H2032 harmanlarının erime endotermilerinin PBT ile karşılaştırılması

Harmanların iki ayrı erime ve kristalizasyon piki vermesi iki polimerin birbiri ile uyumsuz olduğunu göstermektedir. P200, P400, P600 ve P800 örneklerinde PBT ve HDPE'nin erime ve kristallenme sıcaklıkları ayrı ayrı incelendiğinde PBT'nin erime sıcaklığında az miktarda düşüş görülürken HDPE'nin erime sıcaklığında kayda değer bir değişim görülmemiştir. Kristallenme sıcaklıklarında ise bu durumun tam tersi söz konusudur. HDPE'nin kristallenme sıcaklığındaki düşüş, PBT'ye oranla daha fazladır.

Harmanlara kil ilavesinin erime ve kristallenme davranışlarına etkisi incelendiğinde, kilin dağılımına bağlı olarak harmanı oluşturan polimerlerde farklı etkiler oluşturduğu görülmektedir. Organo-kil polar yapıdaki PBT içinde dağıldığı için PBT'nin kristalizasyon sıcaklıklarında düşüş görülmüştür. Kristalizasyonun gecikmesi, kil tabakalarının PBT'nin zincir hareketini sınırlamasından kaynaklanmaktadır. Erime endotermine bakıldığında, saf PBT ve organo-kil ilavesi yapılmayan örneklerde PBT'ye ait iki ayrı erime piki görülürken organo-kil ilavesi yapılan örneklerde tek pik görülmektedir. İki ayrı erime pikinin olması, polimerin kristalizasyonu sırasında farklı iki kristal yapının oluşması anlamına gelmektedir. Kristalizasyonun gecikerek daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi ve tek erime pikinin görülmesi, kristalizasyonun daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. PBT'nin erime sıcaklıklarında ve HDPE'nin kristallenme ve erime sıcaklıklarında kil ilavesi yapılmayan örneklere göre önemli bir farklı gözlenmemiştir.

Organokil yerine uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA ve PE-co-GMA kullanılması ile HDPE'nin erime sıcaklığında artış görülmüştür. PBT'nin erime sıcaklıklarında ise değişiklik görülmemiştir fakat erime pikleri incelendiğinde kristal yapının homojen olduğu söylenebilir. PBT'nin kristalizasyon pikleri incelendiğinde ise, PE-g-MA'nın organo-kil ile benzer şekilde kristalizasyonu geciktirdiği, PE-co-GMA'nın ise böyle bir etki yaratmadığı görülmüştür.

Tablo 4.6: Hazırlanan örneklerin erime sonuçları ve % kristallanma dereceleri

| Örnekler | HDPE | | | Polibütilen Tereftalat | | |
|----------|--------------------------|---------------------------|---------|--------------------------|---------------------------|---------|
| | $T_m (^{\circ}\text{C})$ | $\Delta H_m (\text{J/g})$ | % X_c | $T_m (^{\circ}\text{C})$ | $\Delta H_m (\text{J/g})$ | % X_c |
| H1 | 131,9 | 188 | 67,4 | - | - | - |
| P1 | - | - | - | 225,3 | 40,8 | 28 |
| P200 | 131,8 | 160 | 71,7 | 221,5 | 4,3 | 14,9 |
| P201 | 131 | 162 | 72,6 | 223,3 | 4,9 | 16,9 |
| P203 | 131,2 | 140 | 62,7 | 223,5 | 8,4 | 28,8 |
| P205 | 131,2 | 117 | 52,4 | 221,4 | 9,2 | 31,4 |
| P400 | 131,6 | 83,4 | 49,8 | 223,8 | 12,9 | 22,2 |
| P401 | 129,1 | 117 | 69,9 | 221,8 | 17,4 | 29,9 |
| P403 | 131,4 | 80,7 | 48,2 | 223,4 | 13,4 | 23 |
| P405 | 131,2 | 112 | 66,9 | 225,5 | 11,3 | 19,4 |
| P600 | 131,1 | 47,4 | 42,5 | 223,3 | 15,9 | 18,2 |
| P601 | 131,5 | 48,7 | 43,6 | 224,6 | 17,2 | 19,7 |
| P603 | 129,3 | 61,1 | 54,7 | 223,1 | 22 | 25,2 |
| P605 | 130,7 | 49,6 | 44,4 | 223,5 | 18 | 20,6 |
| P800 | 130,5 | 44,2 | 79,2 | 224,2 | 26,1 | 22,4 |
| P801 | 130,1 | 36 | 64,4 | 223,8 | 29,1 | 25 |
| P803 | 129,5 | 24,6 | 44,1 | 224,9 | 27 | 23,2 |
| P805 | 130,2 | 28,3 | 50,7 | 224,9 | 18,3 | 15,7 |
| H2031 | 132,5 | 110 | 49,3 | 222,7 | 9,1 | 31,4 |
| H2032 | 132,2 | 129 | 57,8 | 223,4 | 8,6 | 29,6 |

Tablo 4.7: Hazırlanan örneklerin kristallenme sonuçları

| Örnekler | HDPE | | Polibütilen Tereftalat | |
|----------|---------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | Tc(⁰ C) | ΔH_c (J/g) | Tc(⁰ C) | ΔH_c (J/g) |
| H1 | 119 | -147 | - | - |
| P1 | - | | 190 | -51,3 |
| P200 | 112,5 | -14,1 | 191,9 | -2,6 |
| P201 | 112,2 | -20,4 | - | - |
| P203 | 111,6 | -150 | 176,4 | -5 |
| P205 | 112,4 | -115 | 182,2 | -9 |
| P400 | 112,4 | -72,1 | 188,6 | -8,1 |
| P401 | 112,9 | -111 | 176,8 | -7,2 |
| P403 | 111,3 | -73,7 | 180,3 | -14,1 |
| P405 | 112,6 | -113 | 182,4 | -13,1 |
| P600 | 112,7 | -49,3 | 189,9 | -26,6 |
| P601 | 110,1 | -45,7 | 182,6 | -22,1 |
| P603 | 110,6 | -60,3 | 183,7 | -27,6 |
| P605 | 109,3 | -48,3 | 182,5 | -21,3 |
| P800 | 110,3 | -30,4 | 186,5 | -33,7 |
| P801 | 108,9 | -19,7 | 183,3 | -38,6 |
| P803 | 104,8 | -15 | 184 | -39,3 |
| P805 | 107,7 | -19,4 | 184,3 | -24,3 |
| H2031 | 112,6 | -102 | - | - |
| H2032 | 110,1 | -109 | 191,8 | -2 |

4.3. PBT-HDPE HARMANLARININ DMA ANALİZLERİ

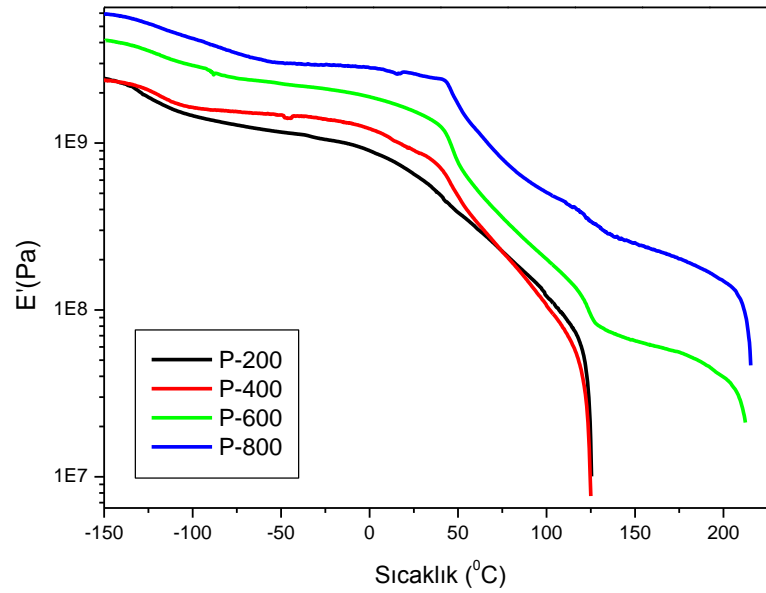
Polimer harman ve kompozitlerin viskoelastik özelliklerinin karakterize edilmesi için kullanılan termal analiz metotlarından biri de dinamik mekanik analizdir (DMA). DMA yönteminde, malzemelere belirli frekansta kuvvet uygulanması ile viskoelastik özelliklerin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi ölçülür.

Dinamik mekanik analiz ile örneklerin elastik modül (E'), kayıp modül (E'') ve $\tan \delta$ değerleri elde edilir. Elastik modül (saklanan modül), malzemenin elastikiyetinin bir ölçüsüdür. Kayıp modül ise malzemenin iç devinim ve sürtünmeler sonucu enerji kaybının ya da viskoz davranışının bir ölçüsüdür. Kayıp modülün elastik modüle oranı $\tan \delta$ değerini verir.

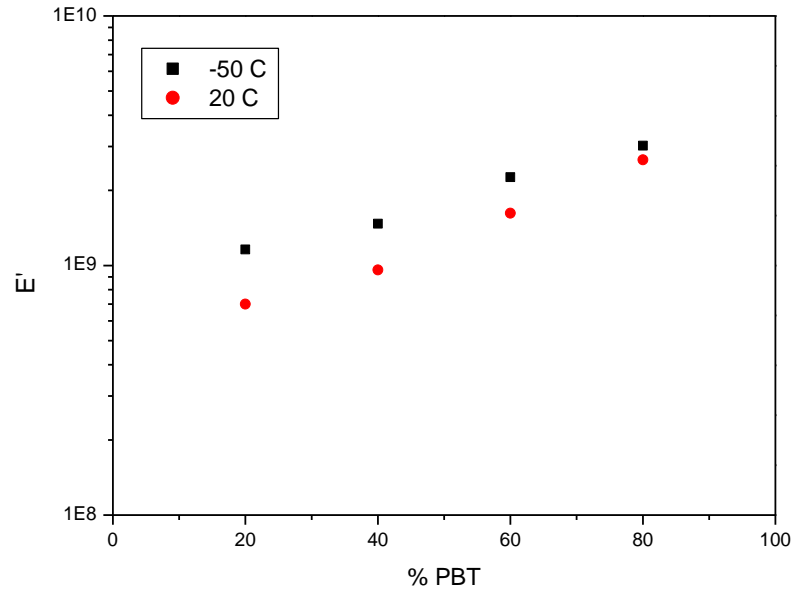
$$\tan \delta = E''/E' \quad (4.1)$$

4.3.1. Örneklerin Elastik Modüllerinin İncelenmesi

Şekil 4.26'da farklı PBT/HDPE oranlarında hazırlanan ve kil ilavesi yapılmayan harmanlara ait elastik modül değerleri verilerek harman bileşimine göre elastik modül değişimi incelenmiştir. Şekil 4.27'de ise bu harmanların -50°C 'da ve 20°C 'daki modül değerlerinin artan PBT oranına bağlı olarak değişimi gösterilmektedir.



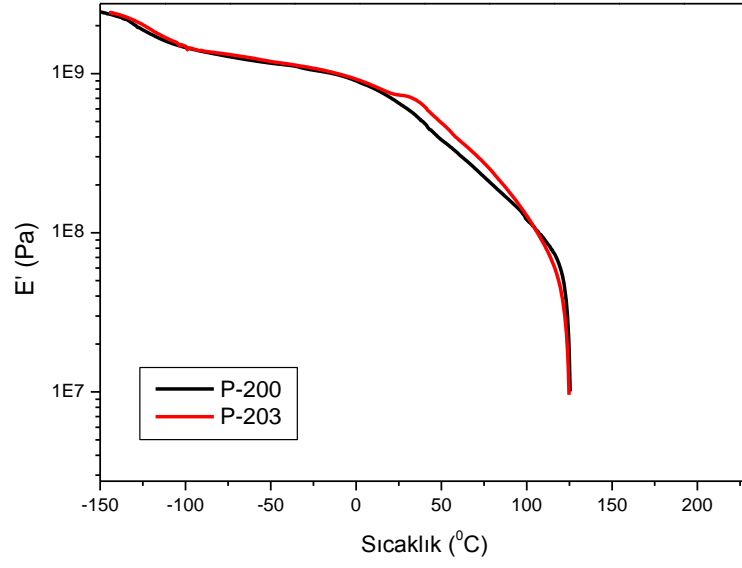
Şekil 4.26: P200, P400, P600, P800 harmanlarının elastik modüllerinin karşılaştırılması



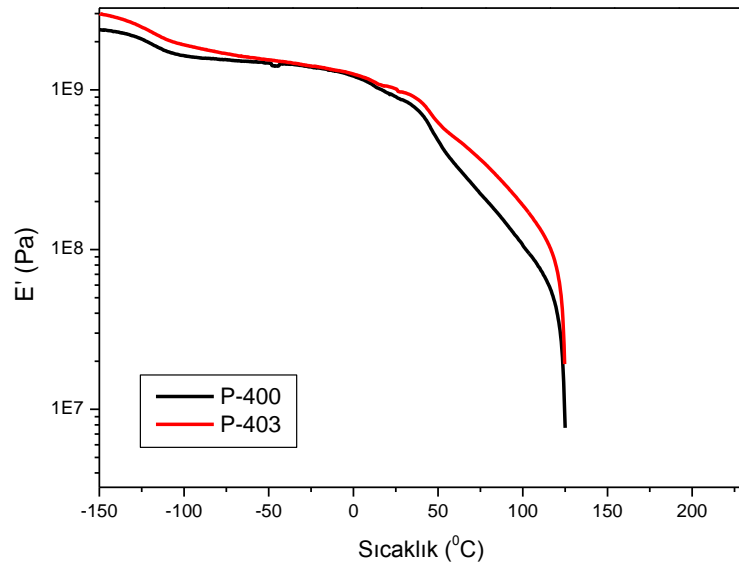
Şekil 4.27: Sabit sıcaklık değerlerinde PBT oranına bağlı olarak elastik modül değişimi

PBT, yüksek elastik modül değerine sahip bir termoplastik poliester malzemedir. HDPE ise, PBT'ye oranla daha düşük elastik modüle sahip bir malzemedir ve PBT/HDPE harmanlarında karışım oranına bağlı olarak elastik modül değerini düşürür ve malzemenin sertliği azalır. Şekil 4.26'da verilen PBT/HDPE harmanlarına ait elastik modül değerlerine bakılacak olursa en düşük modül değeri PBT/HDPE 20/80 harmanında görülmektedir. Harmanlarda PBT miktarı arttıkça elastik modül değeri de artmaktadır.

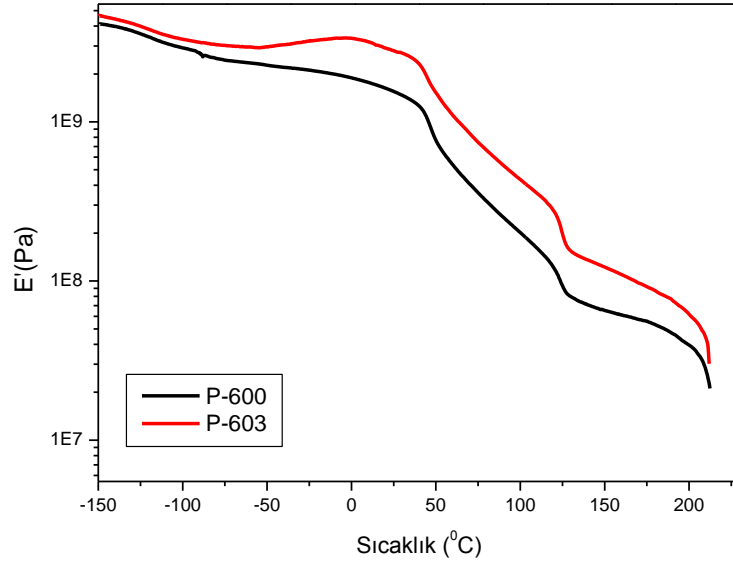
Şekil 4.27'de ise -50°C ve 20°C sıcaklık değerlerinde P200, P400, P600, P800 harman örneklerine ait elastik modül değerleri verilmiştir. Bu grafikte de sabit sıcaklık değerinde elastik modül değerinin artan PBT oranı ile arttığı ve harman bileşimine bağlı olarak her iki sıcaklıkta da elastik modül değişiminin doğrusal olduğu görülmektedir. Şekil 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de P200, P400, P600 ve P800 örneklerine 3 phr kil ilavesinin harmanların elastik modül değerlerine etkisi her karışım oranı için ayrı ayrı verilmiştir.



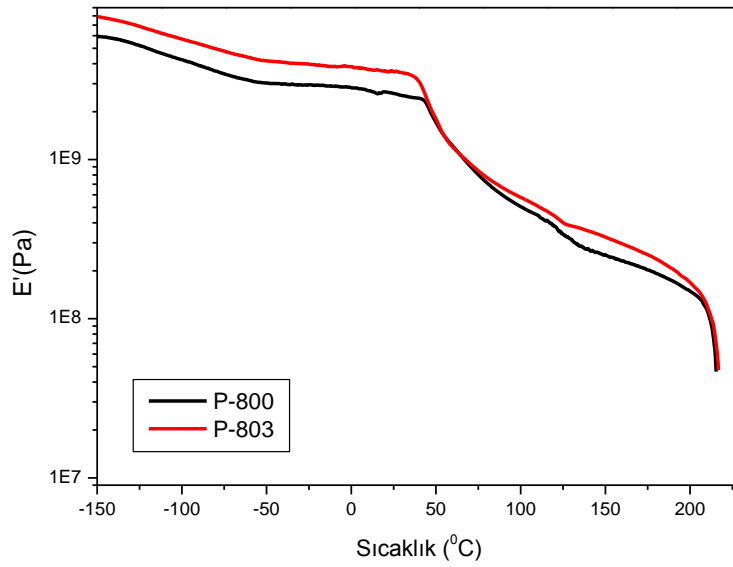
Şekil 4.28: P200 ve P203 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.29: P400 ve P403 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması



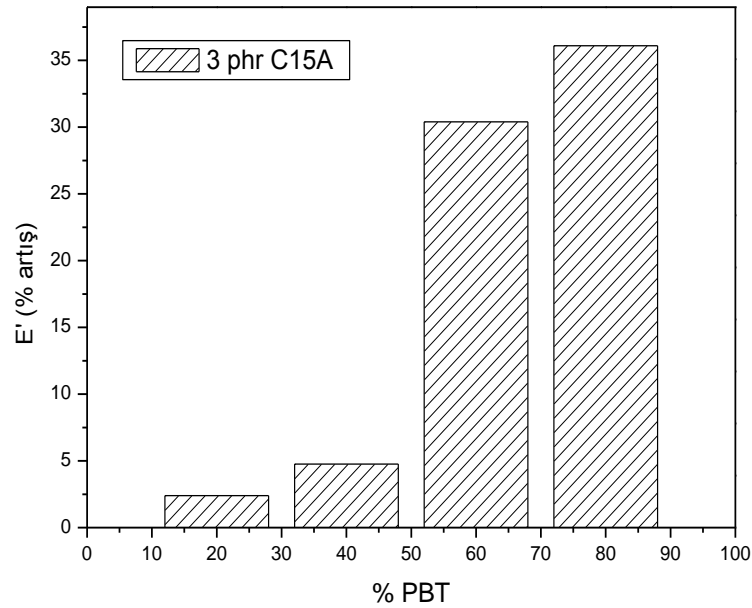
Şekil 4.30: P600 ve P603 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.31: P800 ve P803 harmanlarının elastik modül değerlerinin karşılaştırılması

3 phr organo-kil ilavesinin PBT/HDPE harmanlarına etkisi incelendiğinde bütün karışım oranlarında organo-kilin elastik modülü arttırdığı görülmüştür. Organo-kil rijit yapıdadır ve PBT/HDPE harmanlarında kendisi gibi polar yapıda olan PBT içinde dağılmaktadır. Bu nedenle harmanda PBT oranı arttıkça organo-kilin elastik modüle etkisi de artmıştır. En yüksek artış XRD sonuçlarında görülen kilin eksfoliye yapıda olduğu PBT/HDPE/C15A 80/20/3 (P803) harmanında görülmüştür.

Şekil 4.28 ve 4.29'da harmana organo-kil ilavesi ile HDPE'in camsı geçiş sıcaklığının değişmediği fakat PBT'nin camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Bu bulgu, XRD analizlerinde öngörülen kil tabakalarının bu bileşimdeki örneklerde dağılmış PBT fazında bulduklarını göstermektedir. Şekil 4.30'da verilen 3 phr organo-kil içeren PBT/HDPE 60/40 harmanı için de daha az belirgin olmakla birlikte, benzer sonuç gözlenmiştir. Şekil 4.31'de verilen PBT/HDPE 80/20 harmanında organo-kil ilavesiyle PBT'nin camsı geçiş sıcaklığında diğer örneklerdeki gibi belirgin bir artışın gözlenmemiştir. PBT oranındaki artış ile bu etkinin azalmasının, sabit kil oranında PBT oranının artışına bağlı olarak kil/PBT oranının belirgin bir şekilde azalmasından ve buna bağlı olarak polimer zincirlerinin uç kısımlarının hareketinin yeterli düzeyde sınırlanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

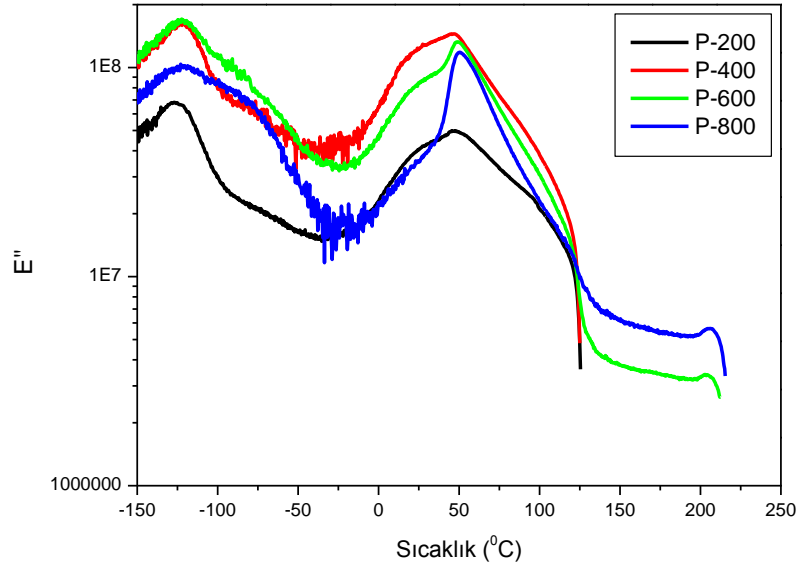


Şekil 4.32: P200, P400, P600 ve P800 harmanlarına 3 phr organo-kil ilavesinin E' değerinde sağladığı % artış

Şekil 4.32’de verilen grafikte -50°C ’da 3 phr kil ilavesinin elastik modül değerinde sağladığı % artış değerleri harman bileşimine göre verilmiştir. P203 örneğinde P200 örneğine göre % 2,4 oranında olan artış harmandaki PBT oranının artmasıyla giderek artarak PBT’nin %80 oranında kullanıldığı harmanda %36,1 değerine ulaşmıştır.

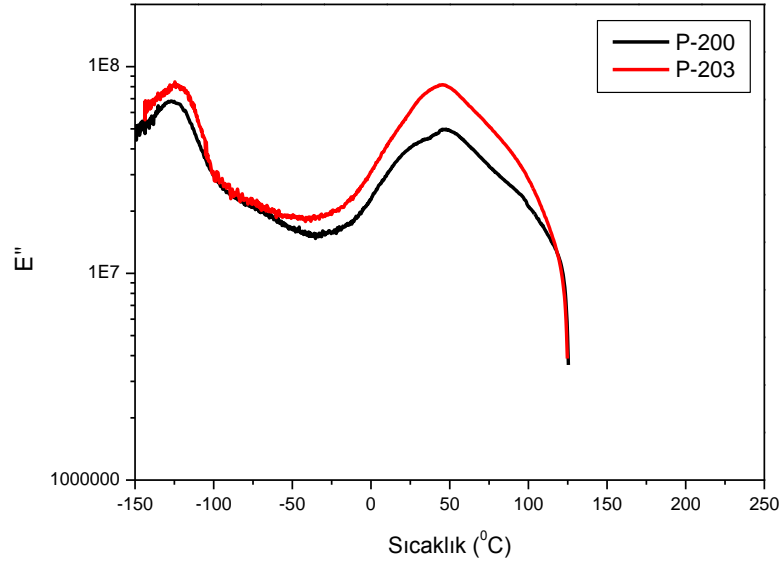
4.3.2. Örneklerin Kayıp Modüllerinin ve Tan δ Değerlerinin İncelenmesi

Şekil 4.33’de organo-kil ilavesi yapılmamış olan PBT/HDPE harmanlarının kayıp modül değerleri karşılaştırılmaktadır. HDPE’nin sürekli fazı oluşturduğu PBT/HDPE 20/80 harmanında elde edilen kayıp modül değeri, harmandaki PBT oranının artmasıyla artış göstermiştir. Ancak karışım oranlarının birbirine yakın olduğu PBT/HDPE 40/60 ve 60/40 harmanlarında kayıp modül değerinin PBT/HDPE 20/80 ve 80/20 örneklerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, harman bileşiminin eş sürekli yapıya yakın olduğu durumdaki modülün, bileşenlerden birinin dağılmış diğerinin sürekli fazı oluşturduğu heterojen/uyumsuz yapıda olduğu durumdaki modülden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Eş sürekli yapının modül artışı, polimer harman hazırlanmasındaki temel amaçlardan biri olduğu bilinmektedir.

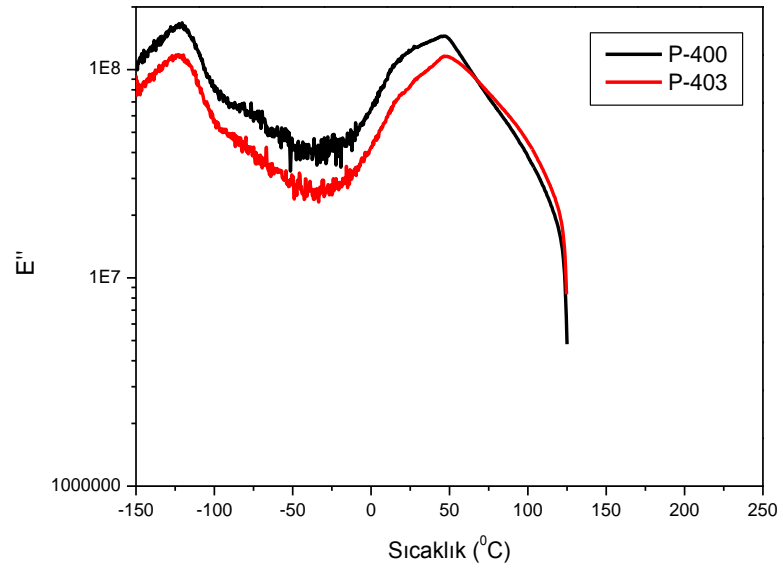


Şekil 4.33: P200, P400, P600, P800 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması

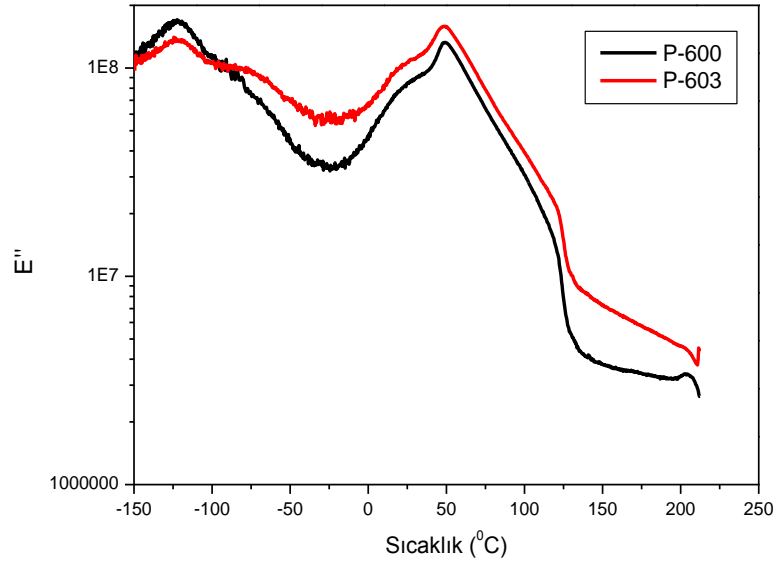
Şekil 4.34, 4.35, 4.36 ve 4.37’de ise PBT/HDPE harmanlarına 3 phr oranındaki organo-kil ilavesinin etkisi her harman bileşimi için ayrı ayrı verilmiştir.



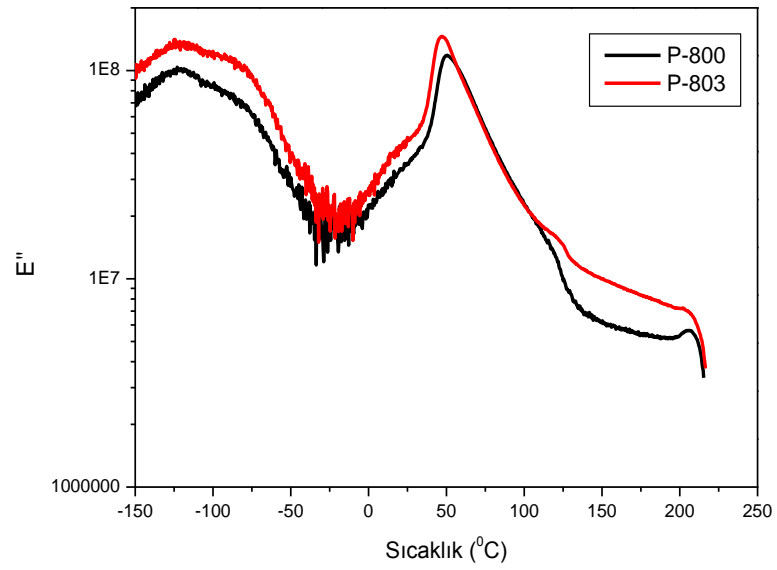
Şekil 4.34: P200 ve P203 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.35: P400 ve P403 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması

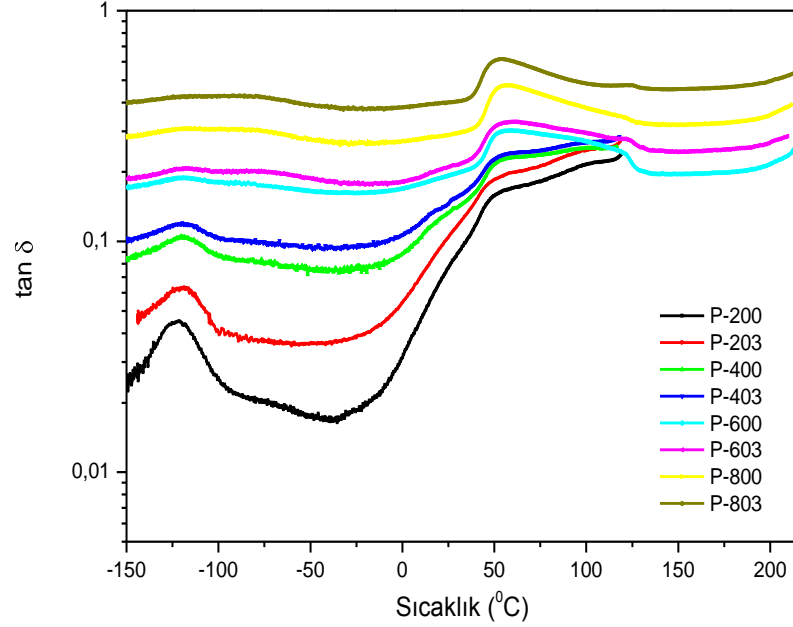


Şekil 4.36: P600 ve P603 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.37: P800 ve P803 harmanlarının kayıp modül değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.38’de harman bileşimindeki değişimin ve her harman oranına yapılan 3 phr organo-kil ilavesinin tan δ değerine etkisi gösterilmektedir.



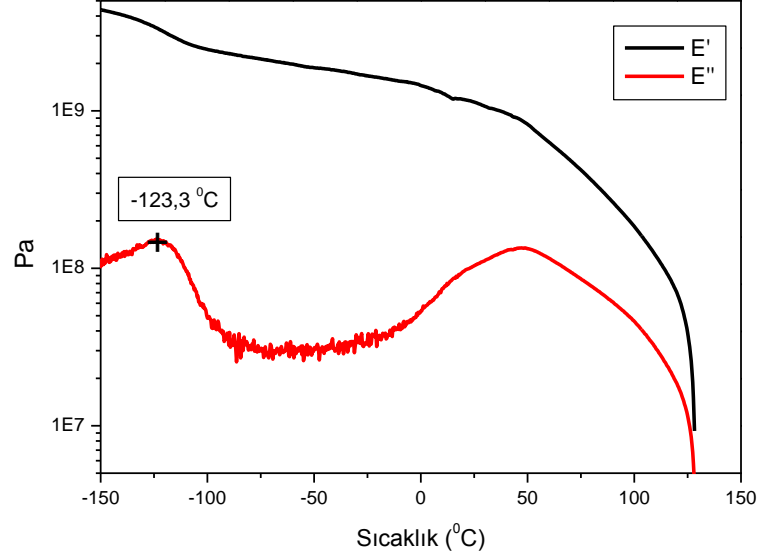
Şekil 4.38: Farklı harman bileşimlerinde ve 3 phr kil ilavesinde tan δ değişimi

4.3.3. Hazırlanan Örneklerin Tg Değerlerinin Tayini

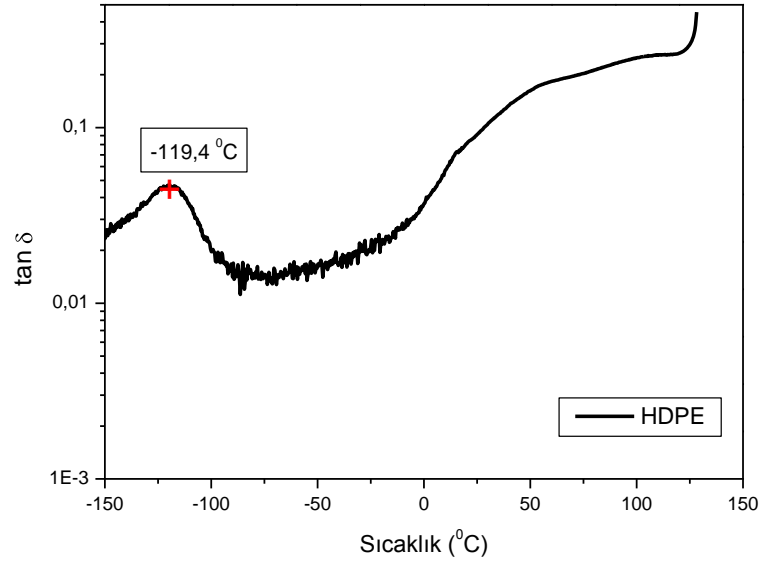
DMA analizinde Tg değeri, hem elastik modül, hem kayıp modül ve hem de tan δ grafiklerindeki değişimlerden elde edilebilir[82]. Harmanlara ait eğriler, HDPE'nin ve PBT'nin Tg değerlerini gösteren iki ayrı pik vermektedir.

Bu çalışmada, Tg değerleri tan δ -sıcaklık eğrilerinden hesaplanmıştır. E'' grafiğindeki piklerin daha keskin olması daha hassas ölçüm alınmasına olanak verirken, en doğru sonucun elde edilebilmesi için HDPE'nin DMA analizi sonucunda E'' ve tan δ değerlerinden elde edilen Tg değerleri, literatürde verilen HDPE'nin Tg değeri ile karşılaştırılmıştır. HDPE'nin Tg değeri literatürdeki kaynaklarda -114°C olarak verilmiştir[83]. Tan δ eğrisinden tayin edilen Tg değerinin bu sonucuna daha yakın olduğu görülmüştür.

Şekil 4.39 ve 4.40'da HDPE'nin elastik modül, kayıp modül ve $\tan \delta$ değerleri, şekil 4.41'de ise PBT'nin elastik modül ve kayıp modül değerleri verilmiştir.



Şekil 4.39: HDPE'nin elastik modül ve kayıp modül eğrileri



Şekil 4.40: HDPE'nin $\tan \delta$ eğrisi

Tablo 4.8: Hazırlanan örneklerin Tg değerleri

| ÖRNEK | T_g (HDPE) | T_g (PBT) |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|
| HDPE | -119,4 | - |
| P200 | -121,8 | 48,0 |
| P203 | -120,0 | 49,9 |
| P400 | -120,8 | 53,8 |
| P403 | -119,4 | 55,0 |
| P600 | -120,4 | 56,0 |
| P603 | -117,8 | 56,8 |
| P800 | -115,4 | 56,7 |
| P803 | -113,6 | 52,6 |
| PBT | - | 51,8 |

4.4. PBT-HDPE HARMANLARININ SEM ANALİZLERİ

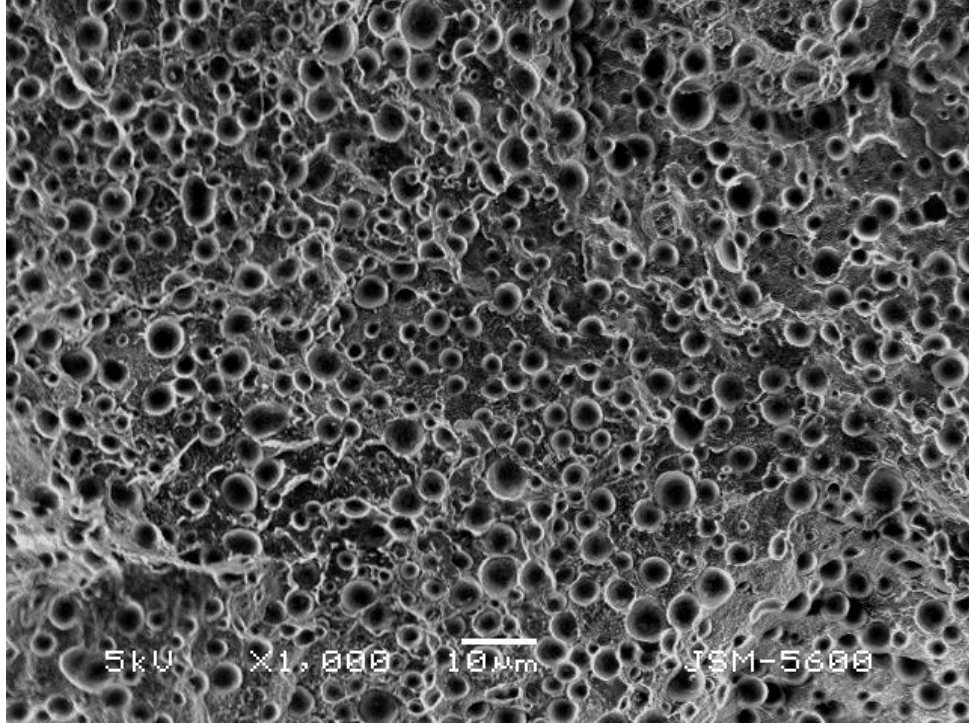
Taramalı elektron mikroskopisi(SEM), polimer harmanların morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan güvenilir bir yöntemdir. SEM fotoğrafı ile polimer harmanlarında dispers fazın dağılımı ya da dispers partiküllerin büyüklükleri hesaplanabilir.

Uyumsuz harmanlar, eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlandığında bileşenlerden biri diğerinin içinde mekanik olarak dağıtılır. Bu polimer harmanların yapı ve morfolojisine, viskozite, polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, proses şartları (sıcaklık ve zaman) ve bileşenlerin arasındaki etkileşimler etki etmektedir.

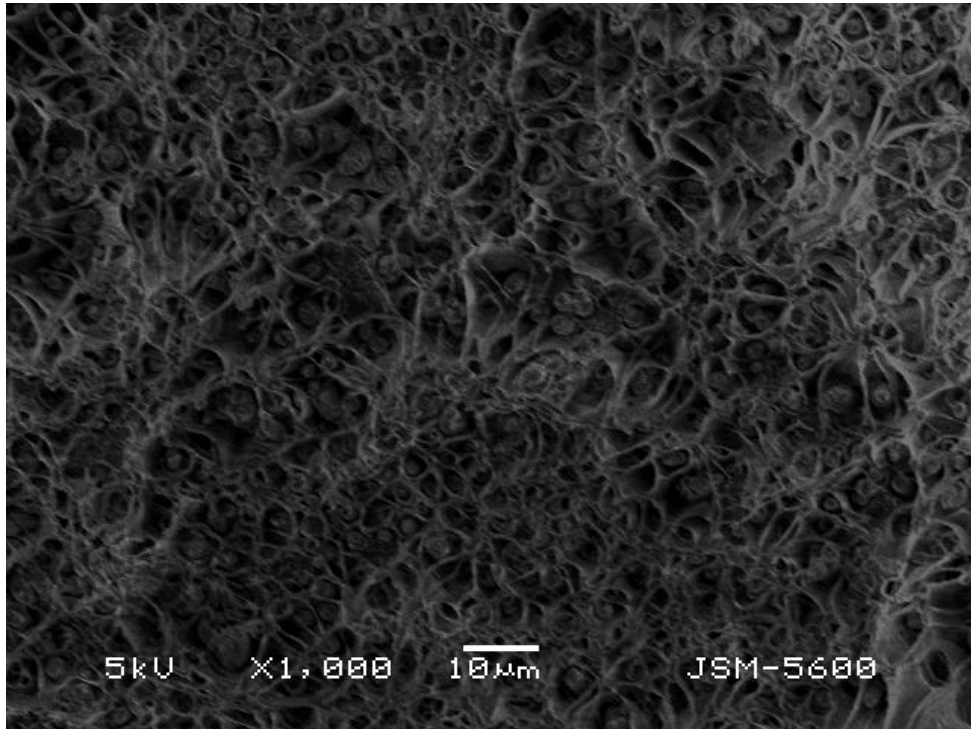
Bu bölümde farklı bileşimlerdeki bazı PBT/HDPE harmanlarının SEM fotoğrafları çekilmiş ve örneklerin mikro-yapıları incelenmiştir. Uyumsuz PBT/HDPE harmanına kil ilavesi, kil yerine uyumlaştırıcı kullanılması ve farklı harman bileşimleri kıyaslanmıştır.

İlk olarak uyumsuz PBT/HDPE 20/80 harmanında ve 3 phr kil ilavesi ile hazırlanan harmanda kil ilavesinin etkisi incelenmiştir.

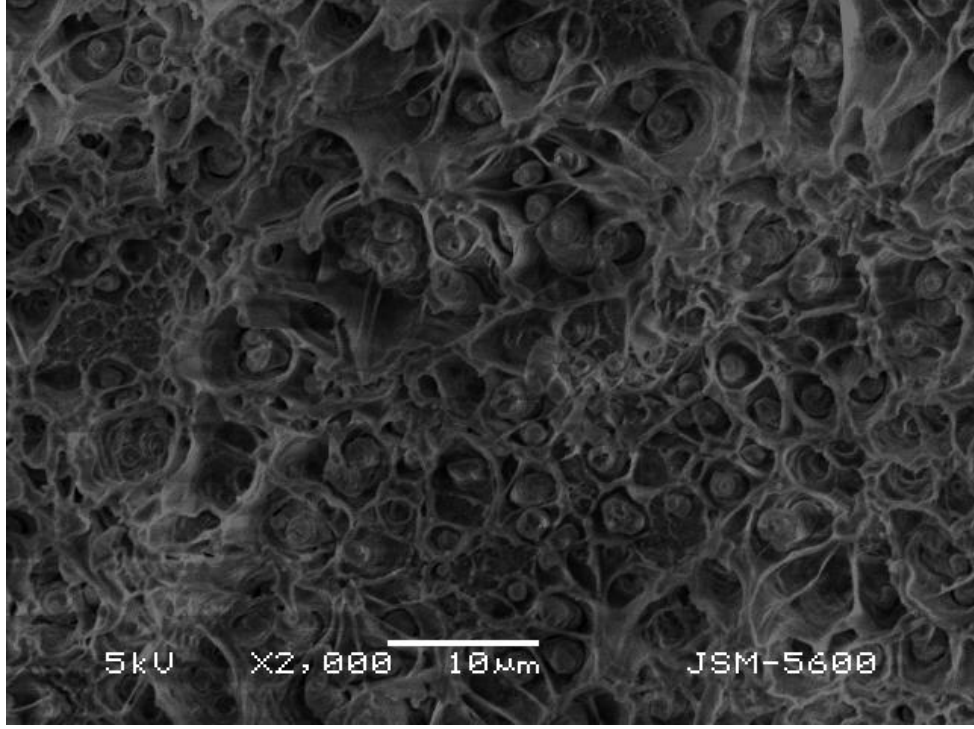
Şekil 4.41’de verilen SEM fotoğrafında PBT/HDPE 20/80 harmanının morfolojik yapısı, şekil 4.42 ve 4.43’de ise bu harmana 3 phr kil ilavesi ile hazırlanan örneğe ait iki farklı büyütmede SEM fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.41: PBT/HDPE 20/80 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı



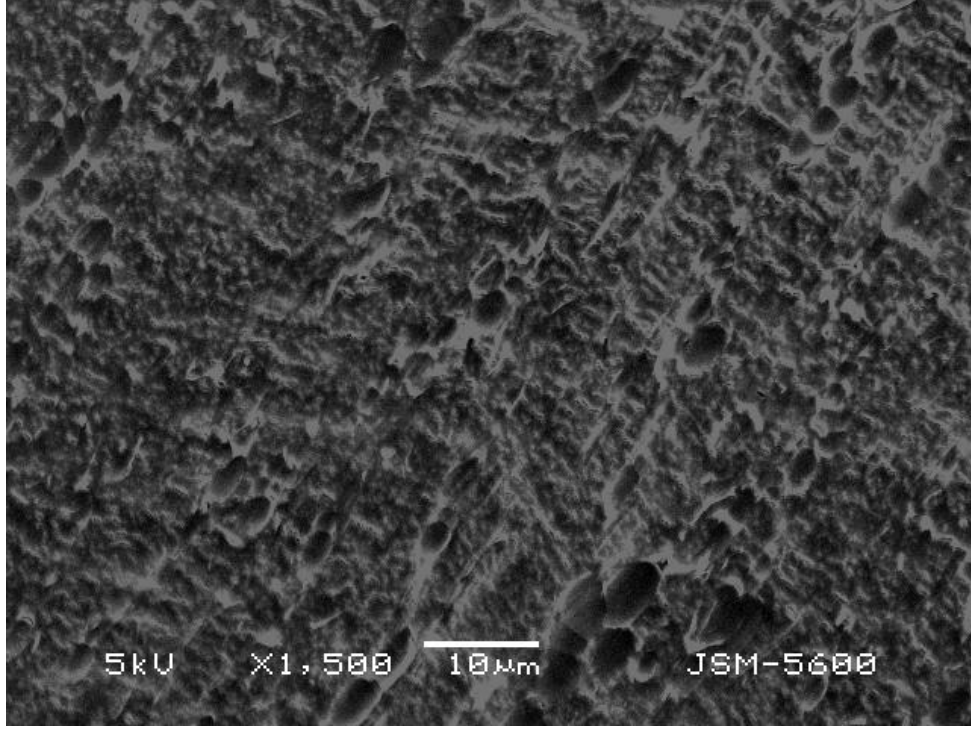
Şekil 4.42: PBT/HDPE/C15A 20/80/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı (x1000)



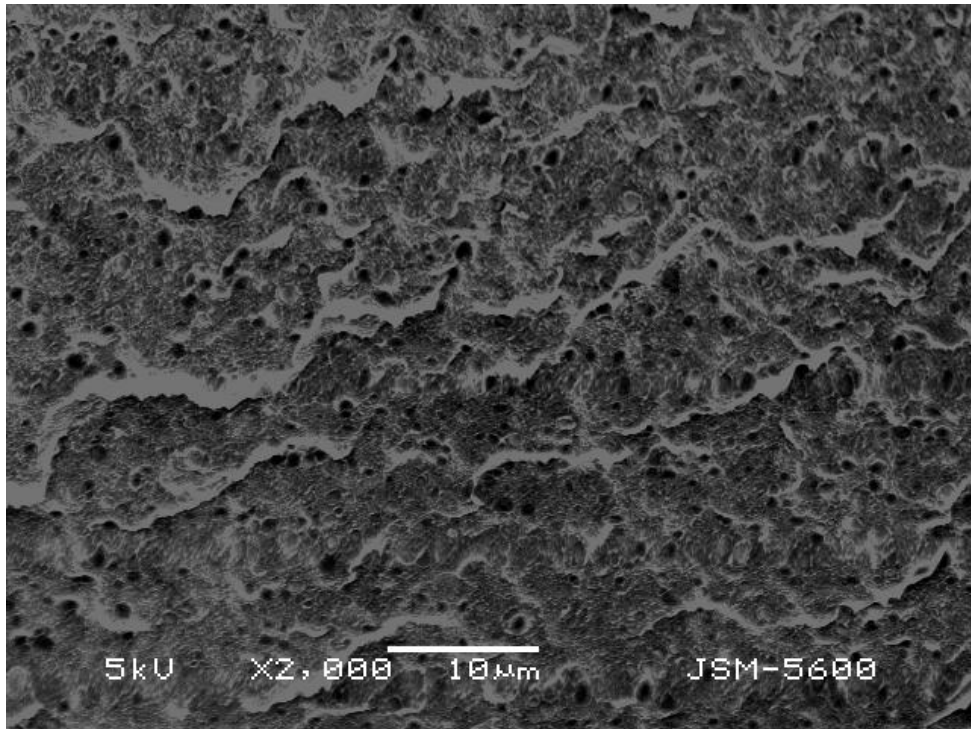
Şekil 4.43: PBT/HDPE/C15A 20/80/3 oranında hazırlanmış harmana ait SEM fotoğrafı (x2000)

Şekil 4.41 ve şekil 4.42’de SEM görüntüleri verilen harmanlarda kil ilavesinin harman morfolojisine etkisi incelenmiştir. Organokil kullanılmayan harmanda dispers fazın partikül büyüklüğü yaklaşık 6-8 μm iken organokil ilavesiyle bu büyüklüğün yaklaşık 2-3 μm değerine ulaştığı ve dağılımın daha homojen olduğu görülmüştür. Çünkü polar yapıdaki organokil kendisi gibi polar yapıda olan PBT içinde dağılmaktadır.

PBT/HDPE 20/80 harmanına %3 oranında PE-g-MA ve PE-co-GMA ilaveleri ile hazırlanmış olan polimer harman örneklerine ait SEM fotoğrafları şekil 4.44 ve 4.45’de görülmektedir. Her iki uyumlaştırıcı ile hazırlanan harmanlar organokil ilavesi ile karşılaştırılmış ve kil yerine uyumlaştırıcı kullanılmasının morfolojik yapıda büyük bir farklanma yarattığı görülmüştür. Bu durumun sebebi, kullanılan uyumlaştırıcıların HDPE ile benzer yapıda olması ve uyumlaştırıcıdaki polar yapıdaki maleik anhidrid ya da glisidil metakrilat grubunun PBT fazını tercih ederken apolar yapıdaki polietilenin HDPE fazını tercih etmesidir.



Şekil 4.44: PBT/HDPE/PE-g-MA 20/80/3 oranında hazırlanmış harmana ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.45: PBT/HDPE/PE-co-GMA 20/80/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı

Uyumlaştırıcılar ara yüzey gerilimini organokile kıyasla çok daha yüksek oranda düşürmüştür ve SEM fotoğraflarında dağılmış fazın tanecik büyüklüğünün kil kullanılan harmana göre çok daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum uyumsuz polimer harmanları için beklenen bir sonuçtur. Çünkü uyumlaştırıcı polimerlerin kullanılması durumunda, fazlar arası ara yüzey gerilimini düşürmede kimyasal etkileşimler söz konusu iken uyumlaştırıcı olarak organokil kullanılmasında ise ara yüzey gerilimi değişmese bile dispers faz partiküllerinin birleşerek büyümesi fiziksel engelleme ile sağlanmaktadır. Dolayısıyla ucuz kil katkılarının kullanılması ile uyumsuz harman yapısının, proses şartları ve bileşenlerin yapısal özelliklerinden kaynaklanan morfolojisinin korunması sağlanabilir.

Hazırlanan polimer harman örneklerinin morfolojik özellikleri DSC analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, uyumlaştırıcı kullanılan harman örneklerinde HDPE'nin daha düşük oranda kristallendiği hesaplanmıştır. PBT/HDPE 20/80 harmanına organokil ilavesiyle HDPE'nin kristallenme derecesinde düşüş görülmüştür. Organokil yerine uyumlaştırıcıların kullanılması daha düşük değerlerin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır. Bu sonuç, karışabilirliğin arttığını göstermektedir.

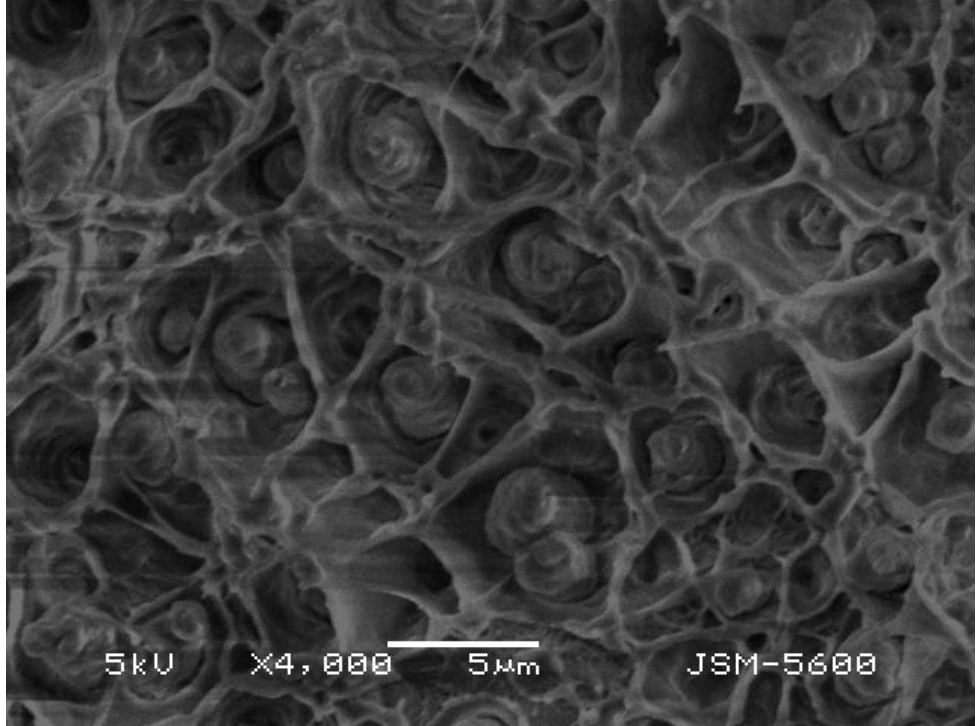
PBT/HDPE/C15A polimer harmanlarının morfolojik yapısı farklı harman bileşimleri kıyaslanarak incelenmiştir. Önce 20/80/3 harmanı 40/60/3 harmanı ile karşılaştırılmıştır. Ardından 60/40/3 ve 80/20/3 harmanları incelenerek dispers fazı oluşturan polimerin değiştiği durumda görülen morfolojik yapılara ait SEM fotoğrafları verilmiştir.

Şekil 4.46 ve 4.47'de PBT/HDPE/C15A 20/80/3 ve 40/60/3 oranlarında hazırlanan harmanlarına ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Her iki harmanın morfolojik yapıları karşılaştırıldığında dispers faz olan PBT partiküllerinin dağılımı ve partikül büyüklüğü açısından belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Her iki örnekte de partikül büyüklüğü yaklaşık 3 µm civarındadır.

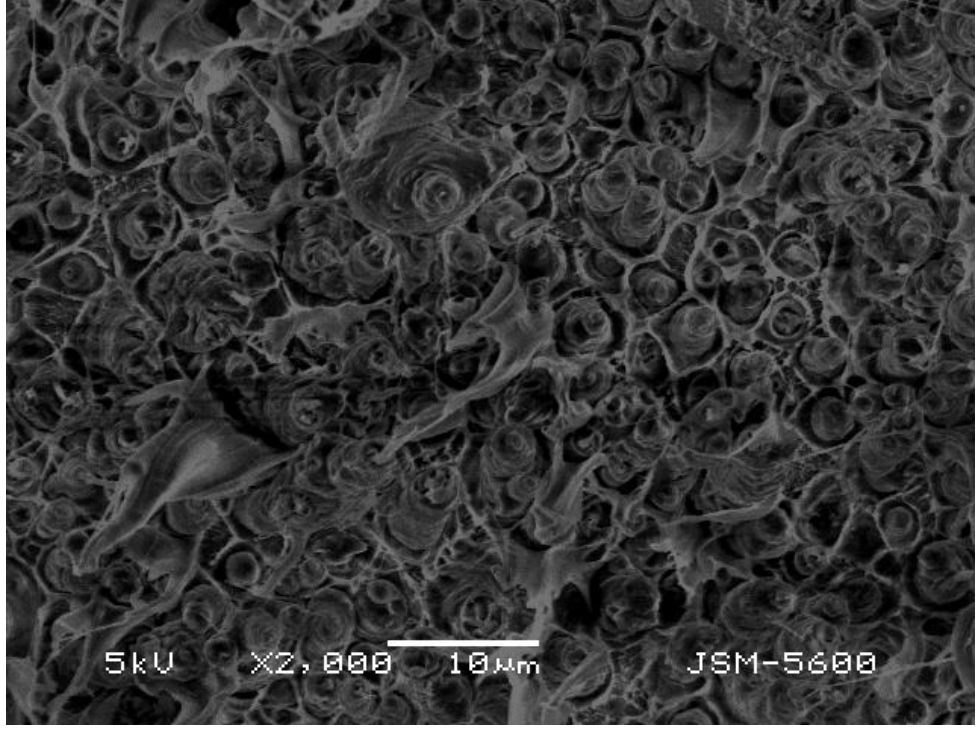
SEM fotoğrafları ile birlikte XRD analiz sonuçları da göz önüne alınırsa organokilin dağılımının aynı oranda olduğu görülmektedir. XRD analizinde kil tabakaları arasındaki mesafe PBT/HDPE/C15A 20/80/3 ve 40/60/3 harman örnekleri için aynı sonucu vermiştir. Her iki yapıda da kilin aralanmış tabaka yapısında olduğu tayin edilmiştir.

Partikül büyüklüğünün dispers PBT fazının artırılmasıyla değişmemesi, organokil miktarına ve dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir.

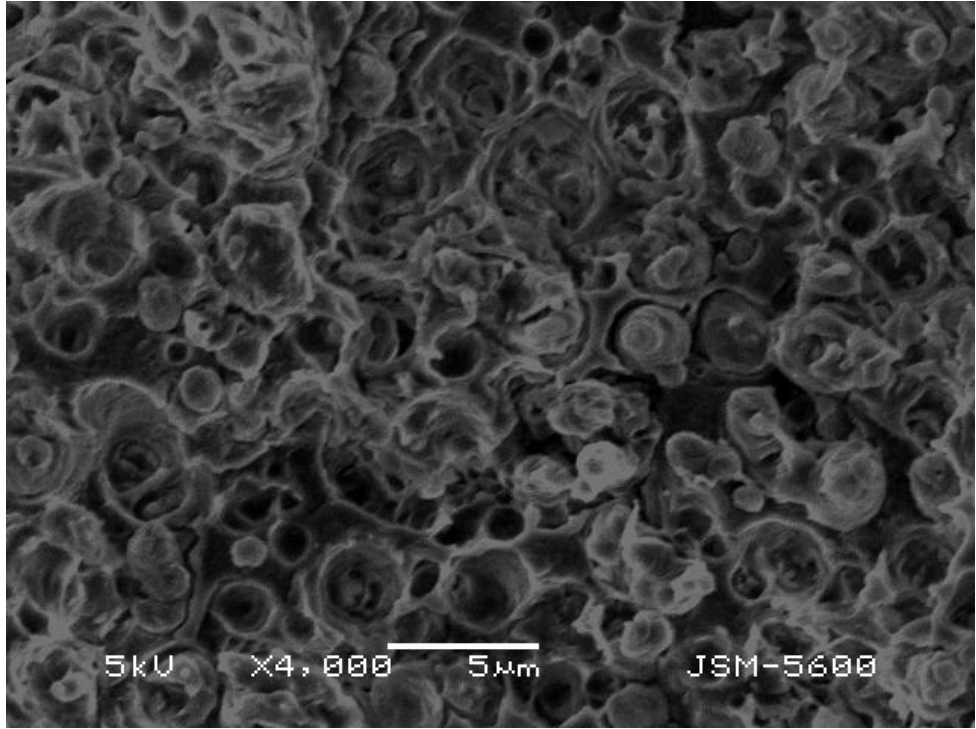
Şekil 4.48 ve şekil 4.49’da PBT/HDPE/C15A 60/40/3 ve 80/20/3 oranında hazırlanan harmanlara ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu iki harman örneğinde dispers fazı apolar yapıdaki HDPE, sürekli fazı ise polar yapıdaki PBT oluşturmaktadır. Sürekli fazda dağılan organokilin tabakaları arasındaki mesafe 60/40/3 harmanında, 40/60/3 ve 20/80/3 harmanlarıyla aynıdır ve fazlar arasında boşluklar görülmektedir. Bu durum, organo-kilin fazlar arası kimyasal bir etkileşim sağlamadığını göstermektedir. HDPE partiküllerinin büyüklüğü 2–3 μm civarındadır. 80/20/3 harmanında ise organokil dağılmış tabaka yapısındadır ve HDPE partikül büyüklüğü 1 μm civarındadır.



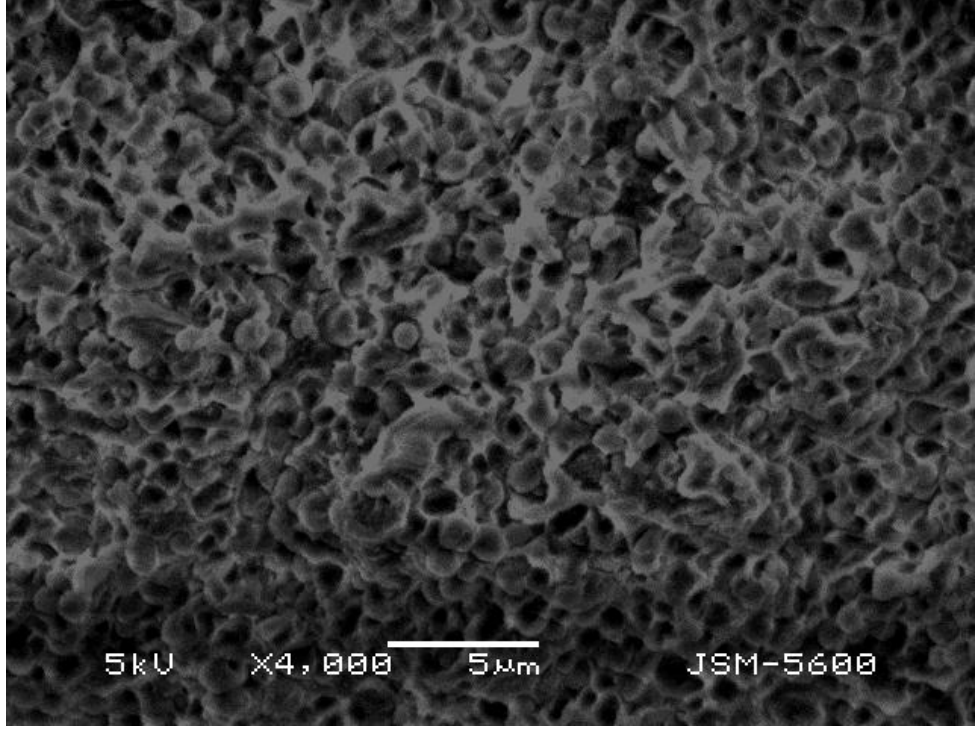
Şekil 4.46: PBT/HDPE/C15A 20/80/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.47: PBT/HDPE/C15A 40/60/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.48: PBT/HDPE/C15A 60/40/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.49: PBT/HDPE/C15A 80/20/3 oranında hazırlanan harmana ait SEM fotoğrafı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; farklı oranlarda PBT/HDPE harmanları hazırlanmış bu iki polimer birbiri ile uyumsuz olduğu için üçüncü bir bileşen harmana ilave edilmiştir. Üçüncü bir bileşik olarak organo-kil Cloisite C15A ilavesi ile hazırlanan harman kompozitlerin morfolojik yapıları, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Harmanlar farklı bileşimlerde, çift vidalı ekstruderde, eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. PBT/HDPE harmanları 20/80, 40/60, 60/40 ve 80/20 oranlarında olmak üzere dört farklı bileşim oranında hazırlanmış, her harman oranı için Cloisite C15A ilavesi 1, 3 ve 5 phr oranlarında yapılarak hem organo-kil ilavesinin etkisi hem de ilave edilen organo-kil miktarının etkisi incelenmiştir. Son olarak da PBT/HDPE 20/80 harmanına 3 phr oranında iki farklı uyumlaştırıcı ilave edilerek harmanın uyumluluğu ve özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çift vidalı ekstruder, eriyik harmanlama yöntemi ile harman hazırlarken polimerik uyumlaştırıcı-polimer malzemelerin etkileşimi veya polimer-silikat tabakalı nanokompozitlerin hazırlanmasında en etkili yöntemdir. Yapılmış birçok çalışmada harmanların ve polimer harman-nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında vida türünün ve vida dizaynının dispersiyon üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Vida dizayn edilirken polimerin şekillendirilmesinde önemli bir faktör olduğundan ekstruder içerisine yüklenen hammaddelerin cinsi, erime hızları, karışmaları, erime sıcaklıkları, proses verimliliği ve malzemenin ekstruder içerisindeki toplam kalma zamanı (total residence time) dikkate alınarak tasarlanmalıdır. Ekstrüzyon proses parametrelerinden örneğin vida hızı, sıcaklık ve besleme hızı dispersiyona etki etmektedir[79-81].

Harmanlar hazırlanırken, ekstruder sıcaklıkları polimer besleme kısmından çıkışa doğru 5 bölgede 100-175-240-240-235⁰C olarak uygulanmış ve 75 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Harman özellikleri üzerinde etkili diğer bir parametre olan vida dizaynında herhangi bir değişiklik yapılmamış ve tüm örnekler 10 mm vida çapında, 200 mm vida uzunluğunda, eş yönlü çift vidalı ekstruderde hazırlanarak sadece bileşimlerin değişiminin harmanın özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Her dört farklı harman bileşimine 1, 3, 5 phr oranlarına Cloisite C15A ilave edilerek hazırlanan örneklerin ilk olarak XRD analiz sonuçlarından organo-kilin dağılımı incelenmiştir. 1 phr organo-kil ilavelerinde her harman bileşimi için kil tabakalarının tam dağılmış yapıda olduğu görülürken, PBT'nin dispers fazı oluşturduğu P200 ve P400 harmanlarına ilave edilen organo-kil miktarının artması ile aralanmış tabaka yapısında olduğu tayin edilmiştir. Harman bileşimi değiştirilmeksizin ilave edilen organo-kil miktarının artırılmasının kilin tabaka yapısında meydana getirdiği değişiklik, organo-kil ilavesinin olumsuz etkisini göstermektedir. PBT'nin sürekli fazı oluşturduğu P800 harmanında ise, 1 ve 3 phr oranlarında organo-kil ilavesinde kilin tam dağılmış tabaka yapısında olduğu, 5 phr oranında organo-kil ilavesinde yarı dağılmış tabaka yapısında olduğu tayin edilmiştir. Harmandaki PBT oranının yüksek olması kil tabakaları arasındaki mesafeyi arttırmıştır. Bu sonuç, organo-kilin tamamen ya da yüksek oranda, PBT fazında dağıldığını göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında harman örneklerinin termal özelliklerini tayin edebilmek için DSC analiz sonuçları incelenmiştir. Harmanı oluşturan polimerlerin birbirleri ile uyumsuz olduğu farklı erime ve kristallenme sıcaklıklarından net bir şekilde görülmektedir. Erime endotermilerinden, PBT'nin kristal yapısında farklı yapıdaki kristallerin mevcut olduğu, organo-kil ilavesi ile aynı yapıyı koruduğu görülmüştür. Kristallenme ekzotermelerinde görülen sıcaklık düşüşü de, kristalizasyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiğini göstererek, organo-kil ilavesi ile daha yavaş ve düzgün kristalizasyon sağlandığı sonucunu desteklemektedir. Organo-kil ilavesinin HDPE üzerinde doğrudan herhangi bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Hazırlanan örneklere uygulanan bir diğer analiz yöntemi de dinamik mekanik analizdir (DMA). Elastik modülü HDPE'ye göre daha yüksek olan PBT'nin harmandaki ağırlıkça yüzdesi arttıkça harmanın elastik modül değeri artmıştır. Elastik modülün sıcaklıkla değişiminin minimum olduğu bölgede, yani -50°C ve 20°C 'da alınan elastik modül değerleri karşılaştırıldığında her iki sıcaklık değerinde de artışın doğrusal olduğu, yani harman bileşimindeki PBT oranının artışı ile elastik modülün doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Harman bileşimlerine yapılan 3 phr organo-kil ilavesi ile her bileşim oranında elastik modül değerinin arttığı belirlenmiştir. -50°C 'da 3 phr organo-kil ilavesinin artan PBT oranı ile elastik modüldeki değişimi hesaplanmış ve en büyük

değişimin en yüksek PBT oranına sahip P803 harmanında gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Bunun harmandaki PBT oranının artmasıyla kil dağılımının iyileşmesi neticesinde polimer moleküllerinin hareketlerinin sınırlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SEM analizleri incelendiğinde ise, organo-kil ya da uyumlaştırıcı kullanılmayan harmanlarda partikül boyutunun daha büyük olduğu, organo-kil ilavesiyle partikül boyutunun %50'den yüksek oranda küçüldüğü görülmektedir. Uyumlaştırıcı ilavesi ile de harmanı oluşturan bileşenler arasındaki kimyasal etkileşimler sonunda en düşük partikül büyüklüğü tespit edilirken, yapıda iki faz arasında, uyumlaştırıcının kullanılmadığı harmanlarda görülen boşlukların olmadığı tespit edilmiştir. Sabit organo-kil ilavesinde (3 phr) harman bileşimine göre morfolojik yapının değişimi incelendiğinde ise, P203, P403 ve P603 harmanlarında partikül büyüklüğü ve dağılımında kayda değer bir fark görülmezken P803 harmanında dispers faz partikül büyüklüğünde küçülme görülmüştür. SEM analizi sonuçları, organo-kilin tam dağılmış tabaka yapısında olmasının dispers faz partikül büyüklüğüne etkisini göstermektedir. Ancak yapısal olarak dispers faz ile sürekli fazın yer değiştirdiği ve bu fazların viskozitelerindeki değişim de dikkate alınmalıdır.

Bu çalışmanın devamı olmak üzere, hazırlanmış örneklerin reolojik davranışları da incelenecektir. Reolojik testlerden elde edilecek sonuçların bu çalışmada elde edilen verileri daha anlamlı hale getireceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. J.A. BRYDSON, 1999, Plastic Materials, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1-18
2. COLEMAN, M.M., GRAF, J.F., PAINTER, P., 1991, Specific interactions and the miscibility of Polymer Blends, *Technomic Publ. Inc.*, Lancaster.
3. SHRIPAD A.KANGLE, 2004, Role of Polimeric Compatibilizer on the Functional Properties of HDPE+EVOH, Maharastra Institute, 1421868
4. SOMBATSOMPOP, N., YOTINWATTANAKUMTORN, C., THONGPIN, C., 2005, Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 475-484
5. FAYT, R., HADJIANDEOU, P., TEYSSIE, P., 1985, Molecular design of multicomponent polymer systems. VII. Emulsifying effect of poly(ethylene-b-styrene) copolymer in high density polyethylene/polystyrene blends, *Journal of Polymer Science*, 23 (2), 337 – 342.
6. ERCAN (TAMER) Nevra, 2006, Doktora Tezi, Termoplastik Poliüretan Hazırlanması ve Polimer Harmanlarında Kullanımı, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
7. HIGGINS, J.S, MACONNACHIE, A. WALSH, D.J., 1985, Polymer Blends and mixtures, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 90-247-3152-6
8. DOMASIUS Nwabunma, KYU Thein, 2007, Polyolefin Blends, *Wileyinterscience*, 978-0-471-79058-7
9. DEMİRCİ Melike, 2009, Polietilen-EVOH Harmanlarının Hazırlanması ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
10. DURMUŞ, A., 2006, Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
11. GARCIA LOPEZ, D., GABERADO MITRE, I., FERNANDEZ, J.F., MERO J.C., PASTOR, J.M., 2005, Influence of Clay Modification Process in PA6-layered silicate nanocomposite properties, *Polymer*, 46, 2758-2765
12. FARNES, T.D., YOON, P.J., HUNTER, D.L., KESKKULA, H., PAUL, D.R., 2002, Effect of Organoclay Structure on Nylon 6 Nanocomposite Morphology and Properties, *Polymer*, 43, 5915-5933

13. TANOUE, S., UTRACKI, L.A., GARCIA-REJON, A., TATIBOUËT, J., COLE, K. C., KAMAL, M.R., 2004, Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 1: Compounding and characterization, *Polymer Engineering and Science*, 44 (6), 1046-1060.
14. TANOUE, S., UTRACKI, L.A., GARCIA-REJON, A., TATIBOUËT, J., KAMAL, M.R., 2004, Melt compounding of different grades of polystyrene with organoclay. Part 3: Mechanical Properties, *Polymer Engineering and Science*, 45 (6), 827 – 837
15. LI, Y., ZHAO, B., XIE, S., and ZHANG, S., 2003, Synthesis and properties of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites, *Polymer International*, 52, 892–898
16. CHAU, J.L.H., HSIEH, C.C., LIN, Y.M., LI, A.K., 2008, Preparation of Transparent Silica-PMMA Nanocomposite Hard Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 62 (4), 436 – 439
17. KIM, J.K., HU, C., WOO, R.S.C., SHAM, M.L., 2005, Moisture Barrier Characteristics of Organoclay-epoxy Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 65 (5), 805 – 813
18. KORNMANN, X., LINDBERG, H., BERGLUND, L.A., 2001, Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, 42 (4), 1303 – 1310
19. CALCAGNO, C.I.W., MARIANI, C.M., TEIXEIRA, S.R., MAULER R.S., 2007, The Effect of Organic Modifier of the Clay on Morphology and Crystallization Properties of PET Nanocomposites, *Polymer*, 48 (4), 966 – 974
20. WANG, Y., GAO, J., MA, Y., AGARWAL U.S., 2006, Study on Mechanical Properties, Thermal Stability and Crystallization Behavior of PET/MMT Nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 37 (6), 399 – 407
21. AHN, S.H., KIM, S.H., KIM, B.C., SHIM, K.B., CHO, B.G., 2004, Mechanical properties of silica nanoparticle reinforced poly(ethylene 2,6-naphthalate), *Macromolecular Research*, 12, 293-302.
22. XIAO, J., HU, Y., WANG, Z., TANG, Y., CHEN, Z., FAN, W., 2005, Preparation and Characterization of Poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonit, *European Polymer Journal*, 41, 1030 – 1035

23. WU, D., ZHOU, C., ZHENG, H., 2006, A rheological study on kinetics of poly(butylene terephthalate) melt Intercalation, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1865–1871.
24. BERTI, C., FIORINI, M., SISTI, L., 2009, Synthesis of Poly(butylene terephthalate) nanocomposites using anionic clays, *European Polymer Journal*, 45 (1), 70 – 78
25. LOYENS, W., JANNASCH, P., MAURER, F.H.J., , 2005, Effect of Clay Modifier and matrix molar mass on the structure and properties of poly(ethylene oxide)/Cloisite nanocomposites via melt compounding, *Polymer*, 46 (3), 903 – 914
26. LOYENS, W., JANNASCH, P., MAURER, F.H.J., 2005, Poly(ethylene oxide)/Laponite nanocomposites via melt-compounding : effect of clay modification and matrix molar mass, *Polymer*, 46, 915-928.
27. RATNA, D., DIVEKAR, S., SAMUI, A.B., CHAKRABORTY, B.C., BANTHIA, A.K., 2006, Poly(ethylene oxide)/clay nanocomposite: Thermomechanical properties and morphology, *Polymer*, 47, 4068-4074.
28. RAY, S.S., MAITI, P., OKAMOTO, M., YAMADA, K., UEDA, K., 2002, New Polylactide/Layered Silica Nanocomposites. 1.Preparation, Characterization, and Properties, *Macromolecules*, 35, 3104 – 3110.
29. DI, Y.W., IANNACE, S., DI MAIO, E., NICOLAIS, L., 2005, Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 43, 689-698.
30. PEPRNICEK, T., DUCHET, J., KOVAROVA, L., MALAC, J., GERARD, J.F., SIMONIK, J., 2006, Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour, *Polymer degradation and stability*, 91 (8), 1855 – 1860
31. MADALENO, L., THOMSEN, J.S., PINTO, J.C., 2010, Morphology, Thermal and Mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding, *Composite Science and Technology*, 70 (5), 804 – 814.
32. YANG, C.C., LEE, Y.J., 2009, Preparation of the acidic PVA/MMT nanocomposite polymer membrane for the direct methanol fuel cell (DMFC), *Thin Solid Films*, 517 (17), 4735 – 4740.

33. ZHANG, W., CHEN, D., ZHAO, Q., FANG, Y., 2003, Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites, *Polymer*, 44 (26), 7953 – 7961.
34. CHAUDHARY, D.S., PRASAD, R., GUPTA, R.K., BHATTACHARYA, S.N., 2005, Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 433 (1-2), 187 – 195.
35. CABEDA, L., GIMENEZ, E., LAGARON, J.M., GAVARA, R., SAURA, J.J., 2004, Development of EVOH-kaolinite nanocomposites, *Polymer*, 45, 5233–5238
36. ARTZI, N., NIR, Y., NARKIS, M., SIEGMANN, A., 2002, Melt blending of ethylene–vinyl alcohol copolymer/clay nanocomposites: effect of the clay type and processing conditions, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 1741-1753.
37. WIDYA, T., MACOSKO, C.W., 2005, Nanoclay-modified rigid polyurethane foam, *Journal of Macromolecular Science-Physics B44* (6), 897-908
38. PARK, C., SMITH, J.G., CONNELL, J.W., LOWTHER, S.E., WORKING, D.C., SIOCHI, E.J., 2005, Polyimide/silica hybrid-clay nanocomposites, *Polymer*, 46 (23), 9694-9701.
39. ZHENG, H., ZHANG, Y., PENG, Z., ZHANG, Y., 2004, Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Testing*, 23, 217–223.
40. LI, P., YIN, L., SONG, G., SUN, J., WANG, L., WANG, H., 2008, High performance EPDM/organoclay nanocomposites by melt extrusion, *Applied Clay Science*, 40 (1-4), 38 - 44.
41. NARAYANAN, B.N., KOODATHIL, R., GANGADHARAN, T., YAAKOB, Z., SAIDU, F.K., CHANDRALAYAM, S., 2010, Preparation and Characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites, *Materials Science and Engineering: B*, 168 (1-3), 242 – 244
42. SOYUBOL, G., 2009, Polietilen Hibrit sistemlerinin Hazırlanması ve Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
43. GARCES, J.M., MOLL, D.J., BICERANO, J., FIBIGER, R., McLEOD, D.G., 2000, Polymeric nanocomposites for automotive applications, *Advanced Materials*, 12, 1835-1839

44. SVOBODA, P., ZENG, C.C., WANG, HUA., LEE, L.J., TOMASKO, D.L., 2002, Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1562–1570.
45. WANG, W., ZENG, X.F., WANG, G., CHEN, J.F., 2006, Preparation and properties of polypropylene filled with organo-montmorillonite nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2875–2880
46. TANNIRU, M., YUAN, Q., MISRA, R.D.K., 2006, On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites, *Polymer*, 47, 2133-2146.
47. MINKOVA, L., PENEVA, Y., TASHEV, E., FILIPPI, S., PRACELLA, M., MAGAGNINI, P., 2009, Thermal Properties and microhardness of HDPE/clay nanocomposites compatibilized by different functionalized polyethylenes, *Polymer Testing*, 28 (5), 528 – 533
48. REDDY, M.M., GUPTA, R.K., BHATTACHARYA, S.N., PARTHASARATHY, R., 2007, Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites, *Korea-Australia Rheology Journal*, 19 (3), 133 – 139
49. MORAWIEC, J., PAWLAK, A., SLOUF, M., GALESKI, A., PIORKOWSKA, E., KRASNIKOWA, N., 2005, Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites, *European Polymer Journal*, 41, 1115–1122
50. RYU, S.H., CHANG, Y.W., 2005, Factors affecting the dispersion of montmorillonite in LLDPE nanocomposite, *Polymer Bulletin*, 55, 385-392.
51. Zheng, X., (2005), “ Applications of Polymer-Layered Clay Nanocomposites”, Maguette Üniversitesi Doktora Tezi, Milwaukee, Wisconsin, 1-7.
52. Chiwada, G., (2005), "Effects of Additives and Structure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites”, The Faculty of The Graduate School, Marquette University, Doktora Tezi, 1-8.
53. VALDES, S.S., QUINTANILLA, M.L.L., VARGAS, E.R., 2006, Effect of Ionomeric Compatibilizer on clay Dispersion in Polyethylene/clay Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 128 – 136
54. Işık, F., (2005), "Nanocomposites Based On Blends of Polyethylene”, The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University, Yüksek Lisans Tezi, Doktora Tezi, 7-41.

55. ÖZDEN, Özden, G., (2004), " Synthesis and Characterization of Polystyrene Clay Nanocomposites", The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University Yüksek Lisans Tezi, 1-12.
56. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
57. GU, S-Y., REN, J., WANG, Q-F., 2004, Rheology of poly(propylene)/clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2427-2434.
58. Rodlert, M., Plummer, C., et al., (2003), "Hyperbranched Polymer/Montmorillonite Clay Nanocomposites, Polymer", 45: 949-960.
59. FORNES, T.D., PAUL, D.R., 2003, Modelling properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories, *Polymer*, 44, 4993-5013.
60. DING, C., GUO, B., HE, H., JIA, D., HONG, H., 2005, Preparation and Structure of Highly Confined Intercalated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite via a two-step Method, *European Polymer Journal*, 41, 1781-1786.
61. XU, B., ZHENG, Q., SONG, Y., SHANGGUAN, Y., 2006, Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers, *Polymer*, 47, 2904-2910.
62. ZHONG, Y., ZHU, Z., WANG, S-Q., 2005, Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, *Polymer*, 46, 3006-3013.
63. PORTER, D., METCALFE, E., THOMAS, M.J.K., 2000, Nanocomposite Fire Retardants : A Review, *Fire and Materials*, 24, 45-52
64. KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., 1993, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam, *Journal of Polymer Science, Part A: Polym Chem.*, 31 (4), 983-986.
65. MANIAS, E., TOUNY, A., STRAWHECKER, K.E., LU, B., CHUNG, T.C., 2001, Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties, *Chemistry of Materials*, 13, 3516-3523.
66. CHEN B.K., SU, C.T., TSENG, M.C., TSAY, S.Y., 2006, Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties, *Polymer Bulletin*, 57, 671-681.
67. STRAWHECKER, K.E., MANIAS, E., 2000, Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12, 2943-2949.

68. ÖKSÜZ ÇELEBİ M.S., 2008, Polietilenin Silan Yöntemi ile Karşıt Bağlanma Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
69. MEP FRIEDRICH, CS MARVEL, 1930, *J. AM. CHEM. SOC.*, 52-376
70. MANAP, İ., 2007, Yüksek Yoğunluk Polietilen Malzemesinin Çekme ve Çarpma Deneyleleriyle Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü.
71. ANDREW J. PEACOCK, 2000, Handbook of Polyethylene Structures, Properties and Applications, *Newyork*, 0-8247-9546-6.
72. http://cygm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/plastik/moduller/sisirme_makinelerinde_uretim1.pdf
73. <http://pslc.ws/mactest/pet.htm>
74. PALANIVELU, K., SIVARAMAN, P., DASATHARA REDDY, 2001, Studies on thermoplastic polyurethane toughened poly(butylene terephthalate) blends, *Polymer Testing*, 21, 345 – 351.
75. ZHANG, H., SUN, S., REN, M., CHEN, Q., SONG, J., ZHANG, H., MO, Z., 2008, Thermal and Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Epoxy Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 4082 – 4088.
76. HAN, M.S., LIM, B.H., JUNG.H.C., HYUN J.C., KIM, S.R., KIM, W.N., 2001, Reactive blends of poly(butylene terephthalate)/polyamide-6 with ethylene glycidyl methacrylate, *Korea-Australia Rheology Journal*, 13, 169-177.
77. WU, D., ZHOU, C., ZHANG, M., 2006, Effect of Clay on Immiscible Morphology of Poly(butylene terephthalate)/Polyethylene Blend Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3628 – 3633.
78. HONG, J.S., NAMKUNG, H., AHN, K.H., LEE, S.J., KIM, C., 2006, The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends, *Polymer*, 47, 3967-3975
79. LERTWIMOLNUN, W., VERGNES B., 2006, Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder, *Polymer Science*, 46-314.
80. CARTIER, H., HU, G.H., 1999, Morphology development of in situ compatibilized semicrystalline polymer blends in a co-rotating twin screw extruder, *Polymer Engineering and Science*, 39 (6).

81. HETTEMA, R., VANTOL, J., JANSSEN, L.P.B.M., 1999, In situ reactive blending of Polyethylene and polypropylene in co-rotating and counter-rotating extruders, *Polymer Engineering and Science*, 39 (9).
82. MENARD, K.P., 2007, Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press, *Boca Raton*, 978-1-4200-5312-8
83. DESHMANE, C., YUAN, Q., PERKINS, R.S., MISRA, R.D.K., 2007, On striking variation in impact toughness of Polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The effect of clay-polymer interaction, *Materials Science and Engineering A*, 458, 150 – 157.

7. ÖZGEÇMİŞ

1984 Manisa doğumluyum. 2002 yılında Balıkesir Rahmi Kula Anadolu Lisesi'nden, 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldum. Çalışma hayatına 2006 yılında başladığım Yükseliş Kozmetik'ten 2007 yılında ayrılarak İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladım. Tez çalışması süresince 2 ayrı işletmede proses mühendisi ve AR-GE sorumlusu olarak çalıştım ve Haziran 2010'da tez çalışmamı tamamlamak nedeniyle Sora Kozmetik ve Kimya San. Tic. Ltd. Şti.'deki AR-GE sorumlusu görevimden ayrıldım.